



# İSTANBUL MEDENİYET ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
ÇEVRE VE ENERJİ SİSTEMLERİ  
MÜHENDİSLİĞİ

**ARSENİK İÇEREN ASİDİK MADEN SIZINTI SULARININ ANAEROBİK  
MEMBRAN BİYOREAKTÖR KULLANILARAK ARITILMASI VE  
MEMBRAN TIKANMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ece İŞLER

Nisan-2019



# İSTANBUL MEDENİYET ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
ÇEVRE VE ENERJİ SİSTEMLERİ  
MÜHENDİSLİĞİ

**ARSENİK İÇEREN ASİDİK MADEN SIZINTI SULARININ ANAEROBİK  
MEMBRAN BİYOREAKTÖR KULLANILARAK ARITILMASI VE  
MEMBRAN TIKANMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ece İŞLER

Tez Danışmanı:  
Prof. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA

İkinci Danışman:  
Dr. Öğr. Üyesi Adem YURTSEVER

Nisan-2019



## ONAY

İstanbul Medeniyet Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü'nde Yüksek Lisans öğrencisi olan Ece İŞLER'in hazırladığı ve jüri önünde savunduğu "Arsenik İçeren Asidik Maden Sızıntı Sularının Anaerobik Membran Biyoreaktör Kullanılarak Arıtılması ve Membran Tıkanma Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı tez başarılı kabul edilmiştir.

### **JÜRİ ÜYELERİ**

#### **Tez Danışmanı:**

Prof. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA  
İstanbul Medeniyet Üniversitesi

### **İMZA**

#### **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

**Tez Savunma Tarihi:** 19.04.2019



## ETİK İLKELERE UYGUNLUK BEYANI

İstanbul Medeniyet Üniversitesi Fen Bilimler 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.

Ece İŞLER

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca bilgi, deneyim ve yardımlarını esirgemeyen, eğitimimin başlangıcından sonuna kadar tecrübeleri ile yol gösteren değerli hocam Prof. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA'a minnet ve şükranlarımı sunarım.

Bu tez çalışmasının planlanması ve yürütülmesi süresinde beni yönlendiren, benden desteğini ilgi ve alakasını hiçbir zaman esirgemeyen, bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım eş danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Adem YURTSEVER'e teşekkürü bir borç bilirim.

Berber çalışma fırsatı bulduğumuz her an didaktik yaklaşımlarıyla bilimsel doğruları bulma konusunda yol gösteren, pozitif bilimin rehberliğinde ufkumu açarak akademik bir bakış açısı kazandıran, her zaman desteklerini hissettiğim Sayın Dr. Öğr. Üyesi Işık ÇOBAN'a ve Sayın Dr. Öğr. Üyesi Senem TEKSOY BAŞARAN'a minnet ve şükranlarımı sunarım.

Verdikleri katkıdan ötürü çalışma arkadaşlarım Ahmet ŞAHİN, Güldenur ÖZTEMUR, Zeynep Merve TİRYAKİ ve Zeynep TAYRAN'a gönülden teşekkür ederim. Her konuda destekleri ile bana güç veren sevgili dostlarım Özge ALP, Sadiye Yerli ÇINAR, Melda DURAN, Hüsnüye Duygu GENÇ ve Yeşim TURHAN'a şükranlarımı sunarım.

Her zaman yanımda olan maddi ve manevi varlıklarını benden hiç eksik etmeyen bugünlere gelmemi sağlayan, hayat boyu haklarını ödeyemeyeceğim canım annem Semra İŞLER'e, babam İsmail İŞLER'e ve abim Çağrı İŞLER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Son olarak, sevgisi, cesaretlendirmesi, anlayışı, sonsuz desteği ve sabrı için Cihan YİĞİT'e olan teşekkürlerimi ifade etmek isterim.

Ayrıca çalışmaya maddi desteklerinden dolayı TUBİTAK (Proje No:116Y124)'a teşekkürlerimi sunarım.

Mart, 2019  
Ece İŞLER

## İÇİNDEKİLER

ONAY .....	İ
ETİK İLKELERE UYGUNLUK BEYANI.....	İ
TEŞEKKÜR.....	İİ
İÇİNDEKİLER .....	İİİ
KISALTMA LİSTESİ.....	V
TABLO LİSTESİ.....	VI
ŞEKİL LİSTESİ.....	VII
ÖZET .....	XIII
ABSTRACT.....	XV
1) GİRİŞ.....	1
1.1. Arsenik Kaynakları, Toksisitesi ve Doğada Hareketi.....	6
1.1.1.1 Doğal Kaynaklar .....	6
1.1.1.2 Antropojenik Kaynaklar.....	8
1.2.Asidik Maden Sızıntı Sularında Arsenik.....	9
1.2.1. Arsenik içeren Asidik Maden Sızıntı Sularının Sülfat İndirgeyen Bakterilerle Arıtımı .....	10
2. MATERYAL VE METOT.....	15
2.1. Anaerobik Membran Biyoreaktör .....	15
2.2. Reaktörün Kurulumu ve İşletimi.....	17
2.3. AnMBR işletim koşulları .....	19
2.3.1. Asidik pH'da 4 Kat Seyreltilmiş AMS ile AnMBR'nin Beslenmesi .....	19
2.3.2. Asidik pH'da 2 kat Seyreltilmiş AMS ile AnMBR'nin Beslenmesi .....	22
2.4. Membranların Tıkanması ve Temizliği.....	24
2.5. Membran Filtrasyon Performansının Belirlenmesi.....	25
2.6. Analizler.....	33
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	44
3.1. Dört Kat Seyreltilmiş Sentetik AMS ile Beslenen AnMBR Performansı.....	44



3.1.1. AnMBR’de Sülfat Giderimi ve KOİ Oksidasyonu .....	44
3.1.2. AnMBR’de Alkalinite ve Sülfür Oluşumu.....	49
3.1.3. Ağır metal giderimi .....	51
3.1.4. AKM-UAKM değişimi ve SMP-EPS- üretimi .....	57
3.1.5. AnMBR’de Akı, HRT ve TMP’nin Değişimi ve Filtrasyon Performansı .....	61
3.1.6. Filtrasyon Dirençleri .....	63
3.1.7. Membran Kirleticilerinin Karakterizasyonu .....	67
3.1.8. AnMBR’de Çamurunu Filtrelenebilirlik ve Rheolojik Özellikleri .....	75
3.2. İki Kat Seyreltilmiş AMS ile Beslenen AnMBR Performansı.....	80
3.2.1. Sülfat Giderimi ve KOİ Oksidasyonu .....	80
3.2.2. AnMBR’de Alkalinite ve Sülfür oluşumu .....	84
3.2.3. AnMBR’de Ağır Metal Giderimi .....	88
3.2.4. AnMBR’de AKM/UAKM Değişimi ve SMP/EPS Üretimi .....	95
3.2.5. AnMBR’de akı, HRT ve TMP’nin değişimi ve filtrasyon performansı .....	100
3.2.6. Filtrasyon Dirençleri .....	102
3.2.6. Membran Kirleticilerinin Karakterizasyonu .....	105
3.2.7. AnMBR Çamurunun Filtrelenebilirlik ve Reolojik Özellikleri .....	109
SONUÇLAR .....	113
KAYNAKÇA .....	115
ÖZGEÇMİŞ .....	126

## KISALTMA LİSTESİ

ABD	: Anabilim Dalı
AKM	: Askıda katı madde
AnMBR	: Anaerobik membran biyoreaktör
bk.	: Bakınız
EDS	: Enerji dağılım spektrofotometresi
EPS	: Hücre dışı polimerik madde
GPC	: Jel Permeasyon kromografisi
ed.	: Editör
HRT	: Hidrolik bekleme süresi
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
LMH	: Litre/m <sup>2</sup> .saat
MBR	: Membran biyoreaktör
MF	: Mikrofiltrasyon
NF	: Nanofiltrasyon
ORP	: Yükseltgenme indirgenme potansiyeli
No.	: Numara
PES	: Polieter sülfon
s.	: Sayfa
SEM	: Taramalı elektron mikroskop
SMP	: Çözünmüş mikrobiyal ürün
SRT	: Çamur yaşı
TMP	: Transmembran basıncı
UAKM	: Uçucu askıda katı madde
vd.	: ve diğerleri
YLT	: Yüksek Lisans Tezi

## TABLO LİSTESİ

Tablo 1. Elazığ, Ergani Bakır Madeninde oluşan asidik maden sızıntı sularında ağır metal konsantrasyonlarının değişimi (Bekmezci vd., 2011).....	11
Tablo 2. Çalışmada baz alınan AMS'ye ait metal konsantrasyonları.....	17
Tablo 3. Çalışmada kullanılan sentetik atıksu içeriği.....	18
Tablo 4. Çalışmanın 1. aşamasında 4 kat seyreltilmiş sentetik AMS içeriği.....	19
Tablo 5. 4 kat seyreltilmiş AMS ile beslenen AnMBR'ye ait işletim koşulları .....	20
Tablo 6. Çalışmada baz alınan AMS'nin metal içeriğinin 2 kat seyreltilmesi neticesinde elde edilen besleme çözeltisi (sülfat = 2000 mg/L, KOİ = 1500 mg/L) .	22
Tablo 7. 2 kat seyreltilmiş AMS ile beslenen AnMBR'ye ait işletim koşulları .....	23
Tablo 8. Metal-sülfür ve metal-hidroksit çökeleklerine ait çözünürlük çarpım değerleri (Sahinkaya vd., 2011).....	52
Tablo 9. AnMBR kek, reaktör için ve süzütüden alınan numunelerde bulunan moleküllerin kıyaslaması. Kırmızı ile işaretlenen molekül büyüklükleri ilgili numunede gözlenmiştir. ....	69
Tablo 10. AnMBR'de Bingham plastik viskozite modeline göre farklı zamanlarda yapılan viskozite test sonuçları .....	76
Tablo 11. Farklı zamanlarda ölçülen süpernatant filtrelenebilirlik verileri .....	78
Tablo 12. Farklı zamanlarda ölçülen SRF verileri .....	80
Tablo 13. Su kirliliği kontrolü yönetmeliği Tablo 15.15: Sektör: Metal Sanayii (Alüminyum Hariç Olmak Üzere Demir Dışı Metal Üretimi).....	95
Tablo 14. AnMBR'de Bingham plastik viskozite modeline göre farklı zamanlarda yapılan viskozite test sonuçları .....	110
Tablo 15. İki kat seyreltilmiş AMS ile beslenen AnMBR'de süpernatant filtrelenebilirliğin zamanla değişimi .....	112

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. Solda eski bir demir madeni ve sağda eski bir kömür madeni örneği (Altun 2013). .....	2
Şekil 2. Çan ilçesinde (Çanakkale) oluşmuş asidik maden gölü (Yücel Şanlıyüksel 2013) .....	3
Şekil 3. Arsenik bileşiklerinin Eh ve pH ile değişimi .....	9
Şekil 4. As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> çökeleği oluşmadan önce ve sonra kesikli reaktöre ait fotoğraf (A), <i>D. auripigmentum</i> 'un 8 günlük inkübasyondan sonra As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> çöktürdüğünü gösteren taramalı elektron mikroskopuna ait görüntü (Newman et al. 1997) (B), yapılan çalışmada reaktörde sarı renkli orpiment (As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ) birikimi (Battaglia-brunet et al. 2012) .....	12
Şekil 5. Bir çalışmada sülfat indirgeyen reaktörde Fe varlığında ve yokluunda As giderim veriminin incelenmesi (Altun vd., 2014) .....	13
Şekil 6. Kurulan AnMBR sistemine ait fotoğraf.....	15
Şekil 7. Çalışmada kullanılan temiz membran modülü .....	16
Şekil 8. Çalışmada kullanılan Anaerobik MBR (AnMBR) sisteminin şematik gösterimi.....	16
Şekil 9. AnMBR'nin 4 kat seyreltilmiş AMS ile beslenmesi sürecinde reaktörde HRT ve AKI değişimi .....	21
Şekil 10. İki kat seyreltiliş AMS ile beslenen AnMBR'de HRT ve AKI değişimi ...	24
Şekil 11. Reversible tıkanma hızının belirlenmesinde kullanılan tipik bir online TMP verisi ve farklı zamanlar için hesaplanan kirlenme hızları.....	27
Şekil 12. MBR işletimi sırasında gözlenen tıkanma çeşitleri ve yıkama prosedürlerinin gösterimi (Wang et al. 2014).....	28
Şekil 13. AnMBR'den spesifik filtrasyon direnci testi için örnek bir t/V ve V grafiği .....	30
Şekil 14. AnMBR'den süpernatant filtre edilebilirlik testi için örnek bir t ve V grafiği .....	31
Şekil 15. SRF ve SF analizlerinde kullanılan dead-end filtrasyon sistemi .....	32

Şekil 16. MBR performansına etkisinin araştırıldığı çalışmalarda kullanılan Capillary Suction Timer cihazı .....	33
Şekil 17. Çalışmada kullanılan jel permasyon kromatografsinin genel görünümü....	35
Şekil 18. GPC kalibrasyon eğrisi .....	36
Şekil 19. Çalışmada kullanılan FTIR cihazının görüntüsü .....	36
Şekil 20. AnMBR'de kek sıyırması sırasında çekilen görseller .....	38
Şekil 21. Kritik akı belirlenmesinde kademeli akı artışı metodu (Le Clech vd., 2003) .....	39
Şekil 22. Çalışmada AnMBR'de yapılmış olan örnek bir kritik akı çalışması.....	40
Şekil 23. Farklı viskozite modelleri için örnek bir AnMBR çamurunda elde edilen sonuçlar. Üstteki: Newtonian akışkan, ortadaki: Ostwald de Vaele modeli, alttaki: Bingham plastik modeli. ....	42
Şekil 24. Çalışmadan kullanılan viskozite metre ve kullanılan spindle (başlık).....	43
Şekil 25. AnMBR'nin 4 kat seyreltilmiş AMS ile beslenmesi durumunda sülfat giderimlerin performansı.....	45
Şekil 26. AnMBR'nin 4 kat seyreltilmiş AMS ile beslenmesi durumunda KOİ giderimlerin performansı.....	46
Şekil 27. Çalışmanın 96. gününde yapılan MBR yıkamasında çekilen kek görüntüsü .....	47
Şekil 28. AnMBR'nin 4 kat seyreltilmiş AMS ile beslenmesi durumunda elektronların sülfata akış oranı.....	49
Şekil 29. AnMBR'nin 4 kat seyreltilmiş AMS ile beslenmesi durumunda çözülmüş sülfürün zamanla değişimi .....	50
Şekil 30. AnMBR'nin 4 kat seyreltilmiş AMS ile beslenmesi durumunda alkalitenin zamanla değişimi.....	50
Şekil 31. Anaerobik MBR'de giriş ve çıkış pH değerlerinin zamanla değişimi .....	51
Şekil 32. As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> çökeleği oluşmadan önce ve sonra kesikli reaktöre ait fotoğraf (A) ve <i>D. auripigmentum</i> 'un 8 günlük inkübasyondan sonra As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> çöktürdüğünü gösteren taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	53
Şekil 33. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Fe konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması .....	54

Şekil 34. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Cu konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması.....	54
Şekil 35. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Zn konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması.....	55
Şekil 36. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Co konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması.....	55
Şekil 37. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Ni konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması.....	56
Şekil 38. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Mn konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması.....	56
Şekil 39. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen As konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması.....	57
Şekil 40. AnMBR’de AKM ve UAKM konsantrasyonlarının zamanla değişimi.....	58
Şekil 41. Anaerobik MBR’de SMP konsantrasyonlarının zamanla değişimi.....	59
Şekil 42. Anaerobik MBR’de SMP konsantrasyonlarının KOİ bazlı zamanla değişimi .....	60
Şekil 43. Anaerobik MBR’de EPS konsantrasyonlarının zamanla değişimi .....	60
Şekil 44. AnMBR’de zamana bağlı olarak akı ve HRT değişimi .....	62
Şekil 45. AnMBR’de zamana bağlı basınç değişimi .....	63
Şekil 46. AnMBR’de toplam membran direncinin değişimi .....	64
Şekil 47. AnMBR’de elde edilen kirlenme dirençleri .....	66
Şekil 48. AnMBR’de 149. güne ait yaklaşık 1 saatlik TMP değişimi.....	66
Şekil 49. Membran kirleticilerin sebep olduğu dirençlere göre kıyaslanması.....	67
Şekil 50. Anaerobik MBR’nin kek tabakasından alınan numunelere ait GPC sonuçları .....	68
Şekil 51. AnMBR’de kullanılan membranlara ait kek tabakasının (A), kimyasal olarak temizlenmiş (B) ve ham membran (C) SEM görüntüleri (Her iki görüntüleme işleminde de 10000x yakınlaştırma kullanılmıştır).....	70
Şekil 52. AnMBR’de kullanılan membranlara ait kek tabakalı (A), kimyasal olarak temizlenmiş (B) ve ham (C) membranın SEM-EDS ölçümlerine ait grafikler.....	71

Şekil 53. AnMBR'de kullanılan membranlara ait kek tabakalı (A), kimyasal olarak temizlenmiş (B) ve ham (C) membranın SEM-EDS ölçümlerine ait sonuçlar .....	72
Şekil 54. AnMBR'de kek tabakasından ekstrakte edilen inorganik maddelerin konsantrasyonları .....	73
Şekil 55. AnMBR reaktör içi ve kek tabakasından alınan numunelerde FTIR analizleri .....	74
Şekil 56. AnMBR kirli, kimyasal yıkanmış ve temiz membrana ait FTIR analizleri	75
Şekil 57. AnMBR'de elde edilmiş viskozite sonuçları.....	77
Şekil 58. AnMBR'den elde edilmiş CST ve normalize CST'nin zamanla değişimi ..	78
Şekil 59. AnMBR'den supernatant filtrelenebilirliği hesaplanmasında kullanılan örnek bir hacim-zaman grafiği .....	79
Şekil 60. AnMBR'den 105. gün yapılan spesifik filtrasyon direncinin hesaplanmasında kullanılan örnek bir t/V vs V grafiği .....	79
Şekil 61. İki kat seyreltilmiş AMS ile beslenen Anaerobik MBR sülfat giderim verimi .....	82
Şekil 62. İki kat seyreltilmiş AMS ile beslenen AnMBR'de KOİ giderimlerin performansı.....	83
Şekil 63. İki kat seyreltilmiş AMS ile beslenen AnMBR'de elektron akışı .....	84
Şekil 64. İki kat seyreltilmiş AMS ile beslenen AnMBR'de sülfür konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi .....	86
Şekil 65. İki kat seyreltilmiş AMS ile beslenen AnMBR'de alkalitenin zamanla değişimi .....	87
Şekil 66. İki kat seyreltilmiş AMS ile beslenen AnMBR'de giriş ve çıkış pH değerlerinin zamanla değişimi .....	88
Şekil 67. AnMBR'nin iki kat seyreltilmiş AMS ile beslenmesi aşamasında reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Fe konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi .....	89
Şekil 68. AnMBR'nin iki kat seyreltilmiş AMS ile beslenmesi aşamasında Cu konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi .....	89
Şekil 69. AnMBR'nin iki kat seyreltilmiş AMS ile beslenmesi aşamasında reaktör girişinde, içinde ve çıkışında Zn konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi .....	90

Şekil 70. AnMBR'nin iki kat seyreltilmiş AMS ile beslenmesi aşamasında reaktör girişinde, içinde ve çıkışında Co konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi.....	90
Şekil 71. AnMBR'nin iki kat seyreltilmiş AMS ile beslenmesi aşamasında reaktör girişinde, içinde ve çıkışında Ni konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi .....	91
Şekil 72. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Mn konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması.....	92
Şekil 73. İki kat seyreltilmiş AMS ile beslenen AnMBR'de As konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi.....	93
Şekil 74. Sülfür konsantrasyonuna bağlı olarak çıkış As konsantrasyonlarının değişimi .....	94
Şekil 75. Düşük sülfür konsantrasyonlarında reaktör çıkışındaki As konsantrasyonları .....	94
Şekil 76. İki kat seyreltilmiş AMS ile beslenen AnMBR'de AKM ve UAKM konsantrasyonlarının zamanla değişimi .....	96
Şekil 77. İki kat seyreltilmiş AMS ile beslenen AnMBR'de SMP konsantrasyonlarının zamanla değişimi.....	98
Şekil 78. İki kat seyreltilmiş AMS ile beslenen AnMBR'de KOİ bazlı SMP konsantrasyonlarının zamanla değişimi .....	98
Şekil 79. İki kat seyreltilmiş AMS ile beslenen AnMBR'de EPS konsantrasyonlarının zamanla değişimi.....	99
Şekil 80. İki kat seyreltilmiş AMS ile beslenen AnMBR'de AnMBR'de zamana bağlı olarak akı ve HRT değişimi .....	100
Şekil 81. AnMBR'de zamana bağlı basınç değişimi (İP-3.2).....	101
Şekil 82. İki kat seyreltilmiş AMS ile beslenen AnMBR'de toplam membran direnç değişimi.....	102
Şekil 83. İki kat seyreltilmiş AMS ile beslenen AnMBR'de elde edilen kirlenme dirençleri .....	103
Şekil 84. İki kat seyreltilmiş AMS ile beslenen AnMBR'de 40 dakikalık TMP değişimi .....	104
Şekil 85. İki kat seyreltilmiş AMS ile beslenen AnMBR'de membran kirleticilerin sebep olduğu dirençlere göre kıyaslanması.....	105



Şekil 86. İki kat seyreltilmiş AMS ile beslenen AnMBR'de reaktör içi, süzöntü ve kek tabakasından alınan numunelere ait GPC sonuçları .....	106
Şekil 87. AnMBR'de kullanılan membranlara ait kek tabakasının, farklı yakınlaştırma ile alınmış olan (A-100x, B-1000x, C-5000x) ve kesite (D) ait SEM görüntüleri (300x) .....	107
Şekil 88. AnMBR'de kullanılan membranlara ait kek tabakalı membrana ait SEM-EDS ölçümlerine ait grafik ve yüzde ağırlıkça ölçüm sonuçları .....	108
Şekil 89. AnMBR'de kullanılan membranlara ait kimyasal olarak temizlenmiş membranın SEM görüntüleri ve SEM-EDS ölçümüne ait grafik .....	108
Şekil 90. AnMBR'de kek tabakasından ekstrakte edilen inorganik maddelerin konsantrasyonları .....	109
Şekil 91. İki kat seyreltilmiş AMS ile beslenen AnMBR'den elde edilmiş CST ve normalize CST'nin zamanla değişimi .....	111

## ÖZET

Asidik maden sızıntı suyu (AMS), madencilik faaliyetleri sırasında kükürt içeren minerallerin bakteriyel oksidasyonu sonucunda oluşan ve çevresel kirliliğe yol açan bir atıksudur. Altın ve bazı metal cevherlerinin işlenmesi sırasında; arsenik diğer metaller gibi serbest kalmakta ve yer altı ile yüzey sularının kirlenmesine yol açmaktadır. Dolayısıyla, AMS; yüksek sülfat (>1000 mg/L), düşük pH (2-5) ve Fe, Cu, Zn, Ni, Co, Cr, As gibi metalleri yüksek konsantrasyonlarda (10-1000 mg/L) barındırmaktadır.

AMS'nin arıtımında sülfat indirgeyen bakteriler literatürde kullanılmış olmakla birlikte anaerobik membran biyoreaktörlerin (AnMBR) bu amaçla kullanımına rastlanmamıştır. AMS düşük organik madde içeriğine sahip olup, sülfat indirgenmesi amacıyla dışarıdan organik madde ilavesi gerekmektedir. Bu çalışmada, sülfat (2000 mg/L), KOİ (1500 mg/L) ve metal (Fe, Cu, Zn, Ni, Co, Cr, As) içeren asidik (pH 4-7) atıksuların 35°C'de AnMBR'de arıtımı incelenmiştir. Reaktör performansı farklı hidrolik bekleme sürelerinde ve filtrasyon akılarına incelenmiş olup, sülfat indirgeyen bakteriler (SİB) için enerji ve karbon kaynağı olarak etanol kullanılmıştır.

Yapılan çalışmada örnek bir AMS baz alınarak, dört kat ve iki kat seyreltilmiş sentetik AMS ile AnMBR beslenmiş olup; reaktörde giderim ve filtrasyon performansları detaylı olarak irdelenmiştir. AnMBR'nin 4 kat veya 2 kat seyreltilmiş AMS ile beslenmesi reaktör performansını olumsuz etkilememiş olup, KOİ ve sülfat giderim performansları %95'in üzerine çıkmıştır. Reaktörde oldukça yüksek metal giderim performansları gözlenmiş olup; Fe, Cu, Zn, Co ve Ni gideriminde sırasıyla %99,7, %97,3, %95, >%99 ve >%99 gibi yüksek değerlere ulaşılmıştır. Yüksek sülfür konsantrasyonlarında, As giderimi %50 civarında kalmış olup, bunun nedeni orpiment'in ( $As_2S_3$ ) yeniden çözünmesidir. Bu kapsamda As giderim performansını arttırmak amacıyla giriş KOİ konsantrasyonu kademeli olarak düşürülerek sülfür konsantrasyonu kontrol altına alınmıştır. Sülfür konsantrasyonunun düşmesiyle permeat As konsantrasyonu da doğrusal bir şekilde düşerek %99 seviyesinde giderim verimi elde edilmiştir.

Reaktördeki çamurun filtrelenebilirlik özelliklerinin tespit edilmesi ve membran tıkanıklığıyla ilişkilendirilebilmesi için reaktör işletimi süresince çeşitli filtrasyon testleri gerçekleştirilmiştir. Membran tıkanıklığının en önemli nedeninin yüksek AKM konsantrasyonuna bağlı olarak kek birikimi olduğu belirlenmiş olup, jel permasyon komatografisi ile kek üzerinde yüksek molekül ağırlıklı organik maddelerin biriktiği, SED-EDS analizleriyle de yüksek konsantrasyonlarda S, Si, Fe, Cu, Na ve Mg gibi inorganiklerin birikimi tespit edilmiştir.

Reaktörlerde metal birikimiyle birlikte filtrelenebilirliğin arttığı tespit edilmiş olup, çöken metallerin koagülant olarak davrandığı sonucuna varılmıştır.

Sonuçlar, sülfat indirgeyen AnMBR'nin gerçek ölçekli uygulamaları için potansiyel bir alternatif olduğunu göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Anaerobik membran biyoreaktör, sülfat indirgeme, biyolojik metal giderimi, asidik maden sızıntı suyu, arsenik, membran kirlenmesi

## ABSTRACT

Acidic mine drainage (AMD) is a wastewater resulting from bacterial oxidation of sulfur-containing minerals during mining activities and causes environmental pollution. During the processing of gold and some metal ores, arsenic, similar to other metals, is released and lead to contamination of ground and surface waters. Hence, AMD is characterized as high sulfate ( $>1000$  mg/L), low pH (2-5) and high concentrations (10-1000 mg/L) of various metals like Fe, Cu, Zn, Ni, Co, Cr, As.

Although sulfate reducing bacteria has been used for the treatment of AMD, anaerobic membrane bioreactors (AnMBRs) have not been used for this purpose before. AMD contains low organic matter concentrations and external organic addition is required to induce sulfate reduction. In this study, the treatability of sulfate (2000 mg/L), COD (1500 mg/L) and metal (Fe, Cu, Zn, Ni, Co, Mn, As) containing acidic (pH 4-7) wastewater was investigated at 35 °C using AnMBR. The reactor performance was evaluated at varying hydraulic retention times and flux values. Ethanol was used as a source of carbon and energy for the sulfate-reducing bacteria (SRB).

In the study, the AnMBR was fed with four and two times diluted synthetic AMD based on a real AMD content and the removal and filtration performances of the reactor were investigated in detail. Feeding of the AnMBR with four and two times diluted AMD did not adversely affect the removal performances and both sulfate and COD removal efficiencies reached over 95%. High metal removal efficiencies were observed in the reactor and the removal efficiencies of Fe, Cu, Zn, Co and Ni were 99.7%, 97.3%, 95%,  $>99\%$  and  $>99\%$ , respectively. At high sulfide concentrations, As removal performance was around 50% due to re-dissolution orpiment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ). In this context, in order to increase the As removal performance, influent COD concentration was decreased gradually to control the sulfide concentration. Permeate As concentration decreased linearly with decreasing sulfide concentration and the As removal performance reached 99%.

In order to assess the filterability of the sludge and to make correlation with the membrane fouling, various filterability tests were used. The main cause of membrane fouling was the cake accumulation on the membrane due to high mixed liquor suspended solids concentration in the bioreactor. The presence of high molecular weight organic compounds and inorganic compounds, like S, Si, Fe, Cu, Na and Mg, were detected in the cake layer with the gel permeation chromatography and SEM-EDS analyses, respectively.

The filterability of the sludge increased with metal accumulation in the reactor, and it was concluded that settled metals behaved as coagulant.

The results showed that sulfate reducing AnMBRs have the potential to be used in real scale applications.

**Key words:** Anaerobic membrane bioreactor, sulfate reduction, biological metal removal, acidic mine drainage, arsenic, membrane fouling

## 1) GİRİŞ

Çeşitli endüstrilerde sülfat içeriği yüksek atıksular oluşmakta olup, bu atıksular doğaya bırakılmadan önce arıtılmalıdır. Ülkemizde fazlaca bulunan tektonik yapılar ve farklı jeolojik yapılar nedeniyle çok çeşitli maden cevherleri bulunmaktadır. Gelişen teknolojik imkânlar ve artan dünya nüfusu beraberinde yeni maden yatağı arayışını arttırmıştır. Madencilik sektörü, diğer sektörlerle hammadde sağlaması ve dünya çapında bazı borsalarda ticaret ürünü olması nedeniyle önemli bir sektördür ve asidik maden sızıntı suyu (AMS) olarak adlandırılan suların oluşmasında büyük pay sahibidir (Okten 2012) (Şekil 1). Maden tetkik çalışmalarında derin jeolojik ekosistemde bulunan nikel, bakır, çinko vb. mineraller atmosfer ve suya temas ettiğinde yükseltgenmektedir. Bu reaksiyonlar sonucunda asidik maden sızıntı suları oluşur ve maden atıkları yeryüzüne çıktığında, maden kullanıma kapatılsa dahi, uygun bertaraf yöntemleri uygulanmadıkça kirlilik oluşumu yıllarca devam edebilir. Ayrıca, ağır metal içeren jeolojik atıklar, su kaynaklarına ve toprağa kontrolsüz karıştığında etrafındaki canlıların sağlığına ve biyotaya zarar verebilmektedir (Altun 2013).

İndirgenmiş formdaki mineraller doğada genellikle kükürtlü bileşikler halinde bulunurlar. Bu kükürtlü bileşikler ve mineraller içinde de en fazla bulunan demir sülfür (FeS) lerdir (Altun 2013). Suyun, oksijen içeren ortamda kükürtlü minerallere teması sonucunda bir takım biyolojik aktiviteler sonucunda üretilen asit nedeniyle pH değeri asidik seviyelere düşer ve bu reaksiyonlar sonucunda yüksek konsantrasyonlarda sülfat ve metal içeren bir suya dönüşür. Suyun metal içeriği ise yükseltgenen mineralin çeşidine, miktarına ve tipine göre değişiklik gösterir.



**Şekil 1.** Solda eski bir demir madeni ve sağda eski bir kömür madeni örneği (Altun 2013).

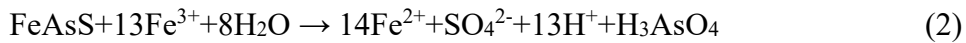
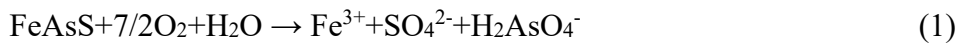
Oluşan AMS arıtılmadan ve iyileştirme işlemleri uygulanmadan kontrolsüz şekilde doğaya bırakılırsa zaman içinde, toprağa ve yeraltı sularına karışabilir. Yerel su kaynaklarının kirliliği bitkilere, tarım ürünlerine, sucul ekosistem canlılarına ve insanlara ciddi zararlar verebilir. Çanakkale'nin Çan ilçesinde terk edilmiş kömür madenleri bulunmaktadır (Yücel Şanlıyüksel 2013). Kömür, içerisinde çoğunlukla karbon (C), hidrojen (H), oksijen (O), kükürt (S) ve azot (N) elementleri ve çeşitli inorganik maddeleri içeren yanıcı katı fosil organik kütlelerdir. Kömürün bünyesinde en çok gözlenen kükürtlü mineral pirittir. Burada bulunan yüksek kükürt içerikli linyit kömürünün çıkarılma işlemleri sırasında meydana gelen büyük çukurlar rehabilite edilmemiştir. Çukurlar, yüzeysel sızıntı ve yağmur suları ile dolmuş ve göller oluşmuştur. Zaman içerisinde AMS için uygun koşulların bir araya gelmesi ile (pirit+nem+hava) göller, asidik özellik kazanmış (Şekil 2) ve çözülmüş metal iyonlarına bağlı olarak kırmızı-sarı-kahve renklerinin karışımında pH değerleri 2-3 olarak belirlenen Asidik Maden Gölleri (AMG) oluşmuştur (Okumuşoğlu 2009; Şengülalp 2009). Düşük pH değerlerinde zehirli madde ve ağır metal içeriğine sahip olan bu göller içme sularını ve canlı hayatını olumsuz etkilediği araştırmacılar tarafından vurgulanmıştır. Asidik sulardaki kirleticilerin taşınımı engellenmez ise yeraltı suyuna da karışım söz konusu olacaktır (Yücel Şanlıyüksel 2013; Okumuşoğlu 2009).



**Şekil 2.** Çan ilçesinde (Çanakkale) oluşmuş asidik maden gölü (Yücel Şanlıyüksel 2013)

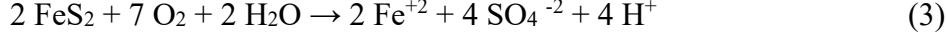
En çok bulunan kükürtlü mineral  $FeS_2$  (pirit)'dir ve üzerine çok sayıda araştırma yapılmıştır. Piritte ilave olarak, çalkopirit ( $CuFeS_2$ ), pirrotit ( $FeS$ ), arsenopirit ( $FeAsS$ ), galena ( $PbS$ ), sfalerit ( $ZnS$ ), pentlantit ( $FeNiS$ ) ve kobaltite ( $CoAsS$ ) gibi mineraller kükürt içeren minerallere örnek verilebilir. Bu maddelerin mikroorganizmalar tarafından, hava ve su içeren ortamda oksitlenmesi sonucunda yüksek konsantrasyonlarda metal içeren asidik maden sızıntı suyu oluşmaktadır. Dolayısıyla, asidik maden sızıntı suları; düşük pH, yüksek sülfat ( $>1500-2000$  mg/L) ve yüksek ağır metal ( $Fe, Cu, Zn, Ni, Co, Cr, As$ ) konsantrasyonlarına sahip olup, doğa ve canlılar için tehlikeli bir atıksudur.

$MeS_2$  formundaki kükürtlü bileşiklerden AMS oluşum sürecinin reaksiyonları aşağıdaki gösterilmektedir. Oksijen ve bakteri varlığında, kükürtlü minerallerden arseniğin çözünmesi reaksiyon 1 ve 2'de verilmiştir. *Acidithiobacillus ferroxidans* gibi türler de  $Fe^{2+}$ 'yi  $Fe^{3+}$ 'e oksitleyebilmektedir. Oluşan  $Fe^{3+}$ , kükürt içeren minerallerdeki ağır metalleri ve arseniği reaksiyon 2'ye göre oksitleyerek suda çözünür hale gelmesine neden olmaktadır;

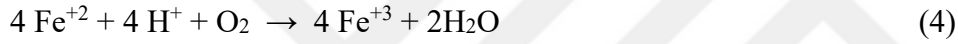




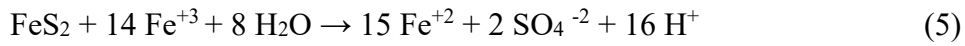
Piritin oksidasyonu neticesinde AMS oluşumu aşağıdaki kimyasal reaksiyonla özetlenebilir;



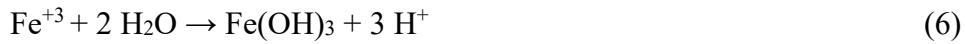
Denklem 3'e göre; pirit ( $\text{FeS}_2$ ); oksijen varlığında, demir sülfat ( $\text{FeSO}_4$ ) ve sülfürik aside yükseltgenir. Aerobik koşullar altında,  $\text{Fe}^{+2}$  denklem 2'de gösterilen reaksiyon sonucu  $\text{Fe}^{+3}$ 'e yükseltgenir. Bu reaksiyonun hızı, bakterinin olmadığı durumlarda asidik koşullarda oldukça düşüktür. Fakat yine araştırmalara göre pH 5'e yakın değerlerde ise oldukça yüksektir. Bakteri mevcudiyetinde, mesela *Acidithiobacillus ferrooxidans*, düşük pH değerlerinde (2-3),  $\text{Fe}^{+2}$  oksidasyon hızı kimyasal reaksiyon hızına kıyasla  $10^6$  kat artmaktadır (Sahinkaya 2009b).



Oluşan  $\text{Fe}^{+3}$ , aşağıdaki reaksiyon uyarınca piritin yükseltgenmesine neden olabilir. İlave olarak oluşan  $\text{Fe}^{+3}$ , hidrolize olarak çökebilir (reaksiyon 6). Her iki durumda da  $\text{H}^+$  iyonu açığa çıkar ve suyun pH değeri düşer.



Oluşan  $\text{Fe}^{+3}$  hidroliz reaksiyonu denklem 6 de gösterilmiştir.



Oluşan AMS'nin içeriği çok fazla farklılık gösterebilir. Çünkü AMS içeriği fiziksel, kimyasal, minerolojik ve mikrobiyolojik özelliklere bağlı olup, bölgeden bölgeye değişiklik gösterir. Asidik maden sularında asit oluşumunu belirleyen etmenlerden bazıları aşağıda sıralanmıştır:

- ✓ Sıcaklık
- ✓ Bakterinin aktivitesi
- ✓ Sudaki çözülmüş oksijen konsantrasyonu
- ✓ +3 değerlikteki demirin kimyasal aktifliği
- ✓ AMS oluşum reaksiyonlarını tetikleyecek aktivasyon enerjisi

- ✓ Oluşan metal sülfürlerin yüz ölçümü
- ✓ pH.

AMS oluşumu, koşullar uygun olduğu sürece maden ocağının kapatılmasından sonra onlarca hatta yüzlerce yıl devam etmektedir (Altun 2013).

Asidik maden sızıntı sularının olduğu yataklarda arıtılması oldukça zor bir işlemdir ve bu yüzden genellikle başvurulan yaklaşım; zararlı etkileri minimum seviyelere indirmek yönündedir (Altun 2013). İyileştirme yöntemleri biyotik ve abiyotik olarak ayrılmaktadır. Alışlagelmiş abiyotik yöntemde; AMS arıtımı için ortamın pH seviyesi alkalinite içeren kimyasallar ile demir yükseltgeyen mikroorganizmaların etkin olduğu pH değerlerinin üzerine çıkarılarak, asit oluşum basamağının hızı sınırlandırılır. Genel itibariyle en yaygın kullanılan abiyotik yöntem, hidroksit içeren kimyasallar kullanarak atıksuyun pH seviyesini yüksek seviyelere getirerek metallerin çöktürülmesi prensibine dayanmaktadır. Aktif abiyotik yöntemde; alkali kimyasalların ilavesiyle metaller, karbonat veya hidroksit şeklinde çöktürülerek sudan uzaklaştırılmaktadır. Bununla birlikte bazı inorganiklerin sülfat şeklinde çökmesi de mümkündür. Örneğin sülfat ( $SO_4^{2-}$ ) içeriği yüksek ortama  $Ca^{2+}$  içeren kimyasalların ilavesiyle  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  (alçı taşı) çökeleği oluşabilmekte ve atıksuyun sülfat içeriği düşürülebilmektedir. Aktif kimyasal metotlarla giderim verimliliği yüksek olsa da maliyeti yüksek bulunmaktadır. Hem eklenen kimyasalların maliyetleri hem de yüksek konsantrasyonlarda metal içeren tehlikeli çamurun bertaraf maliyeti abiyotik arıtım seçeneklerinin en önemli dez avantajlarıdır. Pasif kimyasal metotta ise; atıksu, içinde kireç taşı bulunan havasız bir yataktan geçirilerek, demirin indirgenmiş halde kalıp çökmesini engelleme prensibine dayanır. Bununla birlikte, çok fazla  $Fe^{3+}$  ve  $Al^{3+}$  içeren AMS'lerde hidroksit çökelekleri oluşur. İşletim süresi ilerledikçe demirin çökmesi nedeniyle suyun akış yönünde tıkanmalar oluşur ve sistem performansı olumsuz şekilde etkilenir. Ayrıca AMS çözünmüş oksijen (ÇO) içeriyorsa, demir yükseltgenip kireç taşları üzerine çökme yapabilir. Bu durumlarda verimin düşmemesi için pasif yöntem tek başına kullanılamamaktadır. Bu da yine yüksek işletim maliyetlerine sebep olur (Ucar vd., 2011; Sahinkaya vd., 2018; Altun 2013).

AMS lerin biyotik sistemdeki aktif giderim yönteminde ise sülfat indirgeyen bakteriler kullanılmaktadır. Temel yaklaşım ise AMS’de bulunan metallerin metal-sülfür (MeS) çökelekleri şeklinde çöktürülmesine dayanmaktadır. Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda aktif biyolojik yöntemler kullanılmış olup, sülfat indirgeyen bakterilerin dominant olduğu anaerobik membran biyoreaktörde asidik maden sızıntı suyu arıtımı çalışılmıştır. Aktif biyotik yöntemler ileride detaylı olarak açıklanmıştır.

## **1.1. Arsenik Kaynakları, Toksikitesi ve Doğada Hareketi**

Periyodik tabloda 5A grubunda yer almakta olan arsenik bir metaloitir. Doğada; arsenik; (-3), (0), (+3) ve (+5) değerlikli olarak bulunur. Arseniğin +5 değerlikli olan formu arsenat, +3 değerlikli olan formu arsenit ve -3 değerlikli olan formu da arsin olarak isimlendirilir (Bissen vd., 2003). İçme sularındaki en tehlikeli kirleticilerden biri olan arsenik yarı metal bir elementtir. Arseniğin çevreye başlıca yayılma ve taşınma yolu sulardır. Arseniğin su vasıtasıyla ekosistemde dağılması canlılar üzerinde birikime neden olmaktadır. Doğada ise arsenious asit ( $H_3AsO_3$ ,  $HAsO_3^{2-}$ ), arsenik asit ( $H_3AsO_4$ ,  $H_2AsO_4^-$ ,  $HAsO_4^{2-}$ ), arsenit, arsenat, metilarsenik asit gibi formlarda bulunur. Yer kabuğunun içerdiği ortalama arsenik derişimi 0,5-2,5 mg/kg arasındadır. Bu bileşiklerin doğadaki hareketi; pH, redox potansiyeli ve  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  ve  $Mn^{3+/4}$  oksitlerin varlığı, humik asitler ve kil minerallerinin varlığına bağlı olarak değişmektedir. İnorganik arsenik bileşikleri; bakteri, mantar ve mayalar tarafından metilleştirilerek monometilarsenik asit (MMA), dimetilarsenik asit (DMA) ve gaz formunda arsin gibi organik bileşiklere dönüştürülür (Bissen vd., 2003). Arseniğin doğal ve antropojenik kaynakları, toksisitesi, doğada hareketi ve doğadaki formları ayrıntılı olarak aşağıda sunulmuştur.

### **1.1.1. Sulardaki Arsenik Kaynakları**

#### **1.1.1.1 Doğal Kaynaklar**

Doğadaki arsenik genellikle sülfür içeren minerallerde bulunur. En önemli arsenik içeren mineraller ise; orpiment ( $As_2S_3$ ), realgar ( $AsS$ ), mispikel ( $FeAsS$ ), loellingit ( $FeAs_2$ ), nikolit ( $NiAs$ ), kobaltit ( $CoAsS$ ), tennantit ( $Cu_{12}As_4S_{13}$ ) ve enargit

( $Cu_3AsS_4$ )'tir (Bissen ve Frimmel 2003). Topraktaki arsenik konsantrasyonu oldukça değişken olup, yüzeysel ve yer altı sularındaki arsenik konsantrasyonunu belirleyen en önemli faktördür. Almanya'da toprak 2,5 ile 15 mg/kg arasında arsenik içerirken bu değer Çin için 0,01 ile 626 mg/kg arasında, İtalya'da 1,8 ile 60 mg/kg arasında ve Amerika Birleşik Devletleri'nde 1,0 ile 20 mg/kg arasında değişmektedir. Bazı sülfürlü mineral cevherleri çok daha yüksek konsantrasyonlarda arsenik içermekte olup 1,5 g/kg'a kadar rapor edilmiştir. Deniz suyunda arsenik konsantrasyonunun 0,09  $\mu\text{g/L}$  ile 24  $\mu\text{g/L}$  (ortalama: 1,5  $\mu\text{g/L}$ ) değiştiiği rapor edilmiştir. Mineral ve termal sularda arsenik konsantrasyonunun, yer altı sularının 300 katı kadar olabileceği vurgulanmıştır (Bissen ve Frimmel 2003).

