



**T.C**

**İSTANBUL MEDENİYET ÜNİVERSİTESİ**

**LİSANSÜSTÜ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE VE ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ**

**SERAMİK MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE ASİDOFİLİK  
BAKTERİLERLE DEMİR OKSİDASYON VE MEMBRAN  
FİLTRASYON PERFORMANSLARININ ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**EMİR KASIM DEMİR**

**ARALIK 2020**





**T.C**

**İSTANBUL MEDENİYET ÜNİVERSİTESİ**

**LİSANSÜSTÜ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE VE ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ**

**SERAMİK MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE ASİDOFİLİK  
BAKTERİLERLE DEMİR OKSİDASYON VE MEMBRAN  
FİLTRASYON PERFORMANSLARININ ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**EMİR KASIM DEMİR**

**DANIŞMAN**

**PROF. DR. ERKAN ŞAHİNKAYA**

**ARALIK 2020**



## **JÜRİ ÜYELERİNİN İMZASI**

Emir Kasım DEMİR tarafından hazırlanan “Seramik Membran Biyoreaktörde Asidofilik Bakterilerle Demir Oksidasyon ve Membran Filtrasyon Performanslarının Araştırılması” başlıklı bu yüksek lisans tezi, Çevre ve Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalında hazırlanmış ve jürimiz tarafından kabul edilmiştir.

### **JÜRİ ÜYELERİ**

### **İMZA**

#### **Tez Danışmanı:**

Prof. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA  
İstanbul Medeniyet Üniversitesi

.....

#### **Üyeler:**

Doç. Dr. Neslihan SEMERCİ  
Marmara Üniversitesi

.....

Dr. Öğr. Üyesi Senem TEKSOY BAŞARAN  
İstanbul Medeniyet Üniversitesi

.....

**Tez Savunma Tarihi:** 16/12/2020



## **BİLDİRİM**

Hazırladığım tezin tamamen kendi çalışmam olduğunu, akademik ve etik kuralları gözeterek çalıştığımı ve her alıntıya kaynak gösterdiğimi taahhüt ederim.

İmza

EMİR KASIM DEMİR

Danışmanlığını yaptığım işbu tezin tamamen öğrencinin çalışması olduğunu, akademik ve etik kuralları gözeterek çalıştığını taahhüt ederim.

İmza

Prof. Dr. ERKAN ŞAHİNKAYA



## TEŞEKKÜR

Lisansüstü eğitimim boyunca bilgi ve deneyimi ile maddi-manevi yardımlarını esirgemeyen, çalışmalarına tecrübeleriyle ışık tutan çok saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA'ya minnet ve şükranlarımı sunmaktan onur duyarım.

Verdiği katkılarıyla çalışmalarım sırasında ilgi, alaka ve hoşgörüsünü eksik etmeyen değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Senem TEKSOY BAŞARAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İlgilerini eksik etmeyen, sorularımı yanıtsız bırakmayan Doç. Dr. Deniz UÇAR ve Dr. Öğr. Üyesi Adem YURTSEVER'e desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında destekleriyle her zaman yanımda olan sevgili çalışma arkadaşlarım Ece YİĞİT, Fatma Seda KUTLAR, Tülay YILMAZ ve Gülfem AŞIK'a gönülden teşekkür ederim.

Hiçbir zaman eksikliklerini hissettirmeyen, her zaman arkamda olan sevgili annem ve babam Neriman ve Adnan DEMİR'e, aileme, arkadaşlarıma ve özellikle Hüseyin SAĞLAM'a desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmaya maddi desteğiyle katkıda bulunan İstanbul Medeniyet Üniversitesi (İMÜ) Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimi (Proje Numarası: F-GAP-2019-1487)'ne de teşekkürü bir borç bilirim.

Aralık, 2020

Emir Kasım DEMİR



**ÖZET**  
**SERAMİK MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE ASİDOFİLİK BAKTERİLERLE**  
**DEMİR OKSİDASYON VE MEMBRAN FİLTRASYON**  
**PERFORMANSLARININ ARAŞTIRILMASI**

Demir, Emir Kasım

Yüksek Lisans Tezi, Çevre ve Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı, Çevre  
ve Enerji Sistemleri Mühendisliği Programı

Danışman: Prof. Dr. Erkan Şahinkaya

Aralık, 2020. 113 Sayfa.

Aktif ve terk edilmiş maden sahalarında üretilen asidik maden sızıntı suyu (AMS), düşük pH ve yüksek metal konsantrasyonları ile öne çıkmaktadır. AMS düşük pH ve yüksek konsantrasyonlarda metal ve sülfat içermesi nedeniyle yüksek seviyede toksik olarak nitelendirilmektedir. AMS nehir, göl gibi alıcı ortamlara ulaşmakta; toprak kirliliğine sebep olmakta ve canlı ortama, çevre ve halk sağlığına zarar vermektedir. AMS arıtımında,  $Fe^{+2}$ 'yi biyolojik olarak oksitlemek ve ardından pH 3,0 ila 4,5 arasında kimyasal olarak çöktirmek tercih edilmektedir. Bu çalışmada, gerçek bir AMS'den izole edilmiş, karışık asidofilik ve heterotrofik bir demir oksitleyici bakteri kültürü ile aşıl原因an seramik bir membran biyoreaktörün (SMBR) demir oksidasyon ve filtrasyon performansları araştırılmıştır.

Çalışmada kullanılan ve organik madde varlığında büyüeyebilen karışık kültür, literatürde bildirilen ototrofik ve saf demir oksitleyici kültürleri ile karşılaştırıldığında, nispeten daha yüksek biyokütle üretim verimi nedeniyle önemli bir avantaja sahiptir. Özellikle biyoreaktörün devreye alınmasında yüksek bakteri üretim verimi nedeniyle ototrofik bakterilere kıyasla önemli bir avantaja sahiptir. Bu çalışmada, önce (205 gün) Cu, Co, Mn, Zn, Ni ve As içermeyen; sonra (131 gün) Cu, Co, Mn, Zn, Ni ve As içeren sentetik AMS ile iki farklı dönemde  $Fe^{+2}$  oksidasyonunun gerçekleştirildiği SMBR sürekli olarak işletilmiştir. SMBR çeşitli pH (1,5-2,5), HRT (6-48 saat) ve  $Fe^{+2}$

konsantrasyonlarında (250-1400 mg/L) çalıştırılmıştır. Triptik soy broth (TSB) organik madde kaynağı olarak kullanılmış ve SBR performansı üzerindeki etkisi de araştırılmıştır. SBR’de neredeyse tam  $Fe^{+2}$  oksidasyonu ve 5,10 L/(m<sup>2</sup>.saat) akıda sürdürülebilir işletim elde edilmiştir. Biyoreaktöre beslenen  $Fe^{+2}$  yükleme hızının artmasıyla birlikte,  $Fe^{+2}$  oksidasyonu hızı da önemli ölçüde artmıştır. Organik maddenin (TSB) sentetik AMS’den çıkarılmasıyla demir oksidasyon hızında azalma tespit edilmiştir.

Sürekli reaktör işletimi süresince reaktörden belirli aralıklarla alınan numunelerde modern moleküler teknikler kullanılarak baskın türler belirlenmiştir. Bu kapsamda bakteri kültürünün *Acidiphilium cryptum* ve *Alicyclobacillus cycloheptanicus* içerdiği saptanmıştır.

SBR’de yapılan sürekli reaktör çalışmalarına ilave olarak, kesikli döngülerle de demir oksidasyon kinetiği üzerine çalışmalar yürütülmüştür. SBR’de yapılan kesikli çalışmalarla elde edilen verilere göre, demir oksidasyonunun Monod Modeli’ne uygun olduğu belirlenmiş olup, maksimum spesifik demir oksidasyon hızı ve yarı hız sabiti değerleri, sırasıyla yaklaşık olarak 3,35 mg-Fe/(g-UAKM.dakika) ve 550 mg/L olarak belirlenmiştir. Elde edilen Monod denkleminin analitik çözümü yapılmış olup, deneysel verilerle model sonuçlarının oldukça uyumlu olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, kullanılan kültür için en uygun organik madde kaynağının ve konsantrasyonun belirlenmesi için de kesikli reaktör çalışmaları yapılmıştır. Bu kapsamda farklı TSB konsantrasyonlarında çalışmalar yapılarak, TSB ile yeast ekstrakt kıyaslanmıştır. Elde edilen verilere göre çalışılan kültür için en uygun organik maddenin 0,25 g/L TSB olduğu belirlenmiştir.

As ve Fe’nin birlikte çökeltilmesinde optimum pH’yı belirlemek için de çalışmalar yapılmıştır. SBR permeatında pH 3,5-4,0’da biyogenik schwertmannite ( $Fe_8O_8(OH)_6(SO_4)$ ) oluşumu ile As ve Fe %99’un üzerinde bir performansla birlikte çöktürülebilmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Seramik Membran Biyoreaktör, Demir Oksidasyonu, Arsenik Çöktürme, Asidik Maden Sızıntı Suyu, Schwertmannite

## **ABSTRACT**

### **INVESTIGATION OF IRON OXIDATION AND MEMBRANE FILTRATION PERFORMANCE WITH ACIDOPHILIC BACTERIA IN CERAMIC MEMBRANE BIOREACTOR**

Demir, Emir Kasım

Master Thesis, Department of Environmental and Energy Systems Engineering,  
Environmental and Energy Systems Engineering Program

Advisor: Prof. Dr. Erkan Şahinkaya

December, 2020. 113 Pages.

Acid mine drainage (AMD) produced in active and abandoned mining sites stands out with its low pH and high metal concentrations. AMD can be characterized by high toxicity due to its acidic nature together with high metal, and sulfate concentrations. AMD may reach receiving environments such as streams, rivers and lakes and it causes soil pollution and harms the living habitat, environment and public health. In the AMD treatment, it is preferred to biooxidize  $\text{Fe}^{2+}$  and then chemically precipitate it at a pH range of 3.0 to 4.5. In this study, iron oxidation and filtration performances of a ceramic membrane bioreactor (CMBR) inoculated with a mixed acidophilic and heterotrophic iron oxidizing bacteria culture isolated from a real acid mine drainage (AMD) were investigated.

The mixed culture grown in the presence of organic matter has a significant advantage compared to the other autotrophic and pure iron oxidizers reported in the literature. During the commissioning of the bioreactor, a mixed culture grown in the presence of organic matter has an advantage compared to autotrophic ones due to its relatively higher biomass yield. In the study,  $\text{Fe}^{2+}$  oxidation was investigated in a continuously-fed CMBR in two different periods. Firstly (205 days),  $\text{Fe}^{2+}$  oxidation was studied in the absence of any other metal; then (131 days),  $\text{Fe}^{2+}$  oxidation was studied in the presence of a metal cocktail containing Cu, Co, Mn, Zn, Ni and As to simulate a real

AMD. CMBR was operated at various pHs (1,5-2,5), HRT (6-48 hours) and  $\text{Fe}^{2+}$  concentrations (250-1400 mg/L). Tryptic soy broth (TSB) was used as an organic carbon source and its effect on CMBR performance was also investigated. Almost complete  $\text{Fe}^{2+}$  oxidation and sustainable filtration at a flux of 5.10 L/(m<sup>2</sup>.h) were achieved in the CMBR. With the increase of the  $\text{Fe}^{2+}$  loading to the bioreactor, the  $\text{Fe}^{2+}$  oxidation rate also increased significantly. A decrease in iron oxidation rate was detected with the elimination of organic matter (TSB) supplementation to the synthetic AMD.

During the continuous reactor operation, dominant species were determined using modern molecular techniques in the samples taken from the bioreactor at certain intervals. In this context, it was determined that the bacterial culture contained by *Acidiphilium cryptum* and *Alicyclobacillus cycloheptanicus*.

In addition to the continuous studies in CMBR, iron oxidation kinetics in batch cycles were also determined. The iron oxidation kinetics gave good fit to the Monod Model with the maximum specific iron oxidation rate and half saturation constant values of approximately 3.35 mg-Fe/(g-VSS.min) and 550 mg/L, respectively. Analytical solution of the obtained Monod equation nicely followed the experimental data. In addition, batch reactor studies were conducted to determine the most appropriate organic matter source and its concentration for the used culture. In this context, studies were carried out at different TSB concentrations and also TSB and yeast extract were compared. According to the data obtained, it was determined that the most suitable organic substance for the studied culture was 0.25 g/L TSB.

Studies were also conducted to determine the optimum pH in the co-precipitation of As and Fe. In the CMBR permeate, Fe and As were co-precipitated above 99% performance at pH 3.5-4.0 via biogenic schwertmannite ( $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4)$ ) production.

**Keywords:** Ceramic Membrane Bioreactor, Iron Oxidation, Arsenic Precipitation, Acid Mine Drainage, Schwertmannite

## İÇİNDEKİLER

|                                                                                                                                                 |       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| JÜRİ ÜYELERİNİN İMZASI .....                                                                                                                    | v     |
| BİLDİRİM .....                                                                                                                                  | v     |
| TEŞEKKÜR.....                                                                                                                                   | vii   |
| ÖZET .....                                                                                                                                      | ix    |
| ABSTRACT.....                                                                                                                                   | xi    |
| İÇİNDEKİLER .....                                                                                                                               | xiii  |
| TABLolar LİSTESİ.....                                                                                                                           | xvii  |
| ŞEKİLLER LİSTESİ .....                                                                                                                          | xix   |
| KISALTMALAR .....                                                                                                                               | xxiii |
| BÖLÜM I GİRİŞ .....                                                                                                                             | 1     |
| BÖLÜM II YÖNTEM .....                                                                                                                           | 13    |
| 2.1. BAKTERİ ZENGİNLEŞTİRME .....                                                                                                               | 13    |
| 2.2. MEMBRAN BİYOREAKTÖRÜN KURULUMU .....                                                                                                       | 15    |
| 2.3. SÜREKLİ İŞLETİM .....                                                                                                                      | 18    |
| 2.3.1. Seramik Bazlı Membran Biyoreaktörde Fe <sup>+2</sup> Oksidasyon<br>Performansının Metal Karışımı Olmadan İrdelenmesi .....               | 18    |
| 2.3.2. Karışık Metal İçeren AMS ile Beslenen Seramik Bazlı Membran<br>Biyoreaktörde Fe <sup>+2</sup> Oksidasyon Performansının İrdelenmesi..... | 20    |
| 2.4. KESİKLİ DENEYLER .....                                                                                                                     | 23    |
| 2.4.1. Metalsiz Çalışma Sırasında Gerçekleştirilen Kesikli Deneyler .....                                                                       | 23    |
| 2.4.1.1. Kesikli-1 denemeleri.....                                                                                                              | 23    |
| 2.4.1.2. Kesikli-2 denemeleri.....                                                                                                              | 25    |
| 2.4.2. Metalli Çalışma Sırasında Gerçekleştirilen Kesikli Deneyler .....                                                                        | 25    |
| 2.4.2.1. Kesikli-3 denemeleri.....                                                                                                              | 26    |
| 2.4.2.2. Kesikli-4 denemeleri.....                                                                                                              | 26    |
| 2.5. DEMİR OKSİDASYON KİNETİĞİNİN BELİRLENMESİ.....                                                                                             | 27    |
| 2.6. ln(Fe <sup>+3</sup> /Fe <sup>+2</sup> ) İLE ORP KALİBRASYONU .....                                                                         | 29    |

|                                                                                                                                                |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.7. DEMİR VE ARSENİĞİN BİYOJENİK SCHWERTMANNİTE OLARAK BİRLİKTE ÇÖKELTİLMESİ.....                                                             | 30 |
| 2.8. BAKTERİ POPÜLASYONU TAYİNİ.....                                                                                                           | 31 |
| 2.9. ANALİZLER.....                                                                                                                            | 31 |
| BÖLÜM III SONUÇLAR.....                                                                                                                        | 35 |
| 3.1. SMBR'DE $Fe^{+2}$ OKSİDASYON PERFORMANSININ KARIŞIK METAL YOKLUĞUNDA İRDELENMESİ.....                                                     | 35 |
| 3.1.1. Sürekli İşletilen Seramik Membran Biyoreaktörde Toplam Fe Değişimi                                                                      | 48 |
| 3.1.2. Sürekli İşletilen Seramik Membran Biyoreaktörde Askıda Katı Madde Değişimi .....                                                        | 49 |
| 3.1.3. Sürekli İşletilen Seramik Membran Biyoreaktörde Filtrasyon Performansının İrdelenmesi .....                                             | 51 |
| 3.1.4. SMBR'de Bakteri Popülasyonunun Araştırılması .....                                                                                      | 54 |
| 3.2. KARIŞIK METAL İÇEREN SENTETİK AMS İLE BESLENEN SERAMİK MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE $Fe^{+2}$ OKSİDASYONU VE MEMBRAN FİLTASYON PERFORMANSI ..... | 56 |
| 3.2.1. Metalli Dönemde Sürekli İşletilen Seramik Membran Biyoreaktörde Toplam Fe ve Diğer Metallerin İzlenmesi .....                           | 66 |
| 3.2.2. Metalli Dönemde Sürekli İşletilen Seramik Membran Biyoreaktörde Filtrasyon Performansının İrdelenmesi .....                             | 68 |
| 3.2.3. Demir ve Arsenik'in Biyogenik Schwertmannite Olarak Birlikte Çökeltilmesi .....                                                         | 70 |
| 3.3. $Fe^{+2}$ OKSİDASYON PERFORMANSININ ARAŞTIRILDIĞI KESİKLİ REAKTÖR ÇALIŞMALARI.....                                                        | 74 |
| 3.3.1. SMBR Metalsiz Dönemde İşletilirken Gerçekleştirilen Kesikli Deneyler .....                                                              | 74 |
| 3.3.1.1. Metalsiz dönemde SMBR'de gerçekleştirilen kesikli deneyler ile $Fe^{+2}$ oksidasyon hız ve kinetiğinin belirlenmesi .....             | 74 |
| 3.3.1.2. Metalsiz dönemde SMBR'de $Fe^{+2}$ oksidasyon hızı ve kinetiğinin modellenmesi .....                                                  | 82 |
| 3.3.1.3. Organik madde konsantrasyonunun $Fe^{+2}$ oksidasyonu üzerindeki etkilerinin araştırıldığı kesikli reaktör çalışmaları .....          | 85 |
| 3.3.2. SMBR Metalli Dönemde İşletilirken Gerçekleştirilen Kesikli Çalışmalar.....                                                              | 94 |
| 3.3.2.1. Metalli dönemde SMBR'de gerçekleştirilen kesikli deneyler ile $Fe^{+2}$ oksidasyon hızının belirlenmesi .....                         | 94 |

|                                                                                                                               |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.3.2.2. Metalli dönemde TSB ve $\text{Fe}^{+2}$ konsantrasyonlarının etkisinin<br>değerlendirildiği kesikli çalışmalar ..... | 98  |
| BÖLÜM IV BULGULAR VE TARTIŞMA .....                                                                                           | 101 |
| KAYNAKÇA.....                                                                                                                 | 105 |
| ÖZGEÇMİŞ .....                                                                                                                | 113 |



## TABLolar LİSTESİ

|                                                                                                                                                                                                          |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tablo 1. Besin içeriği (Johnson ve diğerleri, 1987 ve Jonhnson, 1995) .....                                                                                                                              | 14 |
| Tablo 2. Membran biyoreaktörde kullanılan seramik membranın özellikleri<br>( <a href="https://www.cembrane.com/sic-flat-sheet-module-ppo">https://www.cembrane.com/sic-flat-sheet-module-ppo</a> ) ..... | 16 |
| Tablo 3. Metallsız dönemde sürekli işletilen SMBR işletim periyotları.....                                                                                                                               | 18 |
| Tablo 4. Sentetik AMS içeriği (pH =2,0).....                                                                                                                                                             | 21 |
| Tablo 5. Metalli dönemde sürekli olarak işletilen SMBR işletim periyotları .....                                                                                                                         | 22 |
| Tablo 6. Organik madde etkisinin araştırıldığı kesikli reaktörlerin içerikleri.....                                                                                                                      | 23 |
| Tablo 7. Kesikli-3 deney setinin işletme koşulları.....                                                                                                                                                  | 26 |
| Tablo 8. Sürekli işletimde Periyot-1 (0-38. gün)'de elde edilen ortalama değerler... 36                                                                                                                  |    |
| Tablo 9. Sürekli işletimde Periyot-2 (38-51. gün)'de elde edilen ortalama değerler. 38                                                                                                                   |    |
| Tablo 10. Sürekli işletimde Periyot-3 (51-64. gün)'te elde edilen ortalama değerler 39                                                                                                                   |    |
| Tablo 11. Sürekli işletimde Periyot-4 (64-79. gün)'te elde edilen ortalama değerler 40                                                                                                                   |    |
| Tablo 12. Sürekli işletimde Periyot-5 (79-93. gün)'te elde edilen ortalama değerler 42                                                                                                                   |    |
| Tablo 13. Sürekli işletimde Periyot-6 (93-106. gün)'da elde edilen ortalama değerler<br>.....                                                                                                            | 43 |
| Tablo 14. Sürekli işletimde Periyot-7 (106-164. gün)'de elde edilen ortalama<br>değerler.....                                                                                                            | 44 |
| Tablo 15. Sürekli işletimde Periyot-8 (164-179. gün)'de elde edilen ortalama<br>değerler.....                                                                                                            | 45 |
| Tablo 16. Sürekli işletimde Periyot-9 (179-194. gün)'da elde edilen ortalama<br>değerler.....                                                                                                            | 46 |
| Tablo 17. Sürekli işletimde Periyot-10 (194-205. gün)'da elde edilen ortalama<br>değerler.....                                                                                                           | 47 |
| Tablo 18. <i>Acidiphilium cryptum</i> ve <i>Alicyclobacillus cycloheptanicus</i> 'un tipik<br>özellikleri .....                                                                                          | 54 |
| Tablo 19. Metalli sürekli işletimde 1. periyottaki (0-20. günler) ortalama değerler.. 57                                                                                                                 |    |
| Tablo 20. Metalli sürekli işletimde 2. periyottaki (20-41. günler) ortalama değerler 59                                                                                                                  |    |
| Tablo 21. Metalli sürekli işletimde 3. periyottaki (41-59. günler) ortalama değerler 60                                                                                                                  |    |
| Tablo 22. Metalli sürekli işletimde 4. periyottaki (59-83. günler) ortalama değerler 62                                                                                                                  |    |
| Tablo 23. Metalli sürekli işletimde 5. periyottaki (83-105. günler) ortalama değerler<br>.....                                                                                                           | 63 |
| Tablo 24. Metalli sürekli işletimde 6. periyottaki (105-131. günler) ortalama değerler<br>.....                                                                                                          | 65 |



## ŞEKİLLER LİSTESİ

|                                                                                                                                                                                                          |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1. AMS’den izole edilmiş bakterilerin morfolojik özellikleri: (a) <i>Acidithiobacillus ferrooxidans/thiooxidans</i> ; (b) <i>Leptospirillum ferrooxidans</i> (Natarajan, 2008) .....               | 2  |
| Şekil 2. Biyolojik yollarla $Fe^{+3}$ üretimi ve kükürtlü minerallerden değerli metallerin liç (çözme) prosesi (Schippers ve Sand, 1999) .....                                                           | 4  |
| Şekil 3. Çan AMS göletlerinin bulunduğu Balıkesir ve Çanakkale haritası (üstte) (İnaner ve Karayığit, 2007), Çan AMS örnek gölet fotoğrafı (altta) (Aytar ve diğerleri, 2015) .....                      | 13 |
| Şekil 4. Demir oksitleyen bakterilerin zenginleştirilmesi aşamasında reaktörlerdeki renk değişimleri .....                                                                                               | 15 |
| Şekil 5. SMBR’de kullanılan temiz (a) ve kirli (b) membranlara ait görseller .....                                                                                                                       | 16 |
| Şekil 6. Sürekli olarak işletilen SMBR’nin görüntüsü .....                                                                                                                                               | 17 |
| Şekil 7. İşletim sürecince HRT ve akı değişimleri .....                                                                                                                                                  | 20 |
| Şekil 8. Kesikli reaktörlerin görünümü .....                                                                                                                                                             | 24 |
| Şekil 9. Monod denklemine göre substrat tüketim hızı ile substrat konsantrasyonu arasındaki ilişki .....                                                                                                 | 28 |
| Şekil 10. ORP ve $Fe^{+2}$ arasındaki ilişkiyi gösterir grafik .....                                                                                                                                     | 29 |
| Şekil 11. $Fe^{+2}$ ölçümü için hazırlanan kalibrasyon grafiği (üstte) ve farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltiler (altta) .....                                                                  | 32 |
| Şekil 12. HRT ve besin-permeat $Fe^{+2}$ konsantrasyonları .....                                                                                                                                         | 36 |
| Şekil 13. Besin ve permeat pH değerleri .....                                                                                                                                                            | 37 |
| Şekil 14. Besin ve Permeat ORP değerleri .....                                                                                                                                                           | 37 |
| Şekil 15. Besin ve permeattaki KOİ konsantrasyonlarının değişimi .....                                                                                                                                   | 40 |
| Şekil 16. SMBR’nin 65. gününe ait görseli .....                                                                                                                                                          | 41 |
| Şekil 17. SMBR giriş ve çıkışında toplam demir konsantrasyonundaki değişim .....                                                                                                                         | 49 |
| Şekil 18. Biyoreaktörde AKM ve UAKM konsantrasyonları .....                                                                                                                                              | 50 |
| Şekil 19. Zamana bağlı olarak TMP ve akı değişimleri .....                                                                                                                                               | 51 |
| Şekil 20. SMBR’de giriş ve çıkış pH ortalama değerleri .....                                                                                                                                             | 52 |
| Şekil 21. Sıcaklığa bağlı olarak jarosite çökmesi ve çökme nedeniyle pH değerinin değişmesi (yuvarlak semboller çökelmeyi, elmas şekli ise pH değerini göstermektedir) (Bigham ve diğerleri, 2010) ..... | 53 |
| Şekil 22. SMBR’deki bakteri popülasyonunun 7. (a) ve 10. (b) periyotlardaki değişimi (Demir ve diğerleri, 2020) .....                                                                                    | 55 |
| Şekil 23. Metalli besinle işletilen SMBR’de $Fe^{+2}$ oksidasyon performansı .....                                                                                                                       | 58 |
| Şekil 24. Metalli dönemde giriş ve permeat ORP değerleri .....                                                                                                                                           | 60 |

|                                                                                                                                                                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 25. Biyoreaktördeki AKM ve UAKM konsantrasyonları ile giriş ve permeat pH değerleri.....                                                                                                                             | 61 |
| Şekil 26. Metalli dönemde giriş ve permeat KOİ değerleri .....                                                                                                                                                             | 63 |
| Şekil 27. 102. güne ait SMBR görüntüsü.....                                                                                                                                                                                | 64 |
| Şekil 28. Metalli dönemde giriş ve permeatta toplam Fe.....                                                                                                                                                                | 66 |
| Şekil 29. SMBR permeatında ölçülen metal konsantrasyonları.....                                                                                                                                                            | 67 |
| Şekil 30. Metalli dönemdeki SMBR’de akı ve TMP değişimleri .....                                                                                                                                                           | 69 |
| Şekil 31. Periyot-2’de farklı pH’larda gerçekleştirilen demir ve arsenik çöktürme işlemlerinin başlangıç (solda) ve 30 dk’lık çökme sonrası (sağda) görüntüleri.....                                                       | 71 |
| Şekil 32. SMBR permeatında ve farklı pH uygulamalarından sonra Fe ve As konsantrasyonları .....                                                                                                                            | 73 |
| Şekil 33. Periyot-2’de SMBR permeatında ve farklı pH’lardaki çözünmüş metal konsantrasyonları .....                                                                                                                        | 74 |
| Şekil 34. SMBR’de gerçekleştirilen ve başlangıç $Fe^{+2}$ konsantrasyonu 250 mg/L olan kesikli deneyde $Fe^{+2}$ ile ORP değerlerinin zamanla değişimi ve ORP değerleriyle tahmin edilen $Fe^{+2}$ konsantrasyonları.....  | 75 |
| Şekil 35. SMBR’de gerçekleştirilen ve başlangıç $Fe^{+2}$ konsantrasyonu 500 mg/L olan kesikli deneyde $Fe^{+2}$ ile ORP değerlerinin zamanla değişimi ve ORP değerleriyle tahmin edilen $Fe^{+2}$ konsantrasyonları.....  | 76 |
| Şekil 36. SMBR’de gerçekleştirilen ve başlangıç $Fe^{+2}$ konsantrasyonu 1000 mg/L olan kesikli deneyde $Fe^{+2}$ ile ORP değerlerinin zamanla değişimi ve ORP değerleriyle tahmin edilen $Fe^{+2}$ konsantrasyonları..... | 77 |
| Şekil 37. SMBR’de gerçekleştirilen ve başlangıç $Fe^{+2}$ konsantrasyonu 1500 mg/L olan kesikli deneyde $Fe^{+2}$ ile ORP değerlerinin zamanla değişimi ve ORP değerleriyle tahmin edilen $Fe^{+2}$ konsantrasyonları..... | 78 |
| Şekil 38. SMBR’de gerçekleştirilen ve başlangıç $Fe^{+2}$ konsantrasyonu 3000 mg/L olan kesikli deneyde $Fe^{+2}$ ile ORP değerlerinin zamanla değişimi ve ORP değerleriyle tahmin edilen $Fe^{+2}$ konsantrasyonları..... | 79 |
| Şekil 39. Farklı giriş $Fe^{+2}$ konsantrasyonları için başlangıç ORP değerleri ve ORP değerinin 600 mV’a ulaşması için gerekli zaman .....                                                                                | 80 |
| Şekil 40. Başlangıç $Fe^{+2}$ konsantrasyonunun 1500 mg/L olması durumunda hesaplanan $Fe^{+2}$ oksidasyon hızı.....                                                                                                       | 80 |
| Şekil 41. $Fe^{+2}$ ve spesifik $Fe^{+2}$ tüketim hızları.....                                                                                                                                                             | 81 |
| Şekil 42. SMBR’de yapılan kesikli çalışmalarda $Fe^{+2}$ konsantrasyonlarının zamanla değişimi (üstte) ve $Fe^{+2}$ konsantrasyonlarının başlangıç $Fe^{+2}$ konsantrasyonlarına oranının zamanla değişimi (altta).....    | 82 |
| Şekil 43. SMBR’de yapılan kesikli denemelerde spesifik $Fe^{+2}$ oksidasyon hızının başlangıç $Fe^{+2}$ konsantrasyonuna bağlı değişimi .....                                                                              | 84 |
| Şekil 44. SMBR’de yapılan kesikli denemelerde elde edilen deneysel veriler ile modelleme sonuçlarının kıyaslanması .....                                                                                                   | 84 |
| Şekil 45. Organik maddenin bakteri performansı üzerindeki etkisi. Yukarıdaki şekil kesikli reaktörlerdeki ilk döngüyü, aşağıdaki şekil ise K-1 ve K-3 için ikinci döngüyü göstermektedir. ....                             | 87 |

|                                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 46. Organik maddenin $Fe^{+2}$ oksidasyon performansı üzerindeki etkisinin araştırıldığı kesikli reaktörlerde oksidasyon hızlarının hesaplanması .....                                                                                    | 89 |
| Şekil 47. Organik maddenin $Fe^{+2}$ oksidasyon performansı üzerindeki etkisinin araştırıldığı kesikli reaktörlerde oksidasyon hızlarının kıyaslanması .....                                                                                    | 90 |
| Şekil 48. Organik maddenin $Fe^{+2}$ oksidasyon performansı üzerindeki etkisinin araştırıldığı kesikli reaktörlerde spesifik demir oksidasyon hızlarının kıyaslanması                                                                           | 91 |
| Şekil 49. Kesikli reaktörlerde 0,25 g/L TSB ve 277 mg-UAKM/L bakteri varlığında $Fe^{+2}$ konsantrasyonunun zamanla değişimine ait deneysel veriler ve Model sonuçlarının kıyaslanması .....                                                    | 92 |
| Şekil 50. Kesikli reaktörlerde farklı organik madde konsantrasyonlarında (Tablo 6), demir varlığında veya yokluğunda ve yeast ekstrakt kullanılması durumunda deney başlangıcında ve 46 saat sonundaki KOİ değerleri ile giderim verimleri..... | 93 |
| Şekil 51. SMBR’de yapılan kesikli deneylerde $Fe^{+2}$ (üstteki şekil) ve ORP (alttaki şekil) değerlerinin zamana bağlı değişimleri .....                                                                                                       | 95 |
| Şekil 52. Farklı dönemlerde çalıştırılan SMBR’de gerçekleştirilen kesikli çalışmalarda gözlenen spesifik $Fe^{+2}$ oksidasyon oranlarının değişimi (Tablo 5) .....                                                                              | 97 |
| Şekil 53. $Fe^{+2}$ varlığında ve yokluğunda biyokütle büyümesi (BR-1 ve -2) (solda) ve farklı koşullar altında kesikli reaktörlerde nihai UAKM konsantrasyonları (sağda).                                                                      | 99 |
| Şekil 54. Başlangıç $Fe^{+2}$ konsantrasyonları 250 ve 2500 mg/L olan reaktörlerin $Fe^{+2}$ konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi .....                                                                                                   | 99 |



## KISALTMALAR

|                 |                                           |
|-----------------|-------------------------------------------|
| AKM             | :Askıda Katı Madde                        |
| AMD             | :Acid Mine Drainage                       |
| AMS             | :Asidik maden sızıntı suyu                |
| CMBR            | :Ceramic Membrane Bioreactor              |
| CST             | :Kılcal Emme Süresi                       |
| HRT             | :Hidrolik Bekletme Süresi                 |
| k               | :Maksimum Spesifik Substrat Kullanım Hızı |
| KOİ             | :Kimyasal Oksijen İhtiyacı                |
| K <sub>s</sub>  | :Yarı Doygunluk Katsayısı                 |
| LMH             | :Litre/(m <sup>2</sup> .saat)             |
| ORP             | :İndirgenme-Yükseltgenme Potansiyeli      |
| r <sub>su</sub> | :Substrat Tüketim Hızı                    |
| S               | :Substrat Konsantrasyonu                  |
| SF              | :Süpernatant Filtrelenebilirliği          |
| SMBR            | :Seramik Membran Biyoreaktör              |
| SRF             | :Spesifik Filtrasyon Direnci              |
| SRT             | :Katı Bekletme Süresi (Çamur yaşı)        |
| TMP             | :Trans Membran Basıncı                    |
| TSB             | :Tryptik soy broth                        |
| UAKM            | :Uçucu Askıda Katı Madde                  |
| VSS             | :Uçucu Askıda Katı Madde                  |
| X               | :Biyokütle Konsantrasyonu                 |

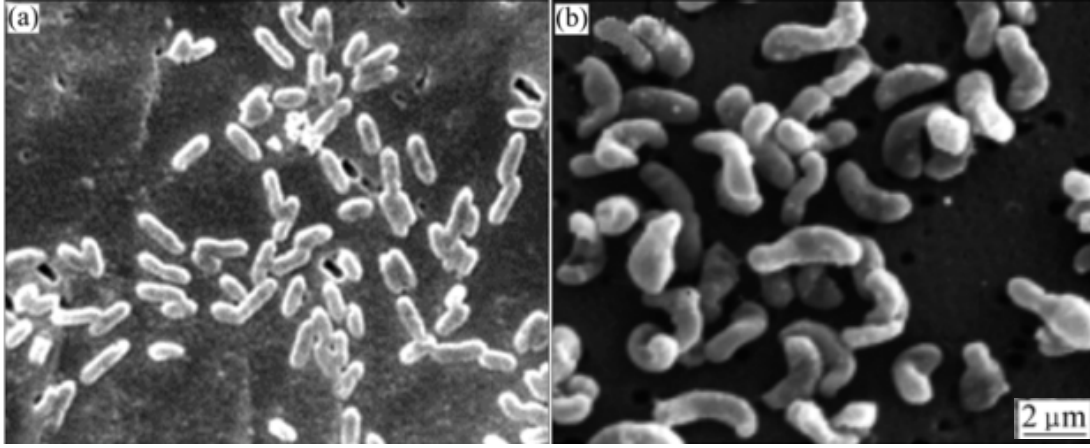


## BÖLÜM I GİRİŞ

Endüstriyel devrimle birlikte artan enerji ihtiyacı toplumları yeni enerji kaynakları arayışına itmiştir. Bulunan yeni maden yatakları sayesinde enerji ihtiyacı önemli ölçüde karşılanmış, teknolojik gelişmelerin de sonucunda madenlerin işlenebilirliği artmıştır. Dolayısıyla daha fazla maden yataklarının açılması, açılan bu yataklarda yağışın da etkisiyle asidik maden sızıntı sularının (AMS) oluşumu kaçınılmaz olmuştur. Aktif ve özellikle terk edilmiş madenler ile maden atıklarının boşaldığı akarsular genellikle asidik (bazen aşırı derecede) karakter göstermektedir. Bu tür sular tipik olarak, yüksek konsantrasyonlarda metal (demir, alüminyum, manganez vb.) ve metaloidleri (genellikle en büyük endişe kaynağı olan arsenikli bileşikler) içermeleri nedeniyle çevre için ek bir risk oluşturmaktadır (Johnson ve Hallberg 2005). AMS, yüksek demir ihtiva etmesi nedeniyle genelde portakal rengi veya sarı-portakal rengi bir görünüme sahiptir (Halinen ve diğerleri, 2009; Lors ve diğerleri, 2004).

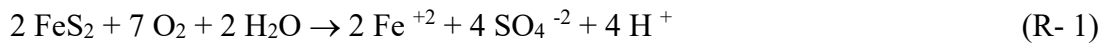
Asidik metal içeren maden drenaj sularının oluşumunun ana nedeni, madencilik ve metal cevherlerinin işlenmesinin bir sonucu olarak demir cevherinin ( $\text{FeS}_2$ ) ve diğer sülfürlü minerallerin hem oksijene hem de suya maruz kalmasından kaynaklanan kükürt ve demir oksitleyici bakteriler tarafından hızlandırılmış oksidasyonudur (Johnson, 2003; Kaksonen ve Puhakka, 2007). Dolayısıyla, tipik bir AMS düşük pH (2-4), yüksek sülfat (1-20 g/L) ve yüksek konsantrasyonlarda ağır metal (Fe, Mn, Ca, Pb, Mg ve Ni) içermektedir (Al-Zoubi ve diğerleri, 2010).

Düşük organik karbon ve yüksek seviyede toksisite içerikli, asidik, metal ve sülfat içeren AMS, kontrol edilmemeleri halinde dere, nehir, göl gibi alıcı ortamlara ulaşmakta; toprak kirliliğine sebep olmakta ve canlı ortama, çevre ve halk sağlığına zarar vermektedir. Asidik maden sızıntı sularının, maden faaliyetlerinin sona ermesini takip eden uzun yıllar boyunca (yüz yıl sonrasında bile) oluşumu devam edebilmektedir (Kaksonen ve Puhakka, 2007).



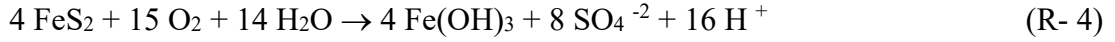
Şekil 1. AMS’den izole edilmiş bakterilerin morfolojik özellikleri: (a) *Acidithiobacillus ferrooxidans/thiooxidans*; (b) *Leptospirillum ferrooxidans* (Natarajan, 2008)

AMS, esas olarak madencilik işleminden sonra kalan düşük metal içerikli yığınlarda metal sülfürlerin bakteriyel çözünmesi ile üretilir (Sahinkaya ve diğerleri, 2007). Metal sülfürler arasında, pirit ( $\text{FeS}_2$ ), suya ve havaya maruz kaldığında biyo-oksidasyonu oldukça hızlı olabileceğinden AMS üretiminden sorumlu ana mineral olarak kabul edilir (Kefeni ve diğerleri, 2017). Yüksek asiditesi, içerdiği yüksek konsantrasyonda toksik ağır metaller, metaloidler ve sülfat nedeniyle AMS, ciddi bir çevresel sorun olarak kabul edilir (Altun ve diğerleri, 2014; Blodau, 2006; Kefeni ve diğerleri, 2017).  $\text{Fe}^{+2}$ , AMS’de en yaygın metaldir ve kolayca  $\text{Fe}^{+3}$ ’e biyo-oksitlenir ve sarı çocuk (yellow boy) olarak bilinen demir oksit çökeltileri oluşturur (Reaksiyon 1-3) (Kefeni ve diğerleri, 2017). Genel olarak, AMS oluşumundan Şekil 1’de görülen *Acidithiobacillus ferrooxidans* ve *Acidithiobacillus thiooxidans* sorumludur (Natarajan, 2008). *Acidithiobacillus ferrooxidans* gibi türler  $\text{Fe}^{+2}$ ’yi  $\text{Fe}^{+3}$ ’e oksitleyebilmekte (Reaksiyon 1-3) ve oluşan  $\text{Fe}^{+3}$  diğer kükürtlü metalleri çözerek suya geçmelerine neden olmaktadır.





Reaksiyonlar genel olarak řu şekilde özetlenebilir (Johnson ve Hallberg, 2005).

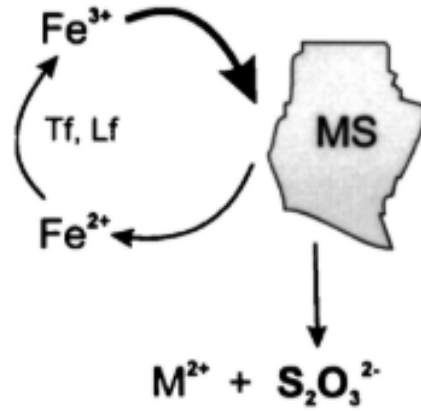


$\text{Fe}^{+3}$ , oluşturulduktan sonra aşağıdaki daha hızlı reaksiyona göre oksijen yokluğunda bile pirit çözünmesi için kullanılır (Kefeni ve diğerleri, 2017).



Doğada yaygın olarak bulunan demir oksitleyen bakterilerin özellikle asidik maden sızıntı sularında bulunan  $\text{Fe}^{+2}$ 'yi oksijen varlığında oksitlemesiyle oluşan  $\text{Fe}^{+3}$ , oksijen yokluğunda dahi kükürt içeren mineralleri oksitlemekte ve metallerin serbest kalmasına neden olmaktadır (Akçil ve Koldas, 2006). Böylece oluşan asidik maden sızıntı suları (AMS) yüksek sülfat ve metal içeren asidik bir karaktere sahip olup, doğanın kirlenmesine neden olmaktadır (Sahinkaya ve Gungor, 2010).

Bütün bunlara rağmen biyolojik olarak demir oksidasyonu neticesinde üretilen  $\text{Fe}^{+3}$  ile metal geri kazanımı mümkündür. Demir oksitleyen bakterilerin kontrollü koşullar altında biyoreaktörlerde geliştirilmesi ve  $\text{Fe}^{+2}$ 'nin  $\text{Fe}^{+3}$ 'e oksidasyonunda kullanılması neticesinde hem AMS arıtımı yapılabilmekte hem de madencilikte metallerden katma değeri yüksek metalleri liç etmede kullanılabilir. şöyle ki; şekil 2'de gösterildiği gibi  $\text{Fe}^{+3}$  varlığında kükürtlü metaller çözünebilir ve bu sayede serbest bırakılan metaller saf olarak elde edilebilir. Bu metallerin geri kazanımını takiben  $\text{Fe}^{+2}$  tekrar  $\text{Fe}^{+3}$ 'e oksitlenebilir ve böylece biyolojik bir metal liç prosesi geliştirilebilir. Bu durum aşağıda daha detaylı olarak tartışılmıştır.



