



T.C.  
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



## YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ANAEROBİK MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE (AnMBR)  
MEMBRAN KİRLENME MEKANİZMALARININ  
ARAŞTIRILMASI: İLAÇ ENDÜSTRİSİ UYGULAMASI**

**Ahmet Murat BACAKSIZ**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman  
Yrd.Doç. Dr. Yasemin KAYA**

**II. Danışman  
Doç. Dr. Gülsüm YILMAZ**

**MAYIS, 2014**

**İSTANBUL**



T.C.  
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



## YÜKSEK LİSANS TEZİ

ANAEROBİK MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE (AnMBR)  
MEMBRAN KİRLENME MEKANİZMALARININ  
ARAŞTIRILMASI: İLAÇ ENDÜSTRİSİ UYGULAMASI

Ahmet Murat BACAKSIZ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman  
Yrd.Doç. Dr. Yasemin KAYA


II. Danışman  
Doç. Dr. Gülsüm YILMAZ


MAYIS, 2014


İSTANBUL


Bu çalışma 09/06/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Mühendisliği programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

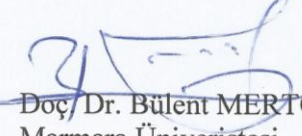
Tez Jürisi

  
Y.Doç. Dr. Yasemin KAYA (Danışman)  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

  
Prof.Dr.Neşe TÜFEKÇİ  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

  
Prof.Dr. Gülen İSKENDER  
İstanbul Teknik Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

  
Doç.Dr.İlda VERGİLİ  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

  
Doç/Dr. Bülent MERTOĞLU  
Marmara Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 32206 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

Yüksek Lisans eğitimim ve proje çalışmaları süresince beni hiç yalnız bırakmayan, bilgisi ve tecrübeleriyle beni hep destekleyen, çalışmalarımın her safhasında gerek sağladığı imkanlar ile, gerekse yönlendirdiği eğitim ve konferanslar ile mesleki anlamda beni bir basamak yukarı taşımada tam anlamıyla bir danışman olan, kıymetli hocam Yrd.Doç.Dr. Yasemin KAYA'ya teşekkürü bir borç bilirim. Yine eğitim süresi boyunca benden özverisini ve sabrını hiç sakınmayan, bilgi ve tecrübesiyle beni hep destekleyen saygıdeğer hocam Doç.Dr. Gülsüm YILMAZ'a çok teşekkür ederim. Proje çalışmalarımızda bizden desteğini, sabrını ve tecrübesini hiç esirgemeyen, saygıdeğer hocam Doç.Dr.İlta VERGİLİ'ye teşekkür ederim. Çalışmamızda desteğini hep yanımızda hissettiğimiz Yrd.Doç.Dr. Z.Beril ÖZÇELEP'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamızda kullandığımız atıksu temininde bizden desteğini hiç esirgemeyen M.NEVZAT İLAÇ SANAYİİ A.Ş.'den Nadir ÖZDAL'a, membran ve akı modelleme çalışmalarında desteğini hep yanımda hissettiğim saygıdeğer hocam Doç.Dr. Çoşkun AYDINER'e, moleküller mikrobiyoloji araştırmalarımızda tecrübesi ve laboratuvar imkanlarından faydalandığımız Doç.Dr. Bülent Mertoğlu'na teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans süresini birlikte geçirdiğim, bana destek ve yardımlarını gerek deneysel çalışmalarda, gerekse tez çalışmamda hiç esirgemeyen daim dostum Uğur GÖLEBATMAZ'a çok teşekkür ederim. Yine laboratuvar ekibimizdeki arkadaşlarımdan, Gökhan BALCIOĞLU, Emre KARAKAŞ, İnci ATİŞ, Hasan BAYRAK ve diğer lisans dönemindeki laboratuvar asistanı arkadaşlarımdan Esra TEKBARAN, Fazilet ÖZKAYA ve Hazal DEMİR'e bana gösterdikleri bu güzel ve samimi arkadaşlıklarından dolayı ayrı ayrı teşekkür ederim.

Bu güne kadar attığım her adımda bana destek olmuş olan Anneme, Babama ve ablalarıma yüksek lisans süresi boyunca gösterdikleri sabır ve özveri için en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması 111Y078 no'lu TÜBİTAK projesi tarafından desteklenmiştir.

Mayıs, 2014

Ahmet Murat BACAŞIZ

# İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
TABLO LİSTESİ.....	viii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ .....	x
ÖZET.....	xiii
SUMMARY.....	xv
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. GENEL KISIMLAR .....</b>	<b>6</b>
2.1. İLAÇ ENDÜSTRİSİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ VE PROSESLERİ .....	6
2.1.1. Fermantasyon .....	6
2.1.2. Biyolojik ve Doğal Ekstraksiyon .....	8
2.1.3. Kimyasal Sentez .....	9
2.1.4. Formülasyon.....	10
2.1.5. İlaç Araştırmaları.....	11
2.2. ANAEROBİK ARITMA ESASLARI .....	12
2.2.1. Anaerobik Arıtmaya Giriş.....	12
2.2.2. Anaerobik Arıtmanın Biyokimyası ve Mikrobiyolojisi.....	13
2.2.3. Hidroliz .....	16
2.2.4. Asit Fazı .....	17
2.2.5. Metan Fazı.....	18
2.2.6. Asit Üretimi ve Metan Üretiminin Ayırıcı Reaktörlerde Gerçekleştirilmesi.....	19
2.3. ANAEROBİK ARITMADA ETKİLİ OLAN FAKTÖRLER.....	20
2.3.1. Sıcaklık .....	20
2.3.2. pH ve Alkalinite .....	21
2.3.3. Besi Maddesi İhtiyacı ve İz Elementler .....	22
2.3.4. Hidrolik Bekletme Süresi (HRT) .....	23
2.3.5. Organik Yükleme Hızı (OLR).....	24
2.3.6. Toplam Katı Miktarının Yükleme Hızına Oranı .....	24
2.4. İNHİBİSYON VE TOKSİSİTE.....	25
2.4.1. Ağır Metal İnhibisyonu.....	25
2.4.2. Sülfür İnhibisyonu .....	26
2.4.3. Uçucu Yağ Asitleri (UYA) .....	26
2.4.4. Amonyak.....	27
2.5. ANAEROBİK REAKTÖR TİPLERİ .....	28
2.5.1. Askıda Büyüyen Sistemler .....	28

2.5.1.1. Klasik Anaerobik Çamur Çürütücüler.....	28
2.5.1.2. Anaerobik Kontakt (Temas) Reaktörü (ACR) .....	29
2.5.1.3. Yukarı Akışlı Anaerobik Çamur Yataklı Reaktör (UASB) .....	29
2.5.1.4. Anaerobik Ardışık Kesikli Reaktör.....	30
2.5.1.5. Anaerobik Membran Biyoreaktör (AnMBR).....	31
2.5.2. Sabit Film Sistemler .....	32
2.5.2.1. Anaerobik Filtreler (AF).....	32
2.5.2.2. Akışkan ve Genişletilmiş Yataklı Anaerobik Reaktör (FBR, EBR)...	32
2.5.2.3. Perdeli Anaerobik Reaktör .....	33
2.5.2.4. Genişletilmiş Granüler Çamur Yataklı Reaktörler (EGSB) .....	33
2.5.2.5. İki Kademeli Anaerobik Arıtma Sistemleri.....	34
2.6. ANAEROBİK SÜREÇLERİN İZLENMESİ VE KONTROLÜ.....	34
2.6.1. Proses Kontrolü .....	35
2.6.2. Prosesteeki Kararsızlıklar .....	35
2.7. MEMBRAN BİYOREAKTÖRLER (MBR).....	36
2.7.1. MBR'lerin Tarihiçesi ve Gelişimi .....	36
2.7.2. MBR'lerin Yapısı ve Çalışma Prensipleri .....	39
2.7.2.1. Tasarım ve İşletme Parameteleri .....	43
2.7.2.2. Membran Konfigürasyonları .....	44
2.7.3. MBR'lerin Avantajları.....	46
2.7.4. MBR'lerin Dezavantajları.....	48
2.7.5. Anaerobik Membran Biyoreaktörler (AnMBR).....	48
2.7.6. AnMBR'lerin Proses Ekonomisi.....	54
2.7.7. AnMBR'lerin Performansını Etkileyen Faktörler .....	55
2.7.7.1. İşletme Sıcaklığı, SRT ve HRT .....	56
2.7.7.2. Çapraz Akış Hızı.....	56
2.7.7.3. Biyogaz Geri Deviri.....	57
2.7.7.4. Membran Temizleme .....	57
2.7.7.5. İşletme Modu.....	57
2.7.7.6. Viskozite .....	58
2.7.7.7. Membran Kirlenmesi/Tıkanması.....	58
2.7.8. Membranda Kirlenme Tanımı, Sınıflandırılması ve Kontrolü.....	58
2.7.8.1. Geri Dönüştürülebilir ve Geri Dönüştürülemez Kirlenme .....	60
2.7.8.2. Biyokirlenme, organik kirlenme ve inorganik kirlenme .....	61
2.7.8.3. Kirlenme ile Kontrol Parametreleri Arasındaki İlişkiler .....	64
2.7.8.4. Membranlarda Kirlenme Problemi Kontrolü .....	83
2.8. KONU İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR .....	94
2.8.1. İlaç Endüstrisi Atıksularındaki Anaerobik Arıtılabilirlik Çalışmaları .....	94
2.8.2. İlaç Endüstrisi Atıksularının Arıtımında AnMBR Kullanıldığı Çalışmalar .....	98
2.8.3. AnMBR Sistemlerinde Membran Kirlenmesinin Araştırıldığı Çalışmalar .....	100
<b>3. MALZEME VE YÖNTEM .....</b>	<b>103</b>
3.1. REAKTÖR KONFIGÜRASYONU .....	103
3.1.1. Anaerobik MBR .....	104
3.2. ATIKSU VE ÇAMUR KARAKTERİZASYONLARI .....	106
3.2.1. Atıksu Karakterizasyonu.....	106
3.2.2. Aşı Çamuru Karakterizasyonu .....	108

3.2.3. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar .....	108
3.3. DENEYSEL YÖNTEMLER .....	110
3.3.1. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) .....	110
3.3.2. Amonyak azotu (NH <sub>3</sub> -N) .....	110
3.3.3. Nitrat (NO <sub>3</sub> -N) Tayini .....	110
3.3.4. Sülfat Analizi.....	110
3.3.5. Sülfid Analizi .....	110
3.3.6. Klorür Tayini.....	110
3.3.7. Ortofosfat Analizi .....	110
3.3.8. Toplam Katı Madde (TKM).....	111
3.3.9. Toplam Uçucu Katı Madde (TUKM) .....	111
3.3.10. BMP (Biyolojik Metan Potansiyeli) Analizi.....	111
3.3.11. Zeta Potansiyeli .....	112
3.3.12. Boyut Dağılımı .....	112
3.3.13. Göreceli Hidrofobisite .....	112
3.3.14. Viskozite .....	113
3.3.15. Hücre Dışı Polimerik Maddelerin Ekstraksiyonu.....	113
3.3.16. Protein Analizi.....	116
3.3.17. Karbonhidrat Analizi .....	116
3.3.18. Membran üzerindeki kek tabakasından EPS ekstraksiyonu .....	117
3.3.19. Etodolak İlaç Aktif Maddesi ve Metabolitleri.....	118
3.3.20. Temas Açısı Analizi .....	118
3.3.21. Taramalı Elektron Mikroskopu Analizi (SEM).....	118
3.3.22. Fourier Infrared Spektroskopisi (FT-IR).....	119
3.3.23. ICP-OES Analizleri ve Numunelerin Hazırlanması .....	119
3.3.24. TOK Analizi .....	119
3.3.25. Elektrokinetik Analiz Deneyi.....	120
3.3.26. Konfokal Mikroskop Görüntüleme .....	120
3.3.27. Optikprofilometre ile Yüzey Pürüzlülüğü Tayini.....	120
3.3.28. Real-Time PCR Analizi .....	120
3.3.29. FISH analizi.....	122
3.3.30. Akı Modelleme Çalışması.....	123
3.3.31. Ozonlama Prosesi .....	125
3.4. DENEYSEL ÇALIŞMA PLANLAMA VE AŞAMALARI .....	127
<b>4. BULGULAR.....</b>	<b>128</b>
4.1. BMP ÖLÇÜMLERİ .....	128
4.2. ANMBR DENEYLERİ.....	129
4.2.1. TKM ve TUKM değişimleri .....	129
4.2.2. KOİ değişimleri.....	130
4.2.3. Sülfat ve Sülfid değişimleri .....	132
4.2.4. Etodolak İlaç aktif madde giderimi .....	133
4.2.5. Hidrofobisite, Viskosite, Zeta Potansiyeli ve Boyut Dağılımı değişimi.....	135
4.2.6. EPS-SMP Değişimleri .....	137
4.2.7. AnMBR'de Mikroorganizma Popülasyonu Değişimi .....	142
4.2.7.1. Real-Time-PCR Analizi Değerlendirmesi.....	142
4.2.7.2. FISH Analizi Değerlendirmesi.....	147
4.3. AKI MODELLEMESİ SONUÇLARI .....	151
4.3.1. Gözenek Tıkanması Modellerinin İncelenmesi.....	152



4.3.2. Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon-Membran Gözenek Tıkanması Modellerinin Değerlendirilmesi .....	156
4.4. ANMBR'DE MEMBRAN OTOPSİ SONUÇLARI.....	160
4.4.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)-EDS Analizi .....	160
4.4.2. Fourier Infrared Spektroskopisi (FTIR) Analizi .....	166
4.4.3. Optikprofilometre ile Yüzey Pürüzlülüğü Tayini: .....	168
4.4.4. Zeta Potansiyeli Analizi .....	170
4.4.5. Temas Açısı Analizi .....	171
4.4.6. Konfokal Mikroskop Görüntüleme .....	171
4.4.7. ICP-OES ve TOK Analizi .....	173
4.4.8. EPS ve SMP Analizi.....	174
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....</b>	<b>175</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>184</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>196</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1: Evsel çamurların çürütülmesi esnasında organik maddelerin dönüşümü .....	13
Şekil 2.2: Ardışık kesikli reaktör sisteminin genel proses akım şeması.....	30
Şekil 2.3: Bir MBR membran kaseti .....	39
Şekil 2.4: Bir membran kasetinin tank içine konumlanması .....	40
Şekil 2.5: Tipik bir MBR sistemi akım şeması .....	41
Şekil 2.6: Bir MBR ünitesinin üstten görünüşü .....	41
Şekil 2.7: Membranlarda ayırma mekanizması.....	42
Şekil 2.8: MBR konfigürasyonları .....	44
Şekil 2.9: Bir nişasta fabrikasındaki AnMBR arıtım mekanizmasının akış diyagramı.....	53
Şekil 2.10: MBR’lerde kirlenme prosesi (a) gözenek tıkanması (b) kek tabakası.....	59
Şekil 2.11: Membran tıkanmasına etki eden faktörler.....	59
Şekil 2.12: MBR’de geri dönüştürülebilir ve geri dönüştürülemez kirlenmenin şematik gösterimi.....	61
Şekil 2.13: MBR’lerde inorganik kirlenme oluşumunun şematik gösterimi .....	64
Şekil 2.14: EPS’nin bağlı EPS ve SMP fraksiyonu .....	73
Şekil 2.15: MBR’de membran yüzeyi ve karışık kültürdeki EPS’nin davranışı .....	73
Şekil 2.16: MBR’lerde SRT ve membran kirlenmesi arasındaki ilişki .....	75
Şekil 2.17: (a) EPS’in şematik yapısı (b) hücre yapısı (c) çamur floklarının yapısı .....	76
Şekil 2.18: EPS’i etkileyen faktörler ve kontrol yöntemleri .....	77
Şekil 3.1: AnMBR sistemi şematik görünümü .....	103
Şekil 3.2: AnMBR sistemi .....	104
Şekil 3.3: AnMBR’a ait batık membran modülü .....	105
Şekil 3.4: AnMBR’ın üstten görünümü.....	105
Şekil 3.5: Shaker içerisinde BMP deney düzeneği .....	112
Şekil 3.6: Brookfield DV–E viskozimetre .....	113
Şekil 3.7: EPS ekstraksiyonu deney düzeneği .....	115
Şekil 3.8: EPS ve SMP numunelerinin hazırlanması .....	116
Şekil 3.9: Ekstraksiyonda kullanılan sodyum formundaki SIGMA–Plot reçine .....	116
Şekil 3.10: Membran yüzeyinden ekstraksiyon için çamur sıyırılması.....	118
Şekil 3.11: (A)Taramalı Elektron Mikroskobu ve (B) Au-Pd kaplama cihazı. ....	120
Şekil 3.12: Ozon reaktörü ve soğutma ünitesi .....	126
Şekil 4.1: Çeşitli KOİ değerlerinde zamana karşı gaz üretimi.....	129
Şekil 4.2: AnAKR’de TKM ve TUKM konsantrasyonları ve TUKM/TKM oranı değişimleri .....	131
Şekil 4.3: AnMBR’da giriş KOİ’si (a) ve OLR’ye (b) bağlı olarak spesifik KOİ giderim hızları .....	132
Şekil 4.4: AnMBR’de işletme süresince KOİ değişimleri.....	132
Şekil 4.5: AnMBR’de 202. gün itibariyle sülfat ve sülfid konsantrasyonları değişimi .....	133
Şekil 4.6: AnMBR’de ozonlama sonrası KOİ ve sülfat değişimi .....	134

<b>Şekil 4.7:</b> AnMBR’de hidrofobisite ve viskosite değişimi .....	137
<b>Şekil 4.8:</b> AnMBR’de tüm işletim süresince EPS ve SMP değişimi .....	139
<b>Şekil 4.9:</b> AnMBR’de ozonlama sonrası EPS ve SMP değişimi .....	140
<b>Şekil 4.10:</b> AnMBR süzütünde tüm işletim süresince EPS ve SMP değişimi.....	141
<b>Şekil 4.11:</b> AnMBR 130. Gün (19.01.13) FISH görüntüsü .....	147
<b>Şekil 4.12:</b> AnMBR 299. Gün (07.07.13) FISH görüntüsü .....	148
<b>Şekil 4.13:</b> AnMBR 359. Gün (05.09.13) FISH görüntüsü .....	148
<b>Şekil 4.14:</b> AnMBR 456. Gün (11.12.13) FISH görüntüsü .....	148
<b>Şekil 4.15:</b> AnMBR 546. Gün (11.03.14) FISH görüntüsü .....	149
<b>Şekil 4.16:</b> AnMBR de akı değişimi .....	151
<b>Şekil 4.17:</b> Temiz, kirli ve sıyrılmış membranın görüntüleri .....	159
<b>Şekil 4.18:</b> Temiz membran yüzey ve kesit görüntüleri.....	160
<b>Şekil 4.19:</b> Kirli membran yüzeyi ve kesit görüntüleri .....	161
<b>Şekil 4.20:</b> Yüzeyi sıyrılmış membranın yüzey ve kesit görüntüleri .....	162
<b>Şekil 4.21:</b> Kirli membran EDS spektrumu .....	162
<b>Şekil 4.22:</b> Yüzeyi sıyrılmış membran EDS spektrumu.....	163
<b>Şekil 4.23:</b> Kirli membranda seçilen elementler için haritalama .....	164
<b>Şekil 4.24:</b> Yüzeyi mekanik olarak sıyrılmış membran için karbon (C) haritalaması .....	164
<b>Şekil 4.25:</b> Temiz membranın FTIR spektrumu .....	165
<b>Şekil 4.26:</b> Kirli membrana ait FTIR spektrumu .....	165
<b>Şekil 4.27:</b> Yüzeyi mekanik olarak sıyrılmış membrana ait FTIR spektrumu .....	166
<b>Şekil 4.28:</b> Temiz membran optikprofilometre görüntüleri.....	167
<b>Şekil 4.29:</b> Kirli membran optikprofilometre görüntüleri .....	168
<b>Şekil 4.30:</b> Yüzeyi sıyrılmış membranın optikprofilometre görüntüleri .....	168
<b>Şekil 4.31:</b> Membranların pH 7 deki yüzey yükü değerleri.....	169
<b>Şekil 4.32:</b> a) Temiz membran yüzey görüntüsü, b) Temiz membran kesit görüntüsü .....	170
<b>Şekil 4.33:</b> a) Kirli membranın yüzey görüntüsü, b) Kirli membran üzerindeki biyofilmin kesit görüntüsü .....	171
<b>Şekil 4.34:</b> a) Sıyrılmış membranın yüzey görüntüsü, b) Sıyrılmış membran üzerindeki biyofilmin kesit görüntüsü .....	171

## TABLO LİSTESİ

<b>Tablo 2.1:</b> Bazı anaerobik reaksiyonların serbest enerji değerleri .....	14
<b>Tablo 2.2:</b> Anaerobik ayrışmanın her bir adımında etkili olan bakteriler .....	15
<b>Tablo 2.3:</b> İz elementlerin anaerobik arıtımda istenilen konsantrasyonları .....	23
<b>Tablo 2.4:</b> Anaerobik çürütme proseslerinde bazı ağır metallerin çözülebilir zehirlilik seviyeleri .....	25
<b>Tablo 2.5:</b> Anaerobik çürütme proseslerinde görülen ağır metal zehirlenmesinin bulunma durumları.....	25
<b>Tablo 2.6:</b> Anaerobik askıda büyüyen, bağlı büyüyen ve hibrit sistemlerin karşılaştırılması.....	28
<b>Tablo 2.7:</b> Tek kademeli ve iki kademeli sistemlerin işletimlerinin karşılaştırılması.....	34
<b>Tablo 2.8:</b> Havasız arıtma proses kontrolü için izlenmesi gereken parametreler .....	35
<b>Tablo 2.9:</b> Anaerobik reaktörlerdeki kararsızlıklar ve tahmini sonuçları .....	36
<b>Tablo 2.10:</b> Tasarım kriterlerine göre MBR'ların gelişimi .....	37
<b>Tablo 2.11:</b> Dahili ve harici MBR'lerin karşılaştırılması .....	45
<b>Tablo 2.12:</b> MBR sistemi üreticilerinin ürünlerinin teknik özellikleri .....	46
<b>Tablo 2.13:</b> Bir nişasta fabrikanın atıksu giriş ve çıkış değerleri. ....	53
<b>Tablo 2.14:</b> Sızıntı sularının seyreltme ve KOİ giderim oranları .....	54
<b>Tablo 2.15:</b> AnMBR için işletme koşulları .....	56
<b>Tablo 2.16:</b> Kirletici tipleri.....	66
<b>Tablo 2.17:</b> İlaç endüstrisi atıksularındaki anaerobik arıtılabilirlik çalışmaları .....	94
<b>Tablo 2.18:</b> İlaç endüstrisi atıksularının arıtımında AnMBR sistemlerinin kullanıldığı çalışmalar.....	98
<b>Tablo 2.19:</b> AnMBR sistemlerinde membran kirlenmesinin araştırıldığı çalışmalar .....	100
<b>Tablo 3.1:</b> Mikrofiltrasyon membranı FM MP005'in teknik özellikleri. ....	106
<b>Tablo 3.2:</b> İlaç atıksuyu karakterizasyonu .....	107
<b>Tablo 3.3:</b> Etodolak ilaç aktif maddesi kimyasal ve fiziksel özellikleri. ....	108
<b>Tablo 3.4:</b> Aşı çamuru karakterizasyonu. ....	109
<b>Tablo 3.5:</b> Çalışmada kullanılan PBS çözeltisi içeriği .....	115
<b>Tablo 3.6:</b> Real-time PCR ve klasik PCR analizlerinde kullanılan primer çiftleri .....	123
<b>Tablo 3.7:</b> Akı azalması analizinde ki amprik membran gözenek tıkanması modelleri .....	125
<b>Tablo 3.8:</b> Akı azalması analizindeki adsorpsiyon ve adsorpsiyon-membran gözenek tıkanması modelleri.....	126
<b>Tablo 3.9:</b> Arıtılabilirlik çalışması deney planı (AnMBR) .....	128
<b>Tablo 4.1:</b> BMP deneyi 30. gün KOİ ve toplam gaz miktarı değerleri.....	130
<b>Tablo 4.2:</b> Etodolak ilaç aktif madde giderimi .....	135
<b>Tablo 4.3:</b> AnMBR'de zeta potansiyeli ve boyut dağılımı değişimi .....	138
<b>Tablo 4.4:</b> İncelenen metanojen türler ve primerleri .....	142

<b>Tablo 4.5:</b> AnMBR’de işletme süresince asidojen ve SRB türlerinin zaman göre değişimi .....	143
<b>Tablo 4.6:</b> AnMBR’de işletme süresince metanojen formlarındaki yüzdelerlik değişimler .....	144
<b>Tablo 4.7:</b> AnMBR’de Real-Time PCR sonuçları ve primerler .....	145
<b>Tablo 4.8:</b> Metan üretimi ve sülfat giderimi reaksiyon hızlarının karşılaştırılması ....	146
<b>Tablo 4.9:</b> AnMBR’de farklı KOİ işletim değerlerinde akı modelleme sonuçları .....	152
<b>Tablo 4.10:</b> AnMBR de farklı KOİ işletim değerlerinde kek filtrasyon gözenek tıkanması modeli sonuçları.....	153
<b>Tablo 4.11:</b> AnMBR de farklı KOİ işletim değerlerinde ara seviye gözenek tıkanması modeli sonuçları.....	154
<b>Tablo 4.12:</b> AnMBR de farklı KOİ işletim değerlerinde standart gözenek tıkanması modeli sonuçları.....	154
<b>Tablo 4.13:</b> AnMBR de farklı KOİ işletim değerlerinde tam gözenek tıkanması modeli sonuçları .....	155
<b>Tablo 4.14:</b> AnMBR de farklı KOİ işletim değerlerinde adsorpsiyona dayalı ikili gözenek tıkanması modellerine ait sonuçlar .....	157
<b>Tablo 4.15:</b> AnMBR de farklı KOİ işletim değerlerinde adsorpsiyona dayalı ikili gözenek tıkanması modellerinin normalize kütle transfer katsayıları .....	157
<b>Tablo 4.16:</b> Membranların yüzey pürüzlülüğü sonuçları .....	167
<b>Tablo 4.17:</b> Membranların temas açısı sonuçları.....	170
<b>Tablo 4.18:</b> ICP–OES ve TOK analizi sonuçları.....	172
<b>Tablo 4.19:</b> Membran yüzeyindeki çamura ait EPS ve SMP değerleri .....	173

## SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
<b>A</b>	: $\lambda$ dalga boyunda su numunesinin ekstinksiyonu (Absorbans)
<b>C<sub>b</sub></b>	: Besleme suyu konsantrasyonu
<b>C<sub>m</sub></b>	: Membran yüzeyindeki konsantrasyon
<b>C<sub>s</sub></b>	: Süzüntü akımı konsantrasyonu
<b>D</b>	: Su numunesi kalınlığı (cm)
<b>d</b>	: Numunenin kalınlığı (küvet genişliği, mm)
<b>dV/dt</b>	: Süzüntü akış hızı ( $m/s^2$ )
<b>L<sub>v</sub></b>	: Hacimsel yükleme oranı ( $kgBOİ/m^3.gün$ )
<b>T</b>	: Sıcaklık ( $^{\circ}C$ )
<b><math>\mu_{max}</math></b>	: Maksimum Spesifik çoğalma hızı ( $gün^{-1}$ )
<b>Y</b>	: Biyokütle dönüşüm oranı (gbiyokütle/gdönüşen substrat)
<b><math>\Delta G^{\circ}</math></b>	: Gibbs serbest enerji değeri (kJ)
<b>J</b>	: Akı ( $L/m^2.saat$ )
<b>L<sub>p</sub></b>	: Geçirimsellik katsayısı (cm/s)
<b>M</b>	: Çözünmüş madde (mol/L)
<b>P</b>	: Membran yüzey alanındaki ölçüm yapılan noktaların sayısı
<b>P<sub>çıkış</sub></b>	: Çıkış basıncı (bar)
<b>P<sub>giriş</sub></b>	: Giriş basıncı (bar)
<b>P<sub>süzüntü</sub></b>	: Süzüntü basıncı (bar)
<b>R</b>	: Membranın giderme verimi (%)
<b>R<sub>a</sub></b>	: Adsorpsiyon direnci ( $m^{-1}$ )
<b>R<sub>c</sub></b>	: Jel tabaka direnci ( $m^{-1}$ )
<b>R<sub>cp</sub></b>	: Konsantrasyon polarizasyonu direnci ( $m^{-1}$ )
<b>R<sub>g</sub></b>	: Gerçek giderme verimi ( $m^{-1}$ )
<b>R<sub>m</sub></b>	: Membran direnci ( $m^{-1}$ )
<b>R<sub>o</sub></b>	: Basınç giderme verimi (%)
<b>R<sub>p</sub></b>	: Por tıkanma direnci ( $m^{-1}$ )
<b>R<sub>rms</sub></b>	: Membran yüzeyindeki ortalama pürüzlülüğün standart sapması ( $nm^{-1}$ )
<b>Q<sub>b</sub></b>	: Besleme suyu debisi ( $m^3/gün$ )
<b>Q<sub>k</sub></b>	: Konsantre kısmın debisi ( $m^3/gün$ )
<b>Q<sub>s</sub></b>	: Süzüntü kısmın debisi ( $m^3/gün$ )
<b>UV</b>	: Ultraviyole
<b>V<sub>f</sub></b>	: Başlangıçtaki besleme hacmi (L)
<b>v</b>	: Çapraz akış hızı (m/s)
<b><math>\sigma</math></b>	: Refleksiyon katsayısı
<b>y</b>	: Geri kazanım oranı
<b>Z<sub>av</sub></b>	: Membran yüzeyinde belli bir noktadaki yüksekliklerin ortalaması (nm)
<b>Z<sub>cu</sub></b>	: Membran yüzeyinde belli bir noktadaki yükseklik (nm)
<b><math>\Delta C</math></b>	: Konsantrasyon farkı

$\Delta E$	: Elektriksel potansiyel farkı (m.c <sup>2</sup> )
$\Delta P$	: Membran basınç farkı (bar)
$\Delta T$	: Sıcaklık farkı (°C)
$\mu$	: Akışkanın dinamik viskozitesi (cp)

## Kısaltmalar

## Açıklama

<b>ACR</b>	: Anaerobik Kontakt (Temas) Reaktörü
<b>AF</b>	: Anaerobik Filtre
<b>AFM</b>	: Atomik Kuvvet Mikoskobu
<b>AKM</b>	: Askıda Katı Madde (mg/L)
<b>AnMBR</b>	: Anaerobik Membran Biyoreaktör
<b>BMP</b>	: Biyolojik Metan Potansiyeli
<b>BOİ</b>	: Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (mg/L)
<b>CLSM</b>	: Konfokal Lazer Taramalı Mikroskop
<b>ÇO</b>	: Çözünmüş Oksijen
<b>DOC</b>	: Çözünmüş Organik Karbon (mg/L)
<b>DOTM</b>	: Membrandan Direkt Gözlem
<b>EBR</b>	: Genişletilmiş Yataklı Anaerobik Reaktör
<b>EGSB</b>	: Genişletilmiş Granüler Çamur Yataklı Reaktör
<b>FBR</b>	: Akışkan Yataklı Anaerobik Reaktör
<b>F/M</b>	: Substrat/Biyokütle (Food/Microorganism, kgBOİ <sub>5</sub> /kg UAKMgün)
<b>FT-IR</b>	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
<b>HP-SEC</b>	: Yüksek Performanslı Boyut Eleme Kromatografisi
<b>HRT</b>	: Hidrolik Bekletme süresi (saat)
<b>GC</b>	: Gaz Kromatografisi
<b>ICP-MS</b>	: İndüktif Eşleşmiş Plazma – Kütle Spektrometresi
<b>ICP-OES</b>	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi
<b>KOİ</b>	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı (mg/L)
<b>MF</b>	: Mikrofiltrasyon
<b>MCE</b>	: Karışık Selüloz Esterleri
<b>NMR</b>	: Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
<b>OLR</b>	: Organik Yükleme Hızı (kgKOİ/m <sup>3</sup> .gün)
<b>OD</b>	: Optical Density
<b>PCR</b>	: Polimeraz Zincir Reaksiyonu
<b>PE</b>	: Polietilen
<b>PES</b>	: Polietilensülfon
<b>PET</b>	: Polietilen Teraftalat
<b>PVDF</b>	: Poliviniliden diflorür
<b>PP</b>	: Polipropilen
<b>PSF</b>	: Polietersülfon
<b>PSU</b>	: Polisülfon
<b>RES<sub>436</sub></b>	: Renklilik Sayısı – 436 nm <sup>-1</sup>
<b>RO</b>	: Ters Osmoz
<b>rpm</b>	: Dakikadaki Devir Sayısı
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>SRB</b>	: Sülfat İndirgeyen Bakteri

<b>SRT</b>	: Çamur yaşı (gün)
<b>TAK</b>	: Toz Aktif Karbon
<b>TAKM</b>	: Toplam Askıda Katı Madde (mg/L)
<b>TÇKM</b>	: Toplam Çözünmüş Katı Madde (mg/L)
<b>TKM</b>	: Toplam Katı Madde (g/L)
<b>TKN</b>	: Toplam Kjeldahl Azotu (mg/L)
<b>TN</b>	: Toplam Azot (mg/L)
<b>TP</b>	: Toplam Fosfor (mg/L)
<b>TMP</b>	: Transmembran Basıncı (bar)
<b>TUA</b>	: Toplam Uçucu Asit (mg/L)
<b>TUKM</b>	: Toplam Uçucu Katı Madde (g/L)
<b>UAKM</b>	: Uçucu Askıda Katı Madde (g/L)
<b>UYA</b>	: Uçucu Yağ Asiti (mg/L)
<b>UASB</b>	: Anaerobik Yukarı Akışlı Çamur Yataklı Reaktör
<b>UF</b>	: Ultrafiltrasyon



## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

#### ANAEROBİK MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE (AnMBR) MEMBRAN KİRLENME MEKANİZMALARININ ARAŞTIRILMASI: İLAÇ ENDÜSTRİSİ UYGULAMASI

**Ahmet Murat BACAKSIZ**

**İstanbul Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Yrd. Doç. Dr. Yasemin KAYA**

**II. Danışman: Doç. Dr. Gülsüm YILMAZ**

Bu tez çalışmasında bir ilaç fabrikasının kimyasal sentez prosesi ile Etodolak ilaç aktif madde üretimine ait yüksek kirliliğe sahip ilaç endüstrisi atıksuyunun AnMBR ile arıtılabilirliği ve membranda meydana gelen kirlenme mekanizmaları araştırılmıştır. Çalışmada kullanılan AnMBR reaktör, batık membran modülü (FM MP005 MF membranı, 66 cm<sup>2</sup> yüzey alanı) ile metanojen fazda işletilmiştir. Reaktör, 4 L hacme sahip olup; pH: 7, Sıcaklık: 35 °C'de 557 gün süre ile sürekli karıştırılmalı ve teorik sonsuz çamur yaşında (SRT=∞) çalışılmıştır. Giriş KOİ değeri kademeli olarak 2500 mg/L, 5000 mg/L, 7500 mg/L, 10000 mg/L ve 15000 mg/L'ye çıkartılmıştır. 15000 mg/L KOİ değerine kadar yapılan yükleme süresince %85–90 arasında giderim verimi elde edilmiştir. 15000 mg/L KOİ ile besleme sonrasında ise KOİ giderim verimi sürekli olarak azalmış ve tüm işletme süresince en düşük giderim verimleri elde edilmiştir (%60). KOİ giderim veriminde gerçekleşen bu düşüşün sülfat inhibisyonundan kaynaklı olduğu tespit edilmiştir. AnMBR'de artan yükleme değerleri ile birlikte ortaya çıkan sülfat inhibisyonuna çözüm olarak ham atıksu ön ozonlanmıştır. İşletme sürecinin son 167 günü reaktöre 16000 mg/L KOİ değerinde ozonlanmış ham atıksu ile besleme yapılmıştır. 2500, 5000, 7500, 10000 ve 15000 mg/L KOİ yükleme değerlerinde sırasıyla, Akı: 2.1, 1.6, 1.1, 1.18 ve 0.9 L/m<sup>2</sup>.saat olarak elde edilmiştir. Akıda meydana gelen değişiklikler doğrultusunda HRT: 12, 15.6, 22.9, 21.4 ve 27.6 gün olarak belirlenmiştir. AnMBR'de işletme süresince sülfat, sülfid, etodolak ve KOİ giderim verimleri sırasıyla %76, %99, %90 ve %95'lere ulaşmıştır. İşletme sürecinin başlarında

%20 olan TUKM/TKM oranı %40'a kadar yükselmiş ve ozonla yapılan besleme sonrasında %6-12 oranında dengelenmiştir. Ozonlamanın TUKM artışı üzerinde bir etkisi olmamıştır. Yapılan deneysel çalışmalarla farklı OLR değerlerinde mikroorganizmaların flok yapısı, EPS ve SMP içerikleri, yüzey özellikleri (hidrofobisite ve yüzey yükü) ve atıksuyun viskozitesi ile membranın kirlenmesi arasındaki ilişkisi izlenmiştir. Reaktördeki çamurda mikrobiyal popülasyonun belirlenmesi için PCR ve FISH Analizi yapılmıştır.

Yapılan çalışmanın amacı membran kirlenmesi odaklı olduğundan; akı azalması analizinde kullanılan amprik membran gözenek tıkanması modelleri ve yine akı azalması analizinde yer alan adsorpsiyon ve adsorpsiyon–membran gözenek tıkanması modellerinin 'Sigma–Plot' programında iterasyon değerleri bulunarak akı modelleri hesaplanmıştır. Ayrıca temiz, kirlı ve yüzeyi sıyrılmış olmak üzere 3 membran üzerinde otopsi çalışması yapılmıştır. Temiz membranda, 557. gün sonunda sistemden çıkartılan membranda ve üzerinden çamur sıyrılarak alınan membranda SEM–EDS, FT–IR, zeta potansiyeli, temas açısı, konfokal mikroskop görüntüleme, optikprofilometre ile yüzey pürüzlülüğü ölçümleri yapılmıştır. Membran yüzeyinde biriken çamurda ICP–OES, TOK, EPS ve SMP analizleri gerçekleştirilmiştir.

Yapılan otopsi işlemlerinden sonra kirlı membranlar üzerinde kalın bir kek tabakasının (600 µm) oluştuğu görülmüştür. Kalsiyum ve tuz kristallerinin varlığı, membran yüzeyinde daha çok inorganik çökelmelerin meydana geldiğini göstermiştir. Kirlı membranın pürüzlülük değerinde temiz membrana göre artış gözlenmiştir. Negatif yüzey yüküne sahip temiz membranın yükü kirlenme sonrası pozitif değer almıştır.

Sonuç olarak, AnMBR'de inhibisyona sebep olan durumlar iyileştirildiğinde membranda meydana gelen kirlenme artması ve akının azalmasına rağmen, yüksek etodolak (%84.1-90.7) ve KOİ (%90) giderim verimleri elde edilmiştir.

Mayıs, 2014, 196 Sayfa.