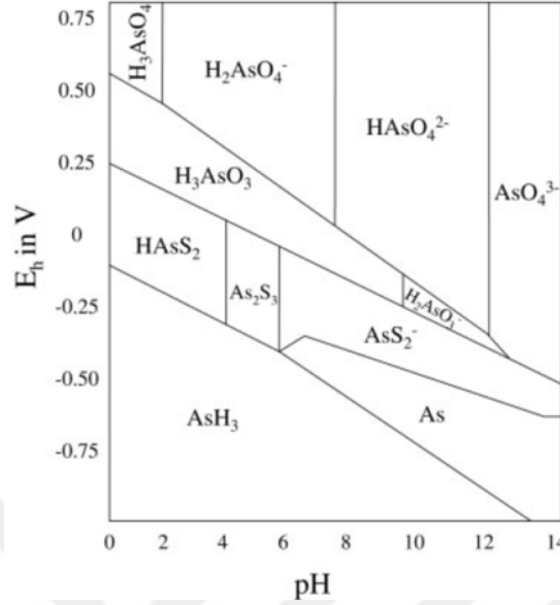
Yer altı sularındaki yüksek arsenik problemi özellikle Bangladeş'de büyük bir problem olup, Hindistan, Vietnam, Tayvan, Meksika, Arjantin, Şili, Macaristan, Romanya ve ABD'nin birçok eyaletinde ve ülkemizde (Altaş vd., 2011; Bilici Baskan ve Pala, 2011) içme sularında yüksek arsenik konsantrasyonları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

Özellikle yer altı sularının arsenik ile kirlenmesi Türkiye için de önemli bir problemdir. Altaş vd. (2011) tarafından yapılan bir çalışmada, Aksaray ilinde içme ve kullanma suyu olarak kullanılan 62 noktadan alınan su numuneleri 1 yıl süresince incelenmiştir. Bu istasyonların 22'sinde As konsantrasyonunun 10  $\mu\text{g/L}$  ile 50  $\mu\text{g/L}$  arasında ve 5 istasyonda da 50  $\mu\text{g/L}$ 'den yüksek olduğu belirlenmiştir. Ülkemizin özellikle batı bölgelerinde As konsantrasyonu yüksek olup, farklı su kaynaklarında As konsantrasyonunun 20  $\mu\text{g/L}$  ile 3000  $\mu\text{g/L}$  arasında değiştiiği belirtilmiştir (Baskan ve Pala, 2009; Bilici Baskan ve Pala, 2011). Çolak vd. (2003) tarafından yapılan bir çalışmada ise; İğdeköy-Emet, Kütahya'da yer altı suları incelenmiş ve kolemanit ( $Ca_2B_3O_{11} \cdot 5H_2O$ ) madenin etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmaya göre; kolemanit damarlarının içerisinde bulunan ve arsenik içeren realgar (AsS) ve orpiment ( $As_2S_3$ ) minerallerinin kontaminasyona sebep olduğu ve yer altı sularında arsenik konsantrasyonlarının 0,07 mg/L ile 7,754 mg/L arasında değiştiiği belirtilmiştir. Kütahya'da içme sularında gözlenen yüksek arsenik derişimi gazetelerde haber olarak yayınlanmıştır (Cin ve Ekmekçioğlu 2016).

### 1.1.1.2 Antropojenik Kaynaklar

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

Şekil 3'de su ortamında arsenik türlerinin Eh-pH'ya bağlı olarak değişimi gösterilmektedir. Aerobik koşullarda arsenik daha çok As(V) formunda bulunmaktadır. As(V) pH 2'nin altında  $H_3AsO_4$  formunda iken, pH 2 ile 11 arasında  $H_3AsO_4$  iyonize olarak  $H_2AsO_4^-$  ve  $HAsO_4^{2-}$  formuna dönüşür. Düşük Eh değerlerinde arsenik +3 değerliğinde ve  $H_3AsO_3$  formunda bulunur. pH 9'a kadar  $H_3AsO_3$  iyonize olmaz. Daha yüksek pH değerlerinde ise +3 değerlikli arsenik  $H_2AsO_3^-$ ,  $HAsO_3^{2-}$  ve  $AsO_3^{3-}$  formunda bulunur. Eh değerleri -250 veya daha düşük ise, sülfür varlığında arsenik  $As_2S_3$  formunda bulunabilir. Bu bileşik nötral veya asidik koşullarda çözünür değildir. Arsin ya da elementel arsenik ise oldukça güçlü indirgen koşullarda oluşur (Teclu vd., 2008; Sahinkaya vd., 2014; Bissen vd., 2003; Bissen ve Frimmel 2003). Topraktaki arsenik türlerinin hareketi, topraktaki adsorplayabilecek bileşiklerin varlığına, pH değerine ve redoks potansiyeline bağlıdır. Arsenik bileşikleri topraktaki  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Mn^{3+,4}$ , humik maddeler ve kil minerallerine adsorplanabilir.



Şekil 3. Arsenik bileşiklerinin Eh ve pH ile değişimi

## 1.2. Asidik Maden Sızıntı Sularında Arsenik

Altın ve bazı metal cevherlerinin işlenmesi sırasında, arsenik içeren cevher ve gang minerallerinin oksidasyonu sonucu arsenik serbest kalmakta ve arseniğin oluşan asidik maden sızıntı suyuna karışarak yer altı ve yüzeysel sularının kirlenmesine yol açtığı birçok ülkede gözlenmiştir. Kirlenmemiş suda doğal olarak bulunabilecek arsenik konsantrasyonu 1-10 µg/L arasında değişirken, madencilik aktivitelerinin olduğu birçok bölgede arsenik konsantrasyonunun 0,1-5,0 mg/L değerlerine kadar yükselebileceği rapor edilmiştir. Asidik maden sızıntı sularının karakterizasyonu 34 adet maden sahasından alınarak incelenmiş ve birçok maden sahasında oldukça yüksek konsantrasyonlarda As bulunmuştur. En yüksek değer 72 mg/L olarak Zimbabve Duke maden sahasında belirlenmiş olup oldukça yüksek bir değerdir (Williams 2001). Gault vd. (2005) tarafından yapılan çalışmada; Batı Tazmanya'da Bischoff maden sahasında oluşan asidik maden sızıntı sularında pH değerinin 2,3 olduğu, As ve demir konsantrasyonlarının ise sırasıyla 2,5 mg/L ve 800 mg/L olduğu vurgulanmıştır. Japonya'nın kuzeyindeki kapalı bir demir-sülfür maden sahasında oluşan asidik maden sızıntı sularının oldukça düşük pH (2,1) değerlerine 862 µg/L As konsantrasyonuna sahip olduğu belirlenmiştir (Herrera vd., 2007).

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

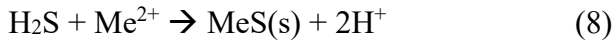
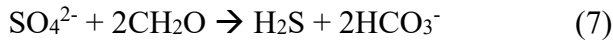
### **1.2.1. Arsenik içeren Asidik Maden Sızıntı Sularının Sülfat İndirgeyen Bakterilerle Arıtımı**

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

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

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

Konvensiyonel arıtımla karşılaştırıldığında daha yüksek performansta metal giderimi ve daha iyi çamur kalitesi elde edilmesi nedeniyle asidik maden sızıntı suyu (AMS) arıtımının sülfat indirgeyen bakterilerle arıtımı oldukça uygun bir alternatiftir. Sülfat indirgeyen bakteriler anaerobik koşullarda organik maddeleri oksitleyerek sülfatı sülfüre indirgeyebilir (reaksiyon 7). Ağır metaller (özellikle Cu, Pb, Zn, Cd, Ni ve Fe) üretilen sülfür ile stabil metal-sülfür çökelekleri oluşturur (reaksiyon 8). Ayrıca, sülfat indirgenmesi sırasında üretilen bikarbonat alkalitesi atıksuyun pH değerini yükselterek metal sülfürlerin (MeS) daha kolay çökmesini sağlayacaktır. Üretilen MeS bileşikleri metal geri kazanımı amacıyla kullanılabilir (Sahinkaya ve Gungor 2010; Sahinkaya vd., 2013, 2011).

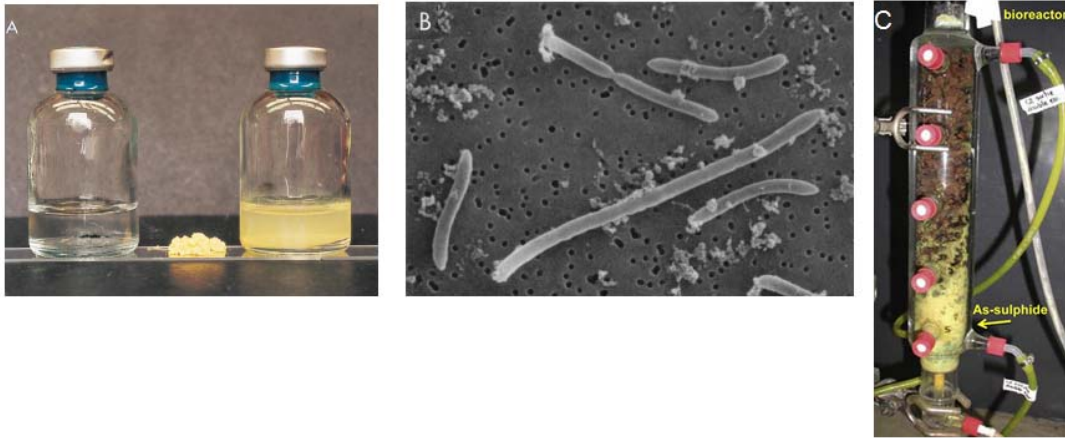


Sülfidojenik AMS artım prosesinin etkili olmasına rağmen, sülfat indirgemesi için uygun karbon ve elektron kaynağının dışarıdan eklenmesi gerekmektedir. Çünkü AMS çok düşük miktarda (< 10 mg/L) organik madde içermektedir (Sahinkaya vd., 2013). Sülfat indirgeyen bakteriler birçok düşük molekül ağırlıklı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

Sülfat indirgeyen bakterilerle asidik maden sızıntı sularından arsenik giderimi üzerine oldukça sınırlı sayıda çalışma mevcuttur (Newman vd., 1997; Battaglia-brunet vd.,

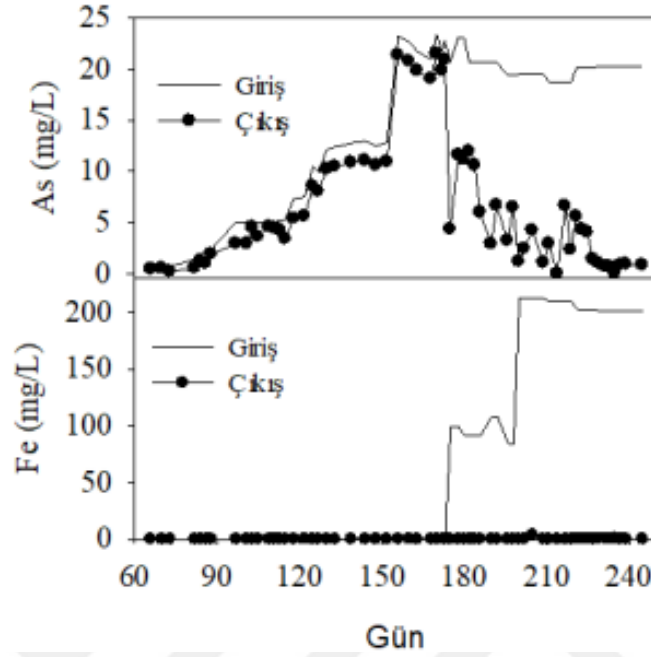


2012; Altun vd., 2014; Teclu vd., 2008; Sahinkaya vd., 2014). Newman vd. (1997) tarafından yapılan bir çalışmada; *Desulfotomaculum auripigmentum*'un kesikli reaktörlerde  $As^{5+}$ 'i  $As^{3+}$ 'e, sülfatı da sülfüre indirgediği belirlenmiştir. Böylece ortamda  $As_2S_3$  oluşmuş olup, reaksiyonun pH ve sülfür konsantrasyonuna duyarlı olduğu belirtilmiştir. Genel kanı olarak  $As^{5+}$ 'in  $As^{3+}$ 'e indirgenmesiyle elementin mobilitesinin arttığı kabul edilir. Fakat ortamda sülfür bulunması durumunda oldukça stabil bir çökelek olan  $As_2S_3$  (orpiment) oluşarak ortamdan arseniğin giderilmesi sağlanır. Newman vd. (1997) tarafından yapılan kesikli deneylerde  $As$   $As^{5+}$  ve sülfatın indirgenmesiyle sarı renkli orpiment ( $As_2S_3$ )'in gözlemlendiği rapor edilmiş olup Şekil 4'de bu oluşum ayrıca gösterilmiştir.



**Şekil 4.**  $As_2S_3$  çökeleği oluşmadan önce ve sonra kesikli reaktöre ait fotoğraf (A), *D. auripigmentum*'un 8 günlük inkübasyondan sonra  $As_2S_3$  çöktürdüğünü gösteren taramalı elektron mikroskobuna ait görüntü (Newman vd. 1997) (B), yapılan çalışmada reaktörde sarı renkli orpiment ( $As_2S_3$ ) birikimi (Battaglia-brunet vd., 2012)

Yapılan çalışmada  $As_2S_3$  oluşumunun pH ve sülfür konsantrasyonuna bağlı olduğu ve yüksek sülfür konsantrasyonlarında ve pH değerlerinde aşağıdaki reaksiyona göre  $As_2S_3$ 'ün tekrar çözünebileceği vurgulanmıştır. Fakat Fe varlığında  $As_2S_3$  yerine  $FeAsS$  çökeltilisi oluşabilir ve böylece çözelti ortamından  $As^{3+}$  giderimi mümkün olabilir.



Şekil 5. Bir çalışmada sülfat indirgeyen reaktörde Fe varlığında ve yokluunda As giderim veriminin incelenmesi (Altun vd., 2014)

İki farklı çalışmada (Sahinkaya vd., 2014; Altun vd., 2014) arsenik içeren AMS arıtımı sabit yataklı ve akışkan yataklı reaktörlerde incelenmiştir. Genel olarak arsenik arıtımı yüksek sülfür konsantrasyonlarında düşmekle birlikte, diğer metallerin varlığında veya düşük sülfür konsantrasyonlarında, 20 mg/L As konsantrasyonlarında dahi %90 üzerinde arsenik giderimleri gözlemlenmiştir (Şekil 5). Şekil 5'te de görüldüğü gibi diğer metallerin varlığında As sülfür ile çözünmeyen bileşikler oluşturarak (örnek FeAsS) kolayca çökebilmekte ve yüksek giderimler gözlemlenmektedir.

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

giderimini ancak karşılayacak kadar sülfür üretilmiş ve reaktör pH değeri 5 civarında kalmıştır. Bu durumda reaktörde arsenik giderimi oldukça yüksek olup %100'e yakın giderimler elde edilmiştir.

Sülfat indirgeme prosesi kullanılarak yapılan arıtma işlemi, AMS'de bulunan metal, sülfat ve asiditeyi birlikte ve eş zamanlı bir şekilde giderir. Uygulama özetle, sülfat indirgeyen bakteriler tarafından biyolojik H<sub>2</sub>S (hidrojen sülfür) ve alkalinite üretme prensibine dayanmaktadır. Bu tez çalışmasının ana amacı; madencilik aktiviteleri neticesinde oluşan ve arsenik içeren asidik maden sızıntı sularının anaerobik sülfat-indirgeyen membran biyoreaktörlerle arıtımının detaylı olarak incelenmesidir. İlâveten, MBR tıkanma özellikleri de detaylı olarak irdelenmiş ve anaerobik MBR'nin bu amaçla kullanılabilirliği de detaylı olarak irdelenmiştir. Oluşan organik ve inorganik membran kirleticilerinin özellikleri belirlenmiş ve filtrasyon performansı ile ilişkilendirilmiştir.

## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. Anaerobik Membran Biyoreaktör

Çalışma kapsamında bir adet laboratuvar ölçekli anaerobik membran biyoreaktör kurulmuştur (Şekil 6). Anaerobik MBR (AnMBR), 12 x 15 x 37 cm boyutlarında olup pleksiglas malzemeden imal edilmiştir. Reaktörün toplam hacmi 6,6 L'dir. Reaktörün aktif hacmi ise 4 L olacak şekilde işletilmiştir. Reaktör sökülüp takılabilen üst kapağa sahiptir. Seviye sensörü bu kapağa monte edilmiştir. Ayrıca reaktör içi numune portu, besleme portu, süzüntü hattı portu, gaz geri devri için gaz alma-verme portları da bu üst kapakta yer almaktadır.



**Şekil 6.** Kurulan AnMBR sistemine ait fotoğraf

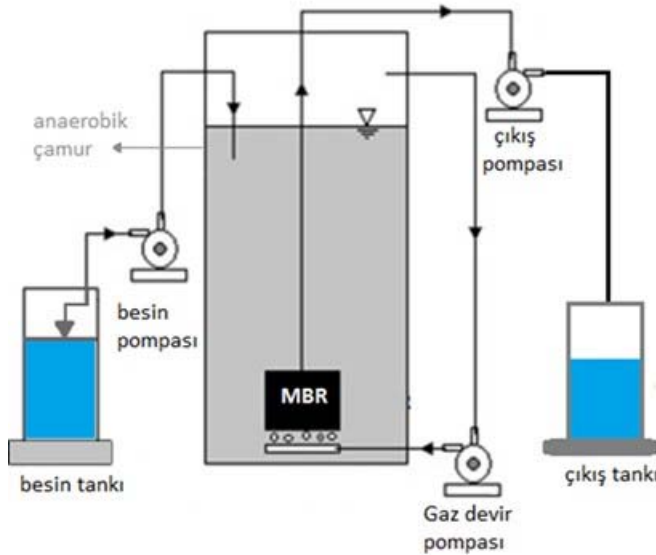
Anaerobik membran biyoreaktörde de 0,02  $\mu\text{m}$  gözenek çapına sahip düz tabaka PES ultrafiltrasyon membran kullanılmıştır. Membranı sabitlemek için çift taraflı modül kullanılmıştır (Şekil 7). Reaktörde kullanılan membran modülüne ait modül başına toplam aktif alan 0,0072  $\text{m}^2$ 'dir. Çalışma süresince işletme periyoduna ve akıya bağlı olarak modül sayıları ve membran alanı değiştirilmiştir. Reaktör tam karışimli olup, karışım gaz geri devri ile sağlanmıştır (Şekil 8). Reaktör içerisindeki oksijensiz

atmosfer, bir gaz pompası yardımıyla reaktöre geri devrettirilerek membran fiziksel olarak temizlenmiştir.



**Şekil 7.** Çalışmada kullanılan temiz membran modülü

Tıkanmanın azaltılması için fasıllı filtrasyon yapılmış olup; membranlardan 5 dakika süzüntü alınmış, 1 dakika boyunca ise membranlar dinlenmeye bırakılmıştır. Reaktör içinden sıcaklık, pH ve ORP değişimleri ölçülerek takip edilmiştir. Yine aynı sistem kullanılarak membran çıkışından vakum yapan hatta bir vakum metre takılarak basınç değişimi de takip edilmiştir.



**Şekil 8.** Çalışmada kullanılan Anaerobik MBR (AnMBR) sisteminin şematik gösterimi

## 2.2. Reaktörün Kurulumu ve İşletimi

AnMBR, İstanbul Ataköy Atıksu Arıtma Tesisi'nde bulunan anaerobik çürütücülerden alınan aktif anaerobik çamur ile başlatılmış ve reaktörde başlangıç AKM konsantrasyonu yaklaşık 15 g/L olarak ayarlanmıştır. Elde edilen çamurda sülfat indirgeyen bakteri (SİB)lerin gelişmesi için reaktör metal içermeyen etanol ve sülfat içeren su ile beslenmiştir. Bu aşamada; KOİ/sülfat oranı 0,75 olacak şekilde AnMBR 2000 mg/L  $SO_4^{2-}$  ve 1500 mg/L KOİ içeren sentetik su ile beslenerek sülfat indirgeyen bakterilerin zenginleşmesi ve AMS arıtımı için kullanıma hazır hale getirilmesi amaçlanmıştır. Sülfat indirgeyen bakterilerin gelişmesini takiben, AnMBR metal içeren sentetik AMS ile beslenmiştir. Bu tezin amacı; arsenik içeren asidik maden sızıntı suyu arıtımı olduğundan metal içermeyen su ile yapılan çalışmalara ait veriler bu tez kapsamında sunulmamıştır. Anaerobik MBR metalsiz olarak beslenerek SİB ler zenginleştikten sonra iki farklı metal konsantrasyonlarında beslenmiş olup, metal giderim performansı ve filtrasyon performansı detaylı olarak incelenmiştir. Bu kapsamda tez danışmanı Prof. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA tarafından daha önce yapılan bir çalışma (Sahinkaya vd., 2011) kapsamında Elazığ Maden ilçesinde asidik bir maden sızıntı suyu incelenmiş olup, ilgili çalışmada belirlenen metal konsantrasyonları bu çalışmada baz alınmış ve aşağıdaki baz alınan AMS içeriği sunulmuştur.

**Tablo 2.** Çalışmada baz alınan AMS'ye ait metal konsantrasyonları

<b>Metal (As hariç sülfat veya klorür tuzları olarak eklenmiştir)</b>	<b>Konsantrasyon (mg/L)</b>
Fe	150
Cu	50
Co	10
Mn	10
Zn	10

Ni	5
As(V) (KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> olarak)	5

Çalışma kapsamında yukarıda sunulan metal konsantrasyonları AnMBR'ye 4 kat ve 2 kat seyreltilerek beslenmiştir. AMS; metallere ilave olarak yüksek konsantrasyonlarda sülfat içermekle birlikte organik madde konsantrasyonu oldukça düşüktür. Bu nedenle sülfidojenik olarak artımları sırasında dışarıdan organik madde ilavesi gerekmektedir. Bu tez kapsamında organik madde kaynağı olarak etanol kullanılmış olup, çalışma süresince metallere ilave olarak reaktöre beslenen sentetik atıksu içeriği Tablo 3'de sunulmuştur.

**Tablo 3.** Çalışmada kullanılan sentetik atıksu içeriği

Bileşen	Konsantrasyon
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	2563 mg/L
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1479 mg/L
Etanol*	1500 mg/L KOİ
Yeast extract	50 mg/L
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	56 mg/L
NH <sub>4</sub> Cl	110 mg/L
Askorbik asit	11 mg/L
Metal	Tablo 2'de verilen konsantrasyonlar 4 kat veya 2 kat seyreltilerek ilave edilmiştir.

\*AMS'de organik madde konsantrasyonu oldukça düşük olup, SİB lere için karbon ve elektron kaynağı olarak etanol dışarıdan ilave edilmiştir.

Tüm çalışma süresince AnMBR sıcaklık kontrollü odada 35±2°C'de işletilmiştir. Reaktör işletim koşullarına ait detaylar ayrıca aşağıda sunulmuştur.

## 2.3. AnMBR işletim koşulları

### 2.3.1. Asidik pH'da 4 Kat Seyreltilmiş AMS ile AnMBR'nin Beslenmesi

Yukarıda bahsedildiği üzere; çalışmada kullanılan sentetik atıksuyun gerçek bir AMS'yi doğru şekilde simüle edebilmesi için Elazığ Maden ilçesinde asidik bir maden sızıntı suyuna ait veriler dikkate alınmıştır (Sahinkaya vd. 2011). Bu çalışma verilerine dayanılarak, Tablo 2'de verilen metal içeriğinin gerçek bir AMS'de bulunan metal konsantrasyonlarını temsil ettiği kabul edilmiştir. Dolayısıyla, verilen tablonun tipik yüksek metal konsantrasyonuna ve yüksek arsenik konsantrasyonuna sahip bir AMS olduğu kabul edilmiştir. Bu aşamada reaktör; Tablo 2'de verilen metal konsantrasyonları 4 seyreltilerek beslenmiştir. Reaktöre beslenen atıksu içeriği ayrıca Tablo 4'de sunulmuştur. Sentetik olarak hazırlanan asidik ve metal içeren AMS ile beslenen biyoreaktörün metal giderim ve filtrasyon performansları uzun işletim sürecinde test edilmiştir.

**Tablo 4.** Çalışmanın 1. aşamasında 4 kat seyreltilmiş sentetik AMS içeriği

Bileşen	Konsantrasyon (mg/L)	Metal (As hariç sülfat veya klorür tuzları olarak eklenmiştir)	Konsantrasyon (mg/L)
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	2563 mg/L	Fe	37,50
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1479 mg/L	Cu	12,50
Etanol	1500 mg/L KOİ	Co	2,50
Yeast extract	50 mg/L	Mn	2,50
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	56 mg/L	Zn	2,50
NH <sub>4</sub> Cl	110 mg/L	Ni	1,25
Ascorbic acid	11 mg/L	As(V) (KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> olarak)	1,25
pH	3,7-4,0		



Sülfat indirgeme prosesinde sülfür ve alkalinite üretilmekte olup, üretilen sülfür ile metaller çöktürülürken, alkalinite ile asik pH nötral seviyelere çekilebilmektedir. Ayrıca, reaktörde filtrasyon performansı detaylı olarak araştırılmış olup, membran kirleticilerinin karakterizasyonu yapılmıştır. Bu kapsamda kullanılan yöntemler ve analiz teknikleri aşağıda detaylı olarak verilmiştir.

Tablo 4’de de görüldüğü gibi atıksu pH değeri 3,7-4 arasında tutularak AnMBR’de üretilen alkalinite ile sistem pH ve alkalinite değerlerinin dışarıdan alkalinite ilave etmeden istenen nötral değerlere ulaşım ulaşmayacağı da test edilmiştir.

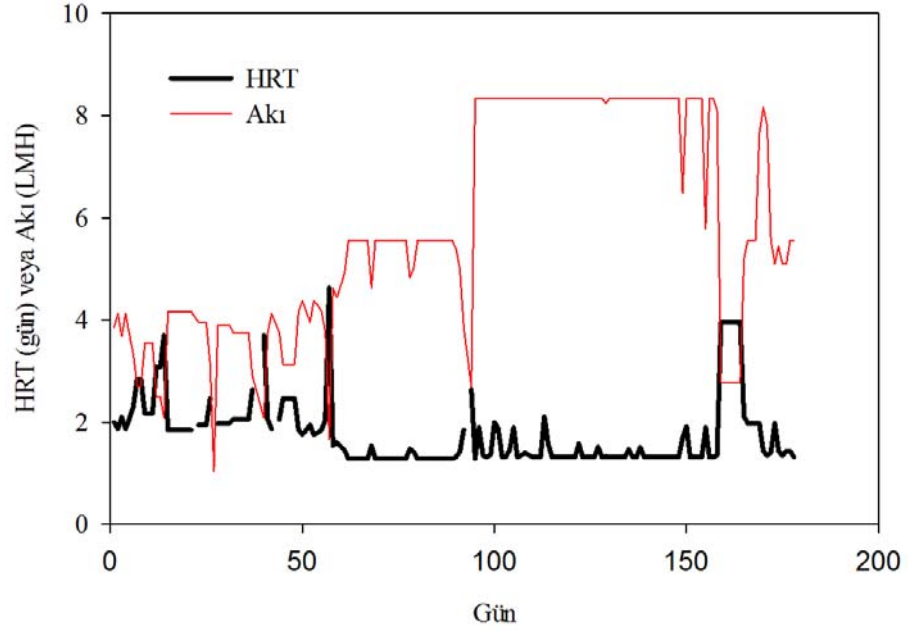
AnMBR’nin 4 kat seyreltilmiş AMS ile beslendiği döneme ait işletim koşulları Tablo 5’de verilmiştir.

**Tablo 5.** 4 kat seyreltilmiş AMS ile beslenen AnMBR'ye ait işletim koşulları

Günler	HRT (gün)	Akı (LMH)	Gaz sıyırma hızı (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /saat)	pH
1-57	2	3,8	2	4,00
58 - 95	1,28	5,56	1,68	4,00
96 - 130	1,38	8,33	1,68	4,00
131 - 165	1,28	8,33	3	4,00
159 - 165	3,85	2,78	3	3,7
166 - 180	1,28	5,60	4,5	3,7

Yukarıda Tablo 5’de görüldüğü gibi AnMBR kapsamında toplam 180 gün boyunca dört kat seyreltilmiş AMS ile farklı HRT, akı ve gaz sıyırma hızlarında işletilmiştir. İşletmenin ilk 57 gününde HRT nispeten uzun tutularak biyokütlenin metallere ve düşük pH değerlerine alışması istenmiştir. Biyoreaktörde yüksek sülfat, KOİ ve metal giderimine paralel olarak yüksek sülfür ve alkalinite üretimiyle birlikte HRT 1,28 gün değerine kadar düşürülmüştür. İşletmenin 159. gününden sonra giriş pH değeri 4,0’un

altına düşürülmüş olup, reaktörün bu duruma alışabilmesi için sadece 6 gün süresince HRT 3,85 gün'e yükseltilmiş, reaktörde yüksek ve istikrarlı bir performans görülmesiyle birlikte HRT tekrar 1,28 gün'e düşürülmüştür. Akı değeri ise 4 LMH ile 8,33 LMH arası değiştirilmiş olup, farklı akı ve gaz sıyırma hızlarında sistem performansı test edilerek optimum işletme şartlarına karar verilmesi hedeflenmiştir. İşletme süresince akı ve HRT değişimi ayrıca Şekil 9'da gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi reaktörde akı değerleri kademeli olarak 4 LMH'den 8 LMH'e artırılmış, sonrasında HRT'nin yükseltilmesiyle birlikte akı değeri 2,78 LMH değerlerine düşmüş ve 166-180 günler arasında ise sisteme bir membran kaseti ilavesiyle akı 5,60 LMH ortalamasında işletilmiştir.



**Şekil 9.** AnMBR'nin 4 kat seyreltilmiş AMS ile beslenmesi sürecinde reaktörde HRT ve AKI değişimi

Bu dönemde reaktör sonsuz çamur yaşında (SRT) işletilmiş olup, numune alımı dışında reaktörden çamur çekilmemiştir. Reaktör işletiminin ilk 130 gününde gaz sıyırma hızı genel olarak stabil tutulmaya ( $1,68-2 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{saat}$  tutularak) çalışılarak, artan akılarda sistem performansı test edilmiştir. Daha sonra artan gaz sıyırma hızının

sistem filtrasyon performansına etkisinin belirlenmesi için gaz sıyırma hızı önce 3 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/saat değerine sonrasında ise 4,5 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/saat değerine yükseltilmiştir.

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

### 2.3.2. Asidik pH'da 2 kat Seyreltilmiş AMS ile AnMBR'nin Beslenmesi

Yukarıda bahsedildiği gibi AnMBR 4 kat seyreltilmiş AMS ile 180 gün süresince işletildikten sonra, metal konsantrasyonları 2 kat artırılarak, AnMBR 2 kat seyreltilmiş AMS ile beslenmeye başlanmıştır. Bu kapsamda 2 kat seyreltilmiş AMS ile AnMBR 244 gün beslenmiş olup, atıksu içeriği Tablo 6'da sunulmuştur.

**Tablo 6.** Çalışmada baz alınan AMS'nin metal içeriğinin 2 kat seyreltilmesi neticesinde elde edilen besleme çözeltisi (sülfat = 2000 mg/L, KOİ = 1500 mg/L)

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

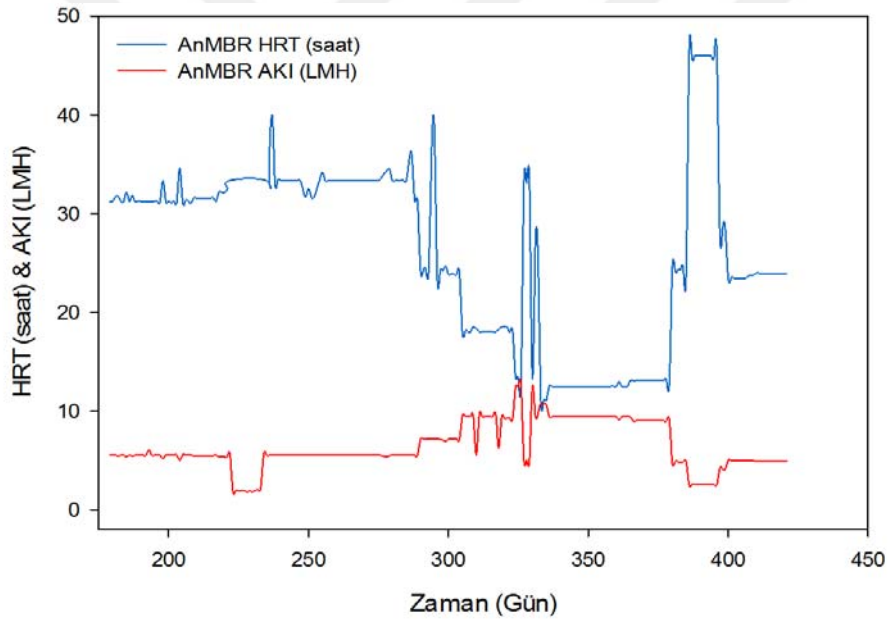
Tablo 6'da sunulduğu gibi atıksu pH değeri 3 ile 4 arasında tutulmuş olup, AnMBR'de sülfat indirgeme prosesi neticesinde üretilen alkalinite ile çıkış suyu pH değerlerinin nötral seviyelere yükselip yükselmeyeceği test edilmiştir.

AnMBR bu aşamada farklı koşullar altında işletilerek performansı test edilmiştir. Performansın belirlenmesi amacıyla gerek reaktörde giderim performansı ve gerekse filtrasyon performansı oldukça detaylı olarak irdelenmiştir. Bu kapsamda reaktörde HRT, akı ve SRT değerleri değiştirilmiş olup, Tablo 7’de işletim koşulları sunulmuştur. Tabloda da görüldüğü gibi AnMBR 180. ile 420. günler arasında toplamda 240 gün boyunca 2 kat seyreltilmiş AMS ile farklı HRT, akı ve gaz sıyırma hızlarında işletilmiştir. Daha sonra da tartışılacağı üzere birinci aşamada yüksek sülfür konsantrasyonları nedeniyle As giderimi %50-60 arasında kalmış olup, arsenik gideriminin artırılması amacıyla giriş KOİ konsantrasyonu 347. günden sonra kademeli olarak 500 mg/L’ye kadar düşürülmüştür. Fe ise girişte yine 347. güne kadar %50 seyreltilmiş AMS konsantrasyonu olarak belirlenmiş olan 75 mg/L seviyesinde tutulmuş, daha sonra periyot sonuna kadar 150 mg/L seviyesine yükseltilerek Fe konsantrasyonundaki artışın arsenik giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. Böylece artan Fe ve azalan sülfür konsantrasyonlarının arsenik giderim performanslarına etkisi incelenmiş ve arsenik giderim performansını yükseltmek için şartların optimizasyonu çalışılmıştır. Çalışma süresince Fe hariç, diğer metallerin ve arseniğin konsantrasyonları değiştirilmemiştir. AnMBR’de periyot süresince HRT ve akı değişimleri Şekil 10’da verilmektedir.

**Tablo 7.** 2 kat seyreltilmiş AMS ile beslenen AnMBR'ye ait işletim koşulları

Günler	HRT (saat)	SRT (gün)	Akı (LMH)	Gaz sıyırma hızı (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /saat)	Giriş KOİ (mg/L)	Giriş Fe (mg/L)	Giriş pH
180 - 196	31,0	∞	5,6	7,8	1500	75	4,0
197 - 290	31,0	95	5,6	6,0	1500	75	4,0
291 - 305	24,0	90	7,2	4,2	1500	75	4,0
306 - 319	18,0	82	9,5	7,0	1500	75	4,0
320 - 337	17,5	82	11,0	9,1	1500	75	4,0

338 - 346	18,0	82	9,4	7,3	1500	150	4,0
347 - 352	12,8	75	9,4	7,3	1250	150	3,7
353 - 359	12,8	80	9,4	7,3	1000	150	3,7
360 - 379	12,8	88	9,4	4,9	750	150	3,6
380 - 386	25,0	$\infty$	4,9	4,2	1500	150	7,0
387 - 393	47,3	$\infty$	2,6	4,2	1250	150	3,6
394 - 396	47,3	$\infty$	2,6	4,2	1000	150	3,6
397 - 408	29,0	$\infty$	4,2	4,2	750	150	3,6
409 - 420	24,0	$\infty$	5,0	4,2	500	150	3,5



**Şekil 10.** İki kat seyreltiliş AMS ile beslenen AnMBR’de HRT ve AKI değişimi

## 2.4. Membranların Tıkanması ve Temizliği

Membranların işletiminde, süzöntü hattına vakum uygulanarak sabit akı çekilmesi ve buna bağlı olarak da basınç değişiminin izlenmesi prensibi kullanılmıştır. Bu bağlamda vakum sırasında basınç değişimi izlenmiştir. Membranlar 10-350 mbar

arasında işletilmiş olup, kullanılan membranların tıkanması durumunda ise fiziksel ve/veya kimyasal temizleme uygulanmıştır.

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

Kimyasal yıkama haricinde, tıkanmayı kontrol etmek için AnMBR'de reaktör içerisindeki atmosfer ile membran yüzeyindeki kek tabakası sıyrılarak, kekin oluşumu azaltılmaya çalışılmıştır.

## 2.5. Membran Filtrasyon Performansının Belirlenmesi

Membran filtrasyon performansının belirlenmesi amacıyla AnMBR işletimi süresince TMP değeri ölçülmüş ve elde edilen veriler kullanılarak membran tıkanması karakterize edilmiştir. Aşağıdaki formül kullanılarak filtrasyon direnci hesap edilmiştir (Wu vd., 2007; Wang vd., 2006).

$$R = \frac{\text{TMP}}{\mu J} \quad (10)$$

Burada,

- ✓  $J \text{ m}^3/(\text{m}^2.\text{s})$  cinsinden akı değerini,
- ✓ TMP Pa olarak membran basıncı
- ✓  $\mu$  ise Pa.s olarak viskozite
- ✓ R ise  $1/\text{m}$  cinsinden direnci göstermektedir.

AnMBR'nin kararlı işletim sürecinde 1,5-2 saatlik TMP verileri kullanılarak reversible tıkanma hızı ( $r = d(\text{TMP})/dt$ ) belirlenmiştir. Filtrasyonun 5 dakika çalıştığı

zaman zarfında TMP artmış olup, durduğu 1 dakika da da gaz geri devrinin devam etmesi nedeniyle kek sıyrılmış ve yeni başlayan döngüde TMP daha düşük seviyeden başlamıştır. Bu durumda bir önceki döngünün maksimum TMP değeri ile bir sonraki döngünün ilk ve en düşük değeri arasındaki TMP farkı kek direncinden kaynaklanmaktadır. Bu yaklaşım kullanılarak çalışmada ayrıca kek direnci/tıkanması veya reversible fouling değeri belirlenmiştir. Genellikle MBR işletimi sırasında reversible tıkanma hızı bir kaç döngüden sonra sabit bir değere ulaşmaktadır (Villarrol vd., 2013). Şekil 11'de reversible tıkanma hızının belirlendiği bir döngü örnek olarak sunulmuştur.

AnMBR 5 dakika filtrasyon/1 dakika dinlenme şeklinde döngüler halinde çalıştırılmış olup, filtrasyonun durduğu dönemde oluşan kekin daha iyi sıyırılması için gaz geri devri devam ettirilmiştir. Bununla birlikte, işletme süresince, irreversible yani gaz sıyırmasıyla giderilemeyen tıkanmanın artması nedeniyle her yeni akı döngüsünde basınç daha yüksek bir değerden başlamaktadır. Bu da doğal olarak filtrasyon sonundaki TMP değerlerinin daha yüksek değerlere çıkmasına neden olup, kimyasal yıkamayı gerektiren bir durum oluşturmaktadır. Kimyasal yıkamanın ardından TMP değeri yeni membranın TMP değerinin biraz üzerinde bir değerde başlayacaktır. Bunun nedeni ise; kimyasal yıkama ile giderilemeyen irremovable tıkanmanın membranda birikmesidir. Bu durum Şekil 12'de ayrıca gösterilmiştir (Wang vd., 2014). Şekil 11'de görüldüğü gibi farklı döngüler için hesaplanan tıkanma hız değerleri birbirine oldukça yakın olup, ortalaması alınarak ifade edilmiştir.

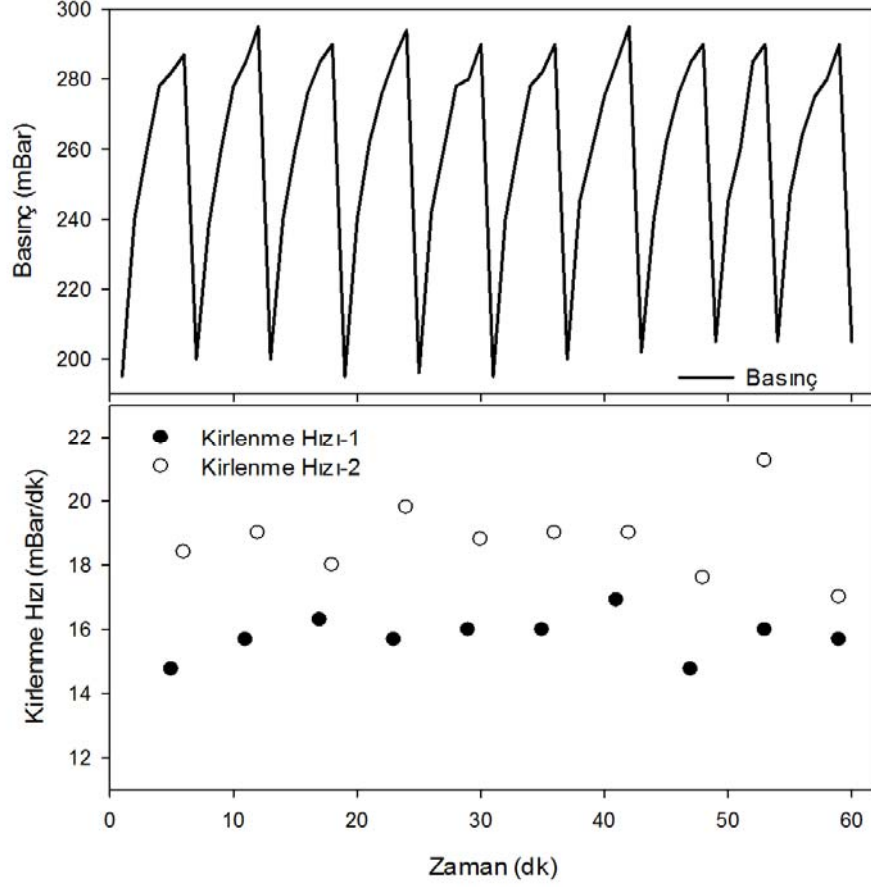
Ayrıca, tıkanmaya sebep olan her bir faktörün belirlenmesi amacıyla, seri direnç modeli yaklaşımı kullanılmıştır. Seri-direnç (resistance-in-series) modeli dikkate alındığında toplam hidrolik direnç aşağıdaki formül ile verilebilir (Wu ve He 2012):

$$R_t = R_m + R_r + R_f \quad (11)$$

Burada,

- ✓  $R_t$  toplam membran filtrasyon direnci,
- ✓  $R_m$  membran direnci,

- ✓  $R_r$  döngü sonunda dinlenme ile giderilebilen reversible tıkanma hızı
- ✓  $R_f$  ise adsorpsiyon veya por tıkanması nedeniyle oluşan tıkanmadır.



