



**Arsenik İçeren Asidik Maden Sızıntı Sularının Sıralı Olarak
İşletilen Anaerobik Sülfat-İndirgeyen ve Aerobik Sülfür-
Oksitleyen Membran Biyoreaktörlerle Arıtımı ve Membran
Tıkanma Özelliklerinin İncelenmesi**

Program Kodu: 1001

Proje No: 116Y124

Proje Yürütücüsü:
Prof. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA

Araştırmacılar:
Doç. Dr. Özgür AKTAŞ
Dr. Öğr. Üyesi Adem YURTSEVER

NİSAN 2019
İSTANBUL



ÖNSÖZ

Projemizde ülkemiz su kaynakları için önemli bir kirleticisi kaynağı olan asidik maden sızıntı suları (AMS)'nin arıtımında yenilikçi ve özgün bir proses geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla; literatürde ilk defa membran biyoreaktör prosesleri sülfat indirgeme amacıyla kullanılmıştır. Böylece sülfidojenik anaerobik MBR prosesi geliştirilmiştir. Bu süreçte organik madde varlığında sülfat indirgenerek sülfür üretilmiş ve üretilen sülfür ile de AMS içerisindeki ağır metaller oldukça etkin bir şekilde giderilmiştir. Özellikle bu tür sularda bulunan arsenik, yerüstü ve yeraltı sularının kirlenmesine neden olup, halk sağlığını ciddi anlamda tehdit etmektedir. Projemizde arseniğin giderimine özel bir önem verilerek; arsenik giderimini maksimize etmek için işletme koşullarının optimizasyonuna yönelik çalışmalar yapılmış ve etkin bir giderimi sağlanmıştır. MBR proseslerinin en önemli dezavantajı ve yaygın kullanımlarının önündeki engel ise membranların tıkanmasıdır. Bu durum özellikle yüksek biyokütle konsantrasyonu nedeniyle anaerobik prosesler için daha büyük bir sorundur. Tamamlanan projemizin önemli bir diğer başarısı da burada yatmaktadır. AMS içerisinde bulunan ağır metallerin sülfür varlığında çökmesi nedeniyle üretilen metal-sülfür bileşikler koagülant gibi davranarak membranda tıkanmalara neden olabilecek maddeleri sudan uzaklaştırmış ve metal varlığında membranlarda çok daha yüksek akılar elde edilmiştir. Dolayısıyla, önerilen proses ile AMS arıtımı amacıyla sülfat indirgeyen anaerobik MBR'nin gerçek ölçekli sistemlerde kullanılabileceğine dair kanıtlar üretilmiştir. Anaerobik sülfat indirgeyen reaktörde üretilen alkalinite ile dışarıdan baz ilave edilmeksizin, arıtılmış suyun pH değeri nötral değerlere kadar yükseltilebilmiştir. Böylece daha az kimyasala gerek duyan bir prosesin de geliştirilmesi durumu ortaya çıkmıştır.

Anaerobik sülfidojenik MBR çıkışında kalan gerek organik madde ve gerekse sülfür ise aerobik MBR'de oldukça yüksek performansla oksitlenmiştir. Bildiğimiz kadarıyla literatürde bu kapsamda bir çalışma da bulunmamaktadır. Dolayısıyla, proje bu kapsamda da önemli bir yenilik içermektedir.

Çalışmada membran tıkanma nedenlerinin tam olarak anlaşılması amacıyla tıkanmaya neden olan organik ve inorganik maddelerin tespiti için de yoğun bir çaba sarf edilmiştir. Uzun süreli reaktör işletimi süresince alınan membran numunelerinde birçok analiz yapılarak literatüre bu kapsamda da bir katkı sunulmaya çalışılmıştır.

Sonuç olarak; projemizde çalışmalar başarılı bir şekilde tamamlanarak proje önerimizde öne sürdüğümüz hipotezimiz kanıtlanmıştır. Böylece, AMS arıtımı için seri bağlı anaerobik ve aerobik proseslerin başarılı bir şekilde kullanılabileceği uzun süreli işletilen reaktörlerde gösterilmiştir. Önerilen prosesin gerçek ölçekli sistemlerde kullanımına dair verilerin üretilmesi için pilot ölçekli çalışmalara geçilebilecek veriler elde edilmiştir.

Ayrıca, projemizi destekleyen TÜBİTAK (Proje No: 116Y124)'a teşekkür ederiz.

İÇİNDEKİLER

ŞEKİL LİSTESİ	vi
TABLO LİSTESİ	xviii
ÖZET	xx
ABSTRACT	xxi
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	4
3. GEREÇ VE YÖNTEM	12
3.1 Membran Biyoreaktörler.....	12
3.2 Reaktörlerin Kurulum ve Devreye Alınması (İP-1)	14
3.3 Reaktörlerin İşletim Koşulları	15
3.3.1 Sıralı AnMBR+AeMBR'de uygun karışık kültürlerin zenginleştirilmesi ve metalsiz ortamda sistem performansının test edilmesi (İP-2)	16
3.3.2 Asidik pH'da 4 kat seyreltilmiş metal içeriğiyle sistemin beslenmesi (İP-3.1) ...	17
3.3.3 Asidik pH'da 2 kat seyreltilmiş metal içeriğiyle sistemin beslenmesi (İP-3.2) ...	24
3.3.4 Asidik pH'da metallerin seyreltilmeden sistemin beslenmesi (İP-3.3).....	28
3.4 Membranların Tıkanması ve Temizliği	30
3.5 Membran Filtrasyon Performansının Belirlenmesi	31
3.6 Analizler	37
3.7 MBR'lerde Dominant Kültürlerin Belirlenmesine Yönelik Çalışmalar (İP-6)	50
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	54
4.1. Sıralı AnMBR+AeMBR'de Metalsiz Ortamda Sistem Performansının Test Edilmesi (İP- 2).....	54
4.1.1. AnMBR Performansı	54
4.1.1.1. Sülfat Giderimi ve KOİ Oksidasyonu	54
4.1.1.2. AnMBR'de Alkalinite ve Sülfür oluşumu	57
4.1.1.3. AKM-UAKM Değişimi ve SMP-EPS Üretimi.....	59
4.1.1.4. AnMBR'de akı, HRT ve TMP'nin değişimi ve Filtrasyon Performansı.....	61
4.1.1.5. Filtrasyon Dirençleri	63
4.1.1.6. Membran Kirleticilerinin Karakterizasyonu (İP-4 ve İP-5).....	64
4.1.1.7. AnMBR çamurunun filtrelenebilirlik ve rheolojik özellikleri	72
4.1.2. AeMBR Performansı	75

4.1.2.1. AeMBR'de Sülfür Oksidasyonu	76
4.1.2.2. AeMBR'de akı, HRT ve TMP'nin değişimi ve Filtrasyon Performansı	82
4.1.2.3. AeMBR'de Membran Kirleticilerinin Karakterizasyonu (İP-4 ve İP-5)	85
4.1.2.4. AeMBR çamurunun filtrelenebilirlik ve rheolojik özellikleri	89
4.2. Sıralı AnMBR+AeMBR'nin 4 kat Seyreltilmiş Metal İçeren Sentetik AMS ile Beslenmesi ve Sistem Performansının Test Edilmesi (İP-3.1)	91
4.2.1. AnMBR Performansı (4 kat seyreltilmiş AMS ile beslenmiştir) (İP-3.1)	91
4.2.1.1. Sülfat Giderimi ve KOİ Oksidasyonu	91
4.2.1.2. AnMBR'de Alkalinite ve Sülfür oluşumu	96
4.2.1.3. AnMBR'de Ağır Metal Giderimi	98
4.2.1.4. AKM-UAKM Değişimi ve SMP-EPS Üretimi	105
4.2.1.5. AnMBR'de akı, HRT ve TMP'nin Değişimi ve Filtrasyon Performansı	109
4.2.1.6. Filtrasyon Dirençleri	111
4.2.1.7. Membran Kirleticilerinin Karakterizasyonu (İP-4 ve İP-5)	114
4.2.1.8. AnMBR XRF Sonuçları	122
4.2.1.9. AnMBR Çamurunun Filtrelenebilirlik ve Rheolojik Özellikleri	124
4.2.2. AeMBR Performansı (İP-3.1)	130
4.2.2.1. KOİ Oksidasyonu	130
4.2.2.2. AeMBR'de Sülfür Giderimi ve Alkalinite ile pH değişimi	132
4.2.2.3. AeMBR'de Ağır Metal Konsantrasyonlarının Değişimi	137
4.2.2.4. AKM-UAKM Değişimi ve SMP-EPS Üretimi	137
4.2.2.5. AeMBR'de akı, HRT ve TMP'nin Değişimi ve Filtrasyon Performansı	141
4.2.2.6. Filtrasyon Dirençleri	143
4.2.2.7. Membran Kirleticilerinin Karakterizasyonu (İP-4 ve İP-5)	145
4.2.2.8. AeMBR Çamurunun Filtrelenebilirlik ve Rheolojik Özellikleri	152
4.3. Sıralı AnMBR+AeMBR'ün 2 kat Seyreltilmiş Metal İçeren Sentetik AMS ile Beslenmesi ve Sistem Performansının Test Edilmesi (İP-3.2)	155
4.3.1. AnMBR Performansı (2 kat seyreltilmiş AMS ile beslenmiştir)	155
4.3.1.1. Sülfat Giderimi ve KOİ Oksidasyonu	155
4.3.1.2. AnMBR'de Alkalinite ve Sülfür oluşumu	159
4.3.1.3. AnMBR'de Ağır Metal Giderimi	162
4.3.1.4. AKM-UAKM Değişimi ve SMP-EPS Üretimi	169
4.3.1.5. AnMBR'de Akı, HRT ve TMP'nin Değişimi ve Filtrasyon Performansı	172
4.3.1.6. Filtrasyon Dirençleri	174

4.3.1.7. Membran Kirleticilerinin Karakterizasyonu (İP-4 ve İP-5).....	177
4.3.1.8. AnMBR XRF Sonuçları	187
4.3.1.9. AnMBR Çamurunun Filtrelenebilirlik ve Reolojik Özellikleri	189
4.3.2. AeMBR Performansı (İP-3.2)	195
4.3.2.1. KOİ Oksidasyonu	195
4.3.2.2. AeMBR'de Alkalinite ile pH değişimi ve Sülfür Giderimi.....	196
4.3.2.3. AeMBR'de Ağır Metal Konsantrasyonlarının Değişimi	199
4.3.2.4. AeMBR'de AKM-UAKM Değişimi ile SMP-EPS Üretimi.....	200
4.3.2.5. AeMBR'de Akı, HRT ve TMP'nin Değişimi ve Filtrasyon Performansı.....	203
4.3.2.6. Filtrasyon Dirençleri	206
4.3.2.7. Membran Kirleticilerinin Karakterizasyonu (İP-4 ve İP-5).....	209
4.3.2.8. AeMBR Çamurunun Filtrelenebilirlik ve Rheolojik Özellikleri	219
4.4. Sıralı AnMBR+AeMBR'nin Metal İçeren Sentetik AMS ile Seyreltilmeden Beslenmesi ve Sistem Performansının Test Edilmesi (İP-3.3).....	223
4.4.1 AnMBR Performansı (İP-3.3)	223
4.4.1.1. Sülfat Giderimi ve KOİ Oksidasyonu	223
4.4.1.2. AnMBR'de Alkalinite ve Sülfür oluşumu.....	225
4.4.1.3. AnMBR'de Ağır Metal Giderimi	227
4.4.1.4. AKM-UAKM Değişimi ve SMP-EPS Üretimi.....	232
4.4.1.5. AnMBR'de akı, HRT ve TMP'nin Değişimi ve Filtrasyon Performansı	235
4.4.1.6. Filtrasyon Dirençleri	236
4.4.1.7. Membran Kirleticilerinin Karakterizasyonu (İP-4 ve İP-5).....	238
4.4.1.8. AnMBR XRF Analiz Sonuçları.....	249
4.4.1.9. AnMBR'de Partikül Boyut Dağılımı	250
4.4.1.10. AnMBR Çamurunun Filtrelenebilirlik ve Rheolojik Özellikleri	251
4.4.2. AeMBR Performansı (İP-3.3)	256
4.4.2.1. KOİ Oksidasyonu	256
4.4.2.2. AeMBR'de Alkalinite ile pH değişimi ve Sülfür Giderimi.....	257
4.4.2.3. AeMBR'de Ağır Metal Konsantrasyonlarının Değişimi	260
4.4.2.4. AKM-UAKM Değişimi ve SMP-EPS Üretimi.....	261
4.4.2.5. AeMBR'de akı, HRT ve TMP'nin Değişimi ve Filtrasyon Performansı	264
4.4.2.6. Filtrasyon Dirençleri	265
4.4.2.7. Membran Kirleticilerinin Karakterizasyonu (İP-4 ve İP-5).....	267



4.4.2.8. AeMBR Çamurunun Filtrelenebilirlik ve Rheolojik Özellikleri	277
4.5. MBR'lerde dominant türlerin PCR ve DGGE ile tayini (İP-6)	280
5. SONUÇ	289
KAYNAKLAR.....	295

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1. Arsenik bileşiklerinin Eh ve pH ile değişimi	7
Şekil 2. As_2S_3 çökeleği oluşmadan önce ve sonra kesikli reaktöre ait fotoğraf (A), <i>D. auripigmentum</i> 'un 8 günlük inkübasyondan sonra As_2S_3 çöktürdüğünü gösteren taramalı elektron mikroskobu görüntüsü (Newman vd., 1997) (B), Battaglia-Brunet vd. (2012) tarafından yapılan çalışmada reaktörde sarı renkli orpiment (As_2S_3) birikimi (C).....	10
Şekil 3. Proje yürütücüsünün de yer aldığı bir çalışmada sülfat indirgeyen reaktörde Fe varlığında ve yokluunda As giderim veriminin incelenmesi (Altun vd., 2014).....	11
Şekil 4. Çalışmada kullanılan Anaerobik MBR (AnMBR)+Aerobik MBR (AeMBR) sisteminin şematik gösterimi	14
Şekil 5. AnMBR'nin 4 kat seyreltilmiş AMS ile beslenmesi sürecinde (İP-3.1) reaktörde HRT ve AKI değişimi.....	19
Şekil 6. İçsel (a) ve dışsal (b) batık membran biyoreaktörler (Singhania vd., 2012)	21
Şekil 7. AnMBR'de HRT ve AKI değişimi	26
Şekil 8. AnMBR'de HRT ve AKI değişimi	29
Şekil 9. Reversible tıkanma hızının belirlenmesinde kullanılan tipik bir online TMP verisi ve farklı zamanlar için hesaplanan kirlenme hızları	32
Şekil 10. MBR işletimi sırasında gözlenen tıkanma çeşitleri ve yıkama prosedürlerinin gösterimi (Wang vd., 2014)	33
Şekil 11. Online TMP-zaman verileri ile tıkanma hızı ve dirençlerin hesaplanması	34
Şekil 12. AnMBR'den spesifik filtrasyon direnci testi için örnek bir t/V ve V grafiği	35
Şekil 13. AnMBR'den süpernatant filtre edilebilirlik testi için örnek bir t ve V grafiği	36
Şekil 14. Kritik akı belirlenmesinde kademeli akı artışı metodu (Le Clech vd., 2003)	43
Şekil 15. Çalışmada AnMBR'de yapılmış olan örnek bir kritik akı çalışması	43
Şekil 16. GPC kalibrasyon eğrisi	45
Şekil 17. Farklı viskozite modelleri için örnek bir AnMBR çamurunda elde edilen sonuçlar. Sol üst: Newtonian akışkan, sağ üst: Ostwald de Vaele modeli, alttaki: Bingham plastic Modeli.	49
Şekil 18. Anaerobik MBR'de elde edilen sülfat giderimleri (İP-2)	55
Şekil 19. Anaerobik MBR'de elde edilen KOİ giderimleri (İP-2)	56
Şekil 20. Anaerobik MBR'de çözünmüş sülfürün zamanla değişimi (İP-2).....	58
Şekil 21. Anaerobik MBR'de üretilen alkalinitenin zamanla değişimi (İP-2)	59
Şekil 22. Anaerobik MBR'de biyokütle konsantrasyonu değişimi (İP-2)	60
Şekil 23. AnMBR'ye ait SMP ve EPS değişim grafiği (İP-2)	61
Şekil 24. AnMBR'de zamana bağlı olarak akı, HRT ve basınç değişimi (İP-2)	62
Şekil 25. AnMBR'de toplam membran direncinin değişimi (İP-2).....	63

Şekil 26. AnMBR'de elde edilen kirlenme dirençleri (İP-2)	64
Şekil 27. AnMBR'den alınan reaktör içi, süzüntü ve çamurdan ekstrakte edilen EPS numunelerine ait GPC grafikleri (İP-2)	66
Şekil 28. Anaerobik MBR'nin kek tabakasından alınan numunelere ait GPC sonuçları (İP-2)	67
Şekil 29. AnMBR'den elde edilen kek tabakası FT-IR taraması (İP-2)	68
Şekil 30. AnMBR'de kullanılan membranlara ait kek tabakalı (A) ve kimyasal olarak temizlenmiş (B) membran SEM görüntüleri (Her iki görüntüleme işlemi de 2500x yakınlaştırma kullanılmıştır) (İP-2)	69
Şekil 31. AnMBR'de kullanılan membranlara ait kek tabakalı (A) ve kimyasal olarak temizlenmiş (B) membran SEM-EDS ölçümlerine ait grafikler (İP-2)	70
Şekil 32. AnMBR'de kullanılan membranlara ait kek tabakalı (A) ve kimyasal olarak temizlenmiş (B) membran SEM-EDS ölçümlerine ait sonuçlar (İP-2)	71
Şekil 33. Kek tabakasından ekstrakte edilen inorganik maddelerin konsantrasyonları (İP-2)	71
Şekil 34. AnMBR'den elde edilen kayma gerilmesi ve kayma hızı grafikleri (İP-2)	73
Şekil 35. AnMBR'den elde edilmiş CST ve normalize CST'nin zamanla değişimi (İP-2)	74
Şekil 36. AnMBR'den elde edilen SRF ve SF değerlerinin değişimi (İP-2)	75
Şekil 37. AeMBR'de sülfür oksidasyonunun zamanla değişimi (İP-2)	76
Şekil 38. AeMBR'de sülfür oksidasyonu ile oluşan sülfatın zamana bağlı olarak değişimi (İP-2)	77
Şekil 39. AeMBR'de reaktör içi ve süzüntü KOİ konsantrasyonlarının değişimi (İP-2)	78
Şekil 40. AeMBR'de alkalinite ve pH değişimleri (İP-2)	80
Şekil 41. AeMBR'de AKM ve UAKM konsantrasyonlarının ve UAKM/AKM oranının değişimi (İP-2)	80
Şekil 42. AeMBR'e ait reaktör içi ve süzüntü SMP konsantrasyonlarının ve EPS'in değişimi (İP-2)	81
Şekil 43. AeMBR'de işletim süresince Akı, HRT ve TMP değişimleri (İP-2)	82
Şekil 44. AeMBR'de zamana bağlı olarak toplam dirençteki değişim (İP-2)	83
Şekil 45. AeMBR'de 2 saatlik kirlenme döngüsü (üstte) ve farklı iki zamanda elde edilen kirlenme hızları (altta) (İP-2)	85
Şekil 46. AeMBR'den ölçümü yapılan reaktör içi, süzüntü ve jel tabakasına ait GPC sonuçları (İP-2)	86
Şekil 47. Aerobik MBR çamurundan farklı zamanlarda ekstrakte edilen EPS numunelerine ait GPC sonuçları (İP-2)	87
Şekil 48. AeMBR'den elde edilen kek tabakası FT-IR taraması (İP-2)	88

Şekil 49. AeMBR'den elde edilen çamur numunesine viskozite analizi için Bingham Plastik modelinin uygulanmasına bir örnek (İP-2).....	89
Şekil 50. AeMBR'den farklı zamanlarda yapılan SRF ve SF analiz sonuçlarına ait grafik (İP-2)	90
Şekil 51. Anaerobik MBR sülfat giderim verimi (İP-3.1).....	92
Şekil 52. Anaerobik MBR'de elde edilen KOİ giderimleri (İP-3.1)	93
Şekil 53. Çalışmanın 261. gününde yapılan MBR yıkamasında çekilen kek görüntüsü.....	94
Şekil 54. Anaerobik MBR'de elektronların sülfata akış oranı (İP-3.1)	95
Şekil 55. Anaerobik MBR'de çözünmüş sülfürün zamanla değişimi (İP-3.1).....	96
Şekil 56. Anaerobik MBR'de alkalinitenin zamanla değişimi (İP-3.1)	97
Şekil 57. Anaerobik MBR'de giriş ve çıkış pH değerlerinin zamanla değişimi (İP-3.1).....	98
Şekil 58. As ₂ S ₃ çökeleği oluşmadan önce ve sonra kesikli reaktöre ait fotoğraf (A) ve D. auripigmentum'un 8 günlük inkübasyondan sonra As ₂ S ₃ çöktürdüğünü gösteren taramalı elektron mikroskobu görüntüsü	99
Şekil 59. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Fe konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması (İP-3.1).....	100
Şekil 60. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Cu konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması (İP-3.1).....	101
Şekil 61. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Zn konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması (İP-3.1).....	101
Şekil 62. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Co konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması (İP-3.1).....	102
Şekil 63. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Ni konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması (İP-3.1).....	102
Şekil 64. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Mn konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması (İP-3.1).....	103
Şekil 65. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen As konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması (İP-3.1).....	103
Şekil 66. Proje yürütücüsünün de yer aldığı bir çalışmada sülfat indirgeyen reaktörde Fe varlığında ve yokluunda As giderim veriminin incelenmesi (Altun vd., 2014).....	105
Şekil 67. Anaerobik MBR'de AKM ve UAKM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (İP-3.1)	106
Şekil 68. Anaerobik MBR'de SMP konsantrasyonlarının zamanla değişimi (İP-3.1).....	107
Şekil 69. Anaerobik MBR'de SMP konsantrasyonlarının KOİ bazlı zamanla değişimi (İP-3.1)	108
Şekil 70. Anaerobik MBR'de EPS konsantrasyonlarının zamanla değişimi (İP-3.1)	108
Şekil 71. AnMBR'de zamana bağlı olarak akı ve HRT değişimi (İP-3.1).....	110

Şekil 72. AnMBR'de zamana bağlı basınç değişimi (İP-3.1)	110
Şekil 73. AnMBR'de toplam membran direncinin değişimi (ip-3.1)	111
Şekil 74. AnMBR'de elde edilen kirlenme dirençleri (1/m) (ip-3.1)	113
Şekil 75. AnMBR'de 314. güne ait yaklaşık 1 saatlik TMP değişimi (İP-3.1).....	113
Şekil 76. Membran kirleticilerin sebep olduğu dirençlere göre kıyaslanması	114
Şekil 77. Anaerobik MBR'nin kek tabakasından alınan numunelere ait GPC sonuçları.....	115
Şekil 78. AnMBR'de kullanılan membranlara ait kek tabakasının (A), kimyasal olarak temizlenmiş (B) ve ham membran (C) SEM görüntüleri (Her iki görüntüleme işleminde de 10000x yakınlaştırma kullanılmıştır).....	117
Şekil 79. AnMBR'de kullanılan membranlara ait kek tabakalı (A), kimyasal olarak temizlenmiş (B) ve ham (C) membranın SEM-EDS ölçümlerine ait grafikler	118
Şekil 80. AnMBR'de kullanılan membranlara ait kek tabakalı (A), kimyasal olarak temizlenmiş (B) ve ham (C) membranın SEM-EDS ölçümlerine ait sonuçlar	119
Şekil 81. AnMBR'de kek tabakasından ekstrakte edilen inorganik maddelerin konsantrasyonları	120
Şekil 82. AnMBR reaktör içi ve kek tabakasından alınan numunelerde FTIR analizleri (İP-3.1)	121
Şekil 83. AnMBR kirli, kimyasal yıkanmış ve temiz membrana ait FTIR analizleri (İP-3.1)..	121
Şekil 84. AnMBR membran yüzeyi Optik Profilometre analizine ait görseller (İP-3.1)	122
Şekil 85. Temiz membrana ait yüzey pürüzlülük analizlerine ait görseller (İP-3.1)	122
Şekil 86. AnMBR'de kek tabakasinda partikül boyut dağılımının değişimi	123
Şekil 87. Reaktör içinde partikül boyut dağılımının değişimi	124
Şekil 88. AnMBR'de elde edilmiş viskozite sonuçları (İP- 3.1)	126
Şekil 89. AnMBR'den elde edilmiş CST ve normalize CST'nin zamanla değişimi (İP-3.1) ..	127
Şekil 90. AnMBR'den supernatant filtrelenebilirliği hesaplanmasında kullanılan örnek bir hacim-zaman grafiği	128
Şekil 91. AnMBR'den 270. gün yapılan spesifik filtrasyon direncinin hesaplanmasında kullanılan örnek bir t/V vs V grafiği	129
Şekil 92. KOI Giderim Performansı (İP-3.1)	131
Şekil 93. AeMBR'da Alkalinite ve pH değişimleri (İP-3.1)	133
Şekil 94. AeMBR'de sülfür giderim performansı (İP-3.1).....	134
Şekil 95. AeMBR'ye ait sülfat üretim performansı (İP-3.1)	135
Şekil 96. AeMBR'de çözünmüş oksijen konsantrasyonunun değişimi (İP-3.1)	135
Şekil 97. AeMBR'a ait bazı metal konsantrasyonlarının değişimi (İP-3.1)	136
Şekil 98. AeMBR'de AKM ve UAKM konsantrasyonlarının değişimi (İP-3.1).....	138

Şekil 99. AeMBR içinden ve süzüntüden alınan numunelerdeki protein ve karbonhidrat konsantrasyonları (İP-3.1)	138
Şekil 100. MBR’de biyokütle, EPS ve SMP değişimleri (İP-3.1).....	139
Şekil 101. Biyoreaktörde SRT ve SMP ilişkisi (Ni vd., 2011).....	140
Şekil 102. Kritik akı çalışması (İP-3.1).....	141
Şekil 103. AeMBR'ye ait Akı-TMP grafiği (İP-3.1)	142
Şekil 104. AeMBR'ye ait toplam direnç değişimi (İP-3.1)	143
Şekil 105. AeMBR'ye ait farklı dirençlerin değişimi (İP-3.1)	144
Şekil 106. AeMBR'ye ait farklı dirençlerin değişimi ve her bir direncin toplam dirence katkısı (İP-3.1)	144
Şekil 107. AeMBR'de temiz ve kirlenmiş membranlara ait fotoğraflar (İP-3.1).....	145
Şekil 108. AeMBR'de giriş, reaktör içi, çıkış ve kek tabakasından alınan numunelere ait GPC sonuçları (İP-3.1).....	146
Şekil 109. AeMBR'a ait reaktör içinden alınan ve membran yüzeyinden sıyrılmış kekin FT-IR analizi görseli (İP-3.1).....	147
Şekil 110. AeMBR'a ait Kirlenmiş ve Kimyasal olarak yıkanmış membran yüzeylerinin FT-IR analizi görselleri.....	148
Şekil 111. AeMBR'den alınan membran numunesine ait SEM görüntüleri (a: temiz, b: jel tabaksının üstten görünüşü, c: yıkanmış membran) (İP-3.1)	149
Şekil 112. AeMBR'da kirli membran yüzeyine ait SEM-EDS görüntüsü ve bileşenlerin yüzdesi (İP-3.1)	150
Şekil 113. AeMBR'da kimyasal olarak temizlenmiş membran yüzeyine ait SEM-EDS görüntüsü ve bileşenlerin yüzdesi (İP-3.1)	150
Şekil 114. Temiz membran yüzeyine ait SEM-EDS görüntüsü ve bileşenlerin yüzdesi (İP-3.1)	151
Şekil 115. AeMBR ve Temiz membrana ait Optik Profilometre analizine ait görseller (a: temiz membrana ait yüzey; b: AeMBR ait membran yüzeyi) (İP-3.1)	151
Şekil 116. AeMBR'de kirlenmiş kek içerisindeki inorganik maddelerin konsantrasyonları (İP-3.1)	152
Şekil 117. AeMBR'ye ait viskozite sonuçları (İP- 3.1).....	153
Şekil 118. AeMBR'ye ait CST ve spesifik CST değişimi (İP- 3.1).....	154
Şekil 119. Anaerobik MBR sülfat giderim verimi (İP-3.2)	157
Şekil 120. Anaerobik MBR'de elde edilen KOİ giderimleri (İP-3.2).....	158
Şekil 121. Anaerobik MBR'de elektronların sülfata akış oranı (ip-3.2)	159
Şekil 122. Anaerobik MBR'de çözünmüş sülfürün zamanla değişimi (İP-3.2).....	160
Şekil 123. Anaerobik MBR'de alkalinitenin zamanla değişimi (İP-3.2)	161

Şekil 124. Anaerobik MBR’de giriş ve çıkış pH değerlerinin zamanla değişimi (İP-3.2).....	162
Şekil 125. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Fe konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması (İP-3.2).....	163
Şekil 126. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Cu konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması (İP-3.2).....	163
Şekil 127. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Zn konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması (İP-3.2).....	164
Şekil 128. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Co konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması (İP-3.2).....	164
Şekil 129. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Ni konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması (İP-3.2).....	165
Şekil 130. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Mn konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması (İP-3.2).....	166
Şekil 131. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen As konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması (İP-3.2).....	167
Şekil 132. Sülfür konsantrasyonuna bağlı olarak çıkış As konsantrasyonlarının değişimi ...	168
Şekil 133. Düşük sülfür konsantrasyonlarında reaktör çıkışındaki As konsantrasyonları.....	168
Şekil 134. Anaerobik MBR’de AKM ve UAKM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (İP-3.2)	169
Şekil 135. Anaerobik MBR’de SMP konsantrasyonlarının zamanla değişimi (İP-3.2).....	170
Şekil 136. Anaerobik MBR’de KOİ bazlı SMP konsantrasyonlarının zamanla değişimi (İP-3.2)	171
Şekil 137. Anaerobik MBR’de EPS konsantrasyonlarının zamanla değişimi (İP-3.2)	172
Şekil 138. AnMBR’de zamana bağlı olarak akı ve HRT değişimi (İP-3.2).....	173
Şekil 139. AnMBR’de zamana bağlı basınç değişimi (İP-3.2)	174
Şekil 140. AnMBR’de toplam membran direncinin değişimi (İP-3.2).....	175
Şekil 141. AnMBR’de elde edilen kirlenme dirençleri (1/m) (İP-3.2).....	176
Şekil 142. AnMBR’de yaklaşık 40 dakikalık TMP değişimi (İP-3.2).....	176
Şekil 143. Membran kirleticilerin sebep olduğu dirençlere göre kıyaslanması (İP-3.2)	177
Şekil 144. Anaerobik MBR reaktör içi, süzöntü ve kek tabakasından alınan numunelere ait GPC sonuçları (İP-3.2)	178
Şekil 145. AnMBR’de kullanılan membranlara ait kek tabakasının, farklı yakınlaştırma ile alınmış olan (A-100x, B-1000x, C-5000x) ve kesite (D) ait SEM görüntüleri (300x) (İP-3.2).....	180
Şekil 146. AnMBR’de kullanılan membranlara ait kek tabakalı membrana ait SEM-EDS ölçümlerine ait grafik ve yüzde ağırlıkça ölçüm sonuçları (İP-3.2)	181
Şekil 147. AnMBR’de kullanılan membranlara ait kimyasal olarak temizlenmiş membranın SEM görüntüleri ve SEM-EDS ölçümüne ait grafik (İP-3.2)	181

Şekil 148. AnMBR reaktör içi çamurundan alınan örneğe ait SEM görüntüleri ve SEM-EDS grafik ve sonuçları (İP-3.2)	182
Şekil 149. AnMBR'de kek tabakalı membrandan haritalama yöntemiyle alınan SEM görüntüleri (A: SEM Görüntüsü, B: Bütün Elementler için haritalama) (İP-3.2).....	183
Şekil 150. AnMBR'de kek tabakasından ekstrakte edilen inorganik maddelerin konsantrasyonları (İP-3.2)	184
Şekil 151. AnMBR reaktör içi ve kekden alınan numunelerde FTIR analizleri (İP-3.2)	185
Şekil 152. AnMBR kirli, kimyasal yıkanmış ve temiz membrana ait FTIR analizleri (İP-3.2)	185
Şekil 153. AnMBR'de Optik Profilometre analizi ile elde edilen kek tabakalı membrana ait yüzey pürüzlülük grafiği (İP-3.2).....	186
Şekil 154. Kimyasal olarak temizlenmiş membrana ait yüzey pürüzlülük grafiği (İP-3.2).....	186
Şekil 155. AnMBR'den elde edilen kimyasal olarak temizlenmiş (A) ve kek tabakalı (B) membrana ait pürüzlülük görüntüleri (İP-3.2)	187
Şekil 156. AnMBR reaktör içi çamuruna ait partikül boyut dağılımının değişimi (İP-3.2)	188
Şekil 157. AnMBR'de elde edilmiş viskozite sonuçları (İP- 3.2)	190
Şekil 158. AnMBR'den elde edilmiş CST ve normalize CST'nin zamanla değişimi (İP-3.2)	191
Şekil 159. AnMBR'den süpernatant filtrelenebilirliği hesaplanmasında kullanılan örnek bir hacim-zaman grafiği	192
Şekil 160. AnMBR'den 270. gün yapılan spesifik filtrasyon direncinin hesaplanmasında kullanılan örnek bir t/V vs V grafiği	193
Şekil 161. AnMBR'den yapılan SRF ve SF analizlerine ait sonuçların zamana bağlı olarak değişimi	194
Şekil 162. Aerobik reaktörde KOİ Giderim Performansı (İP-3.2).....	196
Şekil 163. AeMBR'da Alkalinite ve pH değişimleri (İP-3.2)	197
Şekil 164. AeMBR'de sülfür giderim performansı (İP-3.2).....	198
Şekil 165. AeMBR'a ait sülfat üretim performansı (İP-3.2).....	199
Şekil 166. AeMBR'de çözünmüş oksijen konsantrasyonunun değişimi (İP-3.2)	199
Şekil 167. AeMBR'a ait bazı metal konsantrasyonlarının değişimi (İP-3.2)	200
Şekil 168. AeMBR'de AKM ve UAKM konsantrasyonlarının değişimi (İP-3.2)	201
Şekil 169. AeMBR içinden ve süzüntüden alınan numunelerdeki protein ve karbonhidrat bazlı SMP konsantrasyonları (İP-3.2)	202
Şekil 170. Aerobik MBR'de EPS ve KOİ olarak ifade edilen SMP değişimleri (İP-3.2)	203
Şekil 171. Kritik akı çalışması (İP-3.2).....	204
Şekil 172. AeMBR'ye ait Akı-HRT grafiği (İP-3.2)	205
Şekil 173. AeMBR'de zamana bağlı basınç değişimi (İP-3.2)	206
Şekil 174. AeMBR'ye ait toplam direnç değişimi (İP-3.2)	207

Şekil 175. AeMBR'ye ait farklı dirençlerin değişimi (İP-3.2)	208
Şekil 176. AeMBR'ye ait her bir direncin toplam dirence katkısı (İP-3.2)	208
Şekil 177. AeMBR'de reaktör içi, çıkış ve kek tabakasından alınan numunelere ait GPC sonuçları (İP-3.2).....	210
Şekil 178. AeMBR'nin farklı zamanlarda reaktör içinden alınan çamur numunelerinin FT-IR analizi görseli (İP-3.2).....	211
Şekil 179. AeMBR'de kullanılan ham membranın, kimyasal olarak temizlenmiş ve jel tabakalı membran yüzeylerine ait FT-IR analizi sonuçları (İP-3.2)	212
Şekil 180. AeMBR'de kek tabakalı membrana ait farklı yakınlaştırmalarla verilmiş yüzey (A:100x, B:5000x, C:1000x) ve (D) kesit SEM görüntüleri (İP-3.2).	213
Şekil 181. AeMBR'de kek tabakalı membrana ait SEM-EDS grafiği ve bileşenlerin ağırlıkça yüzdeleri (İP-3.2).....	213
Şekil 182. AeMBR'de kek tabakalı membrandan haritalama yöntemiyle alınan SEM görüntüleri (A: SEM Görüntüsü, B: Bütün Elementler için haritalama) (İP-3.2).....	214
Şekil 183. AeMBR'de kullanılan kimyasal olarak temizlenmiş membranın SEM görüntüleri ve SEM-EDS ölçümüne ait grafik (İP-3.2).....	215
Şekil 184. AeMBR reaktör içi çamurundan alınan numuneye ait SEM görüntüleri (A:5000x, B:1000x) (İP-3.2).....	216
Şekil 185. AeMBR reaktör içi çamurundan alınan örneğe ait SEM-EDS grafiği ve bileşenlerin ağırlıkça yüzdeleri (İP-3.2)	216
Şekil 186. AeMBR'de kirlenmiş kek içerisindeki inorganik maddelerin konsantrasyonları (İP-3.2)	217
Şekil 187. AeMBR'de Optik Profilometre analizi ile elde edilen kek tabakalı membrana ait yüzey pürüzlülük grafiği (İP-3.2).....	218
Şekil 188. AeMBR kek tabakalı membranın Optik Profilometre analizine ait görseller (İP-3.2)	218
Şekil 189. AeMBR reaktör içi çamur numunesine ait partikül boyut dağılımını (İP-3.2)	219
Şekil 190. AeMBR reaktör içi süpernatantına ait partikül boyut dağılımını (İP-3.2).....	219
Şekil 191. AeMBR'de zamana bağlı olarak viskozitenin değişimi (İP-3.2)	221
Şekil 192. Anaerobik MBR sülfat giderim verimi (İP-3.3)	224
Şekil 193. Anaerobik MBR'de elde edilen KOİ giderimleri (İP-3.3).....	225
Şekil 194. Anaerobik MBR'de çözünmüş sülfürün zamanla değişimi (İP-3.3).....	225
Şekil 195. Anaerobik MBR'de alkalinitenin zamanla değişimi (İP-3.3)	226
Şekil 196. Anaerobik MBR'de giriş ve çıkış pH değerlerinin zamanla değişimi (İP-3.3).....	227
Şekil 197. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Fe konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi (İP-3.3)	228

Şekil 198. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Cu konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi (İP-3.3)	228
Şekil 199. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Zn konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi (İP-3.3)	229
Şekil 200. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Co konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi (İP-3.3)	229
Şekil 201. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Ni konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması (İP-3.3).....	230
Şekil 202. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Mn konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi (İP-3.3)	231
Şekil 203. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen As konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi (İP-3.3)	232
Şekil 204. Anaerobik MBR’de AKM ve UAKM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (İP-3.3)	233
Şekil 205. Anaerobik MBR’de SMP konsantrasyonlarının zamanla değişimi (İP-3.3).....	233
Şekil 206. Anaerobik MBR’de SMP konsantrasyonlarının KOİ bazlı zamanla değişimi (İP-3.3)	234
Şekil 207. Anaerobik MBR’de EPS konsantrasyonlarının zamanla değişimi (İP-3.3)	235
Şekil 208. AnMBR’de zamana bağlı olarak akı ve HRT değişimi (İP-3.3).....	235
Şekil 209. AnMBR’de zamana bağlı basınç değişimi (İP-3.3)	236
Şekil 210. AnMBR’de elde edilen toplam membran direncinin değişimi (1/m) (İP-3.3).....	236
Şekil 211. AnMBR’de yaklaşık 40 dakikalık TMP değişimi (İP-3.3).....	237
Şekil 212. Membran kirleticilerin sebep olduğu dirençlere göre kıyaslanması (İP-3.3)	238
Şekil 213. AnMBR’e ait reaktör içi ve süzöntü numunelerinin GPC ölçümleri (İP-3.3).....	239
Şekil 214. Anaerobik MBR’nin kek tabakasından alınan ve reaktör içi çamurundan ekstrakte edilen EPS numunelerine ait GPC sonuçları (İP-3.3).....	240
Şekil 215. AnMBR’de kullanılan membranlara ait kek tabakasının üstten (A) ve kesitten (B) alınmış olan SEM görüntüleri (İP-3.3)	241
Şekil 216. AnMBR’de kullanılan membranlara ait kek tabakalı membrana ait SEM-EDS ölçümlerine ait grafik ve yüzde ağırlıkça ölçüm sonuçları (İP-3.3)	241
Şekil 217. AnMBR’de kullanılan membranlara ait kimyasal olarak temizlenmiş membranın SEM görüntüsü ve SEM-EDS ölçümüne ait grafik (İP-3.3)	242
Şekil 218. AnMBR reaktör içi çamurundan alınan örneğe ait SEM görüntüleri ve SEM-EDS grafik ve sonuçları (İP-3.3)	243
Şekil 219. AnMBR’de kek tabakalı membrandan haritalama yöntemiyle alınan SEM görüntüleri (A: SEM Görüntüsü, B: Bütün Elementler için haritalama) (İP-3.3).....	244
Şekil 220. AnMBR’de reaktör içi çamurundan alınan örneğe ait haritalama yöntemiyle alınan SEM görüntüleri (A: SEM Görüntüsü, B: Bütün Elementler için haritalama) (İP-3.3)	245

Şekil 221. AnMBR'de kek tabakasından ekstrakte edilen inorganik maddelerin konsantrasyonları (İP-3.3)	246
Şekil 222. AnMBR reaktör içi ve kek tabakasından alınan numunelerde FTIR analizleri (İP-3.3)	247
Şekil 223. AnMBR kek tabakalı ve kimyasal olarak temizlenmiş membrana ait FTIR analizleri (İP-3.3)	247
Şekil 224. AnMBR'de Optik Profilometre analizi ile elde edilen kek tabakalı membrana ait yüzey pürüzlülük görüntüsü ve grafiği (İP-3.3)	248
Şekil 225. AnMBR'de kimyasal olarak temizlenmiş membrana ait yüzey pürüzlülük görüntüsü ve grafiği (İP-3.3)	248
Şekil 226. AnMBR'den elde edilen kek tabakalı (A) ve kimyasal olarak temizlenmiş (B) membrana ait pürüzlülük görüntülerinin karşılaştırılmaları (İP-3.3)	249
Şekil 227. AnMBR reaktör içi çamuruna ait partikül boyut dağılımının değişimi (İP-3.3)	250
Şekil 228. Santrifüj sonrası elde edilen süpernatant numunesine ait partiül boyut dağılımı sonuçları (İP-3.3)	251
Şekil 229. AnMBR süzöntü numunesi ait partikül boyut dağılımı (İP-3.3)	251
Şekil 230. AnMBR'de elde edilmiş viskozite sonuçları (İP-3.3)	252
Şekil 231. AnMBR'den elde edilmiş CST ve normalize CST'nin zamanla değişimi (İP-3.3)	253
Şekil 232. AnMBR'den supernatant filtrelenebilirliği hesaplanmasında kullanılan örnek bir hacim-zaman grafiği (İP-3.3)	254
Şekil 233. AnMBR'de 652. gün yapılan spesifik filtrasyon direncinin hesaplanmasında kullanılan örnek bir t/V vs V grafiği (İP-3.3)	255
Şekil 234. AnMBR'den yapılan SRF ve SF analizlerine ait sonuçların zamana bağlı olarak değişimi (İP-3.3)	256
Şekil 235. AeMBR'de KOİ Giderim Performansı (İP-3.3)	257
Şekil 236. AeMBR'da Alkalinite ve pH değişimleri (İP-3.3)	258
Şekil 237. AeMBR'de sülfür giderim performansı (İP-3.3)	259
Şekil 238. AeMBR'a ait sülfat üretim performansı (İP-3.3)	260
Şekil 239. AeMBR'de çözünmüş oksijen konsantrasyonunun değişimi (İP-3.3)	260
Şekil 240. AeMBR'a ait bazı metal konsantrasyonlarının değişimi (İP-3.3)	261
Şekil 241. AeMBR'de AKM ve UAKM konsantrasyonlarının değişimi (İP-3.3)	262
Şekil 242. AeMBR içinden ve süzöntüden alınan numunelerdeki protein ve karbonhidrat konsantrasyonları (İP-3.3)	263
Şekil 243. AeMBR'de KOİ olarak ölçülen SMP ve EPS değişimleri (İP-3.3)	263
Şekil 244. Kritik akı çalışması (İP-3.3)	264
Şekil 245. AeMBR'ye ait Akı-HRT grafiği (İP-3.3)	265

Şekil 246. AeMBR'de zamana bağlı basınç değişimi (İP-3.3)	265
Şekil 247. AeMBR'ye ait toplam direnç değişimi (İP-3.3)	266
Şekil 248. AeMBR'ye ait farklı dirençlerin değişimi (İP-3.3)	266
Şekil 249. AeMBR'de reaktör içi, reaktör çıkışı ve reaktör içi çamurundan ekstrakte edilen EPS numunelere ait GPC sonuçları (İP-3.3)	268
Şekil 250. AeMBR'nin farklı zamanlarda reaktör içinden ve kek tabakasından alınan çamur numunelerinin FT-IR analizi görseli (İP-3.3)	269
Şekil 251. AeMBR'de kullanılan ham membran, kimyasal olarak temizlenmiş ve jel tabakalı membran yüzeylerine ait FT-IR analizi sonuçları (İP-3.3)	269
Şekil 252. AeMBR'de kek tabakalı membrana ait yüzey (A) ve kesit (B) SEM görüntüleri (İP-3.3)	270
Şekil 253. AeMBR'de kek tabakalı membrana ait SEM-EDS grafiği ve bileşenlerin ağırlıkça yüzdeleri (İP-3.3)	271
Şekil 254. AeMBR'de kek tabakalı membrandan haritalama yöntemiyle alınan SEM görüntüleri (A: SEM Görüntüsü, B: Bütün Elementler için haritalama) (İP-3.3)	271
Şekil 255. AeMBR'de kullanılan kimyasal olarak temizlenmiş membranın SEM görüntüsü ve SEM-EDS ölçümüne ait grafik (İP-3.3)	272
Şekil 256. AeMBR reaktör içi çamurundan alınan numuneye ait SEM görüntüsü ve SEM-EDS ölçümüne ait grafik (İP-3.3)	273
Şekil 257. AeMBR'de kirlenmiş kek içerisindeki inorganik maddelerin konsantrasyonları (İP-3.3)	273
Şekil 258. AeMBR'de Optik Profilometre analizi ile elde edilen kek tabakalı membrana ait yüzey pürüzlülük görüntüsü ve grafiği (İP-3.3)	274
Şekil 259. AeMBR'de Optik Profilometre analizi ile elde edilen kimyasal olarak temizlenmiş membrana ait yüzey pürüzlülük görüntüsü ve grafiği (İP-3.3)	274
Şekil 260. AeMBR'den elde edilen kek tabakalı (A) ve kimyasal olarak temizlenmiş (B) membrana ait pürüzlülük görüntülerinin karşılaştırılmaları (İP-3.3)	275
Şekil 261. AeMBR reaktör içi çamur numunesine ait partikül boyut dağılımının değişimi (İP-3.3)	275
Şekil 262. AeMBR reaktör içi çamurun süpernatantına ait partikül boyut dağılımının değişimi (İP-3.3)	276
Şekil 263. AeMBR süzöntü numunesine ait partikül boyut dağılımının değişimi (İP-3.3)	277
Şekil 264. AeMBR'de zamana bağlı olarak viskozitenin değişimi (İP-3.3)	278
Şekil 265. AeMBR'ye ait CST ve spesifik CST değişimi (İP-3.3)	279
Şekil 266. Aerobik ve anaerobik biyoreaktörlerden alınan numunelere ait GC-BacV3f ve 907R primerleriyle yapılan PZR sonrası jel elektroforezi görüntüsü	282
Şekil 267. Aerobik ve Anaerobik MBR numunelerine ait, BacV3f-907r primer çiftinin kullanıldığı DGGE jelleri (a) %35-65 denatürant içeren, b)%40-60 denatürant içeren)	283



Şekil 268. Aerobik ve Anaerobik MBR numunelerine ait, BacV3f-907r primer çiftinin kullanıldığı %20-80 denatürant içeren DGGE jeli (Ae:Aerobik, An: Anaerobik, 0: Metalsiz dönem, ¼: 4 kat seyreltilmiş metalli dönem, ½: 2 kat seyreltilmiş metalli dönem, 1/1: Seyreltilmemiş metalli dönem)	284
Şekil 269. Aerobik ve anaerobik MBR' lerden alınan numunelerde yapılan DGGE sonrası kesilen bantlara ait BacV3f ve 907R primerleriyle PZR sonucu	285

TABLO LİSTESİ

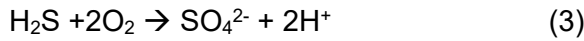
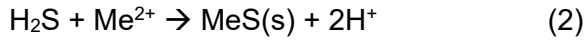
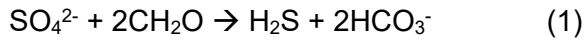
Sayfa

Tablo 1. Elazığ, Ergani Bakır Madeninde oluşan asidik maden sızıntı sularında ağır metal konsantrasyonlarının değişimi (Bekmezci vd., 2011)	9
Tablo 2. Çalışmada baz alınan AMS (sülfat = 2000 mg/L, KOİ = 1500 mg/L) (Proje önerisinde Tablo 3 olarak sunulmuştur)	16
Tablo 3. İP-2 kapsamında kullanılan sentetik atıksu içeriği	17
Tablo 4. Çalışmada baz alınan AMS'nin metal içeriğinin 4 kat seyreltilmesi neticesinde elde edilen besleme çözeltisi (İP-3.1) (sülfat = 2000 mg/L, KOİ = 1500 mg/L)	18
Tablo 5. İP-3.1 kapsamında 4 kat seyreltilmiş AMS ile beslenen AnMBR'ye ait işletim koşulları	18
Tablo 6. İP-3.1 kapsamında AeMBR işletim koşulları	20
Tablo 7. İP-3.1 süresince AeMBR giriş metal konsantrasyonlarının (AnMBR çıkış) değişimi	24
Tablo 8. Çalışmada baz alınan AMS'nin metal içeriğinin 2 kat seyreltilmesi neticesinde elde edilen besleme çözeltisi (İP-3.2) (sülfat = 2000 mg/L, KOİ = 1500 mg/L)	24
Tablo 9. İP-3.2 kapsamında 2 kat seyreltilmiş AMS ile beslenen AnMBR'ye ait işletim koşulları	25
Tablo 10. İP-3.2 kapsamında AeMBR işletim koşulları	26
Tablo 11. İP-3.2 süresince AeMBR giriş metal ortalama konsantrasyonları (AnMBR çıkış)	27
Tablo 12. İP-3.3 kapsamında AMS ile beslenen AnMBR'ye ait işletim koşulları	28
Tablo 13. İP-3.3 kapsamında AeMBR işletim koşulları	30
Tablo 14. Sistem performansının belirlenmesinde numune sıklığı ve yapılacak analizler	37
Tablo 15. Sistem performansının belirlenme amacıyla yapılan analizlerde kullanılan yöntemler	38
Tablo 16. Klasik PZR analizlerinde kullanılan primer çiftleri	52
Tablo 17. DGGE jel hazırlama prosedürü	52
Tablo 18. Metal-sülfür ve metal-hidroksit çökeleklerine ait çözünürlük çarpım değerleri (Sahinkaya vd., 2011)	99
Tablo 19. AnMBR kek, reaktör için ve süzüntüden alınan numunelerde bulunan organik maddelerin moleküler büyüklük dağılımları	116
Tablo 20. AnMBR kek, reaktör için ve süzüntüden alınan numunelerde bulunan moleküllerin kıyaslaması. Kırmızı ile işaretlenen molekül büyüklükleri ilgili numunede gözlenmiştir.	117
Tablo 21. AnMBR içinden alınan numunede yapılan XRF sonucu (İP-3.1)	123
Tablo 22. AnMBR'de Bingham plastik viskozite modeline göre farklı zamanlarda yapılan viskozite test sonuçları (İP-3.1)	125

Tablo 23. Farklı zamanlarda ölçülen süpernatant filtrelenebilirlik verileri (İP-3.1)	128
Tablo 24. Farklı zamanlarda ölçülen SRF verileri (İP-3.1)	129
Tablo 25. Anaerobik biyoreaktör çıkışında bulunan SMP'nin arıtılabilirliği (Barber ve Stuckey, 1999)	132
Tablo 26. AnMBR ve AeMBR'de tıkanma çeşitlerinin değişimi (İP-3.1)	145
Tablo 27. AeMBR'de Bingham plastik viskozite modeline göre farklı zamanlarda yapılan viskozite test sonuçları (İP-3.1)	153
Tablo 28. AnMBR ve AeMBR'de CST ve spesifik CST değerlerinin kıyaslanması	154
Tablo 29. AnMBR içinden alınan numunede yapılan XRF sonucu (İP-3.2)	187
Tablo 30. AnMBR'de Bingham plastik viskozite modeline göre farklı zamanlarda yapılan viskozite test sonuçları (İP-3.2)	189
Tablo 31. Farklı zamanlarda ölçülen süpernatant filtrelenebilirlik verileri (İP-3.2)	192
Tablo 32. AnMBR'den farklı zamanlarda ölçülen SRF verileri (İP-3.2)	193
Tablo 33. AnMBR ve AeMBR'de tıkanma çeşitlerinin % değişimi (İP-3.2)	209
Tablo 34. AeMBR içinden alınan numunede yapılan XRF analizleri (İP-3.2)	217
Tablo 35. AeMBR'de Bingham plastik viskozite modeline göre farklı zamanlarda yapılan viskozite test sonuçları (İP-3.2)	220
Tablo 36. AnMBR ve AeMBR'de CST ve spesifik CST değerlerinin kıyaslanması	221
Tablo 37. AeMBR'den farklı zamanlarda ölçülen SRF verileri (İP-3.2)	222
Tablo 38. AeMBR'den farklı zamanlarda ölçülen SF verileri (İP-3.2)	222
Tablo 39. AnMBR içinden alınan numunede yapılan XRF sonucu (İP-3.3)	249
Tablo 40. AnMBR'de Bingham plastik viskozite modeline göre farklı zamanlarda yapılan viskozite test sonuçları (İP-3.3)	252
Tablo 41. Farklı zamanlarda ölçülen süpernatant filtrelenebilirlik verileri (İP-3.3)	254
Tablo 42. AnMBR'den farklı zamanlarda ölçülen SRF verileri (İP-3.3)	255
Tablo 43. AnMBR ve AeMBR'de tıkanma çeşitlerinin oransal (%) dağılımı (İP-3.3)	267
Tablo 44. AeMBR'de Bingham plastik viskozite modeline göre farklı zamanlarda yapılan viskozite test sonuçları (İP-3.3)	278
Tablo 45. AnMBR ve AeMBR'de CST ve spesifik CST değerlerinin kıyaslanması	279
Tablo 46. AeMBR'den farklı zamanlarda ölçülen SRF verileri (İP-3.3)	280
Tablo 47. AeMBR'den farklı zamanlarda ölçülen SF verileri (İP-3.3)	280
Tablo 48. Anaerobik ve aerobik membran biyoreaktörlere ait numunelerin DNA konsantrasyonları (AE: Aerobik, AE: Anaerobik)	281
Tablo 49. Aerobik ve anaerobik MBR prosesindeki bakteri türlerine ait sekanslama sonuçları	287

ÖZET

Tamamlanan projenin temel amacı; arsenik içeren asidik maden sızıntıları (AMS)'nın etkin bir şekilde biyolojik arıtımı için yenilikçi bir proses geliştirmektir. Projede iki aşamalı sülfidojenik anaerobik MBR (AnMBR) ve sülfür-oksitleyen aerobik MBR (AeMBR) kullanılmış olup, ilk aşamada sülfat indirgeyen bakteriler kullanılarak AMS'deki sülfatın sülfüre indirgenmesi (reaksiyon-1) ve metallerin oluşan sülfürle çöktürülmesi (reaksiyon-2), ikinci aşamada ise kalan sülfürün aerobik koşullarda oksidasyonu (reaksiyon-3) gerçekleştirilmiştir.



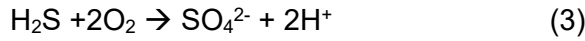
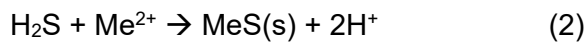
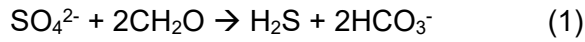
Projede, gerçek bir AMS simüle edilerek As, Fe, Cu, Zn, Ni, Co ve Mn içeren sentetik bir atıksu kullanılmıştır. MBR sistemi ilk olarak ağır metal içermeyen atıksu ile daha sonra ise gerçek AMS'de bulunan metal konsantrasyonları dikkate alınarak 4 kat, 2 kat seyreltilmiş ve seyreltilmemiş atıksu ile beslenmiştir. Yapılan çalışmalarda anaerobik proseste yüksek performansta sülfat ve metal giderimi gözlenmiş olup, aerobik proseste ise sülfür tamamen oksitlenmiştir. Özellikle AMS'deki metallerden Fe, Cu, Zn, Co, Ni ve As %99'un üzerinde giderilirken, Mn maksimum %85-90 oranında giderilebilmiştir. Yüksek sülfür (HS^-) konsantrasyonlarında arsenik gideriminin sınırlı olduğu (%40-60) belirlenmiş olup, girişteki organik madde dozajının ayarlanması ile reaktörde sülfür kontrol edilmiştir. Netice olarak düşük sülfür konsantrasyonlarında (<50 mg/L), arsenik giderim performansının oldukça yüksek (>95-99%) olabileceği gösterilmiştir. **Proje önerisinde taahhüt edilen metal konsantrasyonlarının 2 katı, arseniğin ise 4 katı (20 mg/L) sisteme beslenmiş olsa da oldukça yüksek metal giderim performansları elde edilmiştir.** AnMBR'ye beslenen AMS pH değeri 2,5 değerlerine kadar düşürülmüş olsa da, dışarıdan kimyasal ilave edilmeden, üretilen alkalinite ile çıkış pH değeri nötral seviyelere getirilebilmiştir.

MBR'lerde giderim performanslarının yanı sıra filtrasyon performansları da detaylı olarak çalışılmış olup, her iki MBR'de de yüksek akılarda uzun süreli işletim gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, moleküler biyolojik çalışmalar yapılarak dominant türler de belirlenmiştir.

Yapılan çalışmalar neticesinde, sülfidojenik AnMBR ve sülfür-oksitleyen AeMBR'lerin AMS arıtımında başarılı bir şekilde kullanılabileceği gösterilmiştir.

ABSTRACT

The main aim of the completed project is to develop a novel process for effective biological treatment of arsenic-containing acid mine drainage (AMD). In the study, a two stage treatment approach including anaerobic sulfate reducing MBR (AnMBR) and aerobic sulfide oxidizing MBR (AeMBR) was used. In the first stage; sulfate was reduced to sulfide (reaction-1) and heavy metals were precipitated (reaction-2) with the generated sulfide, in the second stage; the remaining sulfide was oxidized (reaction-3).



In the project, a real AMD was simulated and a synthetic wastewater containing As, Fe, Cu, Zn, Ni, Co and Mn was utilized. Performance of the MBR system was evaluated by feeding metal deficient wastewater firstly, then, the performance of the process was evaluated by feeding 4 and 2 times diluted, and the original wastewater. In the studies, high sulfate and heavy metals removal efficiencies were observed in the anaerobic process and sulfide was completely oxidized in the aerobic process. Although Fe, Cu, Zn, Co, Ni and As were removed with over 99% efficiency, Mn removal performance reached maximum 85-90%. In the study, it was observed that arsenic removal was limited (40-60%) at high sulfide concentrations and the sulfide concentration in the reactor was controlled by adjusting the organic dosage in the anaerobic reactor influent. It was illustrated that arsenic removal performances can be very high (>95-99%) at low sulfide concentrations (<50 mg/L). **Although 2 times of the metal concentrations and 4 times (20 mg/L) of arsenic concentrations specified in the project proposal were fed into the system, very high metal removal performances were achieved.** Although the influent pH of the AMD fed to AnMBR was decreased up to 2.5, the pH of treated effluent increased to neutral values without external chemical usage due to alkalinity generation.

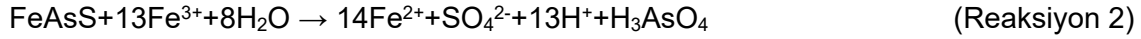
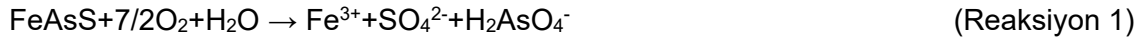
In addition to removal performances, filtration performances of both reactors were studied and higher fluxes in both MBRs were observed compared to the literature in the long term operations. Additionally, molecular biological methods were applied to determine the dominant species.

Depending on the results, it was concluded that the sulfidogenic AnMBR and sulfur-oxidizing AeMBR can be effectively used in the treatment of AMD.

1. GİRİŞ

Asidik maden sızıntı suları (AMS), madencilik faaliyetleri sırasında ve sonrasında sülfür ükürt içeren minerallerin hava ve su ile teması ve bakteriyel oksidasyonu sonucunda oluşan, yüksek sülfat (>1500-2000 mg/L) ve metal (Fe, Cu, Zn, Ni, Co, Cr, As) konsantrasyonlarına (10-1000 mg/L), aynı zamanda da düşük pH değerlerine (2,5-4,0) sahip atıksulardır.

Oksijen ve bakteri varlığında, kükürtlü minerallerden arseniğin çözünmesi reaksiyon 1 ve 2'de verilmiştir. *Acidithiobacillus ferroxidans* gibi türler de Fe(II)'yi Fe(III)'e oksitleyebilmekte ve oluşan Fe(III), kükürt içeren minerallerdeki ağır metalleri ve arseniği reaksiyon 2'ye göre oksitleyerek suda çözünür hale gelmesine neden olmaktadır (Altun vd., 2014);



Altın ve bazı metal cevherlerinin işlenmesi sırasında arsenik taşıyan minerallerin oksidasyonu nedeniyle arsenik ayrışması meydana gelmektedir. AMS'lerde As konsantrasyonu bir takım şartlara bağlı olarak genellikle 100 µg/L ve 5000 µg/L arasında değişmekle birlikte, Zimbabwe Duke maden sahasında ölçülen 72 mg/L As konsantrasyonu gibi bazı AMS'lerde çok yüksek konsantrasyonlarda da görülebilmektedir (Altun vd., 2014).

Konvansiyonel arıtmaya kıyasla, AMS'lerin sahip oldukları yüksek asiditenin, metallerin ve sülfatın eş zamanlı giderilebilmesinden dolayı, biyolojik sülfat indirgeme prosesleri AMS'lerin arıtımında ve metal geri kazanımında en umut verici proses olarak ön plana çıkmaktadır (Sahinkaya vd., 2015). Bu proses temel olarak, sülfat indirgeyen bakteriler (SİB) tarafından sülfatın biyolojik olarak sülfür ve alkaliniteye dönüştürülmesi ve oluşan sülfürle metallerin çöktürülmesine dayanmaktadır.

Genel anlamda aktif çamur prosesini ve membran filtrasyonunu birleştiren membran biyoreaktör (MBR) teknolojisi, mikro veya ultra-filtrasyon membranlarının (gözenek boyutu: 0,05-0,4 µm) kullanımıyla mikroorganizmaların tamamen reaktör içinde fiziksel olarak tutulmasından dolayı önemli avantajlara sahiptir (Le-Clech vd., 2006). Son yirmi yılda, MBR teknolojisinde kayda değer bir ilerleme sağlanmış olup, evsel ve endüstriyel atıksuların arıtılması ve yeniden kullanılması için cazip bir seçenek haline gelmiştir. Her ne kadar membran tıkanması, MBR işlemlerinin en büyük dezavantajı olsa da, son yıllarda, quorum quenching kullanılarak ve hücre dışı polimerik maddelerin kontrol edilmesi ile membran tıkanmasının azaltılması gibi büyük bilimsel gelişmeler meydana gelmiştir (Huang vd., 2016; Shi vd., 2017).

MBR prosesi aynı zamanda, hem evsel (Martin-Garcia vd., 2011) hem de endüstriyel (Lin vd., 2013) atıksuların anaerobik olarak arıtımı için kullanılmıştır. Sülfidojenik asetat oksidasyonu, düşük büyüme verimleri ve asetat-oksitleyici sülfat indirgeyen bakterilerin zayıf granülasyon kabiliyetinden dolayı sülfat indirgeyen biyoproseslerde hız sınırlayıcı adımdır (Omil vd., 1996). Bu yüzden, sülfat indirgeme biyoprosesleri için MBR proseslerinin kullanımı, biyoreaktörde yavaş büyüyen veya granül oluşturmayan mikroorganizmaların yavaş yavaş yıkanmasını önlemesinden ve biyokütleinin tamamen reaktör içinde tutulmasını sağlamasından dolayı önemli bir avantaja sahiptir (Sahinkaya vd., 2018).

Literatürde sülfat indirgeyen bakterilerle asidik maden sızıntı sularından arsenik giderimi üzerine oldukça sınırlı sayıda çalışma mevcut olup (Newman vd., 1997a; Sahinkaya vd., 2015; Teclu vd., 2008), sülfat indirgeyen bakterilerle As ve diğer ağır metalleri içeren atıksuların membran biyoreaktörlerle (MBR) arıtımı üzerine yapılmış bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Tamamlanan projemizde, sıralı olarak işletilen anaerobik+aerobik MBR kullanılarak sülfat, arsenik ve diğer metal karışımlarını (Fe, Cu, Zn, Ni, Co, Cr, As) içeren AMS (pH<4,0) arıtımı detaylı bir şekilde araştırılmıştır. Bu kapsamda projemizin ana amacı; madencilik aktiviteleri neticesinde oluşan ve arsenik içeren asidik maden sızıntı sularının (AMS) sıralı olarak işletilen anaerobik sülfat-indirgeyen ve aerobik sülfür-oksitleyen membran biyoreaktörlerle arıtımının detaylı olarak incelenmesidir. Ayrıca, MBR tıkanma özellikleri de detaylı olarak incelenmiş olup, oluşan organik ve inorganik membran kirleticilerin özellikleri belirlenerek filtrasyon performansı ile ilişkilendirilmiştir.

Bu amaçlara ulaşmak için proje önerisine göre aşağıdaki çalışmaların yapılacağı taahhüt edilmiştir:

1. Sıralı olarak işletilen sülfat indirgeyen AnMBR ve sülfür oksitleyen AeMBRlerin kurularak metalsiz besin ile sülfat indirgeyen bakterilerin AnMBR'de, sülfür oksitleyen bakterilerin AeMBR'de geliştirilmesi ve proses performansının metalsiz ortamda test edilmesi,
2. Artan metal yüklemelerinde ve besin pH değerinin kademeli olarak 2,5'e kadar düşürülmesi durumunda AnMBR ve AeMBR sistem performanslarının test edilmesi,
3. Farklı koşullarda işletilen AnMBR'de oluşan metal-sülfür çökelek özelliklerinin XRF ve SEM-EDS ile belirlenmesi,
4. Her iki MBR'de çamur filtrasyon özelliklerinin; spesifik filtrasyon direnci, kapiler emme zamanı testi ve süpernatant filtrasyon testi ile belirlenmesi,
5. Farklı HRT, metal yükleme ve gaz-sıyırma hızlarında membran tıkanma özelliklerinin belirlenmesi,

6. Membran kirleticisi özelliklerinin jel permasyon kromatografisi, SEM, SEM-EDS, FT-IR, optik profilometre gibi cihazlarla belirlenmesi ve kirleticisi özelliklerinin on-line olarak ölçülen TMP ve filtrasyon testleriyle ilişkilendirilmesi.
7. Sistemde dominant bakteri türlerinin PCR-DGGE yöntemleriyle belirlenmesi.

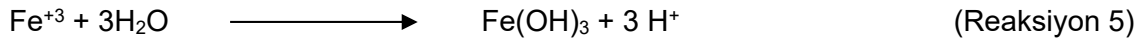
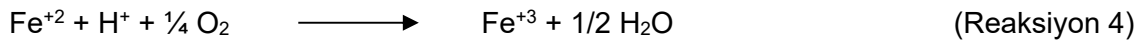
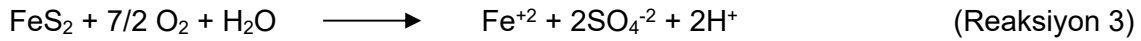
Yapılan çalışmalar neticesinde, taahhüt edilen bu çalışmalar başarılı bir şekilde sonuçlandırılmış ve tamamlanmıştır. Yukarıda taahhüt edilen amaçlara ulaşmak için, proje önerisinde verilen plana uygun olarak, İP-1 kapsamında reaktörler kurularak işleme alınmıştır. Ayrıca, ilk bir yıl içerisinde İP-2 iş paketi kapsamında metallsiz olarak test edilmiştir. Daha sonra ise İP-3.1 kapsamında asidik pH değerlerinde hedef metal içeriğine göre 4 kat seyreltilmiş AMS ile reaktörler uzun süreli işletilerek iş paketi tamamlanmıştır. Devam eden süreçte ise İP-3.2 ve İP-3.3 kapsamında 2 kat seyreltilmiş ve seyreltilmemiş AMS reaktöre beslenerek farklı metal konsantrasyonlarının sisteme etkileri detaylı olarak incelenmiştir. Ayrıca, işletilen reaktörlerde kirleticilerin belirlenmesi amacıyla İP-4 ve İP-5 kapsamında membran kirleticileri ve çökeleklerin analizleri de yapılmıştır. Son olarak da, İP-6 kapsamında alınan çamur numunelerinde dominant türlerin belirlenmesine yönelik çalışmalar da yapılarak, hem aerobik hem de anaerobik MBR' de dominant türlerin tayini yapılmıştır. Bütün bu iş paketlerinde yapılan çalışmalar detaylı olarak aşağıda sunulmuştur.

Sonuç olarak; projemizde çalışmalar başarılı bir şekilde tamamlanarak proje önerimizde öne sürdüğümüz hipotezimiz kanıtlanmıştır. Böylece, AMS arıtımı için seri bağlı anaerobik ve aerobik proseslerin başarılı bir şekilde kullanılabileceği uzun süreli işletilen reaktörlerde gösterilmiştir. Önerilen prosesin gerçek ölçekli sistemlerde kullanılabilmesi için pilot ölçekli çalışmalarla prosesin test edilmesi önerilmektedir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Asidik Maden Sızıntı Sularının Oluşumu ve Kirletici Etkileri

Madencilik aktiviteleri sırasında sülfür içeren minerallerin bünyesinde bulunan demir ve sülfür oksitlenerek yüksek metal ve sülfat içeren düşük pH değerlerine sahip asidik maden sızıntı suları (AMS) oluşur (Altun vd., 2014; Foucher vd., 2001; Nagpal vd., 2000). Dolayısıyla AMS; hava ve suyun, kükürt içeren minerallerle (özellikle de pirit (FeS_2)) teması sonucunda oluşur. Piritin oksidasyonu neticesinde AMS oluşumu aşağıdaki kimyasal reaksiyonlarla özetlenebilir;



Reaksiyon 3'e göre; pirit, demir sülfat (FeSO_4) ve sülfürik aside yükseltgenir. Aerobik koşullar altında, Fe^{+2} reaksiyon 4'te gösterilen reaksiyon sonucu Fe^{+3} 'e yükseltgenir. Bu reaksiyonun hızı, bakterinin olmadığı durumlarda asidik koşullarda oldukça düşük; pH 5'e yakın değerlerde ise oldukça yüksektir. Düşük pH değerlerinde (2-3), bakteri mevcudiyeti, mesela *Acidithiobacillus ferrooxidans*, Fe^{+2} oksidasyon hızını kimyasal reaksiyon hızına kıyasla 10^6 kat artırır (Sahinkaya, 2009a).

Oluşan AMS'nin içeriği çok farklılık gösterebilir. Çünkü AMS içeriği fiziksel, kimyasal, minerolojik ve mikrobiyolojik özelliklere bağlı olup bölgeden bölgeye değişiklik gösterir. AMS oluşumu, koşullar uygun olduğu sürece maden ocağının kapatılmasından sonra onlarca hatta yüzlerce yıl devam etmektedir. AMS yüksek ağır metal konsantrasyonlarına sahip olduğu için su kaynaklarına karışması durumunda halk sağlığını tehdit etmektedir. Ayrıca, AMS yüksek konsantrasyonlarda arsenik içermekte olup, AMS'nin uygun şekilde arıtılamaması neticesinde arsenik içme suyu kaynaklarına karışarak kirlenmekte ve içme suyu standartlarının ($10 \mu\text{g/L}$) üzerinde gözlenmesine neden olmaktadır. Ülkemizde birçok bölgede madencilik aktiviteleri nedeniyle arsenik kirliliği rapor edilmiştir (Altaş vd., 2011). Aşağıda arsenik kimyası ve etkileri daha detaylı olarak tartışılmıştır.

2.2. Arsenik Kaynakları, Toksisitesi ve Doğada Hareketi

Arsenik bir metaloid olup, periyodik tabloda Va grubunda yer almaktadır. Doğada; +V (arsenat), +III (arsenit), 0 (arsenik) ve -III (Arsin) formlarında bulunur (Bissen and Frimmel, 2003a). İçme sularındaki en tehlikeli kirleticilerden biri olan arsenik yarı metal bir elementtir. Arseniğin çevreye başlıca yayılma ve taşınma yolu sulardır. Arseniğin su yoluyla ekosistemde

dağılması canlılarda birikime neden olmaktadır. Arsenik; (-3), (0), (+3) ve (+5) değerlikli olarak bulunur. Doğada ise arsenious asit (H_3AsO_3 , $HAsO_3^{2-}$), arsenik asit (H_3AsO_4 , $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$), arsenit, arsenat, metilarsenik asit gibi formlarda bulunur. Yer kabuğunun içerdiği ortalama arsenik derişimi 0,5-2,5 mg/kg arasındadır. Bu bileşiklerin doğadaki hareketi; pH, redox potansiyeli ve Fe(III), Al(III) ve Mn(III/IV) oksitlerin varlığı, humik asitler ve kil minerallerinin varlığına bağlıdır. İnorganik arsenik bileşikleri; bakteri, mantar ve mayalar tarafından metilleştirilerek monometilarsenik asit (MMA), dimetilarsinik asit (DMA) ve gaz formunda Arsin gibi organik bileşiklere dönüştürülür (Bissen and Frimmel, 2003a). Arseniğin doğal ve antropojenik kaynakları, toksisitesi, doğada hareketi ve doğadaki formları ayrıntılı olarak aşağıda sunulmuştur.

2.3. Sulardaki Arsenik Kaynakları

Doğal Kaynaklar

Doğadaki arsenik genellikle kükürt içeren minerallerde bulunur. En önemli arsenik içeren mineraller ise; orpiment (As_2S_3), realgar (AsS), mispikel ($FeAsS$), loellingit ($FeAs_2$), nikolit ($NiAs$), kobaltit ($CoAsS$), tennantit ($Cu_{12}As_4S_{13}$) ve enargit (Cu_3AsS_4)'tir (Bissen and Frimmel, 2003a). Topraktaki arsenik konsantrasyonu oldukça değişken olup, yüzeysel ve yer altı sularındaki arsenik konsantrasyonunu belirleyen en önemli faktördür. Almanya'da toprak 2,5 ile 15 mg/kg arasında arsenik içerirken bu değer Çin için 0,01 ile 626 mg/kg arasında, İtalya'da 1,8 ile 60 mg/kg arasında ve Amerika Birleşik Devletleri'nde 1,0 ile 20 mg/kg arasında değişmektedir. Bazı sülfürlü mineral cevherleri çok daha yüksek konsantrasyonlarda arsenik içermekte olup 1,5 g/kg'a kadar rapor edilmiştir. Deniz suyunda arsenik konsantrasyonunun 0,09 $\mu g/L$ ile 24 $\mu g/L$ (ortalama: 1,5 $\mu g/L$) değiştiği rapor edilmiştir. Mineral ve termal sularda arsenik konsantrasyonunun, yer altı sularının 300 katı kadar olabileceği vurgulanmıştır (Bissen ve Frimmel, 2003a).

Yer altı sularındaki yüksek arsenik problemi özellikle Bangladeş'de büyük bir problem olup, Hindistan, Vietnam, Tayvan, Meksika, Arjantin, Şili, Macaristan, Romanya ve ABD'nin birçok eyaletinde ve ülkemizde (Altaş vd., 2011; Bilici Baskan ve Pala, 2011) içme sularında yüksek arsenik konsantrasyonları rapor edilmiştir.

Özellikle yer altı sularının arsenik ile kirlenmesi Türkiye için de önemli bir problemdir. Altaş vd. (2011) tarafından yapılan bir çalışmada, Aksaray ilinde içme ve kullanma suyu olarak kullanılan 62 noktadan alınan su numuneleri 1 yıl süresince incelenmiştir. Bu istasyonlardan 22'sinde As konsantrasyonunun 10 $\mu g/L$ ile 50 $\mu g/L$ arasında ve 5 istasyonda da 50 $\mu g/L$ 'den yüksek olduğu belirlenmiştir. Ülkemizin özellikle batı bölgelerinde As konsantrasyonu yüksek

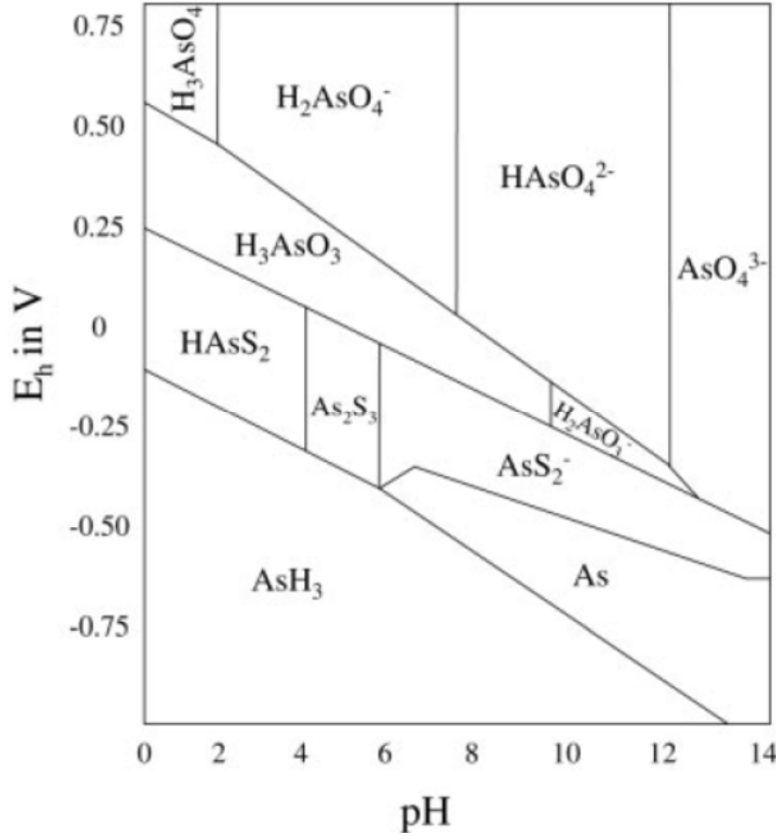
olup, farklı su kaynaklarında As konsantrasyonunun 20 µg/L ile 3000 µg/L arasında değiştiği belirtilmiştir (Baskan ve Pala, 2009; Bilici Baskan ve Pala, 2011). Colak vd. (2003) tarafından yapılan bir çalışmada ise; İğdeköy-Emet, Kütahya'da yer altı suları incelenmiş ve kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_3\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) madeninin etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmaya göre; kolemanit damarlarının içerisinde bulunan ve arsenik içeren realgar (AsS) ve orpiment (As_2S_3) minerallerinin kontaminasyona sebep olduğu ve yer altı sularında arsenik konsantrasyonlarının 0,07 mg/L ile 7,754 mg/L arasında değiştiği belirtilmiştir. Kütahya' da içme sularında gözlenen yüksek arsenik derişimi gazetelerde haber olarak yayınlanmıştır (<http://gundem.bugun.com.tr/kutahya-da-arsenik-tehlikesi-haberi/227565/>).

Antropojenik Kaynaklar

Cu, Ni, Pb ve Zn içeren cevherlerin işlenmesi en önemli antropojenik kaynaktır. Yıllık yaklaşık olarak 62.000 ton arseniğin doğaya verildiği ve bunun da yaklaşık %80'inin bakır madenciliğinden kaynaklandığı tahmin edilmektedir (Bissen ve Frimmel, 2003b). Özellikle sülfür içeren ağır metal cevheriyle birlikte bulunan arseniğin; kurşun cevheri olan topraktaki konsantrasyonunun 2 g/kg, bakır cevherinin işlendiği toprakta 0,55 g/kg ve altın işlenen bir topraktaki konsantrasyonunun ise 0,5 ile 9,3 g/kg arasında olduğu belirlenmiştir. Madencilik aktiviteleri nedeniyle, yer altı sularının ve toprağın arsenikle kirlendiği Tayland, Gana, Zimbabwe, Güney Afrika, İngiltere, Yunanistan, Kanada, ABD ve Türkiye gibi birçok ülkede tespit edilmiştir (Smedley ve Kinniburgh, 2002). Williams, (2001) tarafından yapılan bir çalışmada, yedi farklı ülkede asidik maden sızıntı sularında arsenik konsantrasyonu değişimi incelenmiş ve asidik maden sızıntı sularında arsenik konsantrasyonunun 72 mg/L'ye kadar ulaştığı vurgulanmıştır. Dolayısıyla, yüzeysel ve yer altı sularının, toprağın arsenikle kirlenmesinde asidik maden sızıntı suları önemli bir kirleticiler kaynağı olup asidik maden sızıntı sularından arsenik ve diğer kirleticilerin giderilmesi üzerine etkin ve ekonomik proseslerin geliştirilmesi gerekmektedir.

Şekil 1 sıvı ortamda arsenik türlerini Eh-pH'ya bağlı olarak göstermektedir. Aerobik koşullarda arsenik daha çok As(V) formunda bulunmaktadır. As(V) pH 2'nin altında H_3AsO_4 formunda iken, pH 2 ile 11 arasında H_3AsO_4 iyonize olarak H_2AsO_4^- ve HAsO_4^{2-} formuna dönüşür. Düşük Eh değerlerinde arsenik +3 değerliğinde ve H_3AsO_3 formunda bulunur. pH 9'a kadar H_3AsO_3 iyonize olmaz. Daha yüksek pH değerlerinde ise +3 değerlikli arsenik H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} ve AsO_3^{3-} formunda bulunur. Eh değerleri -250 veya daha düşük ise, sülfür varlığında arsenik As_2S_3 formunda bulunabilir. Bu bileşik nötral veya asidik koşullarda çözünür değildir. Arsin ya da elementel arsenik ise oldukça güçlü indirgen koşullarda oluşur (Bissen ve Frimmel, 2003a, 2003b; Sahinkaya vd., 2015; Teclu vd., 2008). Topraktaki, arsenik türlerinin hareketi, topraktaki

adsorplayabilecek bileşiklerin varlığına, pH değerine ve redoks potansiyeline bağlıdır. Arsenik bileşikler topraktaki Fe(III), Al(III), Mn(III,IV), humik maddeler ve kil minerallerine adsorplanabilir.



Şekil 1. Arsenik bileşiklerinin Eh ve pH ile değişimi

2.4. Asidik Maden Sızıntı Sularında Arsenik

Altın ve baz metal cevherlerinin işlenmesi sırasında, arsenik içeren cevher ve gang minerallerinin oksidasyonu sonucu arsenik serbest kalmakta ve arseniğin oluşan asidik maden sızıntı suyuna karışarak yer altı ve yüzeysel suların kirlenmesine yol açtığı birçok ülkede gözlenmiştir. Kirlenmemiş suda doğal olarak bulunabilecek arsenik konsantrasyonu 1-10 µg/L arasında değişirken, madencilik aktivitelerinin olduğu birçok bölgede arsenik konsantrasyonunun 0,1-5,0 mg/L değerlerine kadar yükselebileceği rapor edilmiştir. 34 adet maden sahasından alınan asidik maden sızıntı sularının karakterizasyonu incelenmiş ve birçok maden sahasında oldukça yüksek konsantrasyonlarda As bulunmuş olmakla birlikte en yüksek değer 72 mg/L olarak Zimbabwe Duke maden sahasında belirlenmiş olup oldukça yüksek bir değerdir (Williams, 2001). Gault vd. (2005) tarafından yapılan çalışmada; Batı Tazmanya'da Bischoff maden sahasında oluşan asidik maden sızıntı sularında pH değerinin 2,3 olduğu, As ve demir konsantrasyonlarının ise sırasıyla 2,5 mg/L ve 800 mg/L olduğu

vurgulanmıştır. Japonya'nın kuzeyindeki kapalı bir demir-sülfür maden sahasında oluşan asidik maden sızıntı sularının pH, Fe(II), Al, Cu, Zn ve As değerleri sırasıyla 2,1, 588 mg/L, 45,1 mg/L, 2818 mg/L, 13,1 mg/L, 15 mg/L ve 862 µg/L olarak belirlenmiştir (Herrera vd., 2007).

Son yıllarda, Madrid akiferinden alınan ve içme suyu amacıyla kullanılan suda yüksek konsantrasyonlarda arsenik belirlenmiştir. Recio-Vazquez vd. (2011) tarafından yapılan çalışmada içme sularındaki yüksek arsenik konsantrasyonunun sadece doğal nedenlerden olmadığı ve antropojenik etkilerin önemli olduğunu ortaya koymuştur. Yapılan çalışmada, birçok bölgede doğal arsenopirit (FeAsS)'in aslında pegmatit ve quartz damarlar tarafından kaplandığı belirlenmiştir. Fakat madencilik aktiviteleri sonucunda parçalanarak hava ile temasa geçebilecek hale getirilen arsenopirit içeren maden atıklarının bilinçsizce atıldığı ve atmosfere ve yağışlara maruz kalabilecek durumda olduğu ortaya konulmuştur. Bu atıklardan alınan numunelerde XRF analizleri yapılarak atığın; 1173 mg/kg bakır, 347 mg/kg kurşun, 113702 mg/kg arsenik içerdiği tespit edilmiştir. Benzer olarak Fransa'da Carnoules madeninin atıklarından oluşan asidik maden sızıntı sularında pH değerinin 2,73-3,37 arasında olduğu, As ve Fe konsantrasyonlarının ise, sırasıyla, 1-3,5 mmol/L (75-262 mg/L) ve 20-40 mmol/L (1120-2240 mg/L) olduğu belirtilmiştir (Casiot vd., 2003). Benzer birçok çalışmada asidik maden sızıntı sularının düşük pH ve yüksek konsantrasyonlarda demir ve arsenik içerebileceği vurgulanmıştır.

2.5. Arsenik İçeren Asidik Maden Sızıntı Sularının Sülfat İndirgeyen Bakterilerle Arıtımı

Daha önce bahsedildiği üzere madencilik aktiviteleri sonucunda üretilen asidik maden sızıntı suları yüksek konsantrasyonlarda demir ve arsenik içerebilmektedir. Bu sular yüzeysel ve yer altı sularına karışarak içme sularını da kirletebilmektedir. Tamamlanan projenin yürütücüsü tarafından Elazığ, Ergani Bakır madeninde yapılan çalışmalarda (Bekmezci vd., 2011; Sahinkaya vd., 2011), bu madende oluşan asidik maden sızıntı sularında Fe konsantrasyonunun 400 mg/L'ye kadar vardığı, pH değerinin ise 2,5'e kadar düştüğü tespit edilmiştir (Tablo 1).

Konvensiyonel arıtmaya kıyasla daha yüksek performansta metal giderimi ve daha iyi çamur kalitesi elde edilmesi nedeniyle sülfidojenik AMS arıtımı oldukça uygun bir alternatiftir. Sülfat indirgeyen bakteriler anaerobik koşullarda organik maddeleri oksitleyerek sülfatı sülfüre indirgeyebilir (reaksiyon 6). Ağır metaller (özellikle Cu, Pb, Zn, Cd, Ni ve Fe) üretilen sülfür ile stabil metal-sülfür çökelekleri oluşturur (reaksiyon 7). Ayrıca, sülfat indirgenmesi sırasında üretilen bikarbonat alkalitesi atıksuyun pH değerini yükselterek metal sülfürlerin (MeS) daha

kolay çökmesini sağlayacaktır. Üretilen MeS bileşikleri metal geri kazanımı amacıyla kullanılabilir (Sahinkaya and Gungor, 2010; Sahinkaya vd., 2013a, 2011).

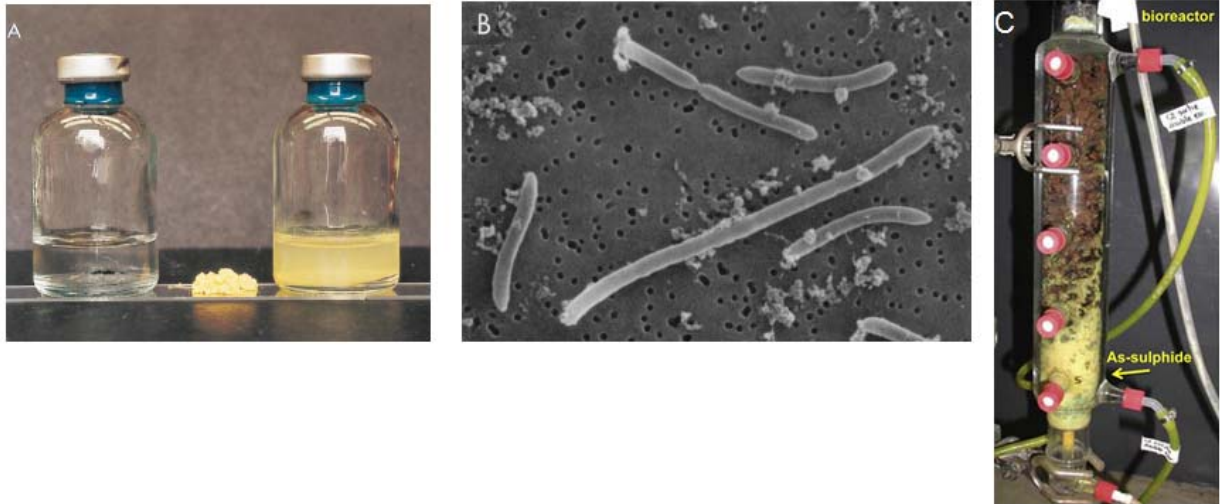


Tablo 1. Elazığ, Ergani Bakır Madeninde oluşan asidik maden sızıntı sularında ağır metal konsantrasyonlarının değişimi (Bekmezci vd., 2011)

Parametre	Konsantrasyon (pH hariç, mg/L)
pH	2,5-3,0
Fe	400
Cu	50
Co	10
Mn	10
Zn	10
Ni	5

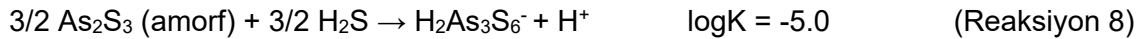
Sülfidojenik AMS artım prosesinin etkili olmasına rağmen, sülfat indirgemesi için uygun karbon ve elektron kaynağının dışarıdan eklenmesi gerekmektedir. Çünkü AMS çok düşük miktarda (<10 mg/L) organik madde içermektedir (Sahinkaya vd., 2013). Sülfat indirgeyen bakteriler birçok düşük molekül ağırlıklı substratı (örneğin etanol, laktat, format, asetat ve hidrojen) kullanabilir.

Sülfat indirgeyen bakterilerle asidik maden sızıntı sularından arsenik giderimi üzerine oldukça sınırlı sayıda çalışma mevcuttur (Altun vd., 2014; Battaglia-Brunet vd., 2012; Newman vd., 1997b; Sahinkaya vd., 2015; Teclu vd., 2008). Newman vd. (1997) tarafından yapılan çalışmada; *Desulfotomaculum auripigmentum*'un kesikli reaktörlerde As(V)'i As(III)'e, sülfatı da sülfüre indirgediği belirlenmiştir. Böylece ortamda As_2S_3 oluşmuş olup, reaksiyonun pH ve sülfür konsantrasyonuna duyarlı olduğu belirtilmiştir. Genel kanı olarak As(V)'in As(III)'e indirgenmesiyle elementin mobilitesinin arttığı kabul edilir. Fakat ortamda sülfür bulunması durumunda oldukça stabil bir çökelek olan As_2S_3 (orpiment) oluşarak ortamdan arseniğin giderilmesi sağlanır. Newman vd. (1997) tarafından yapılan kesikli deneylerde As(V) ve sülfatın indirgenmesiyle sarı renkli orpiment (As_2S_3)'in gözlemlendiği rapor edilmiş olup Şekil 2'de bu oluşum ayrıca gösterilmiştir.



Şekil 2. As_2S_3 çökeleği oluşmadan önce ve sonra kesikli reaktöre ait fotoğraf (A), *D. auripigmentum*'un 8 günlük inkübasyondan sonra As_2S_3 çöktürdüğünü gösteren taramalı elektron mikroskobu görüntüsü (Newman vd., 1997) (B), Battaglia-Brunet vd. (2012) tarafından yapılan çalışmada reaktörde sarı renkli orpiment (As_2S_3) birikimi (C)

Yapılan çalışmada As_2S_3 oluşumunun pH ve sülfür konsantrasyonuna bağlı olduğu ve yüksek sülfür konsantrasyonlarında ve pH değerlerinde aşağıdaki reaksiyona göre As_2S_3 'ün tekrar çözünebileceği vurgulanmıştır.

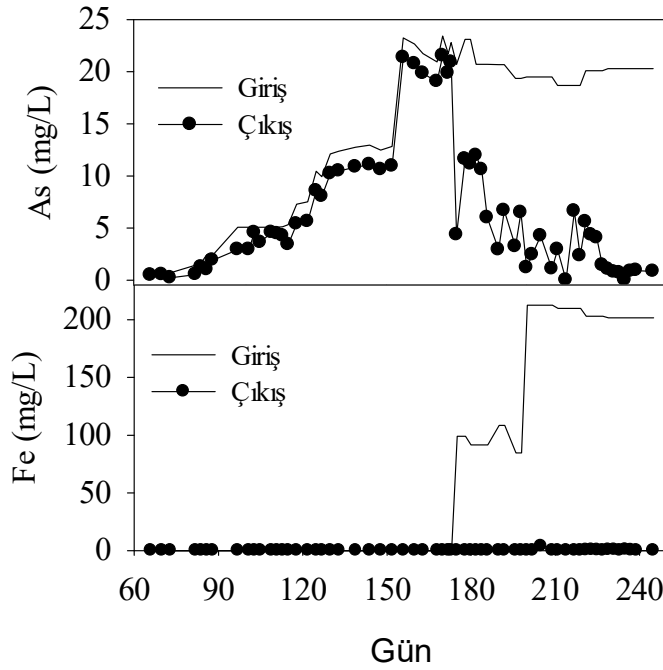


Fakat Fe(II) varlığında As_2S_3 yerine FeAsS çökeltisi oluşabilir ve böylece çözelti ortamından As(III) giderimi mümkün olabilir.

Yapılan çalışmalarda arsenik içeren AMS arıtımı sabit yataklı ve akışkan yataklı reaktörlerde incelenmiştir. Genel olarak arsenik arıtımı yüksek sülfür konsantrasyonlarında düşmekle birlikte, diğer metallerin varlığında veya düşük sülfür konsantrasyonlarında, 20 mg/L As konsantrasyonlarında dahi %90 üzerinde arsenik giderimleri gözlemlenmiştir (Şekil 3). Şekil 3'de de görüldüğü gibi diğer metallerin varlığında As sülfür ile çözünmeyen bileşikler oluşturarak (örnek FeAsS) kolayca çökebilme ve yüksek giderimler gözlemlenmektedir (Altun vd., 2014; Sahinkaya vd., 2015).

Battaglia-Brunet vd. (2012) tarafından yapılan bir çalışmada ise; sabit yataklı sülfidojenik biyoreaktörde As giderimi araştırılmıştır. Biyoreaktör, elektron kaynağı olarak gliserin veya hidrojen ile beslenmiş ve girişte As(V) konsantrasyonu 100 mg/L'de tutulmuştur. Reaktör çeşitli HRT değerlerinde ve farklı giriş pH değerlerinde işletilerek performansı etkileyen koşullar belirlenmiştir. Yapılan çalışmada reaktörün gliserin ile beslenmesi durumunda sülfat giderim

verimi oldukça düşük olup, arsenik giderimini ancak karşılayacak kadar sülfür üretilmiş ve reaktör pH değeri 5 civarında kalmıştır. Bu durumda reaktörde arsenik giderimi oldukça yüksek olup %100'e yakın giderimler elde edilmiş ve reaktör içinde Şekil 2'de gösterildiği gibi sarı renkli As_2S_3 (orpiment) birikimi gözlenmiştir.



Şekil 3. Proje yürütücüsünün de yer aldığı bir çalışmada sülfat indirgeyen reaktörde Fe varlığında ve yokluunda As giderim veriminin incelenmesi (Altun vd., 2014)

Literatürde AMS arıtımı amacıyla akışkan yataklı reaktörler, UASB, tam karışımli reaktörler, anaerobik perdeli reaktörler ve sabit yataklı kolon reaktörler (Altun vd., 2014; Bayrakdar vd., 2009; Bekmezci vd., 2011; Kaksonen ve Puhakka, 2007; Sahinkaya ve Gungor, 2010; Sahinkaya, 2009b; Sahinkaya vd., 2013) kullanılmış olmakla birlikte, membran biyoreaktörlerle sülfat giderimi üzerine oldukça sınırlı çalışma mevcuttur (Bijmans vd., 2008). Literatürde As, Fe ve diğer ağır metalleri içeren AMS'nin sülfat indirgeyen koşullarda membran biyoreaktörlerde arıtımı üzerine herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle As içeren asidik maden sızıntı sularının sülfat indirgeyen koşullarda membran biyoreaktörlerde arıtımını çalışmak oldukça yeni bir yaklaşımdır. Son zamanlarda anaerobik membran biyoreaktörlerin kullanımına yönelik çalışmalar artmış olsa da sülfat indirgeyen bakterilerle asidik maden sızıntı sularından metal giderimine yönelik çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle tamamlanan projemizde AMS arıtımı amacıyla sülfat indirgeyen AnMBR kullanımını irdelenerek, gerçek ölçekli sistemlerde önerilen prosesin kullanım potansiyeli olabileceği gösterilmiştir.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1 Membran Biyoreaktörler

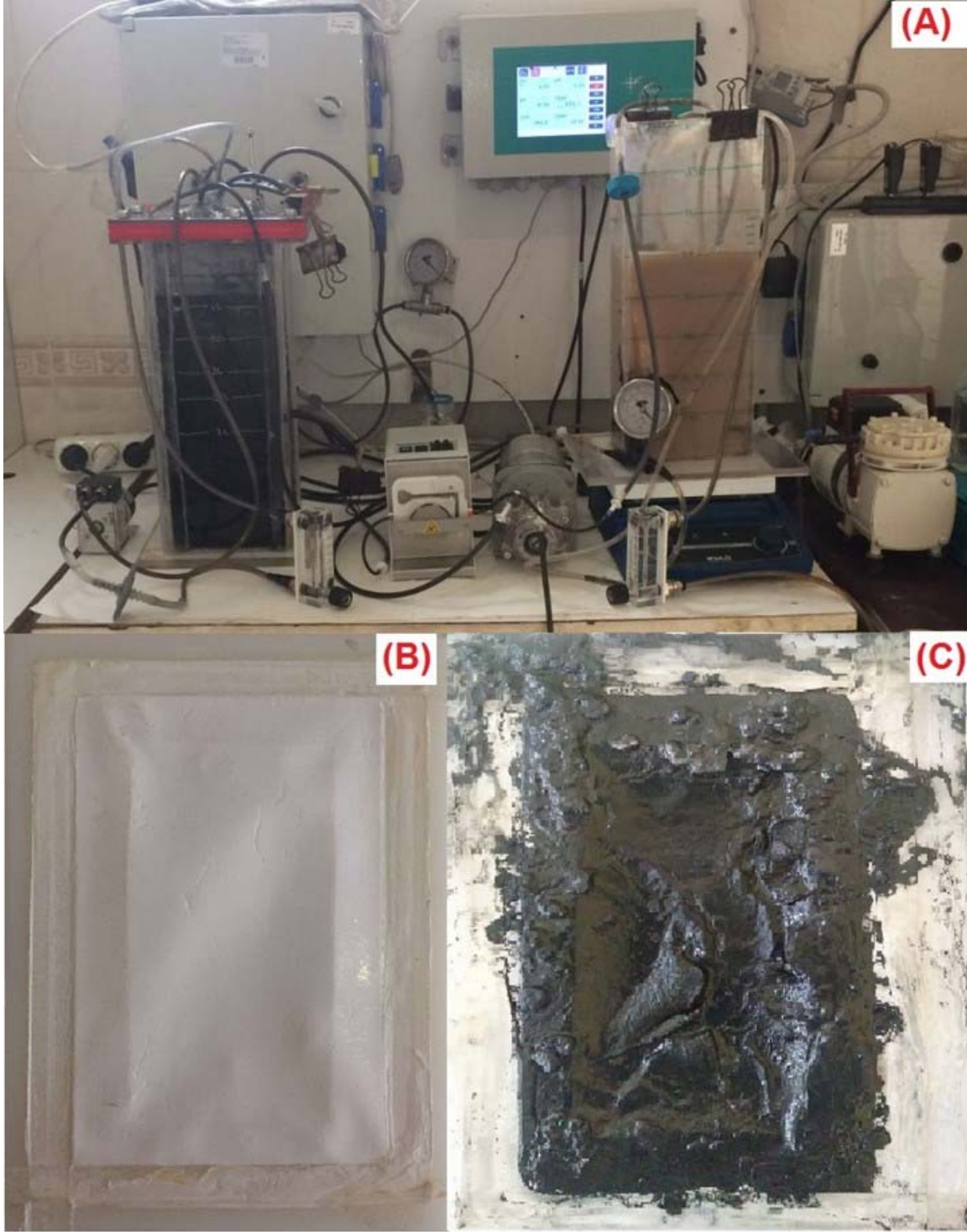
Çalışma kapsamında bir adet anaerobik, bir adet aerobik olmak üzere iki adet laboratuvar ölçekli membran biyoreaktör kurulmuştur (Fotoğraf 1).

Anaerobik MBR (AnMBR), 12x15x37 cm boyutlarında olup pleksiglas malzemeden imal edilmiş olup, reaktörün toplam hacmi 6,6 L'dir. Reaktörün aktif hacmi ise 4 L olacak şekilde işletilmiştir. Reaktör sökölüp takılabilen üst kapağa sahiptir. Seviye sensörü bu kapağa monte edilmiştir. Ayrıca reaktör içi numune portu, besleme portu, süzöntü hattı portu, gaz geri devri için gaz alma-verme portları da bu üst kapakta yer almaktadır. Reaktör tam karışimli olup, karışım gaz geri devri ile sağlanmıştır (Şekil 4). Reaktör içerisindeki atmosfer, bir gaz pompası yardımıyla reaktöre geri devrettirilerek membran fiziksel olarak temizlenmiştir.

Aerobik MBR (AeMBR) ise 8x14x38 cm boyutlarında, yine pleksiglas malzemeden imal edilmiştir. Aerobik reaktörün toplam ve aktif hacmi sırasıyla 4,26 L ve 2,5 L'dir. Reaktörde seviye sensörü, pH ve çözünmüş oksijen problemleri reaktör kenarında bulunan aparat yardımıyla, reaktöre daldırılmıştır (Şekil 4). Membranların fiziksel olarak sürekli temizlenmesi ve kek tabakasının sürekli sıyrılması için reaktöre hava verilmiş olup ($1 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{saat}$), bu hava reaktörde çözünmüş oksijen konsantrasyonunu sürekli olarak 2-5 mg/L arasında tutmuştur. Reaktördeki karışım verilen hava ile sağlanmıştır. Ayrıca, reaktörü havalandırmak için verilen hava membranı sıyrarak kek tabakasının giderimine de katkıda bulunmuştur.

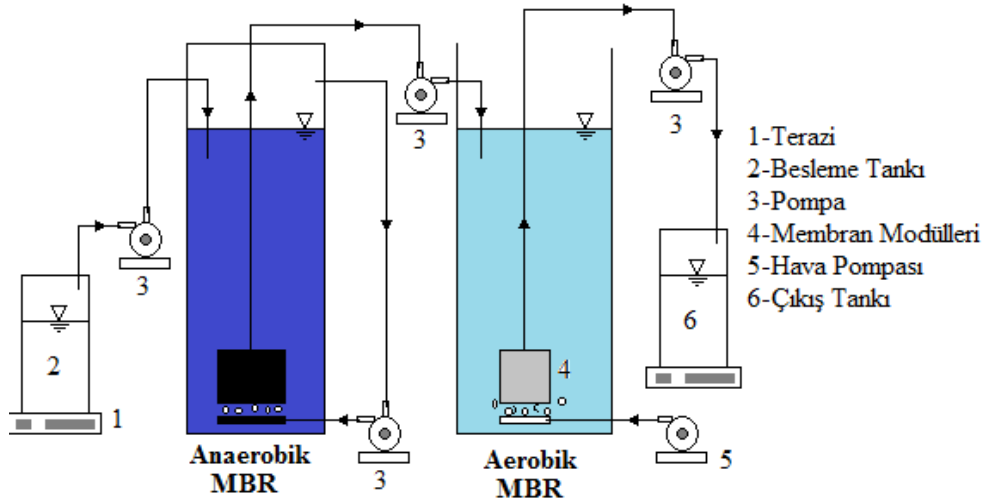
Tıkanmanın azaltılması için fasıllı filtrasyon yapılmış olup; membranlardan 5 dakika süzöntü alınmış, 1 dakika boyunca ise membranlar dinlenmeye bırakılmıştır.

Her iki membran biyoreaktörde de $0,02 \text{ }\mu\text{m}$ gözenek çapına sahip düz tabaka polyethersülfon (PES) ultrafiltrasyon membranları kullanılmıştır. Membranı sabitlemek için çift taraflı modül kullanılmıştır (Fotoğraf 1). Anaerobik ve aerobik reaktörde kullanılan membran modülüne ait modül başına toplam aktif alan $0,01 \text{ m}^2$ 'dir. Çalışma süresince işletme periyoduna ve akıya bağlı olarak modül sayıları ve membran alanı değiştirilmiştir. Örnek olarak ilk periyod olan metallsiz besleme de tüm işletim boyunca her iki reaktörde de 1 adet modül kullanılmış olup, çalışmadaki toplam membran alanı AnMBR ve AeMBR'de metallsiz aşama için $0,01 \text{ m}^2$ 'dir.



Fotoğraf 1. Çalışmada işletilen reaktörlere (A) ve çalışmada kullanılan modüllere (B: Temiz, C: Kek Tabakalı) ait fotoğraflar

Reaktörler içerisindeki pH, ORP ve ÇO değişimleri otomatik olarak bilgisayar aracılığıyla izlenmiş olup, anlık olarak kayıt altına alınmıştır. Ayrıca aynı sistem yardımıyla basınç değişimleri de izlenmiş ve kayıt altına alınmıştır.



Şekil 4. Çalışmada kullanılan Anaerobik MBR (AnMBR)+Aerobik MBR (AeMBR) sisteminin şematik gösterimi

3.2 Reaktörlerin Kurulum ve Devreye Alınması (İP-1)

AnMBR, İstanbul Ataköy Atıksu Arıtma Tesisi'nde bulunan anaerobik çürütücülerden alınan aktif anaerobik çamur ile başlatılmış ve reaktörde başlangıç AKM konsantrasyonu yaklaşık 15 g/L olacak şekilde ayarlanmıştır. Sistem Tablo 3'de verilen sentetik atıksu ile beslenmiştir. Teorik olarak 1 mg sülfat indirgenmesi için 0,67 mg KOİ gerekmeyle birlikte (KOİ/sülfat oranı 0,67) (Sahinkaya vd., 2015), yapılan çalışmalarda koşullara bağlı olarak optimum KOİ/sülfat oranının 0,75-0,85 arasında değiştiği belirlenmiştir (Sahinkaya vd., 2015, 2011). Anaerobik reaktör KOİ/sülfat oranı 0,75 olacak şekilde 2000 mg/L SO_4^{2-} ve 1500 mg/L KOİ ile beslenmiştir.

AnMBR sülfat indirgeyen bakterilerin optimizasyonu, reaktörün kararlı durum koşullarına ulaşması ve yüksek konsantrasyonlarda sülfür üretilmesi amacıyla aerobik reaktörden önce kurularak işletilmeye alınmıştır. Bunun nedeni ise, AeMBR'nin asıl amacı AnMBR çıkışında bulunan sülfürün oksidasyonudur. Özellikle ototrofik sülfür oksitleyen bakterilerin gelişebilmesi için anaerobik reaktör çıkışında sülfürün stabil bir şekilde bulunması ve aerobik reaktördeki bakterilerin gelişimini destekleyecek seviyede olmalıdır. AnMBR'nin ilk 55 günlük işletimi neticesinde stabil bir sülfür konsantrasyonuna ulaşılmış olup, AeMBR işletmeye alınmıştır. AeMBR ise yine İstanbul Ataköy Atıksu Arıtma Tesisi'nden alınan aerobik aktif çamur ile devreye alınmış olup, başlangıç AKM konsantrasyonu yaklaşık 8,4 g/L olacak şekilde ayarlanmıştır. Anaerobik reaktörün kararlı hal koşullarının oluşması ve sülfür konsantrasyonunun artmasını takiben 56. günde işletmeye alınmış olup, proje önerisine uygun olarak işletilmiştir.

3.3 Reaktörlerin İşletim Koşulları

Proje önerisine göre çalışma aşağıdaki adımlardan oluşmaktadır:

1. Sıralı olarak işletilen sülfat indirgeyen AnMBR ve sülfür oksitleyen AeMBRlerin kurularak metalsiz besin ile sülfat indirgeyen bakterilerin AnMBR'de, sülfür oksitleyen bakterilerin AeMBR'de geliştirilmesi ve proses performansının metalsiz ortamda test edilmesi,
2. Artan metal yüklemelerinde ve besin pH değerinin kademeli olarak 2,5'e kadar düşürülmesi durumunda AnMBR ve AeMBR sistem performanslarının test edilmesi,
3. Farklı koşullarda işletilen AnMBR'de oluşan metal-sülfür çökelek özelliklerinin XRF ve SEM-EDS ile belirlenmesi,
4. Her iki MBR'de çamur filtrasyon özelliklerinin; spesifik filtrasyon direnci, kapiler emme zamanı testi ve süpernatant filtrasyon testi ile belirlenmesi,
5. Farklı HRT, metal yükleme ve gaz-sıyırma hızlarında membran tıkanma özelliklerinin belirlenmesi,
6. Membran kirleticisi özelliklerinin jel permasyon kromatografisi, SEM, SEM-EDS, FT-IR, optik profilometre gibi cihazlarla belirlenmesi ve kirleticisi özelliklerinin on-line olarak ölçülen TMP ve filtrasyon testleriyle ilişkilendirilmesi.

Bu kapsamda çalışmalar toplam 6 iş paketi altında tasarlanmış olup, İş zaman çizelgesi yukarıda verilmiştir. Ayrıca, İş paketleri aşağıda ayrıca verilmiştir.

İP-1: Membran Biyoreaktörlerin kurulması ve gerekli ekipmanların temini (0-3 Aylar)

İP-2: Sıralı AnMBR+AeMBR'de uygun karışık kültürlerin zenginleştirilmesi ve metalsiz ortamda sistem performansının test edilmesi (4-8. Aylar)

İP-3: Sıralı AnMBR+AeMBR'ün farklı metal konsantrasyonları içeren sentetik AMS ile beslenmesi ve sistem performansının test edilmesi

İP-3.1: Asidik pH'da Tablo 2'deki (proje önerisine göre Tablo 3, bu raporda ise Tablo 2) metal konsantrasyonları baz alınarak 4 kat seyreltilmiş metal içeriğiyle sistemin beslenmesi (9-13. Aylar)

İP-3.2: Asidik pH'da Tablo 2'deki metal konsantrasyonları baz alınarak 2 kat seyreltilmiş metal içeriğiyle sistemin beslenmesi (14-18. Aylar)

İP-3.3: Asidik pH'da metallerin seyreltilmeden (Tablo 3'de verilen konsantrasyonlar) sisteme beslenmesi (19-24. Aylar)

İP-4: Membran kirleticilerinin belirlenmesi (9-24. Aylar-aralıklı)

İP-5: AnMBR'de çöken metallerin XRF, SEM-EDS Analizleri (11-24. Aylar-Aralıklı)

İP-6: MBR'lerde dominant türlerin PCR ve DGGE ile tayini (14-24. Aylar-Aralıklı)

Yukarıda görüldüğü gibi, proje önerisinde verilen plana uygun olarak reaktörler kurularak işleme alınmıştır. İlk olarak İP-2 iş paketi kapsamında reaktör performansları metal içermeyen sentetik su ile test edilmiştir. Daha sonra ise İP-3.1 ve İP-3.2 kapsamında asidik pH değerlerinde hedef metal içeriğine göre sırasıyla 4 kat ve 2 kat seyreltilmiş AMS ile reaktörler uzun süreli işletilerek performansları test edilmiştir. Bu çalışmaların ardından AnMBR İP-3.3 kapsamında hedef metal içeriği (Tablo 2) ile beslenmiştir.

Tablo 2. Çalışmada baz alınan AMS (sülfat = 2000 mg/L, KOİ = 1500 mg/L) (Proje önerisinde Tablo 3 olarak sunulmuştur)

Bileşen	Konsantrasyon	Metal (As hariç sülfat veya klorür tuzları olarak eklenmiştir)	Konsantrasyon (mg/L)
MgSO ₄ .7H ₂ O	2563 mg/L	Fe	150
Na ₂ SO ₄	1479 mg/L	Cu	50
Etanol	1500 mg/L KOİ	Co	10
Yeast extract	50 mg/L	Mn	10
KH ₂ PO ₄	56 mg/L	Zn	10
NH ₄ Cl	110 mg/L	Ni	5
Ascorbic acid	11 mg/L	As(V) (KH ₂ AsO ₄ olarak)	5
pH	2,5-7.0		

Ayrıca, işletilen reaktörlerde kirleticilerin belirlenmesi amacıyla İP-4 ve İP-5 kapsamında membran kirleticileri ve çökeleklerin analizleri de yapılmıştır. Sunulan raporda İP-4 ve İP-5 kapsamında yapılan çalışmalar ayrı bir başlık altında sunulmamış olup, daha kolay anlaşılması için ilgili reaktörün işletildiği periyot içerisinde verilerek bütünlük oluşturulmuştur.

3.3.1 Sıralı AnMBR+AeMBR'de uygun karışık kültürlerin zenginleştirilmesi ve metalsiz ortamda sistem performansının test edilmesi (İP-2)

AnMBR, yukarıda bahsedildiği şekilde kurularak işleme alınmış ve Tablo 3'de verilen sülfat ve organik madde içeren fakat metal içermeyen sentetik atıksu ile beslenmiştir. Reaktör,

sıcaklık kontrollü odada 35 ± 2 °C'de işletilmiştir. Biyoreaktör farklı akı ve HRT'lerde 165 gün boyunca işletilmiştir. Reaktör 53. güne kadar yaklaşık 2 LMH, bu günden sonra ise yaklaşık 4 LMH akılarda işletilmiştir.

AnMBR'de düzenli ve stabil sülfür oluşumu ilk 50 günden sonra gözlenmiş olup, 55. günde AeMBR kurularak 109 gün işletilmiştir. AeMBR ise; ortalama $1,82\pm 0,59$ gün HRT ve ortalama $7,43\pm 1,38$ LMH'lik akıda çalıştırılmıştır.

Proje önerisinde de belirtildiği gibi metal verilmeyen dönemde her iki reaktör de sonsuz SRT'de işletilmiştir. Kurulan reaktörlerden sadece numune almak için çamur çekilmiş olup, bunun dışında çamur atımı yapılmamıştır. Dolayısıyla reaktör çalışma boyunca sonsuz SRT'de işletilmiştir.

Tablo 3. İP-2 kapsamında kullanılan sentetik atıksu içeriği

Bileşen	Konsantrasyon
MgSO ₄ .7H ₂ O	2563 mg/L
Na ₂ SO ₄	1479 mg/L
Etanol	1500 mg/L KOİ
Yeast extract	50 mg/L
KH ₂ PO ₄	56 mg/L
NH ₄ Cl	110 mg/L
Ascorbic acid	11 mg/L

AnMBR ve AeMBR'den düzenli olarak numuneler alınarak proje önerisinde belirtildiği gibi Tablo 14'de listelenen analizler belirtilen sıklıkta yapılmıştır.

3.3.2 Asidik pH'da 4 kat seyreltilmiş metal içeriğiyle sistemin beslenmesi (İP-3.1)

Çalışmamızda kullanılacak sentetik atıksuyun gerçek bir maden sahasında gözlenebilecek asidik maden sızıntı suyunu doğru şekilde temsil etmesi önemlidir. Proje yürütücüsü tarafından tamamlanan bir başka 1001 projesi (108Y036) kapsamında Elazığ Maden ilçesinde asidik bir maden sızıntı suyu incelenmiş olup, arıtılabilirliği akışkan yataklı bir biyoreaktörde test edilmiştir (Sahinkaya vd., 2011). Bu çalışma verilerine dayanılarak, proje önerisinde Tablo 3'te verilen AMS içeriği çalışma süresince baz alınmıştır. Dolayısıyla, verilen tablonun tipik yüksek metal konsantrasyonuna ve yüksek arsenik konsantrasyonuna sahip bir AMS olduğu kabul edilmiştir. Bu kapsamda proje önerisinde de belirtildiği gibi çalışmalar 3 aşamada yapılmış olup, sentetik atıksu metal içeriği 4 kat, 2 kat ve seyreltilmeden reaktörlere beslenerek ve uzun süre zarfında reaktörlerin performansı incelenmiştir. Bu kapsamda AnMBR'de sülfat, KOİ ve metal giderme verimi ile alkalinite üretim kapasitesi irdelenmiştir. AeMBR'de ise; AnMBR'de

üretilen sülfür ile çıkışta kalan KOİ'nin giderim performansı irdelenmiştir. Ayrıca, her iki reaktörde de filtrasyon performansları detaylı olarak araştırılmış olup, membran kirleticilerin karakterizasyonu İP-4'e uygun olarak yapılmıştır. Bu kapsamda kullanılan yöntemler ve analiz teknikleri aşağıda detaylı olarak verilmiştir.

Bu aşamada Tablo 2'deki metal konsantrasyonları 4 kat seyreltilerek Tablo 4'te belirtilen sentetik atıksu ile AnMBR 165 gün beslenmiş olup, AnMBR çıkışı da AeMBR'e verilmiştir (İP-3.1).

Tablo 4. Çalışmada baz alınan AMS'nin metal içeriğinin 4 kat seyreltilmesi neticesinde elde edilen besleme çözeltisi (İP-3.1) (sülfat = 2000 mg/L, KOİ = 1500 mg/L)

Bileşen	Konsantrasyon	Metal (As hariç sülfat veya klorür tuzları olarak eklenmiştir)	Konsantrasyon (mg/L)
MgSO ₄ .7H ₂ O	2563 mg/L	Fe	37,5
Na ₂ SO ₄	1479 mg/L	Cu	12,5
Etanol	1500 mg/L KOİ	Co	2,5
Yeast extract	50 mg/L	Mn	2,5
KH ₂ PO ₄	56 mg/L	Zn	2,5
NH ₄ Cl	110 mg/L	Ni	1,25
Ascorbic acid	11 mg/L	As(V) (KH ₂ AsO ₄ olarak)	1,25
pH	2,5-7.0		

Tablo 4'de de görüldüğü gibi atıksu pH değeri 3-4 arasında tutularak AnMBR'de üretilen alkalinite ile sistem pH ve alkalinite değerlerinin dışarıdan alkalinite ilave etmeden istenen değerlere ulaşım ulaşmayacağı da test edilmiştir.

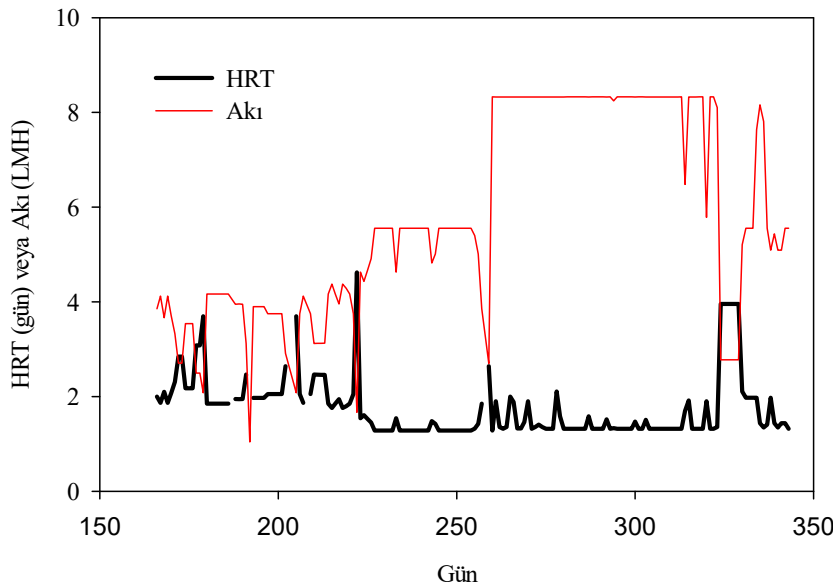
İşletim süresince her iki reaktörde HRT, akı ve SRT değişimleri aşağıdaki Tablo'da verilmiştir.

Tablo 5. İP-3.1 kapsamında 4 kat seyreltilmiş AMS ile beslenen AnMBR'ye ait işletim koşulları

Günler	HRT (gün)	Akı (LMH)	Gaz sıyırma hızı (m ³ /m ² /saat)	pH
166-222	2	3,8	2	4,00
223 - 260	1,28	5,56	1,68	4,00

261 - 295	1,38	8,33	1,68	4,00
296 - 330	1,28	8,33	3	4,00
324 - 330	3,85	2,78	3	3,7
331 - 345	1,28	5,60	4,5	3,7

Yukarıda Tablo 5’de görüldüğü gibi AnMBR İP-3.1 kapsamında 166. ile 345. günler arasında toplamda 180 gün boyunca 4 kat seyreltilmiş AMS ile farklı HRT, akı ve gaz sıyırma hızlarında işletilmiştir. 166. ile 222. günler arasında HRT nispeten uzun tutularak biyokütlenin metallere ve düşük pH değerlerine alışması istenmiştir. Biyoreaktörde yüksek sülfat, KOİ ve metal giderimine paralel olarak yüksek sülfür ve alkalinite üretimiyle birlikte HRT 1,28 gün değerine kadar düşürülmüştür. 324. günden sonra giriş pH değeri 4,0’ün altına düşürülmüş olup, reaktörün bu duruma alışabilmesi için HRT sadece 6 gün süresince 3,85 gün’e yükseltilmiş, reaktörde yüksek ve stabil bir performans görülmesiyle birlikte HRT tekrar 1,28 gün’e düşürülmüştür. Akı değeri ise 4 LMH ile 8,33 LMH arası değiştirilmiş olup, farklı akı ve gaz sıyırma hızlarında sistem performansı test edilerek optimum işletme şartlarına karar verilmesi hedeflenmiştir. İşletme süresince akı ve HRT değişimi ayrıca Şekil 5’de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi reaktörde akı değerleri kademeli olarak 4 LMH’den 8 LMH’e arttırılmış, sonrasında HRT nin yükseltilmesiyle birlikte akı değeri 2,78 LMH değerlerine düşmüş ve 331-345 günler arasında ise sisteme bir membran kaseti ilavesiyle akı 5,60 LMH ortalamasında işletilmiştir.



Şekil 5. AnMBR’nin 4 kat seyreltilmiş AMS ile beslenmesi sürecinde (İP-3.1) reaktörde HRT ve AKI değişimi

İşletme süresince reaktör sonsuz SRT’de işletilmiş olup, numune alımı dışında reaktörden çamur çekilmemiştir. Reaktör işletiminin 166. ile 295. günleri arasında gaz sıyırma hızı genel olarak stabil tutulmaya $1,68-2 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{saat}$ tutularak, artan akılarda sistem performansı test edilmiştir. Daha sonra artan gaz sıyırma hızının sistem filtrasyon performansına etkisinin belirlenmesi için gaz sıyırma hızı önce $3 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{saat}$ değerine sonrasında ise $4,5 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{saat}$ değerine yükseltilmiştir.

Reaktör girişinde pH değeri ilk olarak 4,0 değerinde tutulmuş, sonrasında ise 3,7 civarına düşürülmüştür.

AnMBR çıkış suları AeMBR’ye beslenmiş olup, İP-3.1 süresince reaktör işletim koşulları Tablo 6’te sunulmuştur.

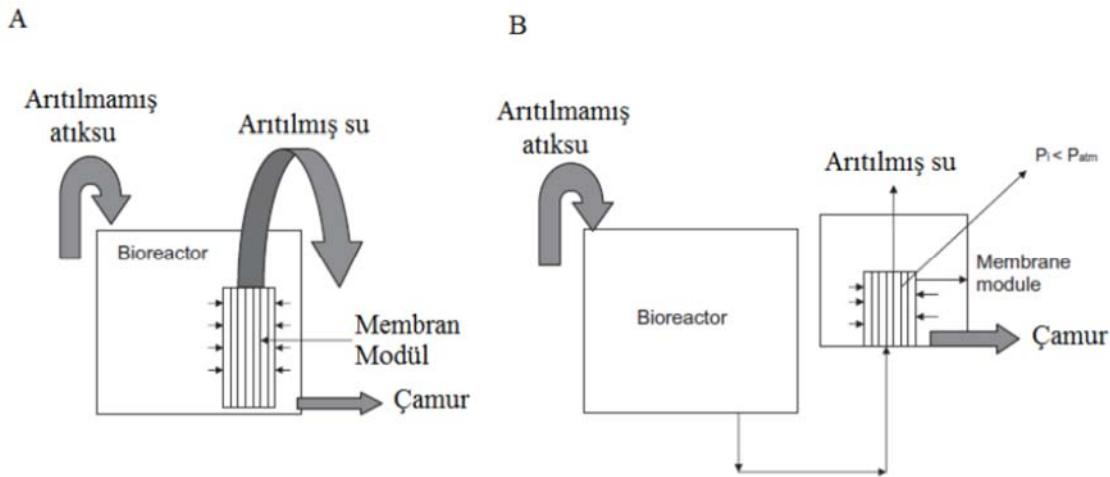
Tablo 6. İP-3.1 kapsamında AeMBR işletim koşulları

Günler	HRT (Gün)	Akı ($\text{L}/\text{m}^2.\text{saat}$)	SRT (gün)	SADm ($\text{m}^3/\text{m}^2.\text{h}$)	KOI (mg/L)	Sülfür (mg/L)	Sülfat (mg/L)
166-220	$1,286 \pm 0,12$	$8,142 \pm 0,52$	∞	12	119 ± 81	354 ± 132	532 ± 198
221-335	$0,975 \pm 0,3$	$15 \pm 2,68$	∞	13	202 ± 183	395 ± 100	389 ± 272
336-345	$1,06 \pm 0,44$	$30,7 \pm 1,96$	60	15	98 ± 82	580 ± 206	313 ± 194

AeMBR İP-3.1 süresince toplam 180 gün boyunca işletilmiştir. AeMBR; AnMBR’ın çıkış suyuyla beslenmekte olduğu için nispeten düşük giriş KOİ konsantrasyonlarıyla beslenmiş olup, tabloda da görüldüğü gibi AeMBR’ye beslenen suda KOİ konsantrasyonu $100-200 \text{ mg}/\text{L}$ arasında değişmektedir. Bununla birlikte yüksek konsantrasyonlarda yaklaşık $500 \text{ mg}/\text{L}$ ’ye varan sülfür konsantrasyonu ile AeMBR beslenmiştir. Dolayısıyla, AeMBR’nin sülfür ve organik madde ile birlikte beslenmesi; hem ototrofik hem de heterotrofik türlerin gelişmesine sebep olacak bir ortam oluşturmuştur. Çalışmanın 166. ile 335. günleri arasında reaktör sonsuz SRT’de beslenmiş olup, sonrasında SRT değeri 60 güne düşürülmüştür. Çalışmanın diğer periyotlarında da reaktör uzun bir süre 60 gün SRT ile beslenmiş olup, uzun süreli işletimde SRT düşüşünün etkisi belirlenmeye çalışılmıştır. AeMBR girişinde sülfür (HS^-) konsantrasyonu, AnMBR performansına bağlı olarak değişim göstermiş olup, genel olarak $300-530 \text{ mg}/\text{L}$ arasında değişmektedir.

Çalışma süresince AeMBR’de oksijen konsantrasyonun minimum $2 \text{ mg}/\text{L}$ ’de ortalama $3 \text{ mg}/\text{L}$ ’de kalacak şekilde reaktöre hava verilmiş olup, ortalama hava gereksinimi de giriş sülfür ve KOİ konsantrasyonuna bağlı olarak $1-1,5 \text{ L}/\text{dakika}$ olarak belirlenmiştir. Bu değer dikkate alınarak SADm değerleri ise $12-15 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{-membran/saat}$ aralığında kalmıştır. Dolayısıyla,

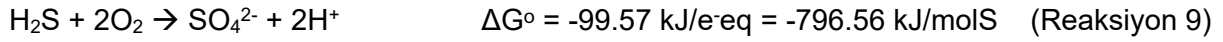
membranın biyolojik reaktöre daldırıldığı ve ayrı bir tankta tutulmadığı MBR sistemlerinde verilen hava miktarı, biyolojik aktiviteyi olumsuz etkilemeyecek şekilde en az 2 mg/L'de tutulması gerekmekte olup, genel olarak bu hava miktarı hem keki temizlemek hem de istenilen karşımı sağlamak için yeterlidir. Bilindiği gibi MBR lerde iki tür konfigürasyon olup, Şekil 6'da gösterildiği gibi membranların direk olarak reaktöre daldırıldığı içsel batık ve membranların dışarıda ayrı bir tanka batırıldığı dışsal batık sistemler. Genel olarak her iki sistemin birbine göre avantaj ve dezavantajları bulunmakla birlikte, geri devre ihtiyaç duyulmaması, biyolojik havalandırma için verilen oksijenin aynı zamanda membran kek sıyrılmasında da kullanılması nedeniyle içsel batık membran daha avantajlıdır (Singhania vd., 2012). İlave olarak içsel batık membranda genellikle, biyolojik havalandırma için verilen hava miktarı, dışsal batık membranda sadece membranı sıyırmak için verilen havadan daha fazla olduğundan, içsel batık membranda kek yüzeyi daha iyi sıyrılmaktadır. Üstelik bu durum, dışsal batık membrandaki gibi ilave bir havalandırma ile yapılmadığından daha az hava ile (membran için ilave hava verilmediğinden) daha iyi bir kek sıyrılması yapılabilmektedir. Bu nedenlerle proje önerimizde belirtildiği şekilde içsel batık membran kullanılmış olup, havalandırma tankına batırılan membran yüzeyinden kek sıyrılması işlemi biyolojik performans için gereken havayı sağlama sırasında verilen hava ile yapılmıştır. Sonuç olarak, AeMBR'de farklı gaz sıyırma hızları çalışılmamış olup, biyolojik aktivite için gereken hava ayarlanarak gaz sıyırma hızı hesaplanmıştır. Bu değer de temel olarak dışsal batık membranlar için kullanılan değerlerden nispeten yüksek olup, daha az havalandırma ile daha iyi bir kek sıyrılması mümkün olmaktadır.



Şekil 6. İçsel (a) ve dışsal (b) batık membran biyoreaktörler (Singhania vd., 2012)

Dolayısıyla, AeMBR işletimi sürecinde giriş sülfat, sülfür KOİ konsantrasyonları kısmen değişiklik göstermiş olup (AnMBR performansına bağlı olarak), reaktörün uzun dönemli performansı farklı koşullarda işletilmiştir.

Yukarıda bahsedildiği gibi AeMBR’de oksijen konsantrasyonunu en az 2 mg/L ve ortalama 3 mg/L değerinde tutmak için sisteme ortalama 1-1,5 L/dakika hava verilmiş olup, ayrıca teorik hava ihtiyacı basitleştirilmiş bir yaklaşımla da hesaplanarak kıyaslanmıştır. Bu yaklaşımda, AnMBR çıkışında ve AeMBR girişinde ortalama sülfür ve organik karbon kaynaklı KOİ konsantrasyonlarının sırasıyla 500 mg/L ve 200 mg/L olarak kabul edilmiştir. Sülfürden kaynaklanan KOİ değeri de aşağıdaki reaksiyon uyarınca hesaplanarak oksijen ihtiyacı toplam KOİ olarak hesaplanmıştır.



Yukarıdaki reaksiyona göre 1 mg sülfür-S oksidasyonu için $64/32 = 2$ mg/L oksijen gerekmektedir. Bu durumda AeMBR girişinde sülfürün tam oksidasyonu için 1000 mg/L oksijen gerekmektedir. Organik madde kaynaklı KOİ konsantrasyonu da 200 mg/L olup, toplam gereken oksijen ihtiyacı 1200 mg/L olacaktır.

Teorik olarak oksijen ihtiyacı aşağıdaki formülle hesaplanmaktadır.

$$R_0 = Q(S_0 - S) - 1,42 * P_{x,bio}$$

Sistemde SRT değeri sonsuz olduğundan ve çamur çakilmediğinden ve reaktöre giren tüm sülfür ve KOİ nin tamamen oksitlendiğini düşünerek (bu emniyetli tarafta da kalmamızı da sağlayacaktır) formül aşağıdaki hali alacaktır.

$$R_0 = Q(S_0)$$

Reaktörde bekleme süresi ortalama 1 gün alınarak $Q = 2,5$ L/gün alınırsa,

$$R_0 = Q(S_0) = 2,5 \frac{\text{L}}{\text{gün}} * 1200 \frac{\text{mg}}{\text{L}} = 3000 \frac{\text{mg}}{\text{L}} = 3 \text{ gO}_2/\text{L}$$

Saha şartlarında gerekli olan O_2 miktarı (Metcalf, 2003):

$$SOTR = \frac{AOTR * C_{s,20} * 1,024^{(20-T)}}{(\beta * C_{s,T,H} * F_\alpha - C_L) * \alpha}$$

Burada:

SOTR = Standart oksijen ihtiyacı (20 °C, 1 atm basınç, 0 oksijen konsantrasyonu)

AOTR = Gerçek oksijen ihtiyacı (31°C için OU_h) = 3 g/L

$C_{s,20} = 0$ m yükseklik ve 20°C için Oksijen doygunluk konsantrasyonu= 9,17mg/l

(deniz seviyesi)

β =Tuzluluk Yüzey Gerilim Faktörü Atıksu için tipik değer= 0,9

F_α =Yükseklik Düzeltme Faktörü

α =Oksijen Transfer Düzeltme Katsayısı =0,70

$$F_\alpha = \left(1 - \frac{Yükseklik}{9450}\right)$$

F_α = 0,98 alınmıştır. AeMBR'de çözünmüş oksijen konsantrasyonu 3 mg/L ve sıcaklık 32°C olarak kabul edilmiştir.

$$SOTR = \frac{3 * 9,17 * 1,024^{(20-32)}}{(0,90 * 8,38 * 0,95 - 3) * 0,70} = 7,1 gO_2/gün$$

Gerekli hava miktarı tespiti;

SOTE=%5 m⁻¹ olarak kabul edilmiştir. Bu değer literatürde %7 civarında olmakla beraber, laboratuvar ölçekli sistemde bu değer in daha düşük olacağı tahmin edilmiş olup, %5 alınmıştır.

1m³ havadaki oksijen miktarı=0,285kg/m³ (0,285 g/L) olduğu kabul edilmiştir.

Buna göre aşağıda gereken hava miktarları bulunmuştur.

Difüzör batma derinliği=0,25 m.

$$Q_{HAVA} = \frac{SOTR \text{ } gO_2/gün}{sote * difüzör batma derinliği * 1m^3 \text{ havadaki oksijen miktarı}}$$

$$Q_{HAVA} = \frac{7,1}{\left(\frac{5,0}{100}\right) * 0,25 * 0,285} = 2000 \text{ L} \frac{\text{hava}}{\text{gün}} = 1,38 \text{ L/dakika}$$

Teorik olan hesaplanan değer 1,38 L/dakika olup, AeMBR işletimi sürecinde de bu değer in 1-1,5 L/dakika arasında değiştiği görülmüştür. Dolayısıyla, sisteme verilen hava miktarı teorik olarak hesaplanan değer ile de uyum göstermektedir.

Çalışmada akı 52 gün boyunca 8,14±0,5 LMH iken sonraki 101 gün 15±2,69 LMH değerinde ve işletmenin sonunda ise 30,7±1,96 LMH değerinde tutulmuştur.

AeMBR beslemesi, AnMBR çıkış suyuyla yapıldığı için AeMBR giriş metal konsantrasyonları da önem kazanmaktadır. AnMBR'de genel olarak arsenik ve mangan dışında oldukça yüksek

metal giderim verimleri gözlenmiş olup, İP-3.1 süresince AeMBR giriş metal konsantrasyonları Tablo 7’de sunulmuştur.

Tablo 7. İP-3.1 süresince AeMBR giriş metal konsantrasyonlarının (AnMBR çıkışı) değişimi

Metal	Konsantrasyon (mg/L)
Fe	0,24±0,01
Cu	0,32±0,004
Zn	0,28±0,01
Co	0,001±0,0005
Mn	0,41±0,32
Ni	0,0
As	0,70±0,24

3.3.3 Asidik pH’da 2 kat seyreltilmiş metal içeriğiyle sistemin beslenmesi (İP-3.2)

Projede İP-3.1’in ardından çalışma takvimine uygun olarak Tablo 8’de (Tablo 2’deki metal konsantrasyonları 2 kat seyreltilerek belirlenen besleme içeriği) verilen sentetik atıksu ile AnMBR 244 gün beslenmiş olup, AnMBR çıkışı da AeMBR’e verilmiştir (İP-3.2).

Tablo 8. Çalışmada baz alınan AMS’nin metal içeriğinin 2 kat seyreltilmesi neticesinde elde edilen besleme çözeltisi (İP-3.2) (sülfat = 2000 mg/L, KOİ = 1500 mg/L)

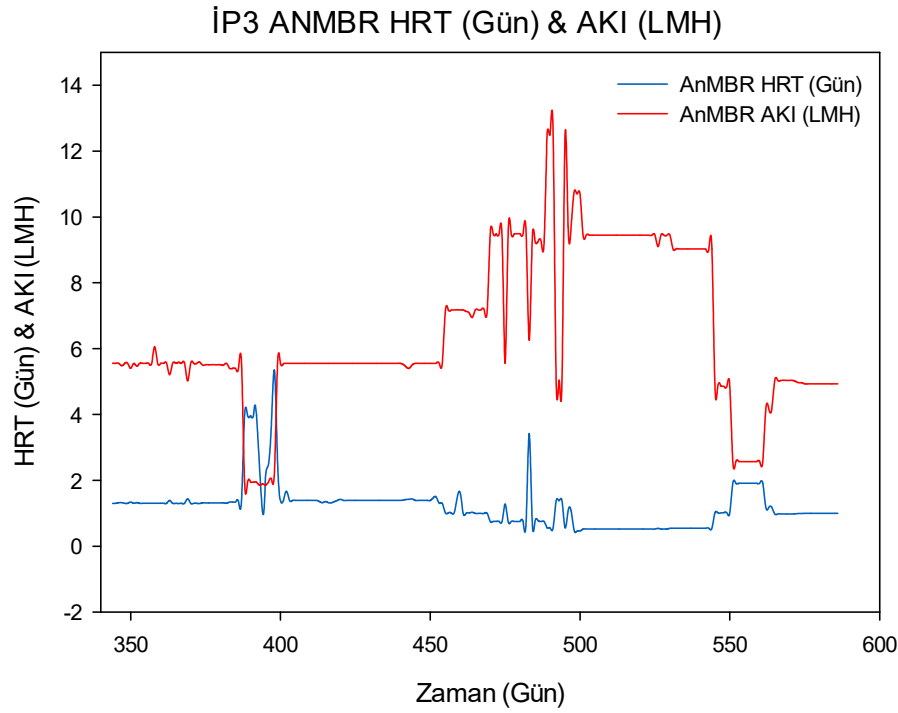
Bileşen	Konsantrasyon	Metal (As hariç sülfat veya klorür tuzları olarak eklenmiştir)	Konsantrasyon (mg/L)
MgSO ₄ .7H ₂ O	2563 mg/L	Fe	75
Na ₂ SO ₄	1479 mg/L	Cu	25
Etanol	1500 mg/L KOİ	Co	5
Yeast extract	50 mg/L	Mn	5
KH ₂ PO ₄	56 mg/L	Zn	5
NH ₄ Cl	110 mg/L	Ni	2,5
Ascorbic acid	11 mg/L	As(V) (KH ₂ AsO ₄ olarak)	2,5
pH	3-4		

Tablo 8’de de görüldüğü gibi atıksu pH değeri 3-4 arasında tutularak AnMBR’de üretilen alkalinite ile sistem pH ve alkalinite değerlerinin dışarıdan alkalinite ilave etmeden istenen değerlere ulaşp ulaşmayacağı da test edilmiştir.

İşletim süresince her iki reaktörde HRT, akı ve SRT değişimleri aşağıdaki Tablo 9 ve Tablo 10'da verilmiştir. Tablo 9'de görüldüğü gibi AnMBR İP-3.2 kapsamında 345. ile 585. günler arasında toplamda 240 gün boyunca 2 kat seyreltilmiş AMS ile farklı HRT, akı ve gaz sıyırma hızlarında işletilmiştir. Daha sonra da tartışılacağı üzere önceki iş paketinde ve bu iş paketinin ilk dönemlerinde As giderimi %50-60 arasında kalmış olup, arsenik gideriminin artırılması amacıyla girişte KOİ konsantrasyonu 512.güne kadar 1.500 mg/L seviyesinde sabit tutulmuş, daha sonra ise periyot (İP 3.2) sonuna kadar kademeli olarak 500 mg/L'ye kadar düşürülmüştür. Fe ise girişte yine 512. güne kadar %50 seyreltilmiş AMS konsantrasyonu olarak belirlenmiş olan 75 mg/L seviyesinde tutulmuş, daha sonra periyot sonuna kadar 150 mg/L seviyesine yükseltilerek Fe konsantrasyonundaki artışın arsenik giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. Böylece artan Fe ve azalan sülfür konsantrasyonlarının arsenik giderim performanslarına etkisi incelenmiş ve arsenik giderim performansını yükseltmek için şartların optimizasyonu çalışılmıştır. Çalışma süresince Fe hariç, diğer metallerin ve arseniğin konsantrasyonları değiştirilmemiştir. AnMBR'de periyot süresince HRT ve akı değişimleri Şekil 7'de verilmektedir.

