



**İSTANBUL MEDENİYET
ÜNİVERSİTESİ**

**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE VE ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**AEROBİK MEMBRAN BİYOREAKTÖRLERLE
SÜLFÜR OKSİDASYONU VE MEMBRAN TIKANMA
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zeynep TAYRAN

Nisan-2019



**İSTANBUL MEDENİYET
ÜNİVERSİTESİ**

**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE VE ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**AEROBİK MEMBRAN BİYOREAKTÖRLERLE
SÜLFÜR OKSİDASYONU VE MEMBRAN TIKANMA
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zeynep TAYRAN

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA**

**İkinci Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Adem YURTSEVER**

Nisan-2019

ONAY

İstanbul Medeniyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans öğrencisi olan Zeynep TAYRAN'ın hazırladığı ve jüri önünde savunduğu "Aerobik Membran Biyoreaktörlerle Sülfür Oksidasyonu Ve Membran Tıkanma Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı tez başarılı kabul edilmiştir.

JÜRİ ÜYELERİ

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA
İstanbul Medeniyet Üniversitesi

Üyeler:

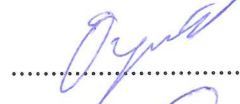
Prof. Dr. Barış ÇALLI
Marmara Üniversitesi

Doç. Dr. Özgür AKTAŞ
İstanbul Medeniyet Üniversitesi

Dr. Öğr. Ü. Adem YURTSEVER
(İkinci Tez Danışmanı)
Hasan Kalyoncu Üniversitesi

Dr. Öğr. Ü. Senem TEKSOY BAŞARAN
İstanbul Medeniyet Üniversitesi

İMZA



Tez Savunma Tarihi: 16.05.2019

ETİK İLKELERE UYGUNLUK BEYANI

İstanbul Medeniyet Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü bünyesinde hazırladığım bu Yüksek Lisans tezinin bizzat tarafımdan ve kendi sözcüklerimle yazılmış orijinal bir çalışma olduğunu ve bu tezde;

- 1- Çeşitli yazarların çalışmalarından faydalandığımda bu çalışmaların ilgili bölümlerini doğru ve net biçimde göstererek yazarlara açık biçimde atıfta bulunduğumu;
- 2- Yazdığım metinlerin tamamı ya da sadece bir kısmı, daha önce herhangi bir yerde yayımlanmışsa bunu da açıkça ifade ederek gösterdiğimi;
- 3- Alıntılanan başkalarına ait tüm verileri (tablo, grafik, şekil vb. de dahil olmak üzere) atıflarla belirttiğimi;
- 4- Başka yazarların kendi kelimeleriyle alıntıladığım metinlerini kaynak göstererek atıfta bulunduğum gibi, yine başka yazarlara ait olup fakat kendi sözcüklerimle ifade ettiğim hususları da istisnasız olarak kaynak göstererek belirttiğimi,

beyan ve bu etik ilkeleri ihlal etmiş olmam halinde bütün sonuçlarına katlanacağımı kabul ederim.

Nisan, 2019

Zeynep TAYRAN

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim boyunca her türlü bilgi ve tecrübelerini paylaşan, hayalini kurduğum bir projede çalışma imkânı sağlayan, Tez Danışmanım sayın Prof. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA'ya, en derin saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Başarılı olacağıma olan desteğiyle, bilgi ve deneyimlerini paylaşan, ikinci tez danışmanım kıymetli hocam Adem YURTSEVER'e ayrıca teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca aynı zamanı paylaştığım arkadaşlarım Ece İŞLER, Ahmet ŞAHİN, Güldenur ÖZTEMUR ve Zeynep Merve TİRYAKİ'ye teşekkür ederim.

Çalışma ortamımdaki birliği ve motivasyonu her zaman yüksek tutmamızda yardımcı olan kıymetli hocalarım Dr. Işık ÇOBAN ve Dr. Zeynep ÇAKMAK'a teşekkür ederim.

Destekçilerim, varlıklarıyla kendimi güçlü hissetmemi sağlayan, dostlarım Zehra Sueda AKTÜRK, Elif Nur BİLİCİ, Eda SEVİNÇ, Sevdener DEMİREL ve Elif ÖZTÜRK'e teşekkür ederim. Akademik çalışmam sırasında bir mühendisin her türlü alanda kendisini geliştirmesinin önemli olduğunu hatırlatan, vizyonuylay hayata başka bir pencereden bakmamı sağlayan kıymetli hocam Halil İbrahim UZUN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Uzun ve yorucu bu süreçte yanımda olan, sabırlı ve fedakâr annem Zinnet TAYRAN, babam Bahri TAYRAN, kardeşlerim Esmay TAYRAN ve Metin TAYRAN'a sonsuz sevgi ve şükranlarımı sunarım.

Bu tez çalışması **TÜBİTAK 116Y124** numaralı projesi ile desteklenmiş olup, TÜBİTAK'a sağladıkları finansal destekten dolayı teşekkür ederim.

Nisan, 2019

Zeynep TAYRAN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
İÇİNDEKİLER	i
KISALTMALAR	iii
TABLO LİSTESİ	iv
ŞEKİL LİSTESİ	v
FOTOĞRAF LİSTESİ	vi
ÖZET	vii
ABSTRACT	viii
1. GİRİŞ	9
2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI	11
2.1. Kükürt Döngüsü	11
2.2. Farklı Sülfür Oksidasyon Çalışmaları	12
2.2.1. Anoksik ortamda sülfür oksidasyon çalışmaları	13
2.2.2. Aerobik sülfür oksidasyon çalışmaları	15
2.3. Membran Biyoreaktörler (MBR)	18
2.3.1. Membran biyoreaktörlerde tıkanma	22
2.3.2. Membran tıkanmasını etkileyen faktörler	24
3. GEREÇ VE YÖNTEM	27
3.1. Aerobik Membran Biyoreaktör (AeMBR) Sisteminin Kurulumu	27
3.2. Reaktörün İşletim Koşulları	29
3.3. Kirlenmiş Olan Membranların Temizlenmesi	35
3.4. AeMBR’de Çamur Özelliklerinin Ve Filtrasyon Performansının Belirlenmesi	35
3.5. Kirleticilerin Belirlenmesi İçin Yapılan Analizler	38
3.6. Analizler	40
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	41
4.1. Metal İçerikli Sentetik Besin ile Beslenen AnMBR’nin Çıkış Suyuyla Beslenen AeMBR’nin Performans Değerlendirmesi	41
4.1.1. AeMBR’de KOİ oksidasyonu	41
4.1.2. AeMBR’de sülfür giderimi ve alkalinite ile pH değişimi	43
4.1.3. AeMBR’de ağır metal konsantrasyonlarının değerlendirilmesi	48
4.1.4. AKM-UAKM değişimi ve SMP-EPS üretimi	49

4.1.5. AeMBR’de akı, HRT ve TMP’nin değişimi ve filtrasyon performansı ..	53
4.1.6. Filtrasyon dirençleri	55
4.1.7. Membran kirleticilerinin karakterizasyonu	58
4.1.8. AeMBR çamurunun filtrelenebilirlik ve reolojik özellikleri	65
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	69
KAYNAKLAR	71
ÖZGEÇMİş.....	78

KISALTMALAR

AeMBR	: Aerobik membran biyoreaktör
AKM	: Askıda Katı Madde
AMD	: Asidik maden drenajı
AMS	: Asidik maden sızıntı suyu
AnMBR	: Anaerobik membran biyoreaktör
ÇO (DO)	: Çözünmüş oksijen
EDS	: Enerji dağılım spektrofotometresi
EPS	: Hücre dışı polimerik madde
GPC	:Jel Permeasyon Kromatografisi
HRT	: Hidrolik bekletme süresi
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
LMH	: Litre/ m ² .saat
MBR	: Membran biyoreaktör
MLSS (AKM)	: Askıda katı madde
MLVSS (UAKM)	: Uçucu askıda katı madde
PES	: Polieter sülfon
SADm	: Spesifik hava ihtiyacı
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SMP	: Çözünmüş mikrobiyal ürün
SRF	: Spesifik Filtrasyon Direnci
SRT	: Çamur yaşı
TMP	: Transmembran basıncı

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Dahili ve harici membranların kıyaslanması.....	19
Tablo 3.1. İşletme Kapsamında AeMBR İşletim Koşulları	30
Tablo 3.2. İşletme Süresince AeMBR Giriş Metal Konsantrasyonlarının Değişimi	34
Tablo 3.3. AeMBR’de yapılan analizler.....	34
Tablo 4.1. Anaerobik Biyoreaktör Çıkışında Bulunan SMP'nin Arıtılabilirliği (Barber and Stuckey, 1999).....	43
Tablo 4.2. AeMBR'de tıkanma çeşitlerinin değişimi	57
Tablo 4.3. AeMBR’de Bingham plastik viskozite modeline göre farklı zamanlarda yapılan viskozite test sonuçları	66
Tablo 4.4. AeMBR’de CST ve spesifik CST değerleri	68

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Kükürt döngüsü	12
Şekil 2.2. Harici ve dahili (Batık) MBR sistemleri şematik gösterimi (Judd ve Judd, 2006)	18
Şekil 2.3. İçsel (a) ve dışsal (b) batık membran biyoreaktörler (Singhania vd., 2012)	19
Şekil 2.4. Su ve atıksu arıtımında kullanılan membranların seçiciliklerine göre sınıflandırılması (Judd ve Judd, 2006)	20
Şekil 3.1. Çalışmada Kullanılan Aerobik MBR (AeMBR) Sisteminin Şematik Gösterimi	29
Şekil 3.2. AeMBR'den spesifik filtrasyon direnci testi için örnek bir t/V ve V grafiği	37
Şekil 4.1. KOİ Giderim Performansı	42
Şekil 4.2. AeMBR'de Sülfür Giderim Performansı	44
Şekil 4.3. AeMBR'da Alkalinite ve pH değişimleri	45
Şekil 4.4. AeMBR'a Ait Sülfat Üretimi	47
Şekil 4.5. AeMBR'de çözünmüş oksijen konsantrasyonunun değişimi	48
Şekil 4.6. AeMBR'a ait bazı metal konsantrasyonlarının değişimi	48
Şekil 4.7. AeMBR'de AKM ve UAKM konsantrasyonlarının değişimi	50
Şekil 4.8. AeMBR içinden ve süzüntüden alınan numunelerdeki protein ve karbonhidrat konsantrasyonları	50
Şekil 4.9. MBR'de biyokütle, EPS ve SMP değişimleri	51
Şekil 4.10. Biyoreaktörde SRT ve SMP ilişkisi (Ni vd., 2011)	52
Şekil 4.11. Kritik akı çalışması	53
Şekil 4.12. AeMBR'ye ait Akı-TMP grafiği	54
Şekil 4.13. AeMBR'ye ait toplam direnç değişimi	55
Şekil 4.14. AeMBR'ye Ait Farklı Dirençlerin Değişimi	56
Şekil 4.15. AeMBR'ye ait farklı dirençlerin değişimi ve her bir direncin toplam dirence katkısı	57
Şekil 4.16. AeMBR'de temiz ve kirlenmiş membranlara ait fotoğraflar	58

Şekil 4.17. AeMBR’de giriş, reaktör içi, çıkış ve kek tabakasından alınan numunelere ait GPC sonuçları	59
Şekil 4.18. AeMBR’a ait Reaktör içinden alınan ve membran yüzeyinden sıyrılmış kekin FT-IR analizi görseli	60
Şekil 4.19. AeMBR’a ait kirlenmiş ve kimyasal olarak yıkanmış membran yüzeylerinin FT-IR analizi görselleri	61
Şekil 4.20. AeMBR’dan alınan membran numunesine ait SEM görüntüleri (a: temiz, b: jel tabaksının üstten görünüşü, c: yıkanmış membran).....	62
Şekil 4.21. AeMBR’da kirliliği yüksek membran yüzeyine ait SEM-EDS görüntüsü ve bileşenlerin yüzdesi.....	63
Şekil 4.22. AeMBR’da kimyasal olarak temizlenmiş membran yüzeyine ait SEM-EDS görüntüsü ve bileşenlerin yüzdesi.....	63
Şekil 4.23. Temiz membran yüzeyine ait SEM-EDS görüntüsü ve bileşenlerin yüzdesi	64
Şekil 4.24. AeMBR’da kirlenmiş kek içerisindeki inorganik maddelerin konsantrasyonları	65
Şekil 4.25. AeMBR’da viskozite sonuçları	66
Şekil 4.26. AeMBR’da CST ve spesifik CST değişimi.....	67

FOTOĞRAF LİSTESİ

Sayfa

Fotoğraf 3.1. Çalışmada İşletilen reaktöre (A) ve Çalışmada Kullanılan Modüllere (B: Temiz ve Jel Tabakalı) Ait Fotoğraflar.....	28
---	----

ÖZET

Kükürt doğada çeşitli formlarda sürekli bir döngü halinde bulunmaktadır. En çok karşılaşılan formlardan biri olan hidrojen sülfürün ise toksik, korozif ve kötü kokuya sebep olduğu bilinmektedir. Bu nedenle uygun bir arıtma prosesi ile gideriminin sağlanması gerekmektedir. Bu zamana kadar çeşitli fizikokimyasal ve biyokimyasal metotlar ile giderilmesi çalışılmıştır. Bu çalışmada ise konvensiyonel arıtma proseslerine kıyasla kısmen yeni bir yöntem olan membran biyoreaktörler ile giderim hedeflenmiştir.

Bu çalışmada laboratuvar ölçekli kurulan bir aerobik membran biyoreaktör (AeMBR) ile sülfür oksidasyon performansı çalışılmıştır. Çalışma sırasında işletilen AeMBR, arsenik ve çeşitli ağır metaller ile hazırlanan sentetik besin ile beslenen bir Anaerobik Membran Biyoreaktör (AnMBR) çıkış suyu ile beslenmiştir. AnMBR’de sülfat indirgeyen bakteriler tarafından sülfat sülfüre indirgenmekte ve oluşan sülfür ile metallerin çökmesi sağlanmaktadır. AnMBR çıkış suyu farklı konsantrasyonlarda sülfür, sülfat, KOİ ve arsenik ile çeşitli metaller bulunmaktadır. Bu çıkış suyuyla beslenen AeMBR’de sülfür aerobik ototrofik bakteriler tarafından sülfata oksitlenmiştir. Aynı zamanda arseniğin etkisi gözlemlenmiş olup, işletme boyunca arseniğin (yaklaşık 0,7 mg/L konsantrasyonunda çalışılmıştır) aerobik sülfür oksitleyen bakteriler üzerinde toksik etki oluşturmadığı görülmüştür. Sistem performansını belirlemek için reaktör girişi, reaktör içi ve reaktör çıkışından belirli zamanlarda alınan numunelerde KOİ, sülfat, sülfür analizleri yapılmıştır. Reaktör giriş, iç ve çıkışındaki ortalama KOİ konsantrasyonları yaklaşık olarak 150 mg/L, 60 mg/L ve 20 mg/L olarak belirlenmiş olup KOİ giderim performansı %90’a ulaşmıştır. Reaktör çıkışında genel olarak sülfür tamamen sülfata oksitlenmiş olup, sülfür giderim performansının %100’e yakın olduğu görülmüştür. Genel olarak girişte 7,2-7,6 arasında elde edilen pH, süzüntüde çalışma boyunca 8-8,5 arasında ölçülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Membran Biyoreaktör, Sülfür Oksidasyonu, Sülfat, Membran Tıkanması, Arsenik

ABSTRACT

Sulfur is present in the nature in a continuous cycle. It is well known that sulfide, one of the most encountered forms of sulfur, is toxic, corrosive and cause bad smell. Hence, it should be removed with a proper treatment process. Till now, various conventional processes have been used in the literature to remove sulfide, however, membrane bioreactor process, which is a relatively new process, was used in the present study.

In the study, performance of an aerobic membrane bioreactor (AeMBR) was investigated for sulfide oxidation. The AeMBR was fed with effluent of an anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) receiving arsenic and various heavy metal mixture. In the AnMBR, sulfate was reduced to sulfide by sulfate reducing bacteria and the heavy metals were precipitated with the generated sulfide. Permeate of the AnMBR contains various concentrations of sulfide, sulfate, COD, arsenic and some other heavy metals. In the AeMBR, sulfide was oxidized to sulfate by autotrophic sulfide oxidizing bacteria. Additionally, no adverse effect of arsenic (the studied concentrations were around 0.7 mg/L) on sulfide oxidizing bacteria was observed. In order to determine the reactor performance, influent, reactor content and permeate samples were analyzed for COD, sulfate and sulfide. The influent, supernatant and permeate COD concentrations were around 150 mg/L, 60 mg/L and 20 mg/L, respectively. COD removal efficiency reached around 90% COD. The sulfide was mainly oxidized to sulfate and sulfide removal efficiency was observed to be around 100%. In general, feed pH was 7.2-7.6 and the permeate pH remained 8-8.5 throughout the study.

Key Words: Membrane Bioreactor, Sulfide oxidation, Sulfate, Membrane Fouling, Arsenic

1. GİRİŞ

Sülfat kağıt hamuru ve kağıt üretimi, petrokimya tesisleri, madencilik aktiviteleri sırasında oluşan asidik sızıntı suları gibi birçok endüstriyel kaynaklı atıksularda yüksek konsantrasyonlarda bulunabilmektedir (Xu vd., 2013). Anaerobik koşullar altında ve organik madde varlığında atıksulardaki bu sülfat sülfüre dönüşmekte olup, kötü koku, toksik ve korozif olması nedeniyle, sülfürün bu atıksulardan giderilmesi gerekmektedir. Atıksulardan sülfür giderimi için fizikokimyasal ve biyolojik prosesler kullanılmakla birlikte ekonomik ve daha etkili olması nedeniyle biyolojik metotların kullanımı daha umut verici bir proses olarak göze çarpmaktadır (Annachhatre and Suktrakoolvait, 2001).

Biyolojik olarak karışık kültür bakterilerle oksidasyon çalışmalarında sülfür, ortamda var olan oksijen miktarına bağlı olarak elementel kükürt ya da sülfata okside olmaktadır (Reaksiyon 1-2). Yapılan çalışmalar sınırlı miktarlarda oksijen sağlanması durumunda ($\text{CO} < 0,1 \text{ mg/L}$) atıksudaki sülfürün kükürde, yüksek miktarda oksijen verilmesi durumunda ise sülfata okside olduğunu göstermiştir (Lohwacharin and Annachhatre, 2010).



Son yirmi yılda hem arıtımı zor atıksuların arıtılarak deşarj edilmesi ve hem de geri kullanım olanakları oluşturması nedeniyle membran biyoreaktörler (MBR) üzerine yoğun çalışmalar yürütülmektedir. Aktif çamur prosesi ile membran prosesinin bir birleşimi olan MBR'ler, sistemde kullanılan membran sayesinde mikroorganizmaların tamamen sistem içerisinde kalmasını sağlamasından dolayı önemli bir avantajlara sahiptir (Le-Clech vd., 2006). Evsel ve endüstriyel atıksuların arıtılmasında aerobik MBR prosesleri oldukça sık bir şekilde kullanılmakla birlikte, membran fiyatlarının halen yüksek olması ve membranların sık sık kirlenerek fiziksel ve kimyasal yıkamaya ihtiyaç duymaları, özellikle UF membranlarda akının çok düşük olması MBR'lerin yaygın kullanımını sınırlayan en önemli etkenlerdir (Meng vd., 2009). Bu nedenlerle de özellikle membran tıkanmalarına yönelik olarak

oldukça fazla sayıda araştırma yapılmaktadır. Ancak sülfür oksidasyonu yapan aerobik bir MBR işletimine dair herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

Bu nedenlerle, bu tez çalışmasının amacı; arsenik ve ağır metal içerikli asidik maden sızıntı sularının sülfat indirgeyen bakteriler tarafından biyolojik olarak anaerobik membran biyoreaktörde arıtılması neticesinde oluşan yüksek konsantrasyonlarda sülfür içeren süzüntü suyunun aerobik membran biyoreaktörde arıtılması ve membran tıkanma özelliklerinin incelenmesidir.

Bu amaç doğrultusunda planlanan çalışmalar;

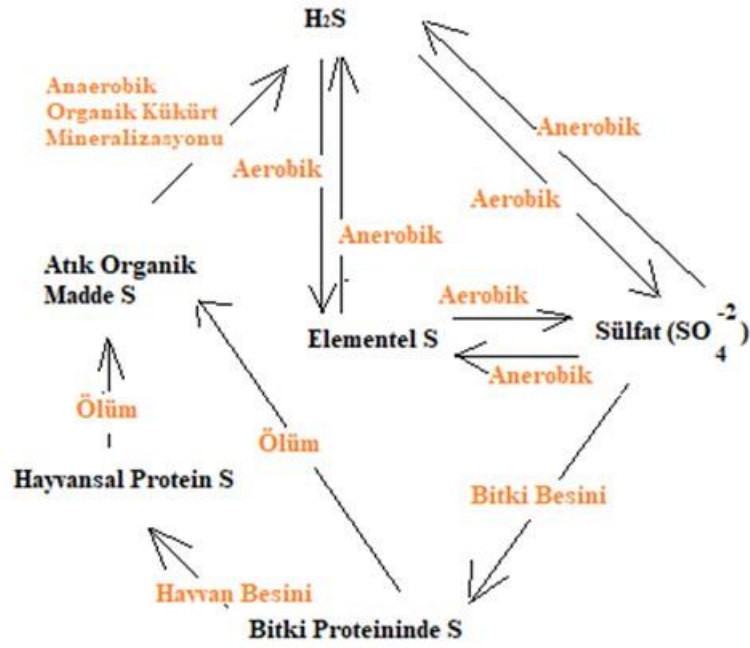
- Farklı işletim koşullarında (Akı, HRT, SRT) aerobik olarak sülfür oksidasyon veriminin ve membran filtrasyon performansının incelenmesi,
- Yapılacak olan kirletici analizleri ile membran tıkanmasında etkili olan kirletici karakterizasyonunun yapılması,
- Aerobik çamurun reholojik özelliklerinin belirlenerek, membran filtrasyonu ile ilişkilendirilmesidir.

2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

2.1. Kükürt Döngüsü

Kükürt yeryüzünde farklı formlarda ve geniş bir alanda bulunmaktadır. En büyük kükürt kaynağı ise denizlerde bulunan sülfattır. Ayrıca kükürt içeren mineraller olarak pirit (FeS_2), çalkopirit (CuFeS_2) şeklinde, fosil yakıtların bünyesinde ve organik maddelerin yapısında bulunmaktadır. Mikroorganizmaların bünyesinde aminoasit ve çeşitli enzim yapılarında bulunduğu bilinmektedir. Şekil 2.1’de görüldüğü üzere kükürt döngüsünde temel olarak dört basamak bulunmaktadır. Kükürdün doğada en fazla bulunduğu form SO_4^{2-} olmakla birlikte, mikroorganizmalar tarafından farklı formlara dönüştürülerek farklı oksidasyon seviyelerinde bulunabilir. Birincisi; aerobik koşullardaki mikroorganizmaların organik kükürtü oksitleyerek sülfat üretmesi, ikincisi; asimilasyon ile mikroorganizmaların hücre ve enzim ihtiyacını kükürttten karşılaması, üçüncüsü; kükürt ve sülfür oksidasyonu ile elementel kükürt oluşumudur. Bu oksidasyon mekanizmasında aerobik ve anaerobik şartlar altında sülfür oksitlenebilir. Bunlara ek olarak, ipliksi kükürt bakterilerinin de sülfürü S^0 ’a oksitlediği ve granül olarak depolanması mümkündür. Dördüncü olarak, sülfat indirgeme mekanizmalarıdır. Sülfat anaerobik koşullarda sülfat indirgeyen bakteriler tarafından HS^- ’e indirgenir.

Sülfürün oksidasyonu fototrofik ve kemotrofik bakteriler tarafından gerçekleştirilmektedir (Sahinkaya vd., 2011). Sülfürün oksidasyonu ortam koşullarına göre anoksik veya aerobik ortamlarda gerçekleşmektedir (Di Capua vd., 2015).



Şekil 2.1. Kükürt döngüsü

Yukarıda kükürt döngüsü basit olarak gösterilmiştir. Özetlenecek olursa; bitki proteinlerinde bulunan S ölümlerle atık organik maddeye dönüşmektedir. Bunun neticesinde organik kükürtün anaerobik koşullar altında mineralizasyonu HS^- üretmektedir. Benzer olarak sülfat da anaerobik koşullar altında indirgenerek sülfüre dönüşmektedir. Oluşan sülfür aerobik koşullar altında elementel kükürte ve yeterli elektron alıcı kaynağının bulunması durumunda da sülfata oksitlenebilmektedir. Bütün bu süreçlerde birçok farklı bakteri grubu görev almaktadır.

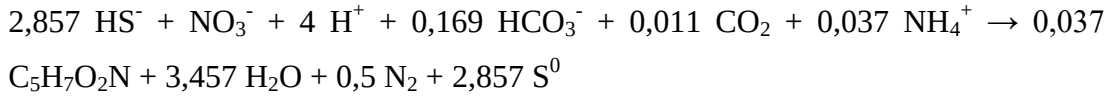
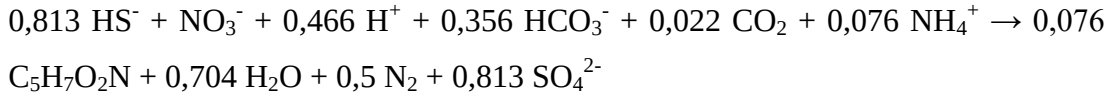
Sıcaklık artışı sülfürün iyonlaşmasını ve çözünürlüğünü önemli ölçüde etkileyen çevresel faktörlerdendir ve çözünürlüğü sıcaklık arttıkça azalmaktadır.