**Şekil 11.** Reversible tıkanma hızının belirlenmesinde kullanılan tipik bir online TMP verisi ve farklı zamanlar için hesaplanan kirlenme hızları

Yapılan çalışmada, geçici (reversible) tıkanmaya sebep olan tüm kek tabakasının dinlenmeden sonra tamamen giderildiği ve dinlenmeden hemen sonra erişilen TMP değerinin ( $TMP_0$ ) membran direncinin ( $R_m$ ) ve irreversible tıkanmanın ( $R_f$ ) toplamına eşit olduğu kabul edilmiştir (Vera vd., 2014; Villarroel vd., 2013). Dolayısıyla reversible yani kek direnci aşağıdaki denklemle belirlenebilir;

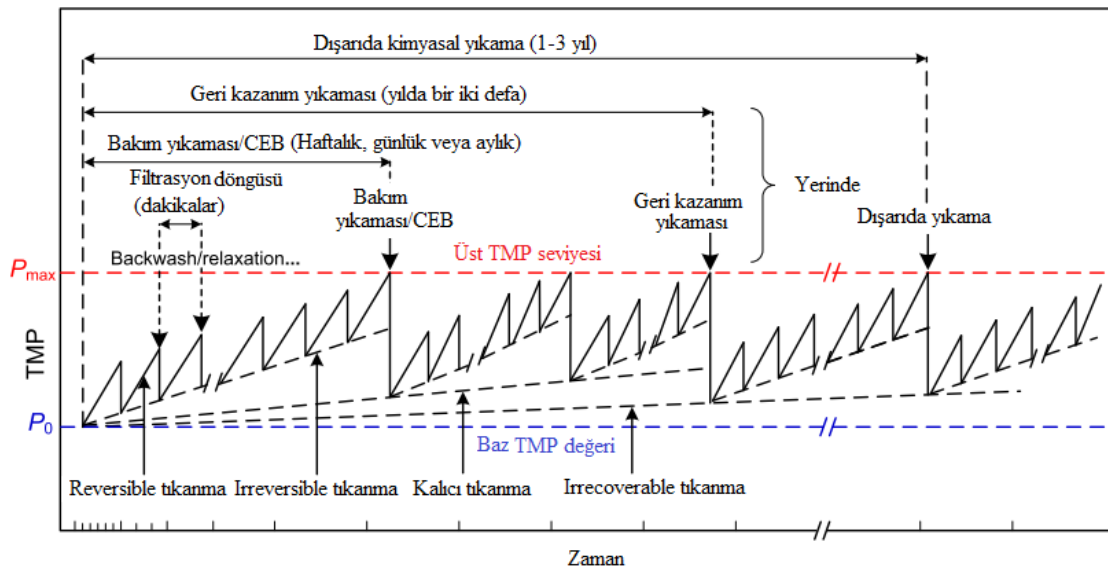
$$R_r = \frac{(TMP_1 - TMP_0)}{\mu J} \quad (12)$$

Dolayısıyla, dinlenmeden sonra kalan TMP değeri membran direnci ile tıkanma direncinin toplamına eşit olacaktır.



$$R_m + R_f = \frac{TMP_0}{\mu J} \quad (13)$$

Burada  $TMP_0$  ve  $TMP_1$  sırasıyla her bir filtrasyon döngüsünün başlangıcındaki ve sonundaki TMP değerlerini göstermektedir.  $R_m$  denklem 1'e göre hesaplanmış olup membrandan saf suyun filtre edilmesiyle elde edilen veriler kullanılmıştır.  $R_f$  değeri ise denklem 13 kullanılarak hesaplanmıştır.



**Şekil 12.** MBR işletimi sırasında gözlenen tıkanma çeşitleri ve yıkama prosedürlerinin gösterimi (Wang vd., 2014)

$R_f$  ayrıca irreversible ( $R_{irv}$ ) ve irrecoverable ( $R_{irc}$ ) tıkanma olarak iki şekilde incelenebilir. Fiziksel yıkama ile membrana gevşek olarak bağlanan yumaklar giderilebilirken, daha sıkı olarak bağlanan materyallerin giderilmesi için kimyasal yıkama gerekli olup, bu tip tıkanmayla giderilebilen tıkanmaya irreversible tıkanma ( $R_{irv}$ ) denmektedir. Uzun süreli işletimden sonra, fiziksel ve kimyasal olarak giderilemeyen tıkanma membran üzerinde gelişecek olup, bu tür tıkanmaya da irrecoverable tıkanma ( $R_{irc}$ ) denmektedir (Wang vd., 2014). Çalışmada; irreversible ve

irrecoverable tıkanma değerleri kimyasal yıkamadan sonra membran direncinin ölçülmesiyle ve aşağıdaki formülün kullanılmasıyla belirlenmiştir:

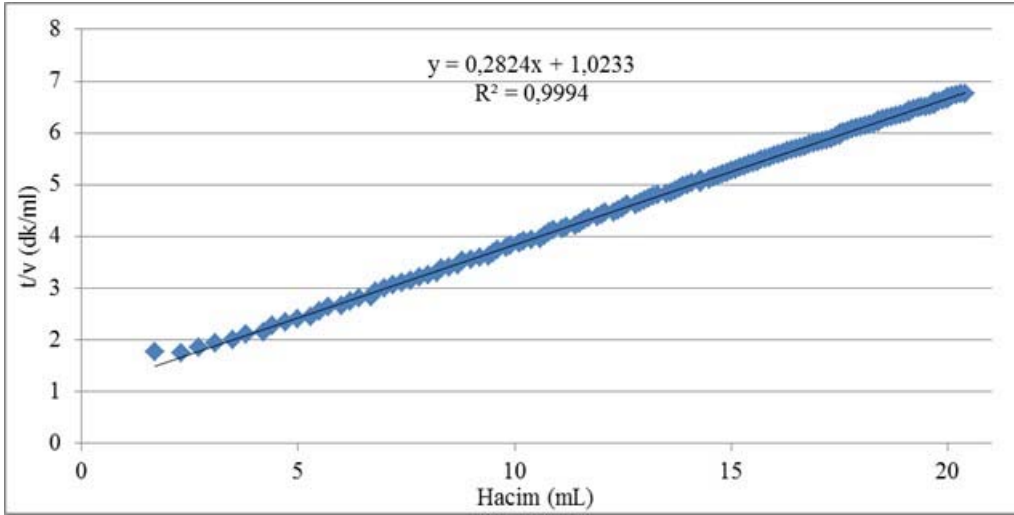
$$R_f = R_{irv} + R_{irc} \quad (14)$$

Burada,

- ✓  $R_{irv}$  irreversible tıkanma direnci
- ✓  $R_{irc}$  irrecoverable tıkanma direncini göstermektedir.

Membranlar kimyasal olarak yıkandıktan sonra, temiz su filtre edilerek direnç değerleri hesaplanmıştır. Kimyasal olarak temizlenmiş ve yeni membranın temiz su filtrasyon dirençleri arasındaki fark  $R_{irc}$  değerini verecektir. Toplam  $R_f$  değerinden  $R_{irc}$  değerinin çıkarılmasıyla da  $R_{irv}$  değeri elde edilecektir (denklem 14).

Çamur filtrasyon özelliklerinin belirlenmesi için ayrıca Dereli vd. (2014) tarafından verilen prosedür kullanılarak spesifik filtrasyon direnci (Specific Resistance to Filtration) değerleri de hesaplanmıştır. Bu amaçla; aşağıda fotoğrafı verilen dead-end filtrasyon düzeneği (şekil 15) kullanılmış olup yaklaşık 0,5 bar altında ve 0,45  $\mu\text{m}$  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 15). SRF hesaplamasında kullanılan örnek bir grafik şekil 13'de sunulmuştur.



**Şekil 13.** AnMBR'den spesifik filtrasyon direnci testi için örnek bir t/V ve V grafiği

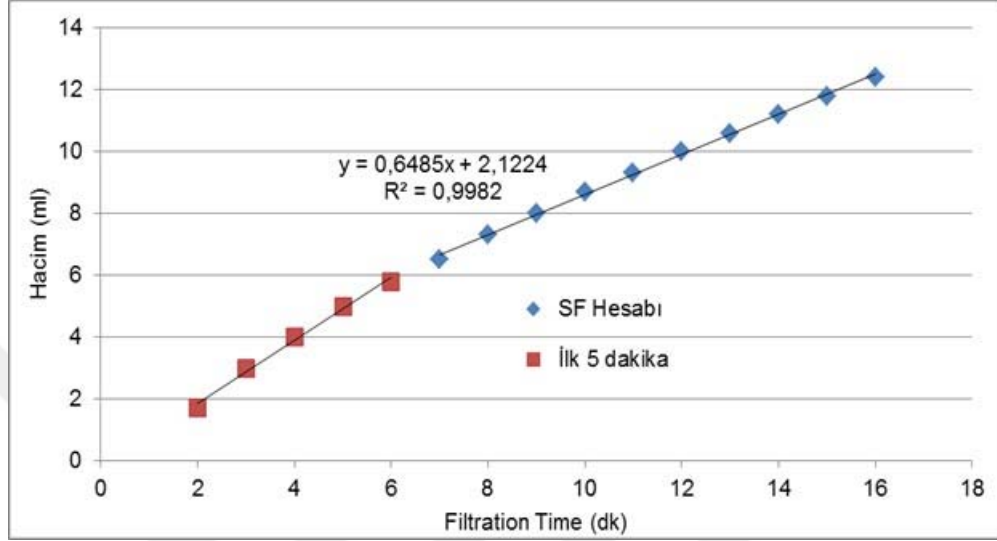
$$SRF = \frac{2.\Delta P.A^2.b}{\mu.C} \quad (15)$$

Burada,

- ✓  $\Delta P$ : basınç (Pa),
- ✓ A: etkili filtrasyon alanı ( $m^2$ ),
- ✓ b: eğim ( $s/L^2$ ),
- ✓  $\mu$ : viskozite (Pa.s),
- ✓ C: AKM konsantrasyonu,  $kg/m^3$ .

Bunun yanı sıra çalışmada süpernatant filtre edilebilirlik (SF) testi de yapılmış olup örnek bir grafik Şekil 14'de verilmiştir. Bu analizin yapılmasında ise yine Dereli vd. (2014) tarafından verilen yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemde reaktör içerisinde alınan çamur numunesi 4000 rpm'de 10 dakika süreyle santrifüjlendikten sonra, bu numunenin süpernatantı dead-end filtrasyon düzeneğinde 0,5 bar altında ve 0,22  $\mu$  gözenek çaplı PES membran kullanılarak 15 dakika süresince karıştırılarak filtrelenmiştir. Elde edilen süzüntü zamana bağlı olarak grafiğe dökülmüştür. Grafik çiziminde ilk 5 dakikalık filtrasyon işlemi yok sayılarak sonraki 10 dakikalık filtrasyon

hacmi kullanılmıştır. Bu grafikte elde edilen eğim bize süpernatantın filtre edilebilirliği vermektedir.



Şekil 14. AnMBR'den süpernatant filtre edilebilirlik testi için örnek bir t ve V grafiği



**Şekil 15.** SRF ve SF analizlerinde kullanılan dead-end filtrasyon sistemi

Çamurun filtrelenebilirliğinde kullanılan diğer bir ölçüm aracı Kapiler Emme Zamanı (CST), çamur karakteristiğini belirlemede kullanılmakta olup, çamurdan ayrılan suyun kapiler boşluklu bir membranda 1 cm'lik yolu aldığı zamandır. Çalışmalarda, çamur filtrasyon özelliklerinin belirlenmesi ve tıkanma ile kapiler emme zamanının ilişkisini belirlemek amacıyla CST cihazı (Triton electronics Limited, Type 304M CST) (Şekil 16) kullanılarak kapiler emme zamanı analizleri belirli aralıklarla yapılmıştır. Ayrıca, CST değerinin AKM konsantrasyonuna bölünmesiyle hesaplanan spesifik CST ile yüksek AKM konsantrasyonun etkisi normalize edilmiştir. Böylece filtrelenebilirlik takibi; SRF, SF ve CST değerleri kullanılarak belirlenmiş olup, birbiriyle kıyaslanabilir veriler elde edilmiştir.



**Şekil 16.** MBR performansına etkisinin araştırıldığı çalışmalarda kullanılan Capillary Suction Timer cihazı

Çamurun filtrelenebilirliğinde ayrıca vizkozite de oldukça önemli bir parametredir. Özellikle metallerin çökmesiyle birlikte çamurun vizkozitesi önemli derecede artacak olup, filtrelenebilirliğini zorlaştıracaktır. Bu nedenle belirli aralıklarla AnMBR'den alınan çamur numunesinde vizkozite analizleri yapılmıştır. Reaktör içerisinden alınan çamur numunesi üzerinde shear rate ve shear stres arasındaki ilişki kullanılarak ölçümler gerçekleştirilmiş ve Hasar vd. (2004) tarafından verilen yöntem kullanılarak vizkozite hesaplanmıştır. Ayrıca, hesaplamalara ilişkin detaylar aşağıda detaylandırılmıştır.

## 2.6. Analizler

Reaktör giriş, reaktör içi ve permatından düzenli olarak numuneler alınmıştır. Alkalinite ölçümünde numunenin pH'ı 0,1N HCl kullanılarak 4,5'e düşürülmüş ve HCl sarfiyatı ile toplam alkalinite hesabı yapılmıştır. Sülfat ( $SO_4^{2-}$ ) analizi için standart metotlarda geçen bulanıklık metodu kullanılmış olup,  $BaCl_2$  ile numune içerisindeki  $SO_4^{2-}$  çöktürülerek oluşan bulanıklık spektrofotometrede ölçülmüştür. KOİ ölçümü ise; kapalı reflüks metodu kullanılarak yapılmıştır. Bu metotta; asidik koşullarda numune içerisindeki organik madde  $Cr^{6+}$  ile indirgenerek kalan  $Cr^{6+}$  üzerinden hesaplama yapılmıştır. Alkalinite ve pH ölçümlerinde Hach Lange HQ40d model pH metre kullanılmıştır (APHA 2005).

H<sub>2</sub>S ve HS<sup>-</sup> konsantrasyonları ise Cord-Ruwisch (1985) tarafından önerilen renklendirme yöntemi kullanılarak spektrofotometre ile ölçülmüştür. Sülfür, kapalı koşullarda alınan numune içerisindeki sülfürün Cu ile CuS çökeltisi oluşturması sağlanmıştır.

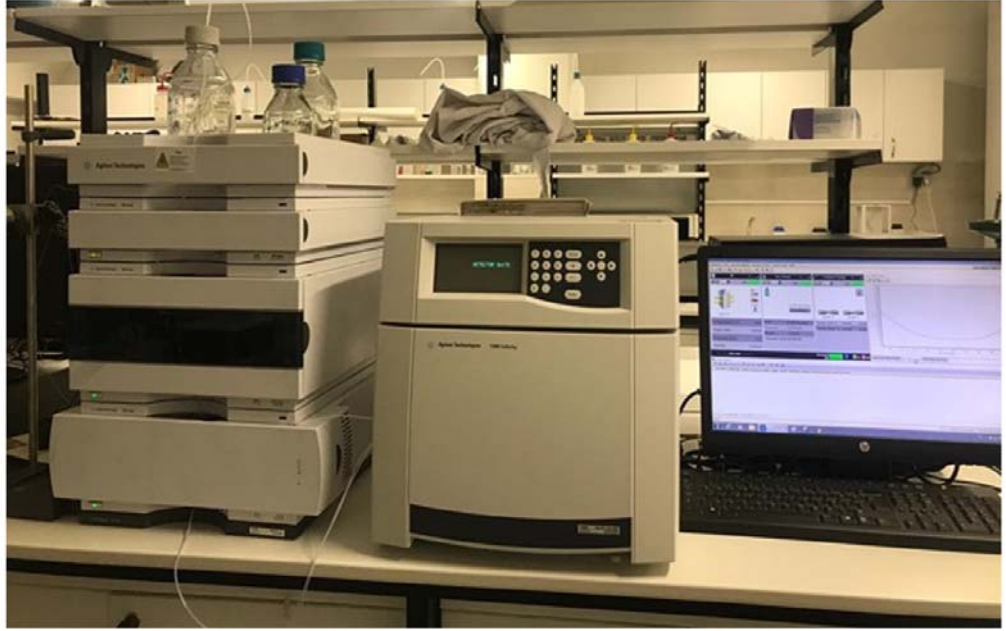
Çözünmüş mikrobiyal ürünler (SMP) reaktör içinde ve süzüntüde ölçülmüştür. Reaktör içinden alınan numuneler 4000 rpm'de 10 dakika santrifüjlendikten sonra üst su filtrelenerek elde edilmiştir. Süzüntü ise direk kullanılmıştır. SMP analizinde protein ve karbonhidrat ayrı ayrı ölçülmüştür. Hücre dışı polimerik maddelerin (EPS) analizinde ise; reaktörden alınan numuneler santrifüj edilerek, biyokütlede bulunan pellet üzerine NaCl ilave edilerek ısıtma ile EPS ekstrakte edilmiştir. EPS ekstraksiyon işlemi Judd (2006)'da belirtildiği gibi ısıtma ile yapılmıştır. Elde edilen ekstrakt üzerinde protein ve karbonhidrat ölçülerek, EPS; protein ve karbonhidrat konsantrasyonu olarak ifade edilmiştir. SMPc (SMP nin karbonhidrat kısmı) ve SMPp (SMP nin protein kısmı), analizleri için reaktör içerisinde alınan numune santrifüj edilerek süpernatantından analiz yapılmıştır. Protein tayini için Dye Reagent üzerine ilave edilen süpernatant 595 nm'de; karbonhidrat tayini için ise; süpernatant üzerinde fenol ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edilerek 490 nm'de spektrofotometrede okumalar yapılmıştır. Protein ve karbonhidrat analizleri sırasıyla, Bradford (Bradford 1976) ve Dubois (Dubois vd., 1956) metotları kullanılarak yapılmıştır.

Reaktörde MLSS ve MLVSS analizleri için tam karışimli reaktör içerisinde alınan çamur numunesi 4000 rpm 10 dk santrifüj edilmiştir. Santrifüj sonunda pellet elde edilmiştir. Öncesinde yakılıp kurutulan porselen krozenin boş tartımı alınmıştır. Pellet porselen krozede 105 °C'de etüvde 24 saat kurutulmuş ve porselen krozenin ikinci tartımı alınmıştır. Kül fırınında 550 °C'de 45 dk yakma işlemi gerçekleştirilmiş ve porselen krozenin üçüncü tartımı alınmıştır (APHA 2005). Elde edilen verilerle aşağıdaki denklemler kullanılarak AKM ve UAKM konsantrasyonları hesaplanmıştır.

$$\text{AKM (mg/L)} = (2. \text{ tartım} - 1. \text{ tartım}) / \text{Numune hacmi}$$

$$\text{UAKM (mg/L)} = (2. \text{ tartım} - 3. \text{ tartım}) / \text{Numune hacmi}$$

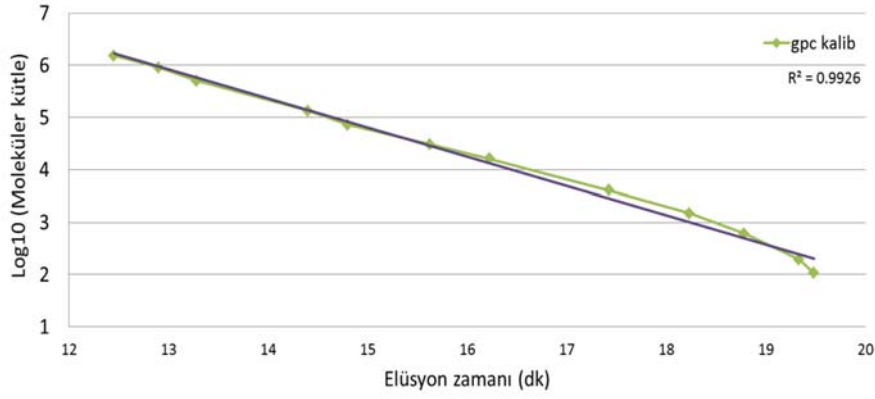
Çözünmüş organik maddelerin molekül ağırlıklarının incelenmesi için, jel permasyon kromatografisi kullanılmıştır. Cihazda iki adet PL Aquagel-OH Mixed-H kolonu kullanılarak, Agilent 1260 Infinity GPC marka cihazla molekül ağırlık tespiti yapılmıştır. Yapılan ölçümlerde taşıyıcı faz olarak % 0,02 (w/v)  $\text{NaN}_3$  kullanılmış olup, ölçümler  $30^\circ\text{C}$ '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. Kullanılan GPC sistemi Üniversitemizin Merkezi Laboratuvarı'nda bulunmaktadır ve GPC sistemine ait görsel Şekil 17'de sunulmuştur.



**Şekil 17.** Çalışmada kullanılan jel permasyon kromatografisinin genel görünümü

GPC'nin ayırma yöntemi; büyük molekül ağırlıklı organik maddelerin jel gözeneklerinden girememesi ve düşük molekül ağırlıklı olanlara göre jel kolonundan daha önce ayrılması esasına dayanmaktadır (Wang ve Wu, 2009). Dolayısıyla bir organik maddenin moleküler boyutu ve kolondan çıkış süresi arasındaki ilişki ile organik maddenin moleküler boyutu hesaplanmaktadır. Çalışmada kullanılan cihaza ait kalibrasyon eğrisi çalışması Şekil 18'de sunulmuştur.





**Şekil 18.** GPC kalibrasyon eğrisi

Membran üzerindeki organik kirleticilerin önemli fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla Fourier Dönüşümlü Kıızıl Ötesi Spektrofotometre (FTIR) analizi yapılmıştır. Bu amaçla merkezi laboratuvarımızda bulunan Perkin Elmer Spectrum Two FTIR cihazı kullanılmıştır (Şekil 19). Analizler; literatürde (Wu vd., 2011; Zhu vd., 2011) verilen yönteme uygun olarak yapılmıştır. 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. Sonrasında FTIR cihazı kullanılarak önemli fonksiyonel grupların karakterizasyonu yapılmıştır.



**Şekil 19.** Çalışmada kullanılan FTIR cihazının görüntüsü

Çöken metal formlarının belirlenmesi amacıyla çamurda XRF analizi yapılmıştır. SEM-EDS analizi (taramalı elektron mikroskobu) çamurda ve kekte yapılmış olup, giderilen metal formları ve kek oluşumuna katkısı incelenmiştir. Ayrıca, AnMBR giriş, çıkış ve reaktör içinde alınan numuneler ile kek tabakasının ekstrakte edilmesiyle oluşan örneklerdeki tüm metal konsantrasyonları ICP cihazıyla ölçülmüştür. ICP'de As, Fe, Cu, Zn, Ni, Mn, Co ölçümleri yapılmıştır. Bahsi geçen bu analizler de hizmet alımı yoluyla gerçekleştirilmiştir.

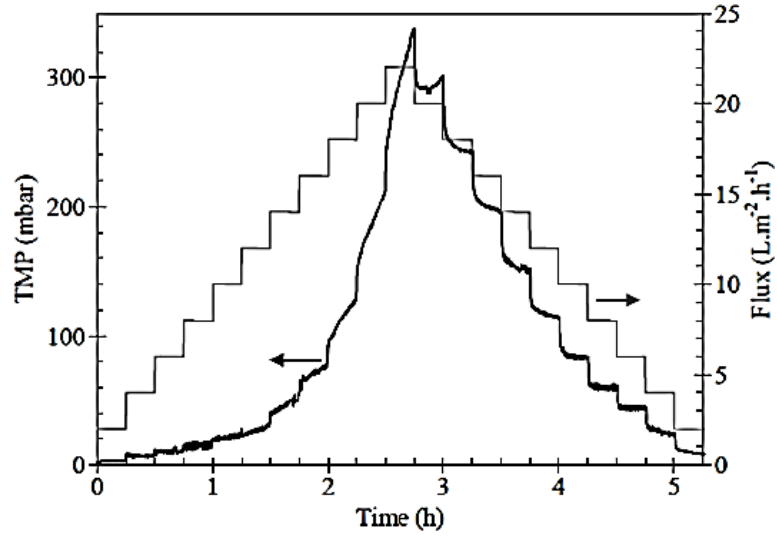
Membranlarda tıkanmanın temel nedeni; genel olarak kek tabakası olup, kek direnci olarak tabir edilen direnç genelde toplam direncin önemli bir kısmını teşkil eder. Bu nedenle kek tabakasının tam olarak anlaşılması ve karakterize edilmesi önemli bilgiler sunabilmektedir. Birçok çalışma, kek tabakası oluşumunda inorganik metallerin de önemli rol oynadığını göstermektedir. İnorganik metaller organik maddelerin bir araya gelmesini kolaylaştırmakta ve bazen kek direncini arttırmakta, bazen de kekteki koloidal maddeleri bir araya getirerek kek porozitesini artırarak filtrasyonu hızlandırmaktadır. Bu kapsamda, belirli zaman aralıklarında MBR'de oluşan kek sıyrılarak metaller ekstrakt edilmiş ve ICP'de metal analizi yapılarak kekteki metal konsantrasyonları  $\text{mg/m}^2$  olarak hesaplanmıştır. Her ne kadar belirli aralıklarla SEM/EDS analizi yapılsa da bu analizlerin inorganik madde konsantrasyonlarını net olarak vermemesi (yani yarı kantitatif olması) ve kek altında kalan bazı metallerin de zaman zaman tespit edilememesi en önemli dezavantajlarıdır. Bu nedenle; kek sıyrılarak, inorganikler ekstrakt edilip ölçülerek sonuçlar SEM/EDS analiz sonuçlarıyla kıyaslanmıştır. Bu amaçla; Dong, vd. (2015), tarafından verilen yöntem modifiye edilerek kullanılmıştır. Membran üzerinde biriken kirleticiler plastik bir aparat ile sıyrılmış ve 2000 mg/L sitrik asit çözeltisi kullanılarak ultrasonik banyoda 1 saat boyunca ekstraksiyon işlemi uygulanmıştır. Elde edilen ekstraktta Fe, Cu, Co, Mn, Zn, Ni, As, Ca, Mg, P, Si analizleri ICP ile gerçekleştirilmiştir. Kek'in sıyrıldığı membran alanı belirlenerek ve ICP'de yapılan metal ölçümleriyle birlikte kek tabakasında bulunan inorganik madde konsantrasyonları  $\text{mg/m}^2$  olarak ifade edilmiştir. Böylece farklı işletme periyotları (özellikle farklı metal konsantrasyonları) için kek tabakasında biriken inorganik madde miktarı ilişkilendirilmeye çalışılmıştır.

Bu analiz esnasında AnMBR'den alınan bir kek numunesi örnek olması bakımından Şekil 20'de sunulmuştur.



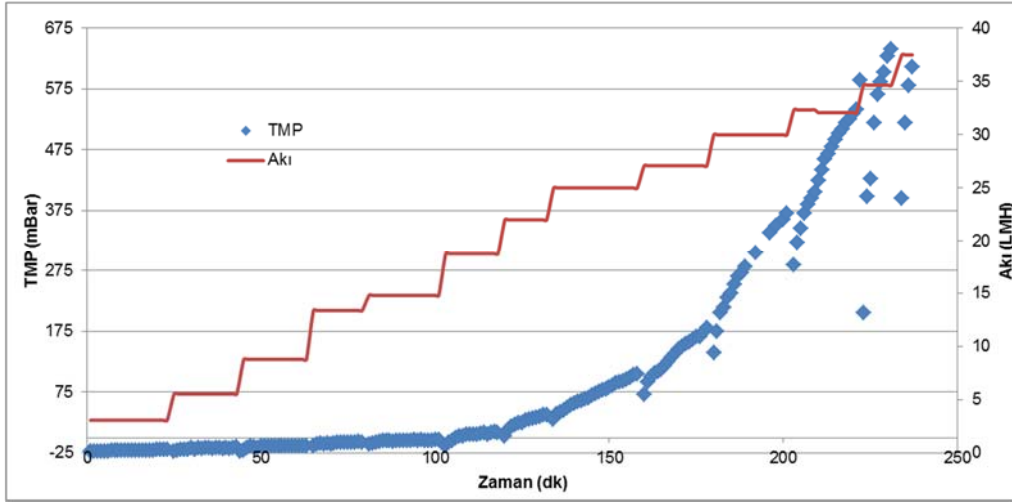
**Şekil 20.** AnMBR'de kek sıyırması sırasında çekilen görseller

Membran tıkanması akı ile artmakta olup, tıkanmanın minimize edilmesi amacıyla genellikle kritik akı olarak tabir edilen akının altında MBR'lerin çalışması tavsiye edilmektedir. Bu kapsamda kritik akı; tıkanmanın zamanla artmadığı en yüksek akı olarak tanımlanabilir (Le Clech vd., 2003; Pollice vd., 2005). Kritik akı belirlenmesinde en çok kullanılan metot kademeli akı artımı modeli olup, bu yöntemde belli zaman aralıklarında (10-20 dakika) akı arttırılır ve TMP'de meydana gelen artış dikkate alınarak kritik akı belirlenir. Bu metoda göre literatürde yapılan bir çalışma aşağıda Şekil 21'de örnek olarak sunulmuştur. Şekil 21'de, akı değerinin yaklaşık 10 L/(m<sup>2</sup>.saat) değerini geçmesiyle birlikte TMP'deki artış çok hızlı bir şekilde olmaktadır. Dolayısıyla, Şekil 21'de verilen koşullar için kritik akı yaklaşık 10 L/(m<sup>2</sup>.saat) olarak alınabilir.



**Şekil 21.** Kritik akı belirlenmesinde kademeli akı artışı metodu (Le Clech vd., 2003)

Bu çalışmada da kritik akı kademeli akı artışı metodu (Le Clech vd., 2003) kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla kritik akı belirlenmesi için akı 5 LMH değerinden kademeli olarak AnMBR'de 30-40 LMH değerine yükseltilmiştir. Kritik akı belirlenmesinde akı arttırılması sırasında geçirgenliğin ani olarak düştüğü veya TMP'nin ani olarak arttığı akı değeri dikkate alınmıştır. Aşağıda örnek bir kritik akı çalışması verilmiştir (Şekil 22). Bu kritik akı grafiği incelendiğinde; akı 12 LMH iken basınç artışı düşük seviyelerde iken akının 15 LMH'a çıkarılması ile basınç hızlı bir şekilde artmaktadır. Buna bağlı olarak kritik akının bu aşamada AnMBR için 12 LMH olduğu söylenebilir.



**Şekil 22.** Çalışmada AnMBR'de yapılmış olan örnek bir kritik akı çalışması

Çamur viskozitesi membran performansını iki nedenle etkilemektedir. Birincisi membrandan suyun çekimi sırasında meydana gelecek enerji kaybı nedeniyle ikincisi ise membran tankındaki karışık sıvının özelliklerinin etkilenmesi nedeniyledir. Viskozite; membran filtrasyon performansını etkilediği kadar MBR işletiminde enerjiyi de önemli şekilde etkilemektedir (Hasar vd., 2004; Wu vd. 2007). Viskozitenin en önemli etkileri ise; oksijen kütle transferi, borularda enerji kaybı, membran yüzeyinde madde transferi ve çamur susuzlaştırma üzerinedir (Hasar vd., 2004).

Çalışmada viskozitenin özel bir önemi vardır. AnMBR'de sülfat indirgeyen koşullarda sülfür üretilmekte olup, oluşan sülfür ile metaller çöktürülmektedir. Böylece reaktöre çöken ağır metaller çamurun karakteristiğini önemli derecede etkileyecek olup, viskozitenin artmasına neden olacaktır. Bilindiği gibi Newtonian akışkanlar için kesme kuvveti (shear stress) ve hız diyagramı ilişkisi aşağıdaki gibi verilebilir (Hasar vd., 2004);

$$\tau = \mu \frac{dv}{dx} \quad (16)$$

Burada

- ✓  $\tau$ , kesme kuvveti,
- ✓  $dv/dx$  hız gradyanı veya kesme hızı,
- ✓  $\mu$  ise kesin viskozitedir.

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

$$\tau = m \left( \frac{dv}{dx} \right)^n \quad (17)$$

Bu denklemde

- ✓  $m$  akışkanlık katsayısı,
- ✓  $n$  ise sıvı davranış endeksi olarak bilinir.

Eğer aktif çamurun katı madde içeriği hacimsel olarak oldukça yüksek ise, düşük kesme kuvvetleri altında çamurda her hangi bir deformasyon veya hareket gözlenemez ve yukarıda verilen denklemler kullanılamaz hale gelir. Dolayısıyla, akışın başlaması için uygulanan kesme kuvveti  $\tau_0$  değerini aşması gerekir. Bu durumda aşağıda verilen model kullanılır.

$$\tau = \tau_0 + m \left( \frac{dv}{dx} \right)^n \quad (18)$$

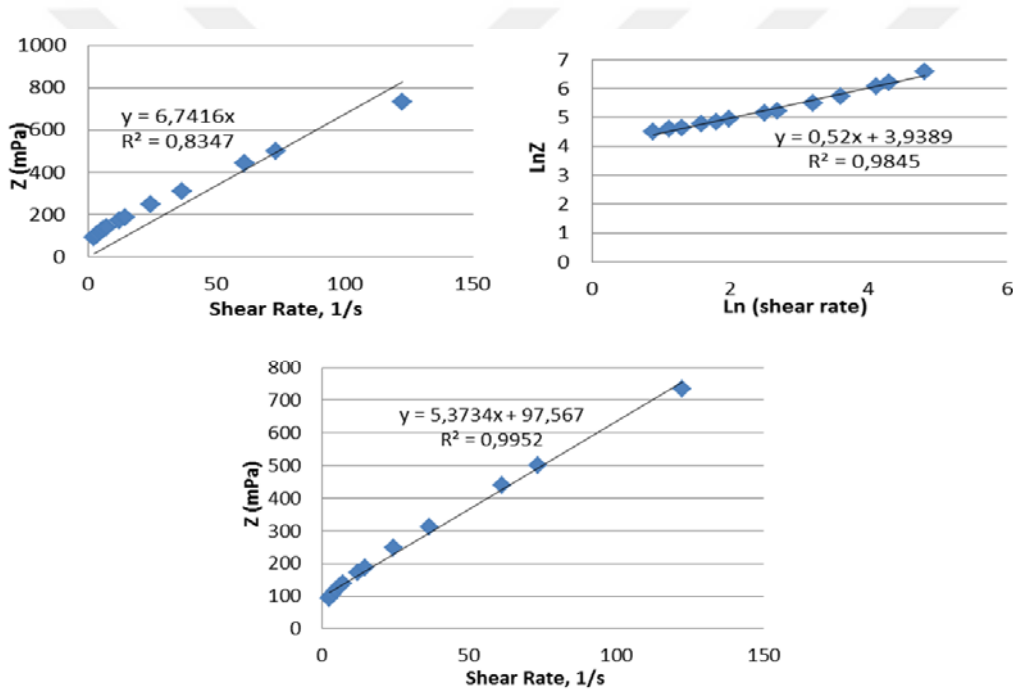
Bu denklemde  $n=1$  olması durumunda denklem aşağıdaki gibi yazılabilir ve denklem de Bingham plastik model olarak bilinir;

$$\tau = \tau_0 + \eta \frac{dv}{dx} \quad (19)$$

Burada  $\eta$  plastik viskozitedir (Hasar vd., 2004).

Çalışmada, aşağıdaki fotoğrafta verilen Brookfield, LVDV-E viskozitemetre ile ölçüm yapılmıştır (Şekil 24). Viskozite değerlerinin belirlenmesi için, reaktörden belirli

zaman aralıklarında alınan numune ile çalışmalar yapılmıştır. Cihaz farklı rpm lerde işletilerek kesme kuvvetleri hesaplanmış ve sonra da her üç model için denemeler yapılmıştır. Zaman zaman değişiklik olsa da Bingham plastik modelinin genellikle daha iyi sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Örnek olarak aşağıda AnMBR'den alınan bir çamur numunesi için her üç modelin de uygulaması ve doğrusallaştırılmış denklemler için  $r^2$  değerleri verilmiştir (Şekil 23). Örnekte görüldüğü gibi en yüksek  $r^2$  değeri Bingham plastik modeli için gözlenmiş olup, yukarıdaki örnek için  $\tau_0$  değeri yaklaşık olarak 98 mPa, plastik viskozite ( $\eta$ ) değeri ise 5,37 mPa.s veya 5,37 centipoise (cP) olarak belirlenmiştir. Benzer yaklaşımla viskozite değerleri hesaplanmış ve farklı işletme periyotları için sonuçlar sunulmuştur.



**Şekil 23.** Farklı viskozite modelleri için örnek bir AnMBR çamurunda elde edilen sonuçlar. Üstteki: Newtonian akışkan, ortadaki: Ostwald de Vaele modeli, alttaki: Bingham plastik modeli.



Şekil 24. Çalışmadan kullanılan viskozite metre ve kullanılan spindle (başlık)



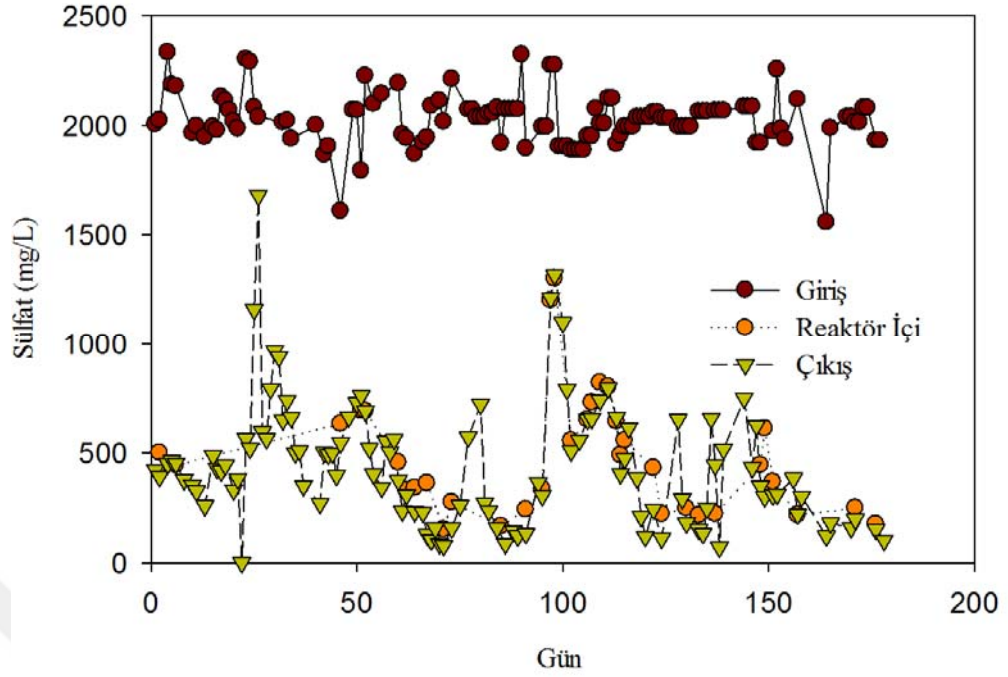
### **3. BULGULAR VE TARTIŞMA**

#### **3.1. Dört Kat Seyreltilmiş Sentetik AMS ile Beslenen AnMBR Performansı**

Çalışmada gerçek bir AMS'yi temsil etmek üzere Tablo 2'de verilen metal konsantrasyonları baz alınmıştır. Yukarıda da bahsedildiği gibi AMS nin temsili metal konsantrasyonlarının belirlenmesinde daha önce tez danışmanı tarafından gerçek bir AMS ile yapılan çalışmaya ait veriler kullanılmıştır (Sahinkaya vd., 2011). Bu kapsamda sentetik atıksu metal içeriği ilk olarak 4 kat seyreltilerek reaktöre beslenmiş ve uzun süre zarfında reaktörlerin performansı incelenmiştir. Aşağıda AnMBR için elde edilen sonuçlar detaylı bir şekilde verilmiştir.

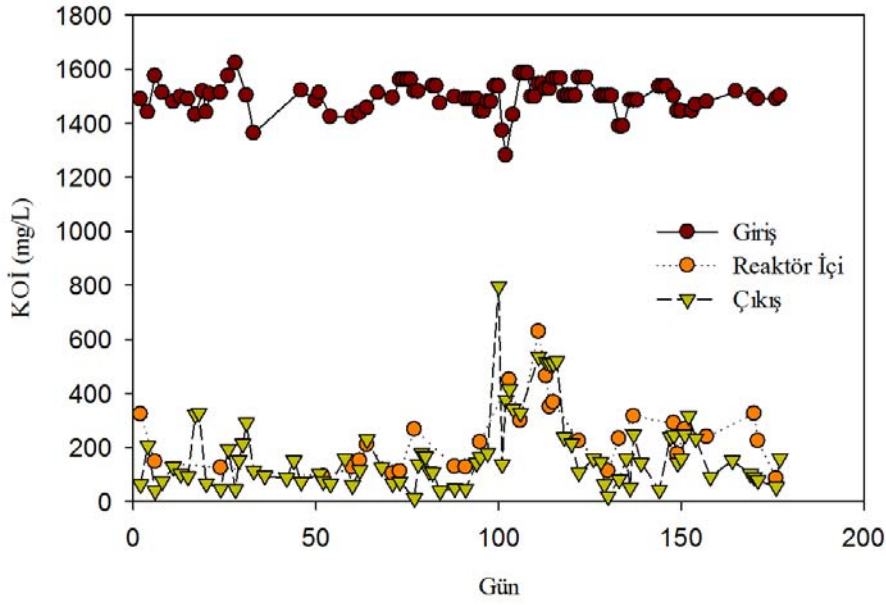
##### **3.1.1. AnMBR'de Sülfat Giderimi ve KOİ Oksidasyonu**

Gerçek bir AMS (Sahinkaya et al. 2011) baz alınarak 4 kat seyreltilerek oluşturulan AMS (Tablo 4) ile 180 gün boyunca AnMBR işletilmiş olup, giriş, reaktör içi ve süzüntü sülfat ve KOİ konsantrasyonlarının değişimi aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir. Şekil 25'de görüldüğü gibi, sistemin metal içeren AMS ile beslenmesi durumunda oldukça yüksek sülfat giderim performansları elde edilmiş olup, genel olarak metalsiz beslene AnMBR'ye kıyasla (Sahinkaya vd., 2018) %10 oranında artış olmuştur. Bu artışa paralel olarak sülfür üretiminde de kısmi bir artış olmuş (%3 civarında), fakat sülfür üretimi sülfat indirgenmesiyle aynı oranda artmamıştır. Bunun nedeni ise; ilave edilen metallerin MeS çökelekleri oluşturarak bir kısım sülfürü tüketmesidir. İşletmenin 27. gününde reaktörde meydana gelen teknik bir problemden dolayı sistem hava almış, bu süreçte sülfat giderim verimi %83'den %40 lara kadar düşmüş, sülfür konsantrasyonu 50 mg/L nin altına düşmüştür. Bu olumsuzluğa rağmen KOİ giderim veriminin %80 oranında olmuştur. Çalışmanın 41. gününden itibaren sistemdeki teknik sorunlar giderilerek tekrar devreye alınmış ve sistemin çok kısa sürede eski performansına ulaştığı saptanmıştır. Sistemdeki bu hızlı toparlamanın nedeninin membran sayesinde biyokütlenin sistemde tam olarak tutulması olduğu düşünülmektedir.



**Şekil 25.** AnMBR'nin 4 kat seyreltilmiş AMS ile beslenmesi durumunda sülfat giderimlerin performansı

Metal ilavesiyle sülfat giderim veriminin artmasının temel nedeni ise; sülfat indirgeyen bakteriler (SİB) lerin ihtiyaç duydukları inorganik metallere daha kolay erişimidir. Metal içermeyen sentetik su ile besleme durumunda; reaktör girişinde metaller düşük konsantrasyonlarda olup, bu metallerin de sülfür ile çökmesiyle birlikte SİB ler için gerekli inorganikler ortamda çok düşük konsantrasyonlarda olup, SİB aktivitesini olumsuz etkilemektedir. Metal ilavesiyle birlikte sıvı ortamda her ne kadar metaller önemli oranda çöktürülse de, metalsiz ortama göre daha yüksek iz metal konsantrasyonları olup, bu metallerin varlığı SİB performansını olumlu etkilemektedir. Benzer bulgular; farklı reaktör alternatifleri kullanılarak AMS arıtım performansının incelendiği farklı çalışmalarda da gözlenmiştir (Bekmezci vd., 2011; Sahinkaya ve Gungor 2010).



**Şekil 26.** AnMBR'nin 4 kat seyreltilmiş AMS ile beslenmesi durumunda KOİ giderimlerin performansı

Şekil 25 incelendiğinde zamana bağlı olarak sülfat giderim verimlerinde dalgalanmalar gözlenmektedir. Bunun nedeni ise; membran yüzeyinden yapılacak analizler için numune alınması ve membranların temizlenmesi için reaktörün açılması sırasında sisteme hava sızması olduğu düşünülmektedir. Fakat sistem kısa sürede toparlanarak yüksek sülfat giderimleri elde edilmektedir. Ayrıca, kek tabakaları yer yer 1,5-2 cm kalınlıklara ulaşmıştır ve bu kek tabakasının membrandan uzaklaştırılması sonucu da çıkıştaki sülfat konsantrasyonu artmıştır. Bunun nedeni ise, kek tabakasında bulunan aktif biyokütle ikincil bir dinamik membran olarak görev yapmakta ve süzüntü suyu reaktör içerisine kıyasla daha düşük sülfat konsantrasyonları içermektedir. Dolayısıyla, gerek numune alımları ve gerekse membran yıkanması sırasında kek tabakasının giderilmesi haliyle süzüntü suyunda konsantrasyonların kek tabakasının yeniden oluşumuna kadar artmasına neden olmuştur. Bu kapsamda, işletmenin 96. gününde çekilen kek tabakasına ait görsel Şekil 27'de gösterilmiştir.