Tablo 9. İP-3.2 kapsamında 2 kat seyreltilmiş AMS ile beslenen AnMBR'ye ait işletim koşulları

Günler	HRT (saat)	SRT (gün)	Akı (LMH)	Gaz sıyırma hızı (m ³ /m ² /saat)	Giriş KOİ (mg/L)	Giriş Fe (mg/L)	Giriş pH
345 - 361	31,0	∞	5,6	7,8	1500	75	4,0
362 - 455	31,0	95	5,6	6,0	1500	75	4,0
456 - 470	24,0	90	7,2	4,2	1500	75	4,0
471 - 484	18,0	82	9,5	7,0	1500	75	4,0
485 - 502	17,5	82	11,0	9,1	1500	75	4,0
503-511	18,0	82	9,4	7,3	1500	150	4,0
512 - 517	12,8	75	9,4	7,3	1250	150	3,7
518 - 524	12,8	80	9,4	7,3	1000	150	3,7
525 - 544	12,8	88	9,4	4,9	750	150	3,6
545 - 551	25,0	∞	4,9	4,2	1500	150	7,0
552 - 558	47,3	∞	2,6	4,2	1250	150	3,6
559- 561	47,3	∞	2,6	4,2	1000	150	3,6
562 - 573	29,0	∞	4,2	4,2	750	150	3,6
574 - 585	24,0	∞	5,0	4,2	500	150	3,5



Şekil 7. AnMBR'de HRT ve AKI değişimi

AnMBR çıkış suları ise AeMBR'ye beslenmiş olup, İP-3.2 süresince reaktör işletim koşulları Tablo 10'da sunulmuştur.

Tablo 10. İP-3.2 kapsamında AeMBR işletim koşulları

Günler	HRT (saat)	SRT (gün)	Akı (LMH)	Gaz sıyırma hızı (m ³ /m ² /saat)
345-387	21,0	47	33,3	
388-398	60,0	47	5,8	
399-454	20,8	47	16,7	6,2-12,5
455-469	13,0	60	21,5	12,5
470-488	9,8	60	28,5	12,5
489-491	7,4	60	37,5	12,5
492-494	18,3	60	15,1	12,5
495-500	7,4	60	37,5	12,5
501-529	7,0	60	18,9	12,5 (501-508) 8,3 (509-517) 6,25 (518-529)
530-544	8,0	60	18,1	4,2

545-550	14,0	60	9,7	4,2
551-560	27,0	60	5,1	4,2
561-563	17,0	60	8,3	4,2
564-585	14,0	60	10,0	4,2

AeMBR de AnMBR'ye bağılı olarak İP-3.2 süresince toplam 240 gün boyunca işletilmiştir. AeMBR; AnMBR'ın çıkış suyuyla beslenmekte olduğu için nispeten düşük giriş KOİ konsantrasyonlarıyla beslenmiş olup, AeMBR'ye beslenen suda KOİ konsantrasyonu 50-150 mg/L arasında değişmektedir. Bununla birlikte AnMBR çıkışında yaklaşık 600 mg/L'ye varan yüksek konsantrasyonlarda sülfür ile AeMBR beslenmiştir. Dolayısıyla, AeMBR'nin sülfür ve organik madde ile birlikte beslenmesi; hem ototrofik hem de heterotrofik türlerin gelişmesine sebep olacak bir ortam oluşturmuştur. İP 3.2 süresince AeMBR farklı HRT koşullarında işletilerek HRT'nin sistem performansına etkisi incelenmiştir. SRT ise periyod başlangıcında 110 gün boyunca 47 gün olarak tutulmuş, kalan 130 gün süresince ise tekrar 60 güne çıkarılmıştır.

Çalışma süresince AeMBR'de oksijen konsantrasyonun minimum 2 mg/L'de ortalama 3 mg/L'de kalacak şekilde reaktöre hava verilmiş olup, SADm (gaz sıyırma hızı) değerleri ise 4,2-12,5 m³/m²-membran/saat aralığında tutulmuştur.

İP-3.1'e benzer şekilde İP-3.2'de de yüksek metal giderim verimleri (arsenik ve mangan hariç) elde edilmiş olup, bu iş paketine ait AeMBR giriş metal konsantrasyonları Tablo 11'da sunulmuştur.

Tablo 11. İP-3.2 süresince AeMBR giriş metal ortalama konsantrasyonları (AnMBR çıkış)

İşletim Koşulları (AnMBR Giriş değerleri)	Fe (mg/L)	Cu (mg/L)	Zn (mg/L)	Co (mg/L)	Mn (mg/L)	Ni (mg/L)	As (mg/L)
1/2 Fe, 1/2 diğer metaller, 1500 mg/L KOİ	0,06	0,11	0,10	0,00	0,87	0,01	1,03
1/1 Fe, 1/2 diğer metaller, 1500 mg/L KOİ	0,05	0,01	0,00	0,00	1,40	0,00	1,33
1/1 Fe, 1/2 diğer metaller, 1250 mg/L KOİ	0	0	0	0,01	1,27	0	1,05

1/1 Fe, 1/2 diğer metaller, 1000 mg/L KOİ	0,02	0,01	0	0	3,49	0,01	0,75
1/1 Fe, 1/2 diğer metaller, 750 mg/L KOİ	0,06	0,02	0	0	2,19	0	0,23
1/1 Fe, 1/2 diğer metaller, 500 mg/L KOİ	0	0,01	0	0	0,45	0	0,02

3.3.4 Asidik pH'da metallerin seyreltilmeden sistemin beslenmesi (İP-3.3)

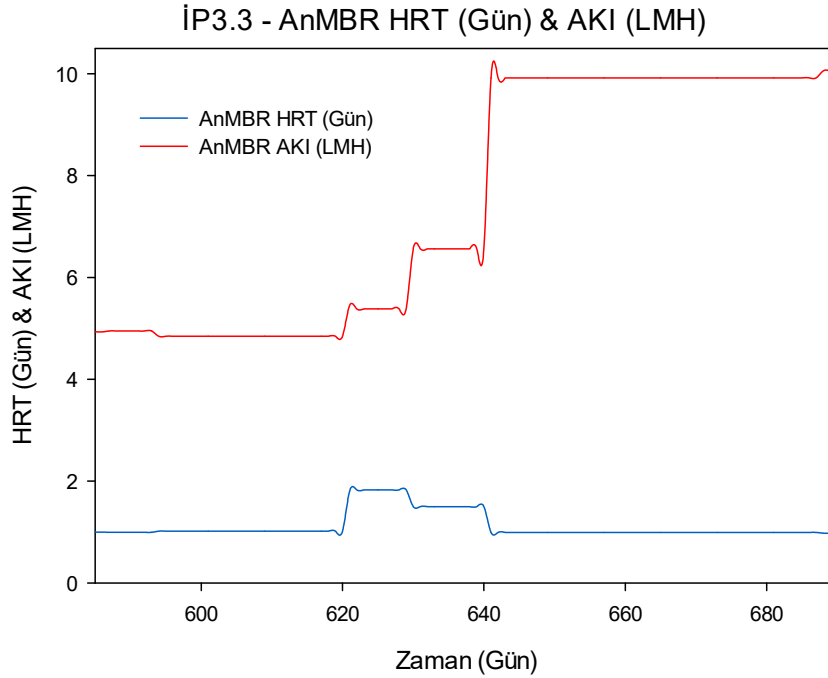
Çalışmanın bu iş paketinde (İP-3.3) AMS'yi temsil eden ve Tablo 2'de içeriği verilen sentetik atıksu biyoeaktörlere seyreltilmeden beslenmiştir. İşletim süresince AnMBR'de HRT, akı ve SRT değişimleri aşağıdaki Tablo 12'de verilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi AnMBR İP-3.3 kapsamında 585. ile 690. günler arasında seyreltilmemiş AMS ile farklı HRT, akı ve gaz sıyırma hızlarında işletilmiştir. Girişte KOİ konsantrasyonu 609. güne kadar 600 mg/L seviyesinde sabit tutulmuş, daha sonra ise periyod (İP 3.3) sonuna kadar 1500 mg/L olarak uygulanmıştır. As ise reaktör girişinde 585-640. günler arasında 5 mg/L iken, kademeli olarak önce 10 daha sonra da 20 mg/L seviyelerine çıkarılmıştır. Metaller ise 670. güne kadar Tablo 2'deki konsantrasyonlarda verilmiş, son 20 gün ise tüm metallerin konsantrasyonu Tablo 2'de verilen değerlerin 2 katına çıkarılmıştır. Tablo 12'de görüldüğü gibi atıksu pH değeri 2,5-3,5 arasında tutularak AnMBR'de üretilen alkalinite ile sistem pH ve alkalinite değerlerinin dışarıdan alkalinite ilave etmeden istenen değerlere ulaşp ulaşmayacağı da test edilmiştir. AnMBR'de periyod süresince HRT ve akı değişimleri Şekil 8'de verilmektedir.

Tablo 12. İP-3.3 kapsamında AMS ile beslenen AnMBR'ye ait işletim koşulları

Gün	585 - 609	609-620	621-629	630-640	641-654	655-669	670-690
KOİ (mg/L)	600	1500	1500	1500	1500	1500	1500
HRT	1	1	1,86	1,5	1	1	1
Sülfat (mg/L)	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000
As (mg/L)	5	5	5	5	10	20	20
metal	100%	100%	100%	100%	100%	100%	200%
SRT	60	60	60	60	60	60	60
AKI (LMH)	5	5	5,56	6,6	10	10	10
SADm (m ³ /m ² .saat)	4,2	4,2	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4
pH	3,5	3,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5

Yukarıdaki açıklamalarda da verildiği gibi proje önerisinde Tablo 2'deki atıksuyun seyreltimeden verileceği belirtilmiş olup, bu atıksuda As konsantrasyonu 5 mg/L'dir. Yaptığımız çalışmalarda ise MBR sisteminde oldukça yüksek verim elde edildiği gözlenmiş olup, As konsantrasyonu kademeli olarak 20 mg/L seviyesine kadar yükseltilmiş son periyotta ise tüm metal konsantrasyonları proje önerisinde verilen değerlerin 2 katına (As 4 katına) kadar yükseltilmiştir. Dolayısıyla, proje çalışmalarımızda önerimizde verilen taahhütlerin oldukça üzerinde kirliliğe sahip atıksu da reaktörlere beslenerek yüksek performanslar elde edilmiştir.

Yukarıda Tablo 12'de görüldüğü gibi AnMBR İP-3.3 kapsamında 585 ile 690. günler arasında farklı HRT, Akı ve gaz sıyırma hızlarında işletilmiştir.



Şekil 8. AnMBR'de HRT ve AKI değişimi

AnMBR çıkış suları ise önceki aşamalarda olduğu gibi AeMBR'ye beslenmiş olup, İP-3.3 süresince AeMBR'de reaktör işletim koşulları Tablo 13'de sunulmuştur. AeMBR de AnMBR'ye bağlı olarak İP-3.3 süresince işletilmiştir. AeMBR; AnMBR'ın çıkış suyuyla beslenmekte olduğu için nispeten düşük giriş KOİ konsantrasyonlarıyla beslenmiş olup, tabloda da görüldüğü gibi AeMBR'ye beslenen suda KOİ konsantrasyonu 10-200 mg/L arasında değişmektedir. Bununla birlikte KOİ'nin düşük olduğu ilk dönem haricince 150-400 mg/L arasında değişen sülfür konsantrasyonu ile AeMBR beslenmiştir. Dolayısıyla, AeMBR'nin sülfür ve organik madde ile birlikte beslenmesi; hem ototrofik hem de heterotrofik türlerin gelişmesine sebep olacak bir ortam oluşturmuştur.

Tablo 13. İP-3.3 kapsamında AeMBR işletim koşulları.

Aerobik Reaktör/ Membran	Gün	585 - 609	609- 620	621- 629	630- 640	640- 654	655- 669	670- 690
	AKI	10	10	5	6,6	10	10	10
	HRT(saat)	18	18	32	26	17,5	17,5	17,5
	SADm	3	11	10	10	10	12,5	12,5
	SRT	60	60	60	60	60	60	60
Aerobik Reaktör Girişi	Gün	585 - 609	609- 620	621- 629	630- 640	640- 654	655- 669	670- 690
	KOI (mg/L)	12	116	31	15	154	77	193
	Sülfat (mg/L)	1128	155	289	391	65	147	550
	pH	7,4	7,51	7,2	7,2	7,01	7,08	6,66
	Sülfür (mg/L)	34	382	327	220	171	266	166
	Alkalinite (mg/L)	616	1709	1347	1097	905	913	450
	Fe (mg/L)	0	0	0	0	0	0,0123	0,101
	Cu (mg/L)	0,0082	0	0,07	0,02	0	0,18	0,031
	Zn (mg/L)	0	0,08	0,03	0,04	0	0,007	0,023
	Co (mg/L)	0	0	0,01	0	0	0,009	0,021
	Mn (mg/L)	2,6022	0,95	1,33	4,42	1,01	3,931	7,37
	Ni (mg/L)	0	0	0	0	0	0,0877	0,015
	As (mg/L)	0,003	0,04	0,46	0,44	0,3	0,0023	0,068

3.4 Membranların Tıkanması ve Temizliği

Membranların işletiminde, süzöntü hattına vakum uygulanarak sabit akı çekilmesi ve buna bağlı olarak da basınç değişiminin izlenmesi prensibi kullanılmıştır. Bu bağlamda vakum sırasında basınç değişimi otomatik olarak bilgisayar aracılığıyla izlenmiş olup, anlık olarak kayıt altına alınmıştır.

Her iki reaktörde de membranlar 10-350 mbar arasında işletilmiş olup, kullanılan membranların tıkanması durumunda ise fiziksel ve/veya kimyasal temizleme uygulanmıştır.

Kimyasal temizlemede, membranlar öncelikle çeşme suyu altında fiziksel olarak şekilde temizlenmiştir. Daha sonra membran, sırasıyla bazik ve asidik çözeltilerde birer saat bekletilmiştir. Bazik çözelti olarak 1000 mg/L'lik NaOCl, asidik çözelti olarak sülfürik asitle pH'sı 2'ye düşürülmüş saf su kullanılmıştır. Çözeltilerde bekletilen membranlar çeşme suyu altında durulandıktan sonra sisteme monte edilmiştir.

Tıkanma sonrası temizleme haricinde, tıkanmayı kontrol etmek için AnMBR'de reaktör içerisindeki atmosfer, AeMBR'de ise reaktöre verilen hava ile membran yüzeyindeki kek tabakası oluşumu yukarıda detaylı açıklandığı şekilde azaltılmaya çalışılmıştır.

3.5 Membran Filtrasyon Performansının Belirlenmesi

MBR'lerin işletimi boyunca TMP değeri online olarak ölçülmüş olup, elde edilen veriler kullanılarak membran tıkanması karakterize edilmiştir. Aşağıdaki formül kullanılarak filtrasyon direnci hesap edilmiştir (Wang vd., 2006; Wu vd., 2007).

$$R = \frac{TMP}{\mu J} \quad (1)$$

burada J $m^3/(m^2.s)$ cinsinden akı değerini, TMP Pa olarak membran basıncını, μ ise Pa.s olarak viskoziteyi ve R ise $1/m$ cinsinden direnci göstermektedir.

MBR'ler kararlı şartlar altında işletilirken yaklaşık 1,5-2 saatlik TMP verileri kullanılarak reversible tıkanma hızı ($r_f=d(TMP)/dt$) 1,5- 2 saat süresince takip edilmiştir. Bu süre zarfında her bir döngü için (1,5-2 saatlik zamanda 16-24 döngü incelenmiştir) reversible tıkanma hızı belirlenmiş ve ortalamaları alınarak rapor edilmiştir. Genellikle MBR işletimi sırasında reversible tıkanma hızı bir kaç döngüden sonra sabit bir değere ulaşmaktadır (Villarroel vd., 2013). Şekil 9'da reversible tıkanma hızının belirlendiği bir döngü örnek olarak sunulmuştur. Sabit ve kritik akının altındaki bir akı değerinde işletilen MBR'de, filtrasyon döngüsü sırasında belirlenen tıkanma hızı reversible tıkanma hızına eşit kabul dileyebilir (Villarroel vd., 2013). Çünkü reversible tıkanma; geri yıkama, yüksek hızda gaz ile sıyırma ve dinlenme (relaxation) ile giderilebilen tıkanma olarak tanımlanmaktadır. Projemizde işletilen reaktörler kritik akı altında çalışmakta olup, her 5 dakikalık filtrasyon işlemi sonrasında membranlarda filtrasyon durdurulmakta (relaxation) fakat gaz ile sıyırma devam etmektedir. Dolayısıyla, dinlenme sırasında reversible tıkanmanın giderildiği kabul edilmiştir. Bu durum ayrıca Şekil 10'de de gösterilmiştir (Wang vd., 2014). Şekil 9'da örnek bir TMP-zaman grafiğine ilave olarak bu TMP-zaman grafiğindeki her bir döngü için reversible tıkanma hızı da ayrıca sunulmuştur. Görüldüğü gibi her bir döngüde belirlenen reversible tıkanma hızları birbirine oldukça yakın olup, elde edilen verilerin ortalaması alınarak bu işletme periyodu için ortalama reversible tıkanma hızı belirlenmiştir. Şekil 11'de ise reversible tıkanma hızının nasıl hesaplandığına dair daha detaylı bir gösterim yer almaktadır.

Hesaplanan tıkanma hızları ayrıca aşağıdaki formül kullanılarak direnç cinsinden de hesaplanarak kıyaslanmıştır (Wang vd., 2006; Wu vd., 2007), böylece tıkanma hızları akı cinsinden normalize edilmiştir.

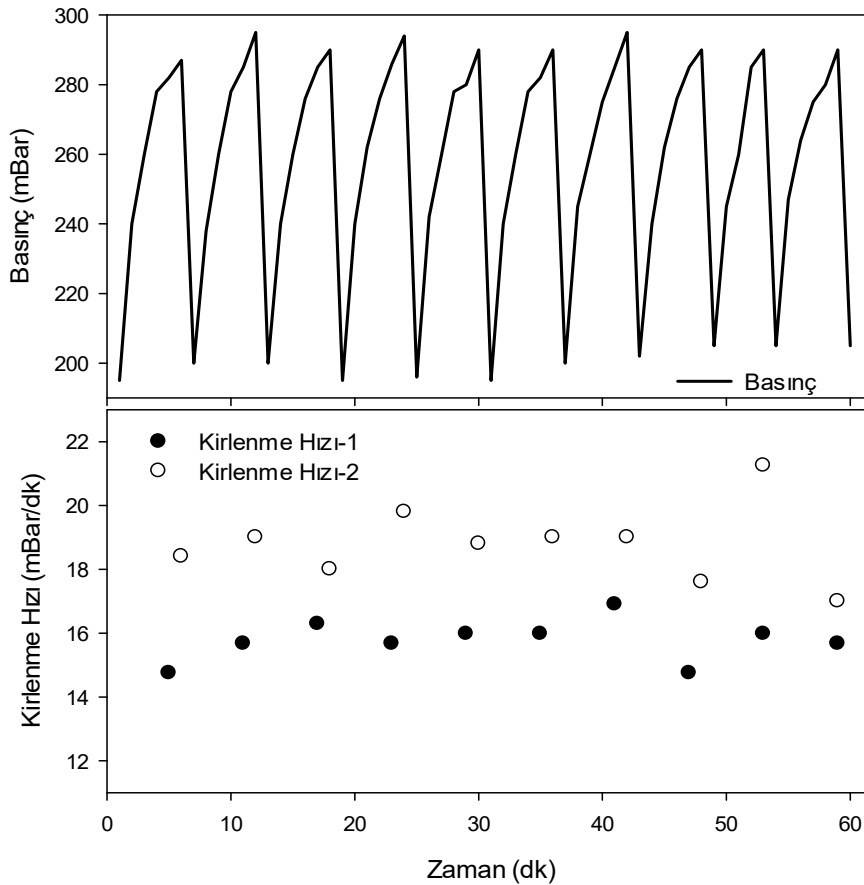
$$\Delta R = \frac{r_f}{\mu J} \quad (2)$$

Burada ΔR direnç cinsinden tıkanma hızı ve r_f TMP cinsinden tıkanma hızı (Pa/h).

Ayrıca, tıkanmaya sebep olan her bir faktörün belirlenmesi amacıyla, seri direnç modeli yaklaşımı kullanılmıştır. Seri-direnç (resistance-in-series) modeli dikkate alındığında toplam hidrolik direnç aşağıdaki formül ile verilebilir (Wu ve He, 2012):

$$R_t = R_m + R_r + R_f \quad (3)$$

Burada R_t toplam membran filtrasyon direnci, R_m membran direnci, R_r döngü sonunda dinlenme ile giderilebilen reversible tıkanma hızı ve R_f ise adsorpsiyon veya por tıkanması nedeniyle oluşan tıkanmadır.



Şekil 9. Reversible tıkanma hızının belirlenmesinde kullanılan tipik bir online TMP verisi ve farklı zamanlar için hesaplanan kirlenme hızları

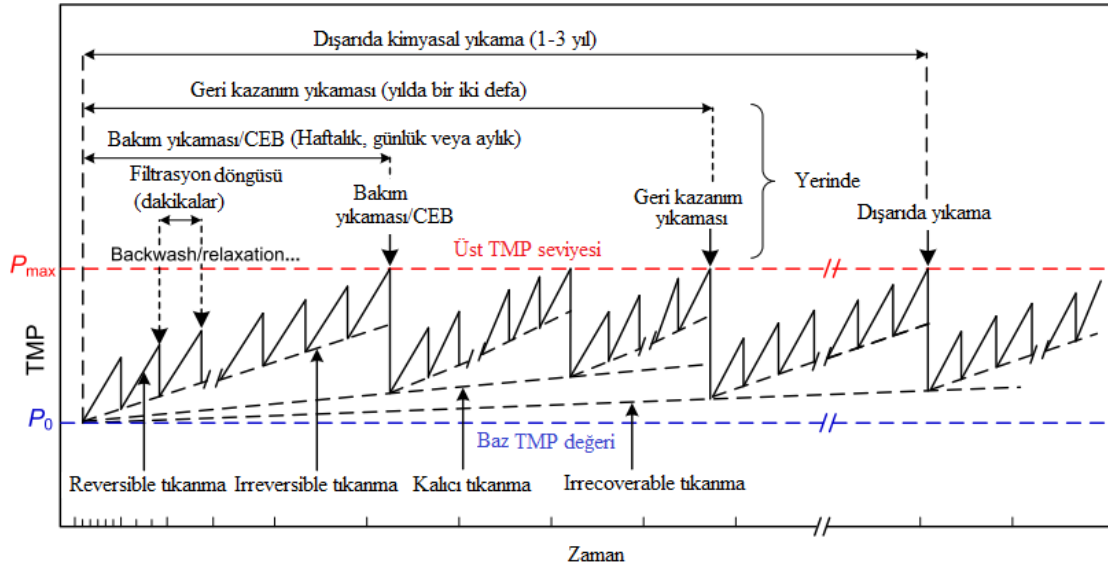
Benzer olarak Wang vd. (2008) askıdaki floklar nedeniyle oluşan kek tıkanmasının MBR'nin kritik akının altında çalıştırılmasıyla elimine edilebileceğini rapor etmiştir. Yapılan bu

çalışmada; daha sonra da açıklanacağı gibi her iki MBR kritik akının altındaki değerlerde işletilmiştir. Böylece, geçici (reversible) tıkanmaya sebep olan tüm kek tabakasının dinlenmeden sonra tamamen giderildiği ve dinlenmeden hemen sonra erişilen TMP değerinin (TMP_0) membran direncinin (R_m) ve irreversible tıkanmanın (R_f) toplamına eşit olduğu kabul edilmiştir (Vera vd., 2014; Villarroel vd., 2013). Dolayısıyla;

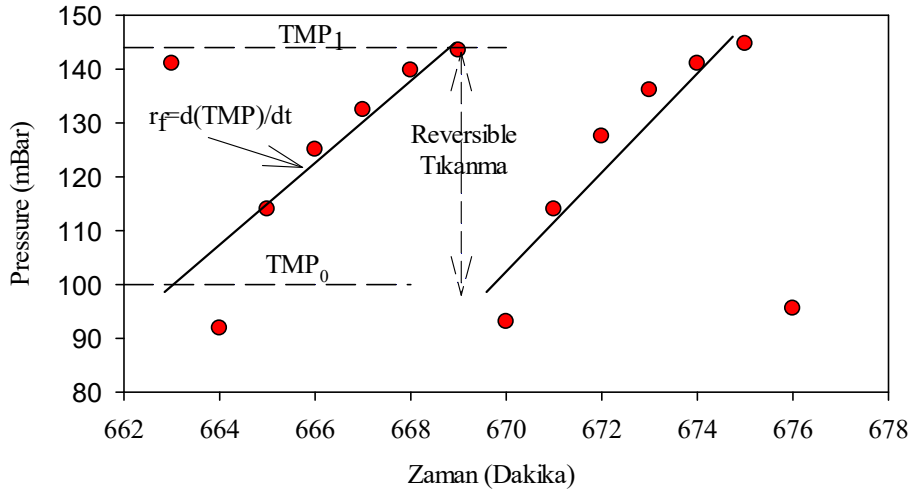
$$R_m + R_f = \frac{TMP_0}{\mu J} \quad (4)$$

$$R_r = \frac{(TMP_1 - TMP_0)}{\mu J} \quad (5)$$

Burada TMP_0 ve TMP_1 sırasıyla her bir filtrasyon döngüsünün başlangıcındaki ve sonundaki TMP değerlerini göstermektedir (Şekil 11). R_m denklem 1'e göre hesaplanmış olup membrandan saf suyun filtre edilmesiyle elde edilen veriler kullanılmıştır. R_f değeri ise denklem 4 kullanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 10. MBR işletimi sırasında gözlenen tıkanma çeşitleri ve yıkama prosedürlerinin gösterimi (Wang vd., 2014)



Şekil 11. Online TMP-zaman verileri ile tıkanma hızı ve dirençlerin hesaplanması

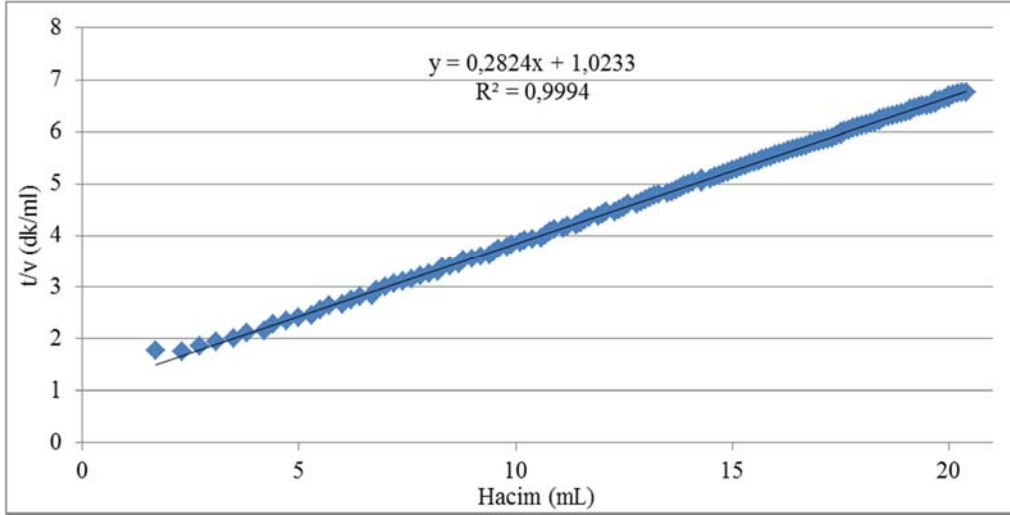
R_f ayrıca irreversible (R_{irv}) ve irrecoverable (R_{irc}) tıkanma olarak iki şekilde incelenebilir. Fiziksel yıkama ile membrana gevşek olarak bağlanan yumaklar giderilebilirken, daha sıkı olarak bağlanan materyallerin giderilmesi için kimyasal yıkama gerekli olup, bu tip tıkanmaya irreversible tıkanma (R_{irv}) denmektedir. Uzun süreli işletimden sonra, fiziksel ve kimyasal olarak giderilemeyen tıkanma membran üzerinde gelişecek olup, bu tür tıkanmaya da irrecoverable tıkanma (R_{irc}) denmektedir (Wang vd., 2014). Çalışmamızda; irreversible ve irrecoverable tıkanma değerleri kimyasal yıkamadan önce ve sonra membran direncinin ölçülmesiyle ve aşağıdaki formülün kullanılmasıyla belirlenmiştir:

$$R_f = R_{irv} + R_{irc} \quad (6)$$

Burada R_{irv} ve R_{irc} sırasıyla irreversible ve irrecoverable tıkanma dirençlerini göstermektedir. Membranlar kimyasal olarak yıkandıktan sonra, temiz su filtre edilerek direnç değerleri hesaplanmıştır. Kimyasal olarak temizlenmiş ve yeni membranın temiz su filtrasyon dirençleri arasındaki fark R_{irc} değerini verecektir. Toplam R_f değerinden R_{irc} değerinin çıkarılmasıyla da R_{irv} değeri elde edilecektir. Bir başka yaklaşım ise; membranlar kimyasal olarak temizlendikten sonra saf su süzülerek belirlenen direnç ile kimyasal yıkamadan önceki saf su direnci farkları alınarak R_{irv} , yani kimyasal olarak giderilebilen direncin hesaplanmasıdır. R_f ve R_{irv} hesaplandıktan sonra da 6 nolu denklem ile R_{irc} hesaplanabilir.

Çamur filtrasyon özelliklerinin belirlenmesi için ayrıca Dereli vd. (2014) tarafından verilen prosedür kullanılarak spesifik filtrasyon direnci (Specific Resistance to Filtration) değerleri de hesaplanmıştır. Bu amaçla; laboratuvarımızda bulunan ve aşağıda fotoğrafı verilen dead-end filtrasyon düzeneği kullanılmış olup (Fotoğraf 2), yaklaşık 0,5 bar altında ve 0,45 μ gözenek

çaplı PES membran kullanılarak reaktör karışık sıvısı 30 dakika süresince filtrelenmiş ve zaman/filtrat hacmi (t/V) ile filtrat hacmi grafiğe geçirilerek aşağıdaki formüle göre SRF değeri hesaplanmıştır (Denklem 7). SRF hesaplamasında kullanılan örnek bir grafik Şekil 12’te sunulmuştur.

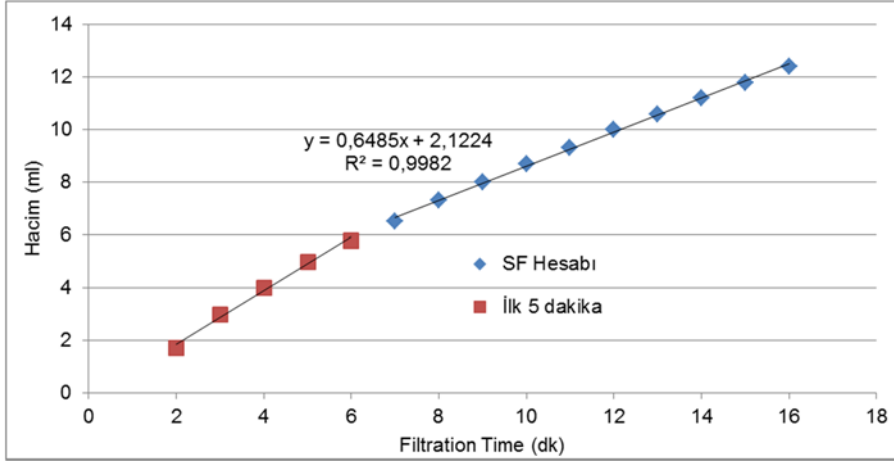


Şekil 12. AnMBR’den spesifik filtrasyon direnci testi için örnek bir t/V ve V grafiği

$$SRF = \frac{2 \cdot \Delta P \cdot A^2 \cdot b}{\mu \cdot C} \quad (7)$$

Burada, ΔP : basınç (Pa), A: etkili filtrasyon alanı (m^2), b: eğim (s/L^2), μ : viskozite (Pa.s), c: AKM konsantrasyonu, kg/m^3 ifade etmektedir.

Bunun yanı sıra çalışmada süpernatant filtre edilebilirlik (SF) testi de yapılmış olup örnek bir grafik Şekil 13’da verilmiştir. Bu analizin yapılmasında ise yine Dereli vd. (2014) tarafından verilen yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemde reaktör içerisinden alınan çamur numunesi 4000 rpm’de 10 dakika süreyle santrifüjlendikten sonra, bu numunenin süpernatantı dead-end filtrasyon düzeneğinde 0,5 bar altında ve 0,22 μ gözenek çaplı PES membran kullanılarak 15 dakika süresince karıştırılarak filtrelenmiştir. Elde edilen süzüntü zamana bağlı olarak grafiğe dökülmüştür. Grafik çiziminde ilk 5 dakikalık filtrasyon işlemi yok sayılarak sonraki 10 dakikalık filtrasyon hacmi kullanılmıştır. Bu grafikte elde edilen eğim bize filtre edilebilirliği vermektedir.



Şekil 13. AnMBR'den süpernatant filtre edilebilirlik testi için örnek bir t ve V grafiği



Fotoğraf 2. SRF ve SF analizlerinde kullanılan dead-end filtrasyon sistemi

Çamurun filtrelenebilirliğinde kullanılan diğer bir ölçüm aracı ise kapiler emme zamanı (CST) ve MLSS konsantrasyonuna göre normalize edilmiş CST değerleri hesaplanmıştır. CST ölçümü aşağıda daha detaylı olarak anlatılmıştır. Böylece filtrelenebilirlik takibi; SRT, SF ve CST değerleri kullanılarak belirlenmiş olup, birbiriyle kıyaslanabilir veriler elde edilmiştir.

Çamurun filtrelenebilirliğinde bir diğer ölçüt de viskozite olup, çamurun viskozitesi de belirli aralıklarda ölçülerek reaktör tıkanıklığıyla viskozite değişimi birlikte değerlendirilmiştir. Viskozite analiziyle ilgili daha detaylı bilgi aşağıda verilmiştir.

Reaktörün farklı koşullarda işletilmeleri nedeniyle çamurda ve haliyle filtrelenebilirlikte de bir takım değişiklikler olmaktadır. Yukarıda bahsedilen filtrelenebilirlik ölçümlerine ilave olarak kritik akı analizleri de yapılarak farklı işletme koşullarında kritik akı değişimleri izlenmiş ve kıyaslanmıştır. Kritik akı analiz yöntemi aşağıda detaylı olarak sunulmuştur.

3.6 Analizler

AnMBR ve AeMBR'nin reaktör giriş, reaktör içi ve çıkışından düzenli olarak numuneler alınarak proje önerisinde ve Tablo 14'de belirtilen parametreler, belirtilen sıklıkla analiz edilmiştir.

Tablo 14. Sistem performansının belirlenmesinde numune sıklığı ve yapılacak analizler

Numune alınacak nokta			Yapılacak analiz	Analiz sıklığı
Giriş	AnMBR	AeMBR		
	X	X	TMP	Sürekli
X	X	X	Sülfat	3 defa/hafta
X	X	X	KOİ	3 defa/hafta
X	X	X	Toplam Ağır metal (As, Fe, Cu, Zn, Ni, Mn, Co)	1 defa/hafta
X	X	X	pH	3 defa/hafta
X	X	X	Alkalinite	3 defa/hafta
	X	X	Sülfür	3 defa/hafta
	X	X	SMP _c (SMP nin karbonhidrat kısmı) ve SMP _p (SMP nin protein kısmı)	1 defa/hafta
	X	X	EPSc (EPS nin karbonhidrat kısmı) ve EPSp (EPS nin protein kısmı)	1 defa/hafta
	X	X	Reaktörde MLSS ve MLVSS	1 defa/hafta
X	X	X	MBR giriş, çıkış, supernatant ve kek tabakası için Jel Permeasyon kromatografi analizleri	Her işletme periyodu için en az iki defa
	X	X	Kek tabakası için FT-IR Analizleri	Her işletme periyodu için en az iki defa
	X	X	Optik Profilometre analizleri	Her membran değişiminde (membranlar kesildiği için)
	X		XRF (çamurda yapılacak olup, giderilen metal formları belirlenecektir)	Her bir işletme periyodunda bir defa
	X	X	SEM-EDS (çamurda ve kekte yapılacak olup, giderilen metal formları ve kek oluşumuna katkısı belirlenecektir)	Her membran değişiminde (membranlar kesildiği için)
	X	X	Kek tabakasından metal ekstraksiyonu ve metal ölçümleri	Her işletme periyodu için en az bir defa
	X	X	Filtrasyona karşı spesifik direnç (SRF) analizi	Her işletme periyodu için en az iki defa

			Viskozite ölçümleri	Her işletme periyodu için en az bir defa
	X	X	Kapiler emme zamanı	İki haftada bir defa
	X	X	Supernatant filtrelenebilirliği	Her işletme periyodu için en az iki defa

Her bir analiz için ölçüm yöntemi takip kolaylığı açısından ayrıca aşağıda Tablo 15'de sunulmuştur.

Tablo 15. Sistem performansının belirlenme amacıyla yapılan analizlerde kullanılan yöntemler

Yapılan Analizler	Analizin Yapılışı	Referans/Kaynak
Sülfat	Standart metotlarda geçen bulanıklık metodu kullanılmış olup, BaCl ₂ ile numune içerisindeki SO ₄ ²⁻ çöktürülerek oluşan bulanıklık spektrofotometrede ölçülmüştür.	APHA, 2005
KOI	Kapalı refluks metodu kullanılmış olup, asidik koşullarda numune içerisindeki organik madde Cr ⁺⁶ ile indirgenerek kalan Cr ⁺⁶ üzerinden hesaplama yapılmıştır.	
pH	pH metre probu kullanılarak ölçülmüştür.	
Alkalinite	Numunenin pH'ı 0,1 HCl kullanılarak 4,5'a düşürülmüş ve HCl sarfiyatı ile toplam alkalinite hesabı yapılmıştır.	
Sülfür	Kapalı koşullarda alınan numune içerisindeki sülfürün Cu ile CuS çökeltisi oluşturması sağlanmıştır. Oluşan kahverengi çökelek spektrofotometrede okunmuştur.	Cord-Ruwish, 1986
Toplam Ağır metal (As, Fe, Cu, Zn, Ni, Mn, Co)	Hizmet alımı yapılmıştır.	Hasan Kalyoncu Üniversitesi'nden hizmet alımı yapılmıştır.
SMP _c (SMP nin karbonhidrat kısmı) ve SMP _p (SMP nin protein kısmı)	Reaktör içerisinden alınan numune santrifüj edilerek süpernatantından analiz yapılmıştır. Protein tayini için Dye Reagent üzerine ilave edilen süpernatant 595 nm'de; Karbonhidrat tayini için, süpernatant üzerinde fenol ve H ₂ SO ₄ ilave edilerek 490 nm'de spektrofotometrede okunmuştur	Bradford (Protein Tayini) Dubois vd. (1956) (Karbonhidrat Tayini)
EPSc (EPS nin karbonhidrat kısmı) ve EPSp (EPS nin protein kısmı)	Reaktör içerisinden alınan çamur numunesi santrifüj edilerek pellet üzerine NaCl ilave edilerek ısıtma ile ekstraksiyon edildikten sonra mikro santrifüj yapılarak numune hazırlanmıştır. Protein tayini için Dye Reagent üzerine ilave edilen süpernatant 595 nm'de; Karbonhidrat tayini için, süpernatant üzerinde fenol ve H ₂ SO ₄ ilave edilerek 490 nm'de spektrofotometrede okunmuştur	Bradford (Protein Tayini) Dubois vd. (1956) (Karbonhidrat Tayini)

Reaktörde MLSS ve MLVSS	Tam karışımli reaktör içerisinde alınan çamur numunesi 4000 RPM 10 dk santrifüj edilmiştir. Porselen krozenin boş tartımı alınmıştır. Pellet porselen kroze de 105 °C'de etüvde 24 saat kurutulmuştur, porselen krozenin ikinci tartımı alınmıştır. Kül fırınında 550 °C'de 45 dk yakma işlemi gerçekleştirilmiştir. Porselen krozenin üçüncü tartımı alınmıştır. MLSS (mg/L)= (2. tartım-1.tartım)/ Numune hacmi MLVSS (mg/L) = (2.tartım-3. tartım)/Numune hacmi	APHA, 2005
MBR giriş, çıkış, supernatant ve kek tabakası için Jel Permayon kromatografi analizleri	Çözünmüş organik makromoleküllerin ortalama molekül ağırlıklarının incelenmesi için iki adet PL Aquagel-OH Mixed-H kolonu kullanılarak, Agilent 1260 Infinity GPC marka cihazla molekül ağırlık tespiti yapılmıştır. Yapılan ölçümlerde taşıyıcı faz olarak % 0,02 (w/v) NaN ₃ kullanılmış olup, ölçümler 30°C'de 1 mL/dak akış hızında yapılmıştır. Moleküler ağırlıklar polietilen glikol kullanılarak hazırlanan kalibrasyon eğrisine göre hesaplanmış olup, 106- 1.500.000 Da moleküler ağırlık aralığında ölçümler yapılmıştır.	
Kek tabakası için FT-IR Analizleri	sıvı numuneler ve gerekse membranlar FTIR analizlerinden önce 50°C 'de kurutulmuştur. Daha sonra elde edilen numuneler özel havanda dövülerek toz haline getirilmiştir. Elde edilen toz ve KBr ağırlıkça 2:100 oranında karıştırılmış ve basınç altında pelet haline getirilmiştir. Daha sonra FTIR cihazı kullanılarak önemli fonksiyonel grupların karakterizasyonu yapılmıştır.	Zhu vd. (2011)
Optik Profilometre analizleri	Hizmet alımı yapılmıştır.	MEMTEK ve YTÜ'den hizmet alımı yapılmıştır.
XRF (çamurda yapılacak olup, giderilen metal formları belirlenecektir)	Hizmet alımı yapılmıştır.	İTÜ'den hizmet alımı yapılmıştır.
SEM-EDS (çamurda ve kekte yapılacak olup, giderilen metal formları ve kek oluşumuna katkısı belirlenecektir)	Hizmet alımı yapılmıştır.	MEMTEK ve YTÜ'den hizmet alımı yapılmıştır.
Kek tabakasından metal ekstraksiyonu ve metal ölçümleri	Hizmet alımı yapılmıştır.	Hasan Kalyoncu Üniversitesi'nden hizmet alımı yapılmıştır.

Filtrasyona karşı spesifik direnç (SRF) analizi	Dead-End filtrasyon düzeneği kullanılarak yaklaşık 0,5 bar altında ve 0,45 µm gözenek çaplı PES membran kullanılarak reaktör karışık sıvısı 30 dakika süresince filtrelenmiş ve zaman/filtrat hacmi (t/V) ile filtrat hacmi grafiğe geçirilerek aşağıda verilen formüle göre SRF değeri hesaplanmıştır. $SRF = (2 \cdot \Delta P \cdot (A)^2 \cdot b) / (\mu \cdot C)$ Burada; ΔP : Basınç (Pa), A: etkili filtrasyon alanı (m ²), b: eğim (s/L ²), μ : Viskozite (Pa.s), c: AKM konsantrasyonu (kg/m ³).	Dereli vd. (2014)
Viskozite ölçümleri	Reaktör içerisinden alınan çamur numunesi shear rate ve shear stres arasındaki ilişki kullanılarak ölçümler gerçekleştirilmiştir.	Hasar vd. (2004)
Kapiler emme zamanı	Trion Capillary Suction Timer cihazı kullanılarak özel bir filtre kağıdında 1 cm yüzeydeki hareket süresi tespit edilir.	
Supernatant filtrelenebilirliği	Reaktör içerisinden alınan çamur numunesi 4000 rpm'de 10 dakika süreyle santrifüj edildikten sonra, bu numunenin süpernatantı dead-end filtrasyon düzeneğinde 0,5 bar altında ve 0,22 µm gözenek çaplı PES membran kullanılarak 15 dk süreyle karıştırılarak filtrelenmiştir	Dereli vd. (2014)

Analizlerde kullanılan yöntemler özetlenecek olursa; KOİ analizleri standart metotlarda belirtilen mikro sindirme ve titrasyon yöntemi ile yapılmıştır. Sülfat konsantrasyonu standart metotlarda verilen bulanıklık metoduyla ölçülmüştür (APHA, 2005). H₂S ve HS⁻ konsantrasyonları ise Cord-Ruwisch (1985) tarafından önerilen renklendirme yöntemi kullanılarak spektrofotometre ile ölçülmüştür. Alkalinite ölçümü için, Standart Metotlar'da verilen titrasyon ile toplam alkalinite belirleme yöntemi kullanılmıştır. Alkalinite yapımında ve pH ölçümlerinde Hach Lange HQ40d model pH metre kullanılmıştır.

Çözünmüş mikrobiyal ürünler (SMP), reaktör içinden alınan numunelerin 4000 rpm'de 10 dakika santrifüjlendikten sonra süpernatantın filtrelemesinden elde edilen reaktör içi numunesi ve süzüntünün filtrelenmesinden elde edilen süzüntü numunelerinde protein ve karbonhidrat bakılarak belirlenmiştir. Hücre dışı polimerik maddelerin (EPS) analizi için ise reaktörden alınan numuneler santrifüj edilerek, biyokütlerde bulunan EPS ekstrakte edilmiştir. EPS ekstraksiyon işlemi Judd (2006)'da belirtildiği gibi ısıtma ile yapılmıştır. Elde edilen ekstrakte de protein ve karbonhidrat ölçülerek EPS, protein ve karbonhidrat konsantrasyonu olarak ifade edilmiştir.

Protein ve karbonhidrat analizleri sırasıyla, Bradford (Bradford, 1976) ve Dubois (Dubois vd., 1956) metotları kullanılarak yapılmıştır.

Reaktör içi tam karışımından alınan numunelerden ise AKM ve UAKM yapılmıştır. Bu analizlerin gerçekleştirilmesinde Standart Metotlar'da verilen yöntemler kullanılmıştır.

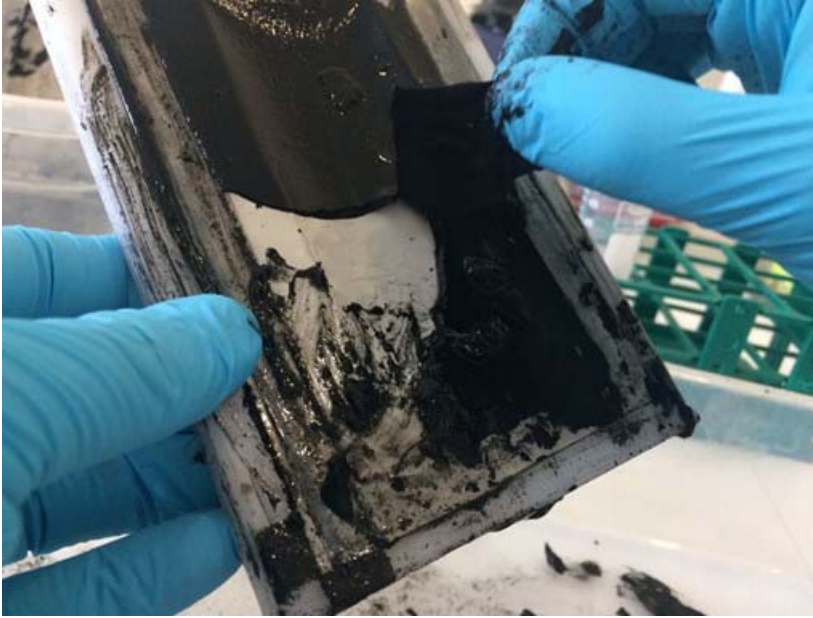
ICP kullanarak Metal Konsantrasyonlarının Ölçülmesi (İP-4): AnMBR ve AeMBR giriş, çıkış ve reaktör içinde alınan numuneler ile kek tabakasının ekstrakte edilmesiyle oluşan örneklerdeki tüm metal konsantrasyonları ICP cihazıyla belirlenmiştir. ICP'de As, Fe, Cu, Zn, Ni, Mn, Co ölçümleri yapılmıştır. Bu amaçla, Hasan Kalyoncu Üniversitesi Çevre Uygulama ve Araştırma Merkezi Laboratuvarı'ndan hizmet alımı yapılmıştır. Projemizde araştırmacı olarak görev yapan Dr. Öğr. Üyesi Adem YURTSEVER Hasan Kalyoncu Üniversitesi'nde görev yapmakta olup, analizlerin yapılması sırasında örneklerimizi takip edebilmiş ve her hangi bir aksamaya direk müdahale edebilmiştir.

Kek Tabakasında Ağır Metal Konsantrasyonun Ölçülmesi (İP-4): Membranlarda tıkanmanın temel nedeni genel olarak kek tabakası sorumlu olup, kek direnci olarak tabir edilen direnç genelde toplam direncin önemli bir kısmını teşkil eder. Bu nedenle kek tabakasının tam olarak anlaşılması ve karakterize edilmesi önemli bilgiler sunabilmektedir. Bir çok çalışma, ki buna daha önce bitirdiğimiz TÜBİTAK 1003 (113Y336)'de örnek verilebilir, kek tabakası oluşumunda inorganik metallerin de önemli rol oynadığını göstermektedir. İnorganik metaller organik maddelerin bir araya gelmesini kolaylaştırmakta ve bazen kek direncini arttırmakta, bazen de kekteki koloidal maddeleri bir araya getirerek kek porozitesini artırarak filtrasyonu hızlandırmaktadır. Bu kapsamda, belirli zaman aralıklarında her iki MBR'de oluşan kek sıyrılarak metaller ekstrakt edilmiş ve ICP'de metal analizi yapılarak kekteki metal konsantrasyonları mg/m^2 olarak hesaplanmıştır. Her ne kadar belirli aralıklarla SEM/EDS analizi yapılsa da bu analizlerin inorganik madde konsantrasyonlarını net olarak vermemesi (yani yarı kantitatif olması) ve kek altında kalan bazı metallerin de zaman zaman tespit edilememesi en önemli dezavantajlarıdır. Bu nedenle; kek sıyrılarak, inorganikler ekstrakt edilip ölçülerek sonuçlar SEM/EDS analiz sonuçlarıyla kıyaslanmıştır.

Bu amaçla; Dong vd. (2015) tarafından verilen yöntem modifiye edilerek kullanılmıştır. Membran üzerinde biriken kirleticiler plastik bir aparat ile sıyrılmış ve 2000 mg/L sitrik asit çözeltisi kullanılarak ultrasonik banyoda 1 saat boyunca ekstraksiyon işlemi uygulanmıştır. Elde edilen ekstraktta Fe, Cu, Co, Mn, Zn, Ni, As, Ca, Mg, P, Si analizleri ICP ile gerçekleştirilmiştir. Kek'in sıyrıldığı membran alanı belirlenerek ve ICP'de yapılan metal ölçümleriyle birlikte kek tabakasında bulunan inorganik madde konsantrasyonları mg/m^2 olarak ifade edilmiştir. Böylece farklı işletme periyotları (özellikle farklı metal konsantrasyonları) için kek tabakasında biriken inorganik madde miktarı ilişkilendirilmeye çalışılmıştır. Bu analiz

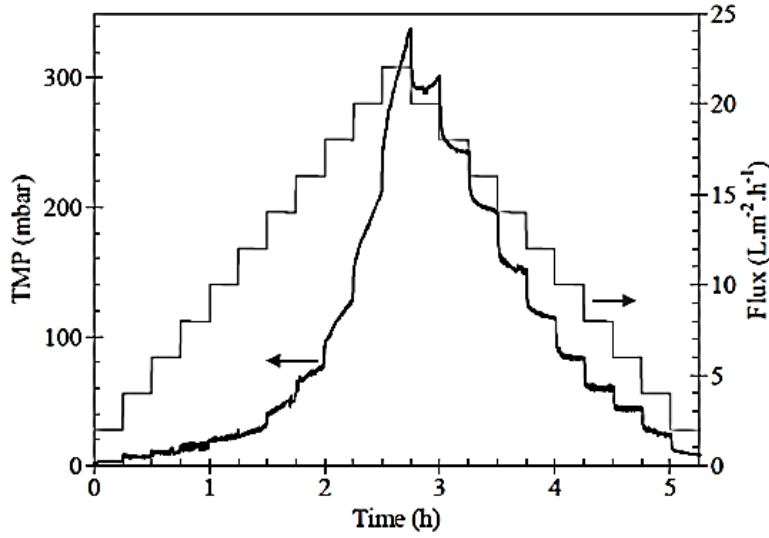
esnasında AnMBR'den alınan bir kek numunesi örnek olması bakımından Fotoğraf 3'te gösterilmiştir.

Kritik akı Analizleri: Kritik akının tanımını yapacak olursak, belirli bir akının altında zamanla akıda azalma olmaz iken, belirli bir akının üzerinde zamanla akıda önemli bir düşüş ve membranda tıkanma olacaktır. İşte bu akıya kritik akı denir (Le Clech vd., 2003; Pollice vd., 2005). Yapılan çalışmalarda MBR'lerin kritik akı değerinin altında işletilmeleri durumunda tıkanma probleminin önemli ölçüde azalacağı belirtilmiştir. Kritik akı belirlenmesinde en çok kullanılan metot kademeli akı artımı modeli olup, bu yöntemde belli zaman aralıklarında (10-20 dakika) akı arttırılır ve TMP'de meydana gelen artış dikkate alınarak kritik akı belirlenir. Bu metoda göre literatürde yapılan bir çalışma aşağıda Şekil 14'de örnek olarak sunulmuştur.



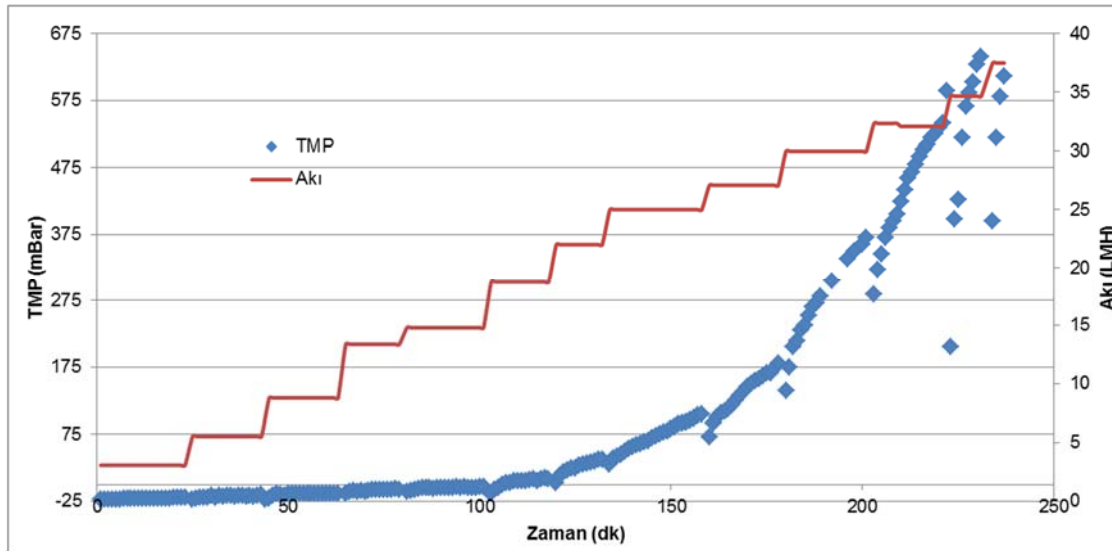
Fotoğraf 3. AnMBR'de kek sıyırması sırasında çekilen bir fotoğraf

Şekil 14'den de görüldüğü gibi, akı değerinin yaklaşık 10 L/(m².saat) değerini geçmesiyle birlikte TMP'deki artış çok hızlı bir şekilde olmaktadır. Dolayısıyla, Şekil 14'de verilen koşullar için kritik akı yaklaşık 10 L/(m².saat) olarak alınabilir. Kritik akının hesaplanmasına yönelik alternatif yöntemler Le Clech vd. (2003) tarafından sunulmuştur.



Şekil 14. Kritik akı belirlenmesinde kademeli akı artışı metodu (Le Clech vd., 2003)

Her bir MBR için kritik akı kademeli akı artışı metodu (Le Clech vd., 2003) kullanılarak belirlenmiştir. Kritik akı belirlenmesi için akı 5 LMH değerinden kademeli olarak AnMBR'de 30-40 LMH değerine, AeMBR'de ise yaklaşık 70-80 LMH değerine yükseltilmiştir. Kritik akı belirlenmesinde akı artırılması sırasında geçirgenliğin ani olarak düştüğü veya TMP'nin ani olarak arttığı akı değeri dikkate alınmıştır. Aşağıda örnek bir kritik akı çalışması verilmiştir (Şekil 15).



Şekil 15. Çalışmada AnMBR'de yapılmış olan örnek bir kritik akı çalışması

Yukarıdaki grafiğe bağlı olarak, çalışmada yürütülen AnMBR için kritik akı belirlenebilir. Bu kritik akı grafiği AnMBR'nin 4 kat seyreltilmiş metalle beslendiği aşamada elde edilmiş olup, akı 12 LMH iken basınç artışı düşük seviyelerde iken akının 15 LMH'a çıkarılması ile basınç

hızlı bir şekilde artmaktadır. Buna bağlı olarak kritik akının bu aşamada AnMBR için 15 LMH olduğu söylenebilir.

Jel Permeasyon Kromatografisi (GPC) Analizleri (İP-4): Çözünmüş organik makromoleküllerin ortalama molekül ağırlıklarının incelenmesi için iki adet PL Aquagel-OH Mixed-H kolonu kullanılarak, Agilent 1260 Infinity GPC marka cihazla molekül ağırlığı tespiti yapılmıştır. Yapılan ölçümlerde taşıyıcı faz olarak % 0,02 (w/v) NaN_3 kullanılmış olup, ölçümler 30 °C'de 1 mL/dak akış hızında yapılmıştır. Moleküler ağırlıklar polietilen glikol kullanılarak hazırlanan kalibrasyon eğrisine göre hesaplanmış olup, 106-1.500.000 Da moleküler ağırlık aralığında ölçümler yapılmıştır. Çalışmada kullanılan GPC sistemi İstanbul Medeniyet Üniversitesi, Merkezi Laboratuvar'ında bulunmakta olup, ölçümlerin yapılabilmesi amacıyla bir önceki tamamlanan projemizden (113Y336) gerekli kolonların alımı yapılmıştır. Çalışmada kullanılan GPC sistemine ait görseller Fotoğraf 4 ve Fotoğraf 5'de verilmiştir.

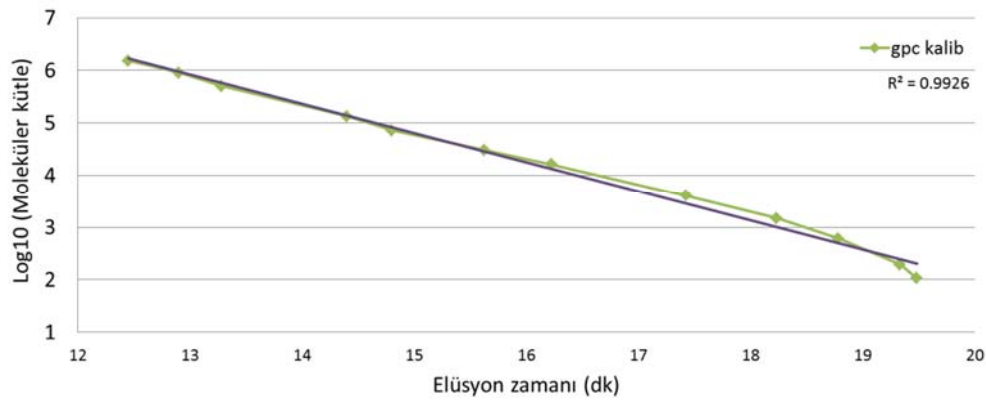
GPC'nin ayırma yöntemi; büyük molekül ağırlıklı organik maddelerin jel gözeneklerinden girememesi ve düşük molekül ağırlıklı olanlara göre jel kolonundan daha önce ayrılması esasına dayanmaktadır (Wang ve Wu, 2009). Dolayısıyla bir organik maddenin moleküler boyutu ve kolondan çıkış süresi arasındaki ilişki ile organik maddenin moleküler boyutu hesaplanmaktadır. Cihazımıza ait yaptığımız kalibrasyon eğrisi çalışması Şekil 16'de sunulmuştur.



Fotoğraf 4. Çalışmada kullanılan jel permasyon kromatografsinin genel görünümü



Fotoğraf 5. Jel permasyon kromatografisinin kontrol modüllerinin genel görünümü



Şekil 16. GPC kalibrasyon eğrisi

Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrofotometre-Zayıflatılmış Toplam Yansıma (FTIR-ATR) Analizleri (İP-4): Membran kirlenmesine neden olan kirleticilerin belirlenmesi için kirlenmiş ve temiz membranların ATR-FTIR (attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectra) analizleri de yapılmıştır. Bu amaçla merkezi laboratuvarımızda bulunan Perkin Elmer Spectrum Two FTIR cihazı kullanılmıştır. Bu amaçla kullanılan FTIR cihazına ait

görseller Fotoğraf 6 ve Fotoğraf 7'de sunulmuştur. Analizler Zhu vd. (2011) tarafından verilen prosedüre göre yapılmıştır. Gerek sıvı numuneler ve gerekse membranlar FTIR analizlerinden önce 50°C'de kurutulmuştur. Daha sonra elde edilen numuneler özel havanda dövülerek toz haline getirilmiştir. Elde edilen toz ve KBr ağırlıkça 2:100 oranında karıştırılmış ve basınç altında pelet haline getirilmiştir. Daha sonra FTIR cihazı kullanılarak önemli fonksiyonel grupların karakterizasyonu yapılmıştır.



Fotoğraf 6. Çalışmada kullanılan FTIR cihazının genel görünümü



Fotoğraf 7. Çalışmada kullanılan FTIR cihazının yakından görünümü

Viskozite Ölçümleri: Çamur viskozitesi membran performansını iki nedenle etkilemektedir. Birincisi membrandan suyun çekimi sırasında meydana gelecek enerji kaybı nedeniyle ikincisi

ise membran tankındaki karışık sıvının özelliklerinin etkilenmesi nedeniyledir. Viskozite; membran filtrasyon performansını etkilediği kadar MBR işletiminde enerjiyi de önemli şekilde etkilemektedir (Hasar vd., 2004; Wu vd., 2007). Viskozitenin en önemli etkileri ise; oksijen kütle transferi, borularda enerji kaybı, membran yüzeyinde madde transferi ve çamur susuzlaştırma üzerinedir (Hasar vd., 2004).

Yaptığımız çalışmada viskozitenin özel bir önemi vardır. Nedeni ise; AnMBR'de sülfat indirgeyen koşullarda sülfür üretilmekte olup, oluşan sülfür ile metaller çöktürülmektedir. Böylece reaktöre çöken ağır metaller çamurun karakteristiğini önemli derecede etkileyecek olup, viskozitenin artmasına neden olacaktır. Yine AeMBR'de farklı oksijen seviyelerinde reaktörde elementel kükürt oluşumu ve oluşumu gözlenecek olup, bu durumda reaktör içerisinde viskoziteinin artmasına neden olabilmektedir. Viskozite ölçümlerinden önce kısaca viskozite ve çamur rheolojisi hakkında bilgi verilmesi istenmiştir. Bilindiği gibi Newtonian akışkanlar için kesme kuvveti (shear stress) ve hız diyagramı ilişkisi aşağıdaki gibi verilebilir (Hasar vd., 2004);

$$\tau = \mu \frac{dv}{dx} \quad (8)$$

Burada τ , kesme kuvveti, dv/dx hız gradyanı veya kesme hızı, μ ise kesin viskozitedir.

Suyun içerisinde yumakların olması durumunda, kesme hızı arttıkça yumaklar parçalanacak ve giderek daha küçük partiküller oluşacaktır. Dolayısıyla artık kesme hızı ile kesme kuvveti arasındaki ilişki doğrusal olmayacaktır. Bu durum aşağıdaki Ostwald de Vaele modeli veya pseudo plastik model ile açıklanır ve aşağıdaki denklem kullanılır. Burada $n < 1$ dir.

$$\tau = m \left(\frac{dv}{dx} \right)^n \quad (9)$$

Bu denklemde m akışkanlık katsayısı, n ise sıvı davranış endeksi olarak bilinir.

Eğer aktif çamurun katı madde içeriği hacimsel olarak oldukça yüksek ise, düşük kesme kuvvetleri altında çamurda her hangi bir deformasyon veya hareket gözlenemez ve yukarıda verilen denklemler kullanılamaz hale gelir. Dolayısıyla, akışın başlaması için uygulanan kesme kuvveti τ_0 değerini aşması gerekir. Bu durumda aşağıda verilen model kullanılır.

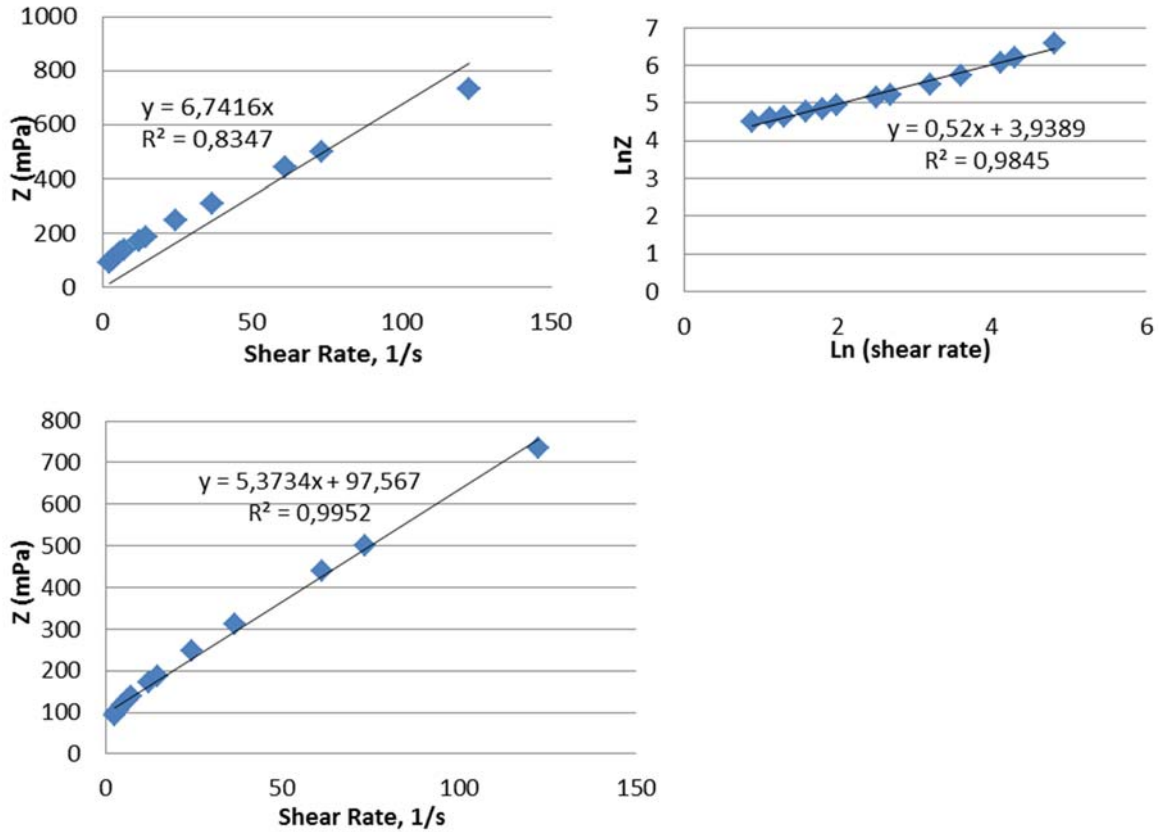
$$\tau = \tau_0 + m \left(\frac{dv}{dx} \right)^n \quad (10)$$

Bu denklemde $n=1$ olması durumunda denklem aşağıdaki gibi yazılabilir ve denklem de Bingham plastic model olarak bilinir;

$$\tau = \tau_0 + \eta \frac{dv}{dx} \quad (11)$$

Burada η plastik viskozitedir (Hasar vd., 2004).

Çalışmamızda, aşağıdaki fotoğrafta verilen Brookfield, LVDV-E viskozitemetre ile ölçüm yapılmıştır (Fotoğraf 8). Viskozite değerlerinin belirlenmesi için, her iki reaktörden belirli zaman aralıklarında alınan numune ile çalışmalar yapılmıştır. Cihaz farklı rpm lere işletilerek kesme kuvvetleri hesaplanmış ve sonra da her üç model için denemeler yapılmıştır. Zaman zaman değişiklik olsa da Bingham plastic Model'in genellikle daha iyi sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Örnek olarak aşağıda AnMBR'den alınan bir çamur numunesi için her üç modelin de uygulaması ve doğrusallaştırılmış denklemler için r^2 değerleri verilmiştir (Şekil 17). Örnekte görüldüğü gibi en yüksek r^2 değeri Bingham plastic Modeli için gözlenmiş olup, yukarıdaki örnek için τ_0 değeri yaklaşık olarak 98 mPa, plastik viskozite (η) değeri ise 5,37 mPa.s veya 5,37 centipoise (cP) olarak belirlenmiştir. Benzer yaklaşımla viskozite değerleri hesaplanmış ve her iki reaktör için de farklı işletme periyotları için sonuçlar aşağıda sunulmuştur.



Şekil 17. Farklı viskozite modelleri için örnek bir AnMBR çamurunda elde edilen sonuçlar. Sol üst: Newtonian akışkan, sağ üst: Ostwald de Vaele modeli, alttaki: Bingham plastic Modeli.



Fotoğraf 8. Çalışmadan kullanılan viskozitemetre ve kullanılan spindle (başlık)

Kapiler Emme Zamanı (CST): Kapiler Emme Zamanı (CST), çamur karakteristiğini belirlemede kullanılmakta olup, çamurdan ayrılan suyun kapiler boşluklu bir membranda 1 cm'lik yolu aldığı zamandır. Çalışmalarda, çamur filtrasyon özelliklerinin belirlenmesi ve tıkanma ile kapiler emme zamanının ilişkisini belirlemek amacıyla CST cihazı (Triton electronics Limited, Type 304M CST) (Fotoğraf 9) kullanılarak kapiler emme zamanı analizleri belirli aralıklarla yapılmıştır. Ayrıca, CST değerinin AKM konsantrasyonuna bölünmesiyle hesaplanan spesifik CST ile yüksek AKM konsantrasyonun etkisi normalize edilmiştir.



Fotoğraf 9. MBR performansına etkisinin araştırıldığı çalışmalarda kullanılan Capillary Suction Timer cihazı

Taramalı Elektron Mikroskobu, Atomik Güç Mikroskobu, Partikül Boyu Analizi ve Yüzey

Pürüzlülük Testleri (İP-5): AnMBR işletimi neticesinde gerek kek tabakasının özelliklerinin belirlenmesi ve gerekse membran üzerindeki kirlenmeler hakkında daha fazla bilgi sahibi olabilmek amacıyla temiz ve kirli membranlar için SEM, atomik güç mikroskobu ile yüzey pürüzlülük testi gibi analizler yapılmıştır. Bu analizler projemiz bünyesinde hizmet alımı yapılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm ön işlemler ve analizler hizmet alınan merkez laboratuvarları tarafından gerçekleştirilmiştir.

XRF Analizleri (İP-5): Bu analizler için de yine İstanbul Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarından hizmet alımı yapılmıştır.

3.7 MBR'lerde Dominant Kültürlerin Belirlenmesine Yönelik Çalışmalar (İP-6)

Sıralı olarak işletilen sülfat indirgeyen AnMBR ve sülfür oksitleyen AeMBR' den düzenli olarak alınan numunelerde dominant kültürleri belirlenmek için DNA ekstraksiyonu, Polimeraz Zincir Reaksiyonu (PZR), DGGE ve dizi analizleri gerçekleştirilerek membran biyoreaktörlerde farklı metal konsantrasyonlarında dominant türler tespit edilmiştir.

Biyoreaktörlerden alınan çamur numunelerinde dominant türlerin tespiti için yapılan çalışmalar sırasıyla aşağıda açıklanmıştır.

DNA İzolasyonu

Membran biyoreaktörlerin içinden belirli aralıklarla elde edilen numuneler, DNA izolasyonu yapılana kadar -20 °C' de saklanmıştır. Numunelere DNA izolasyonu yapılmadan önce, oda sıcaklığında çözünmeleri sağlanmış ve 7000 devir/dakika 30 dakika santrifüj edilerek konsantre hale getirilmişlerdir. DNA izolasyonu için Soil Microbe DNA MiniPrep Kit kullanılmıştır ve kite ait kullanım kılavuzunda önerilen miktarda numune tartılmış ve silika boncuklar içeren mikrosantrifüj tüpüne doldurulmuştur. Ardından numuneyi içeren tüp multi-vorteks cihazı ile 5 dakika boyunca yüksek devirde döndürülerek hücrelerin mekanik olarak parçalanmaları sağlanmıştır. Silika boncuklarla mekanik parçalama yapıldıktan sonra ortaya çıkan hücre içeriği arasından DNA, Soil Microbe DNA MiniPrep (ZymoResearch) prosedürüne uygun olarak saflaştırılmıştır. Saflaştırma prosedürü, kit içerisinde bulunan üretici tavsiyelerine uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyondan sonra elde edilen DNA'lar, sonraki işlemlerde kullanılmak üzere -20 °C' de saklanmıştır. Alınan numunelerde bulunan DNA' ların konsantrasyonları, DeNovix marka nanospektrofotometre cihazıyla ölçülmüştür. Örnek içindeki DNA miktarının, protein miktarına oranını veren saflık dereceleri (A260 nm/280 nm oranları) ve DNA konsantrasyonları kaydedilmiştir.

PZR Amplifikasyonu

Polimeraz zincir reaksiyonu (PZR) numune içerisindeki mikroorganizmalara ait nükleik asitin çoğaltılması amacıyla kullanılan bir yöntemdir. PZR ile numune içerisinden izole edilip saflaştırıldıktan sonra elde edilen çok az miktardaki nükleik asidin, hücre dışında laboratuvar ortamında birkaç saat gibi kısa bir sürede çoğaltılması sağlanmaktadır. PZR sırasında nükleik asitin sadece istenilen bölgeleri kopyalayabilmek için primere spesifik hedef dizileri kullanılmaktadır. Bu sayede istenen türe özgü primerler kullanılarak, alınan numunelerin içerisinde sadece o türe ait DNA dizileri çoğaltılabilmektedir.

Yapılan bu çalışmanın ardından ekstre edilen az miktardaki DNA içeriği, sonraki aşamalarda yapılacak deneylerde kullanılabilecek miktara ulaşacaktır. PZR işlemi üç basamaktan oluşmaktadır. İlk basamak “denatürasyon” basamağıdır ve DNA’nın çift sarmal yapısı, 92-95 °C sıcaklık aralığında bu basamakta açılarak iki tek zincire ayrılmaktadır. Bunun ardından “bağlanma (annealing)” basamağı gelir ve bu basamakta, primerin 45-65 °C sıcaklık aralığında DNA’nın tek dizisindeki hedef bölgeye bağlanması sağlanmaktadır. Bağlanma basamağının ardı sıra son aşama olan “uzama (extension)” aşaması gelir ve bu basamakta da DNA’nın tek zincirine bağlanan primerlerin, Taq-DNA Polimeraz enzimi yardımıyla 72 °C sıcaklıkta DNA’nın nükleotit dizisinin tamamlayıcısı olarak uzatılması gerçekleşir. Bir PZR süresince bu üç aşama yaklaşık 30-45 kez tekrarlanır. PZR’nın kaç döngüden oluşacağı, her bir aşamanın hangi sıcaklıkta ve ne kadar sürede gerçekleşeceği çoğaltılacak numune ve çoğaltılmak istenen DNA bölgesi için optimize edilmektedir. Çalışmalarımız süresince gerçekleştirilen tüm PZR amplifikasyonları Thermocycler T3000 (TECHNE) cihazı ile yapılmıştır. Kullanılan primerler ise Tablo 16’da gösterilmiştir. Bakterilerin 16S rDNA geninin (BacV3F ve 907R) amplifikasyonu için aşağıdaki PZR programı cihaza tanımlanmış ve uygulanmıştır; ön denatürasyon (95°C, 5 dak); 30 devir, denatürasyon (94°C, 30 sn), bağlanma (annealing) (50°C, 1 dak) ve uzama (elongasyon) (72°C, 2 dak) döngüsü ve son elongasyon (72°C, 10 dak). PZR programı +4°C’de soğutma ile sonlandırılmıştır. PZR reaksiyonuna göre tüplere konan amplifikasyon solüsyonu ise; 0,5’er µM reverse ve forward primerleri, 1 µL Taq DNA polimeraz enzimi, 1 x PZR buffer solüsyonu, 1,5 mM MgCl₂ ve 0.1mM dNTP karışımından oluşmaktadır. PZR karışımı içerisine izole edilmiş DNA numunesinden 1 µL eklenmiştir. Toplam hacmi 100 µL’ye tamamlayacak şekilde Rnase/Dnase free su eklenmiştir. PZR sonrası %1 agaroz kullanılan agaroz jel elektroforezi yapılarak sonuçlar gözlenmiştir.

Tablo 16. Klasik PZR analizlerinde kullanılan primer çiftleri

Primerler	Nükleotid dizileri	Referans
BacV3F*	5'-CCT ACG GGA GGC AGC AG-3'	Muyzer ve ark.,1996
907R	5'-CCG TCA ATT CMT TTG AGT TT-3'	

*DGGE öncesinde ilk PZR reaksiyonunda 40 bp GC-clamp olan forward primerler kullanılmıştır.

DGGE

Tür farklılıkları, denatüre gradyan jel elektroforezi (DGGE) tekniği ile tespit edilmiştir. DGGE, genomik, klonlanmış ve PZR ile çoğaltılmış DNA'daki tek baz değişimlerinin ve polimorfizmin belirlenmesinde etkili bir genetik analiz yöntemidir. DGGE deneyinde denatüre madde (formamit ve üre karışımı), poliakrilamid jellerdeki yarı erimiş, çift-sarmallı DNA moleküllerinin azalmış elektroforetik hareketine bağlıdır. Çalışmamızda, türlerin zamana ve işletim şartlarındaki değişikliğe bağlı olarak değişimlerini belirlemek amacıyla bu deney gerçekleştirilmiştir. PZR ürünlerinin DGGE'si, D-CODE System (BioRAD, The Netherlands) kullanılarak yapılmıştır. Deneyler yapılırken, denatürant gradyanını ve eklenen akrilamid konsantrasyonunu optimize etmek için farklı denemeler yapılmıştır. Optimum koşullar belirlendikten sonra bakterilere ait PZR ürünleri, %8 poliakrilamid içeren ve de %20-80 denatürant içeren jelle yüklenmiştir. %100 denatürant, 7 mol/L üre ve %40 formamide içermektedir. DGGE jeli için iki farklı yoğunluğa sahip jel (casting jel) hazırlanmış olup bu aşamada uygulanan prosedürlerden biri örnek olarak Tablo 17'te gösterilmiştir.

Tablo 17. DGGE jel hazırlama prosedürü

Kimyasal	Düşük yoğunluktaki çözelti (%20)	Yüksek yoğunluktaki çözelti (%80)
Üre	4,2 g	16,8 g
50xTAE	1 mL	1 mL
%40 Acrylamide/Bis (37,5:1)	10 mL	10 mL
Formamide	4 mL	16 mL
dH ₂ O	50 mL' ye tamamlanır	50 mL' ye tamamlanır

TAE:Tris-Acetate-EDTA

Hazırlanan farklı yoğunluğa sahip her bir çözeltinin 25 mL'sine 5 µL Tetrametilendiamin (TEMED) ve 50 µL %20'lik APS (amonyum persülfat) eklenerek karıştırılmış, DGGE camları arasına doldurma işlemi gerçekleştirilmiş ve hazırlanan akrilamid jel oda sıcaklığında 2 saat polimerize olması için bekletilmiştir. Casting jel üzerine 3 mL ultra saf distile su eklenerek jelin düzgün bir şekilde donması sağlanmıştır. Donma işlemi gerçekleştikten sonra öncelikle casting jel üzerindeki ultra saf su boşaltılmıştır. Daha sonra stacking jel'e (2 mL %40 acrylamide/ bis, 200 µL 50XTAE, 7,8 mL steril su) 10 µL TEMED ve 100 µL APS eklenmiş ve bu karışım casting jel üzerine (DGGE tarakları arasına) pipet yardımı ile doldurulmuştur. Yine oda sıcaklığında, 30 dakika bekleme işleminden sonra tarak çıkarılmış ve tarak oyukları 1XTAE ile şırınga kullanılarak üç kez temizlenmiştir. Yükleme yapılan jel, 16 saat boyunca 60 °C'de ve 100 V'da sabit şekilde yürütülmüştür. Sonrasında SyberGold ile 40 dakika boyunca karanlık bir ortamda boyanan jel, UV floresans altında görüntülenmiştir. Jel üzerindeki belirgin bantlar steril bistüri ile kesilmiş ve 20 µL moleküler suyun içerisinde konulmuştur. +4 °C'de bir gece bekletildikten sonra GC-klemp olmayan primerlerle yapılan PZR reaksiyonu için kalıp DNA olarak kullanılmıştır. Safılaştırılan PZR ürünü, sekanslama için REFGEN (Ankara) firmasına gönderilmiştir. Sekans sonuçları BioEdit programı kullanılarak incelenmiş ve FASTA sekansları belirlenmiştir. Sekanslar ise NCBI içerisindeki BLAST programı ile analiz edilmiş ve numunelerimizdeki türlere en yakın türler belirlenmeye çalışılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

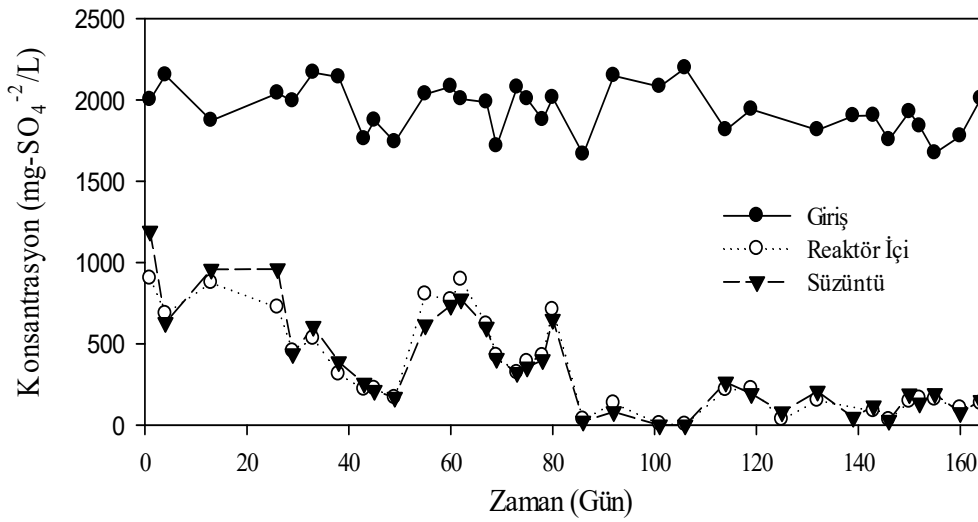
4.1. Sıralı AnMBR+AeMBR'de Metalsiz Ortamda Sistem Performansının Test Edilmesi (İP-2)

4.1.1. AnMBR Performansı

4.1.1.1. Sülfat Giderimi ve KOİ Oksidasyonu

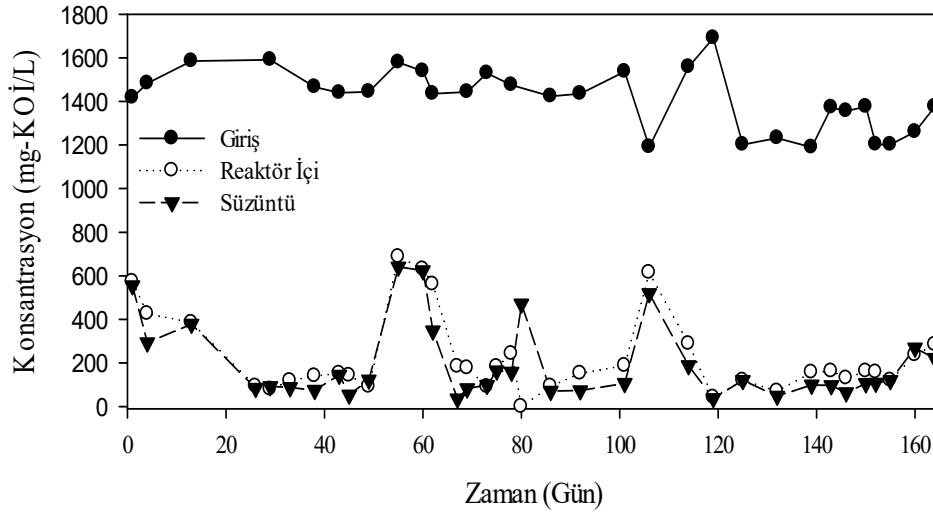
Sülfat giderimi amacıyla yaklaşık 165 gün boyunca AnMBR işletilmiş olup, giriş, reaktör içi ve süzüntü sülfat ve KOİ konsantrasyonları aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir (Şekil 18. ve Şekil 19.). Reaktör anaerobik çürütme tankından alınan çamurla kurulmuş olup, kullanılan bu anaerobik çamur içerisinde var olan sülfat indirgeyen bakteriler (SİB) nedeniyle reaktörün kurulmasıyla birlikte kısa zaman içinde çıkış sülfat konsantrasyonu 1200 mg/L seviyelerine düşmüş olup, %40 giderim verimi elde edilmiştir. Buna karşılık sülfata benzer şekilde reaktörün kurulması ile birlikte aşı çamur içerisindeki metanojenlerin ve SİB'in aktivitesinden dolayı %60 oranında KOİ giderimi elde edilmiştir. Bu aşamada giderilen KOİ/sülfat oranı 0,95 olup, sülfat indirgeme prosesi göz önüne alındığında teorik KOİ/sülfat oranına ($KOİ/Sülfat=0,67$) nazaran yüksektir (Bekmezci vd., 2011). Dolayısıyla, indirgenen sülfat konsantrasyonu dikkate alındığında; KOİ giderimi teorik olarak giderilmesi gerekenden daha yüksektir. Reaktörün devreye alınması aşamasında gözlenen ve sülfat giderimi dışında kullanılan KOİ'nin çamur içerisinde mevcut olan metanojenik arkelerin aktivitesinden kaynaklandığı muhtemeldir. Fakat kısa zaman içerisinde hem SİB lerin zenginleşmesi hem de metanojenik arkelerin bu yüksek sülfür konsantrasyonlarına hassasiyetlerinin daha fazla olması nedeniyle, reaktörde SİB'lerin ortama hakim oldukları gözlenmiştir. Reaktör içerisindeki sülfat indirgeyen bakterilerinin zenginleştirilmesi ile elde edilen sülfat giderim verimi 49. günde %90'ın üzerine çıkmıştır. KOİ giderim verimi ise aynı dönemde %93 seviyelerine ulaşmıştır. Reaktörde elde edilen yüksek sülfat ve KOİ giderimleri; KOİ'nin temel olarak sülfat indirgeme amacıyla kullanıldığını göstermekte olup, SİB lerin aktiviteleri arttıkça metanojenik aktivitenin azaldığı gözlenmiştir. HRT'nin 52. günde 2 günden 1 güne indirilmesi ile sülfat giderim verimi %60'lara kadar düşse de 86. günde %98 oranında sülfat giderim verimlerine ulaşılmış olup, çıkış sülfat konsantrasyonları 50 mg/L'nin altına inmiştir. Bu oldukça önemli olup, AnMBR'de çok hızlı bir sürede sülfat indirgeyen bakteriler zenginleştirilebilmiştir. Bunun en önemli nedeni ise, membran ile tüm bakterilerin reaktörde tutulabilmesi olarak düşünülmektedir. Dolayısıyla, AnMBR sülfat içeren atıksuların arıtılmasında bir alternatif olarak kullanım potansiyeline sahiptir. Benzer şekilde HRT nin düşürüldüğü dönemde KOİ giderim verimi %59'a düşmüş olup, sülfat ile paralel olarak 86. günde %95 verimlere ulaşmıştır. Çalışmanın devamında ise hem KOİ de hem de sülfatta benzer yüksek giderim verimleri elde edilmiş olup, 86. günden sonraki süreçte

sırasıyla 95 ± 4 ve 90 ± 10 oranında sülfat ve KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Bu aşamada elde edilen KOİ/Sülfat oranı ise 0,71 olup, teorik değere (0,67) oldukça yakındır. Biyolojik sülfat indirgeme işlemi, sülfat indirgeyen bakteriler olarak bilinen bir grup mikroorganizma tarafından yapılmaktadır. Anaerobik koşullar altında organik madde varlığında sülfat biyolojik olarak bu bakteriler vasıtasıyla indirgenmektedir. Zamana bağlı olarak sülfat giderim veriminin artması ve aynı zamanda KOİ/sülfat oranının teorik değerlerde elde edilmesi reaktör içerisindeki bu bakterilerin seçici olarak zenginleştirildiğini göstermektedir (Bayrakdar vd., 2009; Kaksonen vd., 2003).



Şekil 18. Anaerobik MBR’de elde edilen sülfat giderimleri (İP-2)

Şekil 18’e bakıldığında zamana bağlı olarak sülfat giderim veriminin artması ve özellikle 86. günden sonra elde edilen yüksek sülfat ve KOİ giderim verimleri bu çalışmada işletilen AnMBR’de sülfat indirgeyen koşulların gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 19. Anaerobik MBR’de elde edilen KOİ giderimleri (İP-2)

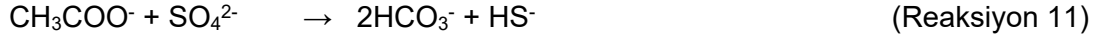
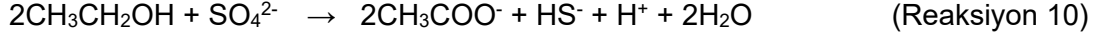
Reaktör içinde elde edilen sülfat ve KOİ giderim verimleri de süzüntü ile paralel dalgalanmalara sahip olup, elde edilen giderim verimleri nispeten daha düşüktür. Bunun temel sebebi ise atıksuyun membrandan çekilmesi sırasında membran üzerinde oluşmuş olan kek tabakasındaki bakterilerin suyun geçişi sırasında ikincil bir arıtım gerçekleştirmeleridir. Benzer eğilimlere daha önce yaptığımız çalışmalarda da rastlanılmıştır (Yurtsever vd., 2015, 2016a,2017).

Metal içeren atıksuyun çözünmüş organik karbon içeriği oldukça düşüktür ve genellikle 10 mg/L’ nin altındadır (Kolmert ve Johnson, 2001;Kaksonen ve Puhakka, 2007). Bu nedenle, sülfat indirgemesi için uygun elektron verici ve karbon kaynağının eklenmesi gerekmektedir. Sülfat indirgeyen bakteriler (SİB), laktat, format, asetat, etanol ve hidrojen gibi düşük moleküler ağırlığa sahip maddeleri elektron kaynağı olarak kullanabilirler. Projemizde bu amaçla nispeten ucuz bir karbon kaynağı olarak etanol seçilmiştir.

Bazı SİB’ler organik substratları kısmen asetata kadar oksitleyebilirlerken, bazıları da tamamen CO₂’ye kadar oksitleyebilirler (Kaksonen ve Puhakka, 2007; Sahinkaya vd., 2007). Yüksek yüklemelerde, reaktör içinde asetatin birikebildiği ve bu durumun sülfür ve alkalinite üretimini düşürdüğü bilinmektedir (Kaksonen vd., 2003; Nevatalo vd., 2010; Sahinkaya ve Gungor, 2010).

Laktat birçok SİB için iyi bir substrat olmasına ve birçok çalışmada kullanılmasına rağmen, büyük ölçekli uygulamalar için, etanol gibi daha düşük maliyetli bir substrat gereklidir (Kaksonen vd., 2003; Nagpal vd., 2000). Etanol karbon ve elektron kaynağı olarak

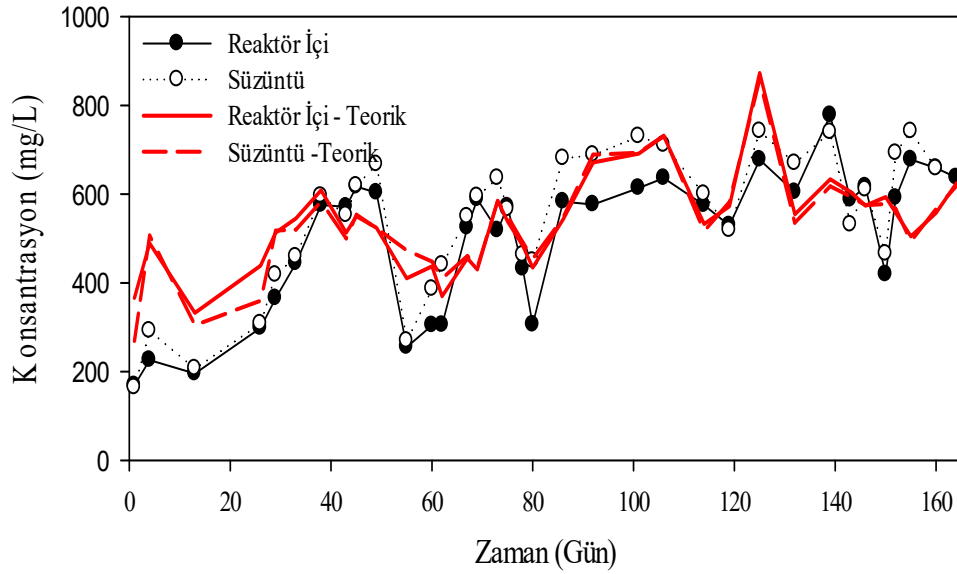
kullanıldığında, alkalinite üretimi için asetat oksidasyonu şarttır (Reaksiyon 10 ve 11) (Sahinkaya, 2009a). Bu sebeple, etanol beslemesi durumunda, asetat birikmemesi ve alkalinite üretiminin durmaması için yükleme hızları dikkatli ayarlanmalıdır.



Yukarıda da bahsedildiği gibi AnMBR'de %90 üzerinde KOİ giderimi gözlenmesi, üretilen asetatın tamamen oksitlendiğinin bir göstergesidir. Kısa zaman içerisinde asetat oksitleyen SİB lerin AnMBR'de geliştirilmiş olması önemli bir başarıdır. Bunun en önemli nedeni ise, membranın bütün bakterileri reaktör içerisinde tutabilmesi ve böylece yavaş gelişen bakterilerin de sistem içerisinde tutularak zenginleştirilmesine olanak sağlamasıdır. Diğer önemli bir nokta ise Omil vd. (1998) tarafından eski bir çalışmada; SİB ve metanojenik arkelerin davranışları ve yarışları (competition) incelenmiş olup, asetat oksitleyen SİB'lerin granülleşmelerinin metanojenik arkelere kıyasla zayıf olduğu belirtilmiştir. Bunun neticesinde, klasik UASB reaktörde yüksek hızlarda asetat oksitleyen SİB'lerin yıkanarak atıldıkları ve metanojenik arkelerin ortamda dominant oldukları belirtilmiştir. MBR'nin en önemli özelliği ise tüm biyokütlenin süzülerek sistemde tutulması nedeniyle, asetat oksitleyen SİB'ler gibi yavaş büyüyen veya granül oluşturmeyen mikroorganizmaların da sistem içerisinde tutulabilmesidir. Bu nedenle çalışmamızda oldukça yüksek sülfat ve KOİ giderim verimleri elde edilmiştir.

4.1.1.2. AnMBR'de Alkalinite ve Sülfür oluşumu

Çözünmüş sülfür ve üretilen alkalinite konsantrasyonlarının zamana bağlı olarak değişimi sırasıyla Şekil 20. ve Şekil 21. 'da gösterilmiştir. Hem alkalinite hem de sülfür konsantrasyonu sülfat giderimine paralel olarak değişmiştir. Reaktörün kurulmasıyla birlikte teorik değerden nispeten düşük olsa da yüksek konsantrasyonlarda sülfür üretimi başlamıştır. Özellikle 29. günden sonra teorik değere oldukça yakın sülfür konsantrasyonları elde edilmiş olup, sülfat giderimine bağlı olarak da artmıştır. Çalışmanın 52. gününde yapılan HRT değişiminden sonra ise reaktörün kararlı durum koşullarına ulaşması söz konusu olmuştur ve sülfür konsantrasyonu teorik değere de yakın olarak 600-750 mg/L arasında elde edilmiştir. Sülfür konsantrasyonundaki küçük dalgalanmalar, reaktördeki membranın tıkanmasına bağlı olarak reaktör kapağının açılmasından ve bu nedenle reaktöre oksijen girmesinden kaynaklanmıştır. Sülfat indirgeme koşullarında etanol oksidasyonunda limitleyen aşama asetat oksidasyonudur (Kaksonen vd., 2003; Sahinkaya vd., 2007). Reaktörde yüksek KOİ giderimleri elde edilmiş olup, bu da yüksek asetat giderimini göstermektedir. AnMBR'de yüksek asetat tüketimi sağlanmış olup, buna bağlı olarak da yüksek sülfür konsantrasyonları elde edilmiştir.



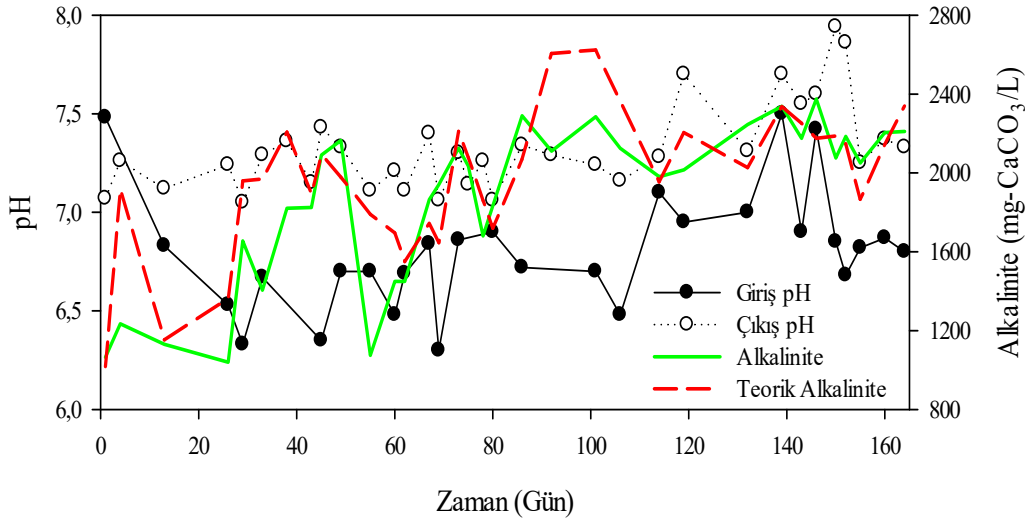
Şekil 20. Anaerobik MBR’de çözünmüş sülfürün zamanla değişimi (İP-2)

Sülfidojenik koşullarda sülfatın etanol kullanılarak indirgenmesi iki aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada etanol asetat dönüştürülmekte olup (Reaksiyon 2), bu aşamada alkalinite üretilmemektedir. İkinci aşamada (Reaksiyon 3) ise asetat oksitlenmekte olup, alkalinite bu aşamada üretilmektedir. Yukarıda da bahsedildiği gibi asetat oksidasyonu etanol oksidasyonunda hız sınırlandıran basamak olup (Sahinkaya vd., 2007), alkalinite üretimi için oksidasyonu zorunludur.

Yaptığımız çalışmada sülfat indirgeyen reaktörde KOİ giderim verimleri oldukça yüksek olup, yüksek oranda asetat oksidasyonu da gerçekleştiği gözlenmiş olup, bu durum hem yüksek konsantrasyonlarda sülfür oluşumuna hem de alkalinite üretimine neden olmaktadır.

AnMBR’de alkalinite konsantrasyonları değişimleri Şekil 21’de gösterilmiştir. AnMBR’de sülfat giderimi ile alkalinite konsantrasyonları artarak reaktör çıkışında 2.000-2.400 mg-CaCO₃/L olarak elde edilmiş olup, teorik değerlere oldukça yakındır.

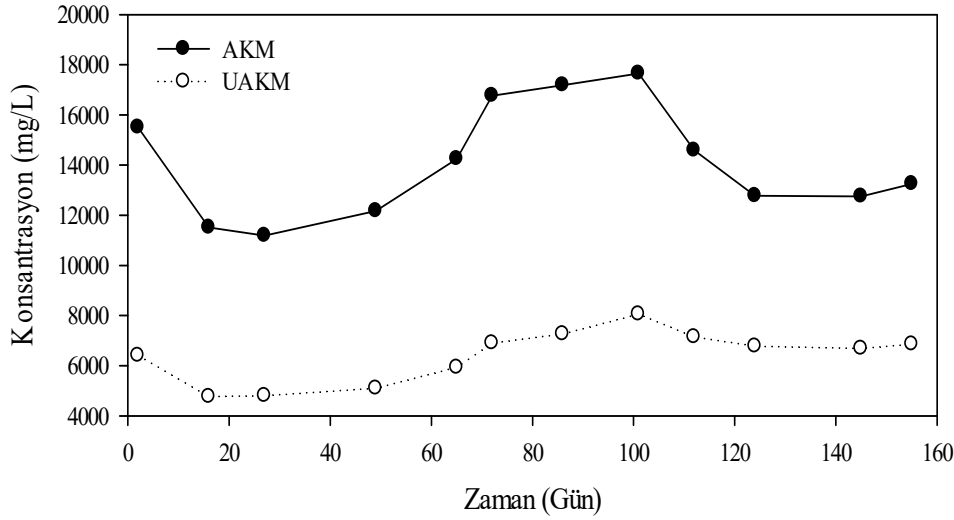
AnMBR işletimi süresince, giriş pH 6,5-7,0 arasında değişmiş olmasına rağmen, etanol oksidasyonu neticesinde alkalinite üretimi nedeniyle çıkışta 7,5 seviyelerine yükselmiştir (Şekil 21).



Şekil 21. Anaerobik MBR’de üretilen alkalinitenin zamanla değişimi (İP-2)

4.1.1.3. AKM-UAKM Değişimi ve SMP-EPS Üretimi

Reaktördeki AKM-UAKM konsantrasyonlarının değişimi Şekil 22’de gösterilmiştir. Reaktörde başlangıçta AKM ve UAKM konsantrasyonları sırasıyla 15.500 mg/L ve 6.400 mg/L olup, reaktörde yüksek sülfür konsantrasyonlarına ulaşılması ve yüksek sülfüre maruz kalan mikroorganizmaların ölmesi nedeniyle ilk günlerde AKM-UAKM konsantrasyonları azalmaktadır. Reaktör içerisinde, yüksek sülfür konsantrasyonlarına dayanıklı olan sülfat indirgeyen bakterilerin daha baskın hale gelmesine bağlı olarak 27. günden itibaren AKM-UAKM konsantrasyonları artmaktadır. Reaktör stabilitesinin sağlanmasıyla, reaktör içerisinde sülfat indirgeyen bakterilerin ortam koşullarına adapte olmasıyla birlikte AKM ve UAKM konsantrasyonları sırasıyla 17.200 mg/L ve 7.200 mg/L seviyelerine ulaşmıştır. Reaktörde 112. günde yaşanan fiziksel problem nedeniyle reaktörde taşma meydana gelmiş olup, bir miktar çamur kaybı yaşanmıştır. Bu nedenle AKM-UAKM konsantrasyonu düşürerek yaklaşık 13.000 mg/L seviyelerine gerilemiştir. Ancak reaktörün tekrardan uygun şekilde işletilmesi ile konsantrasyon artma eğilimine girmiştir.

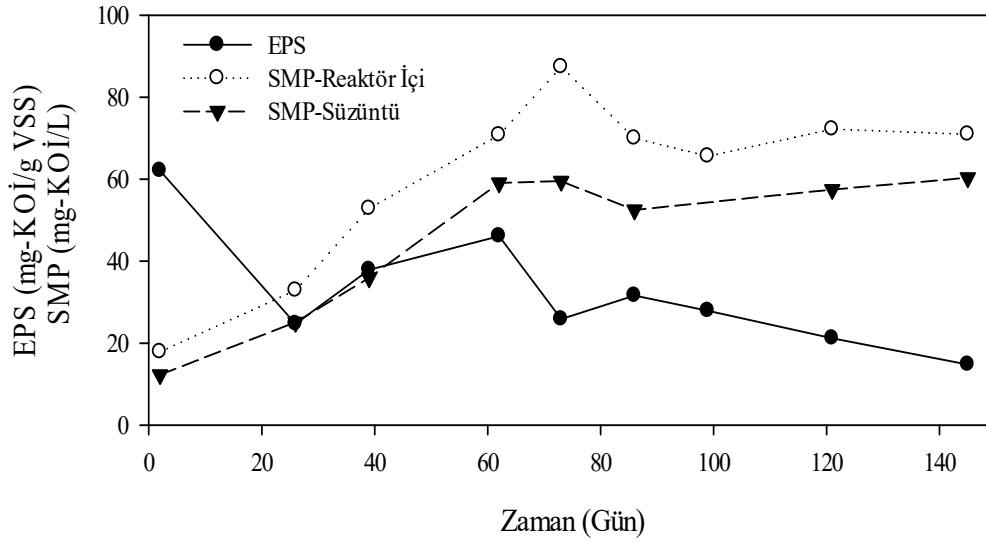


Şekil 22. Anaerobik MBR'de biyokütle konsantrasyonu değişimi (İP-2)

Literatürdeki birçok çalışma EPS ve SMP'nin membran tıkanmasında önemli bileşenler olduğunu rapor etmişlerdir (Wu vd., 2007; Meng vd., 2009; Drews, 2010; Ni vd., 2011; Wang vd., 2013).

Reaktörde SMP konsantrasyonu 73. güne kadar sürekli artmakta olup, çıkış konsantrasyonu daima daha düşük seviyelerde kalmıştır (Şekil 23). Çalışma boyunca membran ve kek tabakası sayesinde %25-35 arasında SMP giderimi söz konusudur. Ekibimiz tarafından yapılan bir çalışmada, yine yüksek sülfür koşullarında işletilen AnMBR'de de benzer sonuçlar elde edilmiş olup, %36 oranında SMP kek tabakası tarafından tutulduğu gözlenmiştir (Yurtsever vd., 2016b).

Çalışmanın ilk günlerinde SMP dönüşüm oranı (giderilen KOİ'nin SMP'ye dönüşüm oranı) yaklaşık olarak %15 seviyelerinde iken reaktör stabilitesinin oluşması ve reaktördeki sülfür seviyesinin artmasına bağlı olarak dönüşüm oranı ve oluşan SMP konsantrasyonu da düşmüştür. Çalışmanın 73. gününde SMP dönüşüm oranı %5,82 olarak elde edilmiş olup, bu günden sonra daha stabil bir reaktör ve daha stabil bir SMP oluşumu gözlenmiştir. Bu süreçte ise giderilen KOİ'nin ortalama %4,73 oranda SMP'ye dönüştüğü belirlenmiştir. Yapılan bir çalışmada, Aquino ve Stuckey (2008) anaerobik biyoreaktörde 10 g KOİ/L glikozun biyodegradasyonu neticesinde, SMP üretiminin 300 mg KOİ/L olduğu ve ortalama %3 SMP üretildiği rapor edilmiştir. Ni vd. (2011) yüksek SRT değerlerinde SMP üretiminin giderilen KOİ'nin %5'ine yakın olduğunu vurgulamış olup, çalışmamızda sonsuz SRT ile çalışıldığı düşünülürse, bu değer çalışmamızda elde edilen değere oldukça yakındır.



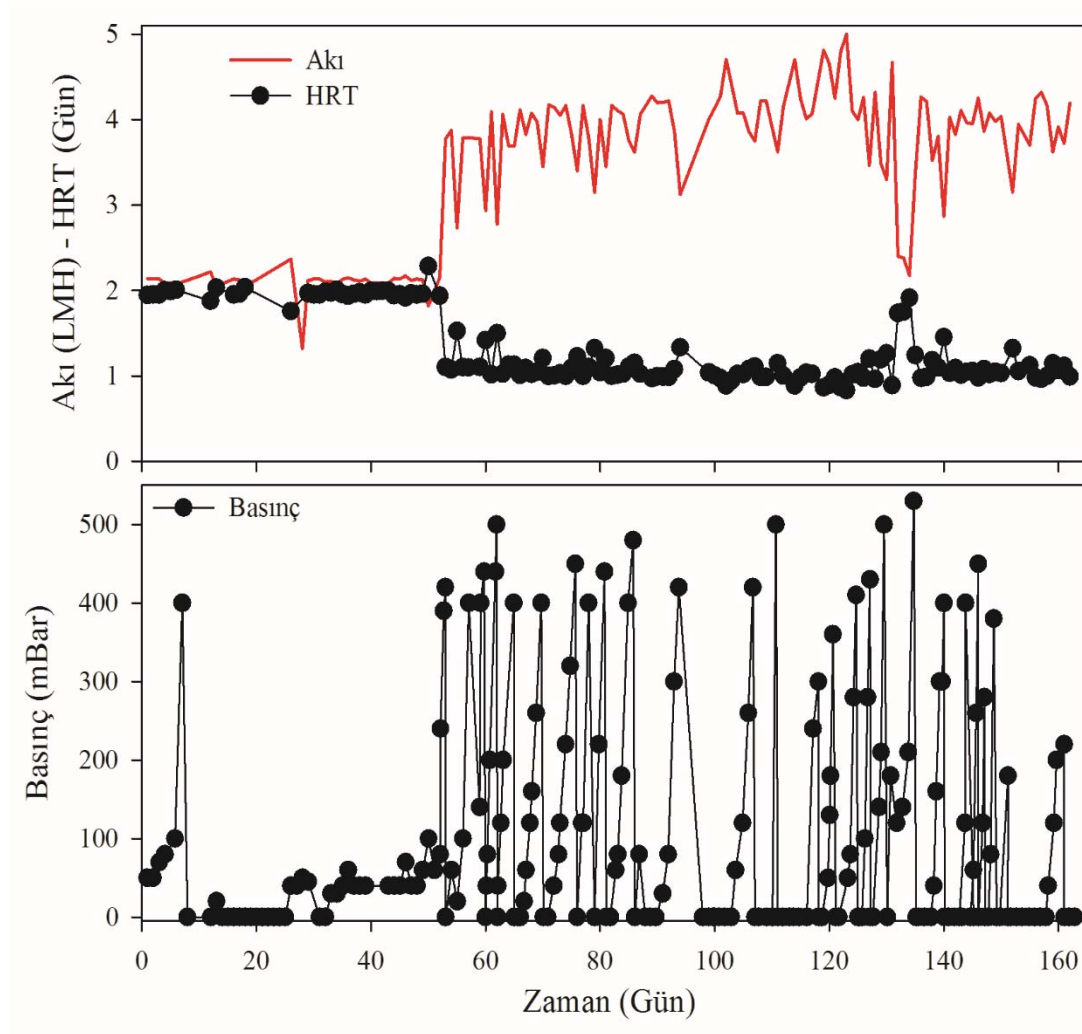
Şekil 23. AnMBR'ye ait SMP ve EPS değişim grafiği (İP-2)

SMP'nin aksine EPS konsantrasyonu zamana bağlı olarak azalmakta olup, 73. günden sonra SMP'ye benzer şekilde daha stabil olarak elde edilmiştir (Şekil 23). Bu sonuç mikroorganizmalar tarafından üretilen gevşek bağlı EPS'in reaktörün karışımı sırasında mikroorganizma yüzeyinden ayrılarak suya karıştığını ve buna bağlı olarak da SMP konsantrasyonunu arttırdığını göstermektedir. Meng vd. (2009) yaptıkları çalışmada, SMP'yi çözünmüş EPS olarak tanımlamış olup, bakteri yüzeyinden ayrılması ya da bakterinin ölmesi neticesinde EPS'in suda çözünmesine bağlı olarak arttığını söylemişlerdir. Wang vd. (2009) ise yaptıkları çalışmada gevşek bağlı EPS'in sıkı bağlı EPS'e kıyasla membran tıkanmasını daha fazla etkilediğini vurgulamışlardır. Bu da özellikle çalışmanın 53. gününden sonra yaklaşık 4 LMH'lık akıda gerçekleşen sık tıkanmaların nedenini açıklamaktadır (Şekil 24). Moreau vd. (2009) tarafından yapılan bir çalışmada ise yüksek KOİ içeriğine sahip suların arıtımı sırasında EPS konsantrasyonunun 100-200 mg/gVSS değerlerinde olabileceği gibi, 10 ile 30 mg/gVSS arasında değişebileceği de belirtilmiştir. Yapılan çalışmada genel olarak 20-40 mg/g arasında EPS konsantrasyonları elde edilmiş olup, giderilen KOİ'nin ortalama %2'si EPS'e dönüşmüştür.

4.1.1.4. AnMBR'de akı, HRT ve TMP'nin değişimi ve Filtrasyon Performansı

Anaerobik reaktörde gözlenen akı, HRT ve TMP değişimleri Şekil 24'de gösterilmiştir. AnMBR 53. güne kadar ortalama $2,09 \pm 0,15$ LMH akılarla işletilmiş olup, ilk zamanlarda gerçekleşen basınç artışı dışında yıkama gerektirecek bir basınç artışı yaşanmamıştır. İşletimin 7. gününde 400 mbar seviyelerine ulaşan bu basınç artışının temel nedeni ise mikroorganizmaların MBR

işletimine adaptasyonu olduğu düşünülmektedir. Aşı çamur olarak anaerobik çürütücü çamuru kullanılmış olup, alınan bu çamur bazı biyolojik olarak parçalanabilen organik kolloidleri içermektedir. Bu kolloidler ise vakum nedeniyle membran yüzeyinde birikmekte ve TMP artışına neden olmaktadır. Mikroorganizmaların adaptasyonu neticesinde ise hem biyolojik olarak hem de filtrasyon anlamında daha stabil reaktör koşulları oluşmuş olup, basınç artışı azalmıştır.



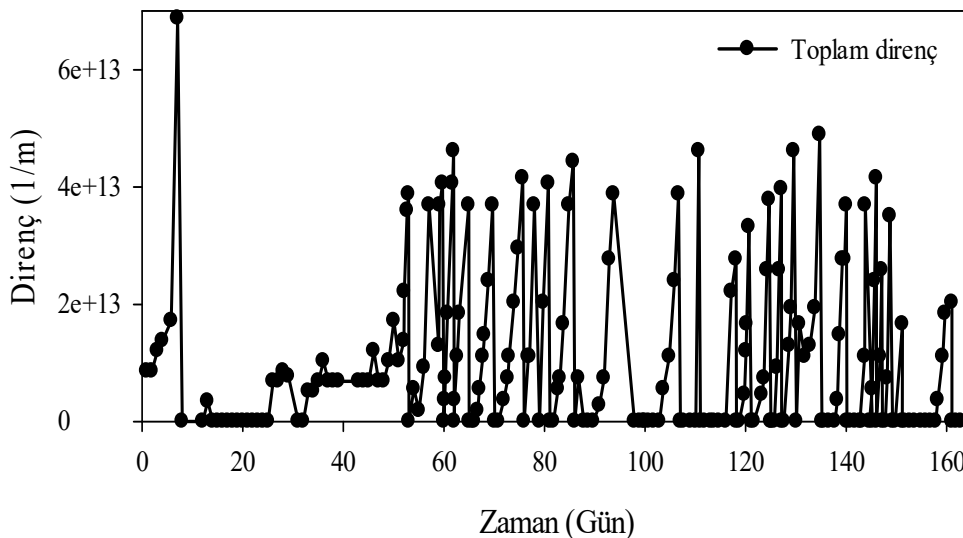
Şekil 24. AnMBR’de zamana bağlı olarak akı, HRT ve basınç değişimi (İP-2)

Yüksek akıların etkilerinin incelenmesi için işletimin 53. gününde HRT ortalama $1,97 \pm 0,07$ günden $1,09 \pm 0,18$ gün değerine düşürülmüş olup, buna bağlı olarak akı ortalama $3,90 \pm 0,50$ LMH seviyelerine yükselmiştir. Bu artışa bağlı olarak reaktörde basınç artışı hızlanmış ve ilk kimyasal yıkama 60. günde gerçekleştirilmiştir. Devam eden süreçte ise ortalama olarak 4 günde bir bakım yıkaması yapılmıştır. Özellikle bu basınç artışlarında, ilk günlerde daha stabil bir işletimin ardından, membran gözeneklerinin tıkanması (pore blocking) ve yerel akının kritik

akı değerini aşması sonucu hızlı artışlar gözlenmiştir. Membranların kimyasal olarak yıkanması neticesinde gözeneklerdeki tıkanma giderilmekte olup, membranların tekrar takılarak vakum işleminin başlamasıyla gözenek tıkanması başlamaktadır. Buna bağlı olarak, işletimin ilk günlerinde basınç artışı yavaş gerçekleşmekte ve daha sonra daha hızlı bir artış meydana gelmektedir. Bu yerel kritik akı konsepti ile açıklanmakta olup, benzer eğilimler daha önceki çalışmalarda da gözlenmiştir (Ognier vd., 2004; Yurtsever vd., 2016b). Ancak bütün kimyasal temizlemeler sonunda filtrasyon sıfır seviyelerinden başlamış olup, 1000 mg/L konsantrasyona sahip NaOCl ve pH'sı 2 olan sülfürik asitle yapılan bakım yıkamaları gözeneklerde gerçekleşen bu tıkanmaların giderilmesinde etkili olmuştur.

4.1.1.5. Filtrasyon Dirençleri

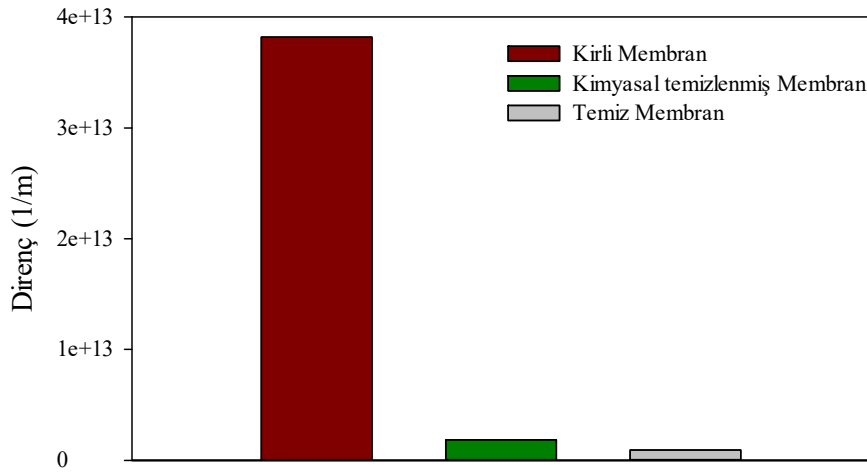
Tüm işletme boyunca MBR'de meydana gelen toplam direnç değişimi Şekil 25'de sunulmuştur. Çalışma başlangıcında akının düşük seviyelerde olmasından dolayı düşük dirençler elde edilmiş olup, akının arttırılması ile birlikte membran direncinde artışlar meydana gelmiştir. Dirençlerdeki bu artışlar nedeniyle membran tıkanması bu dönemde daha fazla gerçekleşmiştir (Şekil 24). İlk günlerde yaşanan direnç artışı ise membran yüzeyinde oluşan kolloidlerin birikmesi neticesinde kek direncinin artmasından kaynaklanmaktadır. Reaktörün stabilizeye ulaşması neticesinde düşük akıya ($2,09 \pm 0,15$ LMH) bağlı olarak ilk aşamada direnç artışı yaşanmamıştır.



Şekil 25. AnMBR'de toplam membran direncinin değişimi (İP-2)

Akının artırılması ile birlikte, vakum işleminin uygulanması ile membran yüzeyinde oluşan kek tabakasının sonucu olarak dirençlerde artış meydana gelmiş olup, kimyasal temizleme öncesindeki ortalama toplam dirençler $3,82 \pm 0,64 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Kimyasal temizleme ile birlikte dirençlerde düşüş meydana gelmekte ve kek tabakasının yeniden oluşması ile membran direnci artmaktadır.

Dirençlerdeki düşüşler membranlarda gerçekleştirilen kimyasal yıkama işleminin neticesi olup, kimyasal yıkama sonrasında %96 oranında temizleme gerçekleştirilmiş ve dirençler sıfır seviyelerine kadar düşürülmüştür.



Şekil 26. AnMBR'de elde edilen kirlenme dirençleri (İP-2)

MBR'de kirlı membranların, kimyasal olarak temizlenmiş membranların ve yeni membranların toplam dirençleri Şekil 26'da sunulmuştur. Şekilden de görüldüğü gibi kimyasal olarak temizleme işleminden sonra toplam membran direnci önemli seviyede azalmış ve yeni membran dirençlerine oldukça yakın membran direnç değerleri elde edilmiştir. AnMBR'de yıkama öncesi ve sonrasında toplam dirençler, sırasıyla, $3,82 \pm 0,64 \cdot 10^{13} \text{ 1/m}$ ve $0,185 \cdot 10^{13} \text{ 1/m}$ olarak bulunmuştur. Temiz membran direnci ortama $0,092 \cdot 10^{13} \text{ 1/m}$ olup kimyasal temizleme işleminden sonra elde edilen membran direnci yeni membran direncine oldukça yakındır.

4.1.1.6. Membran Kirleticilerinin Karakterizasyonu (İP-4 ve İP-5)

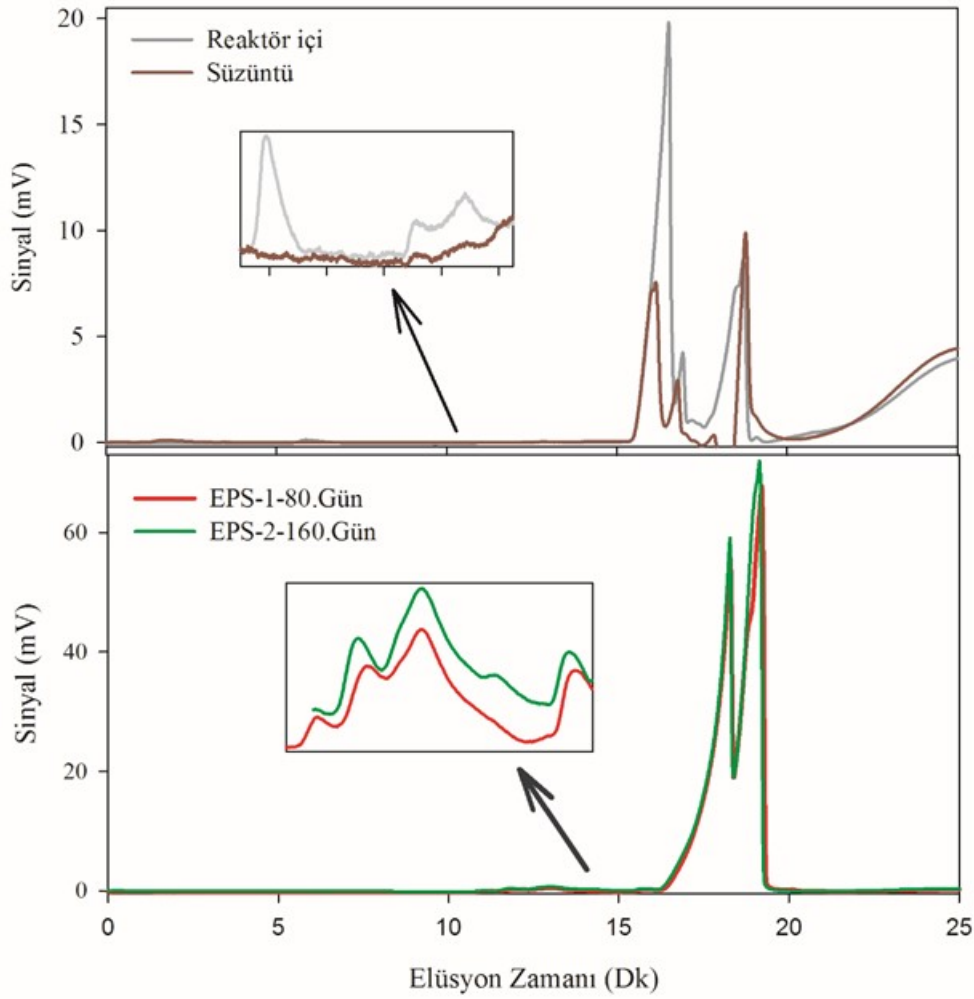
Membran tıkanmasının gerçek anlamda anlaşılabilmesi için membran kirleticilerinin karakterizasyonunun düzenli bir şekilde yapılması ve kirleticilerin kaynaklarının belirlenmesi

gerekmektedir. Bu amaçla çalışma sırasında farklı noktalardan GPC analizleri ve FT-IR taramaları gerçekleştirilmiştir.

Ayrıca kek tabakasının SEM görüntüleri alınarak, EDS ile kek tabakasındaki inorganik kirlleticiler belirlenmiştir. Aynı zamanda kek tabakasının ekstraksiyonu ile elde edilen sıvıda da ICP analizleri ile inorganik kirlleticiler belirlenmiştir.

GPC analizleri, AnMBR işletimi sırasında reaktör içi, süzüntü ve kek tabakasının ekstraksiyonu neticesinde alınan numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir. GPC'nin ayırma prensibi ise büyük molekül ağırlıklı organik maddelerin jel gözeneklerinden girememesi ve düşük molekül ağırlıklı olanlara göre jel kolonundan daha erken ayrılması esasına dayanmaktadır (Wang ve Wu, 2009). Dolayısıyla bir organik maddenin moleküler boyutu ve kolondan çıkış süresi yani elüsyonu arasındaki ilişki ile organik maddenin moleküler boyutu hesaplanmaktadır. Şekil 16'da moleküler boyut analizi ile organik madde elüsyon zamanı arasındaki ilişki yani kalibrasyon eğrisi gösterilmiştir. Bu bağlamda AnMBR'nin reaktör içi, süzüntü ve çamurdan ekstrakte edilen EPS numunelerinden yapılan GPC ölçümlerine ait grafikler Şekil 27'de sunulmuştur.

Yapılan ölçümlerde hem reaktör içi hem de süzüntüde benzer pikler elde edilmiş olup, özellikle 15-20 dakikalar arasında elde edilen 3 büyük pikte büyük benzerlik vardır. Elüsyon zamanı 16,5, 17 ve 18,7. Dakika olan pikler sırasıyla 8,8 kDa, 5,2 kDa ve 0,54 kDa molekül boyutlarına tekabül etmektedir. Bununla birlikte süzüntüden yapılan ölçümlerdeki piklerin sinyalleri reaktör içine kıyasla daha düşüktür. Bunun temel nedeni ise her ne kadar bu boyutlardaki organik moleküller 0,02 μm gözenek boyutundaki membrandan geçme eğiliminde olsa da membran yüzeyinde gelişen kek tabakası bu moleküllerin bir kısmını tutmaktadır. Yani kek tabakasındaki aktif mikrobiyal aktivite nedeniyle bazı büyük organik moleküller hücre içerisine alınmaktadır. Ayrıca, gelişen sıkı kek tabakası nedeniyle membran üzerinde dinamik ikinci bir membran tabakası gelişmiş olup, bu kekin gözenek boyutu oldukça küçük değerlere ulaşabilmektedir.

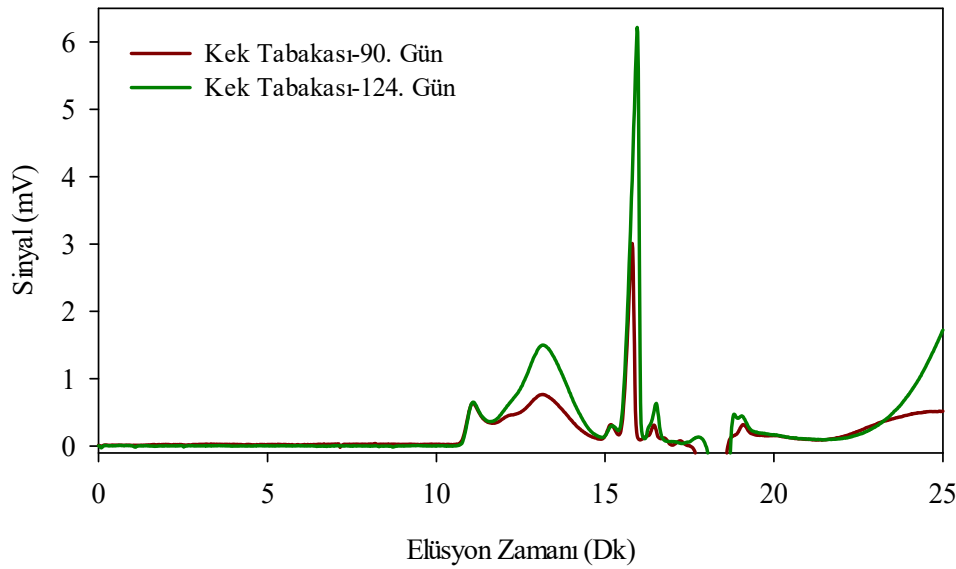


Şekil 27. AnMBR'den alınan reaktör içi, süzüntü ve çamurdan ekstrakte edilen EPS numunelerine ait GPC grafikleri (İP-2)

Bu piklerin yanı sıra, reaktör içi okumalarında 1000 kDa'dan daha büyük moleküler ağırlığa sahip organik maddelerin temsil ettiği 3 pik gözlenmiş olup, bu pikler süzüntü ölçümlerinde gözlenmemiştir. Bu tür büyük moleküler büyüklüğe sahip organik maddeler ise hem kek tabakası hem de membran tarafından tutulduğundan süzüntü numunelerinde gözlenmemiştir. Benzer sonuçlar daha önce yapmış olduğumuz çalışmalarda da rapor edilmiş olup (Yurtsever vd., 2016a, 2016b), farklı araştırmacılar da bu tür büyük organik moleküllere GPC ölçümlerinde rastlamışlardır (Hu ve Stuckey, 2006). Yapılan çalışmalarda, reaktör işletimi ve hidrodinamik koşullar molekül ağırlığı dağılımını etkileyebileceği, zira yüksek karıştırma ve gaz ile fiziksel sıyırma neticesinde oluşan yüksek kesme hızına bağlı olarak EPS'lerin (özellikle gevşek bağlı EPSler) mikoorganizmalardan kopararak süpernatantta salınabileceği ve biyoreaktördeki organiklerin ortalama molekül ağırlığını artırabileceği rapor edilmiştir (Drews, 2010; Wang ve Wu, 2009).

Reaktör içi ve süzüntü numunelerine ilave olarak çalışmanın 80 ve 160. gününde AnMBR'deki biyokütleden ekstrakte edilen EPS'ye ait GPC ölçümleri de Şekil 27'de verilmiştir. Her iki ölçümde de piklerin dağılımı neredeyse aynıdır. Bununla birlikte EPS ölçümleri ile reaktörden alınan numunelerde yapılan ölçümler de benzer dağılımlara sahiptir. Özellikle reaktör içi ölçümlerinde 11 ve 11,8. dakikalarda çıkan pikler EPS numunelerinde de gözlenmiştir. Buna bağlı olarak reaktör içinde gözlenen büyük moleküler ağırlığa sahip organik maddelerin EPS kaynaklı olduğu açıkça söylenebilir.

İşletilen AnMBR'de membran yüzeyinde biriken kek tabakasından elde edilen numunede de GPC ölçümleri yapılmış olup, ölçümlere ait kromatogramlar Şekil 28'de sunulmuştur. Farklı zamanlarda elde edilen numunelerde de çok benzer pikler gözlenmiş olup, kek tabakasının farklı zamanlarda bile benzer karakteristikte olduğu söylenebilir.

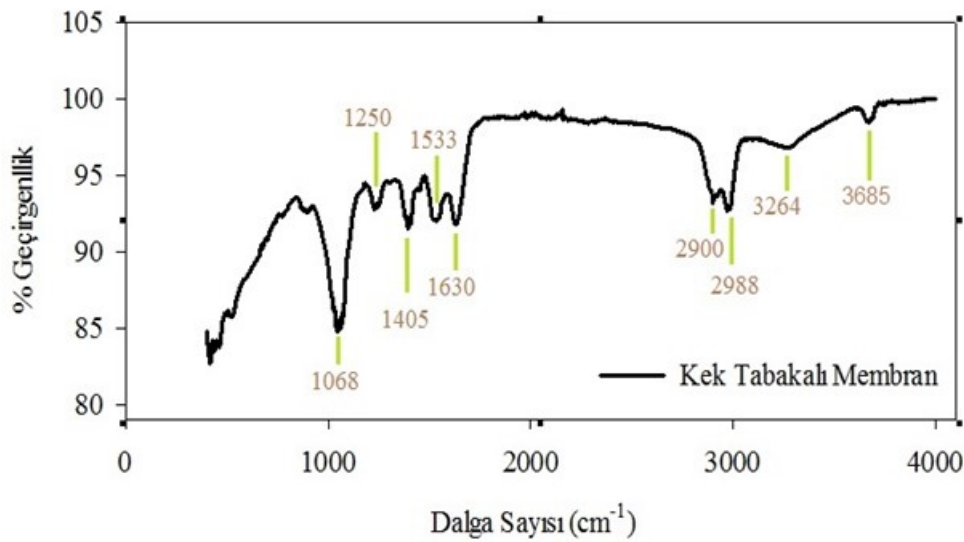


Şekil 28. Anaerobik MBR'nin kek tabakasından alınan numunelere ait GPC sonuçları (İP-2)

Reaktör içi ve süzüntü ölçümlerinde gözlenen organik maddelere benzer moleküler ağırlığa sahip organik kirleticiler de kek tabakasında gözlenmiştir. Şekil 27'de görüldüğü üzere, 16,5. dakikada reaktör içi ve süzüntü numunelerindeki piklerdeki fark kek tabakası ölçümlerinde en büyük pik olarak göze çarpmaktadır. Açıkça göstermektedir ki o dakikada gözlenen organik kirleticilerin bir kısmı kek tabakası tarafından tutularak süzüntü numunelerinde azalmıştır. Bu dakika da gözlenen pikin karşılık geldiği moleküler boyut yaklaşık 9 kDa olmasına rağmen kek tabakası tarafından etkili bir şekilde tutulmuştur. Bunun temel nedeni ise membran yüzeyinde oluşan kek tabakasının membrana kıyasla daha gözeneksiz bir yapıda olmasıdır.

Yapılan SEM ölçümlerinde membrandaki kek tabakasının bu yapısı net bir şekilde görülmüştür (Şekil 30). Ayrıca benzer şekilde 10 ile 15. dakikalar arasındaki organik kirleticiler de reaktör içi numunelerinde gözlenmesine karşılık süzüntü ölçümlerinde gözlenmemiştir. Bu sonuç da bu tür büyük moleküler ağırlığa sahip organik kirleticilerin kek tabakası ve membran tarafından tutulduğunu göstermektedir. Bu organik kirleticilerin membran ya da kek tabakası tarafından tutulması giderim verimini arttırsa da membran yüzeyinde birikmelerinden dolayı kek direncini arttırmakta ve basınç artışına neden olmaktadır (Meng vd., 2009). Daha önce yapmış olduğumuz çalışmada da, yüksek sülfür konsantrasyonlarında benzer moleküler ağırlığa sahip organik kirleticiler kek tabakasında gözlenmiştir (Yurtsever vd., 2016b).

Membran yüzeyinde oluşan kek tabakasındaki kirleticilerin içerdiği fonksiyonel gruplar FT-IR taraması ile karakterize edilmiş olup, sonuçlar Şekil 29’de gösterilmiştir. FT-IR taramaları ile membrandaki reversible kirlenmeye sebep olan organik maddelerin içerikleri tespit edilmiştir.

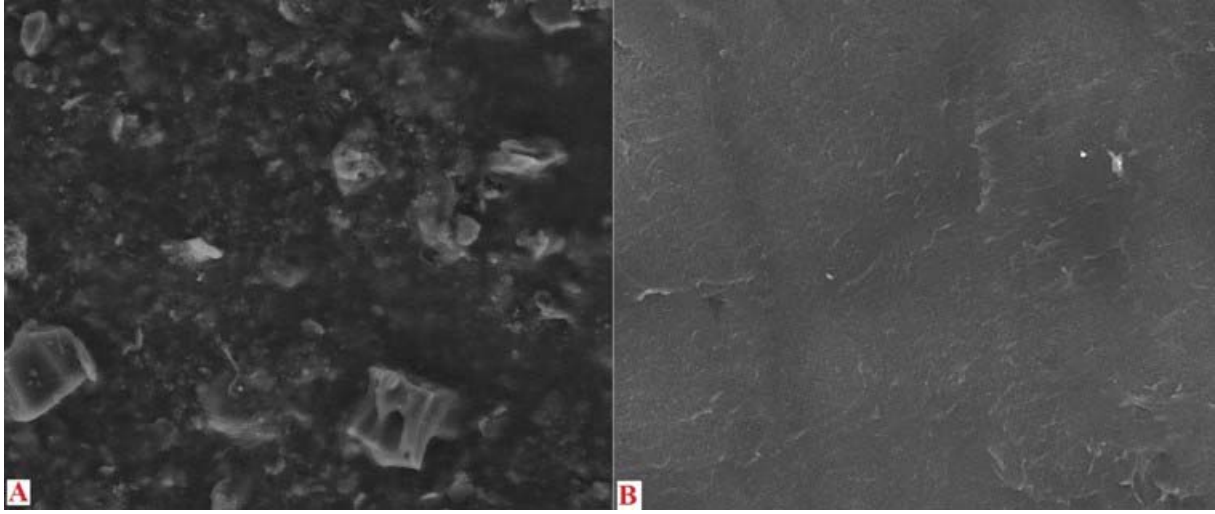


Şekil 29. AnMBR'den elde edilen kek tabakası FT-IR taraması (İP-2)

Yapılan taramada 1068 cm⁻¹'deki pik, kirleticide bulunan polisakkarit veya polisakkarit benzeri organik maddelere işaret etmekte olup, bu pik simetrik ve asimetrik C=O gerilmelerinden kaynaklanmaktadır (Kimura vd., 2015; Wang vd., 2013a). Bir diğer pik 1250 cm⁻¹'de, karboksilat ve karboksil asit gruplarının C-O gerilmeleri ile oluşmuştur (Kaya vd., 2013; Zinadini vd., 2015). Ayrıca bu pik farklı çalışmalarda protein kaynaklı Amid III yapısı olarak da raporlanmıştır (An vd., 2009; Zhu vd., 2011). Şekilde yaklaşık olarak 1400 cm⁻¹, 1530 cm⁻¹ ve 1630 cm⁻¹ pikleri ise kek tabakasındaki protein varlığını gösteren protein ikincil yapıları olan amid gruplarıdır (Duan vd., 2013; Liu vd., 2015; Maruyama vd., 2001; Wang vd., 2013a, 2009). Kek tabakasının 2900-3000 cm⁻¹ yakınlarında gözlenen benzer iki pik ise farklı çalışmalarda

EPS kaynaklı selülozik lipit yapısı olarak gösterilmiştir (Liu vd., 2015; Zhu vd., 2011). FT-IR taraması sonucunda 3264 cm^{-1} ve 3685 cm^{-1} 'de gözlenen son iki pik ise, O-H gerilmeleri nedeniyle meydana gelmiş hidroksil fonksiyonel gruplarıdır (An vd., 2009; Bilad vd., 2011; Duan vd., 2013; Kaya vd., 2013).

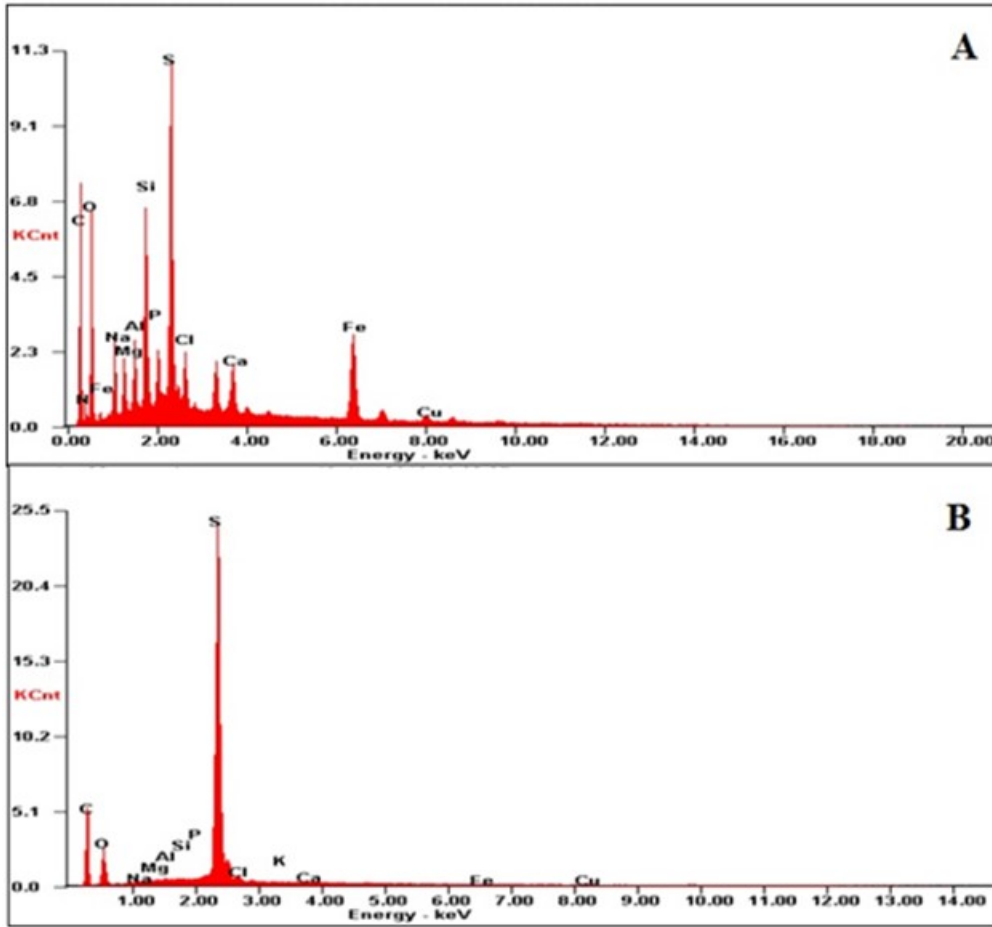
Çalışmada reaktör içerisinde kullanılan membranlar SEM ve SEM-EDS analizlerinin yapılması için kesilmiştir. Yapılan SEM görüntüleri ve SEM-EDS analizlerinin grafikleri ve sonuçları sırasıyla, Şekil 30, Şekil 31 ve Şekil 32'da sunulmuştur.