2.2. Farklı Sülfür Oksidasyon Çalışmaları

Sülfür oksidasyonu aerobik ortamda gerçekleştirileceği gibi anoksik koşullarda ve nitrat veya nitritin elektron alıcı olması durumunda da mümkün olabilmektedir. Bu kapsamda aşağıda her iki durum için de literatürde yapılan çalışmalara değinilmiştir.

2.2.1. Anoksik ortamda sülfür oksidasyon çalışmaları

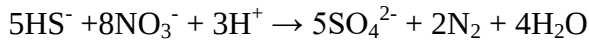
Elementel kükürt, hidrojen sülfür ve tiyosülfat kükürt-bazlı kemolitotrofik denitrifikasyon prosesinde kullanılan en yaygın kaynaklardır (Di Capua vd., 2015). Cui vd. (2019) tarafından hareketli-yataklı biyofilm reaktörde sülfür ile ototrofik denitrifikasyon prosesi çalışılmıştır. Çalışmada denitrifikasyon amacıyla hem organik madde hem de sülfür kullanılmıştır. Her iki durumda da oldukça stabil (>%90) denitrifikasyon performansı gözlenmiştir. Bununla birlikte sülfürün elektron kaynağı olarak kullanılması durumunda daha etkin bir denitrifikasyon gözleendiği rapor edilmiştir. Nitratin elektron alıcı olarak kullanılması durumunda elementel kükürt veya sülfat üretilmekte olup, aşağıdaki reaksiyonlarda gösterilmiştir (Cui vd., 2019).



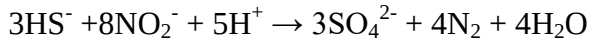
Yukarıdaki denklemde görüldüğü gibi mol oranı olarak $\text{NO}_3^-/\text{HS}^-$ 1,23 den büyük olduğu sürece sülfürün sülfata oksidasyonu mümkün olacaktır. İkinci denklemde ise; oran 0,35 olup, bu oranın üstünde kükürt ve sülfat birlikte üretilirken, bu oranın altında sülfür tam olarak oksitlenmeyebilmektedir.

Fajardo vd. (2012) tarafından yapılan çalışmada ise sülfürün ototrofik denitrifikasyonu ardışık kesikli reaktörlerde incelenmiştir. Kurulan reaktörde sülfür ve nitratin birlikte giderimi araştırılmıştır. Sülfür yükleme hızı kademeli olarak arttırılarak 200 mg $\text{S}^{2-}/(\text{L.gün})$ değerinden 450 mg $\text{S}^{2-}/(\text{L.gün})$ seviyesine kadar yükseltilmiştir. Bununla birlikte nitrat yükleme hızı ise 450 mg $\text{NO}_3\text{-N}/(\text{L.gün})$ yükleme hızında tutulmuştur. Yapılan çalışmada sülfür ve nitrat giderim performansları sırasıyla %100 ve %67 olarak belirlenmiştir. Prosesin etkinliğinin pH'ya oldukça bağlı olduğu belirlenmiş olup, pH seviyesinin 9,0'un üzerinde olması durumunda sülfat oksidasyon performansının %11,3'e kadar düştüğü belirlenmiştir. Reaktörde dominant kültürün *Thiobacillus* olduğu belirlenmiştir.

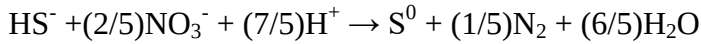
Başka bir çalışmada ise, Moraes vd. (2012) sülfür konsantrasyonunun nitrattan nitrit e denitrifikasyonunu sabit-yataklı reaktörlerde çalışmıştır. Nitrit ve nitratin eş zamanlı gideriminin yenilikçi ve alternatif bir yöntem olduğu vurgulanmıştır. Özellikle anaerobik reaktörlerin çıkışında bulunan sülfürün oksitlenmesi için ototrofik denitrifikasyonun alternatif ve avantajlı bir proses olduğu vurgulanarak sülfürün iyi bir elektron kaynağı olduğu vurgulanmıştır. Çalışmada, sülfür konsantrasyonunun arttırılmasıyla, ara kükürt bileşiklerinin oluştuğu belirtilmiştir. Nitritin nitrattan daha hızlı tüketildiği de çalışmada belirlenmiştir. Bakteri büyümesinin ihmal edilmesi durumunda sülfür ile nitratin ve nitritin oksidasyonu aşağıda ayrıca verilmiştir (Moraes vd., 2012).



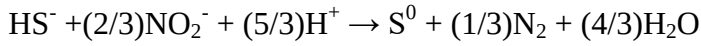
$$\Delta G_m^0 = -3848 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G_m^0 = -2944 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G_m^0 = -252,8 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G_m^0 = -305,7 \text{ kJ/mol}$$

Yukarıda reaksiyonlarda görüldüğü gibi sülfürün sülfata oksidasyonu termodinamik olarak daha fazla enerji üretmektedir. Bununla birlikte birçok araştırmacı elementel kükürtün ara ürün olarak üretildiğini raporlamışlardır. Bununla birlikte, nitritin veya nitratin daha kolay elektron alıcı olarak kullanıldığına dair farklı bulgular literatürde bulunmaktadır.

Yang vd. (2016) tarafından yapılan çalışmada ise sülfat indirgeyen-otorofik denitrifikasyon-nitrifikasyon entegre edilmiş proses çalışılmıştır. Yapılan çalışmada sülfür ile denitrifikasyon neticesinde daha az miktarda N_2O emisyonunun azaldığı saptanmıştır. Özellikle sülfür konsantrasyonunun artmasıyla N_2O konsantrasyonunun

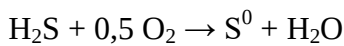
azaldığı saptanmış olup, indirgenme prosesi üzerine sülfürün bir toksik etkisi olmadığı belirlenmiştir. Örnek olarak S/N oranının 5,0 g-S/g-N olması durumunda elde edilen hız, oranın 2,5 ve 0,8 olmasına kıyasla 2 kat ve 4 kat daha yüksektir.

Yukarıdaki literatür çalışmaları göstermiştir ki; sülfür ile ototrofik denitrifikasyon oldukça etkili bir proses olup, yoğun olarak araştırmalara konu olmuştur. Gerek biyofilm reaktörlerde ve gerekse tam karışimli reaktörlerde detaylı olarak çalışılmıştır.

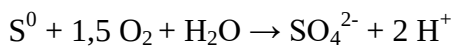
2.2.2. Aerobik sülfür oksidasyon çalışmaları

Sülfür içeren atıksular; sülfat içeren atıksuların sülfidojenik arıtmaları sırasında oluşabileceği gibi, petrokimya endüstrilerinde, viskoz naylon üretiminde, kömürün gazifikasyonu gibi proseslerde üretilebilir. Örnek olarak asidik maden sızıntı sularının arıtımı sırasında, ilave edilen organik madde ile sülfat indirgenme gerçekleşir ve sülfür üretilir. Üretilen sülfür ile metaller çökeltilerek ortamdan uzaklaştırılır (Kaksonen ve Puhakka, 2007). Fakat ortamdaki fazla sülfürün giderilmesi gerekmektedir. Bu gibi reaktörlerde sülfür konsantrasyonu kısmen yüksek tutularak ani metal yüklemelerine karşı bir tampon etkisi oluşturulur. Şartlara bağlı olarak bu reaktörlerde sülfür konsantrasyonları 600-800 mg/L seviyelerine kadar çıkabilir (Sahinkaya ve Gungor, 2010). Dolayısıyla uygun arıtma yöntemleriyle sülfürün giderilmesi gerekmektedir (Sahinkaya vd., 2011).

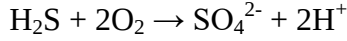
Bu kapsamda en uygun biyoteknolojik yaklaşımlardan biri renksiz sülfür-oksitleyen bakterilerin kullanımındır. Bu bakterilerin basit nütrient ihtiyaçları olup, indirgenmiş sülfürü elektron verici, oksijeni de elektron alıcı olarak kullanarak ototrofik bir şekilde büyümektedir. Reaksiyon neticesinde oluşacak kükürtlü ürünün akıbeti ise, sülfür ve oksijen konsantrasyonlarına bağlı olarak değişmektedir. Aşağıda farklı ara ürün oluşumları için reaksiyonlar özetlenmiştir (Sahinkaya vd., 2011).



$$\Delta G^0 = -104,67 \text{ kJ/e-eq veya } -209,34 \text{ kJ/molS}$$



$$\Delta G^0 = -97,87 \text{ kJ/e-eq veya } -587,22 \text{ kJ/molS}$$



$$\Delta G^0 = -99,57 \text{ kJ/e-eq veya } -796,56 \text{ kJ/molS}$$

Yukarıdaki denklemlerden de görüldüğü gibi sülfürün sülfata oksidasyonu oksitlenen mol S başına daha fazla enerji üretmekte olup, sülfürün limitli olduğu koşullarda sülfat üretilecektir. Bununla birlikte S^0 üretimi daha fazla istenebilir, çünkü S^0 üretimi 4 kat daha az oksijene ihtiyaç duymaktadır. Bu kapsamda oksijen konsantrasyonun düşürülmesi elementel kükürt üretimini tetikleyecektir. Örnek olarak Lohwacharin ve Annachhatre (2010) oksijen sınırlı koşullarda (0,2-1 mg/L) hava-kaldırmalı bir reaktörde sülfür oksidasyonunu çalışmıştır. Yaklaşık olarak oksitlenen sülfürün %90'ı kükürte gitmiştir. Krishnakumar vd. (2005) *Thiobacillus denitrificans* ile sülfür oksidasyonunu ters akışkan yataklı reaktörde araştırmış olup, reaktör 250 mg/L sülfür ile beslenmiştir. Yükleme hızının 11 kg sülfür/(m³.gün) olması durumunda pH kontrollü ortamda oksitlenen sülfürün %95'i elementel kükürt olarak geri kazanılmıştır. Celis-García vd. (2007) tarafından yapılan bir çalışmada ise biyolojik sülfat indirgenmesi ve sülfür oksitlenmesi eş zamanlı olarak çalışılmıştır. Reaktöre oksijen vererek oksijen konsantrasyonu 0,12 mg/L seviyesinde tutulmuştur. Bu durumda %50 elementel kükürt üretimi gözlenmiştir.

Sahinkaya vd. (2011) tarafından yapılan çalışmada ise oldukça yenilikçi bir membran biyofilm reaktör kullanılmıştır. Oksijen kontrollü olarak bir hidrofobik membrandan kabarcık üretmeden verilmiş ve membran etrafına tutunan biyofilm ile sülfür oksidasyonu gerçekleştirilmiştir. Şartlara bağlı olarak sülfür oksidasyon performansı %37-99 arasında değişmiş olup, sülfürün elementel kükürte oksidasyon performansı ise %64-89 arasında olmuştur. Sülfürün elementel kükürte oksidasyon performansı; sülfür yükleme hızına, oksijen akısına ve HRT'ye bağlı olarak değişmiştir.

Başka bir çalışmada ise Tang vd. (2010) tarafından sülfür, KOİ ve nitrat giderimi için biyofilm reaktörlerde ototrofik ve heterotrofik prosesleri incelemiştir. Bu amaç için bir petrol rezervuarından elde edilen kültür kullanılarak üç farklı biyoreaktörde sülfür ve nitrat yükleme hızlarının ve oranlarının sülfür, nitrat ve asetat giderimine etkileri incelenmiştir. Biyofilm kullanılması durumunda süspanse haldeki bakterilere kıyasla performansın önemli derecede arttığını vurgulamışlardır. Ototrofik koşullar altında

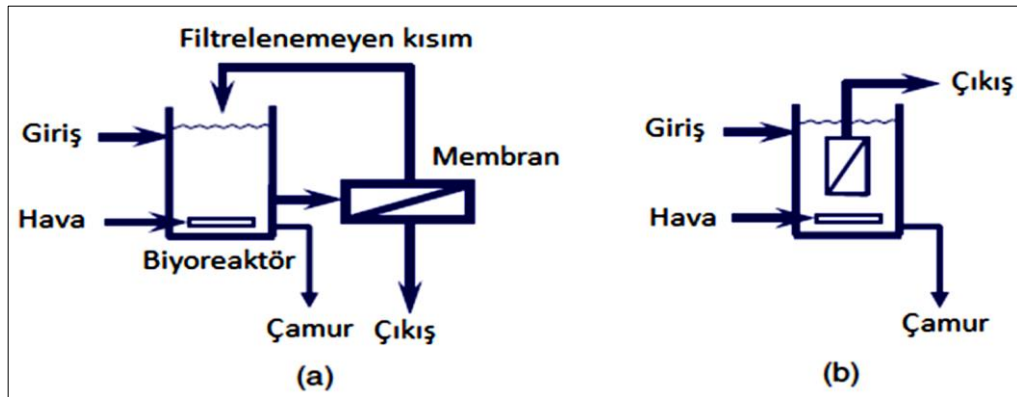
maksimum sülfür ve nitrat giderim hızları, sırasıyla, 30 ve 24,4 mM/saat olarak belirlenmiştir. Asetat ve sülfür varlığında bakterilerin ilk olarak sülfürü tercih ettikleri ve ancak yeterli nitrat sağlanırsa sülfür oksidasyonu tamamlandıktan sonra asetat oksidasyonu gerçekleştirilebilmiştir. Dolayısıyla, nitrat/sülfür molar oranının 0,7 veya daha yüksek olması durumunda ancak asetat oksidasyonu gerçekleşmiştir. Sülfürün sülfata oksidasyonu nitrat/sülfür molar oranının 0,34 den 3.98'e artmasıyla %0'dan %66'ya artmıştır. Gözlenen en yüksek nitrat ve asetat giderim hızlarıysa bekleme süresinin 0,8 saat olması durumunda heterotrofik koşullar altında 183,4 ve 88 mM/saat olarak belirlenmiştir.

Aerobik sülfür oksidasyon prosesi sadece su fazından değil, gaz fazından da sülfürün giderilmesi için kullanılmaktadır. Özellikle anaerobik proseslerde üretilen biyogazda bulunan sülfürün oksidasyonu için biyofilm tipinde reaktörler gerçek ölçekli olarak kullanılmaktadır. Fakat bu proste, oksijenin sisteme verilerek oksijen ve metanın buluşması ve verilen hava ilse biyogazın seyrelmesi en önemli sınırlılıklardır. Bu dezavantajları gidermek için Tilahun vd. (2018) membran bazlı yenilikçi bir proses geliştirmiştir. Bu proste, hibrit membran gas absorpsiyon ve biyo-oksidasyon prosesleri birlikte kullanılmıştır. Bu amaçla dimetilsiloksan bazlı bir membran kullanılmış olup, gaz membran içerisinden geçirilirken, sülfürün daha yüksek difüzyon hızı nedeniyle, sülfür membran dışına sızmış ve dış sıvı fazda aerobik sülfür oksitleyen bakterilerle sülfür oksitlenmiştir. Çalışmada, pH'nın, biyogaz akış hızının ve çözünmüş oksijen konsantrasyonunun sistem performansına etkisi incelenmiştir. Proses performansının pH 7'de, 8,5'e kıyasla daha iyi olduğu belirtilmiştir. Sistemin sülfüre oldukça seçici olduğu belirtilmiştir. Sülfürün ve kısmi olarak karbondioksitin giderilmesiyle biyogazdaki metan içeriği %21 oranında artmıştır. Sülfür giderim performansı %97'den yüksek olup, elementel kükürte dönüşüm oranı >%74 olmuştur. Bu giderim performansları yüklemenin 148 g H₂S/(m³-gün) ve çözünmüş oksijen konsantrasyonun 1 mg/L olduğu durumlarda gerçekleşmiştir. Sülfürün sülfat yerine kükürte oksidasyonu asit üretimini ve dolayısıyla da kostik tüketimini yarı yarıya azaltmıştır. Sülfürün kükürte oksidasyonuna rağmen, membranda tıkanıklık ve hidrofobik membranın ıslanma sorunu gözlenmemiştir. Dolayısıyla, oldukça yenilikçi ve etkili bir proses geliştirilmiştir.

Yukarıda görüldüğü gibi farklı reaktör tipleriyle sülfür oksidasyonu aerobik şartlarda araştırılmıştır. Bununla birlikte, anaerobik asidik maden sızıntı suyu arıtan prosesler çıkışında kalan sülfürün giderilmesi için aerobik membran biyoreaktör kullanan bir çalışmaya rastlanmamıştır. Özellikle anaerobik reaktör çıkışında arsenik bulunması durumunda sistem performansının ve membran tıkanma özelliklerinin incelenmesine yönelik bir çalışmaya literatürde rastlanmamıştır.

2.3. Membran Biyoreaktörler (MBR)

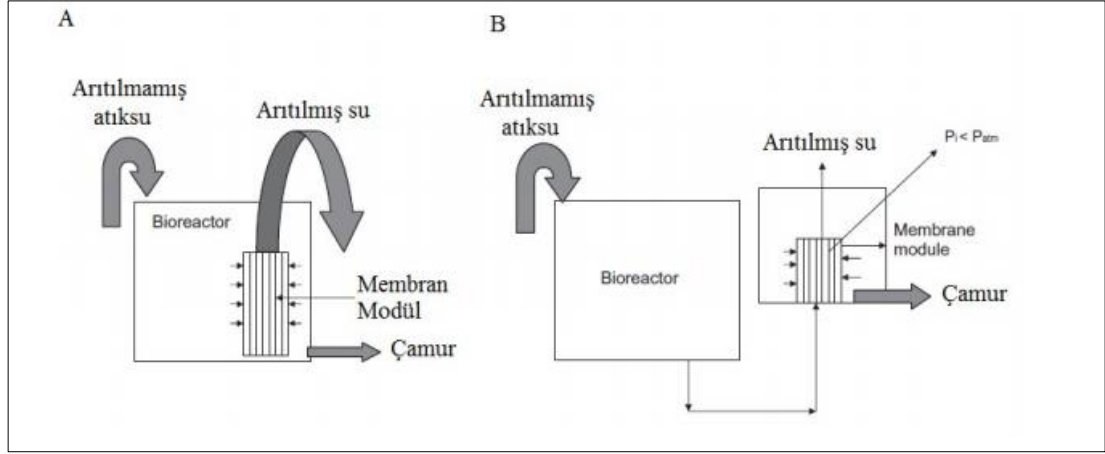
Membran biyoreaktörler işletmeye bağlı olarak dahili (batık) ve harici olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Atıksu arıtma tesislerinde havalandırma havuzlarında dahili membran (batık membran) kullanılması tercih edildiğinde dışarıdan hava verilerek aktif çamur üretilirken aynı zamanda membranlara vakum uygulanarak su ve biyokütle ayrımı yapılarak arıtım yapılmaktadır. Bu sayede biyokütle reaktör içerisinde kalıp gelişebilmektedir. Ayrıca, anaerobik biyosistemlerde de dahili membran uygulamaları bulunmaktadır. Membran biyoreaktörlerde mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon üniteler kullanılmaktadır (Yigit vd., 2008). Dahili MBR sistemlerde membran reaktör içerisinde yer alırken harici MBR sistemlerde membranlar reaktör dışında bulunmaktadır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Harici ve dahili (Batık) MBR sistemleri şematik gösterimi (Judd ve Judd, 2006)

Dahili membran biyoreaktörlerde membranlar direk biyoreaktör içerisinde içsel olarak veya biyoreaktörden ayrı bir tank içerisinde dışsal olarak bulunabilir. Membranın dışsal olarak kullanılıyor olması işletme masraflarını arttırmasının

yanında acil bir durumda membrana müdahale edilmesini kolaylaştırmaktır. Membran temizliği sırasında biyoreaktörden bağımsız olduğu için geri devir ile fiziksel temizliğin yapılması mümkündür (Singhania vd., 2012).



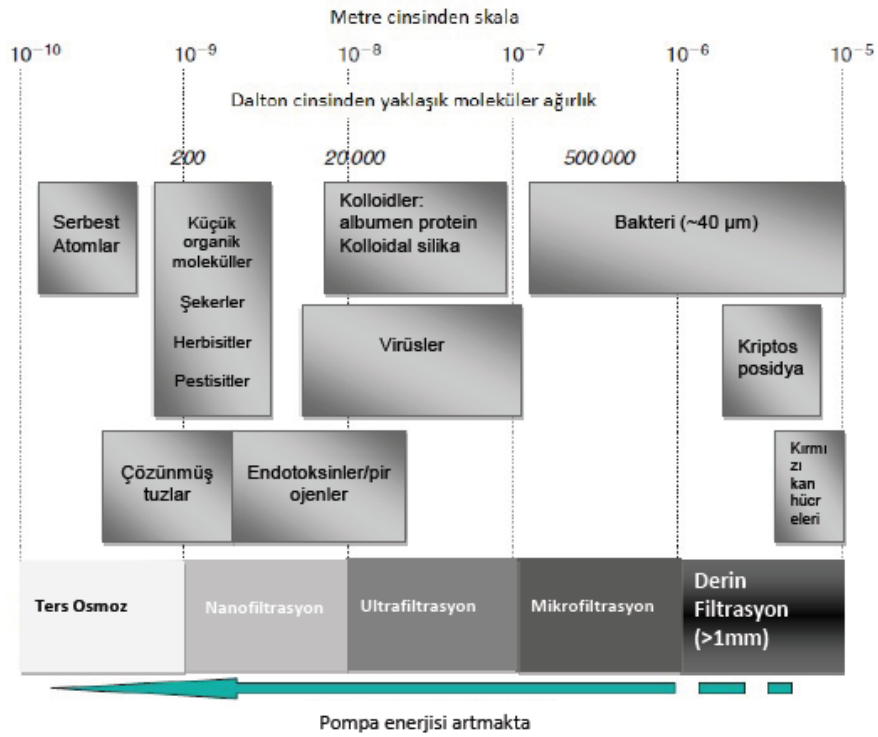
Şekil 2.3. İçsel (a) ve dışsal (b) batık membran biyoreaktörler (Singhania vd., 2012)

Batık membranların aerobik sistemlerde işletilmesi sırasında membranların alt kısmına yerleştirilen havalandırıcılarla membran biyoreaktörün havalandırma ihtiyacı karşılanırken, vakumlama sırasında membran yüzeyinde biriken biyokütlenin hava kabarcıklarıyla sıyrılarak giderilmesi sağlanmaktadır. Dahili ve harici membranların kıyaslanması aşağıdaki tabloda bulunmaktadır.

Tablo 2.1. Dahili ve harici membranların kıyaslanması

Dahili MBR	Harici MBR
Yüksek havalandırma maliyeti	Düşük havalandırma masrafı
Düşük pompaj maliyeti	Yüksek pompaj masrafı
Düşük akı	Yüksek akı (az alan gereksinimi)
Daha az temizleme ihtiyacı	Daha sık temizleme ihtiyacı
Düşük işletme maliyeti	Yüksek işletme maliyeti
Yüksek ilk yatırım maliyeti	Düşük ilk yatırım maliyeti

Membran biyoreaktörlerde ihtiyaca yönelik farklı materyal ve gözenek çapında membranlar kullanılmaktadır. Membranlar gözenek çapına göre tercih edilmektedir ve en büyük gözenek çapına sahip olan (en düşük seçicilik) membranlar mikrofiltrasyon (MF) grubudur. En yüksek seçicilik ise daha küçük gözenek çapına sahip olan ters osmoz (RO) membranlar olup tek yüklü iyonları dahi (Na^+ ve Cl^- gibi) tutma özelliği gösterir. Su ve atıksu arıtımında kullanılan membranlar gözenek çaplarına göre küçükten büyüğe ters osmoz (RO), nanofiltrasyon (NF), ultrafiltrasyon (UF) ve mikrofiltrasyon (MF) şeklinde sınıflandırılmaktadır. Birden fazla tablo veya şekil aynı sayfaya yerleştirilebilir. Ancak 4 sayfadan daha fazla süren tablo veya şekiller ek olarak verilmelidir.



Şekil 2.4. Su ve atıksu arıtımında kullanılan membranların seçiciliklerine göre sınıflandırılması (Judd ve Judd, 2006)

Membranlar genel kullanım itibarıyla polimerik ve seramik olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Membranlar ince ve daha geçirgen aynı zamanda mekanik mukavemeti de sağlayan bir destek malzemesinin üzerinde olacak şekilde üretilmektedir. Membran yapımında kullanılacak olan malzemenin ısıya,

kimyasallara ve oksitleyicilere karşı dirençli olması gerekmektedir. Membranların gözenekleri tıkanıklığa ve kimyasal yıkamalara karşı dayanıklı olmalıdır. Polimerik malzemelerin membran üretiminde kullanılması yaygındır fakat uygulama açısından sınırlı sayıda polimerik malzeme ihtiyacı karşılamaktadır. Membran üretiminde Polivinilin diflorür (PVDF), polietilsülfon (PES), polipropilen (PP), Polietilen (PE) gibi polimerik malzemeler kullanılmaktadır. Kullanılacak olan polimer malzeme özel teknikler kullanılarak fiziksel ve kimyasal dayanımı yüksek membran materyallerine dönüştürülebilir. Fakat bu malzemeler genellikle hidrofobiktir ve tıkanmaya açıktır. Bu yüzden membran yapımında kullanılacak olan malzemeler modifiye edilerek hidrofilik hale getirilirken kimyasal oksidasyon, organiklerle kimyasal reaksiyon ve plazma iyileştirilmesi yapılır. Yaygın olarak PVDF malzemedan üretilmiş membranlar kullanılmaktadır

Membran çalışmalarında genellikle altı farklı membran tipi kullanılmaktadır. Bunlar; Düz tabaka membranlar (Flat sheet, FS), Hollow fibre (HF), Tüpsel membranlar (MT), Kapiler tüp (CT), Katlanmış filtre kartuşlar (FC), Spiral filtreler (SW)'dir. MBR'larda ilk üç membran tipinin kullanılması uygundur (Judd ve Judd, 2006).