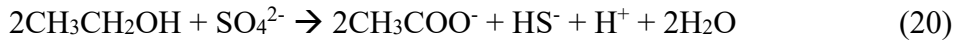
**Şekil 27.** Çalışmanın 96. gününde yapılan MBR yıkamasında çekilen kek görüntüsü

Reaktör içinde elde edilen sülfat ve KOİ giderim verimleri de süzöntü ile paralel dalgalanmalara sahip olup, elde edilen giderim verimleri nispeten daha düşüktür (Şekil 26). Bunun temel sebebi ise atıksuyun membrandan çekilmesi sırasında membran üzerinde oluşmuş olan kek tabakasındaki bakterilerin suyun geçişi sırasında ikincil bir arıtım gerçekleştirmeleridir. Benzer sonuçlara farklı çalışmalarda da rastlanılmıştır (Yurtsever vd., 2015, 2016; Yurtsever vd., 2016). Sülfidojenik etanol oksidasyonu sırasında asetat üretilmekte olup, asetatın oksidasyonu hız sınırlayan basamaktır (Sahinkaya vd., 2007; Kaksonen vd., 2003). Reaktörde yüksek KOİ giderimleri elde edilmiş olup, bu durum yüksek asetat gideriminin bir kanıtıdır. Aynı zamanda AnMBR'de yüksek sülfür konsantrasyonları elde edilmiş olması da yüksek asetat tüketiminin gerçekleştiğini göstermektedir.

Metal içeren sentetik AMS ile beslenen AnMBR için işletme koşulları Tablo 5'de sunulmuş olup, HRT 2 ile 1,28 gün arasında değiştirilmiş olmakla birlikte, bu değişim sistem performansını önemli derecede etkilememiştir. Reaktör içinde ve süzöntü de ortalama sülfat konsantrasyonları, sırasıyla,  $408 \pm 180$  mg/L (%80 indirgeme) ve  $387 \pm 194$  mg/L (%81 indirgeme) olarak belirlenmiştir. Benzer olarak reaktör içinde ve

süzüntüde ortalama KOİ konsantrasyonları, sırasıyla, 238±129 mg/L (%84 giderim) ve 177±143 mg/L (%88 giderim) olarak belirlenmiştir.

Organik maddelerin oksidasyonu neticesinde elektron üretilmekte olup, bu elektronlar sülfat indirgenme, metanojenik aktivite veya hücre büyümesinde kullanılmaktadır. Karbon oksidasyonundan sülfat indirgenmesine olan elektron akışı reaksiyon 20 ve 21 baz alınarak hesaplanabilir. Buna göre; her mg sülfatın giderilmesi için 0,67 mg KOİ gereklidir.



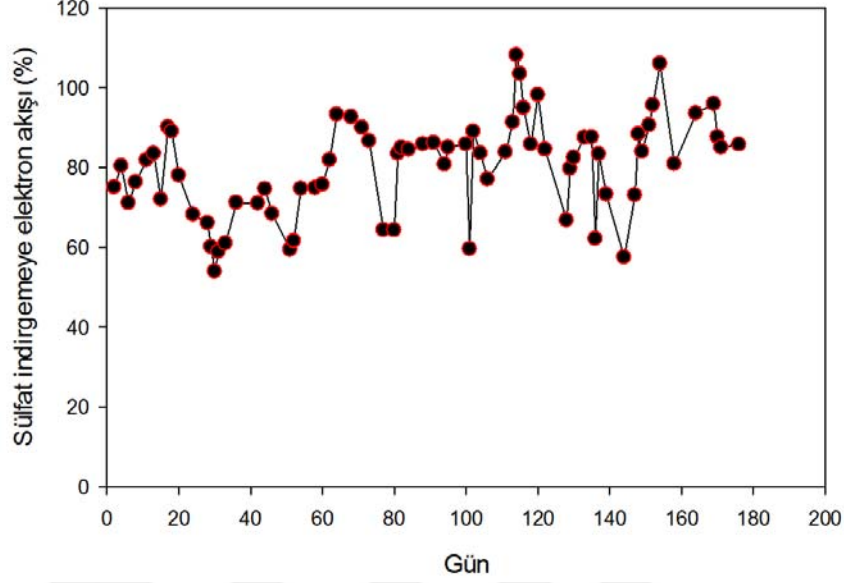
Aşağıdaki eşitlik elektron akışının hesaplanmasında kullanılmıştır;

$$\% \text{ Elektron akışı} = 100 [0.67(\text{SO}_{4,0} - \text{SO}_{4,e})] / (\text{KOİ}_0 - \text{KOİ}_e) \quad (22)$$

Burada,  $\text{SO}_{4,0}$  ve  $\text{SO}_{4,e}$  sırasıyla giriş ve çıkış sülfat konsantrasyonları,  $\text{KOİ}_0$  ve  $\text{KOİ}_e$ 'de giriş ve çıkış KOİ konsantrasyonlarıdır.

Reaktör işletimi süresince elektronların sülfata akış oranı denklem 22'ye göre hesaplanmış olup, ayrıca Şekil 28'de sunulmuştur. Tüm işletim periyodu boyunca elektronların sülfata akış oranı %80±12 olmuştur. Bununla birlikte reaktörün daha stabil olduğu son dönemde bu değer %90 lar civarına ulaşmıştır. Daha önce yapılan bir çalışmada ise (Ucar vd., 2011) akışkan yataklı reaktörde (FBR) etanol oksidasyonu neticesinde elektronların sülfata akış oranı %75±14 olarak belirlenmiştir. Elektronların geri kalanını ise; fermantasyon ve/veya biyokütle büyümesi amacıyla kullanılmış olabileceği belirtilmiştir. Başka bir çalışmada (Sahinkaya ve Yucesoy 2010) anaerobik perdeli reaktörde elektronların sülfata akış oranı %85 olarak, Sahinkaya (2009) tarafından CSTR reaktörde ise %83 olarak belirtilmiştir. Dolayısıyla, elektronların sülfata akış oranları reaktör tipi, işletme koşulları ve beslenen organik maddeye bağlı olmakla birlikte, bu değerlerin mümkün olduğunca yüksek olması istenir. Çünkü bu

değer büyüdükçe sülfat indirgenme amacıyla dışarıdan ilave edilmesi gereken organik madde düşecektir.

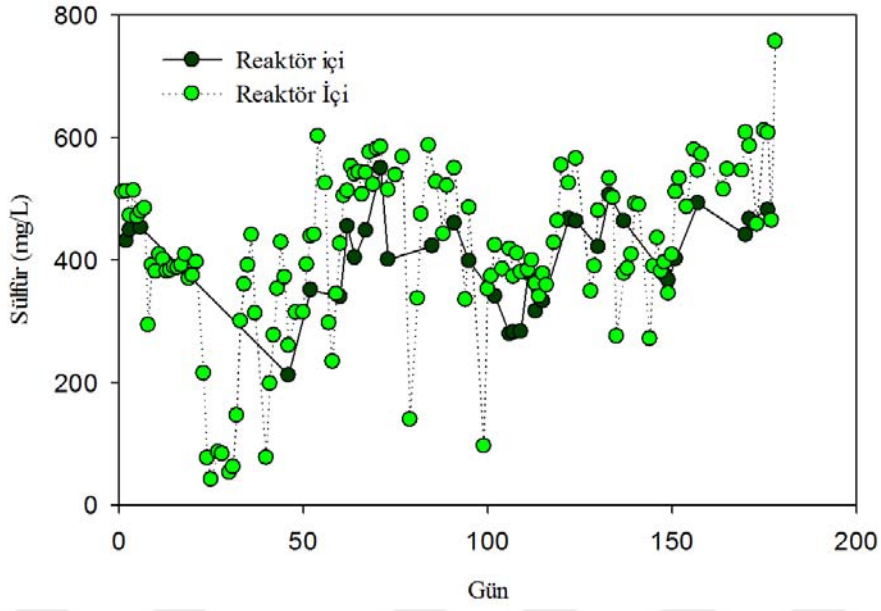


Şekil 28. AnMBR'nin 4 kat seyreltilmiş AMS ile beslenmesi durumunda elektronların sülfata akış oranı

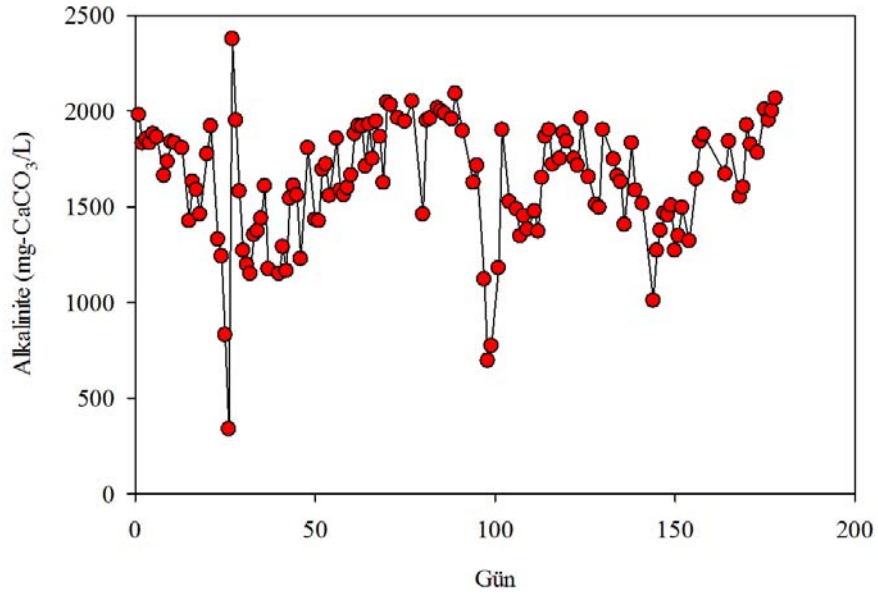
### 3.1.2. AnMBR'de Alkalinite ve Sülfür Oluşumu

Çözülmüş sülfür konsantrasyonunun ve üretilen alkalinitenin zamana bağlı olarak değişimi sırasıyla Şekil 29 ve Şekil 30'da gösterilmiştir. Hem alkalinite hem de sülfür konsantrasyonu sülfat giderimine paralel olarak değişmiştir. İşletim sürecinde sülfür konsantrasyonundaki ani düşüşler numune almak veya membran temizliği amacıyla reaktör kapağının açılması nedeniyle oluşmakta olup, kısa zaman içerisinde sülfür eski seviyesine ulaşmaktadır. AnMBR'de sülfür konsantrasyonu 400 mg/L civarında olmakla birlikte 600 mg/L seviyelerine kadar ulaşmıştır.

Sülfat indirgeme prosesinde oluşan alkalinite nedeniyle permeatta alkalinite konsantrasyonu 1500-2000 mg/L CaCO<sub>3</sub> arasında seyretmiştir. Dolayısıyla, yüksek seviyede alkalinite üretim potansiyeli olduğu belirlenmiştir.



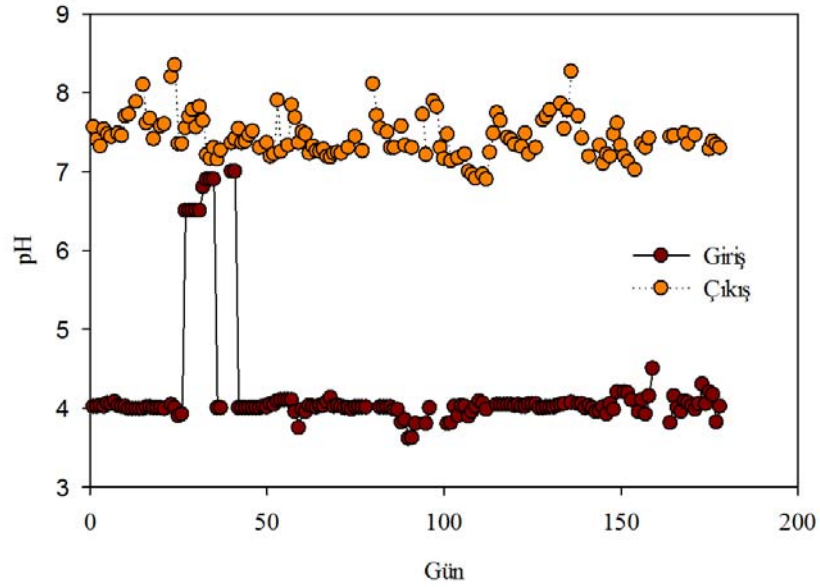
Şekil 29. AnMBR'nin 4 kat seyreltilmiş AMS ile beslenmesi durumunda çözülmüş sülfürün zamanla değişimi



Şekil 30. AnMBR'nin 4 kat seyreltilmiş AMS ile beslenmesi durumunda alkalinitenin zamanla değişimi

AnMBR işletimi süresince, giriş pH 3,7–4,0 arasında değişmiş olmasına rağmen, etanol oksidasyonu ve sülfat indirgenmesi neticesinde alkalinite üretimi nedeniyle

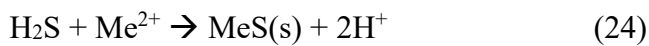
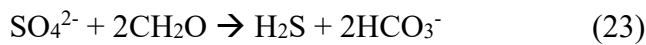
çıkışta 7,2 seviyelerine yükselmiştir. Dolayısıyla, giriş pH değerlerinin oldukça düşük olmasına rağmen, her hangi bir alkali kimyasal ilave etmeden biyolojik olarak üretilen alkalinite ile pH değerlerinin yükselmesi oldukça önemlidir. Şekil 31'de AnMBR giriş ve çıkış pH değerleri gösterilmiştir. 27. gün ile 41. gün arasında reaktörde yaşanan fiziksel sorunlardan dolayı sistem hava almış, sülfat indirgeme verimi %40 lara kadar düşmüştür. Bu süreçte çıkış alkalinitesi kademeli olarak azalmış ve 300 mg CaCO<sub>3</sub>/L ye kadar düşmüştür. Bu sebeple 250 mg CaCO<sub>3</sub>/L alkalinite içeren metalsiz besinle 9 gün boyunca beslenmiştir. Reaktördeki teknik sorunların çözülmesiyle birlikte, tekrar giriş pH değeri 3,7-4,0 aralığına getirilerek reaktör düşük pH ya sahip metal içeren AMS ile beslenmiştir.



**Şekil 31.** Anaerobik MBR'de giriş ve çıkış pH değerlerinin zamanla değişimi

### 3.1.3. Ağır metal giderimi

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





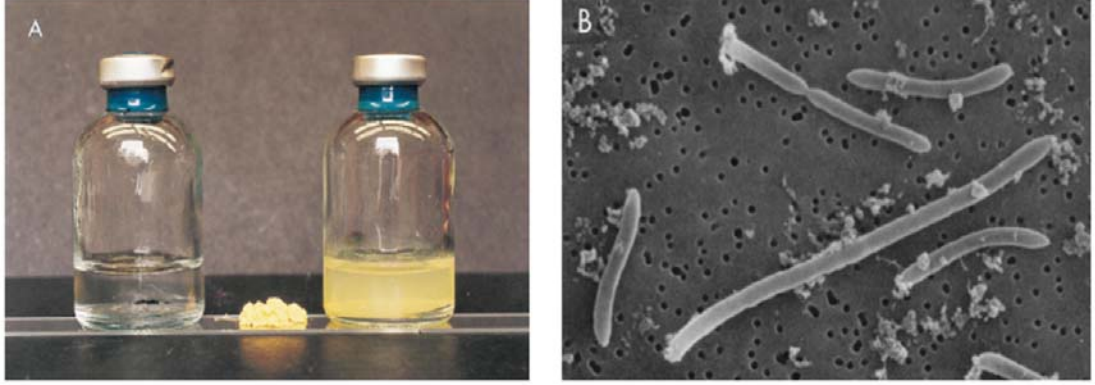
Sülfür ile metaller oldukça kolay çökelebilen düşük çözünürlük çarpım değerlerine sahip bileşikler oluştururlar. Oluşan metal-sülfür bileşikleri metal-hidroksit bileşiklerine kıyasla çok daha kolay çökebilmekte ve daha düşük çözünürlük çarpım değerleri nedeniyle çıkıştaki metal konsantrasyonları çok daha düşük değerlerde olabilmektedir. Aşağıda farklı metaller için Me-S ve Me(OH)<sub>2</sub> çökelekleri için çözünürlük çarpımı değerleri sunulmuştur. Tablo 8'de görüldüğü gibi birçok metalin sülfür ile oluşturduğu çökelek için çözünürlük çarpımı değerleri daha düşük olup, metaller sülfür ile çok daha kolay çöktürülebilecek ve çıkışta çok daha düşük metal konsantrasyonlarına ulaşılabilir.

**Tablo 8.** Metal-sülfür ve metal-hidroksit çökeleklerine ait çözünürlük çarpım değerleri (Sahinkaya vd., 2011)

	Çözünürlük Çarpımları (mol/L)	
	S <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup>
<b>Al</b>	2x10 <sup>-7</sup>	1.3x10 <sup>-33</sup>
<b>Co</b>	4.0x10 <sup>-21</sup> (α-CoS) 2.0x10 <sup>-25</sup> (β-CoS)	5.9x10 <sup>-15</sup>
<b>Cu</b>	6.3x10 <sup>-36</sup>	2.2x10 <sup>-20</sup>
<b>Fe</b>	6.3x10 <sup>-18</sup>	4.9x10 <sup>-17</sup>
<b>Mn</b>	2.5x10 <sup>-10</sup> (MnS amorphous) 2.5x10 <sup>-13</sup> (MnS crystalline)	1.9x10 <sup>-13</sup>
<b>Ni</b>	3.2x10 <sup>-19</sup> (α-NiS) 1.0x10 <sup>-24</sup> (β-NiS) 2.0x10 <sup>-26</sup> (γ-NiS)	5.5x10 <sup>-16</sup>
<b>Zn</b>	1.6x10 <sup>-24</sup> (α-ZnS) 2.5x10 <sup>-22</sup> (β-ZnS)	3x10 <sup>-17</sup>

Fakat daha önce de bahsedildiği gibi arsenik için durum biraz karmaşıktır. Genel kanı olarak As<sup>+5</sup>'in As<sup>+3</sup>'e indirgenmesiyle elementin mobilitesinin arttığı kabul edilir. Fakat ortamda sülfür bulunması durumunda oldukça stabil bir çökelek olan As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (orpiment) oluşarak ortamdan arseniğin giderilmesi sağlanır. Newman ve ark. (1997)

tarafından yapılan kesikli deneylerde  $As^{+5}$  ve sülfatın indirgenmesiyle sarı renkli orpiment ( $As_2S_3$ )'in gözlemlendiği rapor edilmiş olup Şekil 32'de bu oluşum ayrıca gösterilmiştir.



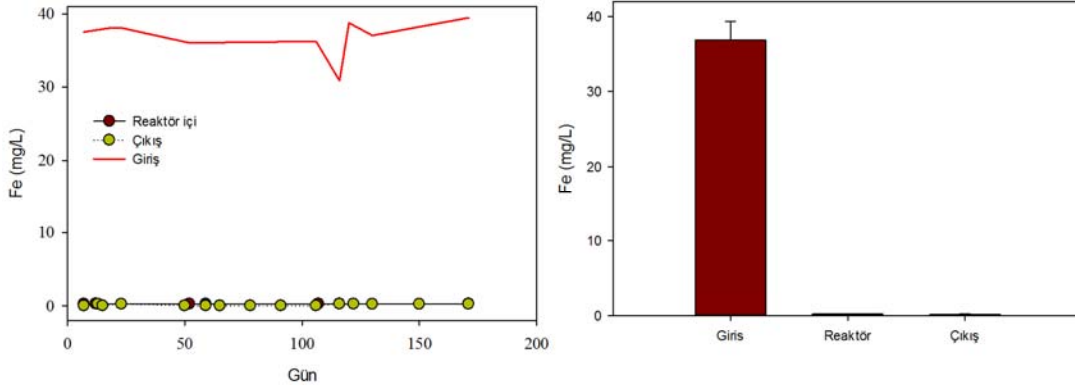
**Şekil 32.**  $As_2S_3$  çökeleği oluşmadan önce ve sonra kesikli reaktöre ait fotoğraf (A) ve *D. auripigmentum*'un 8 günlük inkübasyondan sonra  $As_2S_3$  çöktürdüğünü gösteren taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

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



Fakat Fe varlığında  $As_2S_3$  yerine  $FeAsS$  çökeltisi oluşabilir ve böylece çözelti ortamından  $As^{3+}$  giderimi mümkün olabilir (Sahinkaya vd., 2014). Ayrıca, daha önceki çalışmalarda da düşük sülfür konsantrasyonlarında arseniğin daha kolay çökebildiği de belirlenmiştir (Altun vd., 2014). Aşağıda her bir metal için giderim performansları detaylı olarak tartışılmıştır.

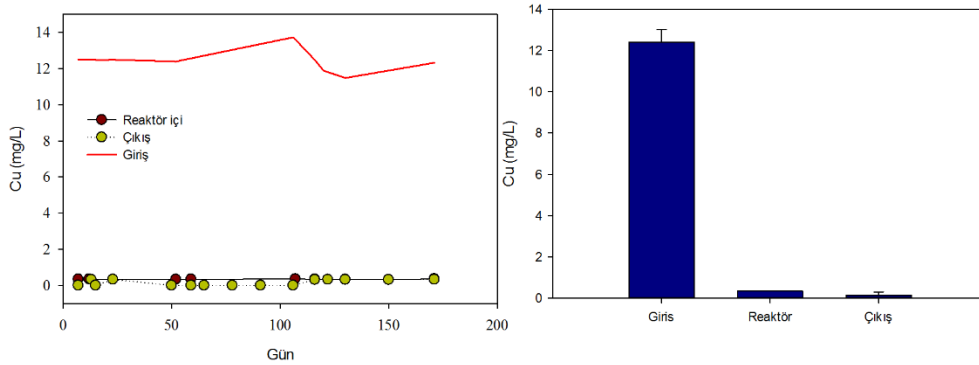
Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Fe konsantrasyonlarının zamana bağlı olarak değişimi ve ortalama değerleri aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir.



**Şekil 33.** Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Fe konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması

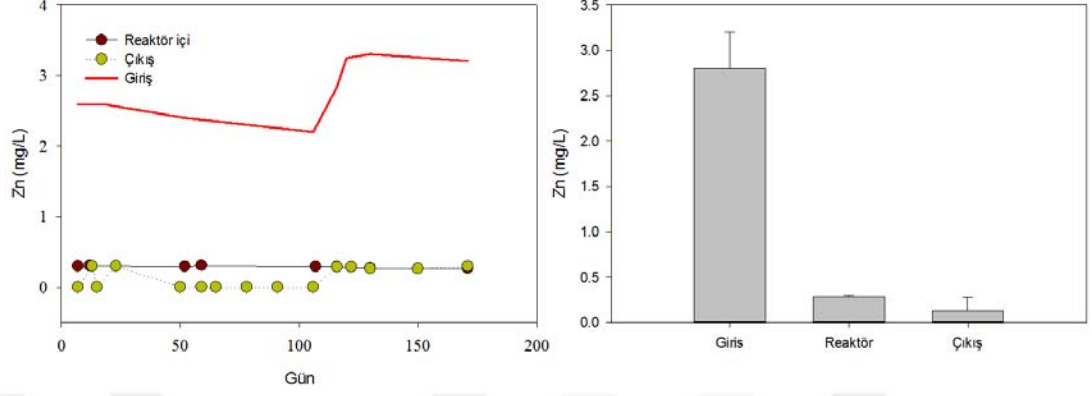
Şekil 33'de de görüldüğü gibi giriş, reaktör içi ve çıkış Fe konsantrasyonları ortalama değerleri  $37 \pm 2,5$  mg/L,  $0,25 \pm 0,01$  mg/L,  $0,12 \pm 0,1$  mg/L olmuştur. Dolayısıyla, toplam Fe giderim performansı %99,7 olmuştur. Membrandan geçiş sırasında bir kısım Fe daha giderilmiş olup bunun ana nedeni ise kek içerisinde oluşan sülfür ve kek tarafından fiziksel adsorpsiyon ile ilave metal giderimidir.

Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Cu konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması aşağıdaki şekilde verilmiştir. Şekil 34'te de görüldüğü gibi giriş, reaktör içi ve çıkış Cu konsantrasyonları ortalama değerleri  $12,4 \pm 0,64$  mg/L,  $0,33 \pm 0,01$  mg/L,  $0,15 \pm 0,1$  mg/L olmuştur. Dolayısıyla toplam Cu giderim performansı %97,3 olmuştur.



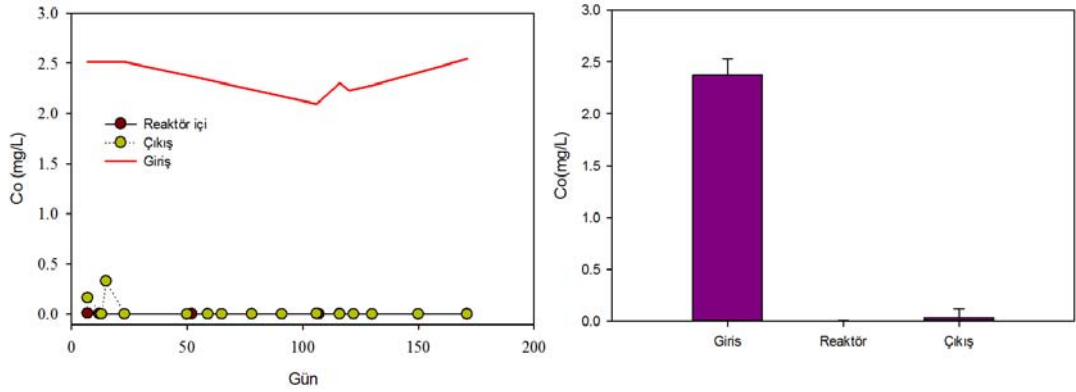
**Şekil 34.** Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Cu konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması

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



**Şekil 35.** Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Zn konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması

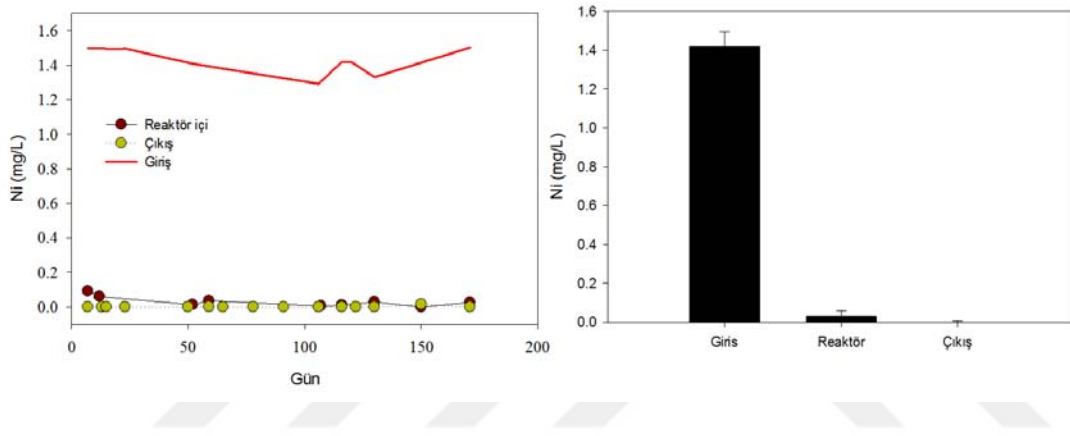
Şekil 35’de görüldüğü gibi reaktör içi ve çıkış Zn konsantrasyonları ortalama değerleri  $0,28 \pm 0,01$  mg/L,  $0,13 \pm 0,14$  mg/L olmuştur. Dolayısıyla, toplam Zn giderim performansı %95 olmuştur. Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Co konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi aşağıdaki şekilde verilmiştir.



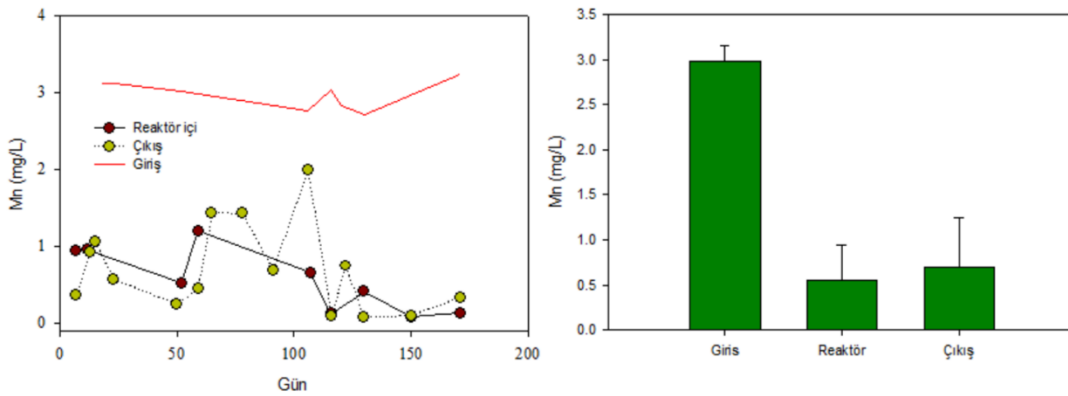
**Şekil 36.** Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Co konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması

Şekil 36'dan da görüldüğü gibi reaktör içi ve çıkış Co konsantrasyonları sırasıyla 0,003 mg/L ve 0,0028 mg/L olmuştur. Dolayısıyla, oldukça düşük çözünürlük çarpımı değerlerinden dolayı çıkış Co konsantrasyonları düşük değerlere indirilebilmiştir.

Şekil 37'de giriş, reaktör içi ve çıkış Ni konsantrasyonlarının değişimleri verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi giriş, reaktör içi ve çıkış Ni konsantrasyonları ortalama değerleri 1,42 mg/L, 0,03 mg/L ve 0,001 mg/L olmuştur. Dolayısıyla, toplam Ni giderim performansı >%99 olmuştur.

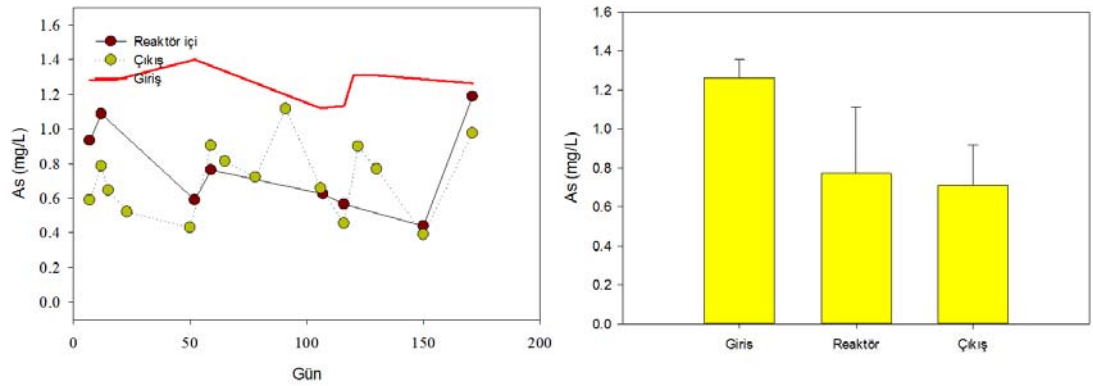


**Şekil 37.** Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Ni konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması



**Şekil 38.** Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Mn konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması

Şekil 38'de giriş, reaktör içi ve çıkış Mn konsantrasyonlarının değişimleri verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi giriş ve çıkış Mn konsantrasyonları ortalama değerleri  $2,98 \pm 0,18$  mg/L, 0,7 mg/L olmuştur. Dolayısıyla, toplam Mn giderim performansı  $> \%76,5$  olmuştur. Daha önce tartışılan metallere kıyasla Mn giderim verimi kısmen düşüktür. Bunun nedeni ise Tablo 8'den de görüldüğü gibi MnS'nin çözünürlük çarpım değerlerinin diğer MeS'lere kıyasla oldukça yüksek olması ve  $Mn(OH)_2$  ile MnS çözünürlük çarpım değerlerinin yaklaşık eşit olmasıdır. Dolayısıyla, Mn hem MnS hem de  $Mn(OH)_2$  olarak çökebilmektedir.



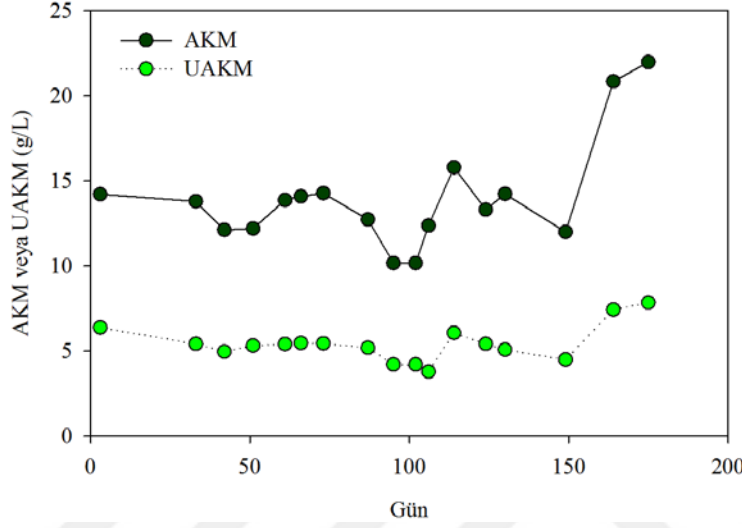
**Şekil 39.** Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen As konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması

AnMBR giriş, reaktör içi ve çıkış As konsantrasyonları Şekil 39'da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi As giderim performansı oldukça düşük olup, %40-45 aralığında giderim performansı gözlenmiştir. Diğer metallere kıyasla As giderim veriminin nispeten düşük olmasının nedeni yukarıda da anlatıldığı gibi düşük Fe konsantrasyonu ve kıyasla yüksek sülfür konsantrasyonudur. Fakat bu kadar düşük Fe konsantrasyonlarında dahi %45 civarında As giderimi gözlenmesi oldukça önemlidir.

### 3.1.4. AKM-UAKM değişimi ve SMP-EPS- üretimi

Reaktördeki AKM-UAKM konsantrasyonlarının değişimi Şekil 40'da gösterilmiştir. Reaktörde başlangıçta AKM ve UAKM konsantrasyonları, sırasıyla, 14,2 g/L ve 6,4 g/L olup, reaktörde sülfür konsantrasyonlarının artması ve reaktörün ağır metallerle

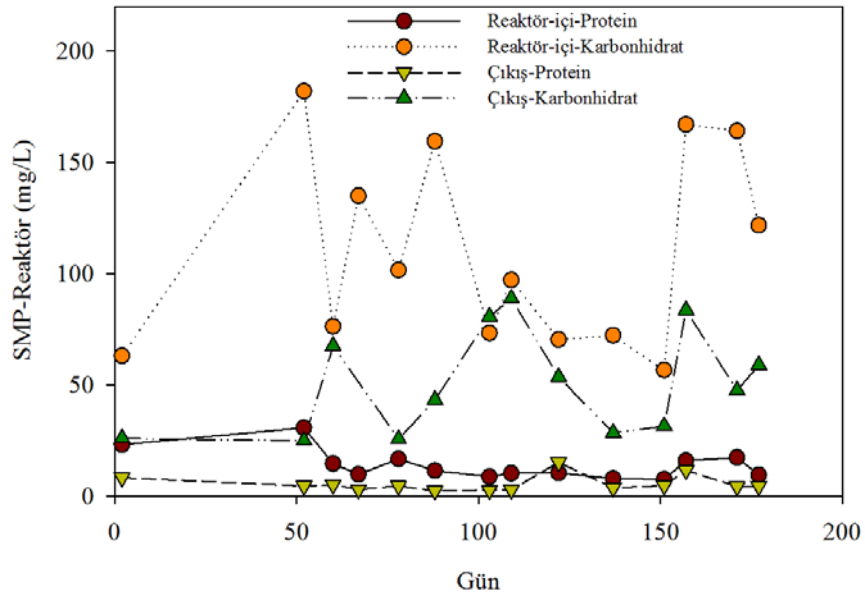
beslenmesi sonucu bazı mikroorganizmaların ölmesi nedeniyle ilk günlerde AKM-UAKM konsantrasyonlarında çok az azalma gözlenmiştir. Reaktör de 1-33. günler arasında stabilitesinin sağlanmasıyla, reaktör içerisinde sülfat indirgeyen bakterilerin ortam koşullarına adapte olmasıyla birlikte AKM ve UAKM konsantrasyonları sırasıyla 14,1 g/L ve 7,2 g/L seviyelerine ulaşmıştır.



**Şekil 40.** AnMBR’de AKM ve UAKM konsantrasyonlarının zamanla değişimi

Reaktörde 37. günde yaşanan fiziksel problem nedeniyle bir miktar çamur kaybı yaşanmış ve AKM-UAKM konsantrasyonu sırasıyla yaklaşık 12 g/L ve 4,8 g/L seviyelerine gerilemiştir. Ancak reaktörün tekrardan uygun şekilde işletilmesi ile konsantrasyonlar, özellikle AKM, artma eğilimine girmiştir. Reaktör işletiminin 135. gününden sonrasında AKM ve UAKM konsantrasyonundaki ani artışın nedeni ise, kek tabakasının koparak reaktör içine karışması olmuştur. Membranlar üzerinde uzun süre işletim neticesinde kek tabakası oluşmakta ve ancak membranların etkili bir şekilde fiziksel (dışarıda yıkama) veya gaz sıyırma hızının ani yükseltilmesiyle kek tabakası sıyrılarak reaktör içine karışabilmektedir. Tablo 5’de görüldüğü gibi 159. günden sonra akı düşürülmüş, 166. günde ise gaz sıyırma hızı arttırılmıştır. Bu gibi değişiklikler membran kekinin sıyrılarak reaktöre karışmasına ve AKM ile UAKM konsantrasyonlarının yükselmesine neden olduğu düşünülmektedir.

İşletim süresince reaktörde SMP ve EPS konsantrasyonlarının değişimi, sırasıyla, Şekil 41 ve Şekil 43'de verilmiştir. Reaktöre metal ilavesiyle birlikte işletmenin ilk günlerinde SMP ve EPS konsantrasyonlarının artma eğiliminde oldukları görülmüştür. Sonrasında ise sabitleme veya düşme eğilimleri görülmekte olup, ilk günlerdeki artışın nedeninin mikroorganizmaların metalli ortama adapte olma eğilimlerinin bir sonucu olduğu düşünülmektedir. Çalışma boyunca membran ve kek tabakası sayesinde %40-50 arasında SMP'nin tutulduğu gözlenirken, 100-115. günler aralığında SMP tutulma verimi %12-18 seviyelerine gerilemiştir. Bunun nedeni ise, belirtilen günlerde muhtemelen kek tabakasının kıyasla daha ince ve gözenekli olmasıdır. Yapılan başka bir çalışmada, yine yüksek sülfür koşullarında işletilen AnMBR'de de benzer sonuçlar elde edilmiş olup, %36 oranında SMP'nin kek tabakası tarafından tutulduğu gözlenmiştir (Yurtsever vd., 2016).

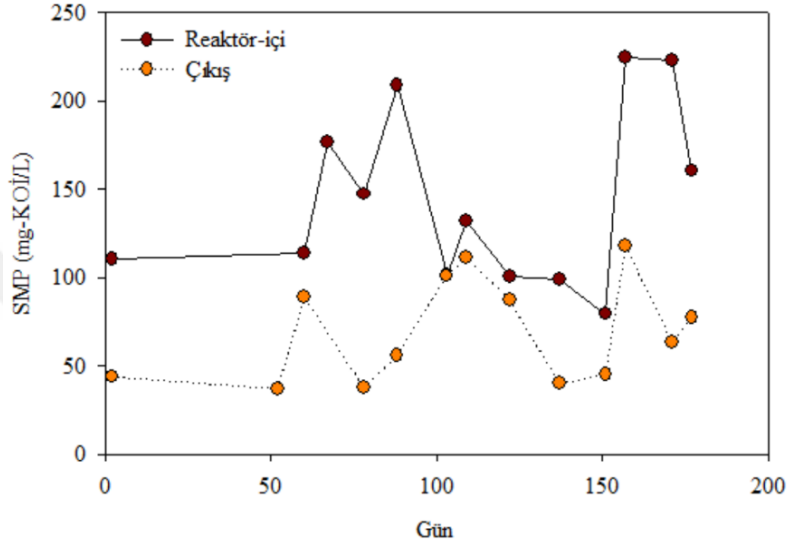


**Şekil 41.** Anaerobik MBR'de SMP konsantrasyonlarının zamanla değişimi

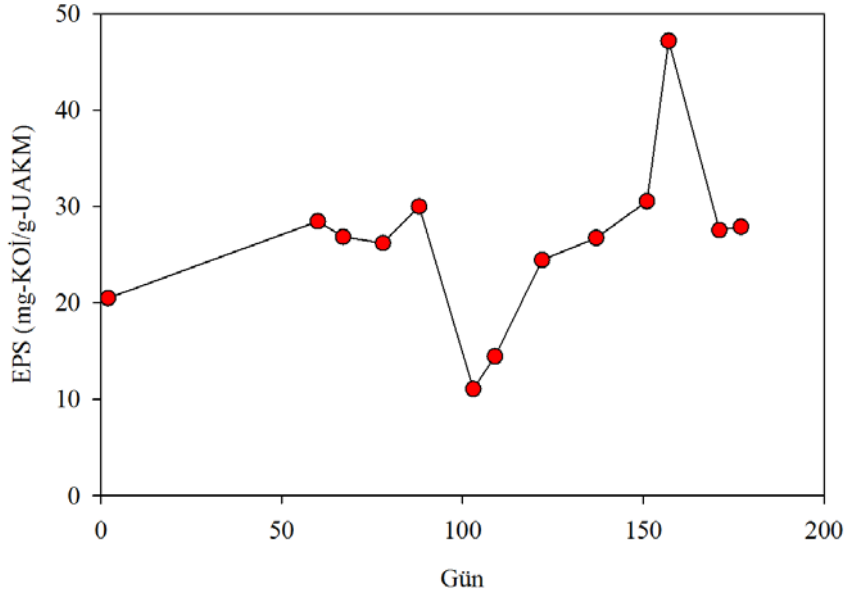
SMP sonuçlarının daha net olarak tartışılabilmesi için sonuçlar KOİ olarak ayrıca Şekil 42'de sunulmuştur. Reaktör içinde ve çıkışta ortalama SMP konsantrasyonları KOİ cinsinden  $153 \pm 58$  mg/L ve  $84 \pm 60$  mg/L olup, oluşan SMP'nin %45'i membran tarafından tutulmuştur. Bu durum çıkış suyunun temizlenmesi için istenilen bir durum



olsa da membran tıkanmasını arttırabilmektedir. Yukarıda da bahsedildiği gibi reaktör çıkışında ortalama KOİ konsantrasyonu 177 mg/L olup, bu durumda KOİ'nin yaklaşık yarısı (84 mg/L) SMP'den gelmekte, geri kalanının (93 mg/L) ise reaktör çıkışında kalan uçucu yağ asitlerinden olduğu düşünülmektedir. Bu değerlere bakılarak giderilen KOİ'nin ortalama %6,4'ünün SMP'ye dönüştüğü hesaplanmıştır.



**Şekil 42.** Anaerobik MBR’de SMP konsantrasyonlarının KOİ bazlı zamanla değişimi



**Şekil 43.** Anaerobik MBR’de EPS konsantrasyonlarının zamanla değişimi

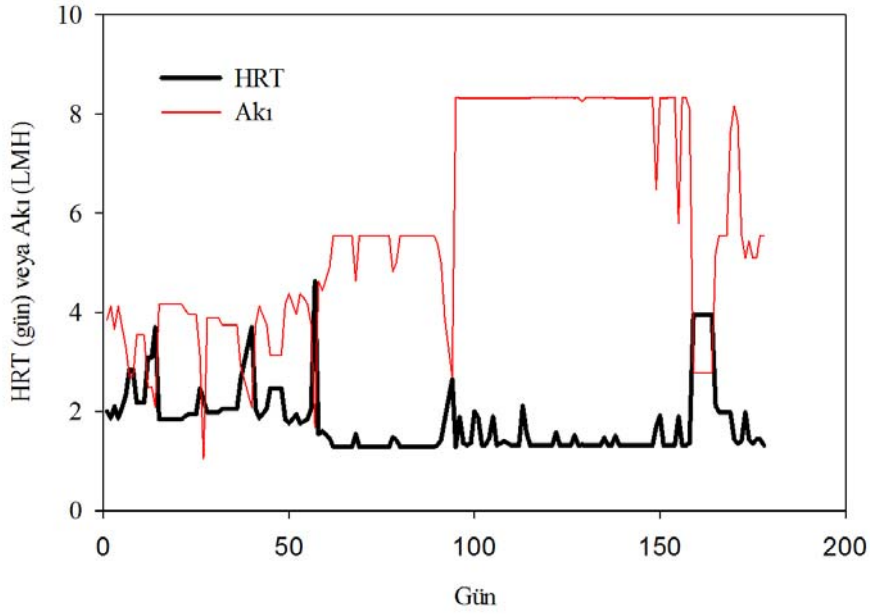
EPS konsantrasyonlarında salınımlar olsa da genel itibarla dengeli bir durum söz konusu olup, ortalama EPS konsantrasyonu işletme süresince  $26\pm 9$  mg-KOİ/g-UAKM değerinde kalmıştır. KOİ'nin %2'sinin EPS'e dönüştüğü belirlenmiştir. Dolayısıyla, reaktöre metal ilavesinin bir toksik etkisi gözlenmemiş olup, reaktör girişinde metal konsantrasyonlarının emniyetli bir şekilde arttırılabileceği sonucu da bu bulgulardan çıkartılabilir.