**Anahtar Kelimeler:** Anaerobik arıtma, membran biyoreaktör, kirlenme, etodolak ilaç aktif maddesi, metanojenik faz.

## **SUMMARY**

**M.Sc. THESIS**

### **INVESTIGATION OF MEMBRANE FOULING MECHANISMS IN THE ANAEROBIC MEMBRANE BIOREACTOR (AnMBR): APPLICATION OF PHARMACEUTICAL INDUSTRY**

**Ahmet Murat BACAŞIZ**

**Istanbul University**

**Graduate School of Science and Engineering**

**Department of Environmental Engineering**

**Supervisor: Asst. Prof. Dr. Yasemin KAYA**

**Co-Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Gülsüm YILMAZ**

In this study, treatability of etodolac chemical synthesis wastewater's from the pharmaceutical industry was investigated in an AnMBR system and membran fouling mechanisms were researched. The AnMBR reactor used in this study was operated with submerged membrane module (FM MP005 MF membrane, 66 cm<sup>2</sup> surface area) which was run at methanogenic phase. Reactor has a 4 L volume and was operated with pH: 7, temperature: 35°C and continuous stirred and theoretical infinite sludge age (SRT=∞) for 557 days. COD was gradually increased to 2500 mg/L, 5000 mg/L, 7500 mg/L, 10000 mg/L, and 15000 mg/L. The COD removal efficiency up to 15000 mg/L COD loading period was approximately obtained between 85-90%. After feeding with 15000 mg/L COD, the removal efficiency consistently decreased to 60% and the lowest removal efficiency values were obtained throughout all operation period. It was realized that the reduction of COD removal efficiency was caused by sulfide inhibition. Raw wastewater was ozonized and the reactor was fed with the ozonated raw wastewater (16 000 mg/L COD) for the last 167 days of operating period due to increased load values which has caused to sulfite inhibition in the AnMBR system. At the loading values of 2500, 5000, 7500, 10000 and 15000 mg/LCOD the related parameters were as follows: the flux rates of 2.1, 1.6, 1.1, 1.18 and 0.9 L L/m<sup>2</sup>.h; the HRT of 12, 15.6, 22.9, 21.4 and 27.6 days. According to the analysis results of AnMBR operation period, the removal efficiencies of sulfate, sulfite, etodolac and COD reached to 76%, 99%, 90% and 95%, respectively. At the beginning of operation period the TVS/TS rate was %20 and increased to 40% in short time. After feeding with ozonated raw wastewater this rate

was balanced between %6-12. Ozonation had not special impact on the increase of the TVS. The experimental studies at different OLR values were investigated relationship between floc structure, the contents of EPS and SMP, surface properties, wastewater viscosity and membrane fouling. PCR and FISH analysis were performed to determine the microbial population.

Membrane fouling is the main focus of this research. Therefore, the membrane fouling mechanisms were intensively investigated by the empirical membrane pore blockage models, adsorption and adsorption-membrane pore clogging models which are calculated with 'Sigma-Plot' program through determination of iteration values to calculate the flux models that cause flux reduction. The membrane autopsy analysis were also conducted on the clean, dirty and stripped membrane surfaces. After 557 days of operation period, the clean, dirty and mud scraped membranes were analyzed by SEM-EDS, FT-IR, zeta potential, contact angle, confocal microscope imaging, and optikprofilometr measurements of surface roughness. The mud deposited on membrane surface was analyzed by ICP-OES, TOC, EPS and SMP analysis.

The autopsy process has showed that the cake layer deposited on the membrane was as thick as 600 $\mu$ m. The inorganic precipitation such as calcium and salt crystals was also observed on the surface of membrane. The roughness of dirty membranes was found the highest compared to clean and stripped membranes. The negative surface charge of the clean membrane has changed to positive value after the biological contamination.

Consequently, the removal efficiencies of COD and etodolac in this study were reached to 90% and 84.1-90.7%, respectively when the reasons of inhibition in AnMBR improved, though the increase of fouling and the flux reduction occurred in membrane.

May, 2014, 196 Pages.

**Keywords:** Anaerobic treatment, membrane bioreactor, fouling, etodolac, pharmaceutical active compounds, methanogenic phase.

## 1. GİRİŞ

İlaç endüstrisinde, üretim prosesinde oldukça farklı kimyasal hammadde ve katkı maddeleri kullanılmaktadır. Bu atıksularda bulunan toksik ve kalıcı özellikteki organik maddelerin birikimi çevresel açıdan önemli bir sorun haline gelmektedir. Bu tip suların arıtılmasında, atıksuyun içerisindeki kompleks yapıları organik maddelerin biyolojik ya da kimyasal olarak tamamen parçalanmaması, birden fazla arıtım aşamasına ihtiyaç duyulmasına neden olmaktadır. Özellikle güçlü endüstriyel atıksuların arıtımında anaerobik arıtma teknolojilerinin yaygın olarak kullanılması kimyasal sentez atıksuyunun arıtımında da anaerobik arıtma sistemlerini avantajlı kılmaktadır. İşletmeler, özellikle alan ve uzmanlık gerektirmesi nedeniyle öncelikle mevcut biyolojik arıtma sistemleri ile daha verimli ve yeterli sonuçlar elde etmeyi tercih etmektedirler. Bu noktada biyolojik sistemlerin eksikliklerini tamamlayan membran biyoreaktörler (MBR) öne çıkmaktadır.

Membran teknolojisindeki gelişmelere ve bu teknolojiye ait bilgi birikiminin artmasına paralel olarak, son yıllarda klasik aktif çamur sistemlerine alternatif olarak geliştirilmiş olan biyolojik sistemlere membran modüllerinin daldırıldığı MBR olarak bilinen sistemler, özellikle dezenfeksiyon yapabilme özelliğinden dolayı evsel ve endüstriyel atıksu arıtımında önemli bir yere gelmiştir. Dünya çapında MBR pazarı yılda %10'dan fazla büyümektedir ve sadece 2011 yılında yapılan yatırım 1.3 milyar doları aşmıştır (WaterWorld, 2012). MBR'ler atıksu arıtımında sıvı/katı ayırımının düşük basınçlı membran filtrasyon yoluyla yapıldığı askıda büyümeli biyolojik arıtma sistemleridir. MBR'lerin konvansiyonel aktif çamura göre birçok avantajı mevcuttur. MBR'lerdeki yüksek askıda katı madde (AKM) konsantrasyonundan dolayı gerekli hidrolik bekleme süresi (HRT) azdır, bu da küçük reaktör hacmi ve ilk yatırım maliyetinde azalma anlamına gelir.

Biyokütle ayrımı mikrofiltrasyon (MF) veya ultrafiltrasyon (UF) ile gerçekleştiği için aktif çamurun çökebilme özelliğinden bağımsızdır; diğer bir deyimle son çöktürme tankına ihtiyaç olmayıp çamur kabarması, filamentli büyümeden kaynaklanan çökeltim problemleri söz konusu olamaz. Yüksek AKM konsantrasyonlarından dolayı sisteme fazla organik yükleme (OLR) yapılabilir. MBR'lerde nitrifikasyonun olumsuz etkilenmesi veya toksik organiklerin engelleyici etkilerinden kaynaklı işletme problemleriyle daha az karşılaşılır. Çünkü MBR'lerde konvansiyonel aktif çamura göre daha yüksek çamur bekletme süresi (SRT) ile çalışılabilir. Yüksek SRT değerleri, oluşan biyokütle miktarını da azaltır. MBR'ler tüm bu avantajlarının yanı sıra mükemmel bir fiziksel dezenfeksiyon sağlar (Yiğit, 2007). Yukarıda verilen avantajlardan ve özellikle MF/UF'den dolayı MBR'lerde çıkış suyu kalitesi konvansiyonel aktif çamur sistemlerinden çok daha iyidir. MBR sistemlerinin en önemli dezavantajı ise membranların zamanla kirlenmesidir. Kirlenme sonrasında akı değeri düşmekte ve sistem performansı olumsuz yönde etkilenebilmektedir. MBR sistemlerinde organik maddelerin biyolojik parçalanma oranlarının yüksek olması, daha az çamur oluşumu ve yüksek SRT ile işletim yapılabilmesi de bu önemi arttırmıştır.

Bu tez çalışmasında bir ilaç fabrikasının kimyasal sentez prosesi ile Etodolak ilaç aktif madde üretimine ait yüksek kirliliğe sahip ilaç endüstrisi atıksuyunun Anaerobik Membran Biyoreaktör (AnMBR) sistemi ile arıtılabilirliği ve membranda meydana gelen kirlenme mekanizmaları araştırılmıştır. Membran proseslerde modelleme çalışmaları, performans (süzüntü oranı ve süzüntü akısı) ve membran kirlenmesi tahmini üzerine gerçekleştirilmiştir. Membranda meydana gelen kirlenme, akının modellenmesi suretiyle membran kirlenmesi mekanizmalarının incelenmesi, modelleme çalışması için temel uygulama yöntemi olmaktadır. Membran proseslerde süzüntü akısı (membrandan geçen sıvı miktarı), denklemi ile belirlenmiştir (Mulder, 1996). 577 gün süresince elde edilen akı verileri; akı azalması analizinde kullanılan amprik membran gözenek tıkanması modelleri ve yine akı azalması analizinde yer alan adsorpsiyon ve adsorpsiyon–membran gözenek tıkanması modellerinin 'Sigma–Plot' programında iterasyon değerleri hesaplanarak akı modelleri hesaplanmış ve grafikleri çizilmiştir.

Araştırma süresince yapılan çalışmalar şu kapsamda yürütülmüştür:

- ❖ Kimyasal sentez yoluyla etodolak ilaç aktif maddesi üretimine ait atıksuyun karakterizasyonu yapılmıştır.
- ❖ Tam ölçekli bir anaerobik arıtma tesisinden temin edilen aşı çamurunun karakterizasyonu yapılarak ilaç endüstrisi atıksuyu ile biyolojik metan potansiyeli testi (BMP) deneyleri yapılmıştır.
- ❖ Aklimasyon amacıyla AnMBR sistemi, başlangıç olarak Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ):2500 mg/L (C:N:P = 300:5:1) ile işletilmeye başlanmıştır. 20 g/L Toplam Katı Madde (TKM), 2500 mg/L KOİ, 10 L/m<sup>2</sup>.saat akı, 4 litre reaktör hacmi ve 66 cm<sup>2</sup> membran alanı değerlerine göre; reaktörde atıksu hacmi 3.5 L, granül çamur hacmi 0.5 L, Toplam Uçucu Katı Madde (TUKM) 12 g/L, günlük debi 1.6 L/gün, HRT: 2.5 gün ve sistemdeki OLR: 1 kgKOİ/m<sup>3</sup>.gün olarak hesaplanmıştır.
- ❖ AnMBR'de flat-sheet membran modülü kullanılmıştır. FM MP005 MF membranı 66 cm<sup>2</sup> yüzey alanına sahip olup polietersülfon (PES) yapıdadır. Membran modülü 4 saatte bir 10 dakika azot gazı ile geri yıkanmıştır.
- ❖ AnMBR sistemi, işletme süresi boyunca 2500 mg/L, 5000 mg/L, 7500 mg/L, 10000 mg/L ve 15000 mg/L giriş KOİ değerlerinde sırasıyla 36, 113, 84, 67 ve 90 gün işletilmiştir. Atıksuda kirletici giderimi verimi KOİ ve etodolak analizleri ile takip edilmiştir. Ayrıca sülfat, sülfid, TKM ve TUKM analizleri gerçekleştirilmiştir.
- ❖ AnMBR sisteminin 392 gün farklı OLR'lerde yapılan çalışmaların devamında, 167 gün boyunca reaktöre ön ozonlanmış ham ilaç atıksuyu ile besleme yapılmıştır.
- ❖ Çalışmalarda membran kirlenmesinin analizi amacıyla temiz, kirli ve yüzeyi sıyrılmış olmak üzere 3 membran üzerinde otopsi çalışması yapılmıştır.
- ❖ Membranların hidrofilik/hidrofobik yapısını incelemek için: Temas Açısı, ana ve eser miktardaki katyonların belirlenmesi için: İndüktif Eşlenmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES), membran yüzey karakterizasyonunun bir parçası olarak membran yüzey yükünü ölçmek için: Elektrokinetik Analiz (Zeta Potansiyeli), membran yapısındaki fosfolipidlerin

(bağların) incelenmesinde: Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), biyofilm kalınlığı ve canlı hücre aktivitesini incelemek amacı ile: Konfokal Mikroskopik Görüntüleme, membran yüzeyinin 3 boyutlu topografya ile görüntülenmesi ve kirli membranda biyofilm tabakasının pürüzlülüğünün ölçümü için: Optikprofilometre ile Yüzey Pürüzlülüğü Tayini yapılmıştır.

❖ Farklı OLR denemelerinde AnMBR'nin işletim performansını göstermek ve bu performansı etkileyen, membran tıkanmasına yol açan temel nedenleri belirlemek üzere: ampirik membran gözenek tıkanması modelleri, adsorpsiyon ve adsorpsiyon–membran gözenek tıkanması modelleri, akı modellemesi ile karşılaştırılmıştır.

❖ Yüzeyden ekstrakte edilen biyofilm içerisinde bulunan metal ve organik madde içeriği: ICP-OES ve Toplam Organik Karbon (TOK) analizleri ile belirlenmiştir. Membran yüzey alanı ve biyofilm tabakasının morfolojik karakterizasyonu için: Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM), haritalama ile çökeltilerin içeriği hakkında bilgi toplamak amacı ile Electronic Pressure Switch (EDS) analizi yapılmıştır. Membran yüzeyindeki çamurun protein ve karbonhidrat miktarı membran yüzeyinde hücre dışı polimerik madde (EPS) ekstraksiyonu ile belirlenmiştir.

❖ Yapılan deneysel çalışmalarla farklı OLR değerlerinde mikroorganizmaların flok yapısı, EPS ve çözünmüş mikrobiyal ürün (SMP) içerikleri, yüzey özellikleri (hidrofobisite ve yüzey yükü), atıksuyun viskozitesi ile membranın kirlenmesi arasındaki ilişkisi izlenmiştir. Reaktördeki çamurda mikrobiyal popülasyonun belirlenmesi için, PCR ve FISH Analizi yapılmıştır. Mikroorganizmaların yüzey hidrofobisitelerini belirlemek amacıyla göreceli hidrofobisite tayini yapılmıştır. Reaktör içerisindeki çamurda tanecikler arasındaki itme veya çekme kuvvetini belirlemek için, zeta potansiyeli ölçümü; floküler yapısındaki deformasyonu takip etmek amacıyla ise de boyut dağılımı analizi yapılmıştır.

❖ Bu kapsamda, ilaç endüstrisi kimyasal sentez atıksuyunun sabit akımlı AnMBR sisteminde farklı KOİ'lerde arıtımı gerçekleştirilmiştir. Ayrıca atıksuyun inhibisyonunu önlemek amacıyla ön arıtım alternatifi olarak ozonlama prosesi uygulanmıştır. İlaç aktif madde ve metabolitlerinin giderim



performansları izlenmiştir. AnMBR’de membran kirlenmesi mekanizmaları yapılan akı modellemesi ve membran otopsi analizleriyle ortaya konmuştur.

## **2. GENEL KISIMLAR**

### **2.1. İLAÇ ENDÜSTRİSİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ ve PROSESLERİ**

İlaç endüstrisinin amacı insan ve hayvanları tedavi edecek ilaçları üretmektir. Bu endüstrinin en önemli özelliği ürün/hammadde oranının düşük olması ve ilaç üretiminde kullanılan proseslerin çeşitliliğidir. Kirlilik yükü açısından önemli ve arıtımı zor olan endüstrilerdendir. İlaç endüstrisinde çeşitli ve çok sayıda hammadde kesikli, yarı kesikli ve sürekli proseslerden geçirilerek üretime hazır hale getirilir. Endüstride %87 oranında kesikli prosesler kullanılmaktadır. Bu nedenle oluşan atıksular ürün türüne, üretim prosesine, tesis içi kazanım uygulamalarına bağlı olarak miktar ve karakter bakımından önemli değişiklikler göstermektedir. USEPA (Çevre Koruma Ajansı) hammadde, proses, ürün, atıksu özellikleri ile arıtılabilirlik faktörlerini dikkate alarak, ilaç endüstrisini aşağıda görüldüğü gibi 5 ayrı kategoride sınıflandırmıştır (USEPA, 1982).

- a. Fermantasyon
- b. Biyolojik ve Doğal Ekstraksiyon
- c. Kimyasal Sentez
- d. Formülasyon
- e. İlaç Araştırmaları

#### **2.1.1. Fermantasyon**

Fermantasyon: penisilin, teramisin, streptomisin gibi çeşitli antibiyotik ve steroidlerin üretiminde kullanılan büyük ölçekli kesikli bir prosesdir. Fermantasyondan kaynaklanan atıksuların biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ), KOİ ve AKM değerleri yüksektir. pH değeri 4–8 arasında değişkenlik gösterir (Sert, 2006).

Fermantasyon prosesi 3 adımdan oluşur.

- Kültür hazırlama
- Fermantasyon
- Ürünün elde edilmesi

Kültür hazırlama, üretilecek antibiyotiğe bağlı olarak belirli mikroorganizmaların uygun koşullarda çoğaltılmasıyla başlar. Yeterli gelişme sağlandığında hazırlanan kültür, aşılama tankına geçilir. Aşılama tankında uygun sıcaklık ve hava koşulları altında, mikroorganizmaların gelişmesi sağlanarak fermantasyon mayası elde edilir ve fermantasyon tankına geçirilir. Böylelikle 12 saatten 1 haftaya kadar süren fermantasyon işlemi başlar. Fermantasyon işlemi sonunda fermantasyon tankı, mikroorganizma türlerine göre istenilen ürünleri içermektedir ve filtrasyon için hazır hale gelir. Filtrasyonla mikroorganizmalar giderilir. Ürün ve nitrüentler filtrasyon sıvısında kalır (Sert, 2006).

Ürünün filtrasyon sıvısından ayrılmasında üç farklı yöntem kullanılmaktadır.

- Solvent ekstraksiyonu
- Direkt çöktürme
- İyon değişimi ve adsorpsiyon

Solvent ekstraksiyonu, organik bir çözücü ile ilaç aktif maddesini sulu çözeltiden ayırıp, daha derişik bir çözelti haline getirme işlemidir. Bu aşamada harcanan solventler geri kazanılarak tekrar kullanılır. Geri kazanım sırasında bir kısım solvent atıksuya karışabilir. Fermantasyonda kullanılan başlıca solventler; kloroform, benzen, 1,1– dikloroetilen ve 1,2–transdikloroetilendir. Kültür hazırlama tankı; şeker, nişasta, bitkisel yağlar, protein, azot, fosfor gibi atıklar içermektedir.

Fermantasyon prosesindeki atıksu kaynakları aşağıda verilmiştir.

- Yer ve ekipman temizleme suları
- Ekstraksiyon işlemleri sonucunda çıkan kullanılmış solventler
- Soğutma suları

Fermantasyon prosesindeki ekipmanların sterilizasyonu için çoğunlukla buhar, zaman zaman da fenol gibi kimyasal dezenfektanlar kullanılmaktadır. Kimyasal dezenfektanlar kirlilik yükünü arttırmaktadır. Bazı durumlarda fermantasyon tankındaki mikroorganizmalara virüs bulaşır. Bu nedenle tank erken boşaltılmakta ve prosesin nitrütlerinden kaynaklanan kirlilik konsantrasyonu daha da artmaktadır (Sert, 2006).

### **2.1.2. Biyolojik ve Doğal Ekstraksiyon**

Bitkiler, hayvan dokuları ve mantarlar kullanılarak birçok ilacın üretildiği küçük ölçekte kesikli bir prosestir. Bu proseste üretilen ilaçlara örnek olarak yatıştırıcılar, alerji ilaçları, insülin, morfin vb. verilebilir. Plazma ve türevlerinin üretiminde kullanılan kan fraksiyonları da bu gruba dâhildir. Ekstraksiyon oldukça pahalı bir yöntemdir. Çok büyük miktarda hammadde kullanılmasına karşın, işlemlerin sonunda düşük miktarda ürün elde edilmektedir. Ekstraksiyon tesislerinde solvent iki amaçlı kullanılır. Birincisi ürünü kirletebilecek yağların giderilmesidir. Kullanılan solvent, ürüne zarar vermeden yağları eriterek giderir. İkinci kullanım amacı ise ürünün ayrılmasıdır. Ekstraksiyon işlemlerinde kaynak olarak kullanılan hayvan ve bitki dokularından yararlı kısımları ayırmak ve sulu çözeltilerin pH değerini kontrol etmek amacı ile amonyak kullanılmaktadır (Sert, 2006).

Amonyum tuzları tampon olarak, sulu ve susuz amonyak ise alkali ayıraç olarak kullanılır. Amonyum tuzlarının sudaki çözünürlüğü yüksek olduğundan istenmeyen tuz çökelmeleri olmaz. Amonyak kimyasal olarak hayvan ve bitki dokuları ile de reaksiyona girmez. Ekstraksiyon işleminden kaynaklanan atıksuyun debisi düşüktür. Atıksuyun büyük bir kısmı temizleme işlemleri sonucunda oluşur. Bazı solvent kalıntıları atıksuya karışabilir. En büyük kirlilik kaynağı, orijinal hammaddelerin kalıntılarından oluşan katı atıklardır. Kullanılan hammaddeye oranla çok az miktarda ürün elde edildiğinden, katı atık miktarı hammadde miktarına oldukça yakındır. Kullanılmış hammaddelerin oluşturduğu çamur toplanarak katı atık depolama alanına ya da yakmaya gönderilir. Solventlerin geri kazanılamayan kısmı ise depolanır ya da yakılır. Üretim sırasında oluşan hatalar nedeniyle bazen üretimin tekrarı gerekebilir. Bu durumda geri devir mümkün değilse atıklar tesis kanalına deşarj edilir (Samuk, 2002).

### 2.1.3. Kimyasal Sentez

İlaçların çoğu kimyasal sentez ile üretilmektedir. Vitaminler, antibiyotikler, antihistaminikler, kardiovasküler ve merkezi sinir sistemi ilaçları bu proses tarafından üretilen ürünlere örnektir. Kimyasal sentez prosesinin esasını kesikli reaktörler oluşturmaktadır. Bu reaktörler solvent ekstraksiyonu ve kristalizasyon işlemleri amacıyla kullanıldığı gibi çözeltilerin karıştırılması, kaynatılması ve soğutulması amacıyla da kullanılır. Örneğin geri akış kondansatörü eklenmesi ile tüm geri akış işlemleri gerçekleştirilebilir. Vakum uygulaması amacıyla kullanıldığında vakum buharlaştırıcı tanklar haline gelir (Sert, 2006).

Sentetik ilaç üretimi, kimyasal sentez reaktörlerinin bir veya birkaçı kullanılarak gerçekleştirilir. Her ürün için değişik işlemler yapılır. Üretilen maddeye göre belirli bir program dâhilinde reaktifler eklenir. Soğutma suyunun akım hızı ya da buhar artırılır ve azaltılır. Pompalar vasıtasıyla reaktör içinde oluşan ürün, başka bir reaktöre geçirilerek prosese devam edilir. Kimyasal sentez prosesinde, solventler yoğun olarak reaksiyonda ve saflaştırmada kullanılmaktadır. Benzen ve toluen en çok kullanılan organik solventlerdir. Bunların dışında ksilen, sikloheksan ve piridin gibi solventler kullanılmakta veya yan reaksiyon oluşturmaktadır. Solventlerin, kirliliklerinden arındırılarak geri kazanılması mümkündür. Geri kazanma prosesi tüm tesislerde kullanılmaktadır. Geri kazanma işlemi destilasyon kolonu ile gerçekleştirilebilir. Ancak depolama sırasında solvent kaybı olabilir. Ayrıca ekstraksiyon bölümünde kullanılabilir. Atıksuların büyük bir kısmı bu prosesden kaynaklanmaktadır. Her ilaç belirli devrelerde üretilir. Birkaç haftadan birkaç aya kadar uzayabilen bu devreler süresince bir veya daha fazla proses kullanılarak satışı amaçlanan miktarda üretim yapılır. Devre sonunda bir başka ilaç üretim programı başlar. Aynı cihazlarla değişik bir ilaç üretimi farklı karakterde atık deşarjına neden olur. Kimyasal sentez atıksuları kompleks yapıda ve arıtımı son derece zor olan atıksulardır. Çünkü birçok proses ve kimyasal reaksiyondan oluşmaktadır. Kimyasal sentez işleminden oluşan atıksu kaynaklar aşağıda verilmektedir (Sert, 2006).

- Atık solventler, filtre atıkları
- Yer ve ekipman temizleme suları
- Dökülmeler, pompa sızıntı suları

Kimyasal sentez atıksuları, yüksek BOİ, KOİ ve AKM değerleri ile karakterize edilebilir. pH değeri ise 1–11 arasında değişir. Atıklar karmaşık bir yapıya sahip oldukları için biyolojik arıtma sistemlerinde inhibitör etkisi gösterebilir (Akgün, 2001).

#### **2.1.4. Formülasyon**

İlaç aktif maddeleri kimyasal sentez ile üretilir. Üretim sonrası belirli oranda ve çeşitli katkı maddeleri eklenerek uygun dozajlarda tablet, kapsül, likit veya merhem şeklinde formüle edilerek tüketiciye sunulur. Formülasyon, ilaçların uygun formlara getirilmesi işlemidir. Tabletler, ilaç aktif maddelerinin bağlayıcı ve dolgu (genelde nişasta, şeker, mısır şurubu) maddeleri ile uygun oranda karıştırılarak tablet pres makinesinde hazırlanır. Stearik asit magnezyum tuzu (magnezyum stearat) gibi bazı yağlı maddeler tablet baskısı sırasında eklenir. Karıştırma ve baskı esnasında oluşan tozlar ve kırık tabletler toplanır. Kapsül üretiminden önce sert jelatin kaplar hazırlanmaktadır. Uygun dozlarda karıştırılmış ilaç hammaddesi ve dolgu maddeleri bu jelatin kaplara doldurulmakta ve kaplanan tabletler kurutulduktan sonra paketlenmektedir. Likit preparatlar enjeksiyon veya oral kullanım şeklinde hazırlanmaktadır. Likit preparatın hammaddesi suda çözünmektedir. Enjeksiyon solüsyonları sterilize edilerek şişelere doldurulur. Oral likitler sterilizasyonu yapılmadan şişelenir (Öktem, 2003).

Formülasyon prosesinde atıksu kaynakları aşağıda verilmiştir.

- Yer ve ekipman temizleme suları
- Kaza sonucu dökülmeler
- Laboratuvar artıkları

Formülasyon kategorisinde su kullanılması gereken işlemler az olduğundan atıksu debisi düşüktür. Su en çok soğutma ünitesinde ve tesis içi temizlikte kullanılır. Aynı zamanda havalandırma sistemindeki filtrelerin yıkanmasında kullanılır. Karıştırma tanklarının yıkanması sırasında atıksu arıtma tesisine değişik miktar ve konsantrasyonlarda atıksu gitmektedir. Bu atıksular anorganik tuzlar, şeker vb. içerebilir. Genelde bu atıksuların arıtımında biyolojik arıtma sistemi uygulanır.

Formülasyon tesisi atıksuları düşük BOİ, KOİ ve AKM konsantrasyonlarına sahiptir. pH ise 6–8 arası değerler alır (Akgün, 2001).

### **2.1.5. İlaç Araştırmaları**

Bu kategoride kimyasal, mikrobiyolojik ve farmakolojik araştırmalar yapılmaktadır. Bu araştırmaların amacı yeni ilaç üretimidir. Yeni bir ilacın üretimi yüksek maliyet getirmektedir. Bu nedenle üretici firmalar daha çok yaygın rastlanan hastalıkların tedavisinde kullanılacak ilaçların üretimine öncelik verirler. Seyrek görülen hastalıkların teşhis ve tedavisinde gerekli ilaçları biyoloji, mikrobiyoloji ve kimya laboratuvarlarında üretirler. İlaç araştırma işlemlerinden sonra oluşan atıksular üretim tesislerine göre daha küçük hacimdedir. Ancak kalite, kantite ve deşarj zamanı açısından daha düzensizdir. Laboratuvarlardan değişik solventler ve radyoaktif kimyasallar atılabilmektedir. Özellikle etileter gibi uçucu solventlerin patlama ve yangına neden olmaları sık karşılaşılan problemlerden biridir. İlaç araştırmaları sırasında oluşan atıksu kaynakları aşağıda verilmiştir (Sert, 2006).

- a. Yer ve ekipman temizleme suları
- b. Hayvan kafeslerini temizleme suları
- c. Laboratuvar ölçekli üretim atıksuyu

İlaç araştırmalarındaki atıksular, genellikle evsel atıksulardaki BOİ ve KOİ konsantrasyonlarına benzer değerler almaktadır. pH değerleri ise 6–8 arasında değişmektedir (Sert, 2006). İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi'nin (İSKİ) kanala deşarj standartlarında KOİ parametresi deşarj limiti olarak 800 mg/L istenmektedir. Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP) tarafından verilen kıyasal deşarj standartlarında renk için açık denizlere deşarjda 1:40 seyrelmede renk oluşmaması, kapalı alanlarda ise 1:20 seyrelmede renk oluşmaması istenmektedir. Avrupa Ülkelerinde ise Avrupa normu EN ISO 7887'ye göre endüstriyel atıksular için de renk parametresi sınır değerleri verilmektedir (Barlas, 1999).

## 2.2. ANAEROBİK ARITMA ESASLARI

### 2.2.1. Anaerobik Arıtmaya Giriş

Anaerobik arıtma, oksijensiz ortamda kompleks organik maddelerin paralel ve seri reaksiyonlarla stabilize edilmesini sağlayan çok adımlı biyokimyasal süreçleri içerir. Bu süreçler sonucunda metan ( $\text{CH}_4$ ), karbondioksit ( $\text{CO}_2$ ), hidrojen ( $\text{H}_2$ ), amonyak ( $\text{NH}_3$ ) ve hidrojen sülfür ( $\text{H}_2\text{S}$ ) gibi inorganik son ürünler oluşur (Öztürk, 2007). Anaerobik arıtma ilk olarak sadece çamurların çürütülmesi amacıyla kullanılmaya başlanmış, ancak atıksularda aerobik arıtmaya kıyasla avantajlarının keşfedilmesinden sonra bu alanda da yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle enerji maliyetlerinin önemli bir problem olduğu günümüzde, aerobik arıtmaya nazaran daha az enerji gerektirmesi ve hatta proses sonucu ortaya çıkan metanın enerjiye dönüştürülebilmesi anaerobik arıtmanın daha da yaygın bir şekilde kullanılmasına neden olmuştur. Anaerobik arıtma sistemleri biyolojik ve fizikokimyasal arıtmalarda oluşan arıtma çamurlarının stabilizasyonunda uygulandığı gibi endüstriyel ve evsel nitelikli, askıda katı madde içeren veya içermeyen sıvı atıkların arıtımında da kullanılmaktadır.

Atıksu içerisindeki organik maddelerin anaerobik ortamda ayrışması en basit haliyle iki temel aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada (hidroliz ve asit fermentasyonu), organik maddelerin asit bakterileri tarafından organik asitlere, alkollere ve karbondioksite dönüşümü gerçekleşmektedir. İkinci aşama (metan oluşumu) ise asit bakterilerinin parçalama reaksiyonları sonucunda oluşan ürünlerin, metanojenler tarafından metan,  $\text{CO}_2$  ve suya dönüştürülmesini içermektedir. Bu prosesler sonucu oluşan metan gazının kalori değeri yüksektir ve enerji kaynağı olarak kullanılabilir (Korkut, 2012).



### 2.2.2. Anaerobik Arıtmanın Biyokimyası ve Mikrobiyolojisi

Biyolojik olarak bozunabilir organik maddelerin anaerobik şartlarda ayrışması genel olarak;

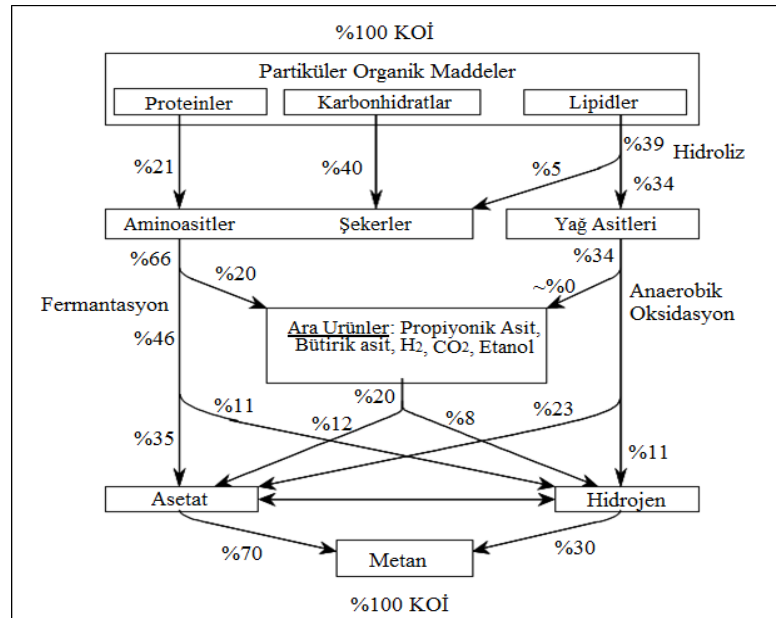
(i) yüksek molekül ağırlıklı katı ve çözülmüş organik maddelerin hidrolize edilmesi,

(ii) hidrolize edilerek daha düşük moleküllü parçalarına ve yapı taşlarına ayrılan organik maddelerin asit bakterilerince uçucu yağ asitlerine (UYA) ve ardından asetik aside dönüştürülmesi,

(iii) asetik asit, H<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub>'den metan üretimi

safhalarından meydana gelir.

Anaerobik reaktörlerde karşılaşılan organik maddelerin başlıcaları; polissakkaritler lignin, proteinler, azotlu bileşikler ve lipitlerdir. Parçalanma reaksiyonlarındaki adımların, KOİ akım yüzdeleriyle gösterimi Şekil 2.1'de verilmektedir. Bu reaksiyonları sağlayan mikroorganizma popülasyonlarının dağılımı substrat yapısına, proses süresince oluşan ara ürünlerin konsantrasyonlarına ve pH, sıcaklık gibi çevresel şartlara bağlıdır (Korkut, 2012).



Şekil 2.1: Evsel çamurların çürütülmesi esnasında organik maddelerin dönüşümü (Öztürk, 2007).

Anaerobik arıtmada gerçekleşen bazı dönüşüm reaksiyonları ve serbest enerji değerleri Tablo 2.1’de verilmiştir (Alvarez, 2003).

**Tablo 2.1:** Bazı anaerobik reaksiyonların serbest enerji değerleri (Alvarez, 2003).

	Reaksiyon	$\Delta G_0$ .kj
<b>Oksidasyon Reaksiyonları</b>		
Propiyonat → Asetat	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- + 3\text{H}_2$	+76.1
Bütirat → Asetat	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$	+48.1
Etanol → Asetat	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$	+9.6
Laktat → Asetat	$\text{CHCHOHCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$	-4.2
Laktat → Propiyonat	$3\text{CHCHOHCOO}^- \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	-165
Laktat → Bütirat	$2\text{CHCHOHCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + 2\text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2$	-56
Asetat → Metan	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{CH}_4$	-31
Glikoz → Asetat	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{HCO}_3^- + 4\text{H}^+ + 4\text{H}_2$	-206
Glikoz → Etanol	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{HCO}_3^- + 2\text{H}^+$	-226
Glikoz → Laktat	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2\text{CHCHOHCOO}^- + 2\text{H}^+$	-198
Glikoz → Propiyonat	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	-358
<b>Solunum reaksiyonları</b>		
$\text{HCO}_3^- \rightarrow$ Asetat	$\text{HCO}_3^- + 4\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	-104.6
$\text{HCO}_3^- \rightarrow$ Metan	$\text{HCO}_3^- + 4\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	-135.6
Sülfat → Sülfid	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{S}$	-151.9 -59.9
Nitrat → Amonyak	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + \text{NH}_4^+$	-599.6 -511.4
Nitrat → Azot Gazı	$2\text{NO}_3^- + 5\text{H}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	-1120.5

Anaerobik şartlarda arıtma çeşitli mikroorganizma gruplarının üstlendiği kompleks bir biyokimyasal süreçtir. Anaerobik ayrışmanın her bir adımında etkili olan mikroorganizmalar Tablo 2.2’de verilmiştir.

**Tablo 2.2:** Anaerobik ayrışmanın her bir adımında etkili olan bakteriler (Demirer ve diğ., 2001).

<i>Proteinleri aminoasit ve şekere dönüştüren bakteriler</i>	Clostridium, Peptococcus, Vibrio, Proteus vulgaris, Bacteriodes, Bacillus,
<i>Karbonhidratları aminoasit ve şekere dönüştüren bakteriler</i>	Clostridium, Staphylococcus, Acetovibrio cellulities, Bacteriodes
<i>Lipitleri yüksek moleküllü yağ asitleri, alkoller, aminoasit ve şekere dönüştüren bakteriler</i>	Clostridium, Micrococcus, Staphylococcus,
<i>Aminoasit ve şekerleri yüksek moleküllü yağ asitleri ve alkollere dönüştüren bakteriler</i>	Zymomonas mobilis
<i>Aminoasitleri doğrudan asetata dönüştüren bakteriler</i>	Lactobacillus, Staphylococcus, Pseudomonas, Selenomonas, Streptococcus, Desulfuromonas, Escherichia, Micrococcus, Bacillus, Desulfovibrio, Veillonella, Sarcina, Desulfobacter,
<i>Aminoasitleri ara ürünlere dönüştüren bakteriler</i>	Clostridium, Eubacterium, Streptococcus
<i>Yüksek moleküllü yağ asitlerini ve alkollerini ara ürünlere dönüştüren bakteriler</i>	Clostridium, Syntrophomonas wolinii
<i>Ara ürünleri Asetat ve hidrojene dönüştüren bakteriler</i>	Syntrophomonas wolinii, Syntrophobacter wolinii
<i>Asetatı hidrojene dönüştüren bakteriler</i>	Clostridium aceticum
<i>Asetatı metana dönüştüren metan arkeleri</i>	Methanoothis, Methanosarcina, Methanospirillum
<i>Hidrojeni metana dönüştüren arkeler</i>	Methcnobacterium, Methanobrevibacterium, Methanoplanus

### 2.2.3. Hidroliz

Hidroliz aşaması anaerobik proseslerin ilk adımıdır. Hidroliz, spesifik hücre dışı enzimler tarafından gerçekleştirilir ve reaksiyon hızları pH, SRT, atığın bileşimi gibi etkiler altındadır. Hidroliz süresi geri kalan arıtma süreçlerini etkiler ve atığın yapısına bağlı olarak hidrolizde etkin olan bakteri kompozisyonu da değişir. Bu adımda kompleks polimerler; polisakkaritler, proteinler ve lipitler hücre dışı enzimlerce daha kısa zincirli ürünlere dönüştürülürler. Bu dönüşümler şu şekilde detaylandırılabilir:

Karbonhidratlar	→ Şekerler, Alkoller
Selüloz	→ Glikoz, Selobiyoz
Lignin	→ Çok yavaş bozunur (alkol ve CH <sub>4</sub> oluşturabilir)
Proteinler	→ Aminoasitler, Peptitler
Yağlar	→ Yağ Asitleri, Gliserol

- Karbonhidratlar temel olarak şekere ve alkole dönüştürülürler.
- Saf selüloz da nişasta gibi glikozun bir polimeri olmasına rağmen 2000–6000 kadar glikoz halkası barındırdığından parçalanması zor bir polimerdir. Biyolojik olarak ayrıştığında glikoz ve selobiyoz oluşmaktadır.
- Ligninler ise diğer polimerlerden farklı olarak aynı tip monomerlerden meydana gelmemiştir. Lignin oldukça kompleks bir maddedir ve anaerobik şartlarda neredeyse hidrolize edilemez. Hidrolize olduğunda bazı alkollere dönüştürülür ve/veya CH<sub>4</sub> üretilir.
- Proteinlerin hidrolizinde proteinlerin bünyesindeki azot, aminoasitler ve peptitler ile amonyak, asetat, propiyonat ve bütirat gibi belli başlı fermantasyon ürünlerine çevrilerek uzaklaştırılır.
- Yağların hidrolizinde yağlar (lipitler), uzun zincirli yağ asitleri ve gliserola dönüştürülürler.

Moleküllerin hidroliz olma hızları anaerobik arıtımda sınırlayıcı bir faktör olabilmektedir. Anaerobik proseslerin ilk adımı hidroliz olduğundan sonraki proseslerin hızları da hidrolize bağlı olabilmektedir. Yağlar biyogaz potansiyeli açısından en yüksek madde olsa da hidrolizi oldukça yavaştır.