Aerobik membran biyoreaktörler (AeMBR), evsel ve endüstriyel atıksuların arıtılması sırasında oldukça yaygın olarak kullanılan proseslerdendir. Ortamdaki yeterli oksijen varlığında ve bakterilerin organik maddeleri kullanarak biyolojik reaksiyonların gerçekleşmesi ve bu süreçte membran filtrelerin kullanılmasına dayanmaktadır. Filtrasyon amaçlı kullanılan membranlar sayesinde daha önceden de bahsedildiği gibi mikroorganizmaların tutunuyor olması dezenfeksiyona duyulan ihtiyacı ortadan kaldırmakta veya azaltmaktadır.

AeMBR sistemlerinde biyolojik sistemdeki mikroorganizmalara oksijen sağlamak için havalandırma işlemi gerçekleştirilmektedir. Bunun yanında membran modüllerinin de havalandırılması gerekmektedir. Membranları havalandırmanın temel olarak iki amacı vardır. Bunlar, membran tankı içerisindeki biyolojik ortama oksijen sağlamak ve membran yüzeyinde çapraz akış oluşturarak membran yüzeyinin sürekli temizlenmesini sağlamaktır. Membran ve modül tertip tarzının yanı sıra klasik aktif çamur sisteminde performansı etkileyen hidrolik bekletme süresi (HRT),

çamur yaşı, biyokütle konsantrasyonu ve organik yükleme hızı gibi işletme parametreleri de MBR teknolojisinin verimini etkilemektedir.

AeMBR teknolojisi genellikle evsel atıksu gibi düşük ve tekstil endüstrisi atıksuları gibi orta seviyede organik kirliliğe sahip endüstriyel atıksuların arıtımında geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Bunların yanında tarımsal faaliyetlerden ve mezbahalardan oluşan atıksuların ve gıda işleme endüstrisi atıksularının arıtımında da kullanılmaktadır.

Aerobik membran biyoreaktör üzerine çok fazla çalışma bulunmaktadır. Aerobik MBR çalışmalarında, düz tabaka membran, tübüler membran ve hollow fibre membran kullanılmasına ek olarak batık membran çalışmalarında hollow fibre membran kullanımı daha sık görülmektedir.

Yurtsever vd. (2016a) tarafından yapılan doktora tezi çalışmasında sıralı olarak işletilen anaerobik ve aerobik MBR'de ile tekstil endüstrisi atıksularının arıtılabilirliği ve membran filtrasyon performansları incelenmiştir. Bu çalışmada her iki reaktörde de KOİ giderim verimliliği yüksektir. Ayrıca tekstil atıksuyuna özel bir parametre olarak renk gideriminin anaerobik MBR'de neredeyse tamamen giderildiği, aerobik MBR'de ise %30-50 arasında değiştiği görülmüştür. Anaerobik MBR 9 LMH ve aerobik MBR ise 20 LMH'lik akılar ile filtrasyonda sorun yaşamadan işletilmiştir.

2.3.1. Membran biyoreaktörlerde tıkanma

Membran tıkanması, membranların yaygın bir şekilde kullanılmasını sınırlayan kritik bir engel olmaya devam etmektedir. Membran tıkanması, membran ömrünü azaltarak daha yüksek membran değiştirme maliyetlerine neden olabilmektedir. Ayrıca daha sık temizleme ihtiyacı ortaya çıkararak, gazla sıyırma işlemi için enerji gereksinimini artırabilir. Bütün bu filtrasyon bazlı problemlerin yanı sıra sistem ve arıtım performansını da etkileyebilmektedir. Membran tıkanması, membran ve reaktör içi çamur süspansiyonunun bileşenleri arasındaki etkileşimin sonucu olarak ortaya çıkmakta olup, hem çamur özelliklerinin hem de membran kirleticilerinin karakteristikleri üzerine oldukça fazla sayıda çalışma yapılmaktadır. AeMBR'lerde kullanılan membran genellikle AnMBR sisteminde kullanılabilse de, AnMBR

sistemindeki çamur süspansiyonu, aerobik bölmedeki çamur süspansiyonuna göre farklı karakteristikte olup, membran tıkanma özellikleri üzerinde çok farklı etkilere sahip olabilmektedir.

Membran kirlenmesi, kirleticiler bileşenlerinin türüne göre biyolojik, organik ve inorganik kirlenme olarak sınıflandırılabilir. Biyolojik kirlenme, spesifik olarak biyokütlenin membranla etkileşimi ile ilgili olup, genel olarak hücre döküntüleri ve koloidal partiküllerin neden olduğu gözenek tıkanmasından kaynaklanıyor gibi görünmektedir. Ancak yapılan çalışmalar, özellikle kek tabakasının neden olduğu direnç artışının diğer tıkanma türlerinden çok daha fazla etkiye sahip olduğunu belirtmişlerdir. Yapılan çalışmalarda genellikle kek tabakasının toplam direnç etkisinin %60-98 arasında değiştiği vurgulanmıştır (Jin vd., 2013). Organik ve inorganik kirlenme ise, sırasıyla makromoleküler türleri (biyopolimerler) ve inorganik çökeltileri temsil eden kirleticiler türleridir. MBR'lerde organik kirlenme, organik moleküllerin membran üzerine birikmesini ifade eder ve bu organik maddeler genellikle membran yüzeyinde koloidal bir tabaka oluşturur. Yapılan bir çalışmada, organik MBR kirlenmesine büyük ölçüde hücre dışı polimerik maddeler (EPS) katkıda bulunduğu rapor edilmiştir (Rosenberger ve Kraume, 2002). Yapılan bir diğer çalışmada ise, süzöntü KOİ değerinin ve reaktör içi KOİ değerlerinden daha düşük olduğu gözlenmiş olup, bu farkın kek tabakası oluşumunu kolaylaştıran biyopolimer maddelerin olduğu vurgulanmıştır (Lin vd., 2009). Membran yüzeyinden yapılan FT-IR analizleri neticesinde, kek tabakasında bulunan kirleticilerin protein ve polisakkarit yönünden oldukça zengin olduğu, bu kirleticilerin ise SMP ya da EPS kaynaklı olduğu yapılan çalışmalarda belirtilmiştir (Yurtsever vd., 2016). Membran sistemlerinde en fazla tespit edilen inorganik kirleticiler ise struvit ($MgNH_4PO_4 \cdot 4H_2O$) olup, diğer inorganik kirleticiler ise $K_2NH_4PO_4$ and $CaCO_3$ 'tür. Membran işletiminde kek tabakalarında gözlenen bu inorganik kirleticiler girişteki ve süspanse çamurdaki katyonların varlığına bağlı olup, bu katyonların çökmesi sonucu kek tabakasında birikmektedir. Yüklerin nötralizasyonu ve köprüleme etkisi nedeniyle, içindeki metaller ve metal iyonları, floklar veya biyopolimerler tarafından tutulabilmekte ve filtrasyon direnci arttırabilmektedir (Lin vd., 2013). Lin vd. (2011) tarafından yapılan bir çalışmada kek tabakasının organik maddelerden ve kuru ağırlıklarının % 4,45 Ca, %1,94 Mg,

%1,72 Al, %1,46 Si ve %0,15 K olduğu inorganik maddelerden oluştuğu rapor edilmiştir.

Sonuç olarak yapılan çalışmalar biyolojik, organik ve inorganik tıkanmanın eşzamanlı olarak gerçekleştiğini ve bunların etkileşiminin genellikle filtrasyon direncini arttırdığını göstermektedir. Bir başka deyişle, membran tıkanması genellikle aerobik ve anaerobik MBR olmasına bakılmaksızın, gözenek tıkanması, kek tabakası oluşumu ve bunların birleşimi olarak karakterize edilir.

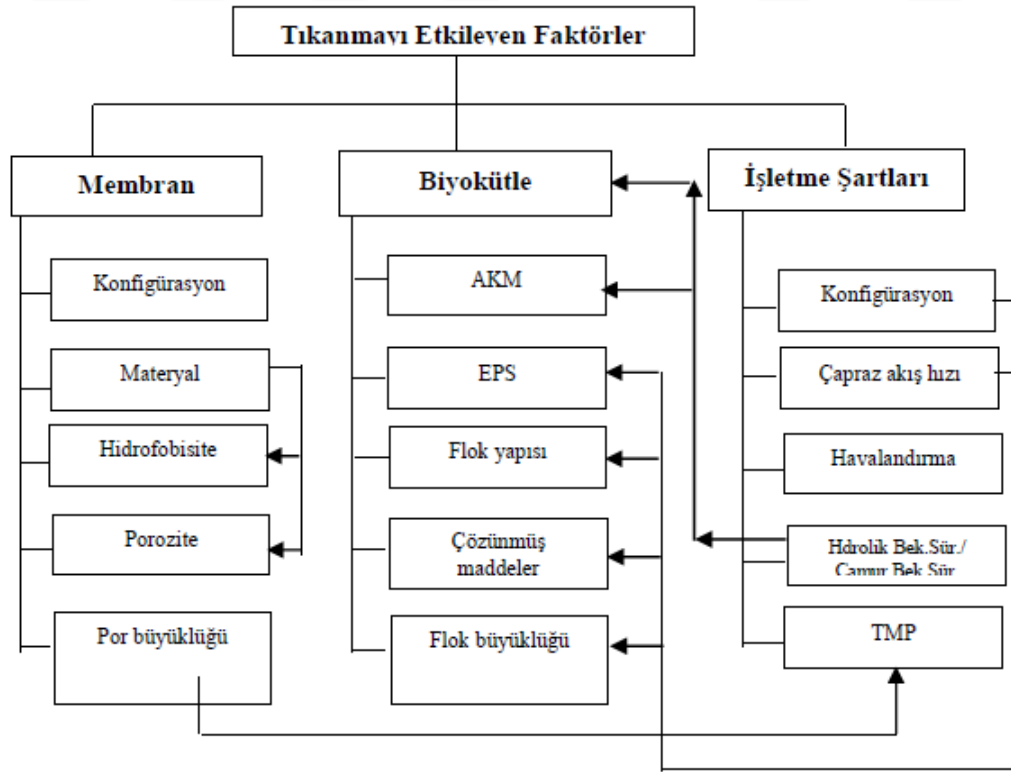
Membran tıkanması hem gözeneklerde meydana gelen tıkanma hem de membran yüzeyinde oluşan kek tabakası nedeniyle meydana gelen tıkanma olarak ikiye ayrılmaktadır. Genel olarak kek tabakasının membran tıkanmasına ve dirence etkisi daha fazladır. Membranların tıkanması durumunda akı azalır ve basınç artmaya başlamaktadır.

Membran tıkanmasına neden olan kirletici membranların gözenek çapına yakın veya daha küçük boyutta ise, gözenek tıkanması meydana gelecektir. Ancak kirletici membranların gözeneklerinin çapından daha bk ise kek tabakası oluşumuna sebep olacaktır. Ayrıca kek oluşumunun ardından küçük boyuttaki kirleticilerin de kek tabakası oluşumuna katkısı olmaktadır. Kek tabakasındaki boşlukları doldurarak daha az gözenekli kek tabakası oluşmasına ve su geçişini zorlaştırarak basınç artışına neden olmaktadır (Yurtsever, 2016).

2.3.2. Membran tıkanmasını etkileyen faktörler

Membran tıkanması, membran ve çamur süspansiyonu arasındaki etkileşimin sonucudur. Bu bağlamda, membran ve çamur süspansiyonu ile ilgili tüm parametrelerin membran tıkanması üzerinde etkisi olacaktır. Kirletici bileşenlerinin toplam membran tıkanmasına göreceli katkılarına dayanarak, koloidal partiküller tarafından gözenek tıkanması, çözülebilir bileşiklerin membran ve kek tabakasında adsorpsiyonu ve biyolojik olarak birikme, katıların bir kek tabakası olarak membran üzerinde toplanması ve sıkışması, uzun süreli işlem sırasında flok yapısının değişiklikleri genel olarak tıkanmadaki ve basınç artışındaki en temel nedenler olarak rapor edilmiştir (Lin vd., 2013).

Membran tıkanmasını etkileyen faktörler ve bu faktörlerin birbiriyle olan ilişkileri aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Membran tıkanmasını etkileyen faktörler (Yiğit, 2007)

Yapılan çalışmalarda genel olarak tıkanmayı etkileyen parametreler 4 sınıfa ayrılmaktadır.

- Besin karakteristiği ve içeriği
- Reaktör içi çamurunun konsantrasyonu ve özellikleri
- Membran materyalinin karakteristiği
- İşletim koşulları-proses hidrodinamiği

Bu parametrelerin arasında, SMP-EPS, partikül büyüklüğü dağılımı (PSD) ve hidrodinamik koşullar gibi bazı parametrelerin, membran kirlenmesine doğrudan etkileri vardır ve bu nedenle membran kirlenmesini etkileyen ana parametreler olarak kabul edilmiştir. Buna karşılık, HRT, organik yükleme, SRT ve pH gibi diğer parametreler membran tıkanmasını dolaylı olarak etkilemektedir (Meng vd., 2009).

Membranlarda tıkanmanın azaltılabilmesi ve stabil bir MBR işletilebilmesi için bu parametrelerin en doğru şekilde tanımlanması gerekmektedir. Genel olarak bu parametreler her bir proses, her bir atıksu, her bir membran için değişmekte olup, işletilen MBR'ye göre kirletici ve tıkanma karakteristiği de değişmektedir.

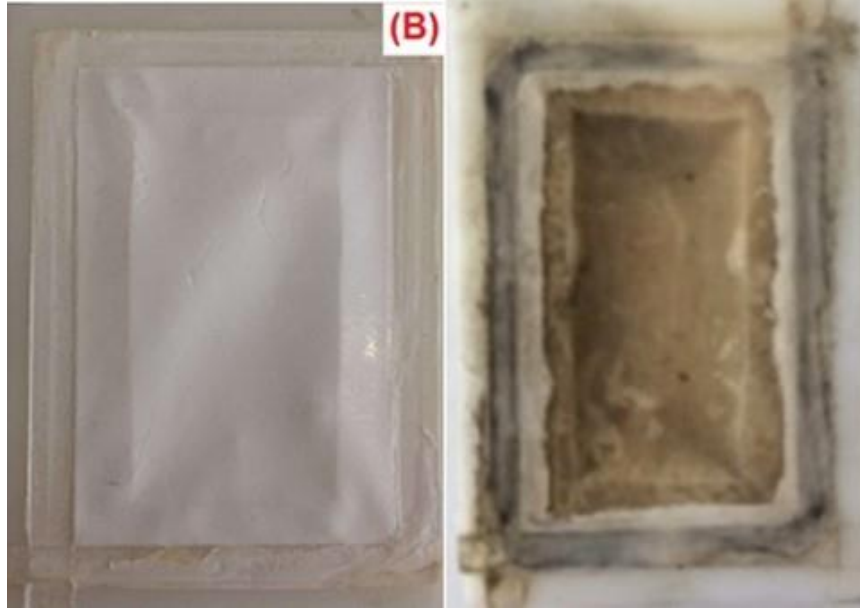
Membran biyoreaktörler yaygın olarak atıksu arıtımında kullanılmaya başlanmış olmakla birlikte sülfidojenik bir reaktör çıkış suyundan sülfür ve organik madde giderimi üzerine yapılmış çalışma oldukça sınırlıdır. Bu kapsamda tezin amacı; atıksudan sülfür ve organik madde gideriminde aerobik MBR'lerin etkinliğinin incelenmesi ve farklı işletim koşulları altında membran tıkanıklık özelliklerinin detaylı olarak irdelenmesidir.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Aerobik Membran Biyoreaktör (AeMBR) Sisteminin Kurulumu

Tez çalışması süresince laboratuvar ölçekli bir aerobik membran biyoreaktör işletilmiştir. Çalışmada kullanılan aerobik MBR (AeMBR) 4,26 L toplam ve 2,5 L aktif hacme sahiptir. Reaktörde pH ve çözünmüş oksijen problemleri reaktör kenarında bulunan aparat yardımıyla reaktöre daldırılmıştır (Şekil 3.1). Membranın fiziksel olarak sürekli temizlenmesi ve kek tabakasının sürekli sıyrılması için reaktörde SADm değeri 12-15 m³/m²-membran/saat arasında tutulmuş olup, verilen hava ile reaktörde çözünmüş oksijen konsantrasyonu 2-5 mg/L arasında tutulmuştur. Reaktör içerisindeki homojen karışım verilen hava ile sağlanmıştır.



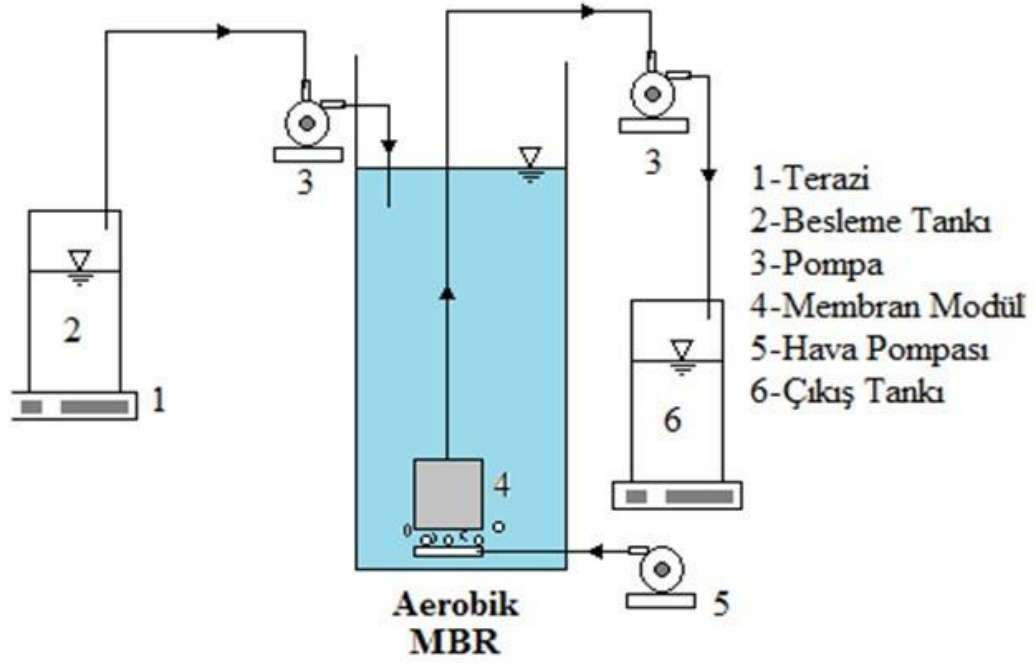


Fotoğraf 3.1. Çalışmada İşletilen reaktöre (A) ve Çalışmada Kullanılan Modüllere (B: Temiz ve Jel Tabakalı) Ait Fotoğraflar

Reaktörde sabit akı prensibi uygulanmış olup, pompa yardımıyla su çekişi sağlanmıştır. Vakum hattında bulunan basınç sensörü ile membran tıkanması izlenmiştir. Basınç artışının daha az gerçekleşmesini sağlamak amacıyla membrandan su çekme işlemi kesikli yapılmış olup, vakum pompası zaman rölesi yardımıyla 5 dakika çalış/1 dakika dur şeklinde işletilmiştir.

Reaktör içerisindeki pH, CO_2 , ve basınç değişimleri otomatik olarak bilgisayar aracılığıyla izlenmiş olup, anlık olarak kayıt altına alınmıştır. Membran biyoreaktörde $0,02 \mu\text{m}$ gözenek çapına sahip düz tabaka polyethersülfon (PES) ultrafiltrasyon membran kullanılmıştır. Membran pleksiglas bir modül üzerinde sabitlenmiştir (). Aerobik reaktörde kullanılan membran modülüne ait modül başına toplam aktif alan $0,0072 \text{ m}^2$ 'dir.

AeMBR İstanbul Ataköy Atıksu Arıtma Tesisi'nden alınan aerobik aktif çamur ile devreye alınmış olup, başlangıç AKM konsantrasyonu yaklaşık $8,4 \text{ g/L}$ değerindedir ve çalışma boyunca AKM konsantrasyonu takip edilmiştir.



Şekil 3.1. Çalışmada Kullanılan Aerobik MBR (AeMBR) Sisteminin Şematik Gösterimi

3.2. Reaktörün İşletim Koşulları

AeMBR metal içerikli sentetik AMS ile beslenen bir AnMBR çıkış suyu ile beslenmiştir. AnMBR ilk olarak metal içermeyen sentetik atıksu ile beslenmiştir. Sonrasında ise sentetik bir asidik maden sızıntı suyu ile beslenmiş olup, bu tez kapsamında sadece metalli besleme aşaması sunulmuştur. AeMBR ile AnMBR’de üretilen sülfür ile çıkış suyunda kalan KOİ’nin giderim performansı incelenmiştir. Ayrıca, reaktördeki filtrasyon performansı araştırılmıştır. Reaktör sıcaklık kontrollü bir odada 35 ± 2 °C’de işletilmiştir. AeMBR’den düzenli olarak numuneler alınarak Tablo 3.3’de listelenen analizler belirtilen sıklıkta yapılmıştır.

AnMBR çıkış suları AeMBR’ye beslenmiş olup, tez çalışması süresince reaktör işletim koşulları Tablo 3.1’de sunulmuştur.

Tablo 3.1. İşletme kapsamında AeMBR işletim koşulları

Günler	1-55	56-170	171-180
HRT (Gün)	1,286±0,12	0,975±0,3	1,06±0,44
Akı (L/m ² .saat)	8,142±0,52	15±2,68	30,7±1,96
SRT (gün)	∞	∞	60
SADm (m ³ /m ² .h)	12	13	15
KOİ (mg/L)	119± 81	202± 183	98±82
Sülfür (mg/L)	354±132	395± 100	580± 206
Sülfat (mg/L)	532±198	389±272	313±194

Reaktör koşullarının stabilitesinin sağlanabilmesi ve sülfür oksidasyonunu sağlayacak mikroorganizmaların zenginleştirilmesi amacıyla, AeMBR ilk olarak metalsiz beslenen AnMBR çıkış suyuyla beslenmiştir. AeMBR metal içerikli besin ile beslenen AnMBR ile toplam 180 gün boyunca işletilmiştir. AeMBR; AnMBR'ın çıkış suyuyla beslenmekte olduğu için nispeten düşük giriş KOİ konsantrasyonlarıyla beslenmiş olup, tabloda da görüldüğü gibi AeMBR'ye beslenen suda KOİ konsantrasyonu 100-200 mg/L arasında değişmektedir. Bununla birlikte yüksek konsantrasyonlarda yaklaşık 600 mg/L'ye varan sülfür konsantrasyonu ile AeMBR beslenmiştir. Dolayısıyla, AeMBR'nin sülfür ve organik madde ile birlikte beslenmesi; hem ototrofik hem de heterotrofik türlerin gelişmesine sebep olacak bir ortam oluşturmıştır. Çalışmanın ilk 170 günü boyunca reaktör sonsuz SRT'de beslenmiş olup, sonrasında SRT değeri 60 güne düşürülmüştür. AeMBR girişinde sülfür (HS⁻) konsantrasyonu, AnMBR performansına bağlı olarak değişim göstermiş olup, genel olarak 300-530 mg/L arasında değişmektedir.

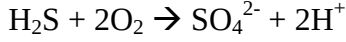
Çalışma süresince AeMBR'de oksijen konsantrasyonun minimum 2 mg/L'de ortalama 3 mg/L'de kalacak şekilde reaktöre hava verilmiş olup, ortalama hava gereksinimi de giriş sülfür ve KOİ konsantrasyonuna bağlı olarak 1-1,5 L/dakika olarak belirlenmiştir. Bu değer dikkate alınarak SADm değerleri ise 12-15 m³/m²-

membran/saat aralığında kalmıştır. Dolayısıyla, membranın biyolojik reaktöre daldırıldığı ve ayrı bir tankta tutulmadığı MBR sistemlerinde verilen hava miktarı, biyolojik aktiviteyi olumsuz etkilemeyecek şekilde en az 2 mg/L'de tutulması gerekip, genel olarak bu hava miktarı hem keki temizlemek hem de istenilen karşımı sağlamak için yeterlidir. Bilindiği gibi MBR'lerde iki tür konfigürasyon olup (Şekil 2.3), membranların doğrudan reaktöre daldırıldığı içsel batık ve membranların dışarıda ayrı bir tanka batırıldığı dışsal batık sistemler. Genel olarak, her iki sistemin birbirine göre avantaj ve dezavantajları bulunmakla birlikte, geri devre ihtiyaç duyulmaması, biyolojik havalandırma için verilen oksijenin aynı zamanda membran kek sıyrılmasında da kullanılması nedeniyle içsel batık membran daha avantajlıdır (Singhania vd., 2012). İlave olarak içsel batık membranda genellikle, biyolojik havalandırma için verilen hava miktarı, dışsal batık membranda sadece membranı sıyırmak için verilen havadan daha fazla olduğundan, içsel batık membranda kek yüzeyi daha iyi sıyrılmaktadır. Üstelik bu durum, dışsal batık membrandaki gibi ilave bir havalandırma ile yapılmadığından daha az hava ile (membran için ilave hava verilmediğinden) daha iyi bir kek sıyrılması yapılabilmektedir. Bu nedenlerle tez kapsamında içsel batık membran kullanılmış olup, havalandırma tankına batırılan membran yüzeyinden kek sıyrılması işlemi biyolojik performans için gereken havayı sağlama sırasında verilen hava ile yapılmıştır. Sonuç olarak, AeMBR'de farklı gaz sıyırma hızları çalışılmamış olup, biyolojik aktivite için gereken hava ayarlanarak gaz sıyırma hızı hesaplanmıştır. Bu değer de temel olarak dışsal batık membranlar için kullanılan değerlerden nispeten yüksek olup, daha az havalandırma ile daha iyi bir kek sıyrılması mümkün olmaktadır.