Şekil 30. AnMBR'de kullanılan membranlara ait kek tabakalı (A) ve kimyasal olarak temizlenmiş (B) membran SEM görüntüleri (Her iki görüntüleme işleminde de 2500x yakınlaştırma kullanılmıştır) (İP-2)

Profilden yapılan SEM ölçümlerde kek tabakalı membranda oldukça gözeneksiz ve farklı özellikteki çökeltiler gözlenmektedir. Membrandaki bu sık ve gözeneksiz kek tabakası membran basıncındaki ve dirençteki artışın temel sebebi olarak söylenebilir. Kimyasal yıkamadan sonra ise kek tabakası tamamen giderilmiş olup, pürüzsüz membran görünmektedir. Bununla birlikte, kimyasal olarak temizlenmiş olsa da bazı noktalarda küçük miktarlarda inorganik çökeltiler gözlenmektedir.

Yapılan EDS ölçümlerine ait grafik ve sonuçlar ise aşağıdaki grafiklerde görülmektedir.



Şekil 31. AnMBR'de kullanılan membranlara ait kek tabakalı (A) ve kimyasal olarak temizlenmiş (B) membranın SEM-EDS ölçümlerine ait grafikler (İP-2)

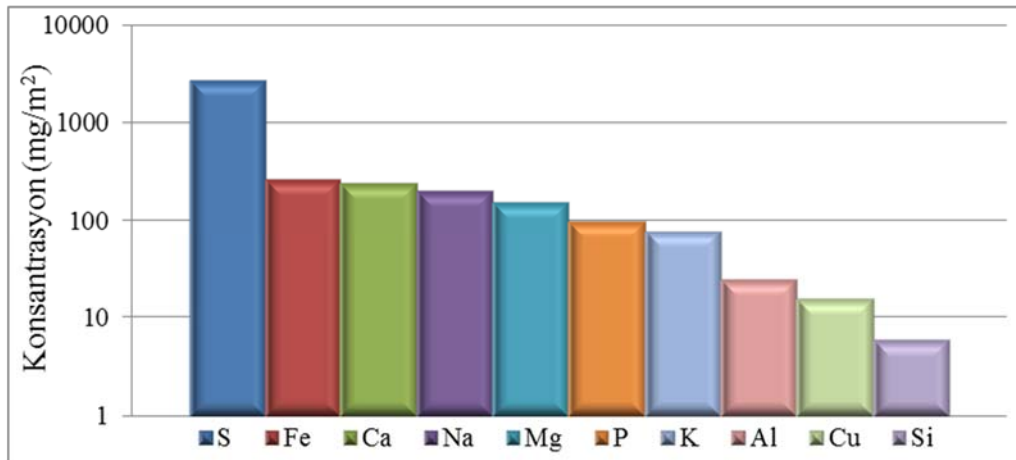
AnMBR'de gelişen kek tabakasında gözlenen C, O ve N genel olarak bakteri kütesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yüksek seviyedeki S ise membran yapısından kaynaklanabilir. Bunun yanı sıra, Şekil 31'de de görüldüğü üzere Si, Ca, Mg, Fe, P, Al ve Na pikleri oldukça yüksek seviyelerdedir. Ancak kimyasal temizleme sonrasında ise bu pikler neredeyse kaybolmuştur. Yine membran yapısından kaynaklanabilecek C, O ve S pikleri kalmıştır. Yukarıdaki bölümlerde dirençlerden de gördüğümüzü destekleyecek şekilde, SEM-EDS grafikleri de inorganik ve organik kirleticilerin kimyasal temizleme sonucunda neredeyse tamamen giderildiğini göstermiştir.

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>	<i>Element</i>	<i>Wt %</i>	<i>At %</i>
<i>CK</i>	42.40	55.58	<i>CK</i>	60.97	73.73
<i>NK</i>	05.91	06.64	<i>OK</i>	18.99	17.24
<i>OK</i>	24.59	24.19	<i>NaK</i>	00.06	00.04
<i>NaK</i>	03.29	02.26	<i>MgK</i>	00.04	00.02
<i>MgK</i>	02.01	01.30	<i>AlK</i>	00.06	00.03
<i>AlK</i>	01.81	01.05	<i>SiK</i>	00.05	00.02
<i>SiK</i>	04.82	02.70	<i>PK</i>	00.09	00.04
<i>PK</i>	01.30	00.66	<i>SK</i>	18.92	08.57
<i>SK</i>	06.73	03.31	<i>ClK</i>	00.51	00.21
<i>ClK</i>	01.20	00.53	<i>KK</i>	00.03	00.01
<i>CaK</i>	01.12	00.44	<i>CaK</i>	00.11	00.04
<i>FeK</i>	04.41	01.24	<i>FeK</i>	00.05	00.01
<i>CuK</i>	00.42	00.10	<i>CuK</i>	00.13	00.03

A
B

Şekil 32. AnMBR’de kullanılan membranlara ait kek tabakalı (A) ve kimyasal olarak temizlenmiş (B) membranın SEM-EDS ölçümlerine ait sonuçlar (İP-2)

Sonuçlar incelendiğinde ağırlık olarak %5’e yakın Si, %4,5’e yakın Fe, %3,5’e yakın Na ve %2 oranında Mg dikkat çekmektedir. Kek tabakasında gözlenen yüksek orandaki Fe, musluk suyundan kaynaklı olarak, reaktörde üretilen sülfürle çökmesi sonucu gözlenmiştir. Ölçümde rastlanan yaklaşık %7 gibi yüksek orandaki S’de bunun kanıtı niteliğindedir. Daha önce yapmış olduğumuz bir çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiş olup, AnMBR’de üretilen sülfürle FeS ve CuS gibi metal-sülfür çökelekleri SEM-EDS sonucunda tespit edilmiştir (Yurtsever vd., 2016b). Ancak kimyasal temizleme sonrasında bahsi geçen tüm kirleticiler oldukça düşük seviyelere gerilemiş olup, SEM görüntüleri dirençteki azalmayı desteklemektedir. Kimyasal yıkama sonrasında ise membranın yapısından kaynaklı olabilecek sadece C, O ve S elementleri yüksek oranlarda gözlenmiştir.



Şekil 33. Kek tabakasından ekstrakte edilen inorganik maddelerin konsantrasyonları (İP-2)

SEM-EDS analizlerine ilave olarak asidik şartlar altında kek tabakası ekstrakte edilerek, Al, Cu, Fe, P, Ca, Mg, K, Si, Na ve S konsantrasyonları ICP'de ölçülmüştür. Ölçüme ait sonuçlar logaritmik olarak çizilmiş ve Şekil 33'de sunulmuştur. SEM-EDS sonuçlarına benzer şekilde yapılan ölçümlerde yüksek konsantrasyonlarda S, Fe, Ca, Na, Mg ve P ölçülmüştür. Özellikle S konsantrasyonu $2731,25 \text{ mg/m}^2$ gibi çok yüksek konsantrasyondadır. SEM-EDS sonuçlarında bahsedilen Fe-S çökeltisinin oluşumunu destekleyen şekilde kek tabakasındaki Fe konsantrasyonu ise $265,25 \text{ mg/m}^2$ olarak tespit edilmiştir. Reaktör içerisinde oluşan yüksek alkaliniteye bağlı olarak kek tabakasında yüksek konsantrasyonlarda ($245,75 \text{ mg/m}^2$) Ca tespit edilmiş olup, yaklaşık 100 mg/m^2 olan P ile membran yüzeyinde hidroksiapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) çökeleği oluşturduğu söylenebilir. ICP ölçümleri ile elde edilen sonuçlar SEM-EDS sonuçları ile oldukça uyumludur. Ayrıca literatürde benzer çalışmalara rastlanılmıştır (Yurtsever vd., 2016b; Zhou vd., 2015).

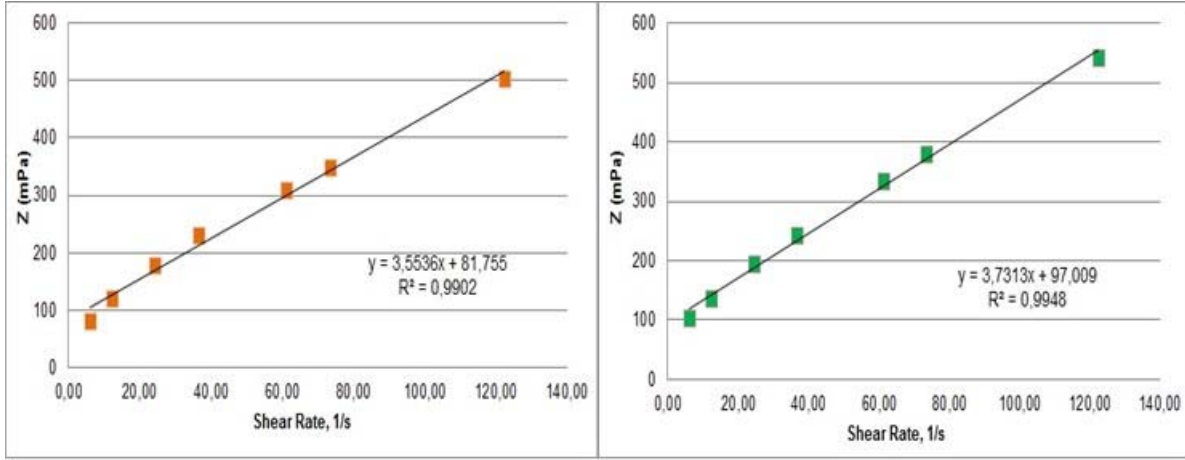
4.1.1.7. AnMBR çamurunun filtrelenebilirlik ve reolojik özellikleri

Yapılan çalışmada membran modülleri anaerobik çamura batık halde olduğundan dolayı, anaerobik çamurun kompleks yapısı nedeniyle membran kirlenmesi de oldukça komplike bir hal almaktadır. Dolayısıyla membran kirlenmesinin tam anlamıyla anlaşılabilmesi için çamurun filtrelenebilirliği ve reolojik özelliklerinin bilinmesi filtrasyon performansını arttırma açısından oldukça faydalıdır. Bu amaçla reaktörde SRF, SF, SRT ve viskozite gibi çamur çamurun filtrelenebilirlik ve reolojik özelliklerini gösteren çeşitli analizler yapılmıştır.

Anaerobik reaktör içerisindeki çamur yapı olarak sıvı ve katı faz olmak üzere iki fazdan oluşur. Katı faz askıda katı maddelerden (AKM) oluşur ve AKM konsantrasyonu, reolojik parametreleri kuvvetli bir şekilde etkiler (Khongnakorn vd., 2010). Aynı zamanda, reolojik parametreler, karıştırma, havalandırma ve reaktörden süzüntünün çekilmesi için gereken enerjiyi etkiler ve bunlarda işletme maliyetlerinin arttırmaktadır. Örneğin, yüksek AKM konsantrasyonu, çamurun viskozitesini etkileyebilir, bu nedenle çamurun reaktör içerisindeki karışımı ve filtreleme sırasında kek yüzeyindeki kesilme stresini etkiler (Pollice vd., 2007). AKM konsantrasyonu MBR'lerde reolojik özellikleri etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Bununla birlikte membran tıkanması ve membran performansı üzerine çamurun reolojik özelliklerinin rolü konusunda halen bilgi eksikliği bulunmaktadır (Wu vd., 2007).

Çamurun reolojik özellikleri arasında önemli parametrelerden bir tanesi viskozitedir. Çamur viskozitesi membran biyoreaktör performansını, membrandaki hidrolojik rejimi ve yük kaybını önemli ölçüde etkilemektedir (Hasar vd., 2004). Yüksek çamur konsantrasyonlarının Newtonsal olmayan davranışı MBR'nin işletilmesinde güçlü bir etkiye sahiptir (Koseoglu vd., 2012). Viskozite ile ilgili olarak, MBR çamurunun Newtonsal olmayan davranışında ortak bir

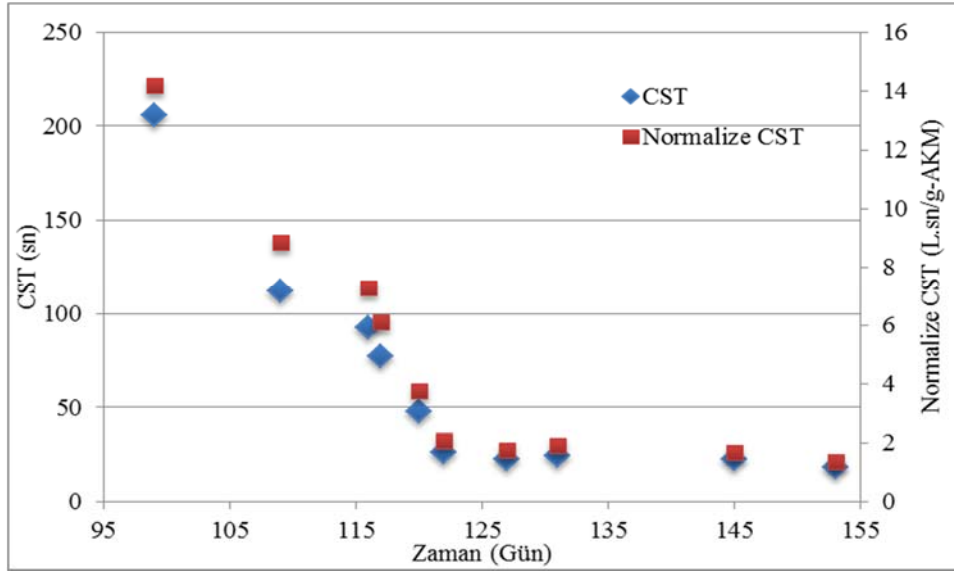
fikir birliği vardır ve çoğu çalışma artan MLSS konsantrasyonu ile artan bir eğilim göstermektedir (Guglielmi vd., 2010; Pollice vd., 2007).



Şekil 34. AnMBR'den elde edilen kayma gerilmesi ve kayma hızı grafikleri (İP-2)

Yaptığımız çalışmada da, membran kirlenmesinin mekanizmasını anlayabilmek amacıyla farklı zamanlarda viskozite ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan iki farklı ölçümde 30 °C sıcaklıklarda reaktör içerisindeki anaerobik çamurun viskozitesi 3,55 cP ve 3,73 cP olarak elde edilmiştir (Şekil 34). Elde edilen bu viskozitelere ait kayma gerilmeleri (Z_0) ise sırasıyla 81,76 mPa ve 97 mPa olarak belirlenmiştir. Shin vd. (2014) yaptıkları çalışmada anaerobik akışkan yataklı MBR'de 10 °C'de anaerobik çamurun viskozitesini 1,9 cP olarak elde etmiş olup, sıcaklığı 20 °C'ye çıkardıklarında ise 1,5 cP'e düştüğünü ve aynı zamanda, daha düşük sıcaklıklarda çamurun viskozitesinin artmasından dolayı membranların daha fazla tıkanma eğiliminde olacağını rapor etmişlerdir.

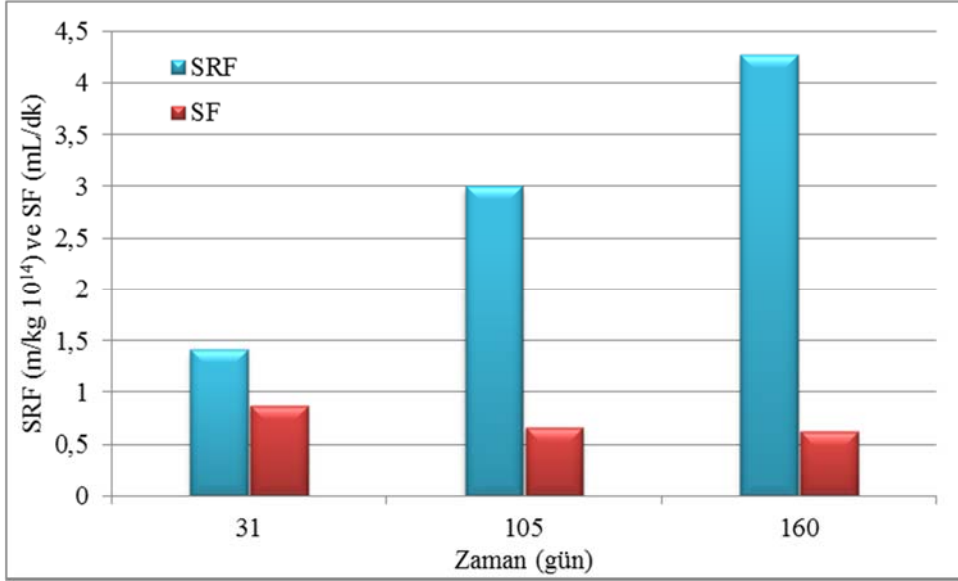
Yapılan çalışmalarda viskozitenin katı madde içeriği ile doğrudan ilişkisinin olduğu söylenebilir (Martinez-Sosa vd., 2011), viskozite AKM dışında birçok parametreye bağlıdır. Özellikle anaerobik çamurdaki EPS konsantrasyonu viskoziteyi önemli ölçüde etkilemektedir (Moreau vd., 2009).



Şekil 35. AnMBR'den elde edilmiş CST ve normalize CST'nin zamanla değişimi (İP-2)

Kapiler emme zamanı (Capillary Suction Time-CST) membran biyoreaktörlerde çamurun kirlenmeye olan etkisini değerlendirmek ve kirlenme mekanizmasını daha iyi anlamak için kullanılabilir. Yapılan çalışmada da CST farklı zamanlarda ölçülmüş ve sonuçlar Şekil 35'de sunulmuştur. Çalışmada CST zaman bağılı olarak 205 sn'den 18 sn'ye kadar düşmüştür. Bu süreçte normalize CST ise 14,18 L.sn/g-AKM seviyelerinden 1,35 L.sn/g-AKM seviyelerine gerilemiştir. Ersahin vd. (2014)'da yaptıkları çalışmada anaerobik reaktör için normalize edilmiş CST'yi 14 ± 3 L.sn/g-AKM olarak rapor etmiş olup, bu çalışmanın başlarındaki değere oldukça yakındır. CST de viskozite gibi birçok parametreye bağlı olup, katı madde içeriği, sıcaklık ve SMP-EPS bunlardan bazılarıdır. Yapılan çalışmada katı madde içeriği de (AKM) zamana bağlı olarak düşmüş olup (Şekil 22), CST'nin düşmesinde temel faktör olarak söylenebilir. Benzer şekilde EPS konsantrasyonu da 95-150 günleri arasında düşme eğiliminde (Şekil 23) olup, EPS gibi polimerik maddeler ile CST arasında çok iyi bir korelasyon vardır (Jin vd., 2004). Yapılan çalışmalar CST'nin çamurun filtre edilebilirliği ve suyunun filtrelenebilirliğini göstermede genel parametreleri temsil edebilecek kapsamlı bir parametre olduğu rapor edilmiştir (Wang vd., 2006). CST'nin düşmesi çamurun filtre edilebilirliğinin artması anlamına gelmekte olup, tıkanmanın azalmasında önemli rol oynamaktadır.

Viskozite ve CST'ye ilave olarak çamurun filtreedilebilirliği hakkında daha fazla bilgi edinebilmek amacıyla AnMBR'den SRF ve SF analizleri yapılmıştır. Çalışmanın 160. gününde yapılan SRF analizinde elde edilen t/V-V grafiği Şekil 12'de verilmiştir. Bu grafikte elde edilen eğim SRF denkleminde yerine koyularak SRF hesaplaması gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizlerde SRF 31. günde $1,41 \times 10^{-14}$ m/kg iken 160. günde $4,27 \times 10^{-14}$ m/kg (Şekil 36) değerlerine ulaşmış olup, işletim sürecinde, ortalama $2,89 \pm 1,17 \times 10^{-14}$ m/kg değeri elde edilmiştir.



Şekil 36. AnMBR'den elde edilen SRF ve SF değerlerinin değişimi (İP-2)

Ersahin vd. (2014)'in çalışmasında ise anaerobik çamurda $7,7 \text{ E}^{14} \text{ m/kg}$ ve $14,10 \text{ E}^{14} \text{ m/kg}$ değerleri rapor edilmiş olup, bizim çalışmamızda elde edilen değerler bu değerlere kıyasla bir miktar düşüktür. Sülfat indirgeyen koşullarda yapmış olduğumuz önceki çalışmada ise SRF değerleri $8.0 \text{ E}^{14} \text{ m/kg}$ olarak elde edilmiştir (Yurtsever vd., 2016b).

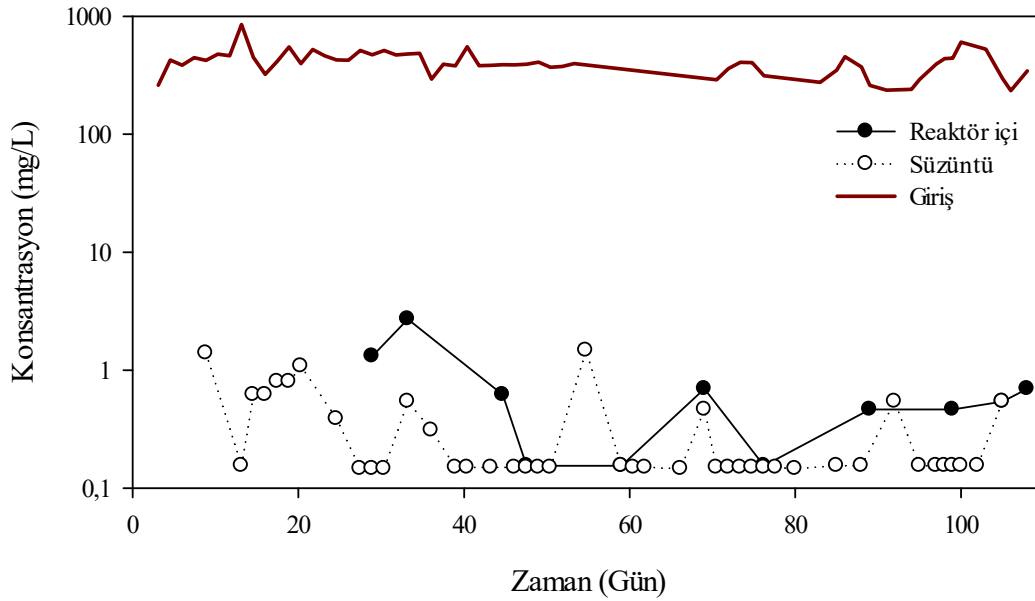
SRF değerlerinin artmasına karşılık, beklenildiği üzere SF ise azalma eğilimindedir (Şekil 36). Çalışmanın 31. gününde 0,87 mL/dk olan SF değeri 160. günde azalarak 0,62 mL/dk değerine düşmüştür.

4.1.2. AeMBR Performansı

Kağıt endüstrisi, ilaç sanayisi gibi bazı endüstrilerde yüksek sülfat içeren atıksular oluşmakta olup, organik madde varlığında ve anaerobik koşullar altında sülfat, sülfat indirgeyen bakteriler (SİB) tarafından sülfüre indirgenmektedir. Çözünmüş ve gaz sülfürün oluşumu fiziksel ve biyolojik bazı kısıtlamalara neden olmaktadır. Bununla birlikte deri endüstrisi gibi bazı endüstrilerde ise yüksek sülfür içerikli atıksular oluşmaktadır. Atıksuda bulunan bu sülfür koku problemlerinin yanı sıra bu atıksuların arıtılmasında kullanılan biyolojik sistemlerde nitrifikasyonun inhibe olması, ipliksi bakteri oluşumu, flokların parçalanması gibi bazı problemlere neden olmaktadır (Vannini vd., 2008). Bu nedenle atıksulardaki bu sülfürün uygun yöntemlerle arıtılması gerekmektedir. Yapılan bu çalışmada anaerobik sülfat indirgeyen MBR'de oluşan yüksek sülfür içeren suların arıtılması için aerobik sülfür indirgeyen MBR kurularak, hem biyoreaktör performansı hem de membran filtrasyon performansı detaylı bir şekilde incelenmiştir. İşletilen AeMBR'ye ait sonuçlar bu bölümde anlatılmıştır.

4.1.2.1. AeMBR’de Sülfür Oksidasyonu

AeMBR’de sülfür oksidasyonuna ait sonuçlar Şekil 37’de logaritmik olarak sunulmuştur. Girişteki yüksek konsantrasyonlardaki sülfür konsantrasyonu olmasına rağmen, çıkışta birkaç ölçüm dışında sülfür konsantrasyonları 1 mg/L’nin altında ölçülmüş olup, sülfürün tam oksidasyonu başarıyla gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte Şekil 38’de ise giriş sülfat (AnMBR çıkış) ve sülfür oksidasyonu neticesinde oluşan sülfatın değişimi görülmektedir. Sülfürün AeMBR’de %99 oranda giderilmesine bağlı olarak sülfat konsantrasyonu girişte ortalama 492 ± 122 mg/L iken çıkışta 1800 mg/L seviyelerine kadar ulaşmaktadır. Yapılan hesaplamalarla birlikte teorik olarak üretilmesi gereken sülfat değerlerine oldukça yakın sülfat konsantrasyonları elde edilmiştir. Her ne kadar bazı ölçümlerde sülfat konsantrasyonları teorik değerden yüksek ölçülse de ortalama olarak sülfürün sülfata dönüşüm oranı $96,28 \pm 8,23$ olarak elde edilmiştir. Bu sonuca bağlı olarak AeMBR’de okside edilen sülfürün yaklaşık %4’lük kısmının kükürde dönüştüğü söylenebilir.

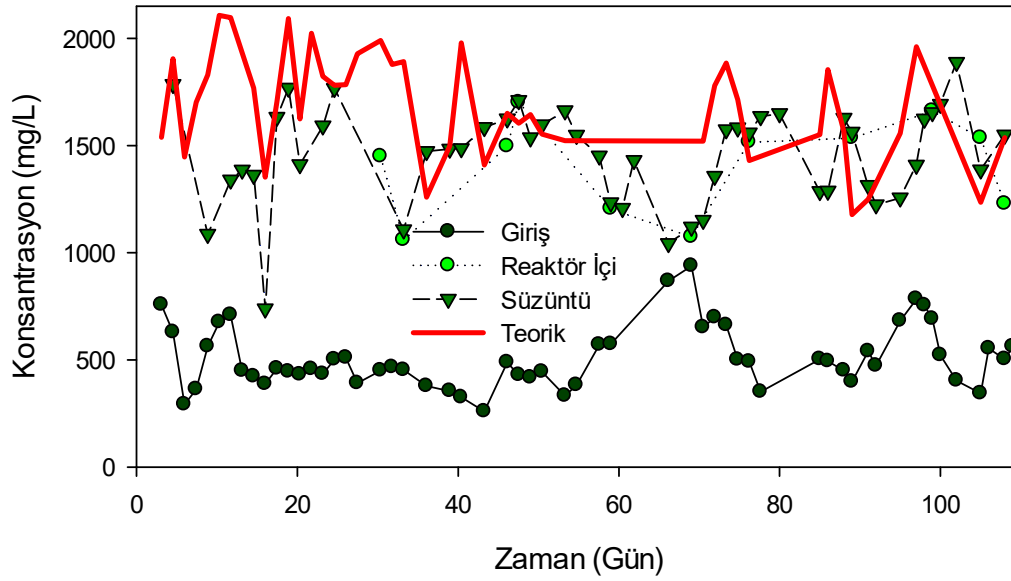
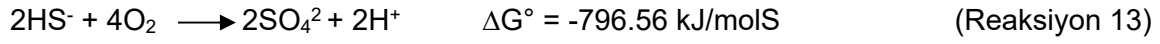
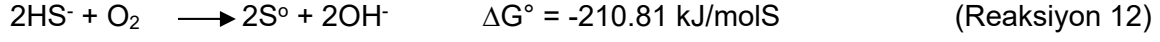


Şekil 37. AeMBR’de sülfür oksidasyonunun zamanla değişimi (İP-2)

Yapılan çalışmalarda her ne kadar kükürt üretimi üzerine çalışmalar yapılmış olsa da (Lohwacharin ve Annachhatre, 2010; Xu vd., 2012), yapmış olduğumuz çalışmada daha çok sülfürün giderimine odaklanılmıştır.

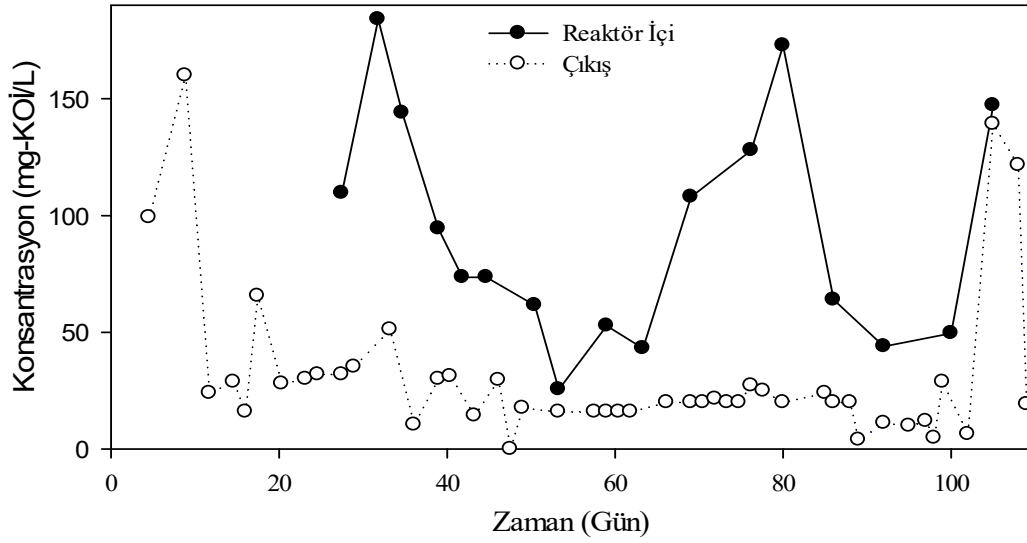
Yapılan çalışmalarda, çözünmüş oksijen (ÇO) seviyesinin sülfür oksitleyen bakterilerin aktiviteleri düzenleyen etkili bir parametre olduğu belirtilmiş olup, kısıtlı ÇO

konsantrasyonlarında kükürt oluşumunun arttığı ve sülfat oluşumunun düştüğü belirtilmiştir (X. Xu vd., 2013). Aşağıda özetlenen reaksiyonlara göre (reaksiyon 12-13), sülfürün kısmi oksidasyonu neticesinde sülfür kükürte dönüştürülebilmektedir (Lohwacharin ve Annachhatre, 2010)



Şekil 38. AeMBR'de sülfür oksidasyonu ile oluşan sülfatın zamana bağlı olarak değişimi (İP-2)

AnMBR'çıkış suyunun AeMBR'ye verilmesi neticesinde sülfürün oksitlenmesine ilave olarak, KOİ giderimi de gerçekleşmiştir. AeMBR'ye ait reaktör içi ve süzüntü KOİ konsantrasyonlarının değişimi ise Şekil 39'da sunulmuştur.



Şekil 39. AeMBR’de reaktör içi ve süzüntü KOİ konsantrasyonlarının değişimi (İP-2)

Genel olarak AnMBR’de yüksek KOİ giderim verimleri elde edilmiş olup, AeMBR’ye gelen KOİ yükü oldukça düşük seviyelerdedir. Buna bağlı olarak da AeMBR’de özellikle süzüntü ölçümlerinde $19,58 \pm 8,37$ mg/L gibi düşük konsantrasyonlarda ve stabil sonuçlar elde edilmiştir. Bununla birlikte reaktör içi ölçümlerde daha değişken sonuçlar vermiş olup, özellikle AnMBR’de HRT’nin düşürülmesi neticesinde AeMBR’ye gelen KOİ’nin artmasıyla reaktör içerisinde KOİ konsantrasyonu $184,38$ mg/L’ye kadar çıkmıştır. Benzer olarak AnMBR’de 112. günde yaşanan teknik probleminde de AeMBR’ye yüksek KOİ konsantrasyonunda atıksu gelmiş olup, reaktör içerisinde de yüksek KOİ konsantrasyonu ölçülmüştür. Genel olarak ise reaktör içerisinde KOİ konsantrasyonu ortalama $92,71 \pm 46,72$ mg/L olarak elde edilmiştir. Ancak reaktörde yaşanan bu olumsuzluklar ve KOİ konsantrasyonundaki bu değişimler süzüntüdeki KOİ konsantrasyonunu etkilememiş ve AeMBR çıkışında daha stabil sonuçlar ($19,58 \pm 8,37$ mg/L) elde edilmiştir.

AeMBR’de ölçülen alkalinite ve pH değerleri ise Şekil 40’da gösterilmiştir. Reaksiyon 2’de gösterildiği gibi 1 mol sülfat indirgeme sonucunda 1 mol asit tüketilmekte veya 1 mol alkalinite (bikarbonat) tüketilmektedir. Bu durumda 1 mg sülfat indirgenmesi neticesinde yaklaşık 0,52 mg CaCO_3 alkalinite tüketilmektedir. AnMBR’de girişte alkalinite ilave edilmemesine rağmen sülfat indirgeme neticesinde reaksiyon 3 uyarınca çıkışta yüksek konsantrasyonlarda alkalinite gözlenmiştir (Şekil 21). AnMBR’den gelen yüksek konsantrasyonlarda alkalinite ise Şekil 40’da görüldüğü üzere, AeMBR’de sülfür oksidasyonu sırasında oluşan asit ile düşmektedir. Fakat

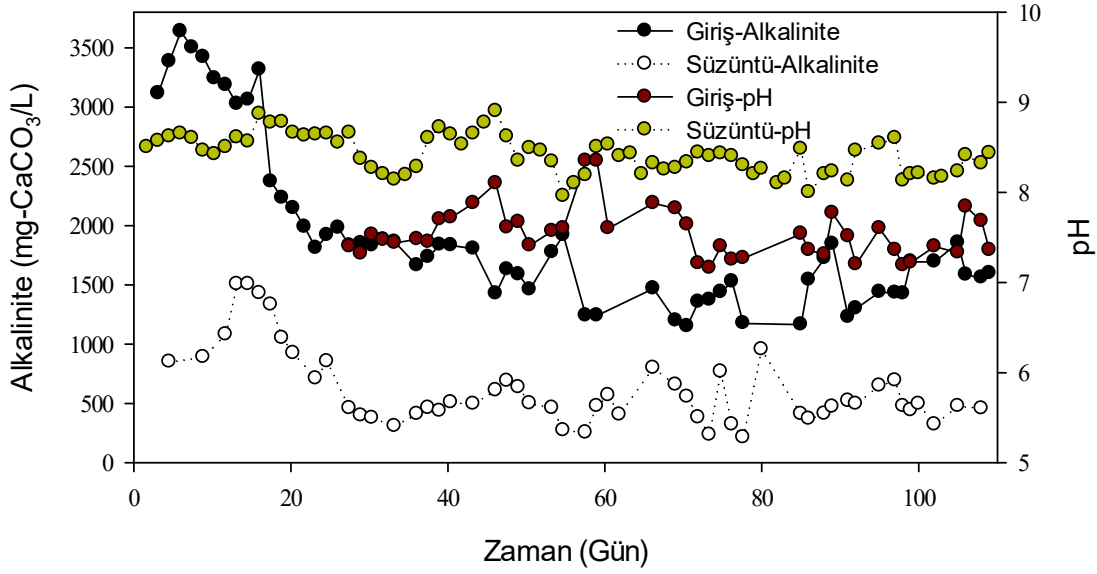
reaktörün tam olarak devreye alınmasından sonra, dışarıdan alkalinite ilavesini gerektirecek bir düşüş gözlenmemiştir.

AeMBR'nin işletmeye alınması aşamasında sülfür oksidasyonunun gerçekleşmesi neticesinde pH değerinin çok düşmesi ihtimaline karşılık güvenli tarafta kalmak için reaktör girişine, AnMBR'den gelen alkaliniteye ek olarak 2000 mg/L de dışarıdan alkalinite ilavesi gerçekleştirilmiş olup, işletimin 20. gününde alkalinite ilavesi kesilmiştir. Bu nedenle bu süreçte girişte ölçülen alkalinite konsantrasyonu 3000-3500 mg-CaCO₃/L arasında olup, buna bağlı olarak süzöntüde 1500 mg-CaCO₃/L seviyelerinde alkalinite ölçülmüştür. Ancak reaktörün stabilizeye ulaşmasıyla birlikte daha stabil alkalinite değerleri elde edilmiştir.

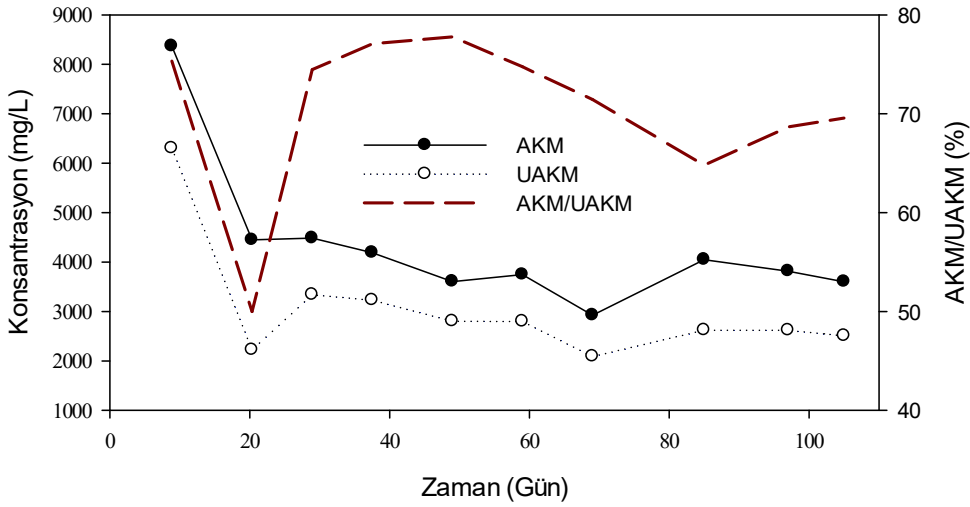
Kararlı koşullarda, girişte 2.000 mg/L seviyelerindeki alkalinite, atıksudaki sülfürün tam oksidasyonu neticesinde azalarak süzöntüde 500 mg/L seviyelerine düşmüştür. AeMBR'de bu süreçte ortalama 494,33±169,77 mg-CaCO₃/L alkalinite konsantrasyonları elde edilmiştir (Şekil 40).

Alkaliniteye ilave olarak pH değerleri de Şekil 40'da verilmiş olup, hem girişte hem de çıkışta alkaliniteye kıyasla daha stabil sonuçlar elde edilmiştir. Genel olarak girişte 7,2-7,6 arasında elde edilen pH, süzöntüde çalışma boyunca 8-8,5 arasında ölçülmüştür.

Çalışma süresince elde edilen AKM-UAKM konsantrasyonları ve aerobik çamurdaki AKM/UAKM oranları Şekil 41'de sunulmuştur. Şekilden de görüldüğü üzere reaktör yaklaşık 8.400 mg/L AKM konsantrasyonu ile başlatılmış olup, AnMBR çıkışının verilmesiyle AKM-UAKM konsantrasyonunda ve özellikle UAKM/AKM oranında keskin bir düşüş meydana gelmiştir. Bunun muhtemel sebebi ise giriş atıksuyundaki yüksek sülfür konsantrasyonundan dolayı, karışık kültür aerobik çamurundaki sülfüre dayanamayan bakterilerin ölmesidir. UAKM/AKM oranı ise %75 seviyelerinden %50'ye gerilemiştir.

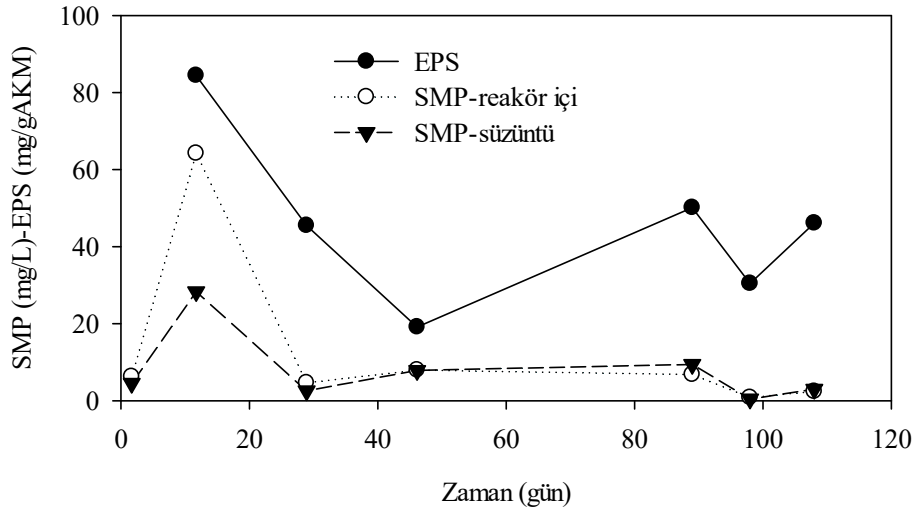


Şekil 40. AeMBR'de alkalinite ve pH değişimleri (İP-2)



Şekil 41. AeMBR'de AKM ve UAKM konsantrasyonlarının ve UAKM/AKM oranının değişimi (İP-2)

Sonraki süreçte ise AKM konsantrasyonunun yaklaşık olarak sabit kalmasına rağmen, sülfür oksitleyen bakterilerin zenginleşmesi ile UAKM konsantrasyonu artışa geçmiş olup, UAKM/AKM oranı da yeniden %75 seviyelerine çıkmıştır. AeMBR işletiminin 60. gününden sonra her ne kadar AKM-UAKM konsantrasyonları stabil kalsa da, sistemde sülfatın yanı sıra %4 oranında oluşan kükürdün reaktörde birikmesi nedeniyle UAKM/AKM oranı ortalama $68,63 \pm 2,42$ seviyelerine düşmüştür.

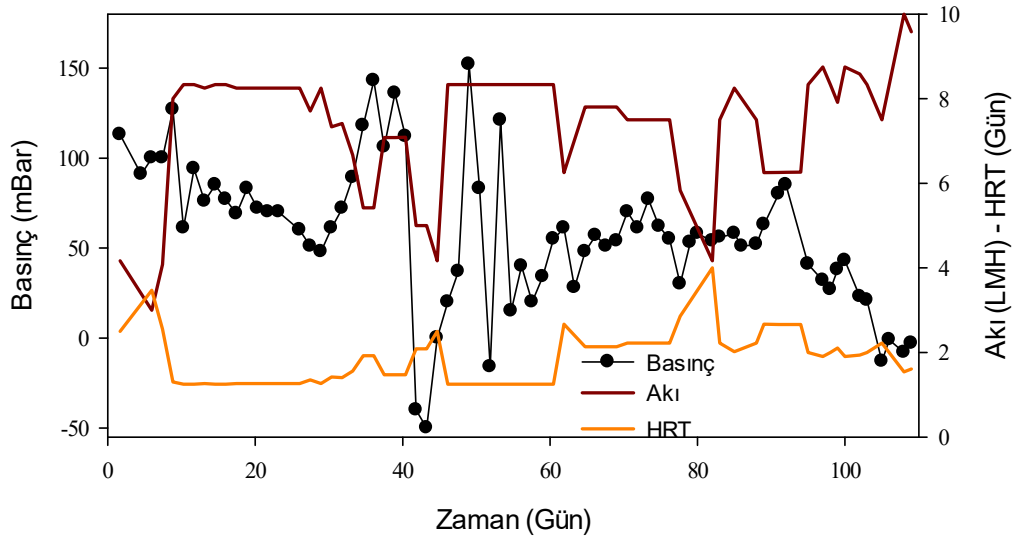


Şekil 42. AeMBR'e ait reaktör içi ve süzöntü SMP konsantrasyonlarının ve EPS'in değişimi (İP-2)

AeMBR'de zamana bağlı olarak SMP ve EPS'teki değişimi gösteren grafik Şekil 42'de verilmiştir. Reaktör işletiminin ilk günlerinde reaktör içi ve süzöntüde SMP konsantrasyonu sırasıyla 6,25 mg/L ve 4,50 mg/L olarak elde edilmiş olmasına rağmen, yüksek giriş sülfür konsantrasyonuna bağlı olarak yaşanan bakteri ölümlerinden dolayı reaktör içerisinde SMP konsantrasyonunda hızlı bir artış meydana gelmiştir. İlk devreye alma aşamasında SMP'nin membran tarafından tutularak atıksudan giderilme oranı %28 olarak elde edilmişken, SMP'nin artmasıyla giderim oranı da artarak %56 seviyelerine ulaşmıştır. Her ne kadar giderim oranı artsa da, reaktör içerisindeki 64,22 mg/L gibi yüksek SMP'den dolayı çıkışta 28,28 mg/L konsantrasyonunda SMP ölçülmüştür. Çalışmanın devamında SMP hem reaktör içerisinde hem de süzöntüde 10 mg/L'nin altında ölçülmüştür. Çalışmanın genelinde ise reaktör içi ve süzöntü SMP konsantrasyonları sırasıyla ortalama 13,29 mg/L ve 8,01 mg/L olarak elde edilmiştir. Bu sonuçla birlikte SMP'nin membran tarafından tutulma oranı ise %40 olarak elde edilmiştir. Reaktörde EPS konsantrasyonu ise SMP'den biraz farklı olarak daha dalgalıdır. Ancak SMP'ye benzer şekilde yine bakteri ölümlerine bağlı olarak yüksek EPS konsantrasyonu (84,38 mg/g AKM) çalışma başlarında elde edilmiştir. Her ne kadar devam eden süreçte düşüşe geçerek 20 mg/L seviyelerinde elde edilse de daha sonra yeniden artarak 50 mg/L olarak ölçülmüştür. Çalışma boyunca ise ortalama $45,92 \pm 20,23$ mg/g-AKM EPS konsantrasyonu elde edilmiştir.

4.1.2.2. AeMBR’de akı, HRT ve TMP’nin değişimi ve Filtrasyon Performansı

AeMBR’de basınç değişimi aşağıdaki şekilde görülmektedir (Şekil 43). Basınç kaydı çalışmanın 2. gününden sonra alınmaya başlanmış olup, basınç kaydının alındığı ilk tarihten itibaren membrandaki basınç 115 mBar seviyelerinden başlamıştır. Bunun temel nedeni ise bakteri ölümleri nedeniyle AeMBR’de SMP-EPS konsantrasyonlarının artışa geçmesi (Şekil 42) olarak düşünülmüştür. Çalışmanın devamında ise 40. güne kadar basınç genel olarak 100 mBar seviyelerinde kalmıştır. Her ne kadar bu süreçte SMP-EPS konsantrasyonları düşme eğiliminde olsa da membranda meydana gelen jel tabakasına bağlı olarak konsantrasyon polarizasyonu nedeniyle membran direnci sabit kalmaktadır. Çalışmanın 40. gününde numune elde etmek amacıyla membran modülü reaktörden çıkarılmış olup, membranda kek tabakasının olmadığı ve sadece jel tabakasının varlığı tespit edilmiştir. Çıkarılan membranlar kimyasal yıkamaya tabi tutulmuş olup, yıkamadan sonra ise basınç -40 mBar seviyelerinden başlamış olup, düşük SMP-EPS konsantrasyonlarına bağlı olarak ilk zamanlara kıyasla daha yavaş artışa geçmiştir. İlk günlere benzer olarak ancak daha yavaş oluşan jel tabakasının meydana getirdiği dirence bağlı olarak ise membrandaki basınç 55. günden itibaren 50 mBar seviyelerinde kalmıştır. Tüm işletim boyunca membranlar sadece bir kez numune elde edilmesi amacıyla reaktörden çıkarılarak yıkanmıştır. Bu yıkama dışında herhangi bir temizleme işlemi yapılmamış olup, 110 gün boyunca başarılı bir şekilde işletilmiştir.



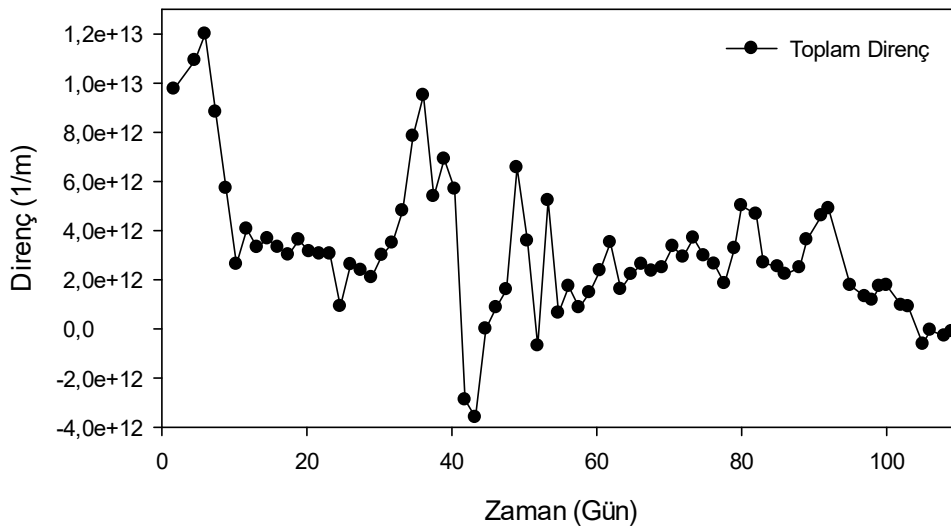
Şekil 43. AeMBR’de işletim süresince Akı, HRT ve TMP değişimleri (İP-2)

Basınç grafiğine ilave olarak AeMBR’deki akı ve HRT değişimleri de Şekil 43’de sunulmuştur. AeMBR ortalama $7,43 \pm 1,38$ LMH akı $1,82 \pm 0,59$ gün HRT ile işletilmiş olup, akı ve HRT

anlamında dalgalı bir işletim söz konusudur. Sonraki dönemlerde ise daha sonra tartışılacağı gibi daha yüksek akılarda membran filtrasyon performansı test edilmiştir.

Daha önceki çalışmamızda da, yine sülfür oksidasyonu amacıyla ve daha düşük giriş sülfür konsantrasyonlarında AeMBR işletilmiştir (Yurtsever vd., 2016b). İşletilen AeMBR’de de benzer akılar elde edilmiş olmasına karşılık, bu çalışmamıza kıyasla reaktör içi ve süzöntüde daha yüksek SMP (sırasıyla 38 ± 11 mg/L ve 25 ± 8 mg/L) değerleri ölçülmüştür. Bu çalışmadaki membran basıncının önceki çalışmaya kıyasla daha stabil elde edilmesinin temel nedeni de düşük SMP konsantrasyonları (Şekil 42) olarak düşünülmektedir.

AeMBR’de membran yıkaması için modül reaktörden çıkarıldığında membran yüzeyinde yalnızca jel tabakasının varlığı dikkat çekmiştir. Bu nedenle de basınç daha stabil kalmıştır. Membranda kek tabakasının oluşmaması nedeniyle dirençteki artış da düşük seviyelerde kalmaktadır (Şekil 44). Özellikle kek tabakasının oluştuğu AnMBR direnci (Şekil 25) ile kıyaslandığında AeMBR’de oldukça düşük direnç oluşması beklenen bir durumdur. Çalışmada işletilen AnMBR’de ortalama toplam direnç $3,82 \pm 0,64 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-1}$ olarak elde edilmiş olup, AeMBR’de ise bu değer ortalama $3,05 \pm 2,65 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Sonuçlara bakıldığında, AnMBR’de hesaplanan toplam direnç AeMBR’nin toplam direncinin yaklaşık on katıdır. Dirençlerdeki bu fark Şekil 24 ve Şekil 43’deki basınç değişimleri arasındaki farkı da açıklamaktadır.

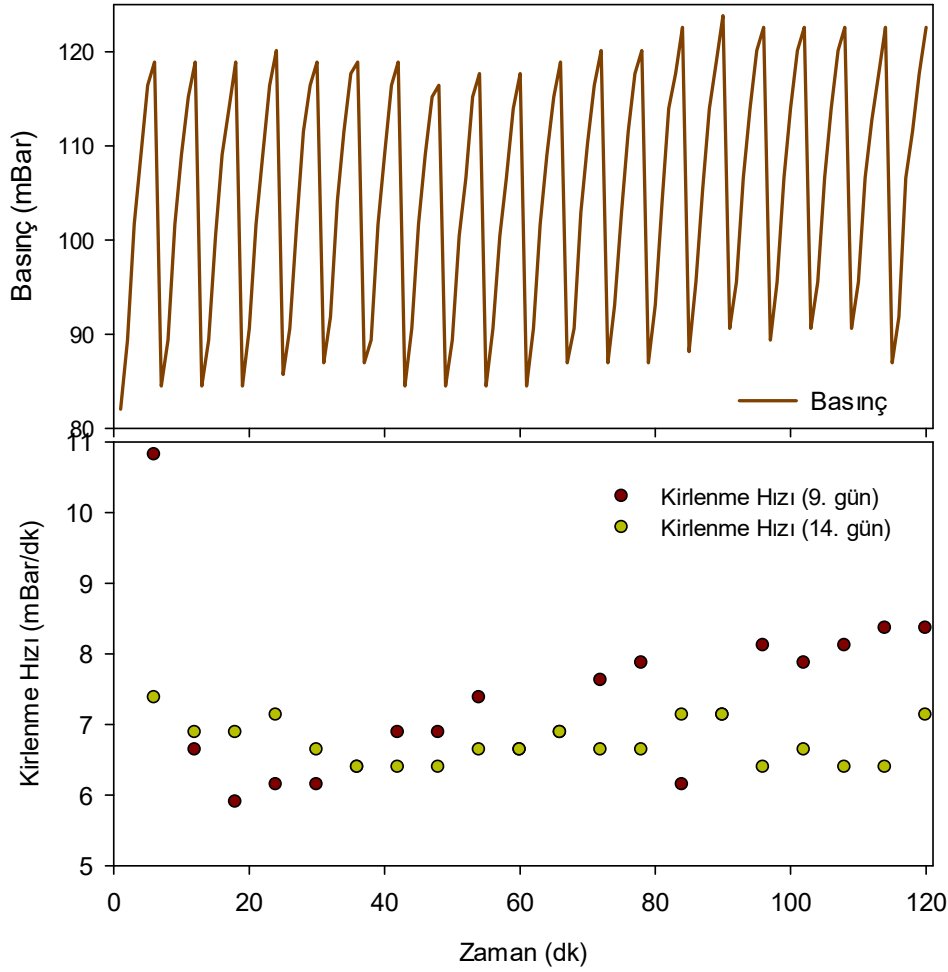


Şekil 44. AeMBR’de zamana bağlı olarak toplam dirençteki değişim (İP-2)

AnMBR’de oluşan kek tabakasının, AeMBR’de oluşmaması nedeniyle daha düşük direnç değerleri elde edilmiş olup, Chang and Kim (2005) yaptıkları çalışmada kek direncinin akı

azalması ve basınç artışında baskın bir faktör olduğunu söylemişlerdir. Aynı zamanda yaptıkları çalışmada kek direncinin toplam direncin %72 ile %88'ini oluşturduğunu ve MLSS konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiğini rapor etmişlerdir. Bu çalışmaya benzer şekilde de kek tabakası oluşmayan AeMBR'de çok daha düşük direnç oluşumu söz konusudur. Benzer şekilde, Wang vd. (2012) tarafından yapılan çalışmada dışsal (external) kirlenme tabakalarının oluşumunun membran kirlenmesine neden olan ana faktörlerden biri olduğu ve kek tabakasının etkisinin jel tabakasınınkinden daha büyük olduğu rapor edilmiştir.

Ayrıca AeMBR'de, 6 dakikalık fasıllı filtrasyon (5 dk vakum/1 dk dinlenme) sırasında oluşan reversible kirlenme hızları da farklı zamanlarda (9 ve 14. günler) hesaplanarak Şekil 45'de sunulmuştur. Ayrıca Şekil 9'da örneği sunulan ve kirlenme hızının hesaplanmasında kullanılan kirlenme döngüsüne ait bir grafik de AeMBR için Şekil 45'de sunulmuştur. Yapılan hesaplara göre 9. ve 14. günlerde kirlenme hızları sırasıyla $7,31 \pm 1,12$ mBar/dk ve $6,74 \pm 0,31$ mBar/dk olarak elde edilmiştir. Aynı günlerde ise AeMBR'deki membran direnci ise sırasıyla $5,72 \cdot 10^{12}$ m⁻¹ ve $3,32 \cdot 10^{12}$ m⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Yapılan bu hesaplamalara göre, yüksek membran direnci, aynı zamanda yüksek kirlenme hızı anlamına gelmektedir. Bu da membran basıncının daha hızlı artmasına neden olmaktadır. Şekil 43'e bakıldığında, 8. günde 100 mBar olan basınç 9. günde pik yaparak 127 mBar seviyesine yükselmiştir. Daha sonra ise basınç azalarak 14. günde 76 mBar'a düşmüştür. Hem membran direnci, hem kirlenme hızı hem de basınç arasında mutlak bir ilişki söz konusu olup, yapılan ölçümler ve hesaplamalar bunu doğrulamaktadır. Wang vd. (2012) yaptıkları çalışmada, iki farklı membranda iki farklı havalandırma yoğunluklarında çalışarak farklı kirlenme tabakası oluşumunun kirlenme hızı etkisini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda, farklı kirlenme tabakalarının farklı kirlenme hızlarına neden olacağı vurgusunu yapmışlardır. Düşük ve yüksek havalandırma yoğunluğunda membran yüzeyinde kirletici birikimine bağlı olarak direnç artış hızını sırasıyla $3,1 \cdot 10^{10}$ m⁻¹/saat ve $1,5 \cdot 10^{10}$ m⁻¹/saat olarak belirtmişlerdir. Bunun da kirlenme hızını arttıracağını rapor etmişlerdir.

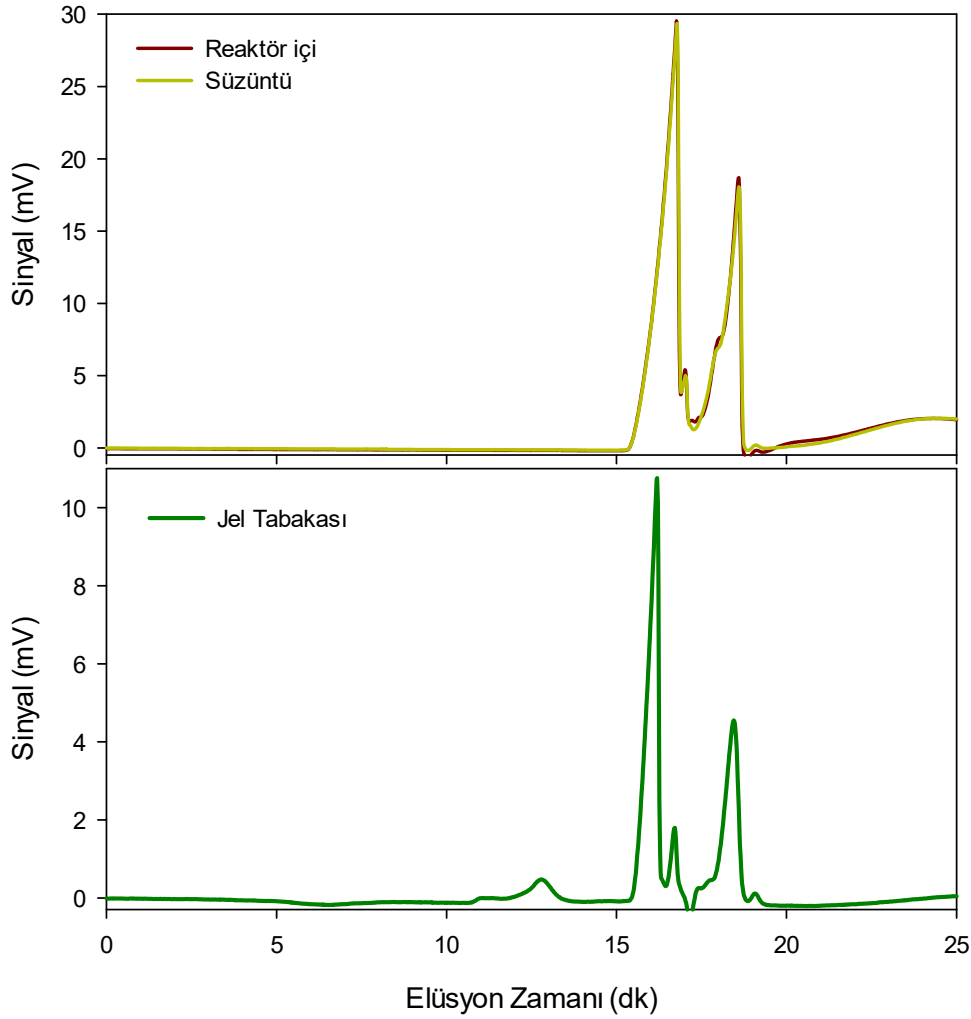


Şekil 45. AeMBR'de 2 saatlik kirlenme döngüsü (üstte) ve farklı iki zamanda elde edilen kirlenme hızları (altta) (İP-2)

Ayrıca yapılan çalışmalarda, MLSS konsantrasyonu ve yüksek SRT değerlerinin kirlenme hızını arttıracak rapor edilmiştir (Huang vd., 2011). Daha önce yapmış olduğumuz bir çalışmada, benzer işletim koşulları, benzer akı değerleri ve daha yüksek AKM konsantrasyonlarında AeMBR'de kirlenme hızı $14,83 \pm 0,98$ mBar/dk olarak elde edilmiştir (Yurtsever vd., 2016a). Bu değer, bu çalışmada elde ettiğimiz kirlenme hızının yaklaşık üç katıdır.

4.1.2.3. AeMBR'de Membran Kirleticilerinin Karakterizasyonu (İP-4 ve İP-5)

Metalsiz işletim döneminde AeMBR'de meydana gelen kirlenmenin karakterizasyonunun yapılabilmesi için farklı noktalardan GPC ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu bağlamda Şekil 46'da AeMBR'ye ait reaktör içi, süzöntü ve jel tabakası GPC ölçüm sonuçları verilmiştir.

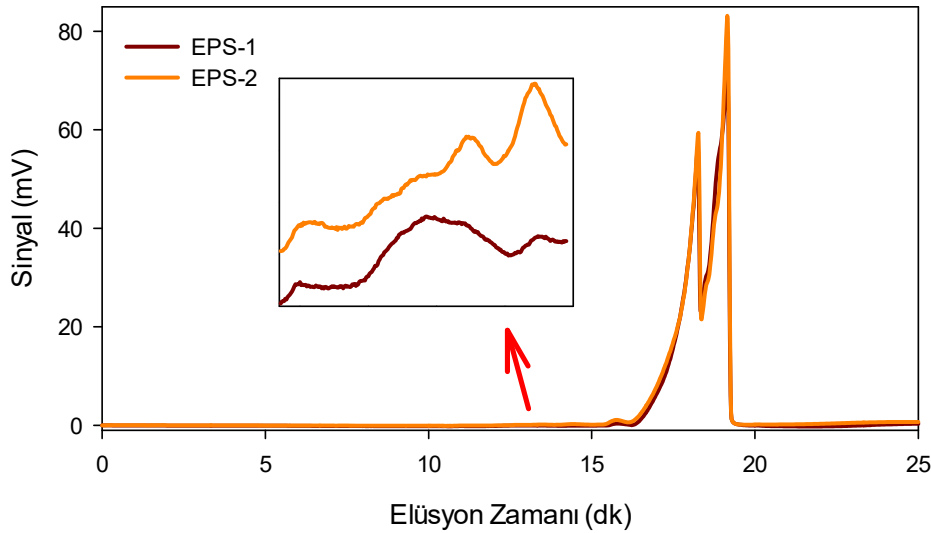


Şekil 46. AeMBR'den ölçümü yapılan reaktör içi, süzüntü ve jel tabakasına ait GPC sonuçları (İP-2)

GPC ölçümleri neticesinde AeMBR reaktör içi ve süzüntüde tamamen aynı pikler elde edilmiş olup, yalnızca 18,6. dakikada gözlenen ve moleküler ağırlığı 0,6 kDa olan organik kirleticinin reaktör içi numunesindeki sinyal yüksekliği süzüntününkinden biraz daha fazladır. Önceki bölümde anlatıldığı üzere AnMBR'de bu fark oldukça fazla olup, tıkanma da aynı oranda daha fazladır. AeMBR'de GPC ölçümlerinde fark olmaması membranda tıkanmanın fazla gerçekleşmemesini de açıklamaktadır. Bunun yanı sıra AnMBR'de reaktör içi ölçümlerinde yüksek moleküler ağırlığa sahip organik kirleticiler de gözlenmiş olup, süzüntüde tespit edilememiştir. AeMBR ölçümlerinde bu durum yaşanmamıştır. AeMBR'de bir büyük sinyalle birçok küçük sinyalle gözlenen diğer iki pike ait organik kirleticiler ise 6,4 kDa ve 4,7 kDa moleküler ağırlığa sahiptir. Bu pikler de hem reaktör içerisinde hem de süzüntüde aynı oranda gözlenmiş olup, membran tarafından tutulmamıştır. Bunlara bağlı olarak ise AeMBR'de basınç

bir kez 150 mBar seviyelerine yükselmiş olup, numune alımı dışında kimyasal yıkama yapılmamıştır.

AeMBR’de numune alımı için modülün çıkarılması sırasında gözlenen jel tabakasından alınan numunede yapılan GPC ölçümü de Şekil 46’da sunulmuştur. Her ne kadar reaktör içi ölçümlerinde gözlenmese de jel tabakası ölçümlerinde yüksek moleküler ağırlıklı organik kirleticiler tespit edilmiştir. Jel tabakasında özellikle 10-15 dakikaları arasında iki adet küçük sinyalli pik gözlenmiş olup, bu pikler 7.000 kDa ve 1.065 kDa moleküler ağırlığa sahip organik kirleticilere aittir. Bunların yanı sıra reaktör içi ve süzöntüde gözlenen küçük moleküler ağırlıklı kirleticiler de jel tabakasına ait GPC ölçümlerinde küçük sinyallerle tespit edilmiştir.



Şekil 47. Aerobik MBR çamurundan farklı zamanlarda ekstrakte edilen EPS numunelerine ait GPC sonuçları (İP-2)

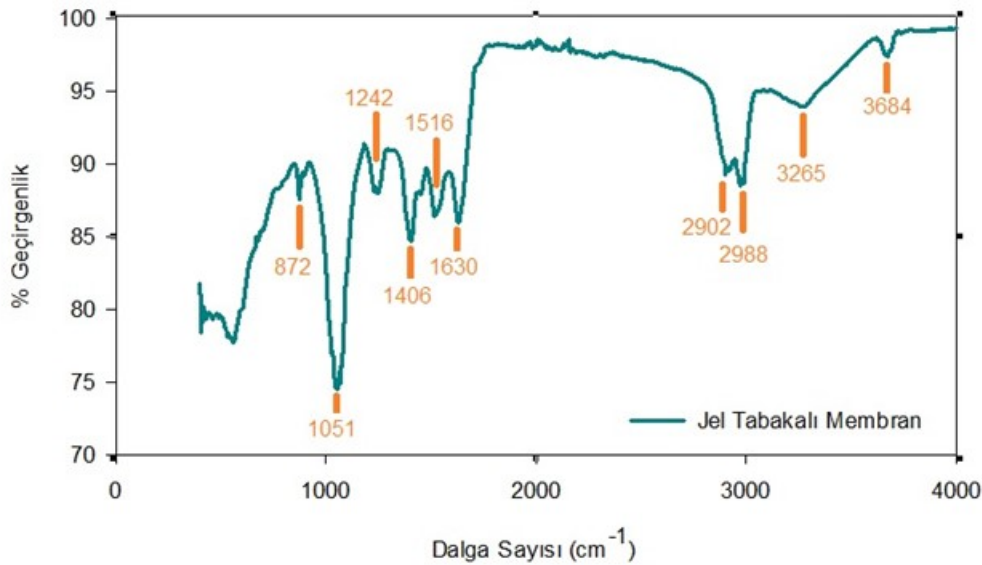
Çalışmada AeMBR’nin reaktör içi çamurundan EPS ölçümleri için yapılan ekstraksiyon ile elde edilen numunelerde de GPC ölçümleri yapılarak farklı zamanlarda yapılan ölçüm sonuçları Şekil 47’de verilmiştir. Ayrıca EPS’de gözlenen küçük sinyalli ancak büyük moleküler ağırlığı temsil eden piklerin daha net görülebilmesi için yakınlaştırılmış okuma yapılmıştır. EPS’den yapılan ölçümler, farklı zamanlarda yapılmış olmalarına rağmen yaklaşık olarak aynı pikler benzer yüksekliklerde gözlenmiştir. Yapılan her iki ölçümde de iki büyük pik gözlenmiş olup, bu pikler 0,3 kDa ve 0,9 kDa moleküler büyüklüğe sahip organik kirleticileri temsil etmektedir.

Bunun yanı sıra 15,8. dakikada 23 kDa moleküler büyüklüğe sahip organik kirletici de gözlenmiştir. Bu piklerin yanı sıra yine her iki ölçümde de 10,7 ile 14,9 dakikaları arasında üç pik tespit edilmiştir. EPS-1 ölçümünde piklerin yüksekliği daha küçük olmasına rağmen daha

yayılmış haldedir. Bu ölçümde 11, 12,85 ve 14,5 dakikalarındaki piklere ait moleküler boyutlar sırasıyla 10.000 kDa, 1.000 kDa ve 122 kDa'na karşılık gelmektedir. Benzer şekilde EPS-2 ölçümünde de 11,05, 13,43 ve 14,4 dakikalarında pikler tespit edilmiş olup, bu piklere ait moleküler boyutlar ise sırasıyla 9.900 kDa, 460 kDa ve 128 kDa olarak belirlenmiştir.

Her ne kadar reaktör içi ve süzöntüde büyük moleküler ağırlıklı organik kirleticiler tespit edilmese de jel tabakasında ve EPS ölçümlerinde gözlenmiştir. Yapılan çalışmalar genel olarak membran yüzeyinde gelişen kek ve jel tabakalarının SMP-EPS kaynaklı olduğu vurgusu yapılmış olup, özellikle yüksek molekül ağırlıklı organiklerin KOİ'nin biyodegradasyon sırasında üretilen SMP ve EPS'ye bağlı olduğu rapor edilmiştir (Akram ve Stuckey, 2008; Vyrides ve Stuckey, 2009).

AeMBR'den yapılan FT-IR taramasına ait sonuçlar Şekil 48'de verilmiştir. Yapılan ölçümde AeMBR'nin membran üzerinde gelişen jel tabakasındaki fonksiyonel gruplar belirlenmiş olup, yapılan tarama AnMBR'den yapılan FT-IR taraması ile oldukça benzerdir. Yapılan her iki ölçümde de gözlenen pikler yaklaşık olarak aynı noktalardadır. Bu sonuçlara göre ise AeMBR'de oluşan jel tabakasındaki organik kirleticilerin AnMBR'deki ile aynı olduğu söylenebilir. Bu bağlamda jel tabakasındaki kirleticiler, polisakkarit veya polisakkarit benzeri organik maddelerden, protein kaynaklı protein ikincil yapıları olan Amid gruplarından, karboksilat ve karboksil asit gruplarının C-O gerilmelerinden oluşmaktadır.

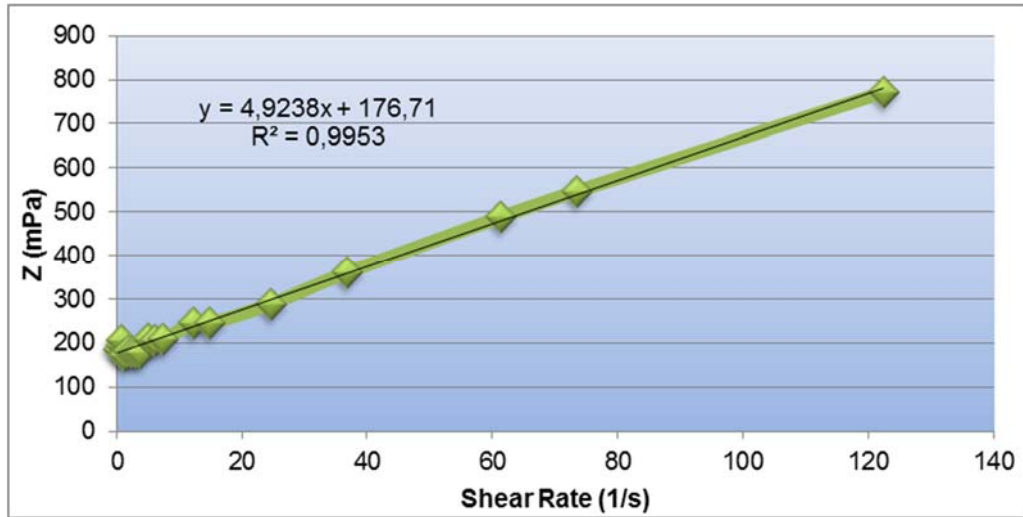


Şekil 48. AeMBR'den elde edilen kek tabakası FT-IR taraması (İP-2)

4.1.2.4. AeMBR çamurunun filtrelenebilirlik ve rheolojik özellikleri

AnMBR'ye benzer şekilde AeMBR'de de çamurun reolojik yapısı membran tıkanmasını önemli ölçüde etkilemektedir. Bu nedenle AeMBR'de de SRF, SF, CST ve viskozite analizleri yapılmış ve birbirleriyle ilişkileri değerlendirilmiştir.

Şekil 17'da örnek olarak verilen ve AnMBR'den elde edilen Bingham plastik modeli viskozite grafiğine benzer şekilde AeMBR'den elde edilen örnek bir grafik de Şekil 49'da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere AeMBR çamuru için viskozite 4,92 mPa.s olarak elde edilmiştir. Bu ölçüm için Z_0 değeri ise 176,71 mPa olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde daha önce yapılan bir ölçümde ise metallsiz işletim için viskozite yine 4,90 mPa.s değeri AeMBR'den elde edilmiştir. AeMBR her ne kadar düşük AKM konsantrasyonlarında olsa da AKM miktarının yanı sıra çamurdaki bakteri türü de viskoziteyi etkilemektedir. Özellikle yüksek sülfür konsantrasyonlarında işletilen aerobik bir reaktörde ipliksi bakteri oluşumu beklendik bir durumdur. Jin vd. (2003) tarafından yapılan çalışmada flok özelliklerinin çökebilirlik üzerine etkileri incelenmiş olup, yapılan çalışmada flokları oluşturan bakteri karakteristiğinin viskoziteyi etkileyeceği rapor edilmiştir. Yüksek miktarlarda filamentli mikroorganizma içeren çamurun viskozitesinin 4,5 mPa.s ile 5,5 mPa.s arasında olduğu belirtilmiştir. Yapılan bu çalışma ile kıyaslandığında AeMBR'den elde edilen viskozitenin literatürle oldukça uyumlu olduğu görülmektedir.

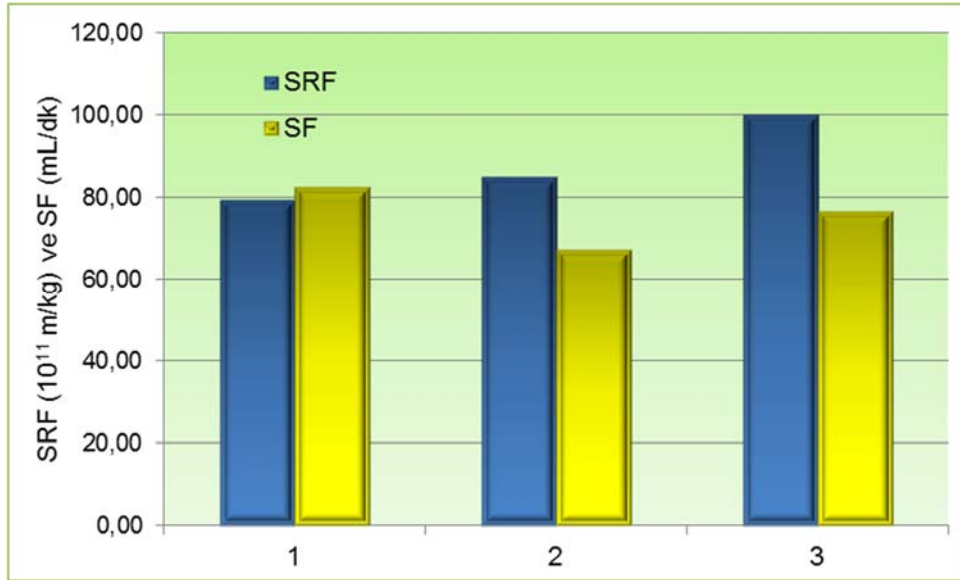


Şekil 49. AeMBR'den elde edilen çamur numunesine viskozite analizi için Bingham Plastik modelinin uygulanmasına bir örnek (İP-2)

CST'de de viskozite gibi filtre edilebilirliği etkileyen önemli parametrelerden biri olup, çamurun özellikleri nedeniyle viskoziteye benzer şekilde değişmektedir. AeMBR'den yapılan ölçümlerinde CST zamanla değişmiş olup, farklı zamanlarda 74,90 sn, 42,5 sn, 44,4 sn ve 56,8

sn değerleri elde edilmiştir. Aynı süreçte normalize CST ise 12,48 L.sn/g-AKM, 7,69 L.sn/g-AKM, 8,12 L.sn/g-AKM ve 12,76 L.sn/g-AKM olarak elde edilmiştir. CST'deki bu dalgalanmanın temel nedeninin ise reaktör içerisindeki çamur karakterizasyonunun değişmesi olduğu düşünülmektedir. Yüksek sülfür konsantrasyonu ile beslenmesinden dolayı hem mikrobiyal kominite hem de flok özellikleri oldukça değişmektedir. Yüksek CST değerleri zayıf filtrelenebilirlik anlamına gelmekte olup (Wang vd., 2012), aynı zamanda yüksek CST, biyokütle filtrelemesini zorlaştıracak yüksek miktarda bağlı suyun göstergesidir (Ng vd., 2006).

AeMBR'de çamur filtrasyon karakteristiğinin belirlenmesi amacıyla CST ve viskozitenin yanı sıra farklı zamanlarda SRF ve SF analizleri de gerçekleştirilmiştir. Bu parametreler gerçek anlamda membran kirlenmesinin anlaşılması için direk bir bilgi sağlamamasına karşılık, standart koşullar altında farklı reaktörlerdeki çamur filtrelenebilirliğini kıyaslama amacıyla oldukça değerli araçlardır (Dereli vd., 2014). Örnek olarak süpernatant filtrelenebilirliği (SF), çamur süpernatantında bulunan kolloidler gibi ince partiküllerin tıkanma üzerine etkisi hakkında önemli bilgiler sağlamaktadır. Spesifik filtrasyon direnci (SRF) ise MBR'lerde membran yüzeyinde gelişen kek tabakasının filtrasyona karşı gösterdiği direncin belirlenmesi için önemli bir göstergedir. Bu anlamda, AeMBR'den alınan numunelerde farklı zamanlarda yapılan SRF ve SF analiz sonuçlarına ait grafik Şekil 50'de verilmiştir.



Şekil 50. AeMBR'den farklı zamanlarda yapılan SRF ve SF analiz sonuçlarına ait grafik (İP-2)

Yapılan ölçümlerde, SRF zamana bağlı olarak $7,95 \times 10^{12}$ m/kg değerinden 10×10^{12} m/kg değerine yükselmiş olup, küçük miktarlarda da olsa artış gözlenmektedir. Bu sonuç AeMBR'de filtrasyon direncinin arttığını göstermektedir. Buna rağmen, bu değerler filtrelenebilirlik anlamında AnMBR'ye kıyasla oldukça düşük değerler olup, aynı süreçte AnMBR'de ortalama $2,89 \pm 1,17$

E^{14} m/kg değeri elde edilmiştir. Bu değer ise AeMBR'de elde edilen ortalama $8.82 \pm 8,7 E^{12}$ m/kg değerinin yaklaşık 33 katıdır. Yapılan çalışmalar AKM miktarının artmasıyla SRF değerlerinin arttığını göstermekte olup, AnMBR'de SRF değerinin bu kadar yüksek olmasının temel sebebi olarak görülebilir (Pollice vd., 2007). Aynı zamanda çamur flok yapısı da filtrelenebilirliği oldukça etkilemektedir.

SRF'deki artışa karşılık SF değerlerinde, 82,5 mL/dk ile 67,3 mL/dk arasında küçük bir dalgalanma söz konusudur. Ancak bu kadar yüksek süpernatant filtrelenebilirlik değerlerini ölçmek nispeten zor olup (kısa zamanda filtrasyonun bitmesi nedeniyle), kullanılan metodun ölçüm hassasiyeti içerisinde bu dalgalanmanın normal olduğu ve süpernatant filtrelenebilirliğinde önemli bir değişikliğin olmadığına karar verilmiştir. AeMBR'de ortalama SF değeri $75,5 \pm 6,3$ mL/dk elde edilmiş olup, yine AnMBR'de elde edilen 0,72 mL/dk ortalama SF değerinden oldukça fazladır. Elde edilen CST, SF, SRF ve basınç değerlerinin AnMBR ve AeMBR'de kıyaslanması neticesinde sonuçların tutarlı olduğu görülmüş olup, AnMBR'de filtrasyonun çok daha zor olduğu, oluşan kekin filtrasyona karşı oldukça yüksek bir direnç oluşturduğu gözlenmiştir.

4.2. Sıralı AnMBR+AeMBR'nin 4 kat Seyreltilmiş Metal İçeren Sentetik AMS ile Beslenmesi ve Sistem Performansının Test Edilmesi (İP-3.1)

Çalışmamızda gerçek bir AMS'yi temsil etmek üzere Tablo 2'de verilen AMS içeriğinin baz alınacağı proje önerimizde belirtilmiştir. Tablo 2'de proje yürütücüsü tarafından tamamlanan bir başka 1001 projesi (108Y036) kapsamında Elazığ Maden ilçesinde asidik bir maden sızıntı suyu incelenmiş olup, elde edilen sonuçlara göre oluşturulmuş temsili bir içeriktir (Sahinkaya vd., 2011).

Bu kapsamda proje önerisinde de belirtildiği gibi çalışmalar 3 aşamada yapılmış olup, sentetik atıksu metal içeriği 4 kat, 2 kat ve seyreltilmeden reaktörlere beslenmiş ve uzun süre zarfında reaktörlerin performansı incelenmiştir. Yapılan bu çalışmalara ait sonuçlar her iş paketi farklı bir bölüm olacak şekilde aşağıda detaylı olarak verilmiştir.

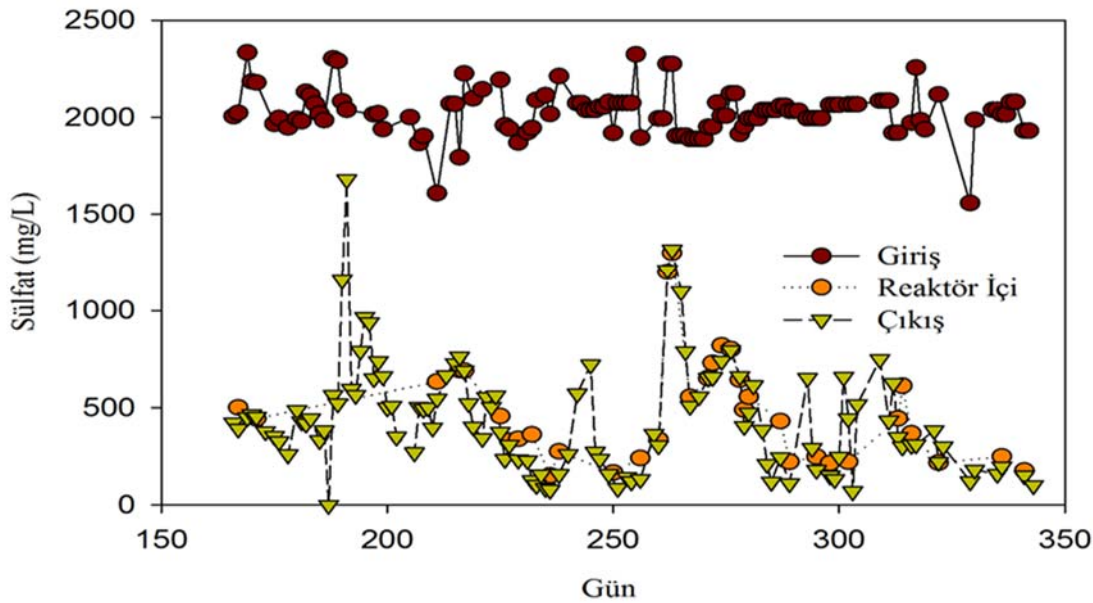
4.2.1. AnMBR Performansı (4 kat seyreltilmiş AMS ile beslenmiştir) (İP-3.1)

4.2.1.1. Sülfat Giderimi ve KOİ Oksidasyonu

Tablo 2'deki metal konsantrasyonları baz alınarak 4 kat seyreltilmiş metal içeriğine sahip besin ile yaklaşık 180 gün boyunca AnMBR işletilmiş olup, giriş, reaktör içi ve süzöntü sülfat ve KOİ konsantrasyonları aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir. Proje önerisinde reaktörlerin 5 ay yani yaklaşık 150 gün boyunca bu şartlarda besleneceği taahhüt edilmiş olmakla birlikte,

çalışmamızda 180 gün beslenmiş olup, önerimizde belirtilen süreden daha uzun bir besleme yapılmıştır.

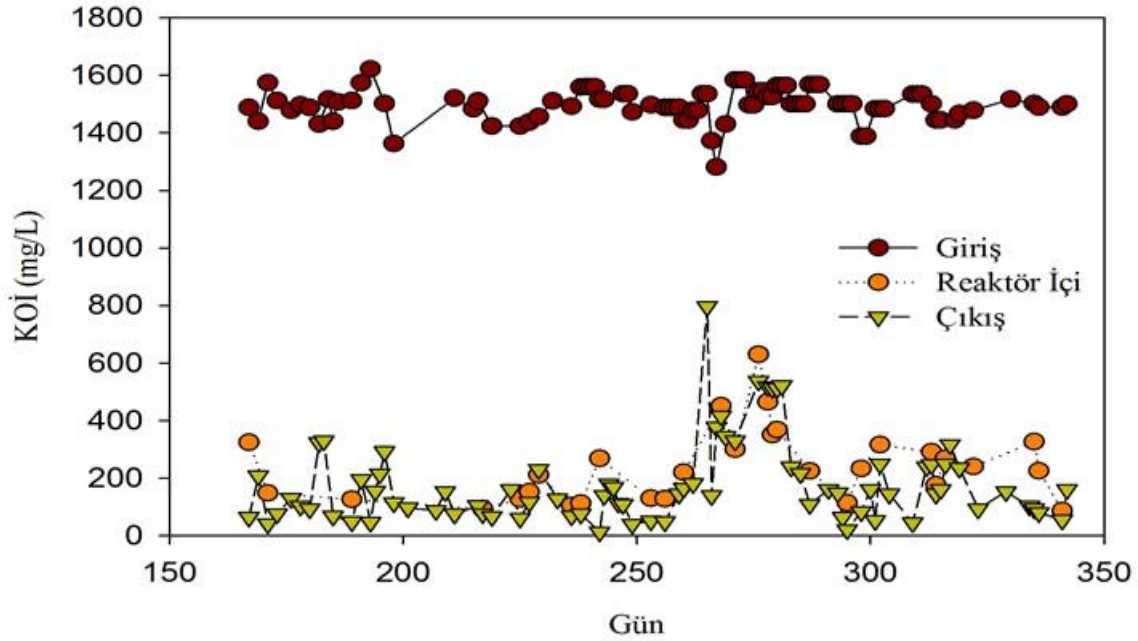
Şekil 51’de görüldüğü gibi, sisteme metal verilmesi ile sülfat giderim veriminde kısa zaman içinde %10 oranında artış olmuştur. Bu artışa paralel olarak sülfür üretiminde de kısmi bir artış olmuş (%3 civarında), fakat sülfür üretimi sülfat indirgenmesiyle aynı oranda artmamıştır. Bunun nedeni ise; ilave edilen metallerin MeS çökelekleri oluşturarak bir kısım sülfürü tüketmesidir. 192. günde reaktörde meydana gelen teknik bir problemden dolayı sistem hava almış, bu süreçte sülfat giderim verimi %83 den %40 lara kadar düşmüş, sülfür konsantrasyonu 50 mg/L nin altına düşmüştür. Bu olumsuzluğa rağmen KOİ giderim veriminin %80 oranında olmuştur. Çalışmanın 206. gününden itibaren sistemdeki teknik sorunlar giderilerek tekrar devreye alınmış ve sistemin çok kısa sürede eski performansına ulaştığı saptanmıştır. Sistemdeki bu hızlı toparlamanın nedeninin membran sayesinde biyokütleinin sistemde tam olarak tutulması olduğu düşünülmektedir.



Şekil 51. Anaerobik MBR sülfat giderim verimi (iP-3.1)

Metal ilavesiyle sülfat giderim veriminin artmasının temel nedeni ise; sülfat indirgeyen bakteriler (SİB) lerin ihtiyaç duydukları inorganik metaller daha kolay erişimidir. Metal içermeyen sentetik su ile besleme durumunda; reaktör girişinde metaller düşük konsantrasyonlarda olup, bu metallerin de sülfür ile çökmesiyle birlikte SİB ler için gerekli inorganikler ortamda çok düşük konsantrasyonlarda olup, SİB aktivitesini olumsuz etkilemektedir. Metal ilavesiyle birlikte sıvı ortamda her ne kadar metaller önemli oranda

çöktürülse de, metalsiz ortama göre daha yüksek iz metal konsantrasyonları olup, bu metallerin varlığı SİB performansını olumlu etkilemektedir. Benzer bulgular; farklı reaktör alternatifleri kullanılarak AMS arıtım performansının incelendiği önceki çalışmalarımızda da gözlenmiştir (Sahinkaya and Gungor, 2010).



Şekil 52. Anaerobik MBR'de elde edilen KOİ giderimleri (ip-3.1)

Şekil 51 incelendiğinde zamana bağlı olarak sülfat giderim verimlerinde dalgalanmalar gözlenmektedir. Bunun nedeni ise; membran yüzeyinden yapılacak analizler için numune alınması ve membranların temizlenmesi için reaktörün açılması sırasında sisteme hava sızması olduğu düşünülmektedir. Fakat sistem kısa sürede toparlanarak yüksek sülfat giderimleri elde edilmektedir. Ayrıca, kek tabakaları yer yer 1,5 - 2 cm kalınlıklara ulaşmıştır ve bu kek tabakasının membrandan uzaklaştırılması sonucu da çıkıştaki sülfat konsantrasyonu artmıştır. Bunun nedeni ise; daha önce de belirtildiği gibi kek tabakasında bulunan aktif biyokütle ikincil bir dinamik membran olarak görev yapmakta ve süzüntü suyu reaktör içerisine kıyasla daha düşük sülfat konsantrasyonları içermektedir. Dolayısıyla gerek numune alımları ve gerekse membran yıkanması sırasında kek tabakasının giderilmesi haliyle süzüntü suyunda konsantrasyonların kek tabakasının yeniden oluşumuna kadar artmasına neden olmuştur. Bu kapsamda, 261. gün çekilen kek tabakasına ait görsel Şekil 53'de gösterilmiştir.

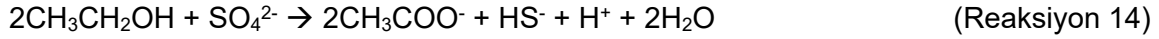


Şekil 53. Çalışmanın 261. gününde yapılan MBR yıkamasında çekilen kek görüntüsü

Reaktör içinde elde edilen sülfat ve KOİ giderim verimleri de süzöntü ile paralel dalgalanmalara sahip olup, elde edilen giderim verimleri nispeten daha düşüktür (Şekil 52). Bunun temel sebebi ise atıksuyun membrandan çekilmesi sırasında membran üzerinde oluşmuş olan kek tabakasındaki bakterilerin suyun geçişi sırasında ikincil bir arıtım gerçekleştirmeleridir. Benzer eğilimlere daha önce yaptığımız çalışmalarda da rastlanılmıştır (Yurtsever vd., 2017, 2016a, 2015). Asetat üretimi sülfat indirgeme koşullarında etanol oksidasyonunda limitleyen basamaktır (Kaksonen vd., 2003; Sahinkaya vd., 2007). Reaktörde yüksek KOİ giderimleri elde edilmiş olup, bu yüksek asetat giderimini göstermektedir. Aynı zamanda AnMBR'de yüksek sülfür konsantrasyonları elde edilmiştir ve bu da yüksek asetat tüketimi gerçekleştiğini göstermektedir.

Dört kat seyreltilmiş AMS ile beslenen AnMBR için işletme koşulları Tablo 5'de sunulmuş olup, HRT 2 ile 1,28 gün arasında değiştirilmiş olmakla birlikte, bu değişim sistem performansını önemli derecede etkilememiştir. Reaktör içinde ve süzöntü de ortalama sülfat konsantrasyonları, sırasıyla, 408 ± 180 mg/L (%80 indirgeme) ve 387 ± 194 mg/L (%81 indirgeme) olarak belirlenmiştir. Benzer olarak reaktör içinde ve süzöntüde ortalama KOİ konsantrasyonları, sırasıyla, 238 ± 129 mg/L (%84 giderim) ve 177 ± 143 mg/L (%88 giderim) olarak belirlenmiştir.

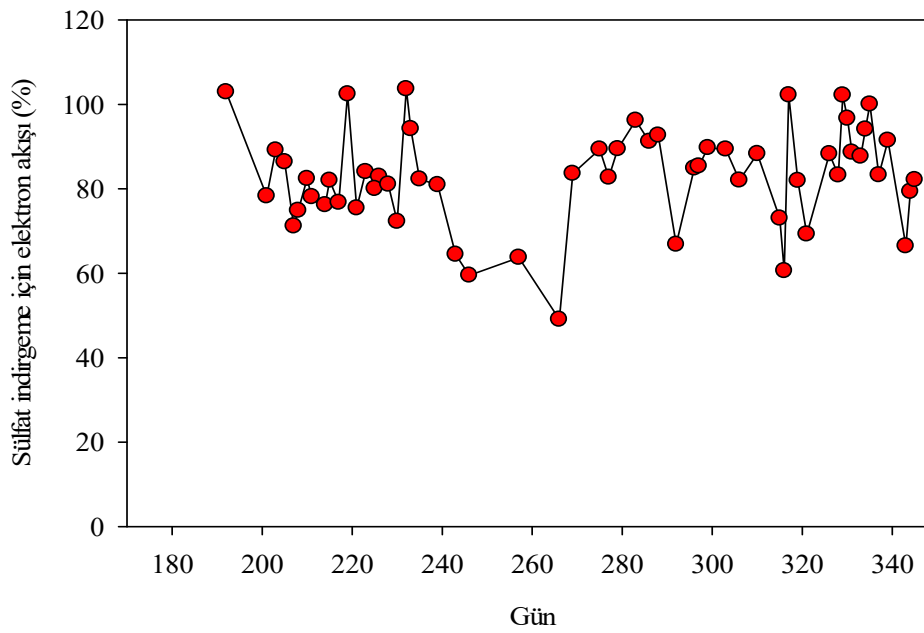
Organik maddelerin oksidasyonu neticesinde elektron üretilmekte olup, bu elektronlar sülfat indirgenme, metanojenik aktivite veya hücre büyümesinde kullanılmaktadır. Karbon oksidasyonundan sülfat indirgemesine olan elektron akışı reaksiyon 14 ve 15'e dayanarak hesaplanabilir. Buna göre; her mg sülfatın giderilmesi için 0,67 mg KOİ gereklidir.



Aşağıdaki eşitlik elektron akışının hesaplanmasında kullanılmıştır;

$$\% \text{ Elektron akışı} = 100 [0.67(\text{SO}_{4,0} - \text{SO}_{4,e})] / (\text{KOİ}_0 - \text{KOİ}_e) \quad (\text{Denklem 12})$$

Burada, $\text{SO}_{4,0}$ ve $\text{SO}_{4,e}$ sırasıyla giriş ve çıkış sülfat konsantrasyonları, KOİ_0 ve KOİ_e 'de giriş ve çıkış KOİ konsantrasyonlarıdır.

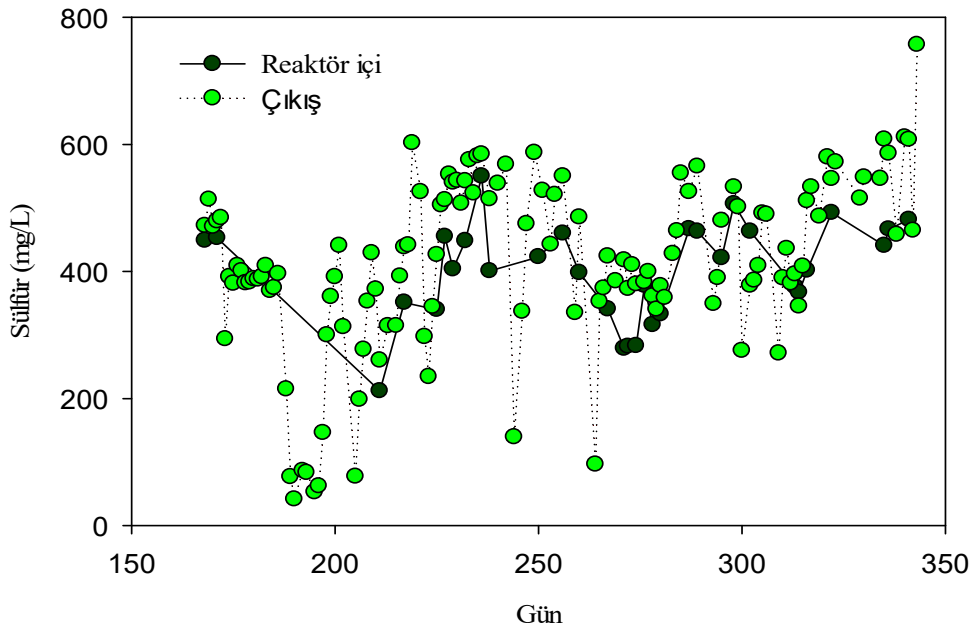


Şekil 54. Anaerobik MBR'de elektronların sülfata akış oranı (ip-3.1)

Reaktör işletimi süresince elektronların sülfata akış oranı denklem 12'ye göre hesaplanmış olup, ayrıca Şekil 54'de sunulmuştur. Tüm işletim periyodu boyunca elektronların sülfata akış oranı $\%83 \pm 12$ olmuştur. Daha önce yapılan bir çalışmada ise Ucar vd. (2011) tarafından akışkan yataklı reaktörde (FBR) etanol oksidasyonu neticesinde elektronların sülfata akış oranı $\%75 \pm 14$ olarak belirlenmiştir. Elektron geri kalanın ise; fermentasyon ve/veya biyokütle büyümesi amacıyla kullanılmış olabileceği belirtilmiştir. Başka bir çalışmada Sahinkaya ve Yucesoy (2010) tarafından anaerobik perdeli reaktörde elektronların sülfata akış oranı $\%85$ olarak, Sahinkaya (2009) tarafından CSTR reaktörde ise $\%83$ olarak belirtilmiştir. Dolayısıyla, elektronların sülfata akış oranları reaktör tipi, işletme koşulları ve beslenen organik maddeye bağlı olmakla birlikte, bu değer mümkün olduğunca yüksek olması istenir. Çünkü bu değer büyüdükçe sülfat indirgenme amacıyla dışarıdan ilave edilmesi gereken organik madde düşecektir.

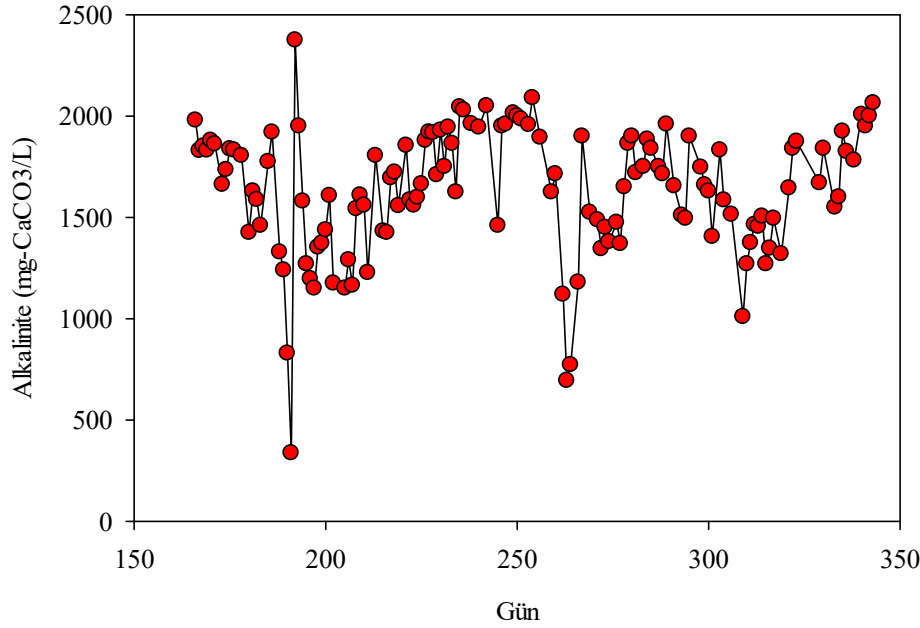
4.2.1.2. AnMBR'de Alkalinite ve Sülfür oluşumu

Çözünmüş sülfür konsantrasyonunun ve üretilen alkalinitenin zamana bağlı olarak değişimi sırasıyla Şekil 55 ve Şekil 56'da gösterilmiştir. Hem alkalinite hem de sülfür konsantrasyonu sülfat giderimine paralel olarak değişmiştir. İşletim sürecinde sülfür konsantrasyonundaki ani düşüşler numune almak veya membran temizliği amacıyla reaktör kapağının açılması nedeniyle oluşmakta olup, kısa zaman içerisinde sülfür eski seviyesine ulaşmaktadır. Reaktörün bu periyotta işletimi sırasında ortalama sülfür konsantrasyonu 413 ± 135 mg/L olarak belirlenmiş olup, %80 sülfat giderimi için beklenen sülfür konsantrasyonu yaklaşık 530 mg/L'dir. Beklenenden daha az sülfür konsantrasyonu gözlenmesinin nedenleri ise; 1-metal eklenmesiyle sülfürün bir kısmının metal-sülfür çökeleklerinin oluşumu amacıyla kullanımı, 2-membran temizliği veya numune alımı nedeniyle reaktör kapağının açılması, 3-membran üzerindeki kekin sıyrılması için yüksek gaz devri nedeniyle bir kısım sülfürün gaz fazına geçerek kaybedilmesidir.



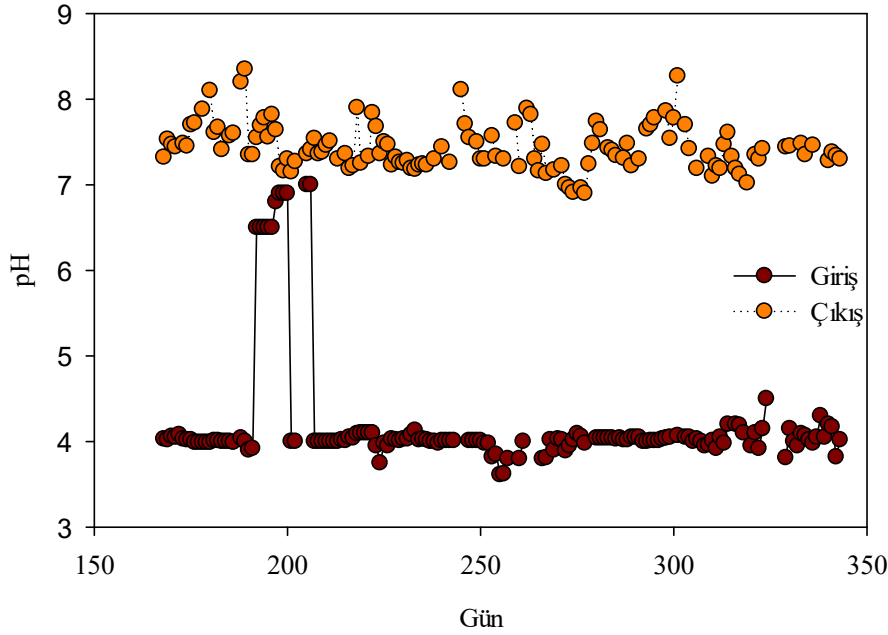
Şekil 55. Anaerobik MBR'de çözünmüş sülfürün zamanla değişimi (İP-3.1)

Reaktör işletimi süresince girişte pH 4 ve altında olduğundan alkalinite bulunmamaktadır. Fakat sülfür indirgeme sırasında üretilen alkalinite oldukça yüksek olup, işletme süresince ortalama çıkış alkalinite konsantrasyonu 1.632 ± 314 mg CaCO_3/L olmuştur. İşletme süresince yaklaşık %80 sülfat giderimi gözlenmiş olup, beklenen teorik alkalinite üretimi ise yaklaşık 1.667 mg/L CaCO_3 olup, ölçülen ve teorik değerler birbirine oldukça yakındır.



Şekil 56. Anaerobik MBR’de alkalinitenin zamanla değişimi (İP-3.1)

AnMBR işletimi süresince, giriş pH 3,7–4,0 arasında değişmiş olmasına rağmen, etanol oksidasyonu ve sülfat indirgenmesi neticesinde alkalinite üretimi nedeniyle çıkışta 7,2 seviyelerine yükselmiştir. Dolayısıyla giriş pH değerlerinin oldukça düşük olmasına rağmen, her hangi bir kimyasal ilave etmeden biyolojik olarak üretilen alkalinite ile pH değerlerinin yükselmesi oldukça önemlidir. Şekil 57’de AnMBR giriş ve çıkış pH değerleri gösterilmiştir. 192. gün ile 206. gün arasında reaktörde yaşanan fiziksel sorunlardan dolayı sistem hava almış, sülfat indirgeme verimi %20 lere kadar düşmüştür. Bu süreçte çıkış alkalinitesi kademeli olarak azalmış ve 300 mg CaCO₃/L ye kadar düşmüştür. Bu sebeple 250 mg CaCO₃/L alkalinite içeren metalsiz besinle 9 gün boyunca beslenmiştir. Reaktördeki teknik sorunların çözülmesiyle birlikte, tekrar giriş pH değeri 3,7-4,0 aralığına getirilerek reaktör düşük pH ya sahip AMS ile beslenmiştir.



Şekil 57. Anaerobik MBR’de giriş ve çıkış pH değerlerinin zamanla değişimi (İP-3.1)

4.2.1.3. AnMBR’de Ağır Metal Giderimi

Sülfat indirgeme neticesinde üretilen sülfür aşağıdaki denklemlerde de görüldüğü gibi metallerle çözünmeyen metal-sülfür bileşikleri oluşturmaktadır.



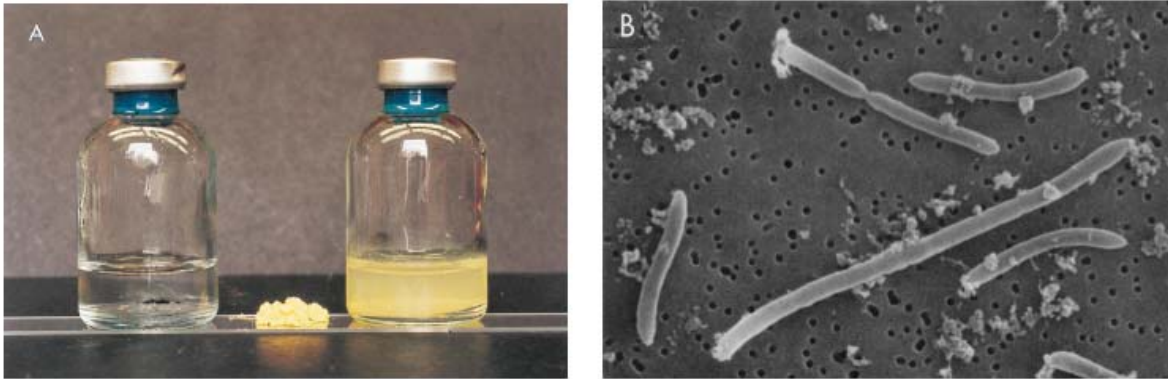
Sülfür ile metaller oldukça kolay çökelebilen düşük çözünürlük çarpım değerlerine sahip bileşikler oluştururlar. Oluşan metal-sülfür bileşikleri metal-hidroksit bileşiklerine kıyasla çok daha kolay çökebilmekte ve daha düşük çözünürlük çarpım değerleri nedeniyle çıkıştaki metal konsantrasyonları çok daha düşük değerlerde olabilmektedir. Aşağıda farklı metaller için Me-S ve Me(OH)_2 çökelekleri için çözünürlük çarpımı değerleri sunulmuştur.

Tablo 18’de görüldüğü gibi birçok metalin sülfür ile oluşturduğu çökelek için çözünürlük çarpımı değerleri daha düşük olup, metaller sülfür ile çok daha kolay çöktürülebilecek ve çıkışta çok daha düşük metal konsantrasyonlarına ulaşılabilir.

Tablo 18. Metal-sülfür ve metal-hidroksit çökeleklerine ait çözünürlük çarpım değerleri (Sahinkaya vd., 2011)

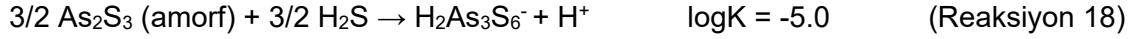
	Çözünürlük Çarpımları (mol/L)	
	S^{2-}	OH^-
Al	2×10^{-7}	1.3×10^{-33}
Cd	8.0×10^{-27}	7.2×10^{-15}
Co	4.0×10^{-21} (α -CoS) 2.0×10^{-25} (β -CoS)	5.9×10^{-15}
Cu	6.3×10^{-36}	2.2×10^{-20}
Fe	6.3×10^{-18}	4.9×10^{-17}
Mn	2.5×10^{-10} (MnS amorphous) 2.5×10^{-13} (MnS crystalline)	1.9×10^{-13}
Ni	3.2×10^{-19} (α -NiS) 1.0×10^{-24} (β -NiS) 2.0×10^{-26} (γ -NiS)	5.5×10^{-16}
Pb	8.0×10^{-28}	1.4×10^{-15}
Zn	1.6×10^{-24} (α -ZnS) 2.5×10^{-22} (β -ZnS)	3×10^{-17}

Fakat proje önerisinde de belirtildiği gibi arsenik için durum biraz karmaşıktır. Genel kanı olarak As(V)'in As(III)'e indirgenmesiyle elementin mobilitesinin arttığı kabul edilir. Fakat ortamda sülfür bulunması durumunda oldukça stabil bir çökelek olan As_2S_3 (orpiment) oluşarak ortamdan arseniğin giderilmesi sağlanır. Newman ve ark. (1997) tarafından yapılan kesikli deneylerde As(V) ve sülfatın indirgenmesiyle sarı renkli orpiment (As_2S_3)'in gözlemlendiği rapor edilmiş olup Şekil 58'de bu oluşum ayrıca gösterilmiştir.



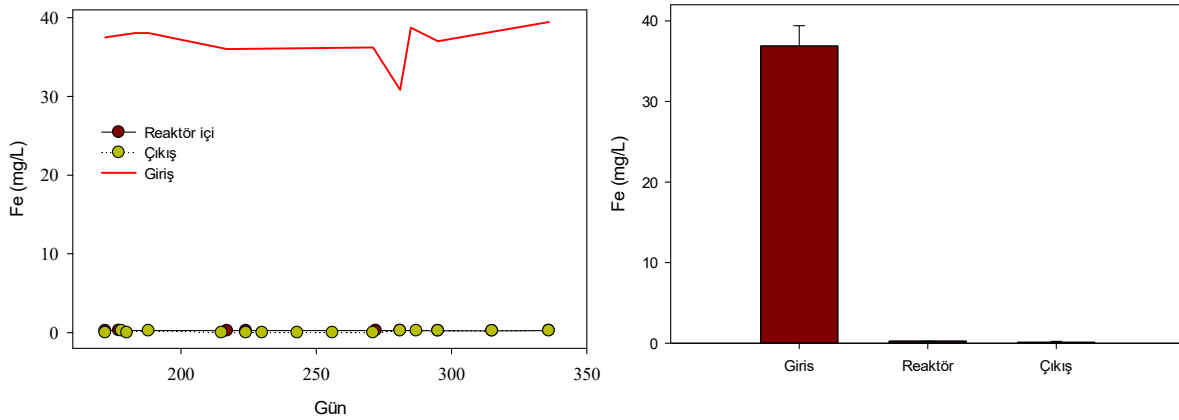
Şekil 58. As_2S_3 çökeleği oluşmadan önce ve sonra kesikli reaktöre ait fotoğraf (A) ve D. auripigmentum'un 8 günlük inkübasyondan sonra As_2S_3 çöktürdüğünü gösteren taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

Newman vd. (1997) tarafından yapılan çalışmada As_2S_3 oluşumunun pH ve sülfür konsantrasyonuna bağlı olduğu ve yüksek sülfür konsantrasyonlarında ve pH değerlerinde aşağıdaki reaksiyona göre As_2S_3 'ün tekrar çözünebileceği vurgulanmıştır.



Fakat Fe(II) varlığında As_2S_3 yerine $FeAsS$ çökeltisi oluşabilir ve böylece çözelti ortamından As(III) giderimi mümkün olabilir (Sahinkaya vd., 2015). Ayrıca, daha önceki çalışmalarımızda da düşük sülfür konsantrasyonlarında arseniğin daha kolay çökebildiği de belirlenmiştir (Altun vd., 2014). Aşağıda her bir metal için giderim performansları detaylı olarak tartışılmıştır.

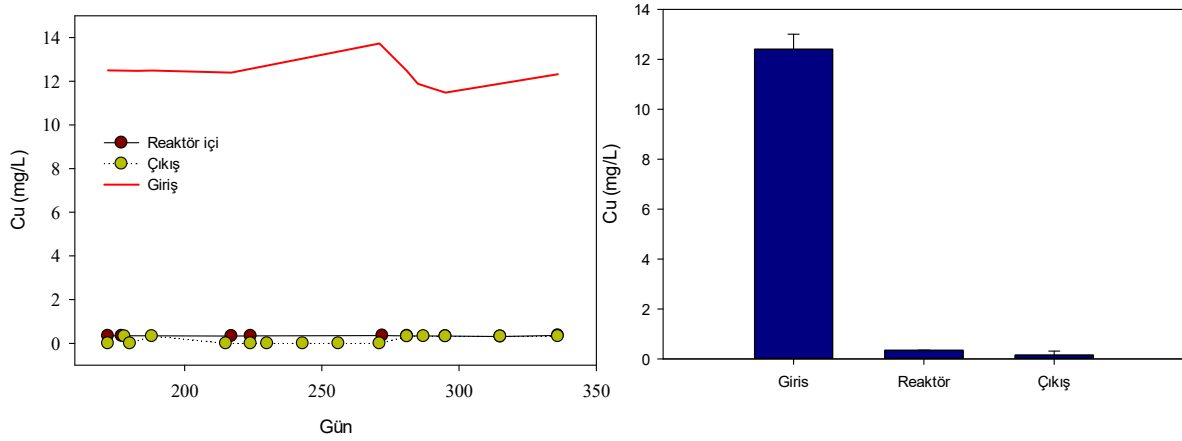
Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Fe konsantrasyonlarının zamana bağlı olarak değişimi ve ortalama değerleri aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir.



Şekil 59. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Fe konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması (İP-3.1)

Şekilde görüldüğü gibi giriş, reaktör içi ve çıkış Fe konsantrasyonları ortalama değerleri $37 \pm 2,5$ mg/L, $0,25 \pm 0,01$ mg/L, $0,12 \pm 0,1$ mg/L olmuştur. Dolayısıyla toplam Fe giderim performansı %99,7 olmuştur. Membrandan geçiş sırasında bir kısım Fe daha giderilmiş olup bunun ana nedeni ise kek içerisinde oluşan sülfür ve kek tarafından fiziksel adsorpsiyon ile ilave metal giderimidir.

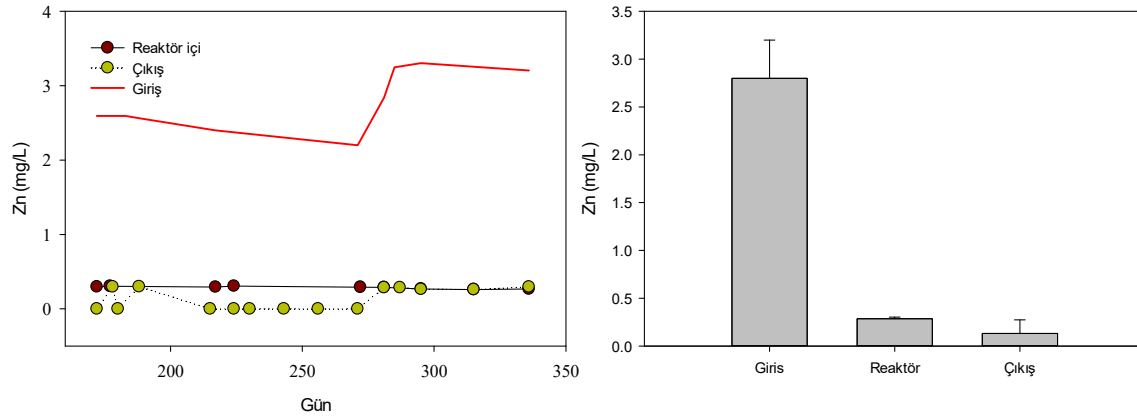
Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Cu konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması aşağıdaki şekilde verilmiştir.



Şekil 60. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Cu konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması (İP-3.1)

Şekil 60'dan da görüldüğü gibi giriş, reaktör içi ve çıkış Cu konsantrasyonları ortalama değerleri $12,4 \pm 0,64$ mg/L, $0,33 \pm 0,01$ mg/L, $0,15 \pm 0,1$ mg/L olmuştur. Dolayısıyla toplam Cu giderim performansı %97,3 olmuştur.

Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Zn konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması aşağıdaki şekilde verilmiştir.

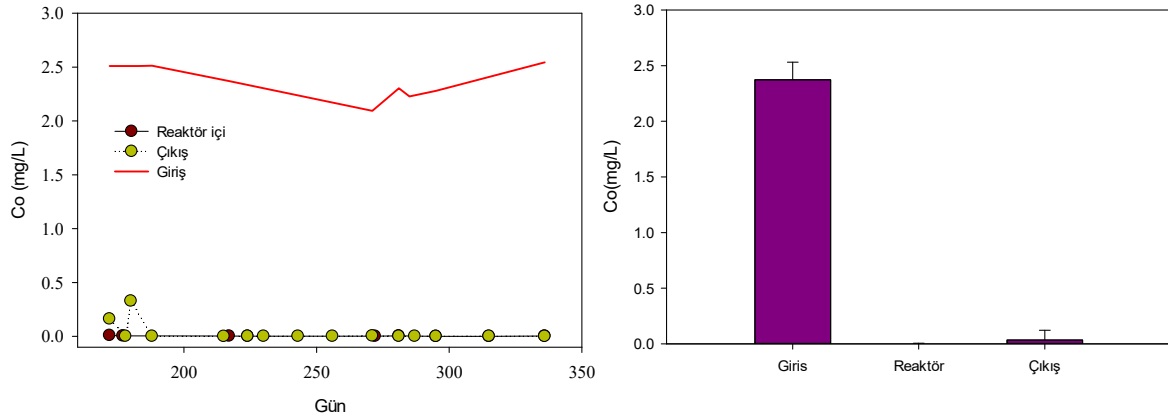


Şekil 61. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Zn konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması (İP-3.1)

Şekil 61. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Zn konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması (İP-3.1)

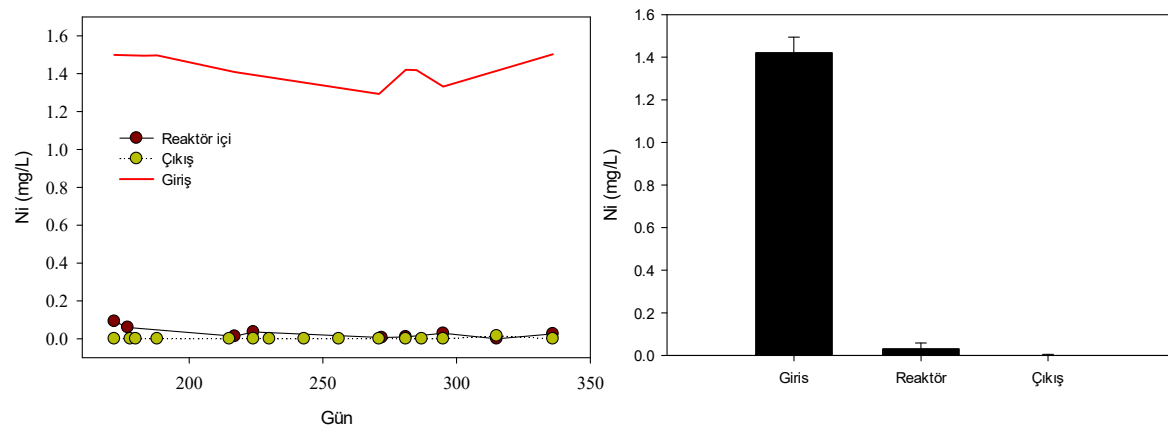
Şekil 61'den de görüldüğü gibi reaktör içi ve çıkış Zn konsantrasyonları ortalama değerleri $0,28 \pm 0,01$ mg/L, $0,13 \pm 0,14$ mg/L olmuştur. Dolayısıyla toplam Zn giderim performansı %95 olmuştur.

Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Co konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması aşağıdaki şekilde verilmiştir.



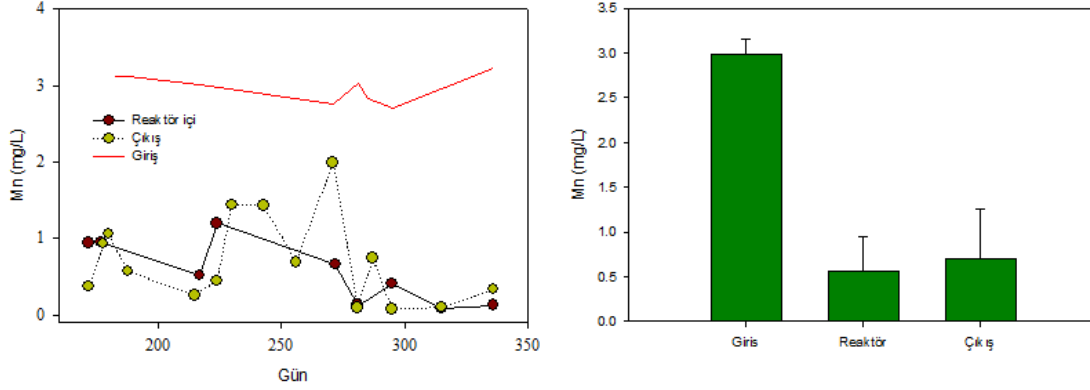
Şekil 62. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Co konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması (İP-3.1)

Şekil 62'den de görüldüğü gibi reaktör içi ve çıkış Co konsantrasyonları sırasıyla 0,003 mg/L ve 0,0028 mg/L olmuştur. Dolayısıyla, oldukça düşük çözünürlük çarpımı değerlerinden dolayı çıkış Co konsantrasyonları düşük değerlere indirilebilmiştir.



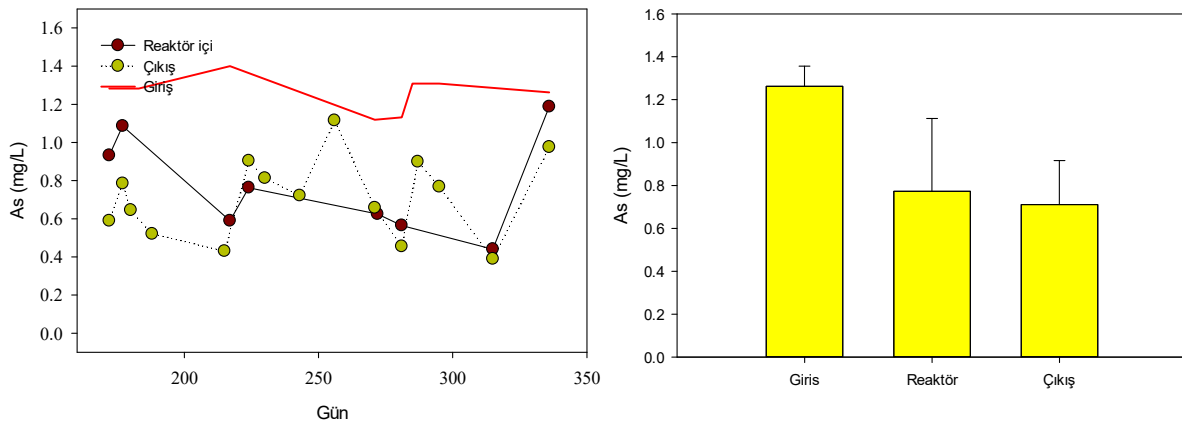
Şekil 63. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Ni konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması (İP-3.1)

Şekil 63'da giriş, reaktör içi ve çıkış Ni konsantrasyonlarının değişimleri verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi giriş, reaktör içi ve çıkış Ni konsantrasyonları ortalama değerleri 1,42 mg/L, 0,03 mg/L ve 0,001 mg/L olmuştur. Dolayısıyla toplam Ni giderim performansı >%99 olmuştur.



Şekil 64. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Mn konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması (İP-3.1)

Şekil 64'de giriş, reaktör içi ve çıkış Mn konsantrasyonlarının değişimleri verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi giriş ve çıkış Mn konsantrasyonları ortalama değerleri $2,98 \pm 0,18$ mg/L, 0,7 mg/L olmuştur. Dolayısıyla toplam Mn giderim performansı >%76,5 olmuştur. Daha önce tartışılan metallerle kıyasla Mn giderim verimi kısmen düşüktür. Bunun nedeni ise Tablo 18'da görüldüğü gibi MnS'nin çözünürlük çarpım değerlerinin diğer MeS'lere kıyasla oldukça yüksek olması ve $Mn(OH)_2$ ile MnS çözünürlük çarpım değerlerinin yaklaşık eşit olmasıdır. Dolayısıyla Mn hem MnS hem de $Mn(OH)_2$ olarak çökebilmektedir.



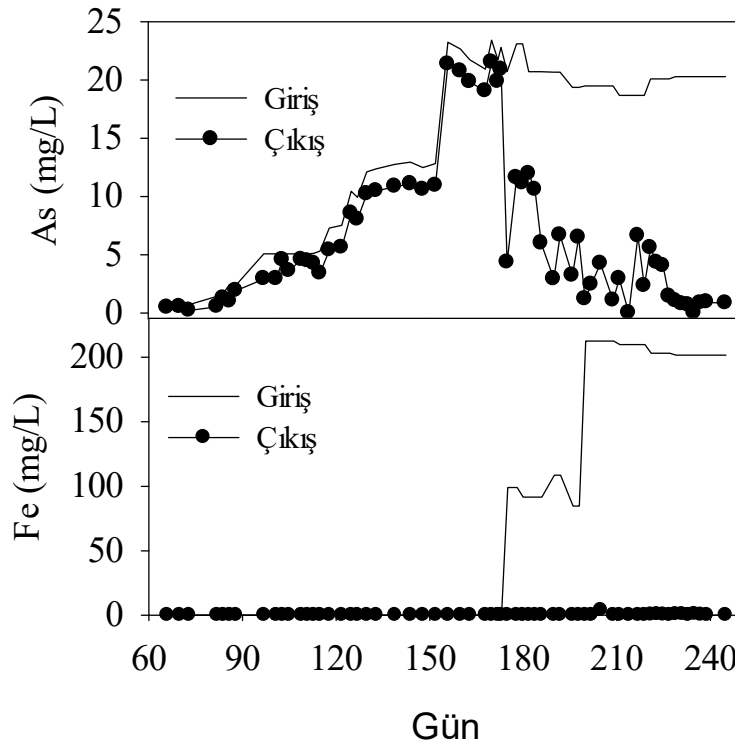
Şekil 65. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen As konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması (İP-3.1)

AnMBR giriş, reaktör içi ve çıkış As konsantrasyonları Şekil 65'de verilmiştir. Giriş, reaktör içi ve çıkış konsantrasyonları sırasıyla $1,26 \pm 0,1$ mg/L, $0,773 \pm 0,27$ ve $0,7 \pm 0,2$ mg/L olup, ortalama

giderim verimi %44,5 civarında kalmıştır. Diğer metallere kıyasla As giderim veriminin nispeten düşük olmasının nedeni yukarıda da anlatıldığı gibi kıyasla yüksek sülfür konsantrasyonudur. Proje önerimizde de belirttiğimiz gibi demir konsantrasyonu yükseldikçe ve sülfür konsantrasyonu düştükçe As giderim verimi artmaktadır. Metallerin seyreltmeden reaktöre beslendiği dönemde Fe konsantrasyonu arttığı için arsenik giderim verimi de artmıştır. Bununla birlikte, ileride tartışılacağı gibi reaktöre beslenen organik madde konsantrasyonunun düşürülmesiyle sülfür konsantrasyonu da düşürülerek arsenik giderim verimine etkisi araştırılmıştır. Bu hususlar ileride detaylı olarak tartışılmış olup, bu yaklaşımın 3 önemli avantajı olacaktır;

- Dışarıdan daha az organik madde ilavesi gerekecektir.
- Daha az sülfür oluşacağı için oksitlemek için AeMBR'de daha az oksijen tüketimi olacaktır.
- Daha yüksek As giderim verimi gözlenecektir.
- Diğer metallerin çökmesi düşük sülfür konsantrasyonlarında daha kolaydır. Çünkü yüksek sülfür konsantrasyonlarında süper-doygunluk oluşumu gözlenmekte olup, bu durumda fine yani ince partiküllerin oluşum ihtimali daha yüksektir. Dolayısıyla, kısmen düşük sülfür konsantrasyonlarında çıkışta daha düşük metal konsantrasyonları gözlemek olasıdır (Villa-Gomez vd., 2011).

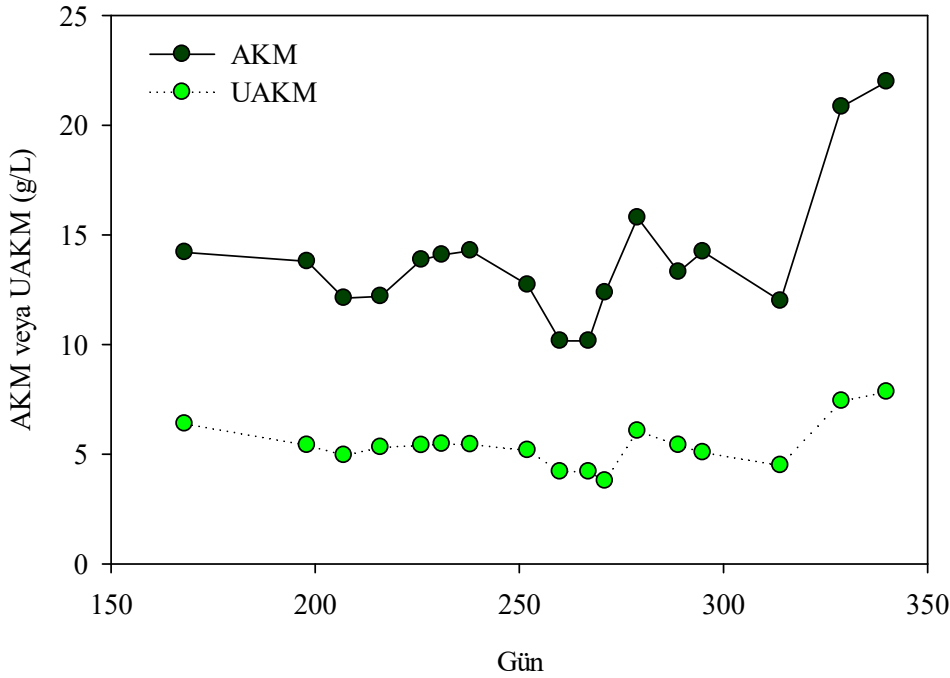
Artan Fe konsantrasyonu As giderimini arttırmakta olup, yukarıda da bahsedildiği gibi artan Fe konsantrasyonunun reaktör giderim ve filtrasyon performansı üzerine etkileri ilerleyen bölümlerde detaylı olarak tartışılacaktır. Daha önce yaptığımız çalışmada da (Altun vd., 2014) sülfat indirgeyen koşullarda artan Fe konsantrasyonunun As giderim verimi üzerine etkisi çalışılmış olup, aşağıdaki şekilden de net görülebileceği gibi Fe yokluğunda As giderim verimi gözlenmemişken Fe ilavesi ile As giderimi başlamış olup, artan Fe konsantrasyonu ile As giderim verimi de artmaktadır. Mevcut iş paketinde Fe konsantrasyonu 37 mg/L olup, gerçek AMS'de gözlenen değerlerden oldukça düşüktür. Fakat bu kadar düşük Fe konsantrasyonlarında dahi %45 civarında As giderimi gözlenmesi oldukça önemlidir. AMS'de Fe konsantrasyonları genel olarak 100 ile 1.000 mg/L arasında olup, 1.000 mg/L nin dahi üzerinde gözlemlendiği rapor edilmiştir. Örnek olarak proje yürütücüsü tarafından tamamlanan bir başka projede (108Y036) gerçek AMS'de alınan örneklerde Fe konsantrasyonunun 400 mg/L'nin üzerinde olduğu örneklerle çoklukla rastlanmıştır.



Şekil 66. Proje yürütücüsünün de yer aldığı bir çalışmada sülfat indirgeyen reaktörde Fe varlığında ve yokluunda As giderim veriminin incelenmesi (Altun vd., 2014)

4.2.1.4. AKM-UAKM Değişimi ve SMP-EPS Üretimi

Reaktördeki AKM-UAKM konsantrasyonlarının değişimi Şekil 22. de gösterilmiştir. Reaktörde başlangıçta AKM ve UAKM konsantrasyonları sırasıyla 14,2 g/L ve 6,4 g/L olup, reaktörde sülfür konsantrasyonlarının artması ve reaktörün ağır metallerle beslenmesi sonucu bazı mikroorganizmaların ölmesi nedeniyle ilk günlerde AKM-UAKM konsantrasyonlarında çok az azalma gözlenmiştir. Reaktör de 166-198. günler arasında stabilitesinin sağlanmasıyla, reaktör içerisinde sülfat indirgeyen bakterilerin ortam koşullarına adapte olmasıyla birlikte AKM ve UAKM konsantrasyonları sırasıyla 14,1 g/L ve 7,2 g/L seviyelerine ulaşmıştır.

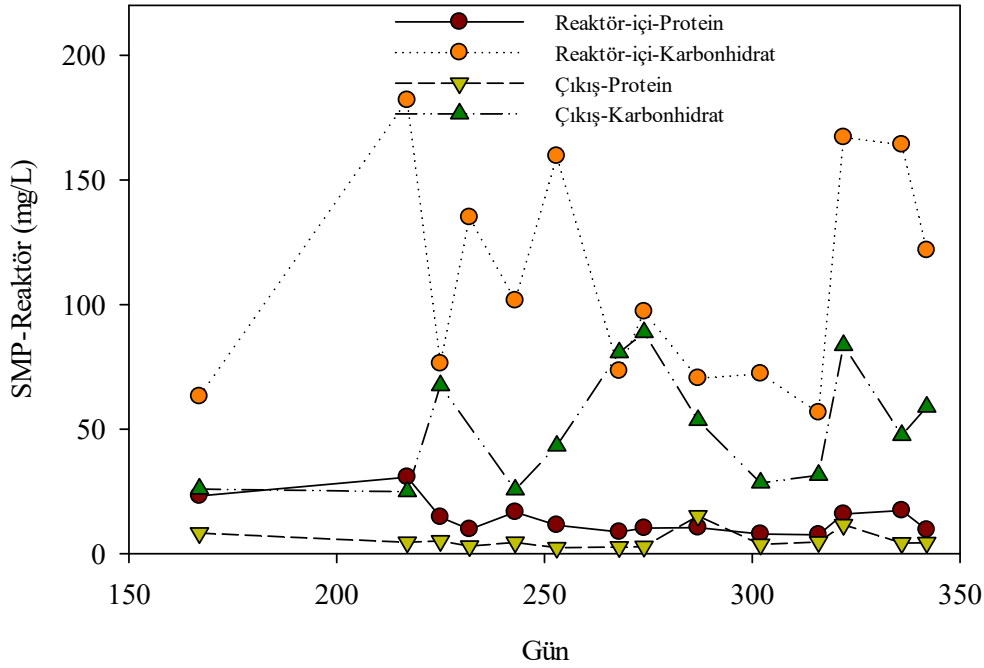


Şekil 67. Anaerobik MBR’de AKM ve UAKM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (İP-3.1)

Reaktörde 202. günde yaşanan fiziksel problem nedeniyle bir miktar çamur kaybı yaşanmış ve AKM-UAKM konsantrasyonu düşerek sırasıyla yaklaşık 12 g/L ve 4,8 g/L seviyelerine gerilemiştir. Ancak reaktörün tekrardan uygun şekilde işletilmesi ile konsantrasyonlar, özellikle AKM, artma eğilimine girmiştir. Reaktör işletiminin 300. gününden sonrasında AKM ve UAKM konsantrasyonundaki ani artışın nedeni ise, kek tabakasının koparak reaktör içine karışması olmuştur. Membranlar üzerinde uzun süre işletim neticesinde kek tabakası oluşmakta ve ancak membranların etkili bir şekilde fiziksel (dışarıda yıkama) veya gaz sıyırma hızının ani yükseltilmesiyle kek tabakası sıyrılarak reaktör içine karışabilmektedir. Tablo 5’de görüldüğü gibi 324. günden sonra akı düşürülmüş, 331. günde ise gaz sıyırma hızı artırılmıştır. Bu gibi değişiklikler membran kekinin sıyrılarak reaktöre karışmasına ve AKM ile UAKM konsantrasyonlarının yükselmesine neden olduğu düşünülmektedir.

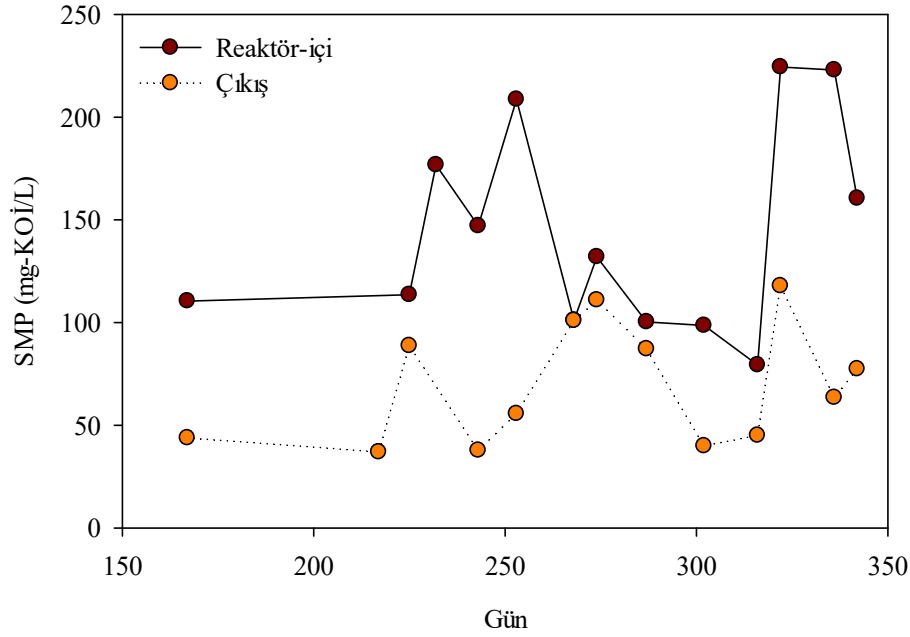
İşletim süresince reaktörde SMP ve EPS konsantrasyonlarının değişimi, sırasıyla, Şekil 68 ve Şekil 70’de verilmiştir. Reaktöre metal ilavesiyle birlikte işletmenin ilk günlerinde SMP ve EPS konsantrasyonlarının artma eğiliminde oldukları görülmüştür. Sonrasında ise sabitleme veya düşme eğilimleri görülmekte olup, ilk günlerdeki artışın nedeninin mikroorganizmaların metali ortama adapte olma eğilimlerinin bir sonucu olduğu düşünülmektedir. Çalışma boyunca membran ve kek tabakası sayesinde %40-50 arasında SMP’nin tutulduğu gözlenirken, 265-280. günler aralığında SMP tutulma verimi %12-18 seviyelerine gerilemiştir. Bunun nedeni ise,

belirtilen günlerde muhtemelen kek tabakasının kıyasla daha ince ve gözenekli olmasıdır. Ekibimiz tarafından yapılan başka bir çalışmada, yine yüksek sülfür koşullarında işletilen AnMBR'de de benzer sonuçlar elde edilmiş olup, %36 oranında SMP'nin kek tabakası tarafından tutulduğu gözlenmiştir (Yurtsever vd., 2016b).

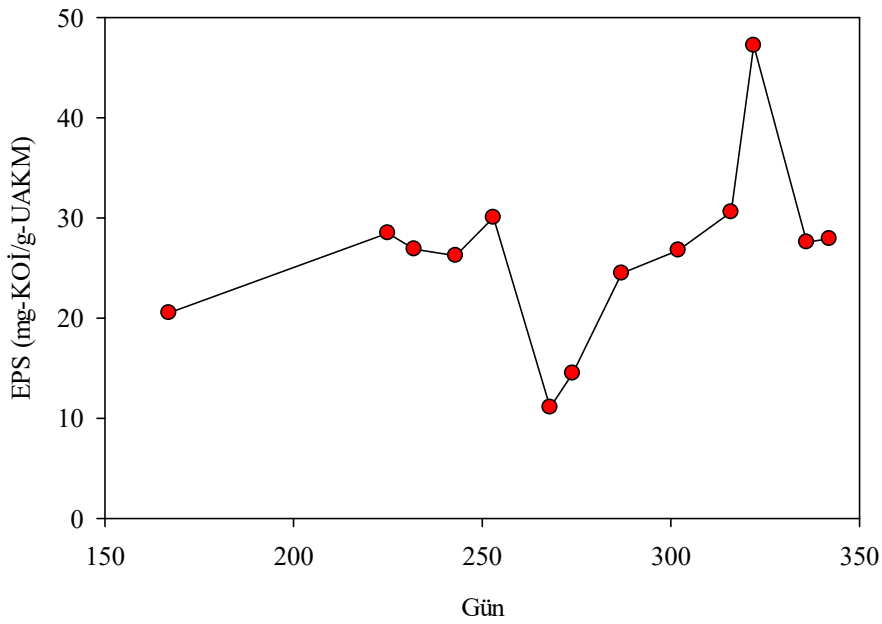


Şekil 68. Anaerobik MBR'de SMP konsantrasyonlarının zamanla değişimi (İP-3.1)

SMP sonuçlarının daha net olarak tartışılabilmesi için sonuçlar KOİ olarak ayrıca Şekil 69'de sunulmuştur. Reaktör içinde ve çıkışta ortalama SMP konsantrasyonları KOİ cinsinden 153 ± 58 mg/L ve 84 ± 60 mg/L olup, oluşan SMP'nin %45'i membran tarafından tutulmuştur. Bu durum çıkış suyunun temizlenmesi için istenilen bir durum olsa da membran tıkanmasını arttırabilmektedir. Yukarıda da bahsedildiği gibi reaktör çıkışında ortalama KOİ konsantrasyonu 177 mg/L olup, bu durumda KOİ'nin yaklaşık yarısı (84 mg/L) SMP'den gelmekte, geri kalanının (93 mg/L) ise reaktör çıkışında kalan uçucu yağ asitlerinden olduğu düşünülmektedir. Bu değerler göz önüne alınırsa giderilen KOİ'nin ortalama %6,4'ünün SMP'ye dönüştüğü hesaplanmıştır. Metalsiz dönem için de benzer bulgular elde edilmiş olup, yukarıda tartışılmıştır.