Ligninin hidrolizi neredeyse gerçekleşmez ve reaksiyon hızı oldukça düşüktür. Proteinlerin parçalanabilirliği yağlara, selüloza ve lignine göre çok daha fazladır ancak en fazla reaksiyon hızı karbonhidratlarda gözlenmektedir (Öktem, 2003, Öztürk, 2007, Cavinato, 2011, Çallı, 2012).

#### 2.2.4. Asit Fazı

Asit dönüşüm fazı hidrolizden sonra hemen gerçekleşir. Optimum pH 4.5–5.5 kabul edilir. Asit fazı iki kademedен oluşur. Bunlar asidojenesis (fermantasyon) ve asetojenesisdir. Asetojen veya fermentatif bakterilerin madde dönüşüm yolları şu şekildedir:

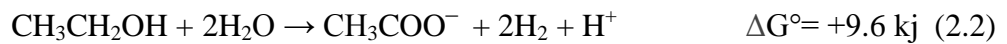
Şekerler	→ Yağ asitleri (asetik asit, propiyonik asit, laktik asit, formik asit), CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>
Aminoasitler	→ Yağ asitleri, amonyak, kükürtlü bileşikler, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>
Alkoller	→ Yağ asitleri, CO <sub>2</sub>

Asetojen bakterilerin işlevleri asidojenlerin dönüştürdüğü alkoller ve UYA'ları asetata, hidrojene ve karbondioksite dönüştürmek gibi düşünülebilir. Bunlar hidrojen üreten asetojenler olarak adlandırılır. Anaerobik bir reaktörde hidrojen kısmi basıncına bağlı olarak metabolik faaliyetlerini sürdürürler. Hidrojen kısmi basıncının artışı metabolik faaliyetlerin yavaşlamasına ve durmasına yol açabilir. Asetojenlerin gerçekleştirdiği önemli reaksiyonların bazıları şunlardır:

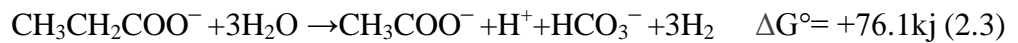
Glikoz → Asetat



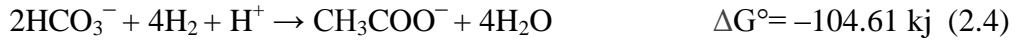
Etanol → Asetat



Propiyonat → Asetat



Bikarbonat → Asetat



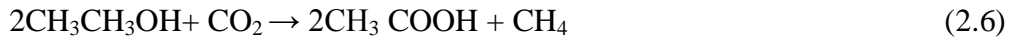
Asetojenesis işlemini gerçekleştiren diğer bakteri grubu da homoasetojenik bakterilerdir. Bunlar ise hidrojen ve karbondioksitten asetat üretirler. Reaksiyon şu şekildedir:



### 2.2.5. Metan Fazı

Hız sınırlayıcı olarak kabul edilen metan fazı metan arkeleri tarafından gerçekleştirilen anaerobik arıtmanın üçüncü evresidir. Bu evrede metan iki yolla üretilir. Biri hidrojen ve karbondioksiti kullanarak metan üretimi, diğeri ise asetattan metan üretimidir. Örnek reaksiyonlar şunlardır:

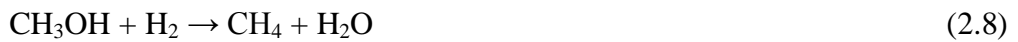
- Asetat dönüşümü



- Ardından



- Metanol dönüşümü



- Hidrojenle karbondioksit indirgenmesi



(Ostrem, 2004).

H<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> kullanılarak üretilen CH<sub>4</sub>, toplam üretilen metanın yaklaşık %30'unu oluşturur. Asetatın metana dönüşümü ise toplam gazın %70'ine tekabül eder. H<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub>'den CH<sub>4</sub> üreten arkeler asetik asit üreten arkelere göre çok daha hızlı çoğalmaktadır (Öztürk, 2007). Fakat H<sub>2</sub> konsantrasyonu yüksekse organik maddelerden üretilen propiyonat ve bütirat konsantrasyonu artarken asetata parçalanma işlemi yavaşlar ve sonuç olarak bu maddelerin birikimi artar.

Bu da hız sınırlayıcı bir etmendir. Düşük  $H_2$  konsantrasyonunda da fazla elektronlar için protonlar elektron alıcı olarak tercih edilir ve sonuçta moleküler hidrojen ve ilaveten asetat ve karbondioksit oluşur (Demir ve diğ., 2000). Metanojenler pH ve sıcaklık değişimlerine karşı oldukça hassastır. Optimum pH 6.7–8.0 arasındadır. Ayrıca  $H_2$  ve  $CO_2$ 'nin bulunduğu ve  $H_2$ 'nin kısmi basıncının uygun olduğu koşullarda  $CH_4$  üretimi devam etmektedir (Öztürk, 2007).

### **2.2.6. Asit Üretimi ve Metan Üretiminin Aynı Reaktörlerde Gerçekleştirilmesi**

Klasik anaerobik arıtma sistemlerinde genel olarak asit üretim ve metan üretim safhaları aynı reaktörde gerçekleşir. Fakat bu iki safhanın ayrı ayrı gerçekleştirildiği prosesler de mevcuttur. Özellikle birbirinden farklı hızlarda çalışan asit ve metan üretim bakterilerinin birbirleriyle daha iyi bir uyum içerisinde çalışmalarına imkân veren bu sistemin kullanımı son yıllarda hızlı bir şekilde artmıştır. Asit bakterilerinin çalışma hızı ile metan bakterilerinin çalışma hızları birbirinden oldukça farklıdır. Metan bakterilerinin asit bakterilerine göre oldukça yavaş çalışması sebebiyle genel olarak metan üretim safhası anaerobik arıtmada hız kısıtlayıcı safhadır. Sistem yükü metan bakterilerinin çalışma hızına göre tasarlandığı için, aslında daha hızlı çalışabilecek asit bakterilerinin çalışma performanslarından tam olarak faydalanılamamaktadır. Asit üretim ve metan üretim safhalarının ayrı reaktörlerde gerçekleştirildiği reaktörlerde ise aynı reaktör hacminde çalışma zorunluluğu yoktur. Asit üretim safhasına göre daha büyük hacimli metan üretim reaktörü kullanılarak hem asit hem de metan bakterilerinden azami ölçüde faydalanılabilir. Asit üretim ve metan üretim safhalarının ayrı yapıldığı reaktörlerin en önemli avantajı, daha hızlı işletmeye alma süresidir.

Bu tip sistemlerde devreye alma süresi iki safhanın aynı reaktörde yapıldığı sistemlere göre daha kısadır. Ayrıca bu tip sistemlerin verimi birleşik sistemlere göre daha iyidir. Bunlara ilave olarak katı organik maddeler ayrık sistemlerde daha iyi bir şekilde parçalanırlar. Ayrık sistemlerin tüm bu avantajları yanında bir takım dezavantajları da vardır. Bunların en önemlisi iki ayrı reaktör kurulması yüzünden ilk yatırım maliyetinin yüksek oluşudur. Arıtma sistemlerinde maliyet mutlaka göz önünde bulundurulması gereken çok önemli bir faktördür.

Tek reaktör kullanılan sistemlerde asit ve metan bakterileri ortak çalışarak sistemin kontrolünün daha kolay olmasını sağlayabilmektedir. Sistemdeki bir takım kararsızlıklar asit ve metan bakterilerinin ortak olarak hareket etmesiyle tamponlanabilir. İki safhanın ayrıldığı sistemler ise özellikle pH'ın kontrolü konusunda daha sıkıntılıdır. Hem asit bakterileri için hem de metan bakterileri için optimum pH seviyesini ayarlamak gerekir. Bunu sağlamak ise iki reaktörlü sisteme göre daha zor olabilmektedir (Korkut, 2012).

## 2.3. ANAEROBİK ARITMADA ETKİLİ OLAN FAKTÖRLER

### 2.3.1. Sıcaklık

Sıcaklık ve sıcaklık değişimleri mikrobiyal aktivite büyüme ve ölüm oranları için oldukça önemlidir. Anaerobik çürütme sıcaklıktan fazlaca etkilenir ve üç kategoride incelenir.

Psikrofilik	0°C–20°C
Mezofilik	20°C–42°C
Termofilik	42°C–75°C

Anaerobik bakteriler, ölüm oranı büyüme oranından fazla oluncaya kadar ve belirlenen üst limit sıcaklık değişimlerine karşı dirençlidirler. Sıcaklığın hidroliz bakterileri ve asidojenler üstünde bariz bir etkisi yoktur. Çünkü biyokütle içerisinde çalışılan sıcaklık aralığında yaşayabilecek bakteriler her daim mevcuttur. Asetojenler ve metanojenler diğer fazlardaki bakterilere göre sıcaklık değişimlerine daha hassastırlar. Ayrıca bakterileri bu değişime aynı hızla uyum gösteremedikleri için sistemde dengesizlik ve uçucu asit birikimi gözlenir. Bu nedenle sıcaklık değişimi asetojen ve metanojenlerin toleransına göre sıcaklık değişimi uygulanmalıdır (Öztürk, 1999).

Çoğu anaerobik arıtma sistemi mezofilik çalıştırılır. Bunun nedeni psikrofilik şartlarda düşük parçalanma hızı ile yüksek HRT ve yüksek SRT'ye ihtiyaç duyulmasıdır. İşletme sıcaklığının düşmesi, mikroorganizmaların maksimum spesifik büyüme hızının ( $\mu_{max}$ ) ve substrat kullanım değerinin düşmesine sebep olurken metanojenik popülasyonun giderilen substrat konsantrasyonuna karşılık biyokütle dönüşüm oranında [Y] (g biyokütle/ g dönüşen substrat) artışa sebep olur.



Anaerobik reaktörler düşük sıcaklıklarda işletilecekse dahi başlangıç periyodu mezofilik veya termofilik şartlarda yapılmalıdır ve her türlü şartta mikroorganizmalara zarar vereceğinden dolayı ani sıcaklık değişimlerinden kaçınılmalıdır (Lin ve Yang, 1991).

Düşük sıcaklıklarda aktif biyokütlenin büyümesi çok zor ve zaman alıcıdır ayrıca anaerobik çamurun spesifik aktivitesi 35°C’de; 20°C’ye göre iki kat, 10°C’ye göre ise altı kat daha fazladır. Ancak, 15°C’nin altındaki sıcaklıklarda mikroorganizmaların ölüm oranı çok düşüktür. Böylece anaerobik çamuru mikrobiyal aktivitesini kaybetmeden korumak mümkündür. Bu durum özellikle şeker endüstrisi gibi hasat zamanına bağlı olarak kesikli çalışan endüstriler için uygundur. Termofilik koşullardaki biyokütle dönüşüm oranı mezofilik şartlara göre (35°C) %50–100 daha fazladır. Başlangıçta aşı çamuru olarak mezofilik kararlılığı olan çamur ile sistemin başlatılması gerekir. Bu sağlandığında sıcaklık 65°C’den 50°C ye çekildiğinde bile sistem bu değişiklikten etkilenmez. Yüksek yükleme oranlarında ve termofilik şartlarda UYA konsantrasyonun da önemli miktarda arttığı görülmüştür. Sülfat indirgenmesinin de bazı atıksuların arıtımında uygun aşı çamurlarıyla mezofilik bakterilere göre daha fazla olduğu gözlenmiştir. Hatta kimi araştırmacılar termofilik şartlarda bakterilerin mezofilik bakterilere göre daha kararlı olduğunu savunmuştur (Speece, 1996).

### **2.3.2. pH ve Alkalinite**

Metan oluşturuıcı bakteriler nötr veya hafif alkali ortamda yaşarlar. pH değeri 6.3’den düşük veya 7.8’den büyük olduğunda metanojenlerin sayısı azalır. Metan üretim veriminin %75’den fazla olması için pH 5’in üzerinde olmalıdır. Azalan pH’ı dengelemek için genellikle alkalinite ilavesi gerekebilir, bunun için kireç yaygın olarak kullanılmaktadır. Alkalinite 1000–4000 mg/L CaCO<sub>3</sub> aralığında olmalıdır, genellikle 2000 mg/L CaCO<sub>3</sub> seviyesinde olması istenir (Öztürk, 2007). Bir anaerobik sistemde pH, metanojenlerin yaşam aralıklarında tutulmak istenir. Aksi takdirde bu durumdan daha az etkilenen asidojenler baskın hale gelip, reaktörde UYA birikimine neden olabilir. Bu da pH’ı düşürür. CO<sub>2</sub> konsantrasyonunun artışı ve reaktördeki basınç artışı daha fazla CO<sub>2</sub>’nin reaktördeki gaz fazından sıvı faza geçerek çözünmesine ve pH’ın düşmesine neden olur (Öztürk, 1999).

Ayrıca sülfatlı atıksuların arıtımı sonrası ortaya çıkan sülfürün büyük çoğunluğu düşük pH değerlerinde H<sub>2</sub>S şeklinde olmaktadır (Korkut, 2012). Ancak sülfat indirgeyen bakterilerin kısa süreli (8 saat) pH değişimlerinden metanojenlere kıyasla daha az etkilendiği belirtilmiştir (Leitão ve diğ., 2004). Reaktördeki pH artışının muhtemel sebebi proteinlerin parçalanmasından oluşan NH<sub>3</sub> ün pH'ı arttırmasıdır. Ayrıca pH'ı dengelemek için yapılan fazla kireç ilavesi reaktörde kalsiyum bikarbonat çökmesi meydana gelebilir (Öktem, 2003).

### 2.3.3. Besi Maddesi İhtiyacı ve İz Elementler

Anaerobik bakterilerin enerji ihtiyacının karşılanması için organik maddelerdeki karbon gereklidir. Bununla beraber verimli bir biyolojik parçalanmada, azot, fosfor ve iz elementler gibi besi maddelerine ihtiyaç vardır. Biyokütle oluşumunun hızlı olduğu işletmeye alma dönemlerinde KOİ/N/P (KOİ, Azot, Fosfor oranı) oranı 300/5/1~500/5/1 aralığında tutulur. Kararlı işletme hallerinde ise 700/5/1 oranı uygulanabilir (Öztürk 2007). Karbon ve azot oranı anaerobik çürütme prosesinin performansını tanımlamaktadır. Sistemde C/N oranı bakterilerin metabolik işlemlerini gerçekleştirebilmeleri için uygun olmalıdır. C/N oranı 10/1'den küçük olduğunda bakterilerin büyümesini engellemektedir. Çürütücüdeki bakteriler karbonu azota göre 30–35 kat daha fazla parçalarlar. Ham materyalde karbon azot oranı 30/1'dir. Besi maddesinde azot bulunmasının faydaları; aminoasitlerin, proteinlerin ve nükleik asitlerin sentezi için gerekli elementi sağlaması ve amonyağa dönüşen azotun UYA'yı tamponlayarak pH'm düşmesini önlemesidir (Öztürk, 2005).

N ve P gibi makro nütrientler yanında Na, K, Mg, Fe, Ni, Co, Se gibi iz elementlerinin anaerobik şartlarda arıtma için gerekli olduğu tespit edilmiştir. Özellikle diğer çevre şartları optimum olduğu halde yeterli KOİ giderimi ve düşük UYA seviyeleri elde edilemezse iz elementlerin eksikliği söz konusu olabilir. Bu durumda asgari Fe, Co ve Ni gibi üç önemli iz elementinin reaktörde 0.1 mg/L elde edilecek miktarda özel bir formül halinde ayarlanması gerekir (Öztürk, 2007). İz element miktarları yüksek olduğunda bakteriler için inhibe edici özellik gösterirler. Bazı iz elementlerin anaerobik arıtımda istenen konsantrasyonları Tablo 2.3'te verilmiştir.

**Tablo 2.3:** İz elementlerin anaerobik arıtmada istenilen konsantrasyonları (Öztürk, 2007).

Elementler	İhtiyaç (mg/gKOİ)	Maksimum Konsantrasyonlar (mg/L)	Eklenen Formları
Makro besi maddeleri			
Azot	5–15	50	NH <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> Cl, NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>
Fosfor	0.8–2.5	10	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Sülfür	1–3	5	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O
Mikro besi maddeleri			
Demir (Fe)	0.03	10	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O
Kobalt (Co)	0.003	0.02	CoCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
Nikel (Ni)	0.004	0.02	NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
Çinko (Zn)	0.02	0.02	ZnCl <sub>2</sub>
Bakır (Cu)	0.004	0.02	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
Mangan (Mn)	0.004	0.02	MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O
Molibdat (Mo)	0.004	0.05	NaMoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
Selenyum (Se)	0.004	0.08	Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>
Tungsten (W)	0.004	0.02	NaWO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
Bor (B)	0.004	0.02	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>
Genel Katyonlar			
Sodyum (Na)		100–200	NaCl, NaHCO <sub>3</sub>
Potasyum (K)		200–400	KCl
Kalsiyum (Ca)		100–200	CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
Magnezyum (Mg)		75–250	MgCl <sub>2</sub>

#### 2.3.4. Hidrolik Bekletme Süresi (HRT)

HRT, atık içindeki organik maddelerin bakteriler tarafından çürütülmesi sonucu biyogaz üretmesi için gerekli olan süre olarak tarif edilmektedir. Organik maddenin bozunması için gerekli ortalama zaman, giriş ve çıkıştaki KOİ ve BOİ değişimlerine göre hesaplanır. Reaktör içindeki bazı organik maddeler tam olarak biyokimyasal reaksiyona girdiğinde, zamanla gaz üretimi azalmaya başlar. Seçilen bekletme süresi içinde besi maddelerinin %70–80 oranında biyokimyasal reaksiyona girerek bertaraf olduğu kabul edilir (Öztürk, 2005). Birçok kuru proses için bekleme zamanı 14–30 gün arasındadır. Sıvı içeriği fazla olan çamurlar için SRT ise 3 güne kadar olabilir (Ostrem, 2004). Bekletme zamanının azaltılması reaktör hacimlerini de azalttığından tesisin ilk yatırım ve işletme masraflarını da düşürmektedir.

Ancak kısa HRT’de reaktör birim hacmi başına üretimi arttırırken, genel giderimi azaltmaktadır. Tam ölçekli reaktör dizaynlarında bu iki faktörün dengede olması gerekmektedir (United Tech, 2003). HRT reaktördeki düşük katı, yüksek sıvı içeriği olan karışım ile yüksek OLR’yi düşürebilir. Speece (1996), reaktör sıcaklığı arttıkça bekleme süresinin düştüğünü ve yüksek sıcaklıkta biyokimyasal reaksiyonların daha kısa sürede gerçekleştiğini belirtmiştir.

### 2.3.5. Organik Yükleme Hızı (OLR)

OLR, anaerobik çürütme sistemlerinin biyolojik dönüşüm kapasitesinin ölçümüdür (Verma, 2002).

$$\text{Organik Yükleme Hızı} = \frac{\text{Organik Madde Miktarı} * \text{Günlük Debi}}{\text{Reaktör Hacmi}} = \frac{\text{kgKOl}}{\text{m}^3 \cdot \text{gün}} \quad (2.10)$$

Aşırı OLR’de sistemde yağ asitlerinin birikimi gerçekleşecek ve toksik etki yaratacaktır. Yüksek OLR öncelikle asidojenleri baskın hale getirecek, UYA birikimi gerçekleşecek ve sonrasında pH’ın düşüşünü gerçekleştirecektir. Böylece metanojenik bakteriler inhibe olacak ve sistem performansı azalacak veya bitecektir (Arsova, 2006). Bağlı büyümeyen sistemlerde HRT uzun tutulup aşırı OLR yapıldığında biyokütle yıkanır ve bu durum sistemin çöküşüne sebebiyet verir. Sabit film yataklı ve akışkan yataklı reaktörler gibi bağlı büyüyen sistemlerde yüksek ve şok yüklemelere karşı bağlı büyümeyen sistemlere göre daha dayanıklıdırlar ve alışma periyotları daha kısadır (Rajeshwari ve diğ., 2000).

### 2.3.6. Toplam Katı Miktarının Yükleme Hızına Oranı

Düşük katı içeren sistemlerin toplam katı miktarı %10’dan az, orta katı içerenlerin %15–20 arası ve çok miktarda katı içerenlerde ise %22–40 arasındadır. Reaktördeki toplam katı artışıyla reaktör hacmi azalır. Maksimum metan üretimi ve en iyi organik madde parçalanma oranına, düşük katı madde içeriği ve termofilik şartlarda ulaşılabilir. Yüksek katı madde içeriğinde proses zehirlenebilir (Angelidaki ve diğ., 2006).

## 2.4. İNHİBİSYON ve TOKSİSİTE

Anaerobik parçalanmada, her madde bazı konsantrasyonlarda zehirleyici olabilmektedir. Anaerobik parçalanmada ağır metaller, oksijen, mineral iyonlar, sülfat, sülfid, kloroform, klorür, fenol, siyanür, amonyum, kısa zincirli organik asitler ve diğer organik asitler mikroorganizmaların büyümelerini engelleyerek toksik etki yapabilir (Speece, 1996, Hwu ve diğ., 1997).

### 2.4.1. Ağır Metal İnhibisyonu

Anaerobik parçalanmada; sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum, amonyum ve kükürt gibi minerallerin az miktarda bulunması bakterilerin büyümelerini geliştirirken, fazla miktarlarda buldukları zaman toksik etki yapar. Ağır metal zehirlenmesi birçok anaerobik proste problemidir. Çinko, bakır, nikel, krom, kurşun gibi ağır metaller çok az miktarlarda mikrobiyal büyümeyi önemli ölçüde arttırırken, yüksek konsantrasyonlarda ise toksiktir (Karri ve diğ., 2005, Zaher ve diğ., 2007, Elango ve diğ., 2007). Tablo 2.4'de bazı ağır metallerin çözünebilir zehirlilik seviyeleri verilmektedir. Tablo 2.5'de anaerobik çürütme proseslerinde görülen ağır metal zehirlenmesinin bulunma durumları verilmektedir.

**Tablo 2.4:** Anaerobik çürütme proseslerinde bazı ağır metallerin çözülebilir zehirlilik seviyeleri (Mignone, 2005).

Ağır metal	Zehirlilik Seviyeleri (mg/L)
Arsenik	0.5 – 1.0
Kadmiyum	0.01 – 0.02
Krom	1.0 –1.5
Bakır	0.5 – 1.0
Nikel	0.5 –2.0
Çinko	0.5 – 1.0

**Tablo 2.5:** Anaerobik çürütme proseslerinde görülen ağır metal zehirlenmesinin bulunma durumları (Mignone, 2005).

Devamlı Bulunanlar	Sık Bulunanlar	Ara Sıra Bulunanlar
Kadmiyum	Arsenik	Alüminyum
Krom	Demir	Kobalt
Bakır	Manganez	Molibden
Kurşun	Cıva	Selenyum
Nikel	Gümüş	Kalay
Çinko		

### 2.4.2. Sülfür İnhibisyonu

Sülfürün anaerobik arıtımdaki önemi, sülfatlı atıksularla çalışırken sülfat indirgeyen bakterilerin aktivitesidir. Sülfat indirgeyen bakteriler aynen metanojik mikroorganizmalar gibi asetik asit ve hidrojeni kullanarak sülfatı hidrojen sülfüre ( $H_2S$ ) çevirirler. Sülfat indirgeyen bakterilerin en iyi yaşam aralığı pH 5–9'dur. Ancak çok düşük pH'larda bile yaşamını sürdürebilmektedir. Sülfat indirgenmesinden dolayı iki tür inhibisyon olur. 1) Substrat için rekabette kaynaklanan, 2) Çözünmüş sülfür iyonlarının metanojenlerin hücre fonksiyonlarını etkilemesinden kaynaklanan. Substrat için rekabette sülfat indirgeyen bakteriler oksidasyonda enerji ve afinite açısından metanojenlere göre daha avantajlı olduklarından yüksek OLR'lerde ve  $KOI/SO_4$  oranlarında sülfat indirgeyen bakterilerin dirençleri yüksek olmaktadır ve metan üretiminin düşmesine neden olurlar. Atıksudaki  $KOI/SO_4 > 10$  ise oluşan sülfürün büyük bölümü  $H_2S$  halindedir.  $KOI/SO_4 < 10$ 'da ise oluşan sülfürün büyük kısmı  $S^0$  ve sıvı halde bulunur.  $KOI/SO_4 < 4$ 'te ise bazı komplikasyonlar ve demir tuzlarının oluşumu gözlenebilmektedir. Metalsülfid tuzları bakterilerin hücre duvarlarını kaplayarak substrat geçişini zorlaştırmaktadır. Molibdat sülfat indirgeyen bakteriler için seçici inhibitördür. Ayrıca termofilik şartlar ve sisteme alkalinite ilavesi sülfat indirgeyen bakterileri inhibe eder. 200 mg/L'nin üstündeki çözünmüş sülfür konsantrasyonlarında inhibisyon gerçekleşir. Ortamdaki  $H_2S$  konsantrasyonunun 250 mg/L'ye ulaşması asetattan  $CH_4$  üretimini tamamen inhibe eder (Öztürk, 1999, Yıldız, 2013).

### 2.4.3. Uçucu Yağ Asitleri (UYA)

Asit üretimi sırasında oluşan uçucu asitlerin konsantrasyonlarının yükselmesi sistemde inhibisyona sebep olur. Toplam uçucu asit konsantrasyonu (TUA) değeri 1000–1500 mg/L'yi aşmamalıdır (Frostell, 1985). Kimi kaynaklarda bu limit değer asetik asit olarak verilmiştir. Sonuç olarak UYA'nın aşırı birikiminde pH düşüşü gerçekleşir. Böylece metanojenler asitojenlerle senkronize çalışamaz ve asitojenler baskın hale gelir. Metanojenlerin işleyişindeki aksamalarda basit organik maddeler asetik asit yerine propiyonat, bütirat gibi daha kompleks uçucu asitlere dönüşür. Propinat ve bütirat gibi kompleks maddelerin metan arkeleri tarafından metana dönüşüm oranı düşüktür. Böylece çıkış suyunda metana dönüştürülemeyen asidik maddeler bulunur. Bu da sistem performansını düşürür, zamanla durdurabilir.

Anaerobik reaktörlerde uçucu asitlerin birikiminin muhtemel sebepleri aşağıda sıralanmıştır:

- Ani ve/veya sürekli sıcaklık değişimleri, asitojenleri baskın hale getirir.
- Ani pH değişimleri ve düşüşü, asitojenleri baskın hale getirir.
- N ve P yetersizliği, metabolik aktiviteleri yavaşlatır ve amonyak oluşumu ile asit tamponlama kapasitesini dolayısıyla da pH'ı düşürür.
- İz element eksikliği, sistem performansını düşürür.
- Aşırı OLR, metanojenlerin UYA'yı yeterince parçalayamamasına sebep olur.
- H<sub>2</sub> kısmi basıncının yüksek oluşu, metan arkelerini inhibe eder.
- Reaktör iç basıncının yüksek oluşu, CO<sub>2</sub> nin karışımdaki artışı ve pH düşüşüne sebep olur.

#### 2.4.4. Amonyak

Amonyak zayıf bir asittir ve sularda genelde amonyum iyonu (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) şeklinde bulunur. Serbest amonyak (NH<sub>3</sub>-N) ile amonyum azotu arasındaki oran pH'a bağlı olarak değişir. pH arttıkça amonyum iyonunun serbest amonyağa (NH<sub>3</sub>-N) dönüşüm oranı artar. Metan bakterileri için asıl toksik etkiyi serbest amonyak (NH<sub>3</sub>-N) gerçekleştirir. Bu yüzden amonyağın inhibisyonu özellikle yüksek pH'larda daha tehlikelidir (Korkut, 2012). McCarty (1964), NH<sub>3</sub>-N konsantrasyonunun 150 mg/L'nin üzerinde olması durumunda toksik etki yaptığını göstermiştir.

Toplam amonyak azotunun, 50–200 mg/L seviyelerinde anaerobik mikroorganizmalar için yararlı bir makro besi maddesi, 1500–3000 mg/L seviyelerinde pH>7.4 için inhibitör, 3000 mg/L'den yüksek konsantrasyonlarda ise pH'dan bağımsız olarak toksik etki gösterdiğini belirlemişlerdir (McCarty ve McKinney, 1961, McCarty 1964, Öztürk, 2006). Sonuç olarak NH<sub>3</sub> toksisitesinin “bakteriostatik” etki gösterdiğini açıklamaktadır. Bakteriostatik etki; bazı hücresel fonksiyonların sona ermesine yol açar. Bakteriosidal etki ise yaşamın tamamen sona ermesine yol açar (Speece, 1996).

## 2.5. ANAEROBİK REAKTÖR TİPLERİ

Anaerobik reaktörler tipleri ve bu reaktörlerin temel karakteristikleri Tablo 2.6'da verilmiştir. Askıda büyüyen sistemlerde, reaktör içinde granüler veya flok olarak askıda halde bulunan mikroorganizmalar mevcuttur (Demir ve diğ., 2000). Genellikle ön ve son çöktürme çamurları gibi partiküler maddeler içeren atıkların arıtımında kullanılırlar (Korkut, 2012). Bağlı büyüyen sistemler sabit filmli ya da biyofilm sistemler olarak da adlandırılırlar. Biyokütle inert maddelere film olarak bağlanmış bakterileri kapsar (Demir ve diğ., 2000). En çok gıda atıkları gibi çözünür organik atıkların arıtımı için uygundur. Hibrit sistemler ise çözünür atıklarda en iyi sonucu vermekle birlikte hem çözünür hem de partiküler maddelerin arıtımında kullanılabilir (Korkut, 2012).

**Tablo 2.6:** Anaerobik askıda büyüyen, bağlı büyüyen ve hibrit sistemlerin karşılaştırılması.

Faktör	Askıda Büyüyen	Hibrit Sistemler	Bağlı Büyüyen (Biyofilm)
Ulaşılabilir biyokütle konsantrasyonu	Düşük	Yüksek	Yüksek
Ulaşılabilir SRT	Düşük	Yüksek	Yüksek
Partiküllü atıksulara uygunluğu	Uygun	Kısmi giderim	Düşük giderim
Çok konsantre atıksulara uygunluğu	Uygun	Uygun değil	Uygun değil
Seyreltik atıksulara uygunluğu	Uygun değil	Uygun	Uygun
Giderim verimi	Sınırlı	Yüksek	Yüksek
Değişen debilere ve toksik etkilere dayanımı	Düşük SRT nedeniyle sınırlı	Uzun SRT nedeniyle yüksek direnç	Uzun SRT nedeniyle yüksek direnç
Güç gereksinimi	Genellikle çok düşük	Çıkışta geri devir varsa daha yüksek	Yatak malzemesi akışkansa yüksek olabilir

### 2.5.1. Askıda Büyüyen Sistemler

#### 2.5.1.1. Klasik Anaerobik Çamur Çürütücüler

Klasik anaerobik çürütücüler; tam karışım ve geri devirsiz reaktörlerdir. Geri devirsiz olduklarından SRT, HRT'ye eşittir. Yavaş çoğalan metan bakterilerinin sistemden yıkanmaması için SRT en az bakterilerin spesifik büyüme süresi kadar olmalıdır.



Pratikte SRT 15–20 gün alınır. Hacmin çok büyük olması ve çıkıştaki AKM konsantrasyonunun yüksek oluşu gibi mahsurları dolayısıyla endüstriyel atıksuların arıtımında pek kullanılmazlar (Öztürk, 2007).

#### **2.5.1.2. Anaerobik Kontakt (Temas) Reaktörü (ACR)**

Anaerobik kontakt reaktörler esas olarak harici çamur çöktürme tankı olan sürekli karışım tank reaktörlerdir. Reaktörden sonra sıvı–gaz ayırıcı ve çöktürme tankı gelir. Çamur tanelerine tutunan biyogaz, çamurun yüzme problemine neden olabilmektedir. Bu yüzden faz ayırıcı, reaktör karışımındaki biyogaz baloncuklarını ayırmaktadır. Yüksek SRT’yi sağlamak için çöktürme tankında çöktürülen çamur reaktöre geri devredilir. Anaerobik kontakt reaktörler yüksek AKM konsantrasyonuna sahip atıksular için uygundur. Mikroorganizmalar partiküllere tutunarak çökebilirliği şekillendirmektedirler. Tipik bir anaerobik kontakt reaktörde biyokütle konsantrasyonu 4–6 g/L’dir. Çökebilirliğe göre maksimum 25–30 g/L gibi yüksek konsantrasyonlara ulaşabilmektedir. OLR hızları 0.5 ila 10 kgKOİ/m<sup>3</sup>.gün arasındadır (Khan, 2008).

#### **2.5.1.3. Yukarı Akışlı Anaerobik Çamur Yataklı Reaktör (UASB)**

Anaerobik atıksu arıtımında en geniş kullanım alanına sahip yüksek hızlı anaerobik reaktör tipidir (Lettinga, 1994). Yukarı akışlı çamur yataklı reaktörlerinin en önemli ve karakteristik özelliği, faz ayırıcılarının bulunmasıdır. Faz ayırıcıların sıvı fazdan kaçan biyogazı toplamak, reaktörün üst kısmındaki askıda katı maddenin çökmesini sağlamak, çıkış suyundaki AKM konsantrasyonunu düşük seviyede tutmak ve kesikli olarak gelebilecek yüksek hidrolik yüklerde yükselen çamura alan yaratmak gibi dört önemli fonksiyonu vardır (Yılmaz, 2004).

Çökelme hızı çok yüksek ağır aktif granüler çamur yatağı sayesinde HRT’nin 3–4 saat gibi değerler almasında dahi biyokütle kaybı olmaksızın sistem işletilebilmektedir. Bu reaktörlerin anaerobik akışkan yataklı reaktörler ve anaerobik filtreler kıyasla yüksek organik yüklerden daha az etkilenme, yüksek aktiviteli çamur içeriği, tıkanma probleminin olmaması ve ilk yatırım maliyetinin az olması gibi avantajları vardır. Sistemin tasarımı ve işletimi, mikroorganizmaların granülleşmesinin sağlanabilmesine bağlıdır. Granülleşme atıksu karakterine bağlıdır (Ubay, 1993).

Floküler çamur içeren yukarı akışlı havasız çamur yataklı reaktörlerde, girişteki askıda katılar biyokütlenin metanojenik aktivitesini düşürdüğü için yüksek miktarda AKM içeren atıksuların arıtımında granülasyon prosesi gerçekleşmeyebilir. Ayrıca bu sistemlerin; organik şok yüklere karşı hassas olması, alan ihtiyacının fazla olması gibi dezavantajları da mevcuttur. Buna ilaveten işletmeye almak uzun bir periyot gerektirir. İşletmeye alma süresini kısaltmak için granüler aşı gerekmektedir (Rajeshwari ve diğ., 2000).

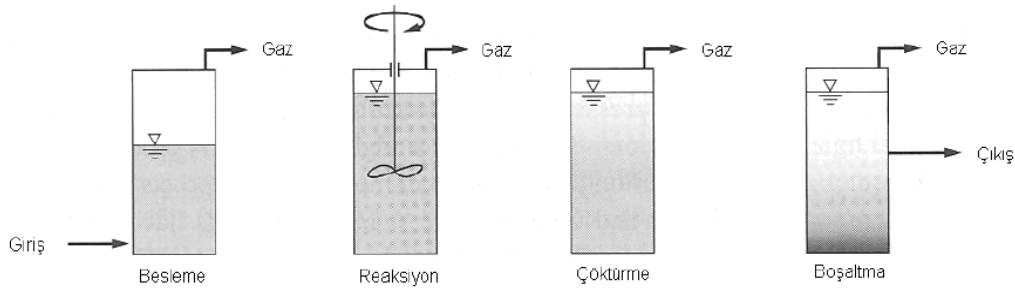
#### 2.5.1.4. Anaerobik Ardışık Kesikli Reaktör

Ardışık kesikli anaerobik reaktörler (AnAKR), kesikli olarak çalıştırılan ve birbiri ardına gelen adımlardan oluşan bir anaerobik prosestir. Kabaca, doldur-boşalt sistemler olarak düşünülebilir. AnAKR'de 4 temel işlem adımı vardır.

Bunlar sırasıyla ifade edilecek olunursa;

1. Besleme
2. Reaksiyon
3. Çöktürme
4. Sistemin boşaltılmasıdır

Besleme, reaksiyon, çöktürme ve boşaltma işlemleri aynı reaktör içinde gerçekleştirilir. Ayrıca bir çökeltme tankına ihtiyaç yoktur (Gürtekin, 2005).



**Şekil 2.2:** Ardışık kesikli reaktör sisteminin genel proses akım şeması.

Besleme hacmi; HRT ve OLR'ye bağlı olarak hesaplanır. Reaksiyon adımında substrat metana dönüştürülür. Burada bekleme süresi; atıksuyun sıcaklığına, biyokütle konsantrasyonuna ve istenen çıkış suyu kalitesine bağlı olarak belirlenir.

Bu adımda sistem mekanik karıştırıcılar vasıtasıyla karıştırılır. Çöktürme adımında karıştırma işlemine son verilir. Burada geçen süre biyokütlenin çökebilirliğine bağlı olarak değişir. AKM konsantrasyonu ve substrat/biyokütle (F/M) değeri çökeltme hızlarına etki eden iki önemli parametredir. Son aşama olan sistemi boşaltma aşamasında, reaktörün üst fazından arıtılmış su alınır. Çekilecek suyun miktarı sisteme alınan atıksu miktarına eşittir. AnAKR' ler sürekli karıştırmalı sistemlere göre daha fazla biyokütleyle sahiptirler ve ayrı bir filtrasyon ünitesi de gerektirmez. SRT, OLR, HRT ve döngüsel reaksiyon süreleri sistem performansını etkileyen başlıca etkenlerdir (Korkut, 2012).

Sistemin avantajları;

- Ön çöktürme ve son çöktürme gerekmez.
- Giriş ve filtrasyon üniteleri gibi çıkış yapılarına gerek yoktur
- Çamur geri devrine gerek yoktur
- Sistemlerin işletilmesi esnek ve kolaydır.

Dezavantajları ise;

- Reaksiyonu kontrol etmek için bir kontrol sistemi gerekliliği
- Sistemden biyokütle kaybının yaşanması olarak sayılabilir (Saraphiroma ve diğ., 2011).

#### **2.5.1.5. Anaerobik Membran Biyoreaktör (AnMBR)**

Aerobik olarak işletilen aktif çamur içerisine bir membran filtrasyon sistemi konulması (MBR) atıksu arıtımında yeni bir perspektif olarak görülse de 1970'lerden beri çalışmalar devam etmektedir. Ancak anaerobik bir aktif çamur içerisine bir membran filtrasyonu konulması Aerobik MBR'den daha yenidir (McCarthy, 2010).

AnMBR anaerobik arıtmanın avantajlarını bir membran modülü ile birleştirerek hibrit bir arıtma sistemi oluşturmuştur. AnMBR'de membran modülü batık (dâhili) ya da haricidir. AnMBR ile ilgili detaylı bilgi 'Anaerobik Membran Biyoreaktörler' başlığı altında ileriki bölümde verilmiştir.

## 2.5.2. Sabit Film Sistemler

### 2.5.2.1. Anaerobik Filtreler (AF)

Anaerobik filtreler, substrat ile onu parçalayan bakteriler arasında daha fazla temas yüzeyi elde edilmesi amacıyla tasarlanmıştır. Yüksek hızlı arıtma sistemi olarak kuvvetli organik atıksuların arıtımında kullanılması için uygundur (Öztürk, 2007). Filtrelerde yüksek KOİ değerine sahip atıksuların yanı sıra düşük yüklerdeki atıksular da arıtılır, hidrolik, organik ve toksik etkilere karşı dayanıklıdır, çamur bekleme süreleri yüksek, çamur üretimi düşük ve biyokütle kaybı azdır (Yılmaz, 2004).

Anaerobik filtre dizaynının en önemli parametrelerinin,

- Hidrolik bekletme süresi,
- Dolgu malzemesi tipi,
- Akımın yönü, olduğunu saptanmıştır.