Şekil 2. Biyolojik yollarla  $Fe^{+3}$  üretimi ve kükürtlü minerallerden değerli metallerin liç (çözme) prosesi (Schipper ve Sand, 1999)

Çözünmüş  $Fe^{+3}$  oldukça kuvvetli bir oksidant olması nedeniyle ticari olarak birçok amaçla kullanım sahası bulunmaktadır. Bunlardan biri de biyomadenciliktir.  $Fe^{+3}$  kullanılarak kükürt içeren minerallerin serbest bırakılması iki şekilde olmaktadır. Bunlardan ilki asidofilik bakterilerle yerinde ferrik demir üretimi, ikincisi ise biyolojik olarak ferrik demir eldesi ile kimyasal metal liç reaksiyonlarının birbirinden ayrılmasıdır. İlk seçenekte ferrik demirin oluşumu ve kimyasal olarak kükürtlü metallerin liç edilmesi eş zamanlı gerçekleştirilmekte olup, genellikle ticari uygulamalarda yaygın bir kullanıma sahiptir. Bununla birlikte ikinci seçenekte, biyolojik olarak ferrik demirin oksidasyonu ve kimyasal olarak metal-kükürt bileşiklerinden metalin liç edilmesi birbirinden ayrılmaktadır. İkinci seçeneğin birçok avantajı vardır. Bunlar genel olarak (1) koşullar biyolojik ve kimyasal reaksiyonlar için ayrı ayrı optimize edilebilmektedir (2) demir oksitleyen asidofilik organizmalar toksik diğer metallere maruz kalmayacaktır (Rowe ve Johnson, 2008). Dolayısıyla,  $Fe^{+2}$  oksitleyen biyoreaktörler kükürtlü metallerin liç prosesinde kullanılabilir.

Demir oksitleyen biyoreaktörlerin kullanılabileceği diğer bir seçenek ise; AMS'nin biyoremediasyonudur. AMS genel olarak oldukça asidik olup ( $pH < 3,5$ ), AMS içerisinde bulunan  $Fe^{+2}$ 'nin oksidasyonu oldukça yavaştır. Maden sahalarından sızan sularda genel olarak  $Fe^{+2}$  baskın türdür. Demirin hızlı ve en ekonomik şekilde sudan uzaklaştırılmasında en uygun seçenek  $Fe^{+2}$ 'nin bakteriler tarafından  $Fe^{+3}$ 'e

oksidasyonudur (Ozkaya ve diğeri, 2007; Rowe ve Johnson, 2008). Bu sayede düşük pH değerlerinde demir oksitlenebilecek ve pH değerinin kısmi yükseltilmesi (pH 3-4)  $Fe^{+3}$ 'ün sudan giderilmesi için yeterli olabilecektir.  $Fe^{+3}$ 'ün asidik suda hidrolizi birçok amorf ve kristal çökeleğin (jarosite, schwertmannite ve daha yüksek pH'larda ferrihidrit) oluşmasına yol açacaktır (Rowe ve Johnson, 2008).

$Fe^{+2}$ 'nin  $Fe^{+3}$ 'e oksidasyonunu sağlayan çeşitli bakteriler mevcuttur (Hedrich ve diğeri, 2011; Aytar ve diğeri, 2015). Bunlardan bazıları *Acidithiobacillus ferrivorans*, *Ferrimicrobium acidiphilum*, *Leptospirillum ferrooxidans* olarak sayılabilir (Şekil 1). *Acidithiobacillus ferrooxidans*, asidik maden sızıntı sularının olduğu bölgelerde sık görülen bir başka demir oksitleyen bakteri olup maksimum demir oksidasyon hızına pH 2,0 civarında erişebilmektedir.

Literatürde demir oksidasyonu için genellikle *Acidithiobacillus ferrooxidans* çalışılmış olup, bu bakterinin farklı şekillerde immobilize edilerek kullanımı üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Bununla birlikte literatürde demiri oksitleyen birçok farklı tür belirlenmiştir. Bunların bir kısmı *Acidithiobacillus ferrooxidans* gibi zorunlu ototrofik iken, bir kısmı zorunlu heterotrof ve bazıları da hem organik hem de inorganik karbonu kullanma yetisine sahiptir. Bu farklı türlerin demire olan affinitesi, oluşan ürüne ( $Fe^{+3}$ ) toleransı, sıcaklık ve pH hassasiyeti bu bakterilerin hızlarını büyük ölçüde etkilemektedir (Rowe ve Johnson, 2008).

Yukarıda bahsedilen bakteri türleri kullanılarak demir oksidasyonu farklı reaktör tipleri kullanılarak araştırılmıştır. Bu kapsamda aşağıda farklı biyoreaktörlerde yapılan çalışmalara ait literatür özeti sunulmuştur.

Sandström ve Mattsson (2001) tarafından yapılan bir çalışmada her biri 500 litre hacminde üç adet seri bağlı biyoreaktör 500 L/saat debisine sahip asidik maden sızıntı sularını arıtmak amacıyla kurulmuştur. Reaktör sisteminin demir oksidasyon performansı; farklı debilerde, farklı  $Fe^{+2}$  konsantrasyonlarında, farklı pH ve sıcaklıklarda araştırılmıştır.  $Fe^{+2}$  konsantrasyonu 3,5 g/L, sıcaklık 35 °C, pH 1,8 ve debi 330 L/saat olması durumunda, demir oksidasyon hızı 750 mg/L.saat olarak tespit edilmiştir. Reaktör işletimi sırasında pH 1,6 civarında dahi amonyum jarosite ( $NH_4Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ ) çökeleği olduğu vurgulanmıştır.

Tez danışmanı Şahinkaya'nın da yer aldığı bir çalışmada (Özkaya ve diğerleri, 2007), *Leptospirillum ferriphilum*'un baskın olduğu akışkan yataklı reaktörde demir oksidasyonu ve çökmesi çalışılmıştır. Giriş pH değeri 2,  $Fe^{+2}$  konsantrasyonu 20.000 mg/L, reaktör HRT'si 2-5 saat ve sıcaklık 37 °C'de tutulduğunda demir oksidasyon performansının %100'e yakın olduğu bulunmuştur. Reaktör performansının 3 g/L Mn, 4 g/L Mg ve 0,1 g/L Al varlığında dahi olumsuz etkilenmediği ve oksijen transfer hızının reaksiyon hızını limitleyen asıl etmen olduğu tespit edilmiştir.

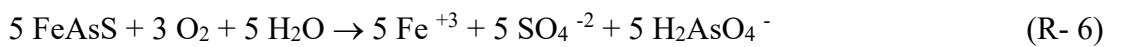
Tez danışmanının yer aldığı başka bir çalışmada ise (Özkaya ve diğerleri, 2007) pH  $0,8 \pm 0,1$ 'de demir oksidasyon kinetiği ve  $Fe^{+3}$ 'ün reaksiyon kinetiğine etkisi ayrıntılı olarak araştırılmıştır. Yapılan çalışmada  $Fe^{+2}$  oksidasyon hızının 4 g/L konsantrasyonuna kadar arttığı ve bu konsantrasyondan sonra  $Fe^{+2}$ 'nin self-inhibisyona sebep olması nedeniyle spesifik oksidasyon hızının azaldığı ve reaksiyon kinetiğinin Haldane Denkleminde uyduğu ( $r^2 = 0,9$ ) tespit edilmiştir. Oluşan  $Fe^{+3}$ 'ün ise  $Fe^{+2}$  oksidasyonunu yarışçıl olarak inhibe ettiği tespit edilmiştir.

Yapılan başka bir çalışmada ise dört farklı demir oksitleyen bakteri türü sabit yataklı bir biyofilm reaktörde demir oksidasyon performansları bakımından kıyaslanmıştır (Rowe ve Johnson, 2008). Yapılan çalışmada üç ototrofik demir oksitleyen bakteri ve bir heterotrofik demir oksitleyen bakteri (*Ferrimicrobium* TSTR) kullanılmıştır. Reaktörler sentetik ve gerçek AMS ile beslenmiştir. Sentetik AMS 5 mM  $Fe^{+2}$  içermekte olup, dört farklı reaktör paralel çalıştırılmıştır. Heterotrofik demir oksitleyen bakteri ile aşılana reaktör besin çözeltisine ayrıca %0,02 (w/v) yeast ekstrakt ilave edilmiştir. Kurulan reaktörler yaklaşık 280 mg/L  $Fe^{+2}$  içeren sentetik AMS ile kesikli olarak işletilmiştir. Kesikli işletimde demirin yaklaşık %90'ının 30 dakika içerisinde oksitlenmesinden sonra reaktörlerde sürekli işleme geçilmiştir. Yapılan kesikli deneylerde maksimum  $Fe^{+2}$  oksidasyon hızı yaklaşık 17-19 mM/(L.saat) (16-18 mg  $Fe^{+2}$ /(L.dk)) olarak belirlenmiştir. Ayrıca kesikli çalışmalarda deney sonunda  $Fe^{+2}$  konsantrasyonu 13-36 mg/L arasında kalmıştır. Reaktörlerin sürekli işletilmesinin ardından yapılan kesikli reaktörlerde ise  $Fe^{+2}$  oksidasyon hızı önemli derecede artmış olup, kullanılan kültüre bağlı olarak 29-42 mM/(L.saat) (27-39 mg  $Fe^{+2}$ /(L.dk)) arasında kalmıştır. Gerçek bir AMS ile çalışmaların yapılması durumunda ise heterotrofik demir oksitleyen bir bakteri olan *Ferrimicrobium* TSTR sentetik AMS'ye

kıyasla daha yüksek performans göstermiştir. Çalışmada Mynydd Parys (bakır, çinko ve mangan madeni sahası) madeninden elde edilen AMS kullanılmış olup, reaktör girişinde ve çıkışında toplam demir konsantrasyonu değişmemiş, reaktör içerisinde metal çökmesi gözlenmemiştir. Gerçek AMS ile reaktörlerin beslenmesi durumunda çıkış pH değerleri 2,4-2,5 civarında kalmıştır (Rowe ve Johnson, 2008).

Yukarıda bahsedildiği gibi asidofilik ortamda ototrofik ve heterotrofik mikroorganizmalar demir oksidasyonunu gerçekleştirebilmektedir. Bununla birlikte bakterilerin  $Fe^{+2}$  oksidasyonu ile kısmen düşük seviyede enerji üretmesi ve ototrofik bakteri dönüşüm katsayısının düşük olması nedeniyle yüksek konsantrasyonlarda ototrofik bakteri üretilmesi kısmen zordur. Fakat heterotrofik demir oksitleyen bakteriler organik maddeleri de kullandıkları için çok daha hızlı büyümekte olup, yüksek konsantrasyonlara çok daha kısa zamanda ulaşabilmektedir. Bu durum özellikle yeni bir reaktör devreye alınırken oldukça önemlidir. Rowe ve Johnson (2008) tarafından yapılan çalışmada ototrofik demir oksitleyen bakterilerin aşı olarak kullanıldığı reaktörlere kıyasla, heterotrofik demir oksitleyen bir bakteri olan *Ferrimicrobium* TSTR ile aşılana reaktörün devreye alınması sürecinde daha yüksek performansta demir oksidasyonu gözlenmiştir. Bununla birlikte kesikli olarak uzun süreli işletilen reaktörlerde performansların benzer olduğu belirtilmiştir. Bunun nedeni ise; heterotrofik bakterinin organik madde tüketmesi nedeniyle daha yüksek bir büyüme hızına sahip olmasıdır.

Arsenik, AMS'deki yaygın kirleticilerden biridir (Casiot ve diğerleri, 2003; Yiğit ve diğerleri, 2020) ve yüksek toksisitesi ve kanserojenliği nedeniyle özel ilgiyi hak edebilir (Bissen ve diğerleri, 2003; Smedley ve Kinniburgh, 2002). Aşağıdaki reaksiyona (R-6) göre arsenopirit ayrışması meydana gelebilir ve *Acidithiobacillus ferrooxidans* gibi demir oksitleyen bakterilerin ürettiği  $Fe^{+3}$ , R-7'ye göre arsenopirit oksidasyonunu artırır ve arseniğin suda çözünür hale gelmesine neden olmaktadır (Natarajan, 2008).





Sulu fazda, inorganik arsenik genellikle As(III) ve As(V) oksidasyon basamaklarında bulunur (Bissen ve diğerleri, 2003). As(III), As(V)'den çok daha toksiktir ve adsorpsiyonla uzaklaştırılması zordur. Dolayısıyla, As(III)'ün As(V)'e oksidasyonu sulu fazdan uzaklaştırılmasını artırır (Zhu ve diğerleri, 2020). Arsenik ve demirin biyolojik oksidasyonu, arsenik içeren AMS'nin doğal arıtımıyla ilgili çeşitli çalışmaları teşvik etmiştir (Garcia-Rios ve diğerleri, 2020). AMS'deki As(V), pozitif yüklü  $\text{Fe}^{+3}$  çökeleklerine adsorpsiyonla giderilebilir ve skodit ( $\text{FeAsO}_4$ ) oluşabilir.

*Thiomonas*-benzeri bakteriler, As(III)'ün As(V)'e oksidasyonundan sorumlu olabilir ve doğal arıtma sırasında AMS'den arseniğin uzaklaştırılmasına önemli bir katkı sağlayabilir (Johnson ve Hallberg, 2005). Benzer şekilde Casiot ve diğerleri (2003), Carnoules maden sahasında oluşan AMS'de (pH 2,73-3,37) bulunan arseniğin (1-3,5 mmol/L), *Thiomonas* sp. ile bakteriyel arsenik oksidasyonunun bir sonucu olarak  $\text{Fe}^{+3}$  ile birlikte çökmesi nedeniyle derenin ilk 30 m'lik akışında %20-60 oranında uzaklaştırıldığını bildirmiştir. Zhu ve diğerleri (2020), Jiaole kömür madenindeki AMS akışı sırasında bakteriyel oksidasyon ve ardından birlikte çökme nedeniyle hem As hem de Fe konsantrasyonlarının önemli ölçüde azaldığını bildirmiştir. Bakteriyel demir ve arsenik giderimi, As(III) içeren schwertmannite ve amorf ferrik arsenat olarak da rapor edilmiştir (Fernandez-Rojo ve diğerleri, 2018).

Asta ve diğerleri (2010) tarafından İspanya'da Tinto Santa Rosa asidik maden sızıntı sularının doğal akışı sırasında arsenik, demir ve pH değerlerinin değişimi incelenmiştir. Oluşan asidik maden sızıntı suyunda toplam Fe ve As konsantrasyonları sırasıyla 750 mg/L ve yaklaşık 2 mg/L civarındadır. AMS'nin pH'sı ise 3,5 civarındadır. Asidik maden sızıntı sularının akışı sırasında,  $\text{Fe}^{+2}$ 'nin oksitlenerek  $\text{Fe}^{+3}$ 'e dönüşmesi ve sonra da demirin ferrik oksidasyon hidroksi sülfatlar şeklinde çökmesi nedeniyle pH değerlerinin düştüğü tespit edilmiştir. Asidik maden sızıntı suyunun akışı sırasında diğer metallerin konsantrasyonları önemli derecede değişmezken demir ve arsenik konsantrasyonlarında önemli düşmeler olmuştur. Akış sırasında toplam demir ve toplam arsenik konsantrasyonları sırasıyla 750 mg/L ve 2 mg/L değerlerinden 645 mg/L ve 0,863 mg/L seviyelerine düşmüştür. Dolayısıyla, doğal akış sırasında

demirde %15 ve arsenikte %57 giderim tespit edilmiştir. Arseniğin oksitlenerek As(V)'e dönüştüğü görülmüştür.

Biyoliç mekanizmasına ek olarak, aktif demir oksitleyici biyoprosesler de AMS arıtımı için kullanılabilir (Rowe ve Johnson, 2008). Literatürde bu amaçla, akışkan yataklı reaktörler (FBR) (Kinnunen ve Puhakka, 2005; Özkaya ve diğerleri, 2007; Özkaya ve diğerleri, 2019), biyolojik jarosite taşıyıcı tabanlı biyofilmler (Ahoranta ve diğerleri, 2020), dolgulu yataklı biyoreaktörler (Rowe ve Johnson, 2008), modüler sürekli akışlı biyoreaktör (Hedrich ve Johnson, 2012), askıda biyofilm taşıyıcılarla doldurulmuş seri bağlı tank reaktörleri (Sandström ve Mattsson, 2001) ve hatta membran biyoreaktörler (Park ve diğerleri, 2005) gibi bir çok biyoreaktör tipleri kullanılmıştır. Konvansiyonel aktif kimyasal arıtma (ör. kireç ilavesi, havalandırma ve metal hidroksitlerin pH 7-8,5'te çökeltilmesi) yüksek hacimli ve yetersiz çökebilir çamur oluşturma (Hedrich ve Johnson, 2012) ve kullanılan yüksek kimyasal dozajları nedeniyle yüksek işletme maliyetleri gibi dezavantajlara sahiptir.

AMS; demir ve arseniğe ilave olarak diğer pek çok değerli ağır metali de (Cu ve Zn gibi) içerir. Bu nedenle, değerli olmayan demirin toksik arsenikle birlikte uzaklaştırılması (Ahoranta ve diğerleri, 2016) AMS'den değerli ağır metallerin geri kazanılması olasılığını artırabilir. Bununla birlikte arıtma ve çamur işleme maliyetini düşürebilir. Bu bağlamda Hedrich ve Johnson (2012) modüler bir reaktör sistemi kurmuştur. Ototrofik *Ferrovum myxofaciens* ile aşılana ilk reaktörde demir oksidasyonu gerçekleştirilmiş, ikinci reaktörde pH 3,5'te demir schwertmannite şeklinde seçici olarak çöktürülmüş ve ardından üçüncü bir dolgulu yatak biyoreaktörde cilalama adımı gerçekleştirilerek çözünür demir <1 mg/L'ye düşürülmüştür. Modüler system ile Al, Cu, Mn ve Zn içeren sentetik bir AMS'den demir seçici olarak giderilebilmiştir. Başka bir çalışmada Ahoranta ve diğerleri (2016) tarafından bir FBR'de demir oksidasyonu ve arkasından da bir çökeltme tankında demir ve arseniğin eşzamanlı olarak giderimi araştırılmıştır. Çalışma neticesinde pH 3,0'te biyojenik jarosite ile birlikte çökeltme ve adsorpsiyon sonucunda yüksek Fe<sup>+2</sup> (5 g/L) oksidasyonu ve As(III) (10 mg / L) giderimi (>%99) elde edilmiştir.

AMS arıtımı araştırmaları, *Acidithiobacillus ferrooxidans* gibi ototrofik demir oksitleyen bakterilerin kullanımına odaklanmıştır. Bununla birlikte, birçok heterotrofik ve miksotrofik bakteri,  $Fe^{+2}$ 'yi oksitlemektedir (Rowe ve Johnson, 2008). Yüksek demir oksidasyon verimliliği elde etmek biyoreaktörde tutulan bakteri miktarına bağlıdır. Bununla birlikte, demirin oksidasyonundan düşük enerji kazanımı nedeniyle özellikle düşük konsantrasyonlarda, yüksek miktarda ototrofik demir oksitleyiciye ulaşmak yavaş olabilir (Rowe ve Johnson, 2008). Bu nedenle, heterotrofik demir oksitleyicilerin kullanımı, ototrofik muadillerine kıyasla potansiyel olarak daha yüksek heterotrofik/miksotrofik bakteri üretim verimi nedeniyle özellikle biyoreaktörün ilk işletmeye alınması sırasında avantajlara sahiptir (Rowe ve Johnson, 2008).

Yukarıda bahsedildiği gibi demir oksitleyen bakteriler maden işletmelerinde gerekli önlemlerin alınmaması durumunda asidik maden sızıntı sularının oluşumuna neden olarak doğayı kirletmektedir. Bununla birlikte, demir oksitleyen bakterilerin kontrollü bir şekilde reaktörde üretilmeleri ve  $Fe^{+3}$  retiminde kullanılmaları durumunda üretilen  $Fe^{+3}$  ile kükürtlü mineraller serbest bırakılabilmektedir. Böylece asidofilik demir oksitleyen bakteriler metal eldesinde kullanılabilmektedir.

Demir oksitleyen bakterilerin genellikle çökme eğilimi düşük olup, reaktör içerisinde tutulması önemli sorundur. Dolayısıyla, demir oksitleyen bakterilerin biyoreaktörde zenginleştirilmesi ve yüksek hızlarda demir oksidasyonunun geliştirilmesi önemlidir. Asidofilik demir oksidasyonu için gerek tam karışımlı ve gerekse biyofilm reaktörleri ile çeşitli çalışmalar yapılmış olmasına rağmen, bakterileri tutmak için membran biyoreaktörler (MBR) nadiren kullanılmaktadır (Park ve diğerleri, 2005). Membran biyoreaktörlerde kullanılan mikro veya ultra filtrasyon membranlar nedeniyle tüm bakteriler reaktör içerisinde tutulabilmekte ve bu sayede de reaktörde oldukça yüksek bakteri konsantrasyonlarına ulaşılmakta ve yüksek performanslar gözlenebilmektedir (Sahinkaya ve diğerleri, 2018; Yang ve diğerleri, 2006). Bununla birlikte demir oksidasyonu düşük pH seviyelerinde (pH 2-3) gerçekleştiğinden, normalde kullanılan PES veya PVDF membranların bu koşullar altında işletilmeleri sorun oluşturabilmektedir. Belirtilen düşük pH değerlerinde kullanılabilecek olan seramik membranların biyoreaktörde proses performansının test edilmesi oldukça yenilikçi bir

yaklaşım olmuştur. Seramik membran biyoreaktör üzerine son dönemlerde oldukça yoğun çalışmalar yapılmaktadır (Aslam ve diğerleri, 2017; Jeong ve diğerleri, 2018; Meabe ve diğerleri, 2013; Skouteris ve diğerleri, 2012). Bununla birlikte, literatürde henüz seramik membran biyoreaktör kullanılarak demir oksidasyonu üzerine yapılmış bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu tez kapsamında literatürde ilk defa seramik bazlı membran biyoreaktör (SMBR) bu amaçla kullanılmıştır.

Bu çalışma, sentetik bir AMS kullanılarak SMBR'nin değişen hidrolik tutma süreleri (HRT) ve farklı membran akılarındaki demir oksidasyon performansını araştırmayı amaçlamaktadır. Bununla birlikte, AMS'de sıklıkla karşılaşılan Cu, Co, Mn, Zn, Ni ve As gibi metal karışımlarının SMBR performansına etkileri de araştırılmıştır. SMBR'nin performansı, organik bir maddenin varlığında ve yokluğunda da test edilmiştir. Ayrıca, SMBR permeatındaki demir ve arseniğin, 3,0-4,5 arası pH'larda schwertmannite olarak birlikte çökertilmesi araştırılmıştır. Proses optimizasyonu ve tasarımı için önemli bir parametre olduğundan demir oksidasyon kinetiğini belirleyici kesikli çalışmalar da yapılmıştır.

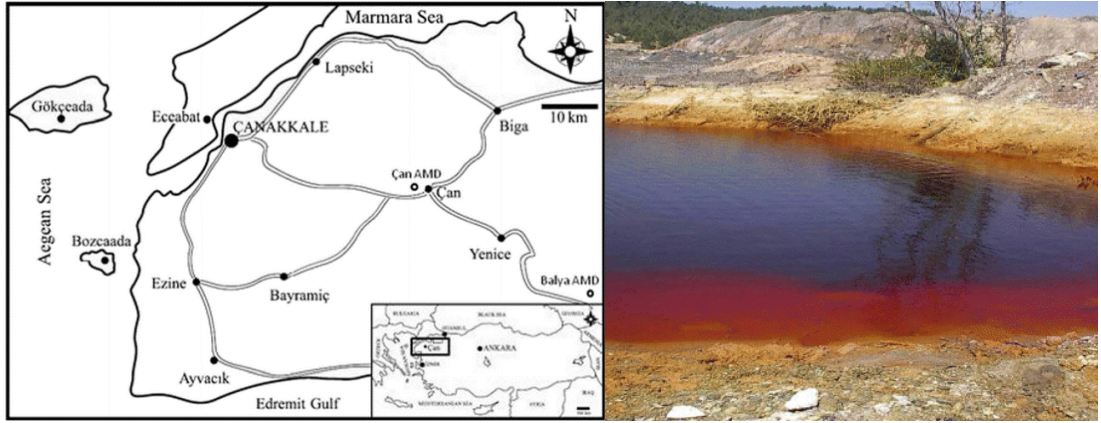


## BÖLÜM II YÖNTEM

### 2.1. BAKTERİ ZENGİNLEŞTİRME

Bu tez çalışması İstanbul Medeniyet Üniversitesi (İMÜ) Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiş (Proje Numarası: F-GAP-2019-1487) olup, tez çalışması kapsamında kullanılan kültür, projede araştırmacı olarak görev yapan Eskişehir Osmangazi Üniversitesi öğretim üyesi Doç. Dr. Pınar AYTAR ÇELİK tarafından sağlanmış ve biyoreaktör kurulum ve işletimine dair çalışmalar İstanbul Medeniyet Üniversitesi BİLTAM Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Eskişehir Osmangazi Üniversitesinden Aytar ve diğerleri (2015)'nın çalışması sonucu izole edilen karışık demir oksitleyen bakteri kültürü  $25 \pm 2$  °C'de Tablo 1'de içeriği verilen 25 mM  $\text{Fe}^{+2}$  içeren sentetik atıksu ile 1 ay boyunca havalandırılarak kesikli zenginleştirme işlemine tabi tutulmuştur. Karışık bakteri kültürünün izole edildiği yer Şekil 3'te gösterilmiştir.

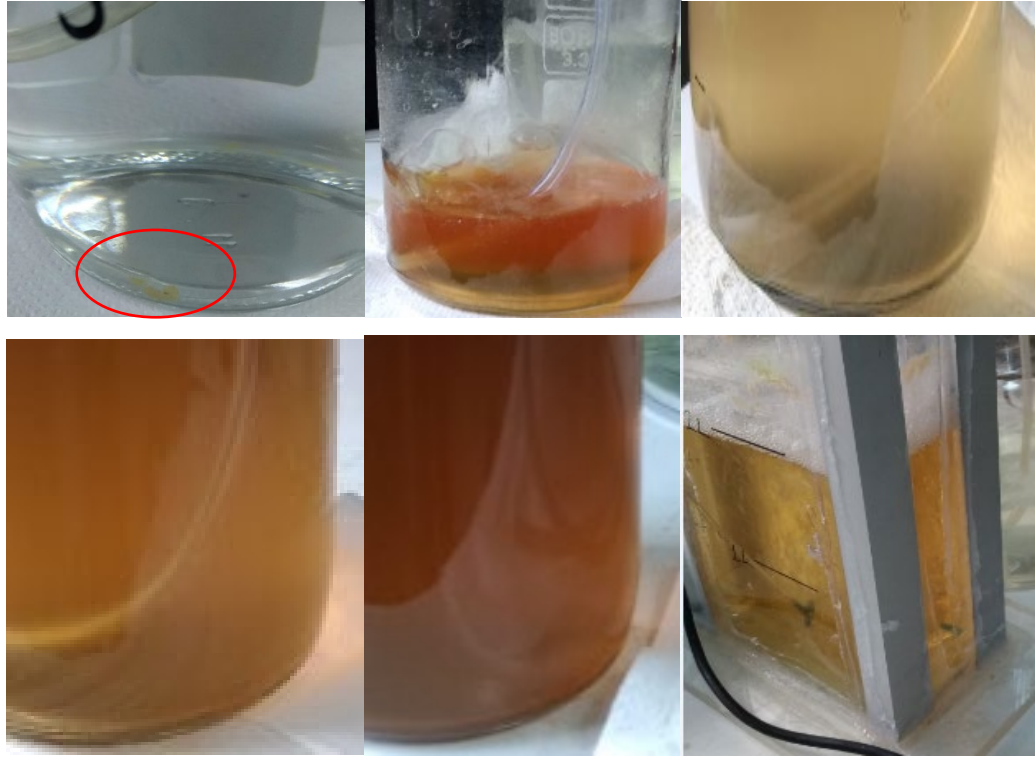


Şekil 3. Çan AMS göletlerinin bulunduğu Balıkesir ve Çanakkale haritası (üstte) (İnaner ve Karayığit, 2007), Çan AMS örnek gölet fotoğrafı (altta) (Aytar ve diğerleri, 2015)

Tablo 1’de görüldüğü gibi besin içeriği gerekli inorganikler yanında ayrıca organik madde kaynağı olarak triptik soy broth (TSB) içermekte olup, heterotrofik demir oksitleyen bakterilerin gelişmesi sağlanmıştır. Çalışmamızda amaç organik maddeyi karbon kaynağı olarak kullanan bakterilerin zenginleşmesini sağlamak olduğundan TSB organik madde kaynağı olarak ortama ilave edilmiştir. Bilindiği üzere TSB içeriğinde kazein, soya özütü, glikoz, NaCl ve K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> bulunmaktadır (Jonhson ve diğerleri, 1987). İlk aşamada 250 mL hacme sahip kesikli bir reaktörde zenginleştirme işlemine başlanmıştır. Reaktöre eklenen Fe<sup>+2</sup>,nin Fe<sup>+3</sup>’e oksidasyonunun bir göstergesi olarak turuncu renk gözlemlendiğinde (Şekil 4) ve Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonu 10 mg/L’ye düştüğünde bakteri ortamı sentetik atıksu ile 1 L’ye tamamlanmıştır. Aynı şekilde renk değişikliği gözlemlendiğinde ve Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonu 10 mg/L’ye düşünce bakteri ortamı, çalışma süresince kullanılacak olan biyoreaktöre alınarak hacim sentetik atıksu ile 2 L’ye tamamlanmıştır. Bakteri uçucu askıda katı madde (UAKM) kütlesi 300 mg-UAKM/L’ye ulaşana dek prosedür uygulanmıştır.

Tablo 1. Besin içeriği (Johnson ve diğerleri, 1987 ve Jonhnson, 1995)

| Kimyasal içerik                                                     | mg/L    |
|---------------------------------------------------------------------|---------|
| FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O (mg/L Fe <sup>+2</sup> olarak) | 1400    |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                     | 1250    |
| MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O                                | 500     |
| Triptik soy broth                                                   | 250     |
| ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O                                | 10      |
| CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O                                | 1       |
| CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O                                | 1       |
| NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O                                | 1       |
| MnSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O                                 | 0,8     |
| H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                                      | 0,6     |
| pH                                                                  | 1,5-2,5 |



Şekil 4. Demir oksitleyen bakterilerin zenginleştirilmesi aşamasında reaktörlerdeki renk değişimleri

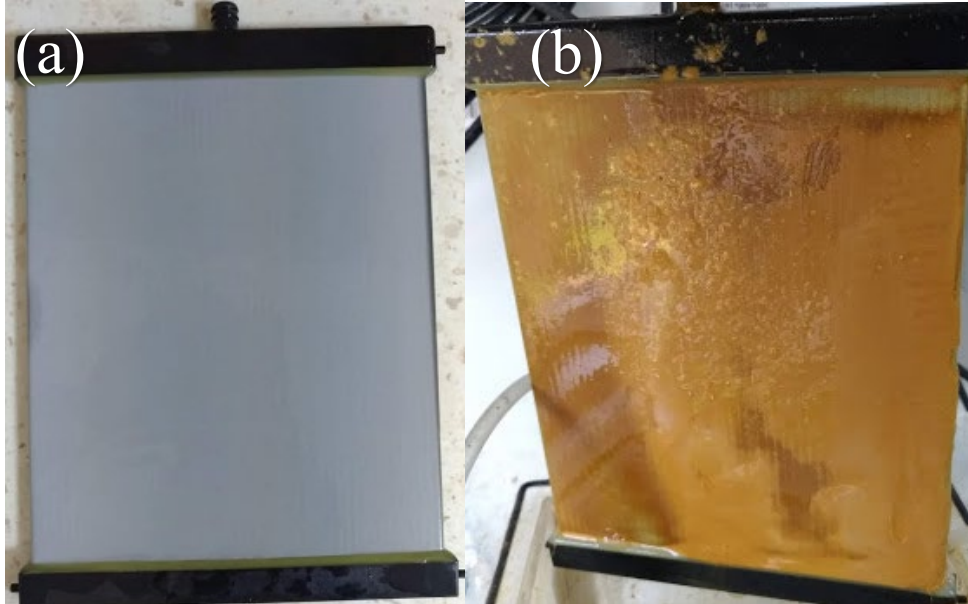
## 2.2. MEMBRAN BİYOREAKTÖRÜN KURULUMU

Toplam hacmi 4,7 L (8cmx15cmx39cm) ve aktif hacmi de 3 L olan pileksiglas reaktör kurulmuştur. Bakterilerin sistemde tutulması için 0,049 m<sup>2</sup> toplam yüzey alanına ve 0,1 µm gözenek açıklığına sahip seramik mikrofiltrasyon membranı kullanılmıştır. Bu kapsamda kullanılan Cembrane marka seramik membrana ait görseller Şekil 5’te, seramik membranın özellikleri ise Tablo 2’de sunulmuştur. Kullanılan membran Silikon Karbid malzemeden üretilmiş olup, son derece dayanıklıdır. Membranın çalışma pH aralığı 1-13 olarak verilmiş olup, asidik ortamda demir oksidasyonunun gerçekleştirilmesi aşamasında bu membranın kullanımı son derece uygundur. İlave olarak seramik membran tersten basınç ile geri yıkamaya da elverişlidir. Bilindiği üzere, düz tabaka membranlarda en önemli sorun geri yıkamanın yapılamamasıdır. Bununla birlikte, seramik membranlar geri yıkamaya uygun olup, bu kapsamda son derece yüksek basınçların uygulanmasına da olanak sağlamaktadır. Bu nedenle

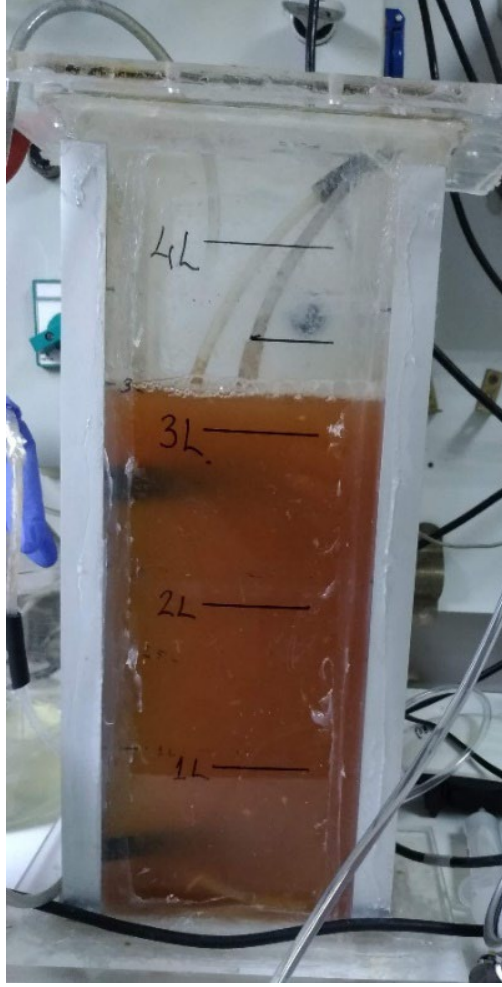
seramik membranların kullanımı özellikle yüksek tıkanma risklerinin bulunduğu proseslerde umut vadetmektedir.

Tablo 2. Membran biyoreaktörde kullanılan seramik membranın özellikleri  
(<https://www.cembrane.com/sic-flat-sheet-module-ppo>)

| MEMBRAN KODU                 | SİCFS-0175-DO-T-599                                      |
|------------------------------|----------------------------------------------------------|
| Membran Malzemesi            | Silikon Karbit (SiC)                                     |
| O-Ring Malzemesi             | Viton/EPDM/NBR                                           |
| Başlık Malzemesi             | Fiberglas/PPS (NSF61)                                    |
| Gözenek Açıklığı             | 0,1 µm                                                   |
| pH Çalışma Aralığı           | 1-13                                                     |
| Maksimum Permeat Debisi      | 300 L/saat                                               |
| Maksimum Emme Basıncı        | -0,6 bar                                                 |
| Maksimum Geri Yıkama Basıncı | 2 bar                                                    |
| İşletme Sıcaklığı            | 5-60 °C                                                  |
| Temizleme Metotları          | Geri yıkama/Ozonlama/Yüksek basınçlı jet/Kimyasal yıkama |



Şekil 5. SMBR’de kullanılan temiz (a) ve kirli (b) membranlara ait görseller



Şekil 6. Sürekli olarak işletilen SMBR'nin görüntüsü

Kurulan reaktörde hem hazırlanan sentetik atıksuyun sisteme beslenmesi hem de permeat çekilmesi amacıyla iki adet peristaltik pompa kullanılmıştır. Membran yüzeyinin tıkanmasını önlemek amacıyla her 5 dakikalık filtrasyondan sonra 1 dakika süresince filtrasyon durdurulmak suretiyle fasılalı filtrasyon yapılmıştır. SMBR'de karışımın sağlanması, membran tıkanmasının önlenmesi ve bakterilere oksijen sağlanması için reaktöre hava verilmiştir. İşletme süresince oksijen konsantrasyonu oldukça yüksek değerlerde ( $6,5 \pm 1,5$  mgO<sub>2</sub>/L) kalmış ve reaktörde tam karışım sağlanabilmiştir. Havalandırma işlemi KNF pompa kullanılarak difüzör yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

## 2.3. SÜREKLİ İŞLETİM

### 2.3.1. Seramik Bazlı Membran Biyoreaktörde $Fe^{+2}$ Oksidasyon Performansının Metal Karışımı Olmadan İrdelenmesi

Biyoreaktörde bakteri konsantrasyonu yaklaşık 300 mg-UAKM/L'ye ulaştığında biyoreaktörde sürekli işleme geçilmiştir. Sürekli reaktör işletim sürecinde girişte  $Fe^{+2}$  konsantrasyonu (işletmenin 93-106 günleri arası hariç)  $1388 \pm 27$  mg/L (25 mM) olup, besin içeriği ayrıca Tablo 1'de sunulmuştur.

Tablo 3. Metalsiz dönemde sürekli işletilen SMBR işletim periyotları

| <i>Periyot</i> | <i>Gün</i> | <i>HRT (saat)</i> | <i>Giriş pH</i> | <i>Giriş <math>Fe^{+2}</math> (mg/L)</i> | <i>TSB (mg/L)</i> | <i>Akı (LMH)</i> |
|----------------|------------|-------------------|-----------------|------------------------------------------|-------------------|------------------|
| 1              | 0-38       | 24                | 2,30            | 1400                                     | 250               | 2,55             |
| 2              | 38-51      | 12                | 2,10            | 1400                                     | 250               | 5,10             |
| 3              | 51-64      | 12                | 1,72            | 1400                                     | 250               | 5,10             |
| 4              | 64-79      | 12                | 1,50            | 1400                                     | 250               | 5,10             |
| 5              | 79-93*     | 12-48             | 1,70            | 1400                                     | 250               | 1,28-5,10        |
| 6              | 93-106     | 48                | 2,00            | 700-1250                                 | 500               | 1,28             |
| 7              | 106-164**  | 48                | 1,72            | 1400                                     | 250-500           | 1,28             |
| 8              | 164-179    | 24                | 1,75            | 1400                                     | 250               | 2,55             |
| 9              | 179-194    | 12                | 1,76            | 1400                                     | 250               | 5,10             |
| 10             | 194-205    | 6                 | 1,76            | 1400                                     | 250               | 10,20            |

\* Teknik sorun nedeniyle işletmenin aksadığı dönem

\*\*109-114.günler arasında HRT 24 saattir

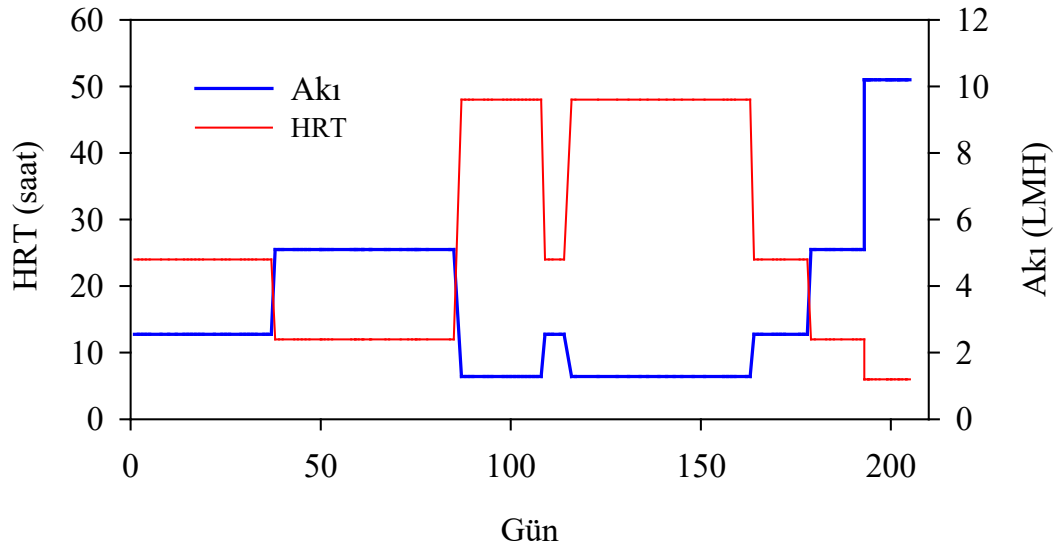
SMBR'nin işletimi süresince farklı işletme koşullarının ve özellikle de hidrolik bekletme süresi (HRT) ve akının reaktör performansı üzerine etkileri incelenmiş olup, işletme koşulları Tablo 3'te sunulmuştur. Normal işletim sırasında TSB konsantrasyonu 0,25 g/L iken, işletmenin 93 ile 127 günleri arasında organik madde konsantrasyonu yaklaşık 2 katına çıkartılmıştır. Bu artışın amacı, aşağıda anlatılacağı gibi bozulan reaktör performansının geri kazanılmasını hızlandırmaktır. Normal

işletim sırasında 0,25 g/L TSB'den gelen KOİ konsantrasyonu 200 mg/L olarak belirlenmiştir. Girişte ORP ise  $350\pm12$  mV olarak ölçölmüştür. Tablo 3'te göröldüğü gibi SBR toplam 205 gün boyunca sürekli olarak işletilmiştir. İlk 38 gün süresince HRT 24 saat olarak ayarlanmış olup, akı 2,55 L/(m<sup>2</sup>.saat) (LMH) değerinde tutulmuştur. Birinci periyotta giriş pH değeri ortalama  $2,3\pm0,3$  değerinde tutulmuştur. Reaktörde stabil performans elde edildikten sonra, ikinci periyotta HRT 12 saate düşürölerek akı 5,10 LMH'e yükseltilmiştir.

Sonraki 3. ve 4. periyotlarda ise tüm işletme parametreleri sabit tutularak sadece atıksu giriş pH değeri sırasıyla 1,72 ve 1,5 değerlerine ayarlanmıştır. İşletmenin 78. gününden sonra reaktörde teknik nedenlerden dolayı havalandırması bir gün, beslenmesi ise yaklaşık üç gün süre ile yapılamamıştır ve bu nedenle de bakterilerin etkinliği önemli derecede düşmüştür. İşletmede 79-93. günler arasında 12 gün süresince sorunun aşılması için HRT değeri 48 saate kadar yükseltilmiştir. Bu süreçte reaktör çıkışında demir konsantrasyonu oldukça artmış olup, özellikle 85. günde reaktörde Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonun artması nedeniyle reaktör beslemesine 86. günde bir gün ara verilmiştir. Reaktör performansının geri kazanılması amacıyla, işletmenin 92. gününde reaktör pH değeri 1,5'e ayarlanmış musluk suyu ile bir gün süresince işletilmiştir. Bakteriyel aktivitenin yeniden yükseltilmesi ve demirden gelen toksik etkinin azaltılması için işletmenin 93-106. günleri arasında (periyot 6) giriş Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonu düşürölmüştür. Biyoreaktör ilk önce 700 mg/L Fe<sup>+2</sup> ile beslenmeye başlanmış, daha sonra Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonu kademeli olarak 1000 ve 1250 mg/L'ye çıkarılmıştır. Bu arada bakteriyel aktivitenin artmasını hızlandırmak amacıyla işletmenin 93 ile 127. günleri arasında TSB konsantrasyonu girişte iki kat arttırılarak 0,5 g/L seviyesine çıkartılmıştır. Reaktörde performansın artmasıyla birlikte işletmenin 7. periyodunda giriş Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonu yeniden 1400 mg/L'ye yükseltilmiştir. Bu dönemde reaktörde HRT değeri 48 saate tutulmuş olmakla birlikte, sadece işletmenin 109 ile 114. günlerinde HRT 24 saate tutulmuştur. Atıksu giriş pH değeri ortalama olarak  $1,72\pm0,05$  değerinde tutulmuştur. Bu periyotta ayrıca, reaktör işletimleri durdurularak kesikli deneyler yapılmış olup, detaylar aşağıda verilmiştir. Yapılan her kesikli deney için reaktör işletimleri durdurulmuş ve Fe<sup>+2</sup> reaktöre ani şekilde verilerek kesikli işletim altında reaktörde demir oksidasyon kinetiği

çalışılmıştır. 8, 9 ve 10. periyotlarda diğer işletme parametreleri sabit tutularak HRT değerleri sırasıyla 24, 12 ve 6 saate düşürülerek akı değerleri sırasıyla 2,55, 5,1 ve 10,2 LMH'e yükseltilmiştir.