Şekil 69. Anaerobik MBR’de SMP konsantrasyonlarının KOİ bazlı zamanla değişimi (İP-3.1)



Şekil 70. Anaerobik MBR’de EPS konsantrasyonlarının zamanla değişimi (İP-3.1)

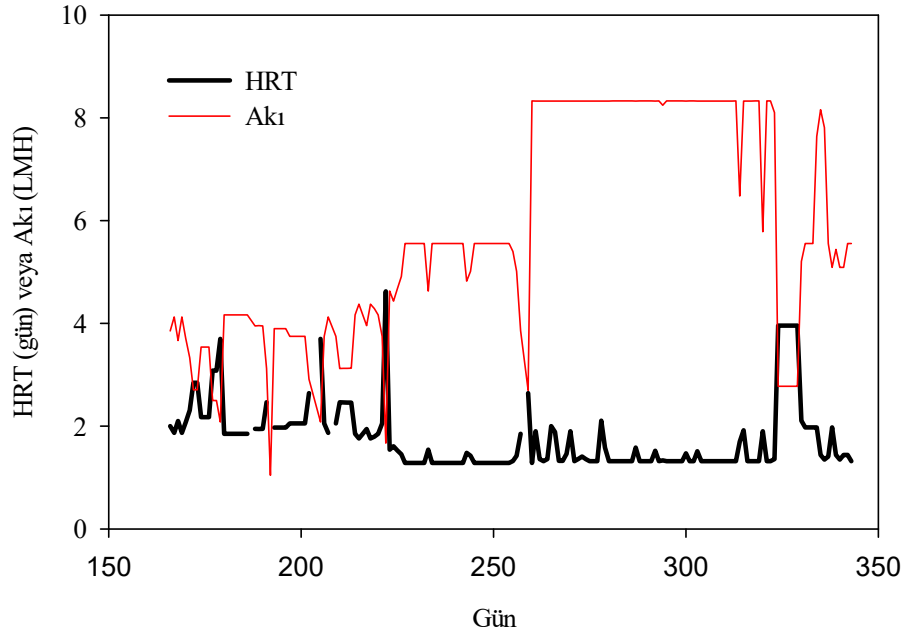
EPS konsantrasyonlarında zaman zaman artma ve azalmalar olsa da genel itibarla stabil bir durum söz konusu olup, ortalama EPS konsantrasyonu işletme süresince 26 ± 9 mg-KOİ/g-UAKM değerinde kalmıştır. Metalsiz dönemde de (Şekil 23) EPS konsantrasyonları 20-40 mg-KOİ/g-UAKM arasında kalmış olup, yine benzer olarak giderilen KOİ'nin %2'sinin EPS'e dönüştüğü belirlenmiştir. Dolayısıyla, reaktöre 4 kat seyreltilmiş metal ilavesinin bir toksik etkisi

gözlenmemiş olup, reaktör girişinde metal konsantrasyonlarının emniyetli bir şekilde arttırılabileceği sonucu da bu bulgulardan çıkartılabilir.

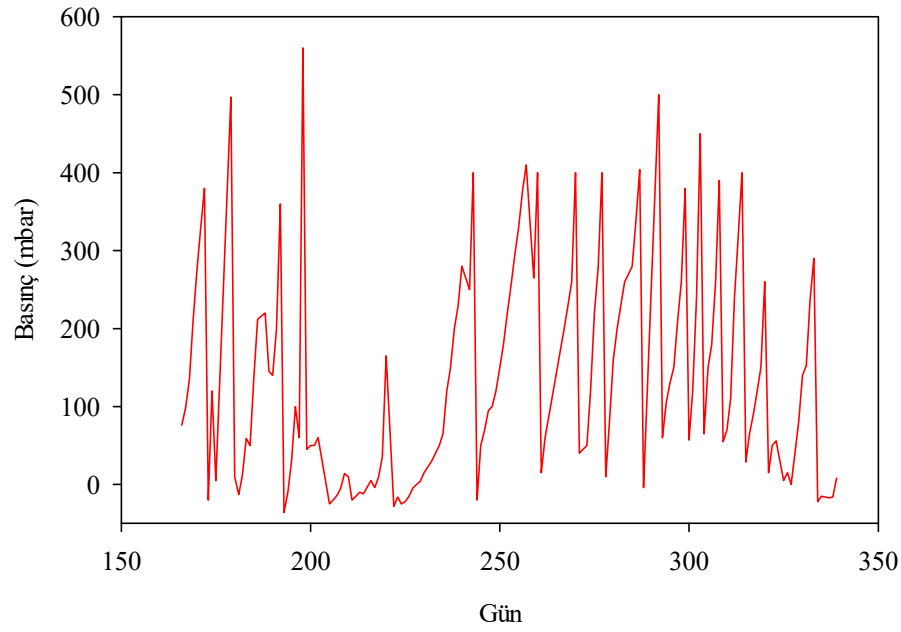
EPS ve SMP'nin membran tıkanmasında önemli rolü olduğu literatürdeki birçok çalışmada rapor edilmiştir (Wu vd., 2007; Meng vd., 2009; Drews, 2010; Ni vd., 2011; Wang vd., 2013). Çalışmamızda da bu yönde bulgular elde edilmiştir. Şekil 69 ve Şekil 70'de görülen, 220 ve 250. günler arasındaki EPS ve SMP konsantrasyonlarında yükselişler membran tıkanma süresini etkilemiş ve bu süre zarfında TMP hızla yükselmiş ve ileride de tartışılacağı gibi 4 kez kimyasal MBR yıkaması yapılmıştır.

4.2.1.5. AnMBR'de akı, HRT ve TMP'nin Değişimi ve Filtrasyon Performansı

Anaerobik reaktörde gözlenen akı, HRT ve TMP değişimleri Şekil 71 ve Şekil 72'de gösterilmiştir. AnMBR 221. güne kadar ortalama $3,80 \pm 0,27$ LMH akılarla işletilmiştir. Metalli beslemenin 7. gününde ve 14. gününde 400 mbar ve üstü seviyelere ulaşan bu basınç artışının temel nedeni ise mikroorganizmaların metalli besin işletimine adaptasyonu olduğu düşünülmektedir. 166-200. günler arasında ki süreçte bazı mikroorganizmaların adapte olamayıp parçalanıp, organik kolloidleri ortaya çıkardığı düşünülmektedir. Bu kolloidler ise vakum nedeniyle membran yüzeyinde birikmekte ve TMP artışına neden olmaktadır. Mikroorganizmaların adaptasyonu neticesinde ise hem biyolojik olarak hem de filtrasyon anlamında daha stabil filtrasyon koşulları oluşmuş olup, basınç artış hızı (mbar/gün) azalmıştır. Yüksek akıların etkilerinin incelenmesi için işletimin 261. Gününde akı ortalama $5,32 \pm 0,4$ LMH seviyelerinden $8,32 \pm 0,03$ LMH seviyelerine yükseltilmiş ve bu akıda 324. güne kadar işletilmiştir. Bu artışa bağlı olarak reaktörde basınç artışı kısmen artmış olup, ilk kimyasal yıkama akı artışından 18 gün sonra yani 278. günde gerçekleştirilmiştir. Devam eden süreçte ise ortalama olarak 7 günde bir bakım yıkaması yapılmıştır. Her kimyasal yıkamadan sonra basınç artışı ilk günlerde daha yavaş gerçekleşmiş ve sonrasında ise hızlı bir artış gözlenmiştir. Dolayısıyla, iki kademeli bir filtrasyon söz konusudur (Şekil 72). Membranların kimyasal olarak yıkanması neticesinde gözeneklerdeki tıkanma giderilmekte olup, yeni filtrasyon süreci başlamıştır. Bahsedildiği üzere, işletimin ilk günlerinde basınç artışı yavaş gerçekleşmekte ve daha sonra daha hızlı bir artış meydana gelmektedir. Bu durum yerel kritik akı konsepti ile açıklanmakta olup, benzer eğilimler daha önceki çalışmalarda da gözlenmiştir (Ognier vd., 2004; Yurtsever vd., 2016b). Ancak kimyasal temizlemeler sonunda aşağıda da açıklanacağı gibi irreversible tıkanma neredeyse tamamen giderilmiş olup, 1.000 mg/L konsantrasyona sahip NaOCl ve pH'sı 2 olan sülfürik asitle yapılan birer saatlik bakım yıkamalarının yeterli olduğu gözlenmiştir.



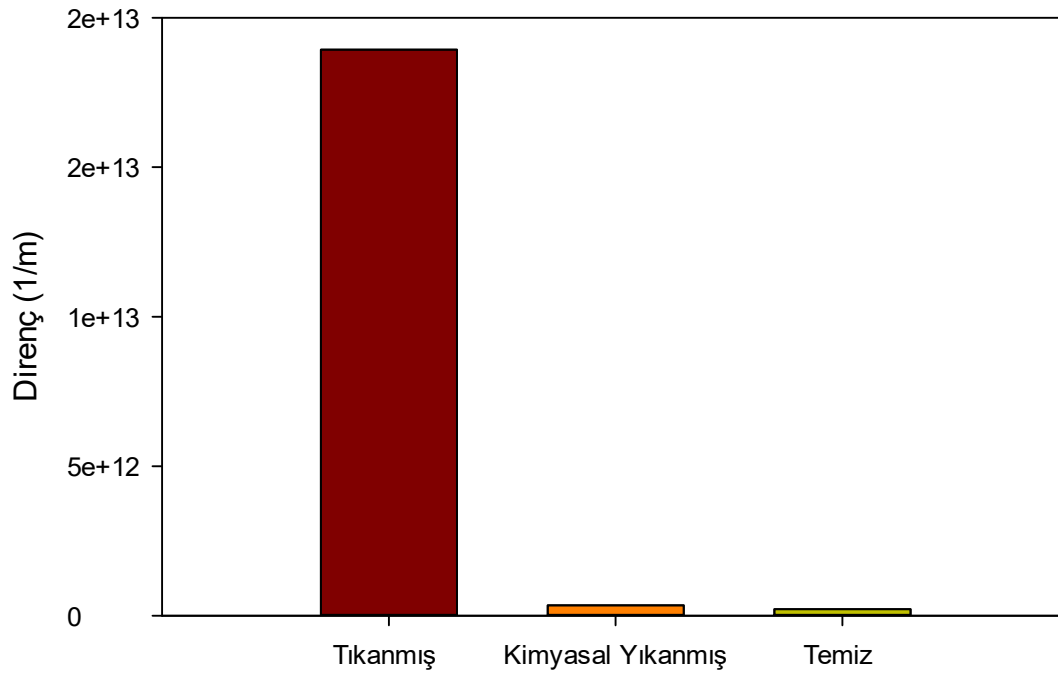
Şekil 71. AnMBR’de zamana bağlı olarak akı ve HRT değişimi (İP-3.1)



Şekil 72. AnMBR’de zamana bağlı basınç değişimi (İP-3.1)

4.2.1.6. Filtrasyon Dirençleri

Tüm işletme boyunca MBR'de meydana gelen toplam direnç değişimi Şekil 73'de sunulmuştur. Çalışma başlangıcında akı düşük seviyede olmasına karşın yüksek direnç artışı gözlenmiştir. Bunun temel nedenin ise mikroorganizmaların metalli besin işletimine adaptasyonudur. 166-200. günler arasında bu adaptasyona bağlı olarak yukarıda açıklandığı üzere yüksek dirençler gözlenmiştir. Akının artırılması ile birlikte membran direncinde artışlar meydana gelmiştir. Dirençlerdeki bu artışlar nedeniyle membran tıkanması bu dönemde daha fazla gerçekleşmiştir. Filtrasyon süresince yüksek AKM konsantrasyonu nedeniyle kalın bir kek tabakası membran yüzeyinde gelişmekte olup, bu kek tabakası da yüksek dirençlere neden olmuştur. Daha önceki çalışmalarımızda da (Yurtsever vd., 2016b, 2015) AnMBR'de kalın ve gözeneksiz kek gelişimi gözlenmiş olup, oluşan bu kekin yüksek filtrasyon direncine sebep olduğu gözlenmiştir.



Şekil 73. AnMBR'de toplam membran direncinin değişimi (ip-3.1)

Şekil 73'de MBR'de kirli membranların, kimyasal olarak temizlenmiş membranların ve yeni membranların toplam dirençleri sunulmuştur. Şekilden de görüldüğü gibi kimyasal olarak temizleme işleminden sonra toplam membran direnci önemli seviyede azalmış ve yeni membran dirençlerine oldukça yakın membran direnç değerleri elde edilmiştir. AnMBR'de yıkama öncesi ve sonrasında toplam dirençler, sırasıyla yaklaşık, $1,89 \times 10^{13}$ 1/m ve $0,035 \times 10^{13}$

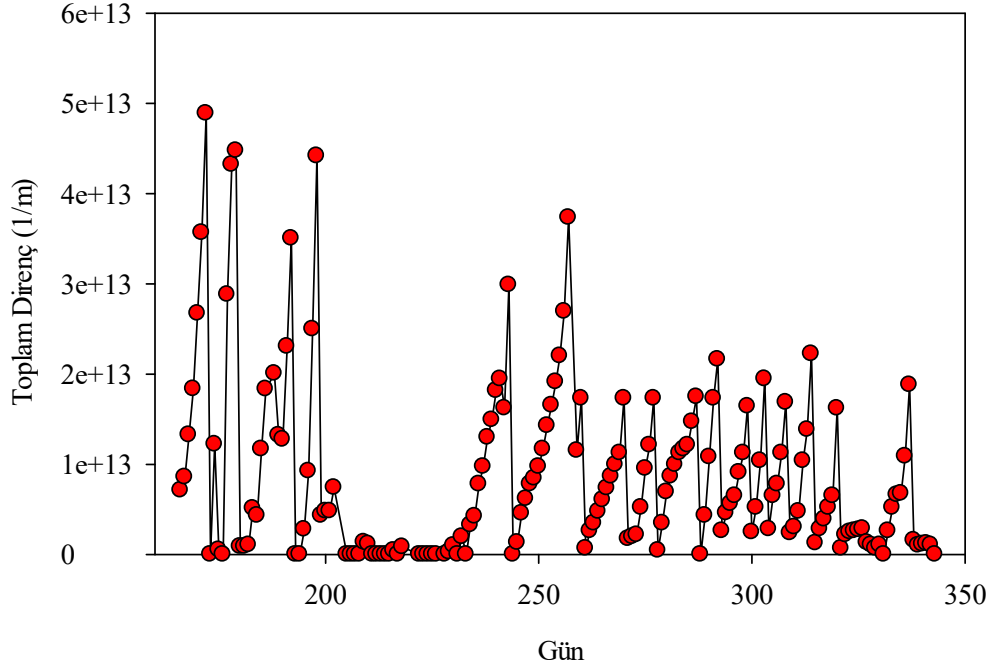
1/m olarak bulunmuştur. Temiz membran direnci ortama $0,022 \times 10^{13}$ 1/m olup kimyasal temizleme işleminden sonra elde edilen membran direnci yeni membran direncine oldukça yakındır. Kimyasal temizleme ile membran direncinde %98 lik bir azalma gözlenmiştir. Temiz membran ile kirli membran arasındaki direnç farkı $1,868 \times 10^{13}$ 1/m olup bu direnç reversible (R_r), irreversible (R_{ir}) ve irrecoverable (R_{ic}) tıkanmadan kaynaklanmaktadır. Kimyasal temizleme ile R_r ve R_{ir} giderilmekte olup, tek kalan direnç R_{ir} dir. Bu durumda toplam kirleticilerin %99,3'ü fiziksel ve kimyasal temizleme ile giderilmiş geri kalan %0,7 lik kısım ise kimyasal ile giderilemeyen R_{ir} olduğu görülmüştür.

Şunu özellikle vurgulamak gerekir ki AnMBR 8 LMH gibi bir akıda ve yüksek metal konsantrasyonlarında başarıyla işletilmiştir. Birçok AnMBR'de bu performans gözlenememiştir. Örnek olarak, Akram and Stuckey (2008) tarafından yapılan bir çalışmada AnMBR 2 LMH'de ancak işletilebilmiş ve ancak PAC ilavesiyle (1.67 g/L) membran akısını 2 LMH'den 9 LMH'ye kadar artırılabilmiştir (Akram and Stuckey, 2008). PAC'a adsorbe olmuş organik maddeler zaman içinde biyolojik olarak ayrıştırılabilmekte ve bu biyorejenerasyon sonucu PAC'ın SMP'leri adsorplama kapasitesi uzun sürmektedir. Daha önce yaptığımız çalışmada da (Yurtsever vd., 2015) sentetik tekstil endüstrisi atıksuyu ile beslenen AnMBR'de 8-9 LMH akılarda ortalama 7 ile 10 günde bir kimyasal yıkama ile reaktör başarılı bir şekilde işletilebilmiştir.

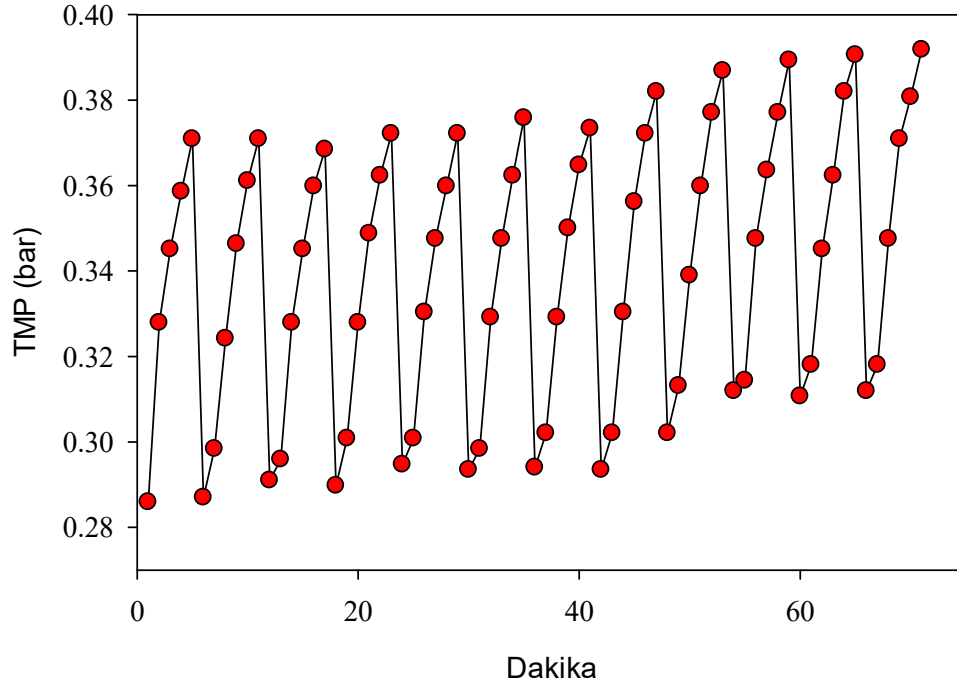
TMP'ye bağlı olarak günlük direnç değişimi de ayrıca Şekil 74'da sunulmuştur. Yukarıda örnek bir yıkama için sunulan değerlere benzer olarak aşağıda direnç değerlerinin günlük değişimlerinden görüldüğü gibi basınç ve buna bağlı olarak da direncin artmasıyla birlikte kimyasal yıkamalar yapılmış olup, yıkma ile birlikte direnç önemli derecede düşmüştür. Oluşan kek tabakası nedeniyle kimyasal temizleme öncesindeki ortalama toplam direnç $2,62 \pm 1,18 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-1}$ olarak elde edilmiş ve yıkama sonrasında dirençte %98 civarında bir düşme olmuştur.

Şekil 75'de 314. günde on-line olarak ölçülen basınç değişiminin 70 dakikalık bir bölümü sunulmuştur. Şekilden de görüldüğü gibi filtrasyonun başlamasıyla birlikte TMP değerleri artmakta ve ilk etapta 370 mbar seviyelerine kadar çıkmaktadır. Filtrasyonun başlamasıyla tekrar artmaktadır. Mebran filtrasyonun durdurulduğu andaki ve ilk başladığı andaki basınçlar arasındaki fark hidrolik olarak giderilebilen tıkanmadan dolayıdır. Membran filtrasyonun durması sırasında gaz sıyırma ile kek tabakasının bir kısmı membran yüzeyinden uzaklaştırılmakta ve filtrasyonun tekrar başlamasıyla birlikte kek tabakası tekrar kalınlaşarak tıkanıklığa sebep olmaktadır. Diğer önemli bir nokta ise; görüldüğü gibi membran filtrasyonun

durması sırasında gözlenen TMP'de zamanla artmakta olup, 290 mbar seviyesinden 310 mbar seviyelerine yükselmiştir. Dolayısıyla zamanla irreversible tıkanma da artmaktadır.

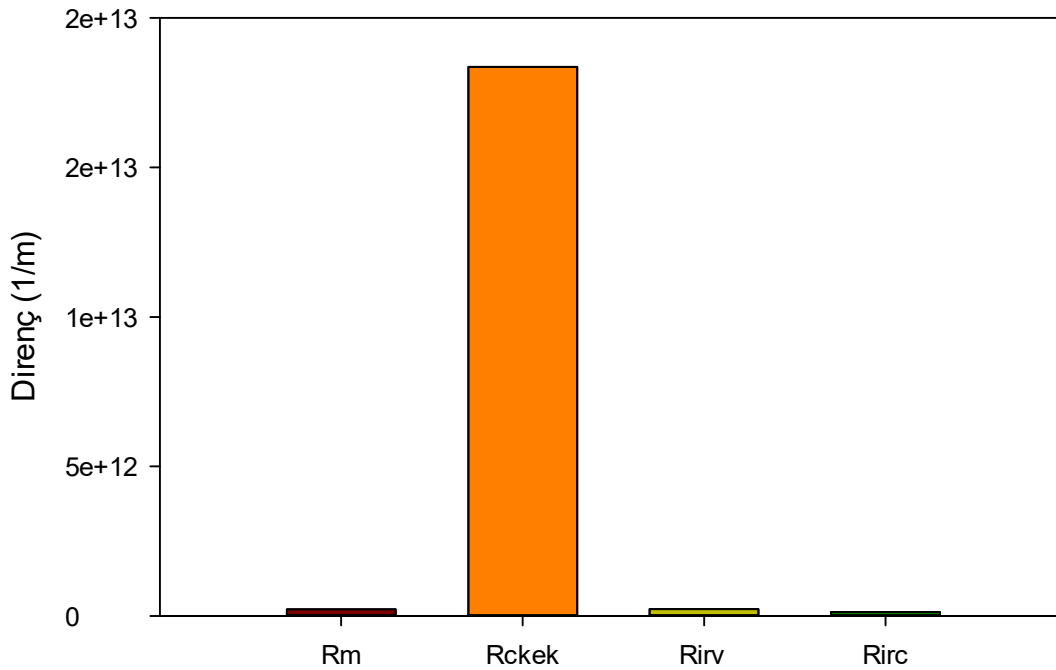


Şekil 74. AnMBR'de elde edilen kirlenme dirençleri (1/m) (ip-3.1)



Şekil 75. AnMBR'de 314. güne ait yaklaşık 1 saatlik TMP değişimi (İP-3.1)

Membran kirleticilerin sebep olduğu farklı direnç türleri ayrıç aşağıda Şekil 76’de sunulmuştur. Daha önce de belirtildiği gibi vakum pompası 5 dakika çalışıp 1 dakika durmaktadır. Bunun sonucunda oluşan geçici (reversible) tıkanmaya sebep olan tüm kek tabakasının dinlenmeden sonra tamamen giderildiği ve dinlenmeden hemen sonra erişilen TMP değerinin (TMP_0) membran direncinin (R_m) ve irreversible tıkanmanın (R_f) toplamına eşit olduğu kabul edilmiştir (Vera vd., 2014; Villarroel vd., 2013). Şekilden de görüldüğü gibi tıkanmasının önemli bir kısmı kek nedeniyle meydana gelmekte olup, kimyasal yıkama ile giderilebilen ve giderilemeyen kirleticilerin katkısı çok daha azdır. Yapılan çalışmada R_T $1,89 \cdot 10^{13}$ 1/m, R_m $2,17 \cdot 10^{11}$ 1/m, R_c $1,84 \cdot 10^{13}$ 1/m, R_{irv} $2,24 \cdot 10^{11}$ 1/m, R_{irc} $1,3 \cdot 10^{11}$ 1/m olarak elde edilmiştir. Bu durumda toplam direncin %97’inin kek direncinden kaynaklandığı görülmüştür. Benzer bulgular diğer çalışmalarda da elde edilmiştir (M. Xu vd., 2013; Yurtsever vd., 2016b).



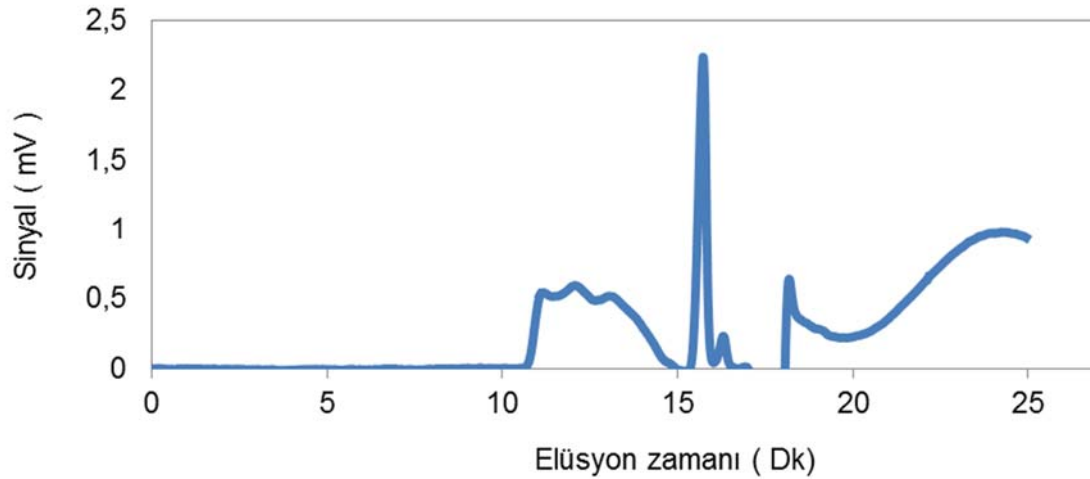
Şekil 76. Membran kirleticilerin sebep olduğu dirençlere göre kıyaslanması

4.2.1.7. Membran Kirleticilerinin Karakterizasyonu (İP-4 ve İP-5)

Membran kirleticilerinin karakterizasyonunun düzenli bir şekilde yapılması membran kirleticisi kaynaklarının belirlenmesi için gereklidir. Aynı zamanda, membran tıkanmasının gerçek anlamda anlaşılabilmesini sağlamaktadır. Bu amaçla sistemden farklı zamanlarda, farklı dönemlerde ve farklı noktalardan numuneler alınarak, GPC analizleri ve FT-IR taramaları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca kek tabakasından da SEM görüntüleri alınarak, EDS ile kek

tabakasındaki inorganik kirleticiler belirlenmiştir. İnorganik kirleticilerin belirlenmesi için ilaveten kek tabakasının ekstraksiyonu ile elde edilen sıvıda da inorganik maddelerin konsantrasyonlarının belirlenmesi için ICP analizleri yapılmıştır.

GPC analizleri, AnMBR'nin besininden, içinden, süzöntüsünden ve membran kek tabakasından alınan numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir. GPC'nin ayırma yöntemi ise büyük molekül ağırlıklı organik maddelerin jel gözeneklerinden girememesi ve düşük molekül ağırlıklı olanlara göre jel kolonundan daha önce ayrılması esasına dayanmaktadır (Wang ve Wu, 2009). Dolayısıyla bir organik maddenin moleküler boyutu ve kolondan çıkış süresi arasındaki ilişki ile organik maddenin moleküler boyutu hesaplanmaktadır. GPC analizleri için kullanılan kalibrasyon eğrisi Şekil 16'da verilmiştir. Bu bağlamda AnMBR'nin kek numunesinden alınan bir GPC grafiği örneği olarak Şekil 77'de sunulmuştur.



Şekil 77. Anaerobik MBR'nin kek tabakasından alınan numunelere ait GPC sonuçları

Ayrıca, kek, reaktör içi ve süzöntüden alınan numunelerde yapılan GPC analizleri neticesinde gözlenen piklere karşılık gelen molekül büyüklükleri aşağıdaki Tablo 19'da sunulmuştur. Tabloda da görüldüğü gibi özellikle kek numunesinde 90.000 kDa büyüklüğünde organik moleküllere rastlanmıştır olup, çok farklı boyutlarda organik moleküller kek tabakasinda birikmiştir. Bununla birlikte 14,4 ve 0,5 kDa boyutunda organik moleküller de bulunmaktadır. Bu küçük moleküller; büyük moleküllerin kek içerisindeki mikroorganizmalar tarafından parçalanmasıyla oluşabileceği gibi, filtrasyon sırasında kek tarafından küçük moleküllerin tutulması da buna neden olmuş olabilir. Reaktör içerisinde ise kek numunesinde gözlenenden daha küçük organik moleküller bulunmakla birlikte oldukça büyük organik moleküller gözlenmiştir. Membran çıkışında ise çok daha az sayıda pik gözlenmiştir olup, gözlenen en büyük organik molekül yaklaşık 10 kDa'dır. Dolayısıyla organik moleküllerin önemli bir kısmı membran ve/veya membran üzerindeki kek tabakası tarafından tutulmuştur. Benzer bulgular

literatürde de belirtilmiştir (Hocaoglu and Orhon, 2010; Yurtsever vd., 2016b; Zhu vd., 2011). Böylece çıkışta çok daha düşük moleküler boyuta organik moleküller kalmaktadır. Bu durum ayrıca aşağıda Tablo 20'de görüldüğü gibi kek numunesinde 10 ve reaktör içinde 9 pik bulunmasına rağmen, membran çıkışında sadece 3 pik gözlenmiş olup, moleküler boyutları da kıyasla oldukça düşüktür.

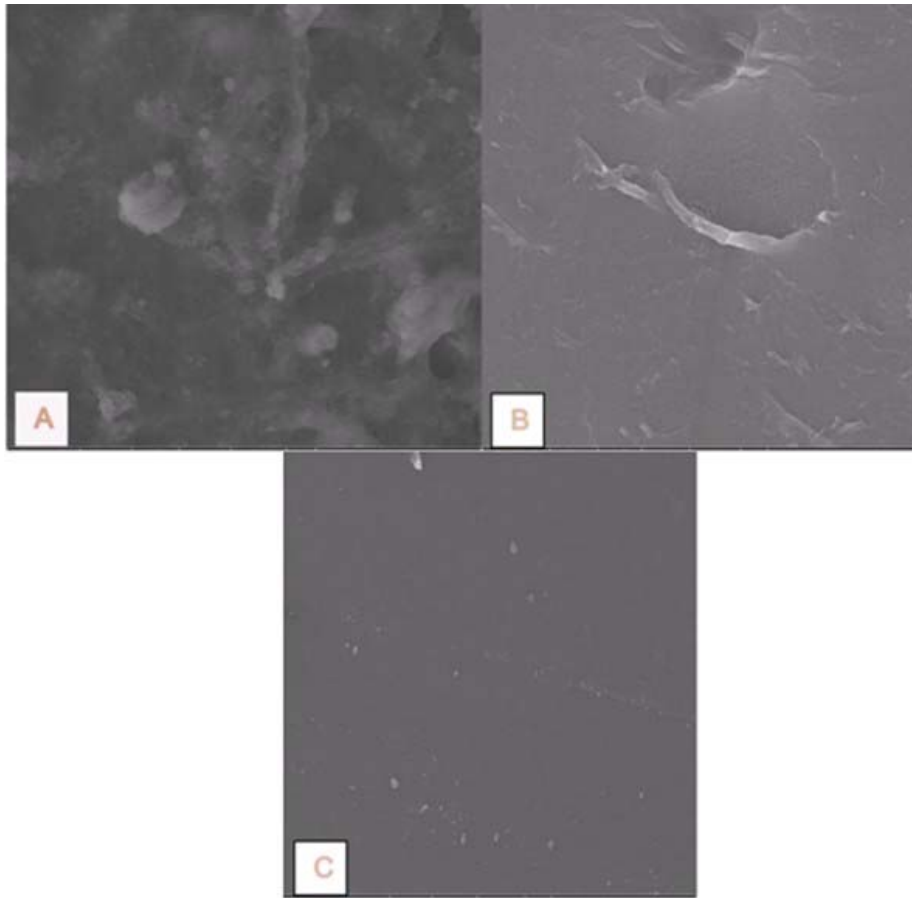
Tablo 19. AnMBR kek, reaktör için ve süzüntüden alınan numunelerde bulunan organik maddelerin moleküler büyüklük dağılımları

Numune noktası	Pik No	MW (kDa)
Kek	1	91353
	2	10536
	3	2574
	4	301
	5	102
	6	30
	7	14
	8	4
	9	0.5
Reaktör içi	1	10049
	2	2965
	3	640
	4	127
	5	21
	6	8
	7	3
	8	0.8
	9	0.2
Çıkış	1	11.4
	2	4
	3	1.3
	4	0.3

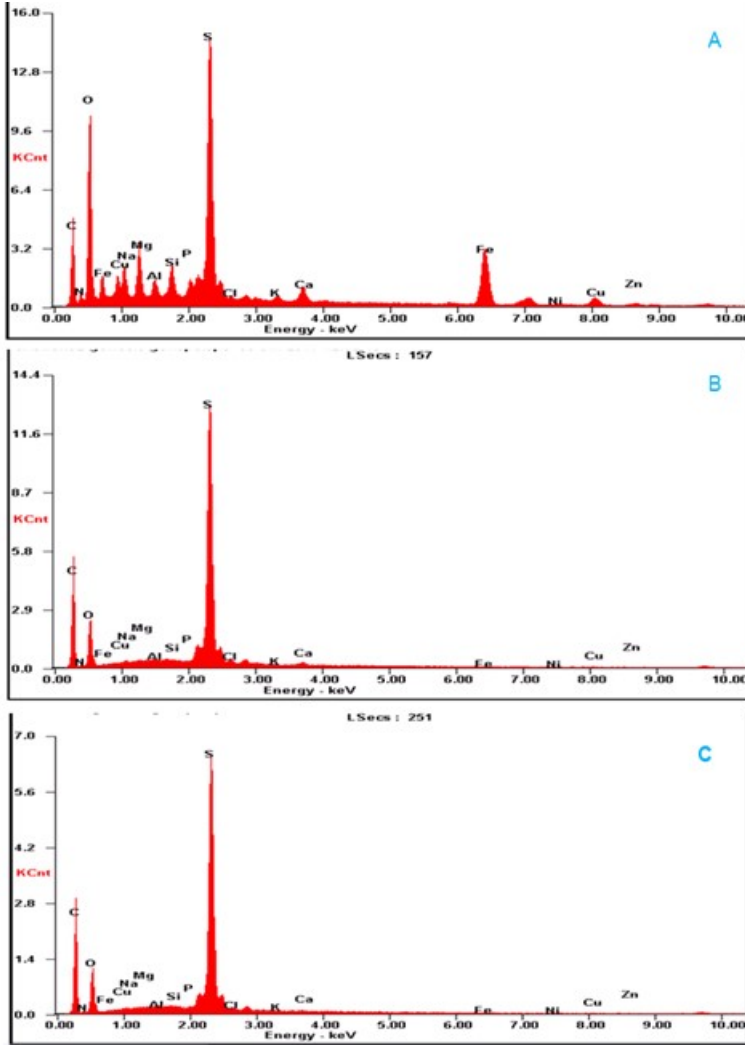
Çalışmada reaktör içerisinde kullanılan membranlar SEM ve SEM-EDS analizlerinin yapılması için kesilmiştir. Yapılan SEM görüntüleri ve SEM-EDS analizlerinin grafikleri ve sonuçları sırasıyla Şekil 78, Şekil 79 ve Şekil 80'de sunulmuştur.

Tablo 20. AnMBR kek, reaktör için ve süzütünden alınan numunelerde bulunan moleküllerin kıyaslaması. Kırmızı ile işaretlenen molekül büyüklükleri ilgili numunede gözlenmiştir.

MW (kDa)	Kek	Reaktör içi	Membran çıkışı
90,000			
~10,000			
2,000-3,000			
500-2,000			
100-500			
20-100			
10-20			
5-10			
1-5			
<1			



Şekil 78. AnMBR'de kullanılan membranlara ait kek tabakasının (A), kimyasal olarak temizlenmiş (B) ve ham membran (C) SEM görüntüleri (Her iki görüntüleme işleminde de 10000x yakınlaştırma kullanılmıştır)



Şekil 79. AnMBR'de kullanılan membranlara ait kek tabakalı (A), kimyasal olarak temizlenmiş (B) ve ham (C) membranın SEM-EDS ölçümlerine ait grafikler

Şekil 79'da ki kek tabakasına, kimyasal yıkanmış membrana ve yeni membrana ait SEM-EDS grafiklerinin kıyaslanırsa aşağıdaki sonuçlara ulaşılabilir;

- Her grafikte S,C ve O gözlenmiş olup, membran içeriğinden kaynaklanmaktadır. PES membran kullanıldığı için S pikinin görülmesi normaldir.
- Kirli membran da yüksek miktarda K, Ca, Fe, Ni, Cu, Si, Na, Mg, Al ve P gözlenmiştir. Dolayısıyla, membran üzerinde kek tabakasının oluşumunda inorganik maddelerin de önemli bir katkısının olduğu düşünülmekte olup benzer bulgular literatürde de belirtilmiştir (Zhou vd., 2015; Zhu vd., 2011).
- Kimyasal yıkanmış ve yeni membranın grafikleri oldukça benzerdir. Dolayısıyla kimyasal yıkama neticesinde membrandaki inorganik kirleticilerin tamamen giderildiği söylenebilir.

A	Element	Wt %	At %
	CK	26.36	41.14
	NK	03.06	04.10
	OK	27.98	32.78
	NaK	02.95	02.40
	MgK	03.63	02.80
	AlK	01.00	00.69
	SiK	01.83	01.22
	PK	00.94	00.57
	SK	13.89	08.12
	ClK	00.08	00.04
	KK	00.31	00.15
	CaK	01.12	00.52
	FeK	12.14	04.07
	NiK	00.39	00.12
	CuK	03.24	00.95
	ZnK	01.09	00.31

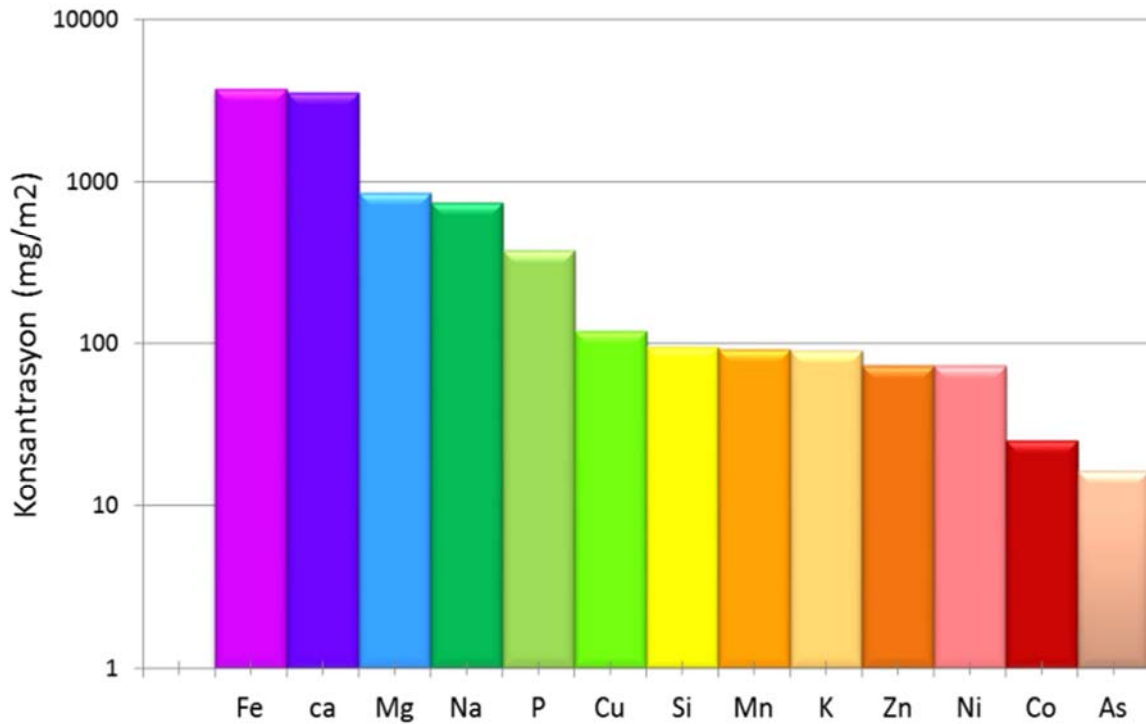
B	Element	Wt %	At %
	CK	57.89	71.36
	NK	01.24	01.32
	OK	18.21	16.86
	NaK	00.14	00.09
	MgK	00.08	00.05
	AlK	00.11	00.06
	SiK	00.08	00.04
	PK	00.03	00.01
	SK	21.50	09.93
	ClK	00.35	00.15
	KK	00.00	00.00
	CaK	00.35	00.13
	FeK	00.00	00.00
	NiK	00.00	00.00
	CuK	00.00	00.00
	ZnK	00.00	00.00

C	Element	Wt %	At %
	CK	59.34	72.68
	NK	01.74	01.83
	OK	16.94	15.57
	NaK	00.10	00.07
	MgK	00.03	00.02
	AlK	00.00	00.00
	SiK	00.05	00.03
	PK	00.13	00.06
	SK	20.59	09.45
	ClK	00.14	00.06
	KK	00.00	00.00
	CaK	00.15	00.06
	FeK	00.20	00.05
	NiK	00.18	00.05
	CuK	00.30	00.07
	ZnK	00.10	00.02

Şekil 80. AnMBR'de kullanılan membranlara ait kek tabakalı (A), kimyasal olarak temizlenmiş (B) ve ham (C) membranın SEM-EDS ölçümlerine ait sonuçlar

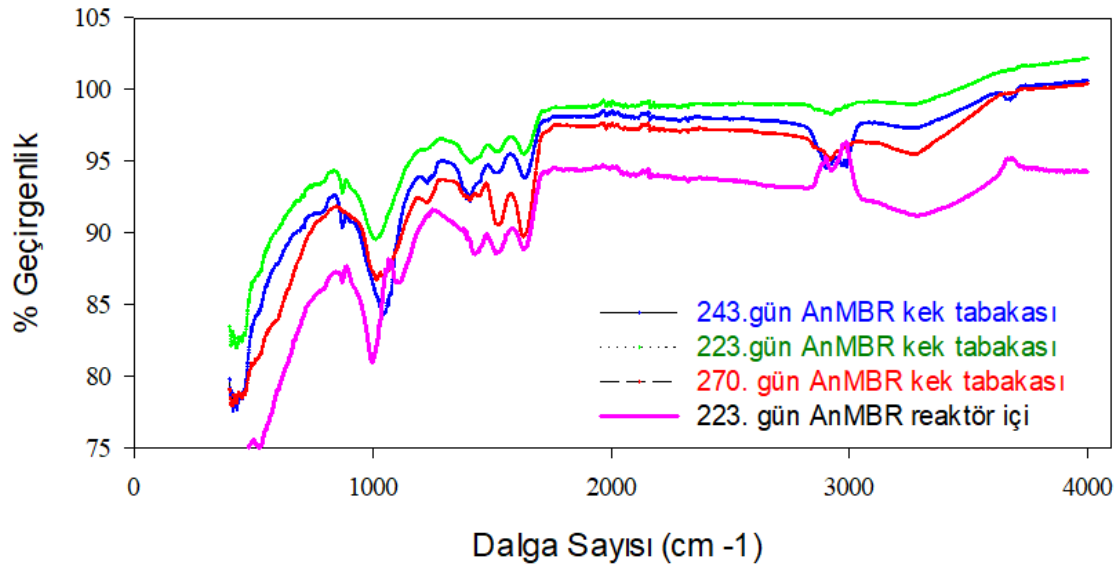
Benzer olarak Şekil 80'de ki sonuçlar incelendiğinde kek tabakasında ağırlıklı olarak %12'ye yakın Fe, %3,5'a yakın Cu, %4'de yakın Mg, %3'e yakın Na ve %1,5 a yakın Ca dikkat çekmektedir. Kek tabakasında gözlenen yüksek orandaki Fe, Cu, ve Zn, reaktör girişinde bulunan ağır metallerin reaktörde üretilen sülfürle çökmeleri sonucu gözlenmiştir. Daha önce yapmış olduğumuz bir çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiş olup, AnMBR'de üretilen sülfürle FeS ve CuS gibi metal-sülfür çökelekleri SEM-EDS sonucunda tespit edilmiştir (Yurtsever vd., 2016b). Kimyasal temizleme sonrasında bahsi geçen tüm inorganik kirleticilerin giderildiği de yüzdesel dağılımlarda gözlenmiştir. Kimyasal yıkama sonrasında membranın yapısından kaynaklı olabilecek sadece C, O ve S maddeleri yüksek oranlarda ölçülmüştür (Şekil 80). Ham membran ölçümü ile kimyasal olarak temizlenmiş membranın SEM-EDS ölçüm sonuçları birbirine çok yakın değerlerde ölçülmüştür.

Sitrik asitle kek tabakasından ekstrakte edilen inorganik maddelerin (Fe, Cu, As, Mn, P, Ca, Mg, Zn, Co, K, Si ve Na) konsantrasyonları ICP’de ölçülmüş ve sonuçlar Şekil 81’de logaritmik olarak sunulmuştur. SEM-EDS sonuçlarına benzer şekilde yapılan ölçümlerde yüksek konsantrasyonlarda Fe, Ca, Mg, Na ve P ölçülmüştür. SEM-EDS sonuçlarında bahsedilen Fe-S çökeltisinin oluşumunu destekleyen şekilde kek tabakasındaki Fe konsantrasyonu ise 3770,25 mg/m² olarak tespit edilmiştir. Reaktör içerisinde oluşan yüksek alkaliniteye bağlı olarak kek tabakasinda yüksek konsantrasyonlarda (~3560 mg/m²) Ca tespit edilmiş olup, yaklaşık 370 mg/m² olan P ile membran yüzeyinde hidroksiapatit (Ca₅(PO₄)₃OH) çökeleği oluşturduğu söylenebilir. ICP ölçümleri ile elde edilen sonuçlar SEM-EDS sonuçları ile oldukça uyumludur.



Şekil 81. AnMBR’de kek tabakasından ekstrakte edilen inorganik maddelerin konsantrasyonları

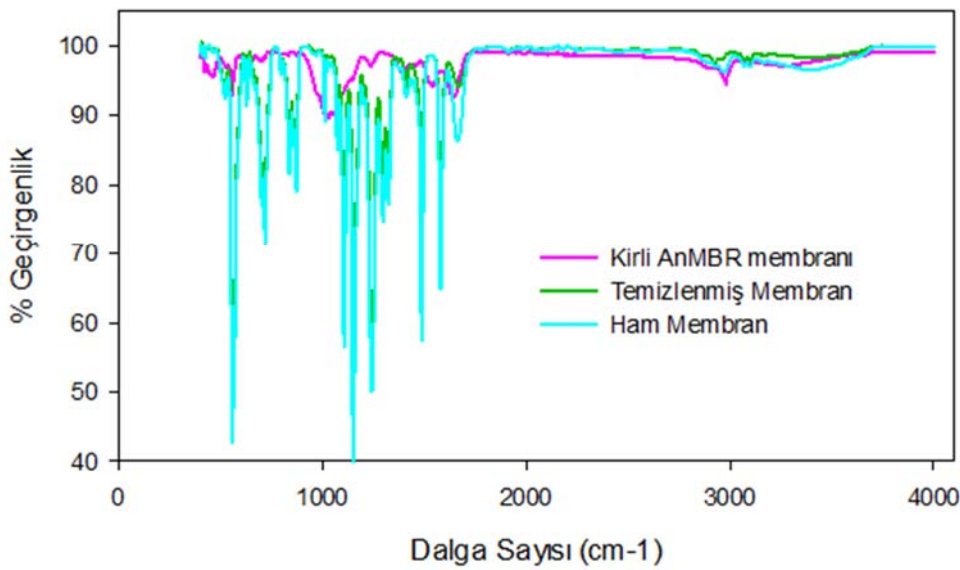
Kirleticilerin tespiti için ayrıca FTIR analizleri de yapılmıştır.



Şekil 82. AnMBR reaktör içi ve kek tabakasından alınan numunelerde FTIR analizleri (İP-3.1)

Şekil 82'de kek tabakası ve reaktör içinden alınan numuneler üzerinde yapılan FTIR analiz sonuçları verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi kek tabakası ve reaktör içinden alınan numunelerde benzer pikler gözlenmiştir.

Şekil 83'da kirli, kimyasal yıkanmış ve temiz membrana ait FTIR sonuçları verilmiştir. Kimyasal yıkanmış ve temiz membranın FTIR sonuçları oldukça benzer olup, kimyasal yıkamadan sonra membran kirleticilerin giderildiği gözlenmiştir.



Şekil 83. AnMBR kirli, kimyasal yıkanmış ve temiz membrana ait FTIR analizleri (İP-3.1)

AnMBR'den alınan yüzey pürüzlülüğü ölçümlerine ait görüntüler sırasıyla Şekil 84 ve Şekil 85'de verilmiştir. Yapılan ölçümlerde temiz membrana ait elde edilen ortalama pürüzlülük (R_a) değerleri sırasıyla, 1,233 μm , 1,907 μm ve 2,552 μm olarak ölçülmüş olup, sonsuz SRT'de çalışılan dönemden elde edilen ortalama pürüzlülük (R_a) değerleri sırasıyla 4,262 μm , 4,165 μm ve 4,251 μm olarak ölçülmüş olup temiz membrana göre pürüzlülüğün arttığı görülmüştür. Dolayısıyla, temiz ve kirli membrana ait pürüzlülük ortalama değerleri $1,90 \pm 0,66 \mu\text{m}$ ve $4,23 \pm 0,06 \mu\text{m}$ dir.



Şekil 84. AnMBR membran yüzeyi Optik Profilometre analizine ait görseller (İP-3.1)



Şekil 85. Temiz membrana ait yüzey pürüzlülük analizlerine ait görseller (İP-3.1)

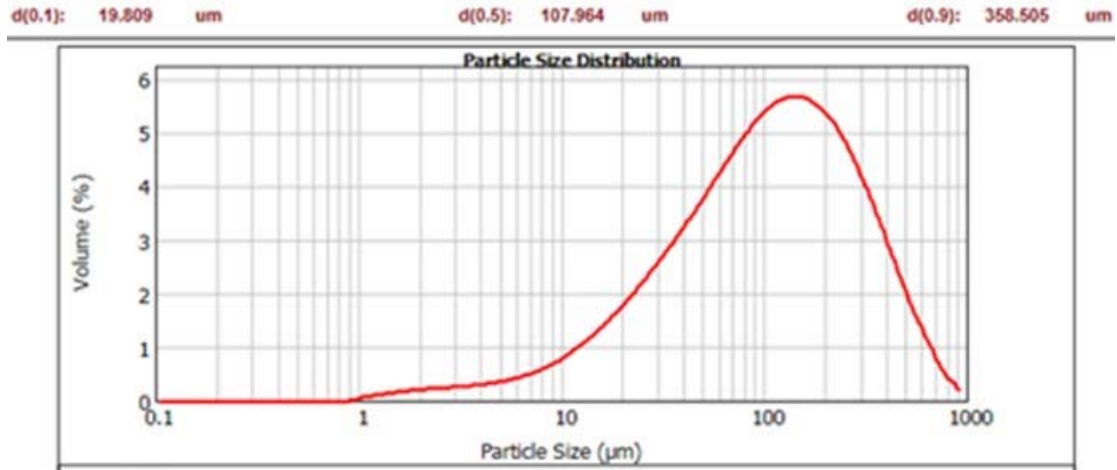
4.2.1.8. AnMBR XRF Sonuçları

Kek tabakasında yapılan SEM-EDX ve metal ekstraksiyon ve ölçüm sonuçlarına ilave olarak reaktör içerisinde alınan numunede XRF analizleri gerçekleştirilmiş olup, sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

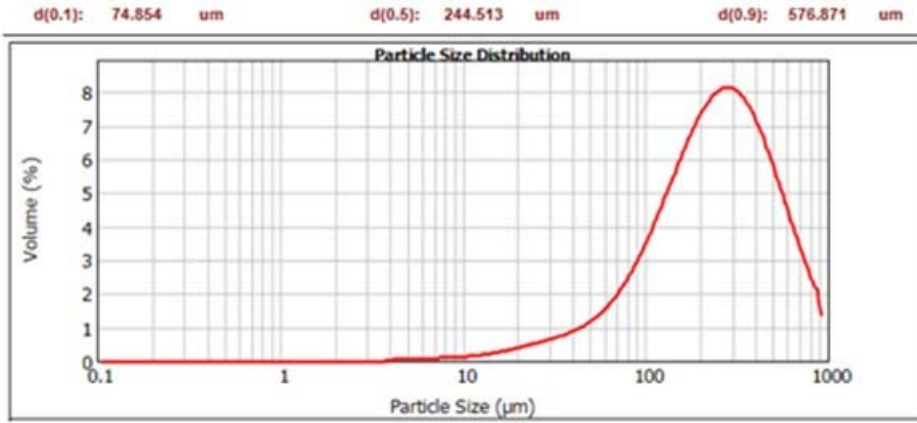
Tablo da görüldüğü gibi reaktöre beslenen metaller sıvı fazda belirlenmiş olup, en yüksek konsantrasyon Fe'dir. Reaktör içerisinde ayrıca S'de gözlenmiş olup, metallerin oluşan sülfür ile çökmelerinin de bir kanıtı niteliğindedir.

Tablo 21. AnMBR içinden alınan numunede yapılan XRF sonucu (İP-3.1)

Element	Konsantrasyon
Si	1.52%
Fe	11.48%
Mg	0.32%
Ca	1.51%
K	0.26%
Ti	0.07%
P	0.49%
Mn	0.21%
Cr	0.41%
Cl	1195 PPM
Co	8634 PPM
Cu	5.06%
Ni	6067 PPM
Pb	741 PPM
S	4.44%
Zn	2.53%



Şekil 86. AnMBR'de kek tabakasında partikül boyut dağılımının değişimi



Şekil 87. Reaktör içinde partikül boyut dağılımının değişimi

AnMBR kek tabakası ve reaktör içerisinden alınan numunelere ait partikül boyut analizleri ayrıca Şekil 86 ve Şekil 87'de verilmiştir. Partikül boyut dağılımında medyan değerler kek için yaklaşık 108 μm iken reaktör içerisinde yaklaşık 244,5 μm dir. Beklendiği gibi kek tabakasında daha ince tanecikler gözlenmiştir. Bunun nedeni ise küçük partiküllerin Brownian hareketinin daha fazla olması ve bu nedenle kek tabakasında birikme olasılığının daha fazla olmasıdır. Benzer bulgular Meng vd. (2007) tarafından da rapor edilmiş olup, kek tabakasındaki ortalama partikül boyutu 40 μm iken reaktör içerisinde 97 μm olarak belirlenmiştir. Çalışmamıza kıyasla daha düşük partikül boyutlarının gözlenme nedeni ise Meng vd. (2007) tarafından işletilen reaktörün aerobik olması, muhtemelen hava ile yumakların daha fazla kesme kuvvetine maruz kalması ve bizim çalışmamızdaki metallerin yumaklaştırıcı özelliklerinden kaynaklanabilir. Fakat benzer olarak kek tabakasında biriken partiküllerin ortalama boyutlarının süspansiyondaki partiküllerden daha küçük olduğu belirlenmiştir.

4.2.1.9. AnMBR Çamurunun Filtrelenebilirlik ve Rheolojik Özellikleri

Yapılan çalışmada membran modülleri anaerobik çamura batık halde olduğundan dolayı, anaerobik çamurun karmaşık reolojik yapısı nedeniyle membran kirlenmesi de oldukça karmaşık bir hal almaktadır. Bundan dolayı, membran kirlenmesinin tam anlamıyla anlaşılabilmesi için, çamurun rheolojik özelliklerinin bilinmesi oldukça faydalıdır. Bu nedenle yapılan çalışmada çamur özelliklerini ve çamurun filtrelenebilirlik niteliğini belirlemek için, çamura ait reolojik özellikler detaylı bir şekilde incelenmiştir. Bu amaçla reaktörde SRF, SF, CST ve viskozite analizleri yapılmıştır.

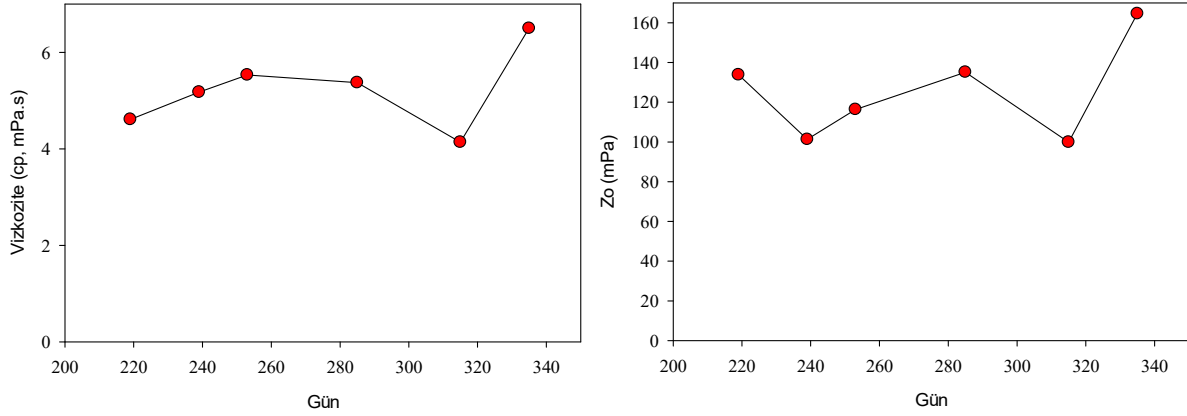
Anaerobik reaktör içerisindeki çamur yapı olarak sıvı ve katı faz olmak üzere iki fazdan oluşur. Katı faz askıda katı maddelerden (AKM) oluşur. Aynı zamanda, reolojik parametreler, karıştırma, havalandırma ve reaktörden süzüntünün çekilmesi için gereken enerjiyi etkiler ve

bunlarda işletme maliyetlerinin arttırmaktadır. MBR’lerde reolojik özellikleri etkileyen en önemli parametrelerden biri AKM konsantrasyonudur. Çamurun reolojik özellikleri arasında önemli parametrelerden biri de viskozitedir. Çamur viskozitesi membran biyoreaktör performansını, membrandaki hidrolojik rejimi ve yük kaybını önemli ölçüde etkilemektedir. Viskozite ile ilgili olarak, MBR çamurunun Newtonsal olmayan davranışında ortak bir fikir birliği vardır ve çoğu çalışma artan MLSS konsantrasyonu ile artan bir eğilimi göstermektedir (Guglielmi vd., 2010; Hasar vd., 2004; Pollice vd., 2005).

Membran kirlenmesinin mekanizmasını anlayabilmek amacıyla farklı zamanlarda viskozite ölçümleri gerçekleştirilmiştir. İP-2 de (metalsiz beslenmeli aşama) yapılan ölçümlerde 30 °C sıcaklıklarda reaktör içerisindeki anaerobik çamurun viskozitesi $3,64 \pm 0,12$ cP olarak elde edilmiştir. Shin vd. (2014) yaptıkları çalışmada anaerobik akışkan yataklı MBR’de 10 °C’de anaerobik çamurun viskozitesini 1,9 cP olarak elde etmiş olup, sıcaklığı 20 °C’ye çıkardıklarında ise 1,5 cP’e düştüğünü ve aynı zamanda, daha düşük sıcaklıklarda çamurun viskozitesinin artmasından dolayı membranların daha fazla tıkanma eğiliminde olacağını rapor etmişlerdir. İP-3.1 işletiminde yapılan analiz sonuçları Tablo 22’de sunulmuştur. Ayrıca, elde edilen plastik viskozite ve akma dayanımı (yield strength, Z_0) değerlerinin değişimi aşağıdaki şekillerde sunulmuştur.

Tablo 22. AnMBR’de Bingham plastik viskozite modeline göre farklı zamanlarda yapılan viskozite test sonuçları (İP-3.1)

Gün	n	Z_0
219	4.611	133.81
239	5.1754	101.35
253	5.5289	116.34
285	5.3731	135.1
315	4.1374	99.887
335	6.5	164.57
Ortalama	5.2	125.2
Stdv	0.8	24.5



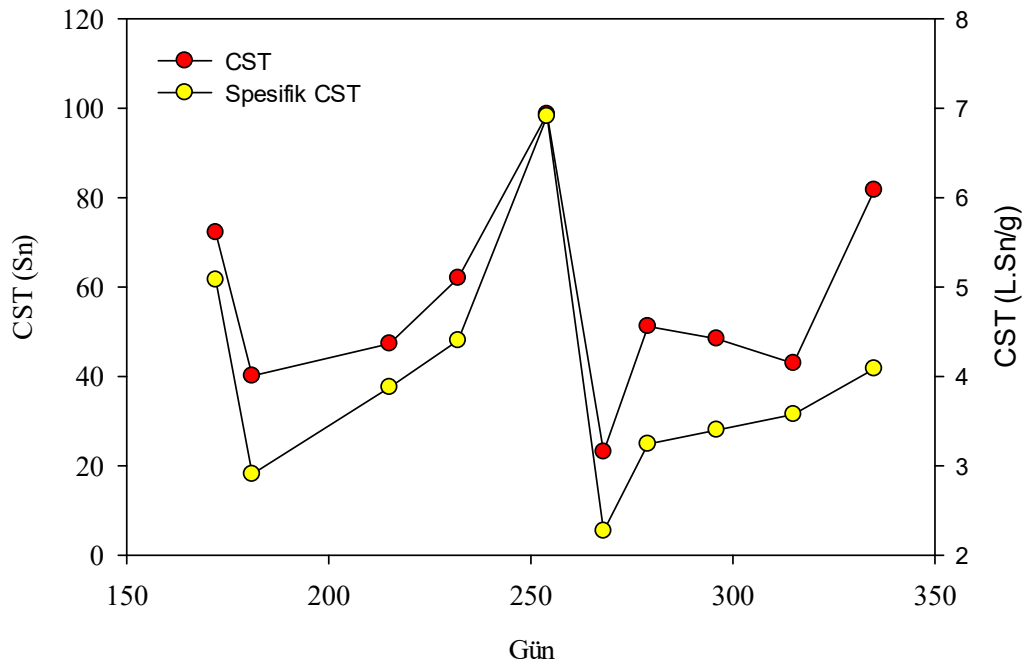
Şekil 88. AnMBR'de elde edilmiş viskozite sonuçları (İP- 3.1)

Şekil 88'de gösterildiği gibi viskozite ve akma dayanımı değerlerinde çok önemli değişimler gözlenmemiş olmakla birlikte az da olsa artma eğilimindedir. İşletim periyodu boyunca plastik viskozite ortalama değeri $5,2 \pm 0,8$ cP (mPa.s), akma direnci (Z_0) ise $125,2 \pm 24,5$ mPa olarak belirlenmiştir. Metalsiz dönemde ise viskozite ortalama değeri $3,64 \pm 0,12$ cP olarak belirlenmiş olup, metal ilavesiyle plastik viskozite değerinin arttığı belirlenmiştir.

Yapılan çalışmalarda viskozitenin katı madde içeriği ile doğrudan ilişkisinin olduğu söylenebilir (Martinez-Sosa vd., 2011), viskozite AKM dışında birçok parametreye bağlıdır. Özellikle anaerobik çamurdaki EPS konsantrasyonu viskoziteyi önemli ölçüde etkilemektedir (Moreau vd., 2009).

Kapiler emme zamanı (Capillary Suction Time-CST) çamurun filtrelenebilirliği ile ilgili önemli bilgiler veren bir parametredir. Yapılan çalışmada da CST farklı zamanlarda özellikle Viskozite ve AKM-UAKM analizi ile aynı gün olacak şekilde ölçülmüş ve sonuçlar Şekil 89'da sunulmuştur. Çalışmada CST zamana bağlı olarak 80 s'den 25 s'ye kadar düşmüştür. Bu süreçte normalize CST ise yaklaşık 6 L.s/g-AKM seviyelerinden son dönemde yaklaşık 3,4 L.s/g-AKM seviyelerine gerilemiştir. CST de viskozite gibi birçok parametreye bağlı olup, katı madde içeriği, sıcaklık ve SMP-EPS bunlardan bazılarıdır. Yapılan çalışmada katı madde içeriği de (AKM) zamana bağlı olarak dalgalanmalar olup (Şekil 89), CST'nin düşmesinde önemli bir faktör olarak söylenebilir. Çalışma süresince ortalama CST ve spesifik CST değerleri 57 ± 22 s ve $3,97 \pm 1,30$ L.s/g olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde EPS konsantrasyonu da 170-250 günleri arasında artma eğiliminde olup, EPS gibi polimerik maddeler ile CST arasında çok iyi bir korelasyon vardır (Jin vd., 2004). CST'nin düşmesi çamurun filtre edilebilirliğinin artması anlamına gelmekte olup, tıkanmanın azalmasında önemli rol oynamaktadır. Metalsiz dönemde yapılan çalışmada ise CST farklı zamanlarda ölçülmüş ve sonuçlar Şekil 35'de sunulmuştur.

Metalsiz beslemede CST zamana bağlı olarak 205 s'den 18 s'ye kadar düşmüştür. Bu süreçte normalize CST ise 14,18 L.s/g-AKM seviyelerinden 1,35 L.s/g-AKM seviyelerine gerilemiştir. Ersahin vd., (2014)'da yaptıkları çalışmada anaerobik reaktör için normalize edilmiş CST'yi 14 ± 3 L.s/g-AKM olarak rapor etmiş olup, sülfat indirgeyen AnMBR'ün metalli beslenmesi durumunda CST'nin önemli derecede düşük olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla reaktöre metal ilave edilmesiyle muhtemelen oluşan Me-S veya $\text{Me}(\text{OH})_2$ çökelekleri kolloidal maddeleri de yumaklaştırarak ince partikül madde konsantrasyonun süspansiyonda azalmasına neden olarak filtrelenebilirliğin artmasına neden olmuştur.

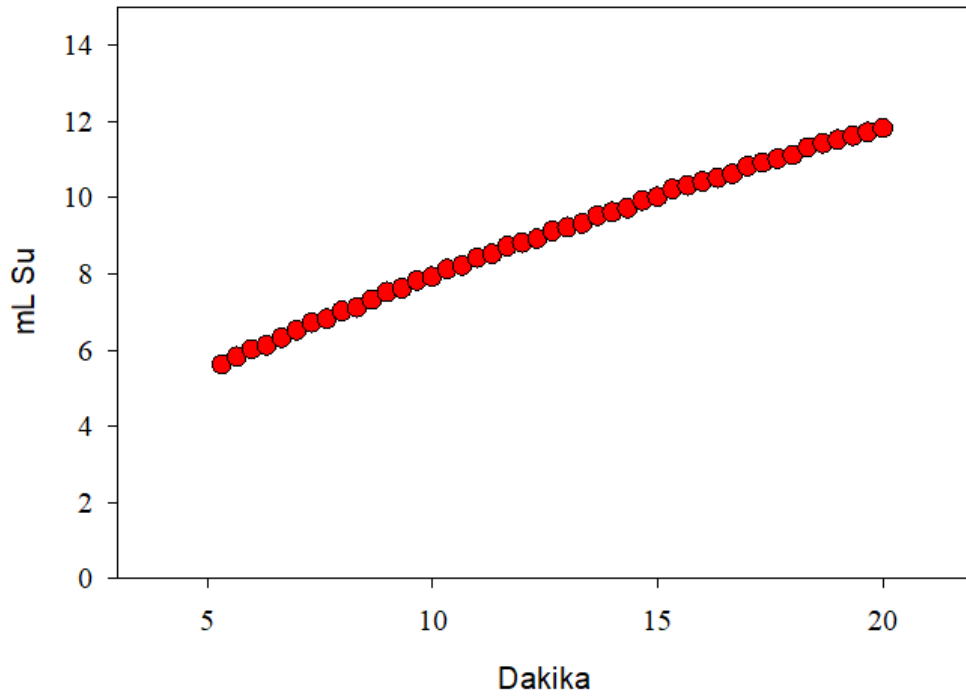


Şekil 89. AnMBR'den elde edilmiş CST ve normalize CST'nin zamanla değişimi (İP-3.1)

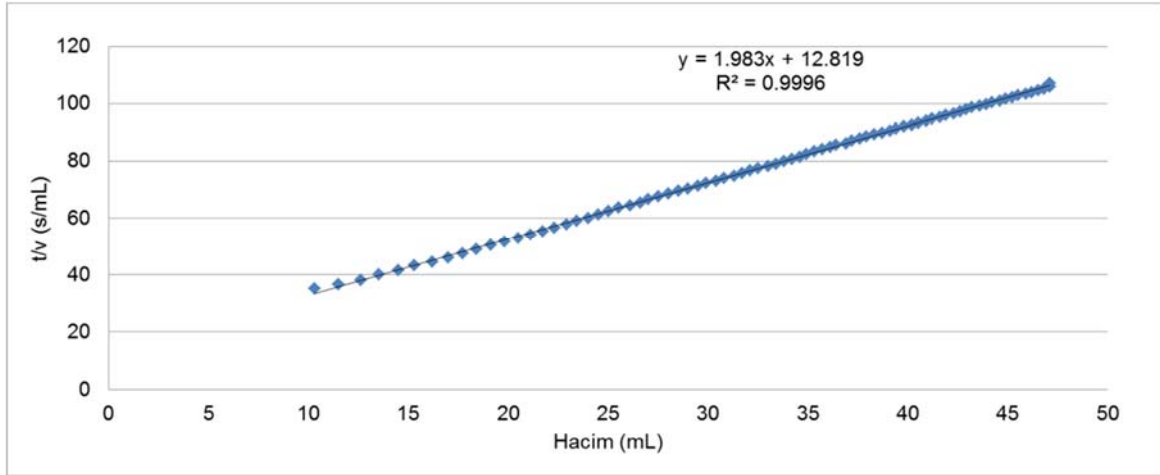
Reaktörden alınan numunelerde ayrıca süpernatant filtrelenebilirlik (SF) testi de yapılmış olup, örnek bir çalışmaya ait grafik Şekil 90'da sunulmuştur. Farklı zamanlarda elde edilen SF değerleri aşağıdaki tablo da sunulmuştur. Tablo 23'den de görüldüğü gibi zaman zaman SF'de dalgalanmalar gözlenebilir de işletme süreci boyunca ortalama değer $0,63 \pm 0,21$ mL/dakika olarak belirlenmiştir. Metalsiz dönem için de benzer veriler elde edilmiştir. Daha önce tamamladığımız 113Y336 nolu proje bünyesinde çalıştırdığımız AnMBR'de ise SF değeri 0,33 mL/dak olarak belirlenmiş olup, mevcut çalışmada hemen hemen iki kat daha yüksek SF elde edilmiştir. Dolayısıyla sülfür ve metal reaksiyonu neticesinde oluşan çökeleklerin kolloidal maddeleri süpürerek filtrelenebilirliği arttığı söylenebilir.

Tablo 23. Farklı zamanlarda ölçülen süpernatant filtrelenebilirlik verileri (İP-3.1)

Gün	SF (mL/dk)
238	0,42
252	0,64
283	0,49
315	0,96
336	0,64
ortalama	0,63
Stdv	0,21



Şekil 90. AnMBR'den süpernatant filtrelenebilirliği hesaplanmasında kullanılan örnek bir hacim-zaman grafiği



Şekil 91. AnMBR'den 270. gün yapılan spesifik filtrasyon direncinin hesaplanmasında kullanılan örnek bir t/V vs V grafiği

Viskozite, CST ve SF'ye ilave olarak çamurun filtrelenebilirliği hakkında daha fazla bilgi edinebilmek amacıyla AnMBR'den SRF analizleri de yapılmıştır. AnMBR'den alınan çalışmanın 270. gününde yapılan SRF analizinde elde edilen örnek bir t/V - V grafiği Şekil 91'de sunulmuştur. Farklı zamanlarda yapılan analizler aşağıda Tablo 24'de verilmiştir. SRF ortalama değeri periyod sürecince $1,26 \cdot 10^{14} \pm 0,69 \cdot 10^{14}$ m/kg olarak belirlenmiştir. Metalsiz dönem de ise ortalama SRF değeri $2,89 \pm 1,17 \cdot 10^{14}$ m/kg olarak belirlenmiş olup, metal ilavesiyle birlikte yukarıda da belirtildiği gibi filtrelenebilirlik değerlerinde artış gözlenmiştir.

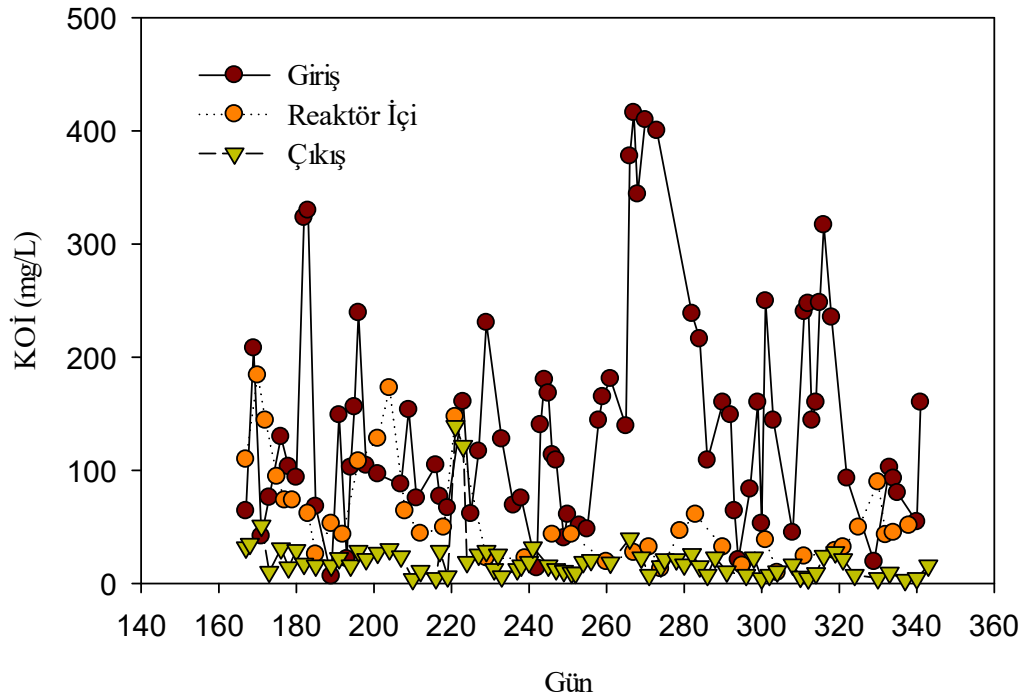
Tablo 24. Farklı zamanlarda ölçülen SRF verileri (İP-3.1)

Gün	m/kg
224	1,07E+14
238	1,92E+14
252	2,14E+14
268	3,45E+13
283	1,37E+14
315	4,54E+13
336	1,55E+14
Ortalama	1,26E+14
Stdv	0,69E+14

4.2.2. AeMBR Performansı (İP-3.1)

4.2.2.1. KOİ Oksidasyonu

Reaktör işletme boyunca AnMBR çıkışı ile beslenmiştir. Yukarıda bahsedildiği gibi AnMBR'de yüksek KOİ performansı gözlemlendiği için AeMBR girişinde KOİ konsantrasyonları genel olarak düşüktür. Bu giriş değerlerine göre AeMBR'in performansı da oldukça yüksek olmuştur. Reaktör giriş, iç ve çıkışındaki ortalama KOİ konsantrasyonları, sırasıyla, 174 ± 13 mg/L, 56 ± 6 mg/L ve 20 ± 2 mg/L olarak belirlenmiş olup KOİ giderim performansı %89 olduğu görülmüştür. Dolayısıyla, sıralı olarak işletilen AnMBR+AeMBR giriş ve çıkış değerleri yaklaşık olarak 1.500 mg/L ve 20 mg/L olup, ortalama toplam KOİ giderim performansı %98,67 olmuştur. Görüldüğü gibi sıralı olarak işletilen AnMBR+AeMBR'de oldukça yüksek KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Bunun en önemli nedeni ise AnMBR'de %90 civarı KOİ giderimi gözlemlendikten sonra çıkışta kalan KOİ genele olarak uçucu yağ asitleri ve SMP'de oluşmaktadır. Bu uçucu yağ asitleri ve SMP AeMBR'de kolaylıkla arıtılabilmektedir. Daha önce yapılan bir çalışmada da anaerobik biyoreaktör çıkışında bulunan SMP'nin %89'una yakının giderilebildiği belirtilmiştir. Yapılan çalışmada anaerobik biyoreaktör çıkışının arıtılabilirliğinin SMP'nin moleküler boyutuna bağlı olduğu ve 1 kDa'dan küçük SMP lerin arıtılabilirliklerinin zayıf olduğu belirtilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki tabloda ayrıca verilmiştir (Barber ve Stuckey, 1999). Çalışmamızda yüksek KOİ giderimi gözlenmesinin hiç şüphesiz bir diğer nedeni de membran ve üzerinde gelişen kek tabakasının etkisidir (Hocaoglu ve Orhon, 2010). AeMBR'de reaktör için de ve reaktör çıkışında ortalama KOİ konsantrasyonları 61 mg/L ve 20 mg/L olup, membran ve kek tabakası tarafından önemli bir giderim elde edilmiştir.



Şekil 92. KOI Giderim Performansı (İP-3.1)

Reaktör girişinde KOI değerleri 400 mg/L'nin altında seyrederken 260. günden sonra 20 gün kadar KOI konsantrasyonunun bu değerden yüksek mertebelere ulaşmış olması dahi AeMBR KOI giderim performansını olumsuz olarak etkilememiş olup yüksek arıtımın gerçekleştiği görülmüştür. Dolayısıyla, AeMBR de üretilen SMP membran ve membran keki tarafından tutularak KOİ giderim performansının yüksek çıkmasına neden olmuştur. Membran üzerinde gelişen kek ve jel tabakası hem bir kısım SMP'leri biyolojik olarak gidermekte membran üzerindeki etkin gözenek çapını düşürmektedir. Benzer bulgular diğer araştırmacılar tarafından da rapor edilmiştir (Hu ve Stuckey, 2006; Akram ve Stuckey, 2008; Lin vd., 2011). Hocaoglu ve Orhon (2010) tarafından yapılan bir çalışmada MBR'de kullanılan membranın gözenek çapı 400 nm iken, membran üzerinde gelişen kek ve jel tabakası nedeniyle KOI giderimi için membranın etkin gözenek çapı 4-8 nm ve karbonhidrat giderimi için etkin gözenek çapı ise 14 nm olarak belirlenmiştir. Ayrıca, membran tarafında çözünmüş organiklerin yaklaşık yarısı reaktör içerisinde tutulmakta ve reaktörde daha fazla zaman kalabilmektedir. Böylece, yavaş parçalanmış çözünmüş organiklerin arıtılabilirlikleri artmaktadır.

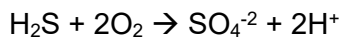
Tablo 6'de görüldüğü gibi HRT değeri işletmenin 166 ile 200. günleri arasında 1,29 günde tutulmuş olup, daha sonra yaklaşık 1 gün civarına düşürülmüştür. KOİ giderim performansı bu düşüşten etkilenmemiştir.

Tablo 25. Anaerobik biyoreaktör çıkışında bulunan SMP'nin arıtılabilirliği (Barber ve Stuckey, 1999)

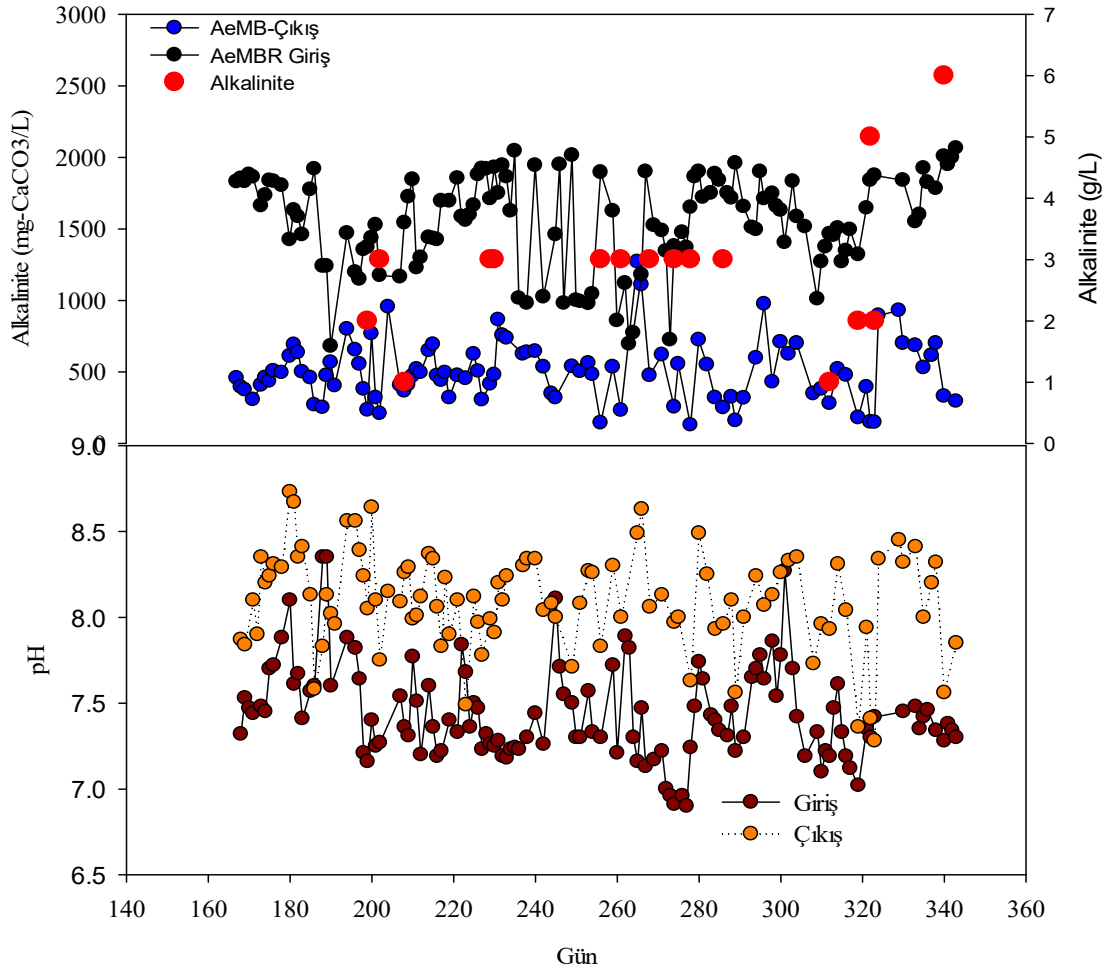
Moleküler ağırlık (MW, Dalton)	Anaerobik Biyoreaktör SMP Konsantrasyonu (mg COD/l)	Aerobik Arıtılabilirlik (%)	Anaerobik Arıtılabilirlik (%)
MW > 300k	48	86	4
MW < 300k	5	95	12
MW > 100k	70	96	8
MW < 100k	8	100	0
MW > 10k	76	74	7
MW < 10k	14	64	0
MW > 1k	76	84	1
MW < 1k	3	17	33
Total sample	90	89	N.D.

4.2.2.2. AeMBR'de Sülfür Giderimi ve Alkalinite ile pH değişimi

AeMBR'da pH $8,1 \pm 0,2$ ve çözülmüş oksijen $4,7 \pm 1,5$ mg/L aralığında kalmıştır. AeMBR giriş ve çıkış alkalinite konsantrasyonları ve pH seviyesi Şekil 93'de verilmiştir. Çalışma boyunca reaktör girişinde alkalinite konsantrasyonu 1.400 ± 538 mg-CaCO₃/L olup, çıkıştaki alkalinite konsantrasyonu 500 mg-CaCO₃/L olarak değişmektedir. pH değerleri giriş ve çıkışta sırasıyla $7,43 \pm 0,27$ ile $8,1 \pm 0,28$ olarak değişmektedir. Reaktörde sülfür konsantrasyonun yüksek olduğu bazı dönemlerde alkalinite reaktör içinde tükenerek H₂SO₄ oluşumuna sebep olmuş ve pH'nın 6'lara düşmesine yol açmıştır. Bu durumlarda reaktör içindeki alkaliniteyi dengelemek için reaktör içersine CaCO₃ ilave edilmiştir. Şekil 93'de dışarıdan ilave edilen alkalinite, eklenen günler ve konsantrasyonları da ayrıca gösterilmiştir. Aşağıdaki denklemde de görüldüğü gibi 1 mol sülfürün oksidasyonu neticesinde 2 mol H⁺ iyonu üretilmektedir. Dolayısıyla, alkalinite tüketimi 3,125 mg CaCO₃/(mg H₂S-S) olacaktır.



(Reaksiyon 19)



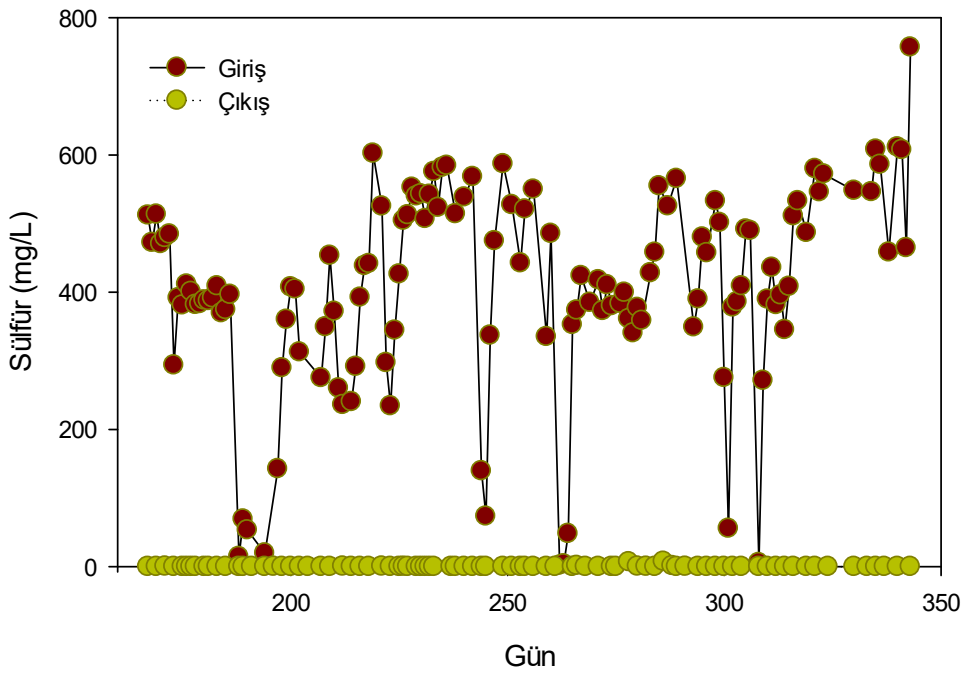
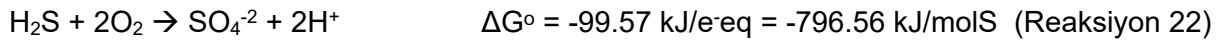
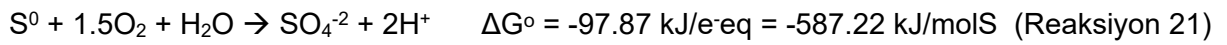
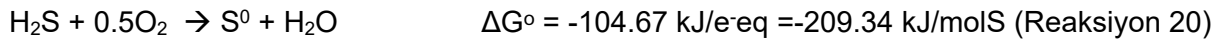
Şekil 93. AeMBR'da Alkalinite ve pH değişimleri (İP-3.1)

Bu iş paketi süresince AnMBR çıkışı veya AeMBR girişinde sülfür ve alkalinite konsantrasyonları sırasıyla 413 ± 135 mg/L ve 1.633 ± 314 mg/L dir. Bu durumda sülfürün tamamen sülfata oksitlenmesi neticesinde tüketilecek alkalinite yaklaşık 1.300 mg/L CaCO_3 olacaktır. Genel olarak pH'nın 7-7,5 aralığında ve emniyette de kalınması için minimum 200 mg/L CaCO_3 alkalinitenin reaktörde olması istenmiştir. Bu durumda gerekli alkalinite konsantrasyonu yaklaşık 1.500 mg/L CaCO_3 olacaktır. reaktör girişinde de 1.633 mg/L CaCO_3 alkalinite olmakla birlikte standart sapma değeri 314 mg/L olup, bazı durumlarda giriş alkalinite değeri 1.300 mg/L CaCO_3 değerine kadar düşmekte ve bu zamanlarda da dışarıdan alkalinite ilave ihtiyacı doğmaktadır. Dolayısıyla genel olarak alkalinite yeterli olsa da zaman zaman ilaveye ihtiyaç duyulmuştur.

Şekil 93'de görüldüğü gibi reaktör yaklaşık 180 gün boyunca işletilmiş olup, sadece 15 gün alkalinite ilave ihtiyacı doğmuştur. Dolayısıyla AnMBR'de üretilen alkalinite yeterli gelmiştir.

AnMBR çıkışında sülfat indirgenerek sülfüre dönüşmekte ve AeMBR’de de sülfür aerobik ototrofik bakteriler tarafından koşullara bağlı olarak sülfat veya elementel kükürte oksitlenmektedir.

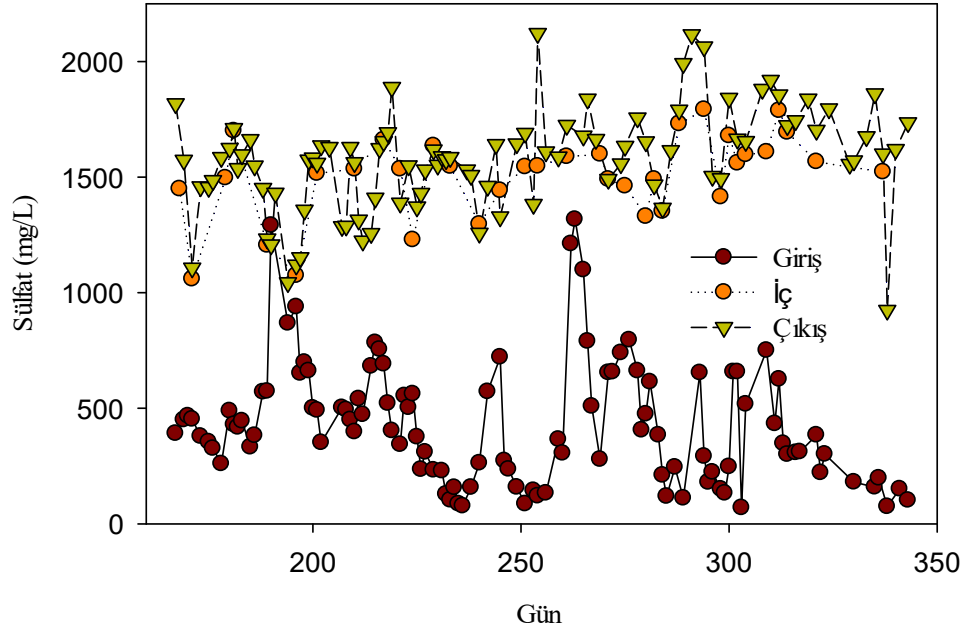
AeMBR’de sülfür tamamen oksitlenerek çalışma süresince sülfür genel olarak ölçüm sınırlarının altında kalmıştır (Şekil 94). Sülfat indirgenmesi sonucu üretilen sülfür işletme koşullarına göre aşağıdaki reaksiyonlar uyarınca elementel kükürt veya sülfata oksitlenir. Çalışma süresince çözünmüş oksijen konsantrasyonları genel olarak >3 mg/L olup (Şekil 96), üretilen sülfürün sülfata oksitlendiği görülmüştür.



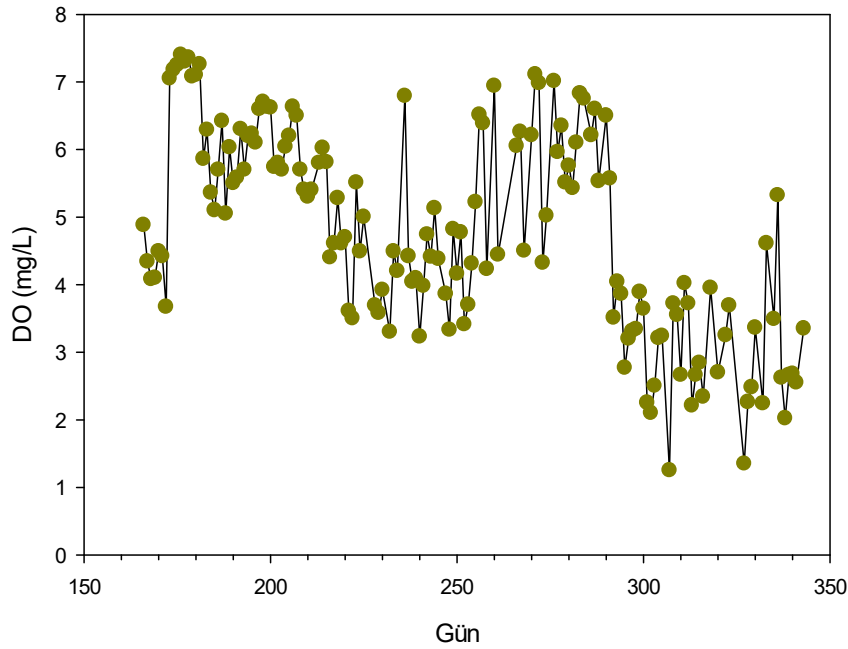
Şekil 94. AeMBR’de sülfür giderim performansı (İP-3.1)

Şekil 95’de AeMBR’a ait giriş, reaktör içi, çıkış ve teorik sülfat konsantrasyonlarına ait grafik verilmiştir. Şekilden de anlaşıldığı gibi sülfür oksidasyonu sonucunda AeMBR çıkış sülfat konsantrasyonunda önemli bir artış olduğu görülmektedir. AeMBR çıkış sülfat konsantrasyonuyla teorik olarak hesaplanan değerlerin birbirine yakın olduğu bu sebeple yapılan çalışmadaki giriş sülfürünün AeMBR’de sülfata oksitlendiği görülmüştür.

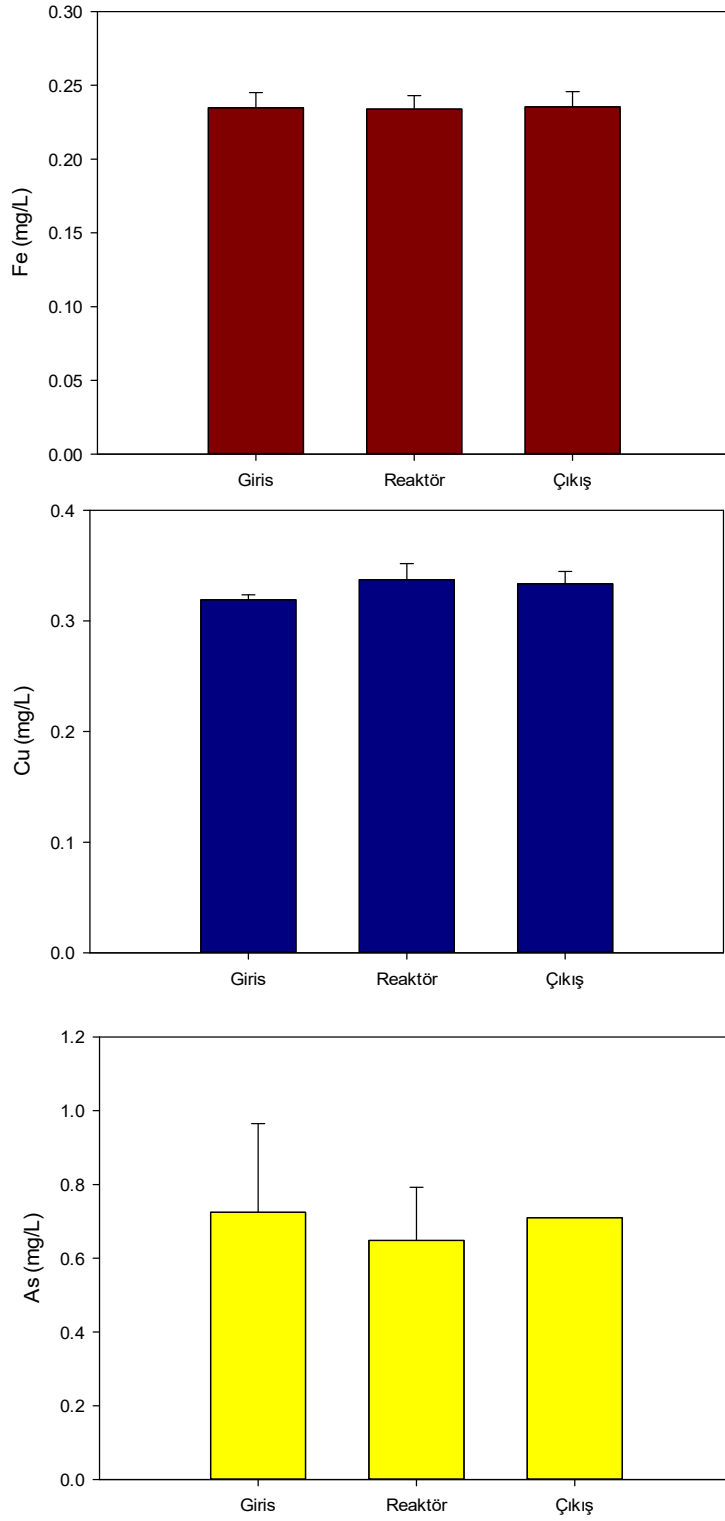
Dolayısıyla, AeMBR'de yüksek performansta sülfür oksidasyonu gerçekleşmiş olup, KOİ giderimi ve sülfür oksidasyonu eş zamanlı olarak gerçekleştirilebilmiştir.



Şekil 95. AeMBR'ye ait sülfat üretim performansı (İP-3.1)



Şekil 96. AeMBR'de çözünmüş oksijen konsantrasyonunun değişimi (İP-3.1)



Şekil 97. AeMBR'a ait bazı metal konsantrasyonlarının değişimi (İP-3.1)

4.2.2.3. AeMBR'de Ağır Metal Konsantrasyonlarının Değişimi

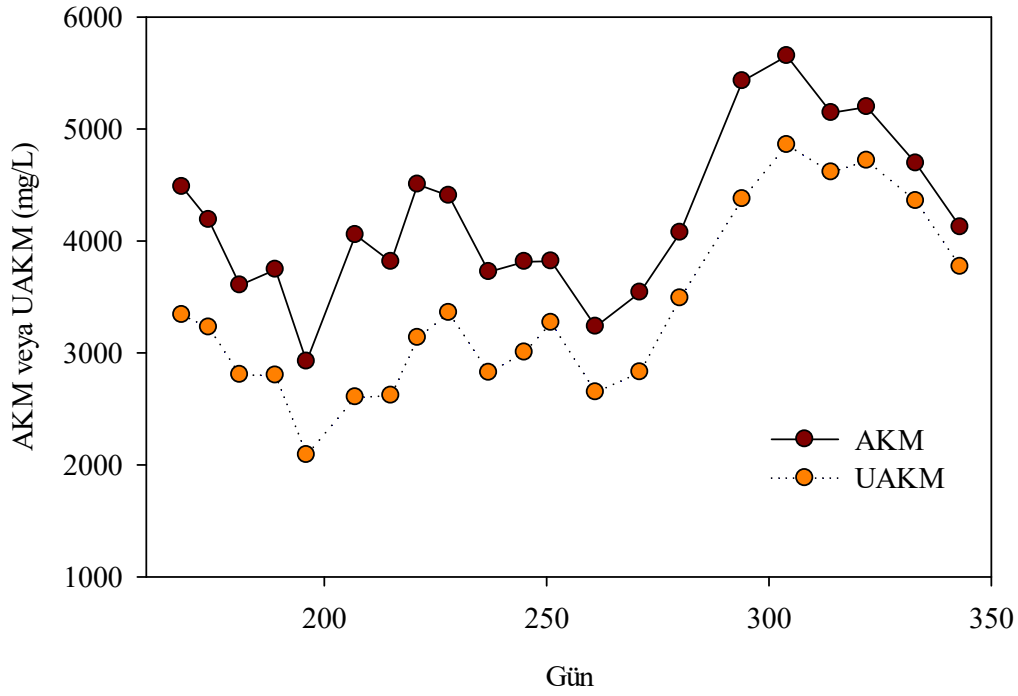
AnMBR çıkışında farklı konsantrasyonlarda ağır metaller (Fe, Cu, Zn, Co, Mn, Ni ve As) bulunmaktadır. AeMBR'da beklendiği gibi metal giderimi gözlenmemiş olup, örnek olması bakımından bazı metal konsantrasyonlarına ait konsantrasyon değişimleri Şekil 97'de sunulmuştur. Ayrıca, birçok metal için AnMBR çıkışında düşük konsantrasyonların gözlenmesi de AeMBR'de arıtım gözlenmemesinin bir başka nedenidir. Atıksu içerisindeki ağır metal konsantrasyonları çok düşük olduğundan ölçüm hassasiyeti artmaktadır ve bu nedenle standart sapmaları da kısmen yüksektir.

4.2.2.4. AKM-UAKM Değişimi ve SMP-EPS Üretimi

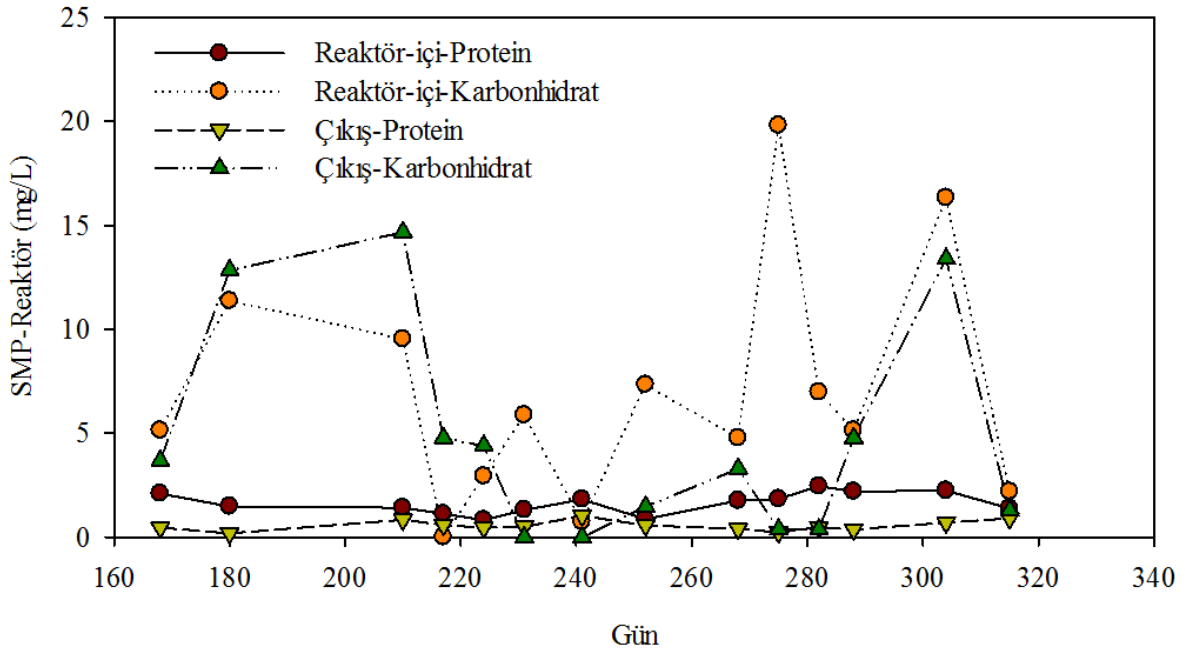
MBR'lerde MLSS ve MLVSS konsantrasyonlarının değişimi Şekil 98'de gösterilmiştir. AeMBR'da başlangıçta MLSS MLVSS konsantrasyonları 4.485 ve 3.340 mg/L olup MLSS ve MLVSS oranı %75 olarak tespit edilmiştir. Reaktör işletmesi boyunca MLSS ve MLVSS konsantrasyonları kısmi olarak artış göstererek 5.430 ve 4.375 mg/L değerlerine yükselmiştir. MLSS ve MLVSS oranı %80 olmuştur. 129 gün boyunca reaktörden çamur çekilmemiş olup SRT sonsuz olarak işletilmiştir. Buna rağmen MLSS ve MLVSS konsantrasyonlarında artış son derece düşüktür. Bunun en önemli nedeni ise; yukarıda da bahsedildiği gibi reaktör girişinde KOİ konsantrasyonu oldukça düşük olup, heterotrofik bakteriler için yüksek bir organik madde konsantrasyonu ortamda mevcut değildir. Yüksek sülfür konsantrasyonu ototrofik bakterilerin büyümesini sağlamakla birlikte ototrofik bakteriler için dönüşüm katsayısının (Y) düşük olması nedeniyle işletim süresince biyokütle konsantrasyonu yüksek oranda artış göstermemektedir. İşletmenin ilk 336 günü SRT sonsuzda işletilmiş sonrasında ise SRT 60 gün'e indirilmiştir. SRT nin düşürülmesi proses performansına zarar vermemiş olup, AKM konsantrasyonu yaklaşık 5.000 mg/L değerlerinden 4.125 mg/L'ye düşmüştür.

Bazı araştırmacılar, yüksek SRT değerlerimde membran tıkanmasının azaldığını fakat sonsuz SRT değerlerinde filtrelenebilirliğin düştüğünü rapor etmişlerdir (Ren vd., 2005). Meng vd. (2009) reaktörde bağlı EPS konsantrasyonunun kontrol edilebilmesi için SRT değerinin 20-50 gün arasında olması gerektiğini vurgulamıştır.

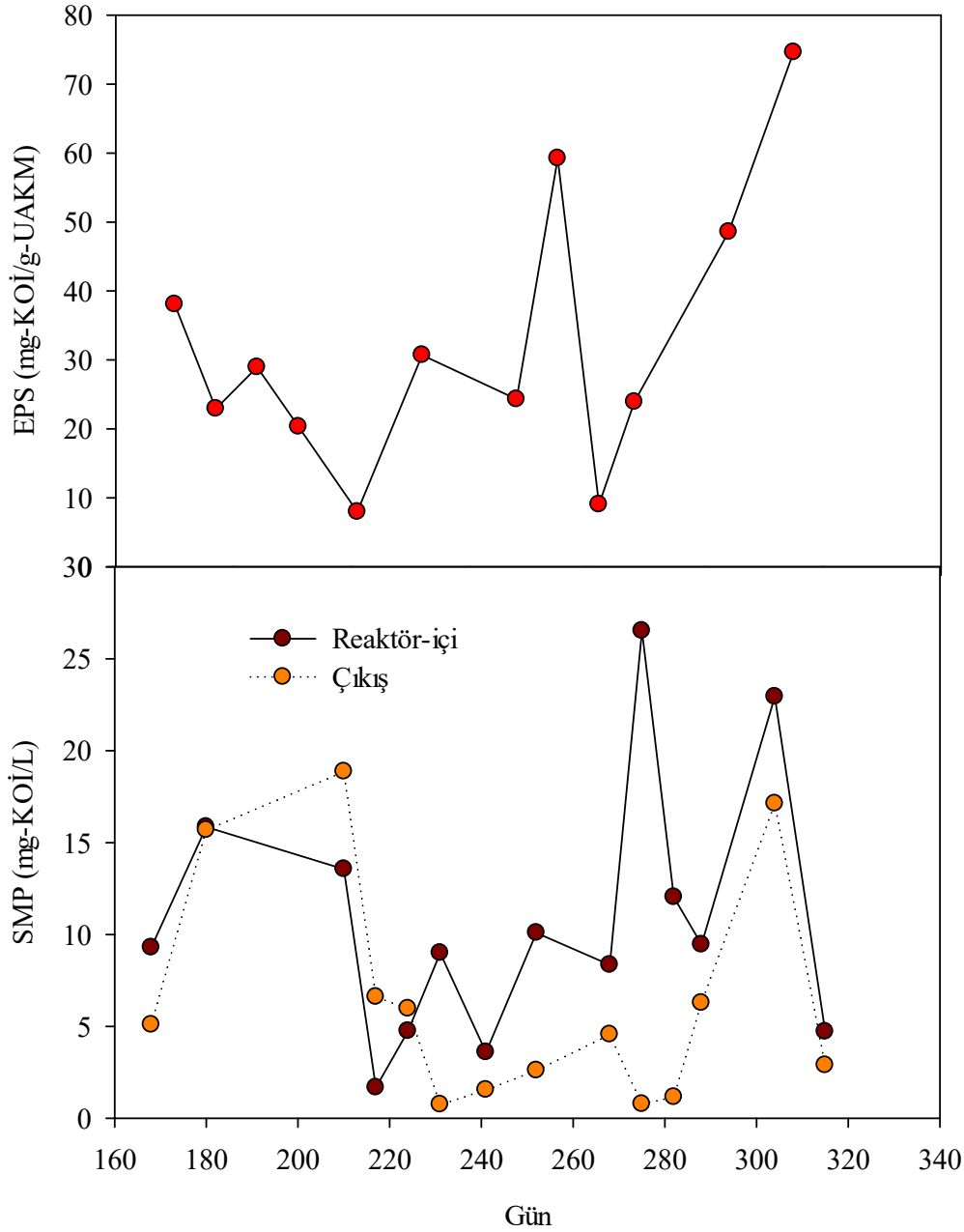
Literatürdeki birçok çalışmada EPS ve SMP'nin membran tıkanmasında önemli bileşenler olduğu rapor edilmiştir (Drews, 2010; Meng vd., 2009; Wu vd., 2007). MBR süspansiyonunda ve çıkışında toplam SMP konsantrasyonları belirlenmiş olup, Şekil 100'de verilmiştir. AeMBR içerisinde ve permeatında SMP konsantrasyonda ortalama değerleri, sırasıyla, $10,57 \pm 6,67$ mg KOİ/L ve $6,81 \pm 5,96$ mg KOİ/L olup, membran tarafından SMP'nin %36'sının membran tarafından tutulduğu gözlenmiştir.



Şekil 98. AeMBR'de AKM ve UAKM konsantrasyonlarının değişimi (İP-3.1)



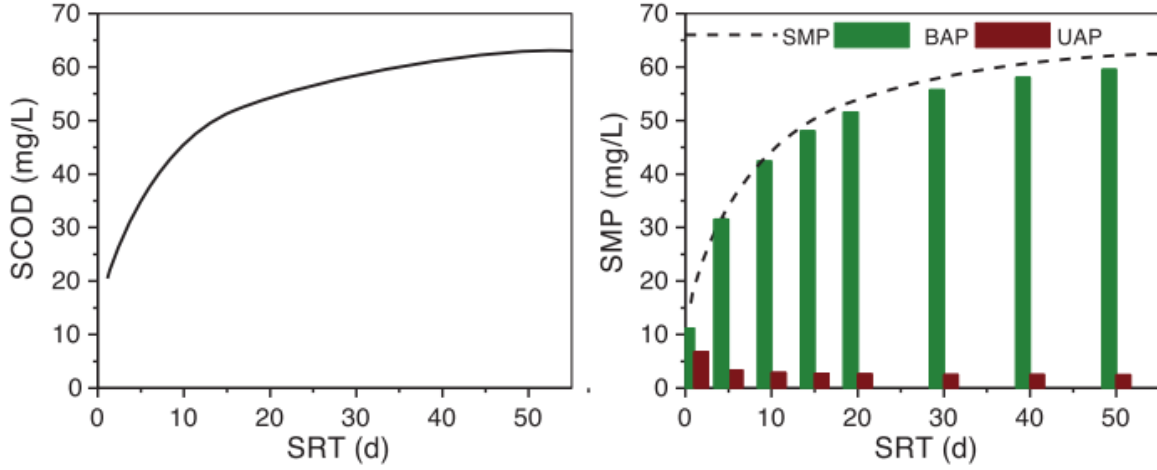
Şekil 99. AeMBR içinden ve süzöntüden alınan numunelerdeki protein ve karbonhidrat konsantrasyonları (İP-3.1)



Şekil 100. MBR’de biyokütle, EPS ve SMP değişimleri (İP-3.1)

Aerobik ortamda ise, SMP üretiminin SRT’nin ve besin içeriğinin fonksiyonu olduğu bilinmektedir. Ni vd. (2011) en düşük çıkış KOİ konsantrasyonunun SRT değeri 2-10 arasında iken gözlemlendiğini belirtmiştir (Şekil 101). Bunun nedeninin de SMP üretiminin bu SRT değerlerinde düşük olup, giderilen KOİ’nin sadece %2’sinin SMP’ye dönüşmesi olduğu belirtilmiştir. Fakat daha yüksek SRT değerlerinde çıkış SMP konsantrasyonlarının arttığı ve biyokütle büyümesine bağlı SMP fraksiyonun çıkış KOİ’sinin önemli bir kısmını oluşturduğu rapor etmiştir. Ni vd. (2011) tarafından yapılan çalışmaya ait SRT-SMP ilişkisi aşağıdaki

şekilde sunulmuştur. Bizim çalışmamızda ise SRT değeri sonsuz ve 60 gün değerlerinde tutulmuş olup, reaktör içerisinde ve çıkışta gözlenen SMP konsantrasyonlarının (yaklaşık 10 ve 7 mg/L) toplam KOİ değerinin sırasıyla %6 ve %4'üne tekabül etmekte olup, belirtilen çalışma ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.



Şekil 101. Biyoreaktörde SRT ve SMP ilişkisi (Ni vd., 2011)

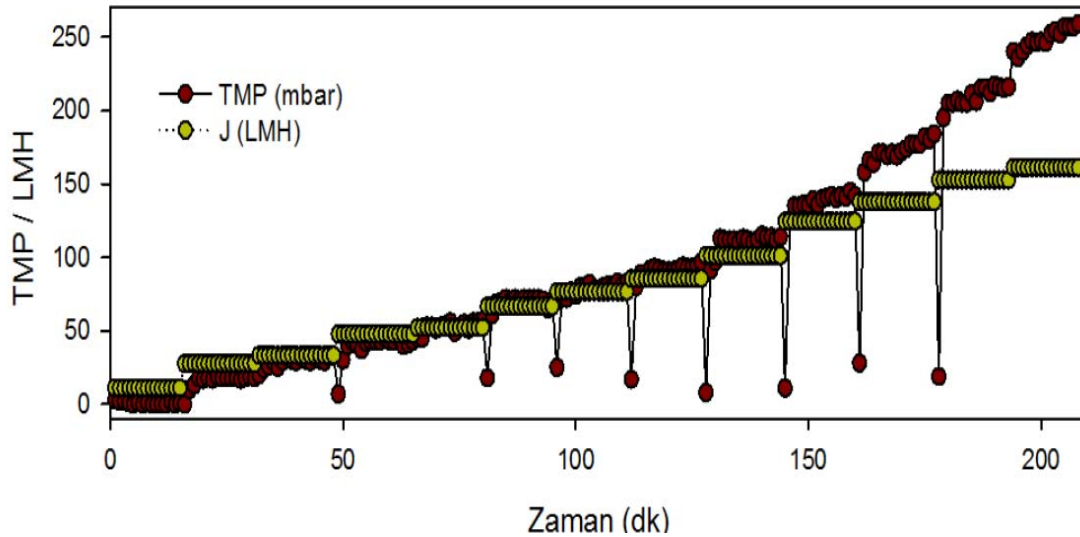
Reaktörün süspansiyonunda ve çıkışında EPS konsantrasyonlarının değişimi Şekil 100'de verilmiştir. EPS ve membran tıkanması arasında oldukça yakın bir ilişki olduğu yapılan çalışmalarda belirlenmiştir. Membran filtrasyonu sırasında membran yüzeyinde ve gözeneklerinde biriken EPS membran tıkanmasına ve kek direncinin artmasına neden olmaktadır (Khan vd., 2013; Liang vd., 2007; Su vd., 2008). Benzer şekilde, Ahmed vd. (2007) tarafından yapılan çalışmada EPS konsantrasyonunun artmasıyla kek direncinin arttığını ve buna bağlı olarak da membran basıncının arttığı belirtilmiştir.

EPS konsantrasyonu besin içeriğine, reaktör işletim koşullarına, besin konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir. Moreau vd. (2009) tarafından yapılan bir çalışmada ise yüksek KOİ içeriğine sahip suların arıtımı sırasında EPS konsantrasyonunun 100-200 mg/g VSS değerlerinde olabileceği, fakat tam ölçekli aktif çamur sistemlerinde ise EPS konsantrasyonunun 10-30 mg/g VSS arasında değişebileceği belirtilmiştir. Çalışma boyunca ortalama EPS konsantrasyonu $32,38 \pm 18$ mg/g VSS olduğu görülmüştür. EPS çamur yumaklarını bir arada tutan en önemli bileşendir. Dolayısıyla EPS konsantrasyonunun artması kek direncini de arttırabilir (Meng vd., 2009). Ayrıca, EPS'in hidrolizi neticesinde SMP'nin biyokütleyle bağlı fraksiyonu (biomass associated product) da artmakta olup membran yüzeyinde jel tabakasının gelişmesine ve membran tıkanmasına da neden olabilmektedir (Wang vd., 2012).

4.2.2.5. AeMBR’de akı, HRT ve TMP’nin Değişimi ve Filtrasyon Performansı

Reaktör iş paketi süresince 180 gün boyunca işletilip, TMP değişimleri günlük olarak kayıt altına alınmıştır. TMP değerlerine bağlı olarak, AeMBR’de akı değişikliği yaparak reaktördeki değişimler takip edilmiştir.

Kritik akı ölçümünde kademeli akı artış metodu kullanılmış olup, membran işletilirken çalışmanın 155. gününde kritik akı çalışması yapılmıştır. Çalışma Şekil 102’de gösterilmiştir. AeMBR için kritik akı değeri 30-40 LMH olarak belirlenmiştir. Wu vd. (2008) tarafından yapılan bir çalışmada da benzer olarak kritik akının MLSS konsantrasyonuna ve gaz sıyırma hızına bağlı olduğu belirtilmiştir. AeMBR’de çamur konsantrasyonun 4,5 g/L olması durumunda, gaz sıyırma hızının 0,5 m³/(m².saat) değerinden 2,5 m³/(m².saat) değerine yükseltilmesiyle kritik akının 42,5 LMH değerinden 48,5 LMH değerine yükseldiği belirtilmiştir.

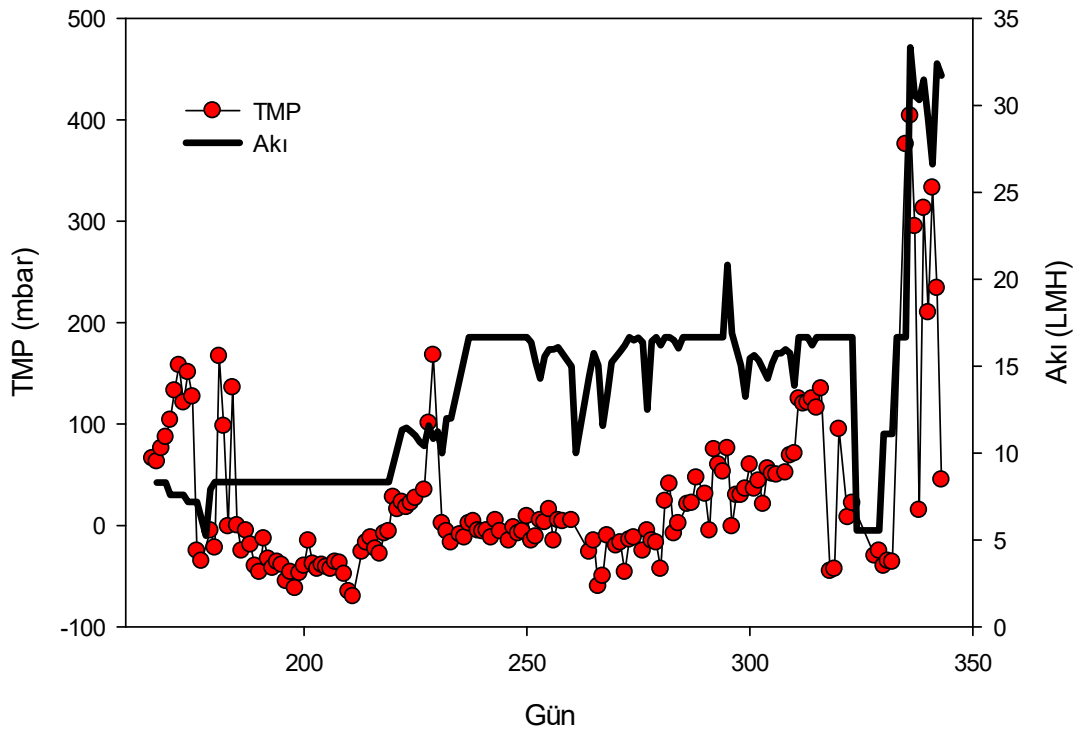


Şekil 102. Kritik akı çalışması (İP-3.1)

Reaktör işletme sırasında farklı akılarda işletilmiştir (Tablo 6). 53 gün 8,14±0,51 LMH, 114 gün 15±2,69 LMH ve 8 gün 30,70±1,96 LMH olarak işletilmiştir. 167 gün boyunca yapılan işletmede kritik akının altında çalışılmış olup, MBR’de önemli bir tıkanma sorunu olmadan uzun süre başarılı bir işletim gözlenmiştir.

Reaktörde gözlenen akı ve TMP değişimleri Şekil 103’de verilmiştir. Reaktör işletimi sırasında TMP tıkanıklığa sebep olmayacak şekilde düşük değerlerde kalmıştır. Akının yaklaşık 15 LMH gibi kısmen yüksek bir akı da işletilmesine rağmen önemli bir artış gözlenmemiş ve kimyasal yıkamaya gerek kalmamıştır. Akının 30 LMH civarına yükselmesiyle birlikte TMP’nin de yükseldiği görülmüştür. Dolayısıyla, kritik akı değeri membran işletimiyle ilgili bir fikir verse de;

kritik akı ölçümünün kısa zamanda yapılması, prosedürün tam olarak standart hale getirilmemiş olması gibi nedenlerle uzun zamanlı reaktör işletiminde bir kılavuz olarak kullanılamayacağı görülmektedir (Le Clech vd., 2003). 30 LMH civarında TMP'nin ani artışının diğer bir nedeni ise, uzun süre işletilen reaktörde membran üzerinde zaten süregelen bir kirlenmenin olması ve akının da ani artışıyla birlikte artan lokan akı ile birlikte TMP'nin yükselmesidir.



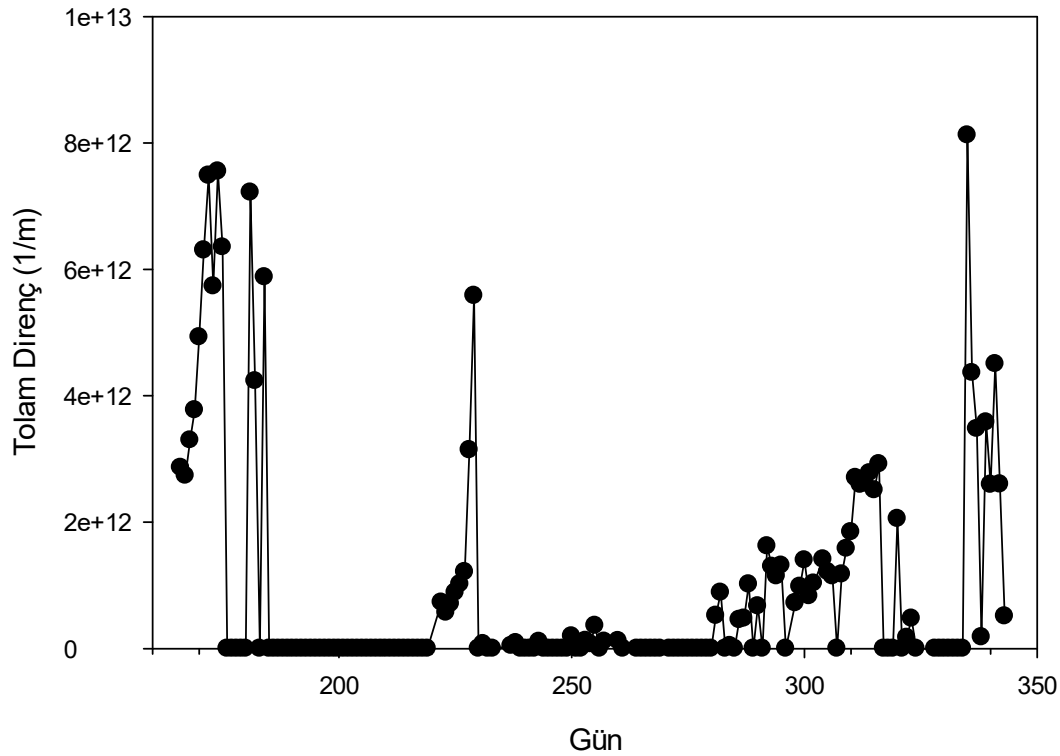
Şekil 103. AeMBR'ye ait Akı-TMP grafiği (İP-3.1)

Genel olarak, MLSS konsantrasyonunun membran filtrasyon performansına etkisi üzerine literatürde çelişkili sonuçlar bulunmaktadır (Lousada-Ferreira vd., 2015). Düşük MLSS konsantrasyonlarında (<6 g/L), MLSS konsantrasyonunun artmasıyla tıkanmanın azalacağı, MLSS konsantrasyonunun 15 g/L değerinin üzerine çıkmasının ise tıkanmayı arttıracığı gözlenmiştir (Le-Clech vd., 2006). Yaptığımız çalışmada MLSS konsantrasyonu genel olarak 4,0-6 g/L arasında kalmış olup, önemli bir tıkanma gözlenmemiştir. İşletim sırasında 52 gün 8,33 LMH akıda çalışılmıştır. İşletimin ilk günlerinde akıda hızlı bir artma olmuş ve kimyasal yıkama yapılmıştır. Sonrasında ise 230. güne kadar tıkanma gözlenmemiş olup, TMP nin 200 mbar civarına yükselmesiyle yeniden bir temizlik yapılmıştır. Akı $15 \pm 2,69$ LMH'de 114 gün çalıştırılmış ve önemli bir tıkanık sorunu gözlenmemiş olup, akı $30,7 \pm 1,96$ LMH'e

yükseltilmiştir. Yukarıda da belirtildiği gibi kritik akı 30-40 LMH arası gözlenmiş olup, işletme sırasında akının 30 LMH civarına yani kritik akıya yakın bir seviyeye çıkarılmasıyla birlikte (Şekil 103) TMP değerleri hızlı bir şekilde 400 mbar seviyesine kadar artmıştır. Bu süreçte bir haftalık bir işletmede dahi hemen her gün membran temizliğine ihtiyaç duyulmuştur. Dolayısıyla, AeMBR için kritik akının 30 LMH olduğu söylenebilir.

4.2.2.6. Filtrasyon Dirençleri

MBR işletilirken uzun bir süre membranda tıkanma gözlenmemiştir. Bunun en önemli nedeni ise yukarıda açıklandığı gibi 30 LMH olan kritik akının altında membranın çalıştırılması olup, işletmenin sadece son 10 günü AeMBR kritik akıda işletilmiştir. Dirençler belirlenirken yukarıda detaylı açıklandığı gibi kirleticilerin oluşturduğu toplam direnç, kimyasal yıkama sonrasında oluşan direnç ve giderilemeyen kirliliğe göre oluşan dirençler kıyaslanmıştır.

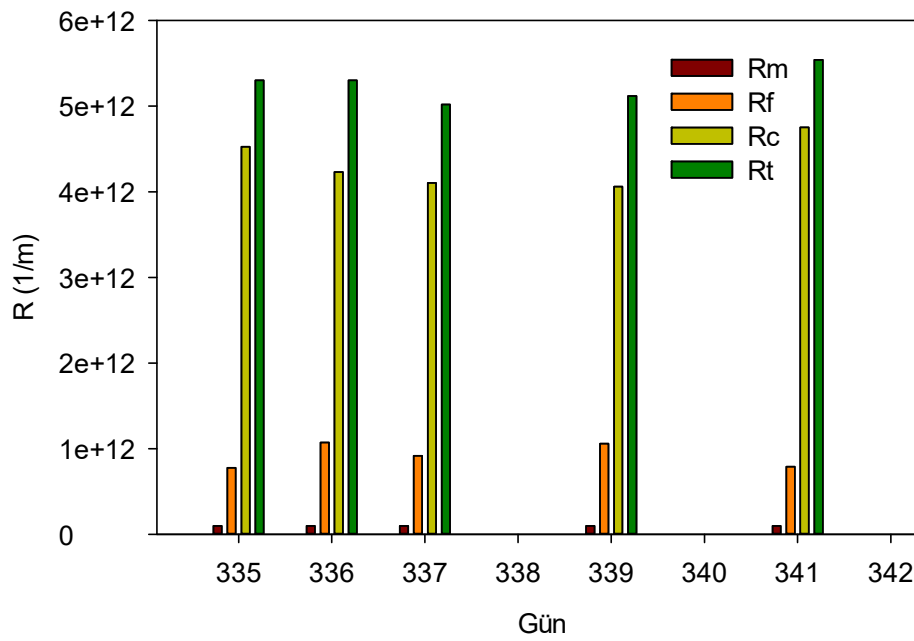


Şekil 104. AeMBR'ye ait toplam direnç değişimi (İP-3.1)

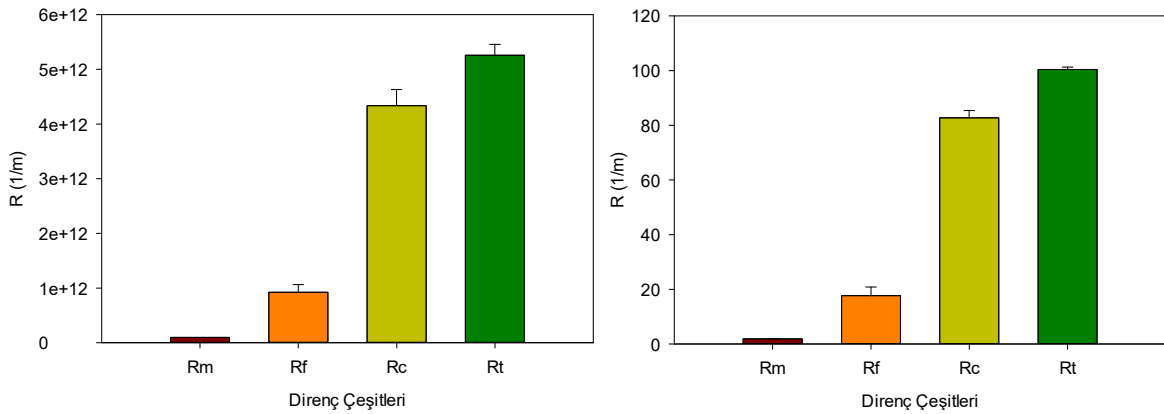
AeMBR'de zamanla toplam direnç değişimi Şekil 104'de sunulmuştur. Görüldüğü gibi genel olarak direnç değerleri oldukça düşük olmakla birlikte çalışmanın başlatıldığı ilk günlerde ve akının kritik akı olan 30 LMH'e çıkarıldığı günlerde toplam direnç değerleri oldukça yüksektir. İlk günlerde direncin yüksek olmasının nedeni biyoreaktörde bakterilerin alışma sürecinden kaynaklanmakla birlikte, işletmenin son zamanlarında artışın nedeni ise yüksek akı nedeniyle

kek tabakasının gelişimidir. Şekil 44'de metalsiz dönemde gözlenen dirençlerle benzer dirençler gözlenmiştir. Ayrıca, Şekil 74'de AnMBR'ye direnç değerleri sunulmuş olup, AeMBR'ye kıyasla çok daha yüksek direnç değerleri elde edilmiştir.

Yukarıda bahsedildiği gibi akının 30 LMH üzerine çıkarılmasıyla hemen hemen her gün kimyasal yıkamaya ihtiyaç duyulmuş olup, bu süre zarfında hesaplanan farklı direnç türlerine ait değişim aşağıda Şekil 105'de sunulmuştur. Yapılan 5 farklı günün ortalama direnç değişimleri ve her bir direnç tipinin toplam dirence katkısı da aşağıda Şekil 106'de sunulmuştur.



Şekil 105. AeMBR'ye ait farklı dirençlerin değişimi (İP-3.1)



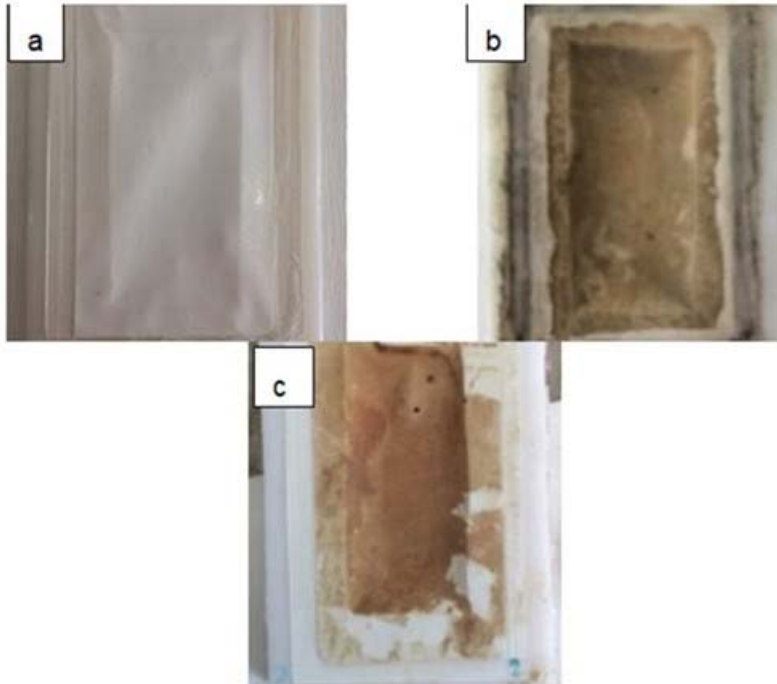
Şekil 106. AeMBR'ye ait farklı dirençlerin değişimi ve her bir direncin toplam dirence katkısı (İP-3.1)

AnMBR ve AeMBR'de farklı dirençlerin toplam dirence oranları aşağıda Tablo 26'de verilmiştir.

Tablo 26. AnMBR ve AeMBR'de tıkanma çeşitlerinin değişimi (İP-3.1)

Direnç çeşidi	AnMBR	AeMBR
Membran Direnci (R_m)	1	2
Kek Direnci (R_c)	97	82
Por Tıkanma direnci (R_f)	2	16
Toplam Direnç (R_t)	100	100

Tablo 26'da görüldüğü gibi AnMBR'de kek direnci çok daha önemlidir. Bunun nedeni AnMBR'de çok daha yüksek MLSS konsantrasyonunun olması ve gaz sıyırma hızının AeMBR'ye kıyasla daha düşük olmasıdır. AeMBR üzerinde kek oluşumu çoğunlukla gözlenmemiş ve kek oluşsa bile oldukça ince bir kek tabakası oluşumu gözlenmiştir.



Şekil 107. AeMBR'de temiz ve kirlenmiş membranlara ait fotoğraflar (İP-3.1)

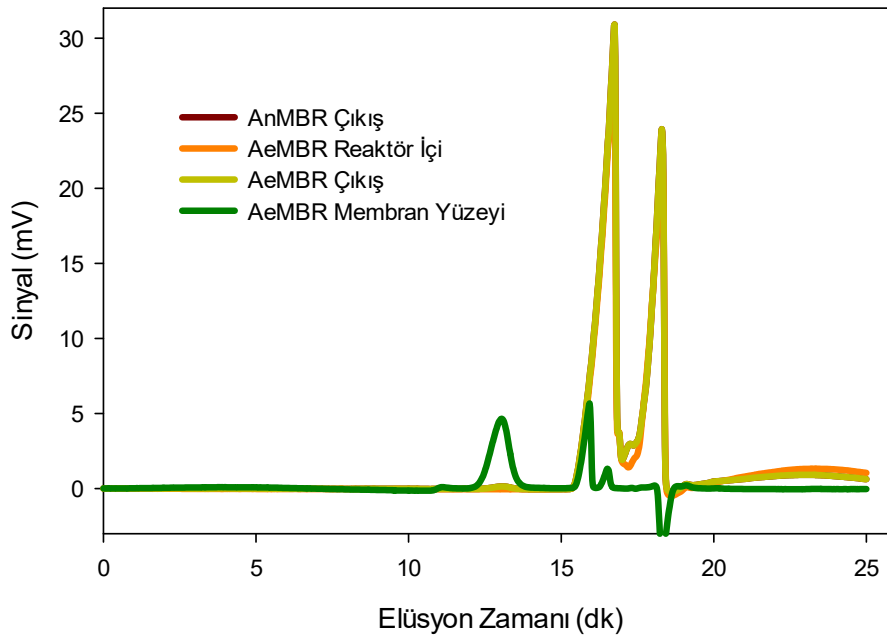
4.2.2.7. Membran Kirleticilerinin Karakterizasyonu (İP-4 ve İP-5)

Jel permeasyon kromatografisinde reaktörlerde çözünmüş organik maddelerin molekül büyüklüğü tespit edilmiştir. Reaktörlerden farklı zamanlarda toplanan numunelerde jel

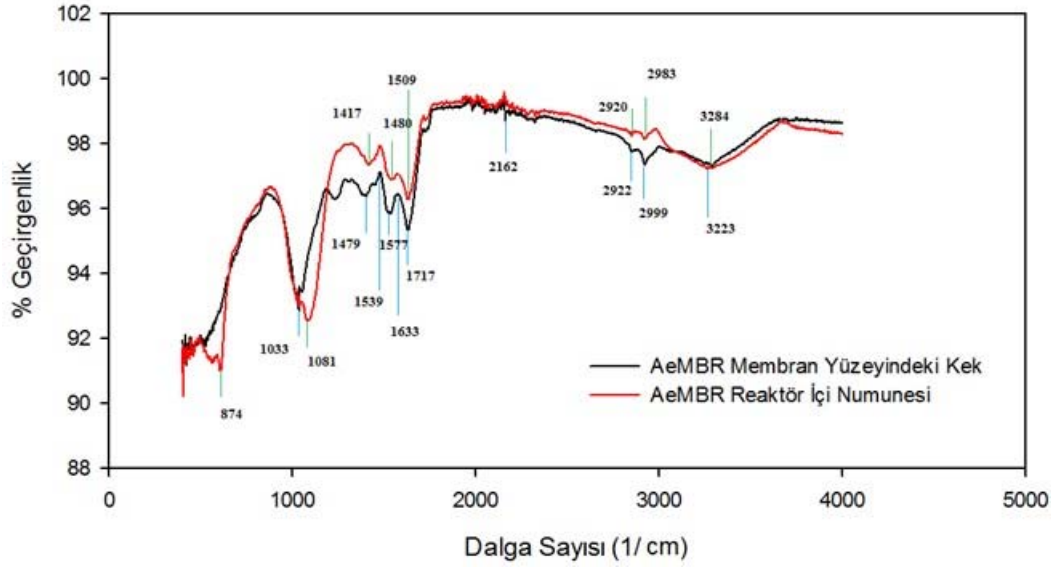
permeasyon kromatografi analizleri yapılmış olup, çözünmüş mikrobiyal ürünlerin (SMP: soluble microbial products) molekül boyutları belirlenmiştir. GPC analizleri MBR'den alınan numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Büyük molekül ağırlıklı organik maddeler jel gözeneklerinden girememekte ve düşük molekül ağırlıklı olanlara göre je kolonundan daha erken ayrılmaktadır.

Çalışmanın 312 ve 319. günlerinden alınan numunelerden yapılan GPC sonuçlarına ait grafik Şekil 108'te verilmiştir. Numunelere ait piklerde giriş, reaktör içi ve çıkışta aynı pikler görülmektedir. Özellikle reaktör giriş ve çıkışında aynı piklerin görülmesinin nedeni yukarıda da bahsedildiği gibi membran üzerinde etkin bir kek tabakasının gelişmemesi ve sadece jel tabakasının gelişmesidir. Ayrıca, AnMBR'de zaten yüksek moleküler ağırlıklı organikler filtrasyon sırasında giderilmiş olup, AeMBR'ye düşük moleküler ağırlıklı organikler beslenmiştir. Dolayısıyla, reaktör içi ve çıkışında benzer organiklerin gözlenmesi doğaldır.

Fakat membran yüzeyinde yaklaşık 1000 kDa luk bir pik gözlenmiş olup, bu pike karşılık gelen organik madde membran tarafından tutulabilmektedir.