### 2.5.2.2. Akışkan ve Genişletilmiş Yataklı Anaerobik Reaktör (FBR, EBR)

Reaktörler içerisindeki biyokütle kum, antrasit, aktif karbon gibi inert medyaya tutunarak biyofilm oluşturur. Akışkan yataklı reaktörlerde bu maddelerin çapları yaklaşık 0.1–0.8 mm'dir. Reaktördeki 10–25 m/s gibi çok yüksek yukarı akış hızlarıyla çalışılabilir. Çok yüksek organik yükler (40–60 kgKOİ/m<sup>3</sup>.gün) uygulanabilen ve HRT'yi 1.5–3 saate indirilebilen bu sistemin pH ve sıcaklık dalgalanmaları, yükleme ve KOİ'deki piklere karşı toleransı oldukça yüksektir (Öztürk, 2007).

Ayrıca yatak genişliği çöken çamurun 3 katı hacmine ulaşabilir. Bu da biyofilmdeki substrat difüzyonunun oldukça iyi olduğunu gösterir. Ayrıca tıkanma ve kısa devre gibi problemler oluşmaz. Diğer reaktör konfigürasyonlarına göre bütanol üretimi oldukça yüksektir. Kesikli sistemlerde 0.10–0.38 g/L.saat bütanol üretimi varken akışkan yataklı reaktörlerde 4.5–15.8 g/L.saat'tir. Dezavantaj olarak işletme zorluğu ve yüksek sirkülasyon maliyeti sayılabilir. Genişletilmiş yataklı reaktörler akışkan yataklı reaktörlerle çok benzerlik gösterir. Ancak 2 temel fark vardır. Genişletilmiş yataklı reaktörlerde 0.3–3 mm gibi geniş çaplı medya kullanılır ve genişletilmiş çamur birim hacimde daha küçük temas alanına sahiptir.

Akışkan yataklı reaktörlere göre inert medya daha hareketsizdir. Ayrıca yukarı akış hızı çamur yatağının ancak %15–30 genişlemesini sağlamaktadır (Khan, 2008).

### **2.5.2.3. Perdeli Anaerobik Reaktör**

Bu tip reaktörlere, atıksu akımının perdelerle yukarı akış moduna getirildiği seri bağlı anaerobik çamur yataklı reaktörler olarak bakılabilir. Reaktördeki çamur (biyokütle) gaz üretimi ve sıvı akımı etkisiyle yukarı/aşağı hareket ederken aynı zamanda boyuna yönünde de yavaş bir hızla çıkışa doğru ilerler. Perdeli anaerobik reaktörlerde biyokütlenin granüler yapıda olması gerekmez. Ortalama 4–5 kademeli olarak uygulanan reaktörlerde HRT 6–24 saat, reaktör biyokütle konsantrasyonu 4–20 g/L aralıklarında değişmektedir. Evsel atıksuların 18–28°C’de arıtımı için 2.2 kg/m<sup>3</sup>.gün’lük hacimsel yüklerde %90’lık KOİ giderimlerinin elde edildiği bildirilmektedir (Öztürk, 2007).

### **2.5.2.4. Genişletilmiş Granüler Çamur Yataklı Reaktörler (EGSB)**

EGSB reaktörler hem UASB, hem de FBR biyofilm proses özelliklerinin bir kombinasyonudur. FBR özellikleri ele alınırsa; burada inert maddeyle oluşan biyofilm, granüler çamurdur. Granüler çamur oluşturulurken floküler çamur sistemden yıkanmış olur. UASB’lerde reaktörde oluşan ölü noktalar farklı reaktör dizaynı gereksinimini getirmiş ve reaktörler ince uzun tasarlanmıştır. Böylece daha yüksek temas yüzeyi ve 4–10 m/saat gibi yukarı akış hızlarında çalışma imkanı doğmuştur. Ölü noktalarda oluşmamıştır. Kimi araştırmacılar EGSB reaktörleri tam karışımli reaktörler olarak kabul eder. Yukarı akış hızı ile substrat giderimi arasında direkt bir bağlantı kurulamasa da granüler çamurun boyutu ve reaktör iç yapısının önemli olduğu tespit edilmiştir. EGSB reaktörler de bir diğer yapı da geri devir ve sirkülasyondur. İnce uzun reaktörün üst kısmından çıkış atıksuyu giriş atıksuyu ile karıştırılarak yeniden dozlanır. Bu da toksik ve yüksek yüklemelerde seyreltme sağlar. 40 kgKOİ/m<sup>3</sup>.gün e kadar yükleme yapılabilir. Ancak dezavantaj olarak düşük askıda katı ve koloidal madde giderim verimi mevcuttur ve de seyreltik atıksularda daha iyi verim eldesi mümkündür (Seghezze ve diğ., 1998).

### 2.5.2.5. İki Kademeli Anaerobik Arıtma Sistemleri

Anaerobik arıtma sistemleri asit ve metan üretiminin tek bir reaktörde meydana geldiği tek kademeli reaktör şeklinde uygulanmak yerine, bu iki kademenin ayrıldığı iki kademeli (asit reaktörü–metan reaktörü) reaktörler tarzında da uygulanabilmektedir. Faz ayırımına gitmek suretiyle anaerobik arıtmada organik yükün %50'ye yakın oranda artırılması mümkündür. Böyle bir uygulama ile toplam hacimde de %30–40 oranında bir küçülme sağlanabilmektedir. Tam karışımli bir havasız tank veya derin havasız iki kademeli ve tek kademeli anaerobik reaktörler için işletme durumlarının genel karşılaştırılması Tablo 2.7'de verilmektedir (Öztürk, 1999).

**Tablo 2.7:** Tek kademeli ve iki kademeli sistemlerin işletimlerinin karşılaştırılması.

	<b>Tek Kademeli</b>	<b>İki Kademeli</b>
<b>Avantajları</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>–Daha az yatırım maliyeti</li> <li>–İşletme ve kontrol kolaylığı</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>–Daha hızlı işletmeye alma</li> <li>–Prosesin daha kararlı olması</li> <li>–Arıtma veriminin daha yüksek olması</li> <li>–Katı organik maddelerin daha iyi parçalanması</li> </ul>
<b>Dezavantajları</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>–Daha uzun sürede işleme alma</li> <li>–Daha kararsız proses</li> <li>–Organik yük değişimlerine hassaslık</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>–Daha yüksek yatırım maliyeti</li> <li>–Kontrolünün daha zor olması</li> <li>–pH'nin sürekli kontrolünün gerekliliği</li> </ul>

## 2.6. ANAEROBİK SÜREÇLERİN İZLENMESİ ve KONTROLÜ

Havasız ayrışmanın istenilen düzeyde olabilmesi için arıtma sisteminin sürekli izlenmesi ve kararsızlıklara karşı gerekli tedbirlerin zamanında alınması gerekir. Etkili bir işletme ve izleme sonucu, yüksek verimli arıtmanın sağlanması, metana dönüşüm oranının yüksek olması ve olabildiğince az arıtma çamuru oluşması gibi yararlı sonuçlar elde edilir.

### 2.6.1. Proses Kontrolü

Proses kontrolünün amacı arıtma sistemindeki düzensizliklerin mümkün olan en erken sürede tespit etmektir. Havasız arıtmada proses kontrolü bakımından dikkatle izlenmesi gereken parametreler Tablo 2.8’de verilmektedir. Prosesin izlenmesi amacıyla, bu parametrelere ilaveten özellikle SRT ve atık kompozisyonunun da kontrolü gereklidir. Kararlılığını kaybeden bir anaerobik reaktörde dengesizlik ilk önce sistemdeki UYA konsantrasyonunun artması sonucu pH’da ani bir düşüş ile kendini gösterir. pH’da gözlenen düşüşten bir süre sonra alkalinite de ani azalma gözlenir. Bu esnada gaz üretiminin yavaşlaması nedeniyle gaz debisinde azalma ve gazdaki metan yüzdesinde düşüş olur. Bunların sonucu olarak reaktör çıkışındaki KOİ konsantrasyonu yükseltir ve sistemin verimi düşer (Korkut, 2012).

**Tablo 2.8:** Havasız arıtma proses kontrolü için izlenmesi gereken parametreler (Öztürk, 1999).

Sıvı fazda	Gaz fazında
UA	Gaz üretim hızı
pH	Metan veya CO <sub>2</sub> üretim hızı
Alkalinite	Biyogazdaki CO <sub>2</sub> yüzdesi
L <sub>v</sub>	Biyogazdaki H <sub>2</sub> yüzdesi
KOİ	
Sıvı seviyesi	
Çözünmüş H <sub>2</sub>	

### 2.6.2. Proseste Kararsızlıklar

Kararlılığını kaybeden bir anaerobik reaktörde dengesizlik ilk önce sistemdeki toplam uçucu asit konsantrasyonunun artması sonucu pH’da ani bir düşüş ile kendini gösterir. pH’da görülen düşüşten bir süre sonra alkalinite de ani azalma gözlenir. Bu esnada gaz üretiminin yavaşlaması nedeniyle gaz debisinde azalma ve gazdaki metan yüzdesinde düşüş olur. Bunların sonucu olarak reaktör çıkışındaki KOİ konsantrasyonu yükselir ve sistemin verimi düşer. Proses stabilitesi kaybolan bir anaerobik reaktörün tekrar kararlı hale gelmesi için öncelikle pH: 7 civarına getirilir. Kararsızlığa neden olan sebepler belirlenir ve uygun tedbirler uygulanır. Bazı kararsızlık durumlarında reaktörde pH’ın artırılmasına ve organik yükün azaltılmasına rağmen sistemde uçucu asit konsantrasyonu düşmeyebilir. Bu durum, uçucu asidin propiyonik asit ağırlıklı olduğunu göstermektedir.

Bu durumda, reaktör iyice seyreltilmiş atık veya temiz su ile yıkanır. UYA konsantrasyonu normal seviyeye geldikten sonra OLR kademeli olarak arttırılır. Gaz debisindeki düşme ve CH<sub>4</sub> yüzdesindeki azalma havasız reaktörlerde kararsız durumun iyi bir göstergesidir. İyi işletilen reaktörlerde metan yüzdesi %70'in üzerindedir. Bu değer %65'in altında ise sistem dengesi bozulmuş demektir (Alvarez, 2003) .

**Tablo 2.9:** Anaerobik reaktörlerdeki kararsızlıklar ve tahmini sonuçları (Öztürk, 1999).

Kararsızlıklar	Oluşabilecek Problemler	Sonuçları
Besleme debisinin artması	Mikroorganizma yıkanması Metanojenlerin bekleme süresinin azalmasından etkilenmesi	Metan yüzdesinin düşmesi pH'in düşmesi Alkalinitenin düşmesi Gaz üretim hızının düşmesi
Yükleme artışı Toksik madde varlığı Sıcaklık salınımlar Oksijen varlığı	Öncelikle metanojenler etkilenebilir Uçucu yağ asiti birikmesi	Uçucu yağ asiti konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak pH düşmesi Asetik asit haricindeki uçucu asitlerin birikmesi

## 2.7. MEMBRAN BİYOREAKTÖRLER (MBR)

### 2.7.1. MBR'lerin Tarihçesi ve Gelişimi

MBR'lerin günümüze gelene kadar 3 temel nesli ortaya çıkmış ve 4. nesil de gelişme aşamasındadır (Crawford vd., 2000). Tablo 2.10'da MBR'lerin tasarım kriterlerine göre gelişimi özetlenmiştir. Kentsel veya evsel atıksu arıtımı için kullanılan 1. nesil MBR'ler daha çok küçük debilerde, kanalizasyona bağlı olmayan bölgelerde ve atıksu geri kazanım ve kullanımı için uygulanmışlardır. Örneğin, karavan parkları, uydu yerleşimleri, kayak merkezleri ve ofis kompleksleri kullanım alanları olmuştur. Bunlar işletim kolaylığının ve değişken yüklerin karşılanabilirliğinin önemli olduğu tesislerdir. 1. nesil MBR'lerde 15000–25000 mg/L AKM ve 50 gün veya daha fazla SRT uygulanmıştır. Çok yüksek SRT'den dolayı bu sistemler biyolojik arıtım açısından oldukça kararlı ve nispeten problemsizdir. Yüksek kalitede çıkış suyu, tam nitrifikasyon, az çamur miktarları ve seyrek çamur atımı ve az değişkenlikteki çıkış suyu kalitesi bu neslin avantajları olmuştur (Crawford v., 2000).



**Tablo 2.10:** Tasarım kriterlerine göre MBR'ların gelişimi (Crawford vd., 2000)

<b>Parametre</b>	<b>1. Nesil</b>	<b>2. Nesil</b>	<b>3. Nesil</b>
SRT (gün)	50+	20+	<10 - 15
AKM (mg/L)	20000+	20000	10000
NH <sub>3</sub> giderimi	Var	Var	Var
Toplam azot giderimi	Yok	Var	Var
Fosfor giderimi	Yok	Var	Var

1. nesil uygulanabilirliğinin artması ve teknolojik gelişimler sonucu 2. nesil MRB'ler devreye girmiştir. 2. nesil MBR'lerin en önemli iki özelliği MBR'lere biyolojik nütriyent (azot ve fosfor) giderimi özelliğinin eklenmesidir. Tam nitrifiye eden bir tesisde, azot giderimi aerobik bölümde oluşan nitratın AKM ile anoksik bölüme geri döndürülmesi ve anoksik bölümde de denitrifikasyon sonucu nitratın azota indirgenmesi ile gerçekleşmektedir. Denitrifikasyon ile aynı zamanda alkalinite geri kazanımı da elde edilir. 2. neslin diğer bir özelliği de kimyasal fosfor giderimi için MBR'lere metal tuzlarının eklenmesidir. Tesislerde elde edilen sonuçlara göre çıkış fosfat konsantrasyonları 0.1 mg/L'den azdır (Crawford vd., 2000).

İlk uygulamalarda, metal tuzlarının eklenmesi ile MBR'de AKM konsantrasyonları sabit SRT'de 25000 mg/L gibi yüksek değerlere çıkmıştır. Dolayısıyla, sonraki uygulama veya işletme periyotlarında SRT azaltılmıştır. 2. nesil MBR'lerde bundan dolayı AKM ve SRT sırasıyla 15000–20000 mg/L ve minimum 20 gün olmuştur. 3. nesil MBR'lerdeki ana hedefler membran akısını ve kapasitesini artırabilmek, sistem SRT ve AKM'sini azaltabilmek ve toplam maliyeti optimize edebilmek olmuştur. Buna bağlı olarak 3. nesil MBR'lerde sadece üretici firmaların değil, arıtma tesisi işletmecileri ve mühendislik-danışmanlık firmalarının da sorumlulukları artmaya başlamıştır. Daha düşük AKM konsantrasyonları (10000 mg/L civarı) ile çalışılması süzüntü suyu akısını da artırmıştır (Crawford vd., 2000). Azaltılan AKM ve SRT (gerekli biyolojik proses kinetiğinin yakalanması açısından) 3. nesil MRB'lerin temel özelliğidir. Ancak bu olumlu değişiklikler diğer yandan bazı proses ve tasarım olumsuzlukları da meydana getirmiştir. Azaltılan SRT uzun süreli iç solunum ihtiyacı için gereken enerjiyi gerektirmese de, daha yakın ve etkin proses kontrolü gerektirip, günlük OLR varyasyonlarının etkisi açısından problemler çıkarabilmektedir (Yiğit, 2007).

Daha düşük AKM ile çalışmak membran ekipman maliyetini azaltmakta ve pik debileri karşılayabilme kapasitesini artırmaktadır. Ancak aynı zamanda da gerekli reaktör hacmini ve üretilen atık çamurun hacmini artırmaktadır. Son birkaç yıl içinde inşa edilen veya tasarımı yapılmakta olan MBR'lere bakıldığında sadece toplam sayının değil, aynı zamanda çok daha büyük skalada debileri arıtacak MBR'lerin de arttığını görmekteyiz (Crawford vd., 2000; Judd, 2006;Chae ve Shin, 2007).

Tasarım yaklaşımı açısından günümüzdeki tecrübenin geliştirilmesi gereken temel husus küçük- veya orta-ölçekteki uygulama tecrübelerinden büyük-ölçeğe geçiştir. Örneğin, 3000 m<sup>3</sup>/gün debisindeki bir MBR makul sayıda modüler ünitelerle tasarlanabilir. Öte yandan büyük debiler için tasarımda benzer büyüklükte daha fazla modüler ünite mi, yoksa daha büyük modüllerin mi kullanılacağı seçilmek zorundadır. Etkili temizlik için sınırlı sayıda büyük modüller tercih edilir. Öte yandan, etkili geri yıkama ve dengeli debi tasarımı açısından her modülün etkin büyüklüğünde sınırlamalar olabilir. Büyük tesislerdeki diğer potansiyel bir zorluk da sürekli ve periyodik temizleme mekanizmalarının tasarımıdır. Küçük tesislerde membran modüllerinin tankdan çıkartılıp, harici olarak temizlenip, tekrar tanka konumlanması etkili olsa da bu yöntem büyük tesislerde pratik olmayabilir. Dolayısıyla büyük tesislerde temizleme yönteminin etkinliği üretici firmalar arasındaki temel rekabet noktalarından bir tanesidir.

MBR'lerde tecrübenin az olduğu diğer bir husus da çamur işleme prosesleriyle ilgilidir. Günümüze kadar çoğu küçük ölçekli MBR uygulamaları atık çamurları için aerobik çamur stabilizasyonu, susuzlaştırma veya stabilizasyon sonrası direk araziye serme işlemini uygulamıştır. Büyük tesislerde ise fazla miktarlardaki çamurdan dolayı önce çamur yoğunlaştırma, sonra aerobik veya anaerobik çürütme ve susuzlaştırma kademeleri gerekmektedir. Şu ana kadar az uygulamadan dolayı MBR çamurlarının yoğunlaştırılabilirliği ve çamurların aerobik veya anaerobik olarak hızlı stabilizasyonu hakkında yeterli araştırma çalışması yoktur. MBR çamurları yönetimi için araştırma geliştirme faaliyetleri şu an 4. nesil MBR'lerin temel hususlarından birisidir (Yiğit, 2007).

### 2.7.2. MBR'lerin Yapısı ve Çalışma Prensipleri

MBR, membran ekipmanı sayesinde arıtılmış su ve biyokütlenin fiziksel olarak filtrasyon ile ayrıldığı süspansiyon büyüme modundaki bir biyokimyasal oksidasyon (aktif çamur gibi) prosesidir. Konvansiyonel aktif çamur prosesinde iki ayrı tankta gerçekleşen biyokimyasal oksidasyon (havalandırma tankında) ve su/biyokütle ayrımı (sedimentasyon ile çökeltim tankında) MBR'lerde tek tankta gerçekleşmektedir. Bu tank içinde havalandırma suretiyle aktif çamur oluşturulmakta, tankın içinde suda gömülü olan membran kasetlerindeki fiberlerin ya da düz tabaka membranların çok küçük gözeneklerinden vakum uygulanarak arıtılmış su çekilmekte ve biyooksidasyon ile karbon giderimini yapan biyokütle tank içerisinde kalmaktadır. Şekil 2.3'de membran fiberlerini içeren bir kaset gösterilmiştir. Şekil 2.4'de ise bir membran kasetinin tankın içerisine konumlanırken çekilen fotoğrafı gösterilmiştir.

Genellikle MF (yaklaşık 0,2  $\mu\text{m}$  gözenek büyüklüğü) ya da UF (yaklaşık 0,01  $\mu\text{m}$  gözenek büyüklüğü) membran üniteleri MBR'lerde kullanılmaktadır. Arıtma sırasında zamanla fiberler üzerinde oluşan kek/kirlenme tabakası (foulant layer) bu gözenekleri daha da küçültmekte ve su/biyokütle ayrımını, askıda katı madde ve mikroorganizma giderme verimini artırmaktadır (Yiğit, 2007).



Şekil 2.3: Bir MBR membran kaseti

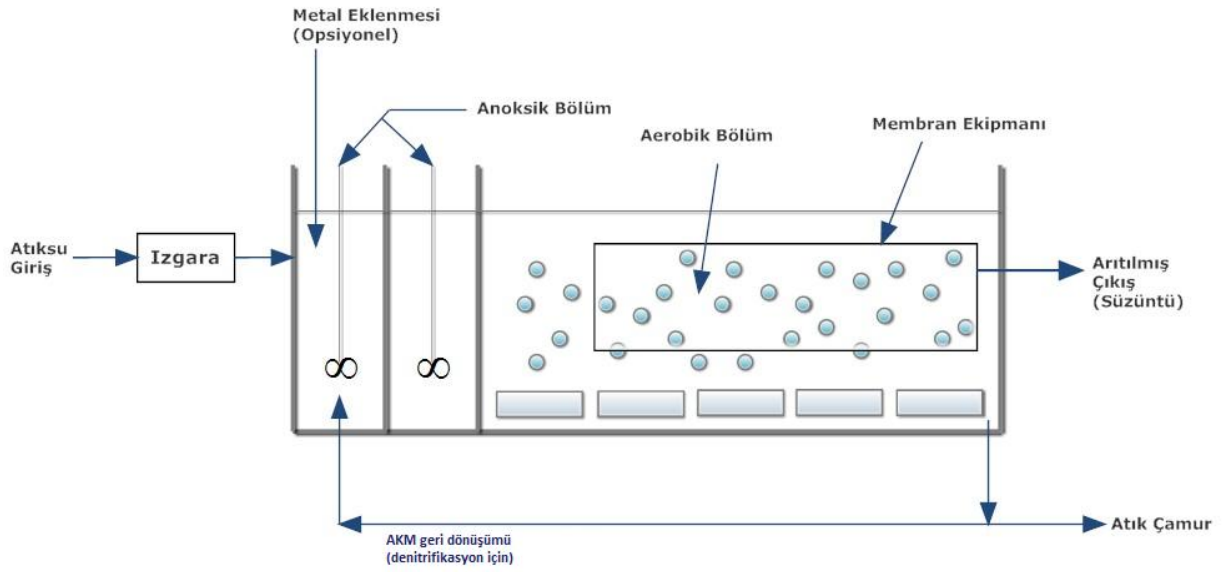


**Şekil 2.4:** Bir membran kasetinin tank içine konumlanması

Tipik bir MBR ünitesi akım şeması Şekil 2.5’de gösterilmiştir. Şekil 2.6’da verilen fotoğraf ise A.B.D.’de bir arıtma tesisinde hizmete alınan MBR ünitesinin üstten görünüşüdür. Atıksudaki membranları tıkayabilecek büyük çaplı materyalleri (bez, plastik, kağıt parçaları gibi) ayırmak için mekanik kaba ve ince ızgaradan (1–2 mm çaplı) geçen atıksu direk olarak ön çökeltme gerek olmadan MBR tankına girmektedir. Ancak giriş askıda katı madde muhtevası nispeten fazla olan atıksularda MBR ünitesinden önce ön çökeltim de uygulanabilmektedir. Daha küçük çaplı ( $\approx 0,1-1$  mm) ve daha yüksek tutma kapasitesi olan döner tambur ızgaralar genellikle MBR sistemlerinde konvansiyonel ızgaralara tercih edilmektedir (Kitiş ve diğ., 2009).

MBR tankının giriş bölümü kapalı ve havalandırmasız yapılarak anoksik şartlar sağlanıp denitrifikasyon uygulanabilir. Bunun için havalandırma tankında nitrifikasyon ile oluşan nitrat biyokütle geri döngüsü ile anoksik tanka geri pompalanır. Böylece isteğe bağlı olarak organik karbon gideriminin yanında amonyak azotu giderimi de sağlanır. Eğer fosfor giderimi de amaçlanırsa tankın ilk giriş kısmına bir anaerobik bölüm eklenip fosfor da biyolojik olarak atıksudan giderilebilir. Dolayısıyla MBR prosesi biyolojik nütrient giderimi için de uygundur (Judd, 2006).

Bazı sentetik toksik organik maddelerin, fosforun (kimyasal olarak giderim için) veya ağır metallerin (her ne kadar evsel atıksularda genellikle sorun olmasa da) giderimi istenirse opsiyonel olarak koagülasyon/flokülasyon işlemi için bazı metalik koagülantlar suya eklenebilir. Tüm bu özellikler MBR'leri çok esnek bir arıtma prosesi haline getirir. Vakum ile membran fiber gözeneklerinden çekilen arıtılmış su konvansiyonel sistemlere göre çok daha yüksek kalitededir. Oluşan atık çamur diğer konvansiyonel sistemlerde olduğu gibi nihai bertaraf için proses edilir ve gübre olarak tarım, rekreasyon arazilerinde kullanılabilir (Yiğit, 2007).



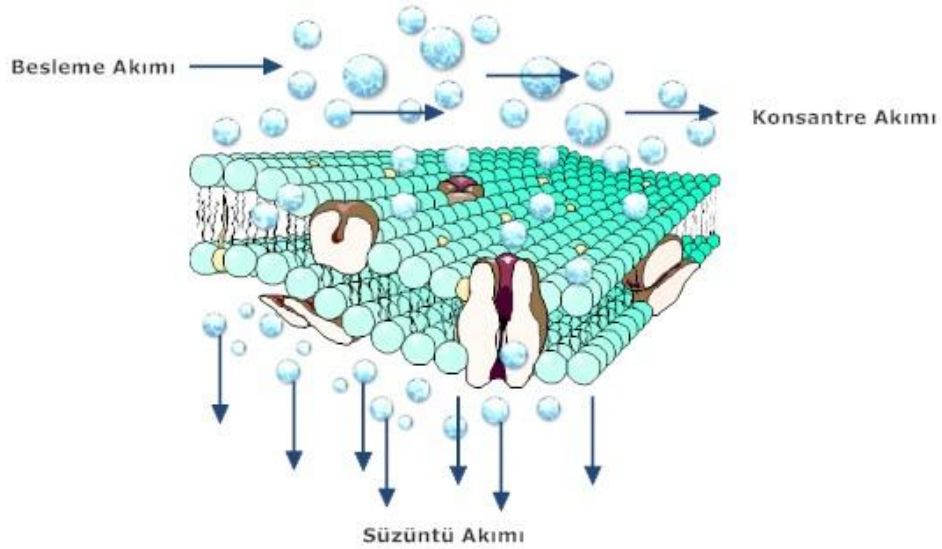
Şekil 2.5: Tipik bir MBR sistemi akım şeması



Şekil 2.6: Bir MBR ünitesinin üstten görünüşü

MBR'ler kompakt sistemler olduğu için konvansiyonel sistemlere göre çok daha az arazi gereksinimi vardır. Dahili sistem MBR'lerde tüm arıtma aşamaları (havalandırma, sıvı/biyokütle ayrımı ve fiziksel dezenfeksiyon) tek bir tankta gerçekleşmektedir. MBR'lerin belki de en heyecan verici özelliği hâlihazır işletimde olan konvansiyonel aktif çamur sistemlerinin kolaylıkla MBR sistemlerine dönüştürülebilmesidir. Hâlihazır havalandırma tankına batık membranlar yerleştirilerek bu işlem gerçekleştirilebilmektedir (Yiğit, 2007).

Membran Proseslerde ayırma mekanizması, basınç ( $\Delta P$ ), sıcaklık ( $\Delta T$ ), konsantrasyon ( $\Delta C$ ) ve elektriksel potansiyel ( $\Delta E$ ) farkına dayanan sürücü kuvvetlerin etkisi ile gerçekleşmektedir. Bu sürücü kuvvetlerin etkisi ile besleme akımı iki ayrı akıma ayrılır. Membrandan geçen akım 'süzüntü (permeat)', geçemeyen akım ise 'konsantre (konsentrat)' olarak adlandırılır. Membranın gözenek çapından daha küçük olan maddeler membrandan geçerek süzüntüye karışmakta, bu sırada daha büyük moleküller veya çözünmüş maddeler tutularak konsantre akımında kalmaktadırlar. Şekil 2.7'de bu akımların şematik gösterimi verilmiştir (Mulder, 1996, Taşıyıcı 2009).



Şekil 2.7: Membranlarda ayırma mekanizması

### 2.7.2.1. Tasarım ve İşletme Parameteleri

MBR sistemlerinde istenilen işletme koşullarını sağlamak ve istenilen maliyet hesaplarında optimum şartları belirlemek amacıyla tasarım aşamasında ve proses süresince dikkat edilmesi gereken hususlar; besleme suyu, süzüntü suyu, süzüntü suyu akısı, spesifik akı, ortalama transmembran basıncı, sıcaklığa göre normalize edilmiş akının hesaplanması olarak belirlenmiştir. Belirlenen bu tasarım ve işletme parametreleri kullanılan reaktörün dizaynı ve proste uygulanan farklı konfigürasyonlarda farklılık gösterebilir, MBR'lerin genel çalışma prensiplerinde yer alan tanım ve hesaplamalar da kullanılan formüller aşağıda verilmiştir. Bunlar;

Besleme suyu: MBR sistemine gelen giriş suyu.

Süzüntü suyu: MBR sisteminden elde edilen temiz çıkış suyu.

Süzüntü suyu akısı: Membran toplam yüzey alanına bölünmüş süzüntü suyu debisi:

$$J_t = Q_s / A \quad (2.11)$$

$J_t$  = t zamanındaki anlık süzüntü suyu akısı (L/m<sup>2</sup>.saat)

$Q_s$  = t zamanındaki süzüntü suyu debisi (L/saat)

$A$  = toplam membran yüzey alanı (m<sup>2</sup>).

Spesifik akı (permeabilite,  $K$ ): Transmembran basıncına göre normalize edilmiş süzüntü suyu akısı:

$$J_{tm} = J_t / TMP \quad (2.12)$$

$J_{tm}$  = t zamanındaki spesifik akı (L/m<sup>2</sup>.saat /bar)

$J_t$  = t zamanındaki süzüntü suyu akısı (L/m<sup>2</sup>.saat)

$TMP$  = transmembran basıncı (bar).

Ortalama transmembran basıncı:

$$TMP = \frac{(P_{giriş} - P_{çıkış})}{2} - P_{süzüntü} \quad (2.13)$$

$P_{giriş}$  = membran modülü girişindeki basınç (bar)

$P_{çıkış}$  = membran modülü çıkışındaki basınç (bar)

$P_{süzüntü}$  = süzüntü suyu basıncı (bar).



Sıcaklığa göre normalize edilmiş akı hesaplaması: sıcaklığa bağlı su viskozitesindeki varyasyonları dikkate almak için 20°C deki süzüntü suyu akışı şöyle hesaplanabilir (ZENON Env. Inc, 2002):

$$J_{tm}(20^{\circ}C) = \frac{Q_s \times e^{-0.0239 \times (T-20)}}{A} \quad (2.14)$$

$J_{tm}$  = t zamanındaki anlık spesifik akı (L/m<sup>2</sup>.saat)

$Q_s$  = t zamanındaki süzüntü suyu debisi (L/saat)

T = sıcaklık (°C)

A = toplam membran yüzey alanı (m<sup>2</sup>).

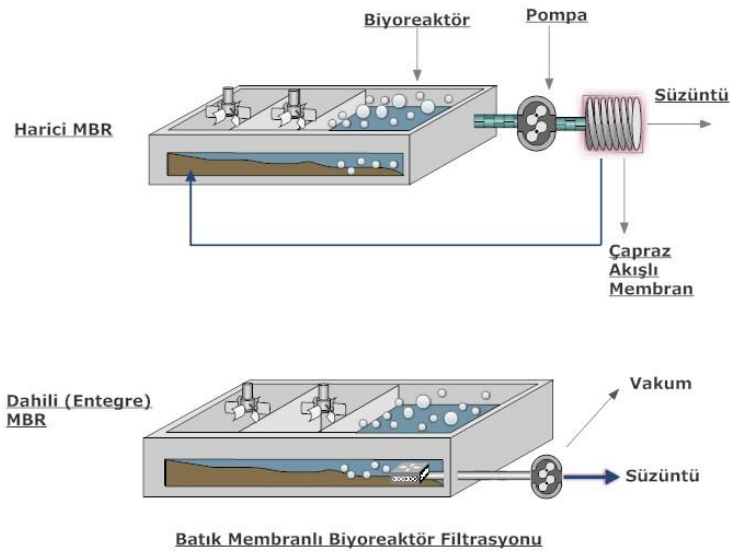
Sistem su geri kazanımı (system recovery): giriş suyu debisine göre geri kazanılan temiz su (süzüntü suyu) debisinin yüzdesi sistem su geri kazanımı olarak ifade edilir:

$Q_s$  = süzüntü suyu debisi (L/saat)

$Q_b$  = giriş suyu debisi (L/saat).

### 2.7.2.2. Membran Konfigürasyonları

Uygulanmakta olan MBR sistemleri harici (sıvı/biyokütle ayırımının çapraz akışlı membran filtrasyonu ile ayrı bir ünite de gerçekleştiği) ve dahili-entegre (sıvı/biyokütle ayırımının biyoreaktör içinde batık membranlar ile gerçekleştiği) olmak üzere 2 ana konfigürasyondadır (Şekil 2.8).



Şekil 2.8: MBR konfigürasyonları



Dahili MBR'lerde farklı amaçlar için genellikle iki tür havalandırma uygulanır. Reaktör tabanındaki difüzörlerden verilen kaba hava kabarcıklı havalandırma ile biyokütlenin oksijen ihtiyacı hedeflenir. Öte yandan membran yüzeyine uygulanan ince hava kabarcıklı havalandırma ile membran yüzeyine maddelerin birikip akıyı azaltması engellenmeye çalışılır. Yükselen hava kabarcıkları membran yüzeyinde türbülanslı karşı akım yaratıp (yaklaşık 1 m/s), membran yüzeyinde materyallerin birikmesini azaltır, böylece sistem daha etkin çalışır. Reaktördeki türbülanslı karışım ve reaktör hidroliginden dolayı iki havalandırma türü de pratikte hem temizleme hem de oksijen ihtiyacı taleplerini karşılayabilir. Diğer bir deyimle uygulamada iki havalandırmanın da sonuçlarını ayırt etmesi zordur. Konfigürasyon seçeneğine karar vermek spesifik uygulamaya bağlı olsa da genellikle dahili MBR sistemleri daha sık uygulanmaktadır. İki konfigürasyonun karşılaştırılması Tablo 2.11'de sunulmuştur.

**Tablo 2.11:** Dahili ve harici MBR'lerin karşılaştırılması (Judd, 2002)

<b>Dahili/Entegre MBR</b>	<b>Harici MBR</b>
Yüksek havalandırma masrafı	Düşük havalandırma masrafı
Düşük pompaj masrafı	Yüksek pompaj masrafı
Düşük Akı (büyük alan gereksinimi)	Yüksek Akı (küçük alan gereksinimi)
Daha nadir temizleme ihtiyacı	Daha sık temizleme ihtiyacı
Düşük işletme maliyeti	Yüksek işletme maliyeti
Yüksek ilk yatırım maliyeti	Düşük yatırım maliyeti

Dahili MBR'ler daha düşük işletme akılarında çalıştırıldıkları için daha fazla geçirimsizliğe (permeabiliteye) dolayısıyla da daha fazla hidrolik verimsizliğe sahiptirler. Düşük akı ile çalışmak dâhili MBR'lerde önemlidir çünkü bu uygulama membran kirlenmesini veya tıkanmasını minimize eder. İleriki bölümlerde tartışılacağı gibi membran tıkanması MBR'lerin en önemli dezavantajlarından birisi olup, maliyeti artırıcı ve işletmeyi zorlaştırıcı temizleme mekanizmalarını gerektirir. Dâhili MBR'ler harici MBR'lere göre daha düşük pompaj masrafları gerektirse de daha yoğun havalandırma ihtiyacı arz ederler. Bunun nedeni havalandırmanın membran tıkanmasını engelleyici ana yöntem olmasıdır. Ayrıca, dâhili MBR'lerde düşük akı ile çalışılması sabit süzüntü suyu debisi üretimi baz alındığında daha fazla membran yüzey alanı (dolayısıyla daha fazla ilk yatırım maliyeti) gerektirir.

Ancak bu dezavantajlara rağmen, orta ve büyük ölçekli kentsel atıksu arıtmaları için genellikle seçilen ve uygulanan konfigürasyon dahili MBR'lerdir (Judd, 2002a). Tablo 2.12'de değişik MBR sistemi üreticilerinin ürünlerinin teknik özellikleri ve karşılaştırılmaları verilmiştir. Değişik ürünlerin teknik avantajları hakkında tartışmalar olsa da temel hususlar membran maliyetleri, sistem bütünlüğü, işlerliği, tıkanma kontrolü ve müteakip temizleme mekanizmasıdır. Membran üretim maliyetlerinin gittikçe düşmesi ve MBR uygulamalarının gittikçe artmasına rağmen bu yeni teknoloji alanında üzerinde daha çok çalışılan konu ve dikkate alınması gereken husus membranların tıkanmasıdır. Çünkü membranların tıkanması pompaj ve havalandırma gereksinimlerini direk etkileyip dolayısıyla da sistem maliyetini önemli ölçüde etkiler. Daha az tıkanan veya ucuz maliyetle daha kolay temizlenebilen membranların geliştirilmesi için yoğun araştırma-geliştirme çalışmaları yapılmaktadır (Kitiş ve diğ., 2009).

**Tablo 2.12:** MBR sistemi üreticilerinin ürünlerinin teknik özellikleri (Judd, 2002a; 2006)

Parametre	Kubota	Mitsubishi Rayon	Zenon	Orelis veya Wehrle
Membran Geometrisi	Düz tabakalı (flat plate)	Gözenekli fiber (hollow fiber)	Gözenekli fiber (hollow fiber)	Tübüler
Proses konfigürasyonu	Dahili (batık)	Dahili (batık)	Dahili (batık)	Harici
Ortalama hava hızı (m/s)	0.05	0.03	0.1	–
Ortalama sıvı hızı (m/s)	0.5*	–	–	1–3
Transmembran basıncı (bar)	0.05–0.15	0.1–0.5	0.1–0.5	2–5
Akım (L/m <sup>2</sup> .saat)	15–35	20–50	40–70	70–130
Permeabilite (L/m <sup>2</sup> .saat /bar)	250–500	100–200	150–400	25–35

### 2.7.3. MBR'lerin Avantajları

MBR sistemlerinin diğer arıtma sistemlerine kıyasla birçok avantajının yer aldığını söylebiliriz. MBR'lerde biyolojik AKM konsantrasyonları 12000–15000 mg/L değerlerine kadar ulaştırılabildiği için arıtma için gerekli HRT konvansiyonel sistemlere göre azdır. Ayriyeten HRT'nin temel parametreler içerisinde yer alması MBR sistemlerinin ilk yatırım maliyetini azaltıp, işletme kolaylığı da sağlar. MBR'lerde son çökeltim tankı ihtiyacı olmaması da ilk yatırım ve işletme maliyetine azaltıcı yönde artı bir etmendir (Judd, 2001).

MBR'lerde yüksek AKM konsantrasyonlarından dolayı fazla SRT ile işletme yapılabilir. Yirmi günden fazla SRT ile çalışıldığında çeşitli avantajlar ortaya çıkar. Bunlardan birincisi artırılmış iç solunumdan dolayı oluşan yeni biyokütle azalır ve bertaraf edilmesi gereken atık biyokütle miktarının azalması maliyeti düşürür. İkinci olarak, yüksek SRT değerlerinde nitrifikasyon daha verimli gerçekleşir ve nitrifikasyonun çeşitli ortam şartlarından olumsuz etkilenme şansı azalır. Üçüncü avantaj sentetik toksik organik maddelerin biyolojik ayrışmasını sağlayan özel mikroorganizmaların yüksek SRT değerlerinde daha etkin çalışmalarıdır. Yine yüksek AKM konsantrasyonlarında çalışıldığında sisteme fazla organik yüklemeye yapılabilir. Bu yüksek biyokütle konsantrasyonu aynı zamanda şok toksik yüklemelere karşı da daha dayanıklıdır.