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

Yukarıda bahsedildiği gibi AeMBR'de oksijen konsantrasyonunu en az 2 mg/L ve ortalama 3 mg/L değerinde tutmak için sisteme ortalama 1-1,5 L/dakika hava verilmiş olup, ayrıca teorik hava ihtiyacı basitleştirilmiş bir yaklaşımla da hesaplanarak kıyaslanmıştır. Bu yaklaşımda, AnMBR çıkışında veya AeMBR girişinde ortalama sülfür ve organik karbon kaynaklı KOİ konsantrasyonlarının

sırasıyla 500 mg/L ve 200 mg/L olarak kabul edilmiştir. Sülfürden kaynaklanan KOİ değeri de aşağıdaki reaksiyon uyarınca hesaplanarak oksijen ihtiyacı toplam KOİ olarak hesaplanmıştır.



$$\Delta G^\circ = -99.57 \text{ kJ/e}^- \text{eq} = -796.56 \text{ kJ/molS}$$

Yukarıdaki reaksiyona göre 1 mg sülfür-S oksidasyonu için $64/32 = 2$ mg/L oksijen gerekmektedir. Bu durumda AeMBR girişinde sülfürün tam oksidasyonu için 1.000 mg/L oksijen gerekmektedir. Organik madde kaynaklı KOİ konsantrasyonu da 200 mg/L olup, toplam gereken oksijen ihtiyacı 1.200 mg/L olacaktır.

Teorik olarak oksijen ihtiyacı aşağıdaki formülle hesaplanmaktadır.

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

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

$$R_0 = Q(S_0) \quad (\text{Denklem 2})$$

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

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

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

$$SOTR = \frac{AOTR * C_{S,20} * 1,024^{(20-T)}}{(\beta * C_{S,T,H} * F_\alpha - C_L) * \alpha} \quad (\text{Denklem 3})$$

Burada:

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

$$AOTR = \text{Gerçek oksijen ihtiyacı } (31^\circ\text{C için } \text{OU}_h) = 3 \text{ g/L}$$

$$C_{S,20} = 0 \text{ m yükseklik ve } 20^\circ\text{C için Oksijen doygunluk konsantrasyonu} = 9,17 \text{ mg/l}$$

(deniz seviyesi)

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

$F\alpha$ =Yükseklik Düzeltme Faktörü

α =Oksijen Transfer Düzeltme Katsayısı =0,70

$$F_{\alpha} = \left(1 - \frac{Yükseklik}{9450}\right) \quad (\text{Denklem 4})$$

$F\alpha$ = 0,98 alınmıştır. AeMBR’de çözünmüş oksijen konsantrasyonu 3 mg/L ve sıcaklık 32°C olarak kabul edilmiştir.

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

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

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

Buna göre aşağıda gereken hava miktarları bulunmuştur.

Difüzör batma derinliği=0,25 m.

$$Q_{HAVA} = \frac{SOTR \text{ } gO_2/gün}{sote*difüzör batma derinliği*1m^3\text{havadaki oksijen miktarı}} \quad (\text{Denklem 5})$$

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

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

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

AeMBR, beslemesi AnMBR çıkış suyuyla yapıldığı için, AeMBR giriş metal konsantrasyonları da önem kazanmaktadır. AnMBR’de genel olarak arsenik ve mangan dışında oldukça yüksek metal giderim verimleri gözlenmiş olup, işletme süresince AeMBR giriş metal konsantrasyonları Tablo 3.2’da sunulmuştur.

Tablo 3.2. İşletme süresince AeMBR giriş metal konsantrasyonlarının değişimi

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

AeMBR'den düzenli aralıklarla numune alınarak Tablo 3.3'de belirtilen analizler yapılmıştır. Analizlere ait detaylar ilerleyen bölümlere ayrıca sunulmuştur.

Tablo 3.3. AeMBR'de yapılan analizler

Yapılacak Analizler	Analiz Sıklığı
TMP	Sürekli
Sülfat, Sülfür, KOİ, pH, Alkalinite	3/7 (gün/gün)
Toplam Ağır metal (As, Fe,Cu, Zn, Ni, Mn, Co)	1/7 (gün/gün)
SMPc (SMP nin karbonhidrat kısmı) ve SMPp (SMP nin protein kısmı) EPSc (EPS nin karbonhidrat kısmı) ve EPSp (EPS nin protein kısmı)	1/7 (gün/gün)
Reaktörde MLSS ve MLVSS	1/7 (gün/gün)
MBR giriş, çıkış, supernatant ve kek tabakası için Jel Permayon kromatografi analizleri Kek tabakası için FT-IR Analizleri	Çalışmada 2 defa
SEM-EDS (çamurda ve kekte yapılacak olup, giderilen metal formları ve kek oluşumuna katkısı belirlenecektir)	Çalışmada bir kez
Filtrasyona Karşı Spesifik Direnç (SRF) Analizi Supernatant Filtrelenebilirliği (SF) Viskozite Ölçümleri	Çalışmada 2 defa
Kapiler Emme Zamanı	1/14 (gün/gün)

3.3. Kirlenmiş Olan Membranların Temizlenmesi

Reaktörde membran tıkanması vakum hattındaki basınç sensörü aracılığıyla tespit edilmiş olup, basıncın 350-400 mbar seviyelerine çıkmasının ardından fiziksel ve/veya kimyasal olarak temizleme işlemi uygulanmıştır.

Membran temizlenmesinde kimyasal yıkama veriminin artırılması amacıyla öncelikle fiziksel olarak sünger yardımıyla kek tabakasının sıyrılması işlemi uygulanmıştır. Kek tabakasının sıyrılmasının ardından çeşme suyu altında kalan küçük kirlilik de giderilmiştir. Bu işlemin ardından özellikle gözeneklerdeki organik ve inorganik maddelerin yani gözenek tıkanmalarının giderilmesi amacıyla membran bazik ve asidik çözeltilere daldırılmıştır. Bazik çözelti olarak %0,1'lik sodyum hipoklorit (NaOCl) kullanılmış olup, bir saat süreyle membranla temas etmesi sağlanmıştır. Bu işlemde sonra çeşme suyuyla durulanan membran yine 1 saat süreyle pH'sı 2 olan asidik çözeltiye (Sülfürik asit ile düşürülmüş saf su) daldırılmıştır. Son olarak çeşme suyu ile durulanarak reaktöre tekrardan takılmıştır.

Bu işlemlerin yanı sıra, AeMBR'ye verilen hava ile kek tabakası oluşumu önlenmeye çalışılmış olup, yukarıda detaylı olarak açıklanmıştır.

3.4. AeMBR'de Çamur Özelliklerinin Ve Filtrasyon Performansının Belirlenmesi

Reaktörün farklı koşullarda işletilmesi nedeniyle çamurda ve haliyle filtrelenebilirlikte de bir takım değişiklikler olmaktadır. Bu nedenle reaktörün işletilmesi sırasında filtrelenebilirlik ve çamur karakteristiği ölçümleri yapılmıştır. Buna ilave olarak kritik akı analizi de yapılmıştır.

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

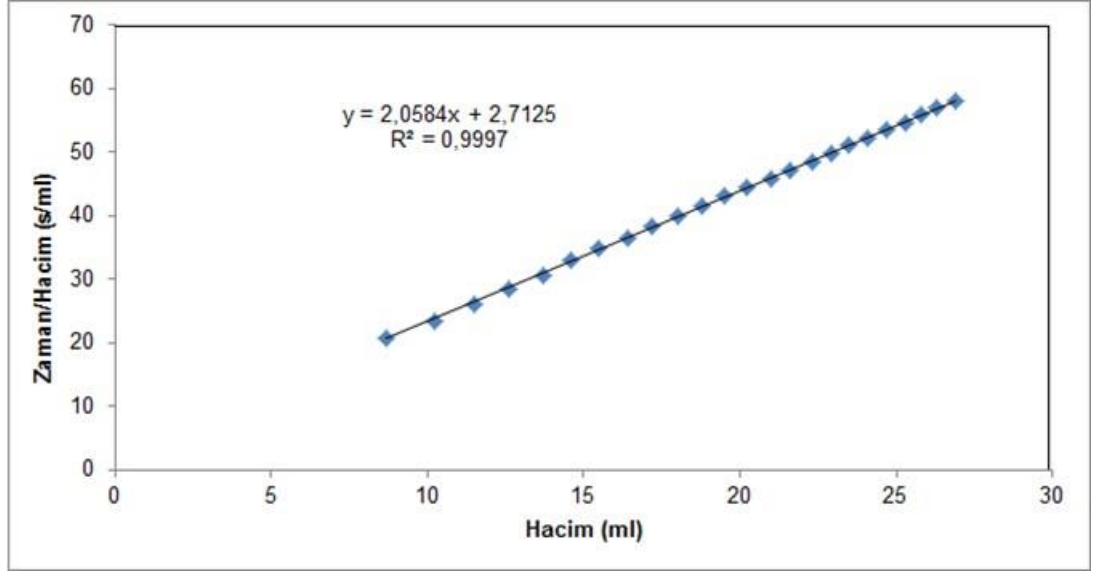
AeMBR için kritik akı kademeli akı artışı metodu (Le Clech vd., 2003) kullanılarak belirlenmiştir. Kritik akı belirlenmesi için akı 5 LMH değerinden kademeli olarak yaklaşık 70-80 LMH değerine yükseltilmiştir. Kritik akı belirlenmesinde akı arttırılması sırasında geçirgenliğin ani olarak düştüğü veya TMP'nin ani olarak arttığı akı değeri dikkate alınmıştır.

MBR işletiminde membran filtrasyonunun en önemli parametresi basınç olup, basınç artışı sürekli olarak izlenerek kayıt altına alınmıştır. Elde edilen bu basınçlarla birlikte akı ve süzüntü suyun viskozitesi kullanılarak, aşağıdaki formül yardımıyla direnç hesaplaması yapılmıştır (Wang vd., 2006; Wu vd., 2007).

$$R = \frac{TMP}{\mu J} \quad (\text{Denklem 6})$$

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

Özellikle membran çalışmalarında, membran tıkanması ve filtrasyonda kek tabakasının oluşumu büyük önem arz ettiğinden dolayı çamur filtrasyon özelliklerinin belirlenmesi önemli hale gelmektedir. Bu nedenle, çamur filtrelenebilirliğini gösteren spesifik filtrasyon direnci (Specific Resistance to Filtration-SRF) parametresi, membran yüzeyinde biriken kek kalitesini de gösterebilir. Bu amaçla Dereli vd. (2014) tarafından verilen prosedür kullanılarak belirli aralıklarla SRF ölçümü yapılmış ve denklem-7'ye göre değerleri hesaplanmıştır. SRF ölçümlerinde dead-end filtrasyon düzeneği kullanılmış olup, yaklaşık 0,5 bar altında ve 0,45 μ gözenek çaplı PES membran kullanılarak reaktör karışık sıvısı 30 dakika süresince filtrelenmiş ve zaman/filtrat hacmi (t/V) ile filtrat hacmi grafiğe geçirilerek aşağıdaki formüle göre SRF değeri hesaplanmıştır (Denklem 7). SRF hesaplamasında kullanılan örnek bir grafik Şekil 3.2'te sunulmuştur.



Şekil 3.2. AeMBR'den spesifik filtrasyon direnci testi için örnek bir t/V ve V grafiği

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

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

Süpernatant filtrelenebilirliği (SF), çamur süpernatantındaki membranlarda gözenek tıkanmasına neden olan SMP ve kolloidler gibi çözünen maddeler ve ince parçacıkların tıkanmaya etkileri hakkında bilgi sağlar. Bu nedenle, süpernatant filtrelenebilirliği (SF) de özellikle kek tabakası oluşumunda ve gözenek tıkanmasında önem kazanmaktadır. Bu analizin yapılmasında ise yine Dereli vd. (2014) tarafından verilen yöntem kullanılmıştır. SF analizinde reaktör içi çamurunun süpernatantı kullanılmış olup, bu amaçla reaktörden alınan çamur 4000 rpm'de 10 dakika santrifüjlenmiştir. Elde edilen süpernatant ise ortalama 0,5 bar altında ve 0,22 μm gözenek boyutuna sahip membrandan filtrelenmiştir. Elde edilen ilk 5 dakikalık veri atılarak, sonraki zamanlarda elde edilen süzüntü ile hacim-zaman grafiği çizilmiştir. Bu grafikte elde edilen eğim mL/dakika filtre edilebilirliği vermektedir.

Çamurun filtrelenebilirliğinde kullanılan diğer bir ölçüm aracı ise kapiler emme zamanı (CST) ve MLSS konsantrasyonuna göre normalize edilmiş CST değerleri hesaplanmıştır. CST çamur karakteristiğini belirlemede kullanılmakta olup, çamurdan ayrılan suyun kapiler boşluklu bir membranda 1 cm'lik yolu aldığı

zamandır. Çalışmalarda, çamur filtrasyon özelliklerinin belirlenmesi ve tıkanma ile kapiler emme zamanının ilişkisini belirlemek amacıyla CST cihazı (Triton electronics Limited, Type 304M CST) kullanılarak kapiler emme zamanı analizleri belirli aralıklarla yapılmıştır. Ayrıca, CST değerinin AKM konsantrasyonuna bölünmesiyle hesaplanan spesifik CST ile yüksek AKM konsantrasyonun etkisi normalize edilmiştir.

Çamurun filtrelenebilirliğinde bir diğer ölçüt de viskozite olup, çamurun viskozitesi de belirli aralıklarda ölçülerek reaktör tıkanıklığıyla viskozite değişimi birlikte değerlendirilmiştir. Yapılan çalışmada viskozitenin özel bir önemi vardır. Farklı oksijen seviyelerinde, reaktörde elementel kükürt oluşumu gözlenecek olup, bu durumda reaktör içerisinde viskozitesinin artmasına neden olabilmektedir. Bilindiği gibi Newtonian akışkanlar için kesme kuvveti (shear stress) ve hız diyagramı ilişkisi aşağıdaki gibi verilebilir (Hasar vd., 2004);

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

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

Çalışmada, Brookfield, LVDV-E viskozitemetre ile ölçüm yapılmıştır. Viskozite değerlerinin belirlenmesi için, reaktörden belirli zaman aralıklarında alınan numune ile çalışmalar yapılmıştır. Cihaz farklı rpm lerde işletilerek kesme kuvvetleri hesaplanmış ve Bingham plastic Model'ine göre viskozite değerleri hesaplanmıştır.

Böylece çamurun özelliklerinin tespiti için SRT, SF, CST ve viskozite analizleri yapılmış olup, elde edilen değerler kullanılarak filtrelenebilirlikle kıyaslanmıştır. Ayrıca çamur özellikleri ve filtrelenebilirlik arasında da ilişki kurulmaya çalışılmıştır.

3.5. Kirleticilerin Belirlenmesi İçin Yapılan Analizler

Membran üzerinde gelişen kek tabakasının kalınlığının belirlenmesi için scanning electron microscopy (SEM) kullanılmıştır. Ayrıca, membran yüzeyindeki kirleticilerin semi-quantitative elementel analizi için Energy Dispersive X-ray

Spectroscopy (EDS) analizi yapılmıştır. Böylece gelişen kek tabakasındaki inorganik kirleticilerin varlığı ve formu belirlenmeye çalışılmıştır.

SEM-EDS analizlerine ilave olarak, membran üzerindeki kek tabakasında bulunan inorganikler ekstrakte edilerek ICP'de ölçülmüş ve m² membran alanında biriken inorganik madde miktarının işletme koşullarıyla ve filtrasyon performansı ile nasıl değiştiği belirlenmiştir. Membran üzerinde biriken kek tabakası plastik bir aparatla sıyrılarak 2.000 mg/L sitrik asit çözeltisi ile ultrasonik banyoda 1 saat boyunca ekstraksiyon işlemi uygulanmıştır. Elde edilen ekstraktta Fe, Cu, Co, Mn, Zn, Ni, As, Ca, Mg, P, Si analizleri yapılmıştır.

Jel Permeasyon Kromatografisi (GPC) Analizleri: Çözünmüş organik makromoleküllerin ortalama molekül ağırlıklarının incelenmesi için iki adet PL Aquagel-OH Mixed-H kolonu kullanılarak, Agilent 1260 Infinity GPC marka cihazla molekül ağırlığı tespiti yapılmıştır. Yapılan ölçümlerde taşıyıcı faz olarak % 0,02 (w/v) NaN₃ kullanılmış olup, ölçümler 30 °C'de 1 mL/dak akış hızında yapılmıştır. Moleküler ağırlıklar polietilen glikol kullanılarak hazırlanan kalibrasyon eğrisine göre hesaplanmış olup, 106-1.500.000 Da moleküler ağırlık aralığında ölçümler yapılmıştır.

Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrofotometre-Zayıflatılmış Toplam Yansıma (FTIR-ATR) Analizleri: Membran kirlenmesine neden olan kirleticilerin belirlenmesi için kirlenmiş ve temiz membranların ATR-FTIR (attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectra) analizleri de yapılmıştır. Bu amaçla Perkin Elmer Spectrum Two FTIR cihazı kullanılmıştır. Analizler Zhu vd. (2011) tarafından verilen prosedüre göre yapılmıştır. Gerek sıvı numuneler ve gerekse membranlar FTIR analizlerinden önce 50°C'de kurutulmuştur. Daha sonra elde edilen numuneler özel havanda dövülerek toz haline getirilmiştir. Elde edilen toz ve KBr ağırlıkça 2:100 oranında karıştırılmış ve basınç altında pelet haline getirilmiştir. Daha sonra FTIR cihazı kullanılarak önemli fonksiyonel grupların karakterizasyonu yapılmıştır.

3.6. Analizler

Reaktör giriş, reaktör içi ve çıkışından düzenli olarak numuneler alınmış ve proje önerisinde ve daha önce yukarıda Tablo 3.3.'de belirtilen parametreler belirtilen sıklıkla analiz edilmiştir.

Sülfat analizi: APHA 2005 standart metotlarda geçen bulanıklık metodu uygulanmıştır. BaCl_2 ile numune içerisindeki SO_4^{2-} çöktürülerek oluşan bulanıklık spektrofotometrede ölçülmüştür.

KOİ analizi: APHA 2005 standart metotlarda bulunan kapalı reflüks metodu kullanılmış olup, asidik koşullarda numune içerisindeki organik madde Cr^{+6} ile indirgenerek kalan Cr^{+6} üzerinden hesaplama yapılmıştır.

pH ölçümünde portatif pH metre probu kullanılmıştır. Alkalinite APHA 2005'te belirtildiği şekilde numunenin pH'sı 0,1N HCl kullanılarak 4,5'a düşürülmüş ve HCl sarfiyatı ile toplam alkalinite hesabı yapılmıştır.

Sülfür analizi, Cord-Ruwisch (1985) metodu ile kapalı koşullarda alınan numune içerisindeki sülfürün Cu ile CuS çökeltisi oluşturması sağlanmıştır. Oluşan kahverengi çökelek spektrofotometrede okunmuştur.

SMPc (SMP nin karbonhidrat kısmı) ve EPSc (EPS nin karbonhidrat kısmı) analizi için Dubois vd. (1956) tarafından verilen yöntem kullanılmıştır. Reaktör içerisinde alınan numune santrifüj edilerek süpernatantından analiz yapılmıştır. Protein tayini için Dye Reagent üzerine ilave edilen süpernatant 595 nm'de; Karbonhidrat tayini için, süpernatant üzerinde fenol ve H_2SO_4 ilave edilerek 490 nm'de spektrofotometrede okunmuştur.

SMPp (SMP nin protein kısmı) ve EPSp (EPS nin protein kısmı) analizi için Bradford (Protein Tayini) uygulanmıştır (Bradford, 1976). Reaktör içerisinde alınan çamur numunesi santrifüj edilerek pellet üzerine NaCl ilave edilerek ısıtma ile ekstraksiyon edildikten sonra mikro santrifüj yapılarak numune hazırlanmıştır.

Reaktörde MLSS ve MLVSS tayininde APHA (2005) tarafından verilen standart metot kullanılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Metal İçerikli Sentetik Besin ile Beslenen AnMBR'nin Çıkış Suyuyla Beslenen AeMBR'nin Performans Değerlendirmesi

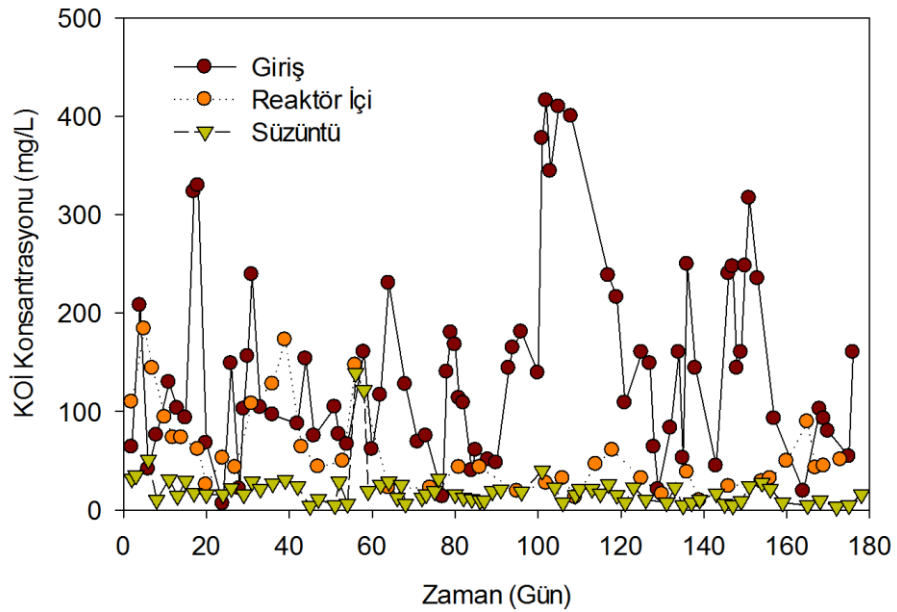
Kağıt endüstrisi, ilaç sanayisi gibi bazı endüstrilerde yüksek sülfat içeren atıksular oluşmakta olup, organik madde varlığında ve anaerobik koşullar altında sülfat, sülfat indirgeyen bakteriler (SİB) tarafından sülfüre indirgenmektedir. Çözünmüş ve gaz sülfürün oluşumu fiziksel ve biyolojik bazı kısıtlamalara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

4.1.1. AeMBR'de KOİ oksidasyonu

Reaktör işletme boyunca AnMBR çıkışı ile beslenmiştir. AnMBR'nin çıkış suyunun AeMBR'ye verilmesi neticesinde sülfürün oksitlenmesine ilave olarak, KOİ giderimi de gerçekleşmiştir. AeMBR'ye ait reaktör içi ve süzüntü KOİ konsantrasyonlarının değişimi ise Şekil 4.1'de sunulmuştur.

Genel olarak AnMBR'de yüksek KOİ giderim verimleri elde edilmiş olup, AeMBR'ye gelen KOİ yükü oldukça düşük seviyelerdedir. Buna bağlı olarak da AeMBR'de özellikle süzüntü ölçümlerinde ortalama 20 mg/L gibi düşük konsantrasyonlarda ve stabil KOİ değerleri elde edilmiştir. Yukarıda bahsedildiği gibi AnMBR'de yüksek KOİ performansı gözlemlendiği için AeMBR girişinde KOİ konsantrasyonları genel olarak düşüktür. Bu giriş değerlerine göre AeMBR'nin performansı da oldukça yüksek olmuştur. Reaktör giriş, iç ve çıkışındaki ortalama KOİ konsantrasyonları, sırasıyla, 148 ± 97 mg/L, 61 ± 44 mg/L ve 20 ± 21 mg/L olarak

belirlenmiş olup KOİ giderim performansı ortalama değerinin %86 olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, yüksek KOİ giriş değerlerinin gözlemlendiği günler, %90 ve üzerinde giderim gözlenmiştir. Dolayısıyla sıralı olarak işletilen AnMBR+ AeMBR giriş ve çıkış değerleri yaklaşık olarak 1500 mg/L ve 20 mg/L olup, ortalama toplam KOİ giderim performansı %98,67 olmuştur. Görüldüğü gibi sıralı olarak işletilen AnMBR+AeMBR'de oldukça yüksek KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Bunun en önemli nedeni ise AnMBR'de %90 civarı KOİ giderimi gözlemlendikten sonra çıkışta kalan KOİ genele olarak uçucu yağ asitleri ve SMP'den oluşmaktadır. Bu uçucu yağ asitleri ve SMP AeMBR'de kolaylıkla arıtılabilmektedir. Daha önce yapılan bir çalışmada da anaerobik biyoreaktör çıkışında bulunan SMP'nin %89'una yakının giderilebildiği belirtilmiştir. Yapılan çalışmada anaerobik biyoreaktör çıkışının arıtılabilirliğinin SMP'nin moleküler boyutuna bağlı olduğu ve 1 kDa'dan küçük SMP lerin aerobik arıtılabilirliklerinin zayıf olduğu belirtilmiştir (Barber ve Stuckey, 1999). Elde edilen sonuçlar aşağıdaki tabloda ayrıca verilmiştir. Çalışmamızda yüksek KOİ giderimi gözlenmesinin hiç şüphesiz bir diğer nedeni de membran ve üzerinde gelişen kek tabakasının etkisidir (Hocaoglu ve Orhon, 2010). AeMBR'de reaktör içinde ve reaktör çıkışında ortalama KOİ konsantrasyonları 61 mg/L ve 20 mg/L olup, membran ve kek tabakası tarafından önemli bir giderim elde edilmiştir.