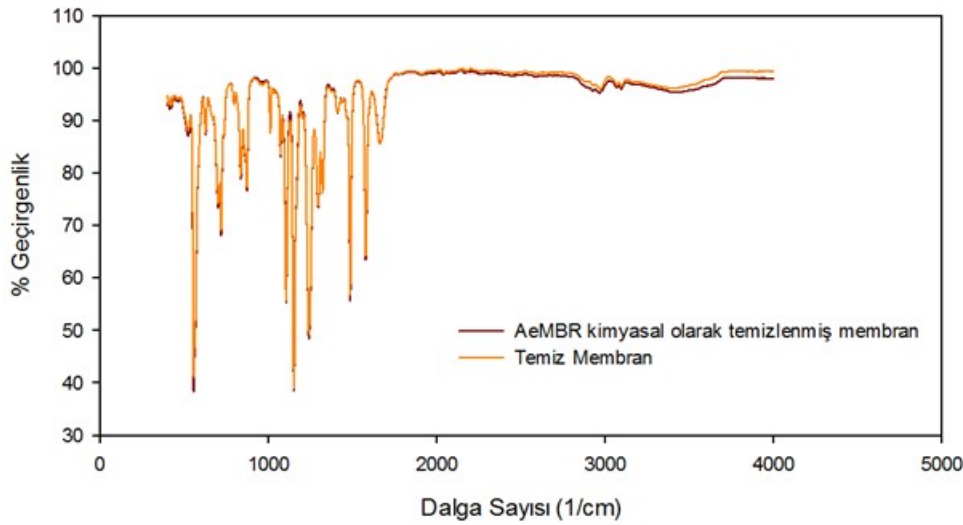


Şekil 108. AeMBR'de giriş, reaktör içi, çıkış ve kek tabakasından alınan numunelere ait GPC sonuçları (İP-3.1)



Şekil 109. AeMBR'a ait reaktör içinden alınan ve membran yüzeyinden sıyrılmış kekin FT-IR analizi görseli (İP-3.1)

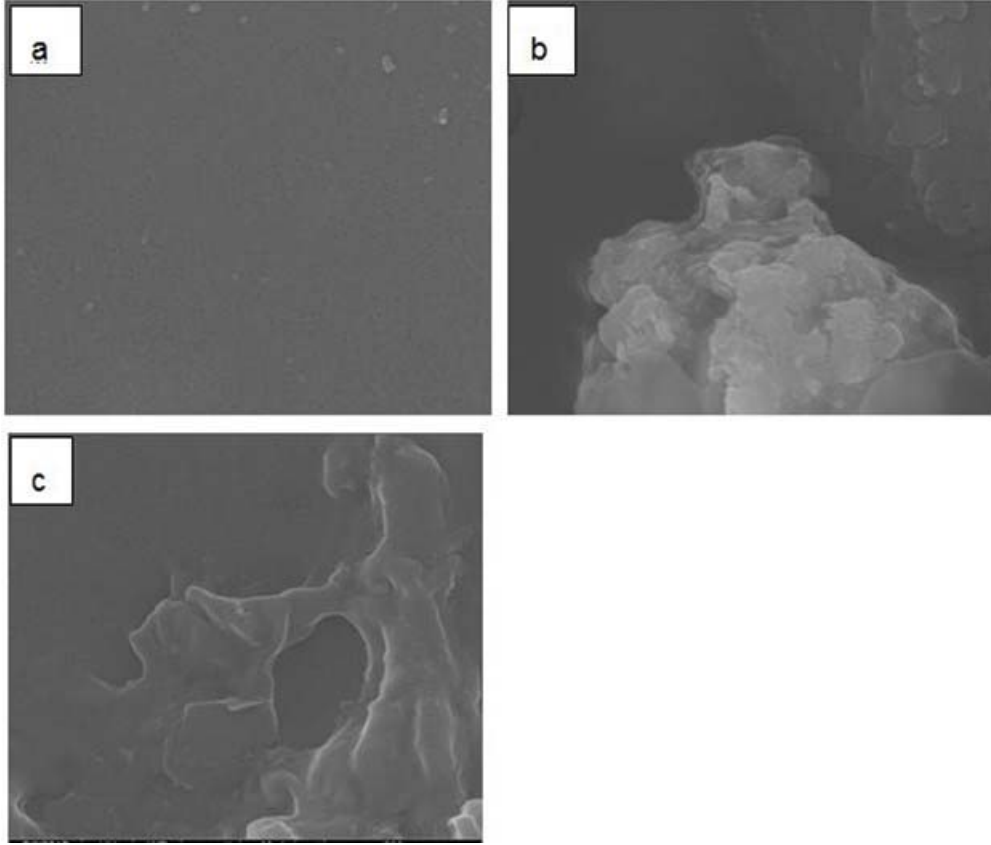
AeMBR'ye ait FTIR analiz sonuçları Şekil 109'da gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi membran yüzeyindeki kek ve reaktör içinden alınan numunelerle yapılan FT-IR analizi sonucunda elde edilen pik değerler sırasıyla 1033 1/cm ve 1081 1/cm olduğu gözlenmiştir ve bu piklerin polisakkarit ve türevi maddeler olduğu raporlanmıştır. 1417 1/cm ve 1717 1/cm aralığında kalan pik değerleri protein yapılı bileşiklerin içeriğini göstermektedir. 2920 1/cm ve 2922 1/cm civarında gözlenen pikler hücreli lipidlerden kaynaklı olmaktadır ve EPS'in ana bileşimini oluşturmaktadır. 3223 1/cm 3284 1/cm'de gözlenen pikler amid gruplarının O-H gerilmeleri ya da N-H gerilmelerini belirtmektedir. Şekilde ayrıca görüldüğü gibi reaktör içinde ve kek yüzeyindeki numunelerde gözlenen pikler oldukça benzerdir. Bu beklendik bir durum olup, reaktör içerisinde organik maddeler kek yüzeyinde birikmektedir.



Şekil 110. AeMBR'a ait Kirlenmiş ve Kimyasal olarak yıkanmış membran yüzeylerinin FT-IR analizi görselleri

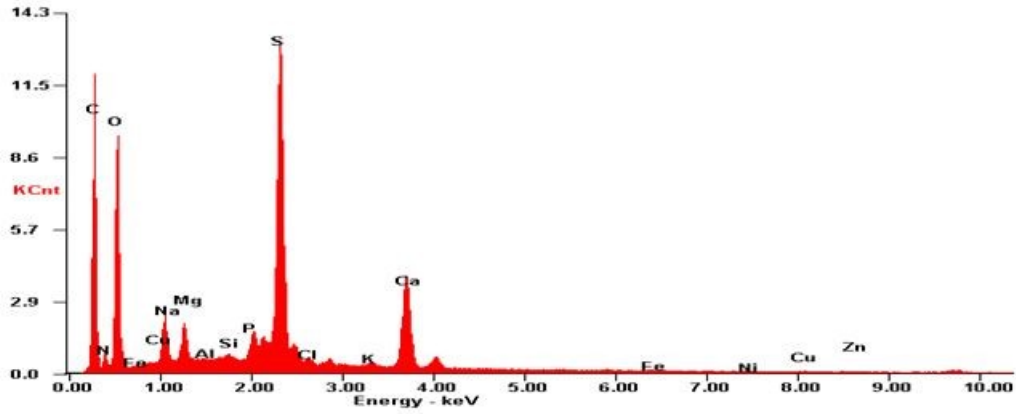
AeMBR'ye ait kimyasal olarak temizlenmiş membran ve temiz membrandan alınan numunelerine ait FT-IR taraması sonuçları Şekil 110'da verilmiş olup piklerin oldukça benzer olduğu görülmüştür. Uygulanan kimyasal yıkama prosedürünün bütün kirleticileri giderdiği görülmüştür.

İşletmenin son gününde alınan membran numunelerine ait SEM görüntüleri Şekil 111'de verilmiştir. Daha önceden de belirtildiği gibi işletme süresi boyunca tıkanıklık çok fazla oluşmamıştır. Fakat membran yüzeyinde oluşan kirlilik por tıkanmasına sebebiyet verdiği yapılan analiz sonucunda görülmektedir. Şekilde membran yüzeyinde belli bir bölgede yoğunlaşmış olarak bulunan bir kek veya jel tabakasındaki kirleticiler görülmektedir. Aynı zamanda Şekil 111.c'de verilen kimyasal yıkama sonrasındaki membran numunesinde az da olsa kirleticilerin giderilemeyip membran yüzeyinde kalıcı kirlilik oluşturduğu görülmüştür. Yıkama işlemi daha önceden bahsedildiği gibi fiziksel olarak membran yüzeyinin sıyırılmasından sonra membran 500 mg/L'lik NaOCl ve PH:2'de asidik su ile yıkanmıştır.



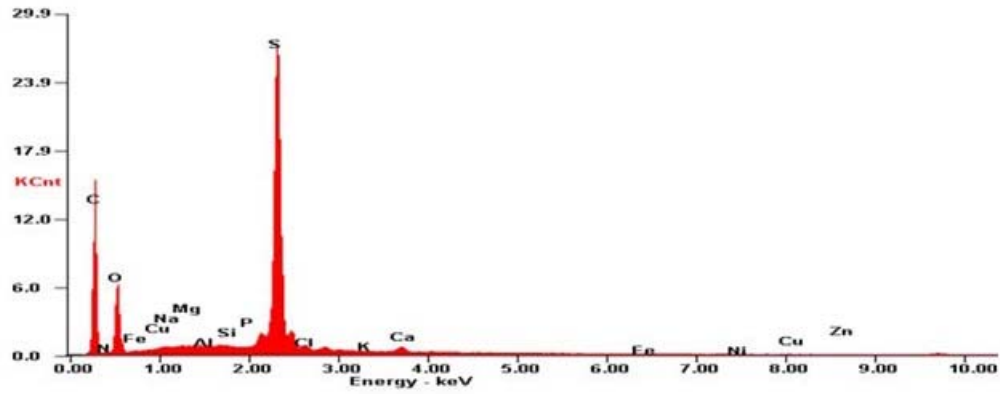
Şekil 111. AeMBR'den alınan membran numunesine ait SEM görüntüleri (a: temiz, b: jel tabaksının üstten görünüşü, c: yıkanmış membran) (İP-3.1)

Membran üzerinde biriken kirleticilerin daha belirgin olarak tanımlanabilmesi için SEM görüntüleri alınan membranlarda ayrıca SEM-EDS (Scanning Electron Microscopy with X-Ray microanalysis) analizleri de gerçekleştirilmiştir. Kullanılmış membran, fiziksel ve kimyasal yıkama sonrası ve temiz membrana ait analiz sonuçları sırasıyla Şekil 112, Şekil 113 ve Şekil 114'de verilmiştir.



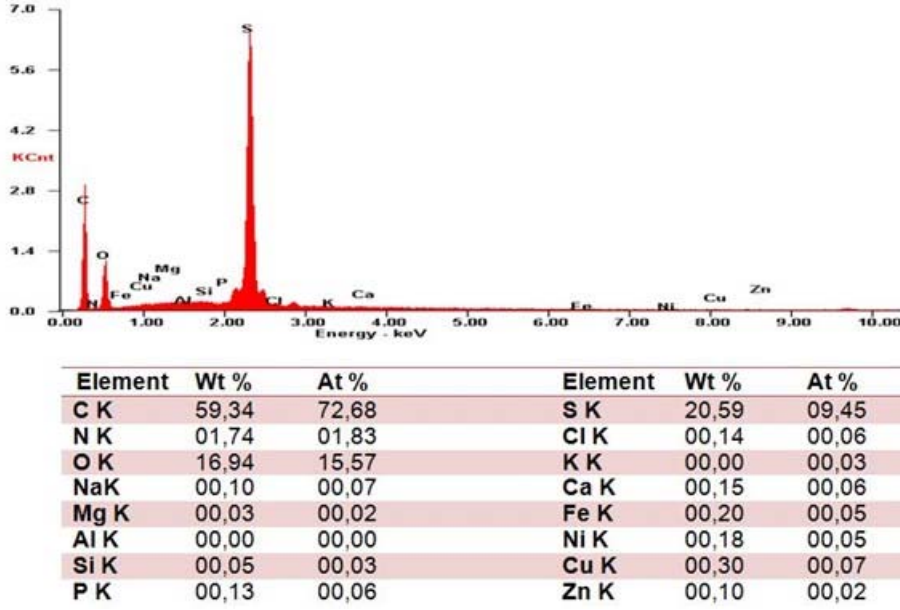
Element	Wt %	At %	Element	Wt %	At %
C K	42,82	54,63	S K	10,43	04,98
N K	05,55	06,07	Cl K	00,22	00,09
O K	30,20	28,93	K K	00,17	00,07
Na K	02,45	01,64	Ca K	04,74	01,81
Mg K	01,57	00,59	Fe K	00,19	00,05
Al K	00,05	00,03	Ni K	00,10	00,03
Si K	00,20	00,11	Cu K	00,2	00,05
P K	01,00	00,49	Zn K	00,12	0,03

Şekil 112. AeMBR'da kirli membran yüzeyine ait SEM-EDS görüntüsü ve bileşenlerin yüzdesi (İP-3.1)



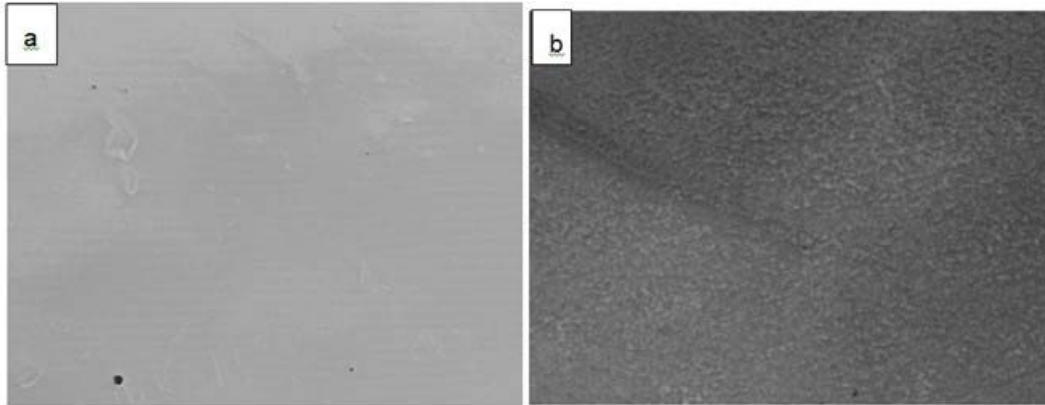
Element	Wt %	At %	Element	Wt %	At %
C K	59,35	72,04	S K	18,38	08,36
N K	01,38	01,44	Cl K	00,30	00,12
O K	19,24	17,54	K K	00,00	00,03
Na K	00,14	00,09	Ca K	00,44	00,16
Mg K	00,09	00,05	Fe K	00,10	00,02
Al K	00,02	00,01	Ni K	00,09	00,02
Si K	00,07	00,03	Cu K	00,21	00,05
P K	00,09	00,04	Zn K	00,11	00,03

Şekil 113. AeMBR'da kimyasal olarak temizlenmiş membran yüzeyine ait SEM-EDS görüntüsü ve bileşenlerin yüzdesi (İP-3.1)



Şekil 114. Temiz membran yüzeyine ait SEM-EDS görüntüsü ve bileşenlerin yüzdesi (İP-3.1)

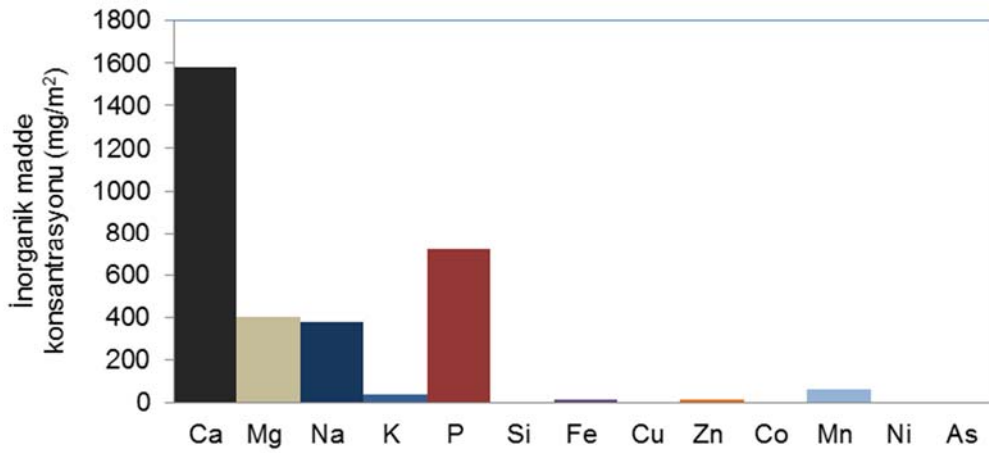
AeMBR’de gelişen kek tabakasında Ca içeriğinin %4,74 ile oldukça yüksek olduğu analiz edilmiş olup suyun havalandırılmasıyla CO₂’in uçurulması ve böylece CaCO₃’ün daha kolay çökmesinden kaynaklı olmaktadır. Ayrıca, kek tabakasında gelişen P içeriğinin varlığı %1 olarak kaydedilmiştir. Buna bağlı olarak Ca-P çökeleğinin oluşacağı söylenebilir. Daha önceden yapılan çalışmalarda membran yüzeyinde hidroksiapatit (Ca₅(PO₄)₃OH), Ca₃(PO₄)₂, CaHPO₄ çökeleği kaydedilmiştir. AeMBR ve temiz membran yüzeylerinden alınan numunelerde, kirli membran yüzeyinde organik madde birikiminden dolayı C, N ve O bileşenlerinin artış gösterdiği akabinde yapılmış olan kimyasal yıkama sebebiyle de bu kirlenmelerin giderildiği görülmektedir. Özellikle N ve O piklerinin kirli membranda yüksek olmasının nedeni kek içerisindeki bakteriler ve SMP’den kaynaklanmaktadır. Ağır metaller AnMBR’de giderildiği için AeMBR’deki kekta bu ağır metaller önemli ölçüde gözlenmemiştir.



Şekil 115. AeMBR ve Temiz membrana ait Optik Profilometre analizine ait görseller (a: temiz membrana ait yüzey; b: AeMBR ait membran yüzeyi) (İP-3.1)

Temiz membrana ait ortalama pürüzlülük 1,233 μm olup AeMBR’de kirlenmiş membrana ait ortalama pürüzlülük değeri ise 3,713 μm ’dır. AeMBR’a ait pürüzlülük değerinin fazla oluşu yüzey üzerinde ince ve düzensiz bir kek dağılımının olmasından kaynaklanmaktadır. Bu durum aynı zamanda SEM analizinde de gözlenmiştir. Buna ek olarak AeMBR’ın tıkanma potansiyelinin düşük olduğunu ve diğer analizlerle tutarlı olduğunu göstermektedir.

SEM-EDX analizlerine ilave olarak membran üzerindeki kek tabakası da ekstrakte edilerek ICP’de inorganik maddelerin analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 116. AeMBR’de kirlenmiş kek içerisindeki inorganik maddelerin konsantrasyonları (İP-3.1)

ICP sonuçlarına göre de kek tabakasında oldukça yüksek Ca ve P konsantrasyonları gözlenmiş olup, SEM-EDX sonuçlarını doğrular niteliktedir.

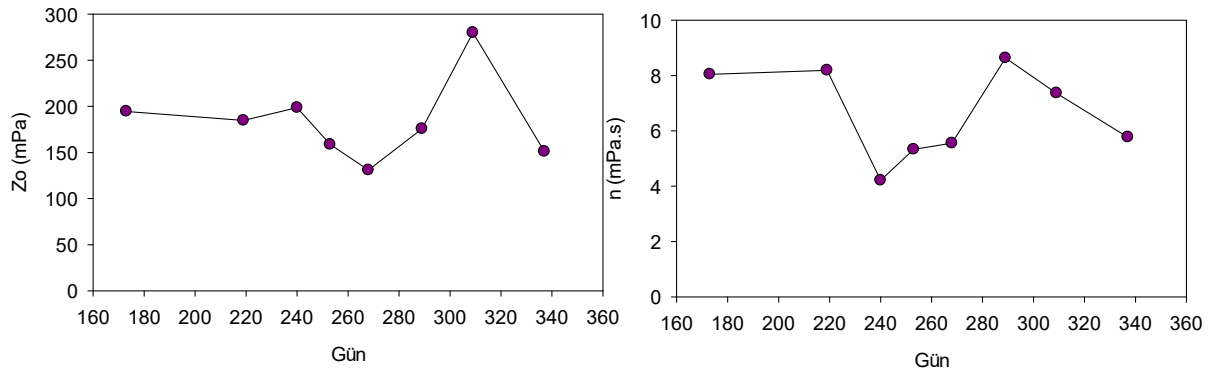
4.2.2.8. AeMBR Çamurunun Filtrelenebilirlik ve Rheolojik Özellikleri

Bu amaçla reaktörde viskozite, CST, SF ve SRF viskozite analizleri yapılmıştır.

Tablo 27’de farklı zamanlarda alınan numunelerde Bingham modeline göre yapılan analizlerde elde edilen sonuçlar verilmiştir. Özellikle plastik viskozite değerleri (η) beklenenden kısmen büyüktür. Bunun nedeni ise, reaktörde her ne kadar sülfürün önemli bir kısmı sülfata oksitlense de kalan elementel kükürt reaktör içerisinde birikmekte ve bu durum da viskoziteyi değiştirmektedir. İşletme koşullarına bağlı olarak reaktör içerisindeki elementel kükürt değerleri de değiştiğinden η ve Z_0 değerleri de değişmektedir. Zamana bağlı olarak her iki parametrenin de değişimi ayrıca Şekil 117’de sunulmuştur.

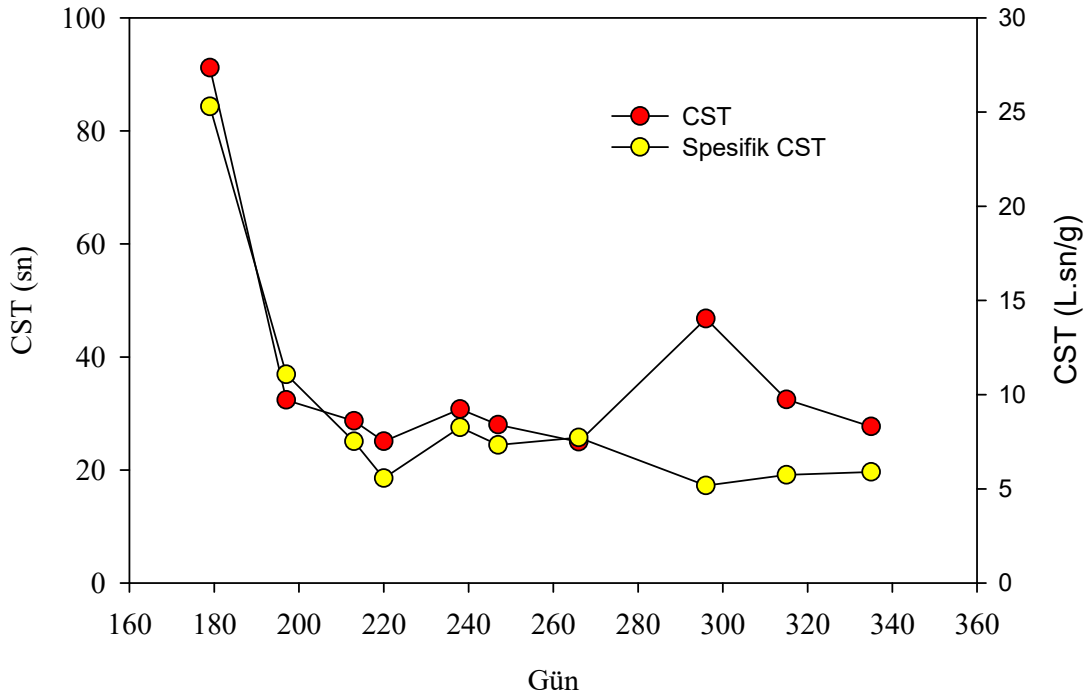
Tablo 27. AeMBR’de Bingham plastik viskozite modeline göre farklı zamanlarda yapılan viskozite test sonuçları (İP-3.1)

Gün	η	Zo
173	8,0	194,6
219	8,2	184,8
240	4,2	198,5
253	5,3	158,7
268	5,6	130,8
289	8,6	175,7
309	7,4	279,9
337	5,8	151,1
ortalama	6,6	184,3
stdv	1,6	44,9



Şekil 117. AeMBR'ye ait viskozite sonuçları (İP- 3.1)

AeMBR'ye ait CST ve spesifik CST değerleri de Şekil 118'de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi CST ve spesifik CST değerleri ilk ölçümden sonra düşmüş ve sabitlenerek ortalama CST ve spesifik CST değerleri, sırasıyla, $30,8 \pm 6,6$ sn ve $7,15 \pm 1,84$ L.sn/g dır.



Şekil 118. AeMBR'ye ait CST ve spesifik CST değişimi (İP- 3.1)

CST ve spesifik CST değerleri AnMBR ve AeMBR için aşağıdaki tabloda kıyaslanmıştır.

Tablo 28. AnMBR ve AeMBR'de CST ve spesifik CST değerlerinin kıyaslanması

	AnMBR (1/4 metal)	AeMBR (1/4 metal)
CST (sn)	56,8±22,2	30,8±6,6
Spesifik CST (L.sn/g)	4,0±1,3	7,15±1,84

Tabloda görüldüğü gibi CST değeri AeMBR'de çok daha düşüktür. Bunun bir nedeni daha düşük AKM konsantrasyonu olabilir. Bu nedenle de AKM konsantrasyonuna göre normalize edilmiştir. Normalize edilmiş değerlere bakıldığında ise durum tam tersi olup, AnMBR'de daha düşük spesifik CST bulunmuştur. Dolayısıyla, AnMBR'ye ait çamur daha kolay süzulebilmekte olmasına rağmen daha yüksek konsantrasyonda reaktörde bulunması nedeniyle filtrasyon toplamda daha zor gerçekleşmektedir.

AeMBR’de çamur filtrasyon özellikleri hakkında bilgi sahibi olmak için SRF ve SF testleri yapılmıştır. Farklı zamanlarda alınan numuneler üzerinde ölçülen ortalama SRF değeri $1\pm0,3\cdot10^{12}$ m/kg ve ortalama SF değeri de 36,2 mL/dk olmuştur. AnMBR’de SRF ve SF ortalama değerleri ise daha önce de tartışıldığı gibi sırasıyla $1,26\pm0,7\cdot10^{14}$ m/kg ve ortalama SF değeri de 0,21 mL/dk olmuştur. Dolayısıyla, spesifik CST değerine benzer olarak SF ve SRF değerleri de AeMBR’de filtrelenebilirliğin daha iyi olduğunu göstermektedir. Bu durum yukarıda tartışıldığı bilgi reaktör işletimi sırasında gözlenen TMP ve toplam direnç değerlerinde de görülmüştür.

4.3. Sıralı AnMBR+AeMBR’ün 2 kat Seyreltilmiş Metal İçeren Sentetik AMS ile Beslenmesi ve Sistem Performansının Test Edilmesi (İP-3.2)

Proje 4 farklı aşamadan (Metalsiz ve farklı metal konsantrasyonları) oluşmakta olup, reaktörlerin metalsiz besleme ve 4 kat seyreltilmiş metal içeren AMS ile beslenmesi aşamalarına ait sonuçlar yukarıdaki bölümlerde detaylı olarak aktarılmış olup, bu bölümde 2 kat seyreltilmiş metal içeren sentetik AMS ile beslenmesine ait sonuçlar verilmiştir.

4.3.1. AnMBR Performansı (2 kat seyreltilmiş AMS ile beslenmiştir)

4.3.1.1. Sülfat Giderimi ve KOİ Oksidasyonu

İş paketi 3.2 döneminde AnMBR sülfat giderimi amacıyla yaklaşık 240 gün boyunca işletilmiş olup, giriş, reaktör içi ve süzöntüdeki sülfat ile KOİ konsantrasyonları aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir (Şekil 119 ve Şekil 120).

Önceki bölümlerde açıklandığı üzere reaktör anaerobik çürütme tankından alınan çamurla kurulmuş olup, kullanılan bu anaerobik çamur içerisinde var olan sülfat indirgeyen bakteriler (SİB) nedeniyle reaktörün kurulmasıyla birlikte kısa zaman içinde çıkış sülfat konsantrasyonu 2.000 mg/L’den 1.200 mg/L seviyelerine düşmüştür. Buna karşılık sülfata benzer şekilde reaktörün kurulması ile birlikte aşı çamur içerisindeki metanojenlerin ve SİB’in aktivitesinden dolayı %60 oranında KOİ giderimi elde edilmiştir. Bu aşamada giderilen KOİ/sülfat oranı 0,95 olup, sülfat indirgeme prosesi göz önüne alındığında teorik KOİ/sülfat oranına ($KOİ/Sülfat=0,67$) nazaran yüksek bulunmuştur (Bekmezci vd., 2011). Dolayısıyla, reaktörün ilk işletmeye alındığı dönemde indirgenen sülfat konsantrasyonu dikkate alındığında; KOİ giderimi teorik olarak giderilmesi gerekenden daha yüksektir. Reaktörün devreye alınması aşamasında gözlenen ve sülfat giderimi dışında kullanılan KOİ’nin çamur içerisinde mevcut olan metanojenik arkelerin aktivitesinden kaynaklandığı daha önceki çalışmamızda rapor edilmiştir (Sahinkaya vd., 2018). Fakat kısa zaman içerisinde hem SİBlerin zenginleşmesi hem

de metanojenik arkelerin bu yüksek sülfür konsantrasyonlarına hassasiyetlerinin daha fazla olması nedeniyle, reaktörde SİB'lerin ortama hakim oldukları gözlenmiştir.

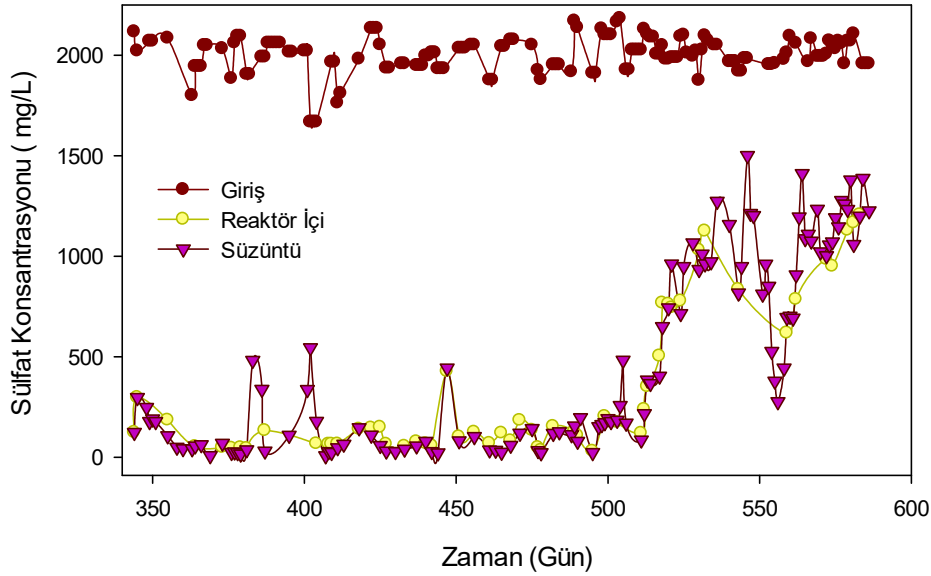
İki kat seyreltilmiş AMS ile çalışılmış olan İP 3.2 kapsamındaki dönemde ise reaktör içerisindeki sülfat indirgeyen bakterilerinin zenginleştirilmesi ile elde edilen sülfat giderim verimi 345 ile 511. günler arasında ortalama yaklaşık %95 seviyelerinde olmuştur. Giriş sülfat konsantrasyonlarının 1.986 ± 131 mg/L mertebesinde ölçüldüğü bu dönem zarfında çıkış sülfat konsantrasyonları ise 112 ± 77 mg/L düzeyinde elde edilmiştir. Bu dönem zarfında birkaç kere reaktör işletiminde anaerobik koşulların tam olarak sağlanamaması nedeniyle geçici olarak çıkış sülfat konsantrasyonu 500 mg/L seviyelerine kadar çıkmış, ancak reaktörde karşılaşılan sorunun giderilmesiyle sülfat tekrar 100 mg/L seviyelerine indirilmiştir (Şekil 119). KOİ giderim verimi ise aynı dönemde ortalama olarak yaklaşık %92 seviyelerine ulaşmıştır. Bu dönemde giriş KOİ konsantrasyonları 1.497 ± 52 mg/L iken reaktör içi KOİ konsantrasyonları 127 ± 69 mg/L seviyesinde, süzüntü KOİ konsantrasyonları ise 71 ± 57 mg/L seviyesinde elde edilmiştir (Şekil 120). Reaktörde elde edilen yüksek sülfat ve KOİ giderimleri; KOİ'nin temel olarak sülfat indirgeme amacıyla kullanıldığını göstermekte olup, SİB lerin aktivitelerinin arttığı ve metanojenik aktivitenin ise çok azaldığı anlaşılmaktadır. Bu aşamada elde edilen KOİ/Sülfat giderim oranı 0,73 olup, SİBler için teorik değere (0,67) oldukça yakındır.

Bu dönem içerisinde gerçekleştirilen HRT ve SRT değişimlerinin (Tablo 9) sülfat ve KOİ giderimlerine bariz bir etkisi tespit edilmemiştir. 362 ile 544. günler arasında SRT 75-90 gün arasında tutulurken, HRT kademeli olarak 31 saatten 12,8 saate kadar düşürülmüştür. Bu süreçte çıkış sülfat ve KOİ değerlerinde önemli bir değişim gözlenmemiş olup (Şekil 119 ve Şekil 120), AnMBR'de yeterince zenginleşmiş SİB'lerin sülfat indirgemek için artık 2 gün gibi daha yüksek HRT'lere ihtiyaç duymadığını, 12,8 saatlik bir HRT'nin yeterli olduğunu göstermektedir.

Çalışmada 512. günden sonra As gideriminin optimizasyonu için öncelikle, diğer metaller sabit tutulurken Fe konsantrasyonu 150 mg/L'ye çıkarılmış olup, As giderimi izlenmiştir. Daha sonra ise reaktörde üretilen sülfür konsantrasyonunun azaltılması amacıyla giriş KOİ konsantrasyonu kademeli olarak 500 mg/L'ye kadar düşürülmüştür (Tablo 9). Bu aşamalarda da özellikle KOİ/sülfat oranı 0,75 civarında sabit kalmış olup, giriş KOİ konsantrasyonuna bağlı olarak çıkış sülfat konsantrasyonu artmıştır. Özellikle giriş KOİ konsantrasyonunun 524. günden sonra 750 mg/L'ye düşürülmesiyle çıkış sülfat konsantrasyonu 1.000 mg/L'nin üzerinde elde edilmiştir.

512-517. günler arasındaki ilk bir hafta içerisinde giriş KOİ 1250 mg/L iken çıkış sülfat konsantrasyonu hızla yükselerek 1 hafta içerisinde 400 mg/L seviyesine çıkmıştır. KOİ'nin

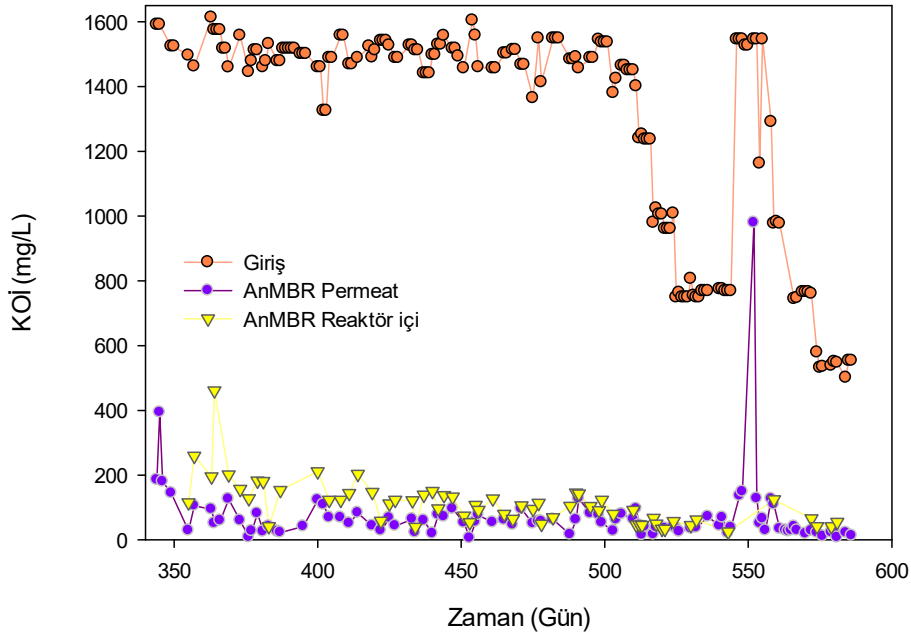
1000 mg/L'ye indirildiği 518-524. günler arasında ise 2. hafta boyunca 750 mg/L seviyesinde kalmıştır (Şekil 120). 525-544. günler arasında ise giriş KOİ'sinin 750 mg/L'ye düşürülmesi neticesinde çıkış sülfat değerleri 1000 mg/L'nin dahi üzerine çıkmıştır. Bu da girişte 0.67'lik teorik KOİ/sülfat değerinin altına inilmesi neticesinde yeterli KOİ olmadığı zaman sülfat gideriminin azaldığını göstermektedir. 512-544. günler arasında çıkış KOİ'si de 47 ± 13 mg/L seviyesine düşmüştür.



Şekil 119. Anaerobik MBR sülfat giderim verimi (İP-3.2)

Dönem içerisinde 545-585.günler arasında ise HRT tekrar 1-2 gün arasına çıkarılmış, giriş Fe konsantrasyonu 150 mg/L'de tutulurken, KOİ konsantrasyonu 545-551. günler arasında tekrar 1.500 mg/L'ye çıkarılarak kademeli olarak 500 mg/L'ye kadar düşürülmüştür (Tablo 9). HRT'nin 48 saat ve KOİ konsantrasyonunun 1.000 mg/L'nin üzerinde olduğu bölümde çıkış sülfat konsantrasyonları tekrar 500 mg/L seviyelerine inmiştir. Ancak 562.günden sonra giriş KOİ'nin sırasıyla 750 ve 500 mg/L'ye indirilmesiyle birlikte HRT'nin de 24 saate kadar inmesiyle çıkış sülfat konsantrasyonları tekrar 1.000 mg/L ve üzerine yükselmiştir (Şekil 119). Bu dönem sonunda çıkış KOİ değerleri 20 mg/L'ye kadar düşmüştür.

Ayrıca, süzüntüdeki çözünmüş KOİ konsantrasyonları reaktör içinden alınan numunelere göre her zaman belirgin bir şekilde düşük bulunmuştur. Bunun nedeni önceki bölümlerde daha ayrıntılı olarak tartışıldığı gibi membran üzerinde oluşan kek tabakasındaki bakterilerin suyun geçişi sırasında ikincil bir arıtım gerçekleştirmeleridir. (Şekil 120).

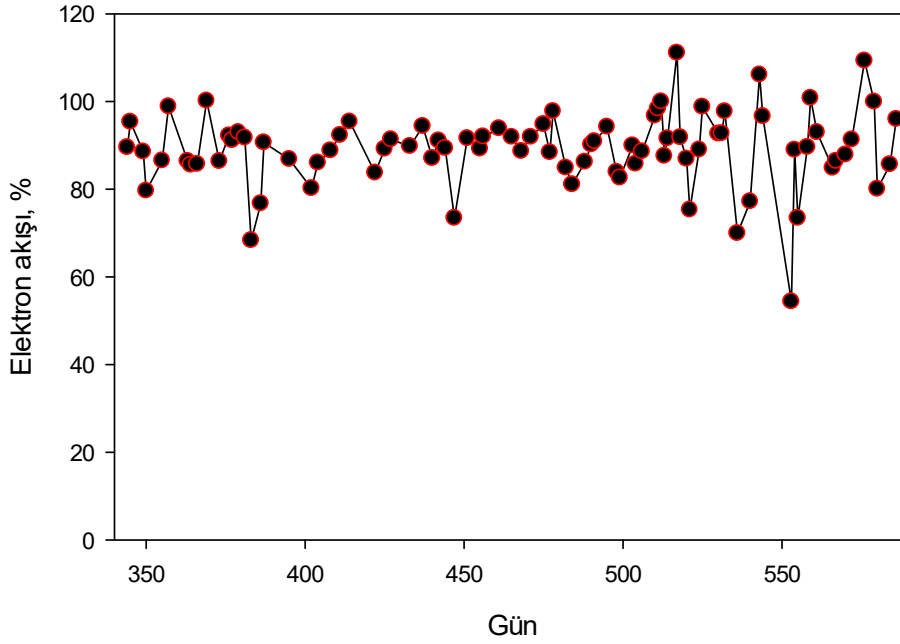


Şekil 120. Anaerobik MBR'de elde edilen KOİ giderimleri (İP-3.2)

Bu dönem içerisinde elektronların sülfata akış oranları da önceki bölümde bahsedildiği üzere reaksiyon 23 kullanılarak hesaplanmıştır (Şekil 121). Dönem içerisinde elektron akışı ortalaması 89 ± 14 olarak hesaplanmıştır. Aşağıdaki denkleme göre ise 1 mg sülfat indirgemesi için teorik olarak gereken KOİ konsantrasyonu 0,67 mg'dır.



Bununla birlikte KOİ oksidasyonu neticesinde üretilen elektronların %12'sinin ise (0,89-0,69), bakteri büyümesinde kullanıldığı düşünülmektedir. Elektronların %90'na yakınının kullanılması, seçilen KOİ/sülfat oranının (0,75) oldukça iyi bir değer olduğunu göstermektedir.



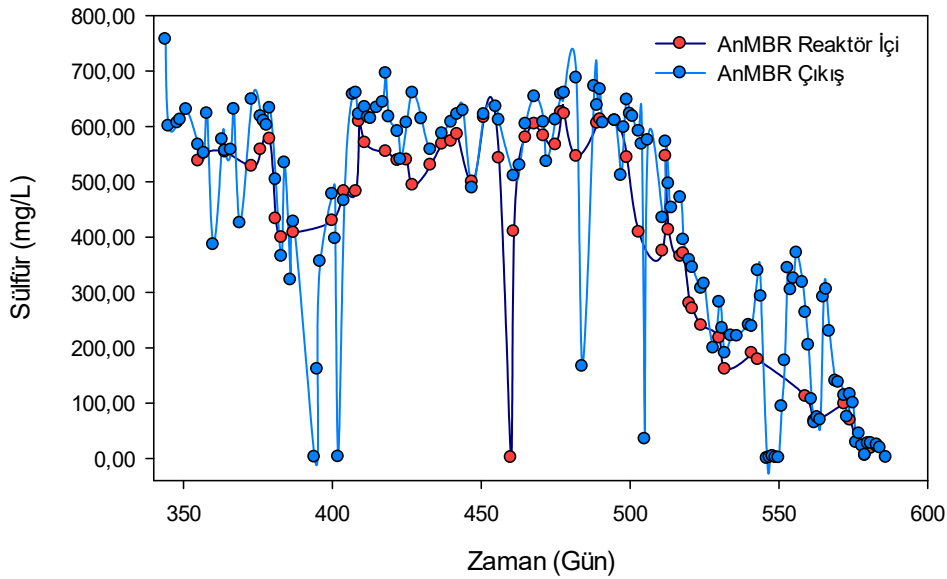
Şekil 121. Anaerobik MBR'de elektronların sülfata akış oranı (ip-3.2)

4.3.1.2. AnMBR'de Alkalinite ve Sülfür oluşumu

Çözülmüş sülfür ve üretilen alkalinite konsantrasyonlarının zamana bağlı olarak değişimi sırasıyla Şekil 122 ve Şekil 123'de gösterilmiştir. Üretilen alkalinite ve sülfürün konsantrasyonları sülfat gideriminin değişimine bağlı olarak değişmiştir. Sülfat gideriminin yüksek olduğu dönemlerde çıkış sülfür konsantrasyonu teorik değere de yakın olarak 600-700 mg/L arasında elde edilmiştir. AnMBR'de yüksek asetat tüketimi sağlanmış olup, buna bağlı olarak da yüksek sülfür konsantrasyonları elde edilmiştir. Giriş KOİ'sinin 1.500 mg/L'de tutulduğu 345-511. günler arasında reaktör içi ve reaktör çıkışı sülfür konsantrasyonları sırasıyla 521 ± 109 ve 544 ± 160 mg/L olarak tespit edilmiştir. Süzüntüdeki sülfür konsantrasyonunun reaktör içi supernatantına göre yüksek olmasının sebebi membran üzerindeki kekte yer alan SİB'lerin aktivitesidir.

Sülfür konsantrasyonundaki dalgalanmalar, reaktördeki membranın tıkanmasına bağlı olarak reaktör kapağının açılmasından ve bu nedenle reaktöre oksijen girmesinden kaynaklanmıştır. Örneğin sülfat gideriminin yüksek olduğu 345-511. günler arasında yapılan bazı ölçümlerde elde edilen ve sülfür konsantrasyonunun sıfıra kadar düştüğü dönemler buna bağlı gerçekleşmiştir (Şekil 122). Reaktörde HRT'nin düşürülmesi ve akının artırılması durumunda da sülfür oluşumunda önemli değişiklikler gözlenmemiştir. Ancak, 512. günden itibaren reaktörde oluşan sülfür konsantrasyonunun azaltılarak As gideriminin artırılması amacıyla giriş KOİ konsantrasyonunun azaltılmasına bağlı olarak sülfat giderimi azalmış olup, buna bağlı olarak da sülfür oluşumu zamanla azalmıştır (Şekil 122). 512-544. günler arasında sülfür

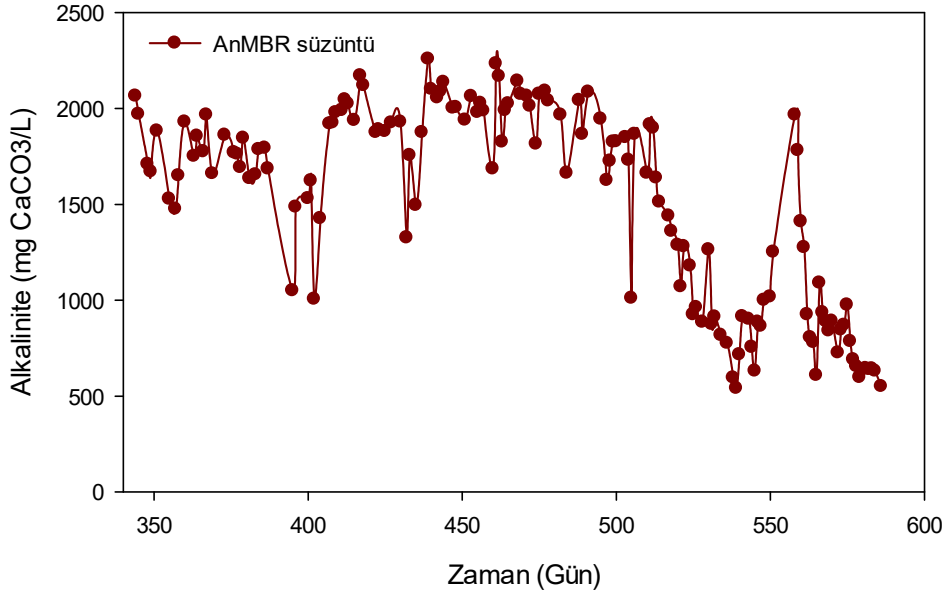
oluşumunda görülen sürekli azalış giriş KOİ'sinin de kademeli olarak 750 mg/L'ye azaltılması neticesinde sülfat gideriminin azalmasına bağlıdır. 545. günde giriş KOİ'sinin 1.500 mg/L'ye çıkarılmasıyla sülfür konsantrasyonları tekrar 300-400 mg/L'ye yükselmiş, ancak KOİ'nin yeniden kademeli olarak azaltılmasına bağlı olarak sülfür 100 mg/L'nin altına düşmüştür. Giriş KOİ'nin 500 mg/L'ye düşürüldüğü son dönemde ise sülfür 20 mg/L seviyelerine kadar düşmüştür. Reaktör besininde bulunan 500 mg/L KOİ'ye karşılık teorik olarak giderilmesi gereken sülfat konsantrasyonu yaklaşık olarak 700 mg/L'dir (KOİ/Sülfat oranı 0,75 olarak alınır). Bu aşamada süzöntüde elde edilen sülfat konsantrasyonu ise 1.237 ± 99 mg/L olup, teorik değere oldukça yakındır. Giderilen ortalama 750 mg/L sülfata karşılık reaktörde 250 mg/L sülfür oluşumu beklenmekte olup, üretilen sülfürün büyük bir kısmı besindeki metallerle metal sülfür çökelekleri oluşturmaktadır. Bu dönemde sülfat konsantrasyonları da 1.200 mg/L seviyelerinde ölçülmüştür ve sülfat indirgeyen bakterilerin aktiviteleri reaktör girişindeki düşük KOİ konsantrasyonu nedeniyle sınırlandırılmıştır.



Şekil 122. Anaerobik MBR'de çözünmüş sülfürün zamanla değişimi (İP-3.2)

Her ne kadar çıkış arsenik konsantrasyonunun düşürülmesi amacıyla dışarıdan eklenen KOİ konsantrasyonu düşürülerek sülfür konsantrasyonu düşürülmeye çalışılmış olsa da bu durum tüm proses için de olumlu bir işletme yaklaşımı olabilir. Şöyle ki; reaktör çıkışında az da olsa sülfür gözlemlenmesi As ve Mn hariç beslenen bütün metallerin çöktürüldüğünü göstermektedir. Bu durumda yeterli alkalinite üretilmiş ve dışarıdan alkalinite ihtiyacı gerekli görülmemişse daha fazla organik madde ilavesinin de gerekli olmadığı ortadadır. Nihayetinde daha fazla organik madde ilavesi hem eklenen organik madde nedeniyle hem de daha fazla sülfür üretimi neticesinde aerobik proste hava ihtiyacını arttırması nedeniyle işletme maliyetini oldukça arttıracaktır. Ayrıca, fazla organik madde ilavesi her iki reaktörde de üretilen

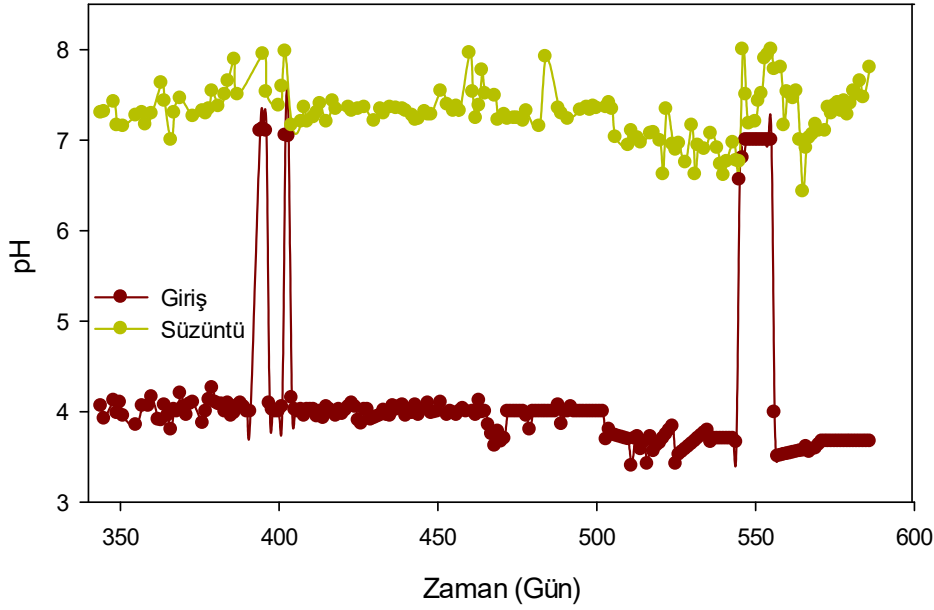
çamur miktarını ve çamur arıtım maliyetini de arttıracaktır. Fakat reaktörde düşük sülfür konsantrasyonu nedeniyle sistemin şok metal yüklemelerine karşı hassas olabileceği de unutulmamalıdır.



Şekil 123. Anaerobik MBR’de alkalinitenin zamanla değişimi (İP-3.2)

AnMBR’de alkalinite konsantrasyonları değişimleri Şekil 123’da gösterilmiştir AnMBR’de 345-511. günler arasında yüksek sülfat giderimine paralel olarak alkalinite konsantrasyonları da reaktör çıkışında 2.000 mg-CaCO₃/L seviyelerinde elde edilmiş olup, teorik değerlere oldukça yakındır. Ancak 512.günden sonra reaktör işletim koşullarının değiştirilmesi ve giriş KOİ’sinin kademeli olarak sırasıyla 750 ve 500 mg/L’ye kadar düşürülmesi nedeniyle alkalinite de kademeli olarak 1.000 ve sonrasında da 500-600 mg-CaCO₃/L seviyelerine kadar düşmüştür (Şekil 123).

2 kat seyreltilmiş metal ilavesinin yapıldığı İP 3.2 döneminde giriş pH’sı 3,6-4,0 arasında tutulmuş (Tablo 9) olmasına rağmen etanol oksidasyonu ile alkalinite üretimi nedeniyle pH, reaktör çıkışında 7,5 seviyelerine yükselmiştir (Şekil 124).

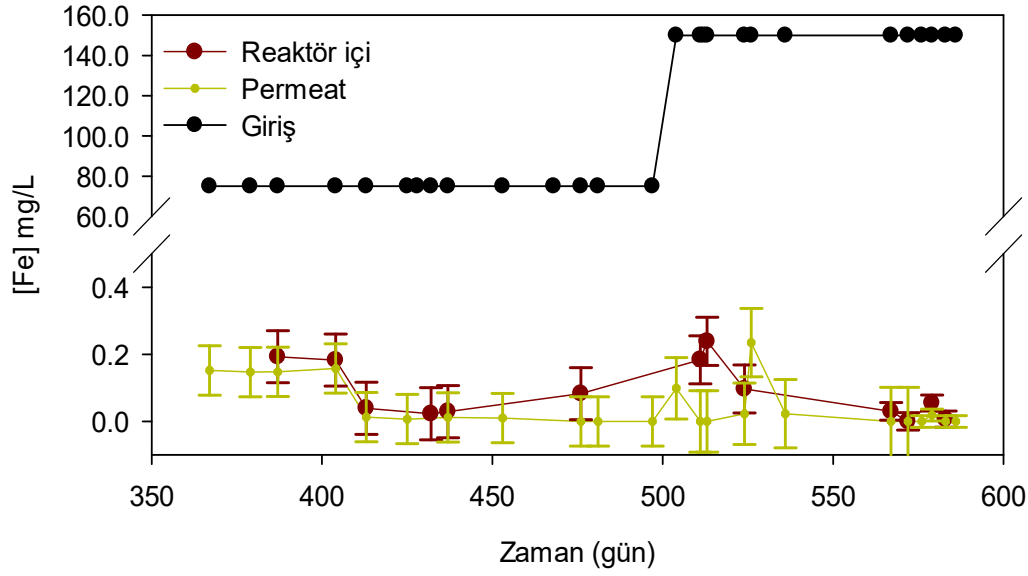


Şekil 124. Anaerobik MBR’de giriş ve çıkış pH değerlerinin zamanla değişimi (İP-3.2)

4.3.1.3. AnMBR’de Ağır Metal Giderimi

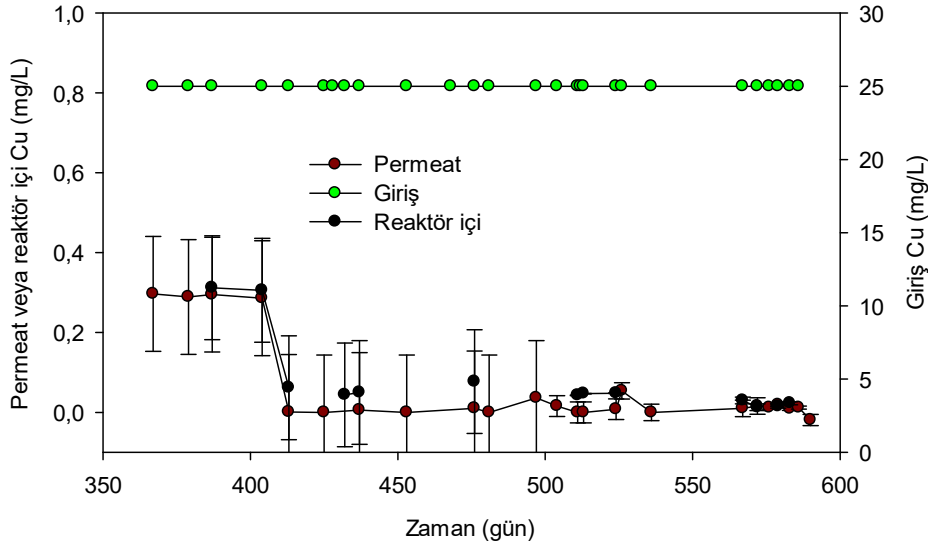
Önceki bölümde bahsedildiği üzere reaktörde sülfat indirgeme neticesinde oluşan sülfür ile metallerle çözünmeyen bileşikler oluşturarak atıksulardan metallerin giderilmesini sağlamaktadır. Metallerin sülfür ile çökerek metal-sülfür bileşikleri oluşturması Tablo 18’de verilen çözünürlük çarpımlarına bağlı olarak gerçekleşmektedir. Bu periyoda ait her bir metal için giderim performansları aşağıda detaylı olarak tartışılmıştır.

Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Fe konsantrasyonlarının zamana bağlı olarak değişimi ve ortalama değerleri Şekil 125’de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi 345-512. günler arasında giriş Fe konsantrasyonları 75 mg/L seviyesinde iken 512. günden sonra giriş Fe konsantrasyonu 150 mg/L’ye çıkarılmıştır. Her iki durumda da reaktör içi ve çıkış Fe konsantrasyonları <0.01 (deteksiyon limiti) ile 0,2 mg/L seviyesinde ölçülmüş, % 100’e yakın Fe giderimi elde edilebilmiştir. Bu Fe gideriminin önemli bir bölümü Fe’in sülfür ile metal sülfür çökeleklerini oluşturması nedeniyle gerçekleşmiştir. 4 kat seyreltilmiş AMS’nin kullanıldığı ve bu nedenle giriş Fe konsantrasyonunun 37,5 mg/L olduğu İP 3.1 döneminde de Fe giderimi % 100’e yakın değerlere ulaşmış olup, bir önceki bölümde sonuçlar verilmiştir.

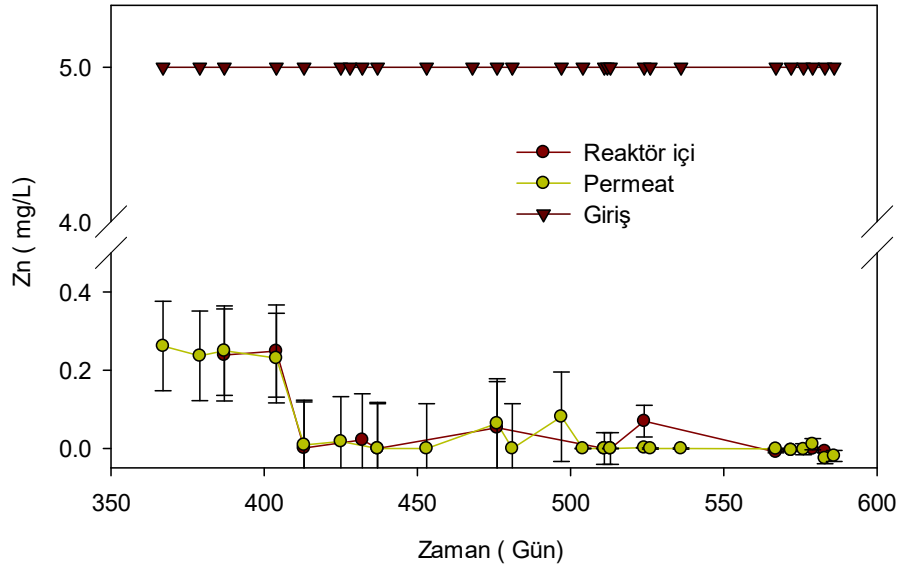


Şekil 125. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Fe konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması (İP-3.2)

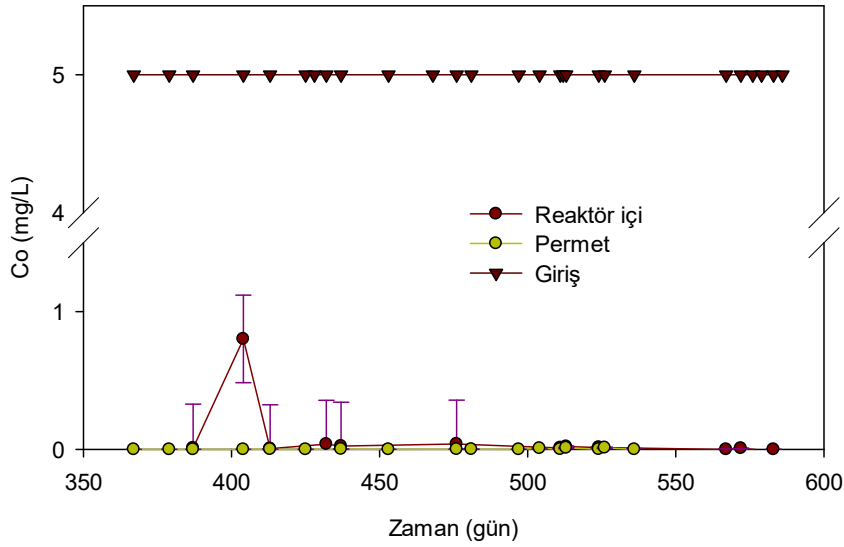
Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Cu, Zn, Co ve Ni konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması, sırasıyla, aşağıdaki Şekil 126, Şekil 127, Şekil 128 ve Şekil 129'te verilmiştir.



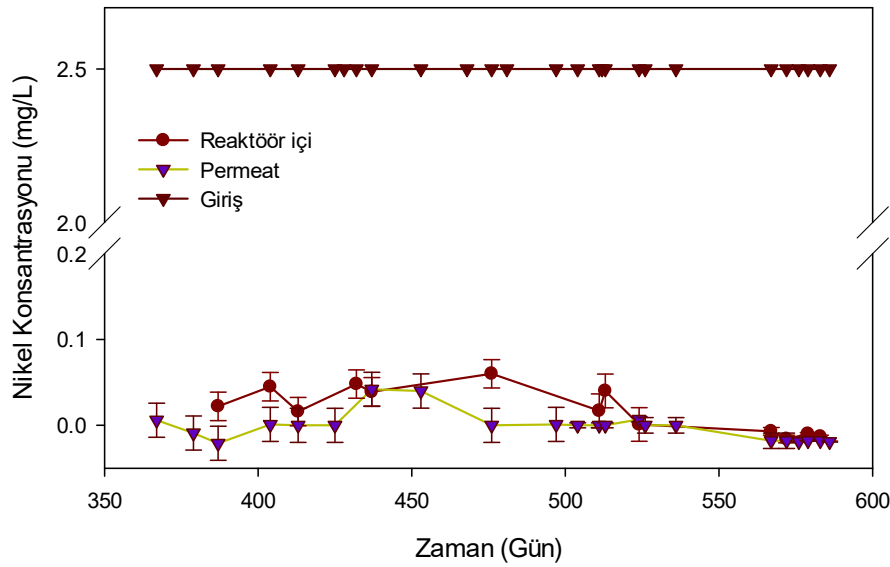
Şekil 126. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Cu konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması (İP-3.2)



Şekil 127. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Zn konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması (İP-3.2)



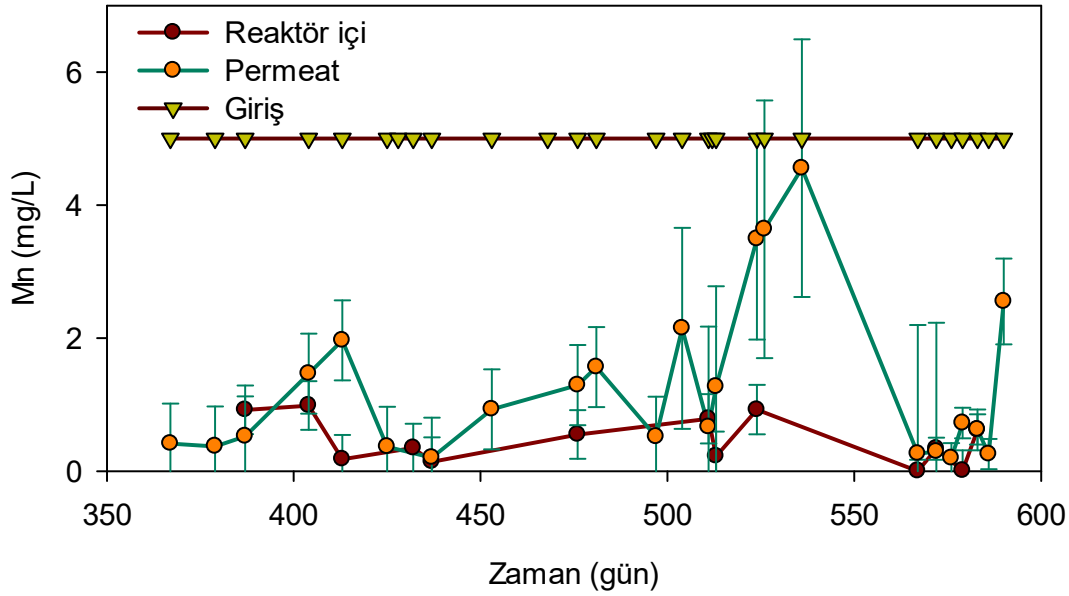
Şekil 128. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Co konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması (İP-3.2)



Şekil 129. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Ni konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması (İP-3.2)

Yukarıdaki şekillerde görüldüğü gibi Cu, Zn, Co ve Ni %100'e yakın verimlerle giderilmiştir. Cu konsantrasyonu girişte 25 mg/L iken, reaktör içi ve çıkışında 0-0,3 mg/L seviyeleri arasında ölçülmüştür. Zn girişte 5 mg/L iken, reaktör içi ve çıkışında 0-0,2 mg/L arasında ölçülmüştür. Co girişte 5 mg/L iken, reaktör içerisinde bir ölçüm hariç 0-0.04 mg/L arasında, reaktör çıkışında ise 0-0.01 mg/L arasında tespit edilmiştir. Ni ise girişte 2,5 mg/L arasında iken, reaktör içi ve çıkışta 0-0.06 mg/L arasında kalmıştır. Görüldüğü gibi bu ağır metaller girişteki göreceli yüksek konsantrasyonlarına rağmen, sülfür varlığında MeS çökeltileri oluşturmaları neticesinde büyük oranda giderilebilmişlerdir.

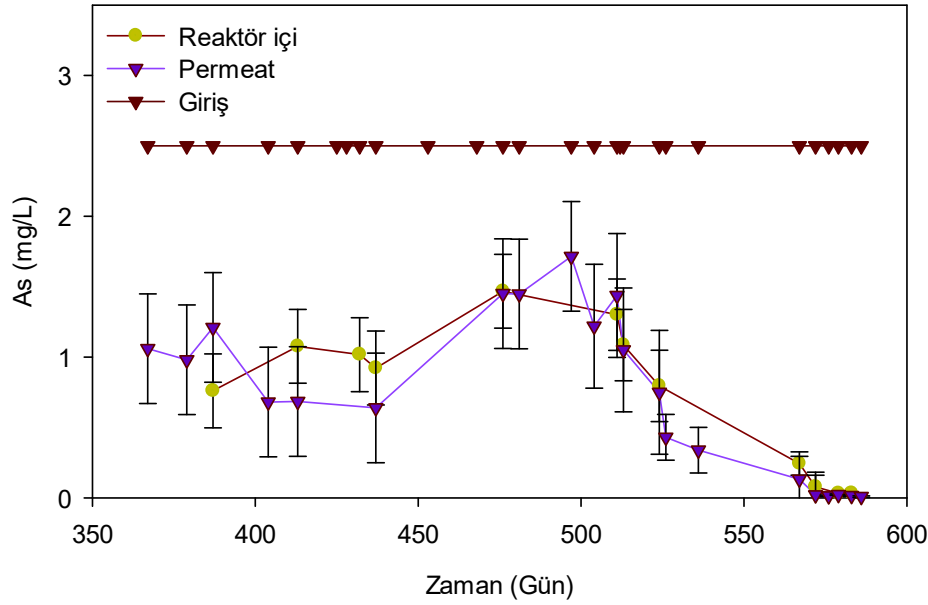
Mangan için ise diğer metallerden oldukça farklı bir durum gözlenmiştir. Şekil 130'da giriş, reaktör içi ve çıkış Mn konsantrasyonlarının değişimleri verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi giriş Mn konsantrasyonları 5 mg/L iken, reaktör içerisinde ortalama 0,46, reaktör çıkışında, yani MBR süzöntüsünde ortalama 1,21 mg/L mangan tespit edilmiştir. Dolayısıyla, reaktör içerisinde Mn giderim performansı %90 olmasına rağmen, süzöntüde bu oran önceki dönemde olduğu gibi %75 seviyesinde gerçekleşmiştir. Daha önce tartışılan metallere kıyasla Mn giderim verimi kısmen düşüktür.



Şekil 130. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Mn konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması (İP-3.2)

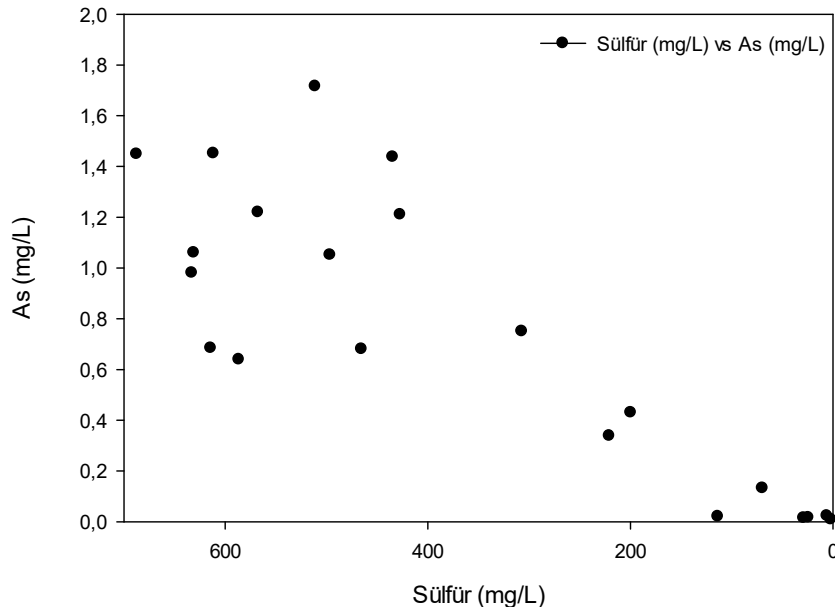
AnMBR giriş, reaktör içi ve çıkış As konsantrasyonları Şekil 65'da verilmiştir. 345-512. günler arasında Fe dahil 2 kat seyreltilmiş AMS ve 1.500 mg/L KOİ ile beslenen dönemde giriş, reaktör içi ve çıkış konsantrasyonları sırasıyla 2,5 mg/L, $0,92 \pm 0,35$ ve $1,03 \pm 0,39$ mg/L olup, ortalama giderim verimi %55 civarında kalmıştır. Diğer metallere kıyasla As giderim veriminin nispeten düşük olmasının nedeni yukarıda da anlatıldığı gibi yüksek sülfür konsantrasyonlarında As_2S_3 'ün tekrar çözünbilmesidir.

Proje önerimizde de belirttiğimiz gibi demir konsantrasyonu yükseldikçe ve sülfür konsantrasyonu düştükçe As giderim veriminin artması beklenmektedir. 2 kat seyreltilmiş sentetik AMS ile çalışılan bu dönemde, diğer metaller sabit tutulurken 512. günden sonra İP 3.2 dönemi sonuna kadar (585.gün) Fe konsantrasyonu 2 kat artırılarak 150 mg/L'ye çıkarılmış (Tablo 9) ve böylece daha yüksek As giderimi amaçlanmıştır. Gerçek AMS'lerde Fe konsantrasyonları genel olarak 100 ile 1.000 mg/L arasında olup, 1.000 mg/L nin dahi üzerinde gözlemlendiği rapor edilmiştir. Örnek olarak proje yürütücüsü tarafından tamamlanan bir başka projede (108Y036) gerçek AMS'de alınan örneklerde Fe konsantrasyonunun 400 mg/L nin üzerinde olduğu örneklerle çoklukla rastlanmıştır. Daha önce yapılan bir çalışmada da (Altun vd., 2014) sülfat indirgeyen koşullarda artan Fe konsantrasyonu ile As giderim veriminin arttığı görülmüştür. Bunun yanı sıra organik madde önce 512-544. günler arasında, sonrasında ise 545-585. günler arasında beslenen organik madde (KOİ) kademeli olarak düşürülerek (Tablo 9) gereken alkalinitenin ve sülfürün yeteri kadar üretildiği, fakat fazla miktarda sülfürün üretilmediği optimum koşulların bulunmasına çalışılmıştır.



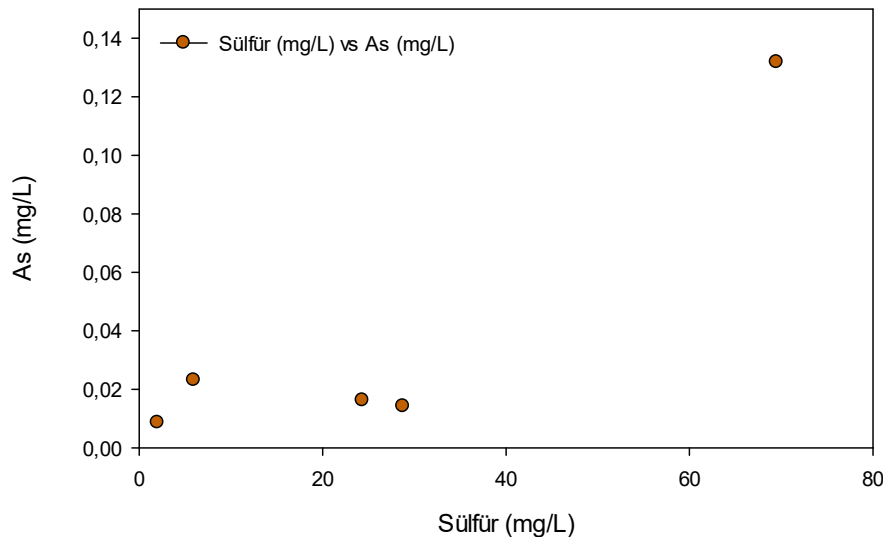
Şekil 131. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen As konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması (İP-3.2)

Arsenik giderim veriminin artırılması için yapılan bu çalışmalar sonucunda arsenik gideriminin belirgin bir şekilde arttığı görülmüştür (Şekil 131). Fe'in 150 mg/L seviye çıkarılması sonrasında, AnMBR çıkışındaki As konsantrasyonu 1,7 mg/L seviyelerinden 1,4 mg/L seviyelerine düşmüştür. Fe ilavesiyle As gideriminin artmasının yanı sıra, çıkış As konsantrasyonunun istenen değerlere düşürülmesi amacıyla girişteki KOİ konsantrasyonu da kademeli olarak azaltılmıştır. KOİ'nin 1.250 mg/L ve 1.000 mg/L seviye indirilmesiyle çıkış As sırasıyla 1,05 mg/L ve 0,75 mg/L, 750 mg/L'ye düşürülmesiyle 0,23 mg/L ve 500 mg/L'ye düşürülmesi sonrasında 0,02 mg/L ortalama değerlerine kadar düşürülmüştür (Şekil 131). Bu azalmalarda en önemli faktör, giriş KOİ'deki azalma neticesinde sülfür konsantrasyonlarının düşmesidir. Şekil 132'de görüldüğü gibi sülfür konsantrasyonun 300 mg/L'nin altına inmesiyle birlikte çıkış As konsantrasyonları da lineer bir şekilde sülfürle birlikte azalmaktadır. Daha düşük sülfür konsantrasyonlarındaki As konsantrasyonları Şekil 133'de görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi reaktör içerisinde sülfür konsantrasyonun 40 mg/L ve altında olması durumunda As yüksek performansta As_2S_3 (Orpiment) şeklinde giderilebilmiştir. Bu oldukça önemli bir veri olup, ileride gerçek ölçekli sistemlerin işletilmesinde önemli bir optimizasyon parametresi olarak kullanılabilir.



Şekil 132. Sülfür konsantrasyonuna bağlı olarak çıkış As konsantrasyonlarının değişimi

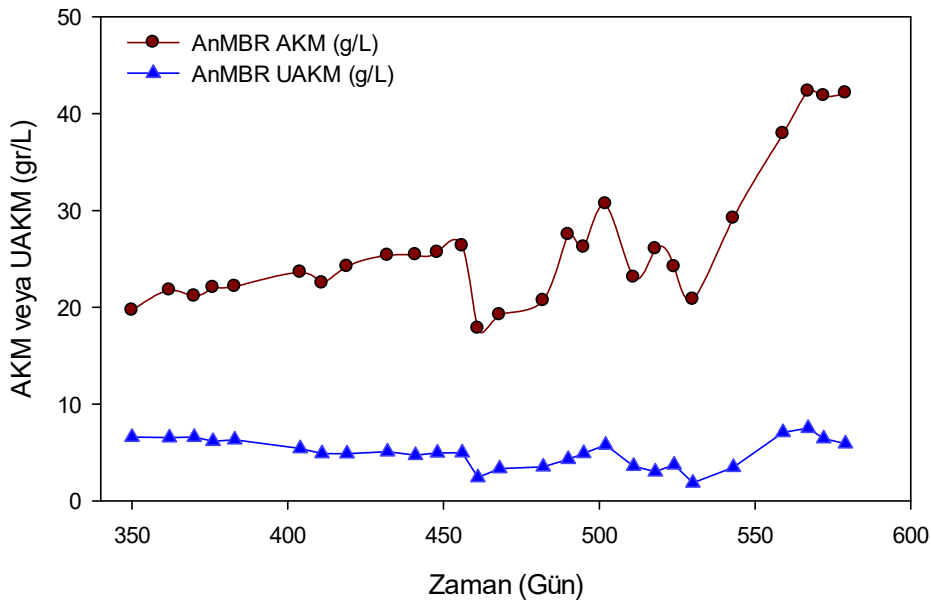
Yapılan bir çalışmada ise, elektron kaynağı olarak sistem gliserin ile beslenmiş olup, 100 mg/L As(V) sisteme verilmiştir. Yapılan çalışmada sürekli beslemeli sabit yataklı kolon biyoreaktör kullanılmış olup, sülfat gideriminin düşük seviyelerde kalmasına bağlı olarak düşük konsantrasyonlarda sülfür üretilmiştir. Bu durumda reaktörde %100 seviyelerinde As giderimi gerçekleştirilmiş ve reaktörde yoğun miktarda As_2S_3 (Orpiment) oluşumu gözlenmiştir (Battaglia-Brunet vd., 2012).



Şekil 133. Düşük sülfür konsantrasyonlarında reaktör çıkışındaki As konsantrasyonları

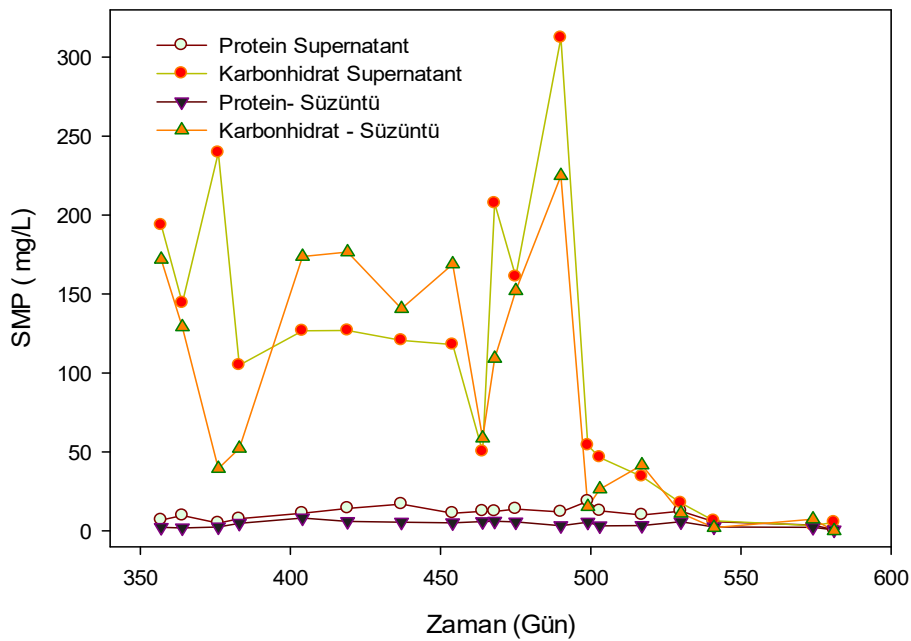
4.3.1.4. AKM-UAKM Değişimi ve SMP-EPS Üretimi

Reaktördeki AKM-UAKM konsantrasyonlarının değişimi Şekil 134’de gösterilmiştir. Reaktörde İP-3.2 başlangıcında AKM ve UAKM konsantrasyonları sırasıyla 19,7 g/L ve 6,6 g/L olup, reaktörde metal giderimi ile reaktör içerisindeki metal-sülfür çökeltilerinin artmasına bağlı olarak hem sonsuz SRT döneminde hem de SRT’nin 95 gün olduğu dönemde (455. güne kadar olan dönem) AKM 26,9 g/L’ye kadar sürekli olarak yükselirken UAKM konsantrasyonu neredeyse aynı seviyelerde kalmıştır. Ancak SRT’nin 95 gün olduğu dönemde çamur çekilmesiyle birlikte AKM’nin zamanla düşük oranlarda düştüğü gözlenmiştir. 461. günde reaktörün gaz geri devrinde meydana gelen bir problemten dolayı reaktör içerisindeki çamur çökmüş ve homojen karışım olmamıştır. Bu nedenle bu dönemde AKM 17,8 g/L, UAKM ise 2,4 g/L seviyelerinde ölçülmüş olsa da tam karışım olmaması nedeniyle bu analizler gerçek değerleri yansıtmamaktadır. Sistemde difüzörün onarılmasının ardından tam karışım yeniden başlamış olup, AKM ve UAKM yükselerek 30,7 g/L ve 5,8 g/L seviyelerine tekrar ulaşmıştır. 500. günden sonra ise, Şekil 139’te basınç grafiğinden anlaşıldığı üzere membran yüzeyinde kek tabakasının artmasına bağlı olarak AKM ve UAKM reaktör içi karışımında düşük seviyelerde kalmıştır. Membran yıkaması yapıldıktan sonra ise kek tabakasındaki bu çamur reaktöre karıştırılmış olup AKM ve UAKM normal değerlerde ölçülmüştür. Özellikle membran tıkanmasının az olduğu son aşamalarda ise AKM ve UAKM sırasıyla $42,15 \pm 2,72$ g/L ve $6,77 \pm 0,56$ g/L olarak ölçülmüştür.



Şekil 134. Anaerobik MBR’de AKM ve UAKM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (İP-3.2)

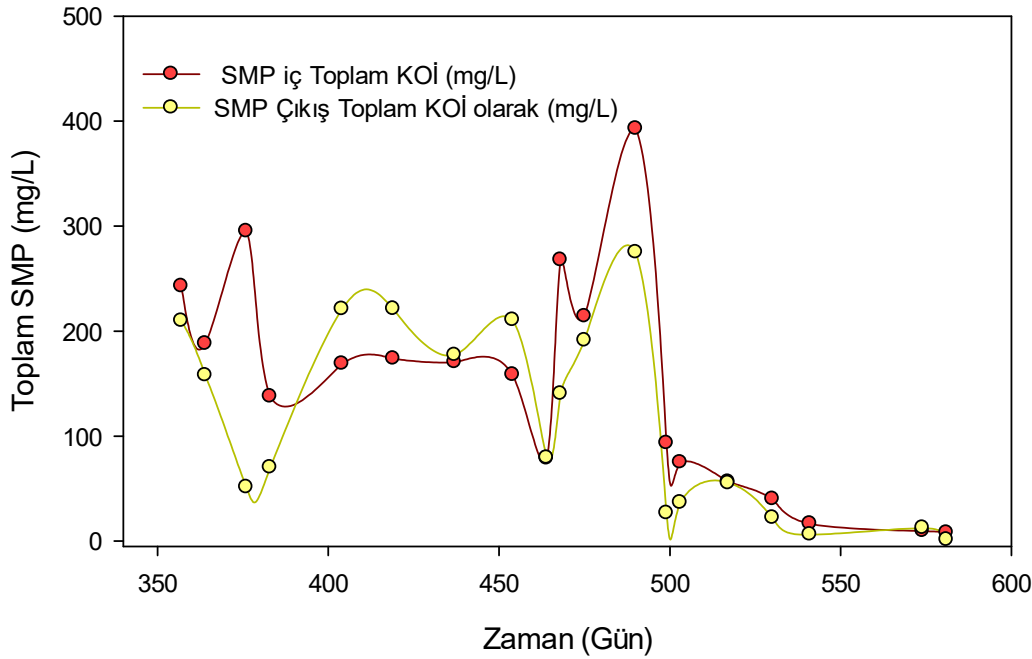
Reaktörde AKM'nin UAKM'ye göre bu denli yüksek olması ve çamur kayıplarının yaşandığı dönemler dışında işletim süresince sürekli yükselmesinin sebebi, MeS çökeltilerinin reaktör içerisinde çamurda sürekli olarak birikmesidir. 512. günde girişteki Fe'in 150 mg/L'ye yükseltilmesi neticesinde AKM dönem sonunda 42 g/L seviyelerine dek yükselmiştir. Bu dönemde UAKM de tekrar yükselerek 6,5-7,5 g/L seviyelerine yükselmiştir. Bu artışa kek tabakasının koparak reaktör içine karışması önemli ölçüde etkili olmuştur. Membranlar üzerinde uzun süre işletim neticesinde kek tabakası oluşmakta ve akının düşürülmesiyle kek tabakasının kalınlığı azalabilmektedir. Tablo 9'da görüldüğü gibi 545. günden sonra akı düşürülmüştür.



Şekil 135. Anaerobik MBR'de SMP konsantrasyonlarının zamanla değişimi (İP-3.2)

İşletim süresince reaktörde SMP konsantrasyonlarının değişimi Şekil 135'de verilmiştir. Reaktör girişinde metal konsantrasyonlarının artmasıyla birlikte reaktör içi ve süzöntüdeki karbonhidrat bazlı SMP'nin önce azalma eğiliminde olduğu, ancak daha sonra arttığı görülmüştür. Karbonhidrat bazlı SMP 345-490. günler arasında reaktör içerisinde $151,0 \pm 48,2$ mg/L seviyesinde hesaplanırken, reaktör çıkışında $126,2 \pm 57,9$ mg/L seviyesine inmiştir. Protein bazlı SMP ise reaktör içinde $10,2 \pm 4,2$ mg/L iken reaktör çıkışında $4,4 \pm 2,4$ mg/L ölçülmüştür. Buna göre 345-490. günler arasında membran ve kek tabakası sayesinde %16 civarında karbonhidrat bazlı SMP, %57 civarında ise protein bazlı SMP'nin tutulduğu gözlenmiştir. Yapılan çalışmalarda karıştırma hızına bağlı olarak reaktördeki SMP konsantrasyonlarının değiştiği farklı çalışmalarda vurgulanmış olup (Meng vd., 2009; Wang vd., 2009), yaptığımız çalışmada da benzer şekilde SADm değerinin artırılmasıyla reaktör

içindeki çözünmüş mikrobiyal ürünlerin arttığı gözlenmiştir. Özellikle SADm değerinin $9,1 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{saat}$ olduğu 484-498. günler arasında SMP değerleri oldukça yüksek seviyelerde ölçülmüştür. Bunun temel nedeni ise karıştırma hızına bağlı olarak, kesme hızının artmasıyla bakteri yüzeyindeki gevşek bağlı EPS'in koparak reaktör sıvısına karışmasıdır. Yapılan çalışmalarda ise gevşek bağlı EPS'in membran kirlenmesinde daha etkili olduğu rapor edilmiştir (Wang vd., 2009).

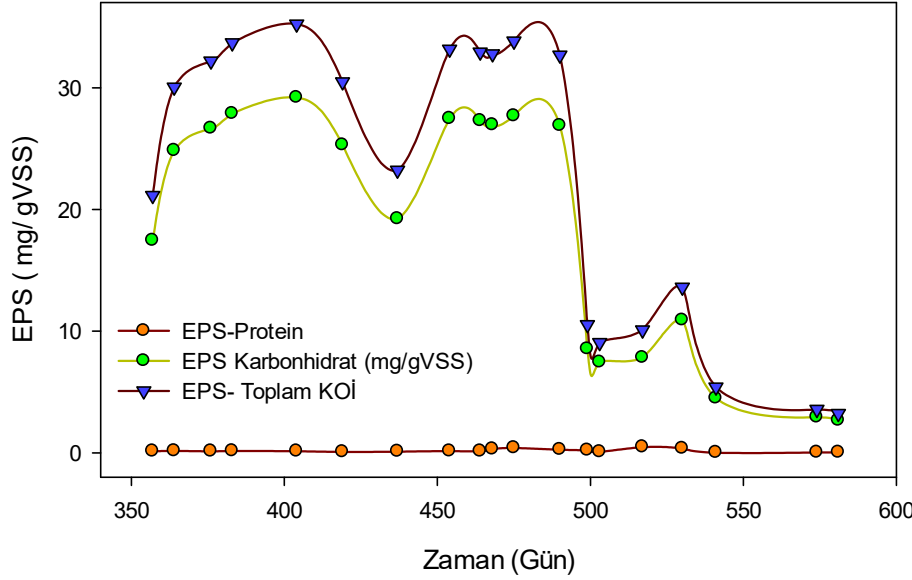


Şekil 136. Anaerobik MBR'de KOİ bazlı SMP konsantrasyonlarının zamanla değişimi (İP-3.2)

SMP sonuçlarının daha net olarak tartışılabilmesi için sonuçlar KOİ olarak ayrıca Şekil 136'da sunulmuştur. 490. günden sonra özellikle karbonhidrat bazlı SMP'nin hızla azalması neticesinde SMP'nin çok düşük seviyelere geldiği tespit edilmiştir. Dönem boyunca ise reaktör içinde ve çıkışta ortalama SMP konsantrasyonları KOİ cinsinden 133 mg/L ve 103 mg/L olup, oluşan SMP'nin %23'ü membran tarafından tutulmuştur. Bu durum çıkış suyunun temizlenmesi için istenilen bir durum olsa da membran tıkanmasını arttırabilmektedir.

Hem EPS'in hem de SMP'nin oluşumunda en önemli etmenlerden biri giriş organik madde konsantrasyonudur. Giderilen organik madde miktarına bağlı olarak oluşan SMP-EPS önemli değişiklikler gösterebilmektedir (Meng vd., 2009). Çalışmanın son aşamalarında giriş KOİ konsantrasyonu kademeli olarak düşürülmüş olup, buna bağlı olarak reaktörde oluşan SMP-EPS konsantrasyonu da düşmüştür (Şekil 135 ve Şekil 137). KOİ'nin kademeli olarak düşürülmesine rağmen SMP-EPS'in keskin bir şekilde düşmesinin temel nedeni ise organik

madde girişinin azaltılmasına rağmen giriş sülfat konsantrasyonunun değiştirilmemesi ve buna bağlı olarak da SMP-EPS'in sülfat indirgeyen bakteriler tarafından tüketilmesidir.



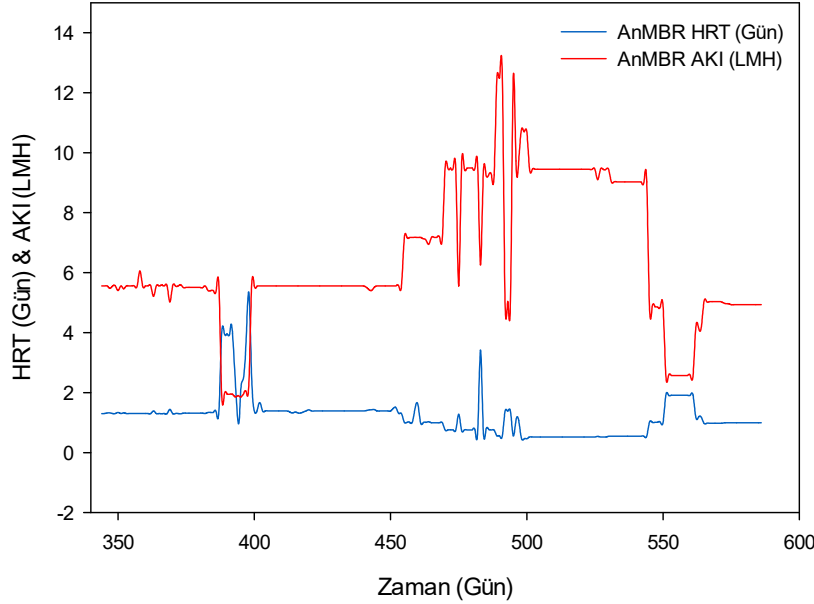
Şekil 137. Anaerobik MBR'de EPS konsantrasyonlarının zamanla değişimi (İP-3.2)

EPS konsantrasyonlarında değişim Şekil 137'de verilmektedir. Görüldüğü gibi karbonhidrat bazlı EPS zaman zaman artma ve azalma eğilimleri göstermiştir. Dönem süresince ortalama karbonhidrat bazlı EPS konsantrasyonu $17,0 \pm 10,6$ mg/g-UAKM, protein bazlı EPS $0,17 \pm 0,12$ mg/g-UAKM seviyesinde iken, toplam KOİ bazlı EPS ise $20,7 \pm 12,8$ mg-KOİ/g-UAKM değerinde kalmıştır. Önceki dönemlerde metalsiz ve 4 kez seyreltilmiş AMS ile yapılan çalışmalarda da EPS konsantrasyonları 20-40 mg-KOİ/g-UAKM arasında kalmış olup, giderilen KOİ'nin %2'sinin EPS'e dönüştüğü belirlenmiştir. Dolayısıyla, reaktöre metal ilavesinin EPS üretimi üzerine bir etkisi gözlenmemiştir. Çalışmamızda da ilerleyen bölümlerde tartışılacağı gibi bu yönde bulgular elde edilmiştir. EPS ve SMP konsantrasyonlarında yükselişler membran tıkanma süresini etkilemiş ve bu süre zarfında TMP yükselmiştir.

4.3.1.5. AnMBR'de Akı, HRT ve TMP'nin Değişimi ve Filtrasyon Performansı

İP 3.2 dönem, boyunca anaerobik reaktörde gözlenen akı, HRT ve TMP değişimleri Şekil 138 ve Şekil 139'da gösterilmiştir. AnMBR 345-455. günler arasında ortalama 5,6 LMH akılarla ve 31 saat HRT'de işletilmiştir (Tablo 9). Ancak bu dönem içerisinde 382-402. günler arasında yaşanan işletim sorunları nedeniyle HRT'yi sabit tutmak mümkün olmamıştır ve büyük dalgalanmalar yaşanmıştır. Buna bağlı olarak da akı 2 LMH'e kadar düşmüştür (Şekil 138). Ancak 403.günü takiben 455. güne kadar olan bölümde HRT tekrar 31 saatte sabitlenmiş ve

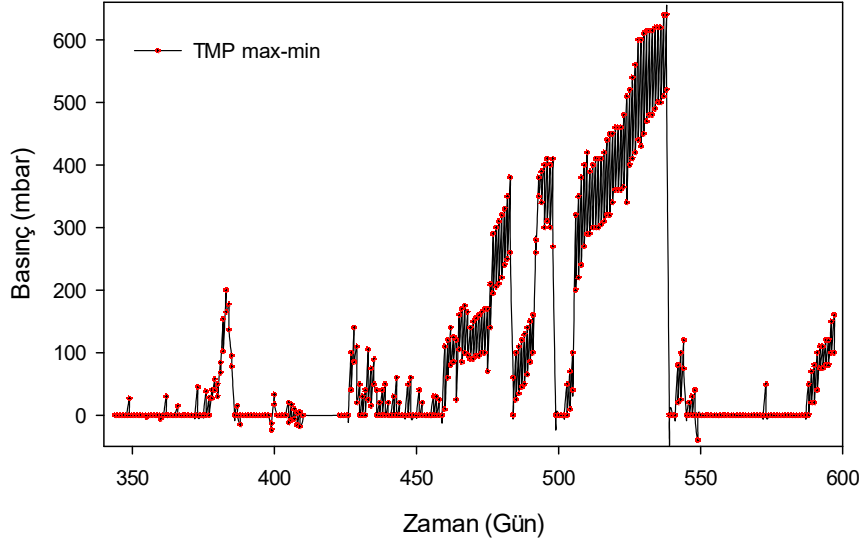
akı da 5,6'ya yükselmiştir. 345-455. Günler arasındaki bu dönem içerisinde basınç genellikle çok düşük ölçülmüş olup, zaman zaman TMP en fazla 50-200 mbar arasına kadar yükselmiştir (Şekil 72).



Şekil 138. AnMBR’de zamana bağlı olarak akı ve HRT değişimi (İP-3.2)

456. günden itibaren HRT’nin kademeli olarak 12,8 saate kadar düşürülmesi neticesinde akı da kademeli olarak 11 LMH’e kadar yükselmiştir (Şekil 138). Akının 471. günde 9,5 LMH’e yükselmesiyle membrandaki basınç artışı hızlanmış olup, 200 mbar seviyelerinden bir hafta içerisinde 400 mbar seviyelerine yükselmiştir. Bu basınç artışına istinaden 483. günde kimyasal yıkama gerçekleştirilmiş olup, çalışmanın başından itibaren yapılan ilk kimyasal yıkama olmuştur. Bu bağlamda, yüksek akıya rağmen yaklaşık 130 gün boyunca kimyasal yıkamaya ihtiyaç duyulmamıştır. Kimyasal yıkama sonrasında ise akı 11 LMH’e yükseltilmiş olup, bu süreçte basınç artışı daha önceki dönemlere kıyasla daha hızlı gerçekleşmiştir. Kimyasal yıkama sonrasındaki ilk 10 günlük süreçte basınç yavaş yavaş artarak 160 mbar seviyelerine yükselmiş olup, kek tabakasının oluşumuna ve yerel kritik akının işletim akısının üstüne çıkmasıyla 494. günde hızlı bir şekilde artarak 330 mbar seviyelerine çıkmıştır. Daha sonra ise 5 günlük süreçte yavaş yavaş artarak 410 mbar seviyelerine yükselmiş ve kimyasal yıkamaya ihtiyaç duyulmuştur. Çalışmanın devamında akı 9,4 LMH seviyelerine çekilerek işleme devam edilmiş ve bu süreçte de basınç artışı yaklaşık 40 günlük sürede olmuştur. Sonuç olarak 9,4 LMH’lik akıya rağmen AnMBR uzun süreli işletimde dahi kimyasal yıkamaya ihtiyaç duymamıştır. (Şekil 139). 545. günden itibaren HRT’nin tekrar 24 saate çıkarılmasıyla akı 4,9 LMH’e, daha sonra 48 saate çıkarılmasıyla 2,6 LMH’e kadar tekrar düşürülmüştür.

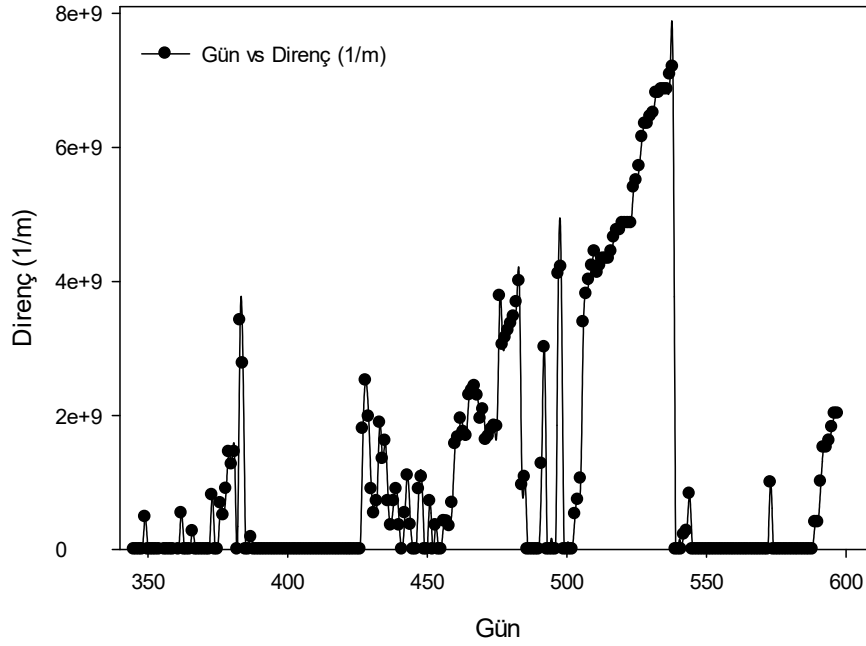
Akının azaltılması sonucunda ise TMP artışları gözlenmemiş olup, çalışmanın sonuna kadar maksimum 150 mbar'lık basınç elde edilmiştir.



Şekil 139. AnMBR'de zamana bağlı basınç değişimi (İP-3.2)

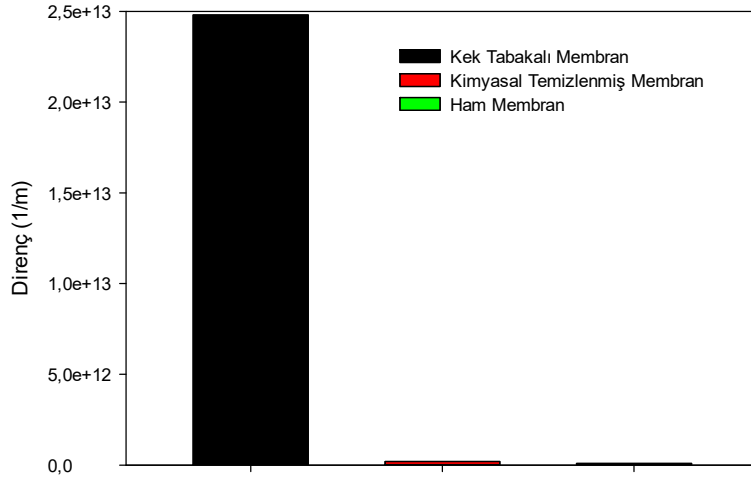
4.3.1.6. Filtrasyon Dirençleri

İP 3.2 boyunca MBR'de meydana gelen toplam direnç değişimi Şekil 140'de sunulmuştur. Akının düşük olduğu 345-456. günler arasındaki ilk dönemde membran direnci de düşük olmuştur. Akının kademeli olarak 9,4 LMH'e yükseltilmesi neticesinde membran direncinde artışlar meydana gelmiştir. Direncin artmasıyla birlikte kimyasal yıkamalar yapılmış olup, yıkama ile birlikte direnç önemli derecede düşmüştür.



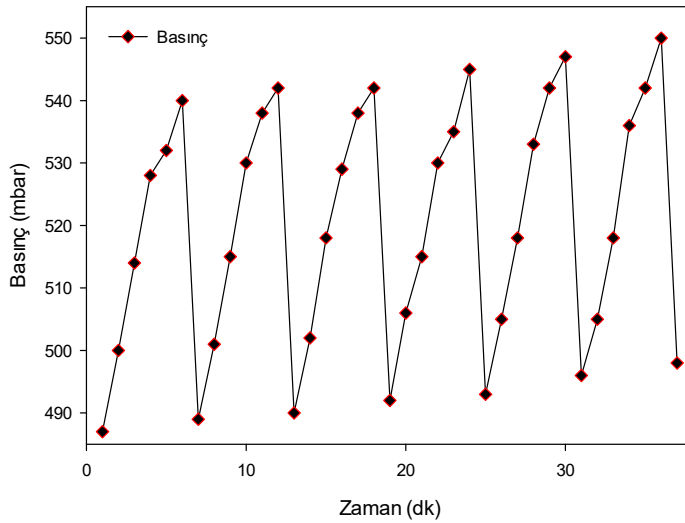
Şekil 140. AnMBR'de toplam membran direncinin değişimi (İP-3.2)

Şekil 141'de MBR'de kirli membranların, kimyasal olarak temizlenmiş membranların ve yeni membranların toplam dirençleri gösterilmektedir. Kimyasal yıkama direncin azaltılmasında oldukça etkili olmuştur. Yapılan kimyasal temizleme membran direncinde %98,5 oranında azalmaya neden olmaktadır. Bu da özellikle yıkama sonrası ilk basınçların oldukça düşük seviyelerden başlamasında etkili olmuştur. AnMBR'de kirlenmiş membranda direnç yaklaşık $2,5 \times 10^{13}$ 1/m olarak ölçülmüş olup bu değer 4 kere seyreltilmiş AMS ile çalışılan İP 3.1'de elde edilen yaklaşık $1,9 \times 10^{13}$ 1/m toplam membran direncine göre daha yüksek tespit edilmiştir. Temiz membran direnci ortalama $0,022 \times 10^{13}$ 1/m olup kimyasal temizleme işleminden sonra elde edilen membran direnci yeni membran direncine oldukça yakındır. Membran tıkanmasına ve basınç artışına özellikle kek direnci sebep olmaktadır. Kirli membranda genellikle basınç reversible (R_r), irreversible (R_{ir}) ve irrecoverable (R_{ic}) tıkanmadan kaynaklanmaktadır. Kimyasal temizleme ile R_r ve R_{ir} giderilmekte olup, tek kalan direnç R_{ic} dir. Yapılan kimyasal ve fiziksel temizlemeler neticesinde genel olarak geriye kalan kirlilik giderilemeyen R_{ic} 'den oluşmaktadır.



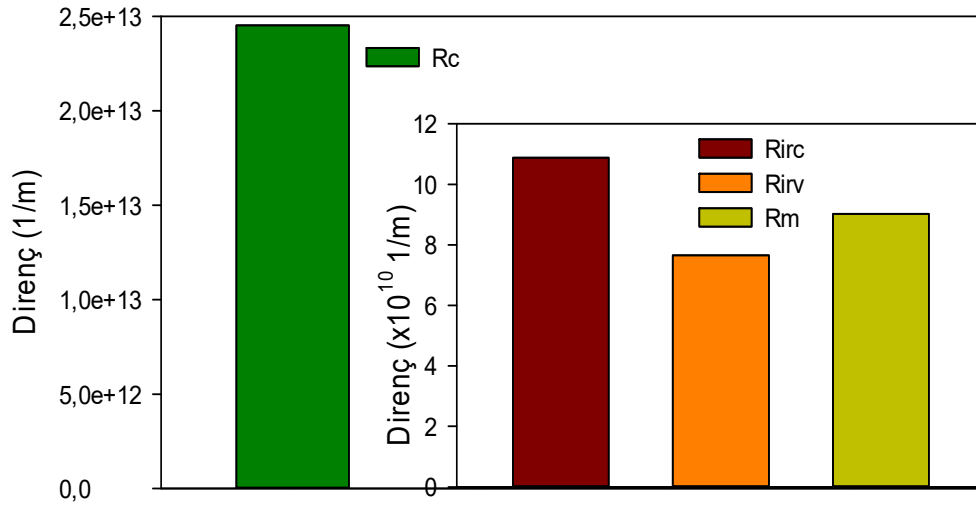
Şekil 141. AnMBR'de elde edilen kirlenme dirençleri (1/m) (İP-3.2)

Şekil 142'de on-line olarak ölçülen basınç değişiminin 40 dakikalık bir bölümü sunulmuştur. Şekilden de görüldüğü gibi filtrasyonun başlamasıyla birlikte TMP değerleri artmakta ve ilk etapta 485 mbar dan 540 mbar seviyelerine kadar çıkmaktadır. Membran filtrasyonun durdurulduğu andaki ve ilk başladığı andaki basınçlar arasındaki fark hidrolik olarak giderilebilen tıkanmadan dolayıdır. Membran filtrasyonunun durması sırasında gaz sıyırma ile kek tabakasının bir kısmı membran yüzeyinden uzaklaştırılmakta ve filtrasyonun tekrar başlamasıyla birlikte kek tabakası tekrar kalınlaşarak tıkanıklığa sebep olmaktadır. Diğer önemli bir nokta ise; görüldüğü gibi membran filtrasyonun durması sırasında gözlenen TMP de zamanla artmakta olup, 495 mbar seviyesinden 550 mbar seviyelerine yükselmiştir. Dolayısıyla zamanla irreversible tıkanma da artmaktadır.



Şekil 142. AnMBR'de yaklaşık 40 dakikalık TMP değişimi (İP-3.2)

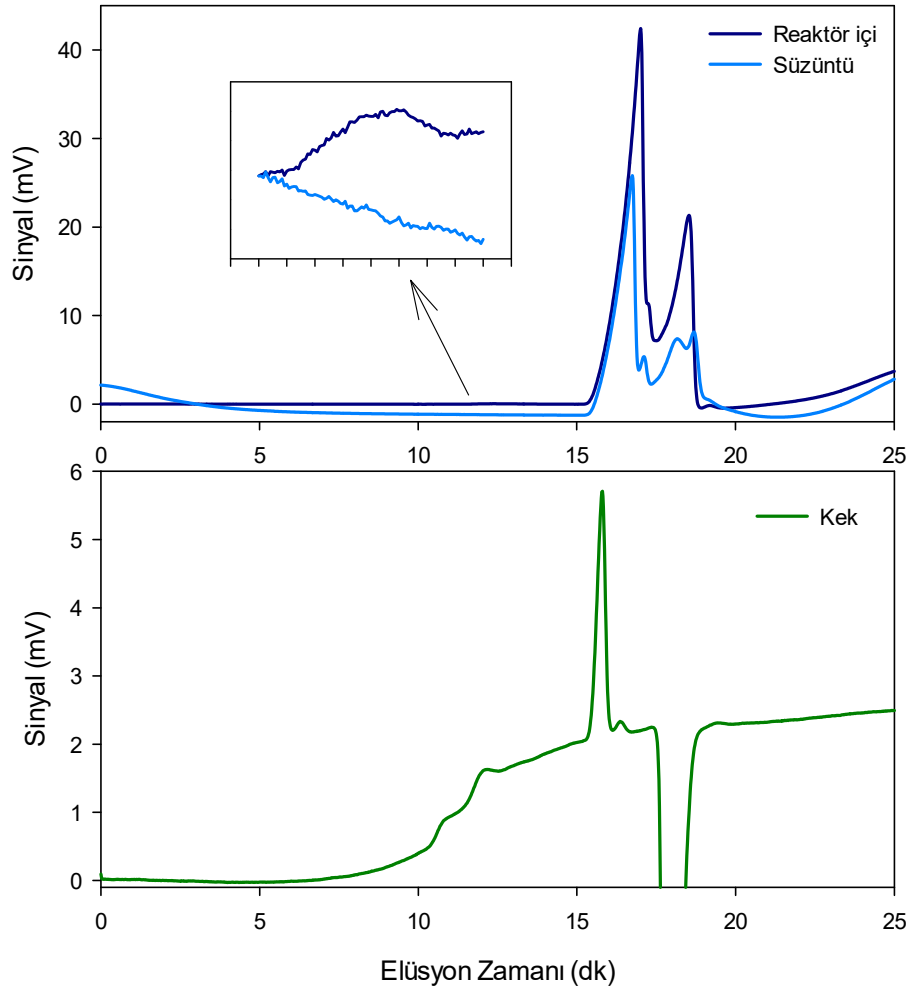
Membran kirleticilerin sebep olduğu farklı direnç türleri ayrıca aşağıda Şekil 143'de sunulmuştur. Şekilden de görüldüğü gibi membran tıkanmasının önemli bir kısmı kek nedeniyle meydana gelmekte olup, kimyasal yıkama ile giderilebilen ve giderilemeyen kirleticilerin katkısı çok daha azdır. Yapılan çalışmada R_T $2,45 \cdot 10^{13}$ 1/m, R_m $9 \cdot 10^{10}$ 1/m, R_{irv} $7,5 \cdot 10^{10}$ 1/m, R_{irc} $10,8 \cdot 10^{10}$ 1/m olarak elde edilmiştir. Bu durumda toplam direncin %97'sinin kek direncinden kaynaklandığı görülmüştür.



Şekil 143. Membran kirleticilerin sebep olduğu dirençlere göre kıyaslanması (İP-3.2)

4.3.1.7. Membran Kirleticilerinin Karakterizasyonu (İP-4 ve İP-5)

GPC analizleri için kullanılan kalibrasyon eğrisi Şekil 16'da verilmiştir. Bu bağlamda AnMBR'nin reaktör içi, süzüntü ve kek numunesinden alınan GPC grafikleri Şekil 144'de sunulmuştur.

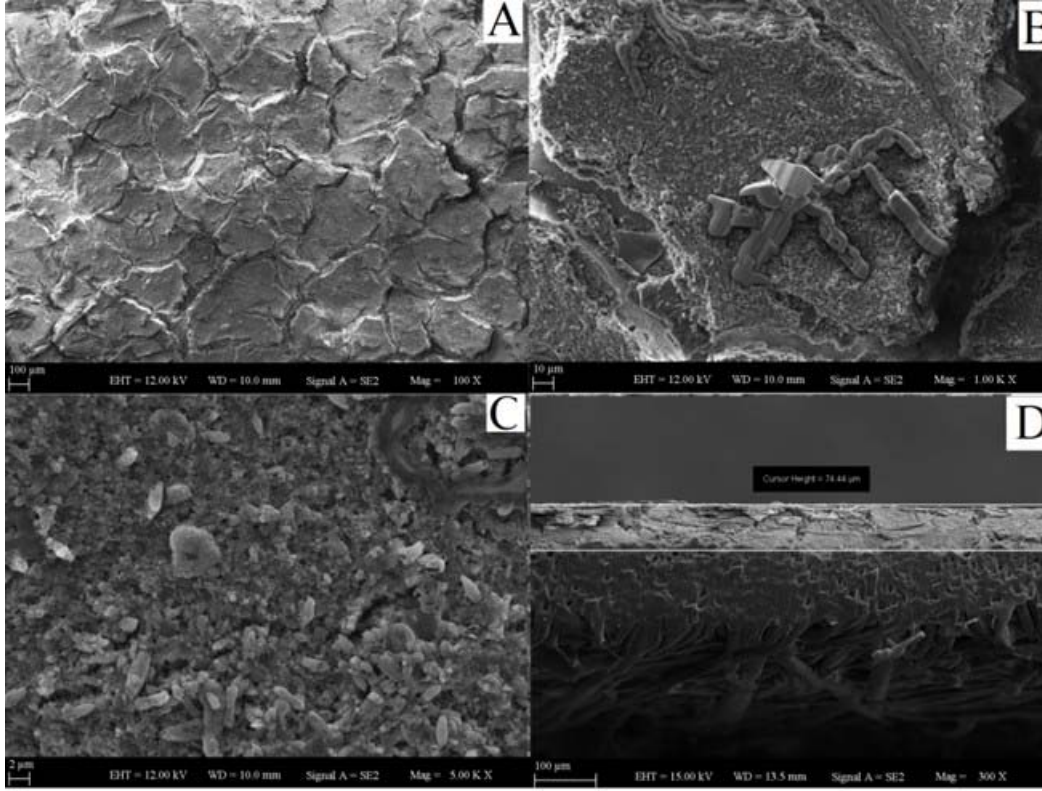


Şekil 144. Anaerobik MBR reaktör içi, süzüntü ve kek tabakasından alınan numunelere ait GPC sonuçları (İP-3.2)

Şekilde görüldüğü gibi, hem reaktör içi numunesinde hem de süzüntüde benzer pikler elde edilmiş olup, özellikle 15-20. dakikalar arasında elde edilen piklerin yükseklikleri hariç neredeyse aynıdır. Bu piklerde yükseklik farkı ise bu boyuttaki organik bileşiklerin membran üzerindeki kek tabakasında belli oranlarda tutulduğunu göstermektedir. Bununla birlikte 12. dakikada elde edilen ve daha yüksek moleküler ağırlığa sahip organik maddeler ise hem membran hem de kek tabakası tarafından tutulmuş olup, süzüntüde gözlenmemiştir. Özellikle kromatogramın pik verdiği zamanlarda, reaktör içi ve süzüntü sinyalleri arasındaki fark daha da yüksek olmaktadır. Reaktör içerisinde ise kek numunesine kıyasla daha küçük organik moleküller bulunmakla birlikte oldukça büyük organik moleküller de gözlenmiştir. Membran çıkışında ise çok daha az sayıda pik gözlenmiş olup, gözlenen en büyük organik molekül yaklaşık 10 kDa'dur.

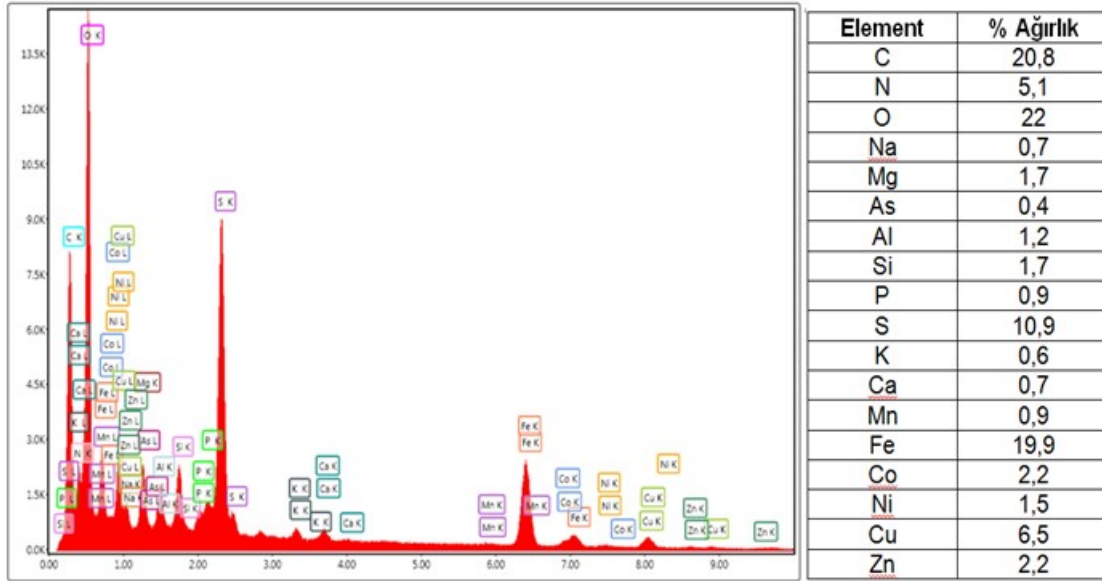
Şekil 144’de görüldüğü gibi özellikle kek numunesinde 90.000 kDa büyüklüğünde organik moleküllere rastlanmış olup, çok farklı boyutlarda organik moleküller kek tabakasında birikmiştir. Özellikle reaktör içi ölçümünde gözlenen ama süzünüde gözlenmeyen organik moleküller ise kek ölçümlerinde gözlenmiştir. Bu da bu büyük boyuttaki organik moleküllerin membran ve kek tabakası tarafından tutulduğunu göstermektedir. Bununla birlikte 14,4 kDa ve 0,5 kDa boyutunda organik moleküller de bulunmaktadır. Bu küçük moleküller; büyük moleküllerin kek içerisindeki mikroorganizmalar tarafından parçalanmasıyla oluşabileceği gibi, filtrasyon sırasında kek tarafından küçük moleküllerin tutulması da buna neden olmuş olabilir.

Çalışmada reaktör içerisinde kullanılan membranlar SEM ve SEM-EDS analizlerinin yapılması için kesilmiştir. Yapılan SEM görüntüleri ve SEM-EDS analizlerinin grafikleri ve sonuçları aşağıdaki şekillerde verilmektedir. Şekil 145’de membran üzerindeki kek tabakasının üstten ve kesitinin SEM ile görüntüleri sunulmuştur. Üstten çekilen SEM görüntülerinde membran üzerinde kek tabakasının olmadığı hiçbir bölgeye rastlanmamaktadır. Kesit görüntüsünde de membran üzerinde 74,44 μm kalınlığında oldukça düz bir kek tabakasının olduğu görülmektedir. Daha önceki çalışmamızda da AnMBR’den yapılan SEM ölçümlerinde benzer yapıda görüntüler elde edilmiş olup, çok kompakt, sıkı ve gözeneksiz bir kek tabakası gözlenmiştir (Yurtsever vd., 2016).

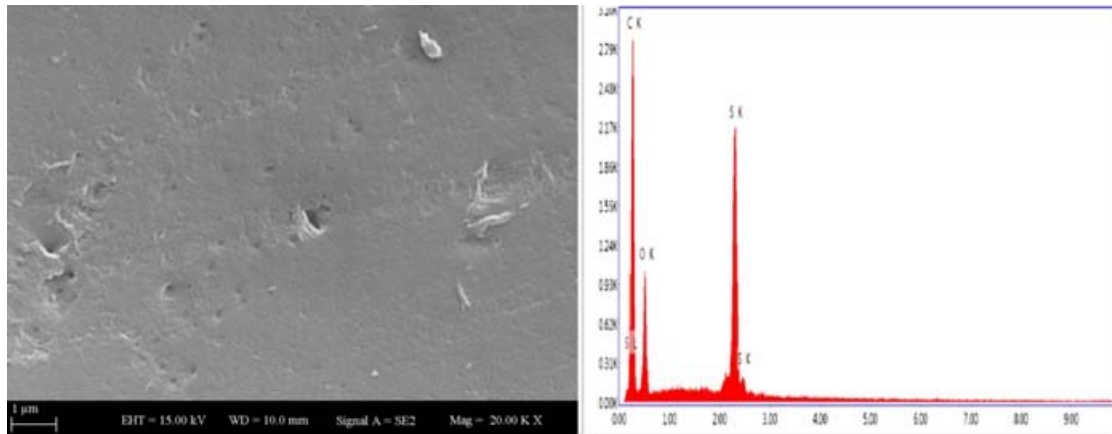


Şekil 145. AnMBR'de kullanılan membranlara ait kek tabakasının, farklı yakınlaştırma ile alınmış olan (A-100x, B-1000x, C-5000x) ve kesite (D) ait SEM görüntüleri (300x) (İP-3.2)

Şekil 146 ve Şekil 147'de sırasıyla İP 3.2 dönemi sırasında kullanılmış membrana ait kek tabakalı membran ve kimyasal olarak temizlenmiş membrana ait SEM-EDS sonuçları sunulmuştur. Kirli membranda yüksek miktarda Fe, Cu, Zn, Ni, Si, Mg, Na, Al, K, Ca ve P gözlenmiştir. Dolayısıyla, membran üzerinde kek tabakasının oluşumunda inorganik maddelerin de önemli bir katkısının olduğu düşünülmekte olup benzer bulgular literatürde de belirtilmiştir (Zhou vd., 2015; Zhu vd., 2011). Sisteme metal ilavesinin İP 3.2 döneminde bir önceki döneme göre 2 kat artırılmasının metal sülfür çökeltilerinin oluşması nedeniyle kek üzerindeki metal oranlarının önemli ölçüde artırdığı görülmüştür. Örneğin 4 kere seyreltilmiş AMS ile yapılan SEM-EDS analizinde ağırlıkça Fe oranı % 12,14 iken bu dönemde %19,9'a yükselmiştir. Benzer şekilde Cu, Co, Zn ve Ni'in yüzde ağırlıkça oranları da en az 2 katına yükselmiştir. Kimyasal yıkama neticesinde ise membrandaki inorganik kirleticilerin tamamen giderildiği söylenebilir. Şekil 147'de görüldüğü gibi kimyasal yıkama sonrasında membrana ait olan C, S ve O pikleri kalırken, diğer pikler ortadan kaybolmuştur.

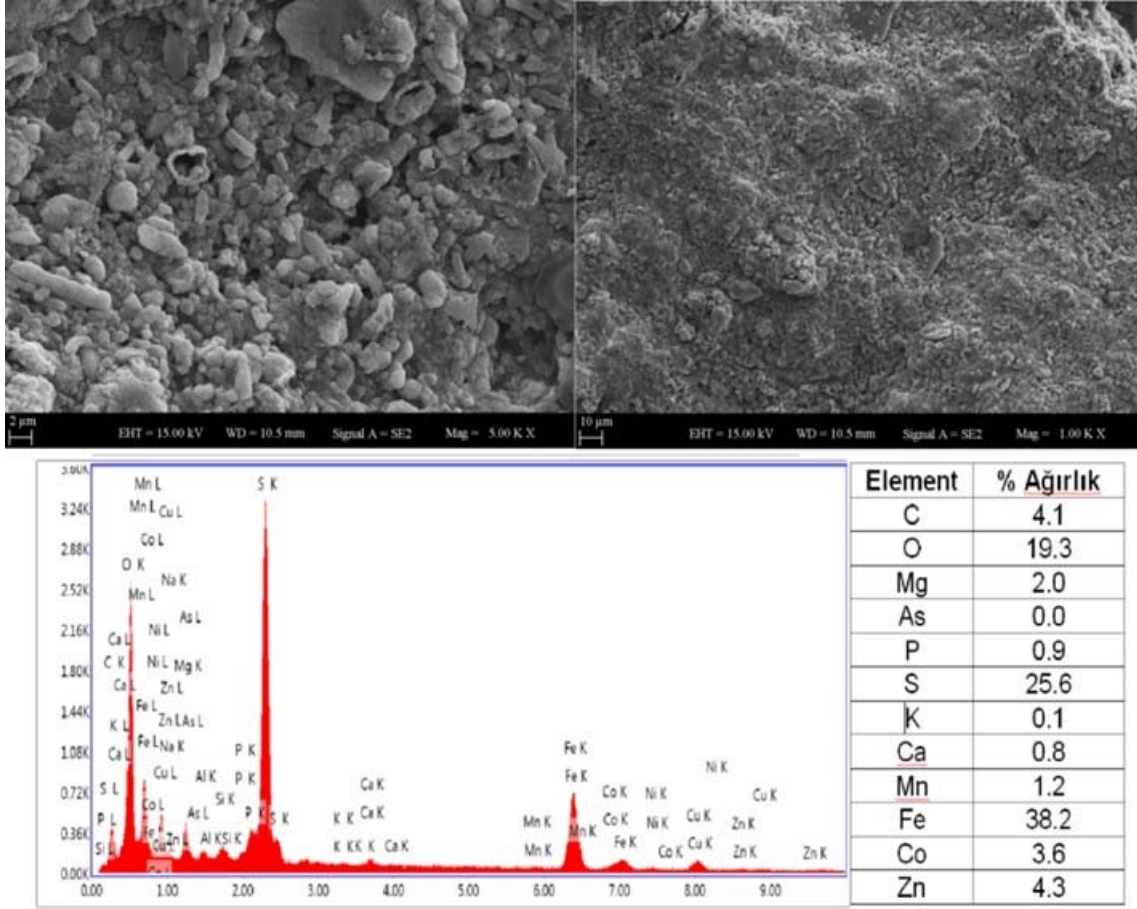


Şekil 146. AnMBR'de kullanılan membranlara ait kek tabakalı membrana ait SEM-EDS ölçümlerine ait grafik ve yüzde ağırlıkça ölçüm sonuçları (İP-3.2)



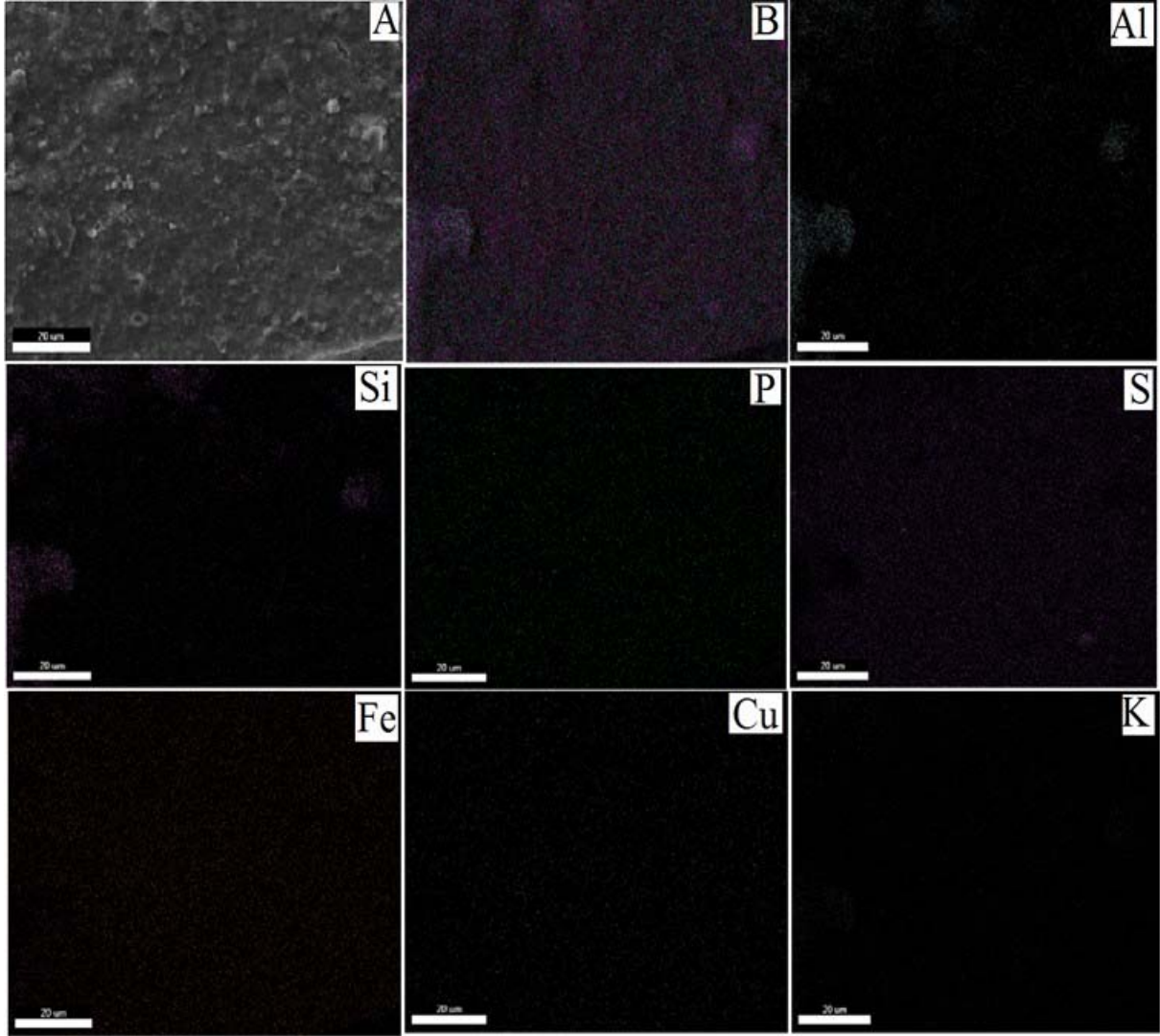
Şekil 147. AnMBR'de kullanılan membranlara ait kimyasal olarak temizlenmiş membranın SEM görüntüleri ve SEM-EDS ölçümüne ait grafik (İP-3.2)

Şekil 148'de reaktör içinden alınan numuneye ait SEM görüntüleri ve SEM-EDS analizleri görülmektedir. Çamur örneğinde Fe başta olmak üzere AMS içeriğinde bulunan metallerin yüksek oranlarda bulunduğu görülmektedir. Özellikle giriş konsantrasyonu dönem başında 75 mg/L'ye, sonrasında ise 150 mg/L'ye çıkarılan Fe, FeS çökmesi nedeniyle %38,2 oranıyla göze çarpmaktadır. S oranı da metal sülfür çökeltilerinin oluşması nedeniyle çamur içinde ağırlıkça %25,6 seviyesine kadar yükselmiştir.



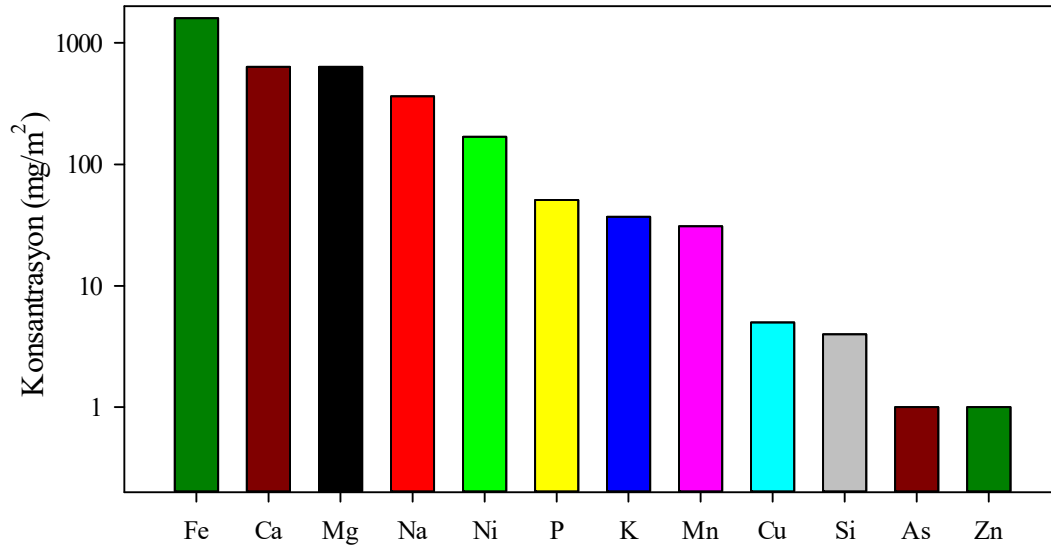
Şekil 148. AnMBR reaktör içi çamurundan alınan örneğe ait SEM görüntüleri ve SEM-EDS grafik ve sonuçları (İP-3.2)

Şekil 149'da kek tabakalı membrandan haritalama yöntemiyle alınan SEM görüntüleri sunulmuştur. Şekil 149 B'de tüm elementlerin görüntüleri, diğerlerinde ise Al, Si, P, S, Fe, Cu ve P elementlerine spesifik görüntüler verilmektedir.



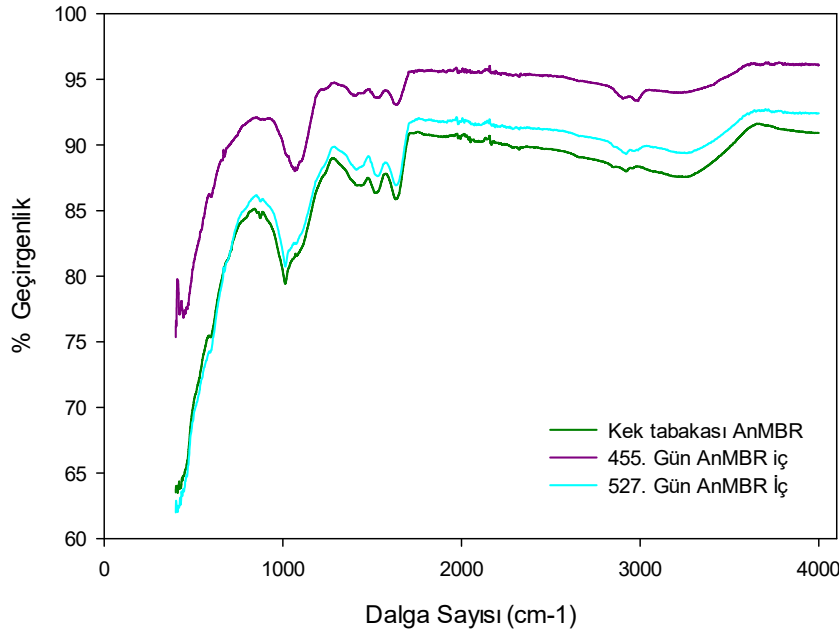
Şekil 149. AnMBR’de kek tabakalı membrandan haritalama yöntemiyle alınan SEM görüntüleri (A: SEM Görüntüsü, B: Bütün Elementler için haritalama) (İP-3.2)

Sitrik asitle kek tabakasından ekstrakte edilen inorganik maddelerin (Fe, Cu, As, Mn, P, Ca, Mg, Zn, Co, K, Si ve Na) konsantrasyonları ICP’de ölçülmüş ve sonuçlar Şekil 150’de sunulmuştur. ICP ölçümleri ile elde edilen sonuçlar SEM-EDS sonuçları ile oldukça uyumludur. SEM-EDS sonuçlarına benzer şekilde yüksek konsantrasyonlarda Fe, Ca, Mg, Na, Ni ve P ölçülmüştür. SEM-EDS sonuçlarında bahsedilen Fe-S çökeltisinin oluşumunu destekleyen şekilde kek tabakasındaki Fe konsantrasyonu ise 1600 mg/m² olarak tespit edilmiştir. Reaktör içerisinde oluşan yüksek alkaliniteye bağlı olarak kek tabakasinda yüksek konsantrasyonlarda (600 mg/m²) Ca tespit edilmiş olup, yaklaşık 40 mg/m² olan P ile membran yüzeyinde hidroksiapatit (Ca₅(PO₄)₃OH) çökeleği oluşturduğu söylenebilir.



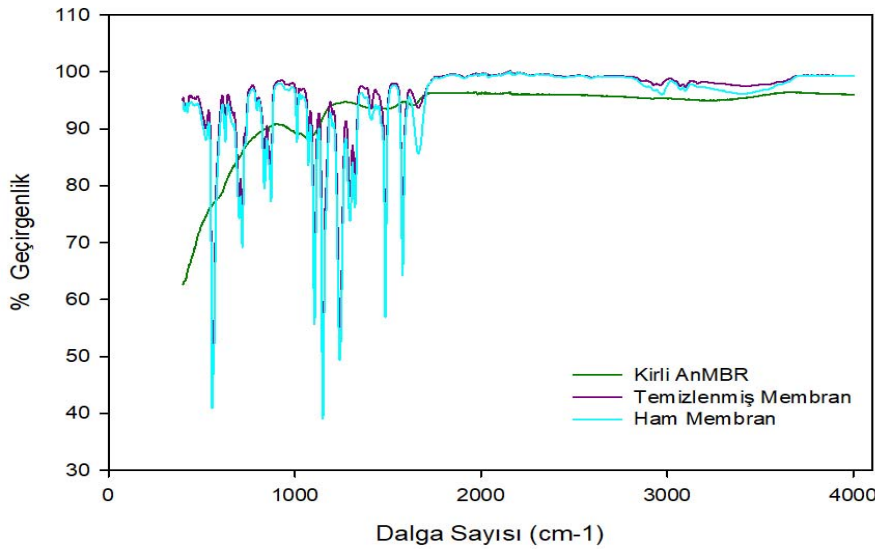
Şekil 150. AnMBR'de kek tabakasından ekstrakte edilen inorganik maddelerin konsantrasyonları (İP-3.2)

Kirleticilerin tespiti için ayrıca FTIR analizleri de yapılmıştır. Şekil 151'de kek tabakası ve reaktör içinden alınan numuneler üzerinde yapılan FTIR analiz sonuçları verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi kek tabakası ve reaktör içinden alınan numunelerde benzer pikler gözlenmiştir. Kek içinde ve reaktör içindeki organik madde içeriklerinin benzer olduğu anlaşılmaktadır. Reaktör içinden işletmenin farklı dönemlerinde alınan numuneler de benzer pikler göstermiş, ancak piklerin boyları farklılık göstermiştir. Hem 4 kat seyreltilmiş beslemede hem de 2 kat beslemede metallsiz işleme benzer karakteristikte FTIR sonuçları elde edilmiştir. Her ne kadar reaktörde metal konsantrasyonuna bağlı olarak stres koşulları değişse de reaktöre beslenen organik madde ve reaktör içerisindeki organik kompozisyon değişmediği için benzer FTIR sonuçları elde edilmiştir.



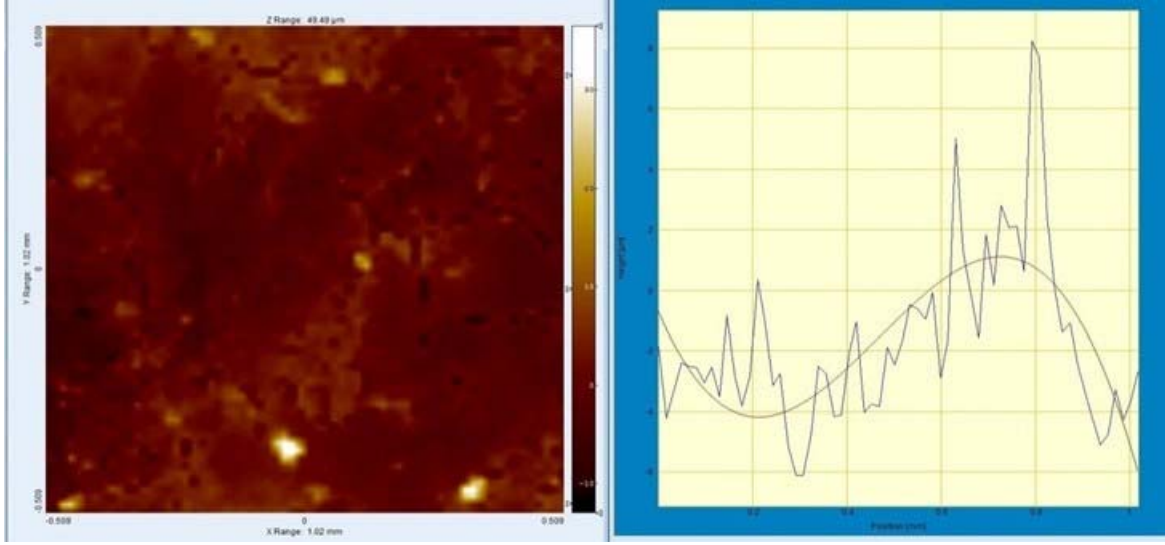
Şekil 151. AnMBR reaktör içi ve kekden alınan numunelerde FTIR analizleri (İP-3.2)

Şekil 152'de kirli, kimyasal yıkanmış ve kullanılmamış membrana ait FTIR sonuçları verilmiştir. Kimyasal yıkanmış ve temiz membranin FTIR sonuçları oldukça benzer olup, kimyasal yıkamadan sonra membran kirleticilerinin giderildiği FTIR sonuçlarıyla da desteklenmektedir.