MBR'lerin en önemli avantajlarından birisi biyokütle/su ayrımı biyokütlenin çökelebilen özelliğinden bağımsızdır. Bunun nedeni bu ayırım prosesinin çökeltim prensibi ile değil fiziksel filtrasyon ile yapılmasıdır. Dolayısıyla bezer sistemlerde problem olarak ortaya çıkan çökelemeyen biyokütle durumu MBR'lerde yoktur. Aynı zamanda, MBR'lerde MF veya UF ile çok küçük gözeneklerle ayırma yapıldığı için biyokütlenin tamamı tutulur (Ortiz vd., 2007). Buna bağlı olarak deşarj standartlarından birisi olan toplam AKM, MBR'lerde genelde çok düşük olur (yaklaşık 1–3 mg/L). Filtrasyon sonucu bulanıklık da MBR'lerde düşük değerlere düşer (<0,5 NTU) ve çıkış suyu çok berrak bir görünüm alır. Bu kaliteli su üretiminden dolayı özellikle A.B.D.'de bu proses ile arıtılan atıksular geri kazanılmakta ve sulamada (tarımsal, rekreasyon, inşaat alanları, vs), endüstriyel ve diğer alanlarda (proses suları, yangın söndürme, tuvalet pisuarları, vs) kullanılmaktadır (Adham ve Trussel, 2001). MBR'lerde fiziksel biyokütle ayrımı yanında aynı zamanda da çok kaliteli bir fiziksel dezenfeksiyon sağlanmış olur. A.B.D.'de gerek pilot gerekse de gerçek tesislerde MBR'lerin yaklaşık tüm protozoaları giderdiği, 5–6 log, bakteri ve 1–2 log virüs giderimi sağladığı gözlenmiştir. Klorla dezenfeksiyona dayanıklı olan patojenik protozoalardan *Cryptosporidium* ve *Giardia* da MBR'de rahatlıkla tutulur. Bu rakamlar yaklaşık membrandaki 0,1 µm gözenek büyüklüğü dikkate alındığında beklenen rakamlardır. Bu bağlamda düşük bulanıklık yanında çok düşük patojen içerikli arıtılmış su rahatlıkla zirai sulama amaçlı kullanılabilir.

#### **2.7.4. MBR'lerin Dezavantajları**

MBR'de arıtma süreci tek bir havuzda gerçekleştiği için sistemin mekanik kontrolleri açısından konvansiyonel sistemlere göre daha karmaşıktır. MBR uygulamalarında membran gözeneklerinin tıkanması olayı temel bir dezavantajdır. Bu problem akı da azalmaya sebep olur. Bunu engellemek amacıyla belirli aralıklarla geri yıkama yaparak veya basınçlı hava/su ve kimyasal solüsyonlar ile gözeneklerde temizleme işlemi yapılır. Yapılan bu tür membran temizliği ise sistem işletme maliyetine ek olarak yansır. Membranların kendisinde bir maliyete sahiptir. Bu yüzden kullanım süreleri proses ekonomisini direkt etkilemektedir. Biyokütle, kolloidler, çözünebilir organik maddeler, inorganik çökeltiler ve hücre dışı polimerik maddeler gibi çeşitli faktörler membranların çalışmalarını sınırlayabilir. Bunlar membran yüzeylerinde birikerek gözeneklerin tıkanmasına, kek oluşmasına sebep olur.

MBR'lerde katıların birikmesi, genellikle yüzey kesmenin tetiklenmesi ile kontrol edilebilir. Batık bir AnMBR'de bu durum üretilen biyogaz resirkülasyonu ile başarılabilir. Uygulanan gaz debisi kek tabakası gelişiminin kontrol edilmesi için önemli bir işletme parametresidir. Fakat uygulanan sistem için enerji gereksinimlerini etkileyecektir. Membran maliyetleri ve membranların temizlenmesinde kullanılan kimyasalların maliyetleri de işletmede dezavantajdır. Ayrıca yüksek uygulama gerektirdiklerinden enerji, pompa, ve benzeri maliyetler söz konusudur. Membran günümüzde oldukça pahalıdır. Ancak membran konusundaki çalışmalar daha ekonomik membran üretimi yönündedir (Kitiş, 2006).

#### **2.7.5. Anaerobik Membran Biyoreaktörler (AnMBR)**

Atıksuların arıtımında anaerobik sistemler, düşük enerji tüketimi, daha az çamur üretimi, atık stabilizasyonu ve biyogaz eldesi gibi önemli avantajlara sahiptir. Anaerobik sistemlerin bu olumlu yönlerinin yanı sıra, çıkış sularının alıcı ortam standartlarını sağlayamaması ve reaktörden mikroorganizma kaçıışı gibi olumsuz yönleri de bulunmaktadır. Metan bakterilerinin yavaş büyüme hızlarını biyokütle konsantrasyonundan bağımsız hale getirmek amacıyla çamur yaşlarını artırmak, anaerobik biyoreaktörlerde önemlidir. Anaerobik sistemler ile membran sistemleri (harici veya sistem içerisinde batık şekilde) birleştirilerek bu olumsuzluklar giderilmeye çalışılmıştır.

Anaerobik mikroorganizmaların yavaş çoğaldığı biyoreaktörde tüm mikroorganizmaların tam olarak alıkonması için MF veya UF membran modülleri kullanılmaktadır. Son yıllarda AnMBR'ye ilgi oldukça artmıştır. Aerobik membran ile karşılaştırıldığında anaerobik membran biyoreaktör sistemlerinde, enerji maliyeti ve geri döngüyle biyokütle kaçıışı azaltılmakla beraber, oluşan biyogazın püskürtülmesiyle membran yüzeyinin temizlenmesi sağlanabilmektedir (Saddoud vd., 2007; Meng vd., 2009; Ho ve Sung, 2010).

AnMBR, düşük alan ihtiyacı, yüksek kalitede çıkış suyu ve biyokütle yıkanmaksızın kararlı performans sağlayan membran modülün içerisinde alıkonmasını sağlayabildikleri için anaerobik biyoteknolojinin uygulanmasında önemli bir alternatif teşkil etmektedir. Bu avantajlara rağmen AnMBR'ler, membran kirlenmesine bağlı olarak membran performansının olumsuz etkilenmesi, azalan verimlilik ve yüksek temizleme maliyeti, membranların yenilenmesi ve giderilemeyen kek yapısının oluşması gibi önemli dezavantajlara sahiptir. Membran yüzeyinde çamur kekinin meydana gelmesi membran kirlenmesinin baskın mekanizmasını oluşturmaktadır. Kek tabakası çamur, EPS, organik ve inorganik partiküller gibi farklı kirleticilerin adsorpsiyonu, depolanması ve birikmesinden dolayı membran yüzeyinde reddedilen gözenekli bir tabaka olarak tanımlanabilir. MBR'lerde kek tabakasının oluşumu filtrasyon verimini etkileyen bir faktördür.

Literatürlerde (Meng vd., 2009) porozite, yoğunluk ve EPS, mikrobiyal popülasyon ve kek tabakasındaki dağılımlarını kapsayan kimyasal kompozisyon ile ilgili detaylı temel bilgilerin eksikliğine işaret edilmektedir. Diğer bir taraftan biyopolimerik protein ve polisakkarit ve inorganik maddeler kekte belirlenebilir. Bunun için membran yüzeylerinde oluşan kek tabakasının fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik yapılarının dağılımını anlaşılması AnMBR proseslerinin filtrasyon performansını ve kek tabaka davranışlarını bilinmesi önemlidir (Lew vd., 2009).

AnMBR'ler ile yapılan çalışmalarda, EPS, SMP, biyopolimerik kümeleşmeler (BPC) ve partikül boyutunu içeren farklı çamur özellikleri belirlenmiş ve böylece farklı membran kirlenme davranışının olduğu saptanmıştır. AnMBR'lerde filtrasyon karakteristikleri, çamur özellikleri (partikül boyutu, EPS, SMP ve BPC gibi) ve çamur kek özellikleri (partikül boyutu, EPS, kirlenici kompozisyonu ve sıkışma durumu) belirlenmiş ve AnMBR sisteminde membran kirlenmesini etkileyen baskın faktörler tanımlanmıştır. Son yıllarda AnMBR çalışmaları arasında harici membran modülleri ve konsantre atıksular üzerinde odaklanmıştır. Tipik olarak çok yüksek KOİ giderimi sağlayan yüksek biyokütle konsantrasyonları elde edilmiştir. Temel işletme sorunu olan membran kirlenmesi hidrodinamik ve çamur özelliği, işletme basıncı ve sıcaklık, membran gözenek boyutu ve malzemesi ve membran akısı ile ilgilidir (Meng vd., 2009; Lew vd., 2009).

Aerobik dahili MBR'nin belli temel prensiplerde AnMBR ile benzer olmasına rağmen, işletme koşullarının optimizasyonu, membran kirlenme mekanizması ve kirlenme kontrol stratejileri ile ilgili AnMBR'nin daha detaylı araştırılması gerekmektedir. AnMBR sistemlerinde hidrodinamik koşullar, membran malzemesi ve modül geometrisi, çamur özellikleri (partikül boyutları, EPS, hidrofobisite, yüzey yükü vb.) gibi faktörlerden bir kaçısı da membran kirlenmesini etkileyen faktörler olarak tanımlanmıştır. Aynı zamanda, batık membran sistemlerinde, toplam filtrasyon direncine kek direncinin katkısının %90'ın üzerinde olduğu rapor edilmiştir. Çamur keki görünürde çamur karışımındaki biyokütleden kaynaklansa da, çamur keki ve karışım çamurunun kirlenme davranışını gösteren bir çalışmada önemli farklılıkların olduğu belirtilmiştir (Wang ve diğ., 2007).

Membran yüzeylerindeki kek oluşumu, çamur kekinin yüksek spesifik filtrasyon direncinde önemli bir rol oynamaktadır. Membran yüzeyinde oluşan kek ile çamur karışım sıvısı kıyaslandığında, daha küçük PSD, daha yüksek EPS ve önemli oranda farklı mikrobiyal topluluğa sahip olduğu belirlenmiştir. Yapılan çalışmalar membran yüzeyinde koloni oluşturan spesifik bakteri kültürlerinin ve/veya küçük flokların bağlanması ile çamur kekinin oluşmaya başladığını ve daha sonraki aşamalarda kek oluşumuna izin veren koşulların artışı sağladığını göstermiştir (Lin vd., 2011).

Membranların biyolojik olarak kirlenmesine katkı sağlayan, biyokütle sıvı karışımındaki EPS, SMP ve membran malzemesi gibi veriler üzerinden farklı kirlenme tabakasında mikrobiyal türlerin varlığının nasıl saptanacağı ile ilgili çalışmalar da literatürde mevcuttur (Praderier, 1996; Gao vd., 2011). Literatürde, anaerobik membran biyoreaktörde membran kirlenmesi ve tıkanmasının, hücre ve büyük oranda protein kaynaklı EPS ağını içeren bir kirlenme tabakasından kaynaklandığı ve spesifik türlerin membrana bağlanarak, kirlenmeye katkı sağladıkları belirtilmiştir (Gao vd., 2011).

AnMBR'i bir bütün olarak ele aldığımızda şu avantajlarının olduğu görülmektedir;

- Yüksek OLR'lerle çalışma imkânı
- Sürekli çok iyi kalitede çıkış suyu kalitesi. Çoğu durumda aerobik ikinci basamağa ihtiyaç duyulmaz.
- Yüksek OLR'lerle çalışılabildiği için reaktör hacmi küçülür.
- Biyokütlenin tamamının tutulması – çıkışta topla askıda madde katı miktarı ihmal edilecek kadar düşüktür ve proses stabilitesi mükemmeldir.
- Sistemin tamamı basitleşir: Ön arıtma iptal, biyogaz eldesi artar, atık çamur üretimi ve dolayısıyla arıtım ve bertaraf maliyetleri azalır.
- Aerobik prosesin atık çamuru AnMBR'de parçalanabilir.
- Termofilik sıcaklıkta işletme, daha iyi katı parçalanması, yüksek bakteri miktarları, yüksek biyogaz eldesi, az çamur üretimi, patojenlerin tahribini sağlar (IESE, 2009, Ho ve Sung, 2010).

Genelde KOİ değeri 10000 mg/L'nin üzerindeki çok konsantre ve debisi nispeten küçük endüstriyel atıksular için uygun olan bu tür sistemlerle, aşı çamuruna bağlı olmaksızın 1–2 hafta sonunda 10–15 kgKOİ/m<sup>3</sup>.gün'lük OLR'lere ulaşabilmektedir (Öztürk, 1999).

AnMBR Uygulamaları: AnMBR teknolojileri yeni birer teknoloji olsalar da özellikle gıda ve alkol endüstrisinde kendilerine geniş kullanım alanı bulmaktadırlar. Eysel, gıda, yiyecek, kimyasal, rafine ve petrokimya, tekstil, maden, kağıt, süt ve peynir, mezbaha ve et üretimi, alkol imalatı gibi bir çok endüstride kullanılmaktadırlar.

Bunlara ek olarak yemek artıkları, etanol üretimi, ilaç ve gıda kökenli evsel katı atıkların arıtılması gibi farklı alanlarda ve farklı amaçlarla da uygulamaları mevcuttur (Dongen ve diğ., 2004).

Evsel Atıksular İçin Uygulamaları: AnMBR'lerin evsel atıksuların arıtımı için kullanılması için birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda zayıf ve düşük konsantrasyonlu atıksular için yüksek sıcaklıkta BOİ ve AKM gideriminde  $>30^{\circ}\text{C}$ 'de  $>95\%$ ,  $20^{\circ}\text{C}$ 'de ise kabul edilebilir bir verim alınmaktadır. Düşük sıcaklıkta ise bu oran  $50\%$ 'nin altına düşmektedir. Yüksek SRT ve düşük hidrolik bekletme sürelerinde iyi verim alınabilmektedir. Evsel atıksuların doğası gereği BOİ değeri fazla yüksek olmadığından AnMBR'ler ile arıtılmasına uygundur. Ancak yüksek sıcaklıklarda iyi verim alındığında, sıcak iklimlerde sıcaklık ayarlaması için enerji harcanmayacağından maliyet oldukça düşecektir (IESE, 2009).

#### Endüstriyel Uygulamaları:

*Gıda kökenli evsel atıkların* organik madde içeriğinin fazlalığının AnMBR için bir potansiyel oluşturduğunun farkına varılmış ve bu bağlamda uygulanmaya başlanmıştır. Bu deneysel olarak başlayan çalışmalar beraberinde büyük faydalar getirmiştir. Bunlardan bazıları:

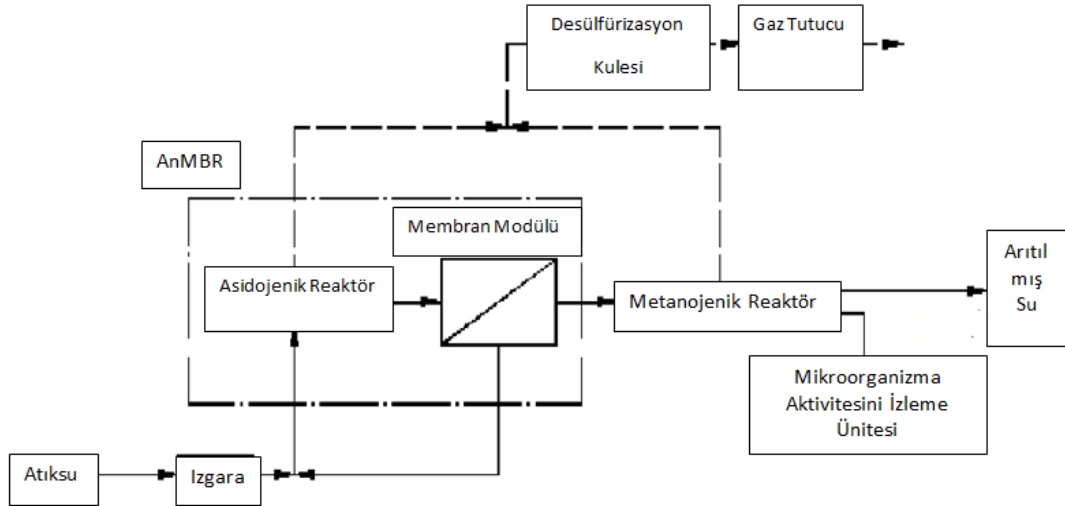
- Düzenli depolamanın yükünün azalması
- Daha hızlı ve istenilen düzeyde bir biyogaz ve enerji üretimi sağlanması
- Geri dönüşümdeki gibi maddesel ayırma ile zaman ve maliyet kaybı yaşanmayacağından evsel kökenli gıda atıkları direkt olarak işletmeye alınabilmesi



Gıda endüstrisi üretim sonrasında atıklarında nişasta bulunan atıksular yüksek BOİ ile karakterize edilirler (3000–30000 mg/L) (Dongen ve diğ., 2004). Arıtma tesisinin akım şeması ve giriş–çıkış değerleri şu şekildedir:

**Tablo 2.13:** Bir nişasta fabrikanın atıksu giriş ve çıkış değerleri

Parametre	Giriş	Çıkış		
		Asit Fermantasyon Tankı		Metan Fermantasyon Tankı
		Membransız	Membranlı	
AKM (mg/L)	3500	18000	0	90
BOİ (mg/L)	13000	24000	7600	50
KOİ (mg/L)	19 000	51000	10000	320
TKM (mg/L)	6500	15000	3200	60
AKM(mg/L)	4700	3500	3200	30
UYA (mg/L)	80	3000	3000	5
pH	4.5	5.3	5.3	7.1



**Şekil 2.9:** Bir nişasta fabrikasındaki AnMBR arıtım mekanizmasının akış diyagramı

Alkol Damıtımı, Shochu prosesini (patates, pirinç vs den distilasyon) prosesini kullanan tesislerde uygulaması yaygındır.

Shochu prosesinden çıkan atıksular yüksek OLR ve BOİ (~50000 mg/L) ile işletildiğinde %98.9 KOİ, %99.3 BOİ giderimi ve %59 metan üretimi gibi oranlara ulaşılabilmektedir (Dongen ve diğ., 2004). Kâğıt endüstrisinde AnMBR yeni bir uygulamadır. Çok fazla sülfid ve organik sülfür içerdiğinden metanojen bakterilerini inhibe etmektedir. Sistem optimizasyonu bu parametreleri de kapsamaktadır (Dongen ve diğ., 2004). Yüksek BOİ yükleme hızlarında %90 ve daha fazla BOİ giderimi, %75 metan geri kazanımı sağlanabilmektedir. İşletme parametreleri olarak pH'nın 6.7–7 arasında çalışılması uygundur. 53°C sıcaklık için iyi bir seçimdir. Ayrıca durultucu olarak ponza taşı gayet iyidir (Dongen ve diğ., 2004). Sızıntı sularının arıtımı için fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler ile kombinasyonları kullanılmaktadır. Temel biyolojik yöntemler aerobik, anaerobik ve anoksik sistemlerdir. Fiziksel olarak ise temel olarak havalandırma, adsorpsiyon ve membran filtrasyonu kullanılmaktadır. Son 20 yılda ise ters ozmoz yaygın olarak kullanılmaktadır (Dongen ve diğ., 2004, Bohdziewicz ve diğ., 2008). Yapılan çalışmalarda endüstriyel anaerobik granül çamur üzerinde durulmakta ve batık AnMBR sistemler tercih edilmektedir. Sızıntı suları seyreltilerek arıtılmaktadır. Seyreltmek için sentetik atıksular kullanılmaktadır (Dongen ve diğ., 2004, Bohdziewicz ve diğ., 2008). Seyreltme oranları ve KOİ giderim verimleri şu şekildedir:

**Tablo 2.14:** Sızıntı sularının seyreltme ve KOİ giderim oranları (Bohdziewicz ve diğ., 2008).

Seyreltme Oran (%)	KOİ giderimi (%)
5	>95
10	78.8
20	75
30	45

### 2.7.6. AnMBR'lerin Proses Ekonomisi

AnMBR'nin herhangi bir sürecinin başarısı MBR sürecinin gelişimini engelleyen, yüksek yatırım ve işletme maliyetleri ve nihai olarak onun ekonomik faydaları ile saptanır. Ancak önemli oranda sıkı yönetmeliklerden kaynaklanan içilebilir su ve atıksu uzaklaştırma ve bertaraf etme maliyetleri, maliyetlerine rağmen tam ölçekli MBR uygulamalarına yol açmıştır.

MBR sürecinde, çapraz akım hızı ve filtrasyon basıncını sağlamak için ihtiyaç duyulan enerji maliyeti hemen hemen toplam işletme maliyetlerinin % 90'nı teşkil eder. Ancak batık membranların kullanılması enerji gereksinimleri azaltmaktadır (Yamamoto ve diğ., 1989). Küçük ölçekli atıksu arıtma süreci kıyaslamalarına dayalı olarak, MBR sistemlerin arazi ve alan gereksinimleri ve enerji tüketimi açısından bir aktif çamur sisteminden daha cazip görünmektedir. ABD'de inşa edilen MBR proseslerindeki maliyet hesabı tecrübelerine dayanarak yaklaşık 3.780 m<sup>3</sup>/gün'lük debi için ilk yatırım maliyeti (tüm elektrik ve mekanik aksam ve tank inşası dahil) yaklaşık 1.700.000 \$'dır (Kaliforniya Şehri, ABD, Water Reclamation Facility Construction). Membran üretici firmaları membran kasetleri için 5 yıl civarı garanti vermektedirler. Temel işletim ve bakım masrafları elektrik ve kimyasallardır.

#### **2.7.7. AnMBR'lerin Performansını Etkileyen Faktörler**

MBR'lerin başlıca amacı yüksek kalite çıkış suyu sağlayan biyolojik süreçlerin verimini artırmaktır. Çünkü biyolojik arıtma ve membran ayırma ayrı süreçler olduğundan, birleşik MBR süreci nispeten karmaşıktır. MBR süreçlerini optimize etmek için birçok parametre dikkate alınması gerekir, bunlar; sıcaklık, SRT, HRT, çamur özellikleri gibi işletme parametreleri, malzeme ve membran maliyetleri, enerji maliyeti, membran özellikleri, akı ve çapraz akım hızı, trans membran basıncı ve bunun gibi parametrelerdir. Ayrıca atık çamurun arıtımı ve uzaklaştırılmasını da dikkate almak gerekir. (D.Jeison 2006; Padmasari vd., 2007; Zhang vd., 2007).

Klasik aktif çamur ve MBR süreçlerinin atık çamur özellikleri kıyaslandığında, MBR atık çamurunun susuzlaştırılmasının daha zor olduğu görülmüştür. Bu durum yüksek organik madde içeriği ve hücre dışı polimerlerinin aşırı üretimine bağlanmaktadır. Ayrıca çözünmüş mikrobiyal ürünlerin etkisi konusunda da çalışmalar yapılmıştır (Berube vd., 2006). Tüm bu parametreler birbiri ile ilişkili olduğu için, optimizasyon sağlanması güçleşmektedir. Çamur konsantrasyonu belli limitleri aştığı zaman, çamur karışımının viskozitesindeki artıştan dolayı, süzüntü akışı hızlı bir şekilde azalır. Ayrıca gaz transfer verimini etkileyebilir bu sebepten dolayı havalandırma için gerekli enerji bu yüzden artar (Praderie, 1996).

### 2.7.7.1. İşletme Sıcaklığı, SRT ve HRT

AnMBR prosesleri genellikle mezofilik (35°C ) ve termofilik (55°C) sıcaklıklarda işletilmektedir. Bu sıcaklıklar evsel atıksu çamurları gibi yüksek oranda katı içeren maddelerin arıtılmasında özellikle önem taşır. Biyolojik arıtma süreçlerinin performansı ve stabilitesi SRT ile ilişkilidir ve membran biyoreaktörler serbest katı üretmek ve daha iyi kalitede çıkış suyu sağlamak amacıyla reaktör içerisine mikroorganizmaların ilavesi bu amaç için kullanılır. HRT ve SRT'nin eşit olduğu ve yüksek organik yüklü atıksuların arıtılmasında sıcaklık artışı reaktör boyutlarını küçültmeye yol açar ve reaksiyon hızlarını artırır. Ayrıca sıcaklık artışı sıvı viskozitesini artırdığından dolayı, membran akısını artırır. Anaerobik membran biyoreaktörler için tavsiye işletme koşulları Tablo 2.15'de verilmiştir (Jeison ve Lier, 2008).

**Tablo 2.15:** AnMBR için işletme koşulları (Sutton, vd., 2004)

Parametre	Değer
SRT, gün	30–150
Reaktör Sıcaklığı, °C	20–55
pH	6.5–8.2
AKM, g/L	2–15
OLR, kg/m <sup>3</sup> .gün	0.5–10
Uçucu askıda katı madde (UAKM), g/L	8–22.4
HRT, gün	0.6–30
Besleme KOİ, g/L	2–50

AnMBR'de biyokütle alıkonulduğu için SRT artışı gerçekleşirken HRT azalabilir. Örneğin; mezofilik koşullarda işletilen bir AnMBR'de 4–6 saat HRT ile 150 gün SRT sağlanmıştır. Bu da daha küçük reaktör tasarımlarına izin verir (Baek ve Pagilla, 2005).

### 2.7.7.2. Çapraz Akış Hızı

MBR'de kirlenme kontrolünde çapraz akım hızı kullanılmaktadır. Özellikle batık membranlarda membranın dış çeperinde veya membran etrafındaki çapraz akım hızının artırılmasıyla, kek tabakasını oluşturan maddeler azaltılabilir. Ancak AnMBR'lerde çapraz akım hızının artışı, biyokütle üzerinde kesme kuvveti etkisine sahip olarak reaktör performansını azaltığı belirtilmiştir (Brockmann ve Seyfried, 1997; Ghyyoot ve Verstraete, 1997; Padmasiri vd., 2007).

Bira sanayi çıkış sularını arıtan bir anaerobik çürütücünün biyokütle filtrasyonu için TMP'nin aksine akı ve çapraz akım hızı arasında lineer bir ilişki bildirilmiştir (Strohwalde ve Ross, 1992). Çapraz akım hızındaki bir artışın, süzüntü akısı üzerinde sadece küçük etkiye sahip olduğunu gösteren çalışmalar da bulunmaktadır (Ghyoot ve Verstruete, 1998). Ancak genel olarak yüksek çapraz akım hızına sebep olan kesme kuvvetinin flok kırılmasına ve daha yüksek oranda biyokütle dispersiyonuna yol açtığı bilinmektedir. Bu yüzden, biyokütle içinde organik ve gaz kütle transfer artışı, süreç verimini arttırmaya yardımcı olabilmektedir.

#### **2.7.7.3. Biyogaz Geri Devri**

MBR'lerde membran kirlenme kontrolü strateji standartı olarak çalışmalar yapılmıştır. Biyogaz geri devri kek tabakasının oluşmasını engelleyebilir. Ayrıca aşamalı çalıştırma işlemi membran kirlenme kontrolü üzerindeki etkisi araştırılmaktadır. Ancak biyogaz geri devri membran kirlenme kontrolü üzerindeki etkisi hakkında bilgi sınırlıdır (Jude, 2006).

#### **2.7.7.4. Membran Temizleme**

Membran temizleme işlemi hem fiziksel hemde kimyasal yöntemlerle yapılabilmektedir. Fiziksel temizleme sünger veya benzer bir aygıtla silme, su ile yıkama, gaz püskürtme gibi işlemlerle yapılmaktadır. Kimyasal temizleme işlemi ise uygun kimyasal çözeltilerle (alkol, seyreltik asit, NaOH vb.) yapılmaktadır. Her iki temizleme yönteminin de membran kirlenme kontrolünde etkileri söz konusudur (Kitiş ve diğ., 2006).

#### **2.7.7.5. İşletme Modu**

Akı azalışı çeşitli işletme kontrol vasıtalarıyla önlenir. Sürekli filtrasyon yerine kesikli filtrasyon, kek tabakası basıncını azaltabilir. Böylece direnç azaltılır ve daha iyi akı sağlanır. Belli durumlarda, süzüntü geri yıkaması ile ayrıca desteklenebilir. Sürekli işletme ile kıyaslandığında, hava ile geri yıkamalı kesikli işletmenin akı hızının arttırdığı çeşitli çalışmalar ile gösterilmiştir (Visvanathan vd., 1997; Parameshwaran, 1997).

#### **2.7.7.6. Viskozite**

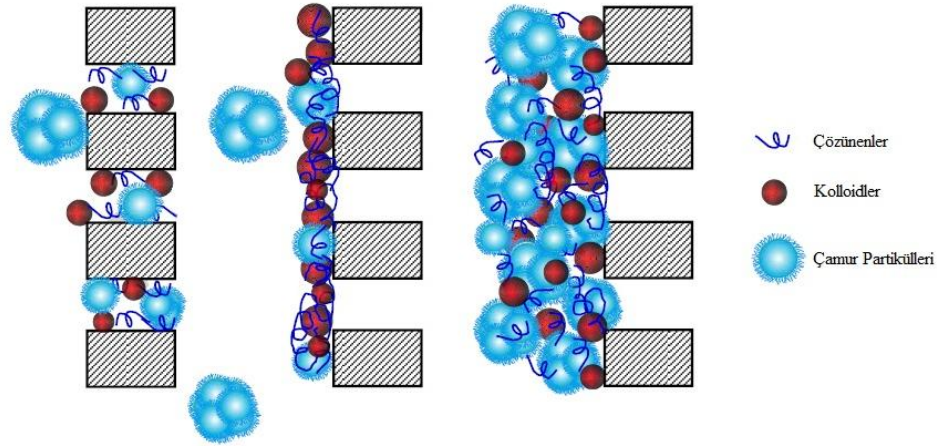
Süzüntü ve sıvı karışımın viskozitesi süzüntü akısını etkiler. Süzüntü viskozitesindeki bir artış filtrasyon akısını etkiler. Süzüntü esasında akı başta işletme sıcaklığından etkilenir. Ancak çamur viskozitesi de ayrıca dolaylı olarak akıyı etkiler (Aslan, 2012). Membran yüzeyi çevresinde türbülansın derecesi ve ters akım sırasında membran yüzeyi boyunca hızın derecesi, konsantrasyon ile etkilenmiş döngüde, çamur viskozitesiyle etkilenebilir. Krauth ve Staab (1994), aerobik çamur için çamur konsantrasyonu ile viskozite arasında exponansiyel bir denge bulmuştur. Anaerobik için de benzer sonuçlar rapor edilmiştir (Ross ve diğ., 1990).

#### **2.7.7.7. Membran Kirlenmesi/Tıkanması**

Membran kirlenmesi işletme sırasında membran yüzeyinde ve/veya gözeneklerinde meydana gelir. Birçok farklı mekanizma ile kirlenme gerçekleşmektedir. Bunlar, membran yüzeyinde kek oluşumu, biyofilm oluşumu, jel oluşumu, gözenek tıkanması adsorbsiyon ve konsantrasyon polarizasyonu şeklinde gerçekleşir (Judd 2006; Meng ve diğ., 2009). Membran kirlenmesi ve tıkanması performansı etkileyen faktörler içerisinde özet bilgi olarak bahsedilip, bir sonraki başlıkta detaylandırılacaktır.

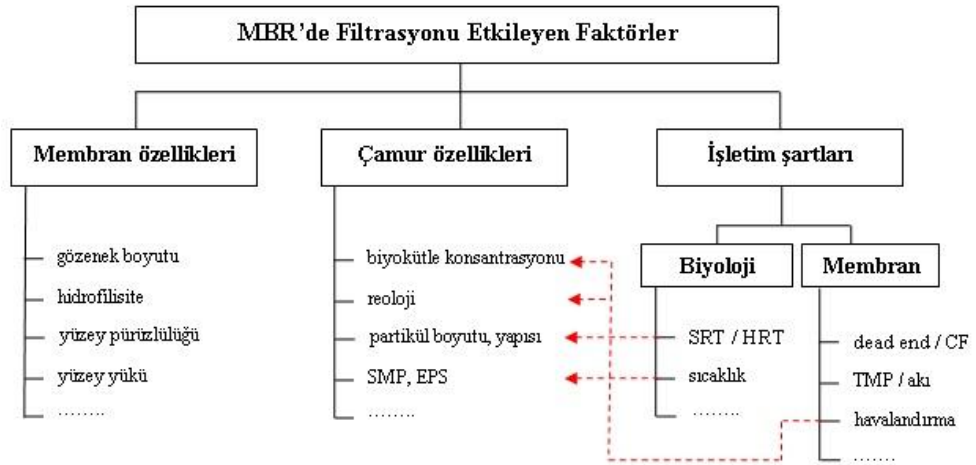
#### **2.7.8. Membranda Kirlenme Tanımı, Sınıflandırılması ve Kontrolü**

MBR'ler, konvansiyonel prosesler ile kıyaslandığı zaman, tesisin yatırım ve işletme maliyetlerini azaltmasına ve yüksek kalitede çıkış suyu sağlamalarına rağmen yaygın olarak kullanılamamaktadırlar. Bunun en önemli sebeplerinden birisi membranların kirlenmesidir. Kirlenme membran akısını düşürür, temizleme ve kimyasal geri yıkama ihtiyacından dolayı işletme ve bakım maliyetlerini arttırır. Kirlenme, membran yüzeyinde veya membran gözeneklerinin içinde meydana gelebilir. Membran kirlenmesi basitçe iki kısımda incelenebilir: geri dönüşümlü (yüzeyde oluşan jel ve kek tabakasının havalandırma veya fiziksel geri yıkama ile giderilmesi) ve geri dönüşümsüz (çözünmüş veya kolloidal maddelerin adsorpsiyon sonucu özenek içinde birikmesi ve kimyasal temizleme ile giderilmesi). Şekil 2.10'da MBR'lerde gözlenen membran kirlenme prosesi şematik olarak gösterilmiştir (Dizge, 2011).



**Şekil 2.10:** MBR'lerde kirlenme prosesi, gözenek tıkanması ve kek tabakası (Lin ve diğ., 2014)

Membran kirlenmesine direkt etki eden 3 temel faktör Şekil 2.11'de gösterilmiş olup bunlar; membranın özellikleri, çamurun özellikleri ve işletim şartları olarak sınıflandırılabilir. Tıkanmaya neden olan önemli biyokütle parametreleri; AKM, partikül boyut dağılımı, SMP, EPS, viskozite olarak özetlenebilir. Membran özellikleri açısından değerlendirildiğinde porozite, yüzey yükü, gözenek boyutu, elektriksel yük, hidrofilik/hidrofobik özellikler tıkanmaya etki eden temel parametrelerdir. İşletim parametreleri ise pH, sıcaklık, çapraz akış hızı, havalandırma hızı, HRT, SRT, işletim akısı, kritik akı, ön arıtma, geri yıkama ve kimyasal temizleme türü ve sıklığıdır. Tüm bu parametreler ve aralarındaki potansiyel etkileşimler bir bütün olarak dikkate alındığında, membran kirlenmesinin ne kadar kompleks ve tahmini zor bir süreç olduğu görülmektedir (Dizge, 2011).



**Şekil 2.11:** Membran tıkanmasına etki eden faktörler (Khongnakorn et al., 2007).

### **2.7.8.1. Geri Dönüştürülebilir ve Geri Dönüştürülemez Kirlenme**

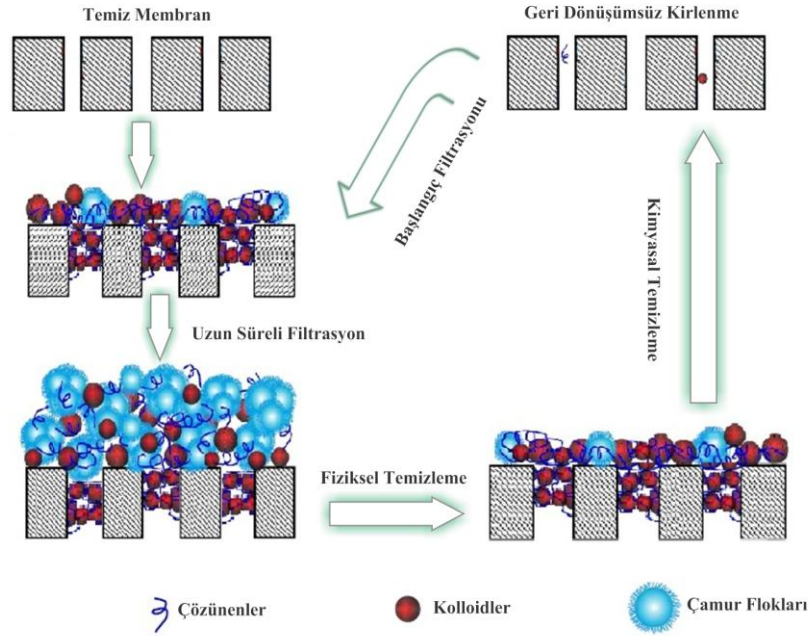
Membran kirlenmesi çok kompleks bir olaydır. Karışık kültürdeki çamur floklarının partikül boyutu, kolloidler ve çözünen maddeler membran filtrasyon sistemlerinde kirlenme mekanizmasını güçlü bir şekilde etkiler. Eğer kirleticiler membran porlarından daha büyükse (kolloidler gibi) gözenek çeperlerinde adsorpsiyon veya membran porlarından daha küçükse (çözünmüş maddeler gibi) gözenek tıkanması gözlenebilir.

Ancak, kirleticiler (çamur flokları ve kolloidler gibi) membran gözeneklerinden çok daha büyükse bunlar membran yüzeyinde kek tabakası oluşturma eğilimindedir. Membran kirlenmesinin genel bir tanımı olmayıp farklı araştırmacılar tarafından farklı tanımlamalar yapılmıştır. Geri dönüşümsüz kirlenme, kimyasal temizleme dahil olmak üzere herhangi bir yöntemle giderilemeyen kirlenme olarak tanımlanabilir. Bazı çalışmalarda geri dönüşümsüz kirlenme, fiziksel temizleme ile giderilemeyen fakat kimyasal temizleme ile giderilebilen kirlenme olarak ta tanımlanmaktadır.

Meng ve diğ., (2009) üç tip kirlenmeden bahsetmiştir: giderilebilen kirlenme, giderilemeyen kirlenme ve geri dönüşümsüz kirlenme. Şekil 2.12'den görüldüğü gibi giderilebilen kirlenme, fiziksel temizleme (geri yıkama) ile kolaylıkla uzaklaştırılabilirken giderilemeyen kirlenme, kimyasal temizlemeye gereksinim duyar. Giderilebilen kirlenme ve geri dönüşümlü kirlenme aynıdır.

Geri dönüşümlü kirlenmeye membran yüzeyine gevşek olarak yapışan kirleticiler neden olurken geri dönüşümsüz kirlenmeye güçlü olarak yapışan kirleticiler neden olur. Geri dönüşümlü kirlenme, kek tabakasının oluşumundan dolayı geçici olmasına rağmen geri dönüşümsüz kirlenme, gözenek tıkanmasından dolayı kalıcıdır (Dizge, 2011).





**Şekil 2.12:** MBR’de geri dönüştürülebilir ve geri dönüştürülemez kirlenmenin şematik gösterimi

### 2.7.8.2. Biyokirlenme, organik kirlenme ve inorganik kirlenme

MBR’lerde kirlenme 3 ana kategoride sınıflandırılabilir: biyokirlenme, organik kirlenme ve inorganik kirlenme. Membran kirleticilerinin oluşum mekanizmasını anlamak kirlenme kontrolü için daha etkili yaklaşımlar önermeye ve geliştirmeye yardımcı olacaktır.

*Biyokirlenme;* membran üzerinde birikme, büyüme ve bakteri hücreleri veya flokların metabolizması ile ilgilidir. Atıksuların arıtımı için MF ve UF gibi düşük basınçlı membranlar için biyokirlenme temel problemdir, çünkü MBR’lerdeki çoğu kirleticiler (özellikle mikrobiyal floklar) membran gözenek boyutundan çok daha büyüktür. Biyokirlenme, tek hücrelerin veya hücre kümelerinin membran yüzeyinde birikmesiyle başlar ve biyokek oluşturmalarıyla devam eder. Araştırmacılar, bakteriler tarafından salgılanan SMP ve EPS’nin de membran yüzeyinde biyolojik kirlenmede ve kek tabakasının oluşumunda önemli rol oynadıklarını belirtmişlerdir (Dizge, 2011).