Şekil 4.1. KOİ Giderim Performansı

Reaktör girişinde KOİ değerleri 400 mg/L'nin altında seyrederken 95. günden sonra 20 gün kadar KOİ konsantrasyonunun bu değerden yüksek mertebelere ulaşmış olması dahi AeMBR KOİ giderim performansını olumsuz olarak etkilememiş olup yüksek arıtımın gerçekleştiği görülmüştür. Dolayısıyla, AeMBR de üretilen SMP, membran ve membran keki tarafından tutularak KOİ giderim performansının yüksek çıkmasına neden olmuştur. Membran üzerinde gelişen kek ve jel tabakası hem bir kısım SMP'leri biyolojik olarak gidermekte hem de membran üzerindeki etkin gözenek çapını düşürmektedir. Benzer bulgular diğer araştırmacılar tarafından da rapor edilmiştir (Hu ve Stuckey, 2006; Akram ve Stuckey, 2008; Lin vd., 2011). Hocaoglu ve Orhon (2010) tarafından yapılan bir çalışmada MBR'de kullanılan membranın gözenek çapı 400 nm iken, membran üzerinde gelişen kek ve jel tabakası nedeniyle KOİ giderimi için membranın etkin gözenek çapı 4-8 nm ve karbonhidrat giderimi için etkin gözenek çapı ise 14 nm olarak belirlenmiştir. Ayrıca, membran tarafından çözünmüş organiklerin yaklaşık yarısı reaktör içerisinde tutulmakta ve reaktörde daha fazla zaman kalabilmektedir. Böylece, yavaş parçalanan çözünmüş organiklerin arıtılabilirlikleri artmaktadır.

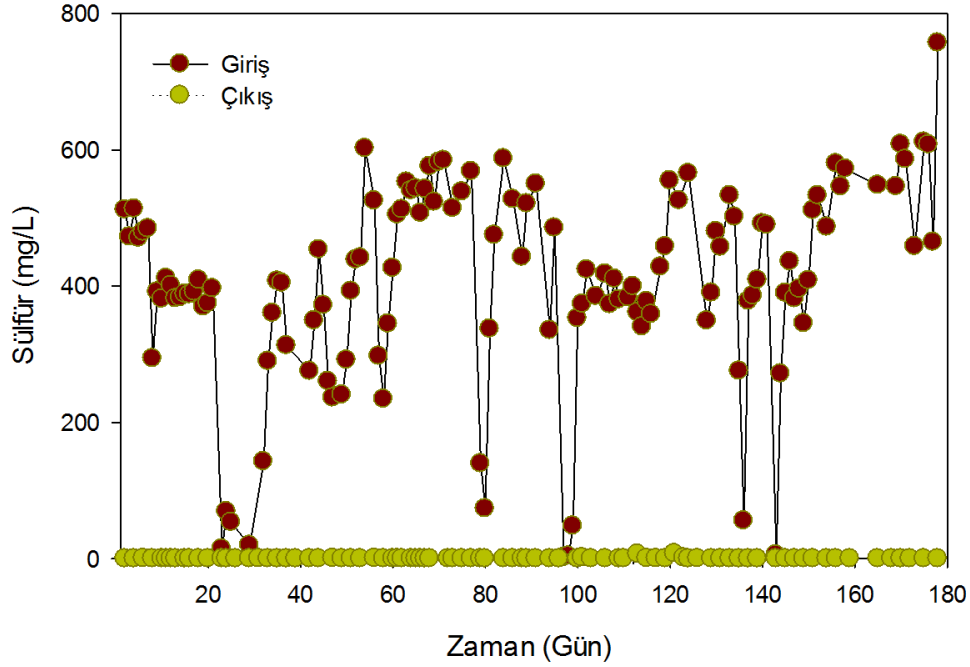
Tablo 4.1. Anaerobik biyoreaktör çıkışında bulunan smp'nin arıtılabilirliği (Barber and Stuckey, 1999)

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

4.1.2. AeMBR'de sülfür giderimi ve alkalinite ile pH değişimi

AeMBR'de sülfür oksidasyonuna ait sonuçlar Şekil 4.2'de sunulmuştur. Girişte yüksek sülfür konsantrasyonu olmasına rağmen, çıkışta birkaç ölçüm dışında sülfür

konsantrasyonları 1 mg/L'nin altında ölçülmüş olup, sülfürün tam oksidasyonu başarıyla gerçekleştirilmiştir. Yapılan hesaplamalarla birlikte teorik olarak üretilmesi gereken sülfat değerlerine oldukça yakın sülfat konsantrasyonları elde edilmiştir.

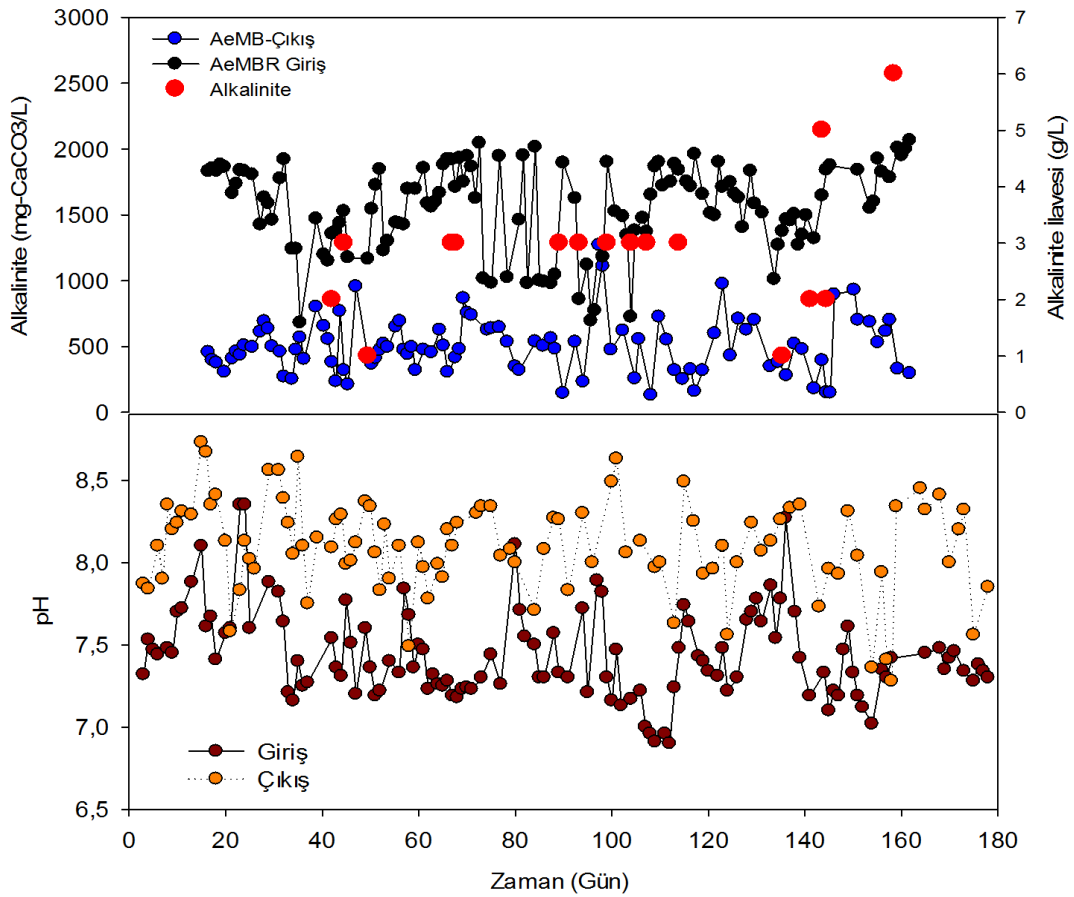
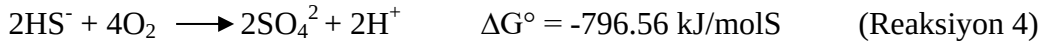


Şekil 4.2. AeMBR'de Sülfür Giderim Performansı

AeMBR'de pH $8,1 \pm 0,2$ ve çözünmüş oksijen $4,7 \pm 1,5$ mg/L aralığında tutulmuştur. AeMBR giriş ve çıkış alkalinite konsantrasyonları ve pH seviyesi Şekil 4.3'de verilmiştir. Çalışma boyunca reaktör girişinde alkalinite konsantrasyonu 1633 ± 314 mg- CaCO_3/L olup, çıkıştaki alkalinite konsantrasyonu 500 mg- CaCO_3/L olarak değişmektedir. pH değerleri giriş ve çıkışta sırasıyla $7,43 \pm 0,27$ ile $8,1 \pm 0,28$ olarak değişmektedir. Reaktörde sülfür konsantrasyonun yüksek olduğu bazı dönemlerde, sülfürün H_2SO_4 'e oksidasyonu nedeniyle reaktör içerisindeki alkalinite düşme eğilimine girmiştir. Üretilen asit nedeniyle pH'nın düşmesini engellemek amacıyla reaktöre bikarbonat ilave edilerek alkalinite seviyesi yükseltilmiştir. Şekil 4.3'de dışarıdan ilave edilen alkalinite, eklenen günler ve konsantrasyonları da ayrıca gösterilmiştir. Aşağıdaki denklemde de görüldüğü gibi 1 mol sülfürün oksidasyonu neticesinde 2 mol H^+ iyonu üretilmektedir. Dolayısıyla, alkalinite tüketimi $3,125$ mg $\text{CaCO}_3/(\text{mg } \text{H}_2\text{S}-\text{S})$ olacaktır. Literatürde yapılan çalışmalarda her ne kadar kükürt üretimi üzerine çalışmalar yapılmış olsa da (Lohwacharin ve Annachhatre, 2010; Xu

vd., 2012), yapmış olduğumuz çalışmada daha çok sülfürün giderilmesine odaklanılmıştır.

Yapılan çalışmalarda, çözünmüş oksijen (ÇO) seviyesinin sülfür oksitleyen bakterilerin aktivitelerini düzenleyen etkili bir parametre olduğu belirtilmiş olup, kısıtlı ÇO konsantrasyonlarında kükürt oluşumunun arttığı ve sülfat oluşumunun düştüğü belirtilmiştir (Xu vd., 2013). Aşağıda özetlenen reaksiyonlara göre (reaksiyon 3-4), sülfürün kısmi oksidasyonu neticesinde indirgenmiş sülfür çöktürülebilir kükürte dönüştürülebilmektedir (Lohwacharin and Annachhatre, 2010)



Şekil 4.3. AeMBR’da Alkalinite ve pH değişimleri

AeMBR’de ölçülen alkalinite ve pH değerleri ise Şekil 4.3’de gösterilmiştir. Reaksiyon 2’de gösterildiği gibi 1 mol sülfat indirgeme sonucunda 2 mol alkalinite (bikarbonat) üretilmektedir. Bu durumda 1 mg sülfat indirgenmesi neticesinde yaklaşık 1 mg CaCO_3 alkalinite üretilmektedir. Bununla birlikte H_2S in sülfata oksidasyonu neticesinde iki mol asit üretilenektir. Dolayısıyla, 1 mg H_2S -S’in sülfata oksidasyonu neticesinde 3,125 mg CaCO_3 tüketilecektir. Çalışma süresince AeMBR girişinde sülfür ve alkalinite konsantrasyonları sırasıyla 413 ± 135 mg/L ve 1633 ± 314 mg/L dir. Bu durumda sülfürün tamamen sülfata oksitlenmesi neticesinde tüketilecek alkalinite yaklaşık 1.300 mg/L CaCO_3 olacaktır. Genel olarak pH nın 7-7,5 aralığında ve emniyette de kalınması için minimum 200 mg/L CaCO_3 alkalinitenin reaktörde olması istenmiştir. Bu durumda gerekli alkalinite konsantrasyonu yaklaşık 1.500 mg/L CaCO_3 olacaktır. Reaktör girişinde de 1.633 mg/L CaCO_3 alkalinite olmakla birlikte standart sapma değeri 314 mg/L olup, bazı durumlarda giriş alkalinite değeri 1.300 mg/L CaCO_3 değerine kadar düşmekte ve bu zamanlarda da dışarıdan alkalinite ilave ihtiyacı doğmaktadır. Dolayısıyla genel olarak alkalinite yeterli olsa da zaman zaman ilaveye ihtiyaç duyulmuştur. Şekil 4.3’de görüldüğü gibi reaktör yaklaşık 180 gün boyunca işletilmiş olup, sadece 15 gün alkalinite ilave ihtiyacı doğmuştur. Dolayısıyla, AnMBR’de üretilen alkalinite yeterli gelmiştir. AnMBR çıkış suyunda bulunan yüksek konsantrasyonlarda alkalinite ise Şekil 4.3’da görüldüğü üzere, AeMBR’de sülfür oksidasyonu sırasında oluşan asit ile düşmektedir.

Kararlı koşullarda, girişte 2.000 mg/L seviyelerindeki alkalinite, atıksudaki sülfürün tam oksidasyonu neticesinde azalarak süzöntüde 500 mg/L seviyelerine düşmüştür. AeMBR’de bu süreçte ortalama $494,33 \pm 169,77$ mg- CaCO_3 /L alkalinite konsantrasyonları elde edilmiştir (Şekil 4.3).

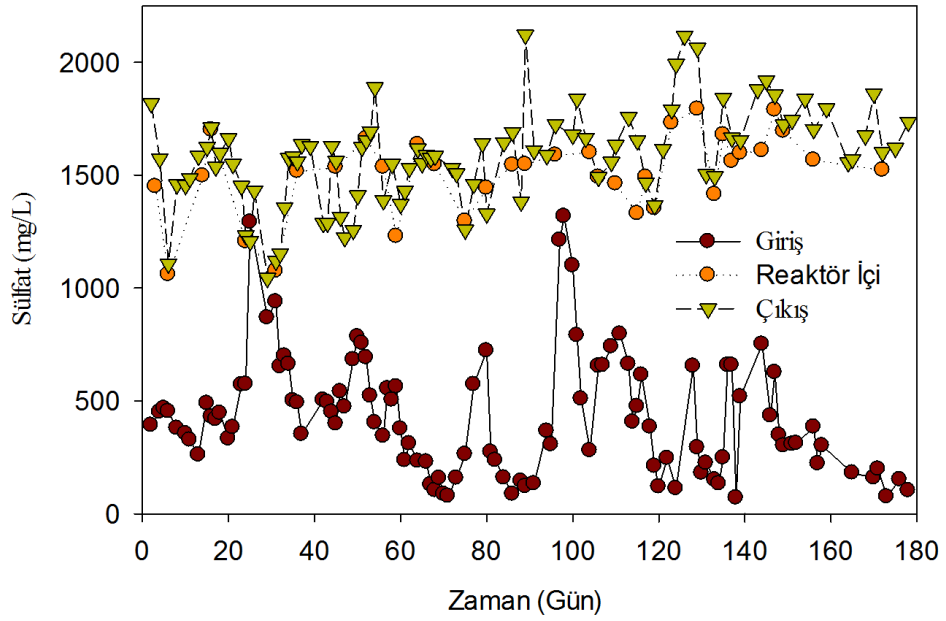
Alkaliniteye ilave olarak pH değerleri de Şekil 4.3’de verilmiş olup, hem girişte hem de çıkışta alkaliniteye kıyasla daha stabil sonuçlar elde edilmiştir. Genel olarak girişte 7,2-7,6 arasında elde edilen pH, süzöntüde çalışma boyunca 8-8,5 arasında ölçülmüştür.

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

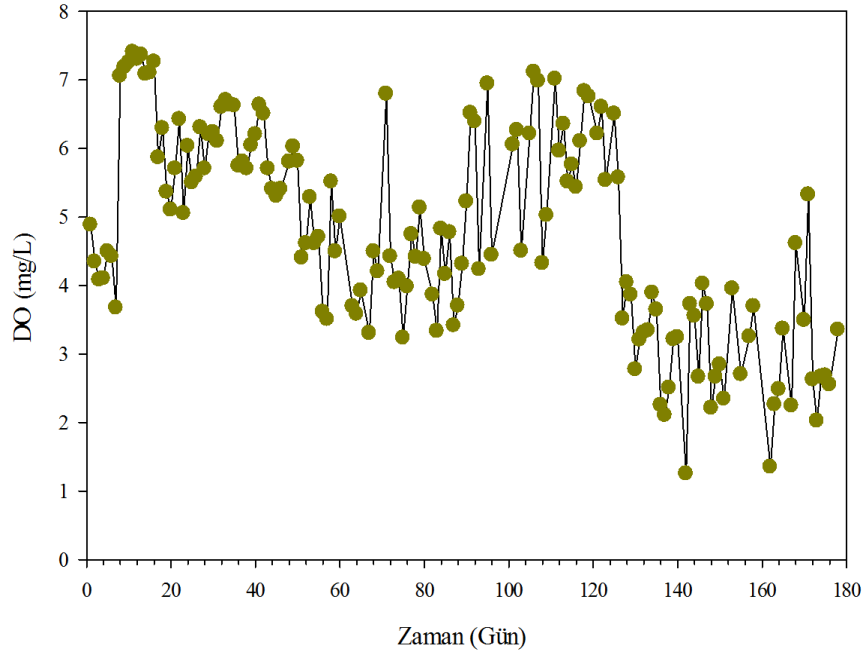
kükürte oksitlenmektedir. Çalışma süresince çözünmüş oksijen konsantrasyonları genel olarak >3 mg/L olup (Şekil 4.5), üretilen sülfürün sülfata oksitlendiği görülmüştür.

Şekil 4.4'te AeMBR'a ait giriş, reaktör içi ve çıkış sülfat konsantrasyonlarına ait grafik verilmiştir. Şekilden de anlaşıldığı gibi sülfür oksidasyonu sonucunda AeMBR çıkış sülfat konsantrasyonunda önemli bir artış olduğu görülmektedir. AeMBR çıkış sülfat konsantrasyonuyla teorik olarak hesaplanan değerlerin birbirine yakın olduğu bu sebeple yapılan çalışmada giriş sülfürünün AeMBR'de sülfata oksitlendiği görülmüştür.

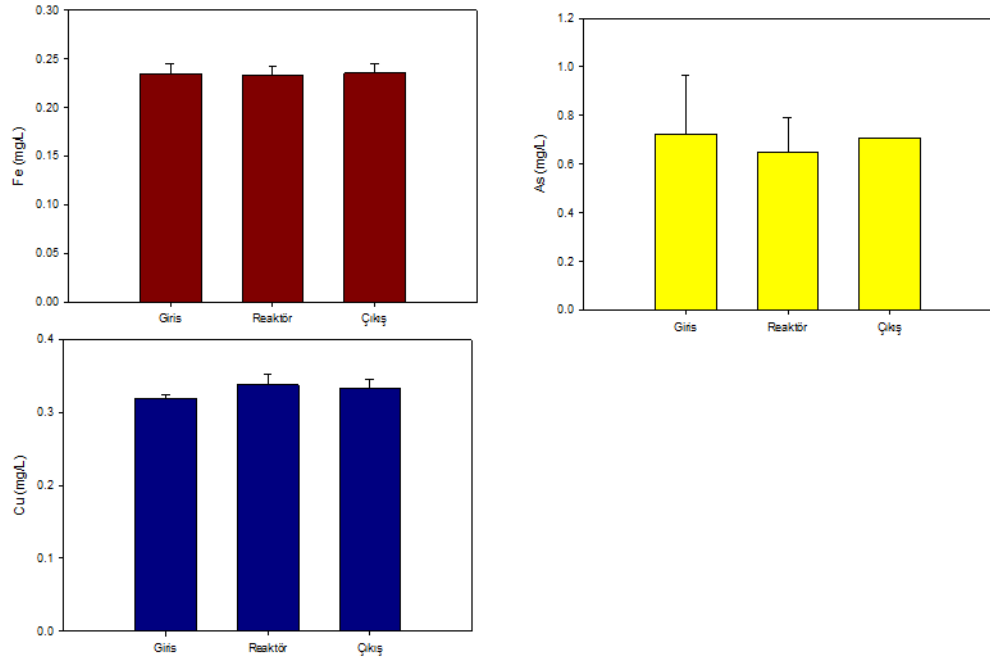
Dolayısıyla, AeMBR'de yüksek performansta sülfür oksidasyonu gerçekleşmiş olup, KOİ giderimi ve sülfür oksidasyonu eş zamanlı olarak gerçekleştirilebilmiştir.



Şekil 4.4. AeMBR'a Ait Sülfat Üretimi



Şekil 4.5. AeMBR’de çözülmüş oksijen konsantrasyonunun değişimi



Şekil 4.6. AeMBR’a ait bazı metal konsantrasyonlarının değişimi

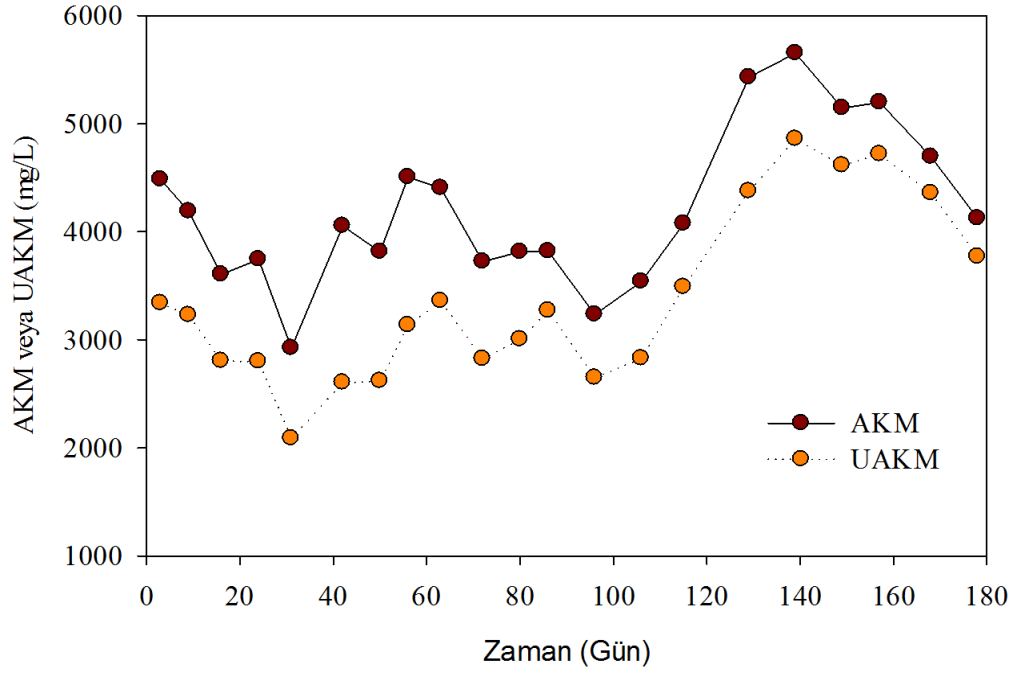
4.1.3. AeMBR'de ağır metal konsantrasyonlarının değerlendirilmesi

AnMBR çıkışında farklı konsantrasyonlarda ağır metaller (Fe, Cu, Zn, Co, Mn, Ni ve As) bulunmaktadır. AeMBR’de beklendiği gibi metal giderimi gözlenmemiş olup,

örnek olması bakımından bazı metal konsantrasyonlarına ait konsantrasyon değişimleri Şekil 4.6'da sunulmuştur. Ayrıca, birçok metal için AnMBR çıkışında düşük konsantrasyonların gözlenmesi de AeMBR'de arıtım gözlenmemesinin bir başka nedenidir. Atıksu içerisindeki ağır metal konsantrasyonları çok düşük olduğundan ölçüm hassasiyeti artmaktadır ve bu nedenle standart sapmaları da kısmen yüksektir.