Reaktör işletim sürecince zamana bağlı olarak akı ve HRT değişimi aşağıdaki şekilde ayrıca gösterilmiştir.



Şekil 7. İşletim sürecince HRT ve akı değişimleri

Sürekli besleme süresince işletmede kesinti yaşanmaması açısından SMBR'de 2 adet membran dönüşümlü olarak kullanılmıştır. İşletim sırasında TMP 0,5 bar'ı geçtiğinde biyoreaktör durdurulup membran çıkarılmış ve bir diğer yedek ile değiştirilmiştir. Tıkanmış olan membran öncelikle fiziksel olarak temizlendikten sonra 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde 24 saat bekletilerek kimyasal olarak yıkanmıştır.

### 2.3.2. Karışık Metal İçeren AMS ile Beslenen Seramik Bazlı Membran Biyoreaktörde Fe<sup>+2</sup> Oksidasyon Performansının İrdelenmesi

Bu çalışmada, SMBR'nin Fe<sup>+2</sup> oksidasyon performansı AMS'de bulunan (Tablo 4) diğer ağır metallerin (Cu, Co, Mn, Zn ve Ni) ve arseniğin (As) varlığında değerlendirilmiştir. Simüle edilen AMS'nin pH'sı, SMBR işletimi boyunca 2,0 civarında tutulmuştur. Heterotrofik biyokütle büyümesini desteklemek için inorganik besinlere ilave olarak bir önceki çalışmada olduğu gibi sentetik AMS'ye organik

madde kaynağı olarak TSB ilave edilmiştir. Dolayısıyla, sentetik çözelti ayrıca aksi belirtilmedikçe 250 mg/L TSB içermektedir. Sentetik AMS, oldukça yüksek konsantrasyonlarda Cu, Ni, Zn ve As içerecek şekilde hazırlanmıştır. Çalışmada, araştırmanın amaçlarından biri biyolojik  $Fe^{+2}$  oksidasyonundan sonra Fe ve As'yi birlikte çöktürmek olduğu için arseniğe özel önem verilmiştir.

Tablo 4. Sentetik AMS içeriği (pH =2,0)

| Elementler           | mg/L          | Metaller | mg/L |
|----------------------|---------------|----------|------|
| $Fe^{+2}$            | 250 ya da 750 | Cu       | 50   |
| $(NH_4)_2SO_4$       | 1250          | Co       | 10   |
| $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ | 500           | Mn       | 10   |
| TSB*                 | 250 ya da 0   | Zn       | 50   |
| $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ | 10            | Ni       | 50   |
| $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ | 1             | As (V)   | 25   |
| $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ | 1             |          |      |
| $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ | 1             |          |      |
| $MnSO_4 \cdot H_2O$  | 0,8           |          |      |
| $H_3BO_3$            | 0,6           |          |      |

\*SMBR TSB'siz beslendiği sürece (periyot 6, Tablo 5), besin çözeltisine P kaynağı olarak yaklaşık 22 mg/L  $KH_2PO_4$  eklendi.

SMBR, Tablo 5'te verildiği gibi çeşitli işletme koşulları altında toplamda 131 gün boyunca işletilmiştir. Birinci periyotta (Tablo 5), biyoreaktör HRT 24 saat olacak şekilde metal karışımı olmadan 250 mg/L  $Fe^{+2}$  ile beslenmiştir. Sonraki periyotlarda, metal karışımı sentetik besine ilave edilmiş ve biyoreaktör performansı değişen HRT ve akı koşulları altında değerlendirilmiştir (Tablo 5). İşletmenin 3. ve 4. periyotlarında, besindeki  $Fe^{+2}$  konsantrasyonu 250 mg/L'de tutularak HRT sırasıyla 12 saate ve 6 saate düşürülmüştür. İşletmenin 5. periyodunda ise; diğer ağır metallerin varlığında besin  $Fe^{+2}$  konsantrasyonu 750 mg/L'ye arttırılmıştır. Son olarak 6. periyotta TSB sentetik AMS'den çıkarılmış ve harici organik madde takviyesi olmadan SMBR

performansı değerlendirilmiştir. SMBR'deki  $Fe^{+2}$  yükleme hızı,  $Fe^{+2}$  veya HRT değerlerine bağlı olarak 0,25 ile 3,0 g/(L.gün) arasında değişmiştir.

Tablo 5. Metalli dönemde sürekli olarak işletilen SMBR işletim periyotları

| <i>Periyot</i> | <i>Gün</i> | <i>HRT<br/>(saat)</i> | <i>TSB<br/>(mg/L)</i> | <i><math>Fe^{+2}</math><br/>yükleme<br/>(g/L.gün)</i> | <i>Giriş<br/><math>Fe^{+2}</math><br/>(mg/L)</i> | <i>Akı*<br/>(LMH)</i> | <i>Metal<br/>varlığı</i> |
|----------------|------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------|--------------------------|
| 1              | 0-20       | 24                    | 250                   | 0,25                                                  | 250                                              | 2,55                  | yok                      |
| 2              | 20-41      | 24                    | 250                   | 0,25                                                  | 250                                              | 2,55                  | Tablo 4                  |
| 3              | 41-59      | 12                    | 250                   | 0,50                                                  | 250                                              | 5,10                  | Tablo 4                  |
| 4              | 59-83      | 6                     | 250                   | 1,00                                                  | 250                                              | 10,20-5,10            | Tablo 4                  |
| 5              | 83-105     | 6                     | 250                   | 3,00                                                  | 750                                              | 5,10                  | Tablo 4                  |
| 6              | 105-131    | 6                     | 0                     | 3,00                                                  | 750                                              | 5,10                  | Tablo 4                  |

\* 66. güne kadar bir, daha sonra iki membran modülü kullanılmıştır.

SMBR'de membran kirlenmesi, Trans Membran Basıncı (TMP) ölçümleri ile takip edilmiştir. Akı değerleri, HRT'ye ve SMBR'de kullanılan membran modülü sayısına bağlı olarak 2,55 ile 10,2 LMH arasında değişmiştir. TMP, yaklaşık 400 mbar'ı aştığında, üzerinde biriken kek veya jel tabakasını gidermek için membran permeat ile geri yıkanmıştır. İşletmenin 90. gününde ise kirlenen membranlar önce 1 M  $H_2SO_4$  solüsyonunda ve ardından bir gün %1 NaOCl solüsyonunda bekletilmiştir. Dolayısıyla, membranlar sadece bir defa kimyasal olarak yıkanmıştır. İşletmenin 99. günde, membran kirlenmesini azaltmak için periyodik geri yıkama döngüleri başlatılmıştır. Membranlar, her üç saatlik süre sonrasında 30 LMH'lik akıda 1 dakika süreyle permeat ile geri yıkanmıştır.

İşletmenin 5. periyodunda, SMBR çamurunun filtrelenebilirliğini görmek için Spesifik Filtrasyon Direnci (SRF), Süpernatant Filtrelenebilirliği (SF), Kılcal Emme Süresi (CST) ve viskozite ölçümleri yapılmıştır.

## 2.4. KESİKLİ DENEYLER

### 2.4.1. Metalsiz Çalışma Sırasında Gerçekleştirilen Kesikli Deneyler

Çalışma kapsamında iki farklı kesikli deney testi yapılmıştır. İlk olarak (Kesikli-1) reaktör içerisinde alınan bakteriler ile toplam hacmi 250 mL olan erlenlerde kesikli denemeler yapılmıştır. İkinci kesikli deney testleri (Kesikli-2) ise direkt olarak SMBR içerisinde yapılmış olup, reaktör işletimi durdurulmuş ve SMBR'ye ani olarak  $Fe^{+2}$  yüklemesi yapılarak demir oksidasyon performansı belirlenmiştir. Her iki kesikli deney için çalışma detayları aşağıda verilmiştir.

#### 2.4.1.1. Kesikli-1 denemeleri

İlk kesikli çalışmalarda sentetik atıksuda kullanılan TSB konsantrasyonunun etkisinin belirlenebilmesi ve farklı organik madde kaynağının etkisinin gözlenebilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, Tablo 6'da verilen farklı TSB ve yeast ekstrakt konsantrasyonları içeren besinler hazırlanarak 7 adet kesikli reaktör kurulmuştur.

Tablo 6. Organik madde etkisinin araştırıldığı kesikli reaktörlerin içerikleri

| KESİKLİ NO           | K-1 | K-2   | K-3  | K-4 | K-5  | K-6 | K-7  |
|----------------------|-----|-------|------|-----|------|-----|------|
| $Fe^{+2}$ (mM)       | 25  | 25    | 25   | 25  | 0    | 0   | 25   |
| TSB (g/L)            | 0   | 0,125 | 0,25 | 0,5 | 0,25 | 0,5 | -    |
| Yeast ekstrakt (g/L) | -   | -     | -    | -   | -    | -   | 0,25 |

Bu amaç doğrultusunda 250 mL hacme sahip 7 özdeş erlen kesikli reaktör olarak kullanılmıştır. Reaktör başlangıç etkili hacimleri toplamda 150 mL olacak şekilde erlenlere 130 mL besin ve 20 mL bakteri ilave edilmiştir. Kesikli deneyler; SMBR işletiminin 157. gününde yani Periyot-7'de alınan bakteri numunesiyle gerçekleştirilmiştir. Kesikli reaktörlere ilave edilen kimyasal çözeltiler stok olarak hazırlanmış ve her bir reaktöre gereken konsantrasyon 150 mL içerisinde sağlanacak şekilde bu stok çözeltilerden ilave edilmiştir. Bakterinin ilavesinden sonra pH değeri

1,9'a ayarlanmış musluk suyu ile kesikli reaktörlerde toplam su hacmi 150 mL'ye ayarlanmıştır. İlave edilecek bakteriler SMBR çamuru içerisinde alınmış (140 mL), bir kez santrifüj edilerek süpernatantı dökülmüştür. Ardından  $\text{Fe}^{+2}$  ve organik madde içermeyen besinle yıkanarak bir kez daha santrifüj edilmiştir. Yine süpernatant dökülerek pellet  $\text{Fe}^{+2}$  ve organik madde içermeyen besinle 140 mL'ye tamamlanmıştır. Böylece reaktör içinden bakteri ile birlikte gelecek olan organik madde ve  $\text{Fe}^{+2}$ 'nin elimine edilmesi amaçlanmıştır. Kesikli reaktörlere çamur ilave edilmeden önce başlangıç konsantrasyonlarını belirlemek için beşer mL numune alınmıştır. Bakteri ilavesinden sonra kesikli reaktörlerde başlangıç pH değeri 1,9-2,0 arasında kalmıştır. Ardından çamur ilavesi yapılan reaktörler 20 °C'ye ayarlanan çalkalamalı inkübatörde 48 saat boyunca işletilmiştir. Ölçümler için ilk gün 6. saate kadar iki saatte bir numune alınmıştır. İkinci gün 22. ve 29. saatlerde, üçüncü gün ise 46. saatte numune alınmıştır. Birinci reaktörde organik madde olmamasına karşın oksidasyon tespit edilmesi bakterilerin içsel solunum ile organik madde ihtiyaçlarını karşıladıklarını işaret ettiğinden bu reaktördeki işleme devam edilmesi kararlaştırılmıştır. Karşılaştırma yapılabilmesi açısından en iyi performansı gösteren üçüncü reaktör ile birlikte birinci reaktöre başlangıçta ilave edilen konsantrasyonlardaki  $\text{Fe}^{+2}$  ve organik madde (reaktör-1'e ilave edilmemiştir) tekrar ilave edilerek işletim aynı şekilde tekrarlanmıştır. İşletilen kesikli reaktörler Şekil 8'de görülmektedir.



Şekil 8. Kesikli reaktörlerin görünümü

#### **2.4.1.2. Kesikli-2 denemeleri**

İkinci kesikli çalışmaların amacı ise; farklı başlangıç  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonlarının (250, 500, 1000, 1500 ve 3000 mg/L) demir oksidasyon hızına etkisinin belirlenebilmesidir. Bu amaç doğrultusunda beş farklı kesikli deney yapılmıştır. Kesikli deneyler SMBR'nin 48 saat HRT'de sürekli olarak çalıştığı periyotta (periyot 7) ve permeat  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonu 20 mg/L altında iken yapılmıştır. Her bir kesikli deney arasında en az 48 saat olacak şekilde deneyler yapılmıştır. Böylece seramik membran biyoreaktör (SMBR)'deki bakterilerin eski performansına dönmesi için zaman tanınmıştır. Sürekli olarak işletilen SMBR, kesikli deney yapılacağı zaman kapatılarak deneyler bu reaktörde gerçekleştirilmiştir.  $\text{Fe}^{+2}$  yüklemesi yapılmadan önce biyoreaktörden eklenecek  $\text{Fe}^{+2}$  çözeltisi hacmi kadar permeat çekilmiştir. Ardından biyoreaktör içinden  $\text{Fe}^{+2}$  ölçümü için numune alınmış ve ORP ölçülmüştür. Hemen sonrasında  $\text{Fe}^{+2}$  yüklemesi yapılarak 2 dakikada bir ORP verileri kaydedilmiştir. Ayrıca, ölçülen ORP sonuçlarından yararlanmak suretiyle mevcut  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonları tahmin edilerek çeşitli seviyelerde biyoreaktör içerisinden  $\text{Fe}^{+2}$  ölçümü için numuneler alınmıştır. Kesikli deney başlangıçlarında ölçülen ORP seviyelerine tekrar ulaşıldığında deneyler sonuçlandırılmış ve SMBR tekrar sürekli işleme başlatılmıştır.

#### **2.4.2. Metalli Çalışma Sırasında Gerçekleştirilen Kesikli Deneyler**

Çalışma kapsamında iki farklı kesikli deney testi yapılmıştır. İlk olarak (Kesikli-3) reaktör içerisinden alınan bakteriler ile toplam hacmi 1 L olan şişelerde kesikli denemeler yapılmıştır. İkinci kesikli deney testleri (Kesikli-4) ise direkt olarak SMBR içerisinde yapılmış olup, her bir periyot sonunda reaktör işletimi durdurulmuş ve SMBR'ye o periyotta beslenen  $\text{Fe}^{+2}$  ani olarak yükleme yapılarak demir oksidasyon performansı belirlenmiştir. Her iki kesikli deney için çalışma detayları aşağıda verilmiştir.

#### 2.4.2.1. Kesikli-3 denemeleri

İlk olarak, 4. periyot sırasında 66. günde SMBR'den alınan 10 mL çamur numunesi ile 1 L'lik kesikli bir reaktör kurulmuştur. Bu kesikli reaktörde başlangıç TSB ve  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonlarının her biri 250 mg/L'de tutulmuştur. Biyokütlenin kesikli şartlara alışması için, reaktör üç döngüde aynı konsantre çözelti ile beslenmiştir. Ardından,  $\text{Fe}^{+2}$  ve TSB konsantrasyonlarının  $\text{Fe}^{+2}$  oksidasyon hızı ve biyokütle büyümesi üzerindeki etkisini değerlendirmek için üç adet paralel 1 L hacimli kesikli reaktörler işletilmiştir. Tüm paralellerdeki başlangıç TSB konsantrasyonları 25 mg/L'de tutularak başlangıç pH değerleri sülfürik asit kullanılarak yaklaşık 2,0'ye ayarlanmıştır. Tüm reaktörler, yukarıda açıklanan kesikli reaktörden elde edilen 250 mL çamur ile aşılanmıştır. Bu sayede, çalışmalarda kesikli besleme koşullarına alışmış biyokütle kullanılmıştır. İlk kesikli reaktör (BR-1)  $\text{Fe}^{+2}$  yokluğunda çalıştırılırken, ikinci (BR-2) ve üçüncü (BR-3) reaktörlerin başlangıç  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonları sırasıyla, 250 ve 2500 mg/L'ye ayarlanmıştır. BR-1'in yaklaşık 45 saatlik çalışmasından sonra,  $\text{Fe}^{+2}$  içermeyen ortamda biyokütlenin büyüüp büyümediğini görmek için 250 mg/L TSB eklenmiştir. Kesikli reaktörlerin çalışma koşulları Tablo 7'de özetlenmiştir.

Tablo 7. Kesikli-3 deney setinin işletme koşulları

| Kesikli No | TSB (mg/L) | $\text{Fe}^{+2}$ (mg/L) | Aşı Miktarı (mL) |
|------------|------------|-------------------------|------------------|
| BR-1       | 25*        | -                       | 250              |
| BR-2       | 25         | 250                     | 250              |
| BR-3       | 25         | 2500                    | 250              |

\*45 saat sonra 250 mg/L TSB eklendi.

#### 2.4.2.2. Kesikli-4 denemeleri

SMBR'nin metalli besinle çalıştırıldığı ikinci sürekli işletimde her bir işletim periyodu sonunda, SMBR'nin sürekli çalışması durdurulmuş ve reaktöre o periyotta beslenen  $\text{Fe}^{+2}$  miktarı doğrudan konsantre  $\text{Fe}^{+2}$  çözeltisi ile eklenmiştir. SMBR daha sonra havalandırılarak kesikli olarak çalıştırılmış ve  $\text{Fe}^{+2}$ , ORP ve pH'nın zamana bağlı

değişimini değerlendirmek için reaktörden farklı zamanlarda numuneler alınmıştır. ORP değeri sürekli çalışma sırasında kaydedilen değere, yani ORP>600 mV'ye ulaşana kadar kesikli işletim sürdürülmüştür. Böylelikle Tablo 5'te verilen çalışma koşullarının Fe<sup>+2</sup> oksidasyon kinetiği üzerindeki etkileri de önceki çalışmamıza benzer şekilde değerlendirilmiştir (Kesikli-2). İşletmenin yönetimi Bölüm 2.4.1.2'de ayrıntılarıyla açıklandığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

## 2.5. DEMİR OKSİDASYON KİNETİĞİNİN BELİRLENMESİ

SMBR'nin metal karışımı olmadan sadece Fe<sup>+2</sup> ile beslendiği dönemde gerçekleştirilen ve yukarıda bahsedilen (Bölüm 2.4.1.2) Kesikli-2 çalışmalarında her bir giriş Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonu için elde edilen Fe<sup>+2</sup> oksidasyon hızı mg-Fe/(g-UAKM.dakika) olarak belirlenmiştir. Bu amaçla, belirlenen Fe<sup>+2</sup> oksidasyon hızı reaktörde ölçülen UAKM konsantrasyonuna göre normalize edilmiştir. Farklı başlangıç Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonları için elde edilen hızlar kullanılarak Monod denkleminin uygunluğu test edilmiş olup, aşağıda verilen Monod denkleminin ait *K<sub>s</sub>* ve *k* hız ifadeleri belirlenmiştir.

$$q = - \frac{kS}{K_s + S}$$

Burada,

*q* = Spesifik Fe<sup>+2</sup> oksidasyon hızı, mg-Fe<sup>+2</sup>/(g-UAKM.dakika)

*k* = maksimum spesifik Fe<sup>+2</sup> oksidasyon hızı, mg-Fe<sup>+2</sup>/(g-UAKM.dakika)

*S* = Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonu, mg- Fe<sup>+2</sup>/L

*K<sub>s</sub>* = Fe<sup>+2</sup> yarı doygunluk katsayısı, mg- Fe<sup>+2</sup>/L.

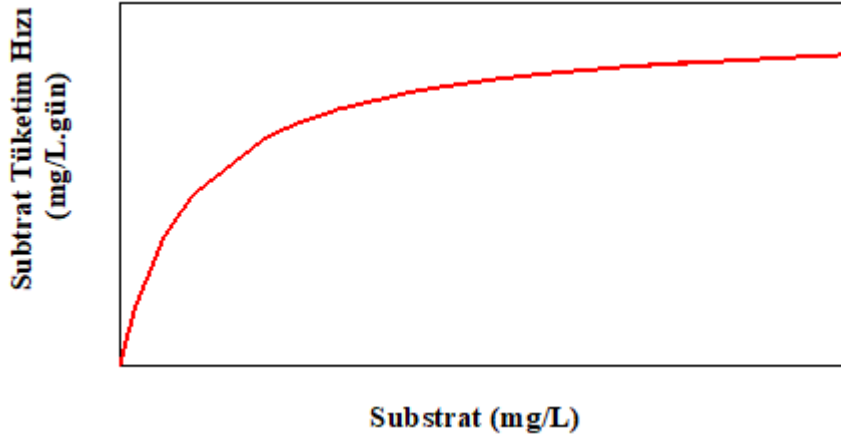
Substrat tüketim hızı ayrıca aşağıdaki denklemle de ifade edilebilir.

$$r_{su} = \frac{dS}{dt} = -q \cdot X = - \frac{kXS}{(K_s + S)}$$

Burada,

X= biyokütle konsantrasyonu, g-UAKM/L

Monod Denklemine göre substrat kullanım hızı ile substrat konsantrasyonu arasındaki ilişki aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



Şekil 9. Monod denklemine göre substrat tüketim hızı ile substrat konsantrasyonu arasındaki ilişki

Elde edilen verilerin Monod denklemine uyarlanarak k ve K<sub>s</sub> değerlerinin tahmin edilmesinde SigmaPlot 12.0 programı kullanılmış olup sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

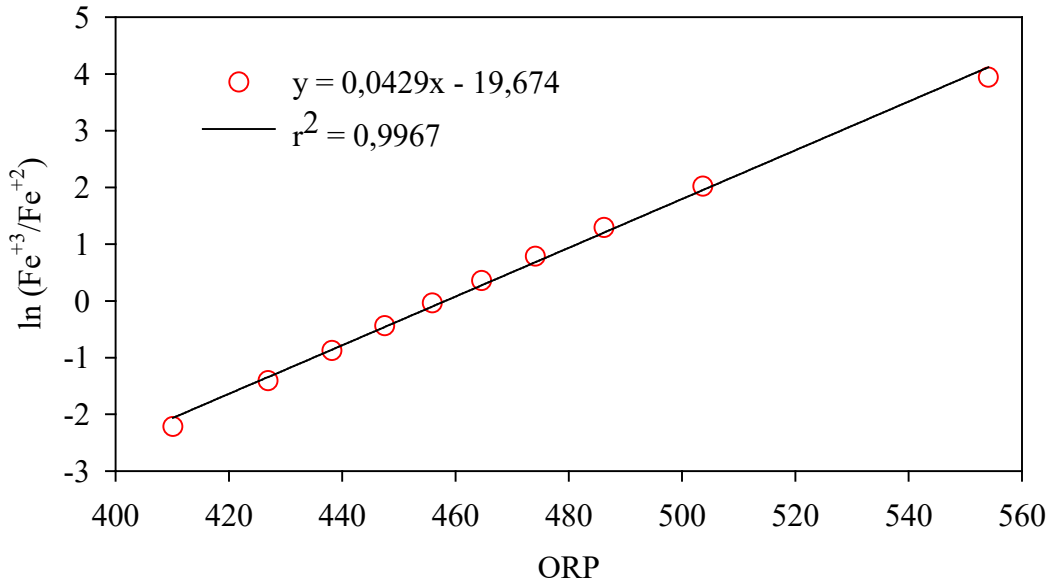
İlave olarak elde edilen veriler kullanılarak yukarıda verilen substrat kullanım hızı

$$\left(\frac{dS}{dt} = - \frac{kXS}{(K_s + S)}\right)$$

ifadesinin analitik çözümü gerçekleştirilerek, zamana bağlı olarak Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonunun değişimi tahmin edilmiş ve elde edilen deneysel verilerle model çıktıları kıyaslanmıştır. Bu amaçla POLYMATH Educational 6.1 yazılımı kullanılmıştır. Yapılan modelleme çalışmasında kesikli deney süresince bakteri konsantrasyonunun değişmediği kabul edilmiştir. Yukarıda bahsedildiği gibi denemeler SMBR içerisinde yapıldığında UAKM değerleri 2 g/L değerinin üzerinde olup, kesikli denemede önemli bir artış olmayacağı rahatlıkla kabul edilebilir.

## 2.6. $\ln(\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2})$ İLE ORP KALİBRASYONU

Bir çözeltinin oksitlendirme veya indirgeme potansiyelinin belirlenmesinde en önemli parametre oksidasyon redüksiyon potansiyeli (ORP) olarak adlandırılan parametredir. Redoks potansiyeli (ORP) ortamdaki demir miktarının tahmin edilmesi açısından önemli bir veridir. ORP ile  $\text{Fe}^{+2}$  tahmini yapılabilmesi için farklı konsantrasyonlarda iki farklı değerlikte demir ( $\text{Fe}^{+2}$  ve  $\text{Fe}^{+3}$ ) bulunan çözeltilerde hem  $\text{Fe}^{+2}$  hem de ORP ölçümü yapılmıştır. Bu sayede Şekil 10'da görüldüğü gibi ORP ve  $\ln(\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2})$  arasında oldukça anlamlı bir korelasyon ( $r^2=0,9967$ ) bulunmuştur.



Şekil 10. ORP ve  $\text{Fe}^{+2}$  arasındaki ilişkiyi gösterir grafik

Kalibrasyon eğrisinin hazırlanmasında demir iyonları kaynakları olarak besin ( $\text{Fe}^{+2}$ ) ve permeat ( $\text{Fe}^{+3}$ ) kullanılmıştır. Böylece aynı iyonik şiddet altında ölçümler yapılarak kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Çalışma sırasında toplam Fe konsantrasyonu sabit kaldığından elde edilen kalibrasyon eğrisi kullanılarak ortamda bulunan  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonu ORP ölçümü ile tahmin edilebilir. Bu önemli bir bulgu olup, özellikle gerçek ölçekli reaktörlerde ölçümü kolay ve on-line yapılacak olan bir parametre ile reaktör performansı net olarak belirlenebilecektir. Benzer bir yaklaşım ayrıca Sandström ve Mattsson (2001) tarafından da önerilmiştir. Şekil 10'da da gözlendiği

gibi ORP datası ile  $\ln(\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2})$  değerleri arasında oldukça yüksek oranda bir korelasyon ( $r^2=0,9967$ ) elde edilmiş olup, haliyle ölçülen ve tahmin edilecek  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonlarının birbirine yakın olacağı beklenebilir. ORP verisi kullanılarak  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonu, aşağıdaki formülle hesaplanabilir.

$$\text{Fe}^{+2} = \frac{\text{Toplam Fe}}{\{e^{(\text{ORP} \cdot 0,0429 - 19,674)} + 1\}}$$

Bu yöntem özellikle kesikli deneylerdeki ölçümlerde kolaylık sağlaması açısından önemlidir.

## **2.7. DEMİR VE ARSENİĞİN BİYOJENİK SCHWERTMANNİTE OLARAK BİRLİKTE ÇÖKELTİLMESİ**

Metalli sürekli işletim dönemindeki 2, 5 ve 6. periyotların sonunda (Tablo 5), SMBR permeatı, eş zamanlı  $\text{Fe}^{+3}$  ve As(V) çökeltilmesi için kullanılmıştır. Bu amaçla, As(V) ile  $\text{Fe}^{+3}$ 'ün birlikte çökeltilmesi ve/veya adsorptif olarak giderilmesinde optimum pH'ya karar vermek için 2. periyotta toplanan SMBR permeatı 5 N NaOH çözeltisi ile dört farklı pH (3,0; 3,5; 4,0 ve 4,5) değerlerine ayarlanmıştır. İşletmenin 2. periyodunda yapılan deneyler, pH 3,0'te hem Fe hem de As gideriminin sadece kısmi olduğunu göstermiştir. Bu nedenle diğer periyotlarda, yani 5 ve 6. periyotlarda Fe ve As'nin eşzamanlı ve seçici çökeltilmesi amacıyla biyogenik schwertmannite üretmek için sadece pH 3,5 ve 4,0'te çöktürme testleri gerçekleştirilmiştir. Deneylerde, SMBR'den 250 mL permeat toplanmış ve pH, 5 N NaOH çözeltisi ilave edilmek suretiyle yaklaşık 5 dakika boyunca sürekli ve kuvvetli bir şekilde karıştırılarak hedef değere ayarlanmıştır. Daha sonra, pH'sı ayarlanmış permeat 250 mL'lik mezürlere alınarak yaklaşık 30 dakika çökelmeye bırakılmıştır. Çökelme neticesinde süpernatanttan numune alınarak metal ve As ölçümleri için şırıngayla filtreden (gözenek boyutu 0,45  $\mu\text{m}$ ) geçirilmiştir.

## 2.8. BAKTERİ POPÜLASYONU TAYİNİ

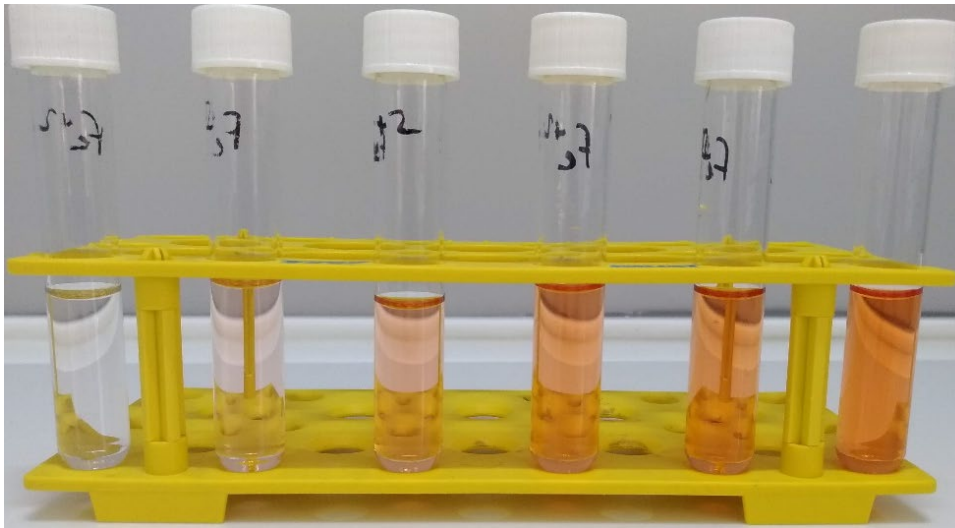
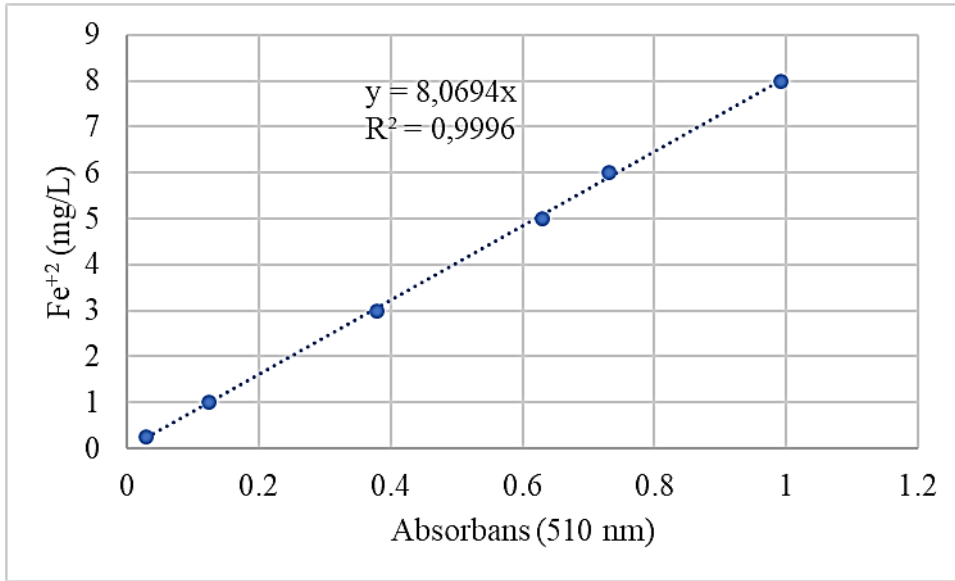
Biyoreaktörde baskın türlerin belirlenmesi amacıyla reaktör işletimi sırasında numuneler alınmış ve moleküler biyolojik tekniklerle baskın türler belirlenmiştir. Bu kapsamda yapılan analizler projenin (Proje Numarası: F-GAP-2019-1487) ayrı bir iş paketi olarak proje araştırmacılarından Doç. Dr. Pınar Aytar Çelik yönetiminde Eskişehir Osmangazi Üniversitesinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler bu tez kapsamında yapılan çalışmaların bir kısmıyla birlikte yayımlanmış (Demir ve diğerleri, 2020) olup, moleküler çalışmalarda kullanılan yöntemlere ilgili makaleden ulaşılabilir.

## 2.9. ANALİZLER

Reaktör içerisinden alınan örnekler analiz yapılmadan önce 0,45 µm gözenek açıklığına sahip şırınga filtreden geçirilmiştir. Permeattan yapılacak analizler için ekstra filtreleme yapılmamıştır. KOİ kapalı reflux metodu ile ölçülürken,  $Fe^{+2}$  1,1 Fenantrolin yöntemi ile spektrofotometrede 510 nm dalga boyunda ölçülmüştür.  $Fe^{+2}$ , KOİ ölçümünde girişim yaptığından hem sitokiyometrik olarak hem de bilinen konsantrasyondaki  $Fe^{+2}$  çözeltisinin KOİ'sinin ölçülmesi suretiyle  $Fe^{+2}$ 'den gelen KOİ değeri toplam KOİ değerinden çıkartılarak sadece organik maddeden gelen KOİ değeri hesaplanmıştır. Teorik olarak 1 mg  $Fe^{+2}$ 'nin  $Fe^{+3}$ 'e oksidasyonu için 0,14 mg  $O_2$  gerekmektedir. Laboratuvarda yapılan çalışmalarda ise teorik değere oldukça yakın olarak 1 mg  $Fe^{+2}$ 'nin 0,16 mg KOİ'ye eş değer olduğu deneysel olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla, reaktör giriş ve çıkışında ölçülen KOİ değerinden,  $Fe^{+2}$ 'den gelen teorik KOİ değeri çıkartılarak organik madde kaynaklı KOİ değeri hesaplanmıştır. Ayrıca,  $Fe^{+3}$ 'ün KOİ ölçümüne herhangi bir katkısının olmadığı da laboratuvar çalışmalarında tespit edilmiştir.  $Fe^{+2}$  ölçümünde Standard Methods: 3500-Fe B: Iron by Phenanthroline (APHA, 2005) yöntemi kullanılmış olup, elde edilen kalibrasyon aşağıda sunulmuştur (Şekil 11).

Askıda Katı Madde (AKM) ve Uçucu Askıda Katı Madde (UAKM) ölçümü için her seferinde reaktörden yirmişişer mL çamur numunesi (paralel çalışılmıştır) alınmıştır.

Alınan numuneler santrifüj edildikten sonra süpernatant dökülerek çözünmüş katıların elimine edilebilmesi açısından pelletler 2 sefer 50 mL saf suyla tamamlanarak santrifüjlenmek suretiyle yıkanmıştır. Ardından pelletler darası alınmış krozelere saf su yardımıyla aktarılarak 103 °C'ye ayarlanmış etüvde 18 saat boyunca kurutulmuştur. Ardından AKM hesabı için krozelerin tartımı alındıktan sonra 550 °C'ye ısıtılmış kül fırınında 45 dakika yakılan krozeler UAKM hesabı için tekrar tartılmıştır. Krozeler her sıcak uygulamasından sonra desikatörde soğutulmuş ve oda sıcaklığına geldikten sonra tartımları yapılmıştır.



Şekil 11. Fe<sup>2+</sup> ölçümü için hazırlanan kalibrasyon grafiği (üstte) ve farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltiler (altta)

Permeattaki toplam Fe ölçümü için ilk olarak Hasan Kalyoncu Üniversitesinde bulunan Perkin Elmer Optima 8000 ICP-OES cihazı kullanılmış olup, daha sonra askorbik asit kullanılarak tüm  $Fe^{+3}$ 'ün  $Fe^{+2}$ 'ye indirgenmesi sağlanmış (Johnson ve Hallberg, 2005) ve sonrasında  $Fe^{+2}$  analizi yapılmak suretiyle toplam demir ölçülmüştür. ORP WTW Multi 3420 ile ölçülürken, pH HACH HQ40d multimetre ile ölçülmüştür. Spektrofotometrik ölçümler ise HACH DR 5000 UV-Vis cihazıyla gerçekleştirilmiştir.

Spesifik filtrasyon direnci (SRF), süpernatant filtrelenabilirliği (SF), kapiler emme süresi (CST) ve viskozite analizleri uygun literatür çalışmalarına göre (Dereli ve diğerleri, 2014; Yurtsever ve diğerleri, 2021, 2016) gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda SRF ve SF analizleri Sterlitech HP4750 Stirred Cell dead-end filtrasyon düzeneği, CST ölçümü Triton Type 304M cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Viskozite ise Brookfield LVDV-E viskozitemetre cihazıyla ölçülmüştür.

Cu, Co, Mn, Zn, Ni ve As analizleri ise Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi (ARUM)'nde bulunan Thermo ICAP RQ ICP-MS cihazı ile ölçtürülmüştür.



## BÖLÜM III SONUÇLAR

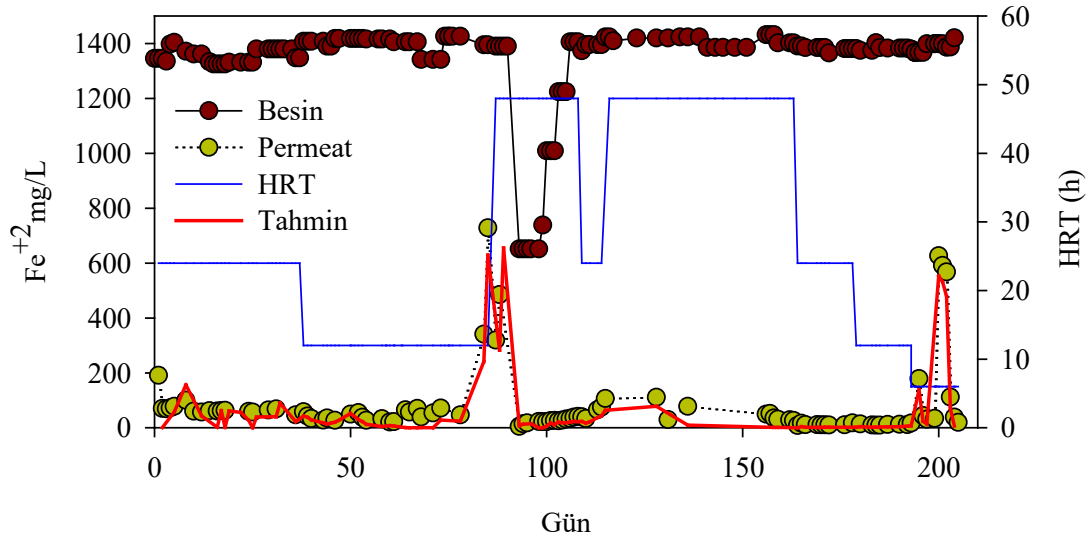
### 3.1. SMBR'DE $\text{Fe}^{+2}$ OKSİDASYON PERFORMANSININ KARIŞIK METAL YOKLUĞUNDA İRDELENMESİ

Heterotrofik  $\text{Fe}^{+2}$  oksitleyen bakteriler sentetik AMS ile zenginleştirilmiş olup, farklı HRT,  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonu, pH ve akı değerlerinde seramik membran biyoreaktör (SMBR) performansı detaylı olarak araştırılmıştır. Bu amaçla Tablo 3'te verildiği gibi reaktör 205 gün süresince toplam 10 ayrı periyotta farklı koşullar altında işletilmiştir. Aktif hacmi 3 L olan SMBR'de besin giriş ve permeat debisi 3 L'ye ayarlanmak suretiyle biyoreaktör Periyot-1 (0-38. gün) (Tablo 3)'de HRT 24 saat ve akı 2,55 LMH olacak şekilde işletilmiştir. Bu periyotta  $\text{Fe}^{+2}$  oksidasyonu performansı %95 olup, permeatta ortalama  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonu  $66 \pm 12$  mg/L olarak gözlenmiştir (Şekil 12). Besin pH değeri girişte 2,3 iken permeatta pH ortalama değeri  $2,6 \pm 0,5$  olarak ölçülmüştür (Şekil 13). Girişte  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonunun yüksek olması nedeniyle, giriş ORP değeri 366 mV olup, reaktörde  $\text{Fe}^{+2}$ 'nin  $\text{Fe}^{+3}$ 'e oksitlenmesiyle birlikte permeatta ortalama ORP değeri  $557 \pm 43$  mV olarak ölçülmüştür (Şekil 14). KOİ ise permeatta ortalama  $67 \pm 32$  mg/L olarak ölçülmüştür (Şekil 15). Giriş KOİ konsantrasyonu ortalama değeri  $229 \pm 40$  mg/L olup, %71 oranında KOİ oksidasyonu gerçekleşmiştir. İlk periyotta biyoreaktördeki ortalama biyokütle konsantrasyonu  $612 \pm 351$  mg-AKM/L ve  $390 \pm 147$  mg-UAKM/L olarak ölçülmüştür (Şekil 18).

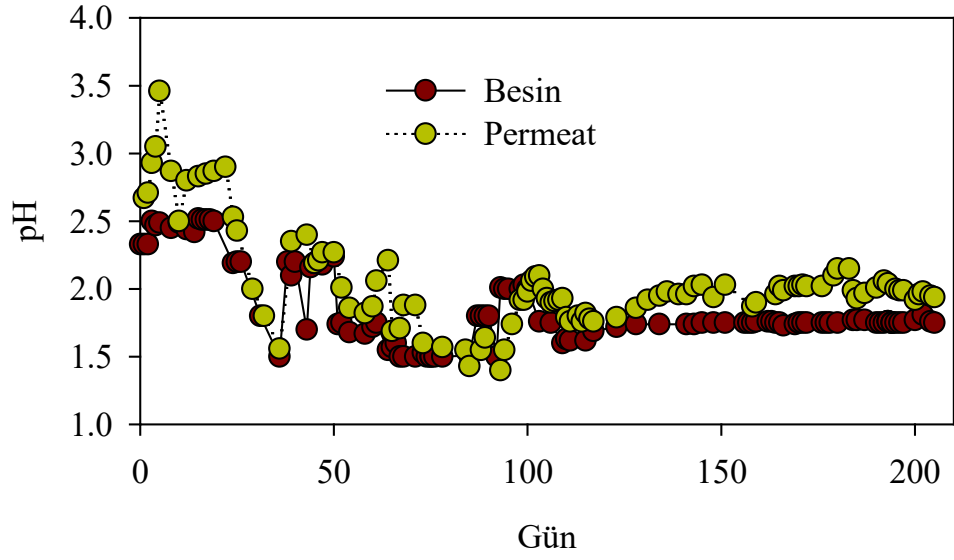
Aşağıda Tablo 8'de Periyot-1 için elde edilen ortalama değerler ayrıca toplu olarak sunulmuştur.