Bakteri hücrelerinin depolanması; SEM, konfokal lazer taramalı mikroskopi (CLSM), atomik kuvvet mikroskopi (AFM) ve membrandan direkt gözlem (DOTM) gibi tekniklerle görülebilir. DOTM ve CLSM membran biyokirlenmesini karakterize etmek için yoğun olarak kullanılmaktadır. Ng ve diğ., (2006) CLSM tekniğini membran yüzeyi üzerindeki bakteri dağılımını tespit etmek için uygulamış ve bakterilerin membran üzerinde oldukça fazla bulunduğunu rapor etmişlerdir. Yun ve diğ., (2006) ise yapmış oldukları çalışmada, biyofilm yapısını karakterize etmişler ve MBR’de boya atıksularının arıtımında biyofilmin membran geçirgenliği üzerine etkisini analiz etmişlerdir. Çalışma neticesinde, membran geçirgenliğinin biyofilmin yapısal parametreleriyle (porozite, biyohacim gibi) çok yakın ilişkili olduğunu bulmuşlardır. Bu tekniklerin kullanılarak biyokirlenme mekanizmasının incelenmesi, flok/hücre depolama prosesi ve mikro yapı/kek tabakasının oluşumunun anlaşılmasında yardımcı olmaktadır. Ayrıca, mikrobiyal topluluk yapıları Polymerase Chain Reaction Denaturing Gradient Gel Electrophoresis (PCR–DGGE) ve FISH gibi mikrobiyolojik metotlar kullanılarak araştırılabilir.

*Organik Kirlenme;* MBR’lerde organik kirlenme, biyopolimerlerin (proteinler ve polisakkaritler gibi) membran üzerinde depolanmasını ifade eder. Küçük boyutlarından dolayı biyopolimerler membran üzerinde daha çabuk depolanabilirler. Metzger ve diğ., (2007) ise MBR’lerde depolanan biyopolimerleri karakterize etmek için kapsamlı bir çalışma yapmışlardır. Membran filtrasyonundan sonra fiziksel yıkama, geri yıkama ve kimyasal temizleme kullanılarak kirlenme tabakası üst tabaka, orta tabaka ve alt tabaka olmak üzere fraksiyonlara ayrılmıştır. Sonuçlar, üstteki kirlenme tabakasının çamur floklarına benzer kompozisyona sahip poröz ve gevşek bağlı kek tabakasından oluştuğunu göstermiştir. Ortadaki kirlenme tabakasının SMP ve bakteri kümeleri ile aynı özelliklere sahip olduğu ve yüksek konsantrasyonda polisakkarit içerdiği gözlenmiştir. Alt tabakada, giderilemeyen kirlenme fraksiyonu ve SMP’ye bağlı baskın kirlenme gözlenmiş olup yüksek konsantrasyonda bağlı proteinlere sahip olduğu bulunmuştur. FT-IR, Katı 13c Nükleer manyetik rezonans Spektroskopisi (NMR) ve Yüksek Performanslı Boyut Eleme Kromatografisi (HP-SEC) organik kirlenmenin araştırılması için kullanılan güçlü analitik cihazlar olup MBR’lerde organik kirleticilerin tanımlanması ve karakterizasyonu için etkili yaklaşımlar sunar.

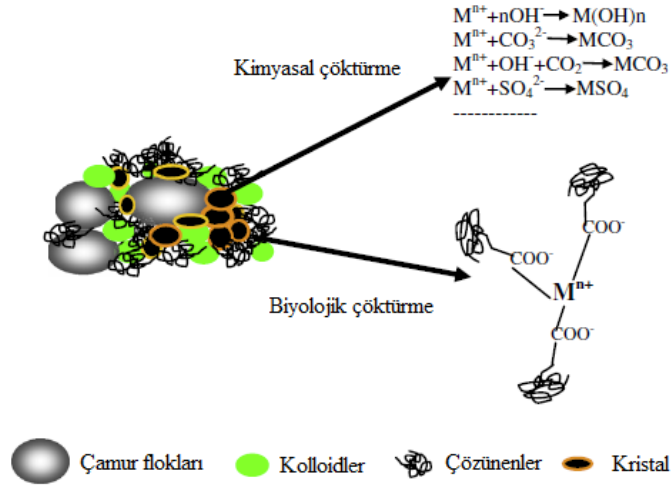
FTIR spektrumlarından, biyopolimerlerin temel komponentleri proteinler ve polisakkaritler olarak tanımlanmıştır (Zhou ve diğ., 2007).

*İnorganik Kirlenme;* Genelde MBR'lerde membran kirlenmesinde biyokirlenme ve organik kirlenme, inorganik kirlenmeye göre daha çok önemsenmesine rağmen tüm kirlenme türleri aktif çamurun membran filtrasyonu süresince eş zamanlı meydana gelmektedir. Kang ve diğ., (2002) ve Ognier ve diğ., (2002) tarafından yapılan çalışmalarda, inorganik kirlenmenin inorganik membranlarda daha kolay meydana gelebileceği belirtilmiştir.

Lyko ve diğ., (2007) ise metalik maddelerin membran kirlenmesinde biyopolimerlere göre katkısının daha önemli olduğunu bulmuşlardır. Çünkü inorganik maddelerin neden olduğu kirlenme, kimyasal temizlemeyle bile giderilemeyecek kadar zordur. Bu sonuçlar, inorganik kirlenmenin MBR'lerde gittikçe daha önemli bir yer tuttuğunu göstermektedir. İnorganik kirlenme iki yoldan meydana gelebilir: kimyasal çökeltme ve biyolojik çökeltme (Şekil 2.13).  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $OH^-$  gibi katyonlar ve anyonlar yüksek konsantrasyonlarda MBR'lerde bulunabilir. Konsantrasyon polarizasyonu da membran yüzeyinde tutulan tuzların daha yüksek konsantrasyonlara çıkmasına öncülük edecektir. Kimyasal çökeltme, konsantrasyon polarizasyonundan dolayı kimyasal türlerin konsantrasyonu doygunluk konsantrasyonunu geçtiği zaman meydana gelir. Karbonatlar inorganik kirlenmede baskın tuzlardan bir tanesidir. Havalandırma ve mikroorganizmalar tarafından üretilen  $CO_2$ , karbonatların süper doygunluğunu ve çamur süspansiyonunun pH'ını etkileyebilir. Ca, Mg ve Fe gibi metallerin karbonatları membran kirlenme potansiyelini arttırabilir.

Biyolojik çökeltme, inorganik kirlenmeye katkıda bulunan bir diğer unsurdur. Biyopolimerler  $COO^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $OH^-$  gibi iyonlaşabilen gruplar içerir. Metal iyonları bu negatif iyonlar tarafından kolayca tutulabilir. Bazı durumlarda, kalsiyum ve asidik fonksiyonel gruplar ( $R-COOH$ ), kompleksler ve yoğun biyokek tabakası veya jel tabakası oluşturabilirler. Metal iyonları, depolanmış hücreler ve biyopolimerlerle köprü kurarak kirlenme tabakasının oluşumunda önemli bir rol oynar ve daha sonra yoğun bir kek tabakası oluşur.

Biyokirlenme, organik kirlenme ve inorganik kirlenme arasında sinerjik bir etkileşim mevcuttur. İnorganik kirlenme MBR’lerde sorun teşkil etmesine rağmen beslemenin ön arıtımı ve/veya kimyasal temizleme ile inorganik kirlenmeyi önlemek veya sınırlandırmak mümkündür. Fakat kalsiyum gibi metal iyonların düşük miktarda bulunması, çamurun flokülasyon kabiliyeti üzerine olan pozitif etkisinden dolayı MBR’lerde membran geçirimsizliği için yararlı olabilir. İnorganik çökeltmenin giderilmesinde kimyasal temizleme, fiziksel temizlemeden çok daha etkilidir. EDTA gibi kimyasal temizleme maddeleri membran yüzeyinden inorganiklerin gideriminde etkili olabilir (Al Amoudi ve Lovitt, 2007).



**Şekil 2.13:** MBR’lerde inorganik kirlenme oluşumunun şematik gösterimi (Al Amoudi ve Lovitt, 2007)

### 2.7.8.3. Kirlenme ile Kontrol Parametreleri Arasındaki İlişkiler

Kirletici maddelerin membran ile ilişkileri tıkanmanın tipini ve derecesini belirler. Bu etkileşimi sağlayan; yük, pH, hidrofobisite, membran yapısı ve bunun gibi faktörlerdir. MBR proseslerinde kullanılan membranların çoğunluğunun por çapı 0.03–0.4  $\mu\text{m}$  aralığındadır. Membran por çapları ile partiküler maddeler oranlandığında partiküler maddelerin yalnızca bir filtre keki oluşturacağı söylenebilir. Kolloidler ve makroorganikler ise hem kek oluşturabilirler, hem de membran porlarını tıkayabilirler (tam veya standart tıkanma). Çözünmüş maddeler ise kek oluşturmaktan ziyade membran porlarında adsorblanırlar veya hiçbir engele takılmadan süzüntü suyuna geçerler. Akının yüksek, çapraz akış hızının düşük olduğu durumlarda süzülme hızı geri taşınım hızından daha yüksek olur.

Partiküler tıkanma ve kek oluşumu bu durum için geçerli olabilir. Ancak akının düşük, çapraz akış hızının yüksek olduğu durumlarda süzülme hızı geri taşınım hızından düşük olur ve sadece kolloidler, makroorganikler ve çözünenler membranda birikebilir veya adsorbe olabilir (Le Clech ve diğ., 2006).

Chiemchaisri ve diğ., (1992) 0.03 ve 0.1  $\mu\text{m}$ 'luk membranlar ile teçhiz edilmiş iki MBR'in kolifaj virüs giderimlerinin aynı olduğunu bildirmiş ve giderimin zamanla artış gösterdiğini kaydetmiştir. Chang ve diğ., 2001'in yaptığı çalışmada ise çözünmüş KOİ gideriminin porlardan ziyade dinamik membran tabakası tarafından gerçekleştirildiği görülmüştür. Kolloidal ve çözünmüş kirleticilerin önemi ise kolloidlerin ve makroorganiklerin adsorpsiyonunun yarattığı direncin giderilmesinin kek gideriminden çok daha zor olduğunun altının çizilmesi ile anlaşılabilir.

Bouhabila ve diğ., (2001)'nin yaptığı çalışmada AKM üst suyunun direncinin çamurdan 20–30 kat fazla olduğu bulunmuş ve kolloidal ve çözünmüş fraksiyonun yüksek tıkama potansiyeli ortaya konmuştur. Özetle MBR'lerde por tıkanması engellenmeli ve belli miktarda kek oluşabilmelidir. Farklı membranlar kullanılarak yapılan bir çalışmada PES gibi kek filtrasyonundan ziyade por tıkanması mekanizmasını tetikleyen membranlardan uzak durulması gerekliliği vurgulanmıştır

Sabit akı ile işletilen büyük ölçekli MBR sistemlerinde 3 farklı aşamada tıkanma yaşanır. İlk aşamada por tıkanması ve çözünmüş maddelerin adsorpsiyonu başlar. İkinci aşamada por tıkanması devam etmektedir ancak bunun yanında biyofilm oluşumu da başlamıştır. Bu esnada depozitlerin oluşumunun konvektif taşınımından ziyade rastgele hareket sonucu oluştuğu görüşü vardır. Bunun sebebinin bölgesel akının kritik akıdan düşük olması olabileceği düşünülmüştür. Üçüncü aşamada ise TMP artışı oluşur. Bunun sebepleri: a) porların sırayla kapanması sonucu açık kalan porlarda lokal akı kritik akı değerini geçer ve partikül birikimi büyük artış gösterir (b) baz tabakada koagülasyon oluşur (c) kek içine sızan kolloidler kek boşluklarının çapını küçültürler (Köseoğlu, 2011).

Tıkanma farklı kategorilerde sınıflandırılabilir. Kısaca geri dönüştürülebilir tıkanma fiziksel temizleme ile, geri dönüştürülemez tıkanma ise kimyasal temizleme ile giderilebilen tıkanma olarak konumlandırılabilir (Judd, 2006; Judd, 2007). Genel olarak kirleticiler 3 şekilde tanımlanabilirler. Ayrıca Tablo 2.16’da mekanizmalarına ve kirletici tiplerine göre tanımlamalar verilmiştir.

1. Permeabilite geri kazanımına bağlı olarak
2. Tıkanma mekanizmasına bağlı olarak
3. Maddenin fiziksel veya kimyasal yapısına bağlı olarak

**Tablo 2.16:** Kirletici tipleri (Judd, 2006)

<b>Pratik Kullanım</b>	<b>Mekanizma</b>	<b>Kirletici tipi</b>
Geri Dönüştürülebilir/Geçici Fiziksel temizleme ile giderilir	Por tıkanması/Filtrasyon modelleri Tam tıkanma Standart tıkanma Ara tıkanma Kek filtrasyonu	Boyut Moleküler, makro moleküler, kolloidal veya partiküler
Geri dönüştürülemez/Kalıcı Kimyasal temizleme ile giderilir		Yüzey yükü/kimyası · Pozitif veya negatif (katyonik veya anyonik)
Giderilemeyen/Mutlak/Nihai Herhangi bir temizleme ile giderilemeyen		Kimyasal yapı İnorganik (ör: tortu yapıcı) organik (ör: hüyük maddeler, EPS) Karbonhidrat veya protein (EPS fraksiyonları)
		Köken · Mikrobiyal (otokton), yeryüzü kaynaklı (allokton), insan yapısı (antropojen) · EPS veya SMP

Kirleticinin fiziksel özelliği, özellikle de boyutu, tıkanma eğilimi üzerindeki en büyük etkiyi oluşturur. Permeabilite düşüşünü, biyokütle konsantrasyonu ile, flok çapı ve çamur reolojisi ile EPS ve SMP konsantrasyonları ile ilintilendirmeye çalışan literatür örnekleri mevcuttur. Ancak biyolojik sistemin kompleks yapısı, metod ve terminolojinin standardize olmaması sonucu tutarsız ve birbiri ile çelişen sonuçlara ulaşılmaktadır (Dizge, 2011).

*Yük*; Kolloidler ve makroorganikler membran yüzeyi ile aynı yükler ise birbirlerini elektrostatik olarak iterler. Böylelikle kolloidlerin ve diğer yapıların membran yüzeyine adsorpsiyonu azalır. Nötr pH koşullarında birçok kolloid ve makroorganikler negatif yüklüdür. Bu yüzden MF/UF membranların negatif yüklü olması tıkanma açısından daha sağlıklıdır. Ancak membran yüzeyinde biriken veya adsorbe olan maddeler bir süre sonra yüzey yükünü değiştirebilirler. Böylelikle yüzey yükü adsorbe olan veya biriken maddeler lehine dönüşebilir.

Jang ve diğ., (2005) tarafından yapılan çalışmada EPS seviyesinin biyokütle flok hidrofobisitesini ve zeta potansiyelini doğrudan etkilediğini göstermiştir. Filamentli bakterinin aşırı büyümesinin yüksek EPS seviyelerine, düşük zeta potansiyeli değerine, düzensiz flok şekline ve yüksek hidrofobisiteye neden olduğu bildirilmiştir. Doğal organik maddelerin fonksiyonel gruplarının anyonik doğası yüzünden flokların yük ve zeta potansiyeli değerleri sırasıyla (-0.2)–(0.7) meq/g UAKM ve (-20)–(30) mV'dir. SRT'nin artışı temas açısını ve yüzey yükünü artırmaktadır (Lee ve diğ., 2003).

*pH*; kolloidlerin ve makroorganiklerin yükünü etkileyebilir. Yüksek pH koşullarında proton eksikliğine bağlı olarak kolloidler ve makroorganikler daha negatif yüklüdür. Bu durum protonların kolloidler ve makroorganiklerden çözelti içine yayılmalarını artırır. Genellikle su ve atıksu filtrasyonu nötr pH koşullarında yapılır ve tıkanma kontrolü için pH değiştirmek tercih edilmez (Jiang, 2007).

*Hidrofobisite*; tıkanma açısından önemli etkilere sahip bir parametredir. Flokların veya bağlı EPS'nin düşük hidrofobisiteye sahip olmaları, flok bozunması ve membran ile daha kuvvetli etkileşimler sonucu tıkanmayı artırır. Ancak membran ile etkileşim, adsorpsiyon ve kek oluşumundan dolayı görece kısa süreli geçerli olacaktır (Drews, 2010). Makroorganikler ve kolloidler membran ile zıt hidrofobisitedeler ise birbirlerini iterler (Mulder, 1996). Yapılan bir çalışmada MBR çamuru karışık selüloz esteri (MCE) ve poliviniliden diflorür (PVDF) filtrelerden geçirilmiş, MCE'nin daha hidrofobik yapısından dolayı daha çok tıkanıpı tespit edilmiştir. Ancak yük örneğinde olduğu gibi membran üzerinde adsorbe olan veya biriken maddeler hidrofobisiteyi değiştirebilir (Jiang, 2007).

Çözünmüş maddeler, EPS'deki mikrobiyal hücreler ve membran materyali arasındaki hidrofobik etkileşimler arttığında membran tıkanmasının daha kötü bir hal alacağı açıktır (Chang ve diğ., 1999).

*Çok Değerli İyonlar;*  $Ca^{+2}$  ve  $Mg^{+2}$  gibi çok değerlikli iyonların mevcudiyeti şu etkileri yaratabilir: 1) Kolloidlerin ve makromoleküler organik maddelerin yükü, kalsiyum iyonlarının negatif yüklü fonksiyonel gruplara bağlanması ile değişerek daha pozitif yüklü hale gelebilir; 2) Negatif yüklü membran yüzeyine kalsiyum iyonlarının bağlanması ile membran yüzeyi daha pozitif hale gelebilir; 3) Kalsiyum iyonu negatif yüklü membran ile negatif yüklü moleküller arasında bir köprü (bağ) oluşturabilir (Lee ve diğ., 2005).

*Membran Morfolojisi;* por çapı dağılımı, por açıklığı, yüzey pürüzlüğü gibi parametrelerden oluşur ve tıkanmaya etki eder. Genel olarak daha dar aralıkta bir por çapı dağılımı tıkanmayı azaltır. Yapılan bir çalışmada benzer por çaplarına (0.2–0.22  $\mu m$ ) sahip farklı MF membranları karşılaştırılmıştır. Büyük por açıklıklarına (18–20  $\mu m$ ) sahip olan polietilensülfon (PES) membranı por tıkanması sorununu daha yoğun yaşamıştır. Daha pürüzsüz yüzeye sahip olan ve por çapı dağılımları daha üniform olan membranlar por tıkanması sorunuyla daha az karşılaşmışlardır (Fang ve Shi, 2005; Jiang, 2007).

*Ham Su Karakteristikleri;* atıksudaki organik madde miktarı, boyutları ve bozunabilirlikleri MBR tıkanmasına etki eder. Ayrıca yavaş bozunan organiklerden gelen ara ürünler ve biyokütlenin meydana getirdiği SMP'de önemlidir. Kolay bozunabilir yapıdaki temel substratlar ile beslenen MBR'lerdeki tıkanma, yüksek moleküler ağırlığa sahip ve yavaş bozunabilen substratlar ile beslenenlere nazaran daha azdır. La Para ve diğ., (2006)'nin yaptığı çalışmada asetat ve nişasta ile beslenen iki sistem karşılaştırılmış ve nişasta ile beslenen sistemde tıkanmanın daha yüksek olduğu bulunmuştur (Jiang, 2007). MBR tıkanmasında biyokütlenin membran ile olan etkileşimi besleme suyu etkisinden daha yüksektir. Bununla birlikte sızıntı suyu gibi zorluk derecesi yüksek atıksularda bu önem artar. Biyolojik transformasyonlar işletme koşullarından ve besleme suyu kalitesinden etkilenir (Judd, 2006).



*SRT, Çamur Yükleme Hızı (F/M)*; SRT, biyoreaktördeki toplam mikroorganizma konsantrasyonunun (kg kuru katı) reaktörden atık çamurla ve çıkış suyu ile beraber atılan mikroorganizma konsantrasyonuna (kg kuru katı/gün) olan oranıdır. SRT; SMP veya bağlı EPS seviyesine doğrudan etki eden ve özellikle artan çamur yaşlarında SMP'yi azaltan bir parametredir (Köseoğlu, 2011).

SRT'nin 40 gün olduğu durumda protein ve polisakkarit seviyesinin SRT'nin 23 gün olduğu duruma nazaran çok daha düşük olduğu bildirilmiştir. MBR'lerde çıkış suyunda çamur bulunmadığı için SRT kontrolü kolaydır. SRT'nin yanında besin mikroorganizma oranı olan F/M oranı sıklıkla kullanılır. Bu parametre OLR olarak da verilebilir. Ham suyun organik madde miktarını belirten parametre BOI. Nitrifikasyon minimum SRT değerinin bulunmasında sınırlayıcı faktördür. Tam nitrifikasyon için minimum SRT değeri pratikte 20 gündür. SRT'nin membran tıkanması üzerindeki etkisi çok tartışmalıdır. Birçok çalışmada yüksek SRT'nin daha az tıkanmaya neden olduğu gösterilmiştir. Genel olarak optimum bir SRT değerinin olduğu ve bu değer altında yüksek biyokütle gelişim hızı ve yetersiz substrat bozunumu sorunları, üstünde ise aşırı biyokütle bozunumu ve biyokütle debrisinin artması sorunları ile karşılaşılacağı söylenebilir (Jiang, 2007).

OLR'nin düşük olması tam bozunmanın gerçekleşmesi açısından daha faydalıdır. Böylelikle çamur büyüme hızı azalacak, çamur atma hızı azalacak ve SRT daha uzatılabilecektir. Pratikte besin oranı kontrol edilemez. Bu yüzden mikroorganizma konsantrasyonu kontrol edilir. AKM konsantrasyonunun yüksek olması arıtma performansına olumlu etki yapar. Ancak AKM'nin belli bir değerden sonra çökme problemi oluştuğu için konvansiyonel sistemlerde 5 g/L değeri aşılmamaya çalışılır (Geilvoet, 2010). MBR'lerde ise çökme problemi yaratan son çökeltim havuzları elimine edildiği için daha yüksek AKM seviyeleri ile çalışılabilir (Geilvoet, 2010). Örneğin Georgia, ABD'deki bir MBR sisteminde 12 g/L AKM değeri ile çalışılmaktadır (Judd, 2006). Son olarak çamurun aerobik stabilizasyonu için de 20–40 günlük bir SRT'ye ihtiyaç vardır. Bu durumda çamur büyümesi de yavaşlar. İlk nesil MBR'lerde SRT 100 gün civarındaydı. Günümüzde spesifik çalışma konuları hariç 20–30 günlük SRT süreleri kullanılmaktadır (Judd, 2006).

*Flok Boyutu;* Konvansiyonel aktif çamur ve MBR sistemlerindeki ortalama flok çapı dağılımlarını konu eden bir araştırmada önemli farklar bulunmuştur. Konvansiyonel proses ve MBR için bulunan değerler sırasıyla 160 ve 240 µm'dir. MBR çamuru için esasen çift durumlu (5–20 ve 240 µm) bir dağılım ortaya çıkmıştır. Küçük kolloidlerin, partiküllerin ve bakterinin yüksek konsantrasyonu membranın bu maddeler için tam bir geçirmezlik sağlamasından ötürüdür. Başka bir çalışmada ise 100 µm'ye kadar olan flokların kısmi karakterizasyonu yapılmıştır. 10–40 µm arasındaki flokların bulunduğu bir çalışmada ortalama çap 25 µm olmuştur (Bae ve Tak, 2005). Farklı SRT'lerde işletilen 3 MBR için flok boyutu dağılımları benzer olmuştur. SRT'nin 20'den 60 güne çıkarıldığı durumda ortalama flok boyutu 5.2'den 6.6 µm'ye çıkmıştır. Flokların membran yüzeyinde birikmesi sıyırma gücü ile tetiklenen difüzyon ve sürükleyici kuvvetler neticesinde kısmen engellenir. Flokların tıkanmaya olan etkisi ise ürettikleri EPS ve por içlerini doldurmaları yolu ile olur (Judd, 2006).

*AKM;* Literatürde AKM konusunda karşıt görüşler bulunmaktadır. Bir çalışmada 3.6–8.4 g/L arasında tıkanmaya bir etki gözlenmez iken Le–Clech ve diğ., (2003)'in yaptığı çalışmada 4–8 g/L arasındaki AKM değerleri için kritik akının fazla değişmediği ancak 12 g/L seviyesinde önemli değişiklik gözlemlendiği bildirilmiştir. Diğer biyokütle karakteristikleri göz ardı edildiğinde AKM konsantrasyonunun tıkanmayı negatif, pozitif veya hiç etkilemediği bulgularına rastlanılabilir. Yapılan bir çalışmada düşük AKM seviyelerinde (<6 g/L) AKM konsantrasyonundaki artışın tıkanmayı azalttığı, yüksek konsantrasyonlarda (> 15 g/L) ise trendin tersine döndüğü bildirilmiştir. 8–12 g/L arasındaki seviyelerde ise önemli bir etki saptanamamıştır (Judd, 2006).

*HRT;* reaktör hacminin günlük debiye olan oranıdır. Yüksek HRT değerleri iyi bir arıtma için vazgeçilmezdir ancak çok büyük tank hacimleri gerektirir. Konvansiyonel atıksu arıtımında tipik HRT değerleri 10–30 saat arasındadır (Metcalf ve Eddy, 2003).

*Viskozite*; Konvansiyonel aktif çamur prosesinde olduğu gibi biyokütle viskozitesi konsantrasyon ile yakından ilişkilidir ve tıkanmaya etki eder. Kabaca viskozitenin artan AKM konsantrasyonu ile üstel olarak arttığı bildirilse de kritik bir AKM konsantrasyonu olduğu ve bunun altında viskozitenin düşük olduğu ve artan AKM ile beraber yavaşça arttığı ancak kritik seviye geçildikten sonra üstel artışın görüldüğü de literatürde mevcuttur (Yeom et al., 2004). Bu kritik değerin 10–17 g/L arasında olduğu ve besleme suyu kalitesi ile işletme koşullarına bağlı olduğu belirtilmiştir. AKM viskozitesi akıya, hava kabarcığı çapına ve fiberlerin reaktör içindeki salınım hareketlerine etki eder. AKM değerinin yüksek olması MBR'lerin bir avantajı gibi gözükse de non-Newtonian viskozite değerleri yüzünden bu AKM'lerde çalışmak bir anlamda dezavantajdır. Yüksek viskozite ile çalışmak membranların havalandırılması için gereken havayı, pompaj için gerekli enerjiyi ve oksijen transferini negatif yönde etkiler. Bu yüzden büyük MBR tesisleri 8–18 g/L aralığında çalıştırılmaktadırlar (Judd, 2006).

*Sıcaklık*; Sıcaklığın membran filtrasyonu üzerindeki etkisi süzüntü suyu viskozitesi üzerinden olur. Sıcaklığın tıkanma üzerinde oluşturduğu negatif etkilerin sebeplerinden bazıları aşağıda sayılmıştır.

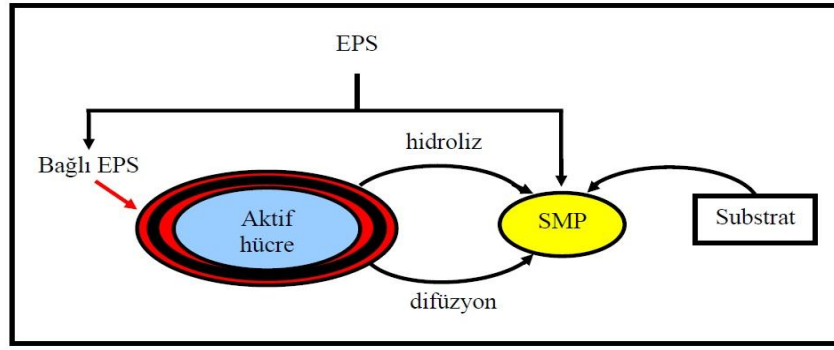
- ◆ Süzüntü suyu viskozitesinden ziyade çamur viskozitesindeki daha yüksek artış hava kabarcıklarının yarattığı sıyırma etkisini azaltır.
- ◆ Düşük sıcaklıklarda artan deflokülasyon flok çaplarını azaltır ve ortama EPS salınımı olur.
- ◆ Brownian difüzyonuna göre partikül geri taşınım hızı sıcaklık ile beraber lineer olarak düşer.
- ◆ KOİ'nin bozunum hızı azalır ve bozunmamış çözülmüş madde ve partiküler KOİ konsantrasyonu artar (Köseoğlu, 2011).

Sıcaklık değişimi, büyük MBR tesislerinde çok fazla iken laboratuvar ölçekli deneylerde daha sabittir. Miyoshi ve diğ., (2009)'nin yaptığı çalışmada düşük SRT'de sıcaklık değerleri düşük olduğunda geri dönüştürülebilir tıkanma etkin iken, ortamda yüksek sıcaklık söz konusu olduğunda geri dönüştürülemez tıkanma daha baskın hale gelmektedir. Yüksek SRT'de yapılan çalışmada ise sıcaklığın tıkanma tipleri üzerinde bir etkisi bulunamamıştır.

*Çözünmüş Oksijen;* Biyoreaktördeki oksijen seviyesi, hem biyokütleye oksijen sağlayan hem de tıkanma kontrolü sağlayan havalandırmanın hızı ile belirlenir. Çözünmüş oksijenin (ÇO) tıkanma üzerindeki etkisi biyofilm yapısı, SMP seviyeleri ve flok boyutu dağılımı gibi sistem biyolojisi parametreleri yolu ile gerçekleşir. SMP'nin parçalanması için de oksijen gereklidir. Kang ve diğ., (2003)'a göre yüksek ÇO seviyeleri büyük partiküllerin oluşması sebebi ile daha iyi filtrelenebilirlik sunabilmektedirler (Köseoğlu, 2011). Ji ve Zhou (2006)'ya göre havalandırma hızı floklardaki EPS ve SMP'nin yanında membran yüzeyi üzerinde biriken protein ve karbonhidratların oranlarını da belirler. Sistemdeki oksijen sınırlamasının hücre yüzeyindeki hidrofobisiteyi azaltarak tıkanmaya etkidiği bildirilmiştir. ÇO değerinin düşük olması hücre hidrofobisitesini azaltır ve bu durum flok parçalanmasını artırır.

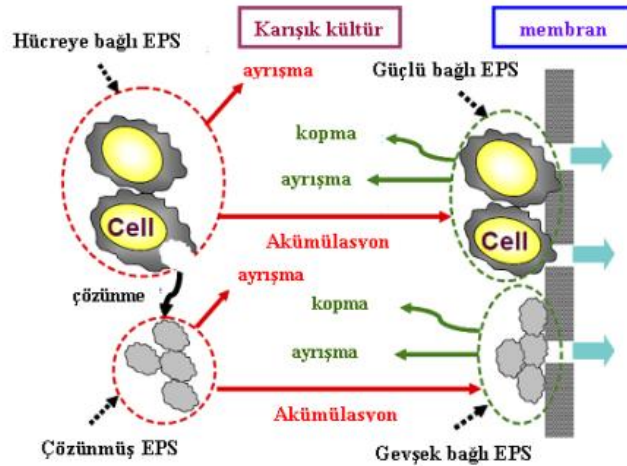
*Köpük;* Aktif çamurdaki köpük oluşumunun nedenleri ılıman sıcaklık, yüksek SRT, düşük F/M oranı ve yüksek AKM seviyeleridir. Bunun yanında besleme suyundan gelen yağ/gres ve sürfaktanlarda köpük oluşumuna yol açabilirler. *Nocardia* ve *microthrix* gibi aktinomiset türlerinin çokluğu da köpük yapar. Ancak MBR'lerde aktinomiset yokluğunda da köpük oluşabilir. Nakajima ve Mishima (2005)'ya göre EPS'in protein fraksiyonu da köpük oluşturabilir. Köpüklü çamurların daha yüksek hidrofobisitelere bağlı olarak düşük permeabiliteye sahip oldukları belirtilmiştir (Judd, 2006).

*Bağlı EPS;* Bağlı EPS veya çözünmüş formdaki EPS olarak da adlandırılan SMP, MBR'lerde membran kirlenmesine neden olan temel faktörler olarak göz önüne alınmaktadır. Bağlı EPS proteinler, polisakkaritler, nükleik asitler, lipitler, hümik asitleri içerir ki bunlar hücre çeperinin dışında veya yüzeyinde bulunur. SMP, substrat metabolizması ve biyokütle parçalanmasından çözeltiye serbest bırakılan organik bileşiklerin havuzu olarak tanımlanabilir (Köseoğlu, 2011). Bağlı EPS ve SMP arasındaki ilişki çok komplekstir. EPS ve SMP için Laspidou ve Rittmann (2002) tarafından önerilen teoride hücreler, aktif biyokütle oluşturmak için elektron verici substratlardan elektronları kullanır ve bağlı EPS'yi üretirler. Bağlı EPS'nin bir bölümü biyokütle ürünlerine hidroliz edilir. Bazı SMP'ler aktif biyokütle tarafından kullanılabilirken bazıları biyokütle tarafından adsorbe edilir ve daha sonra bağlı EPS oluşturur (Şekil 2.14).



Şekil 2.14: EPS'nin bağlı EPS ve SMP fraksiyonu

*MBR kirlenmesine Bağlı EPS'in Etkisi;* Bağlı EPS'nin hem floklarını üç boyutlu matris olarak bir arada tutan temel flok komponentlerini içerdiği hem de MBR sistemlerinde anahtar membran kirleticisi olarak rol oynadığı rapor edilmektedir. Cho ve diğ., (2005b) bağlı EPS ve spesifik kek direnci arasında yakın bir ilişki olduğunu bulmuş ve fonksiyonel bir eşitlik geliştirmiştir. Çoğu çalışmalar ise bağlı EPS'nin membran kirlenmesiyle düşük bir korelasyona sahip olduğunu göstermiştir (Dizge, 2011). Bağlı EPS konsantrasyonu çamur hacim indeksi, floklaşma kabiliyeti, hidrofobisite, yüzey yükü ve çamur viskozitesi gibi çamur özelliklerine yakından bağlıdır. Bu nedenle, bağlı EPS ve membran kirlenmesi göz önünde bulundurulurken bağlı EPS'nin etkisini hafifletmek için çamur özellikleri kontrol edilmelidir. Şekil 2.15'de membran yüzeyi ve karışık kültürdeki EPS'nin davranışı şematik olarak gösterilmiştir.



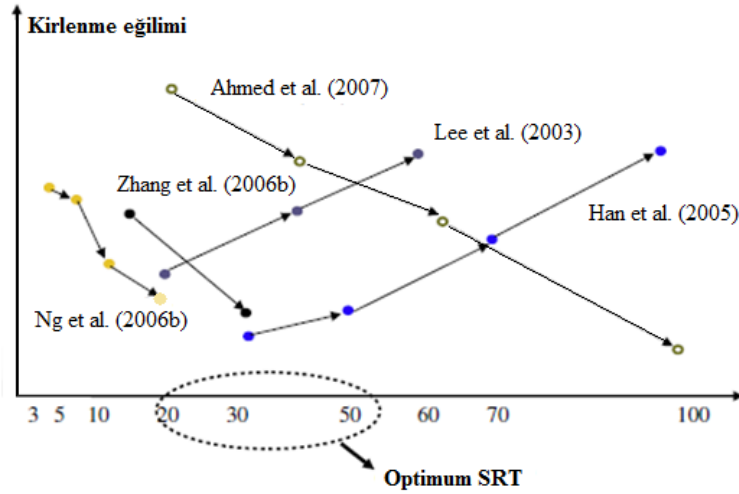
Şekil 2.15: MBR'de membran yüzeyi ve karışık kültürdeki EPS'nin davranışı.

*MBR'lerde bağı EPS'nin kontrolü ve davranışı*; Literatüre göre MBR'ler canlı mikroorganizmalar ve metabolitlerini içerdiği için, bağı EPS'nin sistem içerisinde direkt olarak kontrolünü sağlayan etkili bir yöntem henüz geliştirilememiştir. Bu nedenle, özellikle son zamanlarda yapılan çalışmaların çoğu çamur süspansiyonunu modifiye etmek için uygun işletme parametreleri bulmaya odaklanmıştır. SRT, MBR performansını etkileyen en önemli işletme parametrelerinden bir tanesidir (Dizge, 2011).

Cho ve diğ., (2005) SRT azaldıkça 5000 mg/L AKM şartlarında çamur floklarındaki bağı EPS miktarının arttığını rapor etmişlerdir. Ng ve diğ., (2006b) yapmış oldukları çalışmada daha uzun SRT'nin membran akısını iyileştirdiğini göstermiştir (10 gün ve 20 gün SRT'lerdeki akı 3 gün ve 5 gün SRT'lerden daha yüksek). Ayrıca çalışmada membran kirlenme hızının, SRT'nin azalmasıyla artış gösteren SMP ve bağı EPS konsantrasyonlarının yükselmesiyle arttığı gözlenmiştir. Masse ve diğ., (2006) SRT'nin 10 günden 53 güne arttığı zaman bağı EPS içeriğinin 45–70 mg/gUAKM'den 20–40 mg/gUAKM'ye azaldığını bulmuşlardır.

Yukarıda bahsedilen sonuçlar, çok kısa SRT'nin membran performansına zararlı olabileceğini, çok uzun SRT'nin ise fazladan membran kirlenmesine neden olabileceğini göstermektedir. Lee ve diğ., (2003) SRT'nin 20 günden 40 ve 60 güne arttığında kirlenme direncinin arttığını rapor etmişlerdir.

Han ve diğ., (2005) ise SRT'nin artmasıyla (30, 50, 70 ve 100 gün) kirletici miktarının arttığını ve yüksek çamur viskozitesinden dolayı membran kirlenmesinin de arttığını bulmuşlardır. Rapor edilen bu sonuçlar, bağı EPS konsantrasyonunu ve membran kirlenmesini kontrol etmek için HRT ve giriş suyuna bağı olarak membranların optimum SRT'de 20–50 gün aralığında kontrol edilmesi gerektiğini göstermiştir (Şekil 2.16). Fakat bazı araştırmacılar bunun aksine uzun SRT'nin membran geçirgenliğinde faydalı olacağını rapor etmişlerdir. Ahmed ve diğ., (2007) membran kirlenmesinin, SRT 20 günden 40, 60 ve 100 güne arttığı zaman daha az olduğunu belirtmişlerdir.

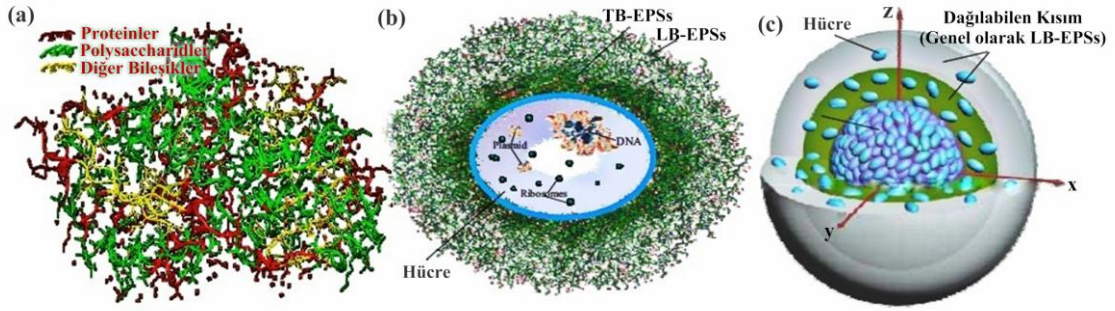


Şekil 2.16: MBR’lerde SRT ve membran kirlenmesi arasındaki ilişki (Le Clech et al., 2006).

*SRT*, *HRT* ve *OLR*; biyokütle büyümesi ve parçalanmasını yönettiği için bağlı EPS’nin üretimini etkileyen temel işletme parametreleridir. Ayrıca *HRT* hem biyoreaktörün F/M oranını hem de AKM konsantrasyonunu etkiler. Meng ve diğ., (2007) F/M oranının artmasıyla yüksek çamur viskozitesi ve yüksek bağlı EPS konsantrasyonları elde edildiğini rapor etmiştir. Bağlı EPS’nin oluşumu mikroorganizmaların büyümesi ile ilgili olup substrat kullanımına bağlı olarak üretilir (Dizge, 2011).