EPS ve SMP'nin membran tıkanmasında önemli rolü olduğu literatürdeki birçok çalışmada rapor edilmiştir (Wu vd., 2007; Meng vd., 2009; Drews, 2010; Ni vd., 2011; Wang vd., 2013). Çalışmamızda da bu yönde bulgular elde edilmiştir. Şekil 42 ve Şekil 43'te görülen, 55 ve 85. günler arasındaki EPS ve SMP konsantrasyonlarında yükselişler membran tıkanma süresini etkilemiş ve bu süre zarfında TMP hızla yükselmiş ve ileride de tartışılacağı gibi 4 kez kimyasal MBR yıkaması yapılmıştır.

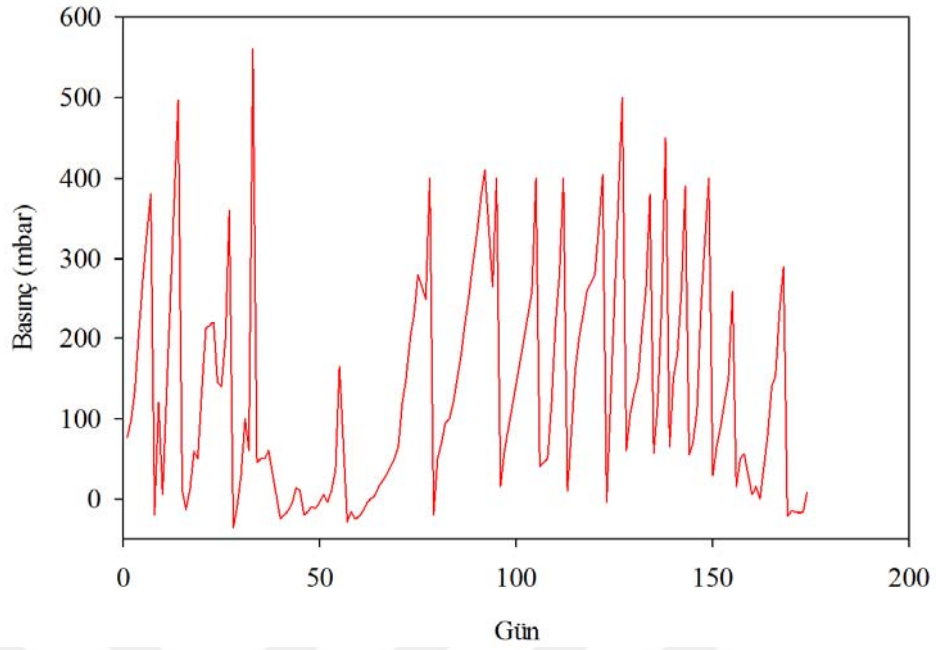
### **3.1.5. AnMBR'de Akı, HRT ve TMP'nin Değişimi ve Filtrasyon Performansı**

Anaerobik reaktörde gözlenen akı, HRT ve TMP değişimleri Şekil 44 ve Şekil 45'de gösterilmiştir. AnMBR; 56. güne kadar ortalama  $3,80\pm 0,27$  LMH akılarla işletilmiştir. Metalli beslemenin 7. gününde ve 14. gününde 400 mbar ve üstü seviyelere ulaşan bu basınç artışının temel nedeni ise mikroorganizmaların metalli besin işletimine adaptasyonu olduğu düşünülmektedir. İşletmenin 1-35. günleri arasında ki süreçte bazı mikroorganizmaların adapte olamayarak parçalanıp, organik kolloidleri ortaya çıkardığı düşünülmektedir. Bu kolloidler ise vakum nedeniyle membran yüzeyinde birikmekte ve TMP artışına neden olmaktadır. Mikroorganizmaların adaptasyonu neticesinde ise hem biyolojik olarak hem de filtrasyon anlamında daha stabil filtrasyon koşulları oluşmuş olup, basınç artış hızı (mbar/gün) azalmıştır. Yüksek akıların etkilerinin incelenmesi için işletimin 96. günü akı ortalama  $5,32\pm 0,4$  LMH seviyelerinden  $8,32\pm 0,03$  LMH seviyelerine yükseltilmiş ve bu akıda 159. güne kadar işletilmiştir. Bu artışa bağlı olarak reaktörde basınç artış hızı kısmen yükselmiş olup, ilk kimyasal yıkama akı artışından 18 gün sonra yani 113. günde gerçekleştirilmiştir. Devam eden süreçte ise ortalama olarak 7 günde bir bakım yıkaması yapılmıştır. Her kimyasal yıkamadan sonra basınç artışı ilk günlerde daha yavaş gerçekleşmiş ve

sonrasında ise hızlı bir artış gözlenmiştir (Şekil 45). Membranların kimyasal olarak yıkanması neticesinde gözeneklerdeki tıkanma giderilmekte olup, yeni filtrasyon süreci başlamıştır. Bahsedildiği üzere, işletimin ilk günlerinde basınç artışı yavaş gerçekleşmekte ve daha sonra daha hızlı bir artış meydana gelmektedir. Bu durum yerel kritik akı konsepti ile açıklanmakta olup, benzer bulgular daha önceki çalışmalarda da gözlenmiştir (Ognier vd., 2004; Yurtsever vd., 2016). Ancak kimyasal temizlemeler sonunda aşağıda da açıklanacağı gibi irreversible tıkanma neredeyse tamamen giderilmiş olup, 1000 mg/L konsantrasyona sahip NaOCl ve pH'sı 2 olan sülfürik asitle yapılan birer saatlik bakım yıkamalarının yeterli olduğu gözlenmiştir.



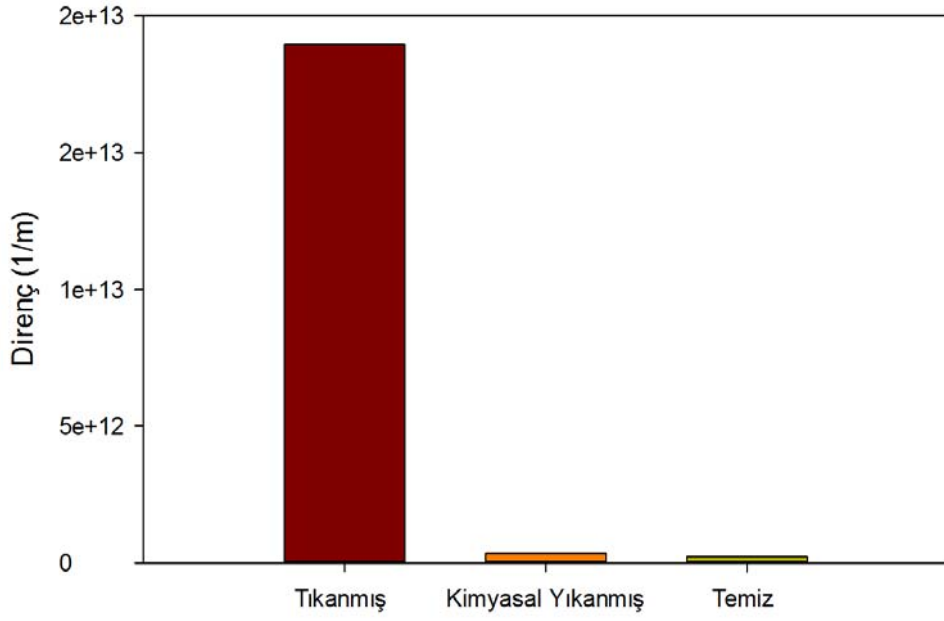
Şekil 44. AnMBR'de zamana bağlı olarak akı ve HRT değişimi



**Şekil 45.** AnMBR’de zamana bağlı basınç değişimi

### 3.1.6. Filtrasyon Dirençleri

Tüm işletme boyunca MBR’de meydana gelen toplam direnç değişimi Şekil 46’da sunulmuştur. Çalışma başlangıcında akı düşük seviyede olmasına karşın yüksek direnç artışı gözlenmiştir. Bunun temel nedenin ise mikroorganizmaların metalli besin işletimine adaptasyonudur. İşletmenin 1-35. günleri arasında bu adaptasyona bağlı olarak yukarıda açıklandığı üzere yüksek dirençler gözlenmiştir. Akının artırılması ile birlikte membran direncinde artışlar meydana gelmiştir. Dirençlerdeki bu artışlar nedeniyle membran tıkanması bu dönemde daha fazla gerçekleşmiştir. Filtrasyon süresince yüksek AKM konsantrasyonu nedeniyle kalın bir kek tabakası membran yüzeyinde gelişmekte olup, bu kek tabakası da yüksek dirençlere neden olmuştur. Daha önceki çalışmalarda da (Yurtsever vd., 2016; Yurtsever vd., 2015) AnMBR’de kalın ve gözeneksiz kek gelişimi gözlenmiş olup, oluşan bu kekin yüksek filtrasyon direncine sebep olduğu gözlenmiştir.



**Şekil 46.** AnMBR’de toplam membran direncinin değişimi

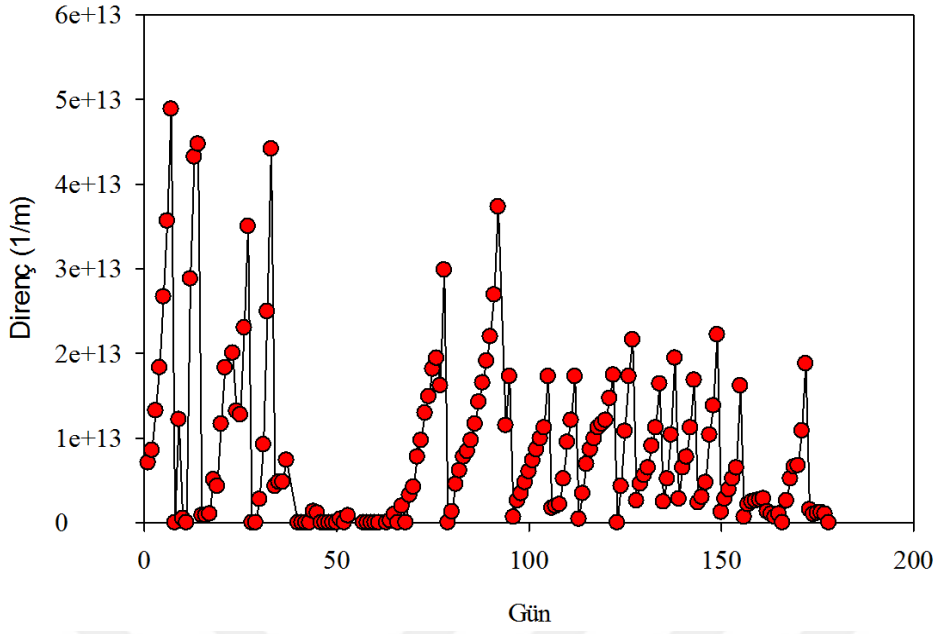
Şekil 46’da AnMBR’de kirli membranların, kimyasal olarak temizlenmiş membranların ve yeni membranların toplam dirençleri gösterilmiştir. Kimyasal olarak temizleme işleminden sonra toplam membran direnci önemli seviyede azalmış ve yeni membran dirençlerine oldukça yakın membran direnç değerleri elde edilmiştir. AnMBR’de yıkama öncesi ve sonrasında toplam dirençler, sırasıyla yaklaşık,  $1,89 \times 10^{13}$  1/m ve  $0,035 \times 10^{13}$  1/m olarak bulunmuştur. Temiz membran direnci ortama  $0,022 \times 10^{13}$  1/m olup kimyasal temizleme işleminden sonra elde edilen membran direnci yeni membran direncine oldukça yakındır. Kimyasal temizleme ile membran direncinde %98 lik bir azalma gözlenmiştir. Temiz membran ile kirli membran arasındaki direnç farkı  $1,868 \times 10^{13}$  1/m olup bu direnç reversible ( $R_r$ ), irreversible ( $R_{ir}$ ) ve irrecoverable ( $R_{irc}$ ) tıkranmadan kaynaklanmaktadır. Kimyasal temizleme ile  $R_r$  ve  $R_{ir}$  giderilmekte olup, tek kalan direnç  $R_{irc}$  dir. Bu durumda toplam kirleticilerin %99,3’ü fiziksel ve kimyasal temizleme ile giderilmiş geri kalan %0,7 lik kısım ise kimyasal ile giderilemeyen  $R_{irc}$  olduğu görülmüştür.

Şunu özellikle vurgulamak gerekir ki AnMBR 8 LMH gibi bir akıda ve yüksek metal konsantrasyonlarında başarıyla işletilmiştir. Birçok AnMBR’de bu performans

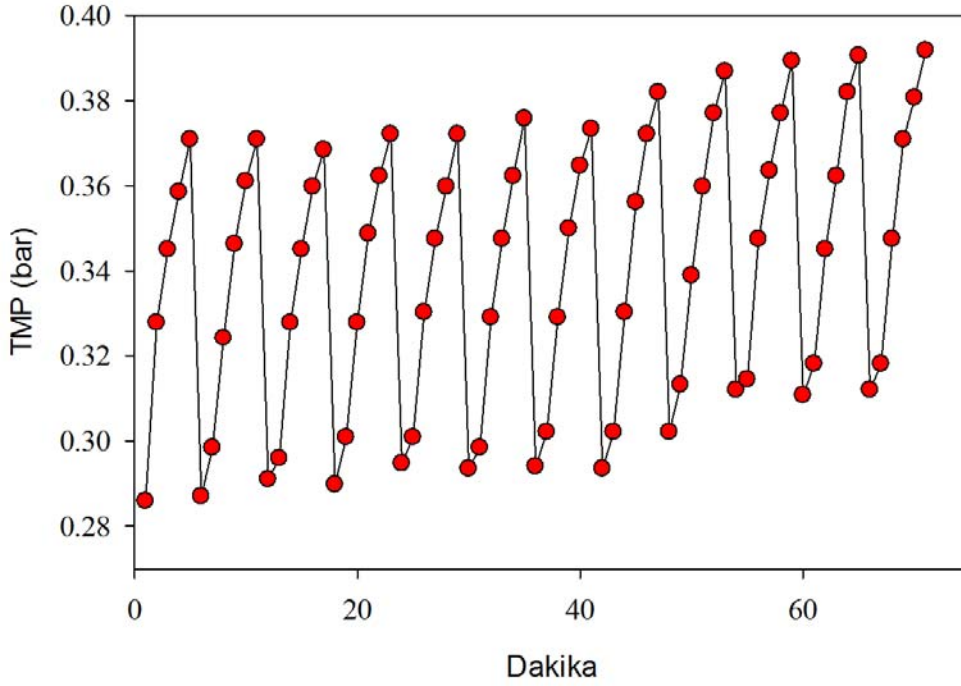
gözenememiştir. Örnek olarak, Akram ve Stuckey, (2008) tarafından yapılan bir çalışmada AnMBR 2 LMH'de ancak işletilebilmiş ve ancak PAC ilavesiyle (1.67 g/L) membran akısını 2 LMH'den 9 LMH'ye kadar artırılabilmiştir (Akram ve Stuckey, (2008). PAC'a adsorbe olmuş organik maddeler zaman içinde biyolojik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

TMP'ye bağlı olarak günlük direnç değişimi de ayrıca Şekil 47'de sunulmuştur. Yukarıda örnek bir yıkama için sunulan değerlere benzer olarak aşağıda direnç değerlerinin günlük değişimlerinden görüldüğü gibi basınç ve buna bağlı olarak da direncin artmasıyla birlikte kimyasal yıkamalar yapılmış olup, yıkama ile birlikte direnç önemli derecede düşmüştür. Oluşan kek tabakası nedeniyle kimyasal temizleme öncesindeki ortalama toplam direnç  $2,62 \pm 1,18 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-1}$  olarak elde edilmiş ve yıkama sonrasında dirençte %98 civarında bir düşme olmuştur.

Şekil 48'de 159. günde çevrim içi olarak ölçülen basınç değişiminin 70 dakikalık bir bölümü sunulmuştur. Şekilden de görüldüğü gibi filtrasyonun başlamasıyla birlikte TMP değerleri artmakta ve ilk etapta 370 mbar seviyelerine kadar çıkmaktadır. Filtrasyonun durmasıyla basınç tekrar düşmektedir. Membran filtrasyonun durdurulduğu andaki ve ilk başladığı andaki basınçlar arasındaki fark hidrolik olarak giderilebilen tıkanmadan dolayıdır. Membran filtrasyonun durması sırasında gaz sıyırma ile kek tabakasının bir kısmı membran yüzeyinden uzaklaştırılmakta ve filtrasyonun tekrar başlamasıyla birlikte kek tabakası tekrar kalınlaşarak tıkanıklığa sebep olmaktadır. Diğer önemli bir nokta ise; görüldüğü gibi membran filtrasyonun durmasıyla TMP zamanla artmakta olup, 290 mbar seviyesinden 310 mbar seviyelerine yükselmiştir. Bu da zamanla irreversible tıkanmanın da arttığını göstermektedir.



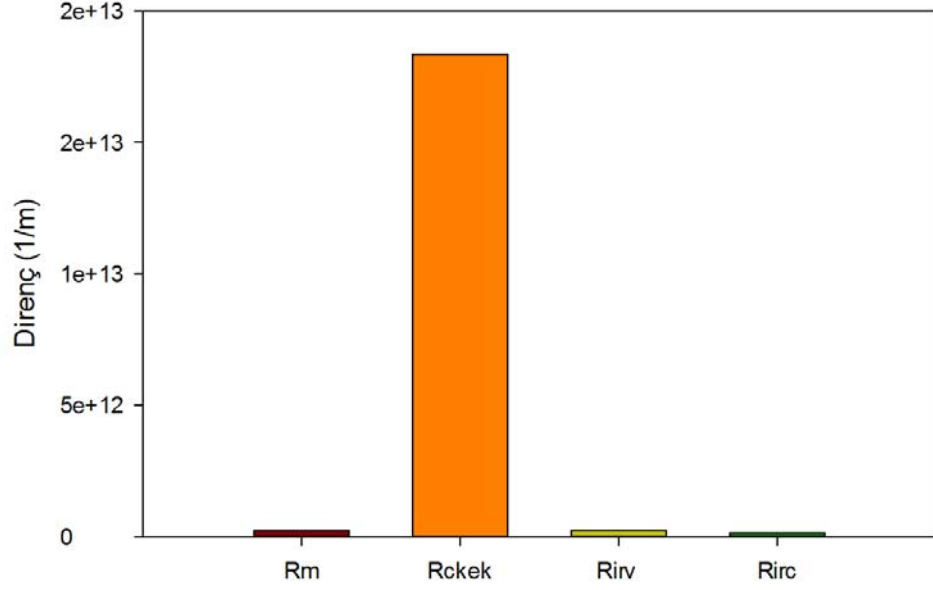
Şekil 47. AnMBR'de elde edilen kirlenme dirençleri



Şekil 48. AnMBR'de 149. güne ait yaklaşık 1 saatlik TMP değişimi

Membran kirleticilerin sebep olduğu farklı direnç türleri Şekil 49'da sunulmuştur. Şekilde de görüldüğü gibi tıkanmasının önemli bir kısmı kek nedeniyle meydana

gelmekte olup, kimyasal yıkama ile giderilebilen ve giderilemeyen kirleticilerin katkısı çok daha azdır. Yapılan çalışmada  $R_T$   $1,89 \cdot 10^{13}$  1/m,  $R_m$   $2,17 \cdot 10^{11}$  1/m,  $R_c$   $1,84 \cdot 10^{13}$  1/m,  $R_{irv}$   $2,24 \cdot 10^{11}$  1/m,  $R_{irc}$   $1,3 \cdot 10^{11}$  1/m olarak elde edilmiştir. Bu durumda toplam direncin %97'inin kek direncinden kaynaklandığı görülmüştür. Benzer bulgular diğer çalışmalarda da elde edilmiştir (Xu vd. 2013; Yurtsever vd., 2016).



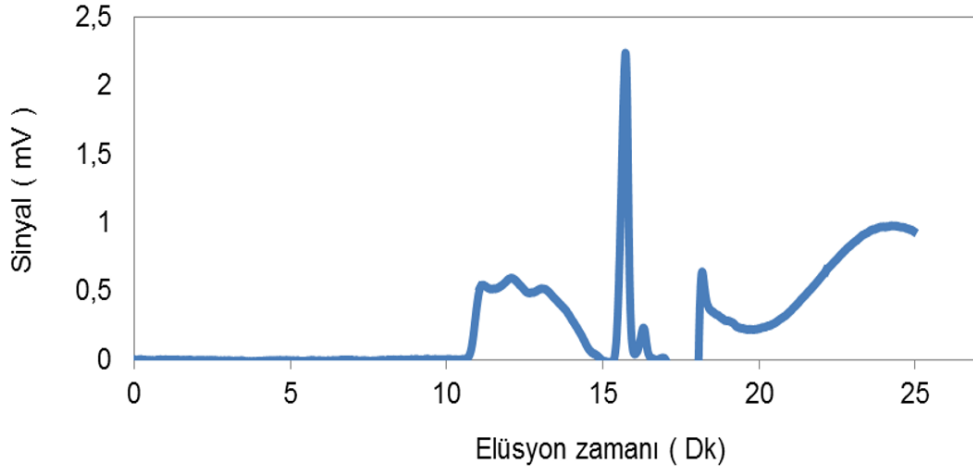
**Şekil 49.** Membran kirleticilerin sebep olduğu dirençlere göre kıyaslanması

### 3.1.7. Membran Kirleticilerinin Karakterizasyonu

Membran kirleticilerinin karakterizasyonunun düzenli bir şekilde yapılması membran kirletici kaynaklarının belirlenmesi için gereklidir. Ayrıca, membran tıkanmasının gerçek anlamda anlaşılabilmesini sağlamaktadır. Bu amaçla da sistemden farklı zamanlarda, farklı dönemlerde ve farklı noktalardan numuneler alınıp, GPC analizleri ve FT-IR taramaları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca kek tabakasından SEM görüntüleri alınarak, EDS ile kek tabakasındaki inorganik kirleticiler belirlenmiştir. İnorganik kirleticilerin belirlenmesi için ilaveten kek tabakasının ekstraksiyonu ile elde edilen sıvıda da inorganik maddelerin konsantrasyonlarının belirlenmesi için ICP analizleri yapılmıştır.



GPC analizleri, AnMBR'nin besininden, içinden, süzöntüsünden ve membran kek tabakasından alınan numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bu bağlamda AnMBR'nin kek numunesinden alınan bir GPC grafiği örnek olarak Şekil 50'de sunulmuştur.



**Şekil 50.** Anaerobik MBR'nin kek tabakasından alınan numunelere ait GPC sonuçları

Ayrıca, kekden, reaktör içinden ve süzöntüden alınan numunelerden yapılan GPC analizleri neticesinde gözlenen piklere karşılık gelen molekül büyüklükler aşağıdaki Tablo 9'da sunulmuştur. Tabloda da görüldüğü gibi özellikle kek numunesinde 90.000 kDa büyüklüğünde organik moleküllere rastlanmış olup, çok farklı boyutlarda organik moleküller kek tabakasında birikmiştir. Bununla birlikte 14,4 ve 0,5 kDa boyutunda organik moleküller de bulunmaktadır. Bu küçük moleküller; büyük moleküllerin kek içerisindeki mikroorganizmalar tarafından parçalanmasıyla oluşabileceği gibi, filtrasyon sırasında kek tarafından küçük moleküllerin tutulması da buna neden olmuş olabilir. Reaktör içerisinde ise kek numunesine kıyasla daha küçük organik moleküller bulunmakla birlikte oldukça büyük organik moleküller gözlenmiştir.

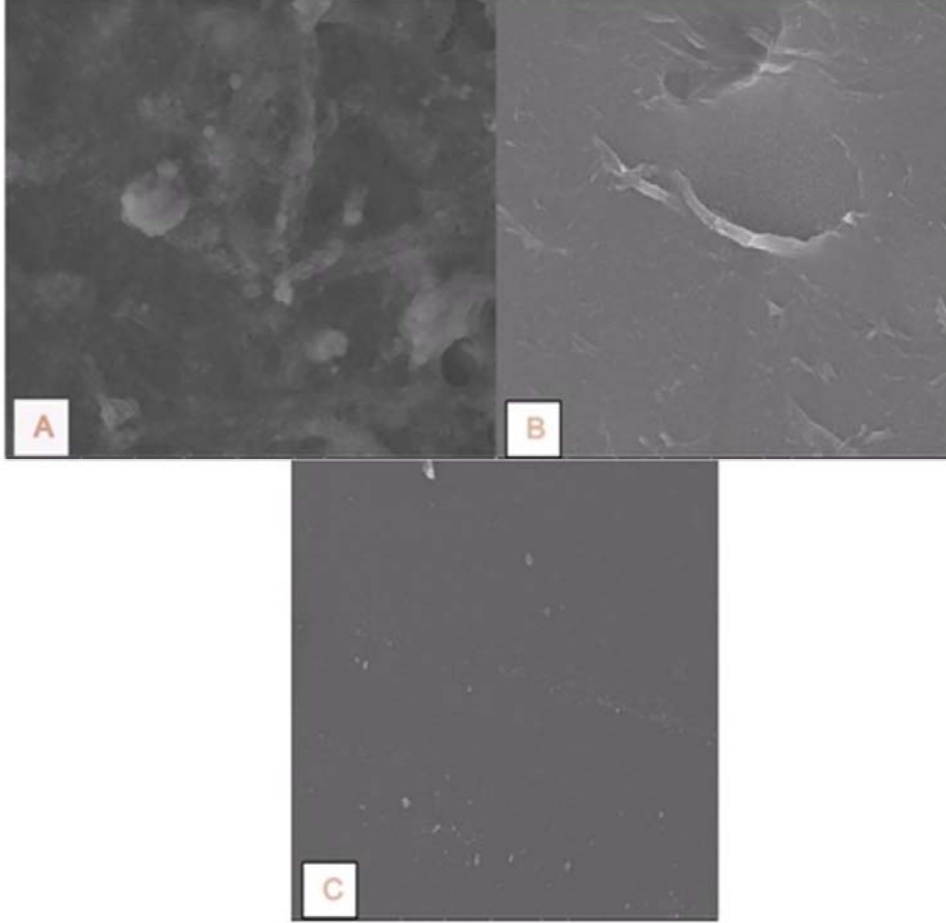
Membran çıkışında ise çok daha az sayıda pik gözlenmiş olup, gözlenen en büyük organik molekül yaklaşık 10 kDa'dur. Dolayısıyla organik moleküllerin önemli bir kısmı membran ve/veya membran üzerindeki kek tabakası tarafından tutulmuştur.

Benzer bulgular literatürde de belirtilmiştir (Hocaoglu ve Orhon 2010; Yurtsever, vd., 2016; Zhu vd., 2011). Böylece çıkışta çok daha düşük moleküler boyuta organikler kalmaktadır.

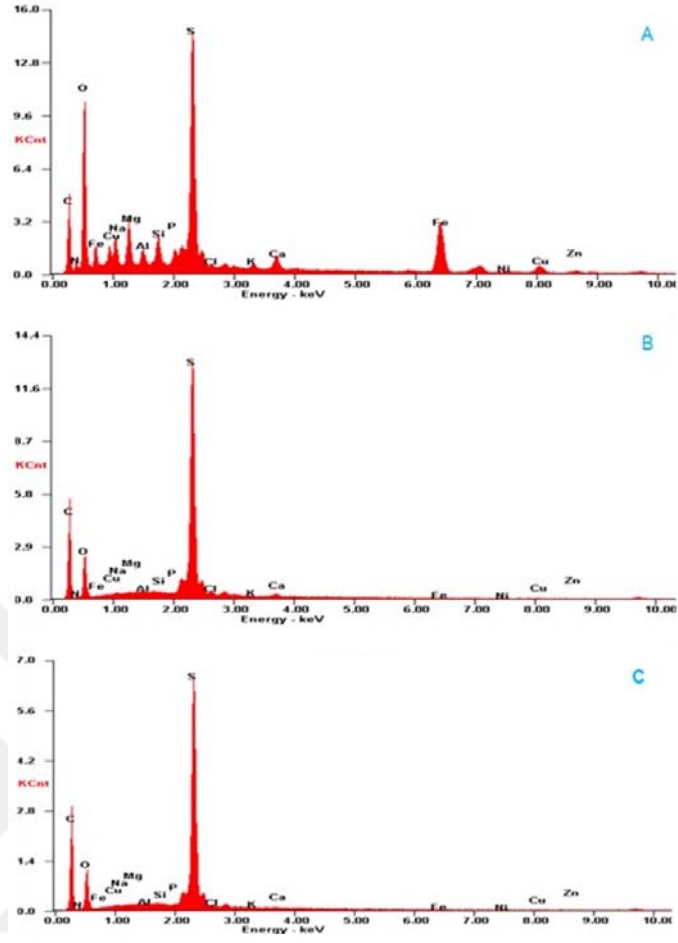
**Tablo 9.** AnMBR kek, reaktör için ve süzüntüden alınan numunelerde bulunan moleküllerin kıyaslaması. Kırmızı ile işaretlenen molekül büyüklükleri ilgili numunede gözlenmiştir.

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

Çalışmada reaktör içerisinde kullanılan membranlar SEM ve SEM-EDS analizlerinin yapılması için kesilmiştir. Yapılan SEM görüntüleri ve SEM-EDS analizlerinin grafikleri ve sonuçları sırasıyla Şekil 51, Şekil 52 ve Şekil 53'te sunulmuştur.



**Şekil 51.** AnMBR'de kullanılan membranlara ait kek tabakasının (A), kimyasal olarak temizlenmiş (B) ve ham membran (C) SEM görüntüleri (Her iki görüntüleme işleminde de 10000x yakınlıştırma kullanılmıştır)



**Şekil 52.** AnMBR'de kullanılan membranlara ait kek tabakalı (A), kimyasal olarak temizlenmiş (B) ve ham (C) membranın SEM-EDS ölçümlerine ait grafikler

Şekil 52’de ki kek tabakasına, kimyasal yıkanmış membrana ve yeni membrana ait SEM-EDS grafiklerinin kıyaslanırsa aşağıdaki sonuçlara ulaşılabilir;

- ✓ Her grafikte S, C ve O gözlenmiş olup, membran içeriğinden kaynaklanmaktadır. PES membran kullanıldığı için S pikinin görülmesi normaldir.
- ✓ Kirlı membran da yüksek miktarda K, Ca, Fe, Ni, Cu, Si, Na, Mg, Al ve P gözlenmiştir. Dolayısıyla, membran üzerinde kek tabakasının oluşumunda inorganik maddelerin de önemli bir katkısının olduğu düşünülmekte olup benzer bulgular literatürde de belirtilmiştir (Zhou vd., 2015; Zhu vd., 2011).

- ✓ Kimyasal yıkanmış ve yeni membranın grafikleri oldukça benzerdir. Dolayısıyla kimyasal yıkama neticesinde membrandaki inorganik kirleticilerin tamamen giderildiği söylenebilir.

A	Element	Wt %	At %	B	Element	Wt %	At %
	CK	26.36	41.14		CK	57.89	71.36
	NK	03.06	04.10		NK	01.24	01.32
	OK	27.98	32.78		OK	18.21	16.86
	NaK	02.95	02.40		NaK	00.14	00.09
	MgK	03.63	02.80		MgK	00.08	00.05
	AlK	01.00	00.69		AlK	00.11	00.06
	SiK	01.83	01.22		SiK	00.08	00.04
	PK	00.94	00.57		PK	00.03	00.01
	SK	13.89	08.12		SK	21.50	09.93
	ClK	00.08	00.04		ClK	00.35	00.15
	KK	00.31	00.15		KK	00.00	00.00
	CaK	01.12	00.52		CaK	00.35	00.13
	FeK	12.14	04.07		FeK	00.00	00.00
	NiK	00.39	00.12		NiK	00.00	00.00
	CuK	03.24	00.95		CuK	00.00	00.00
	ZnK	01.09	00.31		ZnK	00.00	00.00

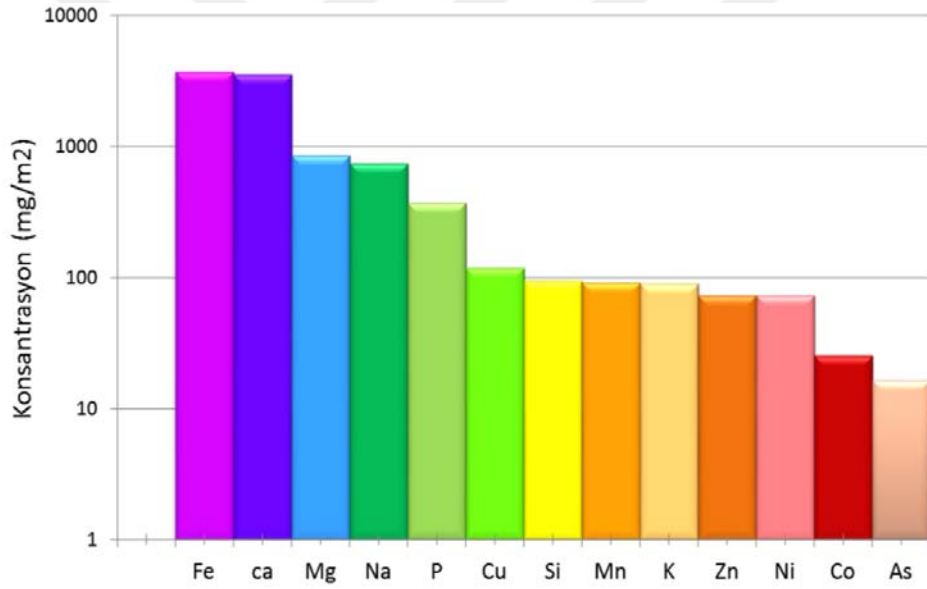
  

C	Element	Wt %	At %
	CK	59.34	72.68
	NK	01.74	01.83
	OK	16.94	15.57
	NaK	00.10	00.07
	MgK	00.03	00.02
	AlK	00.00	00.00
	SiK	00.05	00.03
	PK	00.13	00.06
	SK	20.59	09.45
	ClK	00.14	00.06
	KK	00.00	00.00
	CaK	00.15	00.06
	FeK	00.20	00.05
	NiK	00.18	00.05
	CuK	00.30	00.07
	ZnK	00.10	00.02

**Şekil 53.** AnMBR'de kullanılan membranlara ait kek tabakalı (A), kimyasal olarak temizlenmiş (B) ve ham (C) membranın SEM-EDS ölçümlerine ait sonuçlar

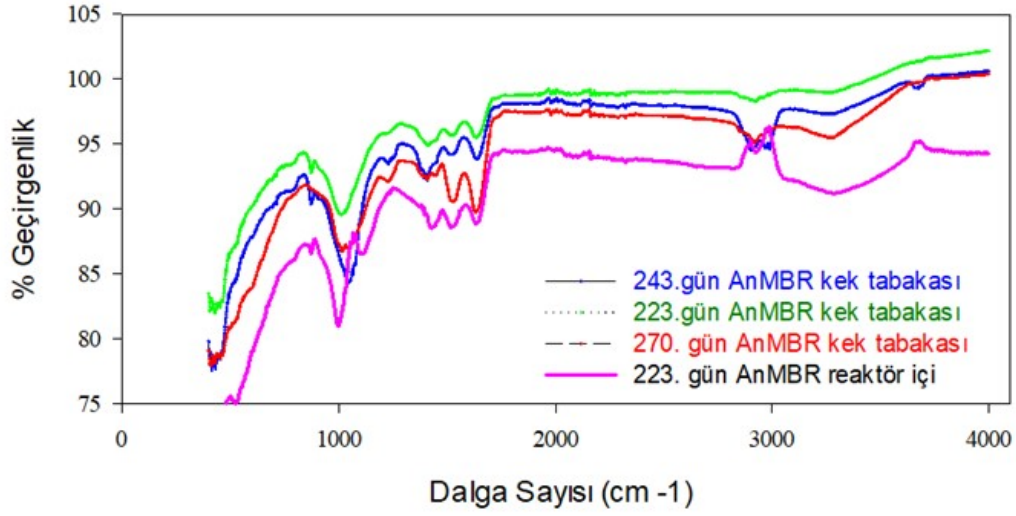
Benzer olarak Şekil 53'te ki sonuçlar incelendiğinde kek tabakasında ağırlıklı olarak %12'ye yakın Fe, %3,5'a yakın Cu, %4'de yakın Mg, %3'e yakın Na ve %1,5 a yakın Ca dikkat çekmektedir. Kek tabakasında gözlenen yüksek orandaki Fe, Cu ve Zn reaktör girişinde bulunan ağır metallerin reaktörde üretilen sülfürle çökmeleri sonucu gözlenmiştir.

Sitrik asitle kek tabakasından ekstrakte edilen inorganik maddelerin (Fe, Cu, As, Mn, P, Ca, Mg, Zn, Co, K, Si ve Na) konsantrasyonları ICP’de ölçülmüş ve sonuçlar logaritmik olarak Şekil 54’te sunulmuştur. SEM-EDS sonuçlarına benzer şekilde yapılan ölçümlerde yüksek konsantrasyonlarda Fe, Ca, Mg, Na ve P ölçülmüştür. SEM-EDS sonuçlarında bahsedilen Fe-S çökeltisinin oluşumunu destekleyen şekilde kek tabakasındaki Fe konsantrasyonu ise 3770 mg/m<sup>2</sup> olarak tespit edilmiştir. Reaktör içerisinde oluşan yüksek alkaliniteye bağlı olarak kek tabakasinda yüksek konsantrasyonlarda (~3560 mg/m<sup>2</sup>) Ca tespit edilmiş olup, yaklaşık 370 mg/m<sup>2</sup> olan P ile membran yüzeyinde hidroksiapatit (Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH) çökeleği oluşturduğu söylenebilir. ICP ölçümleri ile elde edilen sonuçlar SEM-EDS sonuçları ile oldukça uyumludur.



**Şekil 54.** AnMBR'de kek tabakasından ekstrakte edilen inorganik maddelerin konsantrasyonları

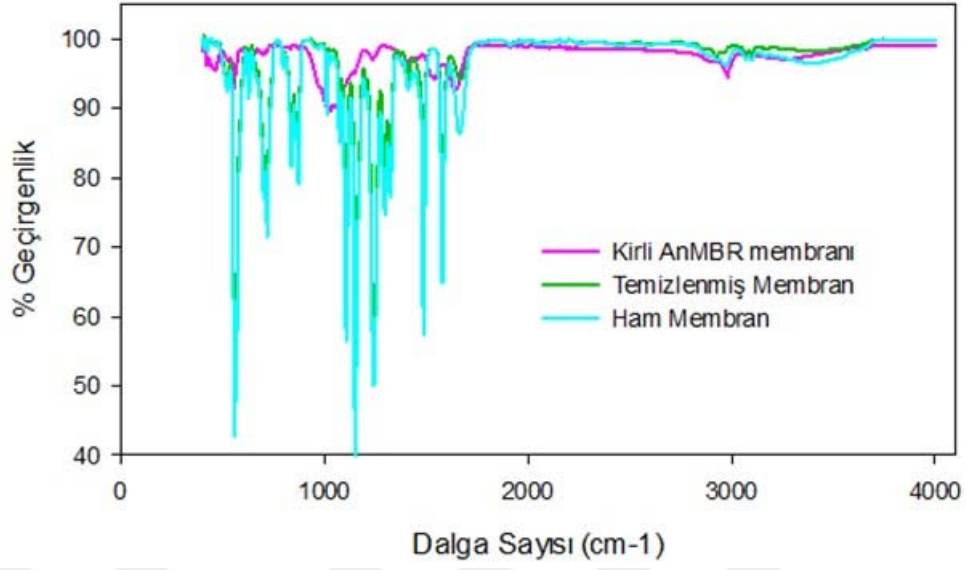
Kirleticilerin tespiti için ayrıca FTIR analizleri de yapılmıştır.



**Şekil 55.** AnMBR reaktör içi ve kek tabakasından alınan numunelerde FTIR analizleri

Şekil 55'de kek tabakası ve reaktör içinden alınan numuneler üzerinde yapılan FTIR analiz sonuçları verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi kek tabakası ve reaktör içinden alınan numunelerde benzer pikler gözlenmiştir.

Şekil 56'da kirli, kimyasal yıkanmış ve temiz membrana ait FTIR sonuçları verilmiştir. Kimyasal yıkanmış ve temiz membranın FTIR sonuçları oldukça benzer olup, kimyasal yıkamadan sonra membran kirleticilerin giderildiği gözlenmiştir.



Şekil 56. AnMBR kirli, kimyasal yıkanmış ve temiz membrana ait FTIR analizleri

### 3.1.8. AnMBR’de Çamurunu Filtrelenebilirlik ve Rheolojik Özellikleri

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

Anaerobik reaktör içerisindeki çamur yapı olarak sıvı ve katı faz olmak üzere iki fazdan oluşur. Katı faz askıda katı maddelerden (AKM) oluşur. Aynı zamanda, reolojik parametreler, karıştırma, havalandırma ve reaktörden süzütünün çekilmesi için gereken enerjiyi etkiler ve bunlarda işletme maliyetlerinin arttırmaktadır. MBR’lerde reolojik özellikleri etkileyen en önemli parametrelerden biri AKM konsantrasyonudur.

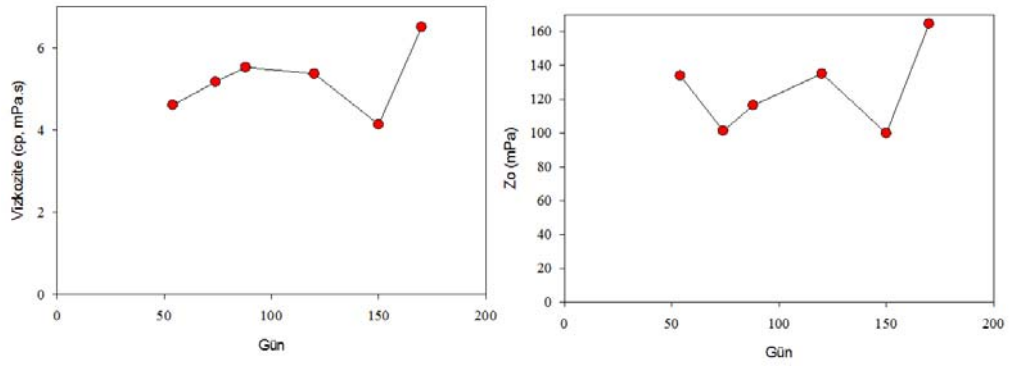


Membran kirlenmesinin mekanizmasını anlayabilmek amacıyla farklı zamanlarda viskozite ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Metalsiz beslemeli aşamada yapılan ölçümlerde reaktör içerisindeki anaerobik çamurun viskozitesi  $3,64 \pm 0,12$  cP olarak elde edilmiştir (Sahinkaya vd., 2018). Shin vd. (2014) yaptıkları çalışmada anaerobik akışkan yataklı MBR’de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de anaerobik çamurun viskozitesini  $1,9$  cP olarak elde etmiş olup, sıcaklığı  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’ye çıkardıklarında ise  $1,5$  cP’e düştüğünü ve aynı zamanda, daha düşük sıcaklıklarda çamurun viskozitesinin artmasından dolayı membranların daha fazla tıkanma eğiliminde olacağını rapor etmişlerdir.

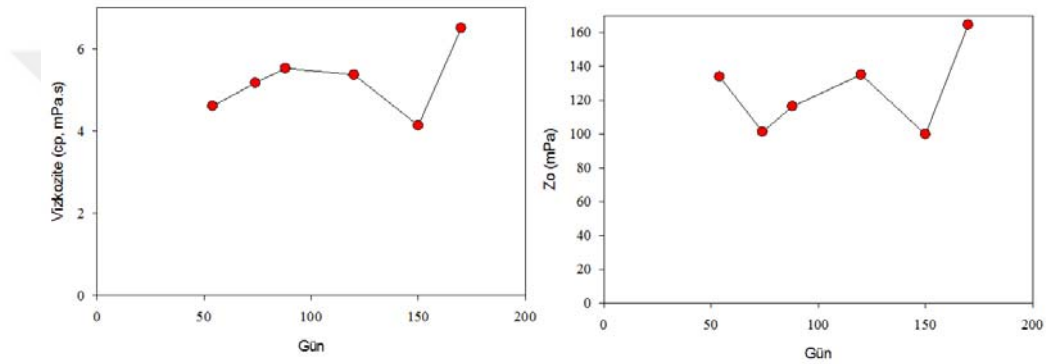
Viskozite ölçüm sonuçları Tablo 10’da sunulmuştur. Ayrıca, elde edilen plastik viskozite ve akma dayanımı (yield strength,  $Z_0$ ) değerlerinin değişimi aşağıdaki şekillerde sunulmuştur.