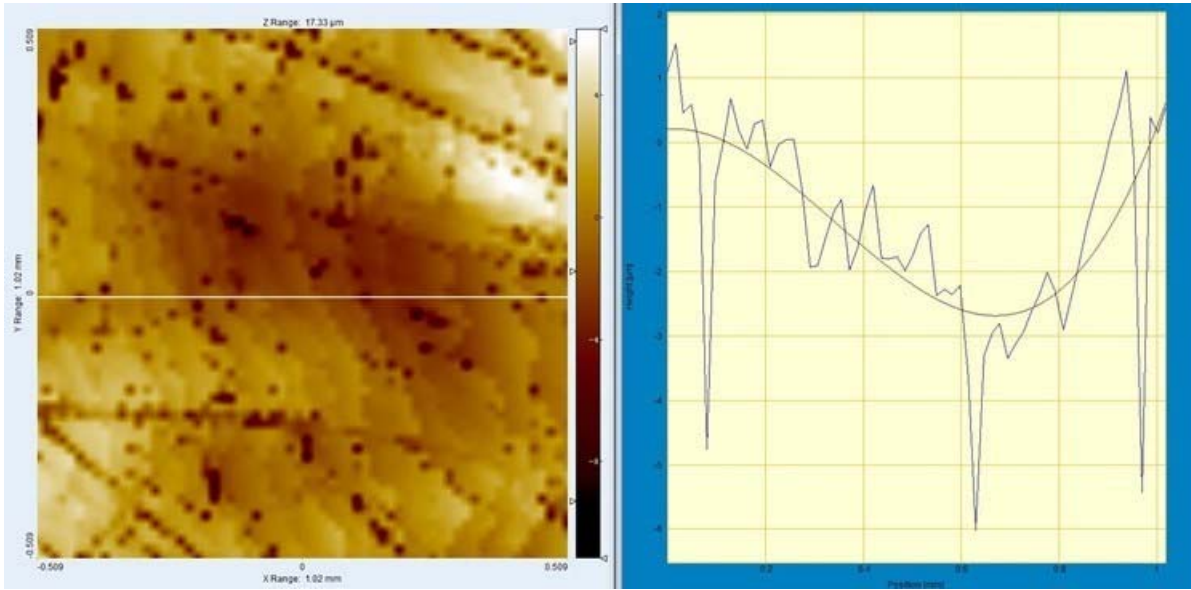


Şekil 152. AnMBR kirli, kimyasal yıkanmış ve temiz membrana ait FTIR analizleri (İP-3.2)

AnMBR'de kek tabakalı ve kimyasal olarak temizlenmiş membrandan alınan yüzey pürüzlülüğü ölçümlerine ait görüntüler sırasıyla Şekil 153 ve Şekil 154'da verilmiştir.

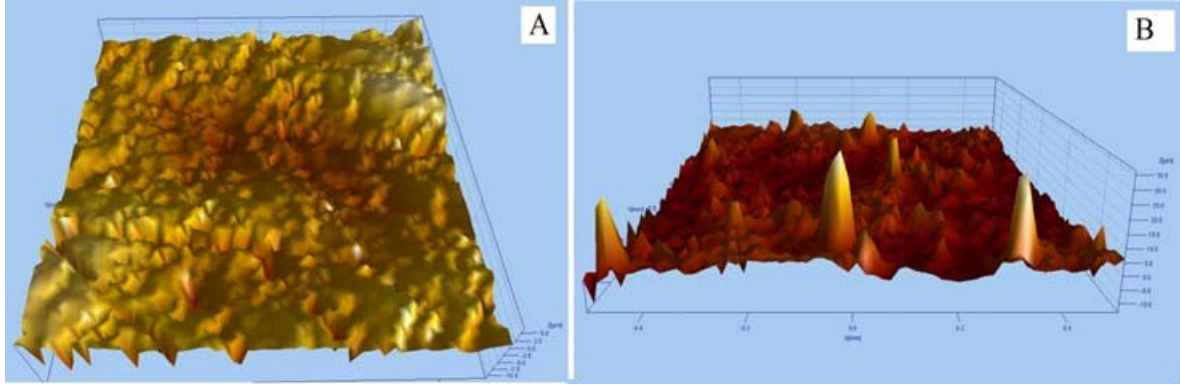


Şekil 153. AnMBR’de Optik Profilometre analizi ile elde edilen kek tabakalı membrana ait yüzey pürüzlülük grafiği (İP-3.2)



Şekil 154. Kimyasal olarak temizlenmiş membrana ait yüzey pürüzlülük grafiği (İP-3.2)

Şekil 155’de kimyasal olarak temizlenmiş ve kek tabakalı membranların optik profilometreyle elde edilmiş kesitleri görülmektedir. Kek tabakalı membranda yüzey pürüzlülüğü 49,49 µm maksimum değerine ulaşırken, kimyasal olarak temizlenmiş membran da maksimum yüzey pürüzlülüğü 17,33 µm olarak tespit edilmiştir.



Şekil 155. AnMBR'den elde edilen kimyasal olarak temizlenmiş (A) ve kek tabakalı (B) membrana ait pürüzlülük görüntüleri (İP-3.2)

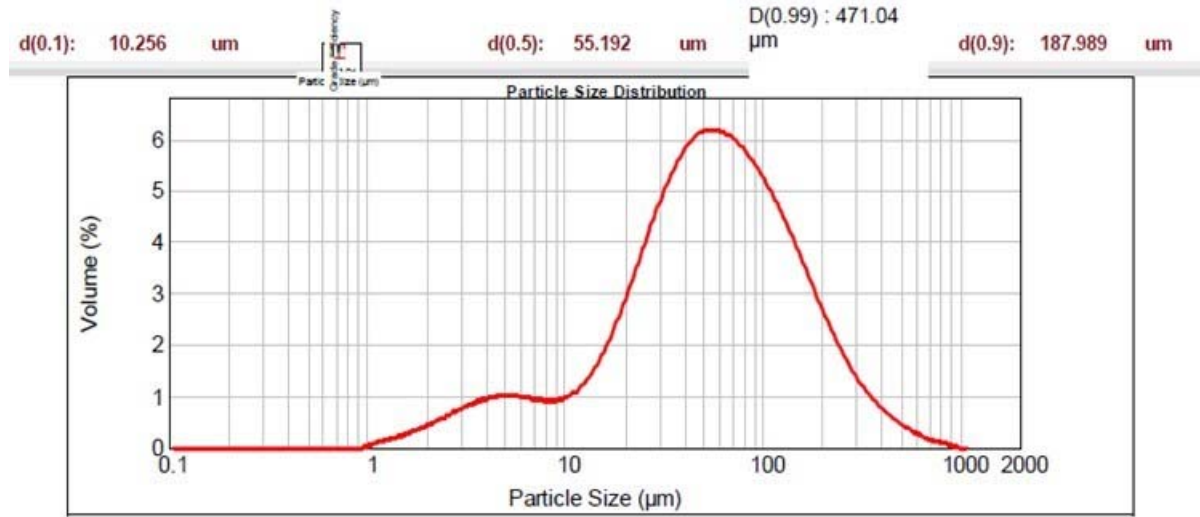
4.3.1.8. AnMBR XRF Sonuçları

Kek tabakasında yapılan SEM-EDX ve metal ekstraksiyon ve ölçüm sonuçlarına ilave olarak reaktör içerisinden alınan numunede XRF analizleri gerçekleştirilmiş olup, sonuçlar aşağıda sunulmuştur. Ölçüm için İTÜ'den hizmet alımı yapılmıştır. Tablo 29'da görüldüğü gibi en yüksek konsantrasyona sahip element giriş AMS'de de en yüksek olan Fe'dir. Reaktör içerisinde ayrıca S'de yüksek oranda gözlenmiş olup, metallerin oluşan sülfür ile çökmelerinin de bir kanıtı niteliğindedir.

Tablo 29. AnMBR içinden alınan numunede yapılan XRF sonucu (İP-3.2)

Element	Konsantrasyon
Mg	1,22%
Al	0,58%
Si	1,54%
P	0,34%
K	0,22%
Ca	1,36%
Ti	0,05%
Mn	0,45%
Fe	12,11%
S	7,13%
Cl	501 PPM
Co	7349 PPM
Cr	0,01%
Cu	3,80%
Ni	4598 PPM
Pb	127 PPM
Zn	9926 PPM

AnMBR reaktör içerisinde alınan numunelere ait partikül boyut analizleri Şekil 156'de verilmiştir. Partikül boyut dağılımında reaktör içi numunesinde medyan değer yaklaşık 55 μm dir. Bir önceki dönemde medyan değerler kek için yaklaşık 108 μm iken reaktör içerisinde yaklaşık 244,5 μm olarak tespit edilmiştir. Metal girişinin 2 kat daha fazla olduğu İP 3.2 döneminde daha ince tanecikler gözlenmiştir



Şekil 156. AnMBR reaktör içi çamuruna ait partikül boyut dağılımının değişimi (İP-3.2)

Bu dönemde hem dağılım oldukça değişmiş olup, hem de partikül boyutu küçülmüştür. Bu durumun muhtemel nedeni ise özellikle 4 kat seyreltilmiş metalle beslenen dönemde SADm değeri 2-4,5 $\text{m}^3/\text{m}^2.\text{saat}$ aralığında tutulmuşken, bu çalışma döneminde reaktör çok daha yüksek (4,2-9,1 $\text{m}^3/\text{m}^2.\text{saat}$) SADm değerlerinde işletilmiştir (Tablo 9). Bu süreçte uygulanan yüksek gaz geri devri daha fazla kesme etkisi yaratacak olup, bu durumda yumakların dağılması da söz konusu olacaktır. Wang vd. (2012) tarafından yapılan çalışmada farklı tip iki MBR'nin reaktör içi çamurunda ortalama partikül boyutları 31,46 μm ve 23,80 μm olarak ölçülmüş olup, yoğun kesme kuvvetinin daha büyük flokları dağıtarak daha küçük floklarlar veya parçalar haline getirebileceğini rapor etmişlerdir. Yapılan başka bir çalışmada, farklı hava akış hızlarında, farklı mekanik karıştırma hızlarında ve farklı çapraz akış hızlarında işletilen aerobik bir MBR'de, farklı çalışma koşullarının tanecik büyüklüğü ve boyut dağılımını önemli ölçüde etkilediği tespit edilmiştir (Bai and Leow, 2002). Yapılan bu çalışmada, 100 μm 'den büyük parçacıkların kolay bir şekilde kırılmalara maruz kaldığı ancak 50 μm 'den küçük parçacıkların etkilenmediği rapor edilmiştir. Bu bağlamda yapmış olduğumuz bu çalışmada da gaz geri devir hızı ile büyük boyuttaki flokların 50 μm boyutuna kadar dağıldığı söylenebilir. Buna bağlı olarak da elde edilen 55 μm 'lik partikül boyutu literatürle oldukça uyusmaktadır.

Kim vd., (2002) yaptıkları çalışmada partikül boyutunun kek oluşumu üzerinde oldukça etkili olduğunu ve daha küçük partiküllerin büyük partiküllere kıyasla membran yüzeyinde daha kolay biriktiğini vurgulamışlardır. Ayrıca aynı çalışmada kek direnci ile etkili partikül boyutu arasında da çok iyi bir korelasyon olduğu da rapor edilmiştir.

4.3.1.9. AnMBR Çamurunun Filtrelenebilirlik ve Reolojik Özellikleri

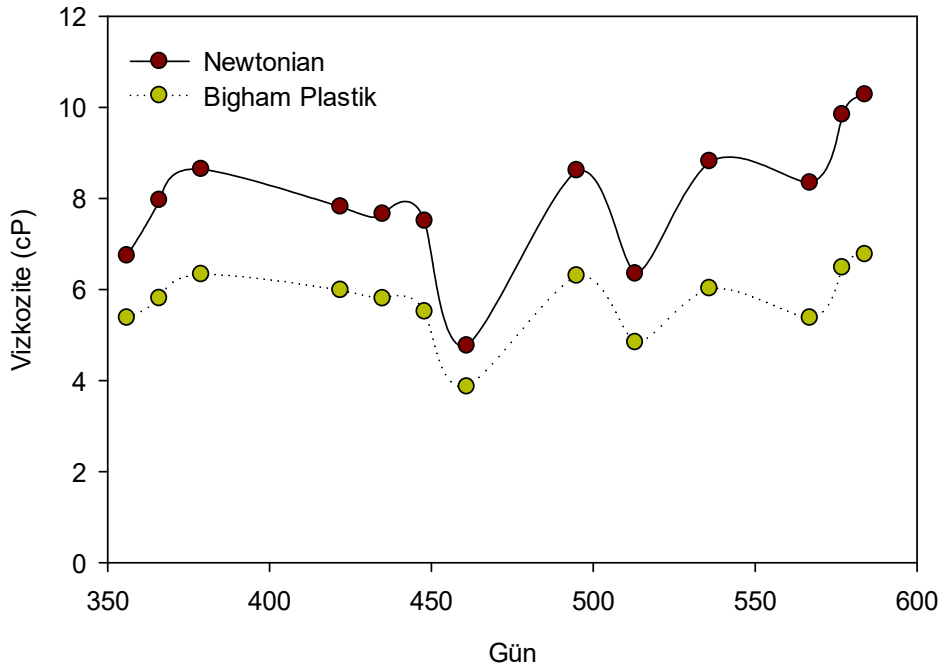
Membran kirlenmesinin mekanizmasını anlayabilmek amacıyla farklı zamanlarda viskozite ölçümleri gerçekleştirilmiştir. İP-2 de (metalsiz beslenmeli aşama) yapılan ölçümlerde 30 °C sıcaklıklarda reaktör içerisindeki anaerobik çamurun viskozitesi $3,64 \pm 0,12$ cP olarak elde edilmiştir. Giriş metal konsantrasyonlarının iki kat artırıldığı bu dönemde ise vizkozite artarak $5,7 \pm 0,8$ cP olmuştur (Tablo 30). Dolayısıyla, giriş metal konsantrasyonlarının artırılmasıyla vizkozite değerinde de artma gözlenmiştir.

Tablo 30. AnMBR’de Bingham plastik viskozite modeline göre farklı zamanlarda yapılan viskozite test sonuçları (İP-3.2)

Gün	n (mPa.s)	Zo (mPa)
356	5,4	97,6
366	5,8	153,8
379	6,3	165
422	6	130,9
435	5,8	131,4
448	5,5	140,9
461	3,9	63,5
495	6,3	163,7
513	4,8	106,9
536	6	197,5
567	5,4	209,9
577	6,5	237,63
584	6,8	248,44
Ortalama	5,7	157,5
Stdv	0,8	54,6

Şekil 157’de gösterildiği gibi viskozite artma eğilimindedir. İşletim periyodu boyunca plastik viskozite ortalama değeri $5,7 \pm 0,8$ cP (mPa.s), akma direnci (Z_0) ise $157,5 \pm 54,6$ mPa olarak belirlenmiştir. Metalsiz dönemde ise viskozite ortalama değeri $3,64 \pm 0,12$ cP, 4 kere seyreltilmiş

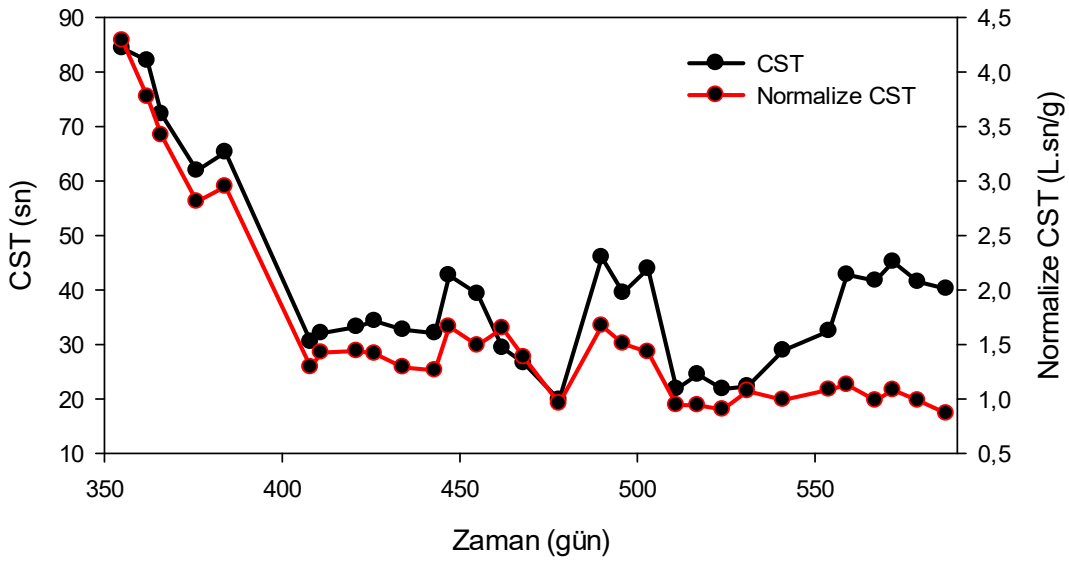
metalli İP 3.1 döneminde ise $5,2 \pm 0,8$ cP olarak belirlenmiş olup, metal ilavesiyle plastik viskozite değerinin arttığı İP 3.2 sonuçlarıyla da gösterilmiştir. Viskoziteyi etkileyen en önemli parametrelerden bir tanesi AKM konsantrasyonudur. Metal ilavesi, direk olarak viskoziteyi etkilemese bile metal ilavesine bağlı olarak AKM'nin artması neticesinde dolaylı olarak viskoziteyi etkilemektedir. Bu işletim sürecinde viskozitede önemli bir değişim olmamakla birlikte özellikle önceki bölümde sunulan viskozite değerlerine kıyasla 1,5 kat arttığı söylenebilir.



Şekil 157. AnMBR'de elde edilmiş viskozite sonuçları (İP- 3.2)

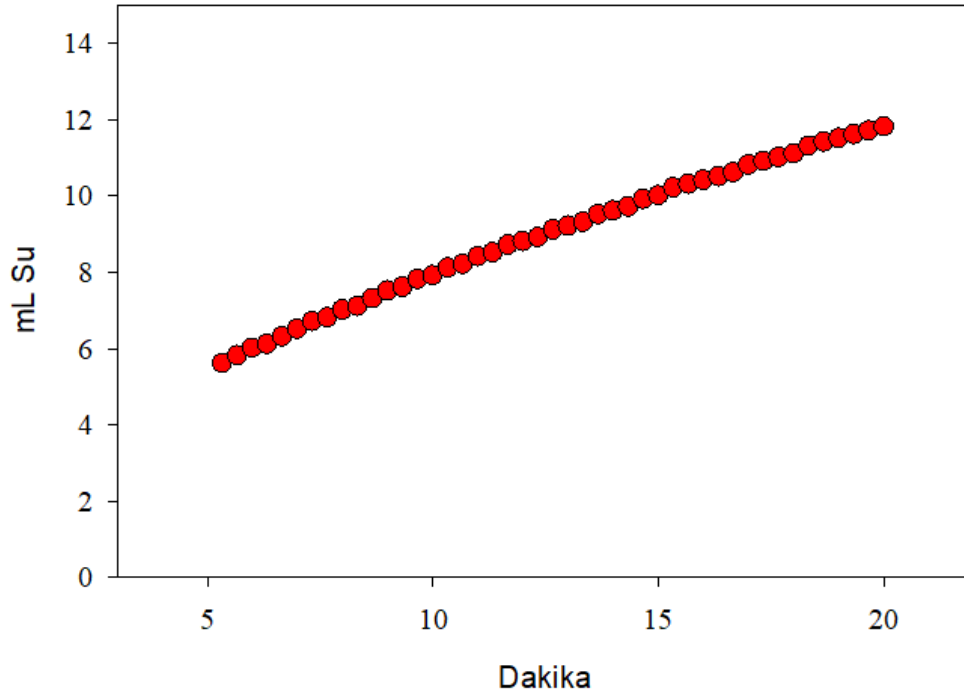
Yapılan çalışmada da CST farklı zamanlarda özellikle Viskozite ve AKM-UAKM analizi ile aynı gün olacak şekilde ölçülmüş ve sonuçlar Şekil 158'de sunulmuştur. Çalışmada CST zamana bağlı olarak 85 s'den 20 s seviyelerine kadar düşmüş olmakla birlikte, 400. günden sonra ölçülen CST değerlerinin ortalaması yaklaşık olarak 34 ± 8 s olarak ölçülmüştür. Bu süreçte CST'nin AKM'ye bölünmesiyle elde edilen normalize CST ise yaklaşık 4 L.s/g-AKM seviyelerinden son dönemde yaklaşık 1 L.s/g-AKM seviyelerine gerilemiştir. Stabil koşullarda normalize CST $1,23 \pm 0,26$ L.s/g-AKM olarak hesaplanmıştır. CST de viskozite gibi birçok parametreye bağlı olup, katı madde içeriği, sıcaklık ve SMP-EPS bunlardan bazılarıdır. Yapılan çalışmada katı madde içeriğinde (AKM) zamana bağlı olarak dalgalanmalar olup, 20 g/L seviyelerinden İP 3.2 sonunda 40 g/L seviyelerine kadar yükselmiştir (Şekil 134). EPS ise İP 3.2 dönemi boyunca azalma eğiliminde olup CST'nin düşmesinde önemli bir faktör olarak

görülmektedir. Zira EPS gibi polimerik maddeler ile CST arasında çok iyi bir korelasyon vardır (Jin vd., 2004). CST'nin düşmesi çamurun filtre edilebilirliğinin artması anlamına gelmekte olup, tıkanmanın azalmasında önemli rol oynamaktadır. İP 2 kapsamındaki metalsiz beslemede stabil işletimde CST 18 s olarak elde edilmiştir. Bu süreçte normalize CST ise 1,35 L.s/g-AKM seviyelerinde ölçülmüştür. İP 3.1 kapsamındaki 4 kere seyreltilmiş metalli dönemde ise stabil işletimde CST 25 s olarak ölçülmüş olup, bu süreçte normalize CST ise 3,4 L.s/g-AKM olarak elde edilmiştir. Projemiz kapsamında yapılan tüm bu analizler metal konsantrasyonlarının artmasıyla CST değerlerinin düştüğünü göstermektedir.



Şekil 158. AnMBR'den elde edilmiş CST ve normalize CST'nin zamanla değişimi (İP-3.2)

Reaktörden alınan numunelerde ayrıca süpernatant filtrelenebilirlik (SF) testi de yapılmış olup, örnek bir çalışmaya ait grafik Şekil 159'da sunulmuştur. Farklı zamanlarda elde edilen SF değerleri Tablo 31'de sunulmuştur. Görüldüğü gibi zaman zaman SF'de dalgalanmalar gözlenirse de işletme süreci boyunca ortalama değer $1,27 \pm 0,83$ mL/dakika olarak belirlenmiştir. 4 kere seyreltilmiş metalli dönemde SF ortalama olarak $0,63 \pm 0,21$ mL/dakika olarak belirlenmiş olup, metalsiz dönem için de benzer veriler elde edilmiştir. Metal konsantrasyonlarının artmasının süpernatant filtrelenebilirliğini artırdığı görülmektedir. Dolayısıyla sülfür ve metal reaksiyonu neticesinde oluşan çökeleklerin koloidal maddeleri süpürerek filtrelenebilirliği arttırdığı söylenebilir.



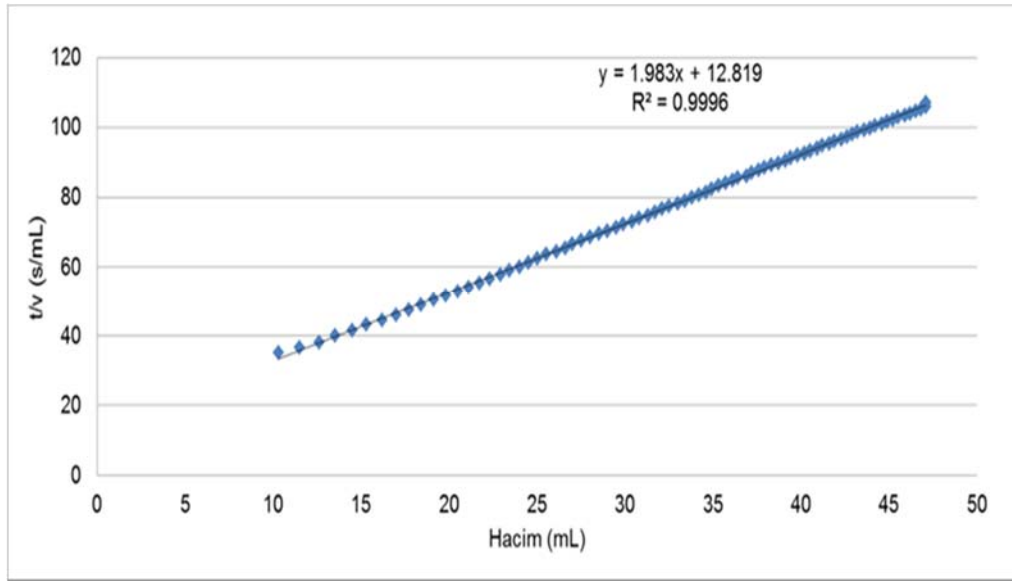
Şekil 159. AnMBR'den süpernatant filtrelenebilirliği hesaplanmasında kullanılan örnek bir hacim-zaman grafiği

Tablo 31. Farklı zamanlarda ölçülen süpernatant filtrelenebilirlik verileri (İP-3.2)

Gün	SF (mL/dk)
357	0,545
366	0,570
411	0,977
421	0,771
464	1,186
470	1,309
482	2,946
513	2,775
535	0,984
583	0,633
ortalama	1,269
Stdv	0,83

Ayrıca tabloda da görüldüğü gibi işletme süresi boyunca filtrelenebilirlik artmıştır. Nedeni ise reaktör içerisinde biriken metal konsantrasyonunun artmasıdır. 535 ve 583. günlerde ise filtrelenebilirlik azalmış olup, bunun nedeni ise reaktör girişindeki KOİ konsantrasyonun düşülmesi ve bunun neticesinde mikroorganizmaların içsel solunum fazına girerek çürümeleri neticesinde üretilen ince yapılı malzemelerin filtreyi tıkaması olabilir.

AnMBR'den yapılan SRF analizinde elde edilen örnek bir t/V - V grafiği Şekil 160'de sunulmuştur. Farklı zamanlarda yapılan analizler aşağıda Tablo 32'de verilmiştir.



Şekil 160. AnMBR'den 270. gün yapılan spesifik filtrasyon direncinin hesaplanmasında kullanılan örnek bir t/V vs V grafiği

Tablo 32. AnMBR'den farklı zamanlarda ölçülen SRF verileri (İP-3.2)

Gün	SRF (m/kg)
357	1,36E+14
366	1,20E+14
384	1,09E+14
411	4,79E+13
421	5,17E+13
438	2,41E+13
464	7,53E+12
470	1,62E+13
482	1,45E+13
513	1,51E+13

535	3,54E+13
583	3,67E+13
Ortalama	5,25E+13
Stdv	4,47E+13

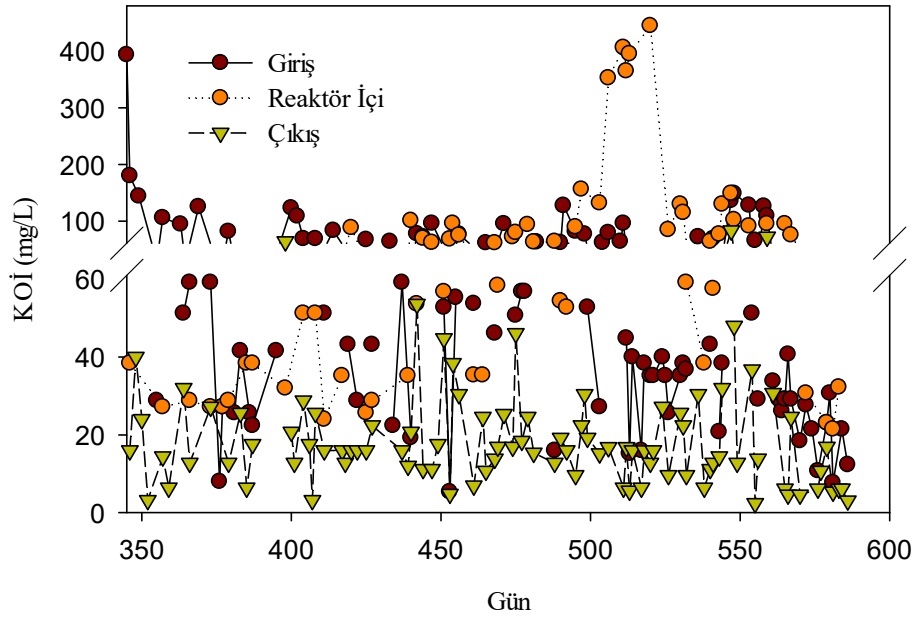
olmuş ve buna bağlı olarak SF azalırken SRF değerlerinde artış gözlenmiştir. Bunun nedeni ise daha önce bahsedildiği gibi giriş KOİ konsantrasyonunun azaltılması ve bunun neticesinde de çamurda oluşan çürüme ile filtrelenebilirliğin azalmasıdır.

4.3.2. AeMBR Performansı (İP-3.2)

4.3.2.1. KOİ Oksidasyonu

Reaktör işletme boyunca AnMBR çıkışı ile beslenmiştir. Yukarıda bahsedildiği gibi AnMBR'de yüksek KOİ giderim performansı gözlemlendiği için AeMBR girişinde KOİ konsantrasyonları genel olarak düşüktür.

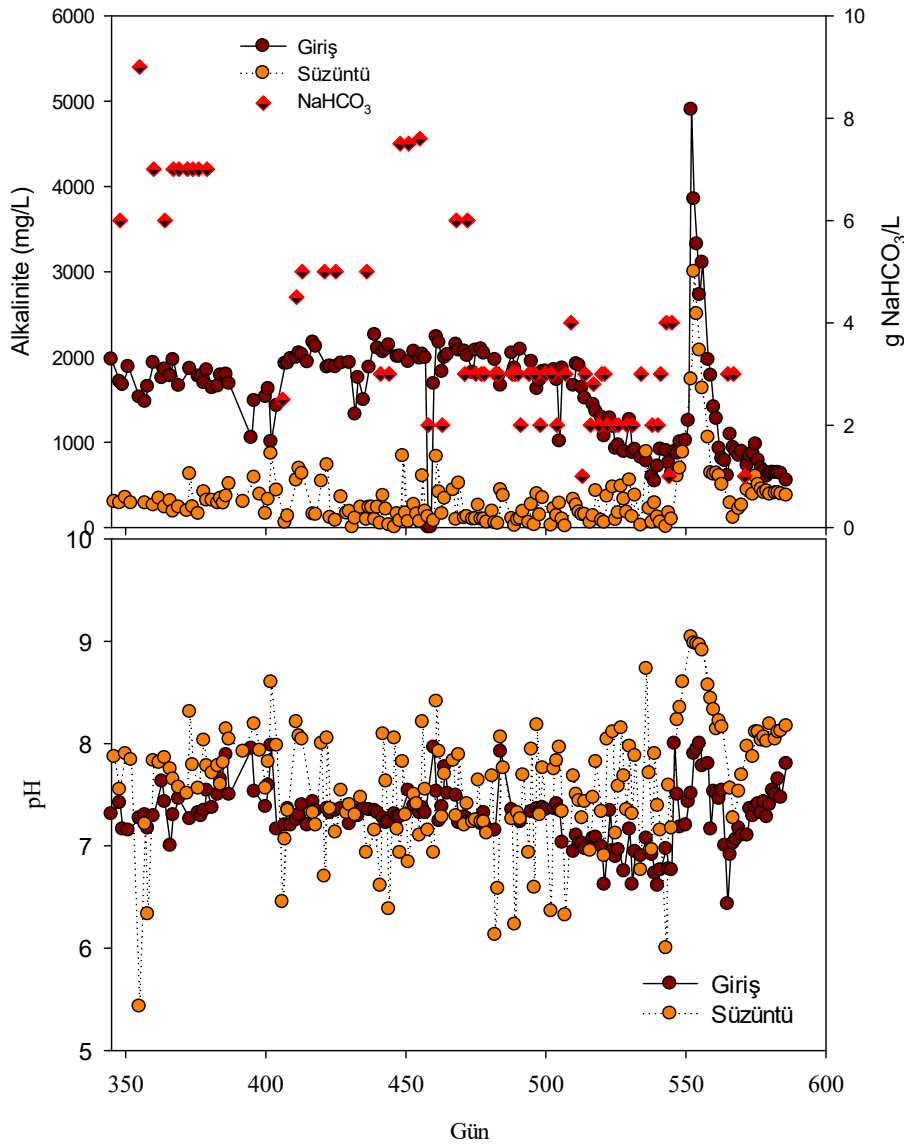
İP 3.2 döneminde aerobik reaktör girişi, reaktör içi ve çıkışında elde edilen KOİ değerleri Şekil 162'de verilmektedir. Çalışmamızda aerobik reaktörde yüksek KOİ giderimi gözlenmesinin hiç şüphesiz bir diğer nedeni de membran üzerinde gelişen kek tabakasının etkisidir (Hocaoglu and Orhon, 2010). AnMBR'nin ortalama 1.497 ± 52 mg/L giriş KOİ konsantrasyonu ile beslendiği dönemde (345-511. günler arası), AeMBR'nin giriş KOİ değerleri (anaerobik çıkışı) ortalama 71 ± 57 mg/L olarak elde edilmiştir. Bu süreçte, reaktör içinde ise ortalama KOİ konsantrasyonları ise 57 ± 29 mg/L olarak bulunmuştur. AeMBR'de giderilen çok az miktardaki KOİ ise AnMBR çıkış suyundan kaynaklanan ve anaerobik reaktörde giderilemeyen SMP'lerin gideriminden kaynaklanmaktadır. Reaktör çıkışında ise ortalama KOİ 14 ± 14 mg/L olup, membran ve kek tabakası tarafından önemli bir giderim elde edilmiştir. Büyük oranda anaerobik MBR çıkışında bulunan ve aerobik MBR'de oluşan SMP'den kaynaklanan KOİ'nin yüksek verimle (yaklaşık %80) aerobik MBR membranı üzerinde oluşan kek tarafından tutulduğu ve biyolojik olarak giderildiği gözlenmiştir. Membran üzerinde gelişen kek ve jel tabakası hem bir kısım SMP'leri biyolojik olarak gidermekte hem de membran üzerindeki etkin gözenek çapını düşürmektedir. 4 kere seyreltilmiş AMS ile çalışılan İP 3.1 döneminde de reaktör içerisinde (ortalama 61 mg/L) ve çıkışında (ortalama 20 mg/L) benzer KOİ değerleri elde edilmişti. Bu dönem zarfında anaerobik reaktör girişinde metal oranının artırılması ve KOİ'nin azaltılması gibi faktörlerin aerobik reaktörde KOİ giderim performansına olumsuz bir etkisi olmamıştır. Çalışmanın devamında AnMBR'de giriş KOİ konsantrasyonunun kademeli olarak düşürülmesiyle AnMBR çıkışındaki KOİ konsantrasyonu da azalmıştır. Buna bağlı olarak AeMBR girişindeki KOİ konsantrasyonları da düşmüştür. Özellikle son aşamalarda AeMBR girişindeki KOİ konsantrasyonu 20 ± 8 mg/L seviyelerine kadar düşmüş olup, bu süreçte AeMBR çıkışındaki KOİ konsantrasyonları ise 7 ± 3 mg/L gibi çok düşük seviyelerde elde edilmiştir.



Şekil 162. Aerobik reaktörde KOİ Giderim Performansı (İP-3.2)

4.3.2.2. AeMBR’de Alkalinite ile pH değişimi ve Sülfür Giderimi

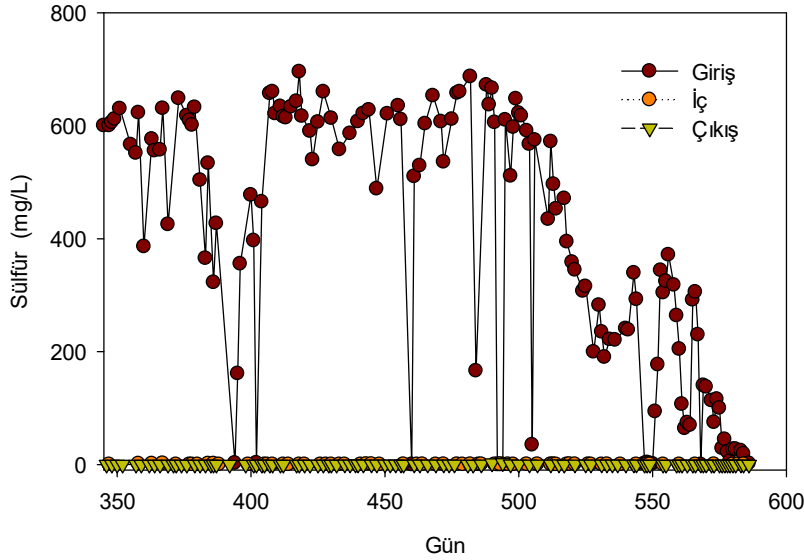
AeMBR’de pH değerleri giriş ve çıkışta sırasıyla $7,3 \pm 0,3$ ve $7,6 \pm 0,6$ olarak ölçülmüştür. Alkalinite ise girişte 1.553 ± 663 mgCaCO₃/L iken çıkışta ortalama 341 mgCaCO₃/L olarak ölçülmüştür. AeMBR giriş ve çıkış alkalinite konsantrasyonları ve pH seviyesi Şekil 163’de verilmiştir. Aerobik reaktörde sülfür oksidasyonuna bağlı olarak alkalinite sürekli olarak tüketilmektedir. Reaktörde sülfür konsantrasyonun yüksek olduğu bazı dönemlerde alkalinite reaktör içinde tükenerek H₂SO₄ oluşumuna sebep olmuş ve pH’nın 6’lara kadar düşmesine yol açmıştır (Şekil 163). Bu nedenle reaktöre gerekmesi durumunda Şekil 163’de gösterildiği gibi 2-8 g/L aralığında NaHCO₃ ilavesi yapılmıştır. Böylece alkalinitenin reaktör içerisinde tükenmesi engellenmeye çalışılmıştır.



Şekil 163. AeMBR'da Alkalinite ve pH değişimleri (İP-3.2)

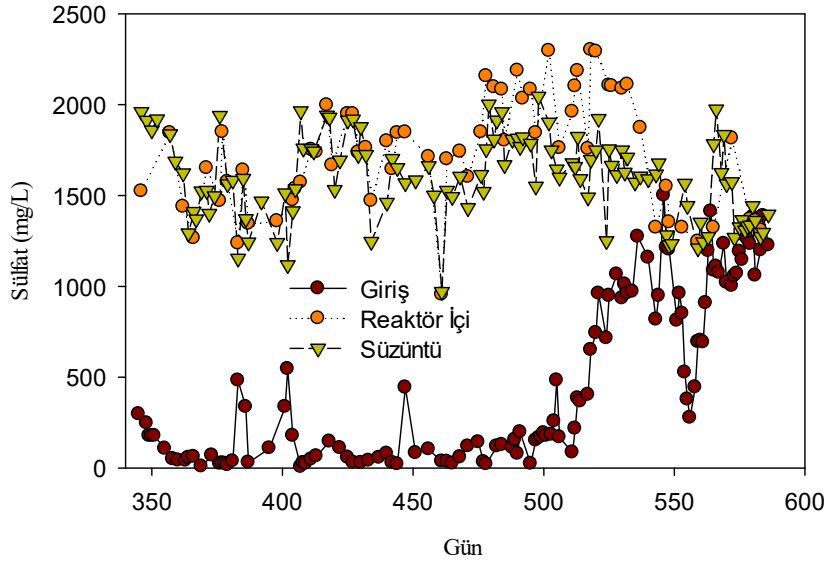
Genel olarak pH'nın 7-7,5 aralığında ve emniyetle de kalınması için minimum 200 mg/L CaCO_3 alkalinitenin reaktörde olması istenmiştir. Bu nedenle yukarıda bahsedildiği gibi sıklıkla alkalinite ilavesine gerek duyulmuştur. Anaerobik reaktörün 1.500 mg/L KOİ ile beslendiği ve aerobik reaktör giriş sülfür konsantrasyonları 600 mg/L civarı gibi yüksek değerlerde seyretmiştir (Şekil 164). Anaerobik reaktörde elde edilen sonuçların tartışıldığı önceki bölümde daha ayrıntılı açıklandığı gibi 512. günden itibaren 544. güne kadar giriş KOİ değerleri kademeli olarak 750 mg/L'ye kadar düşürülmesi neticesinde aerobik reaktör giriş sülfür konsantrasyonları 200 mg/L seviyelerine kadar düşmüştür, 545. günde giriş KOİ tekrar 1.500 mg/L'ye kadar kademeli olarak yükseltilmiş ve kademeli olarak tekrar dönem sonuna kadar 500 mg/L'ye kadar düşürülmüştür. Bunun neticesinde aerobik reaktör girişindeki sülfür

konsantrasyonları da 20 mg/L'ye kadar düşmüştür (Şekil 164). AeMBR'de sülfür ise giriş konsantrasyonuna bağlı olmaksızın tamamen oksitlenerek (Şekil 164) çalışma süresince reaktör içerisinde ve çıkışında sülfür sırasıyla ortalama 0,35 ve 0,30 mg/L gibi oldukça düşük değerlerde tespit edilmiştir.

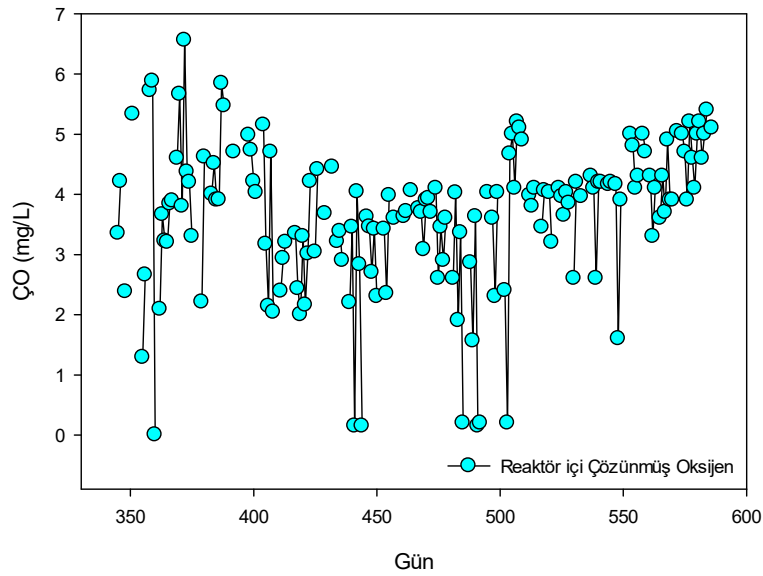


Şekil 164. AeMBR'de sülfür giderim performansı (İP-3.2)

Şekil 165'da AeMBR'a ait giriş, reaktör içi ve reaktör çıkışı sülfat konsantrasyonlarına ait grafik verilmiştir. Sülfür oksidasyonu sonucunda AeMBR çıkış sülfat konsantrasyonunda önemli bir artış olduğu görülmektedir. AeMBR çıkış sülfat konsantrasyonuyla teorik olarak hesaplanan değerlerin birbirine yakın olduğu, bu sebeple yapılan çalışmadaki giriş sülfürünün AeMBR'de sülfata oksitlendiği görülmüştür. Dolayısıyla, AeMBR'de yüksek performansta sülfür oksidasyonu gerçekleşmiş olup, KOİ giderimi ve sülfür oksidasyonu eş zamanlı olarak gerçekleştirilebilmiştir. Çözünmüş oksijen konsantrasyonları genel olarak >2 mg/L olup (Şekil 166), sülfürün sülfata oksitlenmesi için oksijen yeterli olmuştur, elementel kükürt büyük oranda oluşmamıştır.



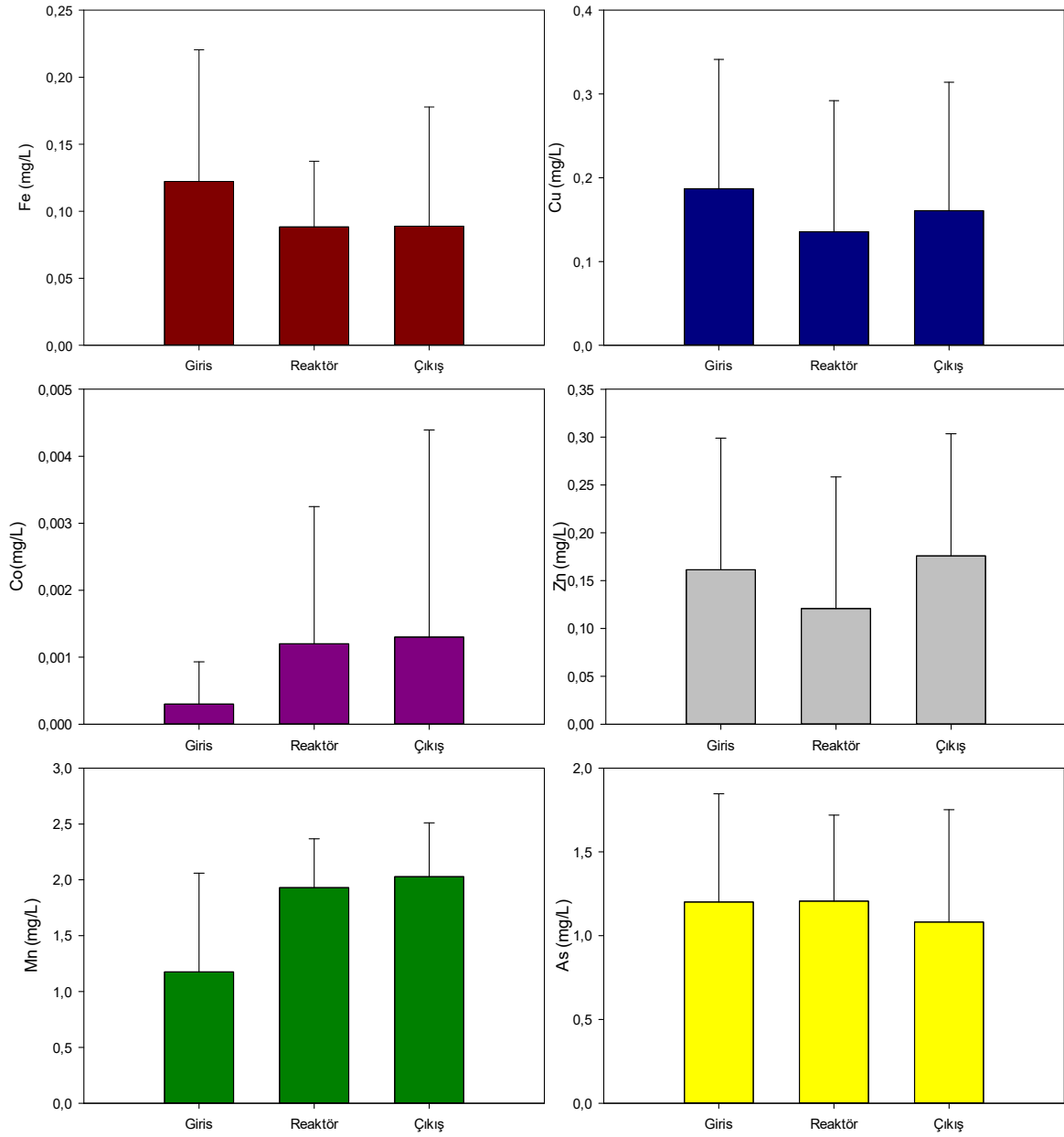
Şekil 165. AeMBR'a ait sülfat üretim performansı (İP-3.2)



Şekil 166. AeMBR'de çözünmüş oksijen konsantrasyonunun değişimi (İP-3.2)

4.3.2.3. AeMBR'de Ağır Metal Konsantrasyonlarının Değişimi

AnMBR'de metal gideriminin yüksek oranlarda gerçekleşmesine istinaden AeMBR'ye gelen ağır metal konsantrasyonları da oldukça düşük olmaktadır (Mn ve As Hariç). Bazı metaller için AeMBR'de meydana gelen değişim gösterilmiş olup, aşağıdaki şekilde sunulmuştur (Şekil 167). Konsantrasyonlar oldukça düşük seviyelerde olmasından ötürü ölçüm hassasiyeti yüksek olup, standart sapmalar biraz büyük olarak elde edilmiştir.

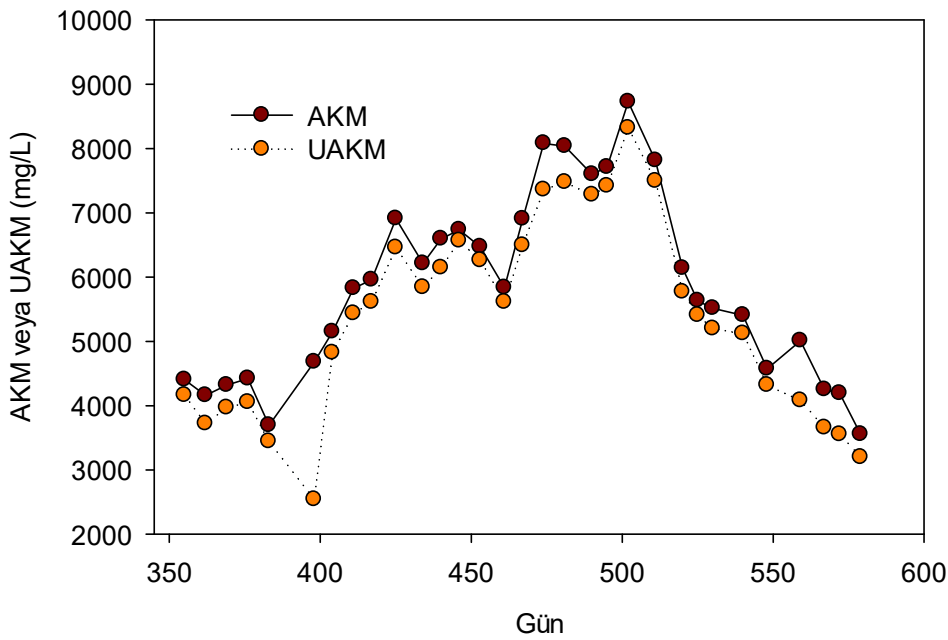


Şekil 167. AeMBR'a ait bazı metal konsantrasyonlarının değişimi (İP-3.2)

4.3.2.4. AeMBR'de AKM-UAKM Değişimi ile SMP-EPS Üretimi

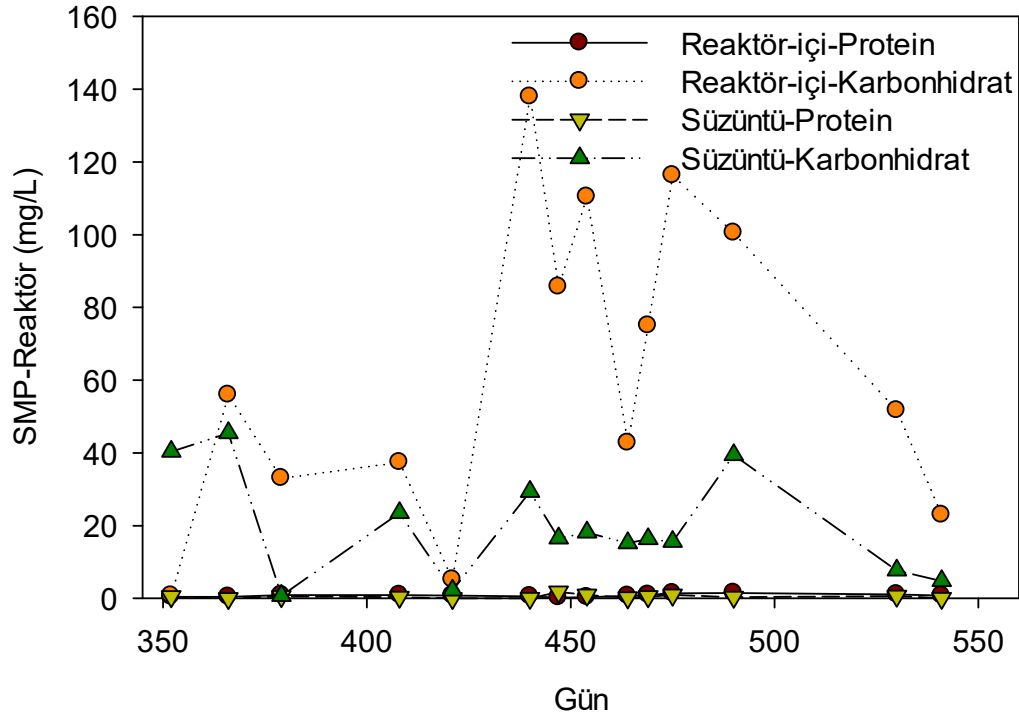
AeMBR'de AKM ve UAKM konsantrasyonlarının değişimi Şekil 168'de gösterilmiştir. AeMBR'da başlangıçta AKM ve UAKM konsantrasyonları sırasıyla 4.405 ve 4.162 mg/L olup UAKM/AKM oranı %94 gibi oldukça yüksek bir değerde tespit edilmiştir. Anaerobik reaktörün 1.500 mg/L KOİ ile beslendiği ve aerobik reaktör giriş sülfür konsantrasyonlarının 600 mg/L civarı gibi yüksek değerlerde olduğu (Şekil 164) 345-511. günler arasında AKM ve UAKM konsantrasyonları artış göstererek sırasıyla 8.728 ve 8.320 mg/L değerlerine yükselmiştir. UAKM/AKM oranı ise çok değişmemiş ve %95 seviyesinde kalmıştır. Anaerobik reaktörde elde

edilen sonuçların tartışıldığı önceki bölümde daha ayrıntılı açıklandığı gibi 512. günden itibaren dönem sonuna kadar KOİ değerleri kademeli olarak 2 defa sırasıyla 750 ve 500 mg/L'ye düşürülmesi neticesinde aerobik reaktör giriş sülfür konsantrasyonları önce 200 mg/L seviyelerine, dönem sonunda da 20 mg/L'ye kadar düşmüştür (Şekil 164). Buna bağlı olarak hem sülfür oksitleyen bakterilerin azalması hem de ortamda az KOİ olmasına bağlı olarak bakterilerin ölüm oranı artmış olup, AKM-UAKM konsantrasyonları düzenli bir şekilde azalarak İP 3.2 dönem sonunda (585. gün) sırasıyla 3.555 ve 3.200 mg/L seviyelerine düşmüştür (Şekil 168).



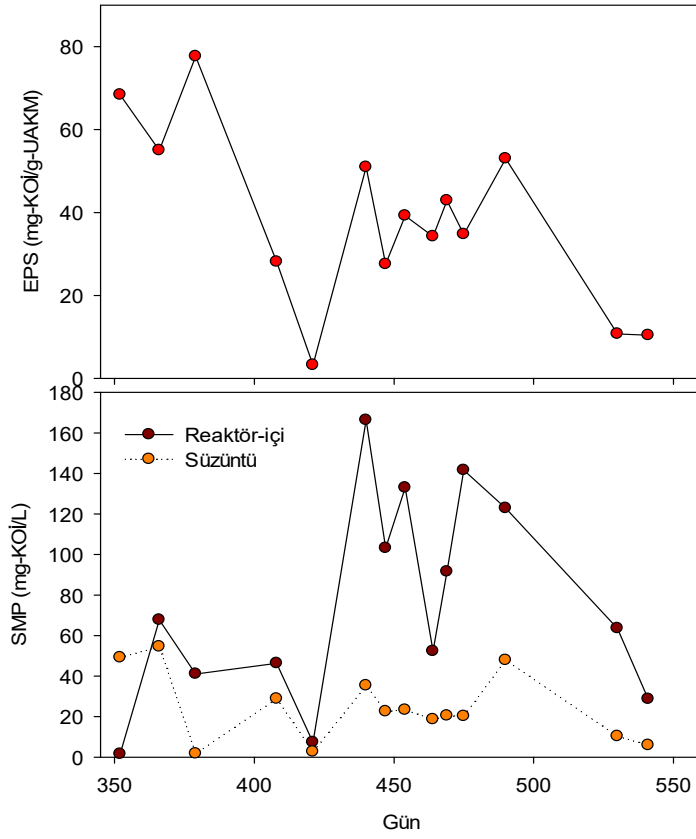
Şekil 168. AeMBR'de AKM ve UAKM konsantrasyonlarının değişimi (İP-3.2)

Aerobik reaktörde SRT Tablo 10'da görüldüğü gibi 47-60 gün arasında tutulmuştur. AeMBR'de İP-3.2'ye ait SMP konsantrasyonları Şekil 169'da verilmiştir. Protein bazlı SMP'nin hem reaktör içinde hem de süzöntüde 1 mg/L'nin altında olduğu tespit edilmiştir. Karbonhidrat bazlı SMP ise reaktör içinde ve süzöntüde dalgalanmakta, fakat süzöntü de her zaman daha düşük konsantrasyonlarda olduğu görülmektedir. KOİ cinsinden ifade edilmiş toplam SMP ve reaktör içerisindeki EPS konsantrasyonları Şekil 170'de verilmiştir. Reaktör içi ve çıkışındaki SMP'ler arasındaki fark önceki bölümlerde de tartışıldığı gibi SMP'nin önemli bir bölümünün membran ve üzerindeki kek tarafından tutulmasına bağlanmıştır.



Şekil 169. AeMBR içinden ve süzüntüden alınan numunelerdeki protein ve karbonhidrat bazlı SMP konsantrasyonları (İP-3.2)

Yapılan ölçümlerde özellikle karbonhidrat konsantrasyonlarının çok değişken olmasına karşılık, giriş KOİ değerinin düştüğü son aşamalarda, AKM ve UAKM konsantrasyonlarına da bağlı olarak reaktör içi ve çıkışta azalma eğilimindedir. Yapılan ölçümlerde AeMBR'nin reaktör içi numunelerinde ortalama 68 ± 37 mg/L'lik karbonhidrat konsantrasyonlarına karşılık, süzüntüde ortalama 21 ± 13 mg/L olarak elde edilmiştir. Bu durumda membran ve kek tabakası tarafından giderilen/tutulan karbonhidrat bazlı SMP oranı ise %69 olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde protein bazlı SMP konsantrasyonlarında da reaktör içi ölçümleri süzüntüye kıyasla daha yüksek olup, membran ve kek tabakası tarafından giderilen/tutulan protein ise %38 civarında kalmıştır.



Şekil 170. Aerobik MBR’de EPS ve KOİ olarak ifade edilen SMP değişimleri (İP-3.2)

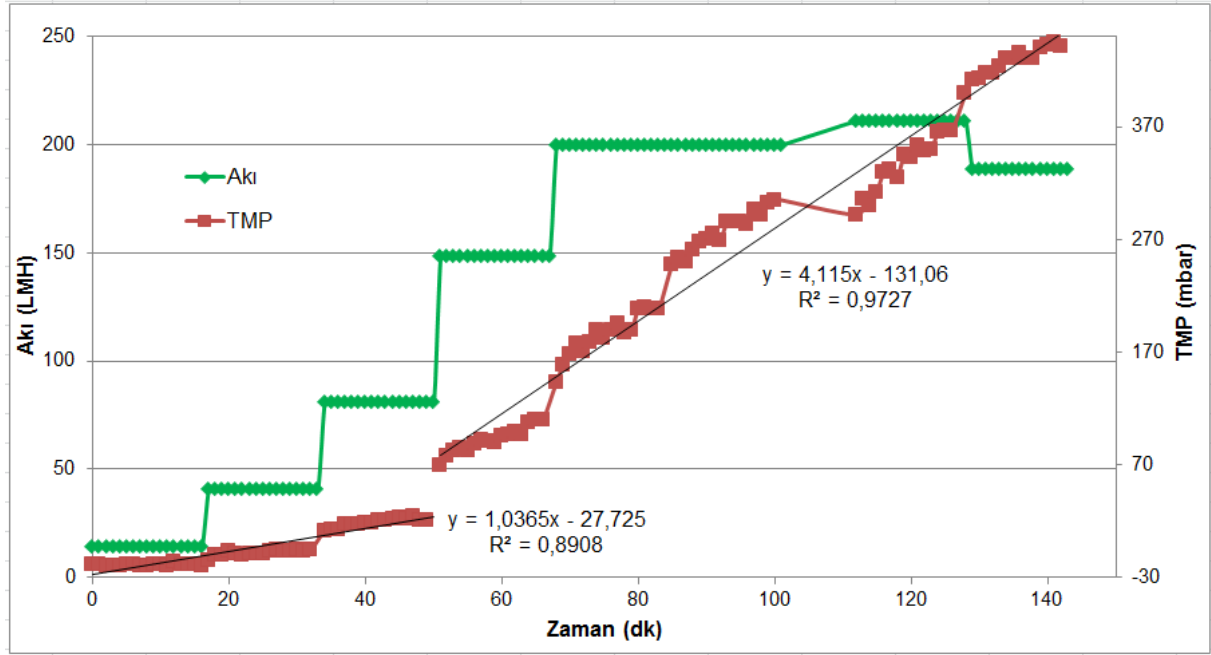
Yaptığımız bu çalışmada ise; ortalama EPS konsantrasyonu 60-80 mgKOİ/g UAKM değerlerinden 10 mgKOİ/g UAKM değerlerine kadar düşüş göstermiş ve ortalama EPS konsantrasyonu 34 ± 22 mg/g-UAKM olarak elde edilmiştir.

4.3.2.5. AeMBR’de Akı, HRT ve TMP’nin Değişimi ve Filtrasyon Performansı

Reaktör bu iş paketi süresince 240 gün boyunca işletilip, TMP değişimleri günlük olarak kayıt altına alınmıştır. TMP değerlerine bağlı olarak, AeMBR’de akı değişikliği yaparak reaktördeki değişimler takip edilmiştir.

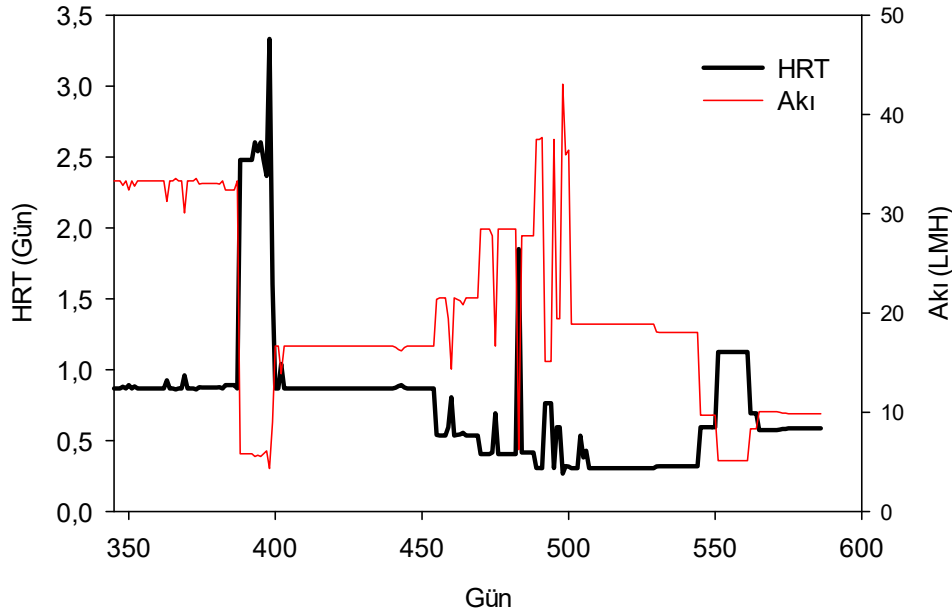
Kritik akı ölçümünde kademeli akı artış metodu kullanılmış olup, membran işletilirken çalışmanın 365. gününde kritik akı çalışması yapılmıştır. Çalışma Şekil 171’de gösterilmiştir. Şekilde de görüldüğü üzere, AeMBR’ye ait kritik akı çalışmasında akının 40 LMH’a kadar olduğu dönemde zamanla TMP artmazken, akı değerinin 40 LMH olmasıyla birlikte kirlenme hızı kirlenme hızı 0,6 mbar/dk olmuştur. Bu nedenle kritik akının 40 LMH olduğu görülmüştür. Kritik akının üzerine çıkılan değerlerde ise tıkanma hızı oldukça artmış olup, bu durum şekilde de gösterilmiştir. Akının 150 LMH’a çıkarılmasıyla kirlenme hızı 4,11 mbar/dk’ya çıkmış ve

TMP çok daha hızlı bir şekilde artmaya başlamıştır. Bu sonuçla, AeMBR için kritik akı değeri 40 LMH olarak belirlenmiştir.



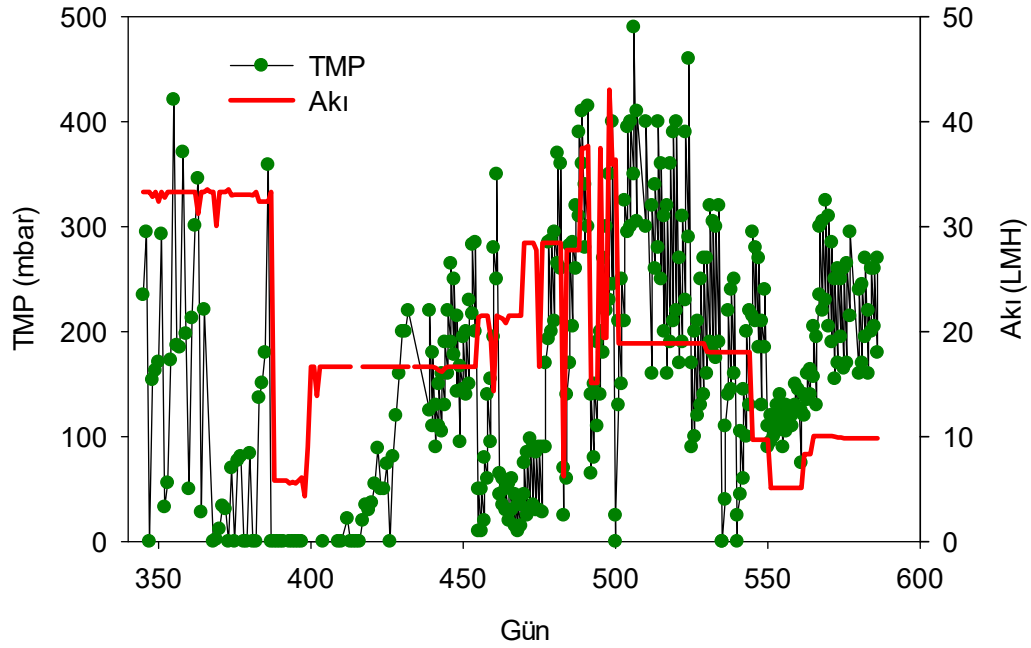
Şekil 171. Kritik akı çalışması (İP-3.2)

Reaktörde gözlenen akı ve TMP değişimleri Şekil 172 ve Şekil 173'da verilmiştir. Reaktör işletimi sırasında akının HRT'deki değişimlere ters orantılı bağlı olarak değiştiği görülmektedir. TMP ise akının 5-15 LMH arasında olduğu dönemlerde 200 mbar'ın altında kaldığı, akının 20 LMH ve üzerinde olduğu dönemlerde ise 300-400 mbar arasına yükseldiği görülmektedir. Genel olarak akının artırılmasıyla TMP'nin de yükseldiği görülmüştür.



Şekil 172. AeMBR'ye ait Akı-HRT grafiği (İP-3.2)

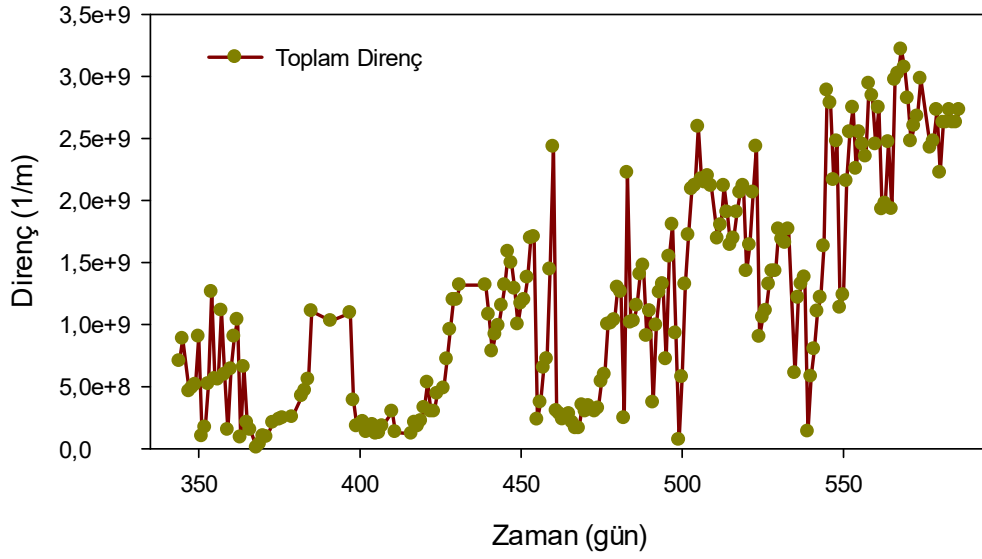
AeMBR'de akının 33,3 LMH olduğu 345-387. günler arasında (Tablo 10) TMP 50-400 mbar arasında değişmiş olup, basıncın 2 günlük süreçte hızlı bir şekilde artmasıyla membranlar farklı zamanlarda fiziksel ve kimyasal yıkamaya tabi tutulmuştur. Yüksek akıya bağlı olarak ister fiziksel yıkama yapılsın isterse de kimyasal yıkama yapılsın, yine de basınç artışı 2 gün içerisinde gerçekleşmiştir. Bu süreçte kimyasal yıkamanın fiziksel yıkamaya göre hiçbir farkı olmamıştır. Yukarıda da bahsedildiği gibi kritik akı 40 LMH olup, 345-387. günler arasında kritik akıya yakın bir değerde reaktörün işletimi sık sık tıkanmalara neden olmuştur. Akının 388. günde düşürülmesiyle 416. güne kadar (akı 16,7 LMH olmasına rağmen) basınç 0 mbar seviyelerinde kalmıştır. Akının 16,7 LMH olduğu 417. günden itibaren basınç artışı başlamış olup, 453. günde 300 mbar seviyesine ulaşmıştır. Dolayısıyla 65 günlük zaman diliminde akı 16,7 LMH olmasına rağmen membran yıkamasına ihtiyaç olmamış ve AeMBR başarılı bir şekilde işletilmiştir. Yüksek basınçta membran performansının incelenmesi için akı kademeli olarak arttırılmış ve 37,5 LMH'lık akılara çıkılmıştır. Bu süreçte önceki akılara kıyasla daha sık membran yıkaması gerçekleştirilmiş olup, ortalama 3 günlük zaman diliminde basınçlar 400 mbar seviyelerine yükselmiştir. Ancak bu dönemde de yapılan bu yıkamalar özellikle membran işletimi için oldukça olağan olup (21-37,5 LMH akılar için), stabil bir şekilde MBR işletimi için günlük membran yıkamasının dahi uygulanabileceği literatürde yer almaktadır (Niren ve Jigisha, 2011; Zsirai vd., 2012). Son iki aşamada akılar 18,9 LMH (501-529. günler) ve 18,1 LMH (530-544. günler) seviyelerine düşürülmüş olup, SADm değerleri 12,5-4,2 m³/m².saat arasında değiştirilmiştir.



Şekil 173. AeMBR'de zamana bağlı basınç değişimi (İP-3.2)

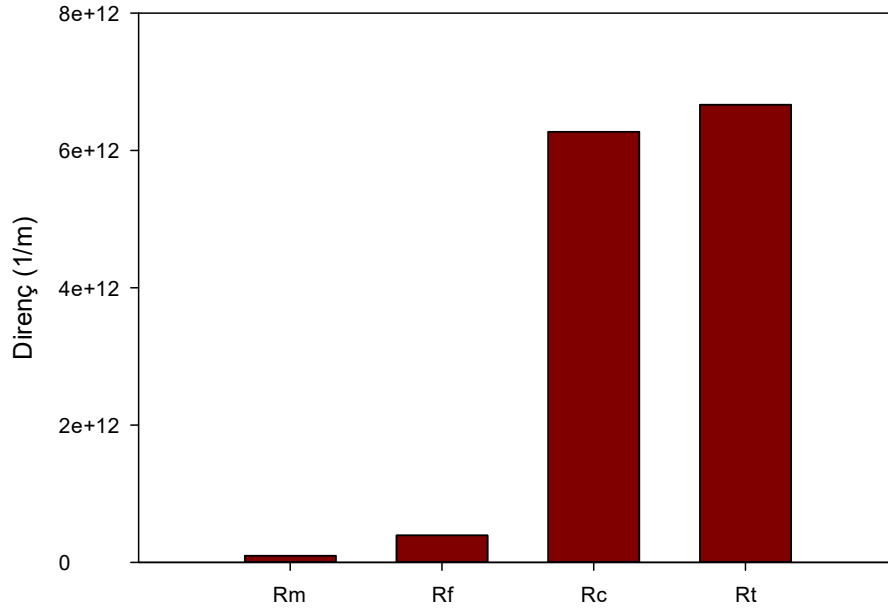
4.3.2.6. Filtrasyon Dirençleri

İP 3.2 döneminde AeMBR'de elde edilen toplam direnç değerleri Şekil 174'de verilmiştir. Genel olarak toplam direnç değerleri oldukça düşük olmakla birlikte çalışma dönemi süresince yükselme eğilimi göstermiştir. Önceki dönemde elde edilen toplam direnç verilerine benzer değerler elde edilmiştir. Şekil 140'da AnMBR'ye ait toplam direnç değerleri sunulmuş olup, AeMBR'ye kıyasla çok daha yüksek direnç değerleri elde edilmiştir.

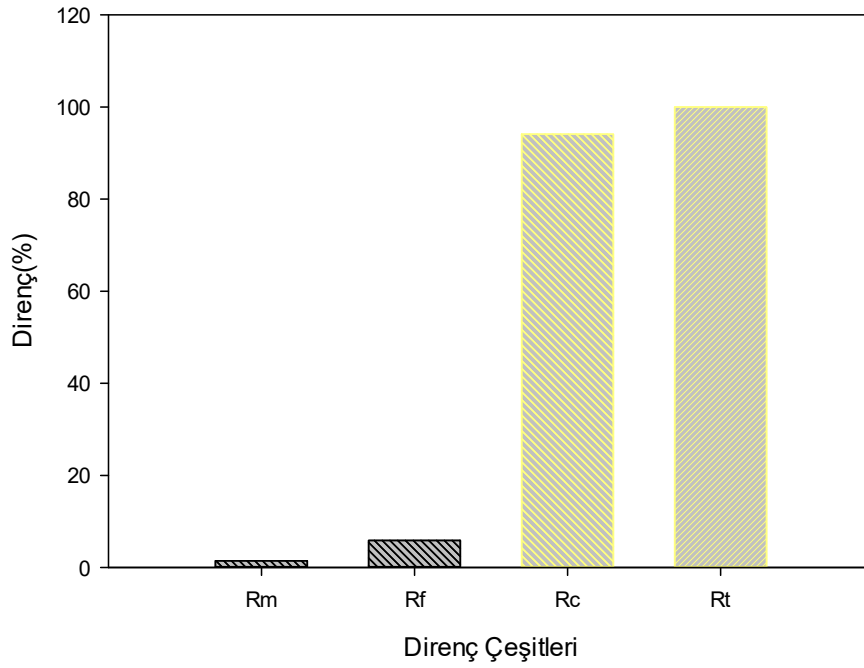


Şekil 174. AeMBR'ye ait toplam direnç değişimi (İP-3.2)

Dirençler belirlenirken kirleticilerin oluşturduğu toplam direnç, kimyasal yıkama sonrasında oluşan direnç ve giderilemeyen kirliliğe göre oluşan dirençler kıyaslanmıştır. Farklı direnç türlerine ait değişim ise aşağıda Şekil 175'de sunulmuştur. Her bir direnç tipinin toplam dirence katkısı da aşağıda Şekil 176'da sunulmuştur. Şekillerden ve Tablo 33'ten görüldüğü üzere, daha önceki çalışmalar gibi kek direnci diğer direnç türlerine nazaran oldukça yüksek orandadır. Tablodan da görüldüğü üzere kek direnci AeMBR'de AnMBR'ye kıyasla daha düşük seviyelerde olup, AeMBR'de por tıkanması daha yüksek seviyelerdedir. Bunun temel nedeninin ise AeMBR'de partikül boyutunun ($47\ \mu\text{m}$) AnMBR'ye ($55\ \mu\text{m}$) kıyasla daha düşük olması nedeniyle olduğu düşünülmektedir.



Şekil 175. AeMBR'ye ait farklı dirençlerin değişimi (İP-3.2)



Şekil 176. AeMBR'ye ait her bir direncin toplam dirence katkısı (İP-3.2)

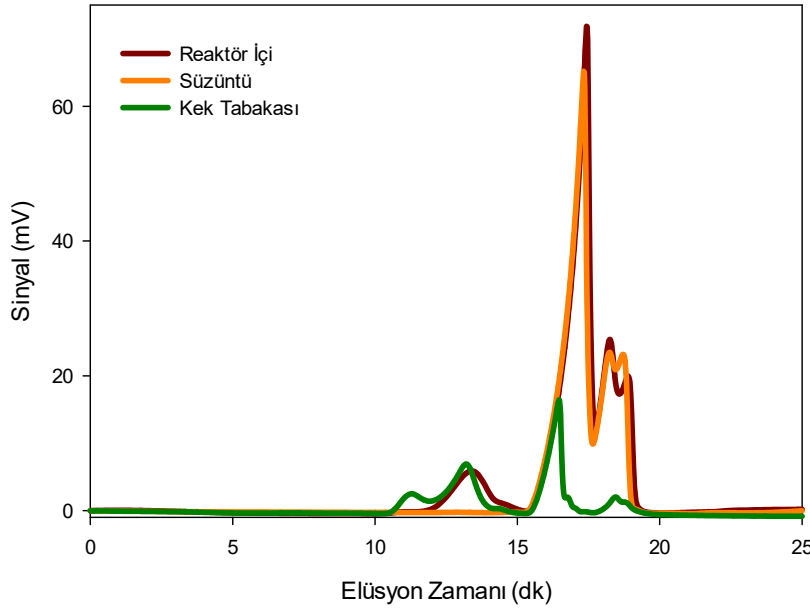
AnMBR ve AeMBR'de farklı dirençlerin toplam dirence oranları aşağıda Tablo 33'de verilmiştir.

Tablo 33. AnMBR ve AeMBR'de tıkanma çeşitlerinin % değişimi (İP-3.2)

Direnç çeşidi	AnMBR	AeMBR
Membran Direnci (R _m)	0,36	1,1
Kek Direnci (R _c)	98,9	93
Por Tıkanma direnci (R _f)	0,74	5,9
Toplam Direnç (R _t)	100	100

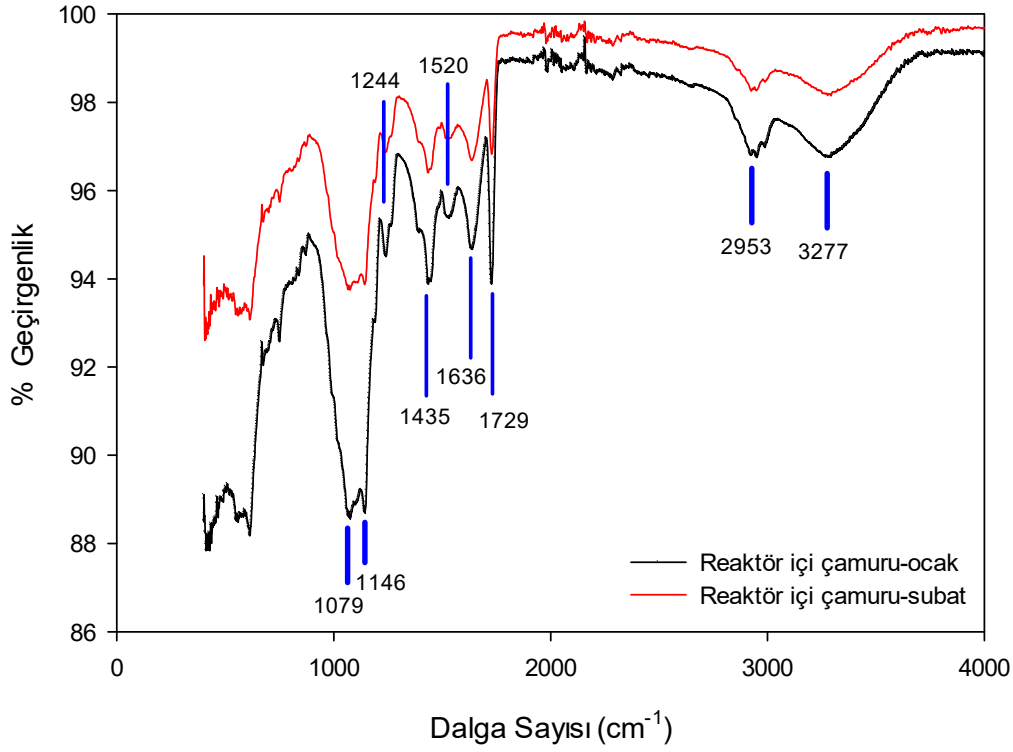
4.3.2.7. Membran Kirleticilerinin Karakterizasyonu (İP-4 ve İP-5)

Çalışmada AeMBR'nin reaktör içi ve süzüntüden alınan numuneler ile membran kekinden alınan numunelerle yapılan GPC sonuçlarına ait grafik Şekil 177'te verilmiştir. Numunelere ait piklerde reaktör içi ve çıkışta çoğunlukla aynı veya benzer pikler görülmektedir. Özellikle 15-20. dakikalar arasında çıkan, düşük moleküler ağırlığa sahip organik maddelerin pikleri birbirinin aynısı olup, yükseklikleri süzüntüde bir miktar daha düşüktür. Bu tür organik maddeler 0,45 µm membrandan geçebilecek boyutlarda olup, genelde kek tabakasında tutulabilmektedir. Ancak AeMBR'de bu organik maddelerin tutulması özellikle AnMBR'ye kıyasla düşük seviyelerde kalmıştır. Bunun nedeni AeMBR'de membran üzerinde o dönemde oluşan kekin gözenekli ve ince yapısıdır. Bu nedenle anaerobik reaktördekinden farklı olarak reaktör içerisinde bulunan küçük molekül ağırlıklı organik bileşikler membran keki tarafından tutulmamış ve yakın oranlarda süzüntüde de görülmüştür. Ayrıca, AnMBR'de zaten yüksek moleküler ağırlıklı organikler filtrasyon sırasında giderilmiş olup, zaten AMBR'ye düşük moleküler ağırlıklı organikler beslenmiştir. Dolayısıyla reaktör içi ve çıkışında benzer organiklerin gözlenmesi doğaldır. Fakat reaktör içerisinde elüsyon zamanı yaklaşık 13. dakika olan ve yaklaşık 1000 kDa luk bir pik gözlenmiş olup, bu pike karşılık gelen göreceli olarak büyük organik maddeler membran tarafından tutulabilmiş ve süzüntüde gözlenmemiştir. Bununla birlikte, kekten yapılan GPC ölçümünde de aynı pikin gözlenmiş olması bu bulguyu desteklemektedir. Benzer şekilde, kek tabakasının GPC ölçümünde 15-20. dakikalar arasında düşük sinyallerle gözlenen pikler de yine reaktör içi ve süzüntü pikleri arasındaki yükseklik farkını desteklemektedir.



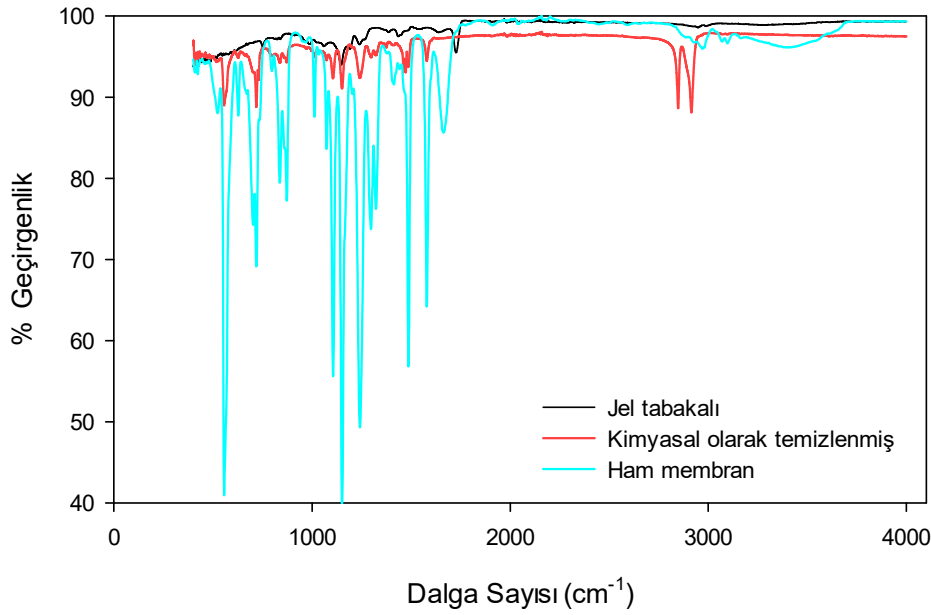
Şekil 177. AeMBR’de reaktör içi, çıkış ve kek tabakasından alınan numunelere ait GPC sonuçları (İP-3.2)

AeMBR’ye ait iki farklı gün alınan reaktör içi numunelerinde elde edilen FTIR analiz sonuçları Şekil 178’de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi membran yüzeyindeki kek ve reaktör içinden alınan numunelerle yapılan FT-IR analizi sonucunda elde edilen 1079 1/cm ve 1146 1/cm dalga sayısındaki piklerin polisakkarit ve türevi maddeler olduğu düşünülmektedir. 1417 1/cm ve 1717 1/cm aralığında kalan pik değerleri ise protein yapılı bileşikler göstermektedir. 2953 1/cm civarında gözlenen pik hücreli lipitlerden kaynaklı olmaktadır ve EPS’in ana bileşimini oluşturmaktadır. 3277 1/cm’de gözlenen pik amid gruplarının O-H gerilmeleri ya da N-H gerilmelerini belirtmektedir. Şekilde ayrıca görüldüğü gibi reaktör içinden farklı dönemlerde alınan 2 numunede elde edilen pikler oldukça benzerdir, sadece % geçirgenlik değerleri farklıdır. Bu beklenen bir durum olup, reaktör içerisinde organik maddelerin yapısının işletme süresince çok fazla değişmediğini göstermektedir.



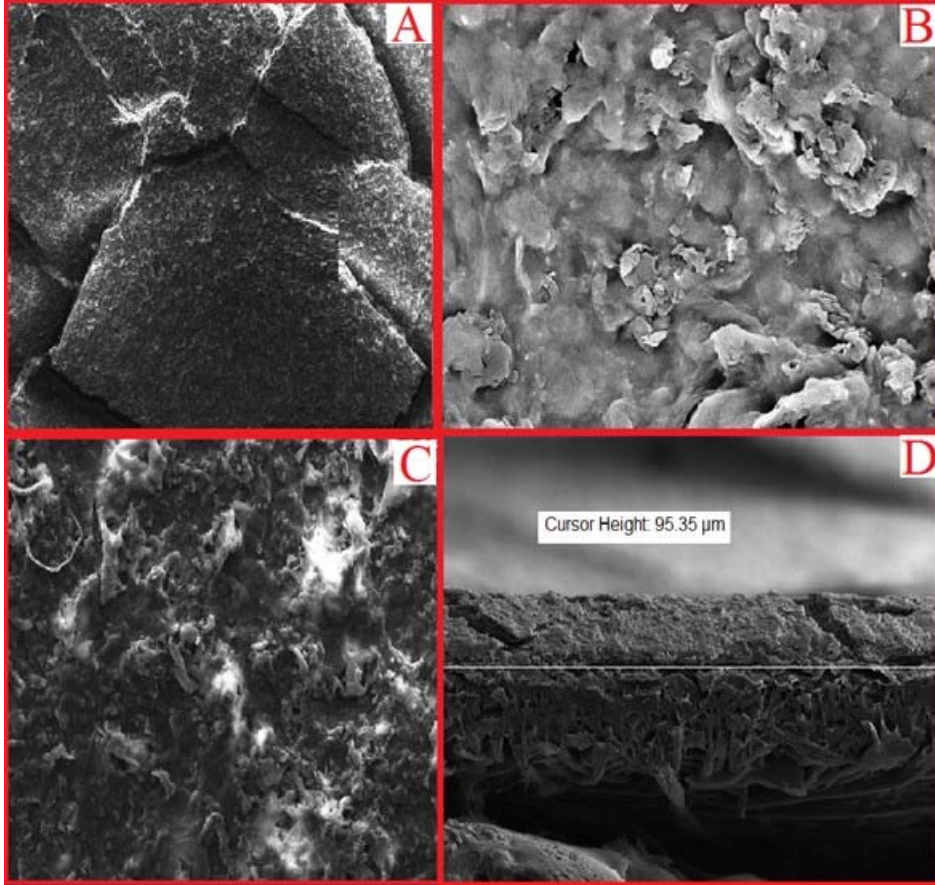
Şekil 178. AeMBR'nin farklı zamanlarda reaktör içinden alınan çamur numunelerinin FT-IR analizi görseli (İP-3.2)

AeMBR'ye ait jel tabakalı membran, kimyasal olarak temizlenmiş membran ve kullanılmamış ham membrandan alınan numunelere ait FT-IR taraması sonuçları Şekil 179'de verilmiş olup piklerin kimyasal olarak temizlenmiş ve ham membranda oldukça benzer olduğu görülmüştür. Ancak bazı organik bileşiklerin kimyasal yıkama sonrasında bile membran üzerinde kaldığı anlaşılmaktadır.

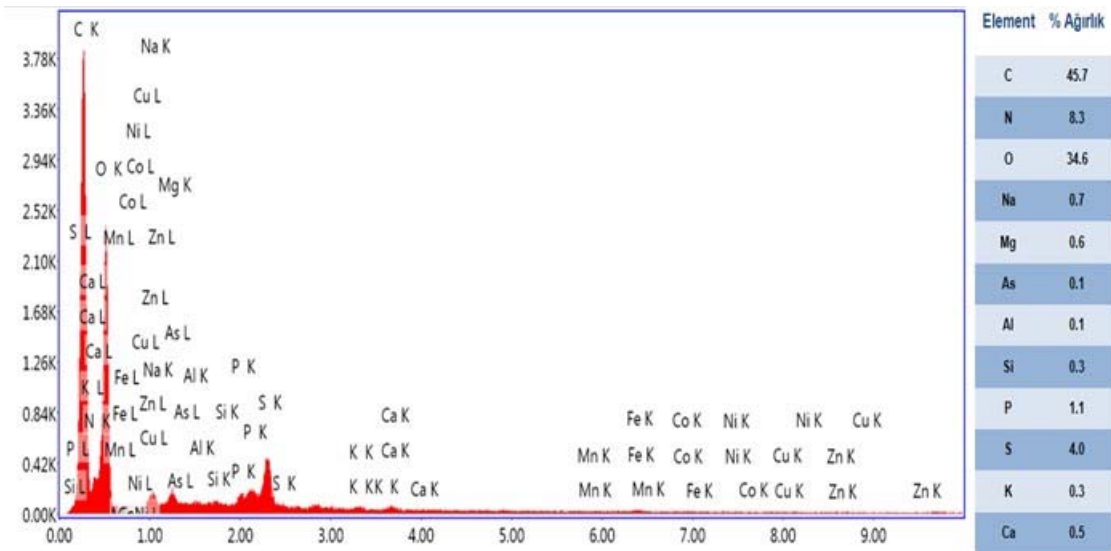


Şekil 179. AeMBR’de kullanılan ham membranın, kimyasal olarak temizlenmiş ve jel tabakalı membran yüzeylerine ait FT-IR analizi sonuçları (İP-3.2)

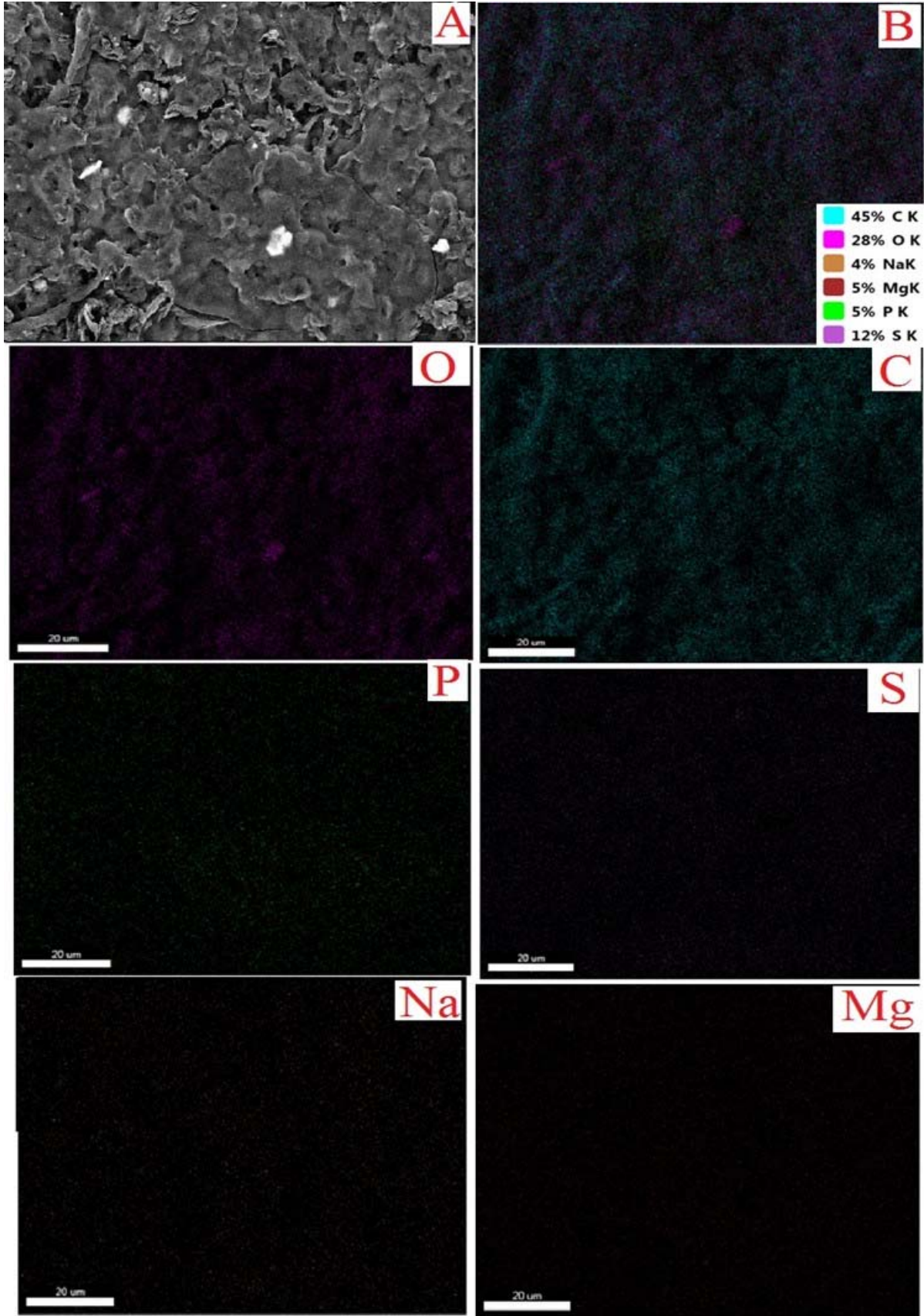
Kek tabakalı membran numunelerine ait SEM görüntüleri Şekil 180’da verilmiştir. İşletme süresi boyunca membran yüzeyinde oluşan ve zaman zaman por tıkanmasına sebebiyet vererek TMP’nin yükselmesine neden olan membran yüzeyinde belli bir bölgede yoğunlaşmış olarak bulunan bir kek veya jel tabakasındaki kirleticiler görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi membran üzerinde yaklaşık 95 μm kalınlığında bir kek tabakası oluşmuştur. Membran üzerinde biriken kirleticilerin daha belirgin olarak tanımlanabilmesi için SEM görüntüleri alınan membranlarda ayrıca SEM-EDS (Scanning Electron Microscopy with X-Ray microanalysis) analizleri de gerçekleştirilmiştir. Kullanılmış membrana ait analiz sonuçları Şekil 181’de verilmiştir. AnMBR membran kekinden farklı olarak kek yapısında beklendiği gibi metallerin ağırlıkça yüzdeleri çok düşüktür. Ağır metaller AnMBR’de giderildiği için AeMBR’deki kekta bu ağır metaller önemli ölçüde gözlenmemiştir. Aksine C yüzdesi yüksek olup (%45), organik içerikli bir kekin aerobik MBR membranı üzerinde oluştuğu kesin olarak anlaşılmaktadır. Şekil 182’de kek tabakalı membrandan haritalama yöntemiyle alınan SEM görüntüleri de kek tabakasının büyük oranda karbon ve oksijenden oluştuğunu göstermektedir. AeMBR’de gelişen kek (veya jel) tabakasında P içeriğinin varlığı %1,1 olarak kaydedilmiştir.



Şekil 180. AeMBR’de kek tabakalı membrana ait farklı yakınlaştırmalarla verilmiş yüzey (A:100x, B:5000x, C:1000x) ve (D) kesit SEM görüntüleri (İP-3.2).

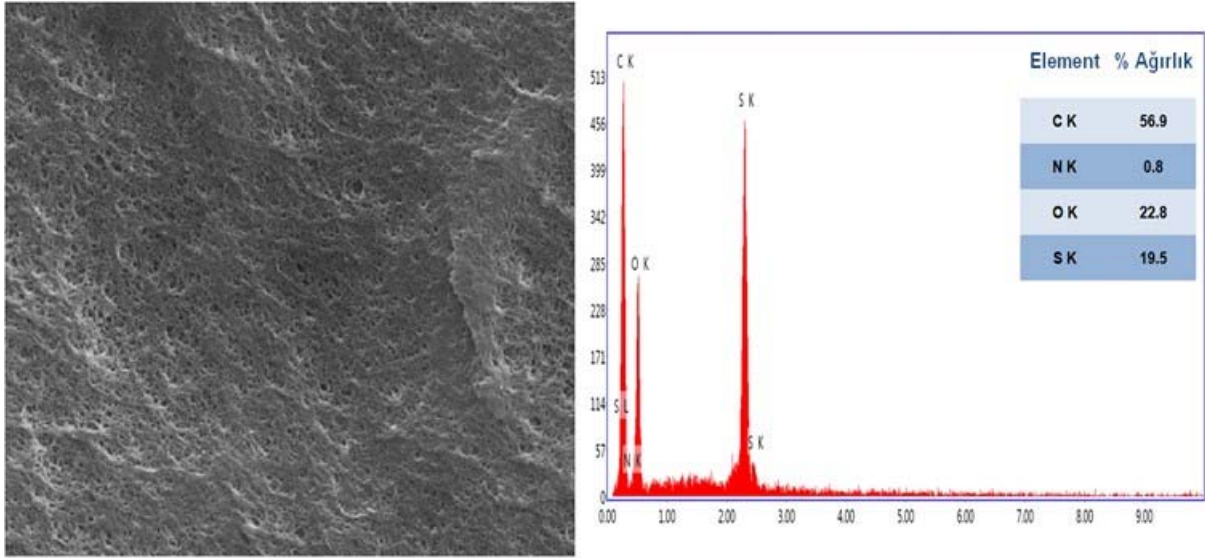


Şekil 181. AeMBR’de kek tabakalı membrana ait SEM-EDS grafiği ve bileşenlerin ağırlıkça yüzdeleri (İP-3.2)



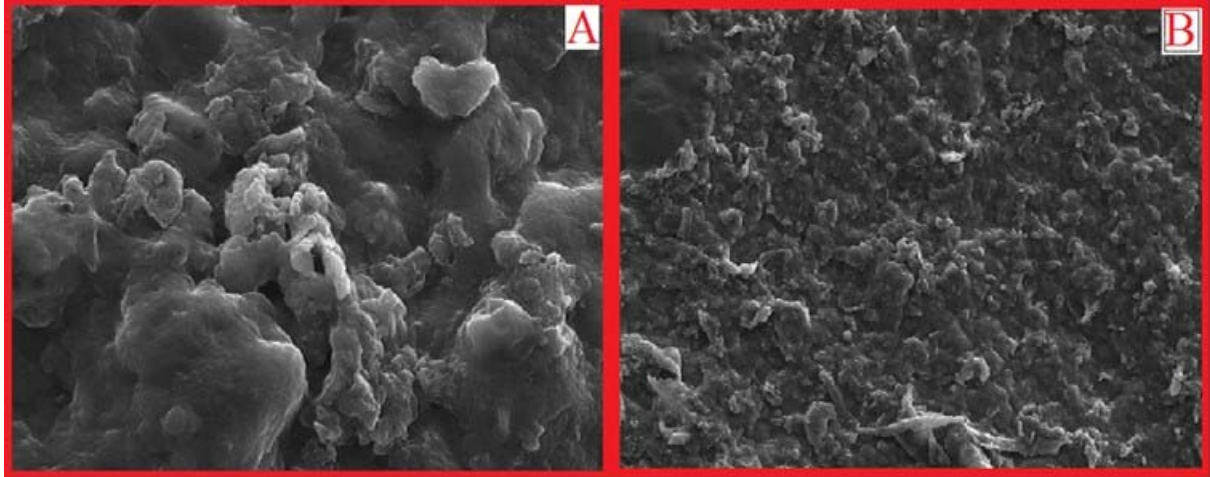
Şekil 182. AeMBR’de kek tabakalı membrandan haritalama yöntemiyle alınan SEM görüntüleri (A: SEM Görüntüsü, B: Bütün Elementler için haritalama) (İP-3.2)

Şekil 183’de verilen SEM ve SEM-EDS analizleri, kimyasal yıkama sonrasındaki membran numunesinde az da olsa kirleticilerin bir bölümünün giderilemeyip membran yüzeyinde kalıcı kirlilik oluşturduğu görülmüştür. Yıkama işlemi daha önceden bahsedildiği gibi fiziksel olarak membran yüzeyinin sıyırılmasından sonra membranın 1000 mg/L’lik NaOCl ve sonrasında pH:2’de asidik su ile yıkanması ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 181’de Kirli membran yüzeyinde organik madde birikiminden dolayı N (%8,3) ve O (%34,6) bileşenlerinin artış gösterdiği, akabinde yapılmış olan kimyasal yıkama sonucunda bu kirleticilerin giderildiği görülmektedir. Şekil 183’da N ve O elementlerinin ağırlıkça oranları sırasıyla %0,8 ve %22,8’e inmiştir.

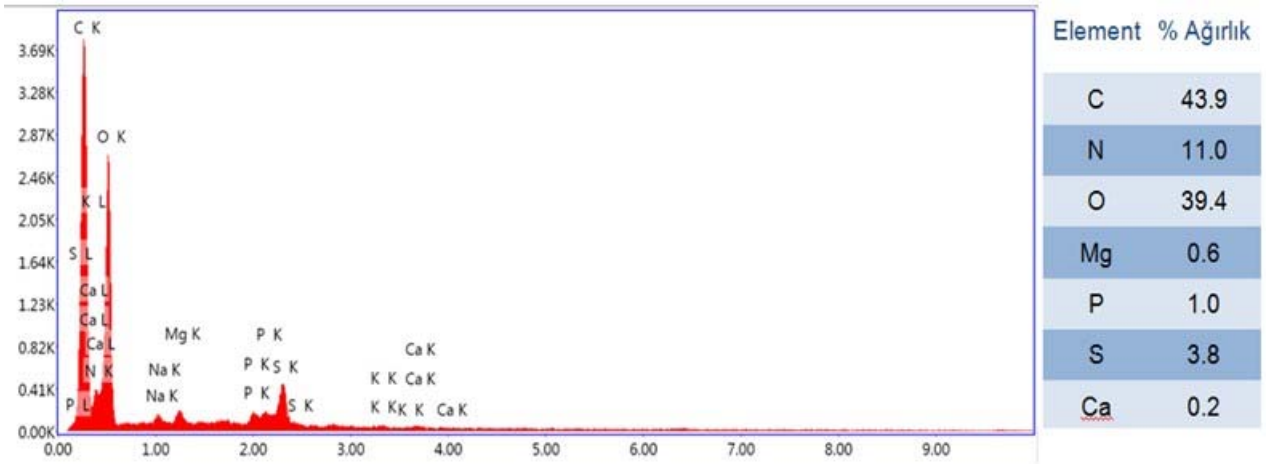


Şekil 183. AeMBR’de kullanılan kimyasal olarak temizlenmiş membranın SEM görüntüleri ve SEM-EDS ölçümüne ait grafik (İP-3.2)

AeMBR reaktör içi çamurundan alınan numuneye ait SEM görüntüleri ve SEM-EDS analizleri sırasıyla Şekil 184 ve Şekil 185’de sunulmuştur. Bakterilerin yoğun bir EPS matrisinin içinde gizlendiği görülmektedir. Elementel analiz sonuçları ise beklenildiği gibi membran kekinde elde edilen sonuçlara oldukça yakındır. Muhtemelen reaktörde biriken kükürt nedeniyle S konsantrasyonu çamur içerisinde oldukça yüksektir.

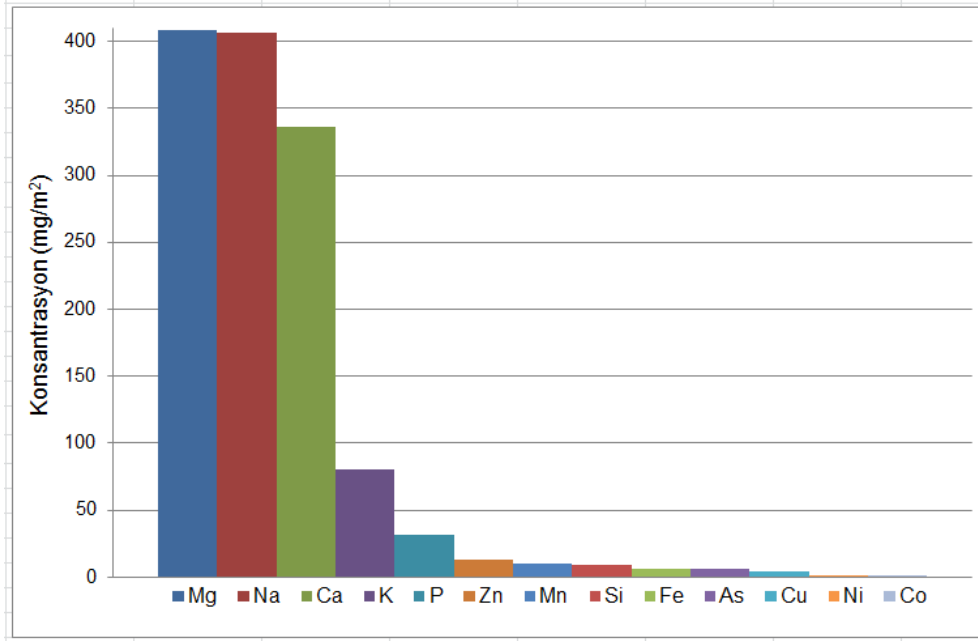


Şekil 184. AeMBR reaktör içi çamurundan alınan numuneye ait SEM görüntüleri (A:5000x, B:1000x) (İP-3.2)



Şekil 185. AeMBR reaktör içi çamurundan alınan örneğe ait SEM-EDS grafiği ve bileşenlerin ağırlıkça yüzdeleri (İP-3.2)

SEM-EDS analizlerine ilave olarak membran üzerindeki kek/jel tabakaları da ekstrakte edilerek ICP'de inorganik maddelerin analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 186'da farklı zamanlarda yapılan ICP ölçümüne ait sonuçların ortalamaları alınarak çizilen grafik gösterilmiştir. ICP sonuçlarına göre de kek tabakasında Ca (330 mg/m²) ve P (35 mg/m²) konsantrasyonlarının bir önceki iş paketi dönemine göre (Ca: 1580 mg/m², P:750 mg/m²) çok daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu da membran üzerinde hidroksiapatit (Ca₅(PO₄)₃OH), Ca₃(PO₄)₂, CaHPO₄ çökeleklerinin daha az biriktiği sonucunu ortaya koymaktadır. Öte yandan Mg ve Na gibi elementler için her 2 dönemde de benzer bulgular elde edilmiştir.



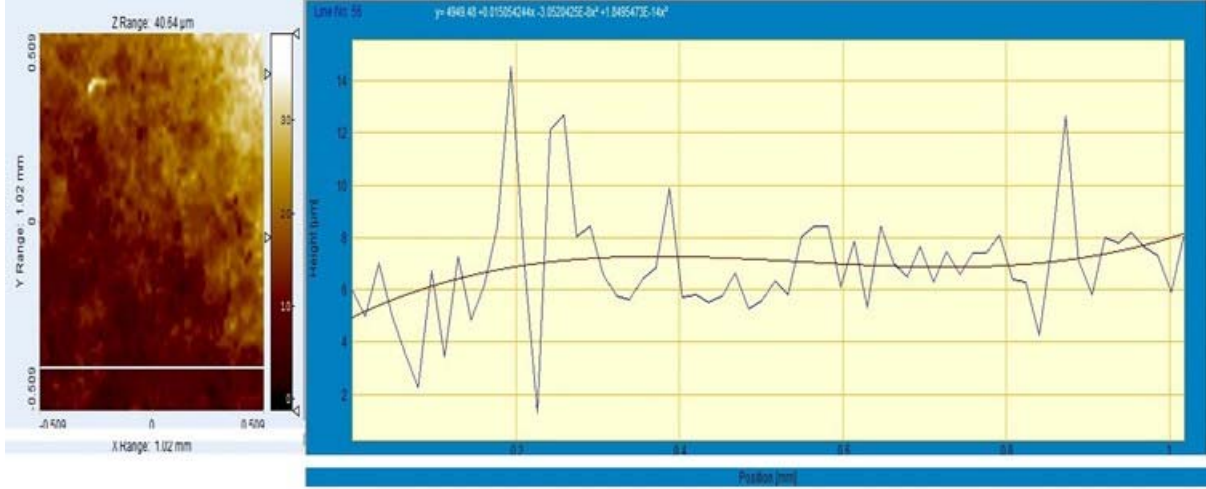
Şekil 186. AeMBR'de kirlenmiş kek içerisindeki inorganik maddelerin konsantrasyonları (İP-3.2)

İnorganik elementler için reaktör içerisinde alınan çamur numunesinde yapılan XRF analizlerinde de benzer şekilde Na ve Mg'un ağırlıklı olarak çamurdaki inorganik bileşiklerin büyük bölümünü oluşturduğu Tablo 34'da verilen XRF sonuçlarında da görülmektedir.

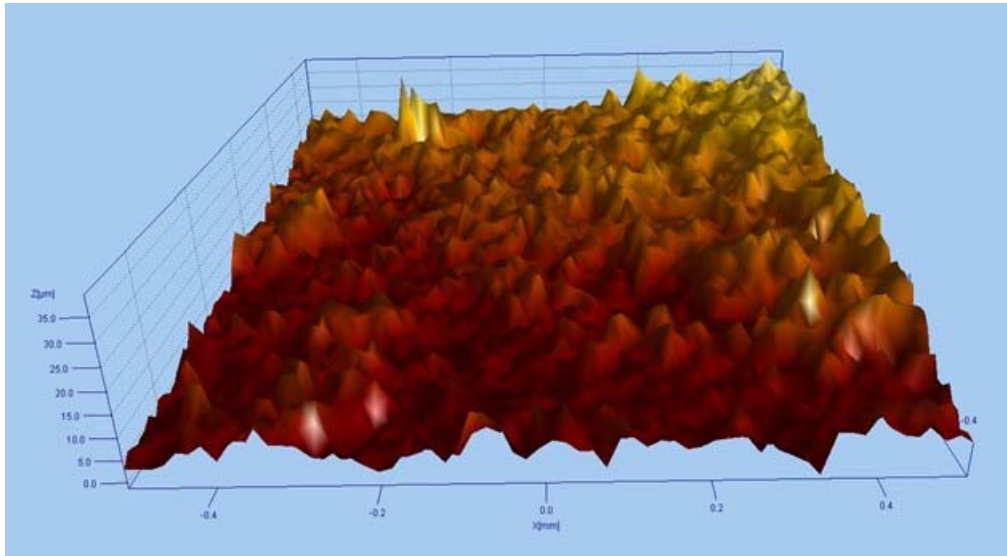
Tablo 34. AeMBR içinden alınan numunede yapılan XRF analizleri (İP-3.2)

Element	Konsantrasyon
Na	0,48%
Mg	0,33%
Si	0,05%
P	0,21%
K	0,04%
Ca	0,16%
Mn	0,01%
Fe	0,20%
S	1,45%
Cl	699 PPM
Co	6 PPM
Cu	98 PPM
Mo	5 PPM
Ni	54 PPM
Pb	5 PPM
Zn	1150 PPM

Şekil 187 ve Şekil 188’de kek tabakalı membranların optik profilometreyle elde edilmiş pürüzlülük grafiği ve kesitleri görülmektedir. AeMBR’den alınan kek tabakalı membranda yüzey pürüzlülüğü anaerobik MBR kek tabakalı membrandan bir miktar daha düşük olarak, 40,54 μm maksimum değerinde tespit edilmiştir.



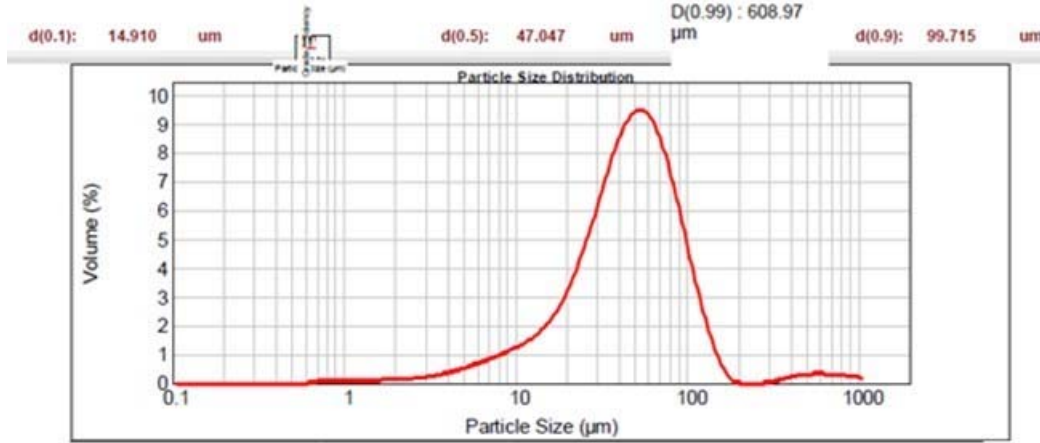
Şekil 187. AeMBR’de Optik Profilometre analizi ile elde edilen kek tabakalı membrana ait yüzey pürüzlülük grafiği (İP-3.2)



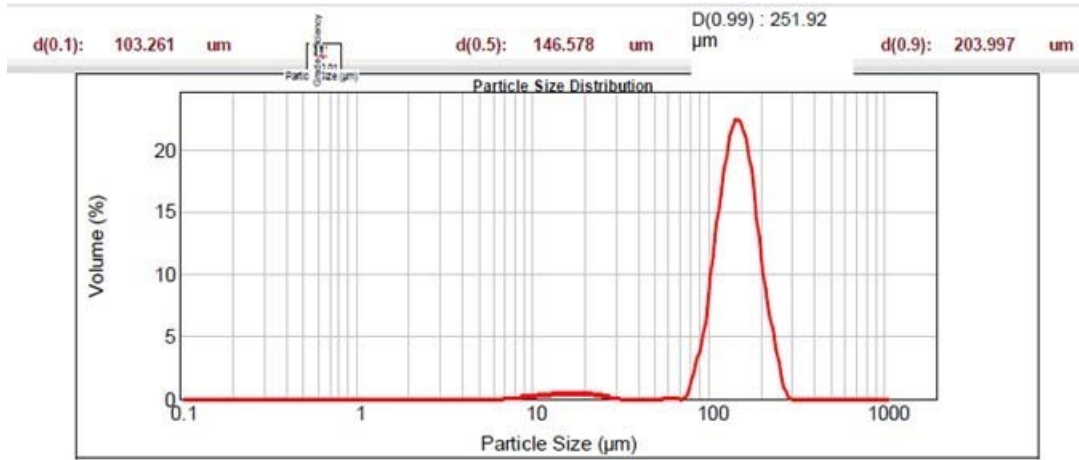
Şekil 188. AeMBR kek tabakalı membranın Optik Profilometre analizine ait görseller (İP-3.2)

AeMBR reaktör içerisinde alınan çamur numunelere ait partikül boyut analizleri Şekil 189’de verilmiştir. Partikül boyut dağılımında reaktör içi numunesinde medyan değer yaklaşık 55 μm olarak tespit edilmiş olup, bu dönem içerisinde AnMBR için elde edilmiş değerle (Şekil 156) aynı seviyelerde olmuştur. AeMBR süpernatantından alınan numune de ise medyan değer yaklaşık 105 μm olarak tespit edilmiştir. Fakat tabloda görüldüğü gibi küçük partiküller veya

kolloidal maddeler gözlenmemiştir. Reaktör içerisindeki taneler 3 μm ile 120 μm arasında ve 400-1000 μm arasında değişmektedir (bimodal dağılım). Süpernatant da ise santrifüj sonrası yine bimodal bir dağılım gözlenmekle birlikte, 10-30 μm ve 90-200 μm arasında dağılım gözlenmiştir. Dağılım çok daha dar ve pikler çok daha dik olup, süpernatant da ince partiküller (< 10 μm) gözlenmemiştir. Bu da filtrasyon performansının yüksek olmasını sağlamaktadır.



Şekil 189. AeMBR reaktör içi çamur numunesine ait partikül boyut dağılımını (İP-3.2)



Şekil 190. AeMBR reaktör içi süpernatantına ait partikül boyut dağılımını (İP-3.2)

4.3.2.8. AeMBR Çamurunun Filtrelenebilirlik ve Rheolojik Özellikleri

Aerobik MBR çamurunun filtrelenebilirlik ve reolojik özelliklerini belirlemek amacıyla reaktörde viskozite, CST, SF ve SRF analizleri yapılmıştır.

Tablo 35’de farklı zamanlarda alınan numunelerde Bingham modeline göre yapılan analizlerde elde edilen sonuçlar verilmiştir.

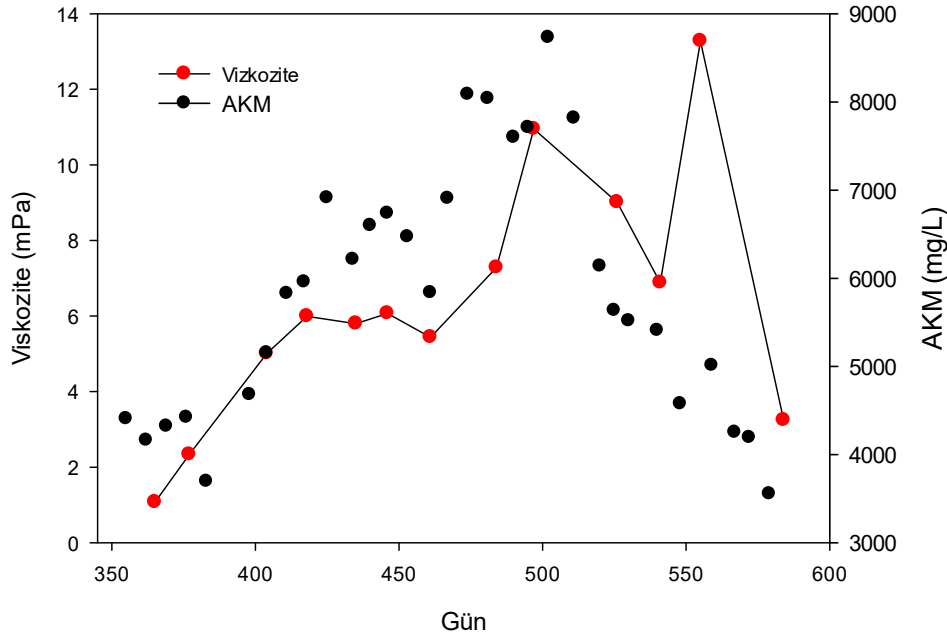
Zamana bağlı olarak her iki parametrenin de değişimi ayrıca Şekil 191’de sunulmuştur. Ayrıca literatürdeki çalışmalar, viskozite ile AKM arasında kuvvetli bir korelasyon olduğunu

vurgulamaktadır (Guglielmi vd., 2010; Hasar vd., 2004). Yapılan bu çalışmada da vizkozite ile AKM arasında doğrudan bir ilişki olduğu görülmektedir. Vizkozite AKM'nin yükseldiği dönemde artmış, düştüğü dönemde ise aynı oranda azalmıştır.

Tablo 35. AeMBR'de Bingham plastik viskozite modeline göre farklı zamanlarda yapılan viskozite test sonuçları (İP-3.2)

Gün	η	Zo
365	1,07	412,66
377	2,34	308,81
404	5,01	159
418	5,99	282,15
435	5,80	193
446	6,07	251
461	5,44	182
484	7,28	216
497	10,95	204,73
526	9,01	159
541	6,88	137
554	11,50	11,394
583	3,24	32,137
ortalama	6,19	196,06
stdv	2,94	103,01

Tablodan ve şekilden de görüldüğü üzere, viskozite AKM artışına bağlı olarak 1,07 mPa seviyesinden 11,50 mPa seviyelerine kadar yükselmiş olup, AKM düşüşüyle 3,24 mPa seviyelerine inmiştir. Bu iş paketinde ortalama viskozite değeri ise $6,19 \pm 2,94$ mPa olarak elde edilmiştir. Son aşamalarda özellikle AeMBR'ye gelen sülfür konsantrasyonunun düşmesi ve buna bağlı olarak reaktörde oluşan elementel kükürdün azalması da vizkozitenin düşmesinde önemli bir etmendir. Projenin 4 kat seyreltmeli metal beslemesinin olduğu iş paketinde (İP-3.1), viskozite değerleri daha stabil kalmış olup, 4,2-8,2 mPa değerleri arasında değişmiştir. Ancak bu aşamada daha geniş bir aralıkta (1,07-11,50 mPa) değerler elde edilmiştir. Bunun temel nedeni ise daha önce bahsedildiği üzere AKM konsantrasyonundaki değişimdir (Şekil 191).



Şekil 191. AeMBR’de zamana bağlı olarak viskozitenin değişimi (İP-3.2)

CST ve spesifik CST değerleri AnMBR ve AeMBR için Tablo 36’da kıyaslanmıştır. Tabloda görüldüğü gibi CST değeri AeMBR’de bir miktar daha yüksektir. Ancak AKM konsantrasyonları AeMBR’de daha düşüktür. Bu nedenle de CST, AKM konsantrasyonuna göre normalize edilmiştir. Normalize edilmiş değerlere bakıldığında ise, AeMBR’de AnMBR’ye göre çok daha yüksek spesifik CST bulunmuştur.

Tablo 36. AnMBR ve AeMBR’de CST ve spesifik CST değerlerinin kıyaslanması

	AnMBR (1/2 metal)	AeMBR (1/2 metal)
CST (sn)	38,81±15,44	46,21±37,88
Spesifik CST (L.sn/g)	1,53±0,76	7,60±4,69

AeMBR’da çamur filtrasyon özellikleri hakkında bilgi sahibi olmak için SRF ve SF testleri yapılmıştır (Tablo 37 ve Tablo 38). Farklı zamanlarda alınan numuneler üzerinde ölçülen ortalama SRF değeri $1,25 \cdot 10^{14}$ m/kg ve ortalama SF değeri de 61,7 mL/dk olmuştur. AnMBR’de SRF ortalama değeri ise daha önce de tartışıldığı gibi ortalama $5,12 \cdot 10^{13}$ m/kg ve SF değeri de 0,5-3 mL/dk arasında değişen değerlerde bulunmuştur (Şekil 161). Özellikle SF

değerleri AeMBR'de filtrelenebilirliğin çok daha iyi olduğunu göstermektedir. Bu durum yukarıda tartışıldığı gibi reaktör işletimi sırasında gözlenen TMP ve toplam direnç değerlerinde de görülmüştür.

Tablo 37. AeMBR'den farklı zamanlarda ölçülen SRF verileri (İP-3.2)

Gün	SRF (m/kg)
363	8,46E+13
408	1,62E+13
422	1,47E+13
457	7,95E+12
462	8,51E+12
464	1,00E+13
475	3,18E+13
485	4,08E+13
513	2,76E+14
527	3,82E+14
569	5,06E+14
Ortalama	1,25E+14
Stdv	1,69E+14

Tablo 38. AeMBR'den farklı zamanlarda ölçülen SF verileri (İP-3.2)

Gün	SF (mL/dk)
457	82,50
462	67,28
464	76,66
475	48,20
485	47,05

527	86,23
569	23,95
Ortalama	61,70
Stdv	21,09

4.4. Sıralı AnMBR+AeMBR'nin Metal İçeren Sentetik AMS ile Seyreltilmeden Beslenmesi ve Sistem Performansının Test Edilmesi (İP-3.3)

Çalışmanın daha önceki aşamalarında metalsiz olarak ve farklı seyreltmelerle sisteme metal beslenmiş olup, bu aşamada ise proje önerisinde öngörülen ve gerçek bir AMS'yi temsil eden yüksek metal konsantrasyonlarına sahip sentetik AMS sisteme baslenmiştir. Bu iş paketinde yapılan çalışmalara ait sonuçlar ise aşağıdaki bölümlerde detaylı olarak incelenmiştir.

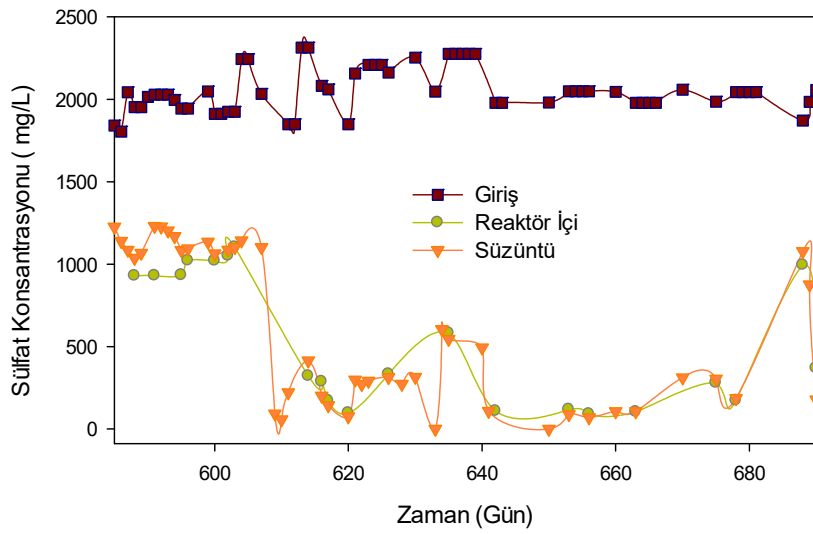
4.4.1 AnMBR Performansı (İP-3.3)

4.4.1.1. Sülfat Giderimi ve KOİ Oksidasyonu

İş paketi 3.3 döneminde AnMBR sülfat giderimi amacıyla yaklaşık 105 gün boyunca işletilmiş olup, giriş, reaktör içi ve süzöntüdeki sülfat ve KOİ konsantrasyonları aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir (Şekil 192 ve Şekil 193). Giriş sülfat konsantrasyonlarının 2.060 ± 169 mg/L mertebesinde ölçüldüğü bu dönem zarfında çıkış sülfat konsantrasyonları ise giriş KOİ'sinin 600 mg/L olduğu ilk 25 gün içerisinde 1.129 ± 62 mg/L düzeyinde elde edilmiştir. Bu 25 günlük dönem içerisinde elde edilen %50'nin altındaki giderim verimleri SİB için gerekli organik maddenin yetersiz kalmasından dolayıdır. İş paketinin geri kalan bölümünde giriş KOİ'si tekrar 1.500 mg/L seviyesine çıkarıldığı için reaktör süzöntüsündeki sülfat konsantrasyonları 222 ± 160 mg/L seviyelerine düşürülmüştür. Bu dönem zarfında birkaç kere reaktör işletiminde anaerobik koşulların tam olarak sağlanamaması nedeniyle geçici olarak çıkış sülfat konsantrasyonu 500-600 mg/L seviyelerine, hatta son dönemde 1.000 mg/L'e kadar çıkmış, ancak reaktörde karşılaşılan sorunun giderilmesiyle sülfat tekrar 100-200 mg/L seviyelerine indirilmiştir (Şekil 192). Bu dönemde sülfat giderim verimleri, sorunların yaşandığı dönemler haricinde, % 90-95 seviyelerinde gerçekleşmiştir.

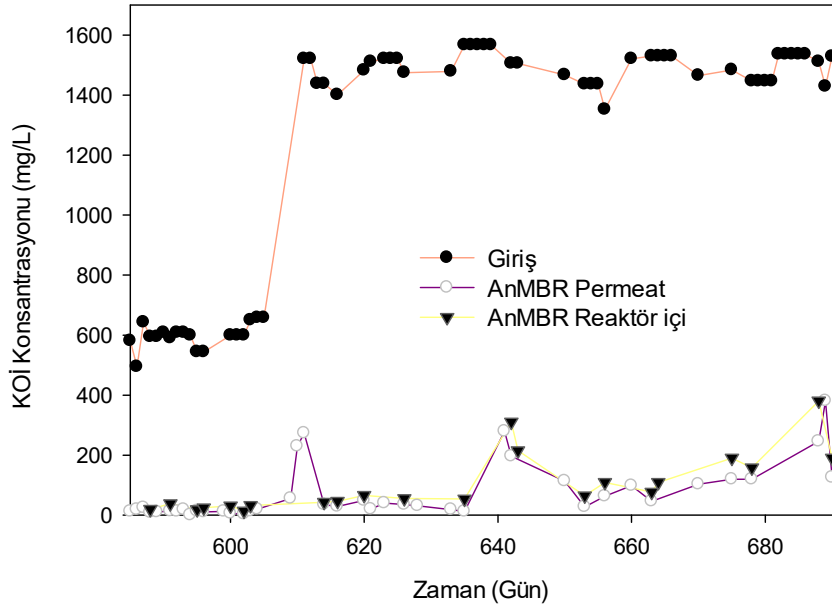
KOİ giderim verimi ise aynı dönemde ortalama olarak yaklaşık 92 ± 9 seviyelerine ulaşmıştır. Bu dönemde (KOİ'nin girişte 600 mg/L olduğu ilk dönem haricinde) giriş KOİ konsantrasyonları 1.552 ± 172 mg/L iken reaktör içi KOİ konsantrasyonları ise 121 ± 90 mg/L seviyesinde, süzöntü KOİ konsantrasyonları ise 112 ± 127 mg/L seviyesinde elde edilmiştir (Şekil 193). Reaktörde

elde edilen yüksek sülfat ve KOİ giderimleri; KOİ'nin temel olarak sülfat indirgeme amacıyla kullanıldığını göstermekte olup, SİB lerin aktivitelerinin arttığı ve metanojenik aktivitenin ise çok azaldığı anlaşılmaktadır. Bu aşamada elde edilen KOİ/Sülfat giderim oranı 0,8 civarında olup, SİBler için teorik değerden (0,67) biraz fazladır. Bunun sebebi KOİ'nin bir kısmının büyüme için kullanılmasıdır. Süzüntüdeki çözünmüş KOİ konsantrasyonları reaktör içinden alınan numunelere göre genellikle daha düşük bulunmuştur. Bunun nedeni önceki iş paketlerindeki de tartışıldığı gibi membran üzerinde oluşan kek tabakasındaki bakterilerin suyun geçişi sırasında ikincil bir arıtım gerçekleştirmeleridir.



Şekil 192. Anaerobik MBR sülfat giderim verimi (İP-3.3)

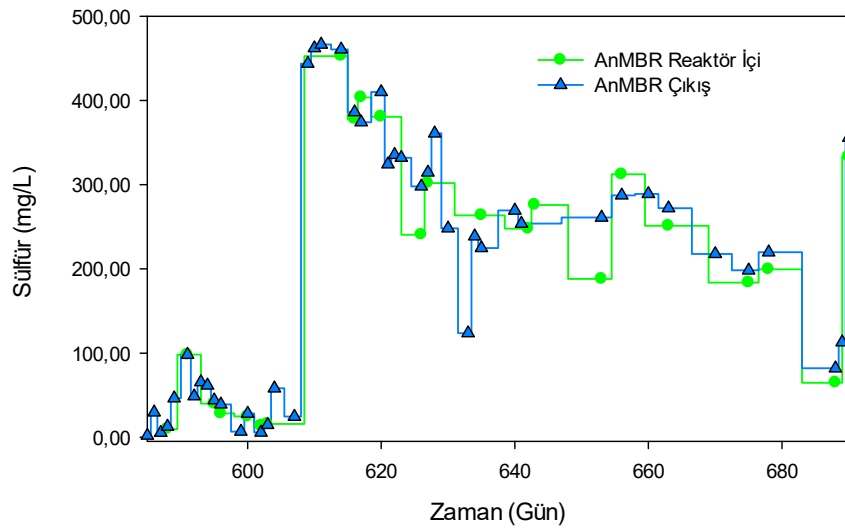
İp 3.3 süresince AnMBR'de SRT 60 günde ve HRT 1 günde tutulmuştur (Tablo 12). Sadece belirli dönemlerde HRT önce 1,86, daha sonra da 1,5 gün olarak uygulanmıştır, ancak bunun sülfat ve KOİ giderimlerine bariz bir etkisi tespit edilmemiştir. Giriş metal konsantrasyonlarının önceki dönemlere göre daha yüksek olmasına rağmen 1 günlük HRT ile hedeflenen sülfat giderim verimlerinin bu dönem içerisinde yakalanmış olduğu söylenebilir.



Şekil 193. Anaerobik MBR'de elde edilen KOİ giderimleri (İP-3.3)

4.4.1.2. AnMBR'de Alkalinite ve Sülfür oluşumu

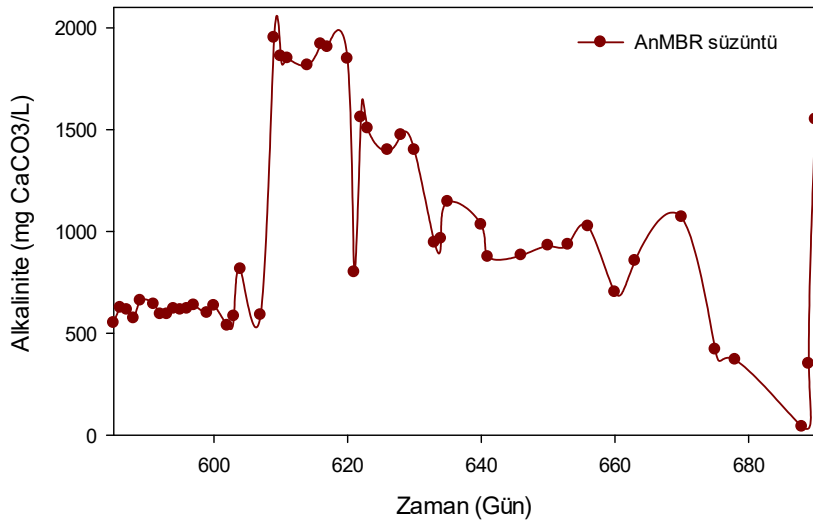
Çözünmüş sülfür ve üretilen alkalinite konsantrasyonlarının zamana bağlı olarak değişimi sırasıyla Şekil 194 ve Şekil 195'de gösterilmiştir.



Şekil 194. Anaerobik MBR'de çözünmüş sülfürün zamanla değişimi (İP-3.3)

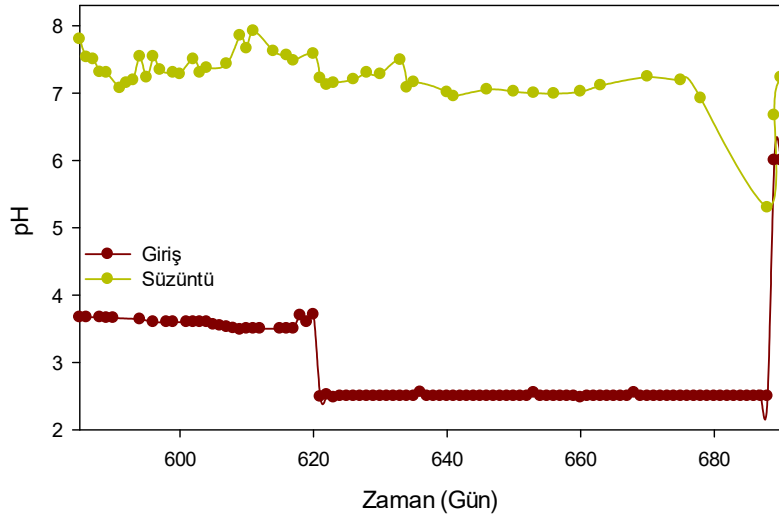
Hem alkalinite hem de sülfür konsantrasyonu sülfat giderimine paralel olarak değişmiştir. Sülfat gideriminin giriş KOİ'sinin yetersiz olması nedeniyle düşük olduğu 585-610. günler arasındaki dönemde AnMBR çıkış sülfür konsantrasyonları da 80 mg/L ve altında gerçekleşmiştir. Giriş

KOİ'sinin 1.500 mg/L'ye çıkarılması neticesinde sülfat gideriminin yüksek olduğu dönemlerde çıkış sülfür konsantrasyonu hızlı bir şekilde 450 mg/L seviyesine yükselmiş, ancak daha sonra kademeli olarak 200 mg/L seviyelerine kadar düşmüştür (Şekil 194). Bunun sonucu olarak da alkalinite kademeli olarak 2.000 mgCaCO₃/L'den 1.500, 1.000 ve 500 mgCaCO₃/L'ye düşmektedir (Şekil 195). Reaktöre giriş suyundaki pH'nın 620. günde 3,5'dan 2,5'a düşürülmesi (Şekil 196), ve arseniğin 640. günden itibaren 5 mg/L'den 10 mg/L'ye çıkarılmasının (Tablo 12) sülfür ve alkalinite üretimindeki bu düşüşte etkili olduğu söylenebilir.



Şekil 195. Anaerobik MBR'de alkalinitenin zamanla değişimi (İP-3.3)

Sülfidojenik koşullarda sülfatın etanol kullanılarak indirgenmesinde ikinci basamak olan asetat oksidasyonu neticesinde alkalinite oluşmaktadır. Bu nedenle sülfür ve alkalinite birbirine paralel olarak azalış göstermiştir. Sülfür konsantrasyonundaki dalgalanmalar reaktördeki membranın tıkanmasına bağlı olarak reaktör kapağının açılmasından ve bu nedenle reaktöre oksijen girmesinden kaynaklanmıştır. 630. günde sülfür konsantrasyonunun 100 mg/L'ye kadar düşüşü buna örnektir (Şekil 194). Ayrıca işletmenin 670. gününde proje önerisinde sunulan sentetik AMS'de bulunan metal konsantrasyonlarının (Tablo 2) iki katı sisteme beslenmiştir. Ayrıca, arsenik konsantrasyonu Tablo 2'de verilen değerin (5 mg/L) 4 katı olacak şekilde sisteme beslenmiştir. Bu dönemde reaktör girişinde metal konsantrasyonları 300 mg/L Fe, 100 mg/L Cu, 20 mg/L Co, 20 mg/L Mn, 20 mg/L Zn, 10 mg/L Ni ve 20 mg/L As. Bu koşullarda reaktör 20 gün kadar işletilmiştir. Dolayısıyla sistemdeki sülfür ve alkalinite değişimlerindeki salınım sisteme yüklenen yüksek metal konsantrasyonlarıdır. Seyretilmemiş metal ilavesinin yapıldığı İP 3.3 döneminde giriş pH'sı 3,5-2,5 arasında tutulmuş olmasına rağmen etanol oksidasyonu neticesinde alkalinite üretimi nedeniyle pH reaktör çıkışında 7-8 arasında seviyelerine değişmiştir (Şekil 196).



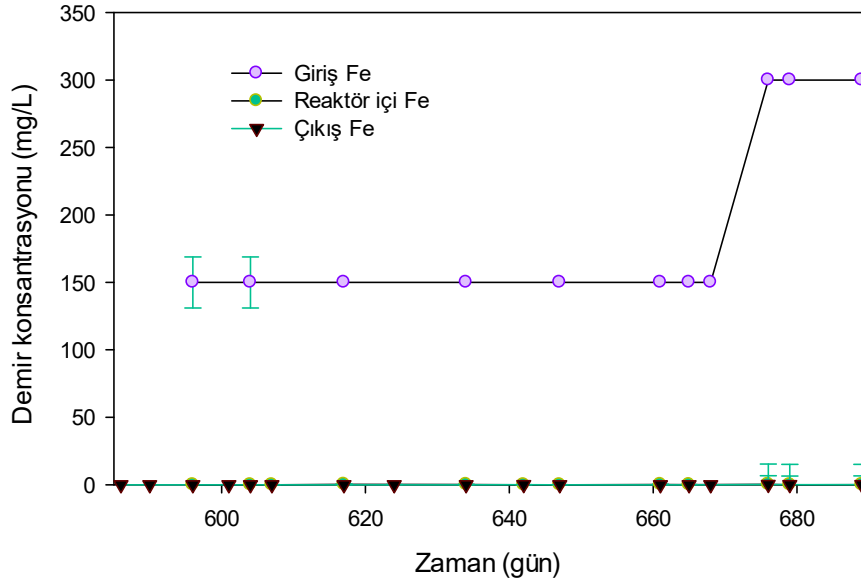
Şekil 196. Anaerobik MBR'de giriş ve çıkış pH değerlerinin zamanla değişimi (İP-3.3)

Yukarıda da özelleştirildiği gibi, proje önerimizde taahhüt edilen metal konsantrasyonlarının 2 kat arsenik konsantrasyonlarının ise 4 kat üzerine çıkılarak sistem işletilmiş olup, projede verilen tüm taahhütlerimiz fazlasıyla yerine getirilmiştir. İlave olarak projemizde önerilen prosesin oldukça yüksek metal konsantrasyonlarında dahi çalışabileceği de gösterilmiştir.

4.4.1.3. AnMBR'de Ağır Metal Giderimi

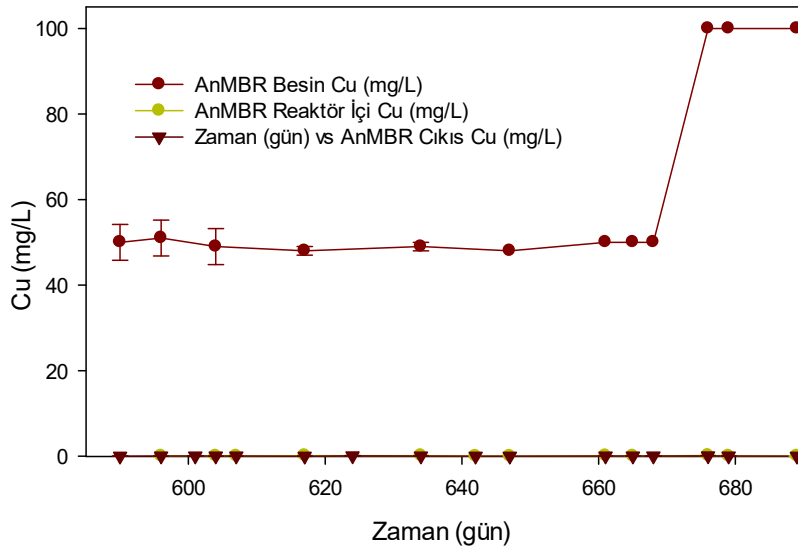
Çalışmanın bu aşamasında Tablo 2'de gösterilen metal konsantrasyonları seyreltilmeden sisteme beslenmiş olup, ayrıca çalışmanın son aşamasında (670. gün), daha yüksek metal konsantrasyonlarının etkisini görebilmek için metal konsantrasyonları 2 kat, arsenik ise 4 kat olacak şekilde sisteme beslenmiştir. Bu iş paketinde reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen metal konsantrasyonlarının zamana bağlı olarak değişimi ve ortalama değerleri aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir.