Bu nedenle, *OLR* veya F/M oranının artması daha fazla bağlı EPS’nin oluşmasını teşvik edecektir. Buna ilaveten, havalandırma yoğunluğu, çözülmüş oksijen ve giriş substratları bağlı EPS’yi etkileyen önemli parametreler olarak gösterilmektedir. Örneğin havalandırma hızının artmasıyla, çamur floklarının protein/karbonhidrat oranı azalmıştır (Ji ve Zhou, 2006).

Li ve Yang, (2006), yapmış oldukları çalışmada 5, 10 ve 20 gün SRT’lerde glikoz ve sodyum asetat içeren farklı karbon kaynaklarıyla işletilen altı adet laboratuvar ölçekli aktif çamur biyoreaktörü kullanmışlardır. Glikoz ile beslenen çamurun asetat ile beslenen çamurdan daha fazla EPS ürettiği bulunmuştur. Şekil 2.17’de EPS yapısına ait şematik gösterim yer almaktadır.



**Şekil 2.17:** (a) EPS'in şematik yapısı (b) hücre yapısı (c) çamur floklarının yapısı (Lin H., ve diğ., 2014)

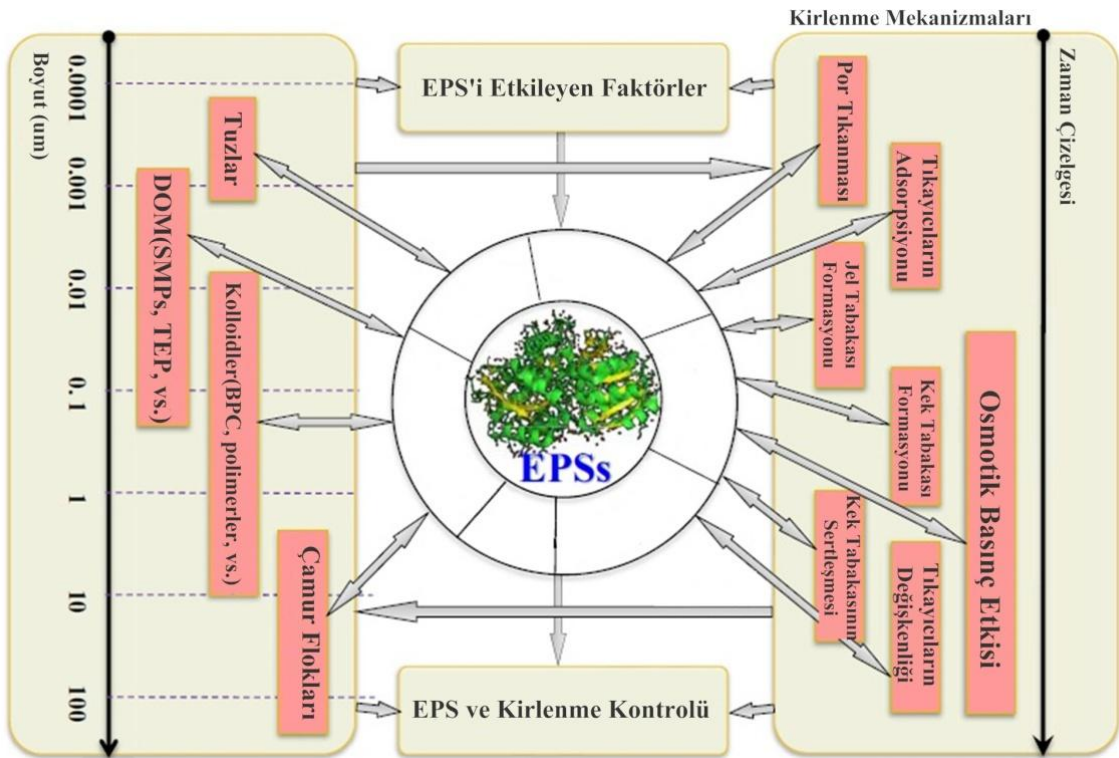
Arabi and Nakhla, (2008), yaptıkları araştırmada ise besleme suyunun protein/karbonhidrat oranı ile ( $P/C=2, 4, 8$ ) bağlı EPS kompozisyonu arasında güçlü bir korelasyon olduğunu göstermiştir. Besleme suyunun P/C oranının artmasıyla bağlı EPS'nin P/C oranının da arttığı fakat hem protein hem de karbonhidrat konsantrasyonlarının azaldığı bulunmuştur. Bu sonuçlardan, hem yalnız hem de birbirleriyle kombine olan birçok faktörün bağlı EPS'nin oluşumunda önemli rol oynadıkları görülmektedir. Bu nedenle SRT, HRT, F/M, ÇO gibi faktörlerin bağlı EPS'nin oluşumunda nasıl bir etkiye sahip olduklarının bilinmesi önem taşımaktadır. Son yıllarda, filamentlerin MBR kirlenmesi üzerine güçlü bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur (Dizge, 2011). Filamentli bakterilerin fazla büyümesi, bağlı EPS konsantrasyonunun artmasına öncülük eder ve daha sonra çamurun viskozitesinin ve hidrofobitesinin artmasına neden olur.

Ayrıca filamentli bakteriler birbirine bağlanabilir ve kirleticileri membran yüzeyine sabitleyebilirler. Sun ve diğ., (2007), tarafından filamentler nedeniyle çamur hacim indeksinin arttığı ve buna bağlı olarak TMP'nin ortalama artış hızının da arttığı ve stabil filtrasyon periyodunun azaldığı gözlenmiştir. Filamentler sistem içerisinde selektörler, işletme şartlarının optimizasyonu ve koagülant/klor ilavesiyle kontrol edilebilir. Filamentlerin kontrolü için bir diğer önemli yaklaşım ise çamur için yeterli ÇO ve alkaliniteyi sağlamaktır. Çünkü düşük ÇO veya besleme suyunun düşük pH'sı gibi birçok faktör filamentlerin büyümesine neden olabilir (Dizge, 2011).



Kirlenme kontrolü için ilgi duyulan diğer bir yaklaşım, aerobik granüler çamur membran biyoreaktör kullanmaktır. Büyük flok boyutu ve yoğun yapısından dolayı aerobik granüler çamur yüksek bağlı EPS konsantrasyonlarına sahip olmalarına rağmen membran üzerinde daha az depolanma özelliğine sahiptir. Li ve diğ.,(2005) aerobik granüler çamur membran biyoreaktör membran geçirgenliğinin konvansiyonel MBR'lerden %50 daha fazla olduğunu fakat aerobik granüler çamur membran biyoreaktörlerin daha fazla giderilemeyen kirlenmeye sahip olduğunu rapor etmişlerdir.

H. Lin ve diğerleri (2006) kritik değerlendirmesini yaptığı MBR sistemlerindeki EPS yapılarının karakteristikleri, kirlenmedeki rolü ve kontrol stratejileri adlı çalışmasında sistemdeki EPS'den kaynaklı kirlenme ve kontrolünü Şekil 2.18'de özetlemiştir.



Şekil 2.18: EPS'yi etkileyen faktörler ve kontrol yöntemleri

*Membran kirlenmesi üzerine SMP'nin etkisi;* Kirlenme davranışı, çamur süspansiyonunun kompleks doğasından dolayı sadece bağlı EPS'den kaynaklanmamaktadır. Son zamanlarda, MBR kirlenmesinde SMP'nin etkisi daha çok önem kazanmıştır (Dizge, 2011).

Membran rejeksiyonu nedeniyle SMP, MBR'lerde çok daha kolay biriktirilir ki bu olay çamur süspansiyonunun filtrelenebilirlik kabiliyetinin kötüleşmesine neden olur. Geng ve Hall (2007) karışık kültürde SMP miktarı ve flok boyut dağılımının kirlenmeyi önemli derecede etkileyen en önemli özellikler olduğunu fakat membran kirlenmesiyle bağlı EPS içeriği arasında direk bir ilişki olmadığını belirtmiştir. Çoğu çalışma, membran kirlenmesine SMP'deki polisakkaritlerin proteinlerden daha çok katkıda bulunduğunu göstermiştir (Yigit ve diğ., 2008).

Lyko ve diğ., (2008) tam ölçekli MBR sisteminde kirli membrandan ekstrakte edilen bağlı EPS'de ve süzüntüde SMP'yi analiz etmişler ve çözünmüş hümik maddelerin, metal katyonlarla kompleks oluşturan karbonhidratların ve çözünmüş organik karbon (DOC)'un membran kirlenmesinde önemli etkilere sahip olduklarını bulmuşlardır. Bu araştırmalar, MBR'lerde SMP'nin varlığının membran kirlenmesini önemli ölçüde etkilediğini, SMP konsantrasyonunun ve kompozisyonunun da göz önünde bulundurulması gerektiğini göstermiştir. Ayrıca MBR çıkışında SMP varlığı, suyun geri kullanılması için ilave arıtma basamaklarına (MBR+ ters osmoz (RO) prosesinde RO kirlenmesi gibi) ihtiyaç göstermesi ve SMP açısından zengin suların deşarjında ilave çevresel sorunlar yaratacağı (çözünmüş organik azot bulunması gibi) için istenmemektedir.

*MBR'de SMP'nin kontrolü ve davranışı;* SMP membranlar üzerinde birikebileceği gibi membran gözeneklerinin içine de nüfuz edebilir. Membran kirleticilerinin membran yüzeyinde birikmesi veya ayrılması, membran yüzeyine doğru partikül konveksiyonu ve membran yüzeyinden bulk çözeltiye doğru depolanan partiküllerin geri taşınım hızı ile hesaplanır. Membran filtrasyonunda geri taşınım mekanizmaları atalet kaldırma, kesme etkili difüzyon ve Brownian difüzyonunu içerir. Kolloidlerin geri taşınımını kontrol etmek bazı kirleticiler maddelerin boyutlarının küçük olmasından dolayı zordur. Genelde SMP'nin kontrolü iki yaklaşımla gerçekleştirilebilir: işletme parametrelerinin ayarlanması (SRT, HRT, ÇO konsantrasyonu, sıcaklık, havalandırma gibi) ve SMP konsantrasyonunu azaltmak için adsorbentlerin veya koagülantların ilavesi (Dizge, 2011).

*İşletme parametrelerinin ayarlanmasıyla SMP'nin kontrolü;* SMP'nin üretimi, birikimi ve gideriminde çeşitli proses parametrelerinin etkisi araştırmacılar ve mühendisler için ilgi odağı olmuştur. Barker ve Stuckey, (1999) konvansiyonel aktif çamur proseslerinde SMP üretimini etkileyen proses parametrelerini HRT, OLR, SRT, substrat türü, sıcaklık, biyokütle konsantrasyonu ve reaktör tipi olarak özetlemiştir. Shin ve Kang, (2003) 20 gün SRT'de, 112 mg/L DOC konsantrasyonunda ve 6 saatlik HRT'de üretilen SMP'nin 4.7 mg DOC/L olduğunu ve %57'sinin de membran tarafında tutulduğunu rapor etmişlerdir. Ayrıca uzun SRT'de çalıştırılan MBR reaktörde ve çıkışta SMP konsantrasyonunun biraz arttığı, daha sonra stabil olduğu ve sonunda azaldığı bildirilmiştir.

Lee ve diğ., 2003 SRT'nin (20–60 gün) azalmasıyla membran kirlenmesinde SMP'nin katkısının azaldığını bulmuştur. Zhang ve diğ., (2006) tarafından yapılan çalışmada Kubota düz tabaka membranlı dahili MBR sistemi 10 günlük kısa SRT ve 30 günlük orta SRT'de işletilmiştir. Kararlı şartlarda işletim boyunca, üst sıvıdan ve floklardan ekstrakte edilen EPS'nin toplam miktarının aynı OLR'de iki SRT için de aynı olduğu bulunmuştur. Ancak, çamur süspansiyonundaki çözünmüş polisakkarit konsantrasyonunun 10 günlük SRT'de 30 günlük SRT'den %100 daha yüksek olduğu rapor edilmiştir. Liang ve diğ., (2007) kolay parçalanabilen sentetik atıksu için 10, 20 ve 40 günlük farklı SRT'lerde işletilen MBR'de SMP üzerine bir çalışma gerçekleştirmiştir. MBR'de SMP birikiminin kısa SRT'lerde daha fazla olduğu rapor edilmiştir.

Benzer bir şekilde, Rosenberger ve diğ., (2006) 8 günlük SRT'de polisakkarit konsantrasyonunun 3–15 mg/L aralığında değişirken 15 günlük SRT'de 3–8 mg/L aralığında değiştiğini bulmuştur. Sonuçlardan da görüldüğü gibi birçok çalışmada SRT'nin artmasıyla SMP konsantrasyonunun azaldığı gözlenmiştir. Bu nedenle, uygun işletim parametrelerinin seçilmesiyle MBR'lerde SMP konsantrasyonunun kontrol edilmesi mümkündür (Dizge, 2011). MBR'lerde SMP biyoparçalanma, adsorpsiyon veya diğer mekanizmalarla büyük ölçüde elimine edilir. Drews ve diğ., (2007) yaptıkları çalışmada değişen çevre koşullarının SMP eliminasyonu üzerine olan kantitatif etkilerini kapsamlı bir çalışma ile araştırmışlardır.

Çalışmada, ÇO ve nitrat konsantrasyonunun SMP eliminasyonu üzerinde bir etkiye sahip olduğu ve düşük ÇO konsantrasyonunda SMP eliminasyonunun daha düşük olduğu görülmüştür. Ani sıcaklık değişimleri, SMP'nin serbest kalmasına ve kirlenme hızlarında artışa öncülük eder. Düşük SMP konsantrasyonlarını sağlayabilmek için biyoreaktörde yeterli oksijen sağlanmalı ve ani sıcaklık değişimlerinden kaçınılmalıdır (Dizge, 2011). Morgan ve Grant, (2005) sıcaklığın 30°C'den 45°C'ye yükseltilmesinde çamur floklarının flokülasyonunda bozulma meydana geldiği ve bunun da SMP konsantrasyonunda ve bulanıklıkta bir artışa neden olduğu bulunmuştur. Bilindiği gibi viskozite sıcaklıktan etkilenir ve sıvının viskozitesi sıcaklığın artmasıyla azalır.

Bu nedenle, düşük sıcaklıklarda viskozite arttığı için membran direncinde bir artış gözlenir. Sıcaklığa bağlı olarak direnç artışının başlıca nedenleri aşağıdaki gibi sayılabilir:

- Düşük sıcaklıklarda biyokütlenin flok boyutunun azalmasının porların tıkanmasına sebep olması,
- Brownian difüzyon katsayısından hesaplanan partiküllerin geri taşınım hızının düşük sıcaklıklarda azalması ve bu olayın kirleticilerin membran üzerindeki kalış sürelerinin artmasına sebep olması,
- Sıcaklığın azalması ile KOİ giderim veriminin azalması ve buna bağlı olarak reaktörde çözünmüş ve partiküler KOİ konsantrasyonunun artmasına sebep olması.

Yukarıda sözü edilen tüm bu faktörlerden dolayı düşük sıcaklıklarda, kirleticiler maddelerin membran yüzeyinde depolanması artar ve membran filtrasyonunu olumsuz etkilenir. Ayrıca substrat tipi ve giriş suyunun kompozisyonu, SMP oluşumunu ve eliminasyonunu etkiler (Dizge, 2011). McAdam ve diğ., (2007) tarafından yapılan çalışmada karbonlu substratın, floklaşma stabilitesi üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğu gözlenmiştir. Örneğin; asetik asit zayıf floklaşma oluşumuna neden olduğu için yüksek konsantrasyonda küçük partiküllerin (kolloidler ve çözünmüş maddeler gibi) artmasına neden olduğu ve diğer taraftan etanolün güçlü flokların büyümesini teşvik ettiği bulunmuştur.

*Adsorbent/koagülantların ilavesiyle SMP'nin kontrolü;* Çamur süspansiyonuna adsorbent veya koagülantların ilavesi, kolloidlerin ve çözünmüş maddelerin seviyesini azaltır veya çamurun flokülasyon kabiliyetini artırır. Kirlenme kontrolü için Toz Aktif Karbon (TAK) ilavesi basit ve etkili bir yöntemdir. TAK hem biyolojik olarak aktifleştirilmiş karbon oluşumunu sağlar hem de çamur süspansiyonunda biyopolimerleri adsorbe eder (Ng ve diğ., 2006). MBR'lerde TAK ilavesi biyokütle gelişimi için katı bir destek sağlar ve flok kırılmalarını azaltır (Hu ve Stuckey, 2007). Ayrıca biyolojik olarak aktifleştirilmiş karbon floklarının oldukça güçlü ve yoğun yapısı membranların üzerinde partikül birikiminin önlenmesine yardımcı olur.

Akram ve Stuckey, (2008) batık anaerobik MBR'nin performansı üzerine TAK ilavesinin etkilerini çalışmışlardır. 1.67 gTAK/L varlığında ince kolloidler ve çözünmüş madde adsorpsiyonunun kombine edildiği ve ince kek tabakası oluşumu nedeniyle akıda önemli bir artışın olduğu (2'den 9 L/m<sup>2</sup>.saat) bulunmuştur. Ancak 3.4 gTAK/L ilavesi, akının azalmasına (5 L/m<sup>2</sup>.saat) neden olmuştur. Akı azalmasına yüksek TAK konsantrasyonlarında çamur viskozitesindeki artışın neden olabileceği sonucuna varılmıştır. Yapılan araştırmalar optimum dozajda olan TAK ilavesinin membran akısını önemli derecede iyileştirdiğini göstermiştir. Koagülantlar, yük nötralizasyonu ve köprü kurma yöntemleriyle SMP giderebilir (Wu ve diğ., 2006). Örneğin optimum kalsiyum konsantrasyonu ilavesi; daha düşük SMP konsantrasyonuna, daha düşük filamentli bakteri konsantrasyonuna ve daha iyi flokülasyona neden olur ki bu faktörler kek direnci ve gözenek tıkanması direncinin azalmasına neden olur (Kim and Jang, 2006). Birçok çalışmada koagülant olarak alum, demir (III) klorür, ve kitosan kullanılmıştır (Dizge, 2011). Zhang ve diğ., (2008) optimum konsantrasyonda demir (III) klorür ilavesinin hem üst sıvıda molekül ağırlığı MA>10 kDa SMP'nin azaldığını hem de 1–10 mm aralığındaki küçük partiküllerin (çamur flokları) fraksiyonunun azaldığını rapor etmişlerdir. Membran akısının veya çamur filtre edilebilirliğinin artması aynı zamanda kullanılan koagülanta da bağlıdır. Ji ve diğ., (2008) yaptıkları çalışmada, MBR'lerde membran kirlenme hızını değişik koagülantların ilavesiyle araştırmışlar ve en iyi sonuçların koagülant ilavesiz MBR > Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ilaveli MBR > Kitosan ilaveli MBR > Polimerik demir (III) sülfat ilaveli MBR sırasında elde edildiğini bulmuşlardır.

Adsorbent ve koagülantlara ilave olarak, katyonik polimerik kimyasallar da kirlenme kontrolünde kararlı ve başarılı performanslarından dolayı tercih edilmektedirler (Köseoğlu ve diğ., 2008). Polimerik koagülantların daha fazla pozitif yük ve daha uzun zincirli moleküller sağladığı bu nedenle de çamur süspansiyonunun filtrenebilirlik kabiliyeti üzerine monomerik koagülantlardan daha iyi bir etkiye sahip olduğu rapor edilmiştir (Wu ve diğ., 2006). Son zamanlarda, MBR'lerde membran kirlenmesini azaltmak için membran kirliliğini azaltıcı olarak adlandırılan modifiye katyonik polimerler geliştirilmektedir (Koseoglu ve diğ., 2008).

MBR'lerde polimer ilavesinin birçok avantajı vardır. Polimer ilavesi aktif çamurun flokülasyonunu iyileştirir. SMP de aynı zamanda flokülasyon boyunca mikrobiyal floklar tarafından tutularak bağlı EPS'nin konsantrasyonunda artışa neden olur (Dizge, 2011). Polimer ilavesi havalandırma maliyetini %40–55 azaltabilir (Yoon ve diğ., 2007). Lee ve diğ., (2007) tarafından yapılan bir çalışmada optimum polimer dozajı 0.025 mg/mg AKM olarak bulunmuştur. Eğer polimer ilavesi optimum polimer dozajından fazla olursa çözünmüş maddeler mikrobiyal floklardan bulk çözültiye serbest bırakılabilir. Çoğu polimerler biyokütle aktivitesi üzerinde ya hiç ya da önemsiz bir negatif etkiye sahiptir (Iversen ve diğ.,2008).

Bu araştırmalar, çamur süspansiyonuna koagülant ilavesinin SMP kontrolü veya eliminasyonu için etkili ve uygun bir metot olduğunu göstermektedir. Fakat halen cevaplanması gereken birçok problem vardır (örneğin koagülant ilave edildikten sonra SMP komponentlerinin değişimi, SMP üretimi ve eliminasyonunun dinamik prosesi, membran üzerinde SMP'nin birikmesi gibi). Dahası, koagülant veya adsorbent ilavesinin biyokütle topluluğu veya biyokütle metabolizması üzerindeki potansiyel etkilerinin göz önünde bulundurulması ve araştırılması gerekmektedir. Ayrıca koagülant veya adsorbent olarak kullanılan bazı kimyasalların deşarjı, potansiyel bir çevresel risk teşkil edebilir (Dizge, 2011). Bu noktada biyokütle ve çevre dostu koagülant veya adsorbentlerin (TAK, kitosan gibi) kullanımı tercih edilmelidir.

#### 2.7.8.4. Membranlarda Kirlenme Problemi Kontrolü

Günümüzde MBR için modül fiyatları 50 USD/m<sup>2</sup> seviyesinin altında olmasına rağmen hala ekonomik fizibilite konusunun ısrarla vurgulanmasının sebebi tıkanmadır (Judd, 2006). Membran tıkanmasının etkin kontrolü MBR tasarımının ve işletiminin kilit noktasıdır.

Yapılacak plan fiziksel, kimyasal ve biyolojik ayakları olan karmaşık bir süreçtir ve içerisinde hem tasarım, hem de işletim aşamasında uygulanacak adımlar içerir. Süzüntü akısına etkiyen aşağıdaki parametreler tüm membran prosesleri için oldukça önem arz etmektedir.

- Membran direnci
- Birim membran alanı başına düşen işletme kuvveti
- Membranın hidrodinamik Şartları: sıvı arafaz
- Tıkanma ve membran yüzeyinin temizlenmesi

MBR tıkanması konusunu doğru anlayabilmek için öncelikle akı ve TMP kavramlarının netleştirilmesi gerekir. Akı birim zamanda birim membran alanından geçen madde miktarıdır. SI biriminde m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.s ya da kısaca m s<sup>-1</sup> olarak verilebilir. Süzüntü ya da filtrasyon hızı kavramları da aynı tanıma karşılık gelirler. MBR'lerde SI birimi olmayan ancak kullanımı çok uygun olduğu için sıklıkla karşılaştığımız ve birim zamanda birim metrekareden kaç litre süzüntü geçtiğini gösteren L/m<sup>2</sup>.saat birimi kullanılmaktadır. MBR'ler genelde 10–100 L/m<sup>2</sup>.saat arası işletilirler. TMP konvansiyonel MBR'ler için ana tahrik kuvvetidir. Akı, TMP ile doğrudan ilişkilidir. Direnç R (1/m) ve permeabilite K (m/s.bar) veya (L/m<sup>2</sup>.saat/bar) ters orantılıdır. Direnç kavramı aşağıdaki bileşenlerden oluşmaktadır.

- a) Membran direnci
- b) Tıkanma tabakasının direnci
- c) Membran–çözelti ara yüzeyinin yarattığı direnç

Membran direnci membran materyalinin kendisinden, por çapı yüzey porozitesinden ve membran kalınlığından kaynaklanmaktadır. Tıkanma tabakası direnci ise filtrasyon mekanizması direncine (membranın kendisi ve filtrelediği katılar) bağlıdır.

Membran çözelti ara fazında oluşan direnç ise konsantrasyon polarizasyonu ile alakalıdır (Judd, 2006). Drews (2010)'e göre tıkanmanın yarattığı sorunlar özetle şunlardır:

- 1) Tesis verimliliğinin/süzüntünün azalması: Membran yüzeyindeki birikintilerin giderilmesi için her 3–12 dakikalık filtrasyondan sonra, 15–60 saniye süresince gözenekli fiber modüllerde geri yıkama, düz tabakalı modüllerde durdurma yapılır
- 2) Kimyasal temizlik sonucu modül ömürlerinin azalması sonucu yüksek işletme masrafları oluşur.
- 3) Havalandırma gerekliliğinin yarattığı yüksek enerji masrafı. Toplam enerji maliyetinin %70'ini havalandırma oluşturmaktadır.
- 4) Tıkanmanın azaltılması adına konvektif taşınımın azaltılması için akı düşürülür ise ilk yatırım maliyetleri artmaktadır.

Diğer birçok membran filtrasyonunda olduğu gibi MBR'lerde de tıkanma kontrolü için akı, fiziksel temizlik ve kimyasal temizlik arasında bir denge kurulması gerekir. Kritik akı konsepti ilk defa Field ve diğ., (1995) tarafından ortaya konmuştur. Buna göre MF/UF proseslerinde altında çalışıldığında zamana bağlı akı azalmasının olmadığı, üstüne çıkıldığında ise tıkanmanın başladığı bir akı vardır ve buna kritik akı adı verilir. Kritik akı konseptinde temiz su akısının aynı şartlar altında kritik altı atıksu filtrasyonundaki akıyla aynı olması gerektiğini belirten bir görüş olmakla beraber katı maddenin kaçınılmaz adsorpsiyon ve birikim mekanizmaları sonucu buna ulaşılması mümkün görünmemektedir. Alternatif olarak uzun bir periyot boyunca stabil permeabilite sağlamak (başlangıçta ilk akı azalması olabilir) kritik altı işletim olarak nitelendirilmiştir. Bunların yanında kritik altı işletim için birçok tanımlama getirilmiştir (Dizge, 2011).

Bu tanımlamalara ise uygulama metotları taban teşkil etmiştir. Hiçbir kolloidal maddenin birikmediği akının altındaki akı olarak yapılan tanımlama ise oldukça kesindir. Kwon ve Vigneswaran (1998) kritik akıyı, Green ve Belfort (1980)'un yanal taşınım teorisinde tanımlanan yükselme hızına eşitlemişlerdir. Ancak heterojen matrislerde yükselme hızının belirlenmesinin göreceli karmaşıklığı bu kesin tanımlamanın uygulanmasını zorlaştırmaktadır.



Bunların yanında kritik akının deneysel olarak tesbiti için homojen dağılımlı model polistiren lateks partikülleri kullanılmıştır (Kwon ve Vigneswaran, 1998). Sürdürülebilir akı kavramı ise Trans Membrane Pressure (TMP)'nin kabul edilebilir olarak artış gösterdiği ancak kimyasal temizlemeye ihtiyaç duyulmayan akı değeri olarak açıklanmıştır (Ng ve diğ., 2005). Kritik akı kavramı tıkanmayı engellemek anlamında bir potansiyel taşır ancak uygulamada karşılaşılan farklı uygulamalar kesin tanımlamaları mümkün kılmaz. Akı–adım metodu her akı seviyesinde belirli bir süre boyunca işletim yapılarak kritik akının belirlenmesini sağlar. Düşük akı seviyelerinde zamana bağlı bir TMP artışı gözlenmezken akı yükseldikçe adım içindeki TMP artışının eğimi artar. Bu metod membran yüzeyindeki birikintilerin akışının daha iyi kontrolü ve çözünenlerin membrana doğru konvektif akışının adım boyunca sabit olması gibi avantajlarından dolayı TMP–adım metodundan daha üstündür (Defrance and Jaffrin, 1999b). Günümüzde halen kritik akı için standart bir protokol yoktur. Son yıllarda yapılan çalışmalarda ise kritik akının oldukça altındaki akılarda bile geri dönüştürülemez tıkanmaların gerçekleştiği görülmüştür (Judd, 2006). Laboratuvar ölçekli çalışmaların hidrodinamik açılarından temsil edici olamamasındaki ana nedenler aşağıda sıralanmıştır (Drews, 2010).

- Uygun hidrostatik yük kayıplarının simüle edilemediği farklı boyuttaki modüller
- Test hücresinin yanlış ya da her seferinde farklı konumlandırılmasından kaynaklanan hava kabarcığı problemleri
- Diğer fiberler ile etkileşim halinde olmayan tek fiberler
- Geri yıkama ve durdurmanın uygulanmaması ya da farklı sürelerde uygulanması
- Çamur örneklerinin bekletilmesi oksijenin tüketimi ve flok çapı ile EPS içeriğinin değişmesi sonucunu doğurabilmektedir (Kraume et al., 2009).

Tüm bu olumsuzluklara rağmen işletimlerinin kolay ve masrafsız olması, fazla sayıda eleman ve çalışma saati gerektirmemesi, paralel reaktörler ile çalışmanın kolaylığı, mevsim şartlarından etkilenmemesi ve buna benzer diğer sebepler nedeniyle laboratuvar ölçekli sistemler tıkanma çalışmalarının vazgeçilmez elemanlarıdır. Yapılması gereken buradan elde edilen verinin büyük ölçekli sistemlere uygulanabilirliği konusunda doğru yargılara varabilmektir.

*Membran ve Konfigürasyon Seçimi;* Membranların yapımı için bir dizi farklı materyal kullanılsa da genellikle membranlar seçici geçirgenliği sağlayan ince bir üst tabaka ve mekanik stabiliteyi sağlayan daha gözenekli kalın bir alt tabakadan oluşur. Böylece klasik bir membran yapısal olarak anizotropiktir ve sadece membran yüzeyi boyunca simetriktir. Polimerik membranların üretimi esnasında yüksek yüzey porozitesi ve dar bir por çapı dağılımı hedeflenir. Bunların yanında kullanılan membranın uç termal ve kimyasal koşullar altında sıcaklık, ph ve oksidantlara karşı belirli bir direncinin olması beklenir.

En çok kullanılan polimerik malzemeler aşağıda verilmiştir.

- PVDF
- PES
- PE
- PP

Yukarıda kullanılan polimerlerin kimyasal temizleme Şartlarında belli oranda stabiliteleri mevcuttur. Ancak bu membranların hidrofobik yapısından ötürü aktif çamur bünyesindeki hidrofobik materyaller sayesinde tıkanmaya olan eğilimleri söz konusudur. Bu yüzden hidrofilik bir yüzey üretme adına baz materyalin bazı modifikasyonları gündeme gelmektedir. Bunlardan bazıları kimyasal oksidasyon, organik kimyasal reaksiyonlar, plazma ve aşılama işlemleridir. Bu modifikasyon prosesleri, üretim metotları ve modül üretimi sayesinde genellikle MBR proseslerinde kullanılan ana malzeme PVDF olmasına rağmen geliştirilen membran elemanları farklı yapıda olmakta ve bu farkı yaratan metotlar tümüyle gizli bilgi olarak tescillenmektedir (Judd, 2006).

MBR proseslerinde çok büyük oranda polimerik membranlar kullanılmaktadır. Genellikle polimerik MF ya da UF membranları kullanılır. Bununla beraber dört farklı çeşit inorganik membran vardır: seramik, cam, metalik ve zeolitik (Mulder, 1996). Membran seçiminde por çapı, morfoloji, yüzey yükü, hidrofobisite, kimyasal stabilite, mekanik direnç, paketleme yoğunluğu ve nihai olarak maliyet göz önünde bulundurulur. Optimum membran çapı ne por tıkanmasını teşvik edecek kadar büyük ne de membran permeabilitesini azaltacak kadar küçük olmalıdır. Bunların yanında

dar aralıkta bir çap dağılımının olması gereklidir. Genel olarak negatif yüklü yapıda membranların tıkanmasının, atıksulardaki negatif yüklü kolloidlerin çokluğundan ötürü oluşacak elektrostatik itici kuvvetleri neticesinde daha az olacağı düşünülür. Hidrofilik membranların kullanımı da tıkanmayı azaltabilmektedir (Dizge, 2011). Madaeni ve diğ., (1999) hidrofilik membranlar için daha yüksek kritik akılar elde edilebildiğini bildirmiştir. Materyal olarak en yaygın olarak kullanılan iki tip hammadde vardır: polimer ve seramik. MBR proseslerinde çok büyük oranda polimerik membranlar kullanılmasına rağmen seramik membranlar ile yapılan denemeler son yıllarda ivme kazanmıştır. Polimerik membranların termal ve bazı uç kimyasal (temizlik) Şartlardaki düşük stabilitesinden dolayı mevcut olan sınırlandırmaları, seramik membran kullanılarak aşılabilir (Dizge, 2011).

Bazı örneklerde CO<sub>2</sub> ve NH<sub>3</sub> plazması işlemi ile PP gözenekli fiber bir MBR membranının yüzeyinin polar gruplar ile fonksiyonelleştirilmesi sağlanmaya çalışılmıştır. Her iki durumda da membran daha iyi bir filtrasyon performansı vermiş ve akı geri kazanımları daha yüksek olmuştur. Başka bir çalışmada ise TiO<sub>2</sub> nanopartikülleri ile iki farklı membran hazırlanmıştır. Bir membranın döküm çözeltisine nanopartiküller eklenirken diğer membran döküldükten sonra üzerine nanopartiküllerden oluşan bir tabaka yapılmıştır (Dizge, 2011). Modifiye edilmemiş membrana göre yüzeyi kaplanmış membran tıkanma kontrolünde oldukça başarılı olmuş, yapısında TiO<sub>2</sub> bulunan membran ise daha az akı azalması sergilemiştir. Demir hidroksit flokları ile kaplanmış MBR membranı kaplanmamış membrana nazaran daha yüksek kalitede çıkış suyu ve üretim sağlamıştır (Zhang ve diğ., 2004).

Membran-çözünen ilişkisi filtrasyon prosesinin dinamiklerini etkileyen ana parametrelerden biridir. Bu ilişkiye bağlı olarak membran yüzeyinde gerçekleşen sorpsiyon ve/veya birikim mekanizmalarının optimizasyonu için gerçekleştirilen membran yüzey modifikasyonları da önem kazanmıştır. Bu çalışmalar; yukarıda bahsedildiği üzere membran yüzeyinin plazma (Yu ve diğ., 2005) ve aşılama (Yu ve diğ., 2008) gibi metotlar ile modifikasyonu ve membran yapısına Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> gibi inorganik maddelerin veya hidrofilik özellikteki polimerlerin eklenmesi olarak özetlenebilir (Dizge, 2011).

Por çapının membran tıkanması üzerindeki etkisinin, besleme çözeltisi karakteristiği ile ve özellikle de partikül çapı dağılımı ile kuvvetli bir ilişkisi bulunmaktadır. Por çapı ve hidrolik performans arasındaki ilişki için literatürde çelişkili veriler mevcuttur ve genel, sağlıklı bir trende ulaşamamıştır. Bu durum MBR'lerdeki biyokütlenin aşırı değişkenliği ve testlerde kullanılan membranların geniş bir por çapı dağılımında olmasından kaynaklıdır. Yapılan çalışmalardan büyük por çaplı membranların yüzeyinde daha az kek bulunduğu ancak bu durumun por içi tıkanmayı artırdığı gözlenmektedir. Yapılan uzun dönemli denemeler por içi tıkanmanın membran direncini katastrofik biçimde artırdığını göstermektedir (Dizge, 2011). Oldukça gözenekli bir destek tabakası üzerinde dinamik film tabakası oluşturularak yapılan bir çalışmada başarılı giderim verimleri elde edilmiştir (Wu ve diğ., 2004). Porozite, por çapı dağılımı ve pürüzlülük aynı gözenek çaplı membranların farklı tıkanma davranışları sergilemesinde önemli etkisi olan faktörlerdir. 0.20–0.22 µm aralığında por çaplarına sahip 4 MF membranının paralel olarak test edildiği bir çalışmada track-etched membran küçük ama silindirik izoporları nedeni ile en düşük tıkanma eğilimini göstermiştir (Fang ve Shi, 2005). Aynı çalışmada PVDF, MCE ve PES membranların porlarının oluşturduğu göreceli direncin toplam direncin sırasıyla 2, 11 ve %86'sı olduğu bildirilmiştir. Kim ve diğ., (2004)'in yaptığı çalışmada porların Şekilsel oranlarının dahi tıkanma da etkisi olduğu ve daha eliptik yapıdaki porların daha az tıkanıldığı görülmüştür (Judd, 2006).

Membran konfigürasyonu sözkonusu olduğunda daha öncede belirtildiği üzere batık membran konfigürasyonu orta ve büyük ölçekli evsel atıksu arıtma tesislerinde yan akışlı sistemlere göre daha fazla tercih edilmektedir (Dizge, 2011). Bu tercihteki ana etken sıyırma etkisi ile tıkanmayı azaltan havalandırma olanağı ve düşük enerji gereksinimidir. Batık MBR'ler genelde gözenekli fiber veya düz tabakalı modüller ile donatılırken yan akışlı olanlar düz tabakalı veya tübüler modüller kullanırlar.

Gözenekli fiber modüllerin üretim maliyeti daha düşük, paketleme yoğunluğu yüksek ve yapıları geri yıkamayı tolere edebilecek özellikte iken hidrodinamik kontrolleri, membran kanal genişlikleri kesin belirli olan düz tabakalı ve tübüler modüllere nazaran daha zordur. Gözenekli fiber modüllerin paketleme yoğunluğu; tıkanma, sıyırma ve havalandırma ihtiyacı gibi sebeplerden ötürü oldukça önemlidir.

Fiberler arasındaki boşluk arttıkça büyük katıların meydana getirdiği tutunma, tıkanma azalırken sıyırma için gerekli toplam hava hacmi artar. Tek ve dokuz fiberden oluşan iki modül ile yapılan testte tek fiberli modül diğer modüle göre daha başarılı sonuçlar vermiştir (Yeo ve Fane, 2004). Yüksek besleme konsantrasyonları ve düşük çapraz akış hızlarında dokuz fiberli modül hızlı biçimde tıkanmıştır. Birbirine çok yakın fiberlerde oluşan kek tabakasının meydana getirdiği olumsuz etkilerin giderilmesi için fiber sıklığının %30 azaltılması gerektiği tavsiye edilmiştir. Böylelikle sıyırma kuvvetinin fiberler arasında daha etkili hale geleceği görüşü dile getirilmiştir. Fiberlerin uzunlukları ve boyutları ile yapılan çalışmalarda çelişkili sonuçlar elde edilmiştir (Judd, 2006).

*Çapraz Akış ve Hava Sıyırması;* Membran yüzeyine uygulanan sıyırma partiküllerin çamur çözeltisine geri dönüşünü artırır. Batık MBR'lerde bu sıyırma hava kabarcıkları ile sağlanırken, yan akışlı sistemlerde çapraz akış sağlayan yüksek hızlı çamur veya çamur/hava karışımı (airlift) ile sağlanır. Bir çok çalışmada yüksek çapraz akış hızları ile çalışıldığında tıkanma ile daha başarılı mücadele edilebildiği belirtilmiştir (Dizge, 2011). Ancak sıyrmanın fazla artması beraberinde flok kırılmalarını ve müteakip EPS salınımlarını tetikleyebilir (Kim ve diğ., 2001).

Ghyoot ve diğ., (1999) farklı pompalar kullanıldığında flok yapısındaki değişimlere bağlı olarak nitrifikasyonda değişimler gözlemiştir. Bazı çapraz akışlı sistemlerde küçük partiküllerin birikimi sonucu oluşan daha az permeabiliteye sahip kek oluşumu yüzünden spesifik kek direncinin arttığı görülmüştür (Tarleton ve Wakeman, 1994). Sıyırma etkisini yaratmak enerji gerektirir ve maliyetleri artırır (Jiang, 2007). Yan akışlı sistemlerde çapraz akışı oluşturmak ve batık sistemlerde havalandırmayı sağlamak ciddi maliyet artışlarına neden olmaktadır (Cote ve diğ., 1998).