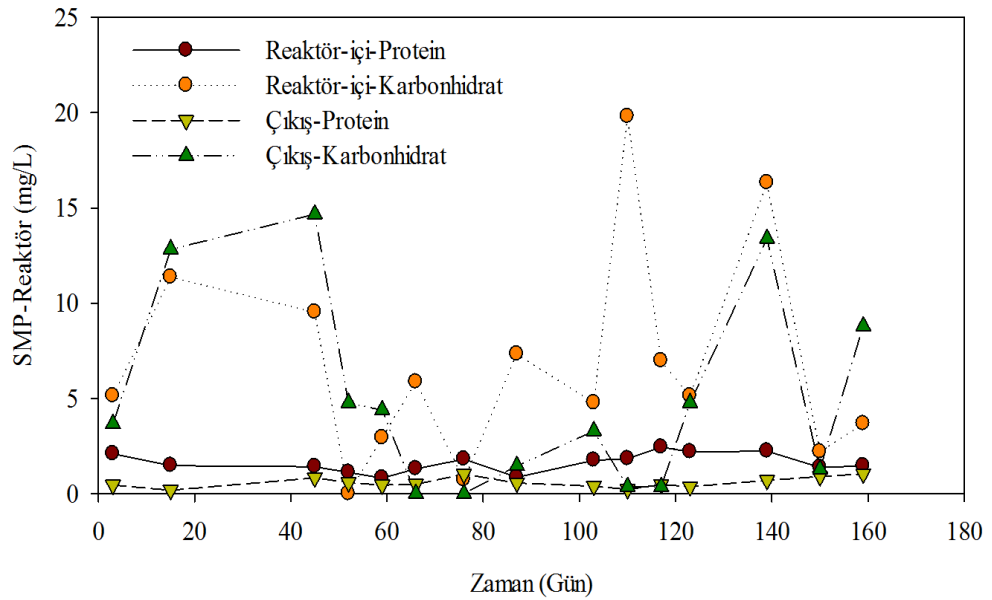
4.1.4. AKM-UAKM değişimi ve SMP-EPS üretimi

Çalışma süresince elde edilen AKM-UAKM konsantrasyonları Şekil 4.7'de sunulmuştur. AeMBR'de başlangıçta MLSS MLVSS konsantrasyonları 4.485 ve 3.340 mg/L olup MLSS ve MLVSS oranı %75 olarak tespit edilmiştir. Reaktör işletmesi boyunca MLSS ve MLVSS konsantrasyonları kısmi olarak artış göstererek 5430 ve 4375 mg/L değerlerine yükselmiştir. MLSS ve MLVSS oranı %80 olmuştur. İşletmenin önemli bir kısmında SRT değeri sonsuz olsa da, MLSS ve MLVSS konsantrasyonlarında artış son derece düşüktür. Bunun en önemli nedeni ise; yukarıda da bahsedildiği gibi reaktör girişinde KOİ konsantrasyonu oldukça düşük olup, heterotrofik bakteriler için yüksek bir organik madde konsantrasyonu ortamda mevcut değildir. Yüksek sülfür konsantrasyonu ototrofik bakterilerin büyümesini sağlamakla birlikte ototrofik bakteriler için dönüşüm katsayısının (Y) düşük olması nedeniyle işletim süresince biyokütle konsantrasyonu yüksek oranda artış göstermemektedir. İşletmenin ilk 170 günü SRT sonsuzda işletilmiş, sonrasında ise SRT 60 güne indirilmiştir. SRT'nin düşürülmesi proses performansına zarar vermemiş olup, AKM konsantrasyonu yaklaşık 5.000 mg/L değerlerinden 4.125 mg/L'ye düşmüştür.



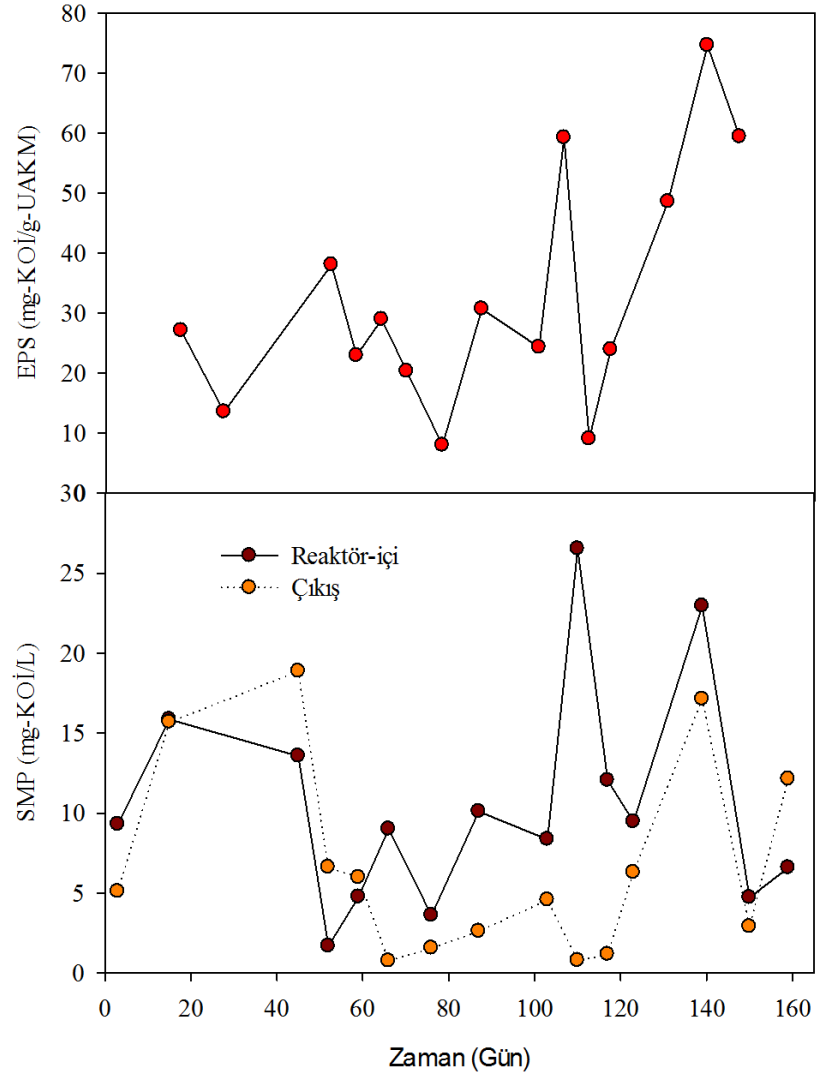
Şekil 4.7. AeMBR'de AKM ve UAKM konsantrasyonlarının değişimi

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



Şekil 4.8. AeMBR içinden ve süzüntüden alınan numunelerdeki protein ve karbonhidrat konsantrasyonları

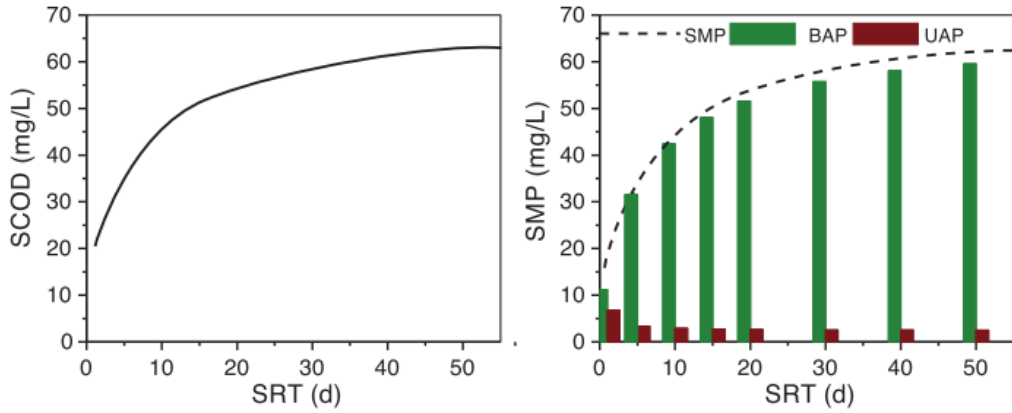
Literatürdeki birçok çalışmada EPS ve SMP'nin membran tıkanmasında önemli bileşenler olduğu rapor edilmiştir (Drews, 2010; Meng vd., 2009; Wu vd., 2007). MBR süspansiyonunda ve çıkışında toplam SMP konsantrasyonları belirlenmiş olup, Şekil 4.9'de verilmiştir. AeMBR içerisinde ve permeatında SMP konsantrasyonda ortalama değerleri, sırasıyla, $10,57 \pm 6,67$ mg KOİ/L ve $6,81 \pm 5,96$ mg KOİ/L olup, membran tarafından SMP'nin %36'sının membran tarafından tutulduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.9. MBR'de biyokütle, EPS ve SMP değişimleri

Ni vd. (2011) tarafından yapılan çalışmaya ait SRT-SMP ilişkisi aşağıdaki şekilde sunulmuştur. Bizim çalışmamızda ise SRT değeri sonsuz ve 60 gün değerlerinde tutulmuş olup, reaktör içerisinde ve çıkışta gözlenen SMP konsantrasyonlarının

(yaklaşık 10 ve 7 mg/L) toplam KOİ değerinin sırasıyla %6 ve %4'üne tekabül etmekte olup, belirtilen çalışma ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.10. Biyoreaktörde SRT ve SMP ilişkisi (Ni vd., 2011)

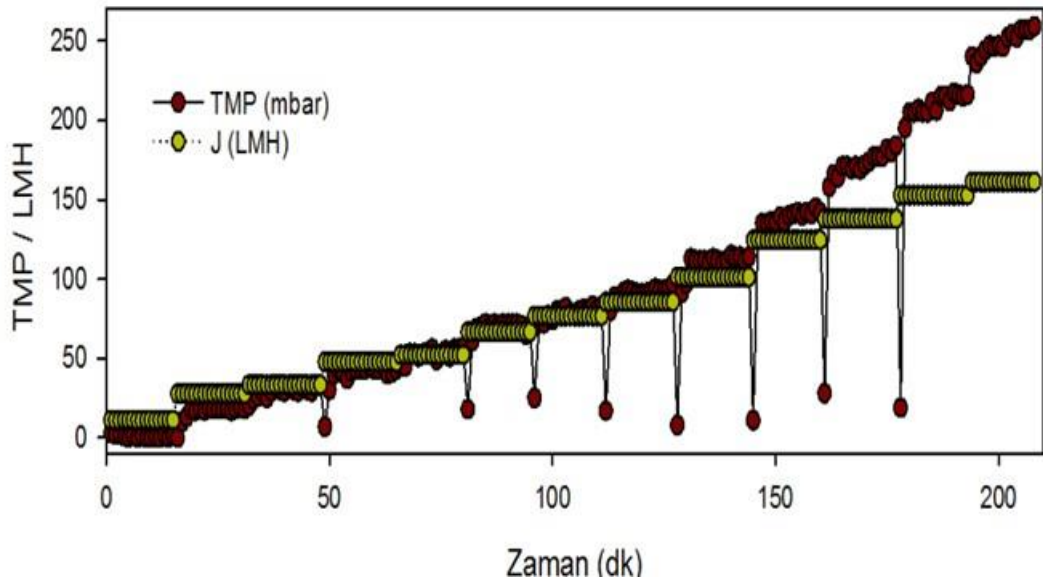
Reaktörün içind ve çıkışında EPS konsantrasyonlarının değişimi Şekil 4.9'de verilmiştir. EPS ve membran tıkanması arasında oldukça yakın bir ilişki olduğu yapılan çalışmalarda belirlenmiştir. Membran filtrasyonu sırasında membran yüzeyinde ve gözeneklerinde biriken EPS membran tıkanmasına ve kek direncinin artmasına neden olmaktadır (Khan vd., 2013; Liang vd., 2007; Su vd., 2008). Benzer şekilde, Ahmed vd. (2007) tarafından yapılan çalışmada EPS konsantrasyonunun artmasıyla kek direncinin arttığını ve buna bağlı olarak da membran basıncının arttığı belirtilmiştir.

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

4.1.5. AeMBR’de akı, HRT ve TMP’nin değişimi ve filtrasyon performansı

AeMBR reaktör 180 gün boyunca işletilip, TMP değişimleri günlük olarak kayıt altına alınmıştır. TMP değerlerine bağlı olarak, AeMBR’de akı değişikliği yaparak reaktördeki değişimler takip edilmiştir. Sülfür oksidasyonun amaçlandığı daha düşük giriş sülfür konsantrasyonlarında işletilen AeMBR’ye ait sonuçlar literatürde mevcuttur (Yurtsever vd., 2016). Yurtsever vd. 2016, işletilen AeMBR’de benzer akılar elde etmiş olmasına karşılık, bu çalışmaya kıyasla reaktör içi ve süzöntüde daha yüksek SMP (sırasıyla 38 ± 11 mg/L ve 25 ± 8 mg/L) değerleri ölçülmüştür. Bu çalışmadaki membran basıncının daha stabil elde edilmesinin temel nedeni de düşük SMP konsantrasyonları olarak düşünülmektedir.

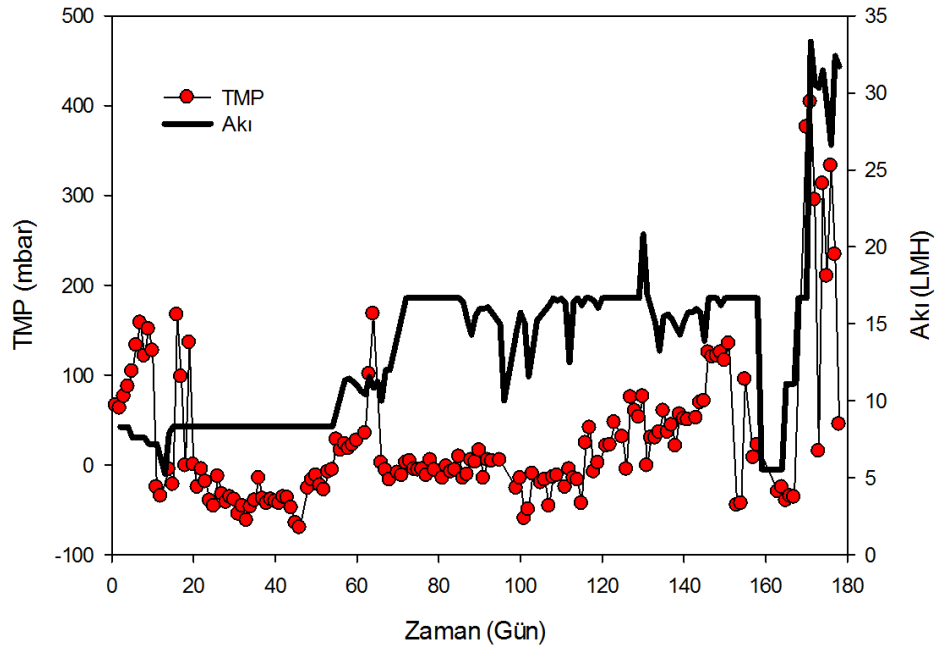
Çalışmada kritik akı çalışması yapılmış olup, kademeli akı artış metodu kullanılmıştır. Çalışma Şekil 4.11’de gösterilmiştir. AeMBR için kritik akı değeri 30-40 LMH olarak belirlenmiştir. Wu vd. (2008) tarafından yapılan bir çalışmada da benzer olarak kritik akının MLSS konsantrasyonuna ve gaz sıyırma hızına bağlı olduğu belirtilmiştir. AeMBR’de çamur konsantrasyonun 4,5 g/L olması durumunda, gaz sıyırma hızının $0,5 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{saat})$ değerinden $2,5 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{saat})$ değerine yükseltilmesiyle kritik akının 42,5 LMH değerinden 48,5 LMH değerine yükseldiği belirtilmiştir.



Şekil 4.11. Kritik akı çalışması

Reaktör işletme sırasında farklı akılarda işletilmiştir (Tablo 3.1). 53 gün $8,14 \pm 0,51$ LMH, 114 gün $15 \pm 2,69$ LMH ve 8 gün $30,70 \pm 1,96$ LMH olarak işletilmiştir. 167 gün boyunca yapılan işletmede kritik akının altında çalışılmış olup, MBR’de önemli bir tıkanma sorunu olmadan uzun süre başarılı bir işletim gözlenmiştir.

Reaktörde gözlenen akı ve TMP değişimleri Şekil 4.12’de verilmiştir. Reaktör işletimi sırasında uzun bir süre TMP tıkanıklığa sebep olmayacak şekilde düşük değerlerde kalmıştır. Reaktörün yaklaşık 15 LMH gibi kısmen yüksek bir akı da işletilmesine rağmen önemli bir artış gözlenmemiş ve kimyasal yıkamaya gerek kalmamıştır. Akının 30 LMH civarına yükselmesiyle birlikte TMPnin de yükseldiği görülmüştür. Dolayısıyla, kritik akı değeri membran işletimiyle ilgili bir fikir verse de; kritik akı ölçümünün kısa zamanda yapılması, prosedürün tam olarak standart hale getirilmemiş olması gibi nedenlerle uzun zamanlı reaktör işletiminde bir kılavuz olarak kullanılamayacağı görülmektedir (Le Clech vd., 2003).



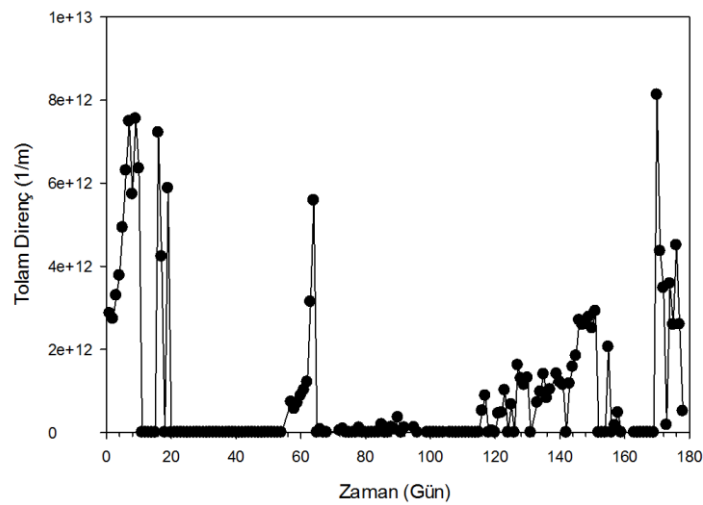
Şekil 4.12. AeMBR'ye ait Akı-TMP grafiği

Genel olarak, MLSS konsantrasyonunun membran filtrasyon performansına etkisi üzerine literatürde çelişkili sonuçlar bulunmaktadır (Lousada-ferreira vd., 2015). Düşük MLSS konsantrasyonlarında (<6 g/L), MLSS konsantrasyonunun artmasıyla tıkanmanın azalacağı, MLSS konsantrasyonunun 15 g/L değerinin üzerine çıkmasının

ise tıkanmayı arttıracak gözlenmiştir (Le-Clech vd., 2006). Yaptığımız çalışmada MLSS konsantrasyonu genel olarak 4,0-6 g/L arasında kalmış olup, önemli bir tıkanma gözlenmemiştir. İşletim sırasında 52 gün 8,33 LMH akıda çalışılmıştır. İşletmenin ilk günlerinde akıda hızlı bir artış olmuş ve kimyasal yıkama yapılmıştır. Sonrasında ise 65. güne kadar tıkanma gözlenmemiş olup, TMP nin 200 mbar civarına yükselmesiyle yeniden bir temizlik yapılmıştır. Akı $15 \pm 2,69$ LMH'de 114 gün çalıştırılmış ve önemli bir tıkanık sorunu gözlenmemiş olup, akı $30,7 \pm 1,96$ LMH'e yükseltilmiştir. Yukarıda da belirtildiği gibi kritik akı 30-40 LMH arası gözlenmiş olup, işletme sırasında akının 30 LMH civarına yani kritik akıya yakın bir seviyeye çıkarılmasıyla birlikte (Şekil 4.12) TMP değerleri hızlı bir şekilde 400 mbar seviyesine kadar artmıştır. Bu süreçte bir haftalık bir işletmede dahi hemen her gün membran temizliğine ihtiyaç duyulmuştur. Dolayısıyla, AeMBR için kritik akının 30 LMH olduğu söylenebilir.

4.1.6. Filtrasyon dirençleri

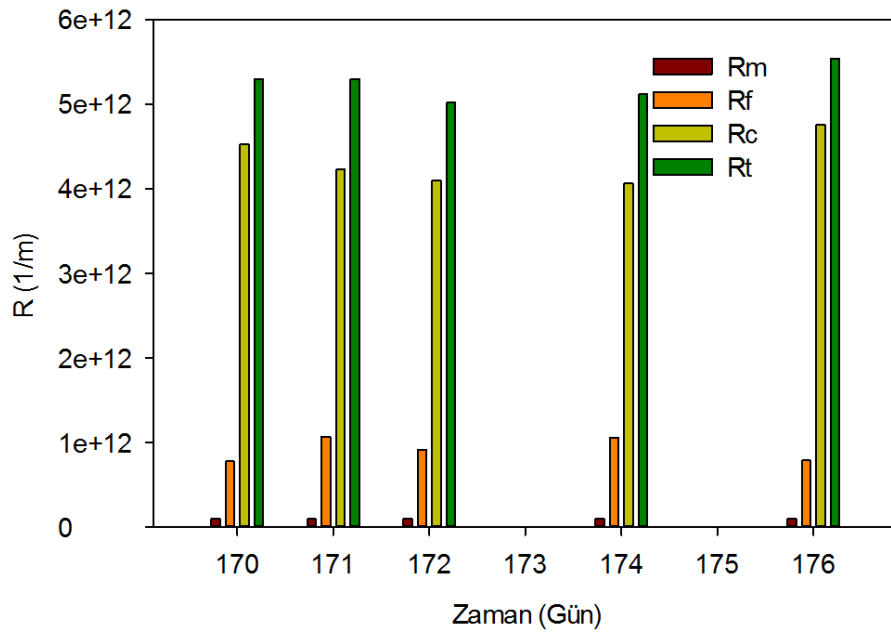
MBR işletilirken uzun bir süre membranda tıkanma gözlenmemiştir. Bunun en önemli nedeni ise yukarıda açıklandığı gibi 30 LMH olan kritik akının altında membranın çalıştırılması olup, işletmenin sadece son 10 günü AeMBR kritik akıda işletilmiştir. Dirençler belirlenirken yukarıda detaylı açıklandığı gibi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



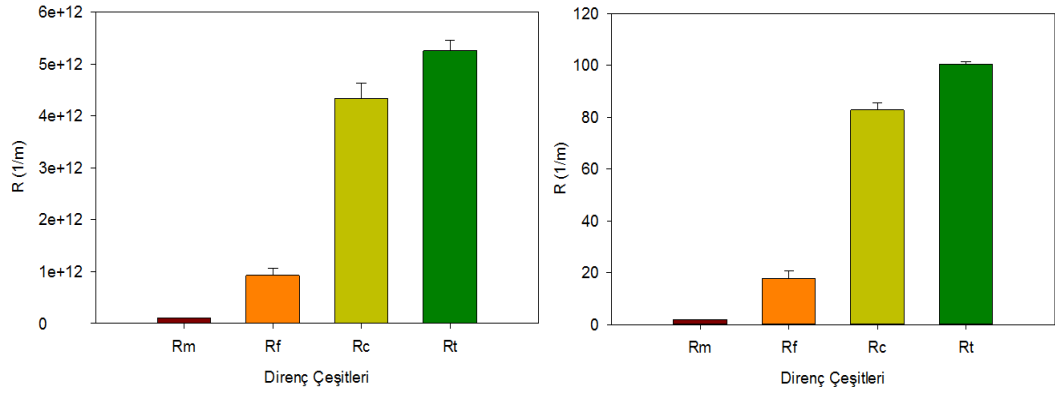
Şekil 4.13. AeMBR'ye ait toplam direnç değişimi

AeMBR'de zamanla toplam direnç değışimi Şekil 4.13'de sunulmuştur. Görüldüğü gibi genel olarak direnç değeri oldukça düşük olmakla birlikte çalışmanın başlatıldığı ilk günlerde ve akının kritik akı olan 30 LMH'e çıkarıldığı günlerde toplam direnç değeri oldukça yüksektir. İlk günlerde direncin yüksek olmasının nedeni biyoreaktörde bakterilerin alışma sürecinden kaynaklanmakla birlikte, işletmenin son zamanlarında artışın nedeni ise yüksek akı nedeniyle kek tabakasının gelişimidir.

Yukarıda bahsedildiği gibi akının 30 LMH üzerine çıkarılmasıyla hemen hemen her gün kimyasal yıkamaya ihtiyaç duyulmuş olup, bu süre zarfında hesaplanan farklı direnç türlerine ait değışim aşağıda Şekil 4.14'de sunulmuştur. Yapılan 5 farklı günün ortalama direnç değışimleri ve her bir direnç tipinin toplam dirence katkısı da aşağıda Şekil 4.15'de sunulmuştur.



Şekil 4.14. AeMBR'ye Ait Farklı Dirençlerin Değişimi



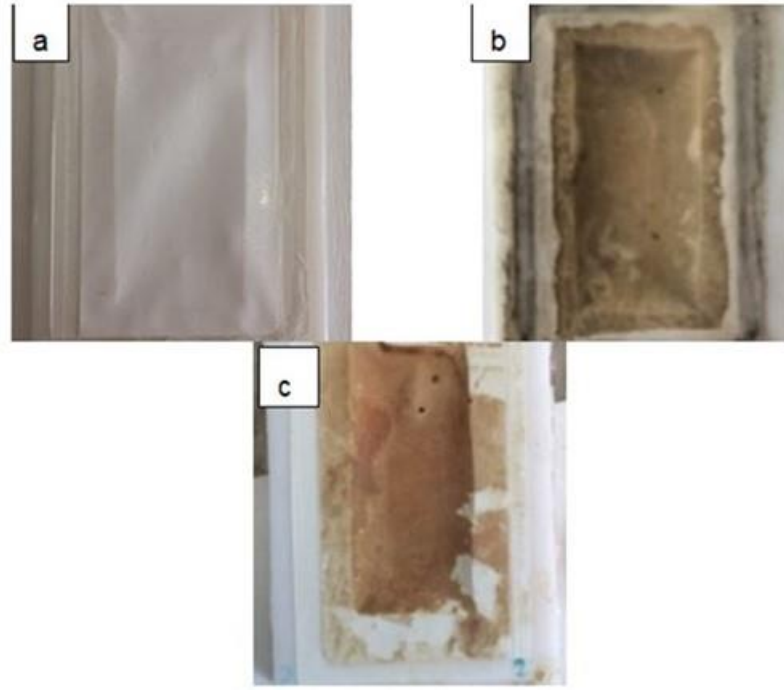
Şekil 4.15. AeMBR'ye ait farklı dirençlerin değişimi ve her bir direncin toplam dirence katkısı

AeMBR'de farklı dirençlerin toplam dirence oranları aşağıda Tablo 4.2.'de verilmiştir.