İP-3.3 süresince giriş, reaktör içi ve süzüntü numunelerinde elde edilen Fe konsantrasyonları Şekil 197'de sunulmuştur. Çıkışta ve reaktör içerisinde Fe konsantrasyonları 0-0,2 mg/L arasında olmuş, bu nedenle İP 3.3 döneminde de önceki dönemde olduğu gibi Fe'in sülfür ile metal sülfür çökeleklerini oluşturması nedeniyle Fe giderimi %100'e yakın değerlere ulaşmıştır. Giriş konsantrasyonunun 300 mg/L'ye çıkarıldığı son 20 günlük dönemde de giderim verimi olumsuz etkilenmemiş olup, %99'un üstünde giderim verimleri elde edilmiştir.

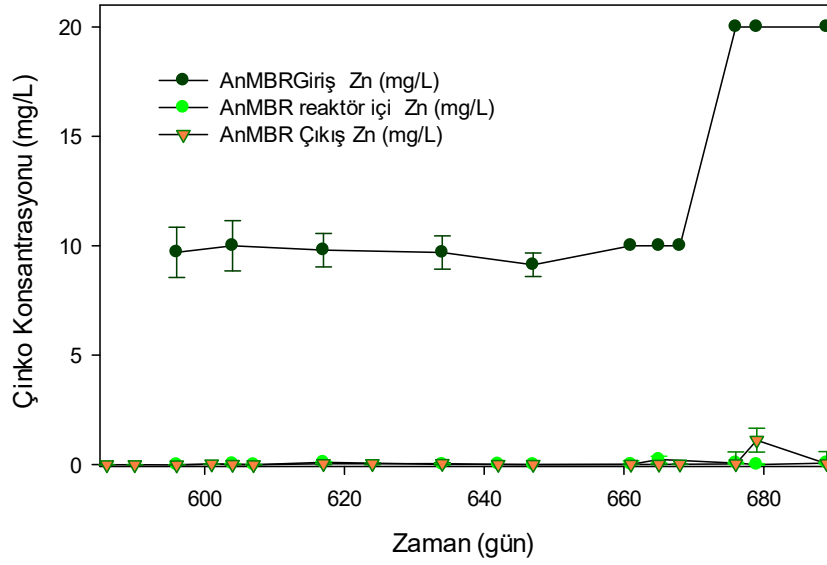


Şekil 197. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Fe konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi (İP-3.3)

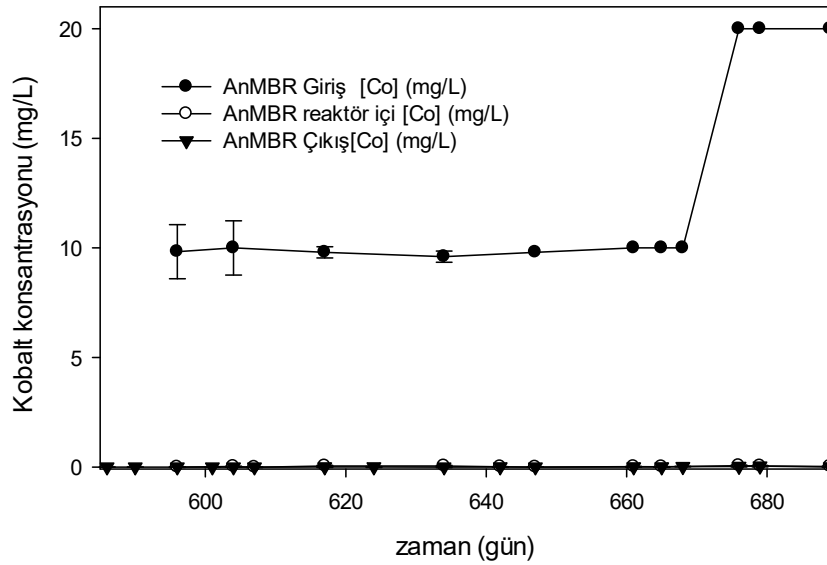
Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Cu, Zn, Co ve Ni konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi sırasıyla aşağıdaki Şekil 198, Şekil 199, Şekil 200 ve Şekil 201'te verilmiştir.



Şekil 198. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Cu konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi (İP-3.3)



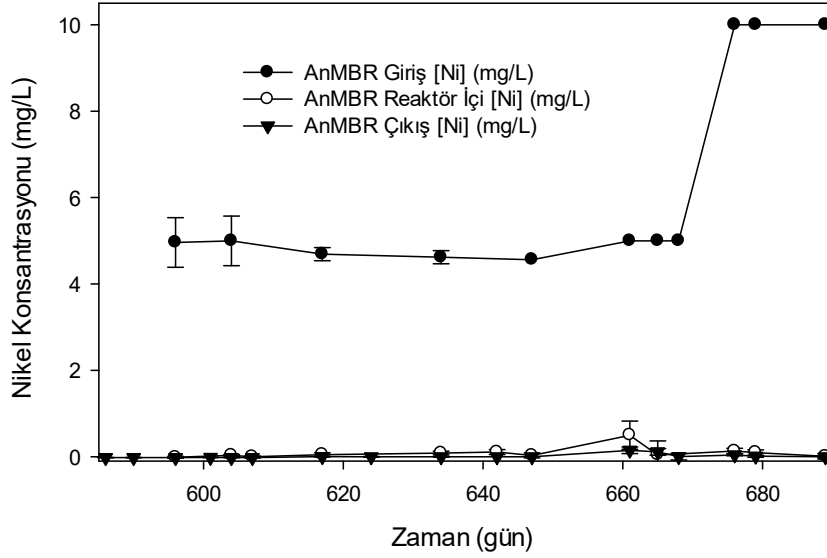
Şekil 199. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Zn konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi (İP-3.3)



Şekil 200. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Co konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi (İP-3.3)

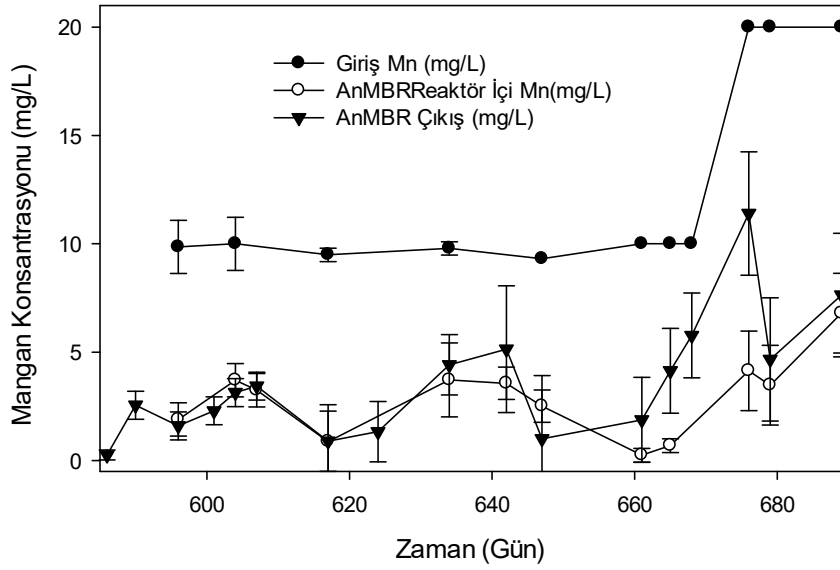
Şekillerde görüldüğü gibi Cu, Zn, Co ve Ni %100'e yakın verimlerle giderilmiştir. Cu konsantrasyonu girişte 50-100 mg/L seviyesinde ölçülürken, reaktör içi ve çıkışında 0-0,17 mg/L seviyeleri arasında ölçülmüştür. Zn ise girişte 10-20 mg/L arasında, reaktör içi ve çıkışında ise 0-0,5 mg/L arasında ölçülmüştür. Co girişte genellikle 10-20 mg/L arasında ölçülmüş, reaktör içerisinde ve reaktör çıkışında ise 0-0,16 mg/L arasında tespit edilmiştir. Ni

ise girişte 5-10 mg/L iken, reaktör içi ve çıkışta 0-0,15 mg/L arasında kalmıştır. Görüldüğü gibi bu ağır metaller girişteki göreceli yüksek konsantrasyonlarına rağmen, sülfür varlığında MeS çöktürmeleri oluşturmaları neticesinde büyük oranda giderilebilmişlerdir.



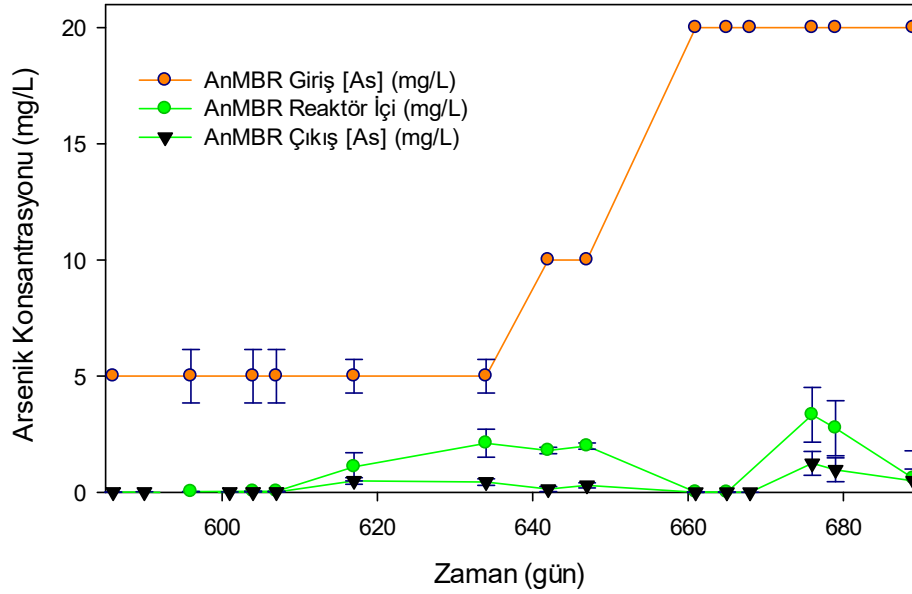
Şekil 201. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Ni konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması (İP-3.3)

Şekil 202'de giriş, reaktör içi ve çıkış Mn konsantrasyonlarının değişimleri verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi giriş Mn konsantrasyonları 10 mg/L seviyesinde ölçülürken, reaktör içerisinde ortalama 0,96 mg/L, reaktör çıkışında, yani MBR süzöntüsünde ortalama 1,45 mg/L mangan tespit edilmiştir. Dolayısıyla Mn giderim performansı %85-90 seviyesinde gerçekleşmiştir. Giriş Mn konsantrasyonu 20 mg/L'ye çıkarıldıktan sonra ise, reaktör içerisinde ortalama 5,38 mg/L, reaktör çıkışında, yani MBR süzöntüsünde ortalama 7,54 mg/L mangan tespit edilmiştir. Dolayısıyla Mn giderim performansı %60-70 seviyesine düşmüştür. Daha önce tartışılan metallerle kıyasla Mn giderim verimi kısmen düşüktür. Bunun nedeni ise önceki bölümlerde de bahsedildiği üzere ve Tablo 18'de görüldüğü gibi MnS'nin çözünürlük çarpım değerlerinin diğer MeS'lere kıyasla oldukça yüksek olması ve $Mn(OH)_2$ ile MnS çözünürlük çarpım değerlerinin yaklaşık eşit olmasıdır. Dolayısıyla, Mn hem MnS hem de $Mn(OH)_2$ olarak çökebilmektedir. Süzöntüde ise reaktör içerisinde çökelmemiş olan bir kısım $Mn(OH)_2$ 'in tekrar çözünür hale geldiği düşünülmektedir. 2 kat metalin uygulandığı son 20 günlük dönemde ise 10 mg/L'den 20 mg/L'ye çıkan Mn'ı çöktürmek için 7'nin altına, hatta 5,3 değerine kadar düşen pH'nın (Şekil 196) $Mn(OH)_2$ çökmesini sağlayamadığı için Mn giderim performansı düşmüştür.



Şekil 202. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Mn konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi (İP-3.3)

Metallerin seyreltilmeden sentetik AMS'ye eklendiği İP 3.3 süresince AnMBR'de giriş, reaktör içi ve çıkış As konsantrasyonları Şekil 25'de verilmiştir. 585-640. günler arasında arsenik sentetik giriş suyunda 5 mg/L seviyesinde tutulmuştur. Daha sonra As konsantrasyonu önce 10 mg/L'ye, daha sonrasında 20 mg/L'ye yükseltilmiştir. Giriş KOİ'sinin 600 mg/L olduğu 585-610. günler arasındaki dönemde As reaktör içerisinde 0,04 mg/L gibi çok düşük değerlere inmiş, süzüntüde ise hiç arsenik kalmamıştır. Giriş KOİ'sinin 1.500 mg/L'ye yükseltilmesi ile As reaktör içerisinde 1,08±0,36 mg/L, süzüntüde ise 0,60±0,14 mg/L seviyesinde ölçülmüştür. Girişte As konsantrasyonunun 10 mg/L seviyesine çıkarılması sonrasında, As reaktör içerisinde 1,90±0,13 mg/L, süzüntüde ise 0,22±0,11 mg/L seviyesinde ölçülmüştür. Ancak As girişte 20 mg/L'ye yükseltildikten sonra reaktör içerisinde ve süzüntüde As konsantrasyonu sırasıyla 2,28 ve 0,70 mg/L'ye kadar yükselmiştir. **Reaktör çıkışında As giderim verimleri giriş As konsantrasyonlarının 5, 10 ve 20 mg/L olduğu dönemlerde sırasıyla yaklaşık olarak %88, %98 ve %97 olarak gerçekleşmiştir. Girişte As 4 kat artırılmasına rağmen, reaktör içerisinde As giderim verimlerinin yükselmesinin nedeni aynı dönem içerisinde arsenik ile birlikte sülfürün de As₂S₃ olarak çökmesi ve oluşan As₂S₃'ün düşük sülfür konsantrasyonlarında çözünmemesidir. Aynı zamanda, son dönem içerisinde tüm metallerle birlikte Fe konsantrasyonunun 2 katına çıkarılması da demirli arsenik çökeltileri oluşturması nedeniyle As giderim verimini artırmıştır.**

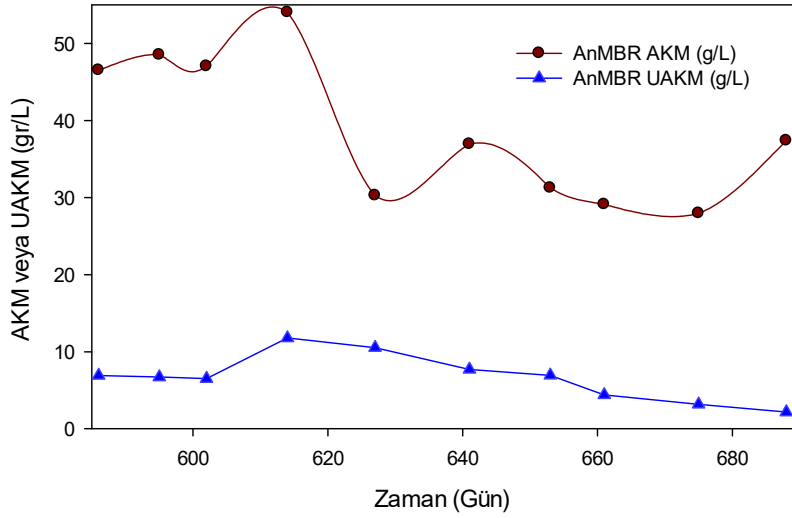


Şekil 203. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen As konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi (İP-3.3)

4.4.1.4. AKM-UAKM Değişimi ve SMP-EPS Üretimi

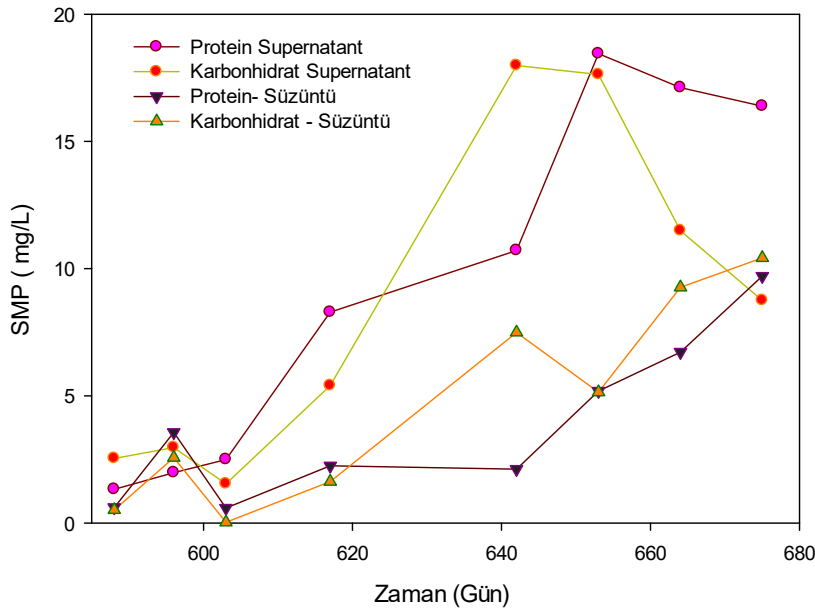
Reaktördeki AKM-UAKM konsantrasyonlarının değişimi Şekil 204'da gösterilmiştir. Reaktörde dönem başlangıcında AKM ve UAKM konsantrasyonları sırasıyla yaklaşık 47 g/L ve 7 g/L olup, 610. günden sonra AKM 30 g/L'ye kadar sürekli olarak yükselirken UAKM'nin de önce giriş KOİ'nin tekrar 1.500 mg/L'ye çıkarılmasına bağlı olarak 12 g/L'ye yükseldiği, ancak daha sonra sülfür oluşumunun azalmasına paralel olarak zamanla 3 g/L'ye kadar düştüğü gözlenmiştir. Reaktörde AKM'nin UAKM'ye göre bu denli yüksek olmasının nedeni, MeS çökeltilerinin reaktör içerisinde çamurda birikmesidir.

İşletim süresince reaktörde SMP konsantrasyonlarının değişimi Şekil 205'de verilmiştir. Giriş KOİ'sinin 600 mg/L olduğu İp 3.3 döneminin ilk 25 gününde gerek reaktör içi (supernatant) gerekse de süzüntüdeki protein ve karbohidrat bazlı SMP'lerin 4 mg/L ve altında olduğu şekilde görülmektedir. Reaktör girişinde KOİ'nin 1500 mg/L'ye tekrar çıkarılmasıyla birlikte reaktör içinde ve süzüntüde hem protein hem de karbohidrat bazlı SMP'lerin hızla ve sürekli olarak yükseldiği görülmektedir. Her iki SMP çeşidi de reaktör supernatantında 17-18 mg/L, süzüntüde 9-10 mg/L seviyelerine kadar yükselmiştir. Ancak her iki SMP çeşidi de süzüntüde reaktör içine kıyasla her zaman daha düşük gözlenmiştir. Her iki SMP çeşidinin de membran ve kek tabakası tarafından önemli ölçüde tutulduğu söylenebilir.



Şekil 204. Anaerobik MBR’de AKM ve UAKM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (İP-3.3)

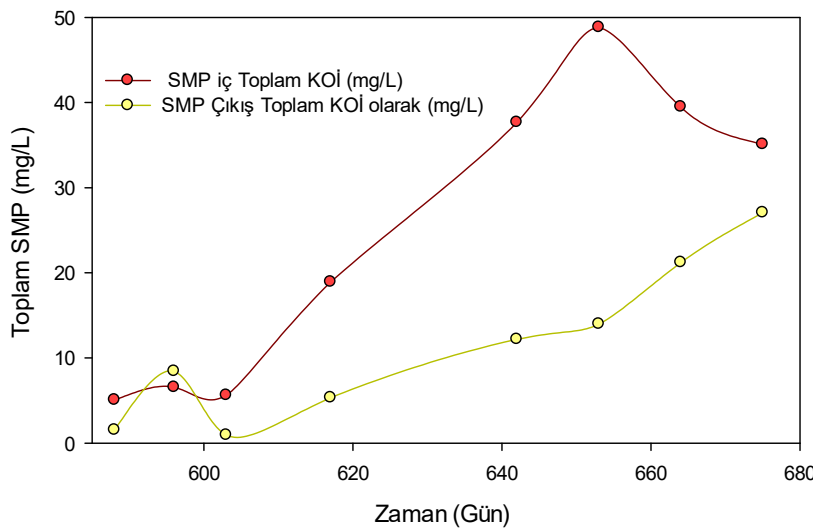
Reaktör girişinde önce As, daha sonra metal konsantrasyonlarının 2 katına artmasıyla birlikte özellikle reaktör içindeki karbonhidrat bazlı SMP’nin yarı yarıya azaldığı görülmüştür. Özellikle karbonhidrat bazlı SMP’nin İP 3.3 sürenince önceki dönemlere göre çok daha düşük olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 205. Anaerobik MBR’de SMP konsantrasyonlarının zamanla değişimi (İP-3.3)

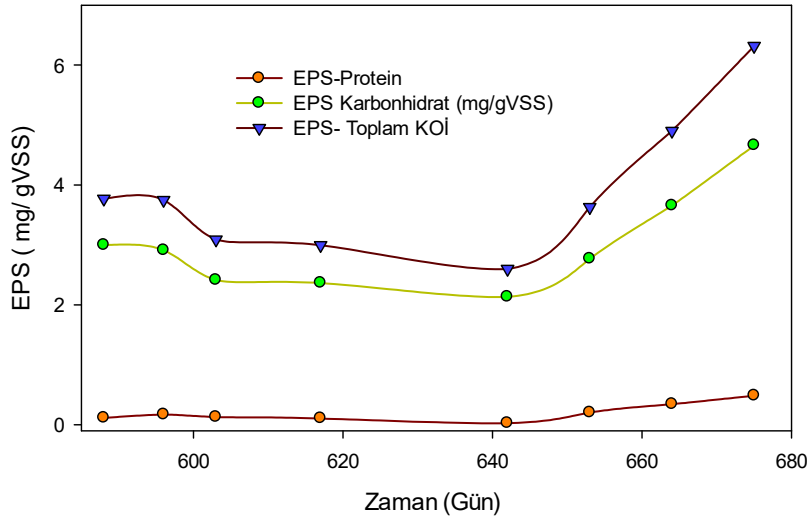
SMP sonuçlarının daha net olarak tartışılabilmesi için toplam SMP ayrıca KOİ cinsinden Şekil 206’de sunulmuştur. 610. güne kadar 10 mg KOİ/L’nin altında seyreden toplam SMP, giriş

KOİ'sinin 1.500 mg/L'ye çıkarılması neticesinde SİB aktivitesinin artmasına bağlı olarak reaktör içerisinde 40-50 mg KOİ/L, süzüntüde ise 27 mg KOİ/L seviyelerine kadar yükselmiştir. Oluşan SMP'nin % 23-73'ü membran tarafından tutulmuştur. Bu durum çıkış suyunun temizlenmesi için istenilen bir durum olsa da membran tıkanmasını arttırabilmektedir. İP 3.3 döneminde reaktör içi ve süzüntüdeki çözünmüş KOİ değerlerinin, sırasıyla, ortalama 121 ve 112 mg/L olduğunu hatırlarsak, reaktör supernatantı ve süzüntüsünde oldukça düşük konsantrasyonlarda (70-90 mgKOİ/L) SMP haricinde organik maddenin kaldığını söyleyebiliriz. Reaktör çıkışında kalan SMP dışındaki organik maddenin ise daha çok uçucu yağ asidi kaynaklı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 206. Anaerobik MBR'de SMP konsantrasyonlarının KOİ bazlı zamanla değişimi (İP-3.3)

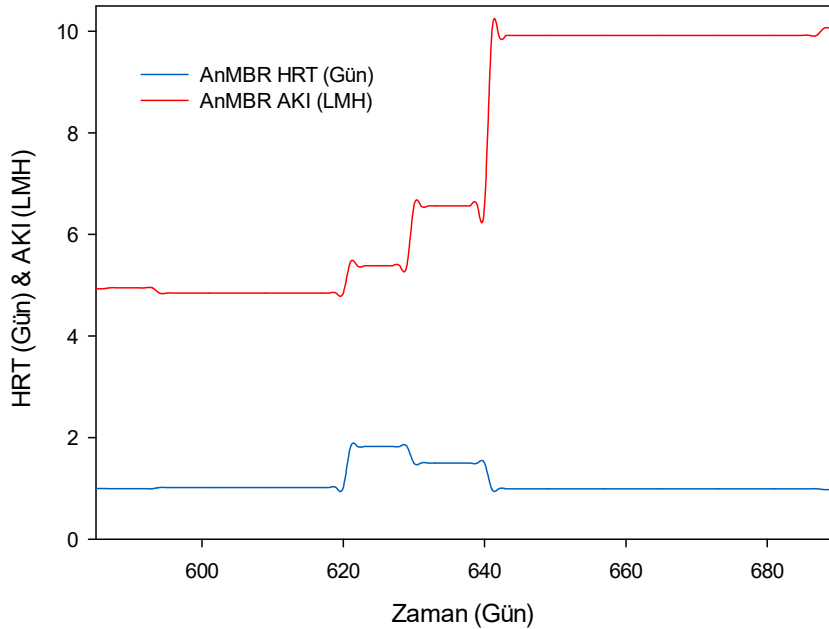
EPS konsantrasyonlarında değişim Şekil 207'da verilmektedir. Görüldüğü gibi karbonhidrat bazlı EPS önce azalma, daha sonra artma eğilimleri göstermiştir. Dönem süresince karbonhidrat bazlı EPS konsantrasyonu 2,5-5 mg/g-UAKM, protein bazlı EPS ise 0-0,5 mg/g-UAKM seviyesinde iken, toplam KOİ bazlı EPS ise 3-6,5 mg-KOİ/g-UAKM değerinde ölçülmüştür. Önceki dönemlere kıyasla hem SMP hem de EPS'in İP 3.3 döneminde çok daha düşük olduğu gözlenmiştir. Düşük SMP ve EPS'in membran tıkanma süresini uzatması beklenmektedir.



Şekil 207. Anaerobik MBR’de EPS konsantrasyonlarının zamanla değişimi (İP-3.3)

4.4.1.5. AnMBR’de akı, HRT ve TMP’nin Değişimi ve Filtrasyon Performansı

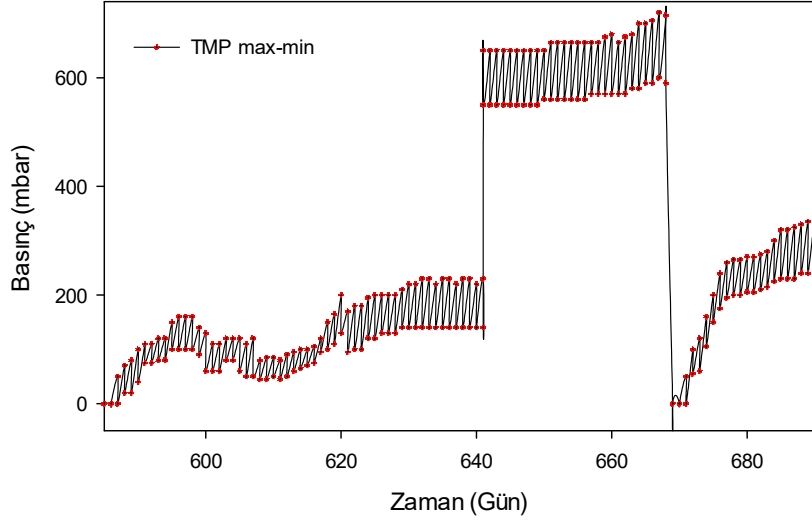
İP 3.3 dönemi boyunca anaerobik reaktörde gözlenen akı, HRT ve TMP değişimleri Şekil 208 ve Şekil 209’da gösterilmiştir.



Şekil 208. AnMBR’de zamana bağlı olarak akı ve HRT değişimi (İP-3.3)

585-640. günler arasında 5-6,5 LMH akılarla ve 1-1,85 gün HRT’de işletilen AnMBR’de TMP 200 mbar’ın altında ölçülmüştür. Akının 640. günden itibaren 10 LMH’e kadar yükseltilmesi

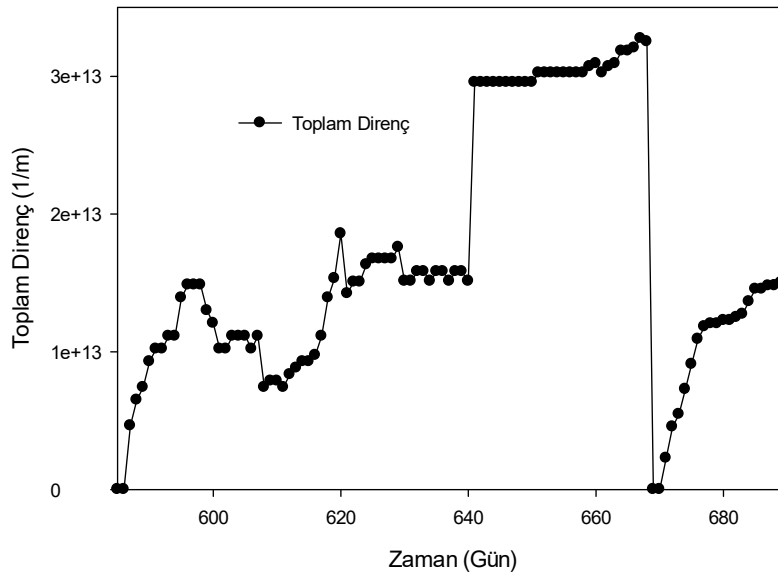
önceki dönemlerde olduğu gibi TMP'nin 600 mbar'a kadar yükselmesine neden olmuştur. 670. günde kimyasal temizleme yapılması sonrasında basınç sıfıra kadar düşmüş, daha sonrasında zaman içerisinde yükselerek 300 mbar seviyelerine kadar yükselmiştir.



Şekil 209. AnMBR'de zamana bağlı basınç değişimi (İP-3.3)

4.4.1.6. Filtrasyon Dirençleri

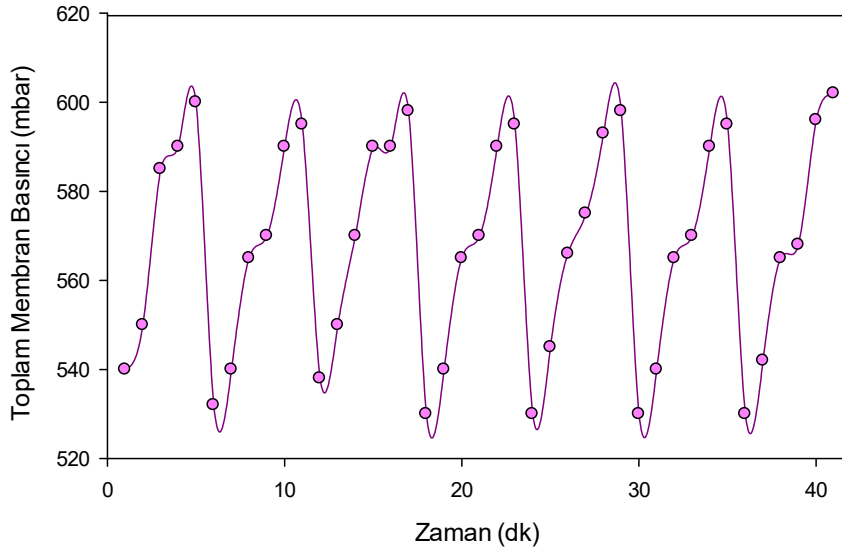
İP 3.3 süresince MBR'de meydana gelen toplam direnç değişimi Şekil 210'de sunulmuştur.



Şekil 210. AnMBR'de elde edilen toplam membran direncinin değişimi (1/m) (İP-3.3)

Akının nispeten düşük (5-6,5 LMH) olduğu 585-640. günler arasında AnMBR'de membran direnci de düşük olmuştur. Akının 640. günden itibaren 10 LMH'e yükseltilmesi neticesinde membran direncinde yaklaşık olarak 2 katına yükselmiştir. Dirençteki bu artışlar nedeniyle membran tıkanması bu dönemde daha fazla gerçekleşmiş, bu nedenle Şekil 209'da görüldüğü gibi membran basıncı da yükselmiştir. Filtrasyon süresince yüksek AKM konsantrasyonu nedeniyle kalın bir kek tabakası membran yüzeyinde gelişmekte olup, bu kek tabakası da yüksek dirençlere neden olmuştur. Direncin ve buna bağlı olarak TMP'nin artmasıyla birlikte 670. günde kimyasal yıkama yapılmış olup, yıkama ile birlikte direnç sıfıra düşmüş ve zamanla tıkanmaya bağlı olarak membran direnci sürekli olarak yükselme eğilimine girmiştir (Şekil 210).

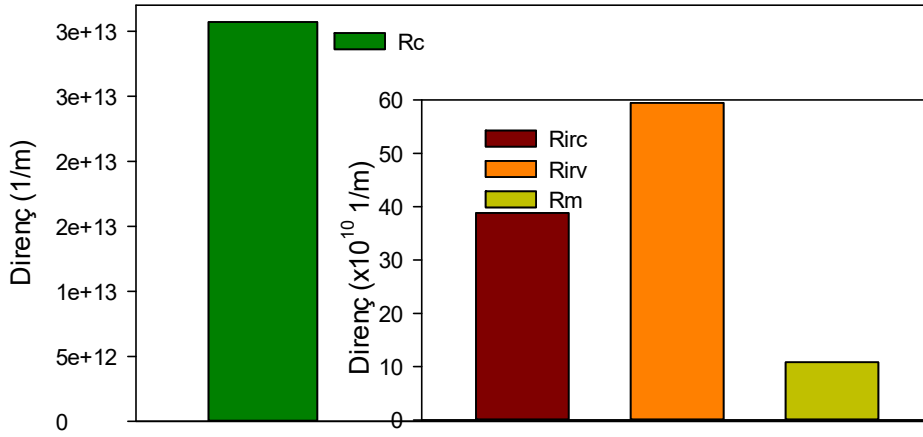
Şekil 211'de on-line olarak ölçülen basınç değişiminin 40 dakikalık bir bölümü sunulmuştur. Şekilden de görüldüğü gibi filtrasyonun başlamasıyla birlikte TMP değerleri artmakta ve ilk etapta 540 mbar'dan 600 mbar seviyelerine kadar çıkmaktadır. Membran filtrasyonun durdurulduğu andaki ve ilk başladığı andaki basınçlar arasındaki fark hidrolik olarak giderilebilen tıkanmadan dolayıdır. Membran filtrasyonunun durması sırasında gaz sıyırma ile kek tabakasının bir kısmı membran yüzeyinden uzaklaştırılmakta ve filtrasyonun tekrar başlamasıyla birlikte kek tabakası tekrar kalınlaşarak tıkanıklığa sebep olmaktadır.



Şekil 211. AnMBR'de yaklaşık 40 dakikalık TMP değişimi (İP-3.3)

Şekil 212'de AnMBR'de kirli membranda toplam direncin çeşitleri görülmektedir. AnMBR'de kirlenmiş membranda direnç yaklaşık 3×10^{13} 1/m olarak ölçülmüş olup bu değer 4 kere seyreltilmiş AMS ile çalışılan İP 3.1'de elde edilen yaklaşık $1,9 \times 10^{13}$ 1/m, ve 2 kere seyreltilmiş AMS ile çalışılan İP 3.2'de elde edilen yaklaşık $2,5 \times 10^{13}$ 1/m toplam membran direncine göre daha yüksek tespit edilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, temiz membran direnci yaklaşık 12×10^{10}

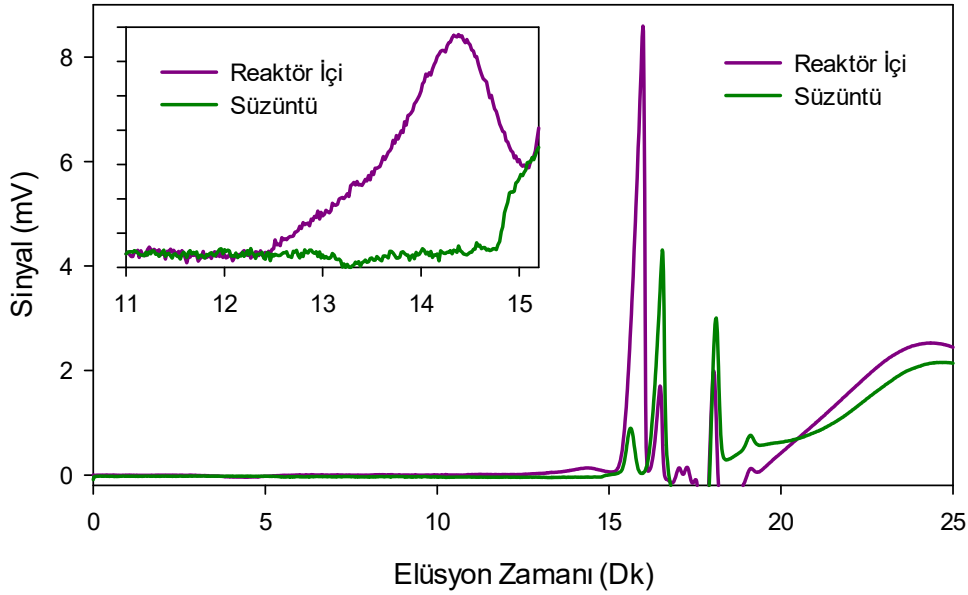
1/m olup, temiz membran ile kirli membran arasındaki direnç farkı reversible (R_r), irreversible (R_{irv}) ve irrecoverable (R_{irc}) tıkanmadan kaynaklanmaktadır. Kimyasal temizleme ile R_r ve R_{irv} giderilmekte olup, tek kalan direnç yaklaşık 40×10^{10} 1/m değerindeki R_{irc} dir. Şekilden de görüldüğü gibi membran tıkanmasının önemli bir kısmı kek nedeniyle meydana gelmekte olup, kimyasal yıkama ile giderilebilen ve giderilemeyen kirlleticilerin katkısı çok daha azdır. Bu durumda toplam kirleticilerin %98,7'si fiziksel ve kimyasal temizleme ile giderilmiş, geri kalan %1,3'lik kısmın ise kimyasal ile giderilemeyen R_{irc} olduğu görülmüştür. İP 3.3 döneminde R_{irc} yüzdesinin İP 3.2 döneminde gözlenen %0,7'lik R_{irc} 'ye kıyasla arttığı görülmektedir. Bu da AMS içeriğinde artan metal konsantrasyonuna bağlanabilir.



Şekil 212. Membran kirleticilerin sebep olduğu dirençlere göre kıyaslanması (İP-3.3)

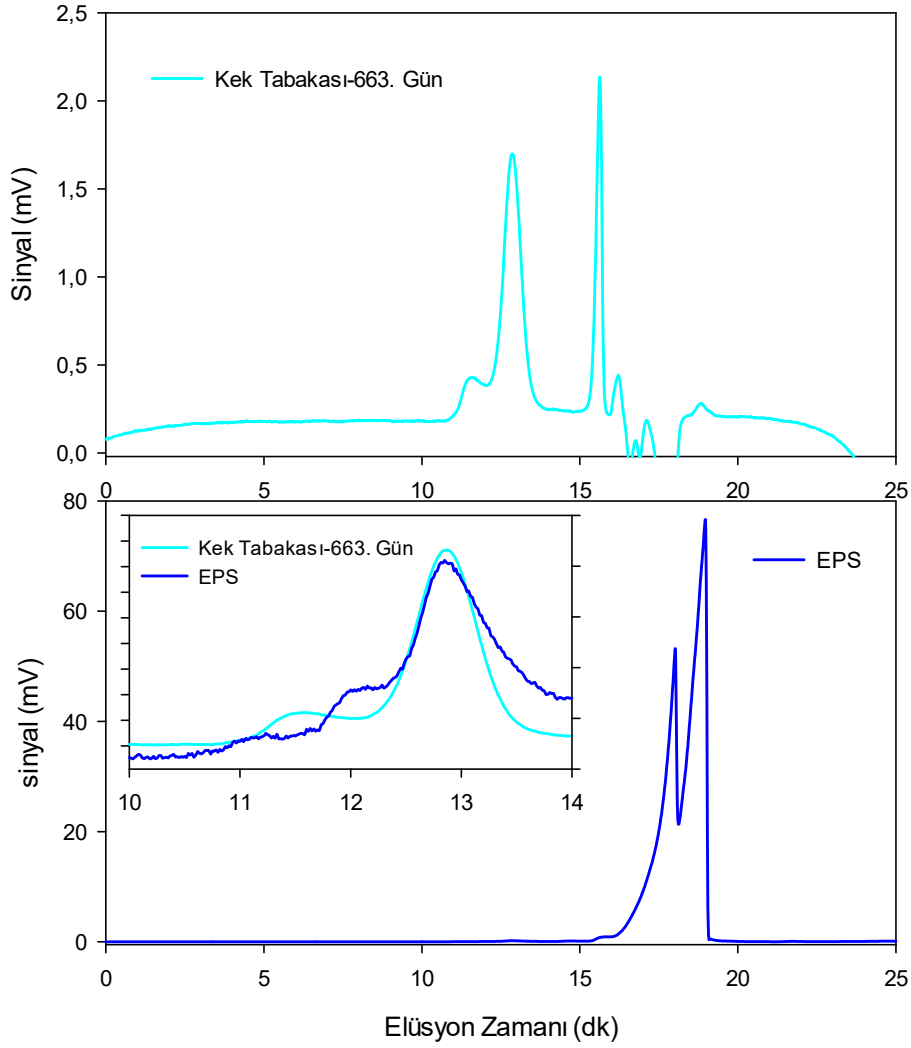
4.4.1.7. Membran Kirleticilerinin Karakterizasyonu (İP-4 ve İP-5)

İP 3.3 işletimi esnasında AnMBR'nin reaktör içerisinden ve süzüntüden alınan numunelerin GPC ölçümleri Şekil 213'de sunulmuştur. Şekilde görüldüğü gibi, özellikle yaklaşık 16 dakika elüsyon zamanında reaktör içindeki numunenin sinyalleri süzüntüdeki sinyallerden çok daha yüksek bir pik vermektedir. Bunun yanı sıra 12-15. dakikalar arasında da reaktör içi sinyalleri daha yüksektir. Bu moleküler boyutlardaki (>10.000 Da) organik bileşiklerin membran üzerindeki kek tabakasında belli oranlarda tutulduğunu göstermektedir. Böylece çıkışta çok daha düşük moleküler boyutlardaki organikler kalmaktadır.



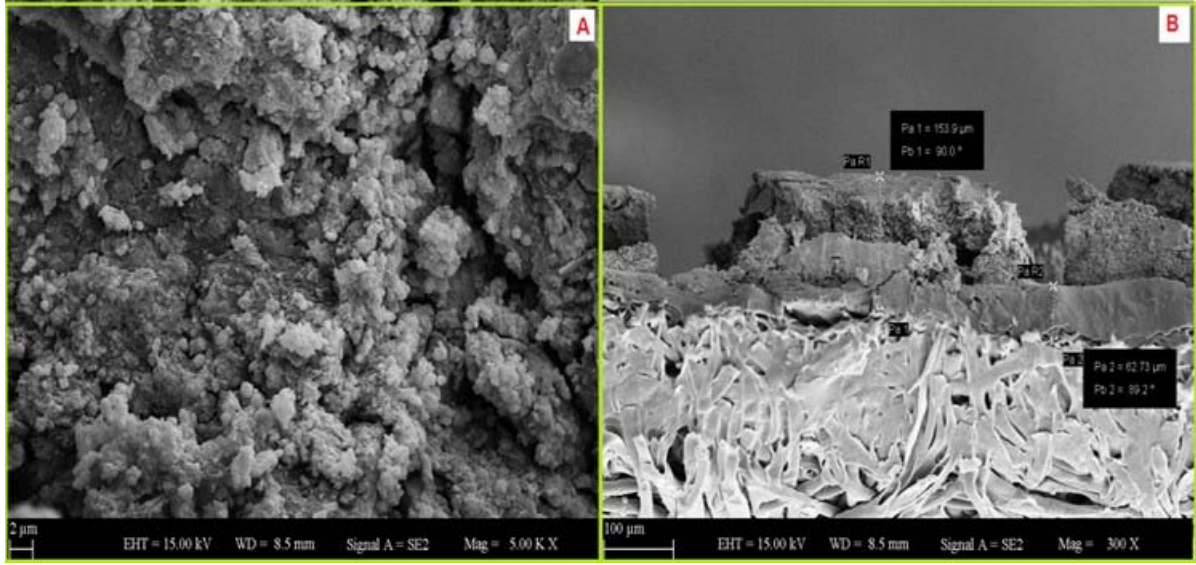
Şekil 213. AnMBR'e ait reaktör içi ve süzüntü numunelerinin GPC ölçümleri (İP-3.3)

Şekil 214'de işletmenin 663. gününde membran üzerindeki kek numunesinden alınan ve reaktör içi çamurundan ekstrakte edilen EPS numunelerine ait bir GPC grafiği örnek olarak verilmektedir. Görüldüğü gibi kek tabakası üzerinde de 13 ve 16. dakika civarlarında 10.000 Da seviyesinin üzerine tekabül eden 2 adet pik görünmektedir. Bu piklerin reaktör içerisinde elde edilen EPS numunelerinde de benzer sinyaller verdiği görülmektedir. Ancak EPS numunelerinde 17-18. dakikalarda çok daha düşük moleküler ağırlıklara (1.000-10.000 Da) tekabül eden çok daha yüksek iki pik daha görünmektedir. Bu piklerin kekte görünmeyip, ancak süzüntüde görünmesi (Şekil 213), 10 kDa altındaki EPS'in membran keki tarafından tutulmadığını ve gerek reaktör içerisinde ve gerekse kekte gözlenen yüksek moleküler ağırlıklı organiklerin ise EPS kaynaklı olduğunu göstermektedir.



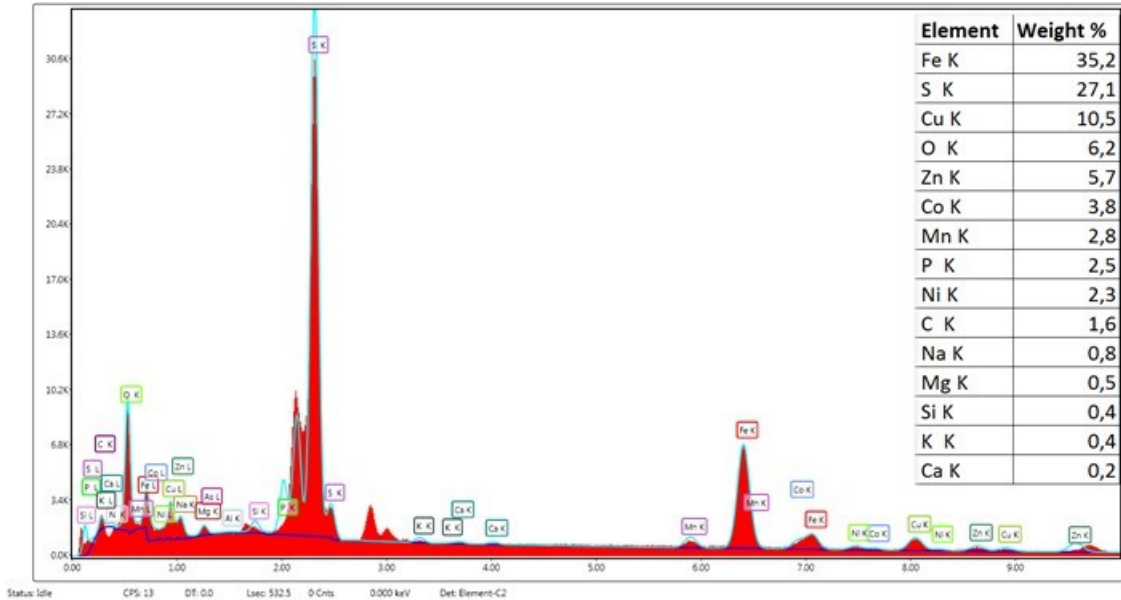
Şekil 214. Anaerobik MBR'nin kek tabakasından alınan ve reaktör içi çamurundan ekstrakte edilen EPS numunelerine ait GPC sonuçları (İP-3.3)

Çalışmada reaktör içerisinde kullanılan membranlar SEM ve SEM-EDS analizlerinin yapılması için kesilmiştir. Elde edilen SEM görüntüleri ve SEM-EDS analizlerinin grafikleri ve sonuçları aşağıdaki şekillerde verilmektedir. Şekil 215'de membran üzerindeki kek tabakasının üstten ve kesitinin SEM ile görüntüleri sunulmuştur. Üstten çekilen SEM görüntülerinde membran üzerinde kek tabakasının olmadığı hiçbir bölgeye rastlanmamaktadır. Kesit görüntüsünde de membran üzerinde 63 μm ile 154 μm arasında değişen kalınlıklarda pürüzlü bir kek tabakasının olduğu görülmektedir.



Şekil 215. AnMBR'de kullanılan membranlara ait kek tabakasının üstten (A) ve kesitten (B) alınmış olan SEM görüntüleri (İP-3.3)

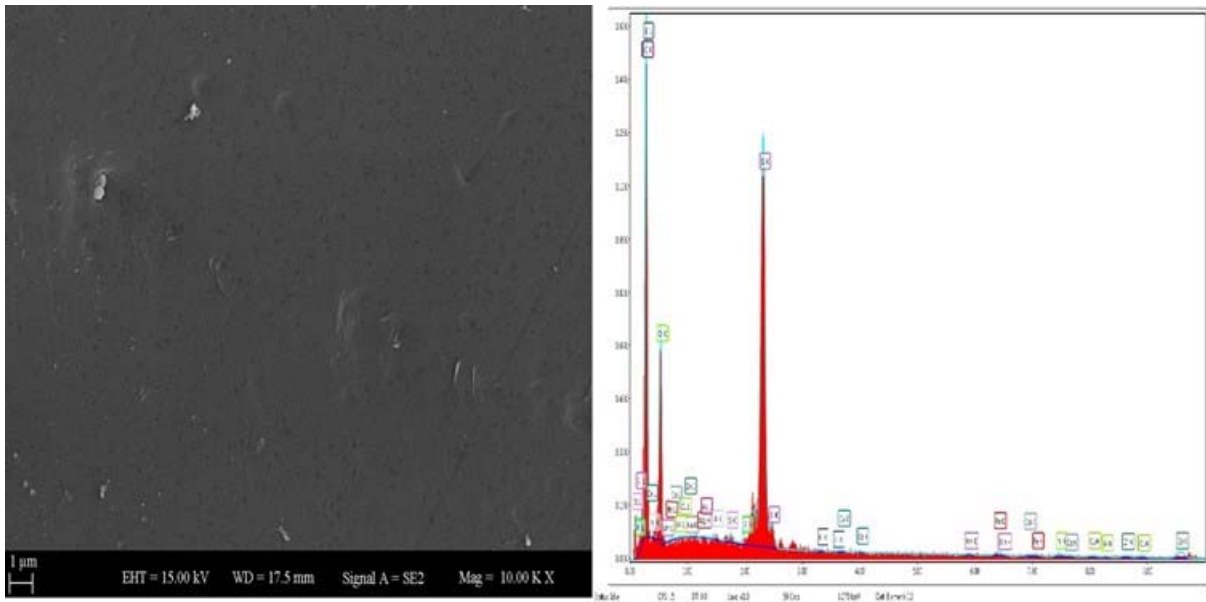
Şekil 216 ve Şekil 217'da sırasıyla İP 3.3 dönemi sırasında kullanılmış membrana ait kek tabakalı membran ve kimyasal olarak temizlenmiş membrana ait SEM-EDS sonuçları verilmiştir.



Şekil 216. AnMBR'de kullanılan membranlara ait kek tabakalı membrana ait SEM-EDS ölçümlerine ait grafik ve yüzde ağırlıkça ölçüm sonuçları (İP-3.3)

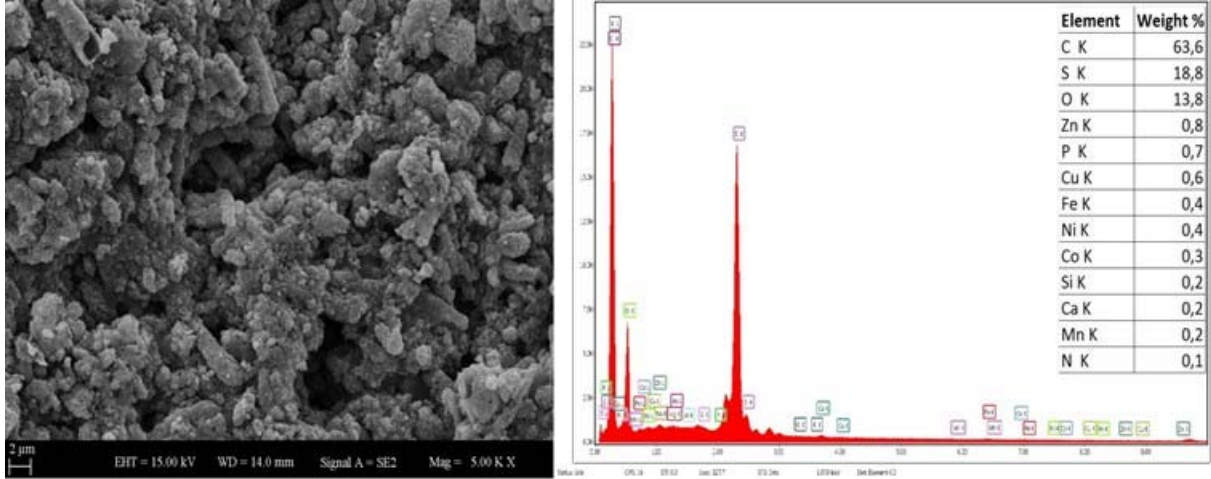
Kirli membranda yüksek miktarda Fe, S, Cu, Zn, Ni, Si, Mg, Na, Al, K, Ca ve P gözlenmiştir. Dolayısıyla, membran üzerinde kek tabakasının oluşumunda inorganik maddelerin de önemli

bir katkısının olduğu anlaşılmaktadır. Sisteme metal ilavesinin İP 3.3 döneminde bir önceki döneme göre 2-4 kat artırılmasının metal sülfür çökeltilerinin oluşması nedeniyle kek üzerindeki metal oranlarını önemli ölçüde artırdığı görülmüştür. Örneğin 4 ve 2 kere seyreltilmiş AMS ile yapılan SEM-EDS analizinde ağırlıkça Fe oranı sırasıyla %12,14 ve %19,9 iken, bu dönemde %35,2'ye yükselmiştir. Benzer şekilde Cu, Co, Zn ve Ni'nin yüzde ağırlıkça oranları da %50-150 oranlarında yükselmiştir. MeS çökelmeleri nedeniyle, S oranı da İP 3.2'deki %10,9'dan, bu dönem %27,2'ye yükselmiştir. Kimyasal yıkama neticesinde ise membrandaki inorganik kirleticilerin tamamen giderildiği söylenebilir. Şekil 217'de görüldüğü gibi kimyasal yıkama sonrasında membrana ait olan C, S ve O pikleri kalırken, diğer pikler ortadan kaybolmuştur.



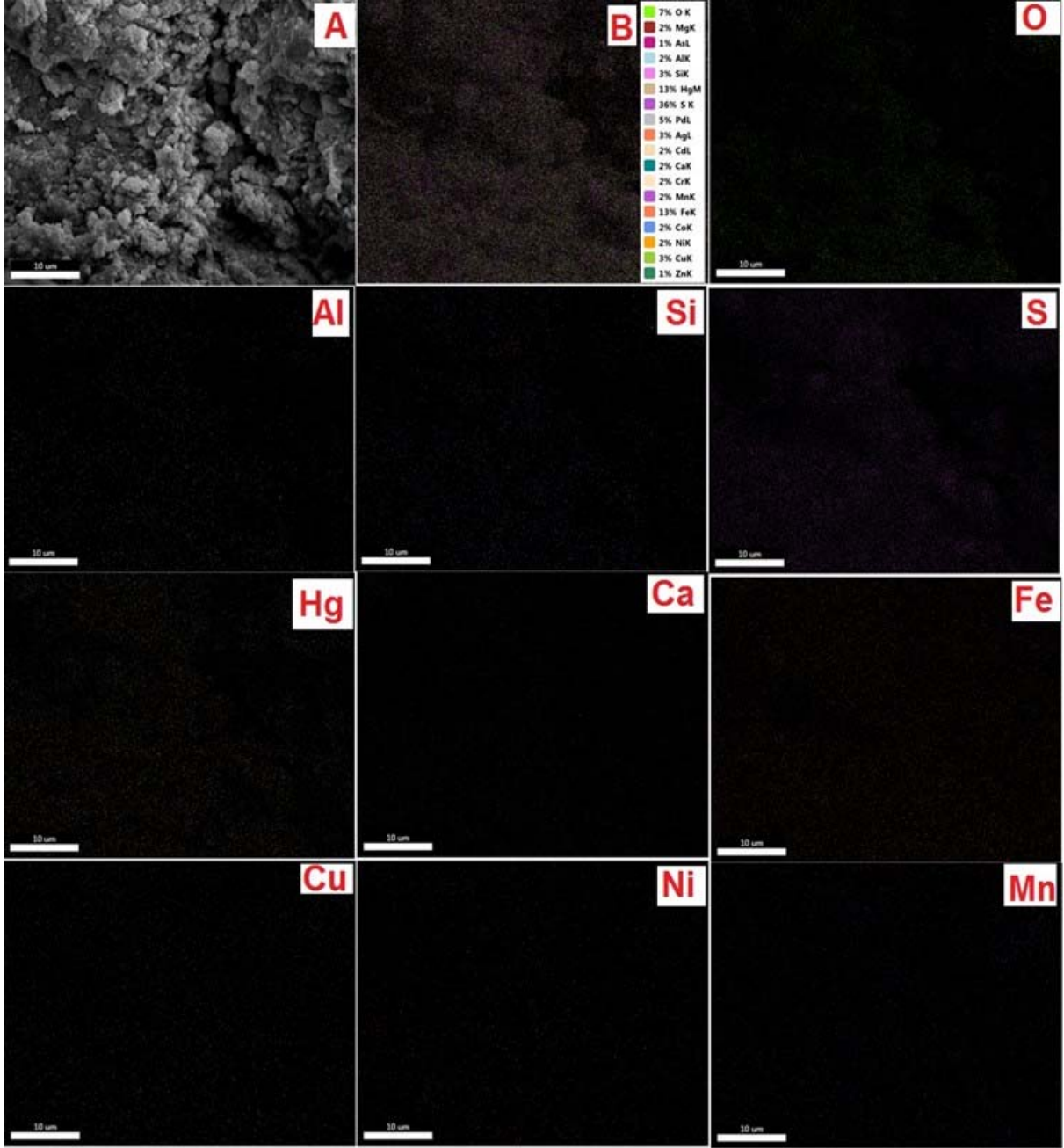
Şekil 217. AnMBR'de kullanılan membranlara ait kimyasal olarak temizlenmiş membranın SEM görüntüsü ve SEM-EDS ölçümüne ait grafik (İP-3.3)

Şekil 218'de reaktör içinden alınan çamur numunesine ait SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizleri görülmektedir. Önceki dönemden farklı olarak, çamur örneğinde AMS içeriğinde bulunan metallerin yüksek oranlarda bulunmadığı, daha çok organik C içerikli olduğu görülmektedir. Kükürt (S) ise çamur içinde ağırlıkça %18,8 seviyesine kadar yükselmiştir. Bu numune AnMBR içerisinden alınmış olup, membransız alınan bir ölçümdür. Bu nedenle S piki membrandan değil, reaktörde oluşan kükürttten kaynaklanmaktadır.

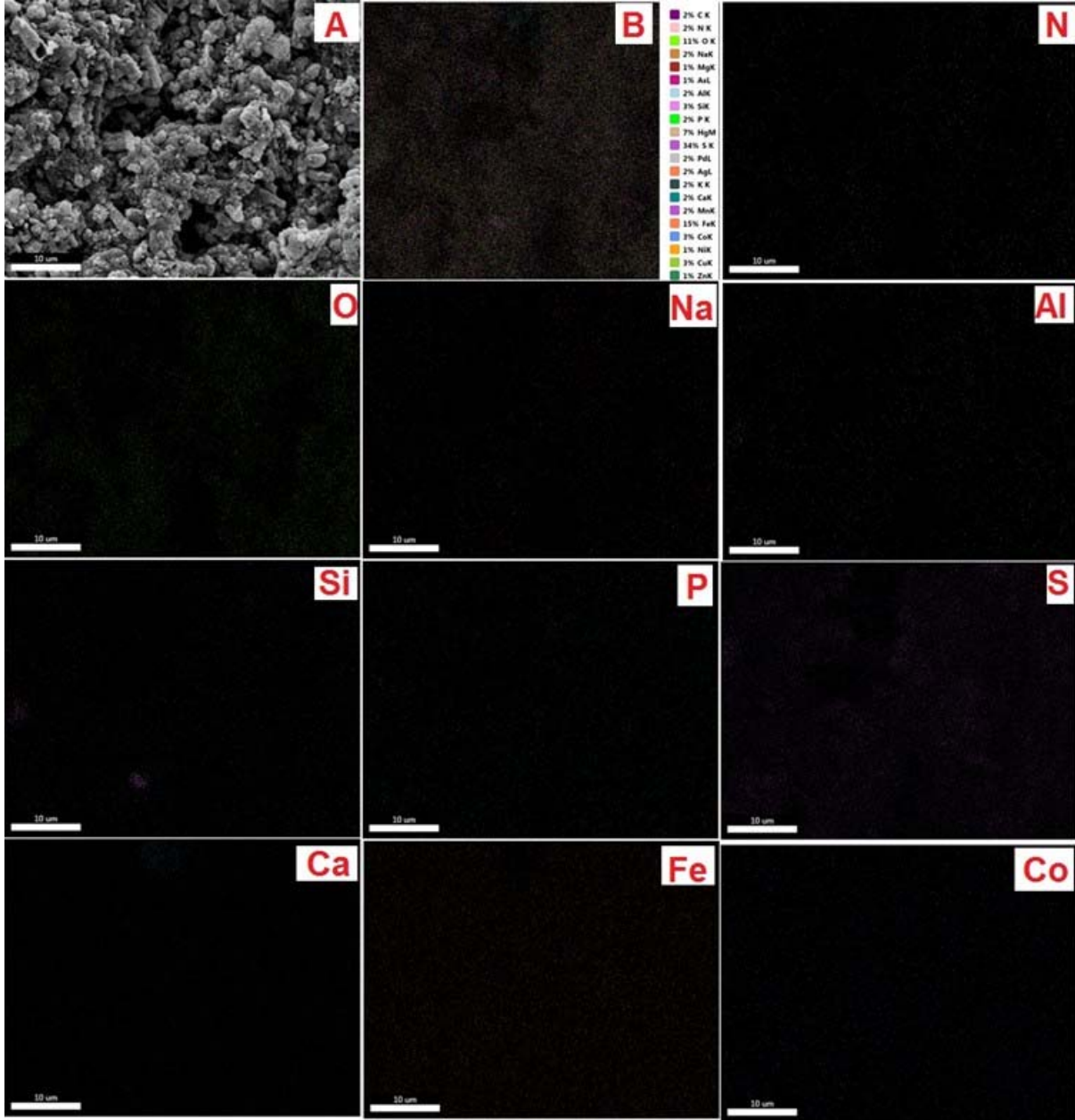


Şekil 218. AnMBR reaktör içi çamurundan alınan örneğe ait SEM görüntüleri ve SEM-EDS grafik ve sonuçları (İP-3.3)

Şekil 219'da kek tabakalı membrandan haritalama yöntemiyle alınan SEM görüntüleri sunulmuştur. Şekil 219 B'de tüm elementlerin görüntüleri, diğerlerinde ise Al, Si, S, Fe, ve diğer elementlere spesifik görüntüler verilmektedir. Şekil 220'de reaktör içi çamurundan alınan numuneye ait SEM görüntüleri verilmektedir. Ölçüm reaktör içi çamurundan yapıldığı için, şekilde yoğun bir şekilde görülen S, membrandan değil, reaktör çamurundaki kükürttten kaynaklanmaktadır.



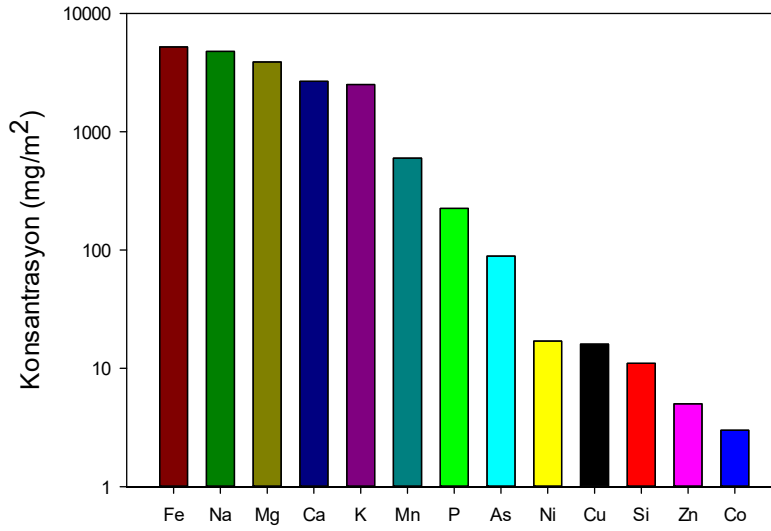
Şekil 219. AnMBR’de kek tabakalı membrandan haritalama yöntemiyle alınan SEM görüntüleri (A: SEM Görüntüsü, B: Bütün Elementler için haritalama) (İP-3.3)



Şekil 220. AnMBR’de reaktör içi çamurundan alınan örneğe ait haritalama yöntemiyle alınan SEM görüntüleri (A: SEM Görüntüsü, B: Bütün Elementler için haritalama) (İP-3.3)

Sitrik asitle kek tabakasından ekstrakte edilen inorganik maddelerin (Fe, Cu, As, Mn, P, Ca, Mg, Zn, Co, K, Si ve Na) konsantrasyonları ICP ile ölçülmüş ve sonuçlar Şekil 221’de logaritmik ölçekte sunulmuştur. ICP ölçümleri ile elde edilen sonuçlar SEM-EDS sonuçları ile oldukça uyumludur. SEM-EDS sonuçlarına benzer şekilde yüksek konsantrasyonlarda Fe, Ca, Mg, Na, Ni ve P ölçülmüştür. İP 3.3’de kek tabakasından elde edilen tüm metal değerleri önceki dönemlerde seyreltilmiş metal içeriklerine sahip AMS ile yapılan çalışmalardakilere göre oldukça yüksektir. SEM-EDS sonuçlarında bahsedilen Fe-S çökeltisinin oluşumunu

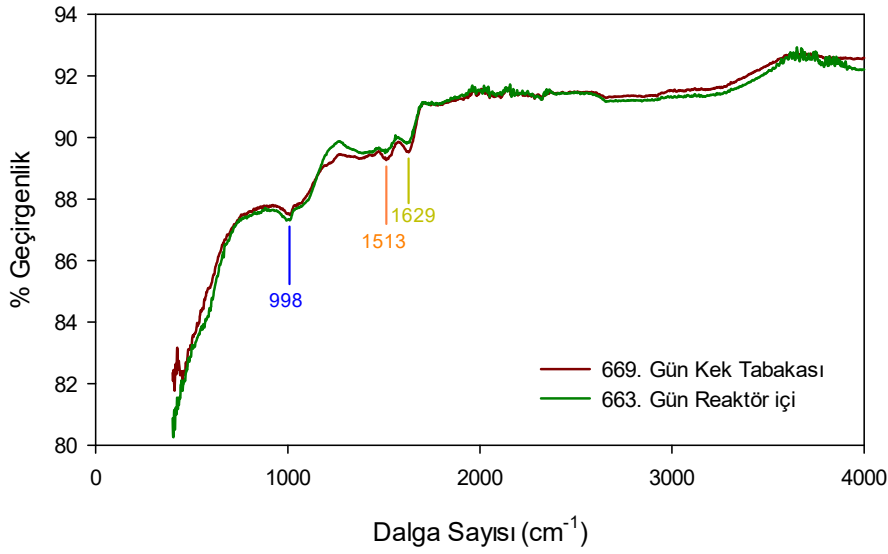
destekleyen şekilde kek tabakasındaki Fe konsantrasyonu ise 5.000 mg/m² üzerinde tespit edilmiştir. Reaktör içerisinde oluşan yüksek alkaliniteye bağlı olarak kek tabakasında yüksek konsantrasyonlarda Ca tespit edilmiş olup, yine yüksek değerlerde olan P ile membran yüzeyinde hidroksiapatit (Ca₅(PO₄)₃OH) çökeleği oluşturduğu söylenebilir.



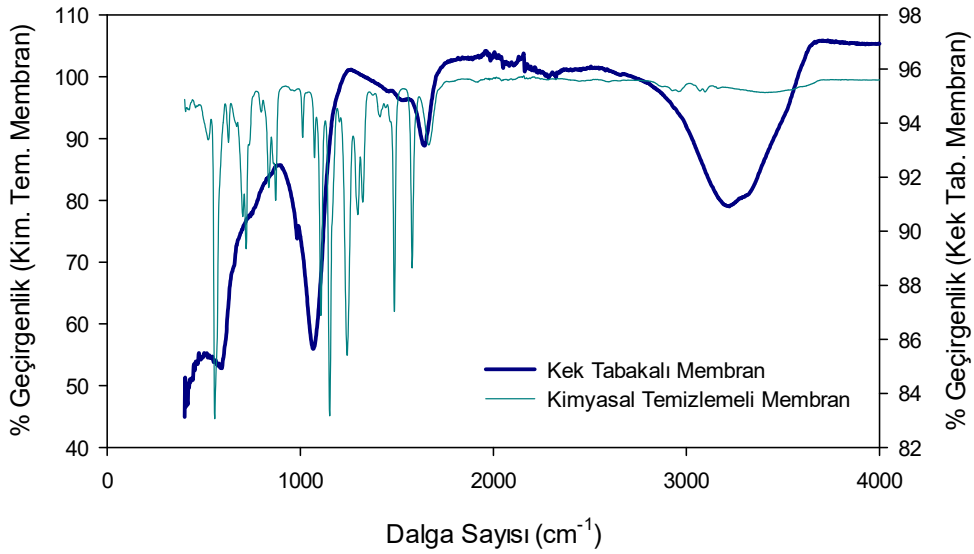
Şekil 221. AnMBR'de kek tabakasından ekstrakte edilen inorganik maddelerin konsantrasyonları (İP-3.3)

Kirleticilerin tespiti için ayrıca FTIR analizleri de yapılmıştır. Şekil 222'de kek tabakası ve reaktör içinden alınan numuneler üzerinde yapılan FTIR analiz sonuçları verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi kek tabakası ve reaktör içinden alınan numunelerde benzer pikler gözlenmiştir. Reaktör içerisi çamuru ve kek çamurunun benzer organik içeriğe sahip olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 223'de kirli (kek tabakalı) ve kimyasal olarak temizlenmiş membrana ait FTIR sonuçları verilmiştir. Kimyasal yıkanmış membranın geçirgenliğinin kek tabakalı membrana göre daha yüksek olduğu, yani kimyasal yıkamadan sonra organik membran kirleticilerin giderildiği gözlenmiştir.

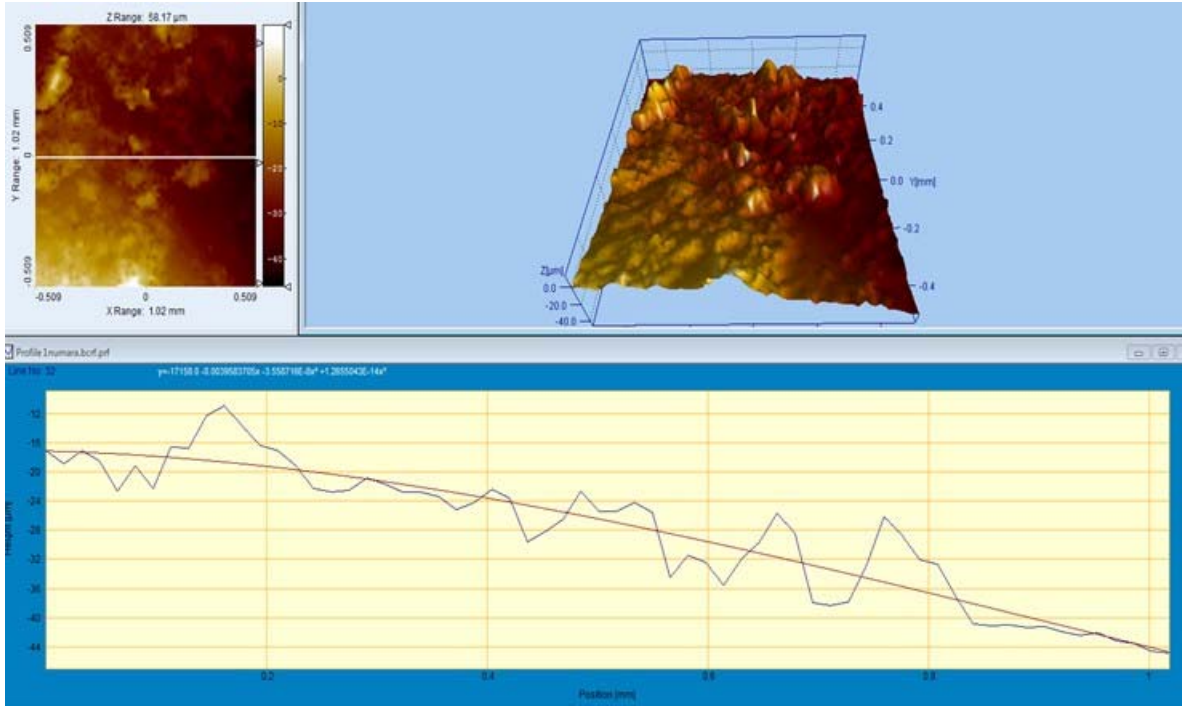


Şekil 222. AnMBR reaktör içi ve kek tabakasından alınan numunelerde FTIR analizleri (İP-3.3)

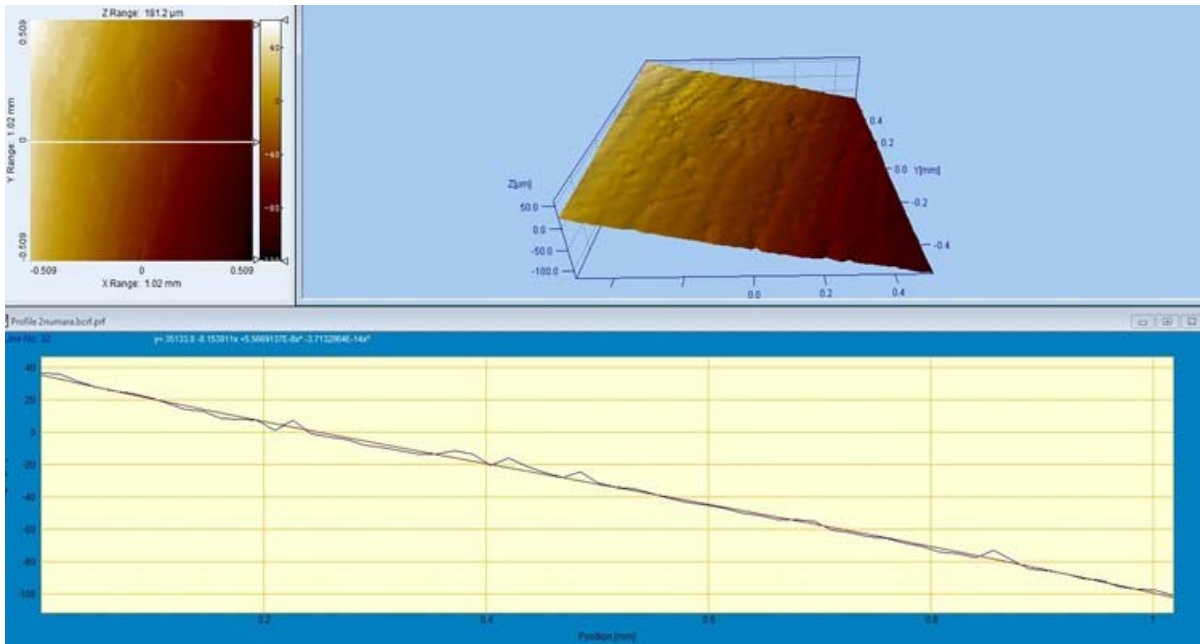


Şekil 223. AnMBR kek tabakalı ve kimyasal olarak temizlenmiş membrana ait FTIR analizleri (İP-3.3)

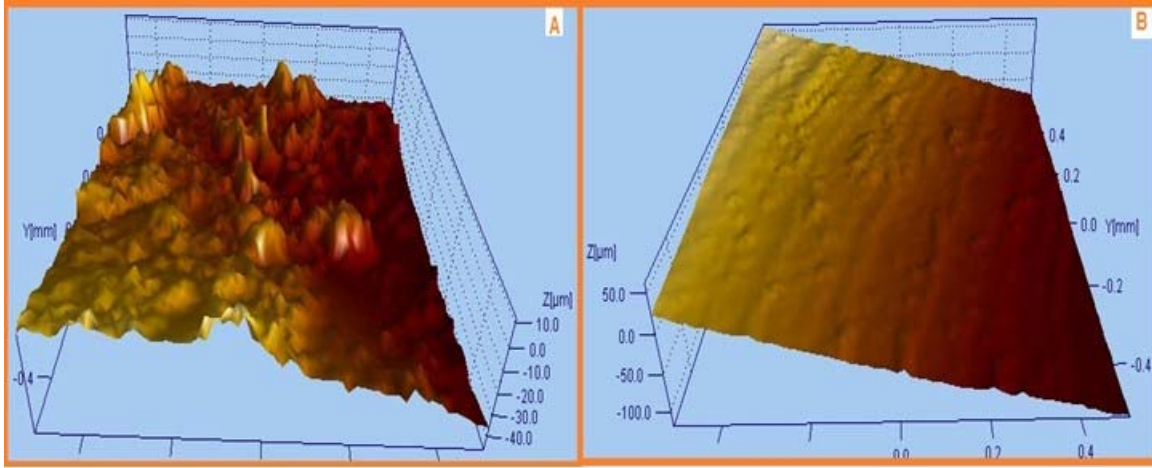
AnMBR'den alınan yüzey pürüzlülüğü ölçümlerine ait görüntüler sırasıyla Şekil 224 ve Şekil 225'de verilmiştir. Şekil 226'da kimyasal olarak temizlenmiş ve kek tabakalı membranların optik profilometreyle elde edilmiş kesitleri görülmektedir. Kek tabakalı membranda yüzey pürüzlülüğü $40\ \mu\text{m}$ maksimum değerine kadar ulaşırken, kimyasal olarak temizlenmiş membran da yüzey pürüzlülüğünün çok düşük olduğu şekilden de anlaşılmaktadır.



Şekil 224. AnMBR’de Optik Profilometre analizi ile elde edilen kek tabakalı membrana ait yüzey pürüzlülük görüntüsü ve grafiği (İP-3.3)



Şekil 225. AnMBR’de kimyasal olarak temizlenmiş membrana ait yüzey pürüzlülük görüntüsü ve grafiği (İP-3.3)



Şekil 226. AnMBR'den elde edilen kek tabakalı (A) ve kimyasal olarak temizlenmiş (B) membrana ait pürüzlülük görüntülerinin karşılaştırılmaları (İP-3.3)

4.4.1.8. AnMBR XRF Analiz Sonuçları

Kek tabakasında yapılan SEM-EDX ve metal ekstraksiyon ve ölçüm sonuçlarına ilave olarak reaktör içerisinde alınan numunede XRF analizleri gerçekleştirilmiş olup, sonuçlar Tablo 39'de sunulmuştur.

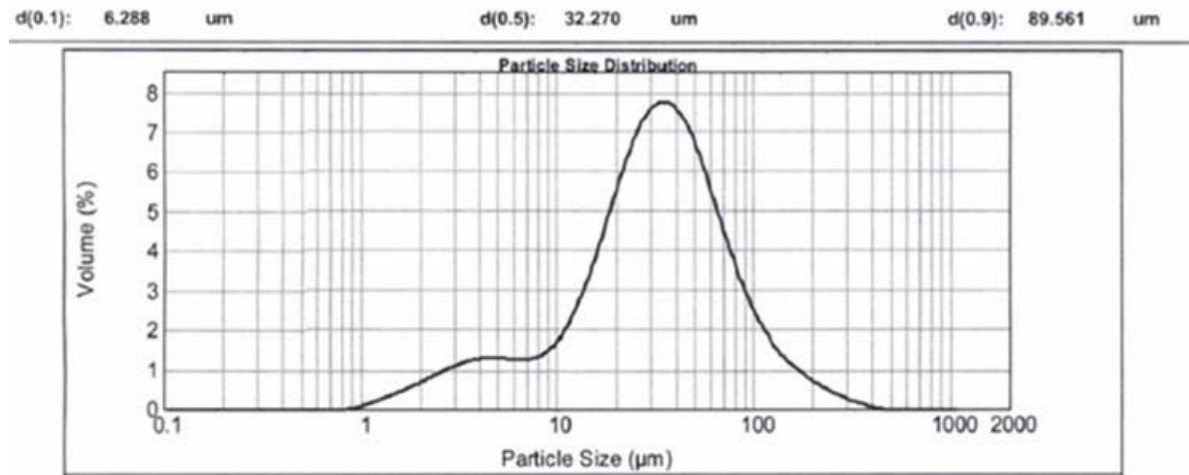
Tablo 39. AnMBR içinden alınan numunede yapılan XRF sonucu (İP-3.3)

Element	Konsantrasyon
S	14,96%
Fe	6,60%
Cu	2,42%
Mg	1,25%
Ca	0,82%
Na	0,64%
Zn	0,54%
Co	0,48%
Mn	0,34%
As	0,22%
Ni	0,22%
Si	0,22%
K	0,13%
P	0,11%
Al	0,08%
Cl	0,04%
Ti	0,01%
O	58,96%

Tablodan da görüldüğü üzere XRF sonucuna göre en yüksek konsantrasyon %14,96 ile S'dir. Numunenin reaktör içi çamurundan alınarak kurutulduğu düşünülürse buradaki S tamamen metal çökeltilerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca S'den sonra en yüksek konsantrasyonlar ise Fe ve Cu'dur. Yine özellikle son aşamalarda metal konsantrasyonlarının 2 katına çıkarılmasından dolayı, reaktör içi çamurunda var olan en yüksek konsantrasyonlar Fe ve Cu metalleridir.

4.4.1.9. AnMBR'de Partikül Boyut Dağılımı

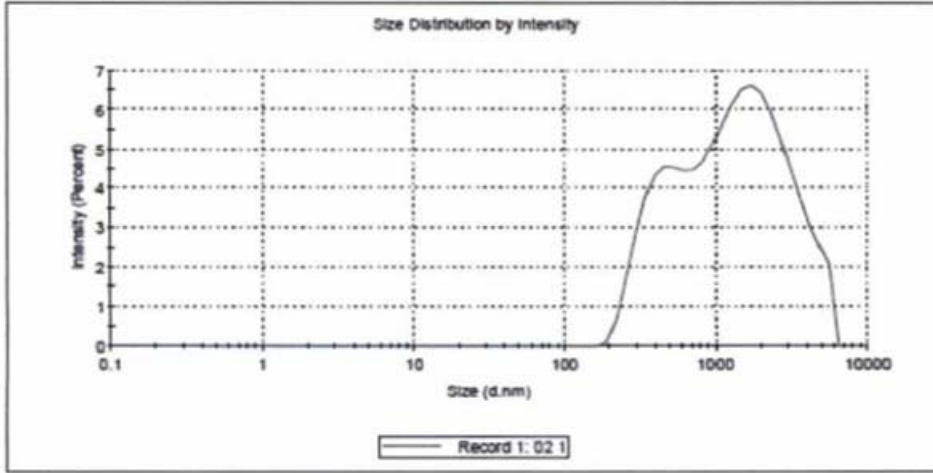
AnMBR reaktör içerisinden alınan numunelere ait partikül boyut analizleri Şekil 227'de verilmiştir. Partikül boyut dağılımında reaktör içi çamur numunesinde medyan değer yaklaşık 35 μm dir. İP 3.1 ve İP 3.2 dönemlerinde reaktör içerisinde medyan değerler sırasıyla yaklaşık 55 μm 245 μm olarak tespit edilmiştir. Metal girişinin en fazla olduğu İP 3.3 döneminde daha ince tanecikler gözlenmiştir.



Şekil 227. AnMBR reaktör içi çamuruna ait partikül boyut dağılımının değişimi (İP-3.3)

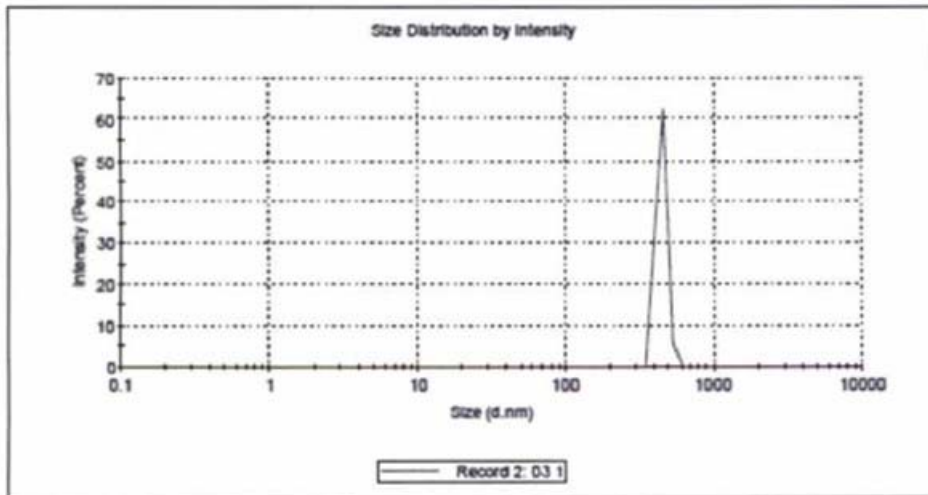
Reaktör içi çamuruna ilave olarak reaktör içi çamurunun 4.000 RPM'de 10 dk süreyle santrifüjlenmesinden sonra elde edilen süpernatant numunesinden ve reaktör süzöntüsünde de partikül boyut dağılımı analizleri yapılmış olup, bu numunelere ait grafikler de aşağıda verilmiştir (Şekil 228 ve Şekil 229). Süpernatantta partikül boyut dağılımı 200-6.000 nm arasında değişirken, süzöntüde sadece 300-600 nm arasında çok daha küçük boyutta partiküller tespit edilmiştir.

	Size (d.n...	% Intensity:	St Dev (d.n...
Z-Average (d.nm): 925,1	Peak 1: 1997	74,0	1227
Pdl: 0,447	Peak 2: 432,1	26,0	118,7
Intercept: 0,914	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality Refer to quality report			



Şekil 228. Santrifüj sonrası elde edilen süpernatant numunesine ait partiül boyut dağılımı sonuçları (İP-3.3)

	Size (d.n...	% Intensity:	St Dev (d.n...
Z-Average (d.nm): 1451	Peak 1: 443,2	100,0	36,10
Pdl: 0,772	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 1,01	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality Refer to quality report			



Şekil 229. AnMBR süzöntü numunesi ait partikül boyut dağılımı (İP-3.3)

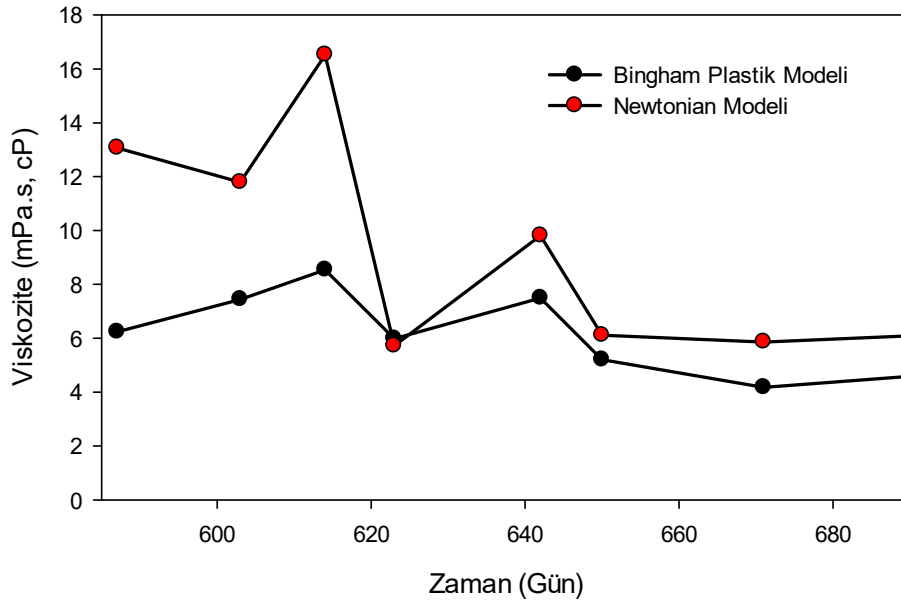
4.4.1.10. AnMBR Çamurunun Filtrelenebilirlik ve Rheolojik Özellikleri

Membran kirlenmesinin mekanizmasını anlayabilmek amacıyla farklı zamanlarda viskozite ölçümleri gerçekleştirilmiştir. İP-3.3 işletiminde yapılan analiz sonuçları Tablo 40'da

sunulmuştur. Ayrıca, elde edilen plastik viskozite ve akma dayanımı (yield strength, Z_0) değerlerinin değişimi aşağıdaki şekillerde sunulmuştur.

Tablo 40. AnMBR'de Bingham plastik viskozite modeline göre farklı zamanlarda yapılan viskozite test sonuçları (İP-3.3)

Gün	n	Z_0
587	6,2	281,7
603	7,4	310,2
614	8,5	329,7
623	6,0	130,9
642	7,5	163,7
650	5,2	106,5
671	4,2	119,3
690	4,6	106,4
Ortalama	6,2	193,5
Stdv	1,5	96,7

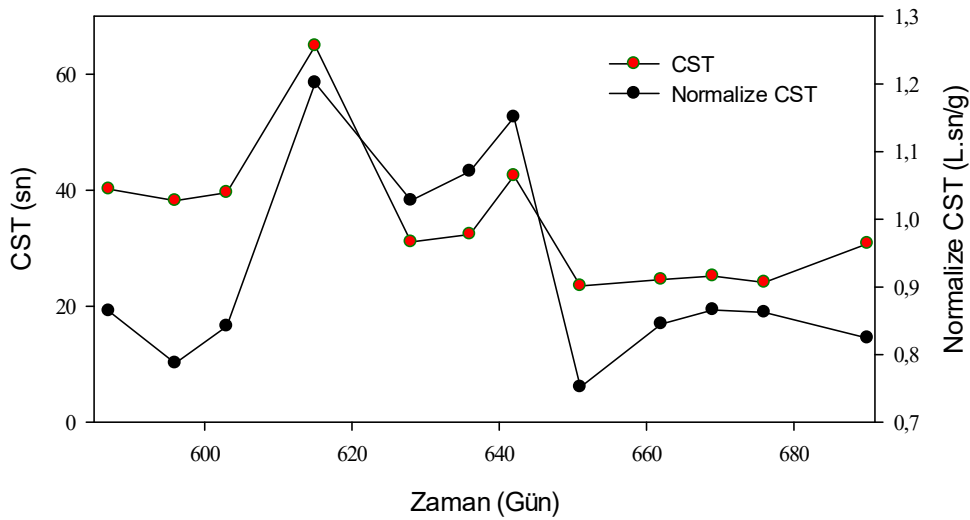


Şekil 230. AnMBR'de elde edilmiş viskozite sonuçları (İP- 3.3)

Şekil 230'da gösterildiği gibi viskozite Newtonian modeline göre önemli değişiklik göstermemekle birlikte, Bingham plastik modeline göre azalma eğilimindedir. İşletim periyodu boyunca plastik viskozite ortalama değeri $6,2 \pm 1,5$ cP (mPa.s), akma direnci (Z_0) ise $193,5 \pm 96,7$ mPa olarak belirlenmiştir (Tablo 40). Metallsiz dönemde (İP 2) viskozite ortalama değeri $3,64 \pm 0,12$ cP, 4 kere seyreltilmiş metalli (İP 3.1) döneminde $5,2 \pm 0,8$ cP ve 2 kere seyreltilmiş metalli (İP 3.2) döneminde ise $6,6 \pm 3,5$ cP olarak belirlenmiş olup, metal ilavesiyle plastik viskozite değerinin arttığı İP 3.3 sonuçlarıyla da gösterilmiştir. Ancak önceki bölümlerde

tartışılmış olan AKM ve EPS'deki azalmalar bu dönemde viskozitenin daha da yükselmesini engellemiştir.

Kapiler emme zamanı (Capillary Suction Time-CST) çamurun filtrelenebilirliği ile ilgili önemli bilgiler veren bir parametredir. Yapılan çalışmada CST farklı zamanlarda özellikle vizkozite ve AKM-UAKM analizi ile aynı gün olacak şekilde ölçülmüş ve sonuçlar Şekil 231'de sunulmuştur. Çalışmada CST 40 saniye civarından 30 saniye seviyelerine azalma göstermiştir. Bu süreçte CST'nin AKM'ye bölünmesiyle elde edilen normalize CST ise yaklaşık 0,8-1,2 L.s/g-AKM seviyelerinde ölçülmüştür. CST de viskozite gibi birçok parametreye bağlı olup, katı madde içeriği, sıcaklık ve SMP-EPS bunlardan bazılarıdır. Yapılan çalışmada katı madde içeriği (AKM) ve EPS miktarı İP 3.3 dönemi boyunca azalma eğiliminde olup CST'nin bir miktar düşmesinde önemli bir faktör olarak görülmektedir.



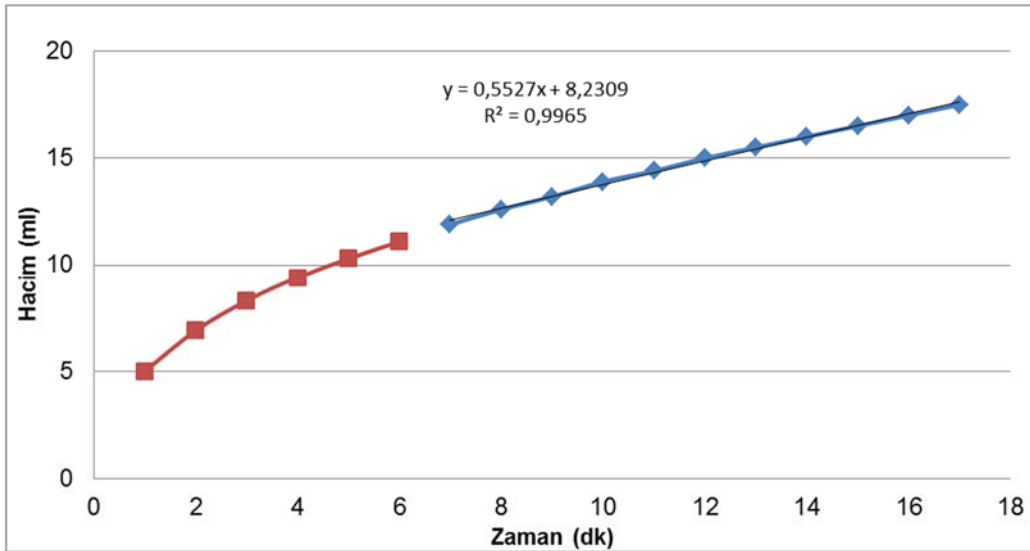
Şekil 231. AnMBR'den elde edilmiş CST ve normalize CST'nin zamanla değişimi (İP-3.3)

İP 2 kapsamındaki metalsiz beslemede CST zamana bağlı olarak 205 s'den 18 s'ye kadar düşmüş ve bu süreçte normalize CST ise 14,18 L.s/g-AKM seviyelerinden 1,35 L.s/g-AKM seviyelerine gerilemişti. İP 3.1 kapsamındaki 4 kere seyreltilmiş metalli dönemde ise CST zamana bağlı olarak 80 s'den 25 s'ye kadar düşmüş ve bu süreçte normalize CST ise yaklaşık 6 L.s/g-AKM seviyelerinden 3,4 L.s/g-AKM seviyelerine gerilemişti. İP 3.2 kapsamındaki 2 kere seyreltilmiş metalli dönemde ise CST zamana bağlı olarak 85 s'den 20 s'ye kadar kadar düşmüş ve bu süreçte normalize CST ise yaklaşık 4 L.s/g-AKM seviyelerinden 1 L.s/g-AKM seviyelerine gerilemişti. Projemiz kapsamında yapılan tüm bu analizler metal oranının artmasıyla CST değerlerinin düştüğünü göstermektedir.

Reaktörden alınan numunelerde ayrıca süpernatant filtrelenebilirlik (SF) testi de yapılmış olup, örnek bir çalışmaya ait grafik Şekil 232'de sunulmuştur. Farklı zamanlarda elde edilen SF değerleri Tablo 41'de sunulmuştur. Görüldüğü gibi zaman zaman SF'de dalgalanmalar gözlemlense de işletme süreci boyunca $1,09 \pm 0,41$ mL/dakika ortalama değer olarak belirlenmiştir. 4 kere seyreltilmiş metalli dönemde SF ortalama olarak $0,63 \pm 0,21$ mL/dakika olarak belirlenmişti. Metalsiz dönem için de benzer veriler elde edilmişti. 2 kere seyreltilmiş metalli dönemde de SF, İP 3.3'e benzer şekilde $1,27 \pm 0,83$ mL/dakika olarak belirlenmiştir. Genel olarak metal konsantrasyonlarının artmasının süpernatant filtrelenebilirliğini artırdığı söylenebilir. Dolayısıyla sülfür ve metal reaksiyonu neticesinde oluşan çökeleklerin kolloidal maddeleri süpürerek filtrelenebilirliği artırdığı söylenebilir.

Tablo 41. Farklı zamanlarda ölçülen süpernatant filtrelenebilirlik verileri (İP-3.3)

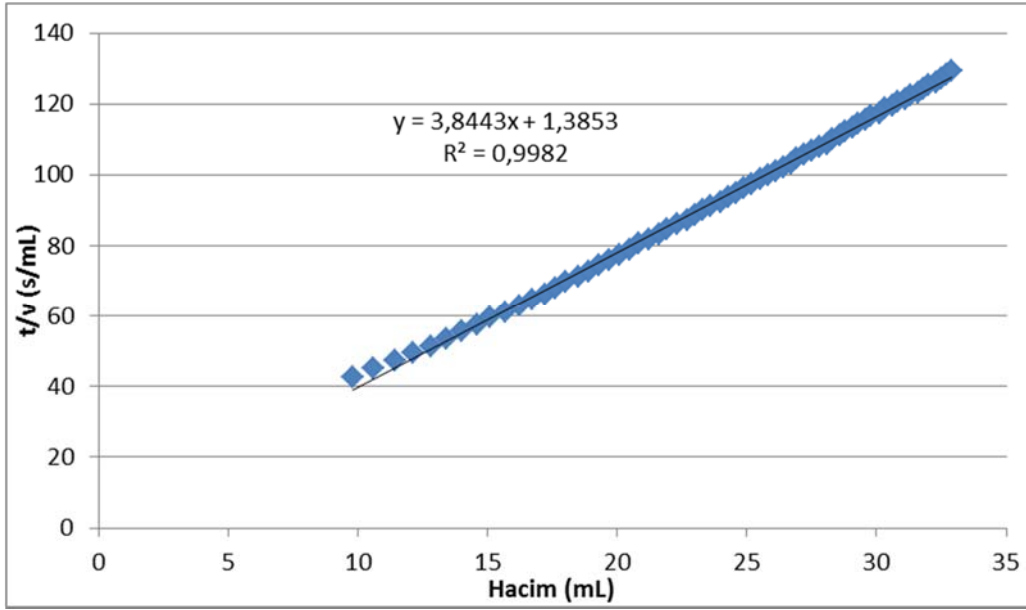
Gün	SF (mL/dk)
614	0,5527
620	1,3072
633	1,7495
645	0,8754
690	0,9434
ortalama	1,09
Stdv	0,41



Şekil 232. AnMBR'den supernatant filtrelenebilirliği hesaplanmasında kullanılan örnek bir hacim-zaman grafiği (İP-3.3)

Viskozite, CST ve SF'ye ilave olarak çamurun filtrelenebilirliği hakkında daha fazla bilgi edinebilmek amacıyla AnMBR'den SRF analizleri de yapılmıştır. AnMBR'den yapılan SRF

analizinde elde edilen örnek bir t/V - V grafiği Şekil 233'de sunulmuştur. Bu grafikte elde edilen eğim SRF denkleminde yerine koyularak SRF hesaplaması gerçekleştirilmiştir. Farklı zamanlarda yapılan analizler aşağıda Tablo 42'de verilmiştir. Yapılan analizlerde SRF için ortalama $3,75 \pm 2,12 \text{ E}^{13} \text{ m/kg}$ değeri elde edilmiştir. SRF metallsiz çalışmalarda $28,9 \pm 11,7 \text{ E}^{13} \text{ m/kg}$, 4 kere seyreltilmiş metallerle gerçekleştiren çalışmalarda $12,6 \pm 6,9 \text{ E}^{13} \text{ m/kg}$, 2 kere seyreltilmiş metallerle gerçekleştiren çalışmalarda ise $5,12 \pm 4,31 \text{ E}^{13} \text{ m/kg}$ olarak ölçülmüştü. Görüldüğü gibi metal ilavesinin artmasıyla SRF değerleri de belirgin bir şekilde azalmaktadır.



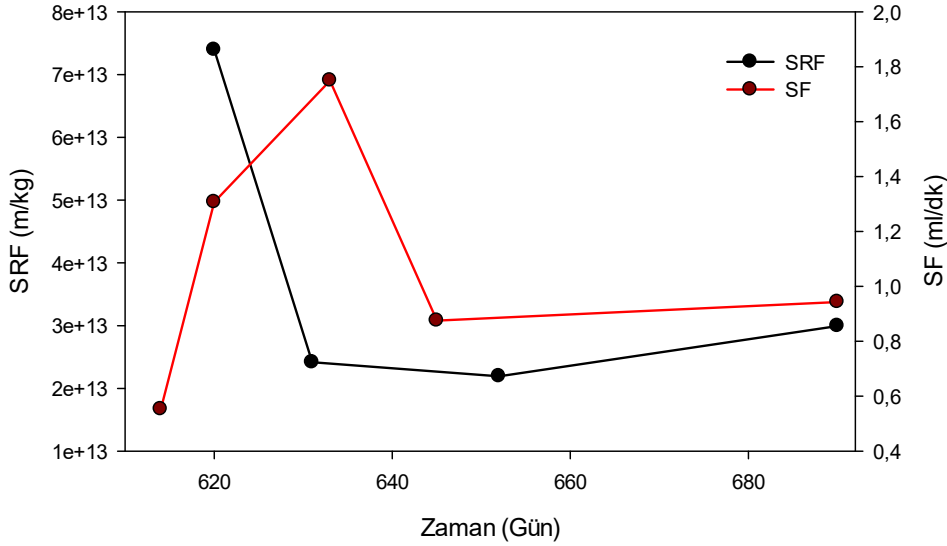
Şekil 233. AnMBR'de 652. gün yapılan spesifik filtrasyon direncinin hesaplanmasında kullanılan örnek bir t/V vs V grafiği (İP-3.3)

Tablo 42. AnMBR'den farklı zamanlarda ölçülen SRF verileri (İP-3.3)

Gün	SRF (m/kg)
589	$7,39\text{E}+13$
631	$2,42\text{E}+13$
652	$2,19\text{E}+13$
690	$2,99\text{E}+13$
Ortalama	$3,75\text{E}+13$
Stdv	$2,12\text{E}+13$

SRF ve SF değerlerinin zaman bağlı olarak değişimi ise Şekil 234'de gösterilmiştir. Çalışmada İp 3.3 dönemi başında, girişte KOİ'nin nispeten düşük (600 mg/L) olmasına bağlı olarak yüksek olan SRF değerlerinin, KOİ'nin tekrar 1500 mg/L 'ye çıkarılmasına bağlı olarak çamur

yapısındaki önemli değişiklikler neticesinde azalmasına karşılık, beklenildiği üzere SF ise artmıştır. Ancak daha sonra her iki değerde belirli bir seviyede sabitlenmiştir.



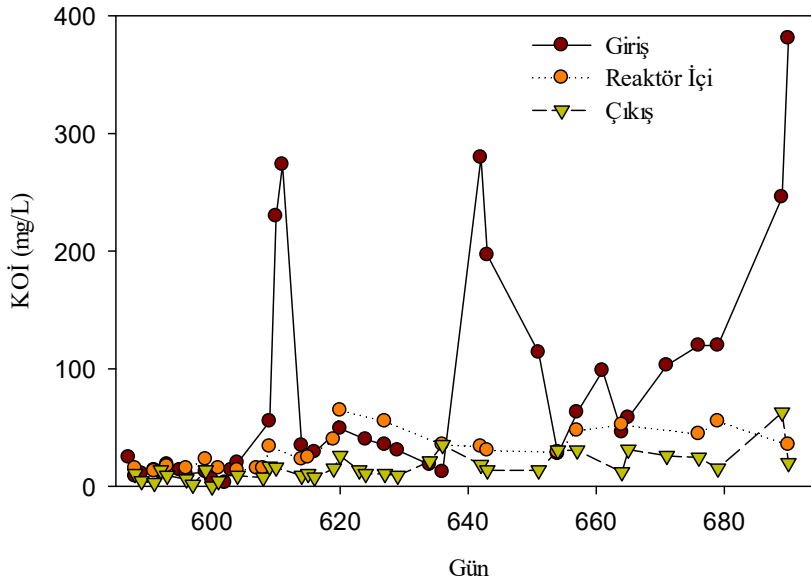
Şekil 234. AnMBR'den yapılan SRF ve SF analizlerine ait sonuçların zamana bağlı olarak değişimi (İP-3.3)

4.4.2. AeMBR Performansı (İP-3.3)

4.4.2.1. KOİ Oksidasyonu

Aerobik membran biyoreaktör (AeMBR) işletme boyunca AnMBR çıkışı ile beslenmiştir. İP 3.3 döneminde aerobik reaktör girişi, reaktör içi ve çıkışında elde edilen KOİ değerleri Şekil 235'de verilmektedir. Yukarıda bahsedildiği gibi AnMBR'de yüksek KOİ performansı gözlemlendiği için AeMBR girişinde KOİ konsantrasyonları genel olarak düşüktür. AnMBR'de belirli dönemlerde KOİ giderim performansının düşmesi nedeniyle, AeMBR girişinde 300 mg/L ve üzerine kadar çıkışlar gözlemlenmiştir. Ancak bunun dışında giriş KOİ'si genellikle 10-100 mg/L arasında değişmiş olup ortalama değer 91 mg/L olarak tespit edilmiştir. Dönem süresince, AeMBR'de reaktör içinde ve reaktör çıkışında ortalama KOİ konsantrasyonları sırasıyla yaklaşık olarak 32 mg/L ve 20 mg/L olarak gerçekleşmiştir.

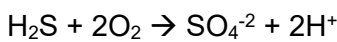
Anaerobik MBR çıkışında bulunan ve aerobik MBR'ye beslenen SMP'den kaynaklanan KOİ'nin önceki dönemlerde olduğu gibi yüksek verimle (yaklaşık %80) giderildiği gözlemlenmiştir. Ayrıca, AeMBR içerisinde bulunan bir kısım KOİ'nin de yine kek tarafından tutulduğu belirlenmiştir. Membran üzerinde gelişen kek ve jel tabakası hem bir kısım SMP'leri biyolojik olarak gidermekte hem de membran üzerindeki etkin gözenek çapını düşürmektedir.



Şekil 235. AeMBR’de KOİ Giderim Performansı (İP-3.3)

4.4.2.2. AeMBR’de Alkalinite ile pH değişimi ve Sülfür Giderimi

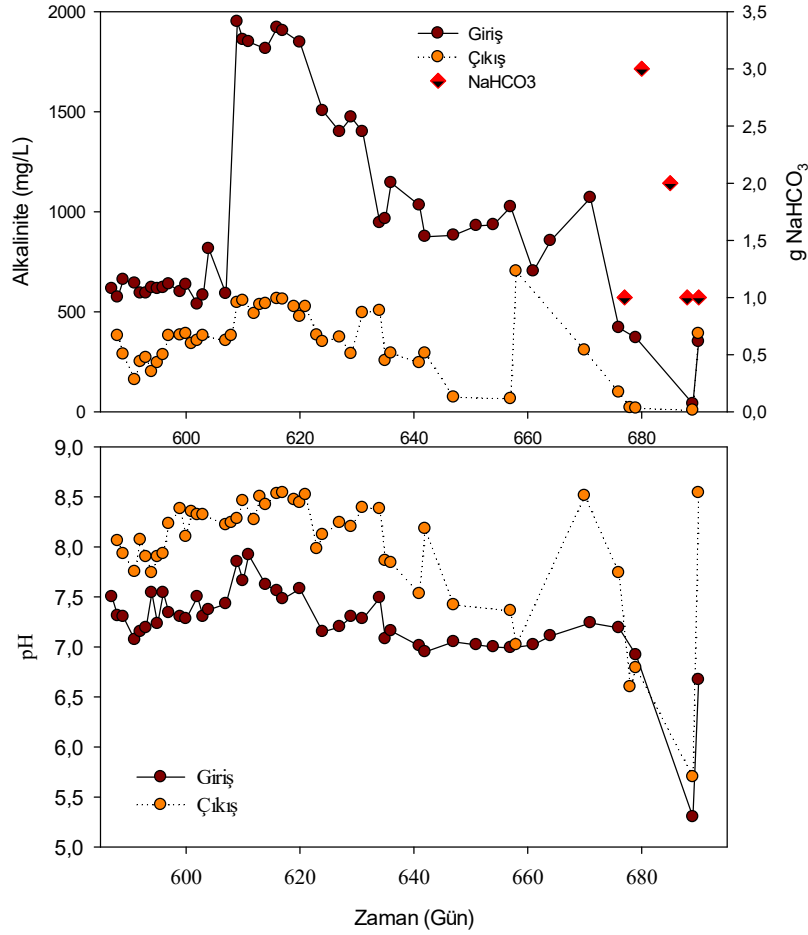
AeMBR giriş ve çıkış alkalinite konsantrasyonları ve pH seviyesi Şekil 236’da verilmiştir. AeMBR’de pH değerleri girişte genellikle 7,5-8,5 arasında iken, çıkışta çoğunlukla 7-7,5 arasında ölçülmüştür. Aerobik reaktörde pH düşmesinin sebebi sülfür oksidasyonu neticesinde alkalitenin tüketilmesidir. AnMBR’de düşük KOİ nedeniyle sülfat indirgenmesinin düşük olduğu ve bu nedenle alkalinite üretiminin düşük olduğu, 585-610. günler arasında girişte 600 mgCaCO₃/L civarında iken, AeMBR’de sülfür oksidasyonu sırasında alkalinite tüketimine bağlı olarak çıkışta 200-400 mgCaCO₃/L civarında ölçülmüştür. AnMBR girişinde KOİ’nin tekrar 1500 mg/L’ye yükseltilmesi sonrasında, AeMBR girişinde alkalinite 1.800 mgCaCO₃/L civarına kadar tekrar yükselmiş, ancak daha sonra AnMBR’de sülfür üretiminin azalmasıyla birlikte sürekli azalma göstermiştir. Reaktör çıkışında ise sülfür oksidasyonuna bağlı olarak düşme ve azalmalar göstermiştir. Reaktörde sülfür konsantrasyonun yüksek olduğu bazı dönemlerde alkalinite reaktör içinde tükenerek H₂SO₄ oluşumuna sebep olmuş ve pH’nın 5,5-6’ya kadar düşmesine yol açmıştır (Şekil 236). Aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi 1 mol sülfürün oksidasyonu neticesinde 2 mol H⁺ iyonu üretilmektedir. Dolayısıyla, alkalinite tüketimi 3,125 mg CaCO₃/(mg H₂S-S) seviyesinde olmaktadır.



(Reaksiyon 24)

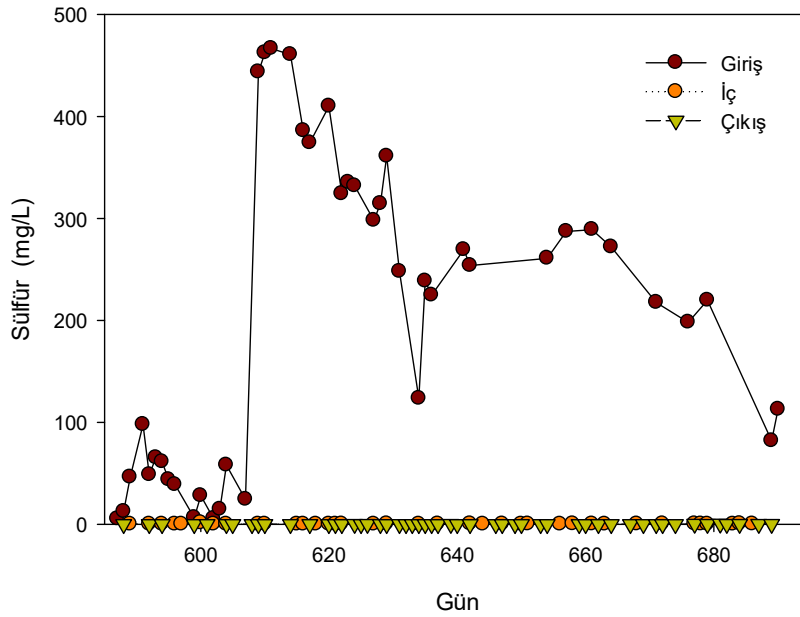
Genel olarak pH’nın 7-7,5 aralığında ve emniyette de kalınması için minimum 200 mg CaCO₃/L alkalitenin reaktörde olması istenmiştir. Bu nedenle İP 3.3’ün son dönemlerinde 677. günden sonra 4 kere Şekil 236’da gösterildiği gibi reaktör içerisinde 2-0,8 g/L aralığında olacak

şekilde NaHCO_3 ilavesi yapılmıştır. Böylece alkalinitenin reaktör içerisinde tükenmesi engellenmeye çalışılmıştır.



Şekil 236. AeMBR'da Alkalinite ve pH değişimleri (İP-3.3)

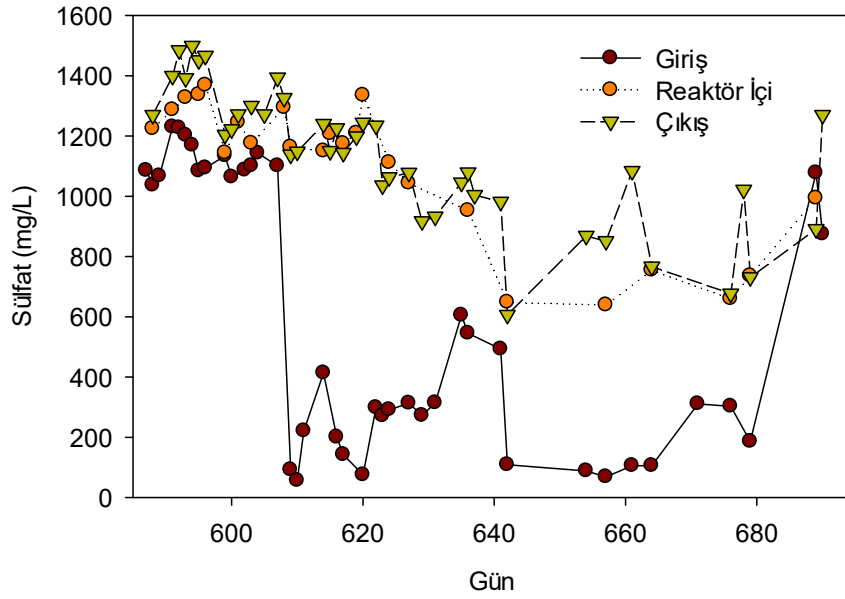
Anaerobik reaktörün 600 mg/L KOİ ile beslendiği dönemde aerobik reaktör giriş sülfür konsantrasyonları 0-100 mg/L arasında seyretmiştir (Şekil 237). AnMBR girişinde KOİ 'nin tekrar 1500 mg/L'ye çıkarılması sonrasında ise girişte sülfür 610. günde tekrar 480 mg/L'ye kadar yükselmiş, ve sonrasında AnMBR'de sülfat idirgenme koşullarının değişimine bağlı olarak İP 3.3 dönemi sonuna kadar zamanla azalarak 100 mg/L'ye kadar düşmüştür. AeMBR'de ise sülfür giriş konsantrasyonuna bağlı olmaksızın tamamen oksitlenerek İP 3.3 süresince reaktör içi ve çıkışında genel olarak ölçüm sınırlarının altında (<0,15 mg/L) kalmıştır (Şekil 237).



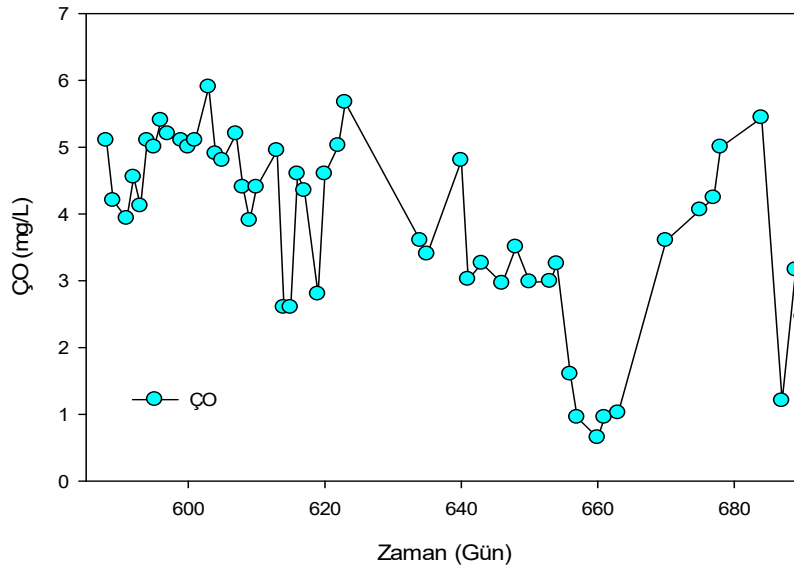
Şekil 237. AeMBR'de sülfür giderim performansı (İP-3.3)

Şekil 238'de AeMBR'ye ait giriş, reaktör içi ve çıkış sülfat konsantrasyonlarına ait grafik verilmiştir. İşletmenin 585-610. günleri arasında AnMBR'de girişteki 600 mg/L KOİ, 2.000 mg/L seviyesindeki sülfatın indirgenmesi için yeterli olmadığından AeMBR girişinde sülfat konsantrasyonları 1.000-1.200 mg/L arasında değişmiştir. Bu dönem içerisinde AeMBR'de sülfür oksidasyonuna bağlı olarak 200-300 mg/L arasında sülfat konsantrasyonunda artış görülmüştür. AnMBR girişinde KOİ'nin tekrar 1.500 mg/L'ye çıkarılmasına müteakip, 610-690. günler arasında AeMBR giriş sülfat değerleri 100-600 mg/L arasına düşmüştür. Reaktör içi ve çıkışında ise sülfat konsantrasyonları 700-1.200 mg/L arasında ölçülmüştür. Bu dönem zarfında sülfür oksidasyonu neticesinde oluşan sülfat ise 200-1.000 mg/L arasında değişmiştir (Şekil 238).

Sülfür oksidasyonu sonucunda AeMBR çıkış sülfat konsantrasyonunda önemli bir artış olduğu görülmektedir. AeMBR çıkış sülfat konsantrasyonuyla teorik olarak hesaplanan değerlerin birbirine yakın olduğu, bu sebeple yapılan çalışmadaki giriş sülfürünün AeMBR'de sülfata oksitlendiği görülmüştür. Dolayısıyla AeMBR'de yüksek performansta sülfür oksidasyonu gerçekleşmiş olup, KOİ giderimi ve sülfür oksidasyonu eş zamanlı olarak gerçekleştirilebilmiştir. Süzöntüdeki sülfat konsantrasyonlarının reaktör içi değerlerden belirgin bir şekilde fazla olması, AeMBR membranı üzerinde gelişen kek içerisinde sülfür oksidasyonunun gerçekleşmeye devam etmesi ile açıklanmaktadır. Çözünmüş oksijen konsantrasyonları reaktör içerisinde genel olarak >2 mg/L olup (Şekil 239), sülfürün sülfata oksitlenmesi için oksijen yeterli olmuştur, elementel kükürt büyük oranda oluşmamıştır.



Şekil 238. AeMBR'a ait sülfat üretim performansı (İP-3.3)

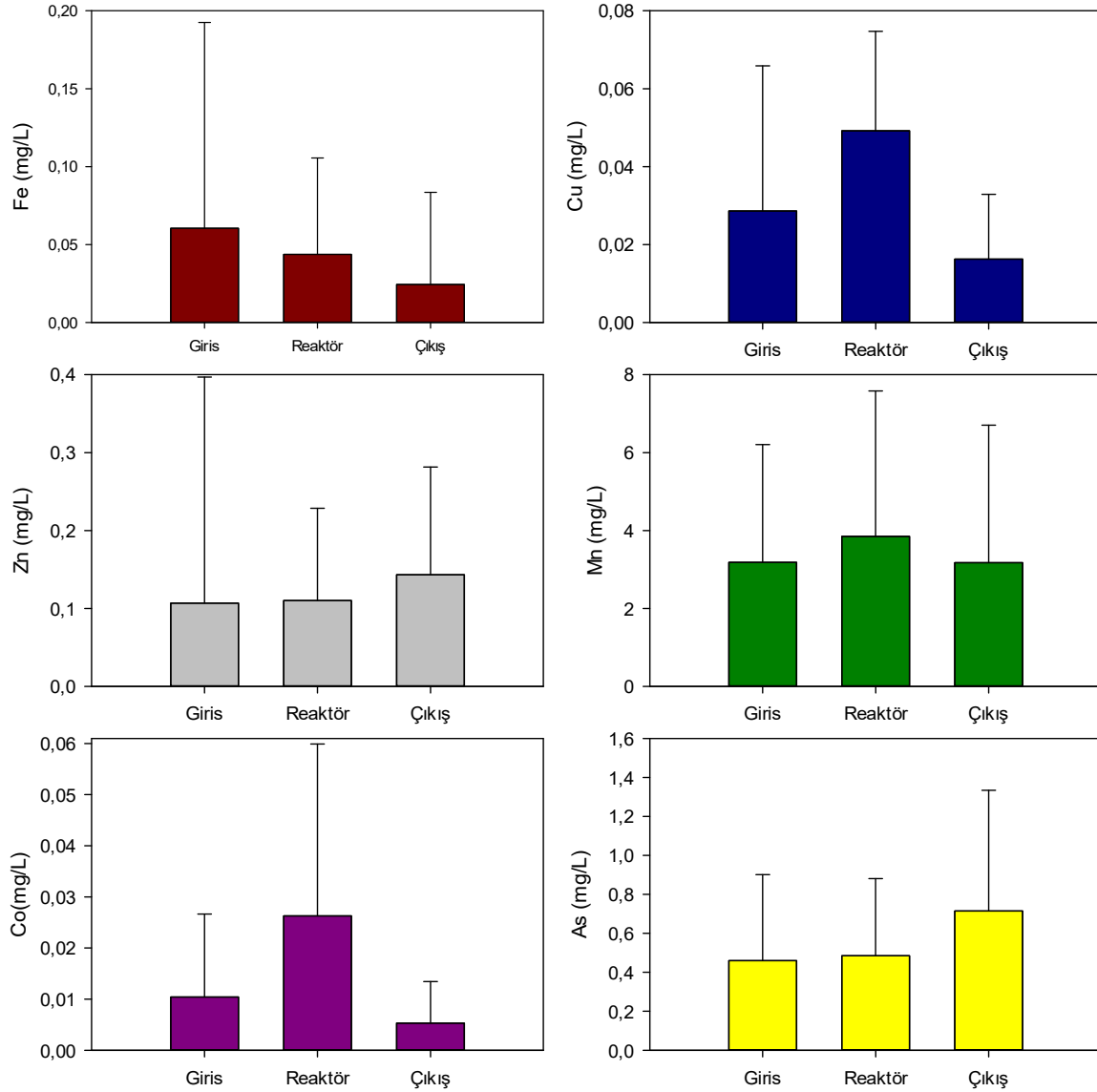


Şekil 239. AeMBR'de çözünmüş oksijen konsantrasyonunun değişimi (İP-3.3)

4.4.2.3. AeMBR'de Ağır Metal Konsantrasyonlarının Değişimi

AnMBR çıkışında çok düşük konsantrasyonlarda ağır metaller (Fe, Cu, Zn, Co, Mn, Ni ve As) bulunmaktadır. AeMBR'da beklendiği gibi metal giderimi gözlenmemiş olup, örnek olması bakımından bazı metal konsantrasyonlarına ait konsantrasyon değişimleri aşağıdaki şekilde sunulmuştur (Şekil 240). Birçok metal için AnMBR çıkışında zaten oldukça düşük konsantrasyonlarında olmasının yanı sıra sülfürün hızlı bir şekilde oksitlenmesi ve reaktör

içerisinde sülfürün çok düşük değerlerde olması AeMBR'de metal giderimi gözlenmemesine yol açmaktadır. Atıksu içerisindeki ağır metal konsantrasyonları çok düşük olduğundan ölçüm hassasiyeti artmaktadır ve bu nedenle standart sapmaları da kısmen yüksektir.

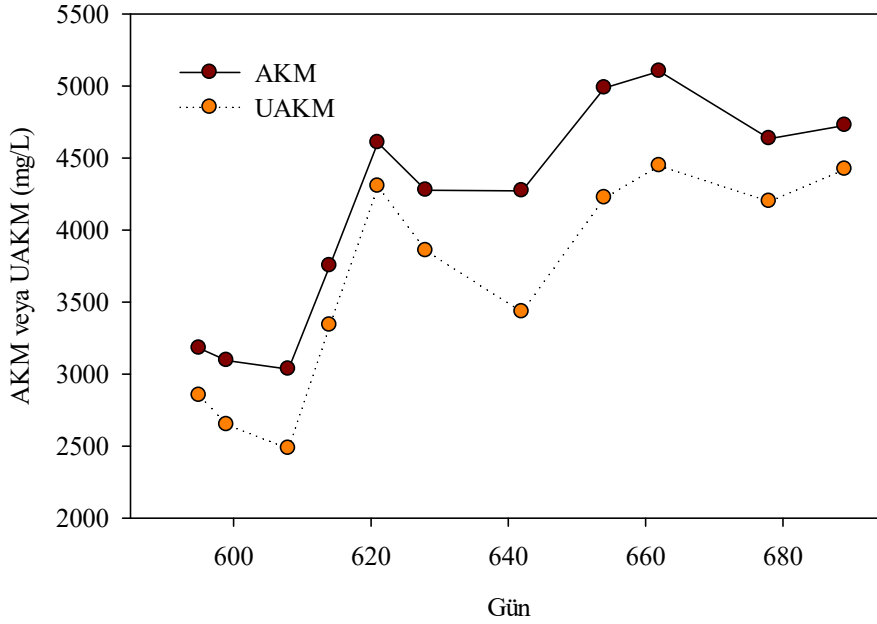


Şekil 240. AeMBR'a ait bazı metal konsantrasyonlarının değişimi (İP-3.3)

4.4.2.4. AKM-UAKM Değişimi ve SMP-EPS Üretimi

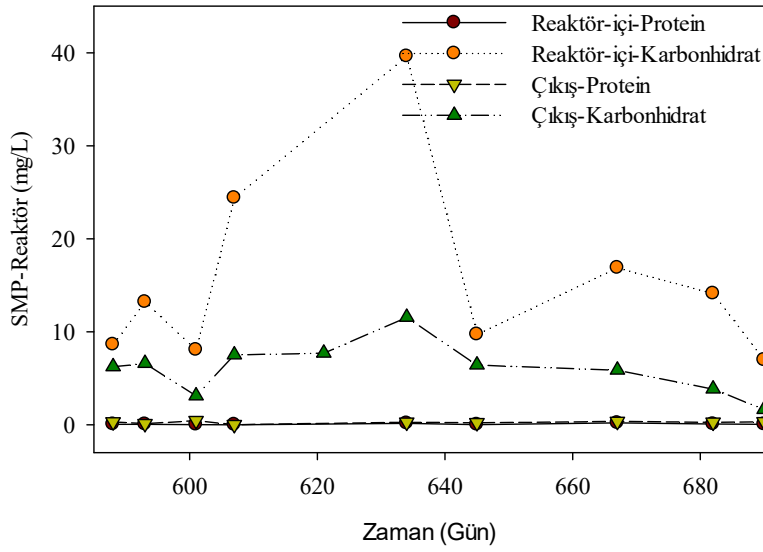
AeMBR'de AKM ve UAKM konsantrasyonlarının değişimi Şekil 241'de gösterilmiştir. İP 3.3 dönemi başında, AeMBR'de AKM ve UAKM konsantrasyonları sırasıyla 3.000-3.200 mg/L ve 2.500-2.900 mg/L arasında olup UAKM/AKM oranı %82-90 arasında, nispeten yüksek bir değerde tespit edilmiştir. İşletmenin 610. gününde, anaerobik reaktörün 1.500 mg/L KOİ ile beslendiği ve aerobik reaktör giriş sülfür konsantrasyonlarının 480 mg/L civarına

yükselmesinden sonra AKM ve UAKM konsantrasyonları da artış göstererek sırasıyla 4.300-5.000 mg/L ve 3.400-4.400 mg/L seviyelerine yükselmiştir. UAKM/AKM oranı ise çok değişmemiş ve %80-90 seviyesinde kalmıştır. Reaktörde oksitlenen sülfür miktarı zaman içerisinde azalsa da AKM ve UAKM'de azalma görülmemiştir.

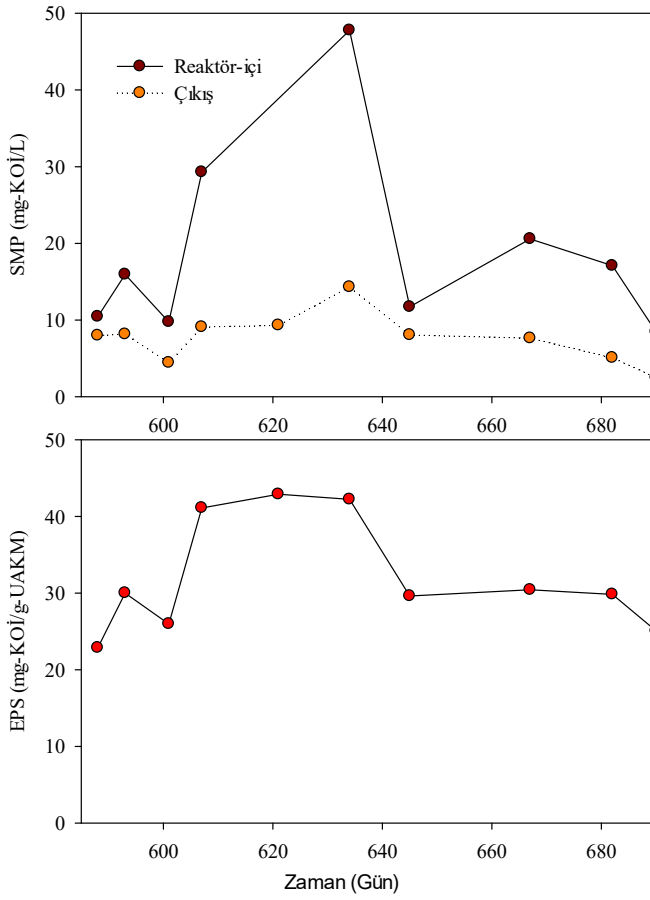


Şekil 241. AeMBR'de AKM ve UAKM konsantrasyonlarının değişimi (İP-3.3)

AeMBR süspansiyonunda ve çıkışında karbohidrat ve protein bazlı SMP konsantrasyonları belirlenmiş olup, Şekil 242'de verilmiştir. Protein bazlı SMP'nin hem reaktör içinde hem de süzüntüde, önceki dönemlerde olduğu gibi 1 mg/L'nin altında olduğu tespit edilmiştir. Karbonhidrat bazlı SMP ise reaktör içinde ve süzüntüde dalgalanmakta, fakat süzüntü de her zaman daha düşük konsantrasyonlarda olduğu görülmektedir. Reaktör içerisinde 10-40 mg/L arasında değişirken süzüntüde, genellikle 10 mg/L'nin altında ölçülmüştür. Bu da SMP'nin membran ve membran keki tarafından değişen oranlarda tutulduğunu göstermektedir. KOİ cinsinden ifade edilmiş toplam SMP ve reaktör içerisindeki EPS konsantrasyonları da Şekil 243'de verilmiştir. Reaktör içerisinde karbohidrat bazlı SMP ve toplam EPS'in giriş sülfürün yükselmesi sonucu UAKM'nin de artmasıyla birlikte 610. gün civarında yükselişe geçtiği, ancak zamanla reaktöre sülfür girişinin azalmasına bağlı olarak, her ikisinin de reaktör içerisinde zamanla azaldığı görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi, uçucu askıda katı madde başına düşen EPS bu dönem içerisinde başlangıçta 20-30 mgKOİ/gUAKM iken, önce 40 mgKOİ/gUAKM değerine yükselmiş, ve daha sonra tekrar 30 mgKOİ/gUAKM seviyelerine düşmüştür. EPS değerleri önceki döneme (İP 3.2) yakın değerlerde gerçekleşmiştir.



Şekil 242. AeMBR içinden ve süzüntüden alınan numunelerdeki protein ve karbonhidrat konsantrasyonları (İP-3.3)



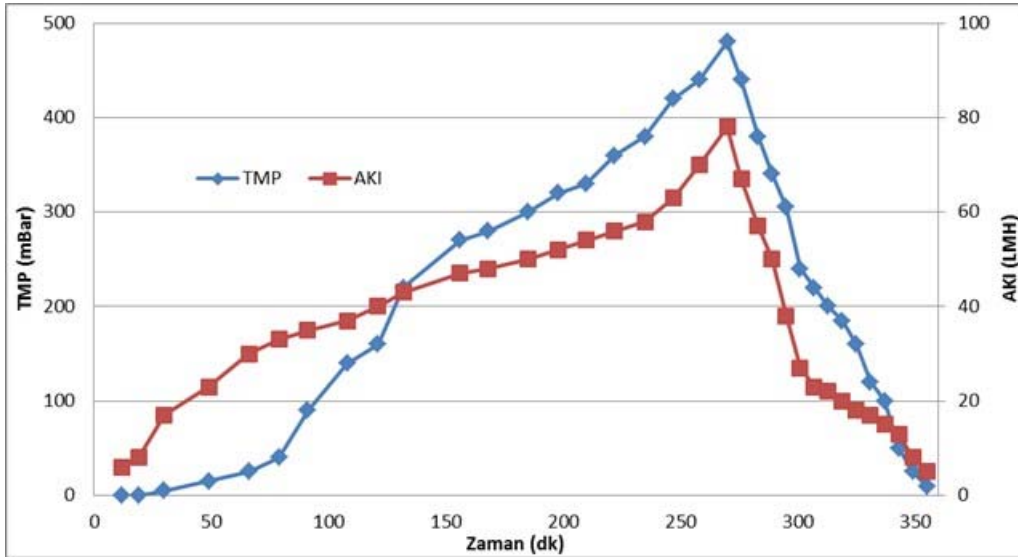
Şekil 243. AeMBR'de KOİ olarak ölçülen SMP ve EPS değişimleri (İP-3.3)

Yapılan çalışmada İP 3.3 süresince SRT değeri 60 gün değerlerinde tutulmuş olup, reaktör süzütüsünde ölçülen SMP konsantrasyonlarının (5-10 mgKOİ/L) toplam KOİ değerinin ortalama yaklaşık % 10'una tekabül etmektedir.

4.4.2.5. AeMBR'de akı, HRT ve TMP'nin Değişimi ve Filtrasyon Performansı

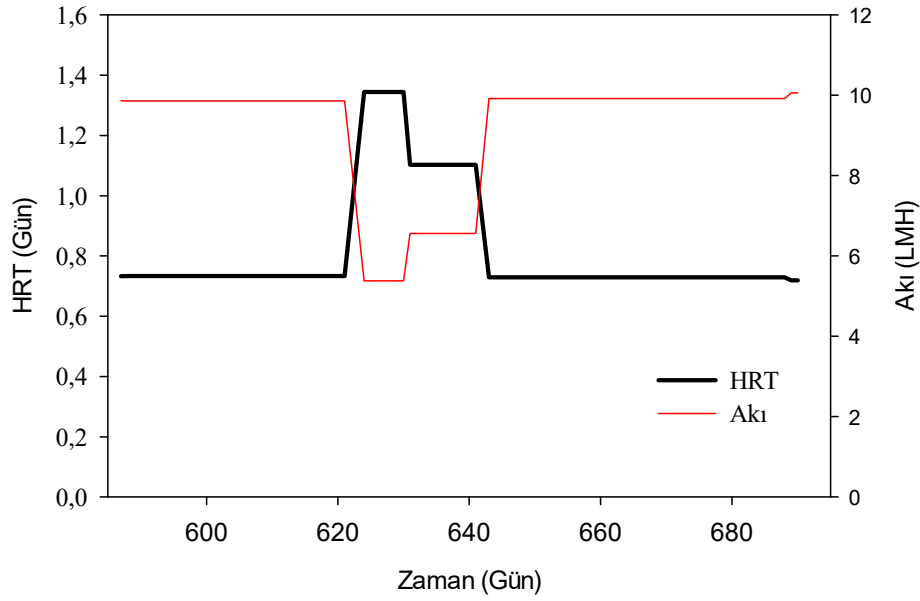
Reaktör işletimi süresince, TMP değişimleri günlük olarak kayıt altına alınmıştır. TMP değerlerine bağlı olarak, AeMBR'de akı değişikliği yaparak reaktördeki değişimler takip edilmiştir.

Önceki dönemlerde olduğu gibi, İP 3.3 esnasında da kritik akı çalışması yapılmıştır. Kritik akı ölçümünde kademeli akı artış metodu kullanılmış olup, Şekil 244'de gösterilmiştir. AeMBR için kritik akı değeri 30-40 LMH olarak belirlenmiştir.

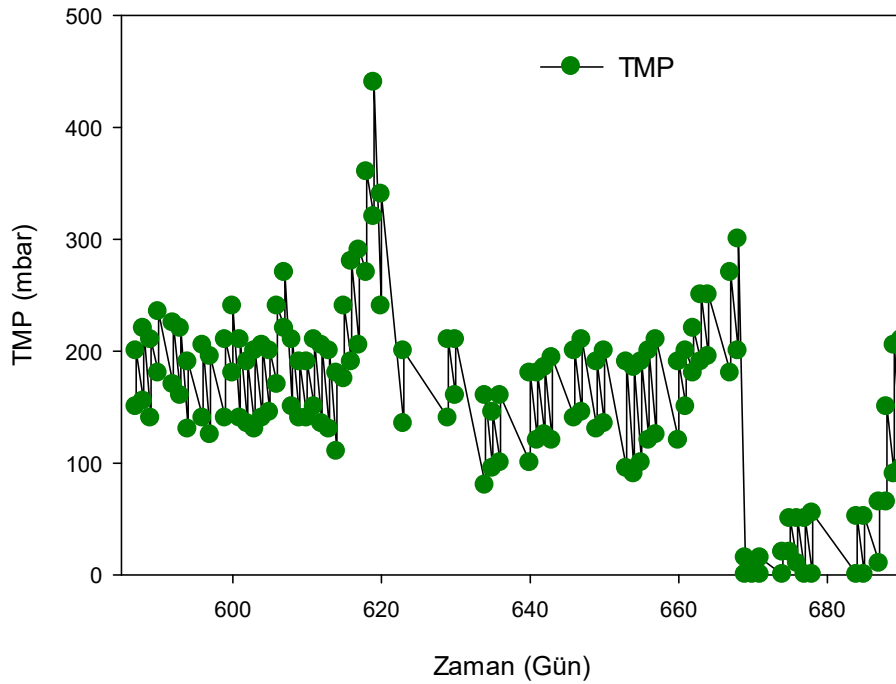


Şekil 244. Kritik akı çalışması (İP-3.3)

Reaktörde gözlenen akı ve TMP değişimleri Şekil 245 ve Şekil 246'da verilmiştir. Reaktör işletimi sırasında akının HRT'deki değişimlerle ters orantılı olarak değiştiği görülmektedir. TMP ise dönem boyunca genellikle 100-250 mbar'ın arasında kaldığı, ancak akının 5,6 LMH'den 10 LMH'e yükseltildiği dönemde 500 mbar seviyelerine yükseldiği görülmektedir. Membranda kimyasal temizleme yapılması sonrasında basınç 0-50 mbar arasına düşmüş ve yaklaşık 20 gün içerisinde tekrar 200 mbar seviyelerine yükselmiştir. Kritik akının altında çalışıldığı için, ciddi bir tıkanma sorunu yaşanmamıştır.