Tablo 8. Sürekli işletimde Periyot-1 (0-38. gün)'de elde edilen ortalama değerler

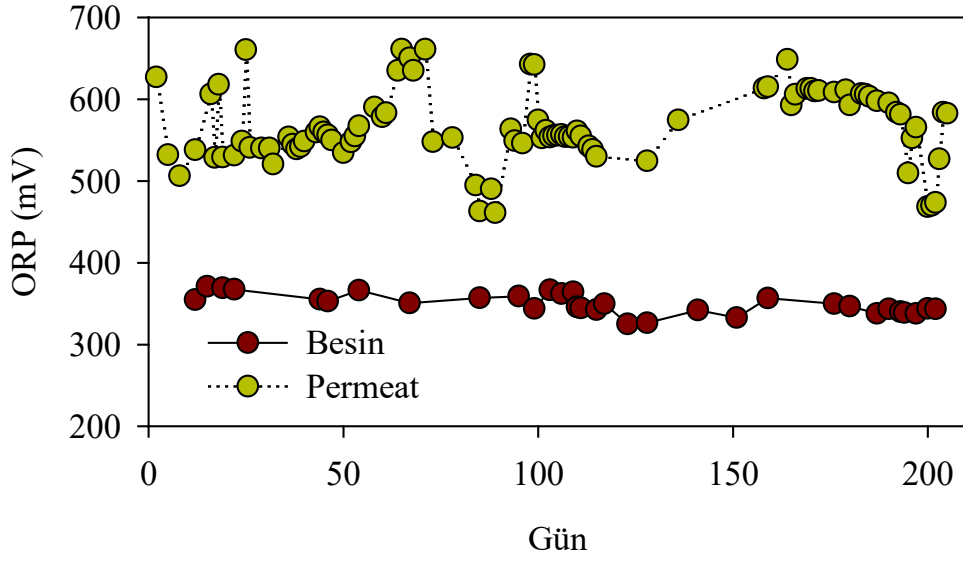
| Parametre               | Ortalama $\pm$ stdv |                  |
|-------------------------|---------------------|------------------|
|                         | Giriş               | Çıkış            |
| Fe <sup>+2</sup> (mg/L) | 1354,7 $\pm$ 24,7   | 65,6 $\pm$ 11,7  |
| pH                      | 2,3 $\pm$ 0,26      | 2,6 $\pm$ 0,47   |
| ORP (mV)                | 365,6 $\pm$ 7,3     | 556,9 $\pm$ 43,3 |
| KOİ (mg/L)              | 229 $\pm$ 40        | 67 $\pm$ 32      |
| Akı (LMH)               | -                   | 2,55 $\pm$ 0,0   |
| HRT (saat)              | 24,0 $\pm$ 0,0      |                  |
| Sıcaklık (°C)           | 21,2 $\pm$ 1.4      |                  |



Şekil 12. HRT ve besin-permeat Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonları



Şekil 13. Besin ve permeat pH değerleri



Şekil 14. Besin ve Permeat ORP değerleri

İşletmenin ikinci periyodunda (38-51. günler) biyoreaktöre giren debi iki katına çıkartılarak HRT değeri 12 saate düşürülmüştür. Ayrıca, reaktör girişinde pH ortalama değeri 2,1 olarak ölçülmüştür. Artan debi ile birlikte reaktörde ortalama akı 5,1 LMH değerine yükselmiştir. SBR’de hidrolik bekletme süresinin düşürülmesine rağmen biyoreaktör çıkışında  $Fe^{+2}$  konsantrasyonu ortalama değeri  $39 \pm 12$  mg/L ölçülmüş

olup, ortalama  $Fe^{+2}$  oksidasyon performansı %97'nin üzerinde gerçekleşmiştir. Girişte ortalama ORP değeri 354 mV iken permeatta bu değer 551 mV olmuştur. SBR işletme sıcaklığı yaklaşık 23 °C olarak ölçülmüştür. Bu periyotta oldukça yüksek oranda KOİ giderim verimi de elde edilmiş olup, organik madde kaynaklı giriş ve çıkış KOİ konsantrasyonları ortalama değerleri sırasıyla, yaklaşık 200 ve 20 mg/L olarak belirlenmiş olup, ortalama %90 oranında giderim elde edilmiştir. İkinci periyotta gözlenen ortalama değerler aşağıda Tablo 9'da sunulmuştur.

Tablo 9. Sürekli işletimde Periyot-2 (38-51. gün)'de elde edilen ortalama değerler

| Parametre        | Ortalama $\pm$ stdv |                  |
|------------------|---------------------|------------------|
|                  | Giriş               | Çıkış            |
| $Fe^{+2}$ (mg/L) | 1407,0 $\pm$ 10,9   | 39,0 $\pm$ 11,6  |
| pH               | 2,1 $\pm$ 0,17      | 2,3 $\pm$ 0,08   |
| KOİ (mg/L)       | 198 $\pm$ 3         | 19 $\pm$ 3       |
| ORP (mV)         | 354,1 $\pm$ 1,6     | 550,8 $\pm$ 10,7 |
| Akı (LMH)        | -                   | 5,1 $\pm$ 0,0    |
| HRT (saat)       | 12,0 $\pm$ 0,0      |                  |
| Sıcaklık (°C)    | 22,8 $\pm$ 1,4      |                  |

İşletmenin 3. periyodunda HRT değeri 12 saatte tutulurken, giriş pH değeri 1,72'ye düşürülmüştür. Çıkış pH değeri ise Reaksiyon-2 uyarınca (Kaksonen ve diğerleri, 2014) demir oksidasyonunun asit tüketmesine bağlı olarak 1,9 $\pm$ 0,1 değerine yükselmiştir.

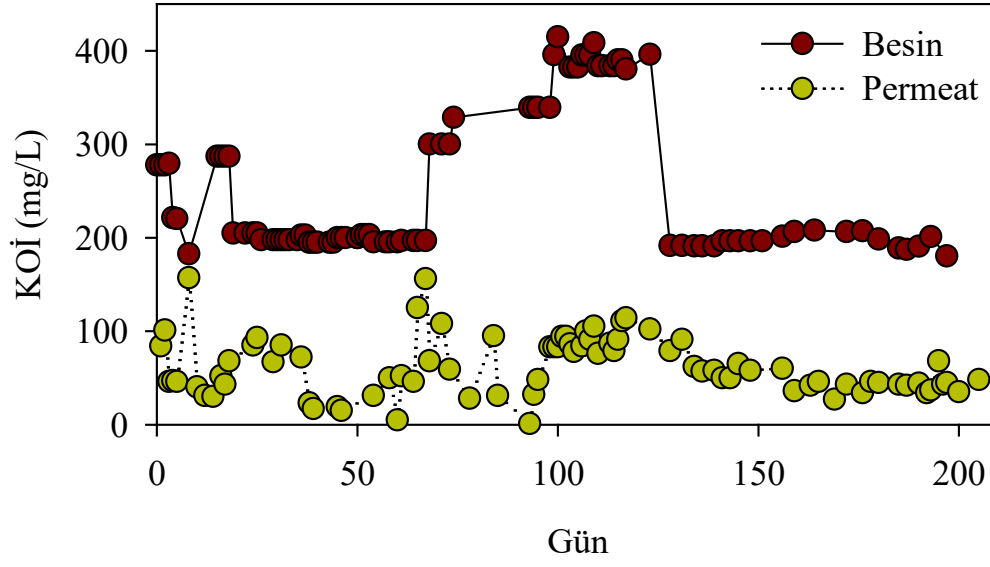
Girişte yaklaşık 367 mV olan ORP değeri çıkışta 570 mV civarında kalmıştır. Buna bağlı olarak çıkış  $Fe^{+2}$  konsantrasyonu 33 $\pm$ 13 mg/L değerinde kalmış olup, ortalama  $Fe^{+2}$  oksidasyon performansı %98'e ulaşmıştır. KOİ giriş ve çıkış değerleri ise

sırasıyla, yaklaşık 200 ve 35 mg/L değerlerinde kalmış olup, ortalama organik madde kaynaklı KOİ oksidasyon performansı %83 olarak belirlenmiştir. Periyot-3 için elde edilen ortalama değerler aşağıdaki tabloda ayrıca paylaşılmıştır.

Tablo 10. Sürekli işletimde Periyot-3 (51-64. gün)'te elde edilen ortalama değerler

| Parametre                     | Ortalama $\pm$ stdv |                  |
|-------------------------------|---------------------|------------------|
|                               | Giriş               | Çıkış            |
| <b>Fe<sup>+2</sup> (mg/L)</b> | 1415,2 $\pm$ 4,0    | 32,6 $\pm$ 12,9  |
| <b>pH</b>                     | 1,72 $\pm$ 0,04     | 1,9 $\pm$ 0,10   |
| <b>KOİ (mg/L)</b>             | 199 $\pm$ 4         | 35 $\pm$ 22      |
| <b>ORP (mV)</b>               | 366,5               | 570,4 $\pm$ 16,7 |
| <b>Akı (LMH)</b>              | -                   | 5,1 $\pm$ 0,0    |
| <b>HRT (saat)</b>             | 12,0 $\pm$ 0,0      |                  |
| <b>Sıcaklık (°C)</b>          | 26,6 $\pm$ 0,6      |                  |

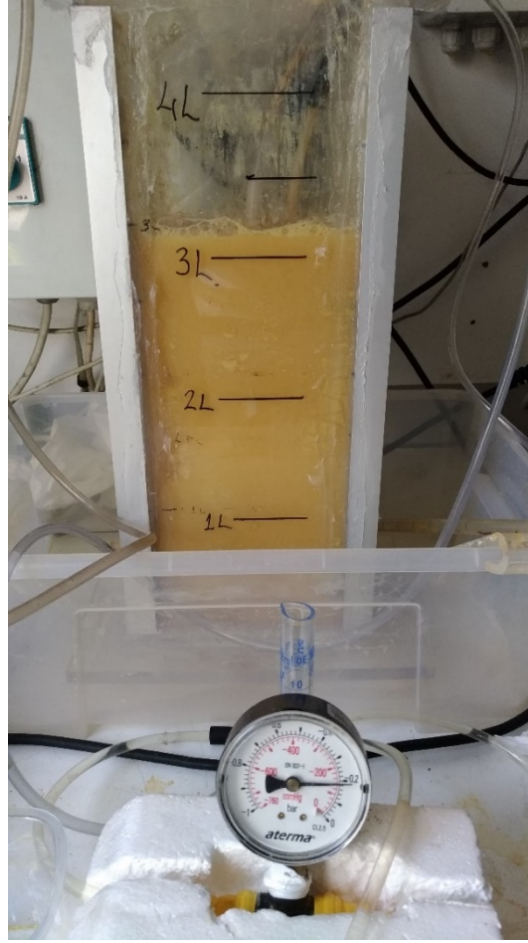
İşletmenin 4. periyodunda (64-79. günler) giriş pH değeri 1,5 değerine düşürülmüş olup, diğer işletme parametreleri sabit tutulmuştur. Bu periyotta ortalama çıkış Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonu 57,6 $\pm$ 12 mg/L olup, demir oksidasyon performansı %96 olmuştur. Çıkış ORP değerleri ortalaması ise 621 $\pm$ 49 mV olmuştur. Reaktör giriş ve çıkışında organik madde kaynaklı KOİ konsantrasyonu ortalama değerleri ise sırasıyla, yaklaşık 260 ve 84 mg/L değerlerinde kalmış olup, ortalama KOİ oksidasyon performansı yaklaşık %68 olmuştur. İşletme periyodunca elde edilen ortalama değerler Tablo 11'de sunulmuştur.



Şekil 15. Besin ve permeattaki KOİ konsantrasyonlarının değişimi

Tablo 11. Sürekli işletimde Periyot-4 (64-79. gün)'te elde edilen ortalama değerler

| Parametre                     | Ortalama± stdv |            |
|-------------------------------|----------------|------------|
|                               | Giriş          | Çıkış      |
| <b>Fe<sup>+2</sup> (mg/L)</b> | 1397,3±37,0    | 57,6±12,1  |
| <b>pH</b>                     | 1,5±0,03       | 1,79±0,22  |
| <b>KOİ (mg/L)</b>             | 260±60         | 84±46      |
| <b>ORP (mV)</b>               | 350,7          | 620,6±49,1 |
| <b>Akı (LMH)</b>              | -              | 5,1±0,0    |
| <b>HRT (saat)</b>             | 12,0±0,0       |            |
| <b>Sıcaklık (°C)</b>          | 27,3±0,4       |            |



Şekil 16. SMBR'nin 65. gününe ait görseli

İşletmenin 78. gününden sonra teknik nedenlerden dolayı reaktörün havalandırması bir gün, beslenmesi ise yaklaşık üç gün süre ile yapılamamıştır ve bu nedenle de bakterilerin etkinliği önemli derecede düşmüştür. İşletmede 79-93 günler arasında (5. periyot) 13 gün süresince sorunun aşılması çalışmaları yapılmıştır. HRT değeri 87. güne kadar 12 saat iken 87. günden sonra HRT değeri 48 saate yükseltilmiştir. Bu süreçte reaktörde demir konsantrasyonu oldukça artmış olup (Şekil 12), özellikle 85. günde reaktörde  $Fe^{+2}$  konsantrasyonu 728 mg/L değerine ulaşmıştır. Bu nedenle işletmenin 86. gününde işletmeye bir gün ara verilmiştir. Bu işlemlerden sonuç alınamayınca işletmenin 92. günü itibarıyla bakteriyel aktivitenin yeniden yükseltilmesi ve demirden gelen toksik etkinin azaltılması için biyoreaktör pH'sı 1,5 olan ve demir içermeyen musluk suyuyla beslenmiştir. Bu dönemde reaktör giriş ve çıkışına ait ortalama değerler aşağıdaki tabloda sunulmuştur.

Tablo 12. Sürekli işletimde Periyot-5 (79-93. gün)'te elde edilen ortalama değerler

| Parametre                     | Ortalama±stdv |             |
|-------------------------------|---------------|-------------|
|                               | Giriş         | Çıkış       |
| <b>Fe<sup>+2</sup> (mg/L)</b> | 1391,7±2,6    | 468,3±188,1 |
| <b>pH</b>                     | 1,70±0,15     | 1,54±0,09   |
| <b>KOİ (mg/L)</b>             | 200           | 63±45       |
| <b>ORP (mV)</b>               | 357,0         | 477,5±17,7  |
| <b>Akı (LMH)</b>              | -             | 2,55±2,0    |
| <b>HRT (saat)</b>             | 36,0±18,6     |             |
| <b>Sıcaklık (°C)</b>          | 23,7          |             |

Yukarıdaki tabloda görüldüğü gibi reaktörde gözlenen bozulma nedeniyle çıkış Fe<sup>+2</sup> değeri oldukça yükselmiş olup, 468±188 mg/L değerine ulaşmıştır. Ortalama demir oksidasyon performansı ise sadece %66'da kalmıştır. Benzer olarak çıkış ORP değeri de önceki periyotlara kıyasla oldukça düşmüş olup, 478 mV değerinde kalmıştır.

Yukarıda bahsedildiği üzere reaktörde düşen performans nedeniyle işletmenin 6. periyodunda (93-106. günler) HRT 48 saat değerinde sabit tutularak giriş Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonu 100. güne kadar yaklaşık 652 mg/L seviyesinde tutulmuştur. Daha sonra giriş Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonu kademeli olarak arttırılarak 1225 mg/L seviyesine yükseltilmiştir. Bu periyotta giriş ve çıkış pH değerleri yaklaşık sırasıyla 2,0 ve 1,9 civarında kalmıştır. Düşürülen giriş Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonu nedeniyle reaktörde performans artmış olup, çıkış Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonu ortalama değeri yaklaşık olarak 22 mg/L seviyesine düşmekle birlikte, ortalama %98 civarında bir oksidasyon gerçekleşmiştir. Benzer olarak çıkış ORP değerleri de artmış olup, ortalama permeal ORP değeri 573 mV olmuştur. İşletmenin 6. periyodunda elde edilen ortalama değerler aşağıdaki tabloda ayrıca sunulmuştur. Daha önce bahsedildiği gibi bu periyotta bakteriyel aktivitenin tekrar kazanılması amacıyla giriş organik madde yaklaşık iki katına çıkartılmıştır. Bu periyotta giriş KOİ konsantrasyonu ortalama değeri 368±29

mg/L iken çıkış KOİ konsantrasyonu  $68 \pm 31$  mg/L değerlerinde kalmıştır. Bu periyotta KOİ giderim performansı %81 değerini aşmıştır. Oldukça yüksek bir KOİ giderim performansı gözlenmiş olup, bu durum bakteriyel aktivitenin tekrar kazanılmasında önemli bir gösterge olmuştur.

Tablo 13. Sürekli işletimde Periyot-6 (93-106. gün)'da elde edilen ortalama değerler

| Parametre                     | Ortalama $\pm$ stdv |                  |
|-------------------------------|---------------------|------------------|
|                               | Giriş               | Çıkış            |
| <b>Fe<sup>+2</sup> (mg/L)</b> | 891,2 $\pm$ 249,5   | 21,7 $\pm$ 7,4   |
| <b>pH</b>                     | 1,97 $\pm$ 0,09     | 1,88 $\pm$ 0,23  |
| <b>KOİ (mg/L)</b>             | 368 $\pm$ 29        | 68 $\pm$ 31      |
| <b>ORP (mV)</b>               | 356,6 $\pm$ 11,5    | 572,6 $\pm$ 35,6 |
| <b>Akı (LMH)</b>              | -                   | 1,28 $\pm$ 0,0   |
| <b>HRT (saat)</b>             | 48,0 $\pm$ 0,0      |                  |
| <b>Sıcaklık (°C)</b>          | 27,7 $\pm$ 1,0      |                  |

İşletmenin bir sonraki (7. periyot) periyodunda (günler 106-164) ise giriş Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonu 1400 mg/L değerinde tutulmuştur. İşletmenin 128. gününe kadar giriş organik madde konsantrasyonu yaklaşık 400 mg/L KOİ değerinde tutulmuş olup, bakteriyel aktivitenin tamamen kazanıldığı düşünüldükten sonra ise (128. günden itibaren) giriş organik madde konsantrasyonu tekrar 200 mg/L seviyesine düşürülmüştür. İşletme süresince ortalama giriş KOİ konsantrasyonu 293 mg/L civarında kalırken çıkışta organik madde kaynaklı KOİ konsantrasyonu 76 mg/L seviyesinde kalmıştır. Ortalama giriş ve çıkış KOİ değerleri baz alındığında giderim verimi de %74 civarında olmuştur.

İşletmenin bu periyodunda reaktör 58 gün gibi oldukça uzun süreli olarak işletilmiştir. Bunun birinci nedeni reaktör performansının uzun süre izlenmesi, ikinci nedeni de bakterilerin hassas olması ve etkinliğini çabuk kaybetmesi nedeniyle çoğalmalarına

izin vermektir. Diğer bir nedeni ise işletmenin 142. gününden itibaren kesikli deneylerin başlatılmasıdır. Yukarıda materyal ve metot kısmında da bahsedildiği gibi kesikli deneyler için SMBR işletimi durdurularak reaktöre ani olarak  $Fe^{+2}$  yüklemesi yapılmış ve zamana bağlı olarak  $Fe^{+2}$ , pH ve ORP değişimleri izlenmiştir.

İşletmenin 7. periyodunda giriş  $Fe^{+2}$  konsantrasyonu 1400 mg/L de sabit tutulmuş olup, permeat  $Fe^{+2}$  konsantrasyonu  $51 \pm 27$  mg/L değerinde kalmıştır. Ortalama  $Fe^{+2}$  oksidasyon performansı %96'nın üzerinde olmuştur. Bu periyotta giriş ve çıkış pH değerleri ortalamaları ise 1,72 ve 1,89 olmuştur.  $Fe^{+2}$ 'nin oksidasyonu ile biyoreaktörde  $Fe^{+3}$  konsantrasyonu artmış olup, ORP ortalaması 550 mV'a yükselmiştir. Periyodun son safhasında ve özellikle 156. gün ile 164. günler arasında permeat  $Fe^{+2}$  konsantrasyonu ortalama değeri  $37 \pm 11$  mg/L ve ORP değeri ise 614 mV olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla, işletmenin son zamanlarında  $Fe^{+2}$  oksidasyon performansı %97'nin üzerine çıkmıştır.

Tablo 14. Sürekli işletimde Periyot-7 (106-164. gün)'de elde edilen ortalama değerler

| Parametre        | Ortalama $\pm$ stdv |                  |
|------------------|---------------------|------------------|
|                  | Giriş               | Çıkış            |
| $Fe^{+2}$ (mg/L) | 1406,7 $\pm$ 17,0   | 51,3 $\pm$ 26,7  |
| pH               | 1,72 $\pm$ 0,05     | 1,89 $\pm$ 0,09  |
| KOİ (mg/L)       | 293 $\pm$ 100       | 76 $\pm$ 23      |
| ORP (mV)         | 344,8 $\pm$ 13,2    | 550,3 $\pm$ 27,9 |
| Akı (LMH)        | -                   | 1,28 $\pm$ 0,0   |
| HRT (saat)       | 48,0 $\pm$ 0,0      |                  |

İşletmenin sekizinci periyodunda (164-179. günler) reaktöre giren debi iki katına çıkartılarak HRT değeri 24 saate düşürülmüştür. Ayrıca, reaktör girişinde pH ortalama değeri 1,75 olarak ölçülmüştür. Artan debi ile birlikte reaktörde ortalama akı 2,55

LMH değerine yükselmiştir. Reaktörde hidrolik bekletme süresinin düşürülmesine rağmen reaktör çıkışında  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonu ortalama değeri  $11,7 \pm 3,2$  mg/L ölçülmüş olup, ortalama  $\text{Fe}^{+2}$  oksidasyon performansı %99'un üzerinde gerçekleşmiştir. Girişte ortalama ORP değeri 350 mV iken permeatta bu değer 613 mV olmuştur. Bu periyotta oldukça yüksek KOİ giderim verimi de elde edilmiş olup, giriş ve çıkış KOİ konsantrasyonları ortalama değerleri sırasıyla, 207 ve 39 mg/L, giderim verimi ise %81 olarak belirlenmiştir. Bu dönemde reaktör giriş ve çıkışına ait ortalama değerler aşağıdaki tabloda sunulmuştur.

Tablo 15. Sürekli işletimde Periyot-8 (164-179. gün)'de elde edilen ortalama değerler

| Parametre               | Ortalama $\pm$ stdv |                  |
|-------------------------|---------------------|------------------|
|                         | Giriş               | Çıkış            |
| $\text{Fe}^{+2}$ (mg/L) | 1382,7 $\pm$ 7,2    | 11,7 $\pm$ 3,2   |
| pH                      | 1,75 $\pm$ 0,01     | 2,0 $\pm$ 0,02   |
| KOİ (mg/L)              | 207 $\pm$ 1         | 39 $\pm$ 8       |
| ORP (mV)                | 350,0               | 612,9 $\pm$ 15,8 |
| Akı (LMH)               | -                   | 2,55 $\pm$ 0,0   |
| HRT (saat)              | 24,0 $\pm$ 0,0      |                  |

İşletmenin dokuzuncu periyodunda (179-194. günler) reaktöre giren debi iki katına çıkartılarak HRT değeri 12 saate düşürülmüştür. Ayrıca, reaktör girişinde pH ortalama değeri 1,76 olarak ölçülmüştür. Artan debi ile birlikte reaktörde ortalama akı 5,10 LMH değerine yükselmiştir. Reaktörde hidrolik bekletme süresinin düşürülmesine rağmen reaktör çıkışında  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonu ortalama değeri  $11,7 \pm 2,5$  mg/L ölçülmüş olup, ortalama  $\text{Fe}^{+2}$  oksidasyon performansı %99'un üzerinde gerçekleşmiştir. Girişte ortalama ORP değeri 342 mV iken permeatta bu değer 598 mV olmuştur. Bu periyotta oldukça yüksek oranda KOİ giderim verimi de elde edilmiştir. Organik madde kaynaklı giriş ve çıkış KOİ konsantrasyonları ortalama

değerleri sırasıyla, 193 ve 41 mg/L olarak belirlenmiş olup, ortalama %79 oranında giderim elde edilmiştir. Bu dönemde reaktör giriş ve çıkışına ait ortalama değerler aşağıdaki tabloda sunulmuştur.

Tablo 16. Sürekli işletimde Periyot-9 (179-194. gün)'da elde edilen ortalama değerler

| Parametre               | Ortalama $\pm$ stdv |                  |
|-------------------------|---------------------|------------------|
|                         | Giriş               | Çıkış            |
| Fe <sup>+2</sup> (mg/L) | 1382,7 $\pm$ 7,7    | 11,7 $\pm$ 2,5   |
| pH                      | 1,76 $\pm$ 0,01     | 2,0 $\pm$ 0,08   |
| KOİ (mg/L)              | 193 $\pm$ 6         | 41 $\pm$ 4       |
| ORP (mV)                | 342,1 $\pm$ 4,0     | 597,8 $\pm$ 10,4 |
| Akı (LMH)               | -                   | 5,1 $\pm$ 0,0    |
| HRT (saat)              | 12,0 $\pm$ 0,0      |                  |
| Sıcaklık (°C)           | 23,5 $\pm$ 0,7      |                  |

İşletmenin onuncu periyodunda (194-205. günler) reaktöre giren debi iki katına çıkartılarak HRT değeri 6 saate düşürülmüştür. Ayrıca, reaktör girişinde pH ortalama değeri 1,76 olarak ölçülmüştür. Artan debi ile birlikte reaktörde ortalama akı 10,20 LMH değerine yükselmiştir. Reaktörde hidrolik bekletme süresinin düşürülmesiyle birlikte ilk iki gün permeat Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonu yaklaşık 180 mg/L seviyesine yükselmesine karşın bakterilerin yüksek hıza adapte olmasıyla birlikte sonraki üç gün boyunca ortalama 36 mg/L seviyesine gerilemiştir. Artan akı sebebiyle seramik membranın en geç üç günde bir, bazen günde iki kez tıkanması sonucunda reaktörde taşma meydana gelmiştir. Bunun sonucunda yüksek debide beslenen reaktörün seviyesinin eski haline düşmesi beklendiği sırada reaktör beslenmediğinden bakterilerin aktivitesinde azalma meydana gelmiş ve bunu takip eden üç gün boyunca permeat Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonu ortalama 595 mg/L seviyesine yükselmiştir. Periyodun son günlerinde bakteri aktivitesi tekrar yükselmiş olup, 205. gün permeat Fe<sup>+2</sup>

konsantrasyonu 19 mg/L olarak ölçülmüştür. Bununla birlikte periyodun tamamı göz önüne alındığında reaktör çıkışında  $Fe^{+2}$  konsantrasyonu ortalama değeri  $224,1 \pm 260,7$  mg/L ölçülmüş olup, ortalama  $Fe^{+2}$  oksidasyon performansı %84 mertebesinde kalmıştır. Girişte ortalama ORP değeri 341 mV iken permeatta bu değer 526 mV olmuştur. Bu periyotta oldukça yüksek oranda KOİ giderim verimi elde edilmiş olup, organik madde kaynaklı giriş ve çıkış KOİ konsantrasyonları ortalama değerleri sırasıyla, yaklaşık 181 ve 48 mg/L olarak belirlenmekle birlikte, ortalama %73,5 oranında giderim elde edilmiştir. Bu dönemde reaktör giriş ve çıkışına ait ortalama değerler aşağıdaki tabloda sunulmuştur.

Tablo 17. Sürekli işletimde Periyot-10 (194-205. gün)'da elde edilen ortalama değerler

| Parametre        | Ortalama $\pm$ stdv |                   |
|------------------|---------------------|-------------------|
|                  | Giriş               | Çıkış             |
| $Fe^{+2}$ (mg/L) | 1386,0 $\pm$ 15,9   | 224,1 $\pm$ 260,7 |
| pH               | 1,76 $\pm$ 0,02     | 2,0 $\pm$ 0,03    |
| KOİ (mg/L)       | 181                 | 48 $\pm$ 12       |
| ORP (mV)         | 341,1 $\pm$ 3,1     | 526,0 $\pm$ 47,9  |
| Akı (LMH)        | -                   | 10,2 $\pm$ 0,0    |
| HRT (saat)       | 6,0 $\pm$ 0,0       |                   |

Yukarıda farklı periyotlarda görüldüğü gibi reaktörde oldukça yüksek  $Fe^{+2}$  oksidasyon performansları gözlenmiş olmakla birlikte demir oksitleyen bakterilerin oldukça hassas olduğu tespit edilmiştir. Yaşanan herhangi bir teknik problemten (örneğin havalandırma sorununun olması) sonra bakteriler aktivitelerini hemen yitirmekte ve bakterilerin aktivitelerini tekrar geri kazanması oldukça zaman almaktadır. Çalışmada HRT değerini 3 saate kadar düşürmek ve  $Fe^{+2}$  giriş konsantrasyonunu yükseltmek amaçlanmış olsa da bakterilerin çok hassas olması ve aktivitelerini hızlı bir şekilde yitirmesine rağmen, kaybedilen aktivitenin geri kazanılması oldukça uzun

sürdüğünden HRT değeri 6 saatin altına düşürülemedi ve giriş  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonu da 1500 mg/L'nin üzerine çıkartılamamıştır. Bununla birlikte aşağıda açıklanacağı gibi kesikli reaktörlerde giriş  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonu 3000 mg/L değerine kadar yükseltilmiştir. Fakat unutmamak gerekir ki, bakteriler oldukça düşük pH ve yüksek demir konsantrasyonlarında çalışmakta olup, bu şartlarda bakterilerin hassas olmaları ve aktivitelerini hızlı kaybedip tekrar geri kazanmalarının uzun sürmesi normaldir.

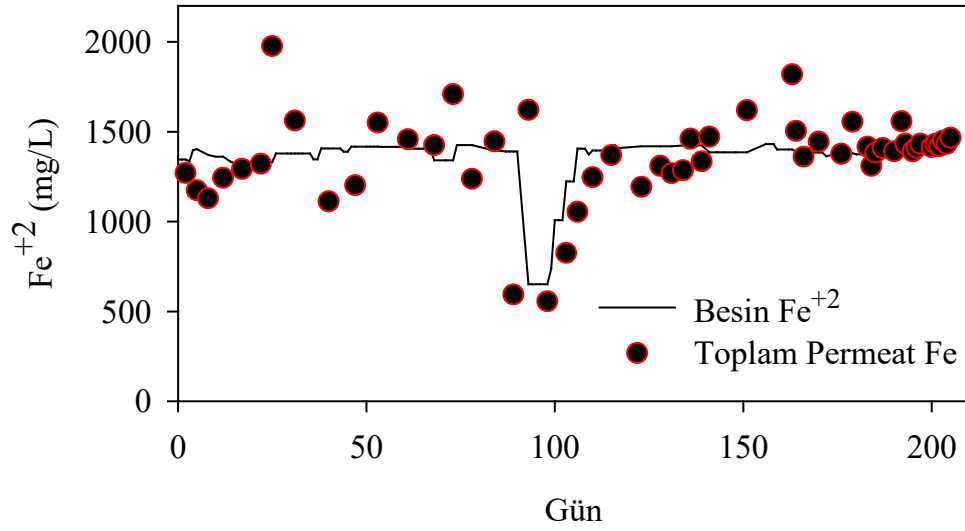
SMBR 205 gün işletilmiş olup giriş ve çıkış ortalama  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonları, sırasıyla,  $1344,8 \pm 159,4$  mg/L ve  $40 \pm 25$  mg/L (%97 oksidasyon performansı) değerlerinde kalmıştır. Fakat not etmek gerekir ki permeat  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonunun hesaplanmasında işletmede sorun yaşanan 5. periyot (79-92. günler) ile performansın düştüğü son periyot bu ortalamaya dahil edilmemiştir.

Tüm işletim süresince giriş pH ortalama değeri  $1,87 \pm 0,29$  olup, çıkış pH ortalama değeri  $2,05 \pm 0,37$  seviyelerinde kalmıştır. İşletme süresince giriş ve çıkış ORP değerlerinin ortalaması ise sırasıyla,  $349 \pm 12$  mV ve  $565 \pm 45$  mV olmuştur. Reaktör giriş ve çıkış  $\text{KOİ}$  ortalama değerleri ise sırasıyla,  $252 \pm 78$  mg/L ve  $62 \pm 31$  mg/L seviyelerinde kalmış olup,  $\text{KOİ}$  oksidasyon performansı %75 civarında olmuştur.

Sonuç olarak bildiğimiz kadarıyla SMBR, asidik ve heterotrofik şartlarda demir oksidasyonu için ilk defa kullanılmış olup, çalışma kapsamında oldukça ümit vadeden sonuçlar elde edilmiştir.

### **3.1.1. Sürekli İşletilen Seramik Membran Biyoreaktörde Toplam Fe Değişimi**

Aşağıda Şekil 17'de işletim süresince giriş  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonu ile permeat toplam Fe konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimleri verilmiştir. Belirtmek gerekir ki girişteki  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonu aynı zamanda toplam demir konsantrasyonuna eşittir. İşletme süresince giriş  $\text{Fe}^{+2}$  (6. periyot dahil edilmemiştir.) ve permeat toplam Fe (5 ve 6. periyotlar dahil edilmemiştir.) konsantrasyonları ortalama değerleri  $1388 \pm 27$  mg/L ve  $1397 \pm 170$  mg/L olmuştur. Dolayısıyla, reaktörde demirin çökerek birikmediği belirlenmiştir. Reaktör içerisindeki pH değerinin 2 civarında olmasının demirin çökmesini engellediği düşünülmektedir.



Şekil 17. SMBR giriş ve çıkışında toplam demir konsantrasyonundaki değişim

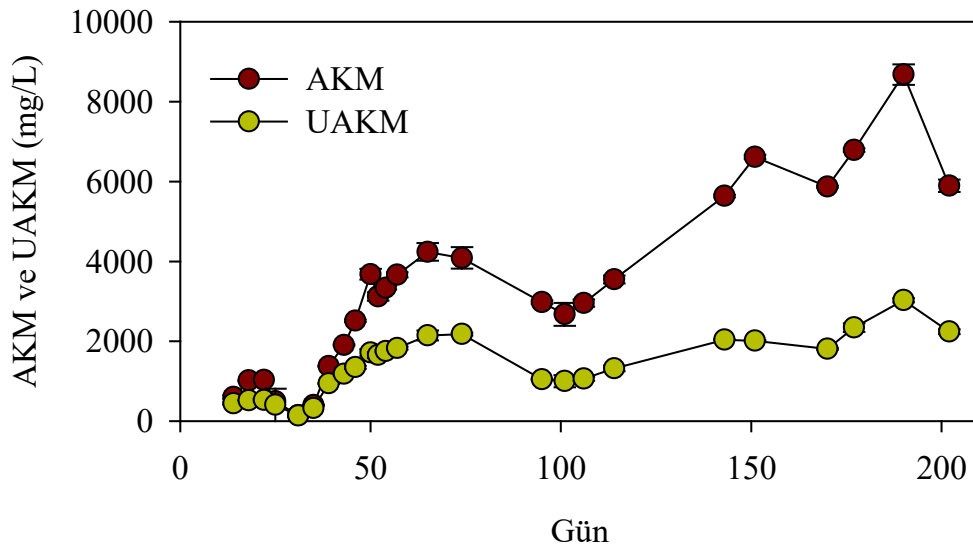
### 3.1.2. Sürekli İşletilen Seramik Membran Biyoreaktörde Askıda Katı Madde Değişimi

SMBR’de askıda katı madde (AKM) ve uçucu askıda katı madde (UAKM) konsantrasyonlarının zamana bağlı olarak değişimleri aşağıda Şekil 18’de sunulmuştur. Şekilde görüldüğü gibi işletmenin ilk periyodunda bakteri konsantrasyonunda kayda değer bir artış olmamıştır. Özellikle işletmenin ilk periyodunda AKM ve UAKM konsantrasyonlarında önemli dalgalanmalar gözlenmiş olup, AKM ve UAKM konsantrasyonlarının ortalaması, sırasıyla,  $612 \pm 351$  mg-AKM/L ve  $390 \pm 147$  mg-UAKM/L olmuştur. İşletmede yaklaşık 40 günden sonra biyoreaktör içerisindeki AKM ve UAKM konsantrasyonları yaklaşık 70. güne kadar hızlı bir artış göstererek işletmenin 74. gününde AKM ve UAKM değerleri  $4088 \pm 272$  mg-AKM/L ve  $2175 \pm 35$  mg-UAKM/L seviyelerine yükselmiştir. İşletmede 78. günden sonra yaşanan teknik sorun nedeniyle reaktörde performansın düşmesi üzerine işletmenin 95. gününde AKM ve UAKM konsantrasyonları, sırasıyla,  $2975 \pm 42$  mg-AKM/L ve  $1045 \pm 14$  mg-UAKM/L seviyelerine gerilemiştir. İşletmenin 101. gününe kadar bu düşüş devam ederek AKM ve UAKM konsantrasyonları, sırasıyla,  $2673 \pm 286$  mg/L ve  $998 \pm 152$  mg/L seviyelerine kadar inmiştir. İşletmenin 7. periyodunda ise bakterilerin performanslarını yeniden kazanmalarıyla birlikte AKM ve UAKM konsantrasyonları sürekli bir artış göstermiş olup, işletmenin 151. gününde AKM ve

UAKM konsantrasyonları, sırasıyla,  $6618 \pm 53$  mg/L ve  $2010 \pm 21$  mg/L seviyelerine ulaşmıştır. Aynı şekilde 8. ve 9. periyotlarda da AKM ve UAKM konsantrasyonları artmış ve 190. günde AKM ve UAKM konsantrasyonları, sırasıyla,  $8680 \pm 255$  mg/L ve  $3025 \pm 50$  mg/L değerlerine ulaşmıştır ki bu değerler işletmenin en yüksek değerleridir. İşletmenin son periyodundaki taşma nedenli aktivitenin düşmesinden dolayı 202. gündeki son ölçümde AKM ve UAKM konsantrasyonları sırasıyla  $5895 \pm 156$  mg/L ve  $2238 \pm 60$  mg/L olarak hesaplanmıştır.

Yukarıdaki değerlerden de görüldüğü üzere asidofilik heterotrofik bakteriler SMBR’de yüksek performansta demir oksidasyonu gerçekleştirmiş olmalarına rağmen, herhangi bir teknik sorun karşısında oldukça hassas davranış göstermişler ve bu durum bakteri konsantrasyonunu hemen etkileyerek hızlı bir şekilde düşmesine neden olmuştur. Ortamın asidik ve toksik olması bunda etken olup, bakterilerin hızlı bir şekilde içsel solunum nedeniyle konsantrasyonlarında azalma olduğu düşünülmektedir.

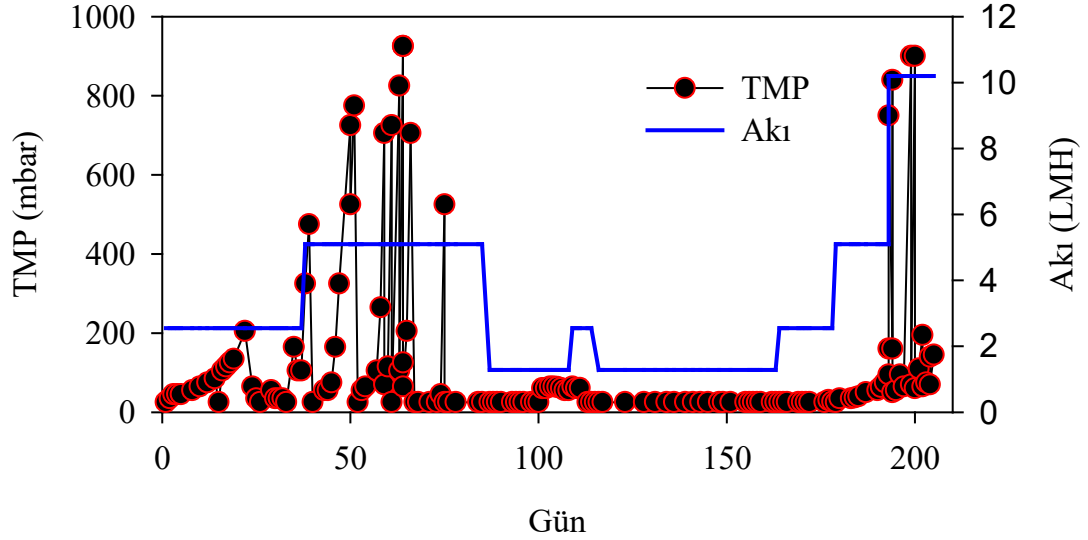
Kıyaslama yapmak amacıyla ileride bakterilerin bir yüzeye yapışarak büyüdüğü biyofilm reaktörlerde aynı bakterilerle çalışmalar yapılarak kıyaslanabileceği düşünülmektedir.



Şekil 18. Biyoreaktörde AKM ve UAKM konsantrasyonları

### 3.1.3. Sürekli İşletilen Seramik Membran Biyoreaktörde Filtrasyon Performansının İrdelenmesi

Şekil 19’da çalışma süresince TMP ve akı değişimleri sunulmuştur. İşletmenin ilk periyodunda akı 2,55 LMH değerinde tutulmuş olup, işletmenin 22. gününde TMP 205 mbar seviyesine ulaşmıştır.

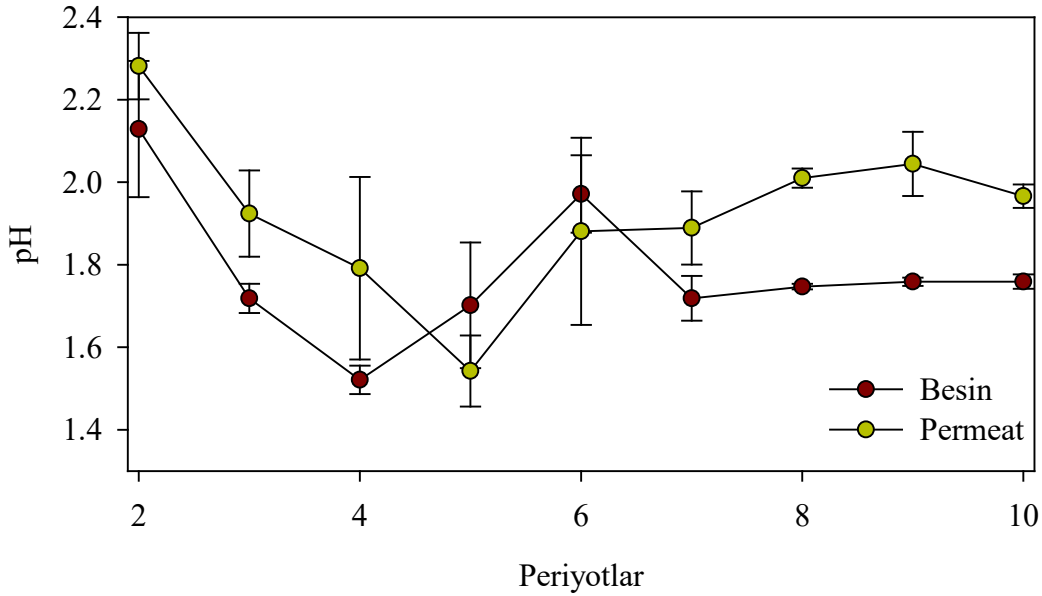


Şekil 19. Zamana bağlı olarak TMP ve akı değişimleri

İşletmenin 2. periyodundan (38. gün) 5. periyodun (79. gün) başına kadar HRT değeri 12 saate düşürülerek akı 5,1 LMH seviyesine yükseltilmiştir. Bu süreçte membranda sık sık tıkanmalar gözlenmiş olup, sürekli kimyasal yıkama yapılması gerekmiştir. Bunun en önemli nedeni ise akının artmasıdır. Artan tıkanma sıklığının azaltılması amacıyla kademeli olarak giriş pH değerleri de düşürülmüştür. Periyot-2 ile Periyot-10 arasında reaktör giriş ve çıkış pH değerleri aşağıdaki Şekil 20’de gösterilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi 5 ve 6. periyotlar hariç tüm periyotlarda beklendiği üzere çıkış pH değerleri giriş değerlerinin üzerinde olup, 2. periyottan itibaren giriş pH değerleri sırasıyla 2,1 (2. periyot); 1,7 (3. periyot) ve 1,5 (4. periyot) değerlerine düşürülmüştür. İlgili periyotlarda çıkış pH değerleri ortalamaları ise sırasıyla 2,28; 1,92 ve 1,79 değerlerine ulaşmıştır.

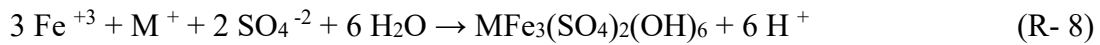
Reaktör girişinde pH değerinin düşürülmesiyle birlikte membranda tıkanma sıklığı da önemli derecede azalmıştır. Bunun en önemli nedeni ise daha düşük pH değerlerinde

jarosite çökeleklerinin oluşumunun azalması ve membran üzerinde birikmesinin azalmasıdır.