Tablo 4.2. AeMBR'de tıkanma çeşitlerinin değişimi

Direnç Çeşidi	AeMBR
Membran Direnci (Rm)	2
Kek Direnci (Rc)	82
Por Tıkanma direnci (Rf)	16
Toplam Direnç (Rt)	100

AeMBR üzerinde kek oluşumu çoğunlukla gözlenmemiş ve kek oluşsa bile oldukça ince bir kek tabakası (daha çok jel tabakası) oluşumu gözlenmiştir. Bunun sebebi reaktörün karışımını ve gerekli olan çözünmüş oksijen konsantrasyonunu sağlamak için sisteme verilen hava ile membran üzerinde hava ile ve reaktör içindeki türbülans ile sürekli sıyrılma gerçekleşmedir. Aynı zamanda MLSS konsantrasyonunun beslenen sülfür konsantrasyonunun artışıyla azalmış olup, membran yüzeyinde oluşacak olan keki azaltmaktadır. Bu yüzden membran yüzeyindeki direnç de az olmaktadır.



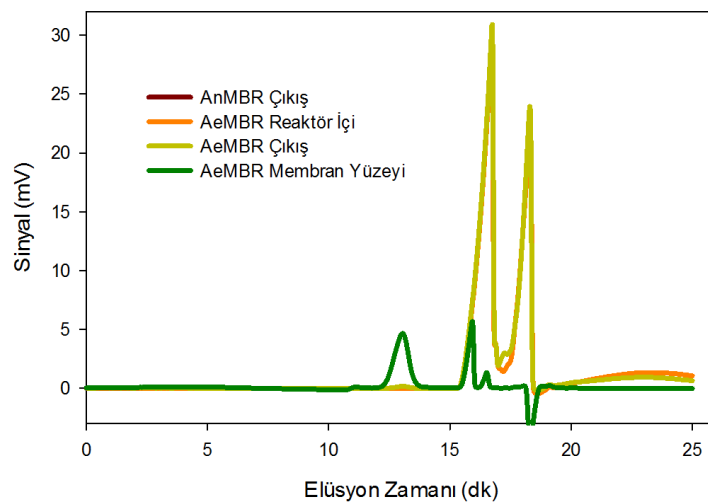
Şekil 4.16. AeMBR'de temiz ve kirlenmiş membranlara ait fotoğraflar

4.1.7. Membran kirleticilerinin karakterizasyonu

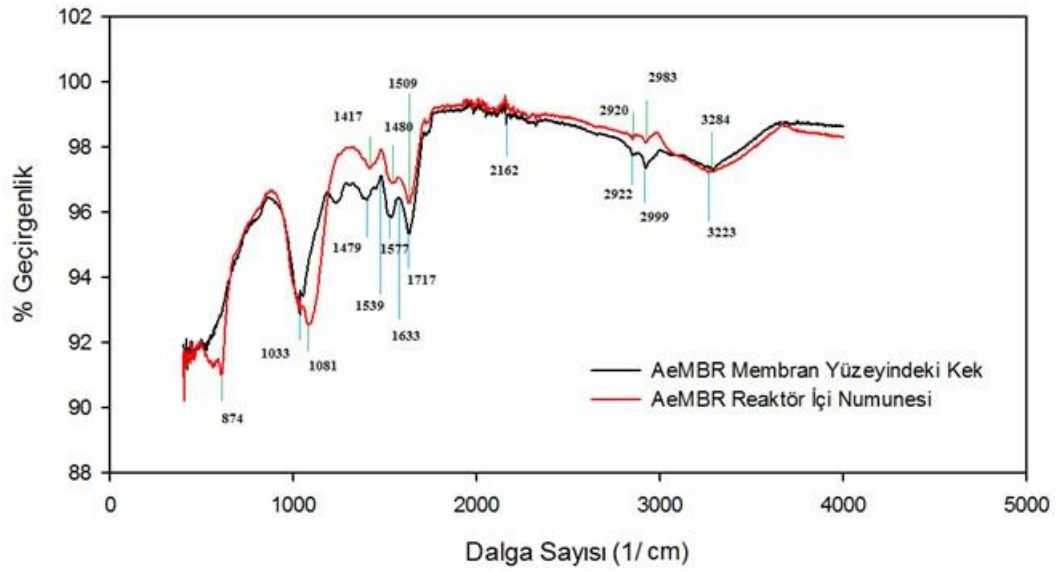
İşletim sırasında AeMBR’de meydana gelen kirlenmenin karakterizasyonunun yapılabilmesi için farklı noktalardan GPC ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu bağlamda AeMBR’ye ait reaktör içi, süzöntü ve jel tabakası GPC ölçüm sonuçları verilmiştir. Yapılan ölçümde AeMBR’nin membran üzerinde gelişen jel tabakasındaki fonksiyonel gruplar belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre ise; AeMBR’de oluşan jel tabakasındaki organik kirleticiler polisakkarit veya polisakkarit benzeri organik maddelerden, protein kaynaklı protein ikincil yapıları olan Amid gruplarından, karboksilat ve karboksil asit gruplarının C-O gerilmelerinden oluşmaktadır. Jel permeasyon kromatografisinde reaktörlerde çözünmüş organik maddelerin molekül büyüklüğü tespit edilmiştir. Reaktörlerden farklı zamanlarda toplanan numunelerde jel permeasyon kromatografi analizleri yapılmış olup, çözünmüş mikrobiyal ürünlerin (SMP: soluble microbial products) molekül boyutları belirlenmiştir. GPC analizleri MBR’den alınan numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Büyük molekül ağırlıklı organik maddeler jel gözeneklerinden girememekte ve düşük molekül ağırlıklı olanlara göre je kolonundan daha erken ayrılır.

Çalışmanın 147 ve 154. günlerinden alınan numunelerden yapılan GPC sonuçlarına ait grafik Şekil 4.17’de verilmiştir. Numunelere ait piklerde giriş, reaktör içi ve çıkışta aynı pikler görülmektedir. Özellikle reaktör giriş ve çıkışında aynı piklerin görülmesinin nedeni yukarıda da bahsedildiği gibi membran üzerinde etkin bir kek tabakasının gelişmemesi ve sadece jel tabakasının gelişmesidir. AeMBR’de GPC ölçümlerinde fark olmaması membranda tıkanmanın fazla gerçekleşmemesini de açıklamaktadır. AeMBR ölçümlerinde bu durum yaşanmamıştır. Ayrıca, AnMBR’de yüksek moleküler ağırlıklı organikler filtrasyon sırasında giderilmiş olup, zaten AeMBR’ye düşük moleküler ağırlıklı organikler beslenmiştir. Dolayısıyla, reaktör içi ve çıkışında benzer organiklerin gözlenmesi doğaldır.

Fakat membran yüzeyinde yaklaşık 1000 kDa luk bir pik gözlenmiş olup, bu pike karşılık gelen organik madde membran tarafından tutulabilmiştir. Her ne kadar reaktör içi ölçümlerinde gözlenmese de jel tabakası ölçümlerinde yüksek moleküler ağırlıklı organik kirleticiler tespit edilmiştir. Her ne kadar reaktör içi ve süzöntüde büyük moleküler ağırlıklı organik kirleticiler tespit edilmese de jel tabakasında ve EPS ölçümlerinde gözlenmiştir. Yapılan çalışmalar genel olarak membran yüzeyinde gelişen kek ve jel tabakalarının SMP-EPS kaynaklı olduğu vurgusu yapılmış olup, özellikle yüksek molekül ağırlıklı organiklerin KOİ’nin biyodegradasyon sırasında üretilen SMP ve EPS’ye bağlı olduğu rapor edilmiştir (Akram and Stuckey, 2008; Vyrides ve Stuckey, 2009).

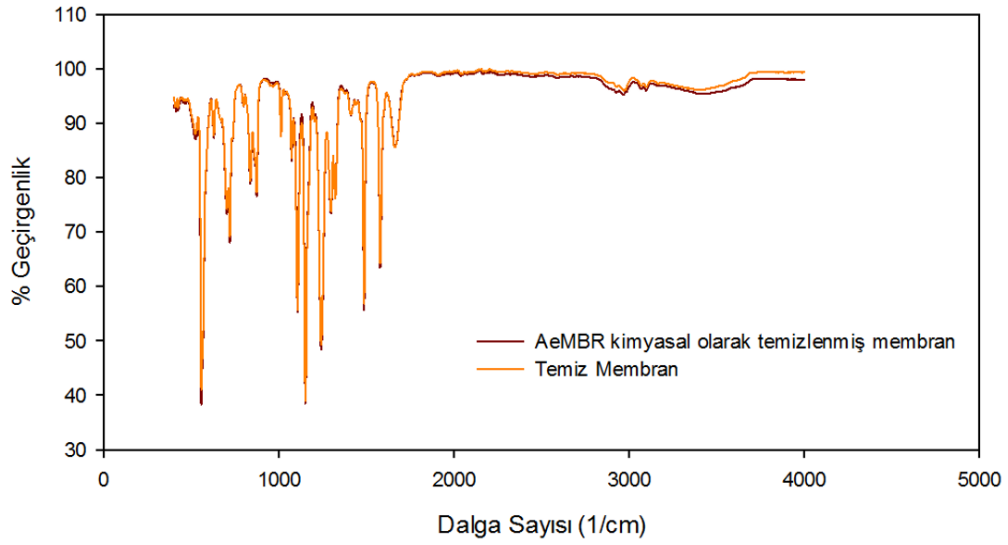


Şekil 4.17. AeMBR’de giriş, reaktör içi, çıkış ve kek tabakasından alınan numunelere ait GPC sonuçları



Şekil 4.18. AeMBR'a ait Reaktör içinden alınan ve membran yüzeyinden sıyrılmış kekin FT-IR analizi görseli

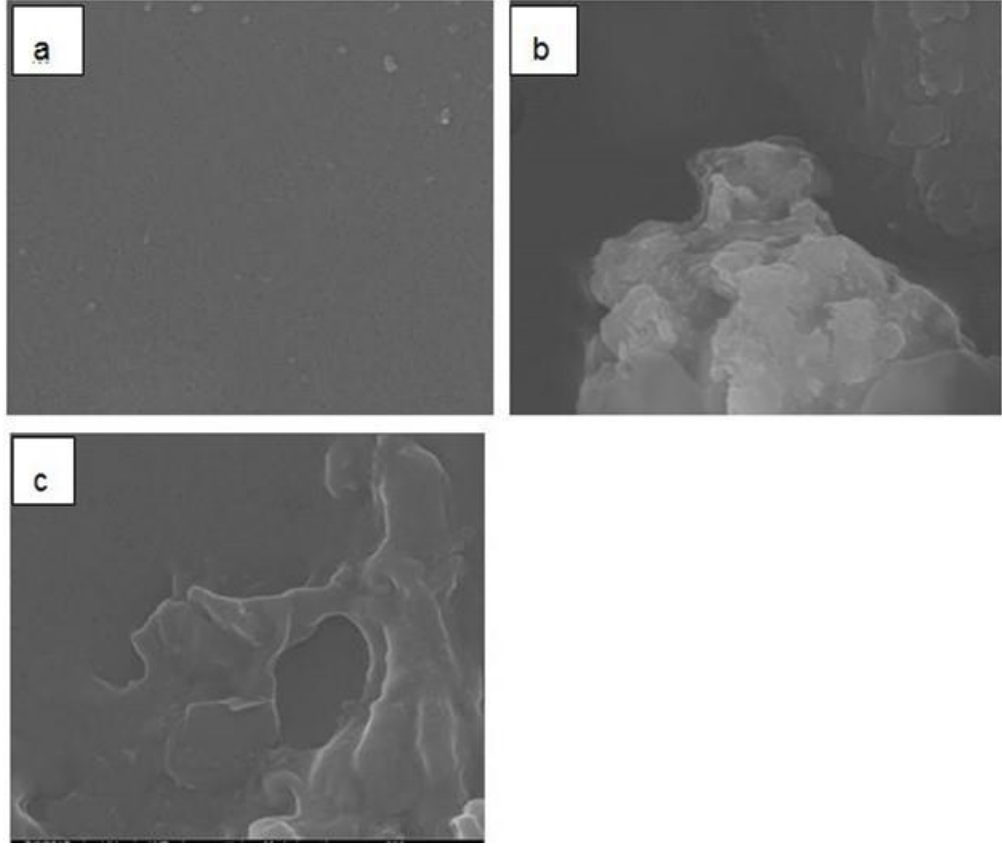
AeMBR'ye ait FT-IR analiz sonuçları Şekil 4.18'de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi membran yüzeyindeki kek ve reaktör içinden alınan numunelerle yapılan FT-IR analizi sonucunda elde edilen pik değerler sırasıyla 1033 1/cm ve 1081 1/cm olduğu gözlenmiştir ve bu piklerin polisakkarit ve türevi maddeler olduğu raporlanmıştır. 1417 1/cm ve 1717 1/cm aralığında kalan pik değerleri protein yapılı bileşiklerin içeriğini göstermektedir. 2920 1/cm ve 2922 1/cm civarında gözlenen pikler hücresel lipidlerden kaynaklı olmaktadır ve EPS'in ana bileşimini oluşturmaktadır. 3223 1/cm 3284 1/cm'de gözlenen pikler amid gruplarının O-H gerilmeleri ya da N-H gerilmelerini belirtmektedir. Şekilde ayrıca görüldüğü gibi reaktör içinde ve kek yüzeyindeki numunelerde gözlenen pikler oldukça benzerdir. bu beklendik bir durum olup, reaktör içerisinde organik maddeler kek yüzeyinde birikmektedir.



Şekil 4.19. AeMBR’a ait kirlenmiş ve kimyasal olarak yıkanmış membran yüzeylerinin FT-IR analizi görselleri

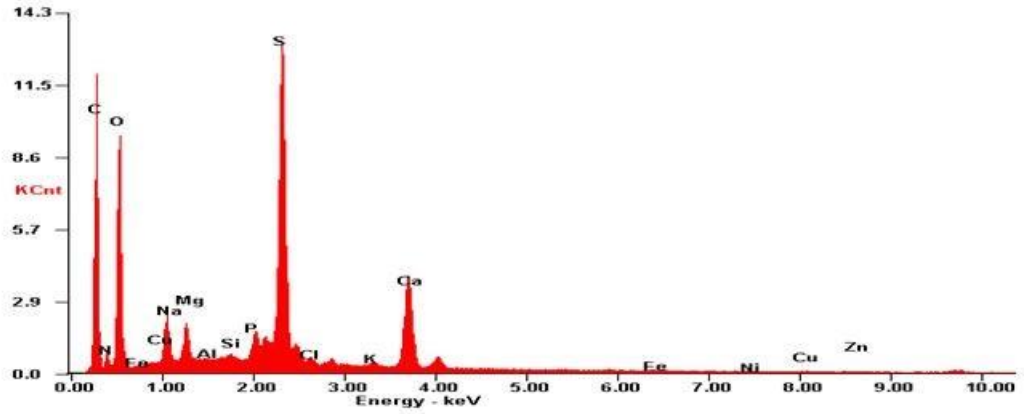
AeMBR’ye ait kimyasal olarak temizlenmiş membran ve temiz membrandan alınan numunelerine ait FT-IR taraması sonuçları Şekil 4.19’de verilmiş olup piklerin oldukça benzer olduğu görülmüştür. Uygulanan kimyasal yıkama prosedürünün bütün kirleticileri giderdiği görülmüştür.

İşletmenin son gününde alınan membran numunelerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.20’de verilmiştir. Daha önceden de belirtildiği gibi işletme süresi boyunca tıkanıklık çok fazla oluşmamıştır. Fakat membran yüzeyinde oluşan kirlilik por tıkanmasına sebebiyet verdiği yapılan analiz sonucunda görülmektedir. Şekilde membran yüzeyinde belli bir bölgede yoğunlaşmış olarak bulunan bir kek veya jel tabakasındaki kirleticiler görülmektedir. Aynı zamanda Şekil 4.20.c’de verilen kimyasal yıkama sonrasındaki membran numunesinde az da olsa kirleticilerin giderilemeyip membran yüzeyinde kalıcı kirlilik oluşturduğu görülmüştür. Yıkama işlemi daha önceden bahsedildiği gibi fiziksel olarak membran yüzeyinin sıyrılmasından sonra membran 500 mg/L’lık NaOCl ve pH 2’de asidik su ile yıkanmıştır.



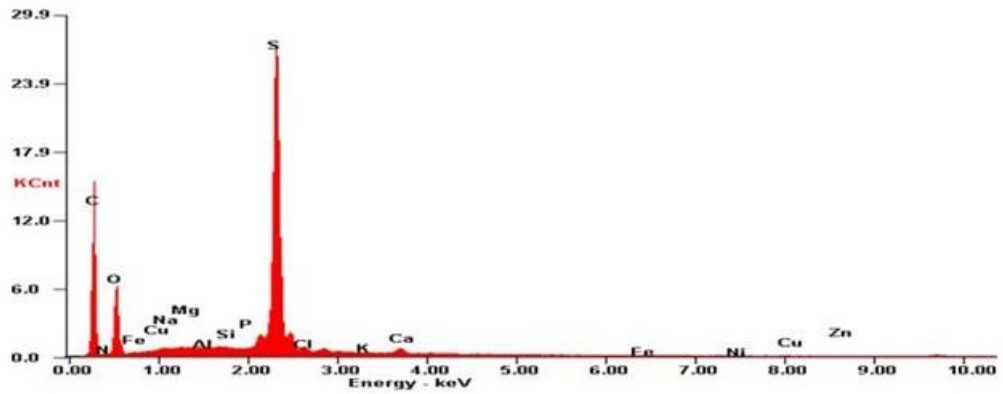
Şekil 4.20. AeMBR'den alınan membran numunesine ait SEM görüntüleri (a: temiz, b: jel tabaksının üstten görünüşü, c: yıkanmış membran)

Membran üzerinde biriken kirleticilerin daha belirgin olarak tanımlanabilmesi için SEM görüntüleri alınan membranlarda ayrıca SEM-EDS (Scanning Electron Microscopy with X-Ray microanalysis) analizleri de gerçekleştirilmiştir. Kullanılmış membran, fiziksel ve kimyasal yıkama sonrası ve temiz membrana ait analiz sonuçları sırasıyla Şekil 4.21, Şekil 4.22 ve Şekil 4.23'de verilmiştir.



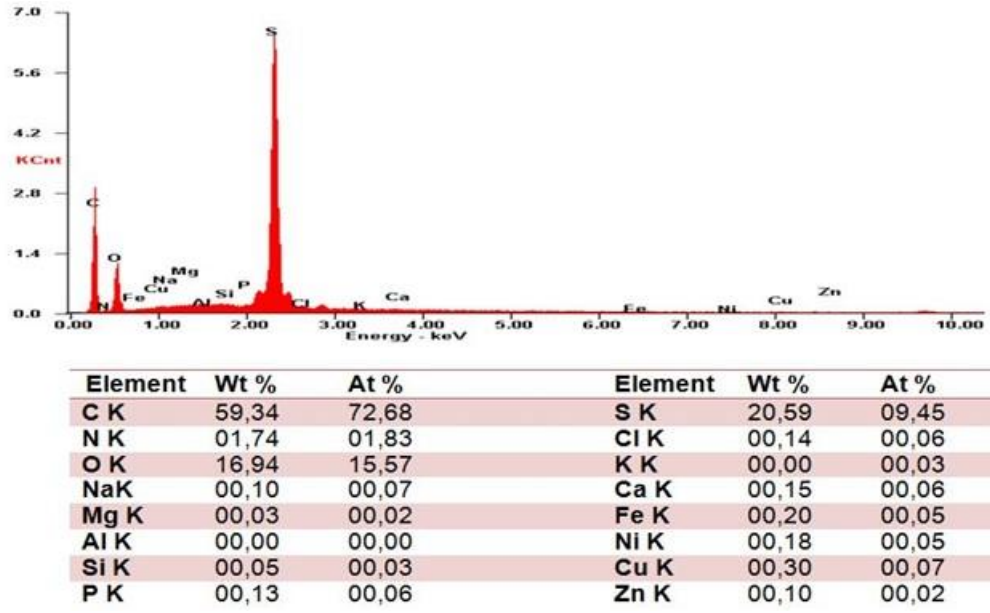
Element	Wt %	At %	Element	Wt %	At %
C K	42,82	54,63	S K	10,43	04,98
N K	05,55	06,07	Cl K	00,22	00,09
O K	30,20	28,93	K K	00,17	00,07
Na K	02,45	01,64	Ca K	04,74	01,81
Mg K	01,57	00,59	Fe K	00,19	00,05
Al K	00,05	00,03	Ni K	00,10	00,03
Si K	00,20	00,11	Cu K	00,2	00,05
P K	01,00	00,49	Zn K	00,12	0,03

Şekil 4.21. AeMBR’da kirli membran yüzeyine ait SEM-EDS görüntüsü ve bileşenlerin yüzdesi



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

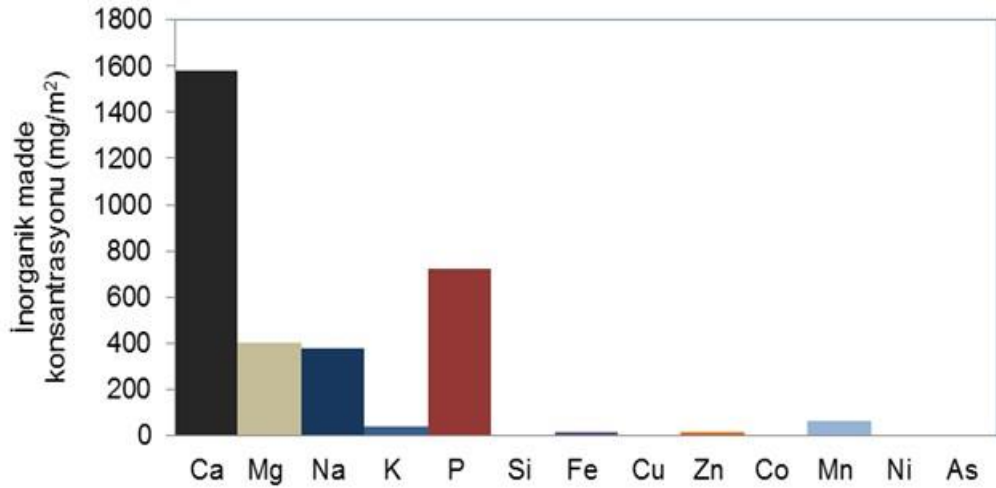
Şekil 4.22. AeMBR’da kimyasal olarak temizlenmiş membran yüzeyine ait SEM-EDS görüntüsü ve bileşenlerin yüzdesi



Şekil 4.23. Temiz membran yüzeyine ait SEM-EDS görüntüsü ve bileşenlerin yüzdesi

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

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



Şekil 4.24. AeMBR'de kirlenmiş kek içerisindeki inorganik maddelerin konsantrasyonları

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

4.1.8. AeMBR çamurunun filtrelenebilirlik ve reolojik özellikleri

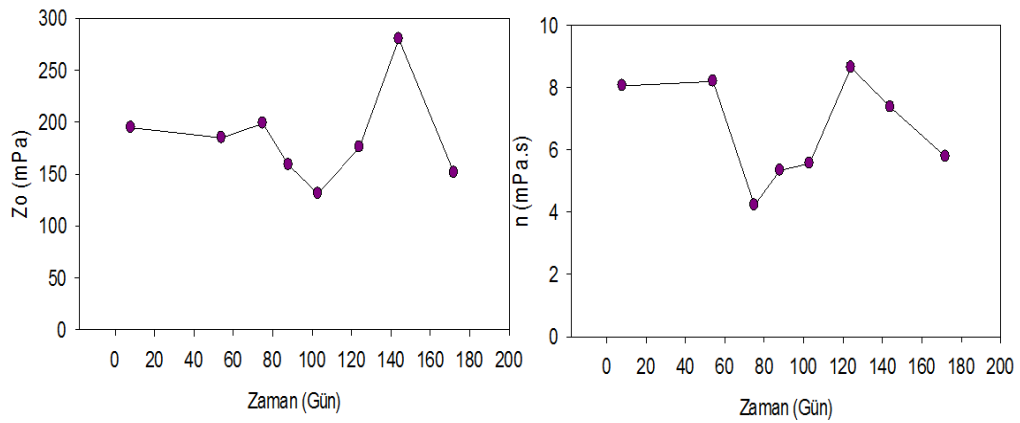
AeMBR'de çamurun reolojik yapısı membran tıkanmasını önemli ölçüde etkilemektedir. Bu nedenle AeMBR'de de SRF, SF, CST ve viskozite analizleri yapılmış ve birbirleriyle ilişkileri değerlendirilmiştir. Bu amaçla reaktörde viskozite, CST, SF ve SRF viskozite analizleri yapılmıştır.