Şekil 245. AeMBR'ye ait Akı-HRT grafiği (İP-3.3)

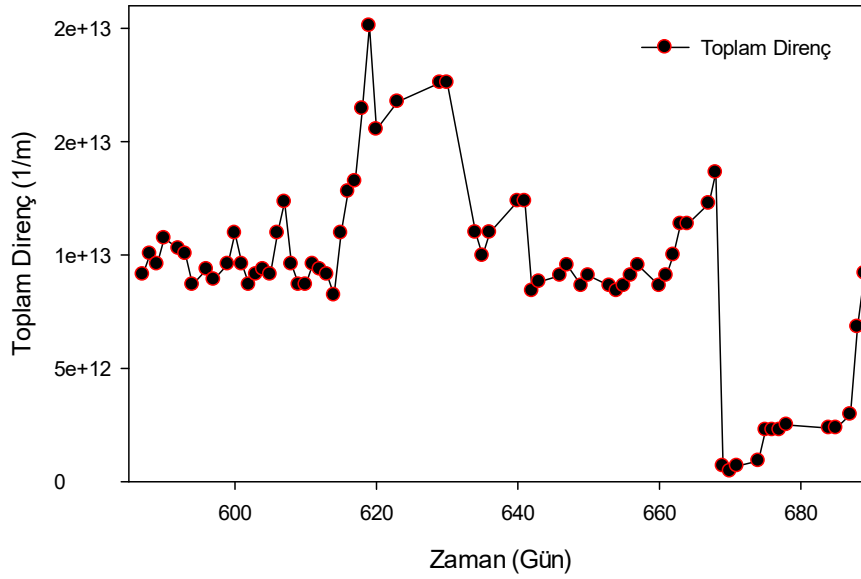


Şekil 246. AeMBR'de zamana bağlı basınç değişimi (İP-3.3)

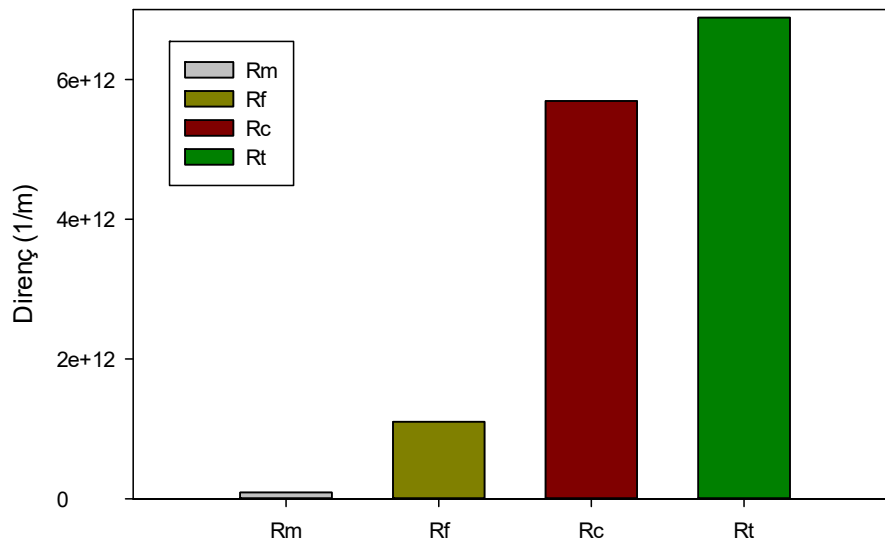
4.4.2.6. Filtrasyon Dirençleri

İP 3.3 döneminde AeMBR'de elde edilen toplam direnç değerleri Şekil 247'de verilmiştir. Genel olarak toplam direnç değerleri önceki döneme göre biraz daha yüksek ölçülmüştür. Direnç bu

dönem içerisinde genelde 1×10^{13} 1/m seviyesinde ölçülmüş olup, akının 5,6 LMH'den 10 LMH'ye yükseldiği dönemde TMP ile birlikte iki katına kadar yükselme eğilimi göstermiştir. Dönem sonunda da kimyasal temizleme sonrasında TMP ile paralel olarak düşüş gösterip, tekrar eski değerlere yükselmiştir. Önceki dönemde elde edilen toplam direnç verilerine göre oldukça yüksek değerler elde edilmiştir. Şekil 210'da AnMBR'ye ait toplam direnç değerleri sunulmuş olup, AeMBR'ye benzer direnç değerleri elde edilmiştir.



Şekil 247. AeMBR'ye ait toplam direnç değişimi (İP-3.3)



Şekil 248. AeMBR'ye ait farklı dirençlerin değişimi (İP-3.3)

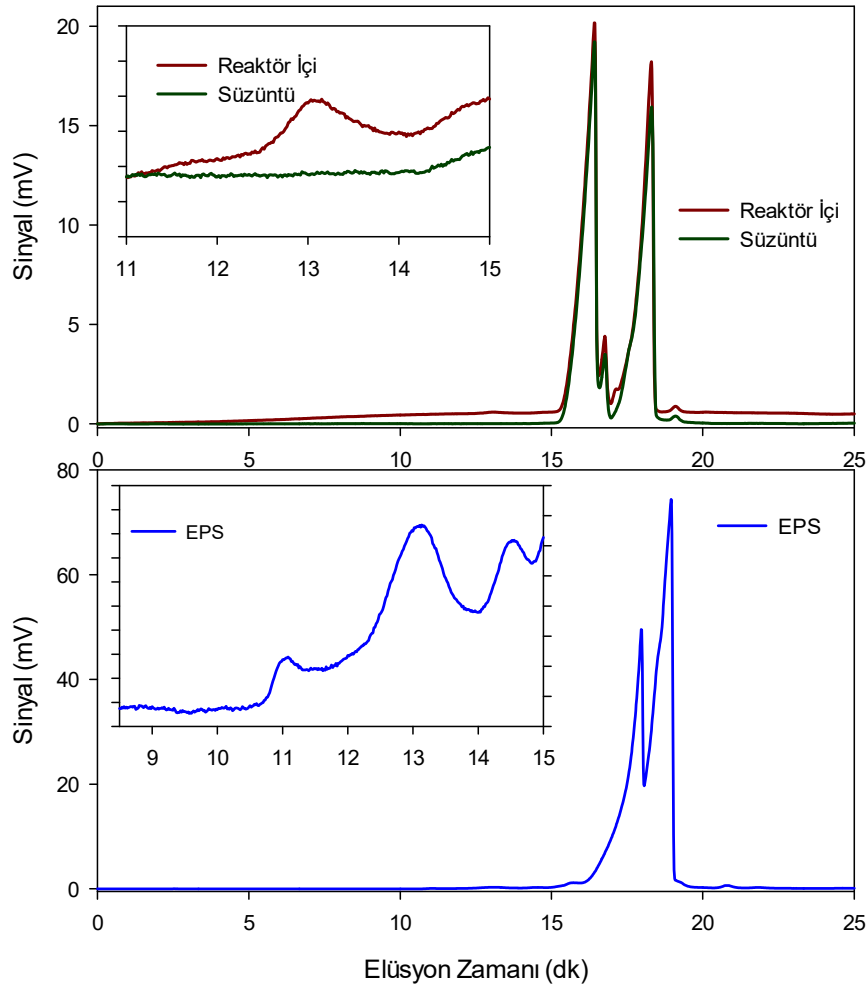
Dirençler belirlenirken kirleticilerin oluşturduğu toplam direnç, kimyasal yıkama sonrasında oluşan direnç ve giderilemeyen kirliliğe göre oluşan dirençler kıyaslanmıştır. Farklı direnç türlerine ait değişim ise Şekil 248'de sunulmuştur. AnMBR ve AeMBR'de farklı dirençlerin toplam dirence oranları karşılaştırma amacıyla aşağıda Tablo 43'de verilmiştir. Görüldüğü gibi AeMBR'de de kek direnci toplam direnç içerisinde en büyük payı oluşturmaktadır. Ancak yine de AnMBR'de kek direnci çok daha önemlidir. Bunun nedeni AnMBR'de çok daha yüksek MLSS konsantrasyonunun olması ve gaz sıyırma hızının AeMBR'ye kıyasla daha düşük olmasıdır. AeMBR üzerinde oldukça ince bir kek tabakası oluşumu gözlenmiştir.

Tablo 43. AnMBR ve AeMBR'de tıkanma çeşitlerinin oransal (%) dağılımı (İP-3.3)

Direnç çeşidi	AnMBR	AeMBR
Membran Direnci (R_m)	0,34	1,31
Kek Direnci (R_c)	96,57	82,70
Por Tıkanma direnci (R_f)	3,09	15,99
Toplam Direnç (R_t)	100	100

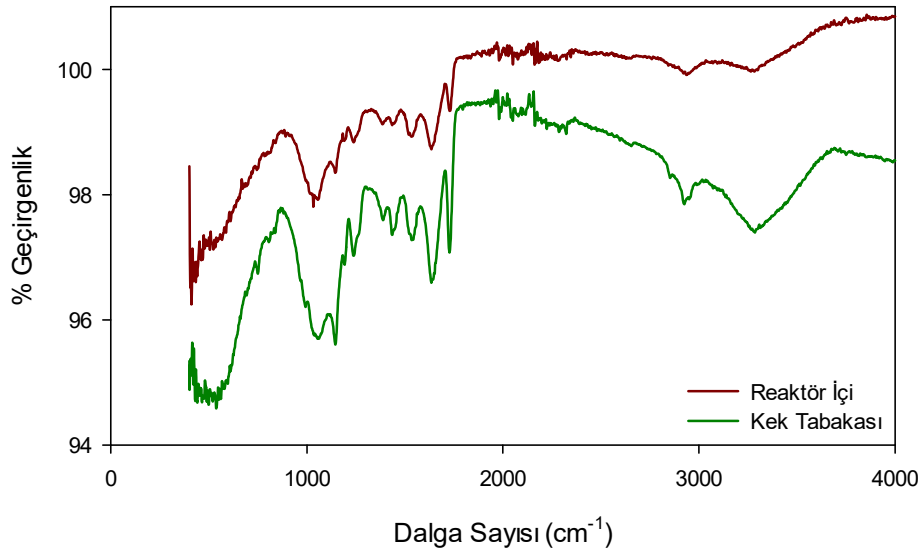
4.4.2.7. Membran Kirleticilerinin Karakterizasyonu (İP-4 ve İP-5)

İP 3.3 esnasında alınan numunelerden yapılan GPC sonuçlarına ait grafik Şekil 249'da verilmiştir. Numunelere ait piklerde reaktör içi ve çıkışta aynı pikler görülmektedir. Özellikle reaktör içi ve çıkışında aynı piklerin görülmesinin nedeni AeMBR membranı üzerinde etkin bir kek tabakasının gelişmemesi ve sadece jel tabakasının gelişmesidir. Bu nedenle anaerobik reaktördekinden farklı olarak reaktör içerisinde bulunan küçük molekül ağırlıklı organik bileşikler membran keki tarafından tutulmamış ve süzüntüde de görülmüştür. Fakat reaktör içerisinde ve reaktör içi çamurundan elde edilen EPS ekstraktında, elüsyon zamanı yaklaşık 13 dakika olan ve yaklaşık 1000 kDa'luk bir pik gözlenmiş olup, süzüntüde görülmeyen bu pike karşılık gelen göreceli olarak büyük organik maddeler membran ve jel tabakası tarafından tutulabilmiştir (Şekil 249). Reaktör içi çamurundan ekstrakte edilen EPS ise anaerobik ve aerobik reaktörlerde benzer pikler vermişlerdir.

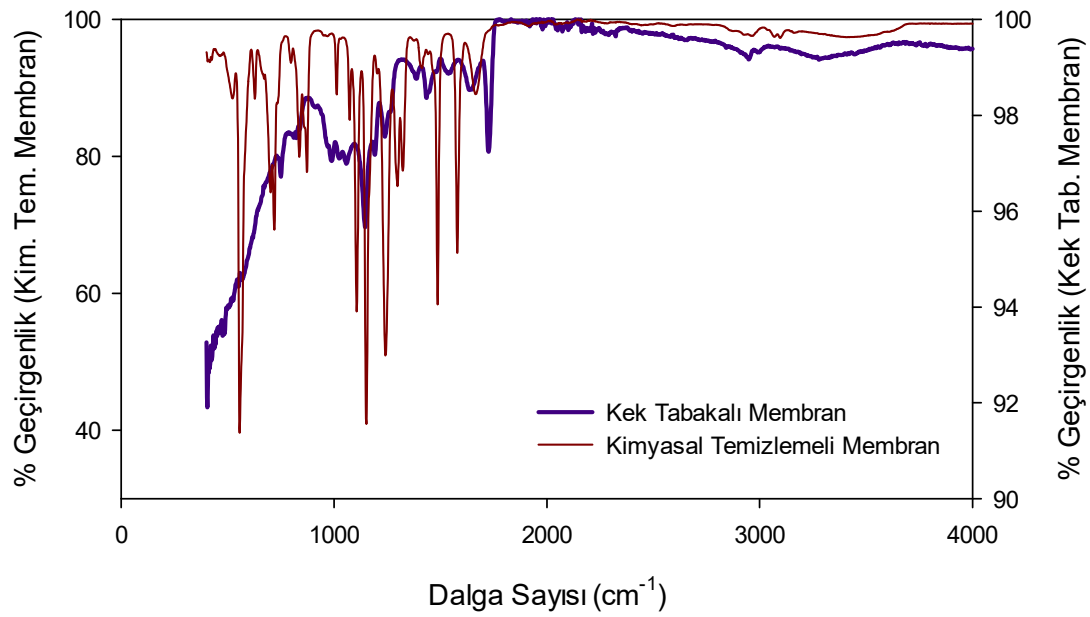


Şekil 249. AeMBR’de reaktör içi, reaktör çıkışı ve reaktör içi çamurundan ekstrakte edilen EPS numunelere ait GPC sonuçları (İP-3.3)

İP 3.3 işletme periyodu esnasında AeMBR’den reaktör içi ve kek tabakası numunelerinden elde edilen FTIR analiz sonuçları Şekil 250’de gösterilmiştir. AeMBR’de daha önceki dönemlere benzer pikler elde edilmiştir. Membran yüzeyindeki kek ve reaktör içinden alınan numunelerde elde edilen 1100 1/cm dalga sayısı civarındaki piklerin polisakkarit ve türevi maddeler olduğu düşünülmektedir. 1400 1/cm ve 1700 1/cm aralığında kalan pik değerleri ise protein yapılı bileşikler göstermektedir. 2950 1/cm civarında gözlenen pik hücrel lipitlerden kaynaklı olmaktadır ve EPS’in ana bileşiğini oluşturmaktadır. 3300 1/cm civarında gözlenen pik amid gruplarının O-H gerilmeleri ya da N-H gerilmelerini belirtmektedir. AeMBR’ye ait kimyasal olarak temizlenmiş membran ve temiz membrandan alınan numunelerine ait FT-IR taraması sonuçları Şekil 251’de verilmiştir. Bazı piklerin oldukça benzer olduğu, ancak bazı organik bileşiklerin kimyasal yıkama sonrasında bile membran üzerinde kaldığı görülmüştür.



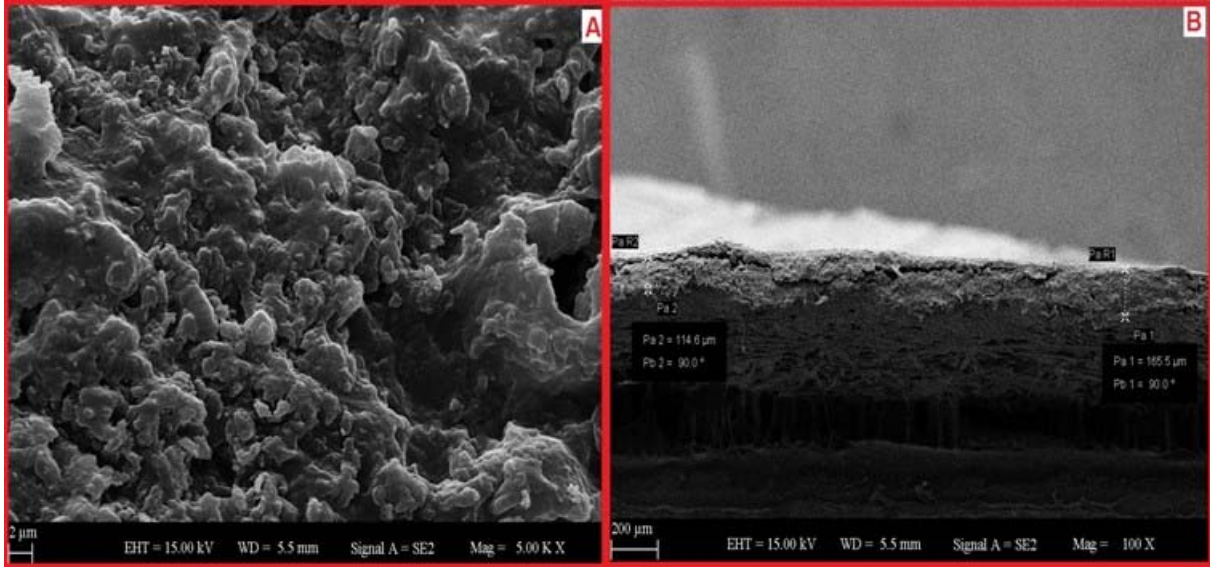
Şekil 250. AeMBR'nin farklı zamanlarda reaktör içinden ve kek tabakasından alınan çamur numunelerinin FT-IR analizi görseli (İP-3.3)



Şekil 251. AeMBR'de kullanılan ham membran, kimyasal olarak temizlenmiş ve jel tabakalı membran yüzeylerine ait FT-IR analizi sonuçları (İP-3.3)

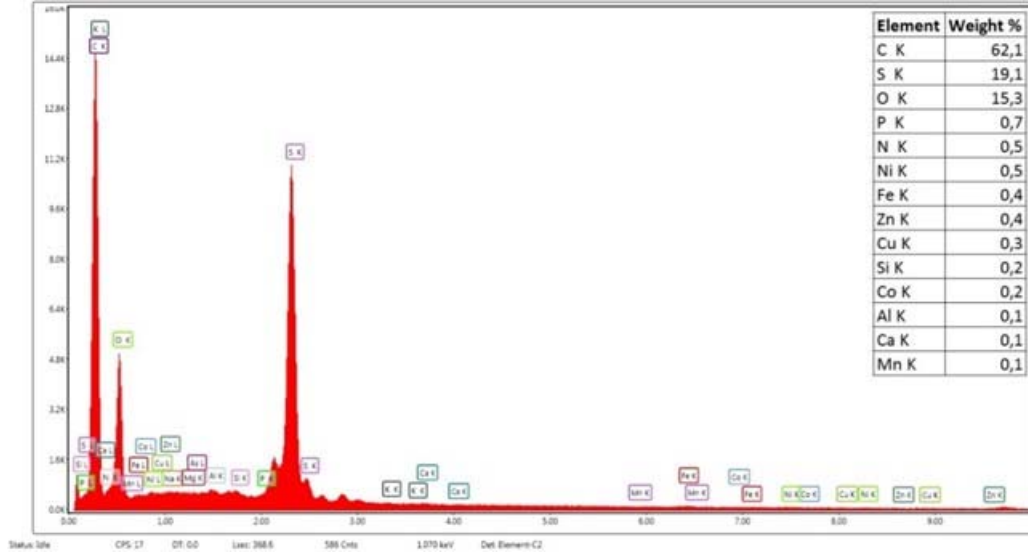
İP 3.3 esnasında AeMBR'den alınan membran numunelerine ait SEM görüntüleri Şekil 252'de verilmiştir. İşletme süresi boyunca membranda tıkanıklık çok fazla oluşmamıştır. Fakat membran yüzeyinde oluşan ve kek direncine sebebiyet vererek TMP'nin yükselmesine neden olan kirleticiler gmembran yüzeyinde görülmektedir. Şekilde membran yüzeyinde belli bir

bölgede yoğunlaşmış olarak bulunan bir kek veya jel tabakasındaki kirleticiler görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi membran üzerinde 115-165 μm kalınlığında bir jel tabakası oluşmuştur.

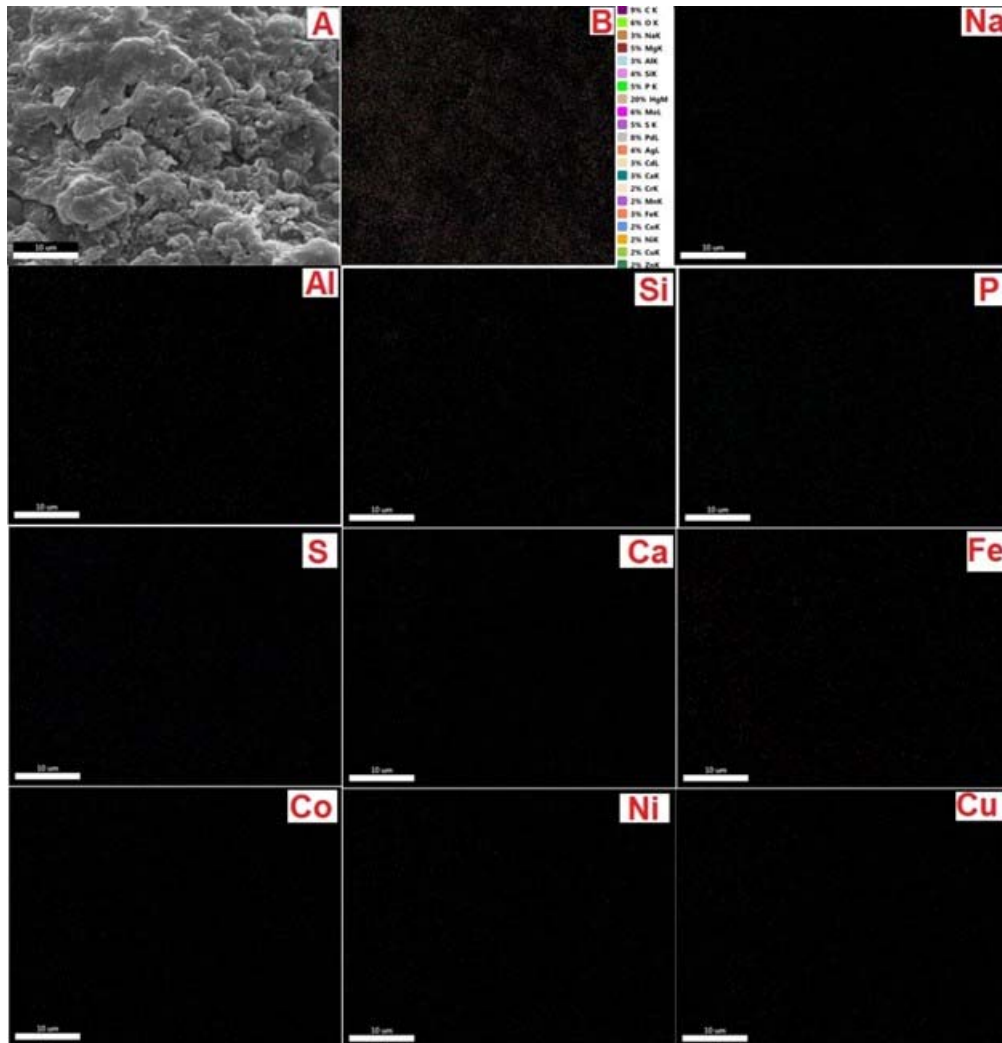


Şekil 252. AeMBR’de kek tabakalı membrana ait yüzey (A) ve kesit (B) SEM görüntüleri (İP-3.3)

Membran üzerinde biriken kirleticilerin daha belirgin olarak tanımlanabilmesi için SEM görüntüleri alınan membranlarda ayrıca SEM-EDS (Scanning Electron Microscopy with X-Ray microanalysis) analizleri de gerçekleştirilmiştir. Kullanılmış membrana ait analiz sonuçları Şekil 253’de verilmiştir. AnMBR membran kekinden farklı olarak kek yapısında beklendiği gibi metallerin ağırlıkça yüzdeleri çok düşüktür. Ağır metaller AnMBR’de giderildiği için AeMBR’deki kekte bu ağır metaller çok az ölçülmüştür. Aksine C yüzdesi yüksek olup (%62), organik içerikli bir jelin aerobik MBR membranı üzerinde olduğu kesin olarak anlaşılmaktadır. Ancak önceki dönemden farklı olarak S de %19 gibi yüksek oranda ölçülmüştür. Şekil 254’de jel tabakalı membrandan haritalama yöntemiyle alınan SEM görüntüleri de yer almaktadır.

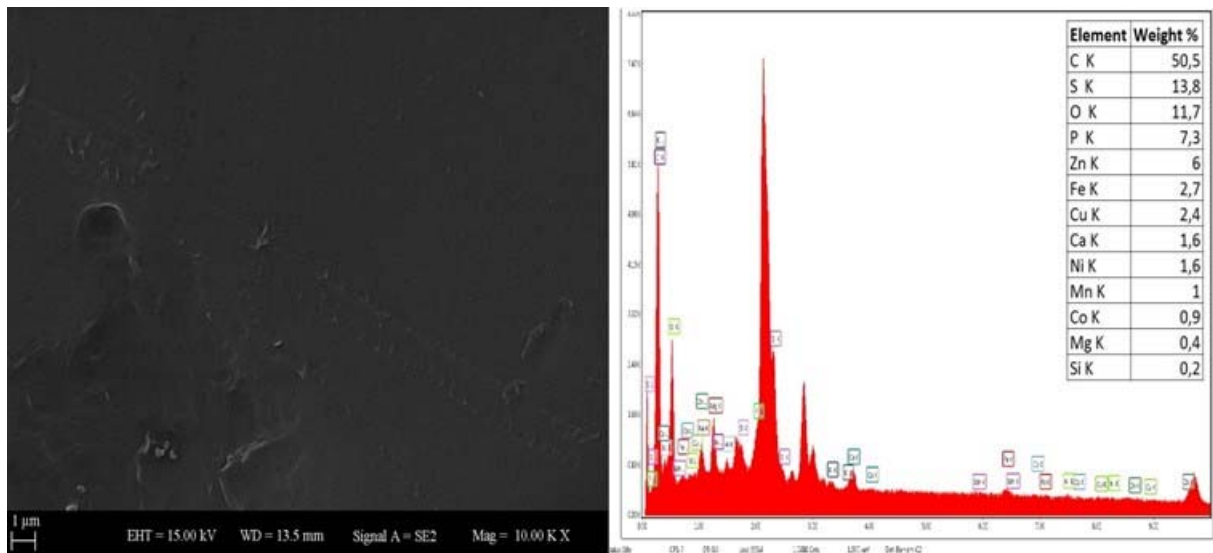


Şekil 253. AeMBR’de kek tabakalı membrana ait SEM-EDS grafiği ve bileşenlerin ağırlıkça yüzdeleri (İP-3.3)



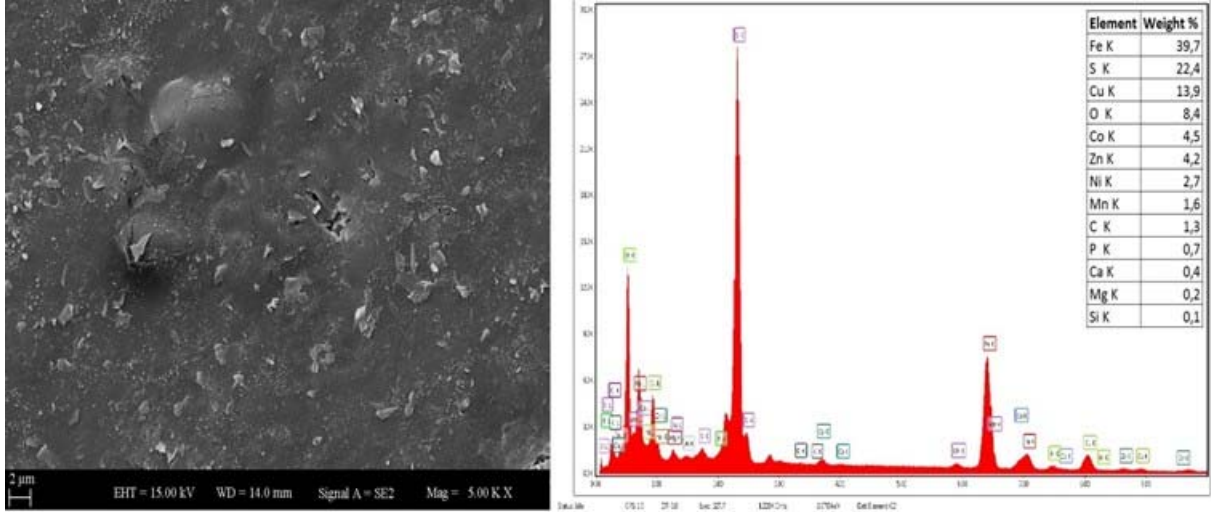
Şekil 254. AeMBR’de kek tabakalı membrandan haritalama yöntemiyle alınan SEM görüntüleri (A: SEM Görüntüsü, B: Bütün Elementler için haritalama) (İP-3.3)

Şekil 255'de verilen SEM ve SEM-EDS analizleri, kimyasal yıkama sonrasındaki membran numunesinde az da olsa kirleticilerin bir bölümünün giderilemeyip membran yüzeyinde kalıcı kirlilik oluşturduğu görülmüştür. Yıkama işlemi daha önceden bahsedildiği gibi fiziksel olarak membran yüzeyinin sıyırılmasından sonra membranın 500 mg/L'lik NaOCl ve sonrasında pH:2'de asidik su ile yıkanması ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 253'da kirli membran yüzeyinde organik madde birikiminden dolayı C (%62,1) ve O (%15,3) bileşenlerinin yüksek olduğu, akabinde yapılmış olan kimyasal yıkama sonucunda organik bileşenlerin bazılarının giderilmesiyle C ve O elementlerinin ağırlıkça oranları sırasıyla %50,5 ve %11,7'ye inmiştir. Özellikle C ve O piklerinin kirli membranda yüksek olmasının nedeni kek içerisindeki bakteriler ve SMP'den kaynaklanmaktadır. Organik içeriğin azalmasına bağlı olarak kimyasal temizleme sonrasında metal içeriklerinin arttığı görülmüştür.



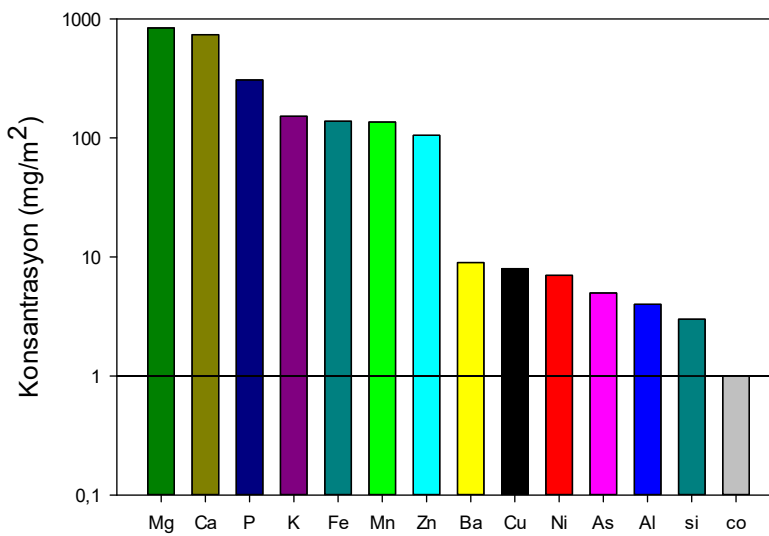
Şekil 255. AeMBR'de kullanılan kimyasal olarak temizlenmiş membranın SEM görüntüsü ve SEM-EDS ölçümüne ait grafik (İP-3.3)

AeMBR reaktör içi çamurundan alınan numuneye ait SEM görüntüleri ve SEM-EDS analizleri Şekil 256'da sunulmuştur.



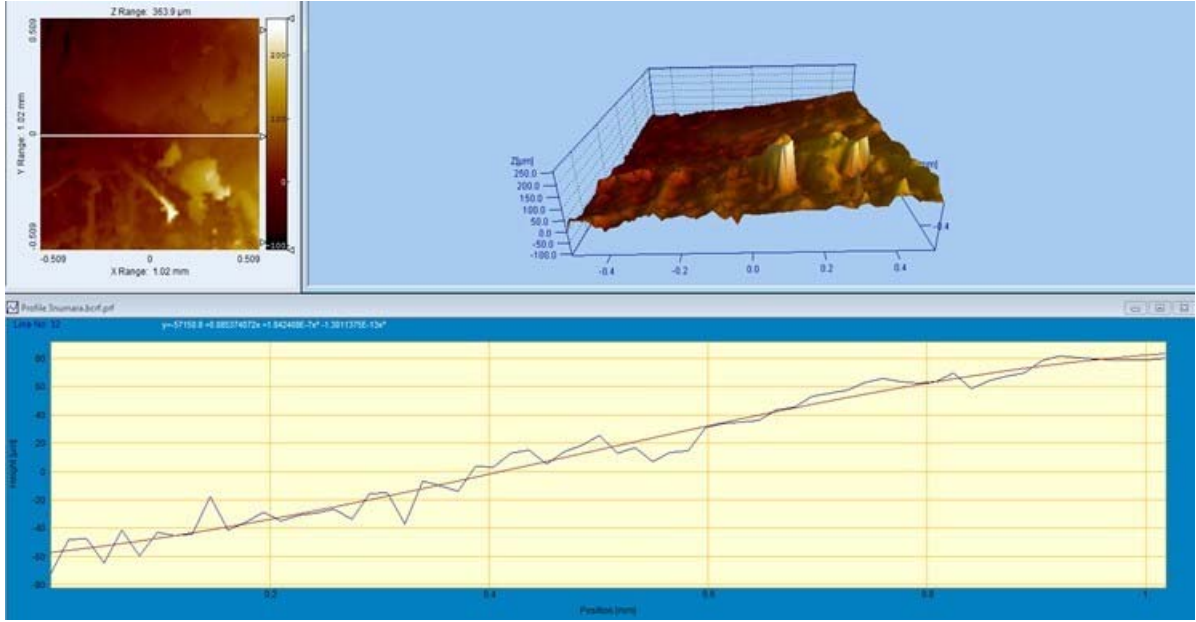
Şekil 256. AeMBR reaktör içi çamurundan alınan numuneye ait SEM görüntüsü ve SEM-EDS ölçümüne ait grafik (İP-3.3)

SEM-EDS analizlerine ilave olarak membran üzerindeki kek/jel tabakaları da ekstrakte edilerek ICP'de inorganik maddelerin analizleri gerçekleştirilmiştir. Aşağıdaki şekilde farklı zamanlarda yapılan 4 farklı ICP ölçümüne ait sonuçların ortalamaları alınarak logaritmik ölçekte çizilen grafik gösterilmiştir (Şekil 257). ICP sonuçlarına göre kek tabakasında Ca (900 mg/m²) ve P (400 mg/m²) konsantrasyonlarının bir önceki iş paketi dönemine göre (Ca: 330 mg/m², P:35 mg/m²) çok daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu da membran üzerinde hidroksiapatit (Ca₅(PO₄)₃OH), Ca₃(PO₄)₂, CaHPO₄ çökeleklerinin İP 3.3 döneminde daha fazla biriktiği sonucunu ortaya koymaktadır. Mg yine bir önceki döneme göre yüksek bulunmuştur.



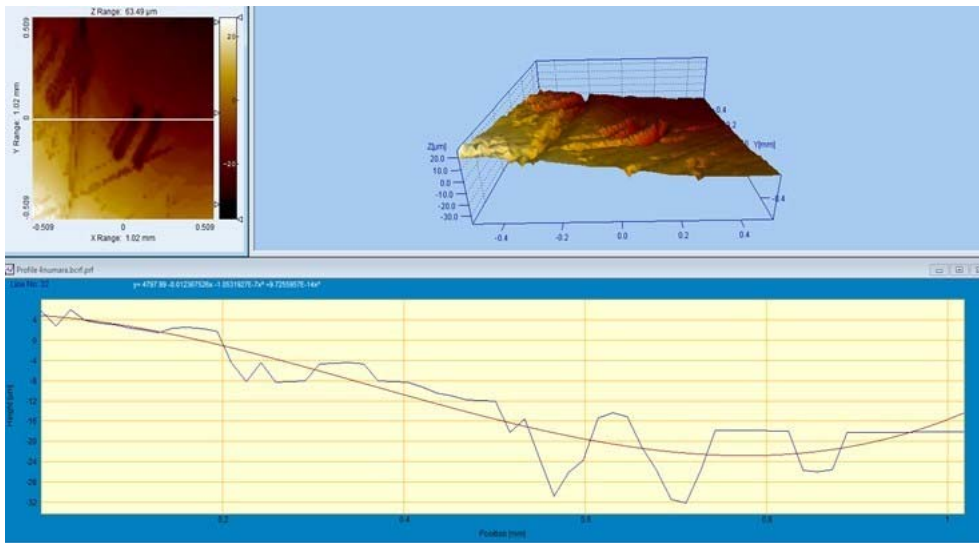
Şekil 257. AeMBR'de kirlenmiş kek içerisindeki inorganik maddelerin konsantrasyonları (İP-3.3)

Şekil 258 ve Şekil 259'de sırasıyla jel tabakalı membran ve kimyasal olarak temizlenmiş membranların optik profilometreyle elde edilmiş pürüzlülük grafiği ve kesitleri görülmektedir.

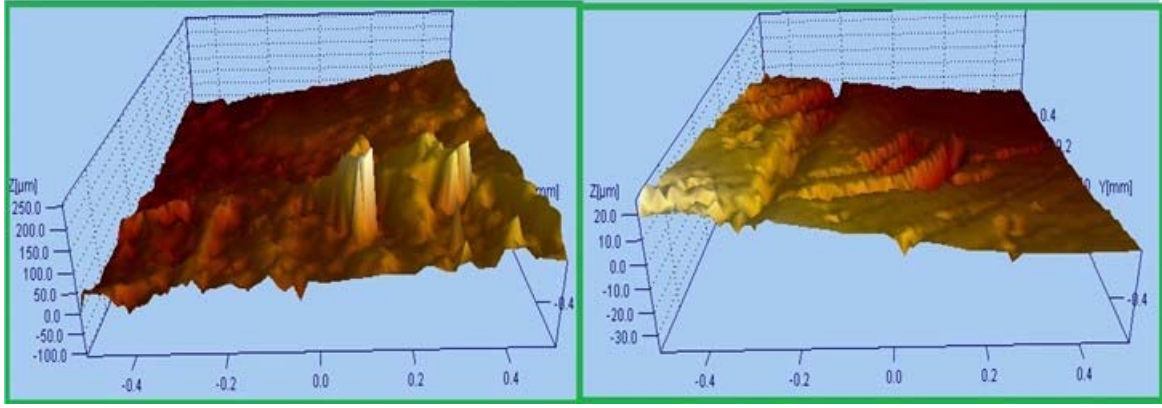


Şekil 258. AeMBR'de Optik Profilometre analizi ile elde edilen kek tabakalı membrana ait yüzey pürüzlülük görüntüsü ve grafiği (İP-3.3)

Şekil 260'de de her iksinin karşılaştırmalı görüntüsü verilmiştir. Jel tabakalı membranda yüzey pürüzlülüğü 250 µm gibi oldukça yüksek bir maksimum değerde tespit edilmiştir. Bu AnMBR kek tabakalı membranında görülen yüzey pürüzlülüğünden çok daha yüksektir. Kimyasal olarak temizlemeyle yüzey pürüzlülüğü 20 µm maksimum değerine kadar düşürülmüştür.

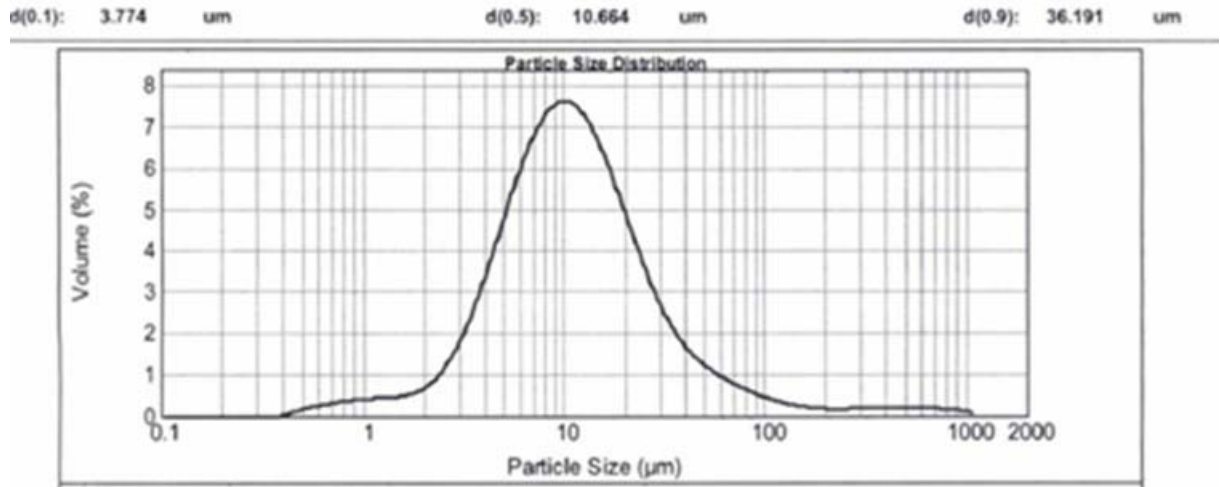


Şekil 259. AeMBR'de Optik Profilometre analizi ile elde edilen kimyasal olarak temizlenmiş membrana ait yüzey pürüzlülük görüntüsü ve grafiği (İP-3.3)



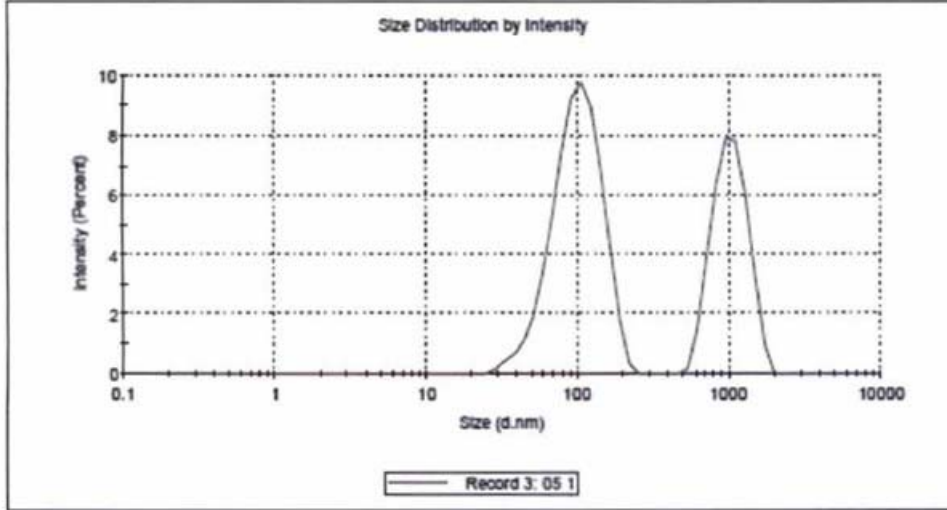
Şekil 260. AeMBR'den elde edilen kek tabakalı (A) ve kimyasal olarak temizlenmiş (B) membrana ait pürüzlülük görüntülerinin karşılaştırılmaları (İP-3.3)

AeMBR reaktör içerisinden alınan çamur numunelere ait partikül boyut analizleri Şekil 261'de verilmiştir.



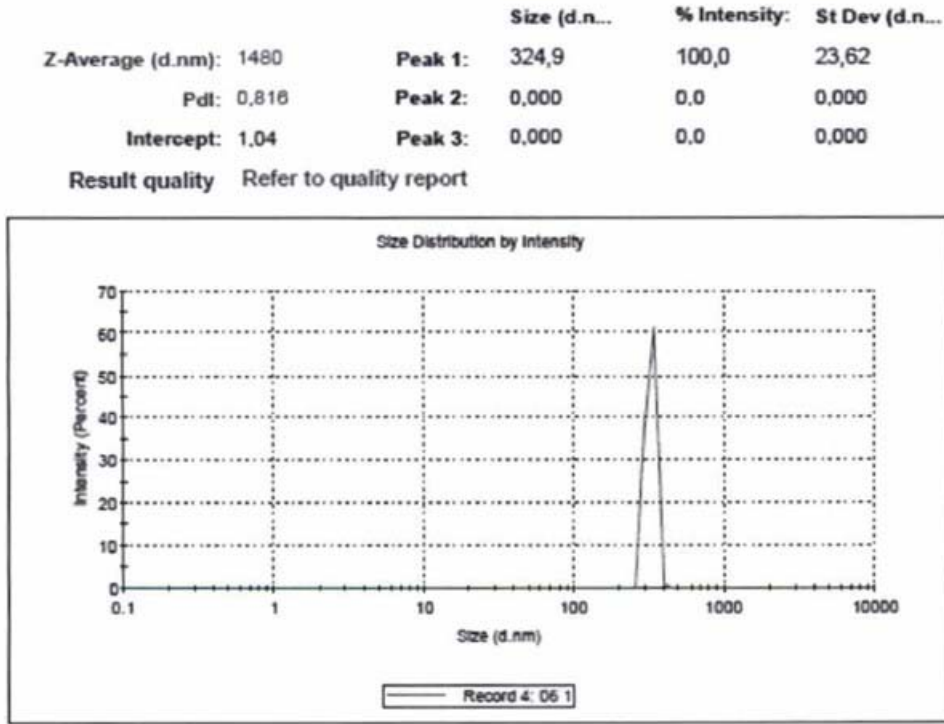
Şekil 261. AeMBR reaktör içi çamur numunesine ait partikül boyut dağılımının değişimi (İP-3.3)

	Size (d.n...	% Intensity:	St Dev (d.n...
Z-Average (d.nm): 334,8	Peak 1: 103,7	61,8	36,33
Pdl: 0,541	Peak 2: 1043	38,2	261,9
Intercept: 0,949	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality Refer to quality report			



Şekil 262. AeMBR reaktör içi çamurun süpernatantına ait partikül boyut dağılımının değişimi (İP-3.3)

Partikül boyut dağılımında reaktör içi çamur numunesinde medyan değer 10 μm olarak tespit edilmiş olup, bu önceki dönemde AeMBR çamuruna göre (55 μm) oldukça düşük bulunmuştur. AeMBR süpernatantı ve süzöntüsündeki partikül boyut dağılımları Şekil 262 ve Şekil 263’de verilmiştir. Supernatantta partikül boyutları 100 ve 1000 nm’de 2 farklı pik vermekte iken, süzöntüde 300 nm civarında bir pik görülmüştür. Önceki dönem içerisinde medyan değeri 105 μm olarak tespit edilen büyük partiküller bu dönem içerisinde supernatantta ve çamurda görülmemektedir. Süzöntü de reaktör içi supernatantında görülen ve medyan değeri 1 μm olan ve muhtemelen askıdaki bakterileri gösteren pik membran tarafından tamamen giderilmiştir.



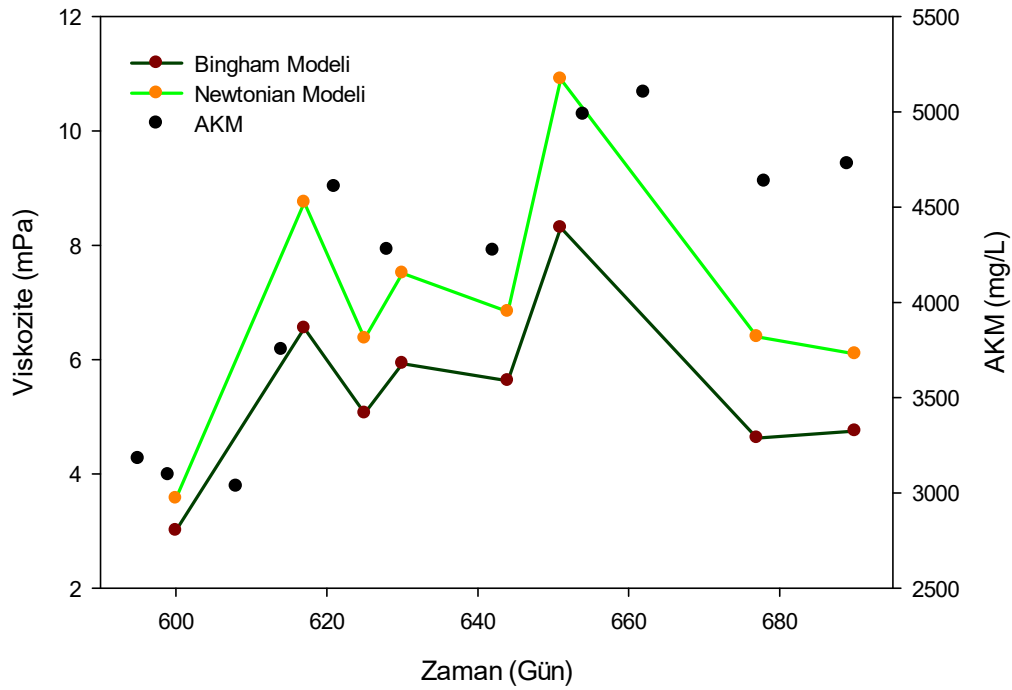
Şekil 263. AeMBR süzüntü numunesine ait partikül boyut dağılımının değişimi (İP-3.3)

4.4.2.8. AeMBR Çamurunun Filtrelenebilirlik ve Rheolojik Özellikleri

Aerobik MBR çamurunun filtrelenebilirlik ve reolojik özelliklerini belirlemek amacıyla reaktörde viskozite, CST, SF ve SRF analizleri yapılmıştır. Tablo 44’de farklı zamanlarda alınan numunelerde Bingham modeline göre yapılan analizlerde elde edilen sonuçlar verilmiştir. Özellikle plastik viskozite değerleri (η) beklenenden kısmen büyüktür. Bunun nedeni ise, reaktörde her ne kadar sülfürün önemli bir kısmı sülfata oksitlense de oluşan bir miktar elementel kükürt, reaktör içerisinde birikmekte ve bu durum da viskoziteyi değiştirmektedir. İşletme koşullarına bağlı olarak reaktör içerisindeki elementel kükürt değerleri de değiştiğinden η ve Z_0 değerleri de değişmektedir. Zamana bağlı olarak her iki parametrenin de değişimi ayrıca Şekil 264’de sunulmuştur. Viskozite ile AKM arasında doğrudan bir ilişki olduğu görülmektedir. Viskozite AKM’nin yükseldiği dönemde artmış, düştüğü dönemde ise aynı oranda azalmıştır.

Tablo 44. AeMBR’de Bingham plastik viskozite modeline göre farklı zamanlarda yapılan viskozite test sonuçları (İP-3.3)

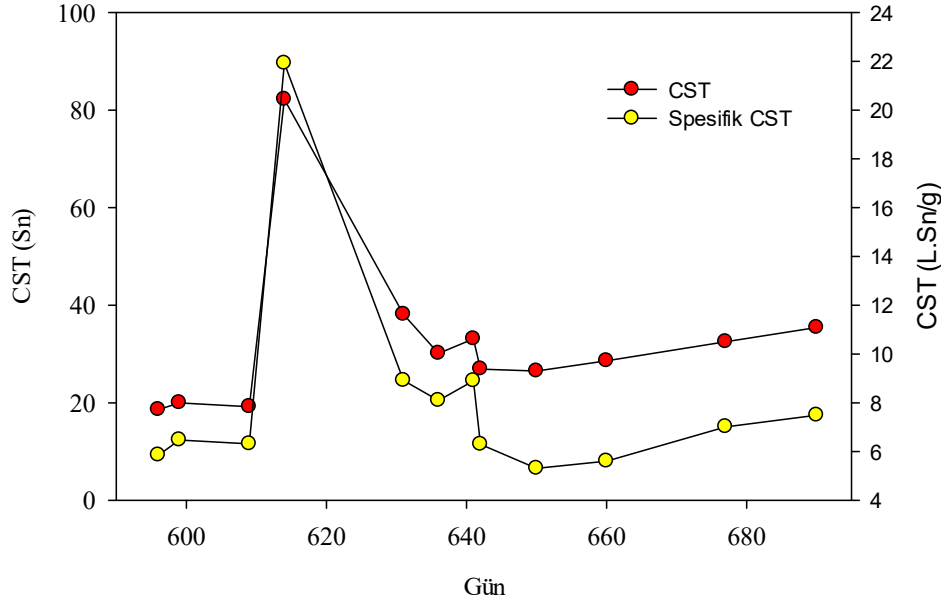
Gün	η	Zo	Newtonian
600	3,01	39,55	3,57
617	6,55	154,99	8,75
625	5,06	92,41	6,37
630	5,93	112,08	7,51
644	5,63	85,3	6,84
651	8,31	183,07	10,91
677	4,63	124,83	6,4
690	4,75	94,92	6,1
ortalama	5,48	110,89	7,05
stdv	1,45	41,37	2,00



Şekil 264. AeMBR’de zamana bağlı olarak viskozitenin değişimi (İP-3.3)

AeMBR’ye ait CST ve spesifik CST değerleri de Şekil 265’de gösterilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi CST değerleri AKM’nin arttığı dönemde yükselmiş ve sonrasında azalmasıyla birlikte azalmıştır. CST ve spesifik CST değerleri AnMBR ve AeMBR için Tablo 45’de kıyaslanmıştır. Tabloda görüldüğü gibi CST değeri her 2 reaktörde de birbirine yakındır. Ancak

AKM konsantrasyonları AeMBR'de çok daha düşüktür. Bu nedenle de CST AKM konsantrasyonuna göre normalize edilmiştir. Normalize edilmiş değerlere bakıldığında ise, AeMBR'de AnMBR'ye göre çok daha yüksek spesifik CST bulunmuştur.



Şekil 265. AeMBR'ye ait CST ve spesifik CST değişimi (İP- 3.3)

Tablo 45. AnMBR ve AeMBR'de CST ve spesifik CST değerlerinin kıyaslanması

	AnMBR (1/1 metal)	AeMBR (1/1 metal)
CST (sn)	34,76±11,19	32.6±16,14
Spesifik CST (L.sn/g)	0,93±0,14	8,18±4,30

AeMBR'da çamur filtrasyon özellikleri hakkında bilgi sahibi olmak için SRF ve SF testleri yapılmıştır (Tablo 46 ve Tablo 47). Farklı zamanlarda alınan numuneler üzerinde ölçülen ortalama SRF değeri $2,08 \cdot 10^{13}$ m/kg ve ortalama SF değeri de 86,24 mL/dk olmuştur. Aynı dönem içerisinde, AnMBR'de SRF ortalama değeri ise daha önce de tartışıldığı gibi ortalama $3,75 \cdot 10^{13}$ m/kg ve SF değeri de 1,09 mL/dk arasında değişen değerlerde bulunmuştu. Dolayısıyla spesifik CST sonuçlarına benzer olarak SF ve SRF değerleri de AeMBR'de filtrelenebilirliğin çok daha iyi olduğunu göstermektedir. Bu durum yukarıda tartışıldığı gibi reaktör işletimi sırasında gözlenen TMP ve toplam direnç değerlerinde de görülmüştür.

Özellikle AnMBR girişinde metal ilavesinin artmasıyla birlikte iki reaktör arasında filtrelenebilirlik özellikleri arasındaki farklılık belirgin bir şekilde artmaktadır.

Tablo 46. AeMBR'den farklı zamanlarda ölçülen SRF verileri (İP-3.3)

Gün	SRF (m/kg)
599	2,22E+13
611	5,53E+13
650	5,96E+12
665	1,33E+13
677	8,47E+12
688	1,98E+13
Ortalama	2,08E+13
Stdv	1,64211E+13

Tablo 47. AeMBR'den farklı zamanlarda ölçülen SF verileri (İP-3.3)

Gün	SF (mL/dk)
611	98,985
650	87,158
677	75,954
688	82,88
Ortalama	86,24
Stdv	8,37

4.5. MBR'lerde dominant türlerin PCR ve DGGE ile tayini (İP-6)

Projenin diğer iş paketlerinde yapılan çalışmalar yukarıda detaylı olarak sunulmuş olup, İP-6'ya ait dominant türlerin tayinine ait çalışmalar ise aşağıda detaylı olarak verilmiştir. Çalışmalar farklı İP için yapılmış olmasına karşılık kolay kıyaslama yapılabilmesi amacıyla sonuçlar toplu olarak sunulmuştur.

Dominant kültürlerin belirlenmesine yönelik çalışmalarda ilk aşama olan DNA izolasyonu sonuçları, nanospektrofotometre ile DNA konsantrasyonlarının ölçülmesi ve izole edilen DNA'nın GCKlempili forward primer kullanılarak çoğaltıldıktan sonra agaroz jel üzerinde görüntülenmesi olarak ikiye ayrılmış şekilde sunulmuştur. DNA konsantrasyonları ve saflık dereceleri; anaerobik ve aerobik olarak sırasıyla ayrıntılı şekilde Tablo 48'de verilmiştir.

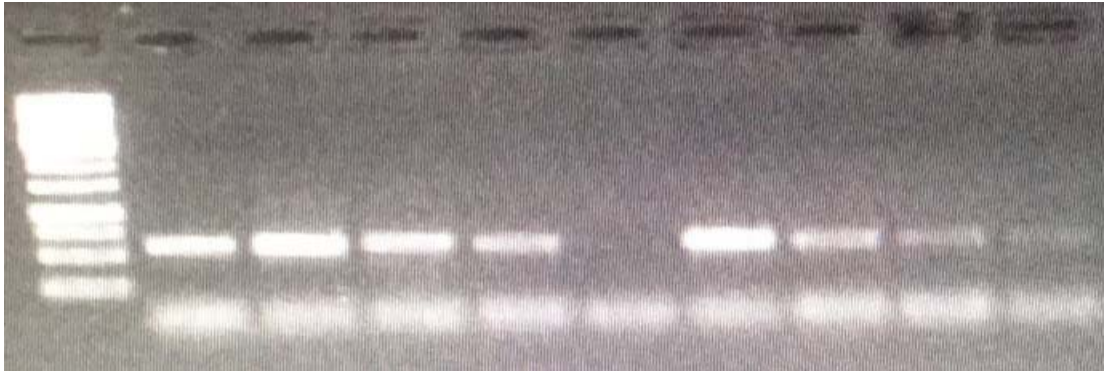
Tabloda görülen A260/230 için ideal değerler, 2.0-2.2; DNA'daki RNA ve protein kontaminasyonunu veren A260/280 oranının ise 1.8 civarı olması beklenmektedir. Ekibin daha önceki çalışmalarında DGGE için ön denemelerde tüm numuneler kullanılarak optimizasyon yapıldıktan sonra metot optimize edildiğinde, konsantrasyonu en yüksek olan ve saflık dereceleri belirtilen oranlara en yakın olan numuneler seçilmiş ve onlar ile nihai deneme gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu denemelerde en yüksek DNA konsantrasyonuna, genellikle değişen parametreye ait çalışma döneminin sonunda ulaşıldığı görülmüştür. Bu nedenle bu çalışmada, daha önceki çalışmaların sonuçları göz önünde bulundurularak, her dönemin sonuna doğru alınan örneklerde DNA izolasyonu ve DGGE gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyonu yapılan ve GC klempli forward primerle çoğaltılan tüm genomik DNA'lara ait agaroz jel elektroforez görüntüleri ise Şekil 266' da sunulmuştur.

Tablo 48. Anaerobik ve aerobik membran biyoreaktörlere ait numunelerin DNA konsantrasyonları (AE: Aerobik, AE: Anaerobik)

İsim	Reaktör işletim şartları	Konsantrasyon (ng/ul)	A260	A260/230	A260/280
AE1	Metalsiz dönem(165.gün)	179.25	3.583	1.83	1.89
AE2	4 kat seyreltilmiş metalli(305. gün)	167.05	3.341	2.00	1.91
AE3	2 kat seyreltilmiş metalli (584. gün)	107.02	1.694	1.84	1.17
AE4	Seyreltilmemiş metalli(648. gün)	101.14	1.703	1.89	1.25
AN1	Metalsiz dönem(150. gün)	90.30	1.586	1.89	0.94
AN2	4 kat seyreltilmiş metalli(345. gün)	71.37	1.301	1.92	2.22
AN3	2 kat seyreltilmiş metalli(578. gün)	40.05	0.811	1.78	3.17
AN4	Seyreltilmemiş metalli(648. gün)	45.12	0.833	1.80	2.98

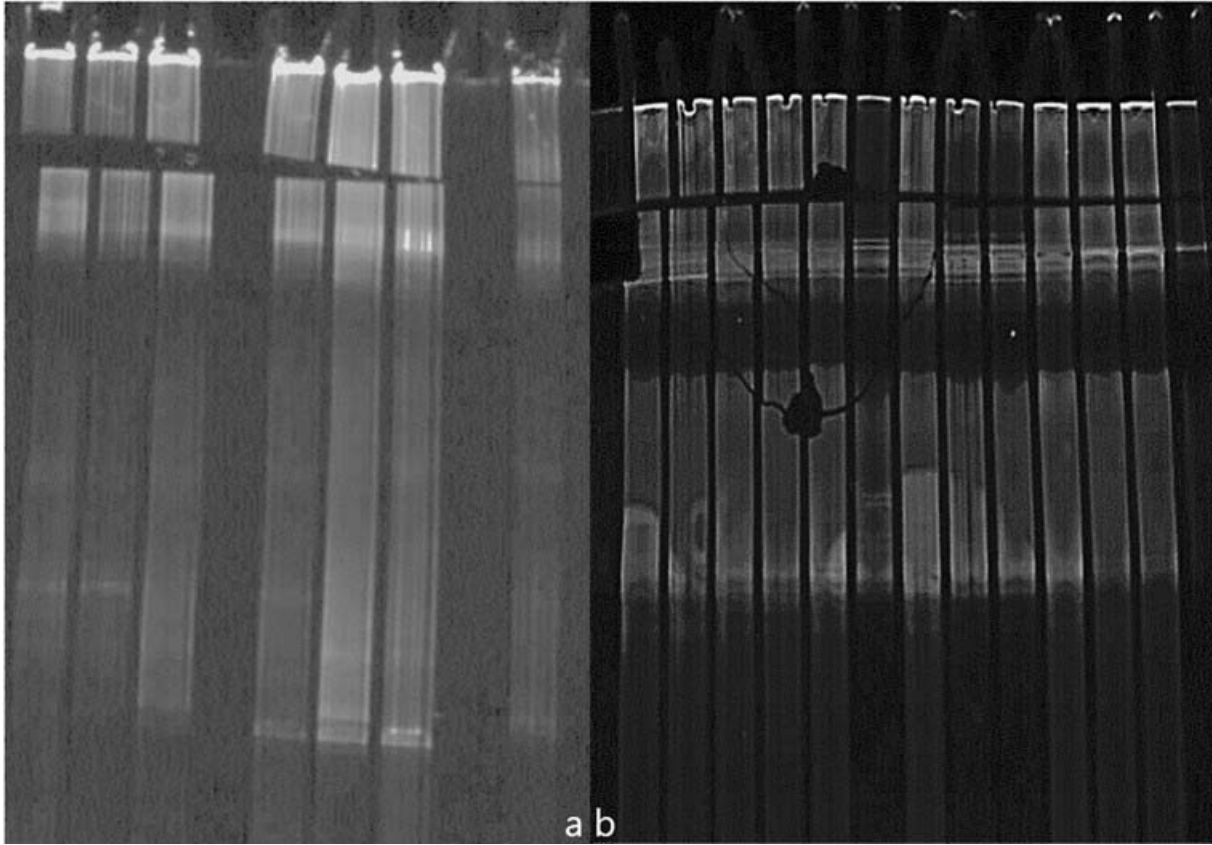
Ekibin önceki çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre en uygun bulunan Taq DNA Polymerase (Thermo Fisher Scientific) enzimi ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir. $MgCl_2$, primer ve dNTP miktarları da önceki çalışmalarda optimize edilen miktarlarda metot kısmında belirtilen prosedürlere göre kullanılmıştır (Sahinkaya vd., 2013).

BacV3f ve 907R primerleriyle PZR şartları, bakteri numuneleri için daha önce Sahinkaya vd. (2013) tarafından yapılan çalışmadaki gibi uygulanmıştır. Bu primerlerle çoğaltılan bölgenin ortalama uzunluğunun 550 bp olması beklenmektedir. Agaroz jel elektroforez görüntülerine göre, çoğaltılan bölgenin beklenildiği gibi 500-600 bp'lik fragmentlerin olduğu bölgede olduğu görülmüştür (Şekil 266).



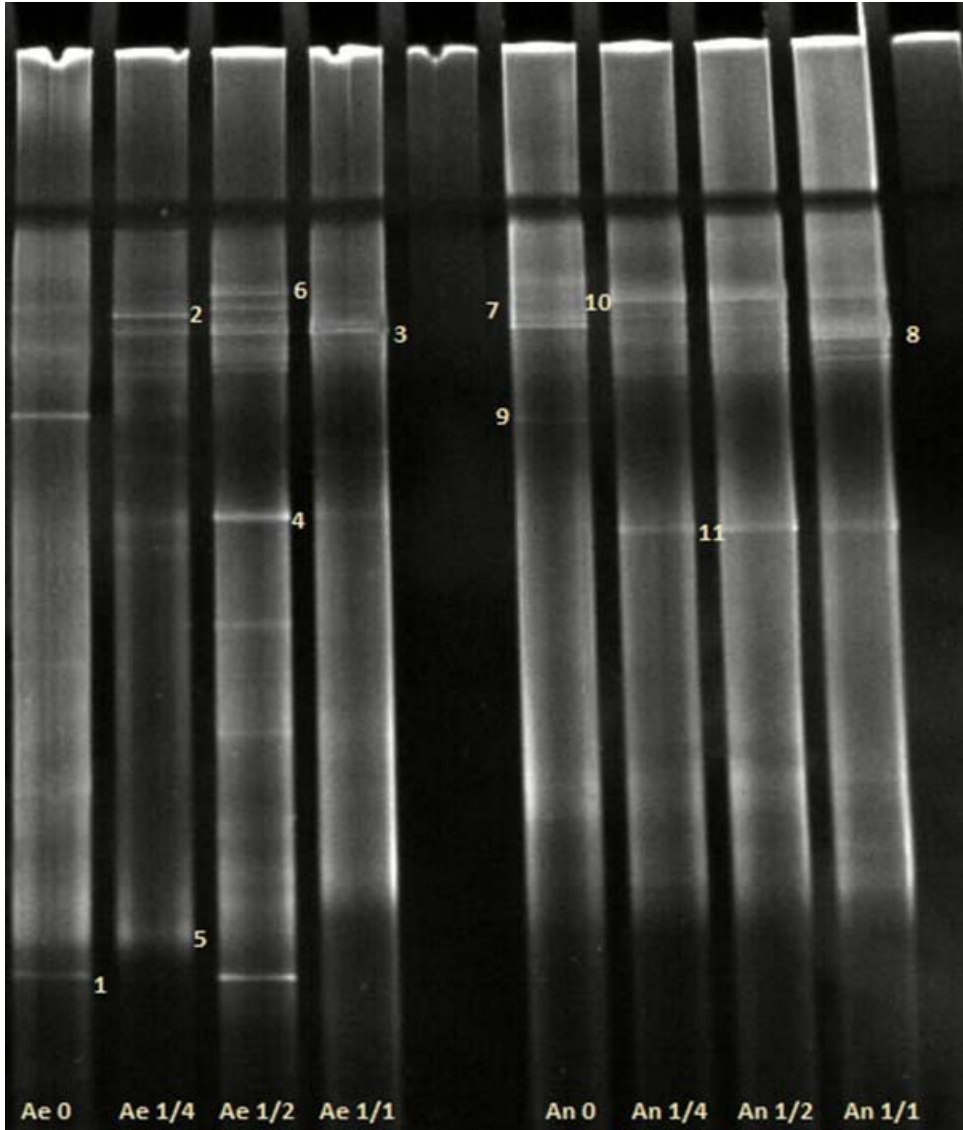
Şekil 266. Aerobik ve anaerobik biyoreaktörlerden alınan numunelere ait GC-BacV3f ve 907R primerleriyle yapılan PZR sonrası jel elektroforezi görüntüsü

Yukarıda örnek olarak sunulan PZR sonuçları, DGGE yüklemesi için kullanılmış olup, GCKlemppli forward primerler ile yapılmış PZR örnekleridir. Metotta da bahsedildiği üzere, DGGE işlemi bittikten ve jel görüntülendikten sonra kesilen bantlardan DNA ekstrakte edilmekte ve sekanslama öncesi PZR ile çoğaltılmaktadır. Kullanılan reaksiyon şartları ve reaksiyon ortamları aynıdır. Sadece GC eklentisi olmayan Tablo 16'da sunulan primer çiftleri PZR için kullanılmıştır. Sekanslamaya çalışmalarında kullanılan PZR ürünlerine ait agaroz jel görüntüsü Şekil 269'da verilmiştir. Şekilde de görüldüğü üzere örneklerle ait PZR sonrası bantlar 550-600 bp arasında çıkmıştır. PZR temizleme ve sekanslama işlemleri için REFGEN firmasından hizmet alımı yapılmıştır.



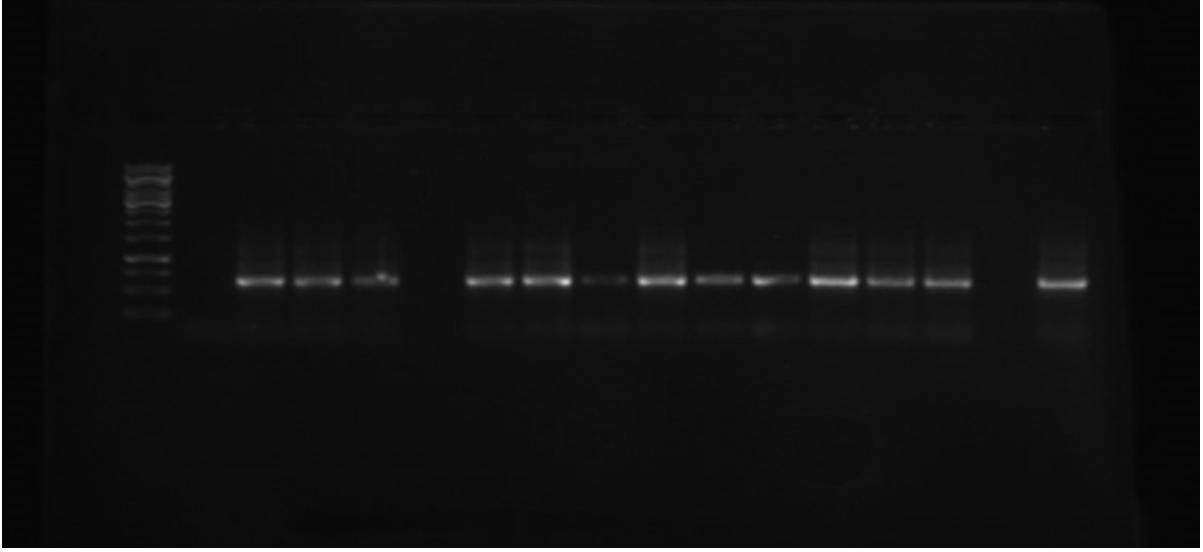
Şekil 267. Aerobik ve Anaerobik MBR numunelerine ait, BacV3f-907r primer çiftinin kullanıldığı DGGE jelleri (a) %35-65 denatürant içeren, b)%40-60 denatürant içeren)

Grubumuz tarafından daha önce BacV3f ve 907R primerleriyle çoğaltılan numunelere DGGE işlemi uygulanmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir (Sahinkaya vd., 2013). Bu çalışmada da DGGE deneylerine, ilk kez başlarken denatürant konsantrasyonuna karar verebilmek için farklı konsantrasyonlarda(%35-65, %40-60) denatürant jellerle ön denemeler yapılmıştır (Şekil 267 a ve b). Daha sonra jel üzerindeki bantların yoğunluğuna bağlı olarak, %20-80 denatürant jel kullanılmış ve bantların birbirinden görünür şekilde ayrılması sağlanmıştır (Şekil 268).

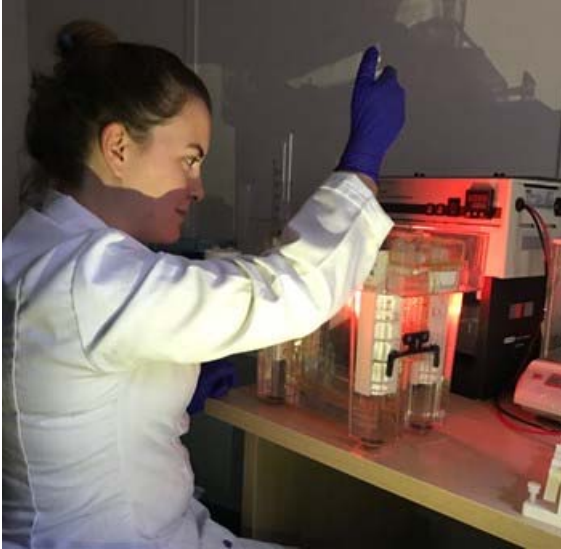


Şekil 268. Aerobik ve Anaerobik MBR numunelerine ait, BacV3f-907r primer çiftinin kullanıldığı %20-80 denatürant içeren DGGE jeli (Ae:Aerobik, An: Anaerobik, 0: Metalsiz dönem, ¼: 4 kat seyreltilmiş metalli dönem, ½: 2 kat seyreltilmiş metalli dönem, 1/1: Seyreltilmemiş metalli dönem)

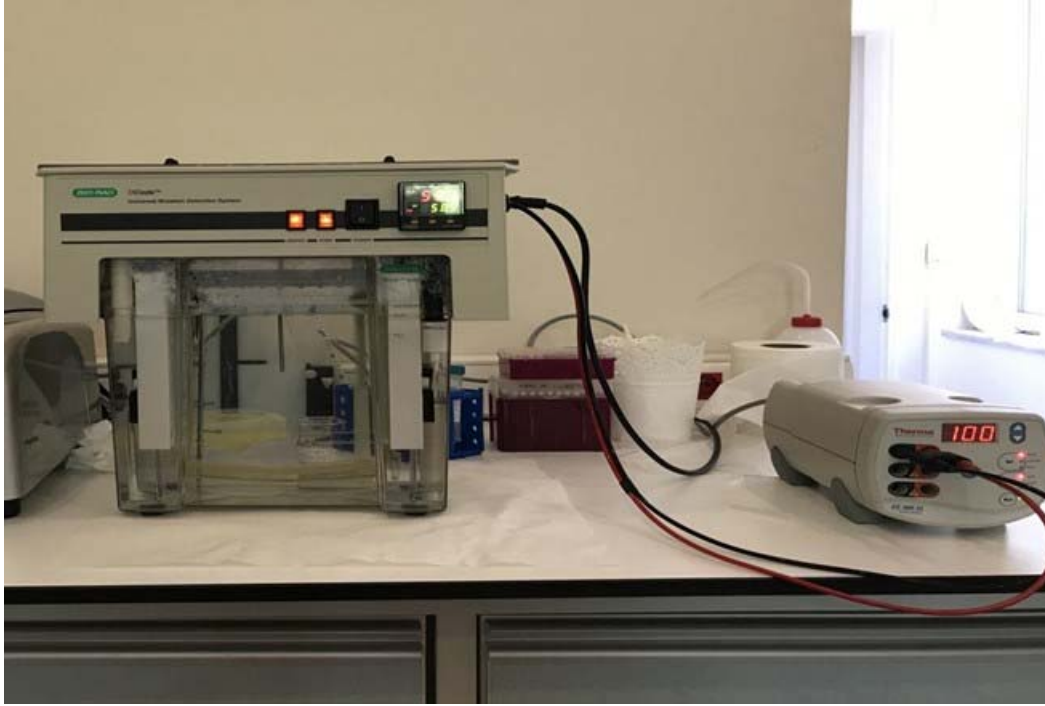
Deneyler sırasında kötü sonuçlara neden olan en önemli sorun stacking jel hazırlanırken kuyucuklarda kalıntıların kalması ve bu nedenle jele yüklenen örneğin rahat bir şekilde yürüyememesi olmuştur. Bu sebeple kuyucukların yıkanmasında ve örneklerin yüklenmesinde çok titiz davranılmıştır (Fotoğraf 10).



Şekil 269. Aerobik ve anaerobik MBR'lerden alınan numunelerde yapılan DGGE sonrası kesilen bantlara ait BacV3f ve 907R primerleriyle PZR sonucu



Fotoğraf 10. DGGE örneklerinin yüklenmesi



Fotoğraf 11. DGGE jelin yürütülmesi

Fotoğraf 11’ de görüldüğü haliyle DGGE sisteminde örnekler 16 saat boyunca yürütüldükten sonra jel, DGGE sisteminden ayrılarak bir kaba alınmış ve SyberGold boya ile 30 dakika süresince karanlık ortamda boyanmış, ardından UV floresans altında görüntülenmiştir (Şekil 268). Jel üzerinde aynı hizada bulunan fragmentlerden birer tanesi kesilmiş ve sekanslamaya gönderilmiştir. Kesilen fragmente ait sekans sonucu, başka şartlar altında çalıştırılmış reaktör numunelerinde kendi hizasında bulunan fragmentin sekans sonucu için de referans teşkil etmektedir, yani o reaktör şartlarında da aynı mikrobiyal popülasyonun varlığından bahsedilebilir. Ayrıca jel üzerindeki bantların yoğunluğu da, popülasyonun dominant olup olmadığı hakkında bizlere bilgi verebilmektedir, çünkü her ne kadar DNA ekstraksiyonu sonrası genomik DNA miktarları farklı olsa da PZR reaksiyonu öncesi başlangıç miktarları aynı olacak şekilde seyreltilmiştir. En iyi görüntünün elde edildiği %8 poliakrilamid ve %20-80 denatürant içeren jelde, bakteriyel 16S rDNA fragmentleri steril bistüri yardımıyla kesilmiş ve sekanslamaya gönderilmiştir (Şekil 268). Sekanslama sonuçlarında her nükleotide ait piklerin belirgin bir şekilde görüldüğü sekanslamalar ve onlara ait BLAST sonuçları Tablo 49’de verilmiştir. Bu bakteriler incelendiğinde Proteobacteria ve Actinobacteria filumuna ait bakterilerin anaerobik reaktörde çoklukla olduğu gözlenmiştir. Proteobacteria filumunun sülfat indirgemedede önemli rolleri bulunmaktadır ve sülfattan zengin mikrobiyal ortamlarda sıklıkla rastlanmaktadır. Ortamda sülfat varlığında bakteri, laktat, pirüvat, gliserol, etanol, metanol ve H₂ gibi çok çeşitli substratları elektron donörü olarak kullanabilmektedir (Kaksonen and

Puhakka, 2007). Proteobacter filumunun özellikle Geobacter genusu anoksik çevrelerde oldukça yaygındır ve organik karbonun arttığı durumlarda metal indirgenmesinden sorumludur (Li vd.,2012). Çalışmamızda rastlanan Geobacter genusuna ait bakterilerin, ortamdaki metal konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak çoğalma gösterdikleri de bant yoğunluklarından görülmektedir. Filum, membran kirleticilerle ilgili birçok çalışmada ortamdaki baskın tür olarak tanımlanmıştır. Farklı kaynaklardan alınan su örnekleriyle yapılan birçok çalışmada α , β , γ , δ ve λ sınıfı Proteobacterlerin membran yüzeyinde biyofilm oluşturma ve kirliliğe neden olmada önemli rol oynadıkları belirtilmiştir (Yurtsever vd.,2016). Bizim çalışmamızda belirlenen bakteriler, δ -Proteobacteria sınıfı bakterilere benzerlik göstermektedirler.

Tablo 49. Aerobik ve anaerobik MBR prosesindeki bakteri türlerine ait sekanslama sonuçları

Bant No.	En yakın tür	Erişim No.	Benzerlik (%)	Filum
Aerobik	1 <i>Sphaerobacter thermophilus</i> strain DSM 20745	NR 074379.1	89	Actinobacteria
	2 <i>Azospirillum irakense</i> strain DSM 11586	NR 117480.1	91	Proteobacteria
	3 <i>Conexibacter arvalis</i> strain KV-962	NR 113264.1	88	Actinobacteria
	4 <i>Endothiovibrio diazotrophicus</i> strain S-1	NR 148570.1	85	Proteobacteria
	5 <i>[Eubacterium] minutum</i> strain SC 87K	NR 036949.1	91	Firmicutes
	6 <i>Thiobacillus thioparus</i> strain Starkey	NR 044755.1	90	Proteobacteria
Anaerobik	7 <i>Pelobacter propionicus</i> strain DSM 2379	NR 074975.1	86	Proteobacteria
	8 <i>Geobacter bremensis</i> strain Dfr1	NR 026076.1	89	Proteobacteria
	9 <i>Salana multivorans</i> strain Se-3111	NR 025495.1	93	Actinobacteria
	10 <i>Geobacter daltonii</i>	NR 074916.1	96	Proteobacteria
	11 <i>Desulfovibrio sulfodismutans</i> strain ThAcO1	NR 026480.1	96	Proteobacteria

Desulfovibrio sulfodismutans çamurdaki dominant sülfat indirgeyici bakteridir ve türün varlığı, daha önce sülfat indirgeyici laboratuvar ölçekli biyoreaktörde yapılan çalışmada (Kaksonen vd.,2004) ve büyük ölçek kağıt sanayi atıksuyu arıtan anaerobik biyoreaktörde belirtilmiştir (Roest vd.,2005). Metalsiz dönemde ortamda diğer baskın bakteri türlerine göre daha zayıf bant vermekteyken, metal eklenmesiyle birlikte ortamda daha da baskın hale geldiği görülmektedir. Bununla beraber artan metal konsantrasyonu, bakteri yoğunluğu üzerinde önemli bir etki yaratmamıştır.

Anaerobik membran biyoreaktörde ayrıca, Actinobacteria filumuna da rastlanmıştır. Filuma ait bakteriler karbon ve enerji kaynağı olarak çeşitli karbon kaynaklarını kullanabilmektedirler ve membran kirlenmesinden de sorumludurlar (Malaeb vd.,2013). Çalışmamızda filuma ait bakteriler metalsiz dönemde yoğun görülmekteyken, metal ilavesinin ardından ortamda gözlenmemeye başlanmıştır.

Bu çalışmadaki AnMBR çıkışında, sülfatın indirgenerek sülfüre dönüşmesi ve AeMBR'de ise bu sülfürün aerobik ototrofik bakteriler tarafından sülfat veya elementel kükürte oksitlenmesi beklenmekteydi. Aerobik membran biyoreaktörün mikrobiyal popülasyon tayini sonuçlarına göre, Actinobacteria, Firmicutes ve Proteobacteria filumları(α , β ve γ -Proteobacteria subfilumları) biyoreaktörde baskın olarak gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre AeMBR'de belirlenen bakteriyel popülasyonun da beklentiye doğrular nitelikte sülfür oksitleyici bakterilerden oluştuğu görülmektedir. AeMBR sistemi, AnMBR çıkışına bağlı olduğu için AnMBR'deki değişikliklerden doğrudan etkilenmiştir. Bu nedenle popülasyon yoğunluklarında zaman içerisinde değişiklikler gözlenmiştir.

5. SONUÇ

Madencilik aktiviteleri sırasında sülfür içeren minerallerin hava ve su ile teması neticesinde, asidik maden sızıntı suları (AMS) oluşmakta olup, bu atıksular yüksek konsantrasyonlarda sülfat ve metal içermektedirler. Ayrıca, MeS_2 tipindeki (Özellikle pirit: FeS_2) sülfürlü minerallerin bakteriyel oksidasyonu neticesinde ortama yüksek oranlarda proton (H^+) salınarak pH değeri oldukça düşmektedir. Bu tür atıksuların sülfat indirgeyen bakterilerle biyolojik olarak arıtılması, kimyasal arıtmaya alternatif olarak uygulanmakta ve oluşan sülfürle metal geri kazanımı yapılabilmektedir.

Bu bağlamda projenin ana amacı: madencilik aktiviteleri neticesinde oluşan ve arsenik içeren asidik maden sızıntı sularının (AMS) sıralı olarak işletilen anaerobik sülfat-indirgeyen ve aerobik sülfür-oksitleyen membran biyoreaktörlerle arıtımının detaylı olarak incelenmesidir. MBR tıkanma özellikleri de proje bünyesinde detaylı olarak incelenmiştir. Ayrıca, organik ve inorganik membran kirleticilerinin özellikleri belirlenerek, filtrasyon performansı ile ilişkilendirilmeye çalışılmıştır. Bu amaçlara ulaşmak için proje önerisinde 6 ana iş paketi (İP) ve 3 alt iş paketi öngörülmüş olup, bu iş paketlerinde yapılan çalışmalarla AMS'nin arıtımı ve metal geri kazanımı başarılı bir şekilde tamamlanmıştır.

Projenin birinci iş paketi kapsamında pleksiglas malzemeden imal edilen ve aktif hacimleri sırasıyla 4 L ve 2,5 L olacak şekilde bir adet anaerobik MBR (AnMBR) bir de AeMBR kurularak işletmeye alınmıştır. AnMBR'nin kurulumunda İstanbul Ataköy Atıksu Arıtma Tesisinde bulunan anaerobik çürütücülerden alınan aktif anaerobik çamur aşısı olarak kullanılmıştır (AKM: ~15 g/L). Aşısı çamurun yüksek oranda metanojenik mikroorganizmalardan oluştuğu bilinmektedir. Ancak, sülfidojenik mikroorganizmalar AnMBR içerisinde çok kısa bir zaman içerisinde çoğalmış ve yüksek sülfat giderim verimlerine ulaşılabilmiştir. Bunun temel nedeni ise membran sayesinde tüm bakterilerin reaktörde tutulabilmesi ve mikroorganizmaların reaktörden kaçışının engellenmesi olarak düşünülmektedir. Dolayısıyla, projede önerilen membran sisteminin özellikle büyüme hızı yavaş olan bu tür mikroorganizmaların zenginleştirilmesinde ve bu tür atıksuların arıtılmasında başarılı bir şekilde kullanılabileceği anaerobik MBR'nin kurulum aşamasında dahi gözlenmiştir.

Yapılan çalışmanın ikinci iş paketinde, sistem metalsiz olarak beslenmiş olup, karışık kültür olarak kurulan reaktörlerin projenin amacına uygun olacak şekilde sülfat indirgeyen bakterilerin (AnMBR'de) ve sülfür oksitleyen bakterilerin (AeMBR'de) zenginleştirilmesi amaçlanmıştır. AnMBR'de sırasıyla $\%95 \pm 4$ ve $\%90 \pm 10$ oranında sülfat ve KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Giderim verimlerinin stabilizeye ulaştığı dönemde çıkış sülfür konsantrasyonu da teorik değere de yakın olarak 600-750 mg/L arasında elde edilmiştir. Bu aşamada AnMBR ortalama

3,90±0,50 LMH akı ile işletilmiş olup, düzenli bakım yıkamaları ile stabil olarak işletilebilmiştir. AeMBR'de kısa zamanda yüksek sülfür oksidasyonu başlamış olup, tüm çalışma boyunca girişteki yüksek konsantrasyonlardaki sülfür konsantrasyonlarına rağmen, çıkışta birkaç ölçüm dışında sülfür konsantrasyonları 1 mg/L'nin altında ölçülmüştür. Sülfürün AeMBR'de >%99 oranda giderilmesine bağlı olarak sülfat konsantrasyonu da teorik değere oldukça yakın değerlere ulaşmıştır. Ortalama olarak sülfürün sülfata dönüşüm oranı %96,28±8,23 olarak elde edilmiştir. Ayrıca giriş konsantrasyonundan bağımsız olarak çalışma boyunca AeMBR süzütüsünde oldukça düşük konsantrasyonlarda (ortalama 20 mg/L) KOİ elde edilmiştir. AeMBR çalışma boyunca ortalama 7,43±1,38 LMH akı 1,82±0,59 gün HRT ile işletilmiş olup, ilgili iş paketi süresince membranlar sadece bir kez numune elde edilmesi amacıyla reaktörden çıkarılarak yıkanmıştır. Bunun dışında herhangi bir yıkama işlemi yapılmamış ve 110 gün boyunca başarılı bir şekilde işletilmiştir. Bunun nedeni ise, AnMBR'ye kıyasla AeMBR'de oldukça düşük direnç oluşmasıdır (ortalama 3,05±2,65.10¹² m⁻¹). AeMBR'de elde edilen düşük direncin temel sebebi ise membranlarda kek tabakası yerine jel tabakasının oluşmasıdır.

AnMBR ve AeMBR'de sistem stabilitesi tamamen sağlandıktan sonra, sistemin besinine metal verilmeye başlanılmıştır. Bu bağlamda, çalışmanın üçüncü iş paketi 3 alt iş paketinden oluşmakta olup, bu aşamalarda farklı konsantrasyonlarda metal içeren sentetik AMS kullanılmış ve farklı pH'larda reaktöre beslenmiştir. Bu aşamalardan birincisi (IP-3.1) metal konsantrasyonlarının 4 kat seyreltilerek reaktöre beslenmesi aşamasıdır. Metal verilmeye başlanması ile ilk periyotta %95 oranında gerçekleştirilen sülfat giderimi %80'lere düşse de, bu aşamada da kararlı koşulların oluşması ile birlikte %95 seviyelerine kadar yükselmiştir. KOİ giderimi ise değişmemiş olup, metal ilavesinin olumsuz bir etkisi olmamıştır. Üretilen sülfürün konsantrasyonu da sülfat giderimine bağlı olarak değişmiş olup, kararlı durum koşullarında birinci periyota benzer şekilde 600 mg/L'ye kadar yükselmiştir. Bu iş paketi kapsamında reaktöre beslenen metaller ise (Fe, Cu, Zn, Co, Ni, Mn, As) reaktörde üretilen bu sülfür ile çöktürülerek giderilmeye çalışılmıştır. Özellikle Fe, Cu, Zn, Co ve Ni gideriminde sırasıyla %99,7, %97,3, %92,3, >%99 ve >%99 gibi yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. Mn ve As gideriminde ise verimler biraz daha düşük olup, sırasıyla %76,5 ve %44,5 oranında giderim verimleri elde edilmiştir. Çalışmada AnMBR'de üç farklı akı ve iki farklı HRT'de çalışılmış olup, AnMBR ortalama 5,32±0,4 LMH akı değerlerinde çalıştırıldığında bile temizleme 3 haftada bir gerçekleştirilmiştir. Bir önceki periyotta ortalama 3,90±0,50 LMH akıda bile daha sık yıkama gerçekleştirilmiştir. Bu sonuca bağlı olarak metal ilavesinin tıkanmayı geciktirdiği görülmüştür. Bu aşamada akının 8,32±0,03 LMH seviyelerine yükseltilmesi ile membran tıkanması artmış ve daha sık yıkama gerçekleştirilmiştir. AnMBR çıkışının beslendiği AeMBR'de ise atıksuda

bulunan sülfür çalışma boyunca tam oksidasyonla 1 mg/L'nin altına düşürülmüştür. Bu süreçte sülfat ise teorik değere oldukça yakın değerlerde üretilmiştir. Giriş sülfat ve sülfür konsantrasyonuna bağlı olarak AeMBR süzöntüsünde elde edilen sülfat konsantrasyonu 1.200-1.800 mg/L arasında değişmiştir. Bu aşamada AnMBR'deki KOİ giderimine bağlı olarak AeMBR'deki giriş KOİ konsantrasyonu değişse de yüksek KOİ giderim verimlerine (>%90) bağlı olarak AeMBR süzöntü suyunda ortalama 20 ± 2 mg/L gibi çok düşük KOİ konsantrasyonları elde edilmiştir. AeMBR'de AnMBR'ye paralel olarak 3 farklı akıda işletilmiştir. İş paketi 2'ye benzer şekilde, bu iş paketinde de $8,10 \pm 0,52$ LMH akı değerlerinde basınç artışı gerçekleşmemiştir. Akının $15 \pm 2,68$ LMH'a çıkarılması durumunda ise basınç çok küçük bir artışla 50 mbar seviyelerine yükselmiştir. Bu aşamalarda yaklaşık 170 gün boyunca herhangi bir temizleme işlemi gerçekleştirilmemiştir. Akının $30 \pm 1,96$ LMH değerine yükseltilmesiyle basınç artışı meydana gelmiş ve basınç 350-400 mbar seviyelerine yükselmiştir. İkinci aşama (İP-3.2) ise metal konsantrasyonlarının 2 kat seyreltilmiş olarak reaktöre beslenmesi aşamasıdır. AnMBR giriş suyunda 4 kere seyreltilmiş AMS kullanılan bir önceki döneme göre 2 kat fazla metal verilmeye başlanmasına rağmen, önceki dönemde %95 oranında gerçekleştirilen sülfat gideriminde bir azalma görülmemiştir. KOİ giderimi de değişmemiş ve %92 oranında gerçekleşmiştir. 2 kat daha fazla metal ilavesinin AnMBR performansına olumsuz bir etkisi olmamıştır. Üretilen sülfürün konsantrasyonu da sülfat giderimine bağlı olarak değişmiş olup, kararlı durum koşullarında metalsiz ve 4 kat seyreltilmiş AMS içeriğiyle beslenmiş önceki dönemlere benzer şekilde 600 mg/L'ye kadar yükselmiştir. Ancak 512. günden sonra, As gideriminin artırılması için AnMBR girişinde KOİ konsantrasyonunun kademeli olarak 500 mg/L'ye düşürülmesi ve HRT'nin de 12,8 saate indirilmesiyle birlikte, reaktörde üretilen sülfür konsantrasyonu beklenildiği ölçüde azalmıştır. KOİ/sülfat değerinin 0,67 olan teorik altına inilmesi neticesinde KOİ'nin yeterli olmaması ve HRT'nin de düşmesi nedeniyle çıkış sülfat değerleri 1.000 mg/L'ye kadar yükselmiş olup, sülfat giderimi %50'nin altına inmiştir. Buna bağlı olarak sülfür üretimi de kademeli olarak düşmüş ve 100 mg/L'nin altında değerlere, hatta çalışmanın son döneminde 20 mg/L'ye kadar inmiştir. Bu iş paketi kapsamında reaktöre beslenen metaller ise (Fe, Cu, Zn, Co, Ni, Mn, As) reaktörde üretilen sülfür ile metal sülfür çökelekleri olarak sudan giderilmiştir. Özellikle Fe, Cu, Zn, Co ve Ni için %100'e yakın yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. Mn ve As gideriminde ise verimler bir önceki dönemde olduğu gibi çok daha düşük olup, sırasıyla yaklaşık %75 ve %55 oranında gerçekleşmiştir. As gideriminin düşük olmasının nedeni aşırı yüksek sülfür konsantrasyonu ve düşük Fe konsantrasyonları olarak değerlendirildiği için bu dönemde 512. günden sonra giriş KOİ düşürülerek reaktörde üretilen sülfür miktarı azaltılmış ve buna ilave olarak Fe artırılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda arsenik gideriminin belirgin bir şekilde arttığı görülmüştür. Giriş As 2,5 mg/L olduğu bu dönemde, süzöntüdeki As konsantrasyonu 1-1,5 mg/L arasında iken

kademeli olarak önce giriş KOİ'nin 1.000 mg/L'ye düşürülmesiyle çıkış As konsantrasyonu 0,75 mg/L, KOİ'nin 750 mg/L'ye düşürülmesiyle 0,23 mg/L ve 500 mg/L'ye düşürülmesi sonrasında ise 0,02 mg/L ortalama değerlerine kadar düşürülmüştür (giderim verimi >%99). Bu aşamada membranlar 2,6-11 LMH akı değerleri arasında işletilmiş olup, yalnızca üç kez kimyasal temizleme işlemi uygulanmıştır. Bu aşamada AeMBR'de ise giriş sülfat ve sülfür konsantrasyonuna bağlı olarak süzöntüde sülfat konsantrasyonu 1.000-2.000 mg/L arasında değişmiştir. AeMBR'de bu dönem boyunca giriş KOİ değerleri (anaerobik çıkış) 56 ± 36 mg/L olarak hesaplanmıştır. Reaktör içinde ise ortalama KOİ konsantrasyonları 64 ± 34 mg/L olarak bulunmuştur. Reaktör çıkışında ise ortalama KOİ 14 ± 14 mg/L olup, büyük oranda anaerobik MBR çıkışında bulunan ve aerobik MBR'de oluşan SMP'den kaynaklanan KOİ'nin yüksek verimle (yaklaşık %80) aerobik MBR membranı üzerinde oluşan kek ve jel tabakası tarafından tutulduğu anlaşılmaktadır. AeMBR farklı akılarda işletilerek filtrasyon performansı test edilmiştir. Akının 5-15 LMH arasında olduğu dönemlerde TMP 200 mbar'ın altında kalırken, akının 20 LMH ve üzerinde olduğu dönemlerde ise 300-400 mbar arasına yükselmiştir. Özellikle 33,3 LMH akıda çalışılan dönemde sıklıkla kimyasal yıkama yapılmıştır. Bu iş paketinin üçüncü aşamasında (İP-3.3) ise As giderim optimizasyonu çalışmalarına devam edilmiş olup, ilk günlerde düşük organik madde konsantrasyonu ile reaktör beslenmiştir. Bu dönemde sülfat giderimi %50 civarında kalmakla birlikte, giriş KOİ'sinin tekrar yükseltilmesi ile birlikte reaktör süzöntüsündeki sülfat konsantrasyonları 222 ± 160 mg/L seviyelerine düşürülmüştür. Bu dönemde sülfat giderim verimleri %90-95 seviyelerinde gerçekleşmiştir. KOİ giderim verimi ise aynı dönemde ortalama olarak yaklaşık 92 ± 9 seviyelerine ulaşmıştır. Bu dönemde (KOİ'nin girişte 600 mg/L olduğu ilk dönem haricinde) giriş KOİ konsantrasyonları 1.552 ± 172 mg/L iken reaktör içi KOİ konsantrasyonları ise 121 ± 90 mg/L seviyesinde, süzöntü KOİ konsantrasyonları ise 112 ± 127 mg/L seviyesinde elde edilmiştir. Bu aşamada da hem alkalinite hem de sülfür konsantrasyonu sülfat giderimine paralel olarak değişmiştir. Sülfat gideriminin düşük olduğu günlerde AnMBR çıkış sülfür konsantrasyonları da 80 mg/L ve altında gerçekleşmiştir. Giriş KOİ'sinin 1.500 mg/L'ye çıkarılması neticesinde sülfat gideriminin yüksek olduğu dönemlerde çıkış sülfür konsantrasyonu hızlı bir şekilde 450 mg/L seviyesine yükselmiş, ancak daha sonra kademeli olarak 200 mg/L seviyelerine kadar düşmüştür. Bu aşamada da metal giderimleri (Mn ve As hariç) %100'e yakın oranlarda gerçekleştirilmiştir. Mn gideriminde ise, giriş Mn konsantrasyonları 10 mg/L seviyesinde ölçülürken, reaktör içerisinde ortalama 0,96 mg/L, reaktör çıkışında, yani MBR süzöntüsünde, ortalama 1,45 mg/L mangan tespit edilmiştir. Dolayısıyla Mn giderim performansı % 85-90 seviyesinde gerçekleşmiştir. **AnMBR'de As giderim verimleri giriş As konsantrasyonlarının 5, 10 ve 20 mg/L olduğu dönemlerde sırasıyla yaklaşık olarak %88, %98 ve %97 olarak gerçekleşmiştir.** Girişte As 4 kat artırılmasına rağmen, As giderim verimlerinin yükselmesinin nedeni aynı dönem

içerisinde nibeten düşük sülfür konsantrasyonları nedeniyle As_2S_3 çökeleğinin oluşumu için uygun ortamın gelişmesi ve oluşan As_2S_3 'ün düşük sülfür konsantrasyonlarında çözünmemesidir. Bu aşamada da AnMBR 5-10 LMH arasındaki akılarda işletilmiş olup, sadece akının 10 LMH olduğu dönemde bir kez kimyasal yıkama gerçekleştirilmiştir. İP-3.3 kapsamında da AeMBR'de sülfür giriş konsantrasyonuna bağlı olmaksızın tamamen oksitlenerek reaktör içi ve çıkışta genel olarak ölçüm sınırlarının altında ($<0,15$ mg/L) kalmıştır. AeMBR'de de 5,6-10 LMH arasında çalışılmış olup, bu aşamada herhangi bir temizleme işlemi gerçekleştirilmemiştir.

Projenin dördüncü iş paketi kapsamında AnMBR e AeMBR'nin işletimi sırasında membran kirleticilerinin karakterizasyonu amacıyla çalışmalar yapılarak filtrasyon performanslarıyla da ilişkilendirilmeye çalışılmıştır. Bu bağlamda, filtrelenebilirlik analizleri için kapiler emme zamanı (CST), spesifik CST, süpernatant filtrelenebilirliği (SF), filtrelenmeye karşı spesifik direnç (SRF) ve viskozite analizleri yapılmıştır. Membran kirleticilerinin karakterizasyonu amacıyla da proje önerisinde belirtildiği gibi jel permasyon kromatografisi (GPC), FTIR, partikül boyut analizi, membran ve kek pürüzlülüğü, SMP ve EPS karakterizasyonu gibi analizler yapılarak filtrelenebilirlikle ilişkilendirilmeye çalışılmıştır. Yapılan GPC analizlerinde hem reaktör içi hem de süzüntü numunelerinde benzer pikler gözlenmiş olmasına karşılık, reaktör içinde gözlenen piklerden 1000 kDa'dan daha büyük moleküler ağırlığa sahip organik maddelerin temsil ettiği piklerin kaybolduğu ve düşük molekül ağırlıklı pik yüksekliklerinin ise azaldığı gözlenmiştir. Dolayısıyla, bu moleküllerin membran ya da kek tabakası tarafından tutulduğu, tıkanmaya neden olduğu ve kek direncini arttırdığı söylenebilir. Bununla birlikte kek tabakası ve EPS ekstrakte edilerek yapılan GPC ölçümlerinde de benzer pikler gözlenmiş olup, buna bağlı olarak reaktör içinde ve kek tabakasında gözlenen büyük moleküler ağırlığa sahip organik maddelerin EPS kaynaklı olduğu açıkça söylenebilir. Yapılan FT-IR ölçümlerinde ise kek tabakası ve reaktör içinden alınan numunelerde benzer pikler gözlenmiştir. Buna bağlı olarak kek içinde ve reaktör içindeki organik madde içeriklerinin benzer olduğu anlaşılmaktadır. Ancak kimyasal yıkama neticesinde elde edilen pikler ham membranla birebir uyuşmakta olup, membranın temizlenmesi ile kirleticilerin giderildiği görülmüştür. AeMBR'de yapılan GPC ölçümlerinde ise düşük moleküler ağırlığa sahip organik maddelerin pikleri birbirinin aynısı olup, yükseklikleri süzüntüde bir miktar daha düşüktür. AeMBR'de bu organik maddelerin tutulması özellikle AnMBR'ye kıyasla düşük seviyelerde kalmıştır. Bunun nedeni AeMBR'de membran üzerinde o dönemde oluşan kekin gözenekli ve ince yapısıdır. Bu nedenle anaerobik reaktördekinden farklı olarak reaktör içerisinde bulunan küçük molekül ağırlıklı organik bileşikler membran keki tarafından tutulmamış ve yakın oranlarda süzüntüde de görülmüştür.

Projenin beşinci iş paketi kapsamında AnMBR ve AeMBR'nin işletimi sırasında membran ve karışık sıvıdan numuneler alınarak çeşitli analizler yapılmıştır. Sülfür ile çökelen metallerin formlarının belirlenmesi için reaktör içinden alınan numunelerde SEM-EDS ve XRF yapılarak metallerin formlarının belirlenmesine çalışılmıştır. Ayrıca, membran keki üzerinde biriken inorganiklerin daha detaylı analizini yapmak amacıyla kek numunesi ekstrate edilerek ICP'de analizler gerçekleştirilmiştir. Böylece hem MBR lerde biriken metallerin detaylı analizi yapılmış hem de bunların membran kirlenmesine etkileri detaylı olarak belirlenmiştir. İP-4'e benzer olarak, elde edilen sonuçlar her bir reaktör işletiminin altında verilerek daha kolay ilişkilendirilmesi ve sonuçların daha net anlaşılması sağlanmaya çalışılmıştır. Yapılan SEM analizlerinde özellikle AnMBR'de membran üzerinde 74,44 µm kalınlığında oldukça düz bir kek tabakasının olduğu görülmektedir. SEM-EDS sonucunda ise membranda yüksek miktarda Fe, Cu, Zn, Ni, Si, Mg, Na, Al, K, Ca ve P gözlenmiştir. Dolayısıyla, membran üzerinde kek tabakasının oluşumunda inorganik maddelerin de önemli bir katkısının olduğu düşünülmekte olup, benzer bulgular literatürde de belirtilmiştir. Kek tabakasından ekstrakte edilen inorganik maddelerin (Fe, Cu, As, Mn, P, Ca, Mg, Zn, Co, K, Si ve Na) konsantrasyonları ICP'de ölçülmüş ve sonuçlar SEM-EDS sonuçları ile oldukça uyumludur. Reaktör içerisinde oluşan yüksek alkaliniteye bağlı olarak kek tabakasında yüksek konsantrasyonlarda (600 mg/m²) Ca tespit edilmiş olup, yaklaşık 40 mg/m² olan P ile membran yüzeyinde hidroksiapatit (Ca₅(PO₄)₃OH) çökeleği oluşturduğu söylenebilir. AeMBR'de ise AnMBR membran kekinden farklı olarak kek yapısında beklendiği gibi metallerin ağırlıkça yüzdeleri çok düşüktür. Ağır metaller AnMBR'de giderildiği için AeMBR'deki kekta bu ağır metaller önemli ölçüde gözlenmemiştir. Aksine C yüzdesi yüksek olup (%45), organik içerikli bir kekin aerobik MBR membranı üzerinde olduğu kesin olarak anlaşılmaktadır. Yapılan ICP analizi sonuçlarına göre de kek tabakasında Ca (330 mg/m²) ve P (35 mg/m²) konsantrasyonları tespit edilmiştir.

Projenin altıncı iş paketinde AnMBR ve AeMBR'nin metalsiz ve farklı metal konsantrasyonlarında işletimi sırasında reaktör içi ortamlarından numuneler alınarak hem aerobik hem de anaerobik MBR' de dominant türlerin tayini yapılmıştır. Alınan numunelerden dominant türlerin tayin edilmesi için hücrelerden izole edilen DNA'lar, Polimeraz Zincir Reaksiyonu (PZR) ve Denaturant Gradyan Jel Elektroforezi (DGGE) işlemlerinin ardı sıra dizi analizi yapıldıktan sonra GenBank' taki türlerle karşılaştırarak numunelerimizdeki türlere en yakın türler belirlenmeye çalışılmıştır. Sonuçlara göre AnMBR'de *Actinobacteria*, *Proteobacteria* ve *Firmicutes* filumlarına ait sülfat indirgeyen, AeMBR' de ise *Actinobacteria* ve *Proteobacteria* filumlarına ait sülfür oksitleyen bakterilere rastlanmıştır. Elde edilen sonuçlar her bir reaktör işletiminin altında verilerek daha kolay ilişkilendirilmesi ve sonuçların daha net anlaşılması sağlanmaya çalışılmıştır.

KAYNAKLAR

- Ahmed, Z., Cho, J., Lim, B.-R., Song, K.-G., Ahn, K.-H. 2007. "Effects of sludge retention time on membrane fouling and microbial community structure in a membrane bioreactor". J. Memb. Sci. 287, 211–218. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.10.036>
- Akram, A., Stuckey, D.C., 2008. "Flux and performance improvement in a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBR) using powdered activated carbon (PAC)". Process Biochem. 43, 93–102. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2007.10.020>
- Altaş, L., Işık, M., Kavurmaci, M., 2011. "Determination of arsenic levels in the water resources of Aksaray Province, Turkey". J. Environ. Manage. 92, 2182–2192. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.03.044>
- Altun, M., Sahinkaya, E., Durukan, I., Bektas, S., Komnitsas, K., 2014. "Arsenic removal in a sulfidogenic fixed-bed column bioreactor". J. Hazard. Mater. 269, 31–37. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2013.11.047>
- An, Y., Wang, Z., Wu, Z., Yang, D., Zhou, Q., 2009. "Characterization of membrane foulants in an anaerobic non-woven fabric membrane bioreactor for municipal wastewater treatment". Chem. Eng. J. 155, 709–715. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.003>
- APHA, 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (21. Basım). Washington DC, USA.
- Aquino, S.F., Stuckey, D.C., 2008. "Integrated model of the production of soluble microbial products (SMP) and extracellular polymeric substances (EPS) in anaerobic chemostats during transient conditions". Biochem. Eng. J. 38, 138–146. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2007.06.010>
- Bai, R., Leow, H.F., 2002. "Microfiltration of activated sludge wastewater—the effect of system operation parameters". Sep. Purif. Technol. 29, 189–198. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(02\)00075-8](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(02)00075-8)
- Barber, W.P., Stuckey, D.C., 1999. "The use of the anaerobic baffled reactor (ABR) for wastewater treatment: A review". Water Res. 33, 1559–1578. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00371-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00371-6)
- Baskan, M.B., Pala, A., 2009. "Determination of arsenic removal efficiency by ferric ions using response surface methodology". J. Hazard. Mater. 166, 796–801.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.131>

- Battaglia-Brunet, F., Crouzet, C., Morin, D., Jouliau, C., Burnol, A., Coulon, S., Morin, D., Jouliau, C., 2012. "Precipitation of arsenic sulphide from acidic water in a fixed-film bioreactor". *Water Res.* 46, 3923–3933. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.04.035>
- Bayrakdar, A., Sahinkaya, E., Gungor, M., Uyanik, S., Atasoy, A.D., 2009. "Performance of sulfidogenic anaerobic baffled reactor (ABR) treating acidic and zinc-containing wastewater". *Bioresour. Technol.* 100, 4354–4360. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.04.028>
- Bekmezci, O.K., Ucar, D., Kaksonen, A.H., Sahinkaya, E., 2011. "Sulfidogenic biotreatment of synthetic acid mine drainage and sulfide oxidation in anaerobic baffled reactor". *J. Hazard. Mater.* 189, 670–676. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.087>
- Bilad, M.R., Declerck, P., Piasecka, A., Vanysacker, L., Yan, X., Vankelecom, I.F.J., 2011. "Treatment of molasses wastewater in a membrane bioreactor: Influence of membrane pore size". *Sep. Purif. Technol.* 78, 105–112. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.12.005>
- Bilici Baskan, M., Pala, A., 2011. "Removal of arsenic from drinking water using modified natural zeolite". *Desalination* 281, 396–403. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.08.015>
- Bissen, M., Frimmel, F.H., 2003a. "Arsenic - A review. Part I: Occurrence, toxicity, speciation, mobility". *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 31, 9–18. <https://doi.org/10.1002/aheh.200390025>
- Bissen, M., Frimmel, F.H., 2003b. "Arsenic - A review. Part II: Oxidation of arsenic and its removal in water treatment". *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 31, 97–107. <https://doi.org/10.1002/aheh.200300485>
- Bradford, M.M., 1976. "A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding". *Anal. Biochem.* 72, 248–254. [https://doi.org/10.1016/0003-2697\(76\)90527-3](https://doi.org/10.1016/0003-2697(76)90527-3)
- Casiot, C., Morin, G., Juillot, F., Bruneel, O., Personné, J.C., Leblanc, M., Duquesne, K., Bonnefoy, V., Elbaz-Poulichet, F., 2003. "Bacterial immobilization and oxidation of arsenic in acid mine drainage (Carnoulès creek, France)". *Water Res.* 37, 2929–2936. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00080-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00080-0)
- Chang, I.-S., Kim, S.-N., 2005. "Wastewater treatment using membrane filtration—effect of biosolids concentration on cake resistance". *Process Biochem.* 40, 1307–1314.

<https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.06.019>

- Cord-Ruwisch, R., 1985. "A quick method for the determination of dissolved and precipitated sulfides in cultures of sulfate-reducing bacteria". *J. Microbiol. Methods* 4, 33–36. [https://doi.org/10.1016/0167-7012\(85\)90005-3](https://doi.org/10.1016/0167-7012(85)90005-3)
- Dereli, R.K., Grelot, A., Heffernan, B., van der Zee, F.P., van Lier, J.B., 2014. "Implications of changes in solids retention time on long term evolution of sludge filterability in anaerobic membrane bioreactors treating high strength industrial wastewater". *Water Res.* 59, 11–22. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.03.073>
- Dong, Q., Parker, W., Dagnew, M., 2015. "Impact of FeCl₃ dosing on AnMBR treatment of municipal wastewater". *Water Res.* 80, 281–293. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.025>
- Drews, A., 2010. "Membrane fouling in membrane bioreactors-Characterisation, contradictions, cause and cures". *J. Memb. Sci.* 363, 1–28. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.06.046>
- Duan, L., Jiang, W., Song, Y., Xia, S., "Hermanowicz, S.W., 2013. The characteristics of extracellular polymeric substances and soluble microbial products in moving bed biofilm reactor-membrane bioreactor". *Bioresour. Technol.* 148, 436–42. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.147>
- Dubois, M., Gilles, K. a., Hamilton, J.K., Rebers, P. A., Smith, F., 1956. "Colorimetric method for determination of sugars and related substances". *Anal. Chem.* 28, 350–356. <https://doi.org/10.1021/ac60111a017>
- Ersahin, M.E., Ozgun, H., Tao, Y., Van Lier, J.B., 2014. "Applicability of dynamic membrane technology in anaerobic membrane bioreactors". *Water Res.* 48, 420–9. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.09.054>
- Foucher, S., Battaglia-Brunet, F., Ignatiadis, I., Morin, D., 2001. "Treatment by sulfate-reducing bacteria of Chessy acid-mine drainage and metals recovery". *Chem. Eng. Sci.* 56, 1639–1645. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00392-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00392-4)
- Gault, A.G., Cooke, D.R., Townsend, A.T., Charnock, J.M., Polya, D. A., 2005. "Mechanisms of arsenic attenuation in acid mine drainage from Mount Bischoff, western Tasmania". *Sci. Total Environ.* 345, 219–228. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.10.030>
- Guglielmi, G., Chiarani, D., Saroj, D.P., Andreottola, G., 2010. "Sludge filterability and

- dewaterability in a membrane bioreactor for municipal wastewater treatment". *Desalination* 250, 660–665. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.06.074>
- Hasar, H., Kinaci, C., Ünlü, A., Toğrul, H., Ipek, U., 2004. "Rheological properties of activated sludge in a SMBR". *Biochem. Eng. J.* 20, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2004.02.011>
- Herrera, P., Uchiyama, H., Igarashi, T., Asakura, K., Ochi, Y., Ishizuka, F., Kawada, S., 2007. "Acid mine drainage treatment through a two-step neutralization ferrite-formation process in northern Japan: Physical and chemical characterization of the sludge". *Miner. Eng.* 20, 1309–1314. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.08.002>
- Hocaoglu, S.M., Orhon, D., 2010. "Fate of soluble residual organics in membrane bioreactor". *J. Memb. Sci.* 364, 65–74. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.07.050>
- Hu, A.Y., Stuckey, D.C., 2006. "Treatment of Dilute Wastewaters Using a Novel Submerged Anaerobic Membrane Bioreactor". *J. Environ. Eng.* 132, 190–198. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2006\)132:2\(190\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2006)132:2(190))
- Huang, J., Shi, Y., Zeng, G., Gu, Y., Chen, G., Shi, L., Hu, Y., Tang, B., Zhou, J., 2016. "Acyl-homoserine lactone-based quorum sensing and quorum quenching hold promise to determine the performance of biological wastewater treatments: An overview". *Chemosphere* 157, 137–151. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2016.05.032>
- Huang, Z., Ong, S.L., Ng, H.Y., 2011. "Submerged anaerobic membrane bioreactor for low-strength wastewater treatment: Effect of HRT and SRT on treatment performance and membrane fouling". *Water Res.* 45, 705–713. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.08.035>
- Jin, B., Wilén, B.M., Lant, P., 2004. "Impacts of morphological, physical and chemical properties of sludge flocs on dewaterability of activated sludge". *Chem. Eng. J.* 98, 115–126. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2003.05.002>
- Jin, B., Wilén, B.M., Lant, P., 2003. "A comprehensive insight into floc characteristics and their impact on compressibility and settleability of activated sludge". *Chem. Eng. J.* 95, 221–234. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(03\)00108-6](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(03)00108-6)
- Judd, S., 2006. *The MBR Book* (1. Basım). Elsevier, London, UK.
- Kaksonen, A.H., Franzmann, P.D., Puhakka, J.A., 2003. "Performance and ethanol oxidation kinetics of a sulfate-reducing fluidized-bed reactor treating acidic metal-containing wastewater". *Biodegradation* 14, 207–217. <https://doi.org/10.1023/A:1024262607099>

- Kaksonen, A.H., Puhakka, J. A., 2007. "Sulfate Reduction Based Bioprocesses for the Treatment of Acid Mine Drainage and the Recovery of Metals". *Eng. Life Sci.* 7, 541–564. <https://doi.org/10.1002/elsc.200720216>
- Kaksonen, A.H., Riekkola-Vanhanen, M.-L., Puhakka, J.A., 2003. "Optimization of metal sulphide precipitation in fluidized-bed treatment of acidic wastewater". *Water Res.* 37, 255–266. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00267-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00267-1)
- Kaya, Y., Ersan, G., Vergili, I., Gönder, Z.B., Yilmaz, G., Dizge, N., Aydiner, C., 2013. "The treatment of pharmaceutical wastewater using in a submerged membrane bioreactor under different sludge retention times". *J. Memb. Sci.* 442, 72–82. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.03.059>
- Khan, M.M.T., Takizawa, S., Lewandowski, Z., Habibur Rahman, M., Komatsu, K., Nelson, S.E., Kurisu, F., Camper, A.K., Katayama, H., Ohgaki, S., 2013. "Combined effects of EPS and HRT enhanced biofouling on a submerged and hybrid PAC-MF membrane bioreactor". *Water Res.* 47, 747–757. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.10.048>
- Khongnakorn, W., Mori, M., Vachoud, L., Delalonde, M., Wisniewski, C., 2010. "Rheological properties of sMBR sludge under unsteady state conditions". *Desalination* 250, 824–828. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.11.050>
- Kim, S., Cho, S.H., Park, H., 2002. "Effects of particle size distribution on the cake formation in crossflow microfiltration". *Water Sci. Technol. Water Supply* 2, 305–311. <https://doi.org/https://doi.org/10.2166/ws.2002.0077>
- Kimura, K., Ogyu, R., Miyoshi, T., Watanabe, Y., 2015. "Transition of major components in irreversible fouling of MBRs treating municipal wastewater". *Sep. Purif. Technol.* 142, 326–331. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.12.030>
- Kolmert, A., Johnson, D.B., 2001. "Remediation of acidic waste waters using immobilised, acidophilic sulfate-reducing bacteria". *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 76, 836–843. <https://doi.org/10.1002/jctb.453>
- Koseoglu, H., Yigit, N.O., Civelekoglu, G., Harman, B.I., Kitis, M., 2012. "Effects of chemical additives on filtration and rheological characteristics of MBR sludge". *Bioresour. Technol.* 117, 48–54. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.067>
- Le Clech, P., Jefferson, B., Chang, I.S., Judd, S.J., 2003. "Critical flux determination by the flux-step method in a submerged membrane bioreactor". *J. Memb. Sci.* 227, 81–93.

<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.07.021>

- Le-Clech, P., Chen, V., Fane, T.A.G., 2006. "Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment". *J. Memb. Sci.* 284, 17–53. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.08.019>
- Liang, S., Liu, C., Song, L., 2007. "Soluble microbial products in membrane bioreactor operation: Behaviors, characteristics, and fouling potential". *Water Res.* 41, 95–101. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.10.008>
- Lin, H., Peng, W., Zhang, M., Chen, J., Hong, H., Zhang, Y., 2013. "A review on anaerobic membrane bioreactors: Applications, membrane fouling and future perspectives". *Desalination* 314, 169–188. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.01.019>
- Liu, Y., Chang, S., Defersha, F.M., 2015. Characterization of the proton binding sites of extracellular polymeric substances in an anaerobic membrane bioreactor. *Water Res.* 78, 133–143. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.007>
- Lohwacharin, J., Annachhatre, A.P., 2010. "Biological sulfide oxidation in an airlift bioreactor". *Bioresour. Technol.* 101, 2114–2120. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.093>
- Lousada-Ferreira, M., van Lier, J.B., Van der Graaf, J.H.J.M., 2015. "Impact of suspended solids concentration on sludge filterability in full-scale membrane bioreactors". *J. Memb. Sci.* 476, 68–75. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.11.012>
- Martinez-Sosa, D., Helmreich, B., Netter, T., Paris, S., Bischof, F., Horn, H., 2011. "Anaerobic submerged membrane bioreactor (AnSMBR) for municipal wastewater treatment under mesophilic and psychrophilic temperature conditions". *Bioresour. Technol.* 102, 10377–10385. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.09.012>
- Martin-Garcia, I., Monsalvo, V., Pidou, M., Le-Clech, P., Judd, S.J., McAdam, E.J., Jefferson, B., 2011. "Impact of membrane configuration on fouling in anaerobic membrane bioreactors". *J. Memb. Sci.* 382, 41–49. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.07.042>
- Maruyama, T., Katoh, S., Nakajima, M., Nabetani, H., Abbott, T.P., Shono, A., Satoh, K., 2001. "FT-IR analysis of BSA fouled on ultrafiltration and microfiltration membranes". *J. Memb. Sci.* 192, 201–207.
- Meng, F., Chae, S.R., Drews, A., Kraume, M., Shin, H.S., Yang, F., 2009. "Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material". *Water Res.* 43, 1489–1512. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.12.044>

- Meng, F., Zhang, H., Yang, F., Liu, L., 2007. "Characterization of cake layer in submerged membrane bioreactor". *Environ. Sci. Technol.* 41, 4065–4070. <https://doi.org/10.1021/es062208b>
- Moreau, A.A., Ratkovich, N., Nopens, I., Graaf, J.H.J.M. Van Der, 2009. "The (in) significance of apparent viscosity in full-scale municipal membrane bioreactors". *J. Memb. Sci.* 340, 249–256. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.05.049>
- Nagpal, S., Chuichulcherm, S., Peeva, L., Livingston, A., 2000. "Microbial sulfate reduction in a liquid–solid fluidized bed reactor". *Biotechnol. Bioeng.* 70, 370–380. [https://doi.org/10.1002/1097-0290\(20001120\)70:4<370::AID-BIT2>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/1097-0290(20001120)70:4<370::AID-BIT2>3.0.CO;2-7)
- Nevatalo, L.M., Bijmans, M.F.M., Lens, P.N.L., Kaksonen, A.H., Puhakka, J. A., 2010. "The effect of sub-optimal temperature on specific sulfidogenic activity of mesophilic SRB in an H₂-fed membrane bioreactor". *Process Biochem.* 45, 363–368. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2009.10.007>
- Newman, D.K., Beveridge, T.J., Morel, F.M.M., 1997a. "Precipitation of arsenic trisulfide by *Desulfotomaculum auripigmentum*". *Appl. Environ. Microbiol.* 63, 2022–2028.
- Newman, D.K., Kennedy, E.K., Coates, J.D., Ahmann, D., Ellis, D.J., Lovley, D.R., Morel, F.M.M., 1997b. "Dissimilatory arsenate and sulfate reduction in *Desulfotomaculum auripigmentum* sp. nov". *Arch. Microbiol.* 168, 380–388. <https://doi.org/10.1007/s002030050512>
- Ng, H.Y., Tan, T.W., Ong, S.L., 2006. "Membrane fouling of submerged membrane bioreactors: Impact of mean cell residence time and the contributing factors". *Environ. Sci. Technol.* 40, 2706–2713. <https://doi.org/10.1021/es0516155>
- Ni, B.J., Rittmann, B.E., Yu, H.Q., 2011. "Soluble microbial products and their implications in mixed culture biotechnology". *Trends Biotechnol.* 29, 454–463. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2011.04.006>
- Niren, P., Jigisha, P., 2011. "Textile wastewater treatment using a UF hollow - fibre submerged membrane bioreactor (SMBR)". *Environ. Technol.* 32, 1247 – 1257. <https://doi.org/10.1080/09593330.2010.534821>
- Ognier, S., Wisniewski, C., Grasmick, A., 2004. "Membrane bioreactor fouling in sub-critical filtration conditions: a local critical flux concept". *J. Memb. Sci.* 229, 171–177. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.10.026>

- Omil, F., Lens, P., Hulshoff Pol, L., Lettinga, G., 1996. "Effect of upward velocity and sulphide concentration on volatile fatty acid degradation in a sulphidogenic granular sludge reactor". *Process Biochem.* 31, 699–710. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(96\)00015-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(96)00015-5)
- Omil, F., Lens, P., Visser, A., Hulshoff Pol, L.W., Lettinga, G., 1998. "Long-term competition between sulfate reducing and methanogenic bacteria in UASB reactors treating volatile fatty acids". *Biotechnol. Bioeng.* 57, 676–685.
- Pollice, A., Brookes, A., Jefferson, B., Judd, S., 2005. "Sub-critical flux fouling in membrane bioreactors - A review of recent literature". *Desalination* 174, 221–230. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.09.012>
- Pollice, A., Giordano, C., Laera, G., Saturno, D., Mininni, G., 2007. "Physical characteristics of the sludge in a complete retention membrane bioreactor". *Water Res.* 41, 1832–40. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.01.022>
- Recio-Vazquez, L., Garcia-Guinea, J., Carral, P., Alvarez, A.M., Garrido, F., 2011. "Arsenic mining waste in the catchment area of the madrid detrital aquifer (Spain)". *Water. Air. Soil Pollut.* 214, 307–320. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0425-x>
- Ren, N., Chen, Z., Wang, X., Hu, D., Wang, A., 2005. "Optimized operational parameters of a pilot scale membrane bioreactor for high-strength organic wastewater treatment". *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 56, 216–223. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2005.08.003>
- Sahinkaya, E., 2009a. "Biotreatment of zinc-containing wastewater in a sulfidogenic CSTR: Performance and artificial neural network (ANN) modelling studies". *J. Hazard. Mater.* 164, 105–113. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.130>
- Sahinkaya, E., 2009b. "Microbial sulfate reduction at low (8 °C) temperature using waste sludge as a carbon and seed source". *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 63, 245–251. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2008.09.006>
- Sahinkaya, E., Dursun, N., Ozkaya, B., Kaksonen, A.H., 2013. "Use of landfill leachate as a carbon source in a sulfidogenic fluidized-bed reactor for the treatment of synthetic acid mine drainage". *Miner. Eng.* 48, 56–60. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.10.019>
- Sahinkaya, E., Gunes, F.M., Ucar, D., Kaksonen, A.H., 2011. "Sulfidogenic fluidized bed treatment of real acid mine drainage water". *Bioresour. Technol.* 102, 683–689. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.042>

- Sahinkaya, E., Gungor, M., 2010. "Comparison of sulfidogenic up-flow and down-flow fluidized-bed reactors for the biotreatment of acidic metal-containing wastewater". *Bioresour. Technol.* 101, 9508–9514. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.07.113>
- Sahinkaya, E., Özkaya, B., Kaksonen, A.H., Puhakka, J.A., 2007. "Sulfidogenic fluidized-bed treatment of metal-containing wastewater at 8 and 65 °C temperatures is limited by acetate oxidation". *Water Res.* 41, 2706–2714. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.02.025>
- Sahinkaya, E., Yucesoy, Z., 2010. "Biotreatment of acidic zinc- and copper-containing wastewater using ethanol-fed sulfidogenic anaerobic baffled reactor". *Bioprocess Biosyst. Eng.* 33, 989–997. <https://doi.org/10.1007/s00449-010-0423-9>
- Sahinkaya, E., Yurtsever, A., Isler, E., Coban, I., Aktaş, Ö., 2018. "Sulfate reduction and filtration performances of an anaerobic membrane bioreactor (AnMBR)". *Chem. Eng. J.* 349, 47–55. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.001>
- Sahinkaya, E., Yurtsever, A., Toker, Y., Elcik, H., Cakmaci, M., Kaksonen, A.H., 2015. "Biotreatment of As-containing simulated acid mine drainage using laboratory scale sulfate reducing upflow anaerobic sludge blanket reactor". *Miner. Eng.* 75, 133–139. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.08.012>
- Shi, Y., Huang, J., Zeng, G., Gu, Y., Chen, Y., Hu, Y., Tang, B., Zhou, J., Yang, Y., Shi, L., 2017. "Exploiting extracellular polymeric substances (EPS) controlling strategies for performance enhancement of biological wastewater treatments: An overview". *Chemosphere* 180, 396–411. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2017.04.042>
- Shin, C., McCarty, P.L., Kim, J., Bae, J., 2014. "Pilot-scale temperate-climate treatment of domestic wastewater with a staged anaerobic fluidized membrane bioreactor (SAF-MBR)". *Bioresour. Technol.* 159, 95–103. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.02.060>
- Singhania, R.R., Christophe, G., Perchet, G., Troquet, J., Larroche, C., 2012. "Immersed membrane bioreactors: An overview with special emphasis on anaerobic bioprocesses". *Bioresour. Technol.* 122, 171–180. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.132>
- Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G., 2002. "A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters". *Appl. Geochemistry* 17, 517–568. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00018-5)
- Su, Y.C., Huang, C.P., Pan, J.R., Lee, H.C., 2008. "Characteristics of membrane fouling in

- submerged membrane bioreactor under sub-critical flux operation". *Water Sci. Technol.* 57, 601–605. <https://doi.org/10.2166/wst.2008.111>
- Teclu, D., Tivchev, G., Laing, M., Wallis, M., 2008. "Bioremoval of arsenic species from contaminated waters by sulphate-reducing bacteria". *Water Res.* 42, 4885–4893. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.09.010>
- Ucar, D., Bekmezci, O.K., Kaksonen, A.H., Sahinkaya, E., 2011. "Sequential precipitation of Cu and Fe using a three-stage sulfidogenic fluidized-bed reactor system". *Miner. Eng.* 24, 1100–1105. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.02.005>
- Vannini, C., Munz, G., Mori, G., Lubello, C., Verni, F., Petroni, G., 2008. "Sulphide oxidation to elemental sulphur in a membrane bioreactor: Performance and characterization of the selected microbial sulphur-oxidizing community". *Syst. Appl. Microbiol.* 31, 461–473. <https://doi.org/10.1016/j.syapm.2008.07.003>
- Vera, L., González, E., Díaz, O., Delgado, S., 2014. "Application of a backwashing strategy based on transmembrane pressure set-point in a tertiary submerged membrane bioreactor". *J. Memb. Sci.* 470, 504–512. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.07.069>
- Villa-Gomez, D., Ababneh, H., Papirio, S., Rousseau, D.P.L., Lens, P.N.L., 2011. "Effect of sulfide concentration on the location of the metal precipitates in inversed fluidized bed reactors". *J. Hazard. Mater.* 192, 200–207. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.05.002>
- Villarroel, R., Delgado, S., González, E., Morales, M., 2013. "Physical cleaning initiation controlled by transmembrane pressure set-point in a submerged membrane bioreactor". *Sep. Purif. Technol.* 104, 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.10.047>
- Vyrides, I., Stuckey, D.C., 2009. "Effect of fluctuations in salinity on anaerobic biomass and production of soluble microbial products (SMPs)". *Biodegradation* 20, 165–175. <https://doi.org/10.1007/s10532-008-9210-6>
- Wang, Q., Wang, Z., Wu, Z., Ma, J., Jiang, Z., 2012. "Insights into membrane fouling of submerged membrane bioreactors by characterizing different fouling layers formed on membrane surfaces". *Chem. Eng. J.* 179, 169–177. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.074>
- Wang, Z., Ma, J., Tang, C.Y., Kimura, K., Wang, Q., Han, X., 2014. "Membrane cleaning in membrane bioreactors: A review". *J. Memb. Sci.* 468, 276–307. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.05.060>

- Wang, Z., Ma, J., Xu, Y., Yu, H., Wu, Z., 2013a. "Power production from different types of sewage sludge using microbial fuel cells: A comparative study with energetic and microbiological perspectives". *J. Power Sources* 235, 280–288. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.02.033>
- Wang, Z., Mei, X., Wu, Z., Ye, S., Yang, D., 2012. "Effects of biopolymer discharge from MBR mixture on sludge characteristics and membrane fouling". *Chem. Eng. J.* 193-194, 77–87. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.04.019>
- Wang, Z., Wu, Z., 2009. "Distribution and transformation of molecular weight of organic matters in membrane bioreactor and conventional activated sludge process". *Chem. Eng. J.* 150, 396–402. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.018>
- Wang, Z., Wu, Z., Tang, S., 2009. "Extracellular polymeric substances (EPS) properties and their effects on membrane fouling in a submerged membrane bioreactor". *Water Res.* 43, 2504–2512. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.02.026>
- Wang, Z., Wu, Z., Yin, X., Tian, L., 2008. "Membrane fouling in a submerged membrane bioreactor (MBR) under sub-critical flux operation: Membrane foulant and gel layer characterization". *J. Memb. Sci.* 325, 238–244. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.07.035>
- Wang, Z., Wu, Z., Yu, G., Liu, J., Zhou, Z., 2006. "Relationship between sludge characteristics and membrane flux determination in submerged membrane bioreactors". *J. Memb. Sci.* 284, 87–94. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.07.006>
- Wang, Z., Yu, H., Ma, J., Zheng, X., Wu, Z., 2013b. "Recent advances in membrane biotechnologies for sludge reduction and treatment". *Biotechnol. Adv.* 31, 1187–1199. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2013.02.004>
- Williams, M., 2001. "Arsenic in mine waters: An international study" *Environ. Geol.*, 40, 267-278.
- Wu, J., He, C., 2012. "Effect of cyclic aeration on fouling in submerged membrane bioreactor for wastewater treatment". *Water Res.* 46, 3507–3515. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.03.049>
- Wu, Z., Wang, Z., Huang, S., Mai, S., Yang, C., Wang, X., Zhou, Z., 2008. "Effects of various factors on critical flux in submerged membrane bioreactors for municipal wastewater treatment". *Sep. Purif. Technol.* 62, 56–63. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.12.016>

- Wu, Z., Wang, Z., Zhou, Z., Yu, G., Gu, G., 2007. "Sludge rheological and physiological characteristics in a pilot-scale submerged membrane bioreactor". *Desalination* 212, 152–164. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.11.005>
- Wu, Z., Zhu, X., Wang, Z., 2011. "Temporal variations of membrane foulants in the process of using flat-sheet membrane for simultaneous thickening and digestion of waste activated sludge". *Bioresour. Technol.* 102, 6863–6869. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.04.042>
- Xu, M., Wen, X., Huang, X., Yu, Z., Zhu, M., 2013. "Mechanisms of membrane fouling controlled by online ultrasound in an anaerobic membrane bioreactor for digestion of waste activated sludge". *J. Memb. Sci.* 445, 119–126. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.06.006>
- Xu, X., Chen, C., Lee, D.J., Wang, A., Guo, W., Zhou, X., Guo, H., Yuan, Y., Ren, N., Chang, J.S., 2013. "Sulfate-reduction, sulfide-oxidation and elemental sulfur bioreduction process: Modeling and experimental validation". *Bioresour. Technol.* 147, 202–211. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.07.113>
- Xu, X.J., Chen, C., Wang, A.J., Fang, N., Yuan, Y., Ren, N.Q., Lee, D.J., 2012. "Enhanced elementary sulfur recovery in integrated sulfate-reducing, sulfur-producing reactor under micro-aerobic condition". *Bioresour. Technol.* 116, 517–521. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.03.095>
- Yurtsever, A., Calimlioglu, B., Görür, M., Çınar, Ö., Sahinkaya, E., 2016a. "Effect of NaCl concentration on the performance of sequential anaerobic and aerobic membrane bioreactors treating textile wastewater". *Chem. Eng. J.* 287, 456–465. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.061>
- Yurtsever, A., Calimlioglu, B., Sahinkaya, E., 2017. "Impact of SRT on the efficiency and microbial community of sequential anaerobic and aerobic membrane bioreactors for the treatment of textile industry wastewater". *Chem. Eng. J.* 314, 378–387. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.156>
- Yurtsever, A., Çınar, Ö., Sahinkaya, E., Cinar, Özer, Sahinkaya, E., 2016b. "Treatment of textile wastewater using sequential sulfate-reducing anaerobic and sulfide-oxidizing aerobic membrane bioreactors". *J. Memb. Sci.* 511, 228–237. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.03.044>
- Yurtsever, A., Sahinkaya, E., Aktaş, Ö., Uçar, D., Çınar, Ö., Wang, Z., 2015. "Performances

of anaerobic and aerobic membrane bioreactors for the treatment of synthetic textile wastewater". *Bioresour. Technol.* 192, 564–73.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.06.024>

Zhou, L., Xia, S., Alvarez-cohen, L., 2015. "Structure and distribution of inorganic components in the cake layer of a membrane bioreactor treating municipal wastewater". *Bioresour. Technol.* 196, 586–591. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.026>

Zhu, X., Wang, Z., Wu, Z., 2011. "Characterization of membrane foulants in a full-scale membrane bioreactor for supermarket wastewater treatment". *Process Biochem.* 46, 1001–1009. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2011.01.020>

Zinadini, S., Vatanpour, V., Zinatizadeh, A.A., Rahimi, M., Rahimi, Z., Kian, M., 2015. "Preparation and characterization of antifouling graphene oxide/polyethersulfone ultrafiltration membrane: Application in MBR for dairy wastewater treatment". *J. Water Process Eng.* 7, 280–294. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.07.005>

Zsirai, T., Buzatu, P., Aerts, P., Judd, S., 2012. "Efficacy of relaxation, backflushing, chemical cleaning and clogging removal for an immersed hollow fibre membrane bioreactor". *Water Res.* 46, 4499–4507. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.05.004>

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. ERKAN ŞAHİNKAYA
Proje No:	116Y124
Proje Başlığı:	Arsenik İçeren Asidik Maden Sızıntı Sularının Sıralı Olarak İşletilen Anaerobik Sülfat-İndirgeyen Ve Aerobik Sülfür-Oksitleyen Membran Biyoreaktörlerle Arıtımı Ve Membran Tıkanma Özelliklerinin İncelenmesi
Proje Türü:	1001 - Araştırma
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	ÖZGÜR AKTAŞ, ADEM YURTSEVER
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	İSTANBUL MEDENİYET Ü. MÜHENDİSLİK VE DOĞA BİLİMLERİ F. BİYOMÜHENDİSLİK B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	15/04/2017 - 15/04/2019
Onaylanan Bütçe:	566961.0
Harcanan Bütçe:	420940.47

TÜBİTAK

Öz:	Tamamlanan projenin temel amacı; arsenik içeren asidik maden sızıntıları (AMS) nın etkin bir şekilde biyolojik arıtımı için yenilikçi bir proses geliştirmektir. Projede iki aşamalı sülfidojenik anaerobik MBR (AnMBR) ve sülfür-oksitleyen aerobik MBR (AeMBR) kullanılmış olup, ilk aşamada sülfat indirgeyen bakteriler kullanılarak AMS deki sülfatın sülfüre indirgenmesi ve oluşan sülfürle metallerin çöktürülmesi, ikinci aşamada ise kalan sülfürün aerobik koşullarda oksidasyonu gerçekleştirilmiştir. Projede, gerçek bir AMS simüle edilerek As, Fe, Cu, Zn, Ni, Co ve Mn içeren sentetik bir atıksu kullanılmıştır. MBR sistemi ilk olarak ağır metal içermeyen atıksu ile daha sonra ise gerçek AMS de bulunan metal konsantrasyonları dikkate alınarak 4 kat seyreltilmiş, 2 kat seyreltilmiş ve seyreltilmemiş atıksu ile beslenmiştir. Yapılan çalışmalarda anaerobik proste yüksek performansta sülfat ve metal giderimi gözlenmiş olup, aerobik proste ise sülfür tamamen oksitlenmiştir. Özellikle AMS deki metallerden Fe, Cu, Zn, Co, Ni ve As %99 un üzerinde giderilirken, Mn giderimi ise maksimum %85-90 seviyelerine ulaşmıştır. Yüksek sülfür (HS-) konsantrasyonlarında arsenik gideriminin sınırlı olduğu (%40-60) belirlenmiştir. Bunun nedeni ise As₂S₃ (orpiment) çökeleğinin yüksek sülfür konsantrasyonlarında tekrar çözünmesidir. Arsenik giderimini arttırmak amacıyla reaktör işletim koşulları optimize edilmiştir. Bu amaçla, girişteki organik madde konsantrasyonu kademeli olarak düşürülmüştür. Böylece, reaktör içerisindeki sülfür konsantrasyonu 20 mg/L seviyelerine kadar düşmüştür. Netice olarak düşük sülfür konsantrasyonlarında (20-50 mg/L), arsenik giderim performansının oldukça yüksek (95-99%) olabileceği gösterilmiştir. Reaktörde arsenik giderim performansının optimizasyonunu takiben, giriş arsenik konsantrasyonu kademeli olarak 20 mg/L seviyesine kadar yükseltilmiştir. Proje önerisinde taahhüt edilen metal konsantrasyonlarının 2 katı, arseniğin ise 4 katı (20 mg/L) sisteme beslenmiş olsa da oldukça yüksek metal giderim performansları elde edilmiştir. AnMBR ye beslenen AMS pH değeri 2,5 değerlerine kadar düşürülmüş olsa da, dışarıdan kimyasal ilave edilmeden, üretilen alkalinite ile çıkış pH değeri nötral seviyelere getirilebilmiştir. Organik madde dozajının düşürülmesiyle arsenik giderim performansının artırılması oldukça önemli bir sonuçtur. Bu yaklaşımın üç önemli avantajı olacaktır; (1) dışarıdan ilave edilen organik madde miktarı azaldığından proses işletim maliyeti düşecektir, (2) arsenik giderim performansı artacaktır, (3) anaerobik reaktör çıkışında sülfür konsantrasyonu düşeceği için bir sonraki aerobik proste daha az havalandırma gerekecek ve işletme maliyeti düşecektir. MBR lerde giderim performanslarının yanı sıra filtrasyon performansları da detaylı olarak çalışılmış olup, her iki MBRde de yüksek akılarda uzun süreli işletim gerçekleştirilmiştir. Projemizin en önemli kazanımlarından biri ise; metal varlığında filtrasyon performanslarının düşmeyip, aksine yükseldiğinin tespit edilmesidir. AnMBR nin metal ile beslenmesi durumunda çöken metal-sülfür bileşikleri koagülant olarak davranmış ve sıvı içerisindeki organik maddeleri ve partikül maddeleri gidermiştir. Dolayısıyla, AMS içerisinde doğal olarak bulunan metaller önerilen proses ile giderilirken aynı zamanda çöken metaller kirlenme azaltıcı ajan olarak görev yapmıştır. Bu durum önerilen prosesin gerçek sistemlerde uygulanabileceğini göstermektedir. AnMBR yi takiben kullanılan AeMBR de ise tüm çalışma süresince oldukça yüksek KOİ ve sülfür giderimi gözlenmiş, olup genel olarak permatta sülfür ve KOİ, sırasıyla, 1 mg/L ve 30 mg/L nin altında kalmıştır. Her iki reaktör için de moleküler biyolojik çalışmalar yapılarak dominant türler de belirlenmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde, sülfidojenik AnMBR ve sülfür-oksitleyen AeMBR nin AMS arıtımında başarılı bir şekilde kullanılabileceği gösterilmiştir.
Anahtar Kelimeler:	Asidik maden sızıntı suyu, sülfat indirgeme, metal giderimi, arsenik, membran biyoreaktör
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır

Projenin Yapılan Yayınlar:	1- Sulfidogenic treatment of acid mine drainage using anaerobic membrane bioreactor (Makale - Diğer Hakemli Makale), 2- Sulfate reduction and filtration performances of an anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) (Makale - İndeksli Makale), 3- Performance and Fouling Propensities of Aerobic Sulfide-Oxidizing Membrane Bioreactor Treating Effluent of A Sulfate Reducing Bioreactor (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum), 4- Treatment and Filtration Performances of A Sulfate-Reducing Anaerobic MBR (AnMBR) Treating Sulfate-Rich Wastewaters (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum), 5- Arsenic Removal from an Acid Mine Drainage Using Sulfidogenic Anaerobic Membrane Bioreactor (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum), 6- Anaerobik Membran Biyoreaktör ile Sülfat ve Ağır Metal İçeren Atıksuların Arıtılması (Bildiri - Ulusal Bildiri - Sözlü Sunum),

TÜBİTAK