**Tablo 10.** AnMBR’de Bingham plastik viskozite modeline göre farklı zamanlarda yapılan viskozite test sonuçları

<b>Gün</b>	<b>n</b>	<b><math>Z_0</math></b>
54	4,611	133,81
74	5,1754	101,35
88	5,5289	116,34
120	5,3731	135,1
150	4,1374	99,887
170	6,5	164,57
<b>Ortalama</b>	<b>5,2</b>	<b>125,2</b>
<b>Stdv</b>	<b>0,8</b>	<b>24,5</b>



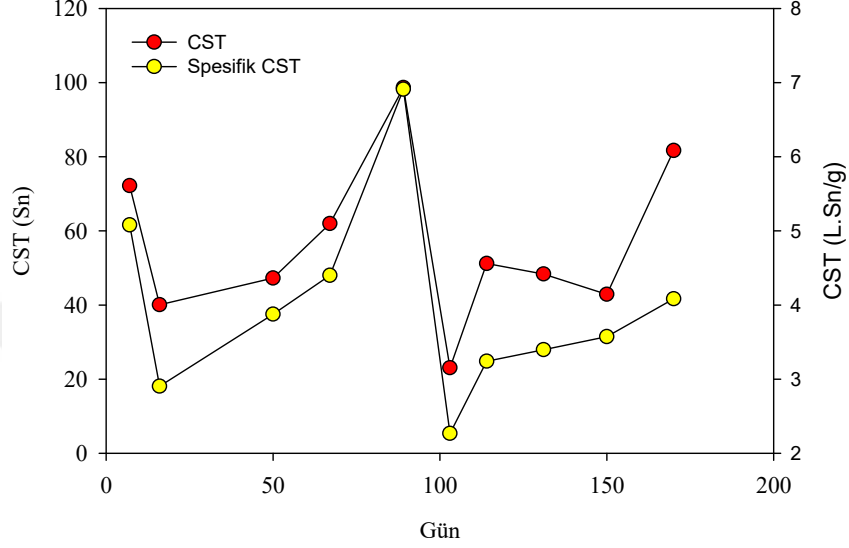
Şekil 57. AnMBR'de elde edilmiş viskozite sonuçları



Şekil 57'de gösterildiği gibi viskozite ve akma dayanımının da çok önemli değişimler gözlenmemiş olmakla birlikte az da olsa artma eğilimindedir. İşletim periyodu boyunca plastik viskozite ortalama değeri  $5,2 \pm 0,8$  cP (mPa.s), akma direnci ( $Z_0$ ) ise  $125,2 \pm 24,5$  mPa olarak belirlenmiştir. Metallsiz dönemde ise viskozite ortalama değeri  $3,64 \pm 0,12$  cP olarak belirlenmiş olup (Sahinkaya vd., 2018), metal ilavesiyle plastik viskozite değerinin arttığı belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda viskozitenin katı madde içeriği ile doğrudan ilişkisinin olduğu söylenebilir (Martinez-Sosa vd., 2011), viskozite AKM dışında birçok parametreye bağlıdır. Özellikle anaerobik çamurdaki EPS konsantrasyonu viskoziteyi önemli ölçüde etkilemektedir (Moreau vd., 2009).

Kapiler emme zamanı (Capillary Suction Time-CST) çamurun filtrelenebilirliği ile ilgili önemli bilgiler veren bir parametredir. Yapılan çalışmada da CST farklı zamanlarda özellikle viskozite ve AKM-UAKM analizi ile aynı gün olacak şekilde ölçülmüş ve sonuçlar Şekil 58'de sunulmuştur. Çalışmada CST zamana bağlı olarak 80 s'den 25 s'ye kadar düşmüştür. Bu süreçte normalize CST ile çamurun filtrelenebilirliği arasında korelasyon vardır (Jin vd., 2004). CST'nin düşmesi çamurun

filtre edilebilirliğinin artması anlamına gelmekte olup, tıkanmanın azalmasında önemli rol oynamaktadır. Bu süreçte normalize CST ise ortalama olarak 5 L.s/g-AKM seviyelerinde olduğu söylenebilir.

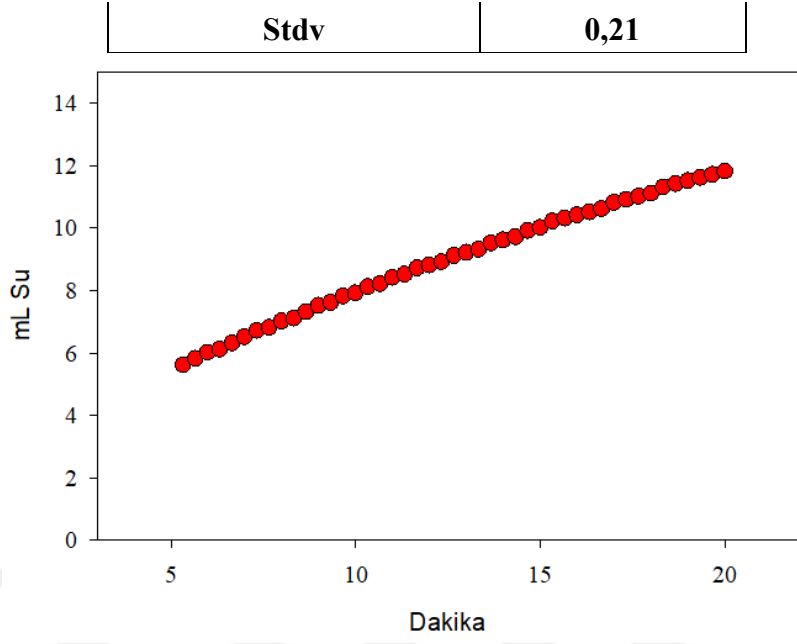


**Şekil 58.** AnMBR'den elde edilmiş CST ve normalize CST'nin zamanla değişimi

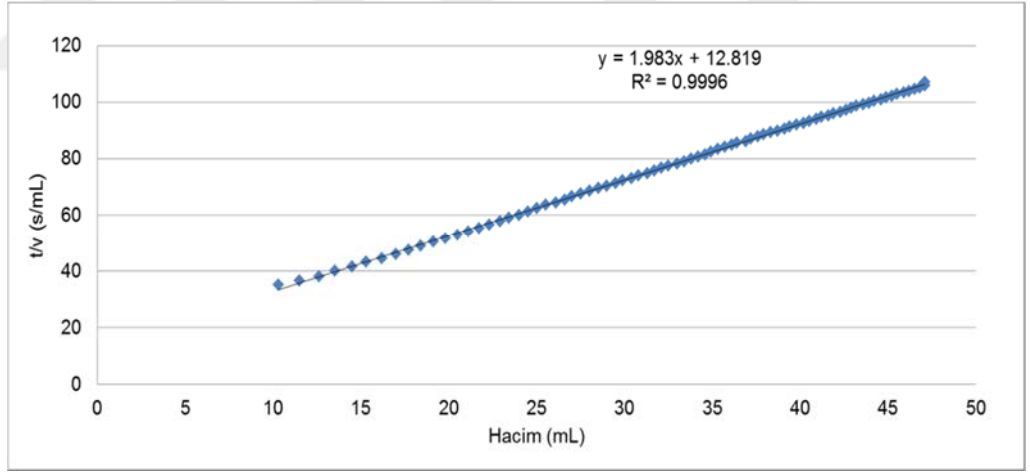
Reaktörden alınan numunelerde ayrıca süpernetant filtrelenebilirlik (SF) testi de yapılmış olup, örnek bir çalışmaya ait grafik Şekil 59'da sunulmuştur. Farklı zamanlarda elde edilen SF değerleri aşağıdaki tablo da sunulmuştur. Tablo 11'de de görüldüğü gibi zaman zaman SF'de dalgalanmalar gözlenirse de işletme süreci boyunca ortalama değer  $0,63 \pm 0,21$  mL/dakika olarak belirlenmiştir.

**Tablo 11.** Farklı zamanlarda ölçülen süpernetant filtrelenebilirlik verileri

Gün	SF (mL/dk)
73	0,42
87	0,64
118	0,49
150	0,96
171	0,64
<b>Ortalama</b>	<b>0,63</b>



**Şekil 59.** AnMBR'den supernatant filtrelenebilirliği hesaplanmasında kullanılan örnek bir hacim-zaman grafiği



**Şekil 60.** AnMBR'den 105. gün yapılan spesifik filtrasyon direncinin hesaplanmasında kullanılan örnek bir t/V vs V grafiği

Viskozite, CST ve SF'ye ilave olarak çamurun filtrelenebilirliği hakkında daha fazla bilgi edinebilmek amacıyla AnMBR'den SRF analizleri de yapılmıştır. AnMBR'den 105. günde alınan numne üzerinde yapılan SRF analizinde elde edilen örnek bir t/V-V grafiği Şekil 60'da sunulmuştur.

Farklı zamanlarda yapılan SRF analizleri aşağıda Tablo 12'de verilmiştir. SRF ortalama değeri periyod sürecince  $1,26.10^{14} \pm 0,69.10^{14}$  m/kg olarak belirlenmiştir. Metalsiz dönem de ise ortalama SRF değeri  $2,89 \pm 1,17 E^{14}$  m/kg olarak belirlenmiş olup (TUBİTAK Proje No: 116Y124), metal ilavesiyle birlikte yukarıda da belirtildiği gibi filtrelenebilirlik değerlerinde artış gözlenmiştir.

**Tablo 12.** Farklı zamanlarda ölçülen SRF verileri

<b>Gün</b>	<b>m/kg</b>
59	1,07E+14
73	1,92E+14
87	2,14E+14
103	3,45E+13
118	1,37E+14
150	4,54E+13
171	1,55E+14
<b>Ortalama</b>	<b>1,26E+14</b>
<b>Stdv</b>	<b>0,69E+14</b>

### **3.2. İki Kat Seyreltilmiş AMS ile Beslenen AnMBR Performansı**

#### **3.2.1. Sülfat Giderimi ve KOİ Oksidasyonu**

Bu aşamada AnMBR iki kat seyreltilmiş AMS ile toplam 240 gün süresince işletilmiştir. İşletim süresince giriş, reaktör içi ve süzüntüdeki sülfat ve KOİ

konsantrasyonları, sırasıyla, Şekil 61 ve Şekil 62’de sunulmuştur. AnMBR işletmenin 180 ile 331. günleri arasında iki kat seyreltilmiş AMS ile beslenmiş olmasına rağmen, reaktörün uzun süredir sülfat indirgeyen koşullar altında çalıştırılması nedeniyle sülfat giderim verimi %95 seviyelerinde olmuştur. Giriş sülfat konsantrasyonlarının yaklaşık 2.000 mg/L olmasına rağmen, çıkış sülfat konsantrasyonları ortalaması  $112\pm 77$  mg/L seviyesinde kalmıştır. Bu dönem süresince yaşanan bazı geçici işletme sorunları nedeniyle çıkış sülfat konsantrasyonları zaman zaman 500 mg/L seviyelerine kadar artmış olsa da, sorunun giderilmesini takiben AnMBR çıkış sülfat konsantrasyonu tekrar 100 mg/L seviyelerine düşmüştür (Şekil 61).

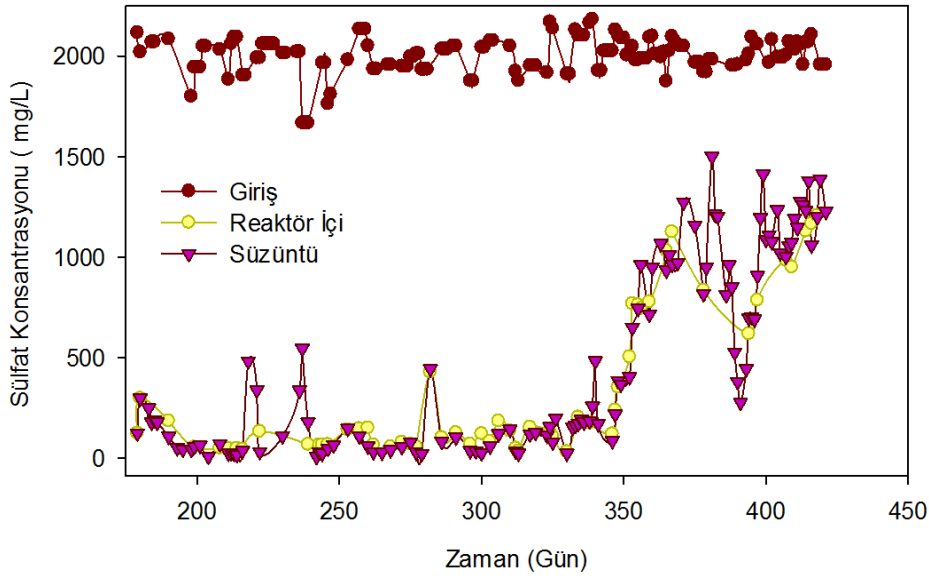
Benzer olarak aynı dönemde KOİ giderim verimi ortalama değeri %92 seviyelerine ulaşmıştır. Giriş KOİ konsantrasyonunun 1500 mg/L iken reaktör içi ve permeat KOİ konsantrasyonları, sırasıyla,  $127\pm 69$  mg/L ve  $71\pm 57$  mg/L seviyesinde elde edilmiştir (Şekil 62). Çalışma süresince reaktörde KOİ/sülfat giderim oranı 0,73 olarak belirlenmiş olup, bu değer bakteri büyümesinin dikkate alınmadığı teorik KOİ/sülfat oranına (0,67) oldukça yakın olup, KOİ oksidasyonu neticesinde üretilen elektronların sülfat indirgeyen bakteriler tarafından kullanıldığının da bir kanıtıdır. Yapılan çalışma süresince HRT ve SRT değişiminden reaktör performansının önemli derecede etkilenmediği belirlenmiştir. Dolayısıyla, biyoreaktörün oldukça stabil çalıştığı belirlenmiştir.

Çalışmanın birinci aşamasında As giderim performansı oldukça düşük olup, daha önce de ifade edildiği gibi bunun en önemli nedeni; yüksek sülfür konsantrasyonlarında  $As_2S_3$  (orpiment) çökeleğinin tekrar çözünebilen formlara dönüşmesidir. Bu kapsamda As giderimini arttırmak için iki yol denenmiş olup, ilk olarak reaktörde Fe konsantrasyonu arttırılarak Fe ile As nin birlikte çökme olasılığının arttırılması denenmiştir. İkinci bir yol olarak ise; reaktör girişindeki KOİ konsantrasyonu kademeli olarak düşürülerek sülfür konsantrasyonu kontrol altına alınarak As giderim performansı üzerindeki etkisi belirlenmiştir.

Belirtilen amaçlara uygun olarak; As giderimini optimize etmek amacıyla işlemenin 338. günden sonra diğer metaller sabit tutularak Fe konsantrasyonu 150 mg/L’ye

çıkarılmıştır. Daha sonra ise (347. günden sonra) reaktörde üretilen sülfür konsantrasyonunun azaltılması amacıyla giriş KOİ konsantrasyonu kademeli olarak 500 mg/L'ye kadar düşürülmüştür (Tablo 7). Giriş KOİ konsantrasyonunun düşürülmesiyle birlikte, sülfat giderim performansı da beklendiği gibi azalmıştır. Yukarıda da bahsedildiği gibi giderilen her mg sülfat için yaklaşık 0,75 mg KOİ kullanılmıştır. Giriş KOİ konsantrasyonunun 359. günden sonra 750 mg/L'ye düşürülmesiyle çıkış sülfat konsantrasyonu 1.000 mg/L'nin üzerinde elde edilmiştir.

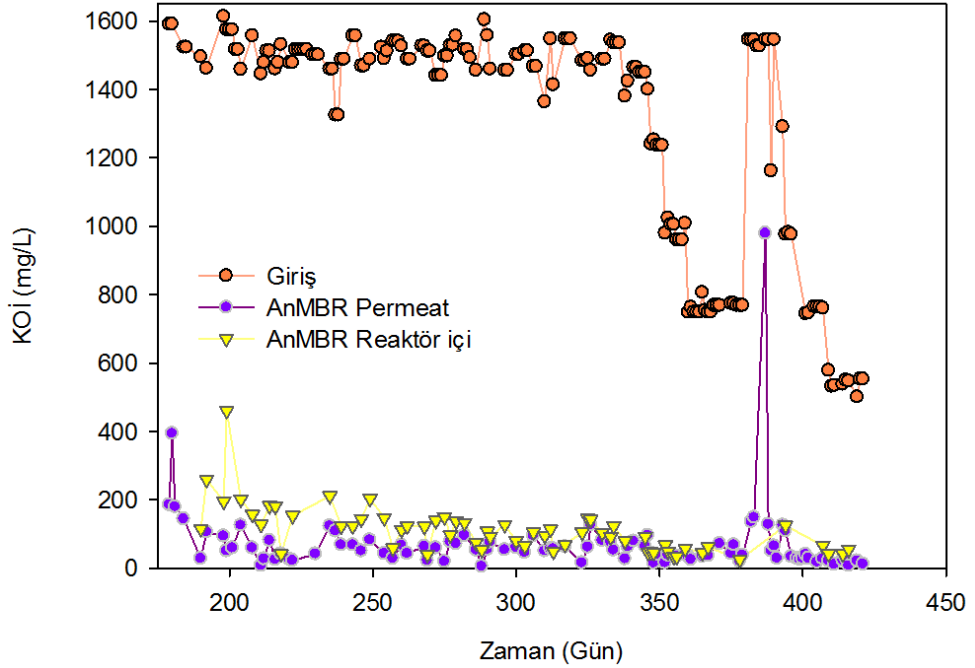
Permeat sülfat konsantrasyonlarındaki bu artışın nedeni makul olup, girişte yeterli KOİ konsantrasyonunun olmamasının nedenidir. Bununla birlikte, reaktöre beslenen tüm KOİ nedereyse tamamen giderilmiş olup, 347. ve 379. günler arasında permeat KOİ konsantrasyonu  $47 \pm 13$  mg/L seviyesinde kalmıştır.



**Şekil 61.** İki kat seyreltilmiş AMS ile beslenen Anaerobik MBR sülfat giderim verimi

Reaktörde gözlenen bazı işletme sorunları nedeniyle, dönem içerisinde 380. ve 420. günler arasında HRT tekrar 1-2 gün arasına çıkarılmış, giriş Fe konsantrasyonu 150 mg/L'de tutulurken, KOİ konsantrasyonu 380. ve 386. günler arasında tekrar 1500

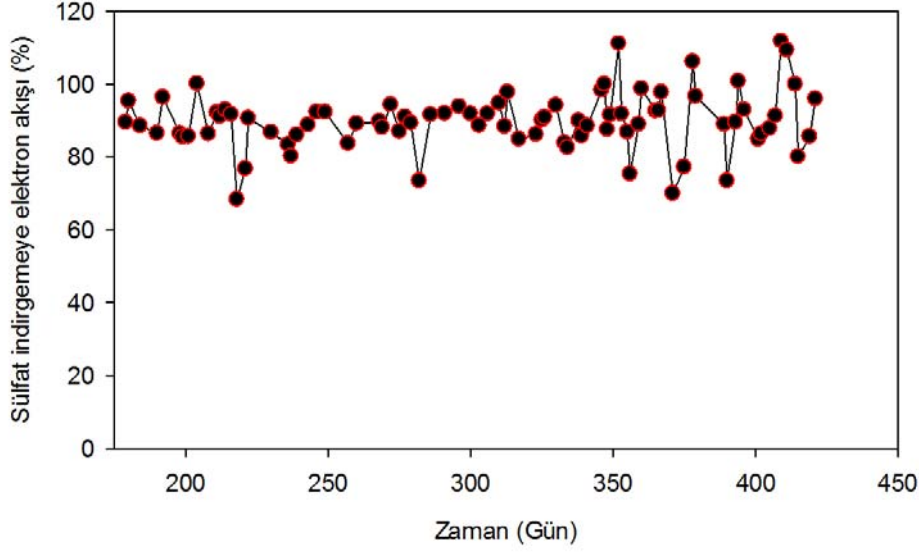
mg/L'ye çıkarılarak kademeli olarak 500 mg/L'ye kadar düşürülmüştür (Tablo 7). Bir önceki KOİ düşürülmesine benzer olarak, giriş KOİ konsantrasyonunun 1000 mg/L olduğu dönemde çıkış sülfat konsantrasyonu 500 mg/L seviyelerinde kalmıştır. Bununla birlikte, 397. günden sonra giriş KOİ konsantrasyonunun sırasıyla 750 ve 500 mg/L'ye düşürülmesiyle birlikte HRT de 1 gün civarına indirilmiş ve bu durumda da çıkış sülfat konsantrasyonları beklendiği üzere 1000 mg/L'nin üzerine yükselmiştir (Şekil 61). Çalışmanın bu aşamasında oldukça yüksek KOİ giderimleri de belirlenmiş olup, çıkış KOİ konsantrasyonları 20 mg/L'ye kadar düşmüştür. Diğer önemli bir nokta ise; özellikle reaktör içerisindeki ve çıkıştaki KOİ konsantrasyonları kıyaslandığında reaktör içerisindeki KOİ konsantrasyonları kısmen daha yüksek bulunmuştur. Bunun en önemli nedeni ise; membran üzerinde gelişen kek tabakasının ilave KOİ ve sülfat giderimine neden olmasıdır. Dolayısıyla, membran üzerinde ikinci bir aktif tabaka gelişmekte olup, reaktör performansına önemli katkısı olmuştur.



**Şekil 62.** İki kat seyreltilmiş AMS ile beslenen AnMBR'de KOİ giderimlerinin performansı



Dönem içerisinde elektron akışı ortalaması  $90 \pm 7$  olarak hesaplanmıştır (Şekil 63). Haliyle KOİ nin bir kısmının bakteri büyümesi amacıyla kullanıldığı sonucuna varılmıştır.

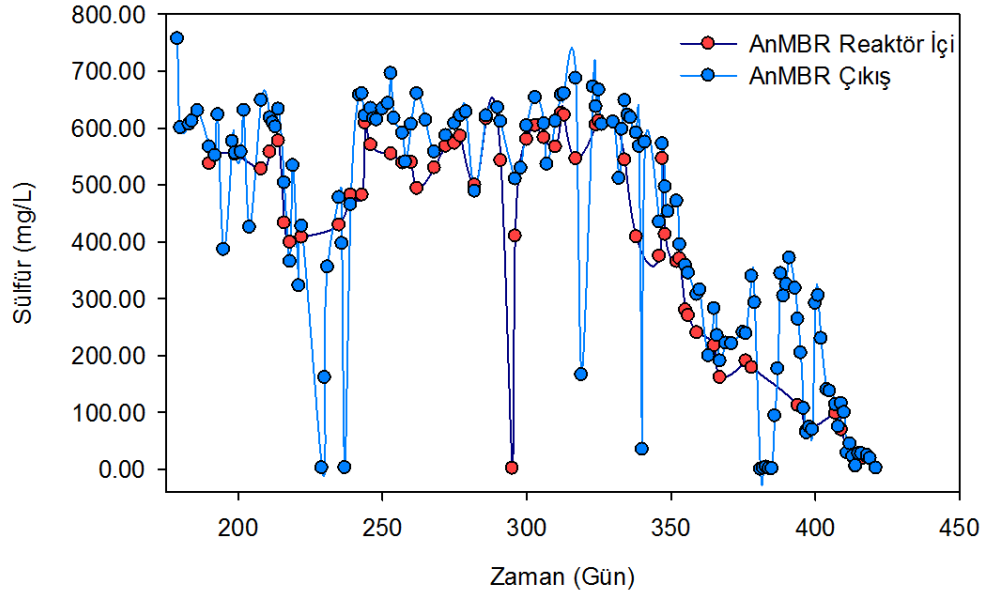


Şekil 63. İki kat seyreltilmiş AMS ile beslenen AnMBR'de elektron akışı

### 3.2.2. AnMBR'de Alkalinite ve Sülfür oluşumu

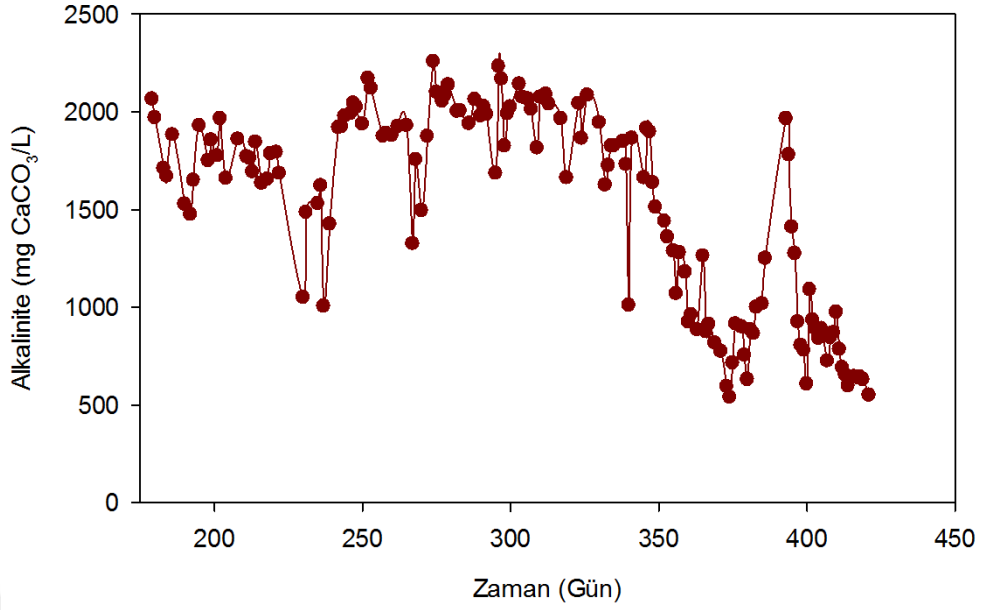
Permeat sülfür ve alkalinite konsantrasyonlarının zamana bağlı olarak değişimi sırasıyla Şekil 64 ve Şekil 65'de sunulmuştur. Reaktör işletimi süresince üretilen alkalinite ve sülfür konsantrasyonları sülfat giderim performansına bağlı olarak değişmiştir. Sülfat gideriminin yüksek olduğu dönemlerde çıkış sülfür konsantrasyonu teorik değere de yakın olarak 600 ile 700 mg/L arasında seyretmiştir. AnMBR'de yüksek asetat tüketimi sağlanmış olup, buna bağlı olarak da yüksek sülfür konsantrasyonları elde edilmiştir. Giriş KOİ'sinin 1500 mg/L'de tutulduğu 345 ile 346. günler arasında reaktör içi ve reaktör çıkışı sülfür konsantrasyonları sırasıyla  $521 \pm 109$  ve  $544 \pm 160$  mg/L olarak belirlenmiştir. Süzüntüdeki sülfür konsantrasyonunun reaktör içi supernatantına göre yüksek olmasının sebebi membran üzerindeki kekte yer alan SİB'lerin aktivitesidir.

Şekilden de görülebileceği gibi zaman zaman sülfür konsantrasyonlarında sert düşüşler gözlenmiştir. Bunun nedeni ise; reaktördeki membranın tıkanmasına bağlı olarak reaktör kapağının açılmasından ve bu nedenle reaktöre oksijen girmesinden kaynaklanmıştır (Şekil 64). Reaktör işletimi süresince HRT’de yapılan değişimler reaktörde sülfür üretim performansını önemli derecede etkilememiştir. Bununla birlikte daha önce bahsedildiği üzere 347. günden itibaren reaktör içerisindeki sülfür konsantrasyonunu düşürmek ve As giderim performansını arttırmak amacıyla, giriş KOİ konsantrasyonu kademeli olarak düşürülmüştür (Şekil 64). İşletmenin 347 ile 379. günleri arasında sülfür oluşumunda görülen sürekli azalış giriş KOİ’nin de kademeli olarak 750 mg/L’ye azaltılması nedeniyle düşen sülfat giderimi nedeniyledir. İşletmenin 380. gününde giriş KOİ’sinin 1500 mg/L’ye çıkarılmasıyla sülfür konsantrasyonları tekrar 300-400 mg/L’ye yükselmiş, ancak KOİ’nin yeniden kademeli olarak azaltılmasına bağlı olarak sülfür 100 mg/L’nin altına düşmüştür. Giriş KOİ’nin 500 mg/L’ye düşürüldüğü son dönemde ise sülfür 20 mg/L seviyelerine kadar düşmüştür. Reaktör girişinde 500 mg/L KOİ’ye karşılık teorik olarak giderilmesi gereken sülfat konsantrasyonu yaklaşık olarak 700 mg/L’dir (KOİ/Sülfat oranı 0,75 olarak alınırsa). Bu aşamada süzüntüde elde edilen sülfat konsantrasyonu ise  $1237 \pm 99$  mg/L olup, teorik değere oldukça yakındır. Giderilen ortalama 750 mg/L sülfata karşılık reaktörde 250 mg/L sülfür oluşumu beklenmekte olup, üretilen sülfürün büyük bir kısmı girişteki metallerle metal-sülfür çökelekleri oluşturmuş ve daha düşük sülfür konsantrasyonları gözlenmiştir.



**Şekil 64.** İki kat seyreltilmiş AMS ile beslenen AnMBR’de sülfür konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi

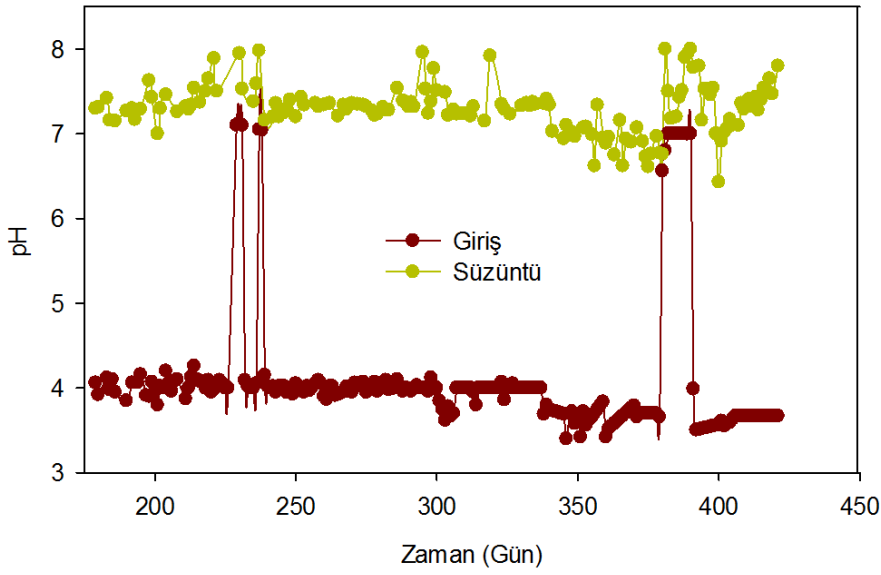
AnMBR’de sülfür konsantrasyonunu düşürmek ve As giderim verimini arttırmak amacıyla KOİ dozajı düşürülmüş olsa da, bu yaklaşım aslında reaktör işletimi için genellenebilir. Şöyle ki; çıkışta sülfürün düşük konsantrasyonlarda da olsa gözlenmesi aslında Mn dışındaki diğer metallerin çöktüğünün göstergesidir. Bununla birlikte çıkış pH değeri 7,0 civarında ve alkalinite de  $>100$  mg/L  $\text{CaCO}_3$  seviyesinde kalırsa, reaktör yüksek performansta işletilebilecektir. Bununla birlikte, girişe daha az KOİ ilave edilecek olup, daha az sülfür üretileceği için AnMBR sonrasında kurulması gereken aerobik reaktörde de işletme maliyeti önemli derecede düşecektir.



**Şekil 65.** İki kat seyreltilmiş AMS ile beslenen AnMBR’de alkalinitenin zamanla değişimi

AnMBR’nin iki kat seyreltilmiş AMS ile beslenmesi süresince alkalinite konsantrasyonlarının değişimleri Şekil 65’de sunulmuştur. AnMBR’de 180. ile 346. günler arasında yüksek sülfat giderimine paralel olarak alkalinite konsantrasyonları da reaktör çıkışında 2.000 mg-CaCO<sub>3</sub>/L civarında olup, teorik değerlere oldukça yakındır. Bununla birlikte, 347. günden sonra giriş KOİ konsantrasyonunun kademeli olarak, sırasıyla, 750 ve 500 mg/L’ye kadar düşürülmesi nedeniyle alkalinite de kademeli olarak 1.000 ve sonrasında da 500-600 mg-CaCO<sub>3</sub>/L seviyelerine kadar gerilemiştir (Şekil 65).

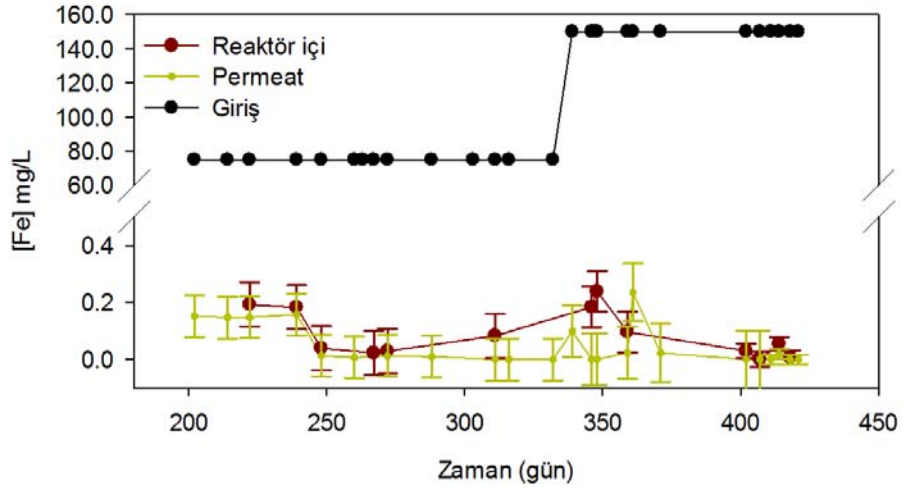
AnMBR’de giriş pH değerinin 3,6 ile 4,0 arasında tutulmuş (Tablo 7) olmasına rağmen sülfat indirgenmesi neticesinde üretilen alkalinite ile birlikte permeat pH değeri 7,5 seviyelerine yükselmiştir (Şekil 66). Şekilden de görüldüğü gibi reaktörde bazı dönemlerde meydana gelen işletme sorunları nedeniyle giriş pH değerleri geçici olarak yükseltilmiş ve reaktörün eski haline dönmesi beklenmiştir.



**Şekil 66.** İki kat seyreltilmiş AMS ile beslenen AnMBR'de giriş ve çıkış pH değerlerinin zamanla değişimi

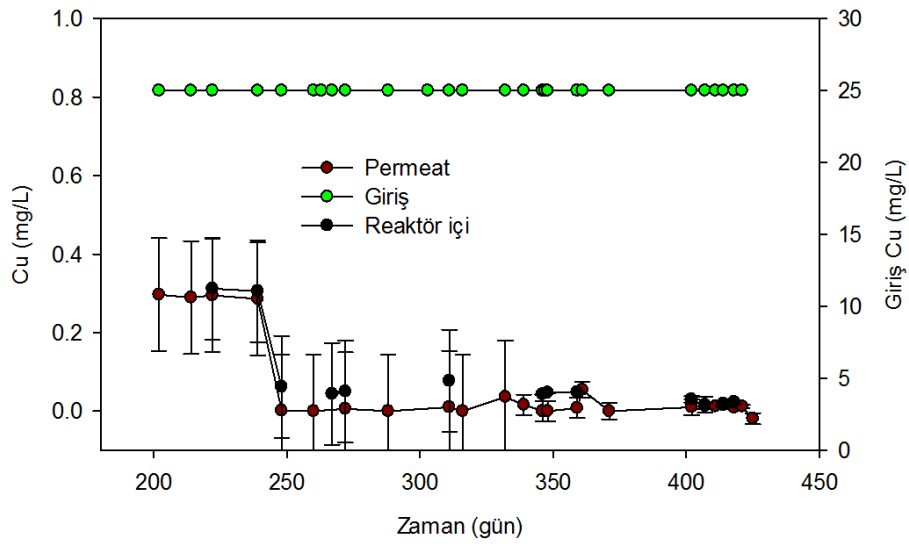
### 3.2.3. AnMBR'de Ağır Metal Giderimi

Daha önce belirtildiği gibi metaller özellikle reaktörde üretilen sülfür ile çözünmez metal-sülfür bileşikleri oluşturmaktadır. Bu kapsamda reaktör girişinde, içinde ve permeatta ölçülen metal konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimleri aşağıda sunulmuştur. Şekil 67'de reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Fe konsantrasyonlarının zamana bağlı olarak değişimi sunulmuştur. Şekilde görüldüğü gibi 180 ile 338. günler arasında giriş Fe konsantrasyonu 75 mg/L seviyesinde iken 338. günden sonra giriş Fe konsantrasyonu 150 mg/L'ye çıkarılmıştır. Her iki durumda da reaktör içi ve çıkış Fe konsantrasyonları <0.01 (deteksiyon limiti) ile 0,2 mg/L seviyesinde ölçülmüş, %100'e yakın Fe giderimi elde edilebilmiştir. Dört kat seyreltilmiş AMS'nin kullanıldığı ve giriş Fe konsantrasyonunun 37,5 mg/L olduğu işletme sürecinde de Fe giderimi % 100'e yakın değerlere ulaşmış olup, bir önceki bölümde sonuçlar verilmiştir.

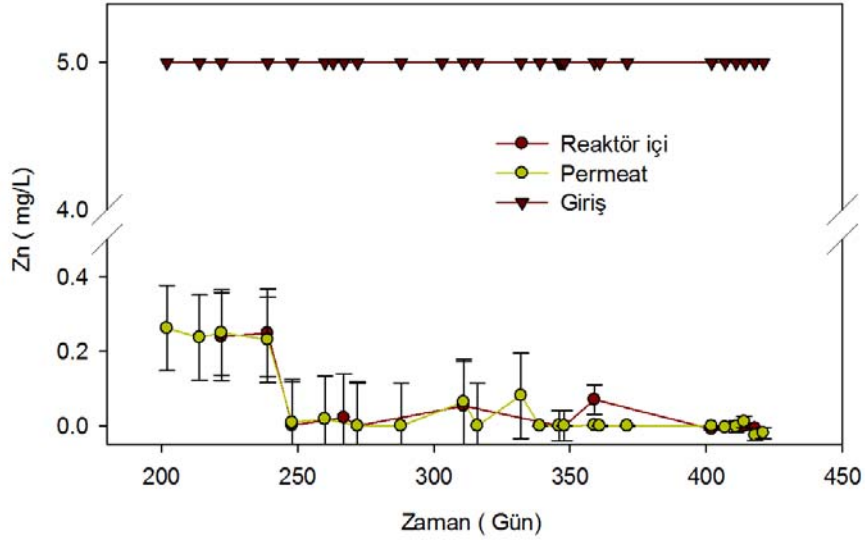


**Şekil 67.** AnMBR'nin iki kat seyreltilmiş AMS ile beslenmesi aşamasında reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Fe konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi

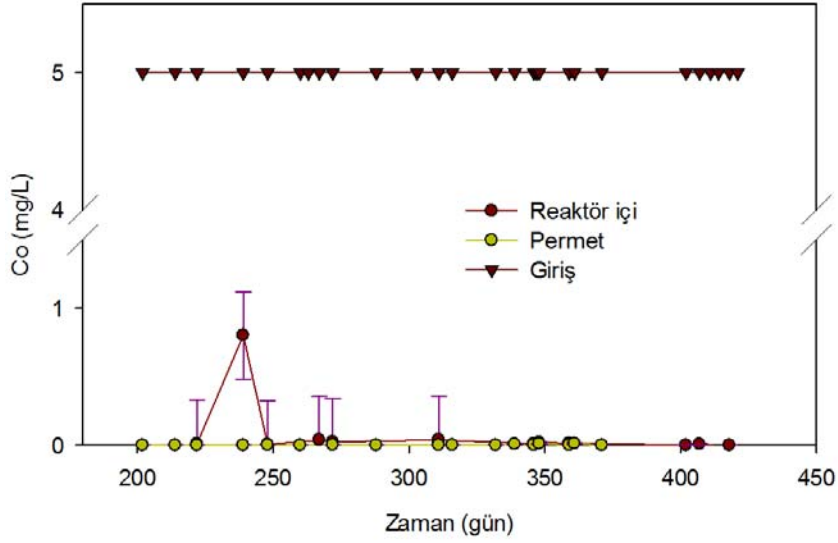
Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Cu, Zn, Co ve Ni konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimleri ise sırasıyla Şekil 68, Şekil 69, Şekil 70 ve Şekil 71'te verilmiştir.



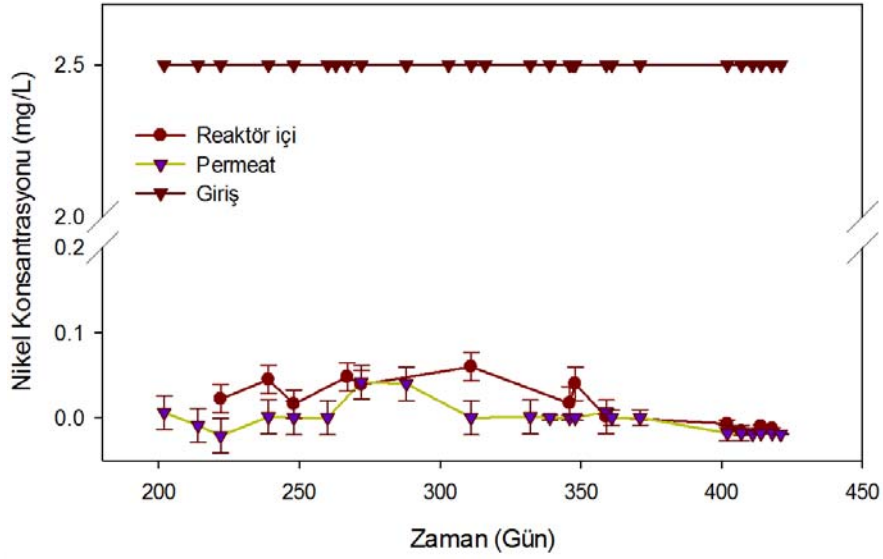
**Şekil 68.** AnMBR'nin iki kat seyreltilmiş AMS ile beslenmesi aşamasında Cu konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi



Şekil 69. AnMBR'nin iki kat seyreltilmiş AMS ile beslenmesi aşamasında reaktör girişinde, içinde ve çıkışında Zn konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi



Şekil 70. AnMBR'nin iki kat seyreltilmiş AMS ile beslenmesi aşamasında reaktör girişinde, içinde ve çıkışında Co konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi

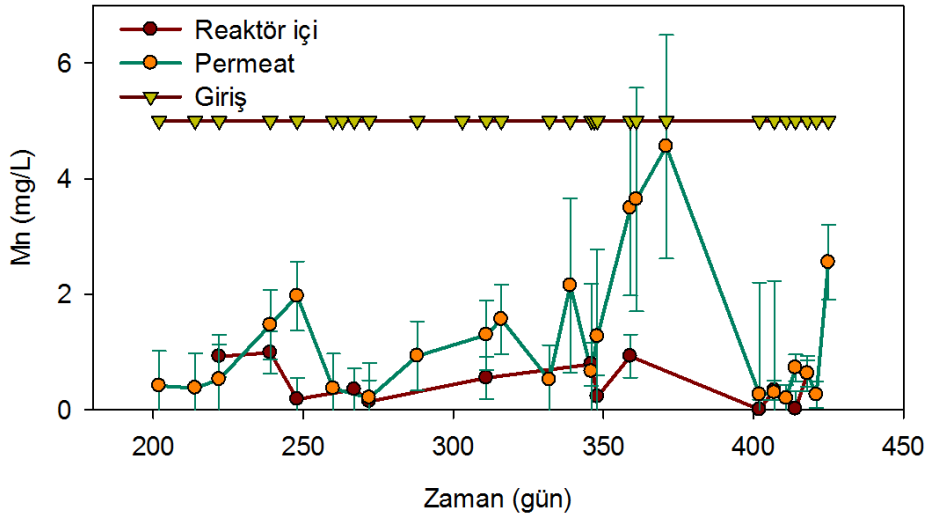


**Şekil 71.** AnMBR'nin iki kat seyreltilmiş AMS ile beslenmesi aşamasında reaktör girişinde, içinde ve çıkışında Ni konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi

Yukarıdaki şekillerde görüldüğü gibi Cu, Zn, Co ve Ni %100'e yakın verimlerle giderilmiştir. Cu konsantrasyonu girişte 25 mg/L iken, reaktör içi ve çıkışında 0-0,3 mg/L seviyeleri arasında ölçülmüştür. Zn girişte 5 mg/L iken, reaktör içi ve çıkışında 0-0,2 mg/L arasında ölçülmüştür. Co girişte 5 mg/L iken, reaktör içerisinde bir ölçüm hariç 0-0,04 mg/L arasında, reaktör çıkışında ise 0-0,01 mg/L arasında tespit edilmiştir. Ni ise girişte 2,5 mg/L arasında iken, reaktör içi ve çıkışta 0-0,06 mg/L arasında kalmıştır. Görüldüğü gibi bu ağır metaller girişteki göreceli yüksek konsantrasyonlarına rağmen, sülfür varlığında MeS çökeltileri oluşturmaları neticesinde büyük oranda giderilebilmişlerdir.