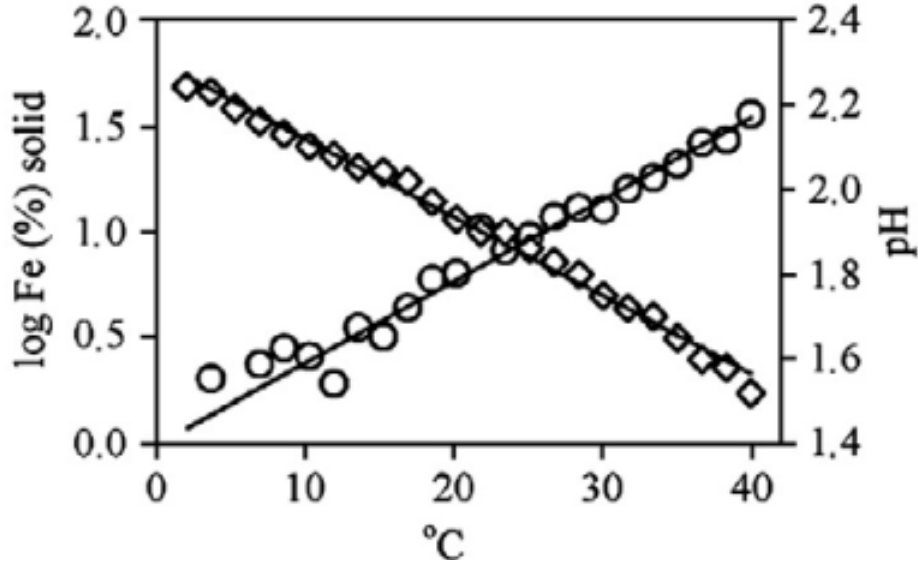
Şekil 20. SMBR’de giriş ve çıkış pH ortalama değerleri

Jarosite oluşumu aşağıdaki denklem ile verilmekte olup, burada  $M = K^+, Na^+, NH_4^+, Ag^+$  veya  $H_3O^+$  olabilmektedir (Daoud ve Karamanev, 2006). Ayrıca, Daoud ve Karamanev (2006) tarafından  $35\text{ }^\circ\text{C}$ ’de pH değerinin 1,6-1,7 civarında olduğu şartlarda jarosite çökeleğinin oluşum ihtimalinin düştüğü belirtilmektedir. Bununla birlikte, yaptığımız çalışmada sıcaklık  $23,5 \pm 3\text{ }^\circ\text{C}$  olup, düşük sıcaklıklarda jarositenin daha az çöktüğü bilinmektedir (Bigham ve diğerleri, 2010).



Bigham ve diğerleri (2010) tarafından yapılan çalışmada 2 ile  $40\text{ }^\circ\text{C}$  arasında  $\text{Fe}^{+3}$  çökeleğinin karakterize edilebilmesi amacıyla sıcaklık gradyant inkübatöründe kesikli deneyler yürütülmüştür. Elde edilen sonuç aşağıdaki şekilde gösterilmiş olup, sıcaklığın artmasıyla birlikte demir çökelek miktarının arttığı ve oluşan çökelme

nedeniyle de yukarıda verilen reaksiyon uyarınca asit üretildiği ve ortam pH değerinde düşme olduğu gözlenmiştir.



Şekil 21. Sıcaklığa bağlı olarak jarosite çökmesi ve çökme nedeniyle pH değerinin değişmesi (yuvarlak semboller çökmeyi, elmas şekli ise pH değerini göstermektedir) (Bigham ve diğerleri, 2010)

İşletmenin 87. gününden itibaren reaktörde gözlenen sorun nedeniyle (yukarıda tartışılmıştır) HRT değeri 48 saate yükseltilmiş olup, 7. periyot sonuna kadar akı 1,28 LMH gibi düşük bir değere indirilmiştir. Bu değişimden sonra reaktör aynı akıda yaklaşık 80 gün süresince işletilmiş olup, TMP basıncı 25 mbar'da sabitlenmiş ve herhangi bir artış gözlenmemiştir. Periyot-8'de akı 2,5 LMH değerine yükseltildiğinde periyot sonunda TMP basıncı artmaya başlamıştır. Bir sonraki periyotta akının 5,10 LMH değerine yükseltilmesiyle birlikte TMP basıncı artarak 9. periyot sonunda 95 mbar'a ulaşmıştır. Son periyotta akının 10,20 LMH değerine yükseltilmesiyle birlikte bir gün içinde TMP basıncı 700 mbar'ı aşmış ve kimyasal yıkama gerekmiştir. Periyot-10'da iki haftalık işletme süresince seramik membranı 5 kez yıkamak gerekmiştir. Dolayısıyla, tıkanmayı etkileyen en önemli parametrenin akı olduğu ortadadır.

### 3.1.4. SMBR’de Bakteri Popülasyonunun Araştırılması

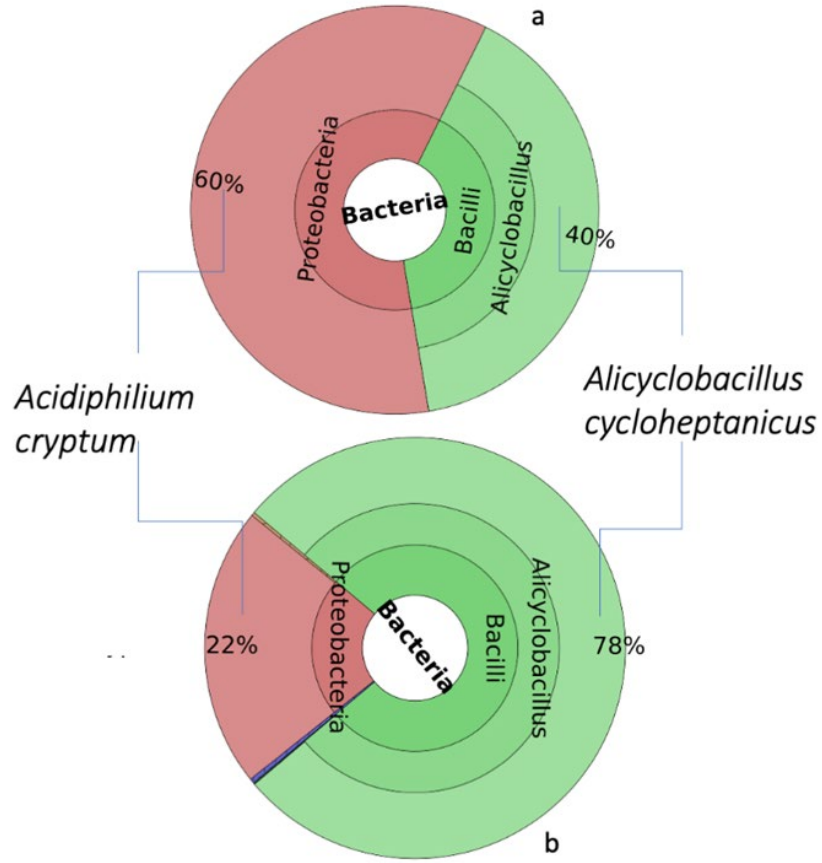
Karışık demir oksitleyici asidofilik heterotrofik kültür ile aşıl原因 SMBR, 205 gün boyunca çeşitli koşullar altında çalıştırılmıştır. Prokaryotik çeşitliliği ortaya çıkarmak için kullanılan metagenomik yaklaşım, sürekli işletim sırasında SMBR’deki bakteri kompozisyonunun değiştiğini göstermiştir.

Hatırlatmak gerekir ki, bu tez çalışması İstanbul Medeniyet Üniversitesi (İMÜ) Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir (Proje Numarası: F-GAP-2019-1487). Moleküler tanılama çalışmaları projede araştırmacı olarak görev yapan Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Öğretim üyesi Doç. Dr. Pınar AYTAR ÇELİK öncülüğünde gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmasında elde edilen sonuçların daha iyi tartışılması için bu tez kapsamında moleküler sonuçlara kısaca değinilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre Periyot-7’de alınan kültürün mikrobiyal komunitesinin *Acidiphilium cryptum* ve *Alicyclobacillus cycloheptanicus* türlerinden oluştuğu tespit edilmiştir. Bu durumun oluşmasında etkili olacak sebepler arasında reaktördeki işletim sürecinde gerçekleşen pH değişikliği olduğu düşünülmektedir. Söz konusu bu iki türün tipik özellikleri Tablo 18’de verilmiştir.

Tablo 18. *Acidiphilium cryptum* ve *Alicyclobacillus cycloheptanicus*’un tipik özellikleri

| Tür                                     | Sıcaklık aralığı (°C) | Optimum sıcaklık (°C) | pH aralığı | Optimum pH | Karbon kaynağı     | Bilgi                                                                                                                                                                                                                                                         |
|-----------------------------------------|-----------------------|-----------------------|------------|------------|--------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <i>Alicyclobacillus cycloheptanicus</i> | 30-55                 | 48                    | 3.0-5.5    | 3.5-4.5    | Zorunlu Heterotrof | Büyümesi besi ortamına maya özütünün eklenmesi ile uyarılmaktadır. Enerji kaynağı $Fe^{+2}$ , $K_2S_4O_6$ veya pirit olabilir. Endospor(+) olup bünyesinde bulunan $\omega$ -sikloheptil yağ asitleri düşük pH ve yüksek sıcaklıktaki direncinden sorumludur. |
| <i>Acidiphilium cryptum</i>             | 20-47                 | 35-41                 | 1.9-5.9    | 2.2-5.2    | Zorunlu Heterotrof | Enerji kaynağı olarak sülfür ve ferro demiri kullanamazlar. Endospor negatiftir. pH 1.7’de canlılığını kaybetmektedir.                                                                                                                                        |



Şekil 22. SMBR'deki bakteri popülasyonunun 7. (a) ve 10. (b) periyotlardaki değişimi (Demir ve diğerleri, 2020)

Biyoinformatik analiz, bakteri topluluğundaki *Alicyclobacillus cycloheptanicus* ve *Acidiphilium cryptum* oranlarının sırasıyla 7. periyotta %40 ve %60 iken 10. periyotta ise %78 ve %22 olduğunu göstermiştir (Şekil 22). Baskın bakteri profili, SMBR'nin çalışma koşullarına bağlı olarak değişmiştir. *Acidiphilium cryptum* HRT 24-48 saat ve TSB 500 mg/L iken baskındır ancak 6 saatlik HRT'de ve TSB konsantrasyonu 250 mg/L'ye düştüğünde *Alicyclobacillus cycloheptanicus* popülasyon yoğunluğu artmıştır. SMBR işletimi sırasında bakteri bileşimi değişiklikleri, azalan besin organik madde konsantrasyonuna ve uygulanan farklı HRT'lere bağlı olabilir (Fernandez-Rojo ve diğerleri, 2018).

*Alicyclobacillus* türleri, jeotermal kaynak suyu ve asidik toprak dahil olmak üzere çok çeşitli ortamlarda yaşayabilir (Simbahan ve diğerleri, 2004). *Alicyclobacillus*,  $Fe^{+2}$  oksitleyen bakteriler arasında bildirilmiştir (Jiang ve diğerleri, 2009). Çalışmamızda

*Alicyclobacillus cycloheptanicus* ve *Acidiphilium cryptum* içeren bakteriyel karışım kültürü mezofilik koşullarda SMBR’de büyütülmüş ve yüksek performansta  $Fe^{+2}$  oksitleyebilmiştir. *Acidiphilium cryptum* için optimum büyüme 30-37 °C’de (aralık: 15-42 °C) ve pH 3,0-3,5’te (aralık: pH 2,0-5,9) gerçekleşir (Hiraishi ve Imhoff, 2015). İçerdiği  $\omega$ -sikloheptil yağ asitlerine istinaden *Alicyclobacillus cycloheptanicus*, endospor oluşturabilir. Ek olarak, büyüme için pH aralığı 3,0-5,5 (optimum pH 3,5-4,5) ve sıcaklık aralığı 30-55 °C’dir (Goto ve diğerleri, 2007).

### **3.2. KARIŞIK METAL İÇEREN SENTETİK AMS İLE BESLENEN SERAMİK MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE $Fe^{+2}$ OKSİDASYONU VE MEMBRAN FİLTASYON PERFORMANSI**

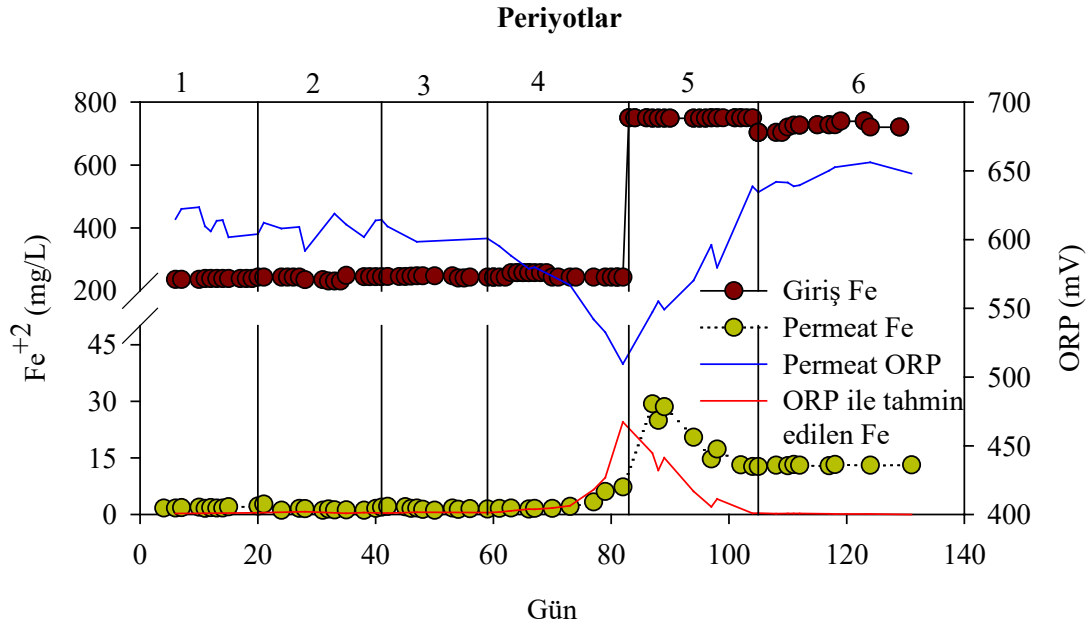
Tez çalışmasının birinci bölümünde diğer metallerin yokluğunda SMBR’de  $Fe^{+2}$  oksidasyon ve filtrasyon performansı incelenmiştir. Çalışmanın bu aşamasında ise SMBR’de farklı metaller (Cu, Co, Mn, Zn, Ni) ve arsenik (As) varlığında  $Fe^{+2}$  oksidasyon performansı araştırılmıştır. Çalışmada, SMBR performansı farklı  $Fe^{+2}$  konsantrasyonları, HRT ve akı değerlerinde detaylı olarak incelenmiştir. Bu amaçla Tablo 5’te verildiği gibi reaktör performansı 131 gün süresince toplam 6 ayrı periyotta farklı koşullar altında incelenmiştir. Aktif hacmi 3 L olan SMBR’de besin giriş ve permeat debisi 3 L’ye ayarlanmak suretiyle biyoreaktör Periyot-1 (0-20 gün) (Tablo 5)’de HRT 24 saat olacak şekilde işletilmiştir. İlk periyotta  $Fe^{+2}$  oksidasyon performansı diğer metallerin yokluğunda incelenerek, diğer metallerin ilavesinin sistem performansına etkisi diğer periyotlarda araştırılmıştır. İlk periyotta akı 2,55 LMH olarak ayarlanmıştır. Bu periyotta giriş pH ve ORP değerleri sırasıyla  $2,01 \pm 0,1$  ve  $372,1 \pm 12,3$  mV olmuştur. Bu periyotta  $Fe^{+2}$  oksidasyonu %99 verimle gerçekleşmekle birlikte permeatta  $Fe^{+2}$  konsantrasyonları  $1,8 \pm 0,1$  mg/L olarak gözlenmiştir (Şekil 23). Besin pH değeri girişte 2,01 iken permeatta pH ortalama değeri 2,1 olarak ölçülmüştür (Şekil 25). Girişte  $Fe^{+2}$  konsantrasyonunun yüksek olması nedeniyle, giriş ORP değeri 372,1 mV olup, reaktörde  $Fe^{+2}$ ’nin  $Fe^{+3}$ ’e oksitlenmesiyle birlikte permeatta ORP değeri  $613,3 \pm 7,5$  mV olarak bulunmuştur

(Şekil 24). KOİ ise permeatta  $24 \pm 13$  mg/L olarak ölçülmüştür (Şekil 26). Giriş KOİ konsantrasyonu ortalama değeri  $178 \pm 28$  mg/L olup, %86 oranında KOİ oksidasyonu gerçekleşmiştir.  $\text{Fe}^{+2}$ 'nin teorik oksijen ihtiyacının ölçülen KOİ'den çıkarıldığı, dolayısıyla ölçümlerin sadece organik madde konsantrasyonlarını temsil ettiği unutulmamalıdır.

Tablo 19. Metalli sürekli işletimde 1. periyottaki (0-20. günler) ortalama değerler

| Parametre                       | Ortalama $\pm$ stdv |                 |
|---------------------------------|---------------------|-----------------|
|                                 | Giriş               | Çıkış           |
| $\text{Fe}^{+2}$ (mg/L)         | $238,0 \pm 1,3$     | $1,8 \pm 0,1$   |
| pH                              | $2,01 \pm 0,1$      | $2,1 \pm 0,0$   |
| KOİ (mg/L)                      | $178 \pm 28$        | $24 \pm 13$     |
| ORP (mV)                        | $372,1 \pm 12,3$    | $613,3 \pm 7,5$ |
| Akı (LMH)                       | -                   | $2,55 \pm 0,0$  |
| HRT (saat)                      | $24,0 \pm 0,0$      |                 |
| Sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ ) | $26,7 \pm 1,4$      |                 |

İlk periyotta biyoreaktördeki bakteri konsantrasyonu ortalama değeri  $2990 \pm 14$  mg-AKM/L ve  $1270 \pm 14$  mg-UAKM/L olarak ölçülmüştür (Şekil 25). Periyot-1'de biyoreaktör giriş ve permeatına ait ortalama değerler aşağıdaki tabloda detaylı olarak sunulmuştur.



Şekil 23. Metalli besinle işletilen SMBR’de Fe<sup>+2</sup> oksidasyon performansı

İkinci periyotta (20-41. günler), diğer çalışma koşulları sabit tutularak Fe<sup>+2</sup> oksidasyon performansı üzerindeki etkilerini araştırmak için besin çözeltisi Tablo 4’te verilen ağır metallerle desteklenmiştir (Tablo 5). Şekil 23’te de gösterildiği gibi, Fe<sup>+2</sup> oksidasyon performansı olumsuz etkilenmemiş ve neredeyse tam Fe<sup>+2</sup> oksidasyonu yüksek ORP değerleri ile birlikte gözlenmiştir. Bu süre boyunca, ortalama permeat Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonu  $1,5 \pm 0,5$  mg/L ve Fe<sup>+2</sup> oksidasyon performansı %99’un üzerinde kalmıştır. Giriş ve permeat ORP değerlerinin ortalaması sırasıyla  $375,1 \pm 12,7$  ve  $607,9 \pm 7,9$  mV olarak bulunmuştur (Şekil 24). Giriş ve permeat KOİ değerlerinin ortalaması sırasıyla,  $198 \pm 15$  mg/L ve  $45 \pm 6$  mg/L olup, %77 KOİ giderimi elde edilmiştir (Şekil 26). Bu periyotta elde edilen SMBR giriş ve çıkışına ait ortalama değerler aşağıdaki tabloda sunulmuştur.

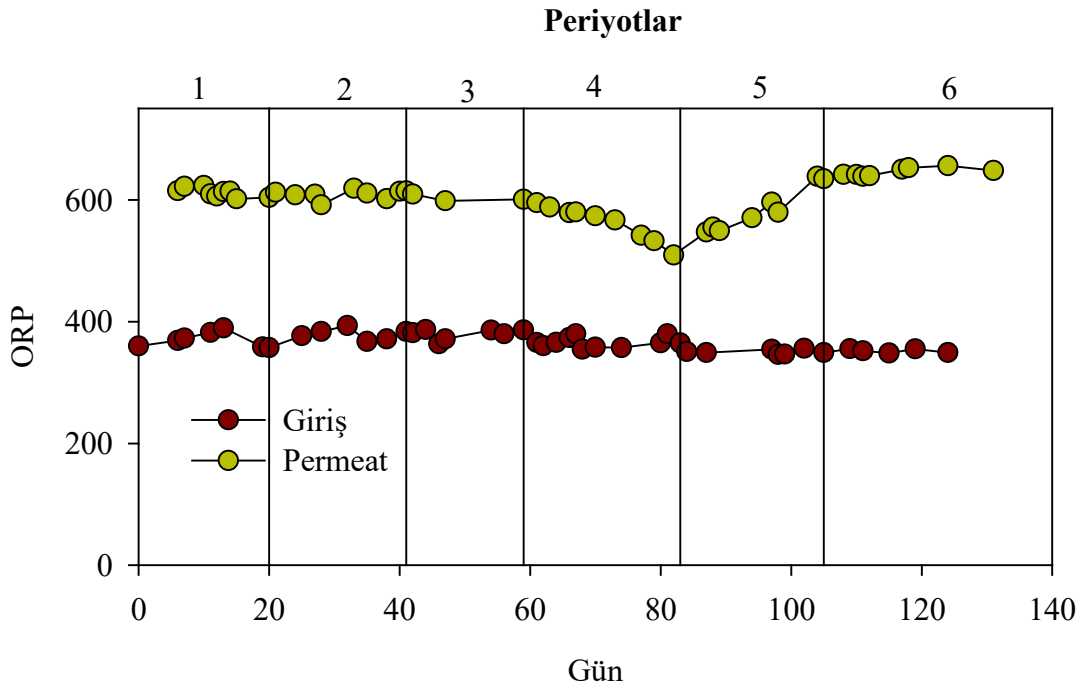
Tablo 20. Metalli sürekli işletimde 2. periyottaki (20-41. günler) ortalama değerler

| Parametre                     | Ortalama $\pm$ stdv |                 |
|-------------------------------|---------------------|-----------------|
|                               | Girş                | Çıkış           |
| <b>Fe<sup>+2</sup> (mg/L)</b> | 240,4 $\pm$ 6,0     | 1,5 $\pm$ 0,5   |
| <b>pH</b>                     | 2,00 $\pm$ 0,0      | 2,1 $\pm$ 0,1   |
| <b>KOİ (mg/L)</b>             | 198 $\pm$ 15        | 45 $\pm$ 6      |
| <b>ORP (mV)</b>               | 375,1 $\pm$ 12,7    | 607,9 $\pm$ 7,9 |
| <b>Akı (LMH)</b>              | -                   | 2,55 $\pm$ 0,0  |
| <b>HRT (saat)</b>             | 24,0 $\pm$ 0,0      |                 |
| <b>Sıcaklık (°C)</b>          | 27,1 $\pm$ 1,8      |                 |

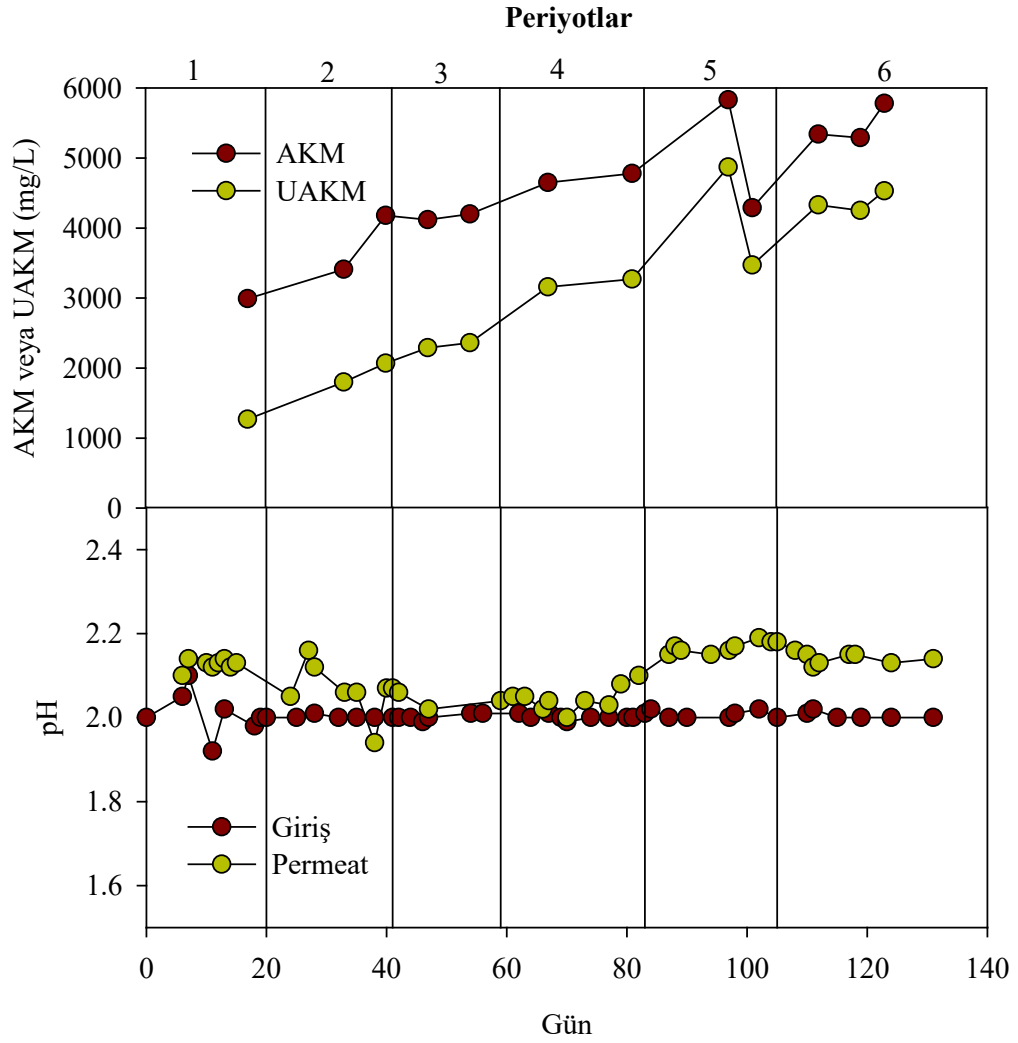
Üçüncü periyotta (41-59. günler), diğer tüm çalışma koşulları sabit tutularak HRT değeri 12 saate düşürülmüştür (Tablo 5). Akış hızının artmasıyla membran akısı 2,55 L/(m<sup>2</sup>.sa) (LMH)'den 5,1 LMH'e yükselmiştir. Biyoreaktördeki hidrolik bekletme süresinin azalmasına rağmen, biyoreaktörün permeatındaki ortalama Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonu 1,6 $\pm$ 0,3 mg/L ve oksidasyon performansı >%99 olarak belirlenmiştir (Şekil 23). Girişteki ortalama ORP değeri 379 mV'den permeatta ortalama 608 mV'ye çıkmıştır (Şekil 24). Bu dönemde, giriş ve permeat KOİ konsantrasyonları sırasıyla ortalama 193 $\pm$ 4 ve 39 $\pm$ 2 mg/L olup, yaklaşık %80 oksidasyon performansı elde edilmiştir (Şekil 26). Bu periyotta elde edilen SMBR giriş ve çıkışına ait ortalama değerler aşağıdaki tabloda sunulmuştur.

Tablo 21. Metalli sürekli işletimde 3. periyottaki (41-59. günler) ortalama değerler

| Parametre               | Ortalama $\pm$ stdv |                 |
|-------------------------|---------------------|-----------------|
|                         | Giriş               | Çıkış           |
| Fe <sup>+2</sup> (mg/L) | 244,9 $\pm$ 2,5     | 1,6 $\pm$ 0,3   |
| pH                      | 2,00 $\pm$ 0,0      | 2,1 $\pm$ 0,0   |
| KOİ (mg/L)              | 193 $\pm$ 4         | 39 $\pm$ 2      |
| ORP (mV)                | 379,1 $\pm$ 8,5     | 607,5 $\pm$ 8,2 |
| Akı (LMH)               | -                   | 5,10 $\pm$ 0,0  |
| HRT (saat)              | 12,0 $\pm$ 0,0      |                 |
| Sıcaklık (°C)           | 28,9 $\pm$ 1,2      |                 |



Şekil 24. Metalli dönemde giriş ve permeat ORP değerleri



Şekil 25. Biyoreaktördeki AKM ve UAKM konsantrasyonları ile giriş ve permeat pH değerleri

Dördüncü periyotta (59-83. günler), besin akış hızı HRT 6 saat olacak şekilde artırılmıştır (Tablo 5). Akış hızındaki artış ile birlikte akı 10,2 LMH'ye yükselmiştir. Akı değerindeki bu artış, daha sonra tartışılacağı üzere ciddi bir membran kirlenmesine yol açmıştır. Bu periyotta membranın her gün geri yıkanmasına ve iki günde bir fiziksel olarak temizlenmesine rağmen, TMP 800-900 mbar değerlerine kadar yükselmiştir. Bu dönemde SMBR'de üç kez taşma gözlenmiştir. Bu nedenle, akıyı tekrar 5,1 LMH'e düşürmek için 66. günde biyoreaktöre bir membran daha eklenmiştir. Bu değişiklikle birlikte TMP'nin periyodun sonuna kadar 500 mbar'ı aşmadığı gözlenmiştir (Şekil 30). SMBR'deki HRT önemli ölçüde düşürülmüş olsa da

permeattaki  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonu ortalama  $2,8 \pm 2,1$  mg/L olup, yaklaşık %99 oksidasyon performansı gözlenmiştir (Şekil 23). Girişteki ortalama ORP değeri 368 mV iken, permeatta yaklaşık 567 mV'ye yükselmiştir (Şekil 24). Bu dönemde, ortalama besin ve permeat KOİ konsantrasyonları sırasıyla  $191 \pm 5$  ve  $43 \pm 5$  mg/L (%77 oksidasyon performansı) olmuştur (Şekil 26). Periyot-4'te elde edilen SMBR giriş ve çıkışına ait ortalama değerler aşağıdaki tabloda sunulmuştur.

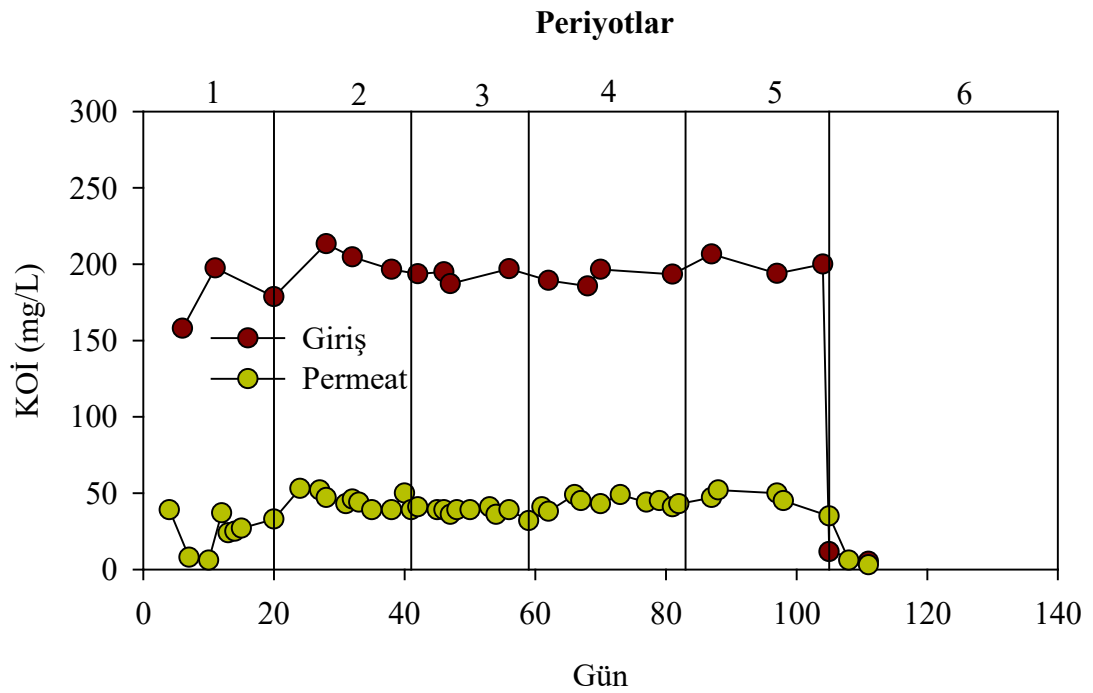
Tablo 22. Metalli sürekli işletimde 4. periyottaki (59-83. günler) ortalama değerler

| Parametre                       | Ortalama $\pm$ stdv |                  |
|---------------------------------|---------------------|------------------|
|                                 | Giriş               | Çıkış            |
| $\text{Fe}^{+2}$ (mg/L)         | $248,9 \pm 7,3$     | $2,8 \pm 2,1$    |
| pH                              | $2,00 \pm 0,0$      | $2,0 \pm 0,0$    |
| KOİ (mg/L)                      | $191 \pm 5$         | $43 \pm 5$       |
| ORP (mV)                        | $368,0 \pm 10,5$    | $566,8 \pm 29,5$ |
| Akı (LMH)                       | -                   | $7,14 \pm 2,6$   |
| HRT (saat)                      | $6,0 \pm 0,0$       |                  |
| Sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ ) | $26,5 \pm 0,8$      |                  |

Beşinci periyotta (83-105. günler), besin  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonu, diğer tüm çalışma koşulları sabit tutularak 750 mg/L'ye yükseltilmiştir (Tablo 5). Biyoreaktörün permeatındaki  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonunun ortalama değeri, >%97 oksidasyon verimine karşılık gelen  $20 \pm 7$  mg/L'ye yükselmiştir (Şekil 23). Girişteki ortalama ORP değeri 353 mV iken, permeatta 577 mV'ye yükselmiştir (Şekil 24). Besindeki ve permeattaki KOİ konsantrasyonları sırasıyla,  $200 \pm 6$  ve  $49 \pm 5$  mg/L olmuş ve %76 oksidasyon verimi elde edilmiştir (Şekil 26). Bu periyotta elde edilen SMBR giriş ve çıkışına ait ortalama değerler aşağıdaki tabloda sunulmuştur.

Tablo 23. Metalli sürekli işletimde 5. periyottaki (83-105. günler) ortalama değerler

| Parametre               | Ortalama±stdv |            |
|-------------------------|---------------|------------|
|                         | Giriş         | Çıkış      |
| Fe <sup>+2</sup> (mg/L) | 749,5±0,6     | 20,1±6,8   |
| pH                      | 2,01±0,0      | 2,2±0,0    |
| KOİ (mg/L)              | 200±6         | 46±7       |
| ORP (mV)                | 352,6±6,6     | 576,6±32,6 |
| Akı (LMH)               | -             | 5,10±0,0   |
| HRT (saat)              | 6,0±0,0       |            |
| Sıcaklık (°C)           | 26,0±0,8      |            |



Şekil 26. Metalli dönemde giriş ve permeat KOİ değerleri



Şekil 27. 102. güne ait SMBR görüntüsü

Altıncı periyotta (105-131. günler), harici organik bileşik yokluğunda biyoreaktör performansını değerlendirmek için TSB, işletmenin son 26 gününde besin içeriğinden çıkarılmıştır (Tablo 5). TSB varlığında reaktöre ilave fosfor kaynağı eklenmemiş olup, bunun nedeni ise TSB'nin yüksek oranda P içermesidir. TSB'nin besin ortamından çıkartıldığı 6. periyotta yaklaşık aynı konsantrasyonu verecek şekilde 22 mg/L  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  besin çözeltisine ilave edilmiştir. Permeattaki ortalama  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonu değeri, yaklaşık %98 oksidasyon verimine karşılık gelen  $13 \pm 0,2$  mg/L olarak ölçülmüştür. ORP değeri girişte 352 mV iken permeatta 645 mV'ye yükselmiştir (Şekil 24). Altıncı periyotta elde edilen biyoreaktör giriş ve permeatına ait ortalama değerler Tablo 24'te sunulmuştur.

Tablo 24. Metalli sürekli işletimde 6. periyottaki (105-131. günler) ortalama değerler

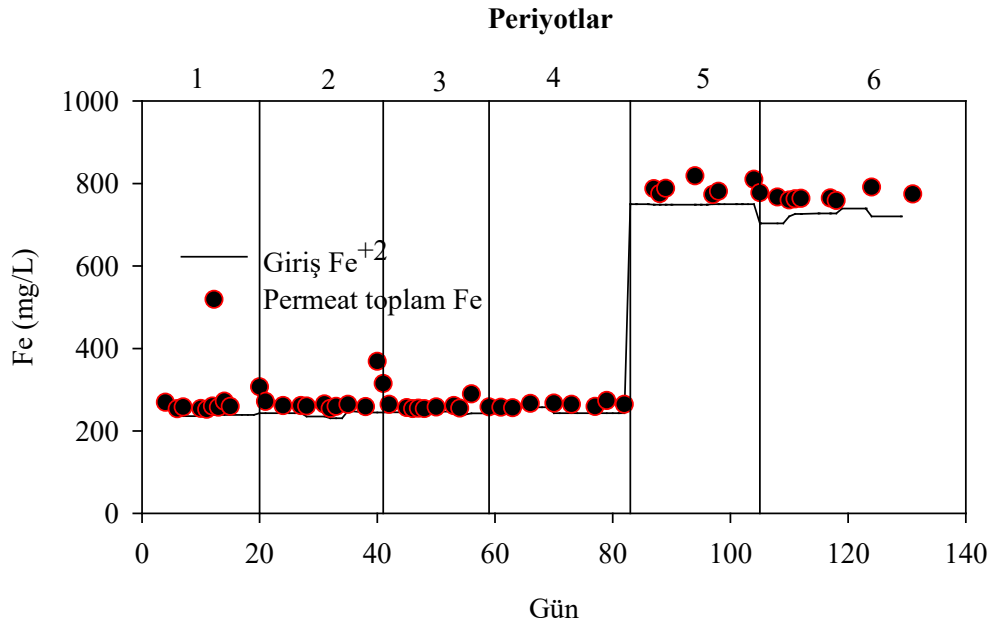
| Parametre               | Ortalama±stdv |           |
|-------------------------|---------------|-----------|
|                         | Giriş         | Çıkış     |
| Fe <sup>+2</sup> (mg/L) | 721,7±12,3    | 13,0±0,2  |
| pH                      | 2,00±0,0      | 2,1±0,0   |
| KOİ (mg/L)              | -             | -         |
| ORP (mV)                | 351,5±3,1     | 644,8±7,3 |
| Akı (LMH)               | -             | 5,10±0,0  |
| HRT (saat)              | 6,0±0,0       |           |
| Sıcaklık (°C)           | 25,6          |           |

Besin ve permeat pH'sı, çalışma boyunca sırasıyla ortalama 2,0±0,02 ve 2,1±0,06 olmuştur. Bununla birlikte, permeat pH ortalamasının 5 ve 6. periyotlarındaki değeri (2,16±0,02), 1-4 periyotlarındaki değer (2,07±0,05) ile karşılaştırıldığında biraz daha yüksek olduğu gözlenmiştir (Şekil 25). Bu durum, Reaksiyon-2'ye göre Fe<sup>+2</sup> oksidasyonu sırasında daha yüksek H<sup>+</sup> iyon tüketiminden kaynaklanmaktadır. SMBR'de askıda katı madde ve uçucu askıda katı madde konsantrasyonlarını ölçmek için alınan numuneler dışında çamur atılmadığı için artan bir eğilim göstermiştir. Dolayısıyla, SRT sonsuz olarak kabul edilebilir. Biyoreaktördeki AKM ve UAKM konsantrasyonları pH değişimleriyle birlikte Şekil 25'te sunulmuştur. TSB'nin elimine edildiği son dönemdeki biyokütle konsantrasyonunda önemli bir artış olmamıştır. İşletmenin 5. periyottaki UAKM konsantrasyonu ortalama 4170±990 mg/L iken 6. periyotta ortalama 4370±144 mg/L olmuştur. Dolayısıyla, biyokütle büyümesi beklendiği gibi son dönemde oldukça yavaştır.

Biyoreaktör çalışması boyunca TSB içeren besinle beslenen ilk beş periyottaki ortalama besin ve permeat KOİ konsantrasyonları, sırasıyla 193±12 mg/L ve 40±10 mg/L olmuştur (Şekil 26). ORP sonuçlarıyla tahmin edilen permeat Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonları da ölçümlerle uyumluluk göstermiştir.

### 3.2.1. Metalli Dönemde Sürekli İşletilen Seramik Membran Biyoreaktörde Toplam Fe ve Diğer Metallerin İzlenmesi

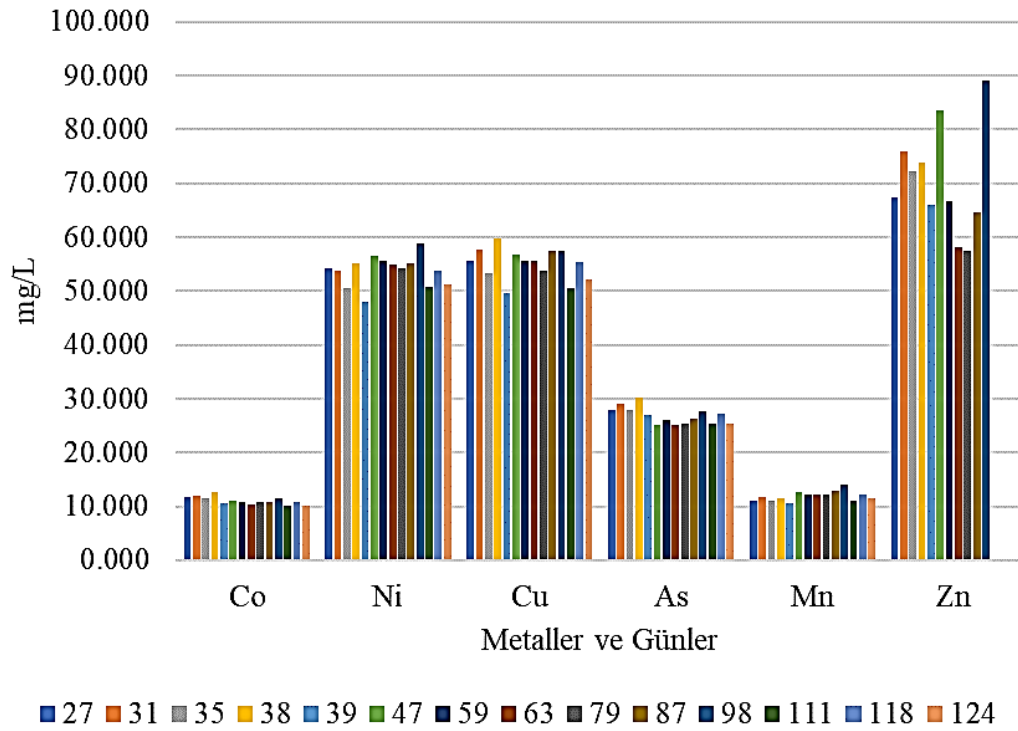
Aşağıda Şekil 28’de işletim süresince giriş  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonu ile permeat toplam Fe konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimleri verilmiştir. Girişteki  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonu aynı zamanda permeattaki toplam demir konsantrasyonuna eşittir. Şekilden de görülebileceği gibi deneyler sırasında, biyoreaktör içerisinde Fe çökmesi gözlenmemiş olup bu nispeten düşük pH ve düşük Fe, N, K ve  $\text{NH}_4^+$  konsantrasyonlarının bir sonucudur. İlk dört periyotta giriş  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonları ve çıkış toplam Fe konsantrasyonları ortalama değeri, sırasıyla,  $244,2 \pm 7$  ve  $266,4 \pm 21$  mg/L olarak bulunmuştur. Yine aynı şekilde son iki periyotta giriş  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonları ve çıkış toplam Fe konsantrasyonları ortalama değeri, sırasıyla,  $739 \pm 16$  ve  $778 \pm 17$  mg/L olarak bulunmuştur. Dolayısıyla önceki metallsiz çalışmamıza benzer şekilde jarosite oluşumunun ihmal edilebilir düzeyde olduğu belirlenmiştir.



Şekil 28. Metalli dönemde giriş ve permeatta toplam Fe

SMBR’de  $\text{Fe}^{+2}$  oksidasyonu sırasında diğer metallerin ölçümünü yapmak için hem girişten hem de permeattan örnekler toplanmıştır. SMBR’nin çalışması sırasında, nispeten düşük pH ve metallerin veya metaloitlerin adsorbe edilebildiği jarosite gibi

Fe içeren çökeltilerin oluşmaması veya tespit edilemeyen oluşumundan dolayı metallerin reaktörde giderildiği tespit edilmemiştir (Şekil 29). Reaksiyon-2'ye göre  $Fe^{+2}$ 'nin biyolojik olarak oksidasyonu neticesinde jarosite oluşumu daha önce belirtildiği gibi Reaksiyon-8 ile tanımlanabilir (Bigham ve diğerleri, 2010).