Tablo 4.3.'de farklı zamanlarda alınan numunelerde Bingham modeline göre yapılan analizlerde elde edilen sonuçlar verilmiştir. Özellikle plastik viskozite değerleri (η) beklenenden kısmen büyüktür. Bunun nedeni ise, reaktörde her ne kadar sülfürün önemli bir kısmı sülfata oksitlense de kalan elementel kükürt reaktör içerisinde birikmekte ve bu durum da viskoziteyi değiştirmektedir. İşletme koşullarına bağlı olarak reaktör içerisindeki elementel kükürt değerleri de değiştiğinden η ve Z_0 değerleri de değişmektedir. Zamana bağlı olarak her iki parametrenin de değişimi ayrıca Şekil 4.25'de sunulmuştur. AeMBR her ne kadar düşük AKM konsantrasyonlarında olsa da AKM miktarının yanı sıra çamurdaki bakteri türü de viskoziteyi etkilemektedir. Özellikle yüksek sülfür konsantrasyonlarında işletilen aerobik bir reaktörde ipliksi bakteri oluşumu beklendik bir durumdur. Jin vd. (2003) tarafından yapılan çalışmada flok özelliklerinin çökebilirlik üzerine etkileri

incelenmiş olup, yapılan çalışmada flokları oluşturan bakteri karakteristiğinin viskoziteyi etkileyeceği rapor edilmiştir. Yüksek miktarlarda filamentli mikroorganizma içeren çamurun viskozitesinin 4,5 mPa.s ile 5,5 mPa.s arasında olduğu belirtilmiştir. Yapılan bu çalışma ile kıyaslandığında AeMBR'den elde edilen viskozitenin literatürle oldukça uyumlu olduğu görülmektedir.

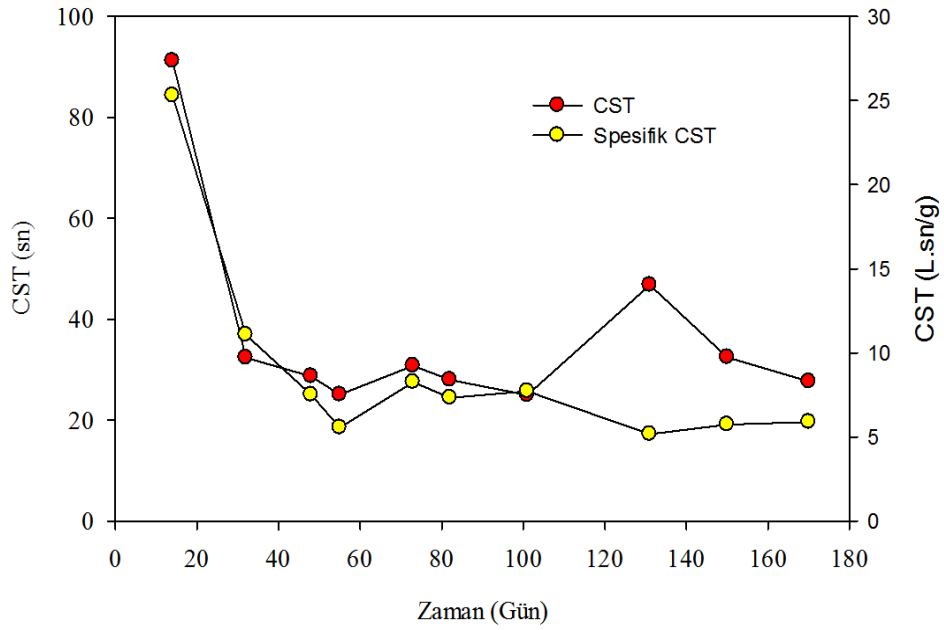
Tablo 4.3. AeMBR'de Bingham plastik viskozite modeline göre farklı zamanlarda yapılan viskozite test sonuçları

Gün	η	Z_o
8	8,0	194,6
54	8,2	184,8
75	4,2	198,5
88	5,3	158,7
103	5,6	130,8
124	8,6	175,7
144	7,4	279,9
172	5,8	151,1
ortalama	6,6	184,3
stdv	1,6	44,9



Şekil 4.25. AeMBR'ye ait viskozite sonuçları

CST'de de viskozite gibi filtre edilebilirliği etkileyen önemli parametrelerden biri olup, çamurun özellikleri nedeniyle viskoziteye benzer şekilde değişmektedir. AeMBR'ye ait CST ve spesifik CST değerleri de Şekil 4.26'de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi CST ve spesifik CST değerleri ilk ölçümden sonra düşmüş ve sabitlenerek ortalama CST ve spesifik CST değerleri, sırasıyla, $30,8 \pm 6,6$ sn ve $7,15 \pm 1,84$ L.sn/g dır.



Şekil 4.26. AeMBR'ye ait CST ve spesifik CST değişimi

CST'deki bu dalgalanmanın temel nedeninin ise reaktör içerisindeki çamur karakterizasyonunun değişmesi olduğu düşünülmektedir. Yüksek sülfür konsantrasyonu ile beslenmesinden dolayı hem mikrobiyal kominite hem de flok özellikleri oldukça değişmektedir. Yüksek CST değerleri zayıf filtrelenebilirlik anlamına gelmekte olup (Wang vd., 2012), aynı zamanda yüksek CST, biyokütle filtrelemesini zorlaştıracak yüksek miktarda bağlı suyun göstergesidir (Ng vd., 2006). CST ve spesifik CST değerleri için aşağıdaki tabloda kıyaslanmıştır.

Tablo 4.4. AeMBR’de CST ve spesifik CST değerleri

	AeMBR (1/4 metal)
CST (sn)	30,8±6,6
Spesifik CST (L.sn/g)	7,15±1,84

AeMBR’de çamur filtrasyon karakteristiğinin belirlenmesi amacıyla CST ve viskozitenin yanı sıra farklı zamanlarda SRF ve SF analizleri de gerçekleştirilmiştir. Bu parametreler gerçek anlamda membran kirlenmesinin anlaşılması için doğrudan bir bilgi sağlamamasına karşılık, standart koşullar altında farklı reaktörlerdeki çamur filtrelenebilirliğini kıyaslama amacıyla oldukça değerli araçlardır (Dereli vd., 2014). rnek olarak süpernatant filtrelenebilirliği (SF), amur süpernatantında bulunan kolloidler gibi ince partiküllerin tıkanma üzerine etkisi hakkında önemli bilgiler sağlamaktadır. Spesifik filtrasyon direnci (SRF) ise MBR’lerde membran yüzeyinde gelişen kek tabakasının filtrasyona karşı gösterdiği direncin belirlenmesi için önemli bir göstergedir. AeMBR’de çamur filtrasyon özellikleri hakkında bilgi sahibi olmak için SRF ve SF testleri yapılmıştır. Farklı zamanlarda alınan numuneler üzerinde ölçülen ortalama SRF değeri $1\pm0,3.10^{12}$ m/kg ve ortalama SF değeri de 36,2 mL/dk olmuştur. Dolayısıyla spesifik CST değerine benzer olarak SF ve SRF değerleri de AeMBR’de filtrelenebilirliğin iyi olduğunu göstermektedir. Bu durum yukarıda tartışıldığı gibi reaktör işletimi sırasında gözlenen TMP ve toplam direnç değerlerinde de grlmştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Atıksu içerisinde çözünmüş olarak bulunan hidrojen sülfürün gerek canlılar için toksik etkisi gerekse sebep olduğu kötü koku itibarıyla uygun arıtım metotlarıyla giderilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada aerobik sülfür oksitleyen membran biyoreaktör ile uygulanan arıtım metodu sayesinde atıksudaki sülfürün sülfata oksidasyonu gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, MBR tıkanma özellikleri de detaylı olarak incelenmiş ve oluşan organik ve inorganik membran kirleticilerinin özellikleri belirlenerek filtrasyon performansı ile ilişkilendirilmiştir.

Çalışma kapsamında pleksiglas malzemeden imal edilen ve aktif hacmi 2,5 L olacak şekilde bir adet AeMBR kurularak işletmeye alınmıştır. AeMBR sentetik asidik maden sızıntı suyu arıtan ve çıkışında yüksek konsantrasyonlarda sülfür, KOİ, arsenik ve mangan içeren AnMBR çıkış suyu ile beslenmiştir. Çalışma süresince sülfür tamamen sülfata oksitlenmiş olup, çıkış suyunda bulunan arseniğin olumsuz bir etkisi gözlenmemiştir. Giriş sülfat ve sülfür konsantrasyonuna bağlı olarak AeMBR süzütüsünde elde edilen sülfat konsantrasyonu 1200-1800 mg/L arasında değişmiştir. Bu aşamada AnMBR'deki KOİ giderimine bağlı olarak AeMBR'deki giriş KOİ konsantrasyonu değişse de yüksek KOİ giderim verimlerine (yaklaşık %90) bağlı olarak AeMBR süzütü suyunda ortalama 20 mg/L gibi çok düşük KOİ konsantrasyonları elde edilmiştir. Reaktörde filtrasyon performansı da yüksek olarak belirlenmiştir. Kritik akı olarak belirlenen 30 LMH'e kadar önemli tıkanmalar gözlenmeden filtrasyon gerçekleştirilmiş olup, 30 LMH'de sık sık tıkanma gözlenmiştir. Ayrıca, membran üzerinde ince bir jel tabakası gözlenmiştir.

AeMBR'nin işletimi sırasında membran kirleticilerinin karakterizasyonu amacıyla çalışmalar yapılarak filtrasyon performanslarıyla da ilişkilendirilmeye çalışılmıştır. Bu bağlamda, filtrelenebilirlik analizleri için kapiler emme zamanı (CST), spesifik CST, süpernatant filtrelenebilirliği (SF), filtrelenmeye karşı spesifik direnç (SRF) ve viskozite analizleri yapılmıştır. Membran kirleticilerinin karakterizasyonu amacıyla da jel permeasyon kromatografisi (GPC), FTIR, SMP ve EPS karakterizasyonu gibi analizler yapılarak filtrelenebilirlikle ilişkilendirilmeye çalışılmıştır. Yapılan GPC analizlerinde hem reaktör içi hem de süzütü numunelerinde benzer pikler gözlenmiş olmasına karşılık, reaktör içinde gözlenen piklerden 1000 kDa'dan daha büyük

moleküler ağırlığa sahip organik maddelerin temsil ettiği piklerin kaybolduğu ve düşük molekül ağırlıklı pik yüksekliklerinin ise azaldığı gözlenmiştir. Dolayısıyla, bu moleküllerin membran ya da kek tabakası tarafından tutulduğu, tıkanmaya neden olduğu ve kek direncini arttırdığı söylenebilir. Bununla birlikte kek tabakası ve EPS ekstrakte edilerek yapılan GPC ölçümlerinde de benzer pikler gözlenmiş olup, buna bağlı olarak reaktör içinde ve kek tabakasında gözlenen büyük moleküler ağırlığa sahip organik maddelerin EPS kaynaklı olduğu açıkça söylenebilir. Yapılan FT-IR ölçümlerinde ise kek tabakası ve reaktör içinden alınan numunelerde benzer pikler gözlenmiştir. Buna bağlı olarak kek içinde ve reaktör içindeki organik madde içeriklerinin benzer olduğu anlaşılmaktadır. Ancak kimyasal yıkama neticesinde elde edilen pikler ham membranla birebir uyuşmakta olup, membranın temizlenmesi ile kirleticilerin giderildiği görülmüştür. AeMBR’de yapılan GPC ölçümlerinde ise düşük moleküler ağırlığa sahip organik maddelerin pikleri birbirinin aynısı olup, yükseklikleri süzüntüde bir miktar daha düşüktür. AeMBR’de bu organik maddelerin daha az tutulması membran üzerinde o dönemde oluşan kekin gözenekli ve ince yapısından kaynaklanmaktadır.

Sonuç olarak AeMBR’ün yüksek sülfür içeriğine sahip atıksuların arıtımı amacıyla başarıyla kullanılabileceği belirlenmiş olup, ileride gerçek ölçekli sistemlerin kullanılmasında yol gösterici sonuçlar elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Ahmed, Z., Cho, J., Lim, B.-R., Song, K.-G., Ahn, K.-H., 2007. Effects of sludge retention time on membrane fouling and microbial community structure in a membrane bioreactor. *J. Memb. Sci.* 287, 211–218. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.10.036>
- Akram, A., Stuckey, D.C., 2008. Flux and performance improvement in a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBR) using powdered activated carbon (PAC). *Process Biochem.* 43, 93–102. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2007.10.020>
- Annachhatre, A.P., Suktrakoolvait, S., 2001. Biological sulfide oxidation in a fluidized bed reactor. *Env. Technol* 22, 661–672. <https://doi.org/10.1080/09593332208618238>
- Barber, W.P., Stuckey, D.C., 1999. The use of the anaerobic baffled reactor (ABR) for wastewater treatment: A review. *Water Res.* 33, 1559–1578. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00371-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00371-6)
- Celis-García, L.B., Razo-Flores, E., Monroy, O., 2007. Performance of a down-flow fluidized bed reactor under sulfate reduction conditions using volatile fatty acids as electron donors. *Biotechnol. Bioeng.* 97, 771–779. <https://doi.org/10.1002/bit.21288>
- Cord-Ruwisch, R., 1985. A quick method for the determination of dissolved and precipitated sulfides in cultures of sulfate-reducing bacteria. *J. Microbiol. Methods* 4, 33–36. [https://doi.org/10.1016/0167-7012\(85\)90005-3](https://doi.org/10.1016/0167-7012(85)90005-3)
- Cui, Y.X., Guo, G., Biswal, B.K., Chen, G.H., Wu, D., 2019. Investigation on sulfide-oxidizing autotrophic denitrification in moving-bed biofilm reactors: An innovative approach and mechanism for the process start-up. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 140, 90–98. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2019.03.016>
- Dereli, R.K., Grelot, A., Heffernan, B., van der Zee, F.P., van Lier, J.B., 2014. Implications of changes in solids retention time on long term evolution of

- sludge filterability in anaerobic membrane bioreactors treating high strength industrial wastewater. *Water Res.* 59, 11–22. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.03.073>
- Di Capua, F., Papirio, S., Lens, P.N.L., Esposito, G., 2015. Chemolithotrophic denitrification in biofilm reactors. *Chem. Eng. J.* 280, 643–657. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.131>
- Drews, A., 2010. Membrane fouling in membrane bioreactors—Characterisation, contradictions, cause and cures. *J. Memb. Sci.* 363, 1–28. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.06.046>
- Fajardo, C., Mosquera-Corral, A., Campos, J.L., Méndez, R., 2012. Autotrophic denitrification with sulphide in a sequencing batch reactor. *J. Environ. Manage.* 113, 552–556. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.03.018>
- Hasar, H., Kinaci, C., Ünlü, A., Toğrul, H., Ipek, U., 2004. Rheological properties of activated sludge in a sMBR. *Biochem. Eng. J.* 20, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2004.02.011>
- Hocaoglu, S.M., Orhon, D., 2010. Fate of soluble residual organics in membrane bioreactor. *J. Memb. Sci.* 364, 65–74. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.07.050>
- Jin, B., Wilén, B.M., Lant, P., 2003. A comprehensive insight into floc characteristics and their impact on compressibility and settleability of activated sludge. *Chem. Eng. J.* 95, 221–234. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(03\)00108-6](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(03)00108-6)
- Jin, L., Ong, S.L., Ng, H.Y., 2013. Fouling control mechanism by suspended biofilm carriers addition in submerged ceramic membrane bioreactors. *J. Memb. Sci.* 427, 250–258. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.09.016>
- Judd, S., Judd, C., 2006. The MBR book, The MBR Book. <https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-481-7.X5000-4>
- Kaksonen, A.H., Puhakka, J. a., 2007. Sulfate Reduction Based Bioprocesses for the Treatment of Acid Mine Drainage and the Recovery of Metals. *Eng. Life Sci.* 7, 541–564. <https://doi.org/10.1002/elsc.200720216>

- Kaya, Y., Ersan, G., Vergili, I., Gönder, Z.B., Yilmaz, G., Dizge, N., Aydiner, C., 2013. The treatment of pharmaceutical wastewater using in a submerged membrane bioreactor under different sludge retention times. *J. Memb. Sci.* 442, 72–82. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.03.059>
- Khan, M.M.T., Takizawa, S., Lewandowski, Z., Habibur Rahman, M., Komatsu, K., Nelson, S.E., Kurisu, F., Camper, A.K., Katayama, H., Ohgaki, S., 2013. Combined effects of EPS and HRT enhanced biofouling on a submerged and hybrid PAC-MF membrane bioreactor. *Water Res.* 47, 747–757. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.10.048>
- Krishnakumar, B., Majumdar, S., Manilal, V.B., Haridas, A., 2005. Treatment of sulphide containing wastewater with sulphur recovery in a novel reverse fluidized loop reactor (RFLR). *Water Res.* 39, 639–647. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.11.015>
- Le Clech, P., Jefferson, B., Chang, I.S., Judd, S.J., 2003. Critical flux determination by the flux-step method in a submerged membrane bioreactor. *J. Memb. Sci.* 227, 81–93. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.07.021>
- Le-Clech, P., Chen, V., Fane, T.A.G., 2006. Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. *J. Memb. Sci.* 284, 17–53. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.08.019>
- Liang, S., Liu, C., Song, L., 2007. Soluble microbial products in membrane bioreactor operation: Behaviors, characteristics, and fouling potential. *Water Res.* 41, 95–101. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.10.008>
- Lin, H., Liao, B., Chen, J., Gao, W., Wang, L., Wang, F., Lu, X., 2011. New insights into membrane fouling in a submerged anaerobic membrane bioreactor based on characterization of cake sludge and bulk sludge. *Bioresour. Technol.* 102, 2373–2379. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.10.103>
- Lin, H., Peng, W., Zhang, M., Chen, J., Hong, H., Zhang, Y., 2013. A review on anaerobic membrane bioreactors: Applications, membrane fouling and future perspectives. *Desalination* 314, 169–188. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.01.019>

- Lin, H.J., Xie, K., Mahendran, B., Bagley, D.M., Leung, K.T., Liss, S.N., Liao, B.Q., 2009. Sludge properties and their effects on membrane fouling in submerged anaerobic membrane bioreactors (SAnMBRs). *Water Res.* 43, 3827–3837. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2009.05.025>
- Lohwacharin, J., Annachhatre, A.P., 2010. Biological sulfide oxidation in an airlift bioreactor. *Bioresour. Technol.* 101, 2114–2120. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.093>
- Lousada-Ferreira, M., van Lier, J.B., van der Graaf, J.H.J.M., 2015. Impact of suspended solids concentration on sludge filterability in full-scale membrane bioreactors. *J. Memb. Sci.* 476, 68–75. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.11.012>
- Meng, F., Chae, S.R., Drews, A., Kraume, M., Shin, H.S., Yang, F., 2009. Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material. *Water Res.* 43, 1489–1512. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.12.044>
- Moraes, B.S., Souza, T.S.O., Foresti, E., 2012. Effect of sulfide concentration on autotrophic denitrification from nitrate and nitrite in vertical fixed-bed reactors. *Process Biochem.* 47, 1395–1401. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2012.05.008>
- Moreau, A.A., Ratkovich, N., Nopens, I., Graaf, J.H.J.M. Van Der, 2009. The (in) significance of apparent viscosity in full-scale municipal membrane bioreactors. *J. Memb. Sci.* 340, 249–256. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.05.049>
- Ng, H.Y., Tan, T.W., Ong, S.L., 2006. Membrane fouling of submerged membrane bioreactors: Impact of mean cell residence time and the contributing factors. *Environ. Sci. Technol.* 40, 2706–2713. <https://doi.org/10.1021/es0516155>
- Ni, B.J., Rittmann, B.E., Yu, H.Q., 2011. Soluble microbial products and their implications in mixed culture biotechnology. *Trends Biotechnol.* 29, 454–463. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2011.04.006>
- Pollice, A., Brookes, A., Jefferson, B., Judd, S., 2005. Sub-critical flux fouling in membrane bioreactors - A review of recent literature. *Desalination* 174, 221–230. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.09.012>

- Ren, N., Chen, Z., Wang, X., Hu, D., Wang, A., 2005. Optimized operational parameters of a pilot scale membrane bioreactor for high-strength organic wastewater treatment. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 56, 216–223. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2005.08.003>
- Rosenberger, S., Kraume, M., 2002. Filterability of activated sludge in membrane bioreactors. *Desalination* 146, 373–379. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00515-5](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00515-5)
- Sahinkaya, E., Gungor, M., 2010. Comparison of sulfidogenic up-flow and down-flow fluidized-bed reactors for the biotreatment of acidic metal-containing wastewater. *Bioresour. Technol.* 101, 9508–9514. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.07.113>
- Sahinkaya, E., Hasar, H., Kaksonen, A.H., Rittmann, B.E., 2011. Performance of a sulfide-oxidizing, sulfur-producing membrane biofilm reactor treating sulfide-containing bioreactor effluent. *Environ. Sci. Technol.* 45, 4080–4087. <https://doi.org/10.1021/es200140c>
- Singhania, R.R., Christophe, G., Perchet, G., Troquet, J., Larroche, C., 2012. Immersed membrane bioreactors: An overview with special emphasis on anaerobic bioprocesses. *Bioresour. Technol.* 122, 171–180. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.132>
- Su, Y.C., Huang, C.P., Pan, J.R., Lee, H.C., 2008. Characteristics of membrane fouling in submerged membrane bioreactor under sub-critical flux operation. *Water Sci. Technol.* 57, 601–605. <https://doi.org/10.2166/wst.2008.111>
- Tang, K., An, S., Nemati, M., 2010. Evaluation of autotrophic and heterotrophic processes in biofilm reactors used for removal of sulphide, nitrate and COD. *Bioresour. Technol.* 101, 8109–8118. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.037>
- Tilahun, E., Sahinkaya, E., Çalli, B., 2018. A hybrid membrane gas absorption and bio-oxidation process for the removal of hydrogen sulfide from biogas. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 127, 69–76. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.11.015>
- Vannini, C., Munz, G., Mori, G., Lubello, C., Verni, F., Petroni, G., 2008. Sulphide

- oxidation to elemental sulphur in a membrane bioreactor: Performance and characterization of the selected microbial sulphur-oxidizing community. *Syst. Appl. Microbiol.* 31, 461–473. <https://doi.org/10.1016/j.syapm.2008.07.003>
- Vyrides, I., Stuckey, D.C., 2009. Effect of fluctuations in salinity on anaerobic biomass and production of soluble microbial products (SMPs). *Biodegradation* 20, 165–175. <https://doi.org/10.1007/s10532-008-9210-6>
- Wang, Q., Wang, Z., Wu, Z., Ma, J., Jiang, Z., 2012. Insights into membrane fouling of submerged membrane bioreactors by characterizing different fouling layers formed on membrane surfaces. *Chem. Eng. J.* 179, 169–177. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.074>
- Wang, Z., Mei, X., Wu, Z., Ye, S., Yang, D., 2012. Effects of biopolymer discharge from MBR mixture on sludge characteristics and membrane fouling. *Chem. Eng. J.* 193–194, 77–87. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.04.019>
- Wang, Z., Wu, Z., Yu, G., Liu, J., Zhou, Z., 2006. Relationship between sludge characteristics and membrane flux determination in submerged membrane bioreactors. *J. Memb. Sci.* 284, 87–94. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.07.006>
- Wu, Z., Wang, X., Wang, Z., Du, X., 2009. Identification of sustainable flux in the process of using flat-sheet membrane for simultaneous thickening and digestion of waste activated sludge. *J. Hazard. Mater.* 162, 1397–1403. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.04.042>
- Wu, Z., Wang, Z., Huang, S., Mai, S., Yang, C., Wang, X., Zhou, Z., 2008. Effects of various factors on critical flux in submerged membrane bioreactors for municipal wastewater treatment. *Sep. Purif. Technol.* 62, 56–63. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.12.016>
- Wu, Z., Wang, Z., Zhou, Z., Yu, G., Gu, G., 2007. Sludge rheological and physiological characteristics in a pilot-scale submerged membrane bioreactor. *Desalination* 212, 152–164. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.11.005>
- Xu, X., Chen, C., Lee, D.J., Wang, A., Guo, W., Zhou, X., Guo, H., Yuan, Y., Ren, N., Chang, J.S., 2013. Sulfate-reduction, sulfide-oxidation and elemental sulfur

- bioreduction process: Modeling and experimental validation. *Bioresour. Technol.* 147, 202–211. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.07.113>
- Xu, X.J., Chen, C., Wang, A.J., Fang, N., Yuan, Y., Ren, N.Q., Lee, D.J., 2012. Enhanced elementary sulfur recovery in integrated sulfate-reducing, sulfur-producing reactor under micro-aerobic condition. *Bioresour. Technol.* 116, 517–521. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.03.095>
- Yang, W., Zhao, Q., Lu, H., Ding, Z., Meng, L., Chen, G.H., 2016. Sulfide-driven autotrophic denitrification significantly reduces N₂O emissions. *Water Res.* 90, 176–184. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.12.032>
- Yigit, N.O., Harman, I., Civelekoglu, G., Koseoglu, H., Cicek, N., Kitis, M., 2008. Membrane fouling in a pilot-scale submerged membrane bioreactor operated under various conditions 231, 124–132. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.11.041>
- Yurtsever, A., 2016. Anaerobik Ve Aerobik Membran Biyoreaktörlerle Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtımı Ve Su Geri Kazanımı. YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.03.044>
- Zhu, X., Wang, Z., Wu, Z., 2011. Characterization of membrane foulants in a full-scale membrane bioreactor for supermarket wastewater treatment. *Process Biochem.* 46, 1001–1009. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2011.01.020>

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Zeynep TAYRAN

Uyruğu: Türkiye Cumhuriyeti

Doğum Tarihi ve Yeri: 20 Haziran 1991, İstanbul

Elektronik Posta: z.tayran@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Yılı
Lisans	YTU, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü	2015
Yüksek Lisans	İMU, Lisansüstü Eğitim Bilimleri Enstitüsü Çevre ve Enerji Sistemleri Mühendisliği	

İŞ DENEYİMİ

Tarih	Firma	Görev
2018-...	TİN Mühendislik	Satış Mühendisi

BURSLAR

116Y124 No'lu TÜBİTAK Projesi.

YABANCI DİLLER

Orta düzeyde İngilizce, başlangıç düzeyde Almanca.

HOBİLER

Kaligrafi, Sulu Boya