Yukarıda incelenen Fe, Cu, Zn, Co ve Ni için oldukça yüksek giderim performansları gözlenmiş olsa da, mangan giderim performansı kısmen düşük performansta kalmıştır (Şekil 72). Giriş Mn konsantrasyonu ortalama 5 mg/L iken, reaktör içerisinde ortalama 0,46, permatta ise ortalama 1,21 mg/L mangan tespit edilmiştir. Dolayısıyla reaktör içerisinde Mn giderim performansı %90 olmasına rağmen, süzüntüde bu oran önceki dönemde olduğu gibi %75 seviyesinde gerçekleşmiştir. Daha önce tartışılan metallere kıyasla Mn giderim verimi kısmen düşüktür.

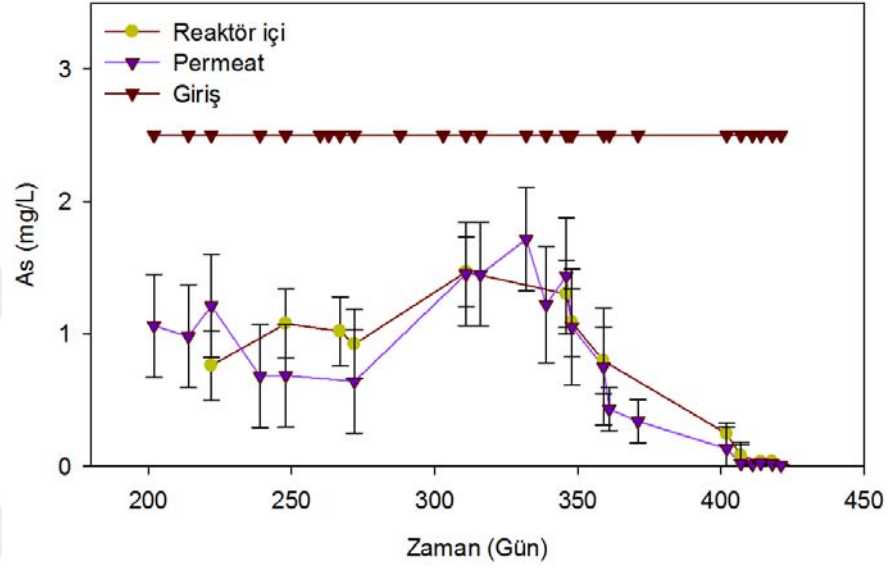




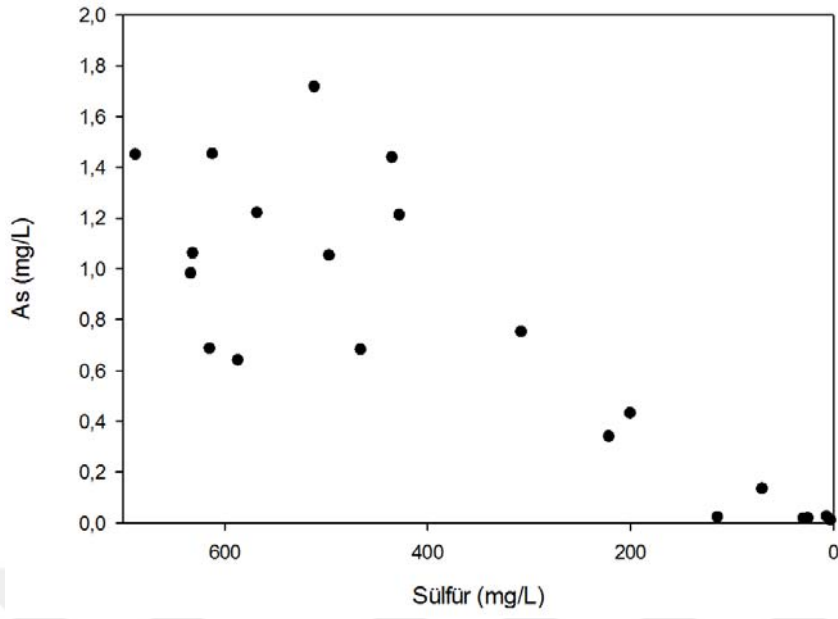
**Şekil 72.** Reaktör girişinde, içinde ve çıkışında ölçülen Mn konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve ortalama değerlerinin kıyaslanması

AnMBR giriş, reaktör içi ve çıkış As konsantrasyonları Şekil 73'de sunulmuştur. İşletmenin 180 ile 347. günleri arasında Fe dahil 2 kat seyreltilmiş AMS ve 1500 mg/L KOİ ile beslenen dönemde giriş, reaktör içi ve çıkış konsantrasyonları sırasıyla 2,5 mg/L,  $0,92 \pm 0,35$  ve  $1,03 \pm 0,39$  mg/L olup, ortalama giderim verimi %55 civarında kalmıştır. Diğer metallerle kıyasla As giderim veriminin nispeten düşük olmasının nedeni yukarıda da anlatıldığı gibi yüksek sülfür konsantrasyonlarında  $As_2S_3$ 'ün tekrar çözünmesidir. Fe'in 150 mg/L seviye çıkarılması sonrasında, AnMBR çıkışındaki As konsantrasyonu 1,7 mg/L seviyelerinden 1,4 mg/L seviyelerine düşmüştür. Her ne kadar Fe konsantrasyonunun artırılmasıyla As giderim performansı artsa da bu artış oldukça sınırlı seviyede kalmış olup, As giderim performansının artırılması amacıyla giriş KOİ konsantrasyonu düşürülmek suretiyle reaktördeki sülfür konsantrasyonu düşürülmüştür. KOİ'nin 1.250 mg/L ve 1.000 mg/L seviye indirilmesiyle çıkış As sırasıyla 1,05 mg/L ve 0,75 mg/L, 750 mg/L'ye düşürülmesiyle 0,23 mg/L ve 500 mg/L'ye düşürülmesi sonrasında 0,02 mg/L ortalama değerlerine kadar As konsantrasyonu düşmüştür (Şekil 73). Bu azalmalarda en önemli faktör, giriş KOİ'deki azalma neticesinde sülfür konsantrasyonlarının düşmesidir. Şekil 74'de görüldüğü gibi sülfür konsantrasyonunun 300 mg/L'nin altına inmesiyle birlikte çıkış As konsantrasyonları da lineer bir şekilde sülfürle birlikte azalmaktadır. Daha düşük

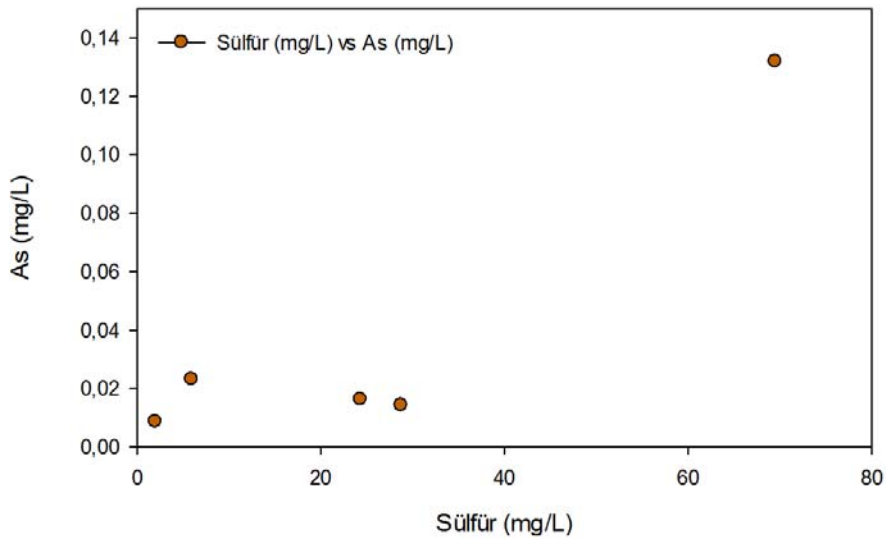
sülfür düzeylerinde As konsantrasyonları Şekil 75’de görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi reaktör içerisinde sülfür konsantrasyonunun 40 mg/L ve altında olması durumunda As yüksek performansta  $As_2S_3$  (Orpiment) şeklinde giderilebilmiştir. Bu oldukça önemli bir veri olup, ileride gerçek ölçekli sistemlerin işletilmesinde önemli bir optimizasyon parametresi olarak kullanılabilir.



**Şekil 73.** İki kat seyreltilmiş AMS ile beslenen AnMBR’de As konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi



Şekil 74. Sülfür konsantrasyonuna bağılı olarak çıkış As konsantrasyonlarının değişimi



Şekil 75. Düşük sülfür konsantrasyonlarında reaktör çıkışındaki As konsantrasyonları

AMS'nin gerek dört kat ve gerekse iki kat seyreltilerek AnMBR'ye beslenmesi neticesinde çıkışta gözlenen metal konsantrasyonları ayrıca yönetmeliklerle de kıyaslanmıştır. Aşağıdaki tabloda Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nin Tablo 15.15 örnek olarak sunulmuştur. AnMBR çıkışında gözlenen metal konsantrasyonları tabloda sunulan limit değerlerden oldukça düşüktür. Özellikle As incelenecek olursa; deşarj standardı 0,1 mg/L olup, sülfürün 20 mg/L ve altına düşürüldüğü durumda çıkış As konsantrasyonu 0,02 mg/L'ye kadar düşürülmüştür. Dolayısıyla, etkili bir işletimle deşarj standartları kolaylıkla sağlanabilecektir.

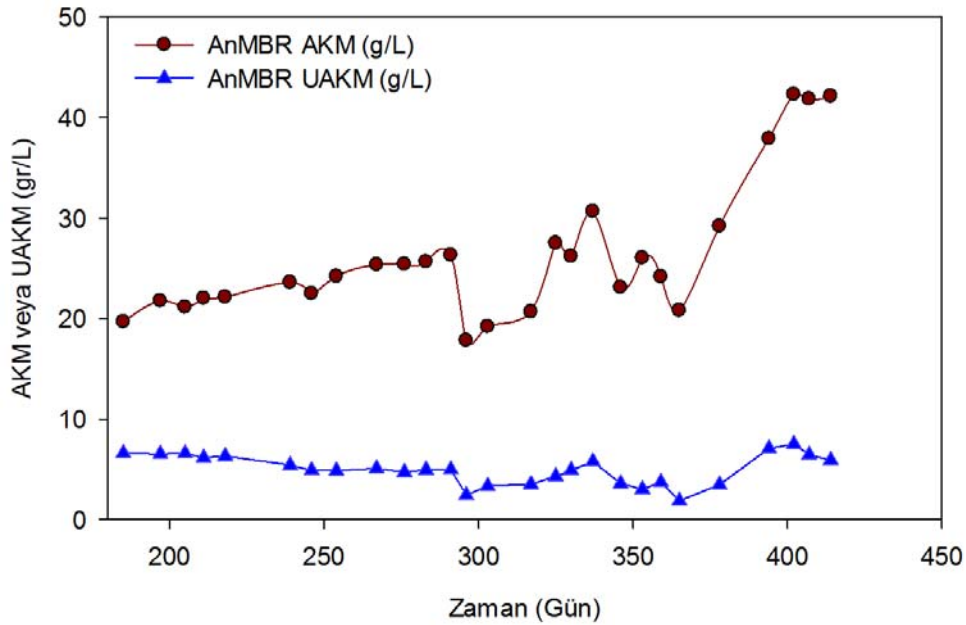
**Tablo 13.** Su kirliliği kontrolü yönetmeliği Tablo 15.15: Sektör: Metal Sanayii (Alüminyum Hariç Olmak Üzere Demir Dışı Metal Üretimi)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	100	50
ASKIDA KATI MADDE (AKM)	(mg/L)	125	100
KADMİYUM (Cd)*	(mg/L)	0.5	-
YAĞ VE GRES	(mg/L)	20	-
ÇİVA (Hg)*	(mg/L)	-	0.05
ÇİNKO (Zn)*	(mg/L)	5	-
KURŞUN (Pb)*	(mg/L)	2	-
BAKİR (Cu)*	(mg/L)	2	-
DEMİR (Fe)*	(mg/L)	10	-
TOPLAM KROM*	(mg/L)	2	-
KROM (Cr <sup>+6</sup> )*	(mg/L)	0.5	-
ARSENİK*	(mg/L)	0.1	-
NİKEL (Ni)*	(mg/L)	3	-
TOPLAM SİYANÜR (CN <sup>-</sup> )*	(mg/L)	0.1	-
pH			

#### 3.2.4. AnMBR'de AKM/UAKM Değişimi ve SMP/EPS Üretimi

İşletim süresince AnMBR'de AKM/UAKM konsantrasyonlarının değişimi Şekil 76'de sunulmuştur. AnMBR'de işletme başlangıcında AKM ve UAKM konsantrasyonları sırasıyla 19,7 g/L ve 6,6 g/L olup, reaktörde metal giderimi ile reaktör içerisindeki metal-sülfür çökeltilerinin artmasına bağlı olarak AKM 26,9 g/L'ye kadar sürekli olarak yükselirken UAKM konsantrasyonu neredeyse aynı seviyelerde kalmıştır. Ancak SRT'nin 95 gün olduğu dönemde çamur çekilmesiyle

birlikte AKM'nin zamanla kısmen de olsa düştüğü gözlenmiştir. 296. günde reaktörün gaz geri devrinde meydana gelen bir problemden dolayı reaktör içerisindeki çamur çökmüş ve homojen karışım sağlanamamıştır. Bu nedenle bu dönemde AKM 17,8 g/L, UAKM ise 2,4 g/L seviyelerine kadar düşmüş gözlene de bu değerler gerçek değerleri yansıtmamaktadır. Sistemde arızalanan difüzörün onarılmasıyla birlikte tam karışım yeniden başlamış, AKM ve UAKM konsantrasyonları yükselerek 30,7 g/L ve 5,8 g/L seviyelerine ulaşmıştır (Şekil 81). Özellikle membran tıkanmasının az olduğu son aşamalarda AKM ve UAKM sırasıyla  $42,15 \pm 2,72$  g/L ve  $6,77 \pm 0,56$  g/L olarak ölçülmüştür.

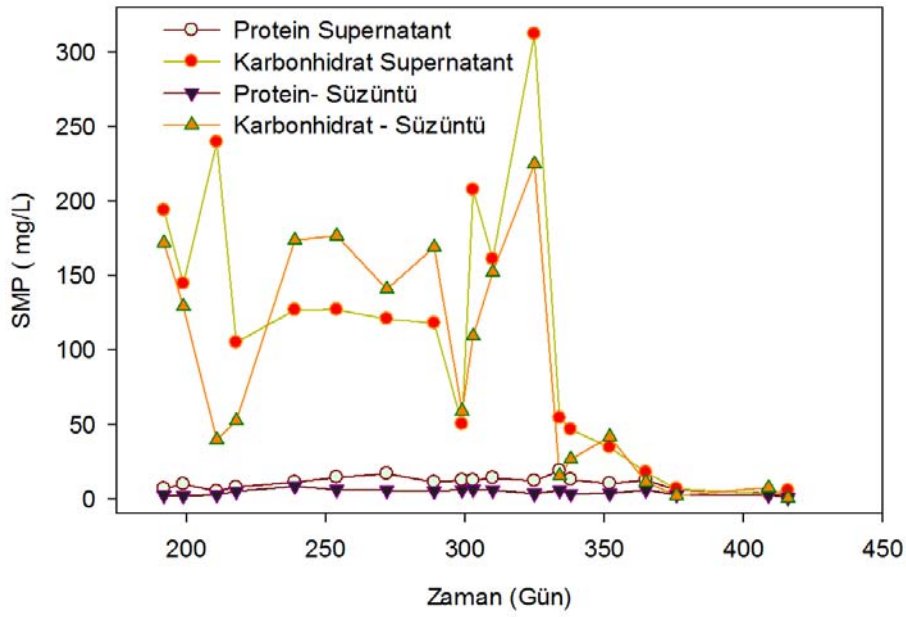


**Şekil 76.** İki kat seyreltilmiş AMS ile beslenen AnMBR’de AKM ve UAKM konsantrasyonlarının zamanla değişimi

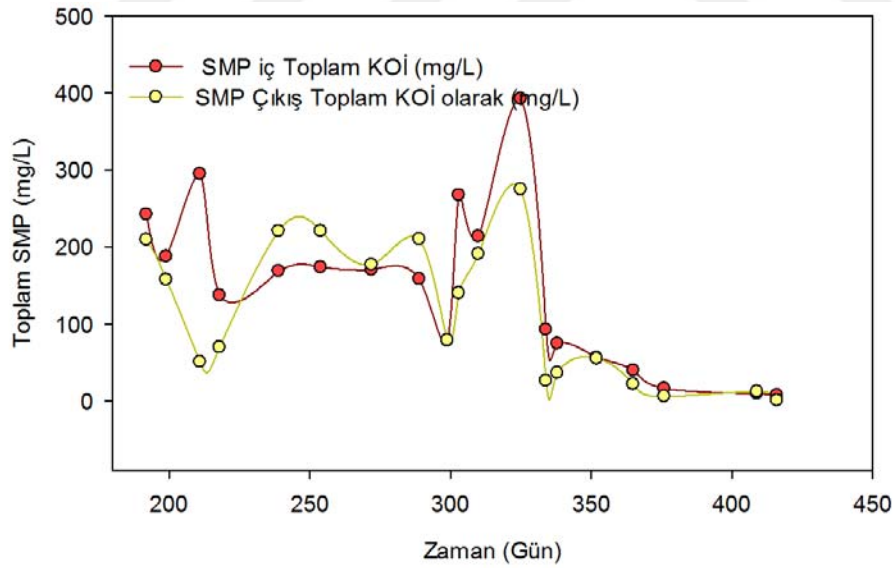
AnMBR’de AKM/UAKM oranı sürekli olarak artmıştır. Bunun nedeni ise metal-sülfür çökeleklerinin sürekli olarak reaktörde birikmesidir. AnMBR’de bakteri üretimi düşük olduğundan SRT değerleri de yüksek tutulmuştur. Bu durum haliyle, AKM konsantrasyonunun artmasına ayrıca katkıda bulunmuştur. İşletmenin 347. gününden sonra Fe konsantrasyonunun 150 mg/L’ye çıkarılmasıyla birlikte AKM konsantrasyonu 42 g/L seviyesine kadar yükselmiştir. Bununla birlikte UAKM konsantrasyonu 6,5-7,5

g/L seviyesinde kalmıştır. AnMBR'de akının yükselmesi neticesinde membran üzerindeki kek tabakasının kalınlığı da artmış olup, akının düşürülmesiyle bu kek tabakası kalınlığı azalmış ve reaktör içerisinde AKM/UAKM konsantrasyonlarında da artma gözlenmiştir.

İşletim süresince AnMBR'de SMP konsantrasyonlarının değişimi Şekil 77'de verilmiştir. Reaktör girişinde metal konsantrasyonlarının artmasıyla birlikte reaktör içi ve süzüntüdeki karbonhidrat bazlı SMP'nin önce azalma eğiliminde olduğu, ancak daha sonra arttığı görülmüştür. Karbonhidrat bazlı SMP 180-325. günler arasında reaktör içerisinde  $151,0 \pm 48,2$  mg/L seviyesinde iken, reaktör çıkışında  $126,2 \pm 57,9$  mg/L seviyesine düşmüştür. Protein bazlı SMP ise reaktör içinde  $10,2 \pm 4,2$  mg/L iken reaktör çıkışında  $4,4 \pm 2,4$  mg/L ölçülmüştür. Buna göre 180-325. günler arasında membran ve kek tabakası sayesinde %16 civarında karbonhidrat bazlı SMP, %57 civarında ise protein bazlı SMP'nin tutulduğu gözlenmiştir. Yapılan çalışmalarda karıştırma hızına bağlı olarak reaktördeki SMP konsantrasyonlarının değiştiği farklı çalışmalarda vurgulanmış olup (Meng vd., 2009; Wang vd., 2009), yaptığımız çalışmada da benzer şekilde SADm değerinin arttırılmasıyla reaktör içindeki çözünmüş mikrobiyal ürünlerin arttığı gözlenmiştir. Özellikle SADm değerinin  $9,1 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{saat}$  olduğu 319-333. günler arasında SMP değerleri oldukça yüksek seviyelerde ölçülmüştür. Bunun temel nedeni ise karıştırma hızına bağlı olarak, kesme hızının artmasıyla bakteri yüzeyindeki gevşek bağlı EPS'in koparak reaktör sıvısına karışmasıdır. Yapılan çalışmalarda ise gevşek bağlı EPS'in membran kirlenmesinde daha etkili olduğu rapor edilmiştir (Wang vd., 2009).



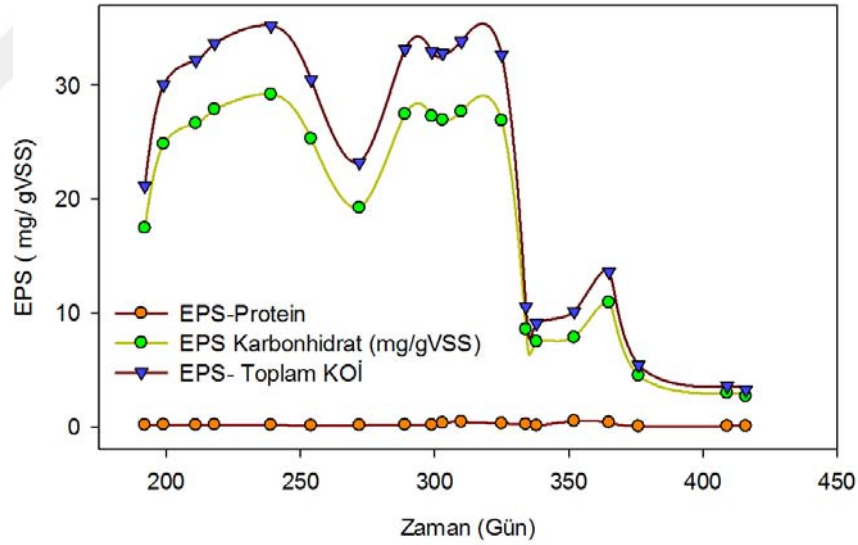
Şekil 77. İki kat seyreltilmiş AMS ile beslenen AnMBR’de SMP konsantrasyonlarının zamanla değişimi



Şekil 78. İki kat seyreltilmiş AMS ile beslenen AnMBR’de KOİ bazlı SMP konsantrasyonlarının zamanla değişimi

SMP sonuçlarının daha net olarak tartışılabilmesi için sonuçlar KOİ olarak ayrıca Şekil 78’de sunulmuştur. İşletmenin 235. gününden sonra reaktör girişinde KOİ

konsantrasyonun düşürülmesiyle birlikte özellikle karbonhidrat bazlı SMP hızla azalmış ve SMP'nin çok düşük seviyelere geldiği tespit edilmiştir. Dönem boyunca ise reaktör içinde ve çıkışta ortalama SMP konsantrasyonları KOİ cinsinden 133 mg/L ve 103 mg/L olup, oluşan SMP'nin %23'ü membran tarafından tutulmuştur. Bu durum çıkış suyunun temizlenmesi için istenilen bir durum olsa da membran tıkanmasını arttırabilmektedir. Hem EPS'in hem de SMP'nin oluşumunda en önemli etmenlerden biri giriş organik madde konsantrasyonudur. Giderilen organik madde miktarına bağlı olarak oluşan SMP-EPS önemli değişiklikler gösterebilmektedir (Meng vd., 2009). Çalışmanın son aşamalarında giriş KOİ konsantrasyonu kademeli olarak düşürülmüş olup, buna bağlı olarak reaktörde oluşan SMP-EPS konsantrasyonu da düşmüştür (Şekil 77 ve Şekil 79). KOİ'nin kademeli olarak düşürülmesine rağmen SMP-EPS'in keskin bir şekilde düşmesinin temel nedeni ise organik madde girişinin azaltılmasına rağmen giriş sülfat konsantrasyonunun değiştirilmemesi ve buna bağlı olarak da SMP-EPS'in sülfat indirgeyen bakteriler tarafından tüketilmesidir.



**Şekil 79.** İki kat seyreltilmiş AMS ile beslenen AnMBR'de EPS konsantrasyonlarının zamanla değişimi

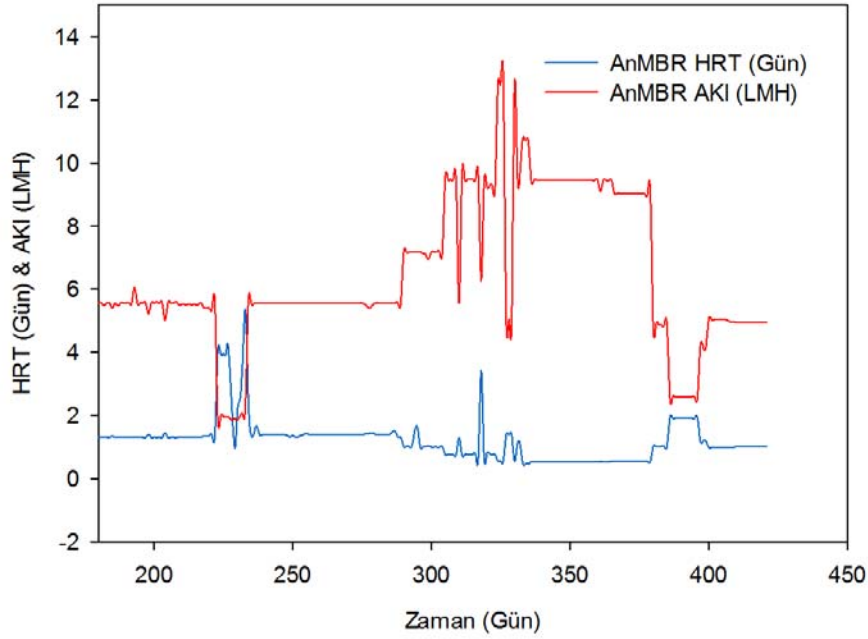
EPS konsantrasyonlarında değişim Şekil 79'da verilmiştir. Karbonhidrat bazlı EPS zaman zaman artma ve azalma eğilimleri göstermiştir. İlgili işletme süresince ortalama



karbonhidrat bazlı EPS konsantrasyonu  $17,0 \pm 10,6$  mg/g-UAKM, protein bazlı EPS  $0,17 \pm 0,12$  mg/g-UAKM seviyesinde iken, toplam KOİ bazlı EPS ise  $20,7 \pm 12,8$  mg-KOİ/g-UAKM değerinde kalmıştır. EPS ve SMP konsantrasyonlarında yükselişler membran tıkanma süresini etkilemiş ve bu süre zarfında TMP yükselmiştir.

### 3.2.5. AnMBR’de akı, HRT ve TMP’nin değişimi ve filtrasyon performansı

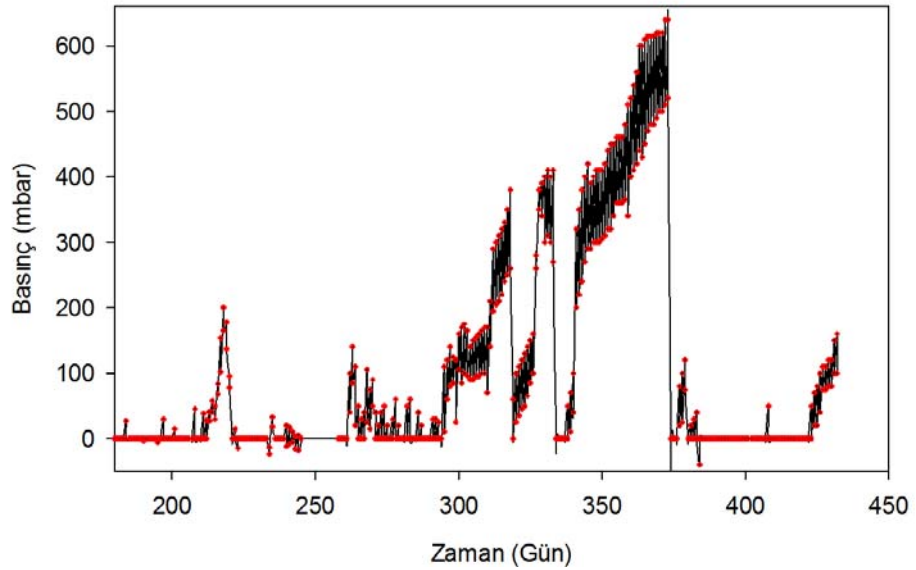
Dönem boyunca AnMBR’de akı, HRT ve TMP değişimleri Şekil 80 ve Şekil 81’de sunulmuştur. AnMBR’de 180 ile 290. günler arasında ortalama akı ve HRT değerleri, sırasıyla, 5,6 LMH ve 31 saat olmuştur (Tablo 7). Ancak zaman zaman yaşanan işletme sorunları nedeniyle bu değerlerden sapmalar gözlenmiştir (Şekil 80). İşletmenin 238. günü ile 290. günü arasında akı yaklaşık 5,6 LMH olup, bu dönem içerisinde basınç genellikle çok düşük değerlerde kalmış, zaman zaman TMP en fazla 50-200 mbar arasına kadar yükselmiştir (Şekil 81).



**Şekil 80.** İki kat seyreltilmiş AMS ile beslenen AnMBR’de AnMBR’de zamana bağlı olarak akı ve HRT değişimi

İşletmenin 291. günden itibaren HRT değeri kademeli olarak 12,8 saate kadar düşürülmüş ve bunun neticesinde akı da kademeli olarak 11 LMH’e kadar yükselmiştir (Şekil 80). Akının 306. günde 9,5 LMH’e yükselmesiyle membrandaki basınç artışı

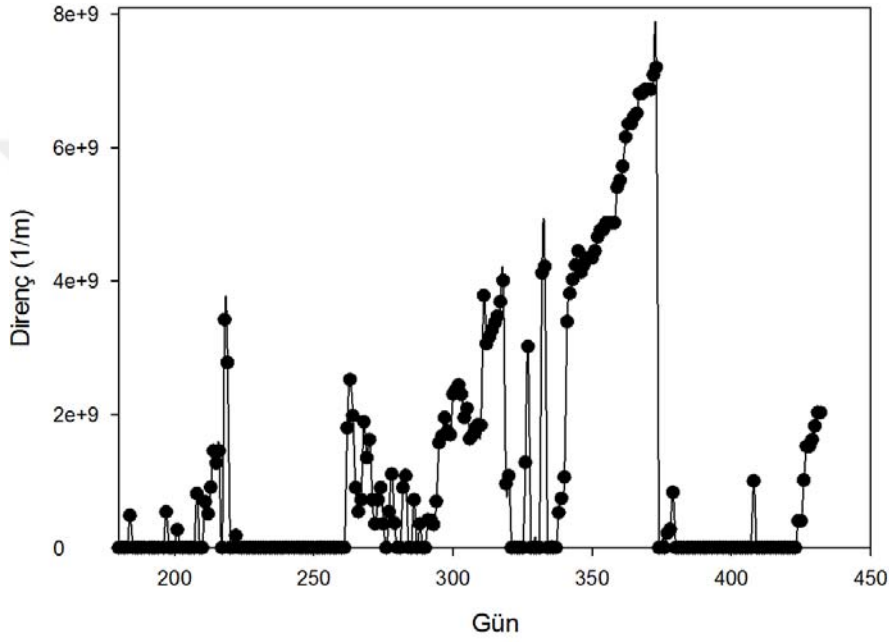
hızlanmış olup, 200 mbar seviyelerinden bir hafta içerisinde 400 mbar seviyelerine yükselmiştir. Bu basınç artışına istinaden 318. günde kimyasal yıkama gerçekleştirilmiş olup, çalışmanın başından itibaren yapılan ilk kimyasal yıkama olmuştur. Bu bağlamda, yüksek akıya rağmen yaklaşık 130 gün boyunca kimyasal yıkamaya ihtiyaç duyulmamıştır. Kimyasal yıkama sonrasında ise akı 11 LMH'e yükseltilmiş olup, bu süreçte basınç artışı daha önceki dönemlere kıyasla daha hızlı gerçekleşmiştir. Kimyasal yıkama sonrasındaki ilk 10 günlük süreçte basınç yavaş yavaş artarak 160 mbar seviyelerine yükselmiş olup, kek tabakasının oluşumuna ve yerel kritik akının işletim akısının üstüne çıkmasıyla 329. günde hızlı bir şekilde artarak 330 mbar seviyelerine çıkmıştır. Daha sonra ise 5 günlük süreçte yavaş yavaş artarak 410 mbar seviyelerine yükselmiş ve kimyasal yıkamaya ihtiyaç duyulmuştur. Çalışmanın devamında akı 9,4 LMH seviyelerine çekilerek işleme devam edilmiş ve bu süreçte de basınç artışı yaklaşık 40 günlük sürede olmuştur. Sonuç olarak 9,4 LMH'lik akıya rağmen AnMBR uzun süreli işletimde dahi kimyasal yıkamaya ihtiyaç duymamıştır (Şekil 81). İşletmenin 380. gününden itibaren HRT'nin tekrar 24 saate çıkarılmasıyla akı 4,9 LMH'e, daha sonra 48 saate çıkarılmasıyla 2,6 LMH'e kadar tekrar düşürülmüştür. Akının azaltılması sonucunda ise TMP artışları gözlenmemiş olup, çalışmanın sonuna kadar maksimum 150 mbar'lık basınç gözlenmiştir.



**Şekil 81.** AnMBR'de zamana bağlı basınç değişimi (İP-3.2)

### 3.2.6. Filtrasyon Dirençleri

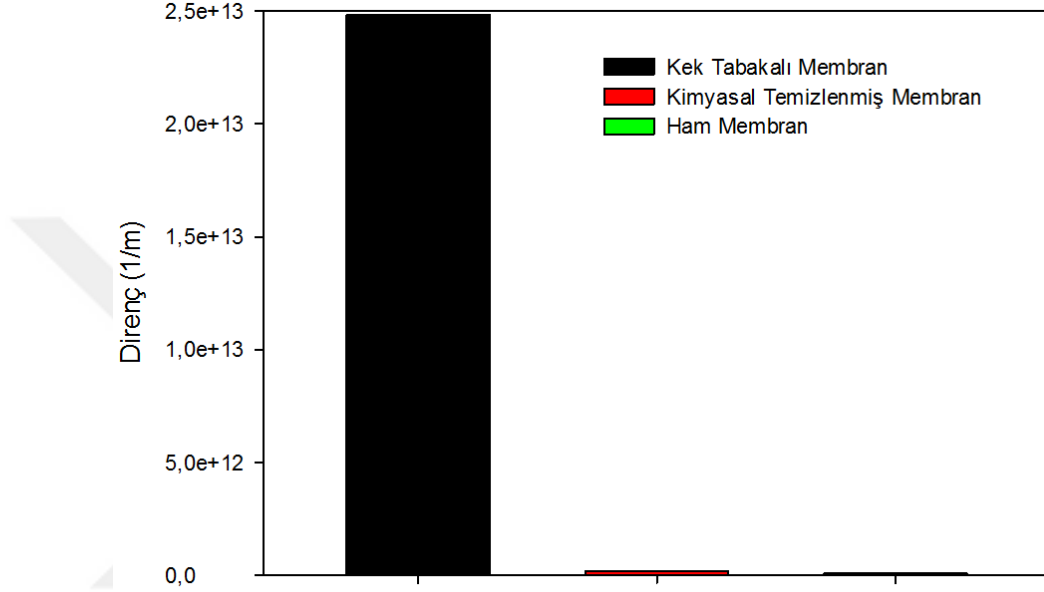
İşletme süresince AnMBR’de oluşan toplam direnç değişimi Şekil 82’de sunulmuştur. Akının düşük olduğu 180. ile 291. günler arasındaki ilk dönemde membran direnci de düşük olmuştur. Akının kademeli olarak 9,4 LMH’e yükseltilmesi neticesinde membran direncinde artışlar meydana gelmiştir. Direncin artmasıyla birlikte kimyasal yıkamalar yapılmış olup, yıkama ile birlikte direnç önemli derecede düşmüştür.



**Şekil 82.** İki kat seyreltilmiş AMS ile beslenen AnMBR’de toplam membran direnç değişimi

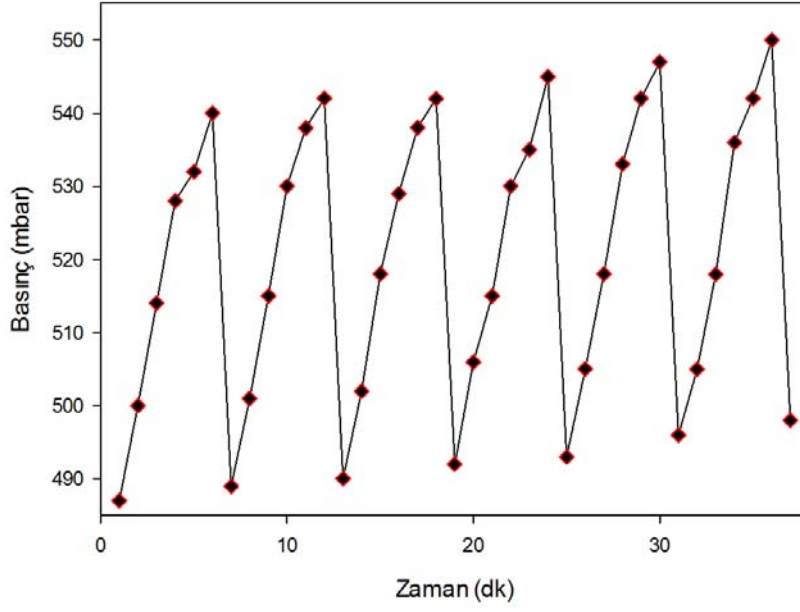
Şekil 83’de ise AnMBR’de kirli membranların, kimyasal olarak temizlenmiş membranların ve yeni membranların toplam dirençleri gösterilmektedir. Kimyasal yıkama; direncin azaltılmasında oldukça etkili olmuştur. Yapılan kimyasal temizleme membran direncinde %98,5 oranında azalmaya neden olmaktadır. Bu da özellikle yıkama sonrası ilk basınçların oldukça düşük seviyelerden başlamasında etkili olmuştur.

Membranlardaki tıkanma; reversible (Rr), irreversible (Rir) ve irrecoverable (Rirc) tıkanmadan kaynaklanmaktadır. Membranların kimyasal olarak temizlemesi ile Rr ve Rir giderilmekte olup, sadece Rirc kalmaktadır. Membranlarda yapılan kimyasal ve fiziksel temizlemeler neticesinde genel olarak geriye kalan kirlilik giderilemeyen Rirc'den oluşmaktadır.



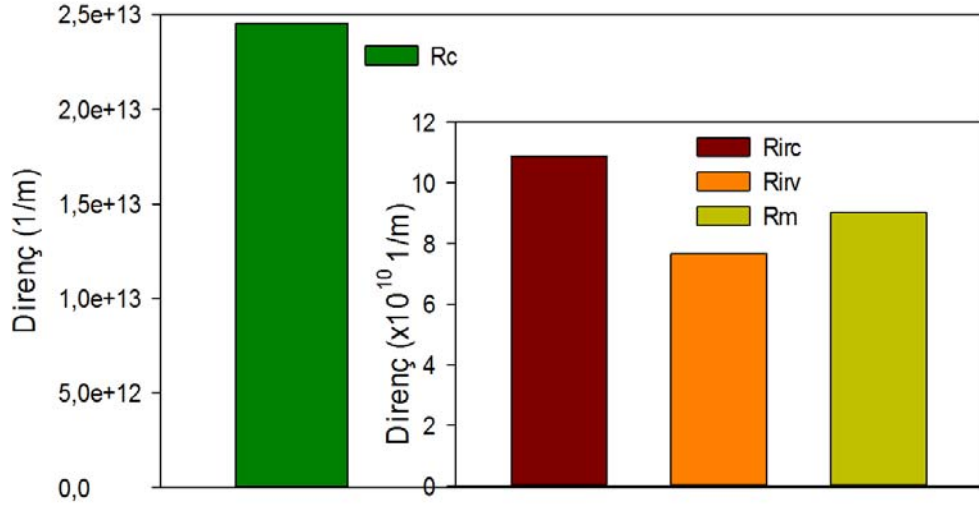
**Şekil 83.** İki kat seyreltilmiş AMS ile beslenen AnMBR'de elde edilen kirlenme dirençleri

Şekil 84'da reaktörde basınç değişiminin 40 dakikalık bir bölümü sunulmuştur. Şekilden de görüldüğü gibi filtrasyonun başlamasıyla birlikte TMP değerleri artmakta ve ilk etapta 485 mbar'dan 540 mbar seviyelerine kadar çıkmaktadır. Membran filtrasyonunun durdurulduğu andaki ve ilk başladığı andaki basınçlar arasındaki fark hidrolik olarak giderilebilen tıkanmadan dolayıdır. İşletmede membran filtrasyonunun durdurulması sırasında gaz sıyırma ile kek tabakasının bir kısmı membran yüzeyinden uzaklaştırılmakta ve filtrasyonun tekrar başlamasıyla birlikte kek tabakası tekrar kalınlaşarak basıncın artmasına sebep olmaktadır. Diğer önemli bir nokta ise; zamanla başlangıç TMP değerinin artmasıdır. Dolayısıyla, zamanla irreversible tıkanma da artmaktadır.



**Şekil 84.** İki kat seyreltilmiş AMS ile beslenen AnMBR'de 40 dakikalık TMP değişimi

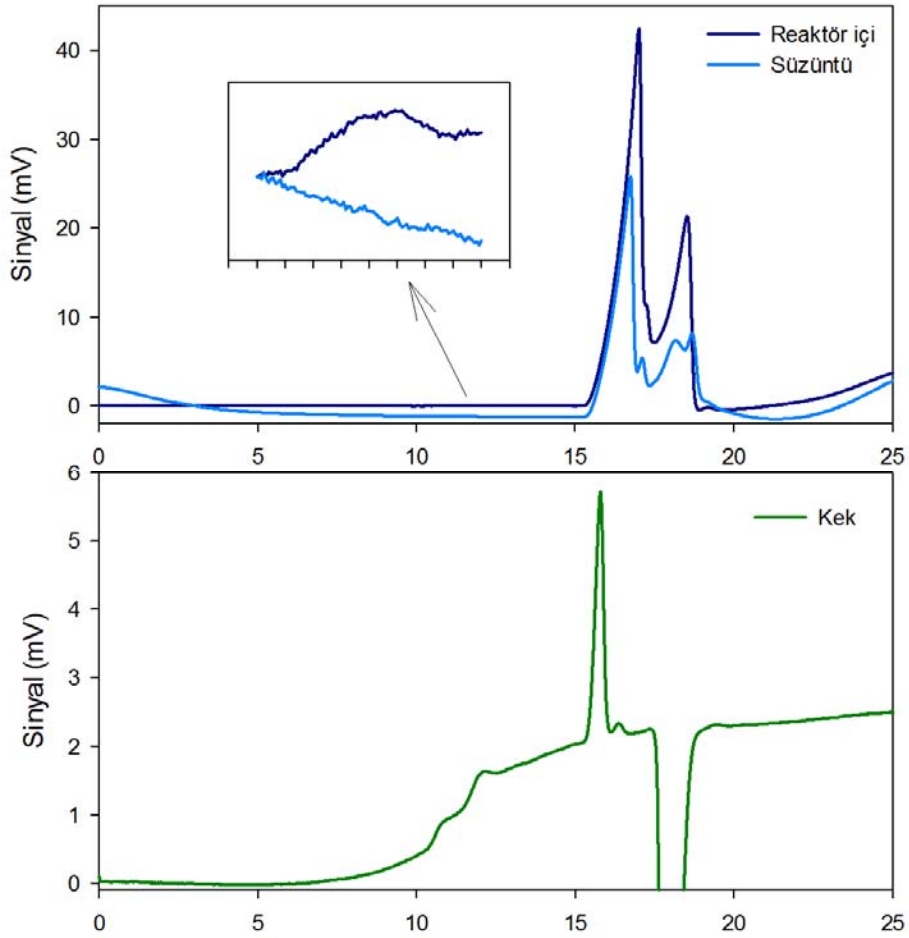
Membran kirleticilerin sebep olduğu farklı direnç türleri ayrıca aşağıda Şekil 85'de detaylı olarak sunulmuştur. Şekilden de görüldüğü gibi membran tıkanmasının önemli bir kısmı kek nedeniyle meydana gelmekte olup, kimyasal yıkama ile giderilebilen ve giderilemeyen kirleticilerin katkısı çok daha azdır. Yapılan çalışmada  $R_T$   $2,45 \cdot 10^{13}$  1/m,  $R_m$   $9 \cdot 10^{10}$  1/m,  $R_{irv}$   $7,5 \cdot 10^{10}$  1/m,  $R_{irc}$   $10,8 \cdot 10^{10}$  1/m olarak elde edilmiştir. Bu durumda toplam direncin %97'sinin kek direncinden kaynaklandığı görülmüştür.