Şekil 29. SMBR permeatında ölçülen metal konsantrasyonları

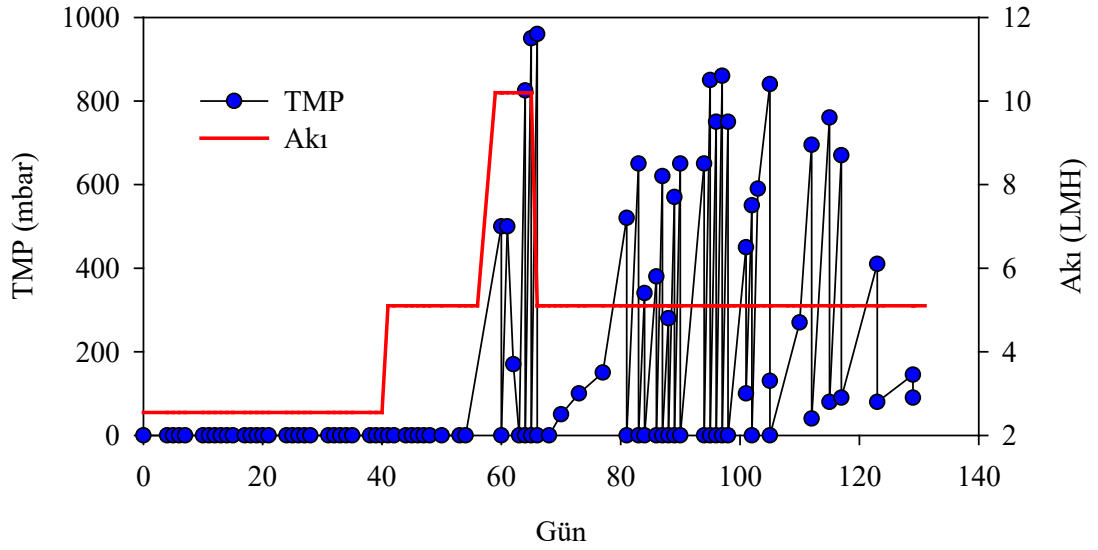
Daoud ve Karamanev (2006), jarosite oluşumunun minimum olduğu ve *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile  $Fe^{+2}$  oksidasyonunun yüksek oranlarda olduğu optimum sıcaklık ve pH'yı araştırmışlardır. Oda sıcaklığında (22 °C) ve 1,6-2,0 pH'larda yüksek  $Fe^{+2}$  oksidasyon hızı ve minimum miktarda jarosite oluşumu bildirmişlerdir. Bu nedenle, jarosite oluşumunun miktarı, esas olarak sıcaklık, pH, Fe ve tek değerlikli iyonların ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$  ve  $H_3O^+$ ) konsantrasyonlarına (Reaksiyon-8) bağlıdır (Bigham ve diğerleri, 2010). Çalışmamızda (Şekil 28), toplam besin ve permeat  $Fe^{+2}$  konsantrasyonları neredeyse aynı kalmış olup, jarosite oluşumu ile buna bağlı arsenik giderimi çalışma boyunca ihmal edilebilir düzeyde olmuştur. Aynı

reaktör ile yaptığımız önceki çalışmamızda da toplam Fe ölçümleri ile jarosite oluşumu tespit edilmemiştir (Şekil 17).

### **3.2.2. Metalli Dönemde Sürekli İşletilen Seramik Membran Biyoreaktörde Filtrasyon Performansının İrdelenmesi**

Farklı metaller (Cu, Co, Mn, Zn, Ni) ve arsenik (As) içeren sentetik AMS ile işletilen SMBR'nin performansı 2,55 ile 10,2 LMH arasında değişen üç farklı akıda gözlenmiştir. SMBR ilk iki periyotta akı 2,55 LMH olacak şekilde 24 saatlik HRT'de işletilmiştir. Bu periyotlarda SMBR'nin çalışması sırasında, önemli bir membran tıkanması (TMP olarak ölçülmüştür) tespit edilmemiştir (Şekil 30). Üçüncü periyotta akının 5,1 LMH'e yükseltilmesi de önemli bir kirlenmeye sebep olmamıştır. Daha sonra (4. periyot), SMBR'de giriş debisi iki katına çıkarılarak HRT 6 saate düşürülmüş ve dolayısıyla akı 10,2 LMH'e yükseltilmiştir. Bu dönemde TMP 800 mbar'ı birkaç kez aştığından membran, 1 dakika boyunca permeat ile geri yıkama yoluyla iki günde bir fiziksel olarak temizlenmiştir. Bu dönemde artan debi ve  $Fe^{+2}$  yüklemesi nedeniyle TMP'nin yüksek seyretmesi ve sık sık membran tıkanması sebebiyle biyoreaktörde taşma sorunları meydana gelmiştir. SMBR 66. güne kadar tek bir membran modülü ile işletilmişken bugünden sonra, SMBR'ye bir membran modülü daha ilave edilerek akı 5,1 LMH'e geri düşürülmüştür. Bu sayede membran üzerinden geçecek debi yarıya düşürülerek membran tıkanmasının önüne geçilmesi amaçlanmıştır. Yaklaşık 14 günlük bir işletimden sonra, 81. günde TMP değeri yaklaşık 500 mbar'a yükselmiş olup (Şekil 30) membran tıkanıklığının giderilmesi amacıyla permeat ile geri yıkama işlemi uygulanmıştır. Besindeki  $Fe^{+2}$  konsantrasyonu 83. günde (Periyot-5) 750 mg/L'ye çıkarıldıktan sonra, membran tıkanması tekrar artış eğilimine girmiştir. Bunun nedeni, besin ve permeatta toplam Fe analizlerinde tespit edilmemesine rağmen az miktarda Fe içeren çökeltilerin (örn. pH 2.0'de jarosite olarak) membran gözeneklerini tıkanması olabilir. Neredeyse iki günde bir fiziksel membran temizliği uygulanmış ve 90. günde her iki membran modülü de kimyasal olarak yıkanmıştır. Ancak, TMP değerlerinin iki günde bir 600-700 mbar değerlerine ulaşmasının önüne geçilememiş ve bazı günler günde iki kere membran temizliği yapılması gerekmiştir (Şekil 30).

Bu periyotta 99. güne kadar SMBR üç kez taşmıştır. Bu sebeple 99. günde, membran tıkanmasını azaltmak için membranların permeat ile her üç saatte bir kez 30 LMH'lik bir akıda 1 dakika süreyle periyodik olarak geri yıkanması için otomasyon sistemi kurulmuştur. Bu şekildeki düzenli geri yıkama membran kirlenmesini azaltmasına rağmen, membran filtrasyon performansını optimize etmek için daha fazla çalışma yapılması gerekmektedir.



Şekil 30. Metalli dönemdeki SMBR'de akı ve TMP değişimleri

Ayrıca, çamurun filtrelenebilirliği 5. periyotta iki farklı günde (yani 97 ve 101), spesifik filtrasyon direnci (SRF), süpernatant filtrelenebilirliği (SF), kılcal emme süresi (CST) ve viskozite ölçümleri ile belirlenmeye çalışılmıştır. Ortalama SRF, SF, CST ve viskozite sonuçları sırasıyla  $1,1 \pm 0,5 \times 10^{15}$  m/kg,  $0,48 \pm 0,17$  mL/dk,  $72,0 \pm 4,0$  sn ve  $2,14 \pm 0,12$  cP olarak hesaplanmıştır. Yurtsever ve diğerleri (2017), sentetik tekstil atık sularını arıtan anaerobik ve aerobik MBR'ler için SRF değerlerini sırasıyla  $1,08 \pm 0,4 \times 10^{15}$  m/kg ve  $1,3 \pm 0,4 \times 10^{14}$  m/kg olarak bildirmiştir. Benzer şekilde, başka bir çalışmada Yurtsever ve diğerleri (2016), tekstil atık suyunun arıtıldığı anaerobik MBR'da SF ve CST değerlerini sırasıyla  $0,33$  mL/dk ve  $89 \pm 3$  sn olarak bildirmişlerdir. Dolayısıyla, bu çalışmada elde edilen filtrelenebilirlik değerleri, sentetik tekstil atık

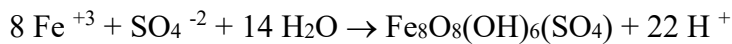
suyunun arıtılmasında kullanılan anaerobik MBR için elde edilenlere oldukça benzer bulunmuştur.

Filtrelenebilirlik, özellikle SRT olmak üzere işletim koşulları ve arıtılan atık suyun özellikleri gibi birçok faktöre bağlıdır (Pollice ve diğerleri, 2008). Çalışmamızda SMBR içeriği, pH'sı yaklaşık 2 olan yüksek metal konsantrasyonlarından oluştuğundan evsel veya diğer birçok endüstriyel atıksu ile elde edilen sonuçlarla kıyaslama yapmak doğru olmayabilir. Örneğin, Pollice ve diğerleri (2008), gerçek evsel atık sularının arıtılmasında kullanılan MBR'den elde edilen çamur numunelerinin SRF değerlerinin  $10^{10}$ - $10^{12}$  m/kg aralığında olduğunu bildirmiştir.

CST, geleneksel atık su arıtma tesislerinde çamurun susuzlaştırılabilirliğini (veya yoğunlaşmasını) değerlendirmek için yaygın olarak kullanılmakla birlikte, bu konuda yapılan çalışmalar, CST'nin aynı zamanda bir MBR'de çamur filtrelenebilirliği hakkında fikir edinmek için kolayca ölçülebilir bir parametre (Wang, Z. ve diğerleri, 2006) ve / veya membran temizliği için erken uyarı (Pollice ve diğerleri, 2008) olarak da kullanılabileceğini göstermiştir. Yüksek bir CST değeri, çamurun zayıf filtrelenebilirliğini göstermektedir. Wu ve diğerleri (2010), sentetik atık su arıtımında kullanılan bir MBR çamurunda ölçülen CST değerini  $39,0 \pm 27,7$  sn olarak bildirmişlerdir. Gabarrón ve diğerleri (2013) tarafından yapılan bir çalışmada evsel atık sularının arıtıldığı gerçek ölçekli bir MBR'de CST değeri  $62 \pm 10$  sn olarak ölçülmüştür. Başka bir çalışmada ise Huang ve diğerleri (2013) evsel atık suyunun arıtıldığı anaerobik MBR'lerde CST'nin 282 ile 532 sn arasında değiştiğini ve SRT ile artan bir eğilimi olduğunu bildirmişlerdir.

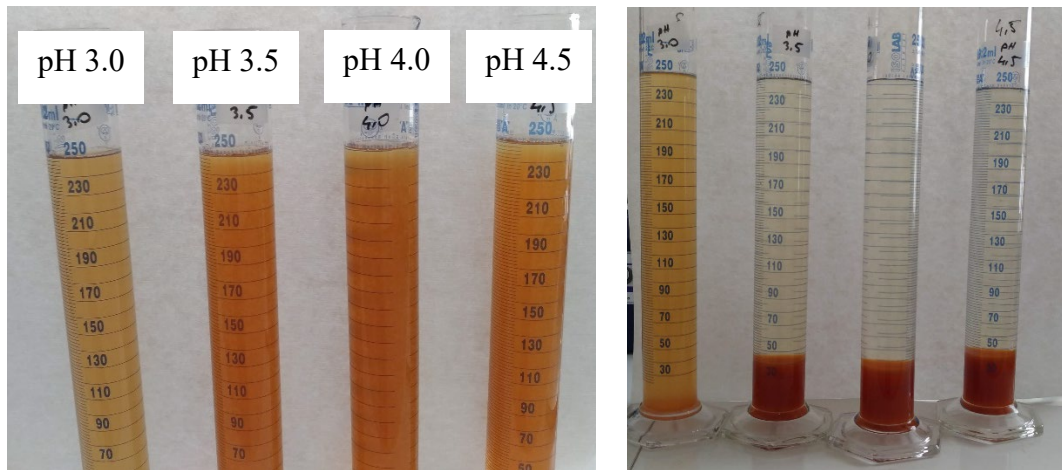
### **3.2.3. Demir ve Arsenik'in Biyogenik Schwertmannite Olarak Birlikte Çökeltilmesi**

Schwertmannite olarak Fe ve As'nin birlikte çökeltilmesi için 2,8 ila 4,5 arasında değişen bir pH tercih edilir (Wang, H. ve diğerleri, 2006). Schwertmannite oluşumu aşağıdaki reaksiyonla temsil edilmektedir (Hedrich ve Johnson, 2012).



R- 9

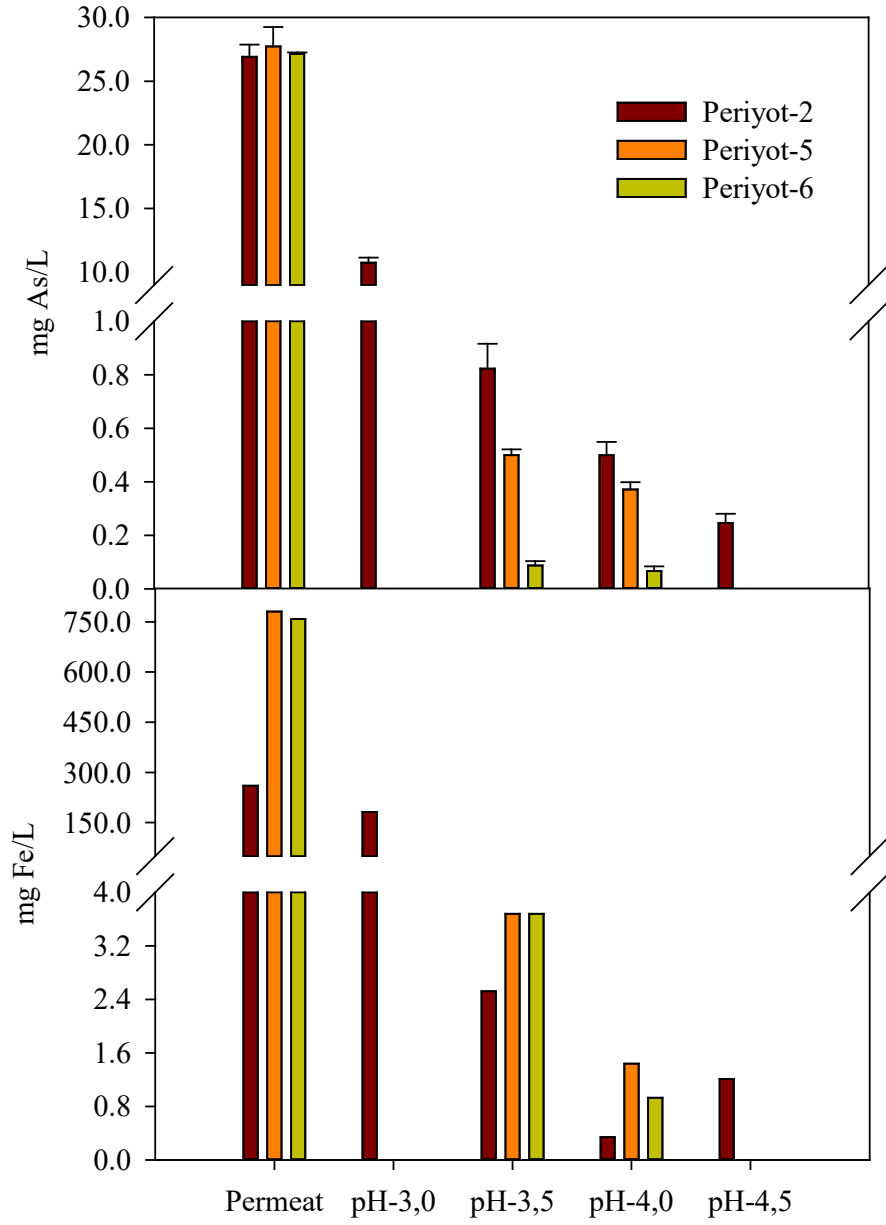
As ve Fe'nin schwertmannite olarak birlikte çökmesini araştırmak için SMBR permeatının pH değeri konsantre NaOH ile arttırılmıştır. İkinci periyotta (permeat 250 mg/L Fe ve 25 mg/L As içermekte olup, Fe/As oranı 10), pH'nın birlikte çökeltme performansı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Paralel olarak hazırlanan düzeneklerde pH 3,0; 3,5; 4,0 ve 4,5'e ayarlanmış (Şekil 31) ve çöktürme neticesinde üst suda kalan Fe ve As konsantrasyonları Şekil 32'de verilmiştir. Başlangıçta permeat As konsantrasyonu yaklaşık 27 mg/L iken pH değerinin 3,0; 3,5; 4,0 ve 4,5 değerlerine ayarlanıp çöktürme neticesinde kalan As konsantrasyonları sırasıyla 10,7; 0,82; 0,5; 0,25 mg/L değerlerine düşmüştür. Dolayısıyla, As giderme verimi pH 3,0'te sadece %60 iken pH 3,5'te %97'ye yükselmiştir. Permeatta pH değerini yükseltme neticesinde As giderim performansı pH 4,5'te %99'a kadar artmıştır. Bununla birlikte, alkali tüketiminin kısmen düşük, As gideriminin ise oldukça yüksek olduğu pH 3,5 değeri optimal olarak kabul edilebilir. İkinci periyotta elde edilen permeat ile yapılan deneyde toplam Fe konsantrasyonu 260 mg/L değerinden, pH 3,0; 3,5; 4,0 ve 4,5'te sırasıyla 181; 2,52; 0,34 ve 1,21 mg/L'ye düşmüştür. Dolayısıyla, pH 3,5'te oldukça yüksek Fe giderimi de elde edilmiştir. pH 3,0'te sadece %30 Fe giderimi gözlenmiş olup bu da pH 3,0'teki kısmi As giderimini açıklamaktadır.



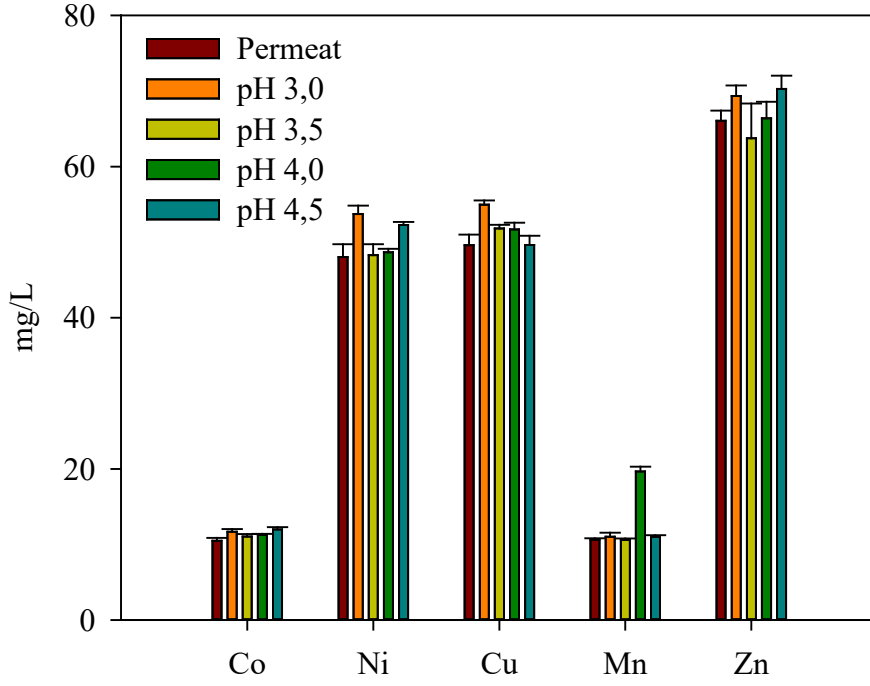
Şekil 31. Periyot-2'de farklı pH'larda gerçekleştirilen demir ve arsenik çöktürme işlemlerinin başlangıç (solda) ve 30 dk'lık çökme sonrası (sağda) görüntüleri

İşletmenin 5. ve 6. periyotlarında, benzer deneyler pH 3,5 ve 4,0'te ve başlangıç Fe/As oranı 30'da gerçekleştirilmiştir. Altıncı periyotta, SMBR girişine TSB ilavesi durdurulmuş olup, kesikli deneylerde organik madde içermeyen besin ortamının çökeltme performansı üzerine etkisi incelenmiştir. Her iki dönemde de Fe çökeltmesi benzer performans sergilemiş olup, pH 3,5'te çözünmüş toplam Fe konsantrasyonları 3,7 mg/L olarak ölçülmüştür. Toplam Fe konsantrasyonları pH 4,0'te 5. ve 6. periyotlarda, sırasıyla, yaklaşık 1,44 ve 0,93 mg/L'ye düşmüştür. Permeatta 27 mg/L olan As, pH 3,5'te sırasıyla 5. ve 6. periyotlarda yaklaşık 0,5 ve 0,09 mg/L'ye düşmüştür. pH 4,0'e yükseltildiğinde ise çözünmüş As konsantrasyonları sırasıyla 0,37 ve 0,07 mg/L'ye düşmüştür (Şekil 32). Sonuç olarak, pH 3,5'te Fe ve As'nin birlikte çökertilmesi ile biyogenik schwertmannite üretimi, Fe ve As'nin %98-99 oranında uzaklaştırılmasını sağlamıştır. Benzer şekilde Ahoranta ve diğerleri (2016), FBR'ye entegre edilmiş çökeltme tankının çıkış suyunda, pH 3,0'te As giderim performansını %99,5 olarak rapor etmişlerdir. Ahoranta ve diğerleri (2016)'nin çalışmasında bizim çalışmamıza kıyasla pH 3,0'te daha yüksek giderim elde etmelerinin nedeninin çok daha yüksek  $Fe^{+2}$  konsantrasyonundan (5 g/L) kaynaklandığı düşünülmektedir.

Nispeten düşük pH nedeniyle beklendiği gibi schwertmannite çökeltmesi sırasında diğer metallerin konsantrasyonlarında önemli bir değişiklik gözlenmemiştir (Şekil 33). Bu nedenle, schwertmannite çökeltmesinden sonra sülfidojenik anaerobik prosesler kullanılarak değerli metaller geri kazanılabilir (Bayrakdar ve diğerleri, 2009; Sahinkaya ve Yucesoy, 2010; Uçar ve diğerleri, 2011).



Şekil 32. SMBR permeatında ve farklı pH uygulamalarından sonra Fe ve As konsantrasyonları



Şekil 33. Periyot-2’de SMBR permeatında ve farklı pH’lardaki çözünmüş metal konsantrasyonları

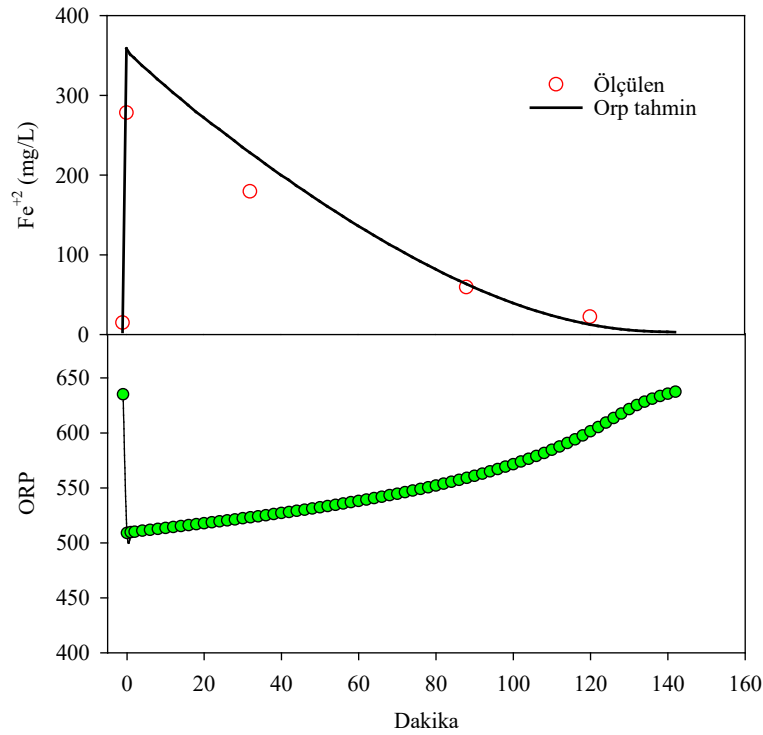
### 3.3. Fe<sup>+2</sup> OKSİDASYON PERFORMANSININ ARAŞTIRILDIĞI KESİKLİ REAKTÖR ÇALIŞMALARI

#### 3.3.1. SMBR Metalsiz Dönemde İşletilirken Gerçekleştirilen Kesikli Deneyler

##### 3.3.1.1. Metalsiz dönemde SMBR’de gerçekleştirilen kesikli deneyler ile Fe<sup>+2</sup> oksidasyon hız ve kinetiğinin belirlenmesi

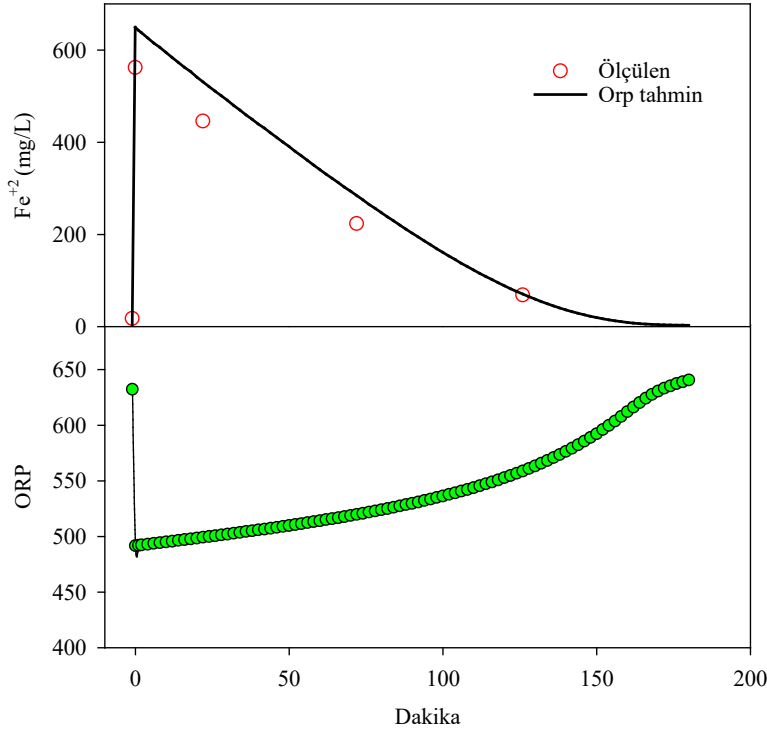
İşletmenin 142. gününde SMBR’de kesikli reaktör çalışmaları başlatılmıştır. Bu amaçla ilgili deneylerin yapılacağı gün reaktöre besleme ve reaktörden su çekimi durdurulmuştur. Hazırlanan stok çözelti reaktöre ilave edilerek başlangıç Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonu istenilen değere yükseltilmiştir. Daha sonra reaktörden zamanla alınan numunelerde pH, ORP ve Fe<sup>+2</sup> ölçümleri yapılarak demir oksidasyon hızı farklı başlangıç Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonlarında belirlenmiştir.

Farklı başlangıç  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonlarının (250, 500, 1000, 1500 ve 3000 mg/L) demir oksidasyon hızına etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan beş farklı kesikli deneyin sonuçları Şekil 34-38’de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere deneylere başlamadan önceki son ORP ölçümleri yaklaşık 640 mV olarak bulunmuştur. Deneylere başlamadan önceki ortalama  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonları ise 20 mg/L civarında kalmıştır.  $\text{Fe}^{+2}$  yüklemeleri yapıldığı anda 250, 500, 1000, 1500 ve 3000 mg/L için ORP’ler, sırasıyla, 509, 492, 474, 462 ve 439 mV değerlerine düşerken,  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonları ise sırasıyla 278, 562, 1087, 1619 ve 3175 mg/L mertebelerine yükselmiştir (Şekil 34-38). ORP değerleri dikkate alınarak demirin tüketilmesi için geçen süre tahmin edilirse; toplamda 250 mg/L  $\text{Fe}^{+2}$ ’nin oksidasyonu 140 dakika sürerken 500 mg/L  $\text{Fe}^{+2}$ ’nin oksidasyonu 180 dakika, 1000 mg/L  $\text{Fe}^{+2}$ ’nin oksidasyonu 320 dakika, 3000 mg/L  $\text{Fe}^{+2}$ ’nin oksidasyonu 600 dakika sürmüştür.



Şekil 34. SMBR’de gerçekleştirilen ve başlangıç  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonu 250 mg/L olan kesikli deneyde  $\text{Fe}^{+2}$  ile ORP değerlerinin zamanla değişimi ve ORP değerleriyle tahmin edilen  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonları

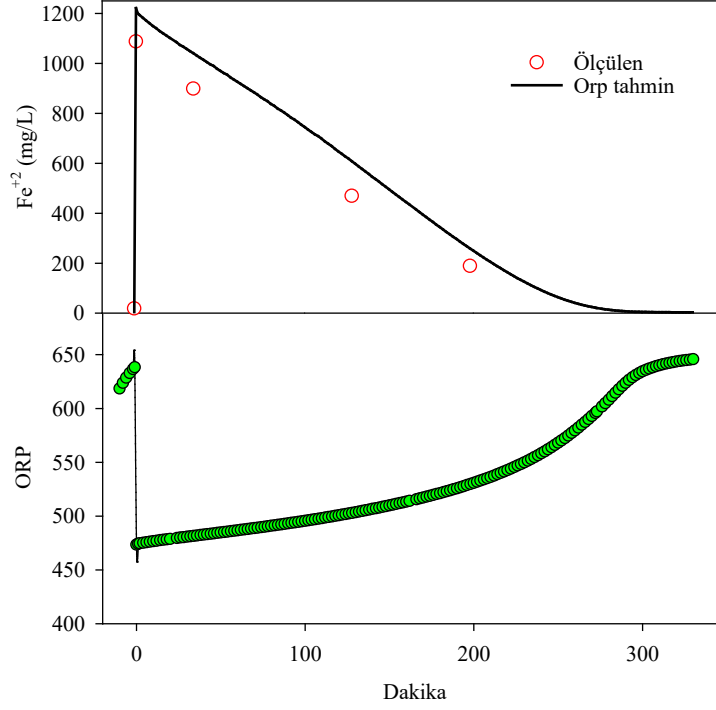
Şekil 34'te başlangıç  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonunun yaklaşık 250 mg/L olması durumunda  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonunun zamana bağlı olarak değişimi sunulmuştur. Yaklaşık 120 dakika sonra kesikli reaktörde  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonu 22,5 mg/L seviyesine düşmüştür. Oldukça kısa bir sürede demir oksidasyonu gerçekleşmiştir. Reaktöre  $\text{Fe}^{+2}$  ilave etmeden önce ORP değeri 635 mV olup, demir ilavesiyle birlikte ORP değeri 509 mV değerine düşmüştür. Oksidasyonun başlamasıyla birlikte,  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonunun azalmasıyla orantılı olarak ORP değerleri de artmış olup 120. dakikada 601 mV, deney sonunda ise başlangıç noktası olan 637 mV değerine ulaşmıştır. ORP değerlerini kullanarak tahmin edilen  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonlarının değişimi ise deney sonuçlarıyla oldukça tutarlıdır.



Şekil 35. SMBR'de gerçekleştirilen ve başlangıç  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonu 500 mg/L olan kesikli deneyde  $\text{Fe}^{+2}$  ile ORP değerlerinin zamanla değişimi ve ORP değerleriyle tahmin edilen  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonları

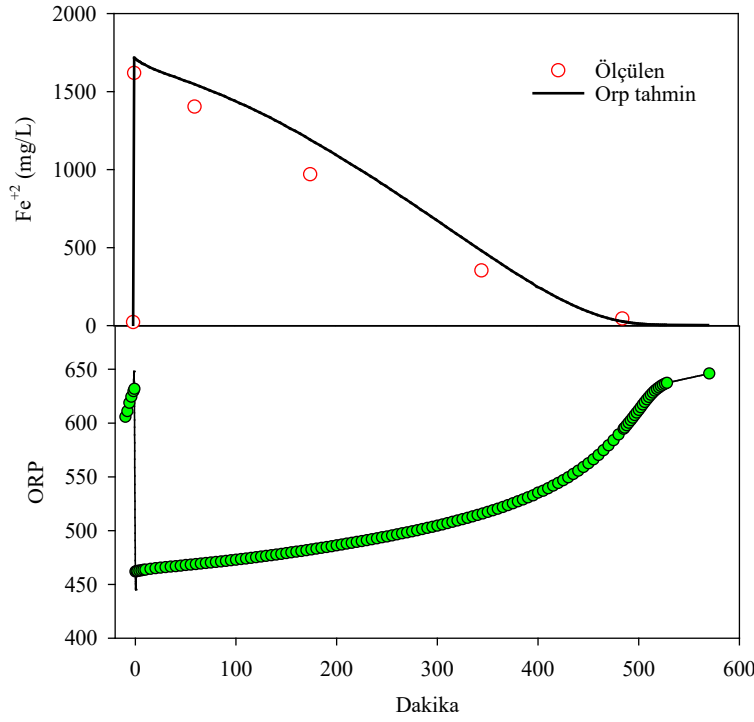
Benzer şekilde başlangıç  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonunun 500 mg/L olması durumu için  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonu ve ORP değişimleri Şekil 35'te sunulmuştur. Demir ilavesinden önce ORP 633 mV iken demir ilavesinden hemen sonra ORP değeri 492 mV'a düşmüştür.

$\text{Fe}^{+2}$  reaktörde hızlı bir şekilde oksitlenerek yaklaşık 154 dakika sonra ORP 600 mV değerine yaklaşmıştır. Benzer olarak ORP ölçümleriyle tahmin edilen  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonu ile ölçülen değerler oldukça tutarlıdır.



Şekil 36. SMBR’de gerçekleştirilen ve başlangıç  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonu 1000 mg/L olan kesikli deneyde  $\text{Fe}^{+2}$  ile ORP değerlerinin zamanla değişimi ve ORP değerleriyle tahmin edilen  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonları

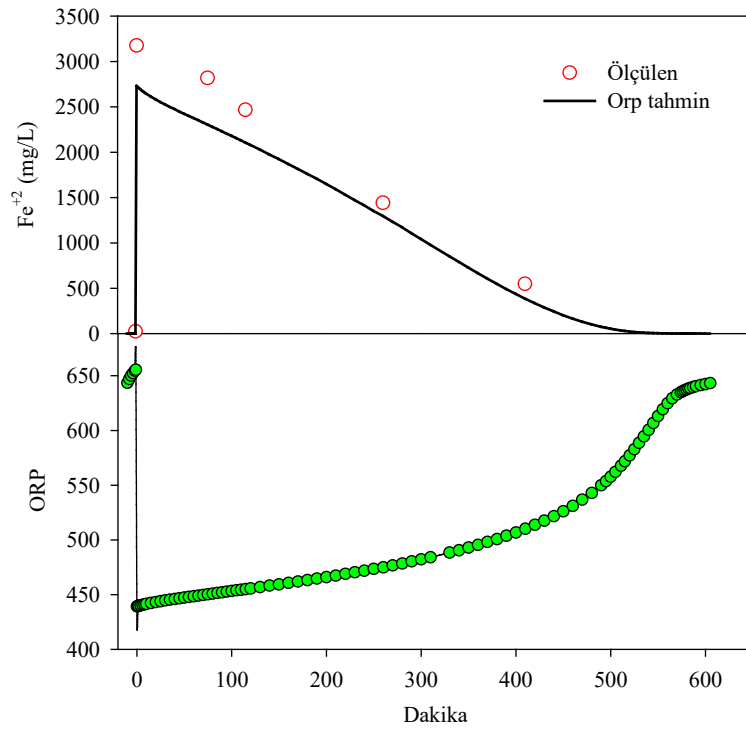
Kesikli reaktöre 1000 mg/L  $\text{Fe}^{+2}$  ilavesiyle birlikte ORP değeri 474 mV seviyesine düşmüş olup, yaklaşık 275 dakika sonra ORP değeri 600 mV değerine ulaşmıştır. Şekil 36’da görüldüğü gibi ORP ile tahmin edilen değerler ve  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonları oldukça uyumludur.



Şekil 37. SMBR’de gerçekleştirilen ve başlangıç  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonu 1500 mg/L olan kesikli deneyde  $\text{Fe}^{+2}$  ile ORP değerlerinin zamanla değişimi ve ORP değerleriyle tahmin edilen  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonları

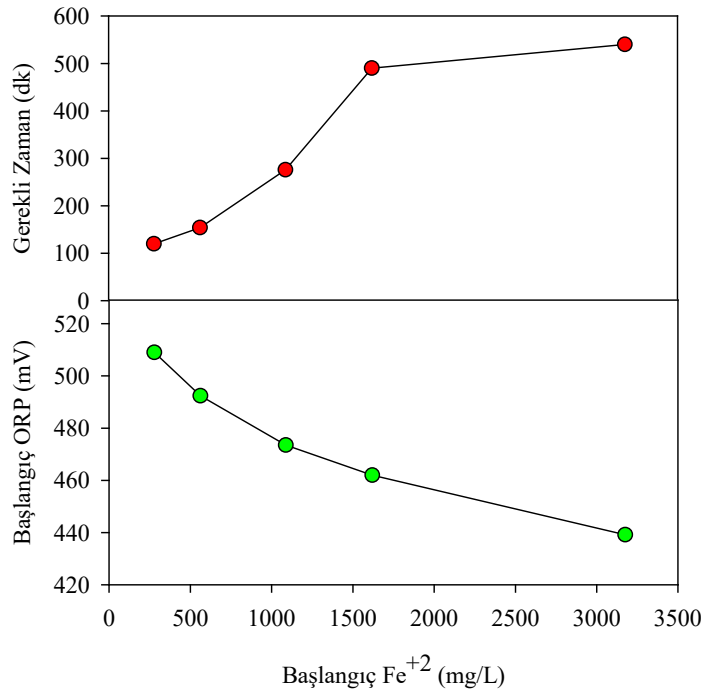
Reaktöre 1500 mg/L  $\text{Fe}^{+2}$  ilavesiyle birlikte ORP değeri 462 mV değerine düşmüş olup, 485 dakika sonra  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonu yaklaşık 45 mg/L seviyesine düşmüştür. ORP değerinin 600 mV değerine yükselmesi ise yaklaşık 490 dakika zaman almıştır. Diğer konsantrasyonlara benzer olarak ORP ölçümü ile tahmin edilen  $\text{Fe}^{+2}$  ve ölçülen değerler birbirlerine oldukça yakındır (Şekil 37).

SMBR’ye 3000 mg/L  $\text{Fe}^{+2}$  ilavesi neticesinde ORP değeri 439 mV değerine düşmüştür. Yüksek  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonu nedeniyle ORP’nin yükselerek 600 mV değerine ulaşması yaklaşık 540 dakika zaman almıştır (Şekil 38).



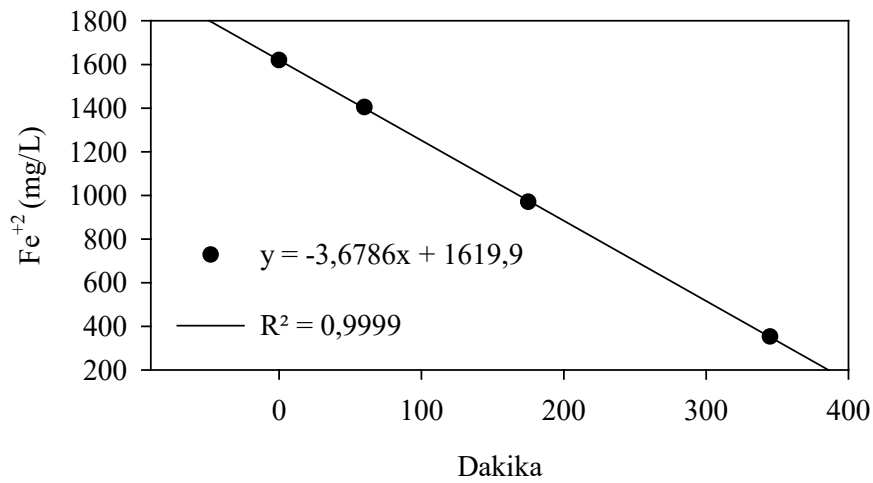
Şekil 38. SMBR’de gerçekleştirilen ve başlangıç  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonu 3000 mg/L olan kesikli deneyde  $\text{Fe}^{+2}$  ile ORP değerlerinin zamanla değişimi ve ORP değerleriyle tahmin edilen  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonları

Aşağıdaki şekilde SMBR’de kesikli reaktörlerde başlangıç  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonlarıyla başlangıç ORP değerlerinin değişimi sunulmuştur. Şekilde görüldüğü gibi başlangıç  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonları arttıkça başlangıç ORP değerleri de düşmüştür. Artan başlangıç  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonu nedeniyle kesikli reaktörlerde 600 mV ORP değerlerine ulaşmanın daha uzun zaman gerektirdiği Şekil 39’da görülmektedir.

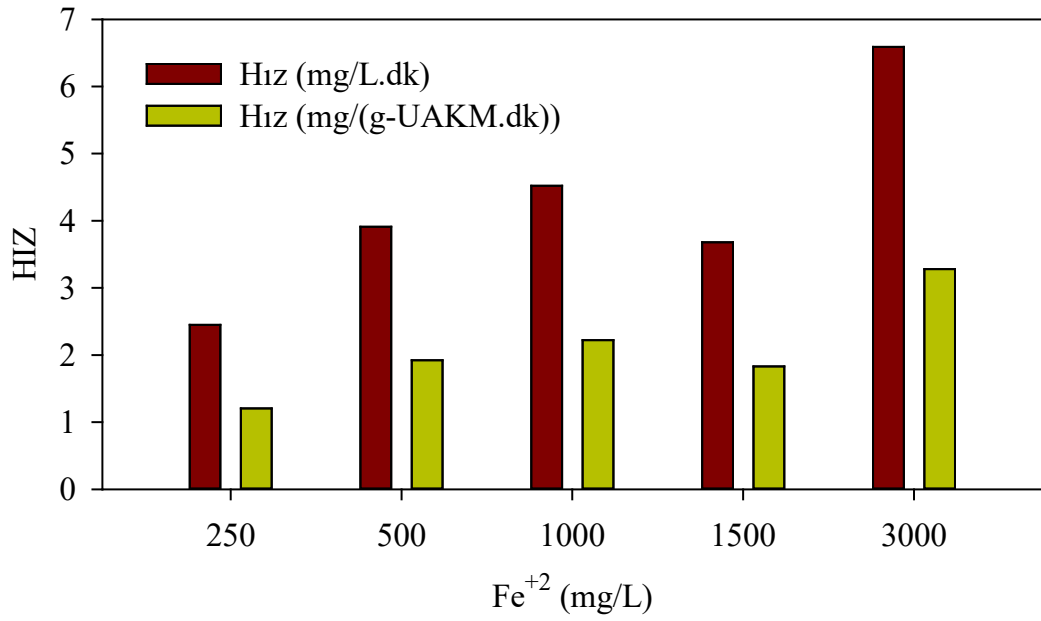


Şekil 39. Farklı giriş Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonları için başlangıç ORP değerleri ve ORP değerinin 600 mV'a ulaşması için gerekli zaman

Kesikli reaktörlerde elde edilen veriler kullanılarak Fe<sup>+2</sup> oksidasyon hızları hesaplanmış olup, Şekil 40'ta başlangıç Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonu 1500 mg/L için örnek bir hız hesabı gösterilmiştir.