**Şekil 85.** İki kat seyreltilmiş AMS ile beslenen AnMBR'de membran kirleticilerin sebep olduğu dirençlere göre kıyaslanması

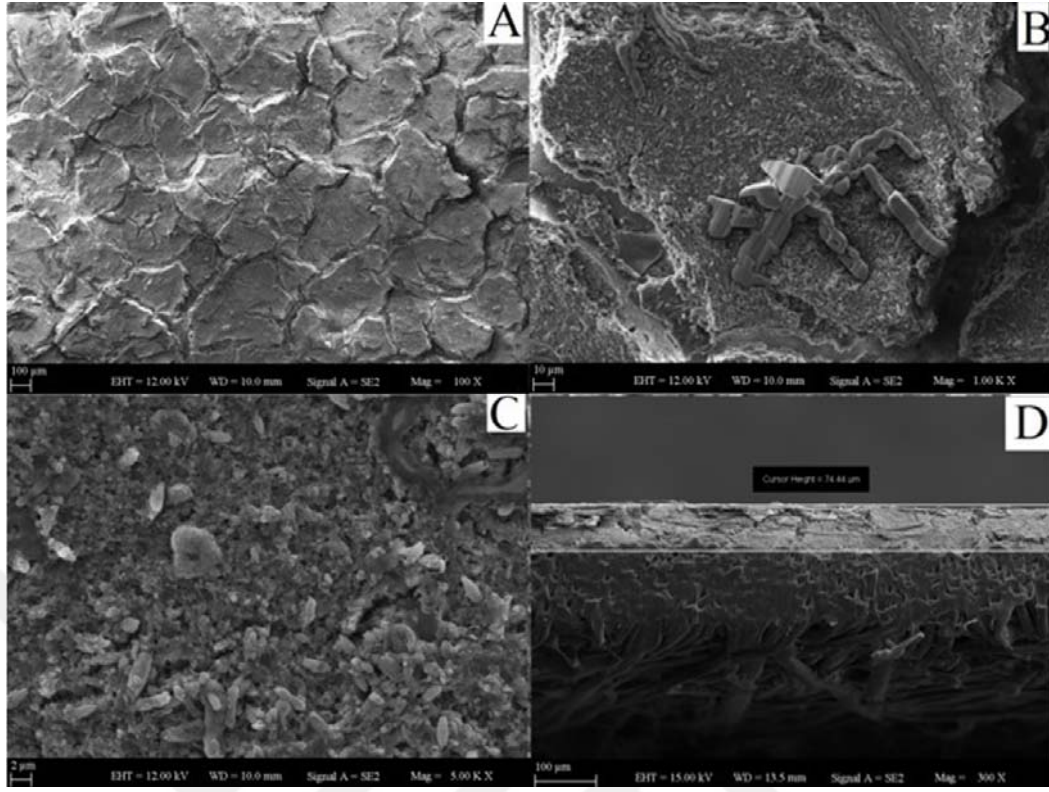
### 3.2.6. Membran Kirleticilerinin Karakterizasyonu

AnMBR'de reaktör içi, süzüntü ve kek numunesinden alınan numunelere ait GPC grafikleri Şekil 86'da sunulmuştur. Şekilde görüldüğü gibi, özellikle 15-20. dakikalar arasında elde edilen piklerin yükseklikleri önemli derecede değişmektedir. Bu piklerde yükseklik farkı ise bu boyuttaki organik bileşiklerin membran üzerindeki kek tabakasında belli oranlarda tutulduğunu göstermektedir. Bununla birlikte 12. dakikada elde edilen ve daha yüksek moleküler ağırlığa sahip organik maddeler ise hem membran hem de kek tabakası tarafından tutulmuş olup, süzüntüde gözlenmemiştir. Membran çıkışında çok daha az sayıda pik gözlenmiş olup, gözlenen en büyük organik molekül yaklaşık 10 kDa'dur.



**Şekil 86.** İki kat seyreltilmiş AMS ile beslenen AnMBR'de reaktör içi, süzöntü ve kek tabakasından alınan numunelere ait GPC sonuçları

Çalışmada reaktör içerisinde kullanılan membranlar SEM ve SEM-EDS analizleri için kesilmiştir. SEM görüntüleri ve SEM-EDS analizlerinin grafikleri ve sonuçları aşağıdaki şekillerde verilmektedir. Şekil 87'de membran üzerindeki kek tabakasının üstten ve kesitinin SEM görüntüleri sunulmuştur. Üstten çekilen SEM görüntülerinde membran üzerinde kek tabakasının olmadığı hiçbir bölgeye rastlanmamaktadır. Kesit görüntüsünde de membran üzerinde 74,44  $\mu\text{m}$  kalınlığında oldukça düz bir kek tabakasının oluştuğu görülmektedir.

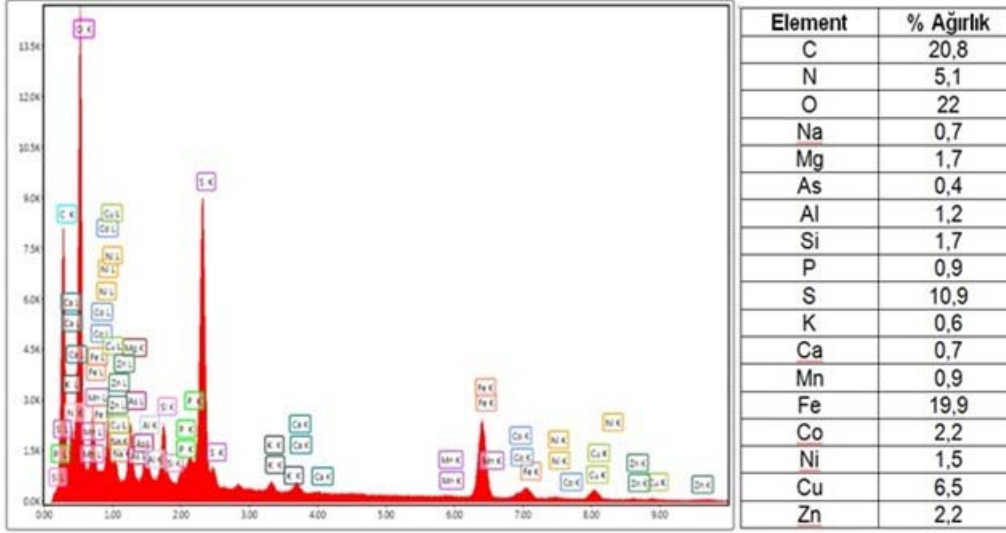


**Şekil 87.** AnMBR'de kullanılan membranlara ait kek tabakasının, farklı yakınlaştırma ile alınmış olan (A-100x, B-1000x, C-5000x) ve kesite (D) ait SEM görüntüleri (300x)

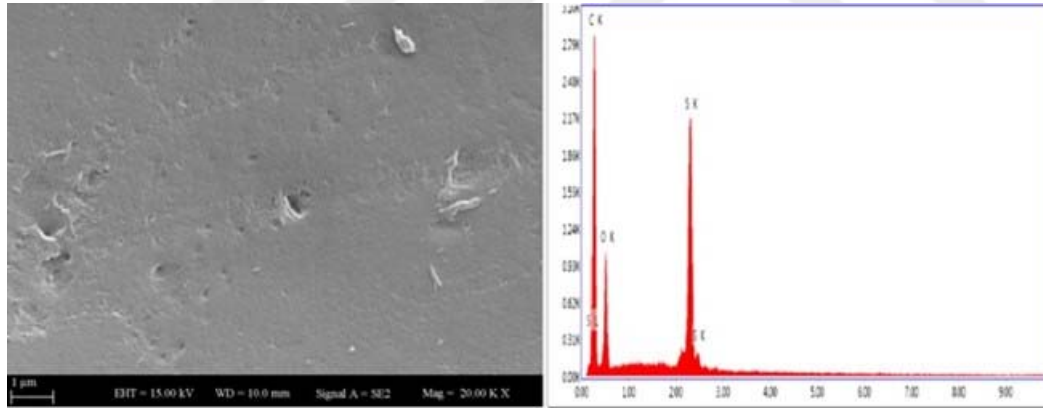
Şekil 88 ve Şekil 89’da sırasıyla kek tabakalı membran ve kimyasal olarak temizlenmiş membrana ait SEM-EDS sonuçları sunulmuştur. Kirli membranda yüksek miktarda Fe, Cu, Zn, Ni, Si, Mg, Na, Al, K, Ca ve P gözlenmiştir. Dolayısıyla, membran üzerinde kek tabakasının oluşumunda inorganik maddelerin de önemli bir katkısının olduğu düşünülmekte olup, benzer bulgular literatürde de belirtilmiştir (Zhou vd., 2015; Zhu vd., 2011). Sisteme metal ilavesinin bir önceki döneme göre 2 kat artırılmasının metal sülfür çökeltilerinin oluşması nedeniyle kek üzerindeki metal oranlarının önemli ölçüde artırdığı görülmüştür. Örneğin 4 kere seyreltilmiş AMS ile yapılan SEM-EDS analizinde ağırlıkça Fe oranı % 12,14 iken bu dönemde yaklaşık %20’ye yükselmiştir. Benzer şekilde Cu, Co, Zn ve Ni’in yüzde ağırlıkça oranları da en az 2 katına yükselmiştir. Kimyasal yıkama neticesinde ise membrandaki inorganik kirleticilerin tamamen giderildiği söylenebilir. Şekil 89’da görüldüğü gibi kimyasal



yıkama sonrasında membrana ait olan C, S ve O pikleri kalırken, diğer pikler ortadan kaybolmuştur.



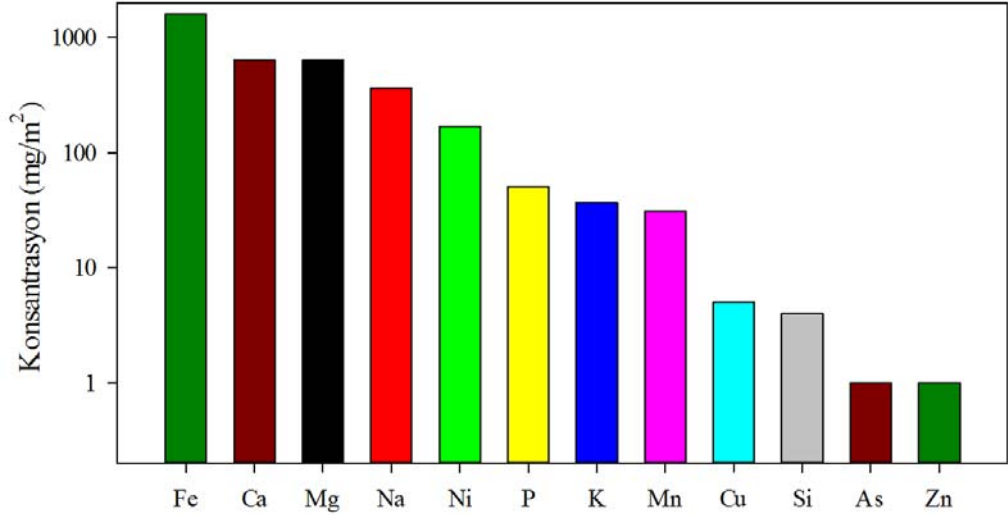
**Şekil 88.** AnMBR'de kullanılan membranlara ait kek tabakalı membrana ait SEM-EDS ölçümlerine ait grafik ve yüzde ağırlıkça ölçüm sonuçları



**Şekil 89.** AnMBR'de kullanılan membranlara ait kimyasal olarak temizlenmiş membranın SEM görüntüleri ve SEM-EDS ölçümüne ait grafik

Sitrik asitle kek tabakasından ekstrakte edilen inorganik maddelerin (Fe, Cu, As, Mn, P, Ca, Mg, Zn, Co, K, Si ve Na) konsantrasyonları ICP'de ölçülmüş ve sonuçlar Şekil 90'da sunulmuştur. ICP ölçümleri ile elde edilen sonuçlar SEM-EDS sonuçları ile oldukça uyumludur. SEM-EDS sonuçlarına benzer şekilde yüksek konsantrasyonlarda Fe, Ca, Mg, Na, Ni ve P ölçülmüştür. SEM-EDS sonuçlarında bahsedilen Fe-S

çökeltisinin oluşumunu destekleyen şekilde kek tabakasındaki Fe konsantrasyonu ise  $1600 \text{ mg/m}^2$  olarak tespit edilmiştir. Reaktör içerisinde oluşan yüksek alkaliniteye bağlı olarak kek tabakasında yüksek konsantrasyonlarda ( $600 \text{ mg/m}^2$ ) Ca tespit edilmiş olup, yaklaşık  $40 \text{ mg/m}^2$  olan P ile membran yüzeyinde hidroksiapatit ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ) çökeleği oluşturduğu söylenebilir.



**Şekil 90.** AnMBR'de kek tabakasından ekstrakte edilen inorganik maddelerin konsantrasyonları

### 3.2.7. AnMBR Çamurunun Filtrelenebilirlik ve Reolojik Özellikleri

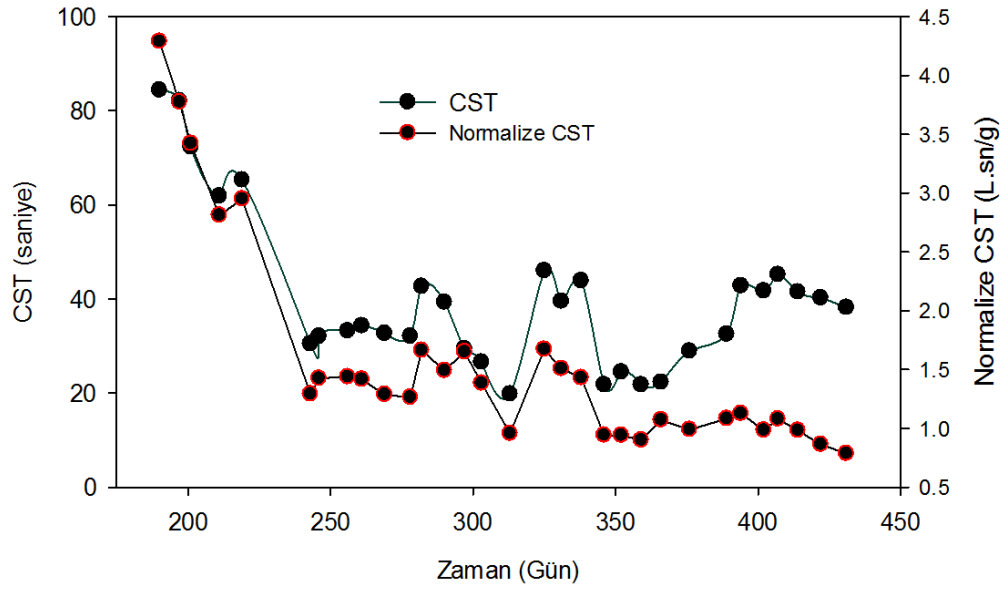
Membran kirlenmesinin mekanizmasını anlayabilmek amacıyla farklı zamanlarda viskozite ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Tablo 14). İşletim periyodu boyunca plastik viskozite ortalama değeri  $5,7 \pm 0,8 \text{ cP}$  ( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ), akma direnci ( $Z_0$ ) ise  $157,5 \pm 54,6 \text{ mPa}$  olarak belirlenmiştir. Metalsiz dönemde ise viskozite ortalama değeri  $3,64 \pm 0,12 \text{ cP}$  (Sahinkaya vd., 2018), 4 kere seyreltilmiş metalli dönemde ise  $5,2 \pm 0,8 \text{ cP}$  olarak belirlenmiş olup, metal ilavesiyle plastik viskozite değerinin arttığı belirlenmiştir.

**Tablo 14.** AnMBR’de Bingham plastik viskozite modeline göre farklı zamanlarda yapılan viskozite test sonuçları

<b>Gün</b>	<b>n (mPa.s)</b>	<b>Zo (mPa)</b>
191	5,4	97,6
201	5,8	153,8
214	6,3	165
257	6	130,9
270	5,8	131,4
283	5,5	140,9
296	3,9	63,5
330	6,3	163,7
348	4,8	106,9
371	6	197,5
402	5,4	209,9
412	6,5	237,63
419	6,8	248,44
<b>Ortalama</b>	<b>5,7</b>	<b>157,5</b>
<b>Stdv</b>	<b>0,8</b>	<b>54,6</b>

Çalışma süresince CST değişimi ise Şekil 91’de ayrıca sunulmuştur. CST değerleri zamana bağlı olarak 85 s’den 20 s seviyelerine kadar düşmüş olsa da, 235. günden

sonra ölçülen CST değerlerinin ortalaması yaklaşık  $34 \pm 8$  s olmuştur. CST'nin AKM'ye bölünmesiyle elde edilen normalize CST değerleri ise; yaklaşık 4 L.s/g-AKM seviyelerinden son dönemde yaklaşık 1 L.s/g-AKM seviyelerine gerilemiştir. Stabil koşullarda normalize CST  $1,23 \pm 0,26$  L.s/g-AKM olarak hesaplanmıştır. CST de viskozite gibi birçok parametreye bağlı olup, katı madde içeriği, sıcaklık ve SMP-EPS bunlardan bazılarıdır. Sonuçlar, reaktör içerisinde metal konsantrasyonlarının artmasıyla birlikte, filtrelenebilirliğin arttığını ortaya koymaktadır.



**Şekil 91.** İki kat seyreltilmiş AMS ile beslenen AnMBR'den elde edilmiş CST ve normalize CST'nin zamanla değişimi

İşletme süresince elde edilen SF değerleri Tablo 15'de verilmiştir. İşletme süresince zaman zaman dalgalanmalar gözlenirse de SF ortalama değeri  $1,27 \pm 0,83$  mL/dakika olarak belirlenmiştir. Dört kat seyreltilmiş metali dönemde SF ortalama değeri ise  $0,63 \pm 0,21$  mL/dakika olarak belirlenmiş olup, metal konsantrasyonlarının artmasının süpernatant filtrelenebilirliğini artırdığı görülmektedir. Dolayısıyla, sülfür ve metal reaksiyonu neticesinde oluşan çökeleklerin koloidal maddeleri süpürerek filtrelenebilirliği arttırdığı söylenebilir.

**Tablo 15.** İki kat seyreltilmiş AMS ile beslenen AnMBR’de süpernatant  
filtrelenebilirliğin zamanla değişimi

<b>Gün</b>	<b>SF (mL/dk)</b>
192	0,545
201	0,570
246	0,977
256	0,771
299	1,186
305	1,309
317	2,946
348	2,775
370	0,984
418	0,633
<b>ortalama</b>	<b>1,269</b>
<b>Stdv</b>	<b>0,83</b>

## SONUÇLAR

Madencilik aktiviteleri sırasında sülfür içeren minerallerin hava ve su ile teması neticesinde, asidik maden sızıntı suları (AMS) oluşmakta olup, bu atıksular yüksek konsantrasyonlarda sülfat ve metal içermektedirler. Ayrıca,  $\text{MeS}_2$  tipindeki (özellikle pirit,  $\text{FeS}_2$ ) kükürt içeren minerallerin bakteriyel oksidasyonu neticesinde ortama yüksek konsantrasyonlarda hidrojen iyonu ( $\text{H}^+$ ) salınarak pH değeri asidik seviyelere düşmektedir. Bu tür atıksuların sülfat indirgeyen bakterilerle biyolojik olarak arıtılması, kimyasal arıtmaya alternatif olarak uygulanmakta ve oluşan sülfürle metal geri kazanımı yapılabilmektedir.

Çalışmanın ana amacı; madencilik aktiviteleri neticesinde oluşan ve arsenik içeren asidik maden sızıntı sularının (AMS) anaerobik sülfat-indirgeyen membran biyoreaktörde arıtımının detaylı olarak incelenmesidir. Ayrıca, MBR tıkanma özellikleri de detaylı olarak incelenmiştir. Oluşan organik ve inorganik membran kirleticilerinin özellikleri belirlenerek filtrasyon performansı ile ilişkilendirilmiştir.

Aktif hacmi 4 L olan AnMBR sülfat indirgeyen koşullar altında dört kat ve 2 kat seyreltilmiş metal konsantrasyonlarına sahip sentetik AMS ile beslenerek AnMBR’de giderim ve filtrasyon performansları uzun süreli olarak incelenmiştir. İlave olarak membran kirleticilerinin belirlenmesine yönelik olarak ta detaylı bir çalışma yapılmıştır.

AnMBR’nin dört kat seyreltilmiş AMS ile beslenmesi durumunda reaktör performansının oldukça iyi olduğu ve hem sülfat hem de  $\text{KOİ}$  giderim performanslarının %90’nın üzerinde olduğu belirlenmiştir. Üretilen sülfür konsantrasyonu da sülfat giderimine bağlı olarak değişmiş olup, kararlı durum koşullarında benzer şekilde 600 mg/L’ye kadar yükselmiştir. Bu dönemde reaktöre beslenen metaller ise (Fe, Cu, Zn, Co, Ni, Mn, As) reaktörde üretilen bu sülfür ile çöktürülerek giderilmeye çalışılmıştır. Özellikle Fe, Cu, Zn, Co ve Ni gideriminde sırasıyla %99,7, %97,3, %95, >%99 ve >%99 gibi yüksek giderim verimleri elde

edilmiştir. Mn ve As gideriminde ise verimler biraz daha düşük olup, sırasıyla %76,5 ve %44,5 oranında giderim verimleri elde edilmiştir. Çalışmada AnMBR’de üç farklı akı ve iki farklı HRT’de çalışılmış olup, AnMBR ortalama  $5,32 \pm 0,4$  LMH akı değerlerinde çalıştırıldığında bile temizleme 3 haftada bir gerçekleştirilmiştir.

İkinci aşamada ise, AnMBR; iki kat seyreltilmiş AMS ile beslenmiştir. Reaktöre beslenen metal konsantrasyonlarının iki kat artırılmasına rağmen gerek sülfat ve gerekse KOİ giderim performansı oldukça yüksek olmuş ve As ile Mn dışındaki diğer metaller >97-99 oranında giderilmiştir. Bu aşamada As giderim performansını arttırmak amacıyla, reaktör girişinde ilk olarak Fe konsantrasyonu iki katına çıkarılmıştır. Bu aşamada As gideriminde kısmi bir artış gözlenirse de, sonraki aşamada reaktör giriş KOİ konsantrasyonu kademeli olarak düşürülmüş ve sülfür konsantrasyonu 20 mg/L seviyesine kadar indirilmiştir. Reaktör içerisinde sülfür konsantrasyonunun düşmesiyle doğrusal olarak permeat As konsantrasyonu düşmüş ve 40 mg/L sülfür konsantrasyonlarının altında %99 ve üzerinde As giderimi elde edilmiştir. Bu tür bir işletme yaklaşımının üç önemli sonucu olacaktır; As giderim performansının artması, girişe ilave edilen KOİ konsantrasyonunun düşmesi nedeniyle işletme maliyetinin azalması, AnMBR sonrasında kullanılacak olan aerobik proseste havalandırma ihtiyacının ve işletme maliyetinin düşmesi. AnMBR’de giriş metal konsantrasyonlarının artırılmasıyla reaktörde filtrasyon performansının arttığı gözlenmiştir. Bunun nedeni ise; çöken metallerin koagülant olarak davranmasıdır.

Sonuç olarak, çalışmamızda uygun işletme koşulları belirlenerek %99 üzerinde metal ile %95 üzerinde sülfat ve KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Metal varlığında filtrasyon performansının artması oldukça önemli olup, sistemin gerçek AMS arıtımında kullanılabileceğine işaret etmektedir. İleride sistemin gerçek AMS arıtımı amacıyla önce laboratuvar, sonra da pilot ölçekte denenmesi tavsiye edilmektedir.

## KAYNAKÇA

- Akram, Aurangzeb, and David C. Stuckey. 2008. "Flux and Performance Improvement in a Submerged Anaerobic Membrane Bioreactor (SAMBR) Using Powdered Activated Carbon (PAC)." *Process Biochemistry* 43: 93–102. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2007.10.020>.
- Altaş, Levent, Mustafa İşik, and Murat Kavurmacı. 2011. "Determination of Arsenic Levels in the Water Resources of Aksaray Province, Turkey." *Journal of Environmental Management* 92: 2182–92. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.03.044>.
- Altun, Muslum. 2013. "Sülfat İndirgeyen Bakterilerle Krom ve Arseniğin Yüksek Hızlı Biyoreaktörlerde Arıtımı." Hacettepe Üniversitesi.
- Altun, Muslum, Erkan Sahinkaya, Ilknur Durukan, Sema Bektas, and Kostas Komnitsas. 2014. "Arsenic Removal in a Sulfidogenic Fixed-Bed Column Bioreactor." *Journal of Hazardous Materials* 269: 31–37. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.11.047>.
- APHA. 2005. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Washington DC, USA.
- Baskan, Meltem Bilici, and Aysegül Pala. 2009. "Determination of Arsenic Removal Efficiency by Ferric Ions Using Response Surface Methodology." *Journal of Hazardous Materials* 166: 796–801. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.131>.
- Battaglia-brunet, Fabienne, Catherine Crouzet, Dominique Morin, Catherine Joulian, Andre André Burnol, Stéphanie Stephanie Coulon, Dominique Morin, and Catherine Joulian. 2012. "Precipitation of Arsenic Sulphide from Acidic Water



in a Fixed-Film Bioreactor.” *Water Research* 6 (12): 3923–33.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.04.035>.

Bekmezci, Ozan K., Deniz Ucar, Anna H. Kaksonen, and Erkan Sahinkaya. 2011. “Sulfidogenic Biotreatment of Synthetic Acid Mine Drainage and Sulfide Oxidation in Anaerobic Baffled Reactor.” *Journal of Hazardous Materials* 189: 670–76. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.087>.

Bilici Baskan, Meltem, and Aysegul Pala. 2011. “Removal of Arsenic from Drinking Water Using Modified Natural Zeolite.” *Desalination* 281: 396–403.  
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.08.015>.

Bissen, Monique, and Fritz H. Frimmel. 2003. “Arsenic - A Review. Part II: Oxidation of Arsenic and Its Removal in Water Treatment.” *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* 31: 97–107. <https://doi.org/10.1002/aheh.200300485>.

Bissen, Monique, Fritz H. Frimmel, and Christ Ag. 2003. “Arsenic - A Review. Part I: Occurrence, Toxicity, Speciation, Mobility.” *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* 31: 9–18. <https://doi.org/10.1002/aheh.200390025>.

Bradford, Marion M. 1976. “A Rapid and Sensitive Method for the Quantitation of Microgram Quantities of Protein Utilizing the Principle of Protein-Dye Binding.” *Analytical Biochemistry* 72 (1–2): 248–54. [https://doi.org/10.1016/0003-2697\(76\)90527-3](https://doi.org/10.1016/0003-2697(76)90527-3).

Casiot, Corinne, Guillaume Morin, Farid Juillot, Odile Bruneel, Jean Christian Personné, Marc Leblanc, Katia Duquesne, Violaine Bonnefoy, and Françoise Elbaz-Poulichet. 2003. “Bacterial Immobilization and Oxidation of Arsenic in Acid Mine Drainage (Carnoulès Creek, France).” *Water Research* 37: 2929–36.  
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00080-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00080-0).

Cin, Muharrem, and Abdülkadir Ekmekçioğlu. 2016. "Kütahya'da Arsenik Oranı Yüksek Çıkan İki Kuyu Kapatıldı." *Hürriyet*, 2016.

Clech, Pierre Le, Bruce Jefferson, In Soung Chang, and Simon J. Judd. 2003. "Critical Flux Determination by the Flux-Step Method in a Submerged Membrane Bioreactor." *Journal of Membrane Science* 227: 81–93. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.07.021>.

Çolak, Mümtaz, Ünsal Gemici, and Gültekin Tarcan. 2003. "The Effects Of Colemanite Deposits On The Arsenic Concentrations Of Soil And Ground Water In İgdeköy-Emet, Kütahya, Turkey." *Water, Air, and Soil Pollution* 149(1): 127–43.

Cord-ruwisch, Ralf. 1985. "A Quick Method for the Determination of Dissolved and Precipitated Sulfides in Cultures of Sulfate-Reducing Bacteria." *Journal of Microbiological Methods* 4: 33–36.

Dereli, Recep Kaan, Aurelie Grelot, Barry Heffernan, Frank P van der Zee, and Jules B van Lier. 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 Research* 59C: 11–22. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.03.073>.

Dong, Qirong, Wayne Parker, and Martha Dagnew. 2015. "Impact of FeCl<sub>3</sub> Dosing on AnMBR Treatment of Municipal Wastewater." *Water Research* 80: 281–93. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.025>.

Drews, Anja. 2010. "Membrane Fouling in Membrane Bioreactors-Characterisation, Contradictions, Cause and Cures." *Journal of Membrane Science* 363 (1–2): 1–28. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.06.046>.

- Dubois, Michel, K. A. Gilles, J. K. Hamilton, P. A. Rebers, and Fred Smith. 1956. "Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances." *Analytical Chemistry* 28 (3): 350–56. <https://doi.org/10.1021/ac60111a017>.
- Gault, Andrew G., David R. Cooke, Ashley T. Townsend, John M. Charnock, and David a. Polya. 2005. "Mechanisms of Arsenic Attenuation in Acid Mine Drainage from Mount Bischoff, Western Tasmania." *Science of the Total Environment* 345: 219–28. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.10.030>.
- Hasar, Halil, Cumali Kinaci, Ayhan Ünlü, Hasan Toç, Ubeyde Ipek, Hasan Toğrul, and Ubeyde Ipek. 2004. "Rheological Properties of Activated Sludge in a SBR." *Biochemical Engineering Journal* 20 (1): 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2004.02.011>.
- Herrera, Pepe, Hiroyuki Uchiyama, Toshifumi Igarashi, Kuniomi Asakura, Yusuke Ochi, Fumishige Ishizuka, and Satoshi Kawada. 2007. "Acid Mine Drainage Treatment through a Two-Step Neutralization Ferrite-Formation Process in Northern Japan: Physical and Chemical Characterization of the Sludge." *Minerals Engineering* 20: 1309–14. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.08.002>.
- Hocaoglu, Selda Murat, and Derin Orhon. 2010. "Fate of Soluble Residual Organics in Membrane Bioreactor." *Journal of Membrane Science* 364 (1–2): 65–74. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.07.050>.
- Jin, Bo, Britt Marie Wilén, and Paul Lant. 2004. "Impacts of Morphological, Physical and Chemical Properties of Sludge Flocs on Dewaterability of Activated Sludge." *Chemical Engineering Journal* 98 (1–2): 115–26. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2003.05.002>.
- Judd, Simon. 2006. *The MBR Book*. First Edit. London, UK: Elsevier.

- Kaksonen, Anna H., Peter D. Franzmann, and Jaakko a. Puhakka. 2003. "Performance and Ethanol Oxidation Kinetics of a Sulfate-Reducing Fluidized-Bed Reactor Treating Acidic Metal-Containing Wastewater." *Biodegradation* 14 (1): 207–17. <https://doi.org/10.1023/A:1024262607099>.
- Martinez-Sosa, David, Brigitte Helmreich, Thomas Netter, Stefania Paris, Franz Bischof, and Harald Horn. 2011. "Anaerobic Submerged Membrane Bioreactor (AnSMBR) for Municipal Wastewater Treatment under Mesophilic and Psychrophilic Temperature Conditions." *Bioresource Technology* 102 (22): 10377–85. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.09.012>.
- Meng, Fangang, So Ryong Chae, Anja Drews, Matthias Kraume, Hang Sik Shin, and Fenglin Yang. 2009. "Recent Advances in Membrane Bioreactors (MBRs): Membrane Fouling and Membrane Material." *Water Research* 43 (6): 1489–1512. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.12.044>.
- Moreau, A A, N Ratkovich, I Nopens, and J H J M Van Der Graaf. 2009. "The ( in ) Significance of Apparent Viscosity in Full-Scale Municipal Membrane Bioreactors" 340: 249–56. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.05.049>.
- Newman, Dianne K., Erin K. Kennedy, John D. Coates, Dianne Ahmann, Debra J. Ellis, Derek R. Lovley, and François M M Morel. 1997. "Dissimilatory Arsenate and Sulfate Reduction in *Desulfotomaculum Auripigmentum* Sp. Nov." *Archives of Microbiology* 168: 380–88. <https://doi.org/10.1007/s002030050512>.
- Ni, Bing Jie, Bruce E. Rittmann, and Han Qing Yu. 2011. "Soluble Microbial Products and Their Implications in Mixed Culture Biotechnology." *Trends in Biotechnology* 29 (9): 454–63. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2011.04.006>.
- Ognier, S., C. Wisniewski, and a. Grasmick. 2004. "Membrane Bioreactor Fouling in Sub-Critical Filtration Conditions: A Local Critical Flux Concept." *Journal of*

*Membrane Science* 229: 171–77. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.10.026>.

Okten, Umut. 2012. “Madencilik Sektörünün Türkiye’de Sürdürülebilir Kalkınmaya Etkisi.” Yıldız Teknik University.

Okumuşoğlu, Deniz. 2009. “THE INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF MINING ACTIVITIES ON SURFACE AND SUBSURFACE WATER QUALITY.” Dokuz Eylül Üniversitesi.

Pollice, Alfieri, Adam Brookes, Bruce Jefferson, and Simon Judd. 2005. “Sub-Critical Flux Fouling in Membrane Bioreactors - A Review of Recent Literature.” *Desalination* 174: 221–30. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.09.012>.

Recio-Vazquez, Lorena, Javier Garcia-Guinea, Pilar Carral, Ana Maria Alvarez, and Fernando Garrido. 2011. “Arsenic Mining Waste in the Catchment Area of the Madrid Detrital Aquifer (Spain).” *Water, Air, and Soil Pollution* 214: 307–20. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0425-x>.

Sahinkaya, Erkan. 2009a. “Biotreatment of Zinc-Containing Wastewater in a Sulfidogenic CSTR: Performance and Artificial Neural Network (ANN) Modelling Studies.” *Journal of Hazardous Materials* 164: 105–13. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.130>.

———. 2009b. “Microbial Sulfate Reduction at Low (8°C) Temperature Using Waste Sludge as a Carbon and Seed Source.” *International Biodeterioration and Biodegradation* 63 (3): 245–51. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2008.09.006>.

Sahinkaya, Erkan, Nesrin Dursun, Bestamin Ozkaya, and Anna H. Kaksonen. 2013. “Use of Landfill Leachate as a Carbon Source in a Sulfidogenic Fluidized-Bed Reactor for the Treatment of Synthetic Acid Mine Drainage.” *Minerals Engineering* 48 (July): 56–60. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.10.019>.

- Sahinkaya, Erkan, Fatih M. Gunes, Deniz Ucar, and Anna H. Kaksonen. 2011. "Sulfidogenic Fluidized Bed Treatment of Real Acid Mine Drainage Water." *Bioresource Technology* 102 (2): 683–89. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.042>.
- Sahinkaya, Erkan, and Murat Gungor. 2010. "Comparison of Sulfidogenic Up-Flow and down-Flow Fluidized-Bed Reactors for the Biotreatment of Acidic Metal-Containing Wastewater." *Bioresource Technology* 101 (24): 9508–14. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.07.113>.
- Sahinkaya, Erkan, Bestamin Özkaya, Anna H. Kaksonen, and Jaakko A. Puhakka. 2007. "Sulfidogenic Fluidized-Bed Treatment of Metal-Containing Wastewater at 8 and 65°C Temperatures Is Limited by Acetate Oxidation." *Water Research* 41 (12): 2706–14. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.02.025>.
- Sahinkaya, Erkan, and Zeynep Yucesoy. 2010. "Biotreatment of Acidic Zinc- and Copper-Containing Wastewater Using Ethanol-Fed Sulfidogenic Anaerobic Baffled Reactor." *Bioprocess and Biosystems Engineering* 33: 989–97. <https://doi.org/10.1007/s00449-010-0423-9>.
- Sahinkaya, Erkan, Adem Yurtsever, Ece Isler, Isik Coban, and Özgür Aktaş. 2018. "Sulfate Reduction and Filtration Performances of an Anaerobic Membrane Bioreactor (AnMBR)." *Chemical Engineering Journal* 349 (May): 47–55. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.001>.
- Sahinkaya, Erkan, Adem Yurtsever, Yasemin Toker, Harun Elcik, Mehmet Cakmaci, and Anna H. Kaksonen. 2014. "Biotreatment of As-Containing Simulated Acid Mine Drainage Using Laboratory Scale Sulfate Reducing Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor." *Minerals Engineering* 75: 133–39. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.08.012>.

- Şengülalp, Fatma. 2009. “Çan İlçe Sınırları İçerisinde Yaşayan İnsanların Kan Ve Saç As-Pb Ve Hg Değerlerinin Yeraltıları İle İlişkisinin Tıbbi Jeoloji Açısından Değerlendirilmesi.” Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Shin, Chungheon, Perry L. McCarty, Jeonghwan Kim, and Jaeho Bae. 2014. “Pilot-Scale Temperate-Climate Treatment of Domestic Wastewater with a Staged Anaerobic Fluidized Membrane Bioreactor (SAF-MBR).” *Bioresource Technology* 159: 95–103. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.02.060>.
- Smedley, P. L., and D. G. Kinniburgh. 2002. “A Review of the Source, Behaviour and Distribution of Arsenic in Natural Waters.” *Applied Geochemistry* 17: 517–68. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00018-5).
- Teclu, Daniel, George Tivchev, Mark Laing, and Mike Wallis. 2008. “Bioremoval of Arsenic Species from Contaminated Waters by Sulphate-Reducing Bacteria.” *Water Research* 42 (19): 4885–93. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.09.010>.
- Ucar, Deniz, Ozan K. Bekmezci, Anna H. Kaksonen, and Erkan Sahinkaya. 2011. “Sequential Precipitation of Cu and Fe Using a Three-Stage Sulfidogenic Fluidized-Bed Reactor System.” *Minerals Engineering* 24 (2009): 1100–1105. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.02.005>.
- Vera, Luisa, Enrique González, Oliver Díaz, and Sebastián Delgado. 2014. “Application of a Backwashing Strategy Based on Transmembrane Pressure Set-Point in a Tertiary Submerged Membrane Bioreactor.” *Journal of Membrane Science* 470: 504–12. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.07.069>.
- Villarroel, Rafael, Sebastián Delgado, Enrique González, and Míriam Morales. 2013. “Physical Cleaning Initiation Controlled by Transmembrane Pressure Set-Point in a Submerged Membrane Bioreactor.” *Separation and Purification Technology*

104: 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.10.047>.

Wang, Zhiwei, Jinxing Ma, Chuyang Y. Tang, Katsuki Kimura, Qiaoying Wang, and Xiaomeng Han. 2014. “Membrane Cleaning in Membrane Bioreactors: A Review.” *Journal of Membrane Science* 468: 276–307. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.05.060>.

Wang, Zhiwei, and Zhichao Wu. 2009. “Distribution and Transformation of Molecular Weight of Organic Matters in Membrane Bioreactor and Conventional Activated Sludge Process.” *Chemical Engineering Journal* 150: 396–402. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.018>.

Wang, Zhiwei, Zhichao Wu, Guoping Yu, Jiangfeng Liu, and Zhen Zhou. 2006. “Relationship between Sludge Characteristics and Membrane Flux Determination in Submerged Membrane Bioreactors.” *Journal of Membrane Science* 284: 87–94. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.07.006>.

Wang, Zhiwei, Hongguang Yu, Jinxing Ma, Xiang Zheng, and Zhichao Wu. 2013. “Recent Advances in Membrane Bio-Technologies for Sludge Reduction and Treatment.” *Biotechnology Advances*. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2013.02.004>.

Williams, M. 2001. “Arsenic in Mine Waters: An International Study: RN - Environ. Geol., v. 40, p. 267-278.” 40 (January).

Wu, Jun, and Chengda He. 2012. “Effect of Cyclic Aeration on Fouling in Submerged Membrane Bioreactor for Wastewater Treatment.” *Water Research* 46 (11): 3507–15. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.03.049>.

Wu, Zhichao, Zhiwei Wang, Zhen Zhou, Guoping Yu, and Guowei Gu. 2007. “Sludge Rheological and Physiological Characteristics in a Pilot-Scale Submerged



- Membrane Bioreactor.” *Desalination* 212: 152–64.  
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.11.005>.
- Wu, Zhichao, Xuefeng Zhu, and Zhiwei Wang. 2011. “Temporal Variations of Membrane Foulants in the Process of Using Flat-Sheet Membrane for Simultaneous Thickening and Digestion of Waste Activated Sludge.” *Bioresource Technology* 102 (13): 6863–69.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.04.042>.
- Xu, Meilan, Xianghua Wen, Xia Huang, Zhiyong Yu, and Min Zhu. 2013. “Mechanisms of Membrane Fouling Controlled by Online Ultrasound in an Anaerobic Membrane Bioreactor for Digestion of Waste Activated Sludge.” *Journal of Membrane Science* 445: 119–26.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.06.006>.
- Yücel Şanlıyüksel, Deniz. 2013. “Asidik Su Kaynaklarının Karakteristikleri, Oluşumunu Sağlayan Faktörler ve Hidrojeokimyasal Özellikleri (Çan-Bayramiç; Biga Yarımadası Örneği).” Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi.
- Yurtsever, Adem, Beste Calimlioglu, Mesut Görür, Özer Çınar, and Erkan Sahinkaya. 2016. “Effect of NaCl Concentration on the Performance of Sequential Anaerobic and Aerobic Membrane Bioreactors Treating Textile Wastewater.” *CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL* 287: 456–65.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.061>.
- Yurtsever, Adem, Beste Calimlioglu, and Erkan Sahinkaya. 2016. “Impact of SRT on the Efficiency and Microbial Community of Sequential Anaerobic and Aerobic Membrane Bioreactors for the Treatment of Textile Industry Wastewater.” *Chemical Engineering Journal* 314: 378–87.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.156>.

- Yurtsever, Adem, Özer Çınar, and Erkan Sahinkaya. 2016. "Treatment of Textile Wastewater Using Sequential Sulfate-Reducing Anaerobic and Sulfide-Oxidizing Aerobic Membrane Bioreactors." *Journal of Membrane Science* 511: 228–37. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.03.044>.
- Yurtsever, Adem, Erkan Sahinkaya, Özgür Aktaş, Deniz Uçar, Özer Çınar, and Zhiwei Wang. 2015. "Performances of Anaerobic and Aerobic Membrane Bioreactors for the Treatment of Synthetic Textile Wastewater." *Bioresource Technology* 192: 564–73. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.06.024>.
- Zhou, Lijie, Siqing Xia, and Lisa Alvarez-cohen. 2015. "Bioresource Technology Structure and Distribution of Inorganic Components in the Cake Layer of a Membrane Bioreactor Treating Municipal Wastewater." *BIORESOURCE TECHNOLOGY* 196: 586–91. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.026>.
- Zhu, Xuefeng, Zhiwei Wang, and Zhichao Wu. 2011. "Characterization of Membrane Foulants in a Full-Scale Membrane Bioreactor for Supermarket Wastewater Treatment." *Process Biochemistry* 46 (4): 1001–9. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2011.01.020>.

# ÖZGEÇMİŞ

## KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Ece İŞLER

Uyruğu: Türkiye Cumhuriyeti

Doğum Tarihi ve Yeri: 26 Kasım 1992, Bakırköy

Elektronik Posta: ece\_isler@hotmail.com



## EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Yılı
Lise	Bilecik Anadolu Öğretmen Lisesi	2010
Lisans	Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi	2016
	Biyomühendislik Bölümü	
Yüksek Lisans	İstanbul Medeniyet Üniversitesi	
	Fen Bilimleri Enstitüsü,	
	Çevre ve Enerji Sistemleri Mühendisliği	

## YABANCI DİLLER

Orta düzeyde İngilizce

## YAYINLAR

Erkan Sahinkaya, Adem Yurtsever, Ece Isler, Isik Coban, and Özgür Aktaş, ‘Sulfate Reduction and Filtration Performances of an Anaerobic Membrane Bioreactor (AnMBR)’, Chemical Engineering Journal, 349 (2018), 47–55

<<https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.05.001>>

## HOBİLER

Doğa Yürüyüşü, Kampçılık, Manzara Fotoğrafçılığı