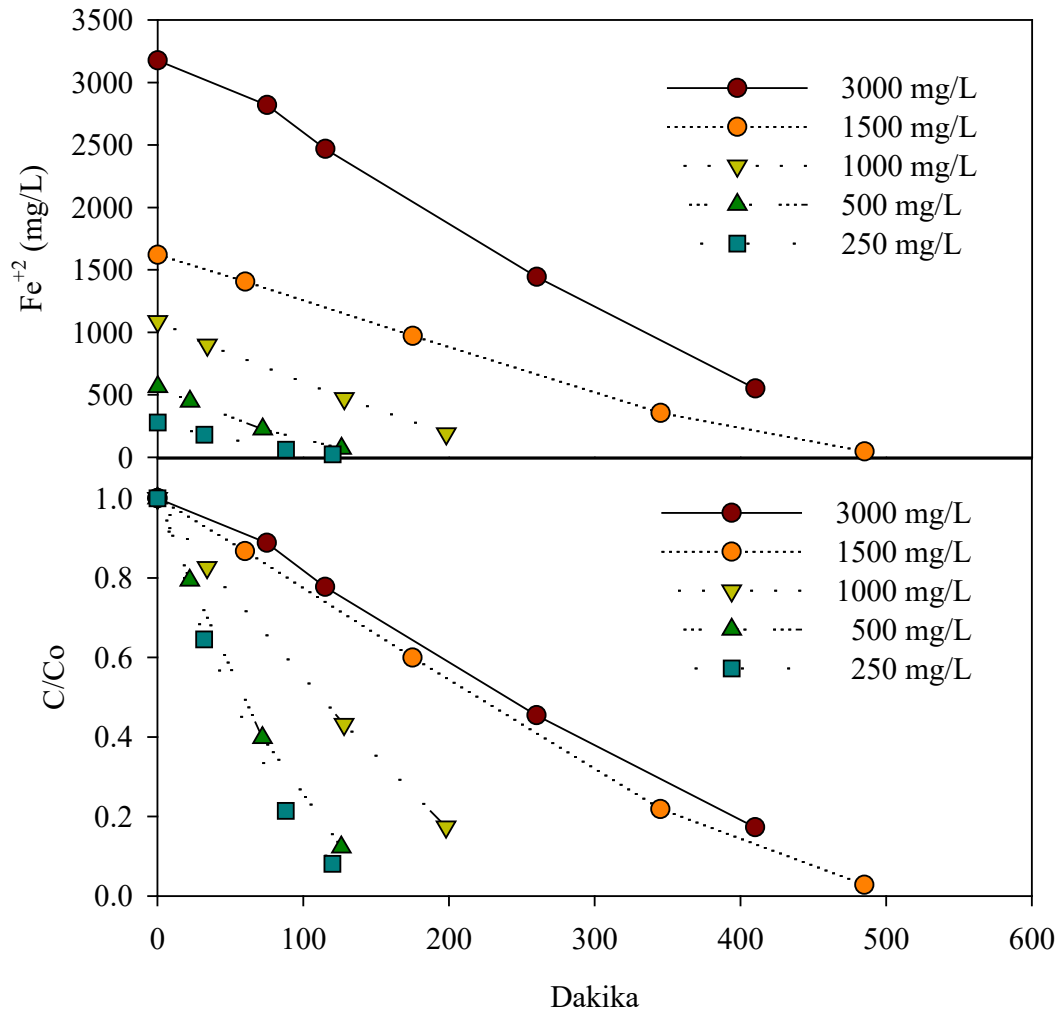
Şekil 40. Başlangıç Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonunun 1500 mg/L olması durumunda hesaplanan Fe<sup>+2</sup> oksidasyon hızı



Şekil 41. Fe<sup>2+</sup> ve spesifik Fe<sup>2+</sup> tüketim hızları

Benzer olarak; 250, 500, 1000, 1500 ve 3000 mg/L için Fe<sup>2+</sup> oksidasyon hızlarının, sırasıyla, 2,45; 3,91; 4,52; 3,68 ve 6,59 mg/L.dk olduğu gösterilmiştir. Reaktör içi bakteri konsantrasyonu ortalama olarak 2,02 g-UAKM/L iken başlangıç Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonu 250, 500, 1000, 1500 ve 3000 mg/L için spesifik Fe<sup>2+</sup> oksidasyon hızları ise sırasıyla 1,20; 1,92; 2,22; 1,83 ve 3,28 mg/g-UAKM.dk olarak bulunmuştur (Şekil 41). Bu da göstermektedir ki Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonu arttıkça tüketim hızı artmaktadır.

Yukarıda ayrı ayrı verilen kesikli deneyler toplu olarak ayrıca Şekil 42’de gösterilmiştir. Ek olarak Şekil 42’de reaktör içerisindeki konsantrasyonların başlangıç konsantrasyonlarına oranı da verilmiştir. Yukarıda da tartışıldığı gibi başlangıç Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonu arttıkça oksidasyon hızı artsa da oksidasyonun tamamlanması daha uzun zaman almaktadır.



Şekil 42. SMBR’de yapılan kesikli çalışmalarda  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonlarının zamanla değişimi (üstte) ve  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonlarının başlangıç  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonlarına oranının zamanla değişimi (altta)

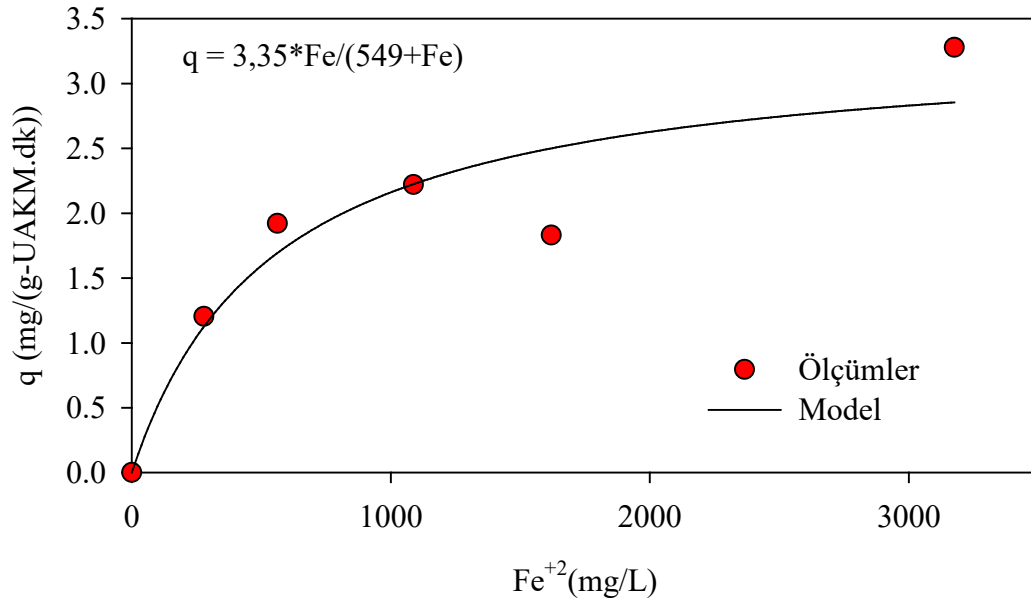
### 3.3.1.2. Metalsiz dönemde SMBR’de $\text{Fe}^{+2}$ oksidasyon hızı ve kinetiğinin modellenmesi

Mühendislik çözümlerinde herhangi bir kirleticinin giderimi için kinetiğin belirlenmesi, prosesin optimizasyonu ve tasarımı için mutlaka gereklidir. Özellikle kesikli reaktörlerde elde edilen verilerin sürekli reaktörlerin kurulması ve performanslarının tahmin edilmesi amacıyla kullanılabilmesi için bu tür kinetik çalışmaların yapılması gerekmektedir.

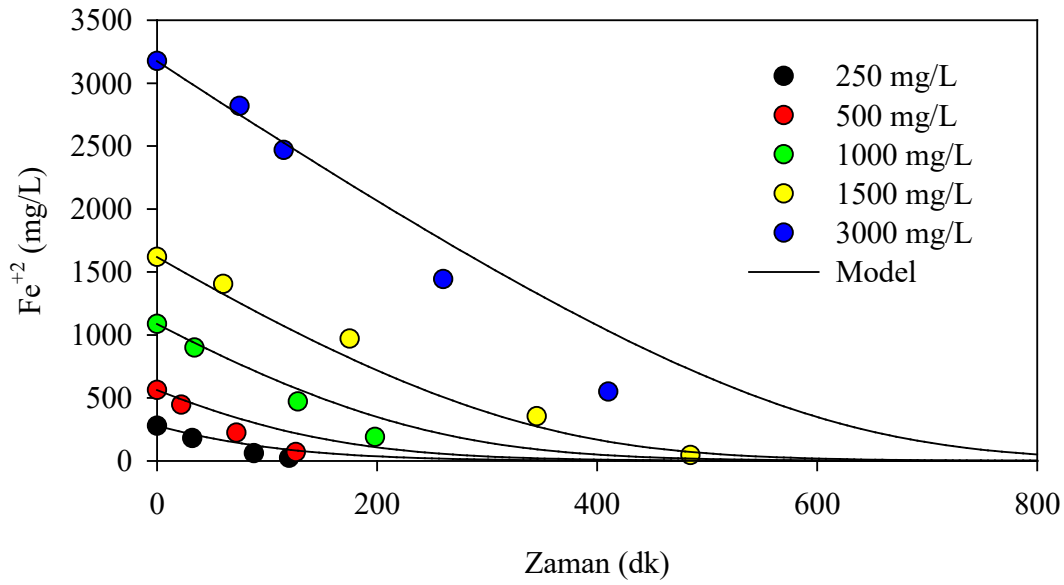
Bu kapsamda en çok kullanılan kinetik yaklaşım Monod Denklemi olup, bu ifadede substrat konsantrasyonu arttıkça bakterilerin büyüme hızlarının veya substrat kullanım hızlarının artacağı, fakat substrat konsantrasyonu belirli bir doygunluk noktasına ulaştıktan sonra artmasının bakterilerin büyüme veya substrat kullanımında daha fazla etkili olmayacağı kabul edilmektedir. Özellikle substrat bakteriler için toksik bir madde içermiyorsa Monod kinetiği genellikle uygulanabilir seçenektir.

Özellikle bazı substratlar belirli bir değerin üzerinde kendi oksidasyonunda inhibisyon etkisi yapabilmektedir. Örnek olarak Özkaya ve diğerleri (2007) tarafından yapılan bir çalışmada spesifik  $\text{Fe}^{+2}$  oksidasyon hızının 4 g/L  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonuna kadar arttığı, daha yüksek konsantrasyonlarda ise spesifik  $\text{Fe}^{+2}$  oksidasyon hızının substrat inhibisyonu nedeniyle düştüğü belirlenmiştir. Bu nedenle bahsi geçen çalışmada  $\text{Fe}^{+2}$  oksidasyonunun modellenmesinde Haldane Denklemi kullanılmıştır. İlgili çalışmada baskın bir kültür olan *L. ferriphilum* kullanılmış olup, maksimum spesifik  $\text{Fe}^{+2}$  oksidasyon hızı 2,4 mg/(mg.VS.h) ve yarı doygunluk katsayısı ise 413 mg/L olarak belirlenmiştir. *L. ferriphilum* ototrofik bir demir oksitleyen bakteri olup, çalışmada oldukça asidik (pH<1) koşullarda demir oksidasyon kinetiği belirlenmiştir. İlgili çalışmada özellikle 4 g/L'ye kadar deneysel olarak  $\text{Fe}^{+2}$  oksidasyon hızının arttığı tespit edilmiş olup, mevcut çalışmada ise demir oksidasyon kinetiği maksimum 3 g/L'ye kadar denenmiştir. Bu nedenle çalışmamızda substrat inhibisyonu gözlenmemekle birlikte, aşağıda Şekil 43'te de verildiği gibi genel olarak başlangıç  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonu arttıkça spesifik demir oksidasyon hızı da artmıştır.

Şekil 43'te görüldüğü gibi başlangıç  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonları arttıkça spesifik  $\text{Fe}^{+2}$  oksidasyon hızı artmakla birlikte 1500 mg/L başlangıç  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonundaki  $\text{Fe}^{+2}$  oksidasyon hızında bir düşme gözlenmiştir. İlave olarak  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonlarının zamanla değişiminde deneysel veriler ile model sonuçları da kıyaslanmış olup, Şekil 44'te sunulmuştur.



Şekil 43. SMBR’de yapılan kesikli denemelerde spesifik  $\text{Fe}^{+2}$  oksidasyon hızının başlangıç  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonuna bağlı değişimi



Şekil 44. SMBR’de yapılan kesikli denemelerde elde edilen deneysel veriler ile modelleme sonuçlarının kıyaslanması

Hesaplanan hızların Monod kinetik denkleminin uygunluğunun araştırılması açısından hiperbolik regresyon analizi ile denklemin parametreleri belirlenmiştir. Hesaplanan

Monod kinetik denklemi ile ölçüm yoluyla bulunan hızların birbiriyle oldukça iyi bir şekilde uygunluk gösterdiği ( $R_{sqr}=0,88$ ) görülmüştür.

Elde edilen değerler denklemde yerine konulursa;

$$q = - \frac{3,35.S}{549,2 + S}$$

elde edilecektir.

Bilindiği gibi substrat tüketim hızı aşağıdaki denklem ile verilmekte olup;

$$\frac{dS}{dt} = -qX$$

Yukarıdaki denklem burada yerine yazılırsa;

$$\frac{dS}{dt} = \frac{-k.S.X}{K_S + S} = \frac{-3,35.S.X}{549,2 + S}$$

elde edilecektir. Yukarıda belirtildiği gibi burada, S mg/L olarak  $Fe^{+2}$  konsantrasyonunu, X ise g-UAKM/L cinsinden bakteri konsantrasyonunu ifade etmektedir.

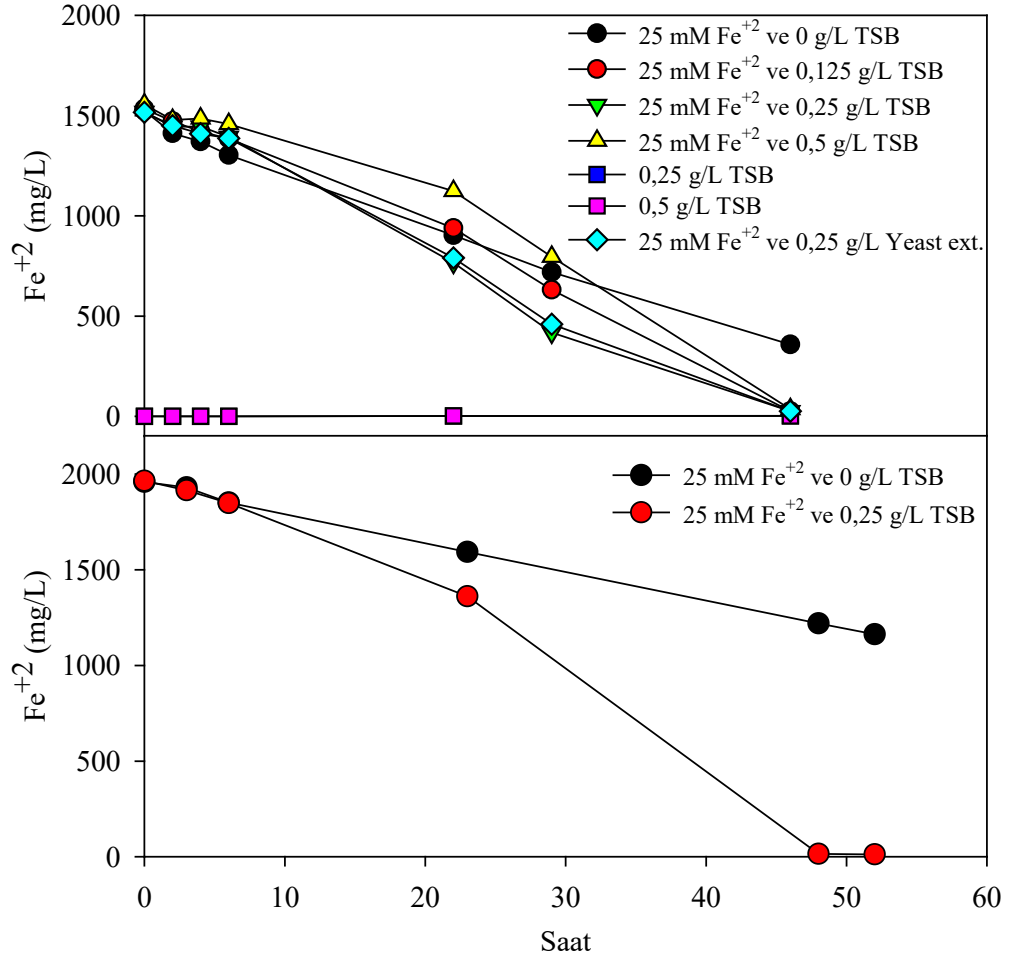
POLIMATH 6.1<sup>®</sup> programında bu denklem kullanılarak her bir başlangıç  $Fe^{+2}$  konsantrasyonu için 800 dakikada substrat tüketim miktarlarını hesaplayan model oluşturulmuştur. Bu modeller ile ölçüm yoluyla bulunan substrat tüketimleri Şekil 43'te görüldüğü üzere oldukça iyi bir şekilde uyuşmaktadır. Dolayısıyla, elde edilen kinetik denklem demir oksidasyon performansının belirlenmesinde oldukça güvenli bir şekilde kullanılabilecektir. Literatürde bu kapsamda heterotrofik demir oksitleyen bakterilerin kinetiğine dair çalışmaya rastlanmamış olup, yapılan çalışmanın özgün yanlarından birini oluşturmaktadır.

### **3.3.1.3. Organik madde konsantrasyonunun $Fe^{+2}$ oksidasyonu üzerindeki etkilerinin araştırıldığı kesikli reaktör çalışmaları**

Organik madde varlığının, türünün ve miktarının  $Fe^{+2}$  oksidasyon verimine etkisinin belirlenebilmesi maksadıyla kurulan 7 adet kesikli reaktörden elde edilen sonuçlar Şekil 45'te görülmektedir. Kesikli reaktörlere ait besin içerikleri Tablo 6'da verilmiştir.

Çalışmanın ilk amacı farklı TSB konsantrasyonlarında kesikli reaktörleri işleterek en uygun TSB konsantrasyonunun belirlenmesidir. Bu amaç doğrultusunda ilk olarak başlangıç  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonu 25 mM (~1400 mg/L) değerinde, TSB konsantrasyonları ise 0 g/L (K-1), 0,125 g/L (K-2), 0,25 g/L (K-3) ve 0,5 g/L (K-4) değerlerinde tutulmuştur. İlave olarak TSB ile literatürde organik madde kaynağı olarak en sık kullanılan organik maddelerden biri olan yeast ekstrakt kıyaslanmıştır. Bu amaçla kesikli reaktörlerden biri (K-7) 25 mM  $\text{Fe}^{+2}$  ve 0,25 g/L yeast ekstrakt içerecek şekilde kurulmuştur. Ayrıca  $\text{Fe}^{+2}$  varlığının organik madde tüketim performansına etkisini belirlemek amacıyla demir içermeyen ancak 0,25 g/L TSB (K-5) ve 0,5 g/L TSB (K-6) içeren kesikli reaktörler kurularak organik madde oksidasyon performansları kıyaslanmıştır.

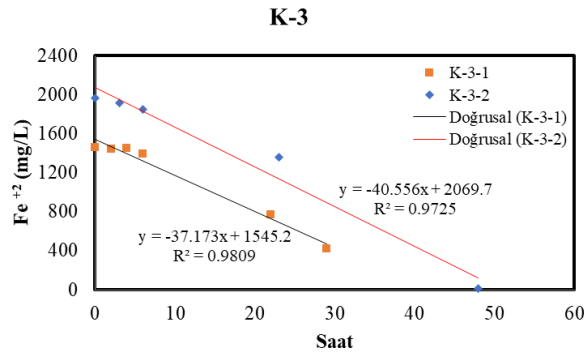
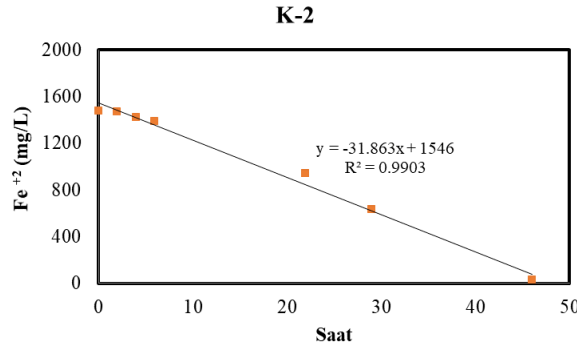
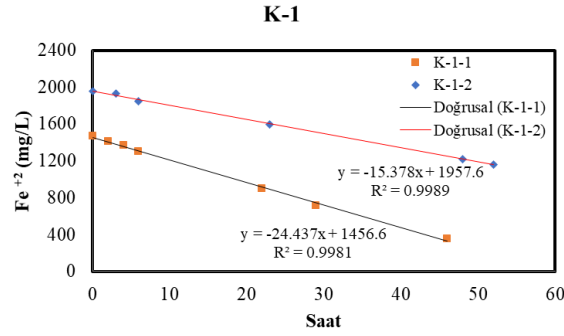
Çalışmada 1-4 ve 7. reaktörlerde başlangıç  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonları yaklaşık 1400 mg/L'dir. Bu reaktörlerde  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonları 29. saatte sırasıyla yaklaşık olarak 719, 631, 418, 796 ve 460 mg/L olarak bulunmuştur (Şekil 45). Yine aynı saatte oksitlenmiş  $\text{Fe}^{+2}$  yüzdeleri sırasıyla %51, %57, %71, %47 ve %68 olmuştur. Dolayısıyla, en hızlı oksidasyonun 0,25 g/L TSB (K-3)'de olduğu anlaşılmaktadır. İlave olarak organik madde konsantrasyonunun azalması ve artması durumunda verimin negatif yönde etkilendiği tespit edilmiştir. Yeast ekstrakt ve TSB'nin oksidasyon veriminde önemli bir farklılık gözlenmemiştir. Yaklaşık 46 saatin sonunda reaktörlerdeki verim sırasıyla %76; %98,2; %98,2; %97,6 ve %98,2 olarak hesaplanmıştır (Şekil 45). Organik madde içermeyen reaktörde (K-1)  $\text{Fe}^{+2}$ 'nin oksidasyonunun içsel solunum kaynaklı organik madde ile artmış olabileceği değerlendirilerek K-1 ve en iyi oksidasyon performansını gösteren K-3 bir kez daha aynı içerik ilave edilerek işletilmiştir. Sonuçta K-1'de ilk periyotta %76 olan  $\text{Fe}^{+2}$  giderimi ikinci periyotta %41 civarında olmuştur. Ancak yine ilk periyotta olduğu gibi K-3 aynı sürede %99 performans sergilemiştir (Şekil 45). Dolayısıyla, kullanılan bakteri kültürünün yüksek ve sürdürülebilir demir oksidasyonu için organik maddeye ihtiyaç duyduğu belirlenmiştir. Kesikli reaktörler için hesaplanan hız verileri Şekil 45'te gösterilmiştir. Elde edilen hızlar kıyaslamalı olarak ayrıca Şekil 46'da da gösterilmiştir.

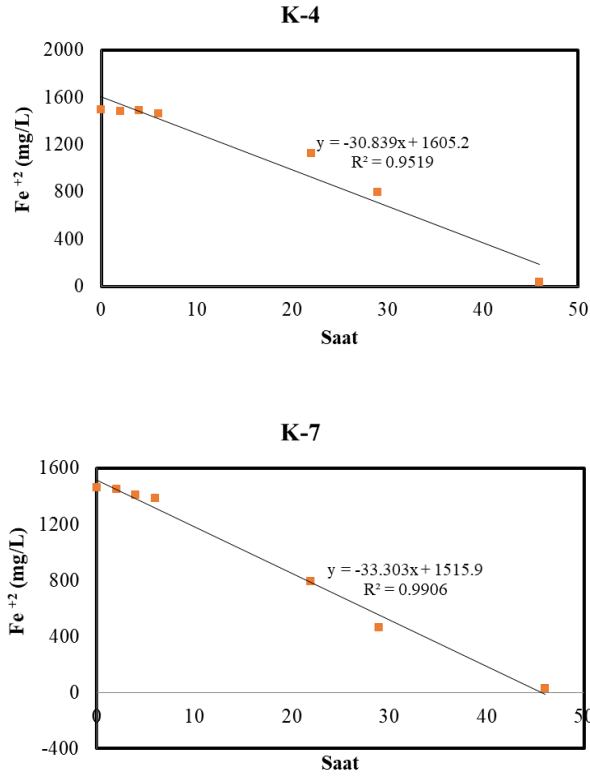


Şekil 45. Organik maddenin bakteri performansı üzerindeki etkisi. Yukarıdaki şekil kesikli reaktörlerdeki ilk döngüyü, aşağıdaki şekil ise K-1 ve K-3 için ikinci döngüyü göstermektedir.

Şekil 46’da görüldüğü gibi organik madde yani TSB olmadan Fe<sup>+2</sup> oksidasyon hızı birinci döngüde (K-1-1) 24,44 mg Fe<sup>+2</sup>/(L.saat) iken Fe<sup>+2</sup> oksidasyon hızı ikinci döngüde (K-1-2) önemli derecede düşerek 15,38 mg Fe<sup>+2</sup>/(L.saat) olmuştur. Dolayısıyla, ilk döngüde bakterilerin organik madde ihtiyaçlarını bakteriyel solunumdan karşıladıkları düşünülmektedir. İkinci döngüde ise azalan organik madde nedeniyle Fe<sup>+2</sup> oksidasyon hızı önemli ölçüde düşmüştür. TSB (0,125 g/L) içeren kesikli reaktörde (K-2) oksidasyon hızı önemli ölçüde artarak 31,86 mg Fe<sup>+2</sup>/(L.saat) hızına ulaşmıştır. Dolayısıyla, sınırlı bir TSB ilavesinin bile Fe<sup>+2</sup> oksidasyonuna önemli bir etkisi bulunmaktadır. Reaktörde TSB konsantrasyonunun 0,25 g/L seviyesine yükseltilmesiyle (K-3-1) birlikte Fe<sup>+2</sup> oksidasyon hızı 37,17 mg

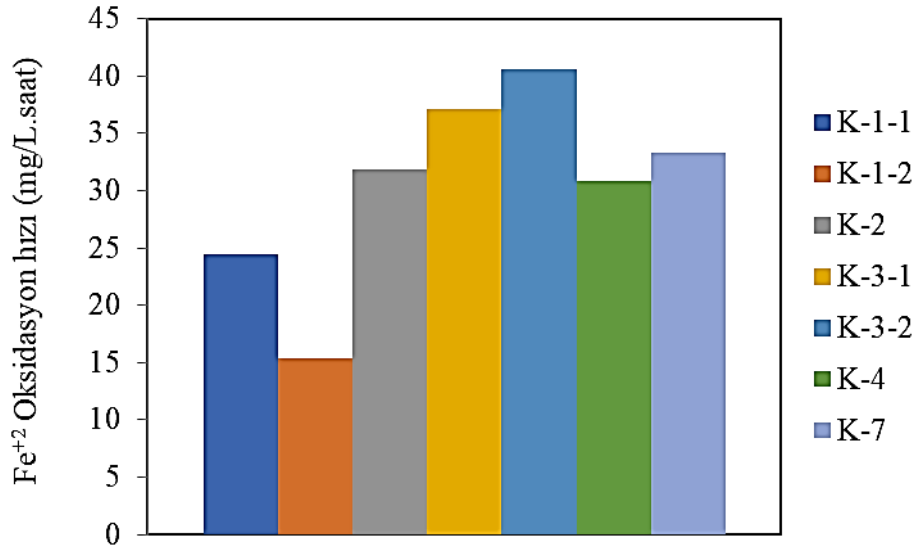
$\text{Fe}^{+2}/(\text{L.saat})$  seviyesine yükselmiştir. Aynı reaktörde ikinci döngüde (K-3-2) ise oksidasyon hızı biraz daha artarak  $40,56 \text{ mg Fe}^{+2}/(\text{L.saat})$  mertebesine ulaşmıştır. Organik maddenin ilave edilmediği (K-1) reaktöründe ikinci döngüde demir oksidasyon hızı önemli ölçüde düşerken,  $0,25 \text{ g/L TSB}$ 'nin ilave edildiği reaktörde ikinci döngüde demir oksidasyon hızı muhtemel aklimasyon neticesinde biraz daha artmıştır.





Şekil 46. Organik maddenin Fe<sup>+2</sup> oksidasyon performansı üzerindeki etkisinin araştırıldığı kesikli reaktörlerde oksidasyon hızlarının hesaplanması

TSB konsantrasyonunun 0,5 g/L (K-4) olduğu kesikli reaktörde Fe<sup>+2</sup> oksidasyon hızında kısmi bir düşme gözlenerek 30,84 mg Fe<sup>+2</sup>/(L.saat) seviyesine ulaşmıştır. Dolayısıyla, TSB konsantrasyonunun artması demir oksidasyon hızını kısmen olumsuz etkilemiştir. Son olarak, literatürde demir oksidasyonunda en sık kullanılan organik madde kaynaklarından biri olan yeast ekstrakt ile 0,25 g/L (K-7) değerinde deneme yapılmıştır. Demir oksidasyon hızı yeast ekstrakt ile 33,3 mg Fe<sup>+2</sup>/(L.saat) olarak belirlenmiş olup, aynı konsantrasyonda TSB ile (K-3) oldukça benzer (37,17 mg Fe<sup>+2</sup>/(L.saat)) oksidasyon hızları elde edilmiştir. Dolayısıyla, yapılan çalışmalardan 0,25 g/L TSB'nin, çalışmanın yapıldığı kültür için kullanılabilecek en iyi organik madde kaynağı olduğu belirlenmiştir.



Şekil 47. Organik maddenin Fe<sup>+2</sup> oksidasyon performansı üzerindeki etkisinin araştırıldığı kesikli reaktörlerde oksidasyon hızlarının kıyaslanması

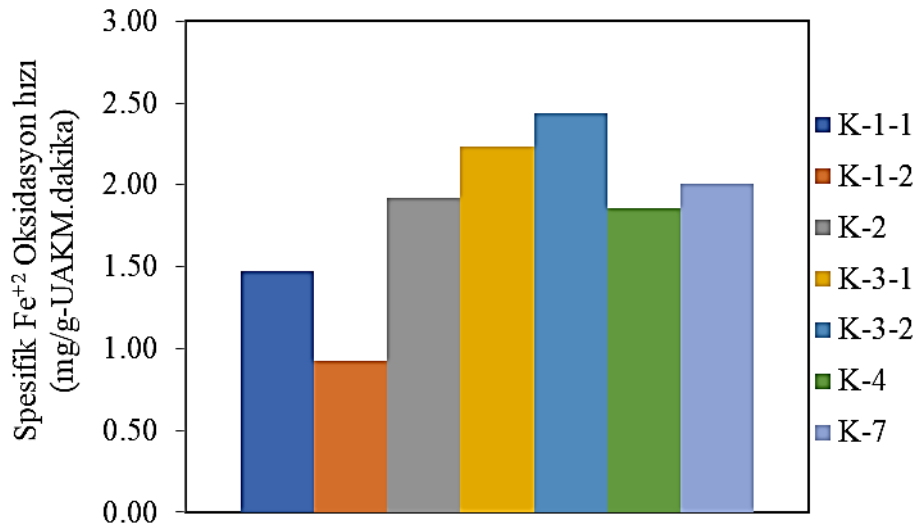
Yukarıda tartışılan reaktörlerde elde edilen demir oksidasyon hızlarının kıyaslaması ayrıca Şekil 47’de verilmiş ve en yüksek oksidasyon hızı 0,25 g/L TSB’nin ilave edildiği reaktörde gözlenmiş olup, hızlar birinci (K-3-1) ve ikinci (K-3-2) döngüler için sırasıyla 37,17 ve 40,56 mg Fe<sup>+2</sup>/(L.saat) olarak belirlenmiştir.

Materyal ve Metot kısmında belirtildiği gibi reaktörlerin kurulumunda SMBR’den 20 mL bakteri alınarak toplam hacmi 150 mL olan reaktörler kurulmuştur. Ana reaktörde 2010±21 mg/L UAKM olup, kesikli reaktörlerde bakteri konsantrasyonu ortalama değeri 277 mg-UAKM/L’dir. Bu değer kullanılarak spesifik Fe<sup>+2</sup> oksidasyon hızları hesaplanmış ve Şekil 48’de ayrıca sunulmuştur.

Şekilde görüldüğü gibi en yüksek Fe<sup>+2</sup> oksidasyon hızı yaklaşık 2,5 mg-Fe<sup>+2</sup>/(g-UAKM.dakika) olarak belirlenmiştir. Yukarıda bahsedildiği gibi Monod kinetiğinin belirlenmesinde SMBR’den elde edilen veriler kullanılmış olup, deneyler 0,25 g/L TSB konsantrasyonunda gerçekleştirilmiş ve Monod hız ifadesi bu organik madde konsantrasyonunda çalışılmıştır. Kıyaslamak amacıyla yukarıda belirlenen Monod Denklemi kullanılarak 1460 mg/L Fe<sup>+2</sup> başlangıç konsantrasyonu için spesifik demir oksidasyon hızı aşağıdaki şekilde hesaplanabilir;

$$q = - \frac{3,35 * 1460}{549,2 + 1460} = 2,43 \text{ mgFe}/(\text{g} - \text{UAKM.dakika})$$

Kesikli reaktörde 0,25 g/L TSB varlığında birinci ve ikinci döngüde belirlenen spesifik demir oksidasyon hızları ise 2,24 ve 2,44 mg-Fe<sup>+2</sup>/(g-UAKM.dakika) olarak hesaplanmış olup, daha önce tartışılan Monod Denklemi ve parametreleriyle elde edilen spesifik hızı (2,43 mg-Fe<sup>+2</sup>/(g-UAKM.dakika)) oldukça yakın değerler elde edilmiştir.

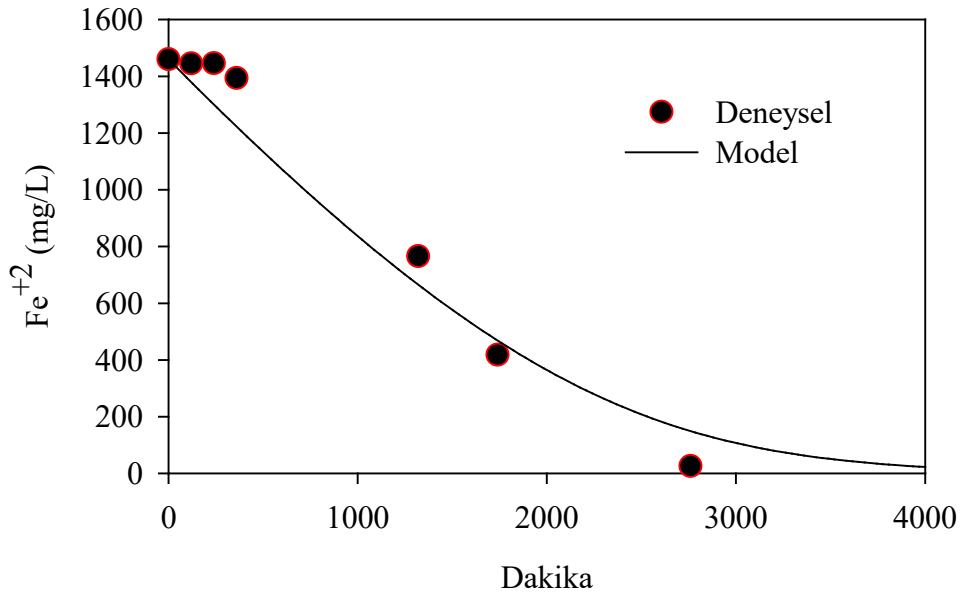


Şekil 48. Organik maddenin Fe<sup>+2</sup> oksidasyon performansı üzerindeki etkisinin araştırıldığı kesikli reaktörlerde spesifik demir oksidasyon hızlarının kıyaslanması

Kesikli reaktörlerde Fe<sup>+2</sup> oksidasyonu için elde edilen veriler ile daha önce Monod denklemi ile elde edilen veriler ayrıca kıyaslanmıştır. Bu kapsamda aşağıdaki denklem POLYMATH Educational 6.1 yazılımı kullanılarak çözülmüştür.

$$\frac{dS}{dt} = \frac{-k \cdot S \cdot X}{K_s + S} = \frac{-(3,35) \cdot S \cdot (0,277)}{(549,2) + S}$$

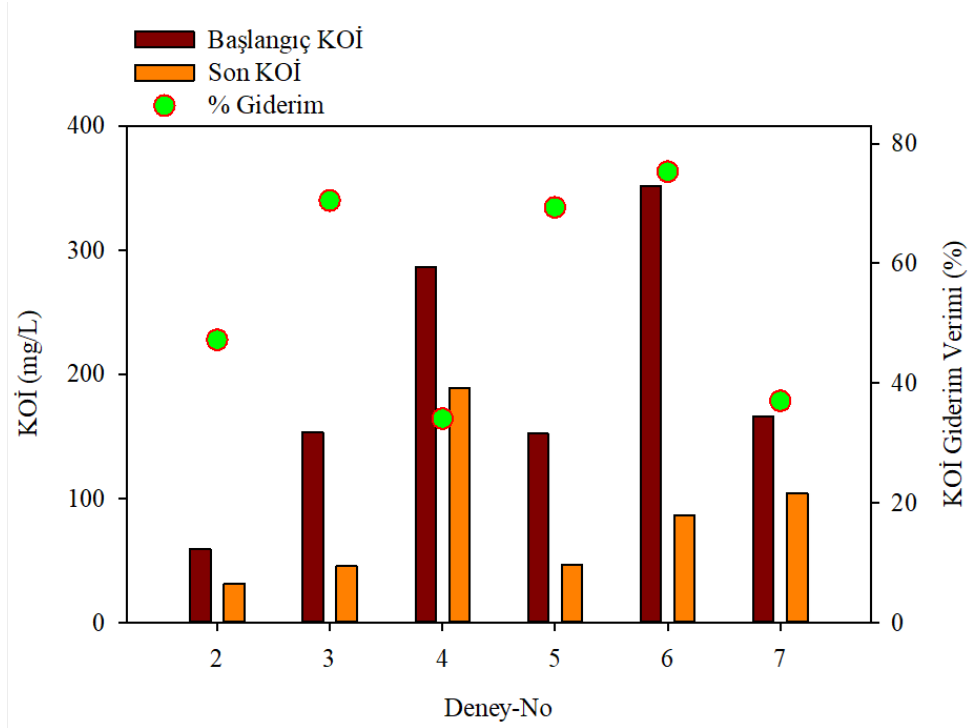
X değeri 0,277 g-UAKM/L ve başlangıç Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonu 1460 mg/L alınarak denklem çözülmüş olup, deneysel veriler ile model sonuçları kıyaslamalı olarak Şekil 49'da sunulmuştur.



Şekil 49. Kesikli reaktörlerde 0,25 g/L TSB ve 277 mg-UAKM/L bakteri varlığında  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonunun zamanla değişimine ait deneysel veriler ve Model sonuçlarının kıyaslanması

Şekilden de görüldüğü gibi model sonuçları ile deneysel veriler oldukça uyum göstermişlerdir. Yukarıda bahsedildiği şekilde SBR'de yapılan kesikli deneyler ile model sonuçları da oldukça uyumlu sonuçlar vermiştir. İlave olarak, bu çalışmada bakteri konsantrasyonunun yaklaşık 7 kat azaltılması neticesinde dahi elde edilen veriler ile model sonuçlarının uyuşması aslında elde edilen kinetik verilerin güvenilir bir şekilde kullanılabileceğinin de bir göstergesidir.

Farklı TSB konsantrasyonlarıyla ve yeast ekstrakt varlığında yapılan kesikli deneylerden ayrıca numuneler alınarak organik madde kaynaklı  $\text{KOİ}$  analizleri de yapılmıştır. Daha önce de bahsedildiği gibi  $\text{KOİ}$  sonuçlarından  $\text{Fe}^{+2}$ 'nin sebep olduğu  $\text{KOİ}$  değeri çıkartılmak suretiyle sadece organik madde kaynaklı  $\text{KOİ}$  değerleri sunulmuştur. Şekil 50'de farklı kesikli deneyler için deney başlangıcında ve 46 saat sonraki  $\text{KOİ}$  değerleriyle % $\text{KOİ}$  giderim verimleri sunulmuştur.



Şekil 50. Kesikli reaktörlerde farklı organik madde konsantrasyonlarında (Tablo 6), demir varlığında veya yokluğunda ve yeast ekstrakt kullanılması durumunda deney başlangıcında ve 46 saat sonundaki KOİ değerleri ile giderim verimleri

TSB konsantrasyonunun 0,125 ve 0,25 g/L olması durumunda  $Fe^{+2}$  varlığında ve yokluğunda, deney sonunda oldukça düşük KOİ konsantrasyonlarına ulaşılmıştır. Kesikli reaktörlerde 0,25 g/L TSB bulunması durumunda  $Fe^{+2}$  yokluğunda yaklaşık %69,3 organik madde giderimi gözlenmişken  $Fe^{+2}$  varlığında giderim verimi %70,5 olmuştur.  $Fe^{+2}$  varlığında (K-3) deney sonunda KOİ konsantrasyonu 45 mg/L iken,  $Fe^{+2}$  yokluğunda KOİ konsantrasyonu 47 mg/L olmuştur. Kesikli reaktörlere 0,5 g/L TSB eklendiğinde sonuç tamamen farklıdır.  $Fe^{+2}$  yokluğunda (K-6) KOİ giderim verimi %75,3 iken demir varlığında (K-4) KOİ giderim verimi %34 olmuştur. Kesikli reaktörde 0,25 g/L yeast ekstrakt varlığında (K-7) ise KOİ giderim verimi %37 olmuştur. Dolayısıyla,  $Fe^{+2}$  oksidasyon performansına paralel olarak, en iyi KOİ giderim verimi yine  $Fe^{+2}$  varlığı veya yokluğundan etkilenmeden 0,25 g/L TSB varlığında gözlenmiştir.

Dolayısıyla, 0,25 g/L TSB'nin  $Fe^{+2}$  ve KOİ oksidasyonu için optimum konsantrasyon ve organik madde olduğuna karar verilmiştir.

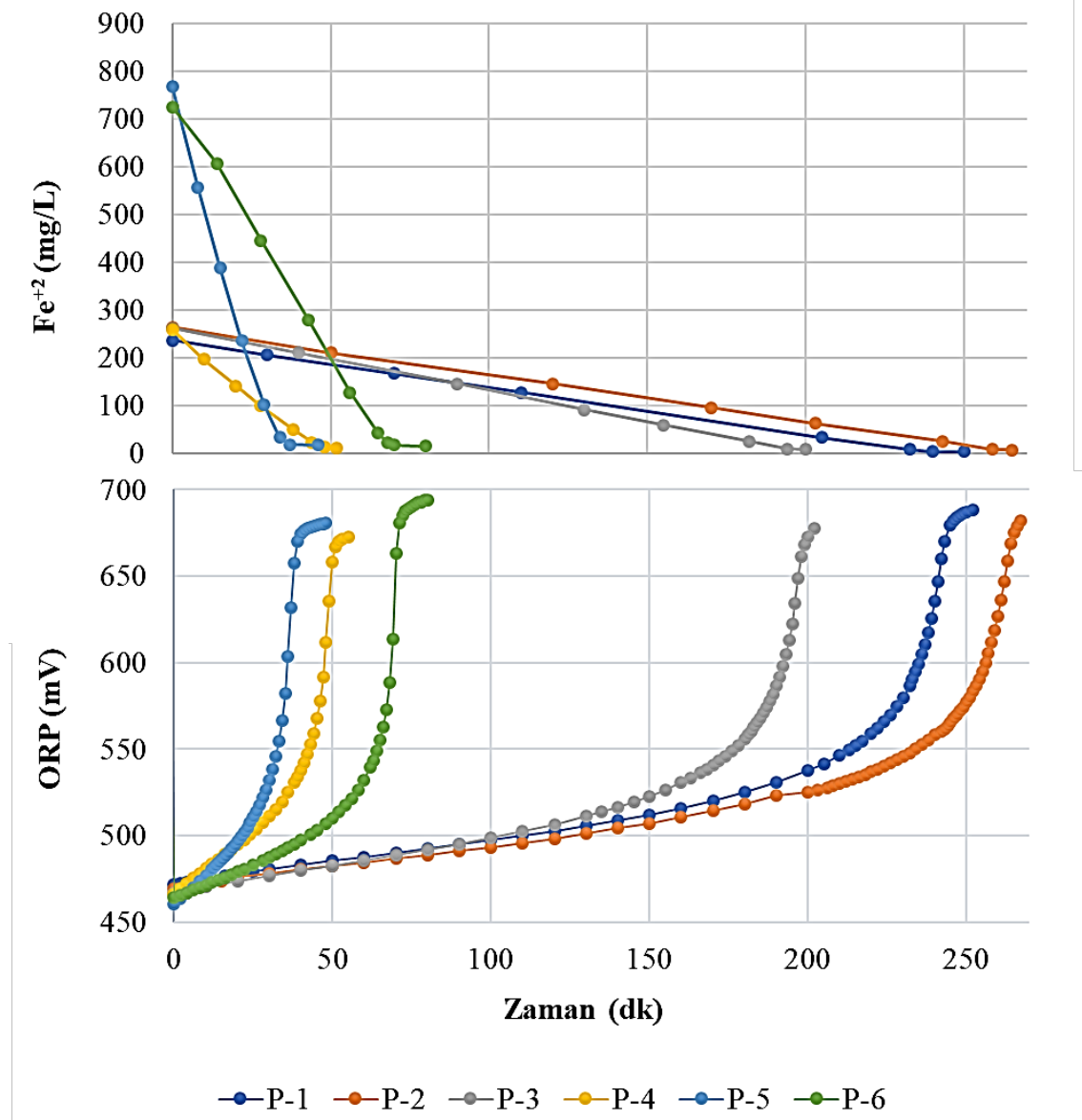
### 3.3.2. SMBR Metalli Dönemde İşletilirken Gerçekleştirilen Kesikli Çalışmalar

#### 3.3.2.1. Metalli dönemde SMBR’de gerçekleştirilen kesikli deneyler ile $Fe^{+2}$ oksidasyon hızının belirlenmesi

SMBR’nin metalli beslendiği dönemde sürekli çalışması sırasında (Tablo 5),  $Fe^{+2}$  oksidasyon hızlarının belirlenebilmesi amacıyla her bir periyodun sonunda kesikli çalışmalar yapılmıştır. Bu şekilde çalışma koşullarının  $Fe^{+2}$  oksidasyon hızlarına etkisi belirlenmiştir. SMBR’nin sürekli işletildiği sırada hem besleme hem de permeat pompaları durdurulmuş ve sürekli olarak işletilen periyoda karşılık gelen besin ile aynı başlangıç  $Fe^{+2}$  konsantrasyonlarına ulaşacak şekilde biyoreaktöre konsatre  $Fe^{+2}$  çözeltisi eklenmiştir (Tablo 5).  $Fe^{+2}$ , pH ve ORP’yi izlemek için reaktörden farklı zaman aralıklarında örnekler alınmıştır. Her periyottaki SMBR’de yapılan kesikli deneylerde  $Fe^{+2}$  ve ORP değerlerinin değişimleri Şekil 51’de gösterilmektedir.

$Fe^{+2}$  oksidasyonu ilk periyotta yani metal karışımı yokken yaklaşık 250 dakika içinde tamamlanmış ve  $Fe^{+2}$  oksidasyon hızı 0,97 mg  $Fe^{+2}$ /(L.dk) olarak hesaplanmıştır. SMBR, karışık metalli besin ile beslendiğinde,  $Fe^{+2}$  oksidasyon hızı 0,98 mg  $Fe^{+2}$ /(L.dk) olarak belirlenmiş olup, ilk periyotta gözlenen değere oldukça yakın bir hız elde edilmiştir. HRT’nin  $Fe^{+2}$  oksidasyon hızı üzerindeki etkisini belirlemek için 3. ve 4. periyotların sonunda da SMBR’de kesikli deneyler gerçekleştirilmiştir. SMBR’de 12 ve 6 saatlik HRT’lere karşılık gelen 3. ve 4. periyotlarda  $Fe^{+2}$  oksidasyon hızları, sırasıyla, 1,3 ve 5,16 mg  $Fe^{+2}$ /(L.dk) olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla, HRT’nin düşürülmesi neticesinde biyokütlenin  $Fe^{+2}$  oksidasyon hızının önemli ölçüde arttığı belirlenmiştir. Beşinci periyotta, besinde artan  $Fe^{+2}$  konsantrasyonunun  $Fe^{+2}$  oksidasyon hızı üzerindeki etkisi SMBR’de gerçekleştirilen kesikli çalışmayla belirlenmiştir. Başlangıç  $Fe^{+2}$  konsantrasyonu 37 dakika içinde 750 mg/L’den yaklaşık 18 mg/L’ye düşmüş olup, 9 dakikalık ilave işletme sonucunda  $Fe^{+2}$  konsantrasyonu ancak 17 mg/L’ye kadar düşmüştür. Dolayısıyla, reaktöre giriş  $Fe^{+2}$  konsantrasyonuna bağlı olarak çıkış  $Fe^{+2}$  konsantrasyonunun eşik bir konsantrasyonun altına düşürülemeyeceği sonucuna varılabilir. Benzer şekilde Özkaya ve diğerleri (2007) kesikli reaktörlerde eşik  $Fe^{+2}$  konsantrasyonlarının, 0,1 g/L ve 20 g/L’lik başlangıç  $Fe^{+2}$  konsantrasyonlarında 10’dan 180 mg/L’ye doğrusal olarak arttığını bildirmiştir.

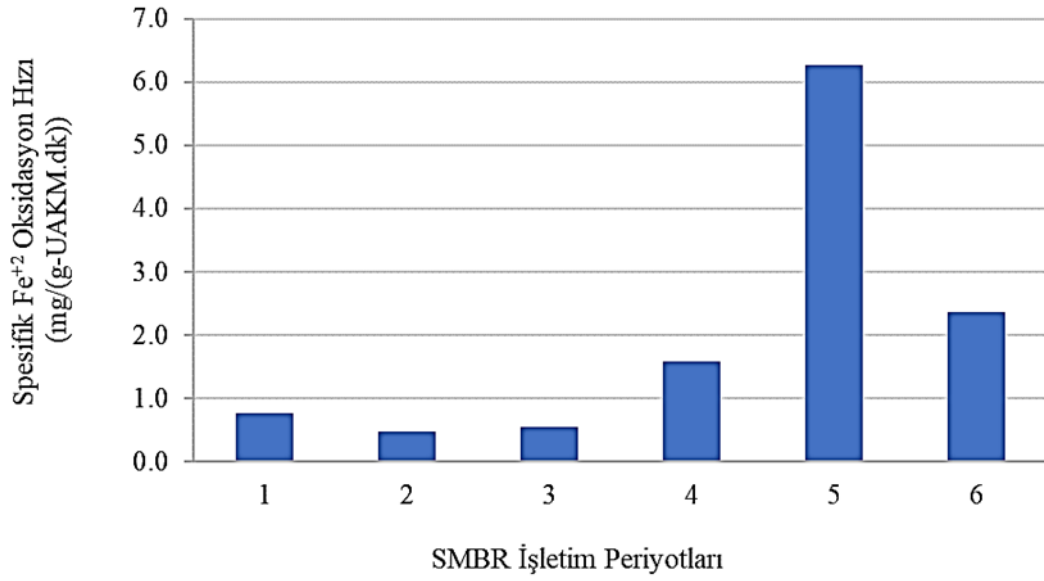
Bildirdikleri doğrusal ilişkiye göre, 750 mg/L başlangıç  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonu için çıkışta gözlenebilecek minimum eşik  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonu yaklaşık 12 mg/L olarak hesaplanmış olup, bu değer çalışmamızda gözlemlenen değere (17 mg/L) oldukça yakındır. İlgili çalışmada kullanılan kültür ve bakteri bu çalışmada kullanılanlardan tamamen farklı olsa da benzer sonuçların bulunması ilgi çekici bir durumdur.



Şekil 51. SMBR’de yapılan kesikli deneylerde  $\text{Fe}^{+2}$  (üstteki şekil) ve ORP (alttaki şekil) değerlerinin zamana bağlı değişimleri

SMBR girişinde  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonunun 750 mg/L'ye yükseltilmesi  $\text{Fe}^{+2}$  oksidasyon hızını 21,75 mg  $\text{Fe}^{+2}$ /(L.dk) gibi oldukça yüksek bir değere yükseltmiştir. Dolayısıyla,  $\text{Fe}^{+2}$ 'nin oksidasyon hızının biyoreaktöre yapılan yükleme ile önemli ölçüde değiştiği sonucuna varılmıştır. Son dönemde (Periyot-6), SMBR organik ilavesiz olarak çalıştırılmış (Tablo 5) ve işletme sonunda yapılan kesikli test neticesinde  $\text{Fe}^{+2}$  oksidasyon hızının önemli derecede düşerek 10,68 mg  $\text{Fe}^{+2}$ /(L.dk) olduğu belirlenmiştir. Son periyotta çalıştırılan kesikli reaktörde  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonu 15 mg/L değerine kadar düşürülebilmiş olup, bu değer Periyot-5'de gözlemlenen değere (17 mg/L) oldukça yakındır. Kesikli reaktörlerde  $\text{Fe}^{+2}$  ilavesinden sonra ORP değerleri 460-470 mV seviyesine düşmüş olup,  $\text{Fe}^{+2}$  oksidasyonu ile ORP değerleri 670-680 mV değerlerine kadar yükselmiştir. Dolayısıyla, ORP'nin artış hızının tamamen  $\text{Fe}^{+2}$  oksidasyon hızına bağlı olduğu görülmüştür (Şekil 51).

Her bir dönem için spesifik  $\text{Fe}^{+2}$  oksidasyon hızları hesaplanmış ve sonuçlar Şekil 52'de verilmiştir. İkinci periyotta metal karışımının eklenmesi spesifik  $\text{Fe}^{+2}$  oksidasyon hızını 0,76 mg- $\text{Fe}^{+2}$ /(g-UAKM.dk)'dan (1. periyot), 0,47 mg- $\text{Fe}^{+2}$ /(g-UAKM.dk)'ye düşürmüştür. Dolayısıyla, metal karışım ilavesinin spesifik  $\text{Fe}^{+2}$  oksidasyon hızını düşürdüğü gözlenmiştir. Yukarıda tartışıldığı gibi, mg- $\text{Fe}^{+2}$ /(L.dk) olarak karşılaştırıldığında benzer  $\text{Fe}^{+2}$  oksidasyon oranı gözlenmesine rağmen, Periyot-2'de mg- $\text{Fe}^{+2}$ /(g-UAKM.dk) cinsinden daha düşük bir spesifik  $\text{Fe}^{+2}$  oksidasyon hızı elde edilmesi, Periyot-1 (1,27 g/L) ile karşılaştırıldığında 2. periyotta (2,07 g/L) daha yüksek bir biyokütle konsantrasyonu bulunmasından (Şekil 25) kaynaklanmaktadır.



Şekil 52. Farklı dönemlerde çalıştırılan SMBR’de gerçekleştirilen kesikli çalışmalarda gözlenen spesifik Fe<sup>+2</sup> oksidasyon oranlarının değişimi (Tablo 5)

Beşinci periyotta SMBR’ye Fe<sup>+2</sup> yükleme hızının arttırılması, spesifik Fe<sup>+2</sup> oksidasyon hızını da önemli ölçüde artırarak 6,27 mg- Fe<sup>+2</sup>/(g-UAKM.dk) seviyesine ulaştırmıştır. Son periyotta TSB’nin besinden çıkarılması da spesifik Fe<sup>+2</sup> oksidasyon hızının yaklaşık 2,36 mg-Fe<sup>+2</sup>/(g-UAKM.dk) mertebesine düşmesine yol açmıştır. Bu nedenle, TSB’nin besinden çıkarılması, uzun vadeli çalışmada spesifik Fe<sup>+2</sup> oksidasyon hızını önemli ölçüde düşürmüştür.

SMBR’nin metal karışımı olmadan 205 gün sürekli olarak işletildiği birinci aşamada HRT değeri 48 saatte iken gerçekleştirilen kesikli çalışmalarda, Fe<sup>+2</sup> oksidasyon hızı Monod Denklemine uymuş olup, maksimum spesifik Fe<sup>+2</sup> oksidasyon hızı 3,35 mg-Fe/(g-UAKM.dakika) ve yarı doyumluk sabiti ise 549 mg/L (Bölüm 3.3.1.2) olarak elde edilmiştir. Bu nedenle, besinde Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonunun 250 mg/L’den 750 mg/L’ye artırılmasıyla spesifik Fe<sup>+2</sup> oksidasyon hızının da artırması beklenebilir. Bununla birlikte, birinci aşamada elde edilen kinetik hız sabitlerinin, 48 saatlik bir HRT’de ve yaklaşık 1400 mg/L Fe<sup>+2</sup> (besleme hızı: 0,7 g-Fe<sup>+2</sup>/(L.gün)) ile beslenen SMBR’den elde edildiğine dikkat edilmelidir. Bu nedenle, elde edilen kinetik sabitler, özellikle spesifik Fe<sup>+2</sup> oksidasyon hızları, yalnızca belirtilen çalışma koşulları altında geçerli olacaktır. HRT değerinin 6 saat ve giriş Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonun 750 mg/L olduğu

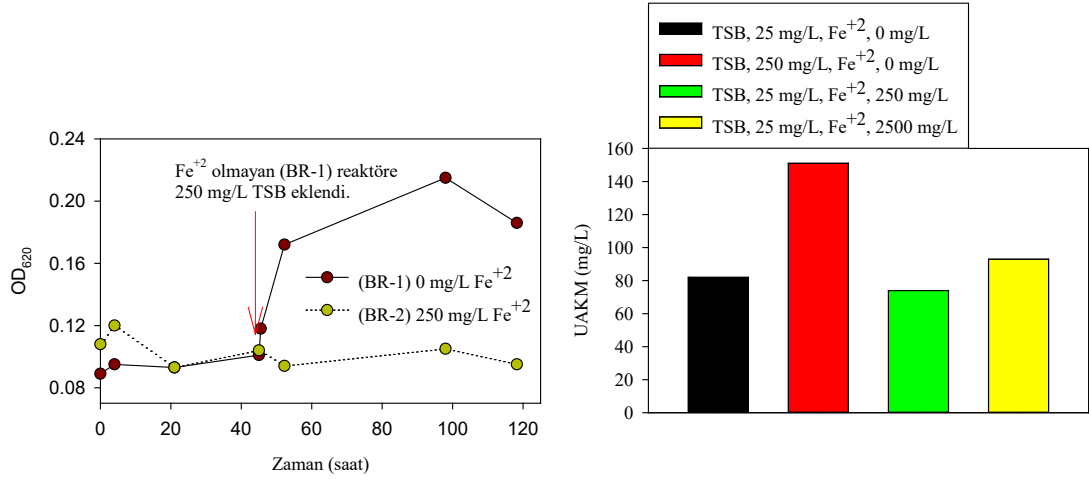
dönemde yapılan kesikli çalışmada ise spesifik  $\text{Fe}^{+2}$  oksidasyon hızı  $6,27 \text{ mg-Fe}^{+2}/(\text{g-UAKM.dk})$  olarak belirlenmiş olup, bu dönemde SMBR besleme hızı  $3 \text{ g-Fe}^{+2}/(\text{L.gün})$ 'dür. Dolayısıyla, SMBR'nin  $0,7 \text{ g-Fe}^{+2}/(\text{L.gün})$  besleme hızında çalıştırıldığı dönemde alınan biyokütle ile yapılan kesikli deneyler neticesinde elde edilen kinetik sabitler, reaktörün  $3 \text{ g-Fe}^{+2}/(\text{L.gün})$  besleme hızında çalıştırıldığı dönem için geçerli olamayacaktır. Metalli dönemde elde edilen sonuçlar, kesikli reaktörlerde kullanılan bakteri kültürünün alındığı reaktörün işletme koşullarına bağlı olarak  $\text{Fe}^{+2}$  oksidasyon kinetiğinin de değişeceğini göstermiştir. Dolayısıyla, çalışma koşullarının ve özellikle yükleme hızının, spesifik  $\text{Fe}^{+2}$  oksidasyon hızı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir.

#### **3.3.2.2. Metalli dönemde TSB ve $\text{Fe}^{+2}$ konsantrasyonlarının etkisinin değerlendirildiği kesikli çalışmalar**

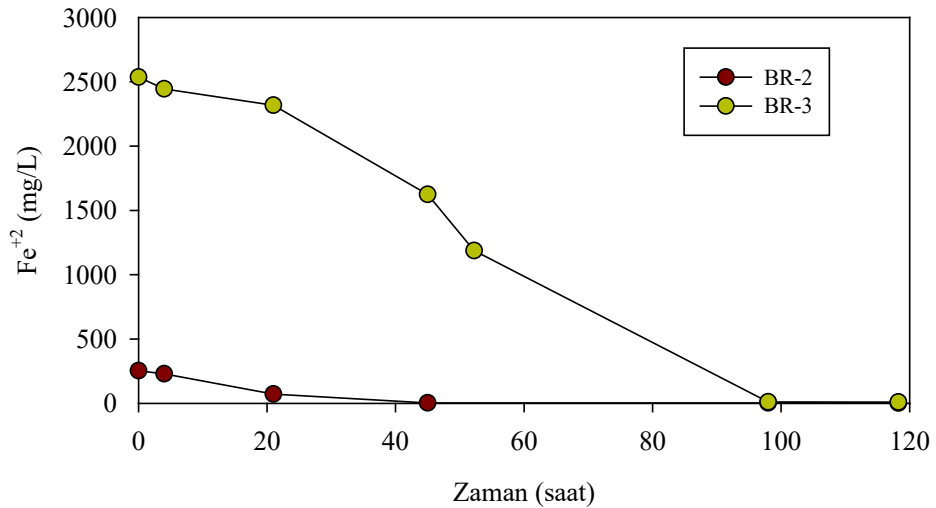
$\text{Fe}^{+2}$  yokluğunda (BR-1) ve farklı başlangıç  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonlarında (BR-2 ve BR-3) biyokütle büyümesi bir dizi kesikli reaktör setinde incelenmiştir.  $25 \text{ mg/L}$  TSB içeren kesikli reaktörlerde, hem  $\text{Fe}^{+2}$  yokluğunda (BR-1) hem de  $250 \text{ mg/L}$   $\text{Fe}^{+2}$  (BR-2) varlığında biyokütle büyümesi ( $620 \text{ nm}$ 'de absorbans olarak ( $\text{OD}_{620}$ )) gözlenmemiştir (Şekil 53). BR-1'e  $250 \text{ mg/L}$  TSB eklendiğinde,  $\text{OD}_{620}$  önemli şekilde artmıştır (Şekil 53). Tüm reaktörlerdeki başlangıç biyokütle konsantrasyonu yaklaşık  $70 \text{ mg-UAKM/L}$  olacak şekilde ayarlanmıştır. BR-1'e  $25 \text{ mg/L}$  ve  $250 \text{ mg/L}$  TSB ilavesi neticesinde ulaşılan biyokütle konsantrasyonları Şekil 53'te gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre,  $\text{Fe}^{+2}$  yokken bile biyokütle büyümesi meydana gelmesi, karışık kültürün TSB'yi hem karbon ve hem de enerji kaynağı olarak kullandığını göstermektedir.

Jones ve Johnson'a (2016) göre,  $\text{Fe}^{+2}$  oksidasyonundan ( $\Delta G^0 = -47 \text{ kJ/mol}$ ) serbest enerji üretimi, glikoza ( $\Delta G^0 = -2880 \text{ kJ/mol}$ ) kıyasla çok düşüktür. Bu nedenle biyokütlenin  $\text{Fe}^{+2}$  oksidasyonundan enerji alıp almadığını gözlemleyebilmek için  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonu TSB'ye göre çok daha yüksek tutulmuştur. Johnson ve diğerleri (1992)'nin çalışmasından yola çıkarak, TSB konsantrasyonu  $25 \text{ mg/L}$ 'de ve  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonu  $250 \text{ mg/L}$  (BR-2) ve  $2500 \text{ mg/L}$ 'de (BR-3) tutulmuştur.  $\text{Fe}^{+2}$  oksidasyonu BR-2 ve BR-3'te, sırasıyla, yaklaşık 45 saat ve 100 saat içinde

tamamlanmıştır (Şekil 54). Her bir reaktördeki başlangıç biyokütle konsantrasyonu yaklaşık 70 mg/L iken,  $\text{Fe}^{+2}$  içermemesine rağmen 250 mg/L TSB varlığında yüksek biyokütle büyümesi gözlenmiştir. Fakat diğer reaktörlerde biyokütle büyümesi oldukça düşük veya ihmal edilebilir düzeyde kalmıştır (Şekil 53).



Şekil 53.  $\text{Fe}^{+2}$  varlığında ve yokluğunda biyokütle büyümesi (BR-1 ve -2) (solda) ve farklı koşullar altında kesikli reaktörlerde nihai UAKM konsantrasyonları (sağda)



Şekil 54. Başlangıç  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonları 250 ve 2500 mg/L olan reaktörlerin  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi



## BÖLÜM IV BULGULAR VE TARTIŞMA

Yapılan çalışmanın temel amacı; gerçek bir asidik maden sızıntı suyundan izole edilen asidofilik ve heterotrofik demir oksitleyen bir kültürün seramik bazlı membran biyoreaktörde demir oksidasyon performansının belirlenmesidir. Literatürde gerek ototrofik ve gerekse heterotrofik bakterilerle demir oksidasyon performansı çalışılmış olmakla birlikte sürekli reaktörlerde yüksek performansın gözlenebilmesi için bakterilerin sistemde tutulması gerekmektedir. Bu amaçla daha çok biyofilm reaktörler kullanılmıştır. Bununla birlikte biyofilm reaktörlerde iki önemli dezavantaj bulunmaktadır. Bunlardan ilki kullanılan her bakterinin biyofilm oluşturmaya uygun olmaması ve bazen sistemde tutulamaması, ikincisi ise özellikle yüksek yüklemelerde gereken oksijenin sağlanması sırasında bakterilerin artan kesme kuvveti nedeniyle sistemden yıkanarak atılmasıdır. Tüm bu dezavantajları elimine edebilecek çözüm ise membran biyoreaktörlerin kullanımıdır.

Literatürde son zamanlarda evsel ve endüstriyel atıksuların arıtımı amacıyla gerek aerobik ve gerekse anaerobik membran biyoreaktörler yoğun olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte demir oksidasyonu amacıyla membran biyoreaktörlerin kullanımına yönelik çalışma sayısı oldukça sınırlıdır. Demir oksidasyonu düşük pH değerlerinde gerçekleştirildiği için sıradan polimerik membranların kullanımı riskli olup, bu çalışmada asidik ortama dayanıklı seramik membranlar seçilmiştir. Literatürde bu kapsamda seramik bazlı membran biyoreaktörlerde, asidik ortamda bakterilerle demir oksidasyonu yapan başka bir çalışmaya rastlanmamış olup bu, çalışmanın özgün yönünü oluşturmaktadır. Karışık metal içermeyen sentetik AMS ile beslenen SMBR’de HRT değerlerinin 48-12 saat arasında ve giriş Fe konsantrasyonunun 1400 mg/L olması (Periyot-6 dışında) durumunda SMBR permeatında  $Fe^{+2}$  konsantrasyonu 40 mg/L (%97 oksidasyon performansı) civarında kalmıştır. Reaktörde heterotrofik ve asidofilik bir demir oksitleyen bakteri kullanılmış olup, girişte organik madde kaynağı olarak 0,25 g/L TSB kullanılmıştır. Ortalama  $KOİ$  oksidasyon performansı ise

yaklaşık %71 civarında olmuştur. Girişte ve çıkışta ortalama pH ise sırasıyla 1,9 ve 2,0 olarak belirlenmiş olup işletme sırasında demirin reaktörde önemli derecede çökmediği tespit edilmiştir. Demir oksidasyonu ile birlikte reaktörde ORP değeri artmış olup, ayrıca ORP değerinin reaktör performansını belirlemek amacıyla kolay ölçülen bir parametre olarak kullanılabilceği belirlenmiştir. Giriş ve çıkışta 205 gün işletim süresince ortalama ORP değerleri yaklaşık 350 mV ve 565 mV olmuştur. İşletim süresince akı farklı değerlerde tutulmuş olup genel olarak 5 LMH ve altındaki değerlerde önemli bir membran tıkanmasının gözlenmeyeceği belirlenmiştir. Sürekli reaktör işletimi süresince reaktörden belirli aralıklarla alınan numunelerde modern moleküler teknikler kullanılarak baskın türler belirlenmiştir. Bu kapsamda bakteri kültürünün *Acidiphilium cryptum* ve *Alicyclobacillus cycloheptanicus*'tan oluştuğu belirlenmiştir.

SMBR'nin 205 gün işletilmesinin ardından SMBR karışık metal (Cu, Co, Mn, Zn, Ni ve As) içeren sentetik bir AMS ile beslenerek sürekli işletimine 131 gün daha devam edilmiştir.  $Fe^{+2}$  oksidasyonu için SMBR performansı, çeşitli HRT'lerde (6-24 saat), farklı  $Fe^{+2}$  yüklemelerinde (0,25-3,0 g/(L.gün)) ve TSB'nin varlığında ve yokluğunda incelenmiştir. Bu dönemde SMBR'de demir oksidasyon performansı %98-99 olmuştur. Sentetik besine metal karışımı takviyesi, spesifik  $Fe^{+2}$  oksidasyon hızını 0,76'dan 0,47 mg  $Fe^{+2}$ /(g-UAKM.dk)'e düşürmüştür. Sentetik AMS'de TSB mevcutken 6,3 mg  $Fe^{+2}$ /(g-UAKM.dk)'e kadar spesifik  $Fe^{+2}$  oksidasyon hızı elde edilebilirken, TSB'nin besinden çıkarılması sonucunda spesifik  $Fe^{+2}$  oksidasyonu %62 oranında düşerek 2,4 mg  $Fe^{+2}$ /(g-UAKM.dk)'a gerilemiştir. Düzenli geri yıkama ve uzun süreli kimyasal temizlik olmadan 5,1 LMH'e kadar sürdürülebilir membran filtrasyonu elde edilmiştir.

SMBR permeatının pH değeri NaOH ile 3,5-4,0'e yükseltilmesi ile schwertmannite oluşumu tetiklenmiş olup, yüksek performansta (%99) As ve Fe seçici olarak çöktürülmüştür. Arıtılmış atık su, sülfat indirgeme gibi biyolojik işlemlerle seçici olarak değerli metallerin geri kazanılmasında kullanılabilir.

Sürekli çalışmalara ilave olarak, SMBR'nin diğer metaller olmadan 48 saatlik HRT'de işletildiği dönemde biyoreaktör işletmesi durdurularak bu reaktörde 250, 500, 1000,

1500 ve 3000 mg/L başlangıç  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonlarında kesikli deneyler yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda başlangıç demir konsantrasyonu arttıkça demir oksidasyon hızının arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca, zamana bağlı olarak izlenen ORP değerleriyle reaktördeki  $\text{Fe}^{+2}$  konsantrasyonunun oldukça net bir şekilde tahmin edilebileceği belirlenmiştir. Kesikli çalışmalardan elde edilen sonuçların Monod denklemine oldukça iyi uyum gösterdiği tespit edilmiştir. Bu kapsamda belirlenen maksimum spesifik demir oksidasyon hızıyla yarı hız sabiti değerleri, sırasıyla, 3,35 mg-Fe/(g-UAKM.dakika) ve 550 mg/L olarak belirlenmiştir. Elde edilen Monod denkleminin analitik çözümü POLIMATH 6.1<sup>®</sup> programı kullanılarak yapılmış olup, deneysel verilerle model sonuçlarının oldukça uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Bu kesikli çalışmalara ilave olarak yine başka bir kesikli reaktör seti kurulmuş olup, organik madde konsantrasyon ve çeşidinin demir oksidasyon hız ve performansına etkisi araştırılmıştır. Yapılan çalışmada organik madde yokluğunda demir oksidasyon hızının oldukça düşük olduğu belirlenmiş olup, TSB konsantrasyonunun 0,25 g/L değerine kadar artırılmasıyla demir oksidasyon performansının önemli ölçüde arttığı tespit edilmiştir. TSB konsantrasyonunun 0,5 g/L seviyesine yükseltilmesi durumunda ise demir oksidasyon performansının düştüğü belirlenmiştir. Ayrıca, TSB ile literatürde en çok kullanılan organik madde olan yeast ekstrakt kıyaslanmış olup, TSB ve yeast ekstrakt ile oldukça benzer oksidasyon hızları elde edilmiştir. Dolayısıyla, elimizdeki karışık demir oksitleyen kültür için en uygun organik maddenin 0,25 g/L TSB olduğuna karar verilmiştir.

Sonuç olarak; işletilen seramik bazlı membran biyoreaktörde oldukça yüksek demir oksidasyon performansı gözlenmiş olup, kesikli reaktörler ile de demir oksidasyon kinetiği belirlenmiş ve deneysel veri ile model sonuçları oldukça yakın uyum göstermiştir. Bu kapsamda ileride gerçek ölçekli sistemlerde gerek asidik maden sızıntı sularının arıtımı ve gerekse biyomadencilik uygulamalarında seramik bazlı membran biyoreaktörün kullanılabileceği gösterilmiştir. Literatürde seramik bazlı membran biyoreaktörlerle ilk defa asidofilik ortamda demir oksidasyon performansı çalışılmış olup bu, çalışmanın özgün yönünü oluşturmaktadır.



## KAYNAKÇA

- Ahoranta, S., Hulkkonen, H., Salminen, T., Kuula, P., Puhakka, J.A., Lakaniemi, A.M. (2020). Formation and use of biogenic jarosite carrier for high-rate iron oxidising biofilms. *Res. Microbiol.* 171(7), 243-251. doi.org/10.1016/j.resmic.2020.06.004
- Ahoranta, S.H., Kokko, M.E., Papirio, S., Özkaya, B., Puhakka, J.A., (2016). Arsenic removal from acidic solutions with biogenic ferric precipitates. *J. Hazard. Mater.* 306, 124-132. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.12.012
- Akcil, A., Koldas, S., (2006). Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *J. Clean. Prod.* 14, 1139-1145. doi.org/10.1016/j.jclepro.2004.09.006
- 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. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.11.047
- Al-Zoubi, H., Rieger, A., Steinberger, P., Pelz, W., Haseneder, R., Härtel, G., (2010). Optimization study for treatment of acid mine drainage using membrane technology. *Separation Science and Technology*, 45(14), 2004-2016. doi.org/10.1080/01496395.2010.480963
- APHA, (2005). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Washington DC, USA.
- Aslam, M., McCarty, P.L., Shin, C., Bae, J., Kim, J., (2017). Low energy single-staged anaerobic fluidized bed ceramic membrane bioreactor (AFCMBR) for wastewater treatment. *Bioresour. Technol.* 240, 33-41. doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.017
- Asta, M.P., Ayora, C., Acero, P., Cama, J., (2010). Field rates for natural attenuation of arsenic in Tinto Santa Rosa acid mine drainage (SW Spain). *J. Hazard. Mater.* 177, 1102-1111. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.034

- Aytar, P., Kay, C. M., Mutlu, M. B., Çabuk, A., Johnson, D. B., (2015). Diversity of acidophilic prokaryotes at two acid mine drainage sites in Turkey. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(8), 5995-6003. doi.org/10.1007/s11356-014-3789-4
- 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. doi.org/10.1016/j.biortech.2009.04.028
- Bigham, J.M., Jones, F.S., Özkaya, B., Sahinkaya, E., Puhakka, J. A., Tuovinen, O.H., (2010). Characterization of jarosites produced by chemical synthesis over a temperature gradient from 2 to 40 °C. *Int. J. Miner. Process.* 94, 121-128. doi.org/10.1016/j.minpro.2010.01.005
- Bissen, M., Frimmel, F.H., Ag, C., (2003). Arsenic - A review. Part I: Occurrence, toxicity, speciation, mobility. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 31, 9-18. doi.org/10.1002/aheh.200390025
- Blodau, C., (2006). A review of acidity generation and consumption in acidic coal mine lakes and their watersheds. *Sci. Total Environ.* 369, 307-332. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.05.004
- 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. doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00080-0
- Daoud, J., Karamanev, D., (2006). Formation of jarosite during Fe<sup>2+</sup> oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Miner. Eng.* 19, 960-967. doi.org/10.1016/j.mineng.2005.10.024
- Derehi, 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. doi.org/10.1016/j.watres.2014.03.073

- Fernandez-Rojo, L., Casiot, C., Tardy, V., Laroche, E., Le Pape, P., Morin, G., Jouliau, C., Battaglia-Brunet, F., Braungardt, C., Desoeuvre, A., Delpoux, S., Boisson, J., Héry, M., (2018). Hydraulic retention time affects bacterial community structure in an As-rich acid mine drainage (AMD) biotreatment process. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 102, 9803-9813. doi.org/10.1007/s00253-018-9290-0
- Gabarrón, S., Gómez, M., Monclús, H., Rodríguez-Roda, I., Comas, J., (2013). Ragging phenomenon characterisation and impact in a full-scale MBR. *Water Sci. Technol.* 67, 810-816. doi.org/10.2166/wst.2012.633
- Garcia-Rios, M., De Windt, L., Luquot, L., Casiot, C., (2020). Modeling of microbial kinetics and mass transfer in bioreactors simulating the natural attenuation of arsenic and iron in acid mine drainage. *J. Hazard. Mater.* 124133. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124133
- Gonzalez, E., Rodríguez, J. M., Muñoz, J. Á., Blázquez, M. L., Ballester, A., González, F., (2018). The contribution of *Acidiphilium cryptum* to the dissolution of low-grade manganese ores. *Hydrometallurgy*, 175, 312-318. doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.12.008
- Goto, K., Tanaka, T., Yamamoto, R., Suzuki, T., Tokuda, H., (2007). Characteristics of *Alicyclobacillus*. In *Alicyclobacillus* (pp. 9-48). Springer, Tokyo. doi:10.1007/978-4-431-69850-0\_3
- Halinen, A.K., Rahunen, N., Kaksonen, A.H., Puhakka, J. A., (2009). Heap bioleaching of a complex sulfide ore. Part I: Effect of pH on metal extraction and microbial composition in pH controlled columns. *Hydrometallurgy* 98, 92–100. doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.04.005
- Hedrich, S., Johnson, D.B., (2012). A modular continuous flow reactor system for the selective bio-oxidation of iron and precipitation of schwertmannite from mine-impacted waters. *Bioresour. Technol.* 106, 44-49. doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.130

- Hedrich, S., Schlömann, M., Johnson, D. B. (2011). The iron-oxidizing proteobacteria. *Microbiology*, 157(6), 1551-1564. doi.org/10.1099/mic.0.045344-0
- Hiraishi, A., Imhoff, J. F., (2015). *Acidiphilium*. *Bergey's Manual of Systematics of Archaea and Bacteria*, 1-14. doi:10.1002/9781118960608.gbm00877
- Huang, Z., Ong, S.L., Ng, H.Y., (2013). Performance of submerged anaerobic membrane bioreactor at different SRTs for domestic wastewater treatment. *J. Biotechnol.* 164, 82-90. doi.org/10.1016/j.jbiotec.2013.01.001
- Inaner, H., Karayığit, A. (2007). Concentration of major and trace elements in the Miocene lignite from the Çanakkale-Çan coalfield. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 30(4), 289-296. doi.org/10.1080/00908310600714048
- Jeong, Y., Kim, Y., Jin, Y., Hong, S., Park, C., (2018). Comparison of filtration and treatment performance between polymeric and ceramic membranes in anaerobic membrane bioreactor treatment of domestic wastewater. *Sep. Purif. Technol.* 199, 182-188. doi.org/10.1016/j.seppur.2018.01.057
- Jiang, C., Liu, Y., Liu, Y., Guo, X., Liu, S-J., (2009). Isolation and characterization of ferrous-and sulfur-oxidizing bacteria from Tengchong solfataric region, China. *Journal of Environmental Sciences*, 21(9), 1247-1252. doi:10.1016/S1001-0742(08)62411-0
- Johnson, D. B., Hallberg, K. B. (2005). Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of the total environment*, 338(1-2), 3-14. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.09.002
- Johnson, D. B., (2003). Chemical and microbiological characteristics of mineral spoils and drainage waters at abandoned coal and metal mines. *Water, Air and Soil Pollution: Focus*, 3(1), 47-66. doi.org/10.1023/A:1022107520836
- Johnson, D.B., (1995). Selective solid media for isolating and enumerating acidophilic bacteria. *J. Microbiol. Methods* 23, 205-218. doi.org/10.1016/0167-7012(95)00015-D

Johnson, D.B., Ghauri, M.A., Said, M.F., (1992). Isolation and characterization of an acidophilic, heterotrophic bacterium capable of oxidizing ferrous iron. *Appl. Environ. Microbiol.* 58, 1423-1428.

Johnson, D.B., Macvicar, J.H.M., Rolfe, S., (1987). A new solid medium for the isolation and enumeration of *Thiobacillus ferrooxidans* and acidophilic heterotrophic bacteria. *J. Microbiol. Methods* 7, 9-18. doi.org/10.1016/0167-7012(87)90003-0

Jones, R.M., Johnson, D.B., (2016). Iron Kinetics and Evolution of Microbial Populations in Low-pH, Ferrous Iron-Oxidizing Bioreactors. *Environ. Sci. Technol.* 50, 8239-8245. doi.org/10.1021/acs.est.6b02141

Kaksonen, A. H., Puhakka, J. A. (2007). Sulfate reduction based bioprocesses for the treatment of acid mine drainage and the recovery of metals. *Engineering in Life Sciences*, 7(6), 541-564. doi:10.1002/elsc.200720216.

Kaksonen, A.H., Morris, C., Hilario, F., Rea, S.M., Li, J., Usher, K.M., Wylie, J., Ginige, M.P., Yu, K., Cheng, K.Y., du Plessis, C., (2014). Iron oxidation and jarosite precipitation in a two-stage airlift bioreactor. *Hydrometallurgy* 150, 227-235. doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.05.020

Kefeni, K.K., Msagati, T.A.M., Mamba, B.B., (2017). Acid mine drainage: Prevention, treatment options, and resource recovery: A review. *J. Clean. Prod.* 151, 475–493. doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.082

Kinnunen, P.H.M., Puhakka, J.A., (2005). High-rate iron oxidation at below pH 1 and at elevated iron and copper concentrations by a *Leptospirillum ferriphilum* dominated biofilm. *Process Biochem.* 40, 3536-3541. doi.org/10.1016/j.procbio.2005.03.050

Lors, C., Tiffreau, C., Laboudigue, A., (2004). Effects of bacterial activities on the release of heavy metals from contaminated dredged sediments. *Chemosphere* 56, 619-630. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.04.009

Meabe, E., Délérís, S., Soroa, S., Sancho, L., (2013). Performance of anaerobic membrane bioreactor for sewage sludge treatment: Mesophilic and thermophilic processes. *J. Memb. Sci.* 446, 26-33. doi.org/10.1016/j.memsci.2013.06.018

Natarajan, K. A., (2008). Microbial aspects of acid mine drainage and its bioremediation. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* (English Ed. 18, 1352-1360. doi.org/10.1016/S1003-6326(09)60008-X

Ozkaya, B., Sahinkaya, E., Nurmi, P., Kaksonen, A. H., Puhakka, J. A. (2007). Iron oxidation and precipitation in a simulated heap leaching solution in a *Leptospirillum ferriphilum* dominated biofilm reactor. *Hydrometallurgy*, 88(1-4), 67-74. doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.02.009

Özkaya, B., Kaksonen, A.H., Sahinkaya, E., Puhakka, J.A., (2019). Fluidized bed bioreactor for multiple environmental engineering solutions. *Water Res.* 150, 452-465. doi.org/10.1016/j.watres.2018.11.061

Özkaya, B., Sahinkaya, E., Nurmi, P., Kaksonen, A. H., Puhakka, J. A. (2007). Kinetics of iron oxidation by *Leptospirillum ferriphilum* dominated culture at pH below one. *Biotechnology and bioengineering*, 97(5), 1121-1127. doi.org/10.1002/bit.21313

Park, D., Lee, D.S., Park, J.M., (2005). Continuous biological ferrous iron oxidation in a submerged membrane bioreactor. *Water Sci. Technol.* 51, 59-68. doi.org/10.2166/wst.2005.0622

Pollice, A., Laera, G., Saturno, D., Giordano, C., (2008). Effects of sludge retention time on the performance of a membrane bioreactor treating municipal sewage. *J. Memb. Sci.* 317, 65-70. doi.org/10.1016/j.memsci.2007.08.051

Rowe, O.F., Johnson, D.B., (2008). Comparison of ferric iron generation by different species of acidophilic bacteria immobilized in packed-bed reactors. *Syst. Appl. Microbiol.* 31, 68-77. doi.org/10.1016/j.syapm.2007.09.001

Sahinkaya, E., Gungor, M., (2010). Bioresource Technology Comparison of sulfidogenic up-flow and down-flow fluidized-bed reactors for the biotreatment of acidic metal-containing wastewater. *Bioresour. Technol.* 101, 9508-9514. 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. 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. 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. doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.001
- Sandström, A., Mattsson, E., (2001). Bacterial ferrous iron oxidation of acid mine drainage as pre-treatment for subsequent metal recovery. *Int. J. Miner. Process.* 62, 309-320. doi.org/10.1016/S0301-7516(00)00062-4
- Schippers, A., Sand, W., (1999). Bacterial leaching of metal sulfides proceeds by two indirect mechanisms via thiosulfate or via polysulfides and sulfur. *Appl. Environ. Microbiol.* 65, 319-321. doi:10.1128/AEM.65.1.319-321.1999
- Simbahan, J., Drijber, R., Blum, P., (2004). *Alicyclobacillus vulcanalis* sp. nov., a thermophilic, acidophilic bacterium isolated from Coso Hot Springs, California, USA. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 54(5), 1703-1707. doi:10.1099/ijs.0.03012-0
- Skouteris, G., Hermosilla, D., López, P., Negro, C., Blanco, Á., (2012). Anaerobic membrane bioreactors for wastewater treatment: A review. *Chem. Eng. J.* 198-199, 138–148. doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.070
- 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. doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00018-5
- 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. doi.org/10.1016/j.mineng.2011.02.005

- Wang, H., Bigham, J.M., Tuovinen, O.H., (2006). Formation of schwertmannite and its transformation to jarosite in the presence of acidophilic iron-oxidizing microorganisms. *Mater. Sci. Eng. C* 26, 588-592. doi.org/10.1016/j.msec.2005.04.009
- 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. doi.org/10.1016/j.memsci.2006.07.006
- Wu, Z., Wang, Q., Wang, Z., Ma, Y., Zhou, Q., Yang, D., (2010). Membrane fouling properties under different filtration modes in a submerged membrane bioreactor. *Process Biochem.* 45, 1699-1706. doi.org/10.1016/j.procbio.2010.07.002
- Yang, W., Cicek, N., Ilg, J., (2006). State-of-the-art of membrane bioreactors: Worldwide research and commercial applications in North America. *J. Memb. Sci.* 270, 201-211. doi.org/10.1016/j.memsci.2005.07.010
- Yigit, E., Yurtsever, A., Basaran, S.T., Sahinkaya, E., (2020). Optimization of arsenic removal from an acid mine drainage in an anaerobic membrane bioreactor. *Environ. Technol. Innov.* 18, 100712. doi.org/10.1016/j.eti.2020.100712
- Yurtsever, A., Basaran, E., Ucar, D., Sahinkaya, E., (2021). Self-forming dynamic membrane bioreactor for textile industry wastewater treatment. *Sci. Total Environ.* 751, 141572. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141572
- 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. doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.156
- Yurtsever, A., Çınar, Ö., Sahinkaya, E., (2016). Treatment of textile wastewater using sequential sulfate-reducing anaerobic and sulfide-oxidizing aerobic membrane bioreactors. *J. Memb. Sci.* 511, 228-237. doi.org/10.1016/j.memsci.2016.03.04
- Zhu, J., Zhang, P., Yuan, S., Tong, M., (2020). Arsenic oxidation and immobilization in acid mine drainage in karst areas. *Sci. Total Environ.* 727, 138629. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138629

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Emir Kasım DEMİR  
Uyruğu : Türkiye Cumhuriyeti  
Doğum Tarihi ve Yeri: 02.03.1994, Karamürsel  
E-posta : emir.demirr@hotmail.com

### EĞİTİM

| Derece | Okul/Bölüm                                                          | Mezuniyet yılı |
|--------|---------------------------------------------------------------------|----------------|
| Lisans | Yıldız Teknik Üniversitesi, İnşaat<br>Fakültesi, Çevre Mühendisliği | 2016           |
| Lise   | Karamürsel Anadolu Lisesi                                           | 2012           |

### YAYINLAR

Emir Kasım Demir, Belma Nural Yaman, Pınar Aytar Çelik, Erkan Şahinkaya, 2020.  
Iron oxidation in a ceramic membrane bioreactor using acidophilic bacteria isolated  
from an acid mine drainage, Journal of Water Process Engineering 38, 101610.  
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101610>