Farklı hava kabarcığı ve nozül seçeneklerinin yanında döngüsel havalandırma, gözenekli fiber membran konfigürasyonlarında artırılmış fiber hareketliliği ve etkin hava sıyırma mekanizmaları ile hidrodinamik koşulların geliştirilmesine dayalı tıkanma kontrolü stratejileri de son yıllarda MBR tıkanmasının azaltılmasında kullanılmaktadır (Dizge, 2011).

Bunların yanında farklı filtrasyon modları ve temizlik seçeneklerini içeren MBR işletme koşullarının optimizasyonu da ilgi çeken çalışmalar arasındadır. Membran üzerinde oluşan kek tabakasının tıkanma üzerinde etkisi olduğu konusunda literatürde bir görüş birliği bulunmaktadır. Ancak bu etkinin öneminin hangi boyutta olduğu halen bir tartışma konusudur. Kek tabakasının farklı işletim koşulları altındaki özelliklerinin hem düz tabakalı, hem de gözenekli fiber membranlar için belirlenmesi de bu bağlamda tıkanma çalışmalarına önemli katkılar sağlamaktadır (Wang ve diğ., 2007; Aryal ve diğ., 2009).

#### *Membran Temizliği;*

Durdurma: adından da anlaşılacağı üzere filtrasyonun belirli periyotlarda durdurulmasıdır. Durdurma esnasında süzülme hızı sıfıra düştüğü için birikmiş partiküllerin çamur fazına geri taşınımı hızlanır. Bu esnada üretilen su tüketilmez ve uygulaması tüm sistemler için çok kolaydır.

İleri yıkama: İleri yıkama sırasında membran yüzeyinde çok yüksek bir çapraz akış hızı yaratılır ve özellikle kek tabakası elimine edilmeye çalışılır. Avantajı üretilmiş suyun kullanılmamasıdır. Bu yıkama şekli tübüler membranlara özgüdür.

Geri yıkama: Süzüntü suyunun akışı tersine çevrilerek süzüntü tarafından besleme tarafına doğru akıtılır. Geri yıkama etkili bir metot olmasına karşın üretilmiş olan suyun kullanılması bir dezavantajdır. Tüm membran modüllerinde uygulanamaz. Özellikle tübüler ve gözenekli fiber membranlarda uygulanır. Son zamanlarda ise geri yıkanabilen düz tabakalı membranlar ortaya çıkmaktadır (Krause ve diğ., 2009). Geri yıkama frekansı, süresi ve akışı geri yıkamayı kontrol eden parametreler arasındadır. Gözenekli fiber membranlar normal filtrasyondan 1–2 kat daha fazla akı ile 0.5–2 dakika süresince yıkanır.

Fiziksel Temizlik: MBR’lerde fiziksel temizlik ya geri yıkama ile ya da durdurma ile yapılır. Geri yıkamada süzüntü suyunun küçük bir bölümü ile membran porlarından ters yönlü bir akış ile temizlik sağlanır. Durdurmada ise süzüntü üretimi durdurulur. Bu esnada hava sıyırması devam ederken artan geri akış taşınımı etkileri ile tıkanma hızının yavaşlatılmasına çalışılır (Judd, 2006).

Fiziksel temizlik membran yüzeyinde sıyırma etkisi yaratılarak birikmiş partiküllerin giderilmesi prensibi ile yapılır. Fiziksel temizlik kimyasal temizlik ile kıyaslandığında kısa süre içinde yapılmakta ve membrana zarar verilmemektedir. Ayrıca kimyasal kullanılmadığı için daha çevre dostudur. Ancak adsorbe olmuş veya por içinde mevcut kirleticilerin fiziksel temizlemesi birçok durumda mümkün olmaz. Bu noktada kimyasal temizlik devreye girer (Dizge, 2011). Fiziksel temizlikte geri dönüştürülebilir veya geçici tıkanmayı yaratan membran yüzeyindeki büyük katıların giderimi hedeflenir. Kimyasal temizlikte ise geri dönüştürülemez veya kalıcı tıkanmayı yaratan daha inatçı kirlilikler giderilir.

Kimyasal Temizlik: Kimyasal temizlik ise mineral veya organik asitler ile, bazı bazlar ile ve sodyum hipoklorür gibi oksidantlar ile yerinde (in-situ) veya reaktör dışında (ex-situ) olarak yapılabilir (Judd, 2006). Kimyasal temizleme en kuvvetli temizleme formudur. Hidrolik olarak giderilemeyen kirliliklerin giderilmesi hedeflenir. Kimyasal temizlik maddesi seçilen kirliliği giderebilmeli, membrana az zarar vermeli ve ucuz olmalıdır. Uygun kimyasal seçimi ise çoğu zaman deneme yanılma yöntemi ile yapılmaktadır. MBR'lerde en yaygın organik tıkanma türü protein ve polisakkaritlerin adsorbsiyonuna bağlı olarak gerçekleşendir. Bu yüzden sodyum hidroksit gibi bazlar bu organikleri gevşetmek için kullanılır. Sodyum hipoklorür veya hidrojen peroksit gibi oksitleyiciler ise organikleri parçalarlar. Tuz ve demir presipitasyonları için asitler kullanılabilir. Protein tıkanmalarında konvansiyonel baz ve oksitleyiciler yetersiz kalır ise proteaz kullanılabilir (Köseoğlu, 2011).

Kimyasal temizleme prosesinde kimyasal konsantrasyonu, temas süresi, sıcaklık, çapraz akış hızı ve TMP temizleme verimliliğine doğrudan etki eder. Kimyasal temizlik; kimyasal katkılı geri yıkama, düşük konsantrasyonlu yerinde (tank içi) temizlik ve yüksek konsantrasyonlu dışarıda (tank dışı) temizlik gibi şekillerde yapılabilir. Kimyasal temizliğin çevreye bazı zararları söz konusudur (Brepols ve diğ., 2008). Fiziksel veya kimyasal olarak yapılacak temizliklerin periyodunu belirleyen ana etmen işletme akısıdır. Kimyasal temizlemede tıpkı fiziksel temizleme gibi membranın kullanılmamış haldeki ilk permeabilitesine ulaşmada başarılı olmaz. Bu noktada nihai tıkanma devreye girmektedir.

Nihai tıkanma fiziksel veya kimyasal hiçbir temizleme metodu ile giderilemez. Bu tıkanma türü membranın ekonomik ömrünü de belirler. Son olarak akı diğer bileşenlerin yanında permeabilite azalış hızını etkilediği için aynı zamanda temizlemenin yapılacağı periyotları da belirler (Köseoğlu, 2011).

*Kimyasal Eklenti Kullanımı;* Son yıllarda öne çıkan tıkanma kontrolü stratejilerinden biri kimyasal eklentiler ile biyokütle/AKM modifikasyonudur. Kimyasal eklentiler ile yapılan çalışmalarda iki ana mekanizma üzerinden tıkanma kontrolü gerçekleşir. Bunlardan ilki genellikle metal tuzları ve polimerlerin kullanıldığı flokülasyon mekanizması, diğeri ise genellikle toz aktif karbonun kullanıldığı adsorpsiyon mekanizmasıdır. Bu çalışmalarda öne çıkan hedef SMP gibi tıkanmaya neden olan organik maddelerin floklar içinde tutulması veya adsorban bir madde üzerine adsorplanarak sucul ortamdan uzaklaştırılması yolu ile membran porları içerisinde neden olacakları tıkanmayı azaltmaktır (Dizge, 2011).

Yoon ve diğ., (2005)'un katyonik bir polimerin MBR çamurunun filtrelenebilirliği üzerindeki etkilerini açıklamasından sonra kimyasal eklentiler daha fazla dikkatleri üzerine toplamıştır. Ancak literatürdeki çalışmalara genel olarak bakıldığında bir veya iki kimyasalın kullanıldığı görülebilir. Ancak daha kapsamlı çalışmalarda yapılmıştır (Iversen ve diğ., 2009). Eklentiler SMP adsorpsiyonu, koagülasyon, floklar ve/veya SMP arasındaki çapraz bağlar vs. gibi mekanizmaların tekil veya çoklu etkisi ile çalışırlar.

Lee ve diğ., (2007) katyonik bir polimer ile yaptıkları çalışmada çözünmüş kirleticilerin çözelti fazından flok bünyesine geçtiğini bulmuşlardır. Membran yüzeyinde oluşan biyofilmin porozitesi ve hacmi ile alakalı yapılan incelemeler neticesinde katyonik polimer eklemesinin biyofilm porozitesini artırdığı ve böylelikle filtrasyon performansının arttığı bulunmuştur. TAK ve demir tuzlarının içme suyu arıtımındaki pozitif etkileri göz önüne alınarak MBR proseslerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu adsorban ve koagülanlardan demir hidroksitin tıkanmayı azaltıcı özellikleri olduğu ancak pH'ı düşürdüğü ve yüksek dozlarda mikrobiyal aktivitede azalmaya neden olduğu bulunmuştur (Zhang ve diğ., 2004).



Demir klorür ve alüm ile yapılan çalışmada her iki eklentinin de filtrasyon direncini düşürdüğü ve fosfor giderimini artırdığı bulunmuştur (Song ve diğ., 2008). Aktif karbon eklemesinin; reaktör performansı üzerinde kirletici gideriminin artışı veya stabil kalması, mikrobiyal aktivitede artış, membran tıkanmasının azalması gibi olumlu etkileri bulunmaktadır. Eklentilerin kütle transferi ve biyokimyasal ortamdaki etkileri bağlamında maliyetlerin ve optimum dozların belirlenmesi önem taşımaktadır.

*Nanomateryal Kullanımı;* Nanoteknolojinin gelişme kaydetmesi sonucu MBR tıkanması çalışmalarında nanomateryal kullanımı artmaktadır. Fullerene C60 (Chae ve diğ., 2009), gümüş bazlı nanopartiküller (Fabrega ve diğ., 2009), magnezyum veya titanyum oksit ve bakır bazlı nanopartiküller (Chae ve diğ., 2009) diğer opsiyonlardır (Drews, 2010).

*Korum Metodu;* Korum metoduna göre mikroorganizmalar biyofilm oluşturmak için kendi aralarında sinyal molekülleri (N–acyl homoserin lactone vb.) Aracılığıyla iletişimde bulunurlar. Yeon ve diğ., (2009a) bu iletişimin filtrasyonun ilk aşamalarında zayıf, TMP artışının üstel olduğu durumlarda ise güçlü olduğunu bulmuştur. Ayrıca serbest enzim kullanımının sınırlamalarını aşabilmek için manyetik enzim taşıyıcıları geliştirmişlerdir (Yeon ve diğ., 2009b). Bu araştırmalar sonucunda tıkanma kontrolünde önemli mesafeler katedilmiştir (Drews, 2010).

## 2.8. KONU İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

### 2.8.1. İlaç Endüstrisi Atıksularındaki Anaerobik Arıtlabilirlik Çalışmaları

**Tablo 2.17:** İlaç endüstrisi atıksularındaki anaerobik arıtlabilirlik çalışmaları

Anaerobik reaktör tipi	Atıksu Özellikleri	İşletme süresi (gün)	SRT (gün)	Hidrolik bekleme süresi (HRT) (saat)	Organik yükleme hızı (OLR) kgKOİ/m <sup>3</sup> .gün	Giderim verimi (%)	Kaynak
SBA-ANAMMOX (biyokatalizörlü granüler çamur prosesi)	(Kolistin sülfat ve Kitasamisin üretimine ait proses atıksuyu) KOİ: 415-843 mg/L BOİ <sub>5</sub> :0-51mg/L NH <sub>4</sub> -N: 123-257 mg/L NO <sub>2</sub> -N: 133-264 mg/L pH: 6.8-7.8 T:35°C	Faz 1 (aklimasyon) 1-41 Faz 2 42-76 Faz 3 77-170	-	0.55-0.24	Faz 1 20-60  Faz 2- Faz 3 40-50	NH <sub>4</sub> -N:78.1 NO <sub>2</sub> -N :84.3 BOİ:80	Tang ve diğ., 2011

Tam karışımli reaktör+Yukarı akışli reaktör	6-aminopenisillanik asit (6-APA) ve amoksisilin üretimine ait proses atıksuyu) KOİ:4726-19951 mg/L NH <sub>3</sub> -N: 156-650 mg/L AKM: 421-1468 mg/L pH:5.57-8.26 6-APA:143-315 mg/L Amoksisilin:61-171 mg/L	Aklımasyon 0-96 Faz 1 97-150 Faz 2 151-164 Faz 3 165-205	-	16.8-40.3	Faz 1 12.57  Faz 2 21.02  Faz 3 13.02	KOİ:39-85 6-APA:19-33 Amoxicillin:13-47	Chen ve.diğ., 2011
Anaerobik baffled reaktör (ABR) (1)/aerobik tam karışımli reaktör (2)	(Kemisetin üretimine ait proses atıksuyu) KOİ: 2800-3300 mg/L BOİ <sub>5</sub> : 420-627 mg/L BOİ <sub>5</sub> /KOİ:0.15-0.19 AKM: 3400-4100 mg/L UAKM:1400-1900 mg/L Klorür: 250-370 mg/L Sülfat 120-150 mg/L Fosfor 15-20 mg/L T.alkalinite:1650-1900 mg/L TKN 98-135 mg/L pH 6.99-7.59 Kemisetin:32-49.125 mg/L	Aklımasyon: 32  İşletme: 240	Reaktör1: 98  Reaktör2: 45	Reaktör1: 48  Reaktör2: 36	Reaktör 1: 0.20-0.02  Reaktör 2: 0.23-0.09	KOİ:98 Kemisetin:100 Kemisetin metabolitleri: 2-Amino-1-1.3 propanediol, 1-p-amino fenil, p-amino fenol ve fenol Reaktör 2'de : 100	Sponza ve Demirden, 2010
Yukarı akışli reaktör	KOİ: 13000-15000 mg/L BOİ <sub>5</sub> :7000-7500 mg/L AKM:2800-3000 mg/L	160		41	2-11	OLR 9 KOİ:65-75	Srekanth v.d, 2009

	Alkalinite: 2500–3000 mg CaCO <sub>3</sub> /L Antipirin:5–10 mg/L Karbamazepin:10–15mg/L pH:7–7.5 T:55°C					BOI:80–90	
4 bölmeli periyodik anaerobik baffled reaktör (PABR)	Alkalinite: 1000–1500 mg CaCO <sub>3</sub> /L	66		48–96	1 (12 gün) 2 (24 gün) 4 (24 gün) 6 (6 gün)	OLR 1 (12 gün) KOİ: 34.08 OLR 2 (24 gün) KOİ: 82.4 OLR 4 (24 gün) KOİ:76.73 OLR 6 (16 gün) KOİ: 35.12	Liu ve diğ., 2009
2 fazlı anaerobik arıtma (Tam karışimli reaktör (1)+Yukarı akışlı reaktör (2))	BOI <sub>5</sub> :4200 mg/L KOİ: 17000 mg/L BOI <sub>5</sub> /KOİ: 0.25 Asetik asit:241 mg/L Propiyonik asit:63 mg/L Butirik asit: 68 mg/L Etanol: 358 mg/L T:35°C	120	–	Reaktör 1: 12  Reaktör 2: 55	30–40	KOİ:86.7	Chen ve diğ., 2009
Tam karışimli asidojenik reaktör	KOİ:40000–60000 mg/L TKN: 800–900 mg/L Ortofosfat: 3–6 mg/L Alkalinite:900–1000 mg/L pH:7–8	285	–	8–24	1–14	KOİ:25	Oktem ve diğ., 2006

Yukarı akışlı reaktör	KOİç:6200–7800 mg/L BOİ <sub>5</sub> ç:3000–4000 mg/L TKN: 314–414 mg/L pH:5.2–6.8	279	–	48–96	0.43;1.86; 3.73	KOİç: 70–75	Chelliapan ve.diğ, 2006
Granüler çamur yataklı reaktör	Sentetik atıksu KOİ: 5000 mg/L T:15°C	450	–	6–48	5–20	KOİ: 60–70	Enright ve.diğ, 2005
Yukarı akışlı filtre	KOİ:39000–60000 mg/L TKN: 1010–1575 mg/L Ortofosfat: 3–6 mg/L AKM: 800–1000 mg/L pH:7–8	275	–	55.2–96	1–7.5	KOİ:70	İnce ve.diğ., 2002

## 2.8.2. İlaç Endüstrisi Atıksularının Arıtımında AnMBR Kullanıldığı Çalışmalar

**Tablo 2.18:** İlaç endüstrisi atıksularının arıtımında anaerobik+ MBR sistemlerinin kullanıldığı çalışmalar

Proses	Atıksu Özellikleri	Membran tipi	İşletme süresi (gün)	SRT (gün)	Hidrolik bekletme süresi (HRT) (saat)	Organik yükleme hızı (OLR) kgKOİ/m <sup>3</sup> .g ün	Giderim verimi (%)	Kaynak
İki Fazlı Anaerobik Sistem + MBR	KOİ, 259–12.776mg./L BOİ5/COD:ort20%; TN: 7–11mg/L TP: 5–9mg/L SS: 1000–1600mg/L	hollow– fiber PVDF MF	1.faz 1–155 2.faz 160–307 MBR 312–452	1.faz 1200 2.faz 2400 MBR 2400	1.faz 8.0 2.faz 5.0 MBR 3.2		<u>1.faz</u> KOİ:10–40 <u>2.faz</u> KOİ:98 <u>MBR</u> KOİ:99 Çıkış KOİ:<50mg/L	Chen v.d., 2009
Batık MBR+ 2 Fazlı Anaerobik Sistem	KOİ:259.1–12776.5 mg/L BOİ5/KOİ:ort %30 TN: 7–11 mg/L TN: 5–9 mg/L SS: 1000–1600mg/L	hollow– fiber MF	1.faz 1–155 2.faz 160–307 SMBR 312–452	1.faz 50 2.faz 100 SMBR 100	1.faz 8 2.faz 5 SMBR 3.2		<u>1.2.faz</u> KOİ filt: <30 mg/L KOİ: <3000 mg/L <u>SMBR</u>	Ren v.d. 2005

							KOİ:<3000 mg/L KOİfilt:<100mg /L	
İki fazlı anaerobik (Sürekli tank reaktör CSTR+ Yukarı akışlı AN çamur balanket-AN filtre UASBAF) + MBR	KOİ 5000-60.000 BOİ5 750-10.800 TN 560-980 TP 51.41-120.4 TOC 3593-6287 NH3-N 36.31-260.6 SS 600-2000 Sulfat 1128-1627 Cl: 2324-3570	MF	1.faz 1-120  2.faz 1-120  MBR 1-120		1.faz 12  2.faz 55  MBR 5	1.faz 11.6-117.9  MBR 20.8-44.4	TPAD-MBR KOİ:%99	Chen v.d., 2008
Termofilik Anaerobik Batk Membran Bioreaktör (AnSMBRs)		MF, UF	300			VFA-MBR 20 glikoz/VFA- MBR: 15		Jeison ve Lier, 2007

### 2.8.3. AnMBR Sistemlerinde Membran Kirlenmesinin Araştırıldığı Çalışmalar

**Tablo 2.19:** Anaerobik MBR sistemlerinde membran kirlenmesinin araştırıldığı çalışmalar

Membran Tipi	Atıksu tipi	Yapılan analizler	Kaynak
PES UF, 20 kDa; 30 kDa; 50 kDa; 70 kDa (Anaerobik MBR sistemi)	Gıda Atıksuyu (yüksek konsantrasyonda glikoz-yağ içeriyor)	Temas açısı AFM, SEM, KOİ, AKM, UYA.	He v.d., 2005
PSU MF, 0.2 µm (AnMBR sistemi)	Sentetik atıksu (asetat, propiyonat, bütirat)	Partikül boyut dağılımı, SEM, TKM, UYA.	Jeison ve Van Lier, 2007
PET, 0.64 µm (AnMBR sistemi)	Evsel atıksu	Partikül boyut dağılımı, ESEM-EDX, EPS, KOİ, TP, NH <sub>3</sub> -N, AKM, UAKM.	An v.d., 2009
PE MF, 0.45 µm (AnMBR sistemi)	Sentetik evsel atıksu (pepton, üre, et ekstresi, K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , NaHCO <sub>3</sub> )	Partikül boyut dağılımı, ESEM-EDX, UYA, TOK.	Vyrides ve Stuckey, 2009
PSF MF, 0.45 µm (AnMBR sistemi)	Sentetik atıksu (glikoz-NH <sub>4</sub> Cl-K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> -iz elementler)	SMP, EPS, Partikül boyut dağılımı, KOİ, AKM, UAKM, UYA.	Huang v.d., 2011
PVDF UF, 70 kDa (AnMBR sistemi)	Termomekanik kağıt hamuru beyaz suyu	Partikül boyut dağılımı, ESEM-EDX, EPS, FTIR, PCR, KOİ, AKM, UYA.	Lin v.d., 2011



AnMBR sistemlerinde membran kirlenmesinin araştırıldığı az sayıda literatür çalışmasına rastlanmıştır. Permeat akısında sürekli bir azalmaya neden olan membran kirlenmesi, MBR sistemlerinin yaygın olarak kullanımını kısıtlamaktadır. Kirlenme, membran ve çamur arasındaki etkileşim sonucunda meydana gelmektedir. Hidrodinamik şartlar, membran malzemesi, modül dizaynı ve çamur özellikleri (EPS, hidrofobisite, yüzey yükü) membran kirlenmesini etkileyen faktörlerdir.

SMP ve EPS membran yüzeyinde ve/veya porlarında birikerek membranda kirlenmeye neden olmaktadır. Organik madde varlığında mikroorganizmalar tarafından üretilen EPS'ler ve SMP'ler anaerobik MBR sistemlerindeki birincil membran kirleticileridir. Uzun çamur yaşları yüksek SMP üretimine neden olabilmektedir. Bu durum da membran por tıkanmasına ve biyofilm tabakası oluşumuna sebebiyet vermektedir. SEM ölçümleri nano/mikro ölçekte kirlenme tabakasının yapısını analiz etmek için kullanılmaktadır. SEM ölçümleri ile EPS floklarını içeren biyofilm tabakası gözlenebilmektedir.

ESEM–EDX analizleri kirleticiler tabakasındaki inorganik elementlerin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Kek tabakasında belirlenen inorganik elementlerin atıksu kaynaklı olduğu belirtilmiştir. Mg, Al, Si, Ca, Fe vb. elementlerin düşük miktarda bile olsa birikime uğrayan mikroorganizma ve biyopolimerlerle köprü kurarak sıkı bir kek tabakasına dönüştükleri belirlenmiştir.

Membranlarda yapılan AFM ölçümleri ile membran yüzeyinin pürüzlülüğü hakkında bilgi edinilmektedir. Pürüzlü yüzeye sahip membranlarda kirleticilerin birikmesi sonucu meydana gelen kirlenme ile daha yüksek akı kayıplarının meydana geldiği belirtilmektedir. Temas açısı ölçümü, membranların hidrofilik/hidrofobik yapısı hakkında bilgi vermektedir. Hidrofilik membranların mikroorganizmalar, metabolitler, organik–inorganik kolloidler ile kirlenme potansiyelleri daha düşüktür.

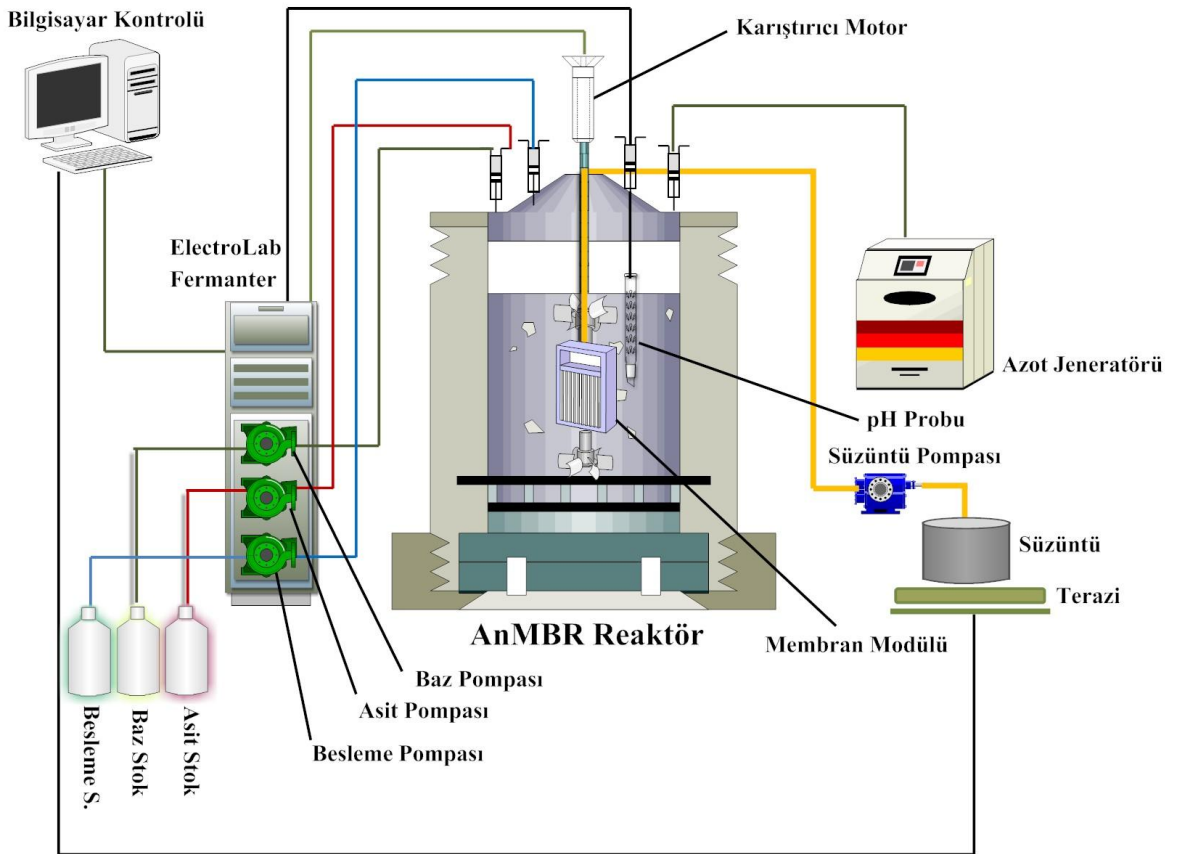
Atıksuda ve çamurda yapılan partikül boyut dağılımı analizi ile küçük flokların membran yüzeyine tutunarak kek tabakası oluşumunda önemli rol oynadığı belirlenmiştir.

Yapılan alışmalarda, EPS'nin atıksudan daha geniş bir partikül boyut dağılımına sahip olduğu ve filtrasyon sırasında yüksek moleküler ağırlıklı kısmının membran porlarını tıkayarak ve/veya membran yüzeyinde birikerek kirlenmeye neden olduğu tespit edilmiştir. FTIR analizi ile spektrumlar incelendiğinde EPS (protein, polisakkarit, humik asit) ve inorganik maddelerin kirlenmede önemli rol oynadığı belirtilmiştir. PCR analizi mikrobiyal türün belirlenmesi için kullanılmaktadır. Membran yüzeyine çamurun tutunmasına neden olan spesifik bakteri türünün tespit edilmesi membran kirlenmesinin kontrol edilmesine yardımcı olmaktadır.

### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1. REAKTÖR KONFİGÜRASYONU

Çalışmada kullanılan AnMBR sistemi İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Laboratuvarı'nda kurulmuş ve işletilmiştir. Sistemin şematik gösterimi Şekil 3.1'de verilmiştir. Sistem bilgisayar kontrolüne dayalı otomatik zamanlayıcılar ve izleme sistemleri ile işletilmektedir. Reaktörün işleyişi aşağıdaki bölümlerde ayrıntılı olarak anlatılmaktadır.



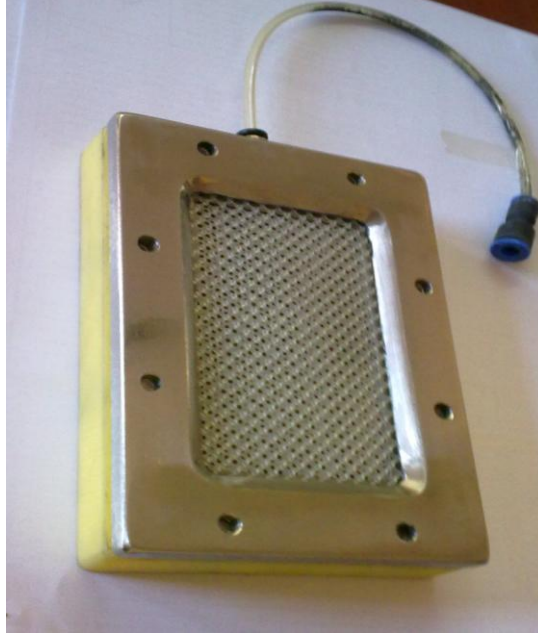
Şekil 3.1: AnMBR sistemi şematik görünümü

### 3.1.1. Anaerobik MBR

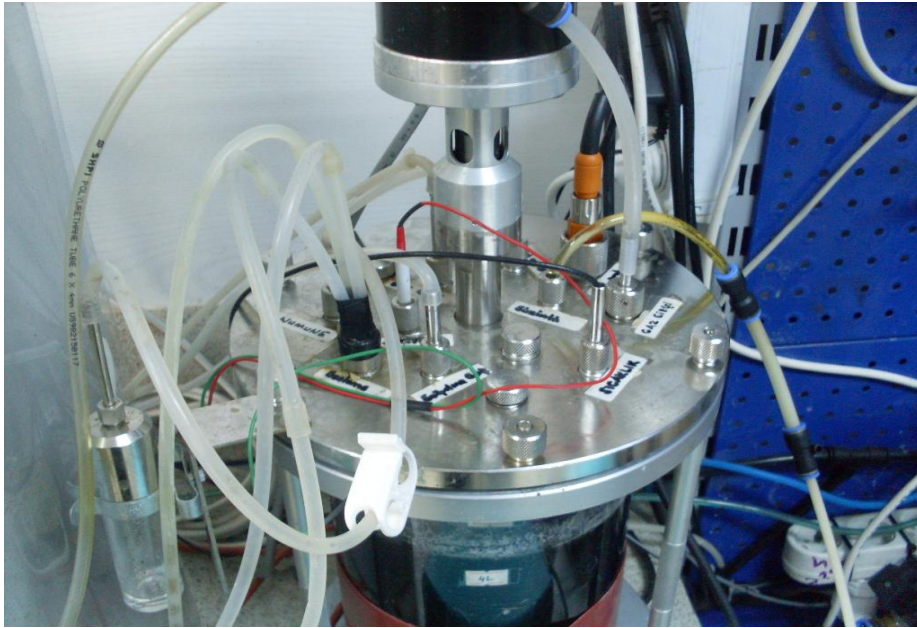
Şekil 3.2’de görülen AnMBR sistemi metan fazında işletilmiş olup anaerobik arıtmanın gerçekleştiği reaktörde batık membran ünitesini içeren bir hibrit reaktör olarak kurulmuştur. ELECTROLAB FERMAC 320 fermantör reaktörün gövdesi kuvars camdır. Reaktörün üst kapak kısmı tamamen sızdırmazdır. Sistemde 1 adet pH probu, 1 adet termometre, 1 adet seviye sensörü, 4 adet dahili peristaltik pompa, ısıtma ceketli, soğutma kanalları ve karıştırıcı bulunmaktadır. Şekil 3.3’de AnMBR sisteminde kullanılan membran modülüne ait görüntü verilmiştir. Reaktöre ait giriş ve çıkışların yer aldığı üstten görünümünü detaylı olarak ayrıca Şekil 3.4’de verilmiştir.



Şekil 3.2: AnMBR sistemi



Şekil 3.3: AnMBR'ye ait batık membran modülü



Şekil 3.4: AnMBR'in üstten görünümü

AnMBR'de Tablo 3.1'de özellikleri verilen 66 cm<sup>2</sup>'lik membran alanına sahip flat-sheet MF membranı (FM MP005) kullanılmıştır. Membranın akı değeri 10 L/m<sup>2</sup>.saat olarak seçilmiştir. AnMBR sistemi 7 L iç hacme sahip olup deneylerde 4 L hacmi aktif olarak kullanılmıştır.

AnMBR’de literatürdeki TKM konsantrasyonlarına uygun bir değer seçilmiştir (TKM: 20 g/L). Deneyler, pH:7–7.5, Sıcaklık: 35°C de yürütülmüştür.

**Tablo 3.1:** MF membranı FM MP005’in teknik özellikleri.

<b>Membran malzemesi</b>	Hidrofilik polietersülfon (PES)
<b>Saf su akısı*</b>	170 L/m <sup>2</sup> .saat
<b>Nominal por çapı</b>	0.05 µm
<b>pH aralığı</b>	0–14
<b>Maks. sıcaklık</b>	95°C

\*Saf su akısı 66 cm<sup>2</sup> membran yüzey alanına sahip membran modülünde 35 °C’ de tespit edilmiştir

KOİ:2500 mg/L ile AnMBR’de aklımasyon çalışmasına başlanmıştır. 20 g/L TKM, 2500 mg/L KOİ, 10 L/m<sup>2</sup>.saat akı, 4 litre reaktör hacmi ve 66 cm<sup>2</sup> membran alanı değerlerine göre; reaktörde atıksu hacmi 3.5 L, granül çamur hacmi 0.5 L, TUKM 12 g/L, günlük debi 1.6 L/gün, HRT: 2.5 gün ve sistemdeki OLR: 1 kgKOİ/m<sup>2</sup>.gün olarak hesaplanmıştır. Bu değerler membranın temiz su akısına göre hesaplanmıştır. Membran, 4 saatte bir 10 dakika azot gazı ile geri yıkanarak membran üzerinde oluşabilecek kek tabakasının uzaklaştırılması amaçlanmıştır.

## 3.2. ATIKSU VE ÇAMUR KARAKTERİZASYONLARI

### 3.2.1. Atıksu Karakterizasyonu

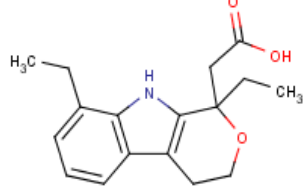
Çalışmada kullanılan atıksu, Kocaeli il sınırları içerisinde bulunan kimyasal sentez ile ilaç ve ilaç aktif maddesi üretimi yapan bir fabrikadan temin edilmiştir. Farklı zamanlarda alınan atıksular karakterize edilmiş ve karakterizasyonlar Tablo 3.2’de verilmektedir.

**Tablo 3.2:** İlaç atıksuyu karakterizasyonu

Parametre	Atıksu 1 (AnMBR 1–299. günler)	Atıksu 2 (AnMBR 299–400. günler)	Atıksu 2 Ozonlanmış (AnMBR 400–489. günler)	Atıksu 3 (AnMBR 489–560. günler)	Atıksu 3 Ozonlanmış (AnMBR 489–560. günler)
pH	11.3	3.7	3.73	7.8	3.29
KOİ (mg/L)	23000	20000	16000	17500	16000
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	27500	26000	-	24000	-
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	34	30	-	40	-
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	1.2	1.2	-	-	-
Orto-fosfat (m/L)	2.2	0.5	-	1.2	-
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (mg/L)	5600	4250	6500	5780	9600
SO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> (mg/L)	3000	5250	20	4200	20
RES <sub>436</sub> (m <sup>-1</sup> )	14.2	8	-	6.7	-
Etodolak (mg/L)	215	50	17	238	85
Uçucu Yağ Asidi(UYA) (mg/L)	36.6	30	-	25	-
BOİ <sub>5</sub> (mg/L)	14100	14000	-	-	-
TKN (mg/L)	28	25	-	-	-
S (mg/L)	<1	<1	-	-	-
Na (mg/L)	3354	1028	-	85.4	6941
Ca (mg/L)	1.5	1.7	-	0.54	2.319
Ni (mg/L)	0.065	0.065	-	0.0072	1.804
Cu (mg/L)	0.6	0.15	-	11.05	11.3
Mg (mg/L)	0.26	0.1	-	0.099	0.184
Mn (mg/L)	0.15	0.012	-	0.0033	0.205
Zn (mg/L)	0.15	0.02	-	0.008	0.294
Fe (mg/L)	0.65	0.002	-	0.058	2.551
Co (mg/L)	<1	0.00035	-	0.00088	0.02

Ortamdaki ışık varlığında fotokimyasal reaksiyonlarla atıksu karakterizasyonu değişebileceğinden hava ve ışık almayan bir varilde +4°C’de saklanarak deneylerde kullanılan atıksuyun karakteri korunmuştur. 300:5:1 (C:N:P) oranı için atıksuya NH<sub>4</sub>Cl (N kaynağı), KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (P kaynağı) ve iz element (S, Ca, Zn, Mg, Co, Ni, Fe, Mn ve Cu) ilavesi yapılmıştır. Çalışmada kullanılan proses atıksuyu etodolak ilaç aktif maddesi üretimine ait olup anaerobik çalışmalarda etodolak giderimi izlenmiştir. Etodolak ilaç aktif maddesinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 3.3’de verilmiştir.

**Tablo 3.3:** Etodolak ilaç aktif maddesi kimyasal ve fiziksel özellikleri.

<b>Molekül yapısı</b>	
<b>Kimyasal formülü</b>	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub>
<b>Kimyasal adı</b>	1,8-Diethyl-1,3,4,9-tetrahydropyrano[3,4-b]indole-1-acetic acid
<b>Molekül ağırlığı</b>	287.36
<b>Suda Çözünürlüğü</b>	0.0392 mg/mL (20°C)

### 3.2.2. Aşı Çamuru Karakterizasyonu

Deneysel çalışmalarda kullanılan aşı çamuru İstanbul il sınırlarında bulunan bir bira fabrikasına ait tam ölçekli bir anaerobik arıtma tesisinden temin edilmiştir. BMP deneylerinde ve AnMBR sisteminde bu aşı çamuru kullanılmıştır. Ayrıca granül çamurda yapılan zeta potansiyeli, hidrofobisite, viskosite ve boyut dağılımı analiz sonuçları Tablo 3.4’de verilmiştir.

**Tablo 3.4:** Aşı çamuru karakterizasyonu

Parametre	Değer		
TKM (g/L)	175		
TUKM (g/L)	105		
Zeta Potansiyeli (mV):	-22.4		
Hidrofobisite (%):	36		
Viskosite (cP):	40		
Boyut Dağılımı (µm):	d <sub>10</sub> =162.8	d <sub>50</sub> =894	d <sub>90</sub> =1488.2

### 3.2.3. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

NaOH (Merck)

NaNO<sub>3</sub> (Merck)

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Merck)

HCl (Merck)

(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4 H<sub>2</sub>O (Merck)

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (Merck)



$C_6H_8N_2O_2S$  (Merck)  
n-(1-Naftil)etilendiaminhidroklorür (Merck)  
 $H_3BO_3$  (Merck)  
 $C_{15}H_{15}N_3O_2$  (Merck)  
 $C_2H_6O$  (Merck)  
 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  (Merck)  
 $H_3BO_3$  (Merck)  
 $Na_2SO_4$  (Merck)  
Nitrat-test (Merck)  
 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  (Carlo Erba)  
COD-Test (Merck)  
 $NH_4Cl$  (Merck)  
 $KH_2PO_4$  (Merck)  
 $BaCl_2$  (Merck)  
 $H_3NO_3S$  (Merck)  
 $KIO_3$  (Merck)  
KI (Merck)  
 $NaHCO_3$  (Merck)  
 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  (Merck)  
 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  (Merck)  
 $CoCl_2 \cdot 2H_2O$  (Merck)  
 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  (Merck)  
 $ZnCl_2$  (Merck)  
 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  (Merck)  
 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  (Merck)  
NaCl (Merck)  
 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  (Merck)  
 $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$  (Merck)  
 $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$  (Merck)  
NaCl (Merck)  
KCl (Merck)  
 $Na_2CO_3$  (Merck)  
 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  (Merck)

KNaC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>.4H<sub>2</sub>O (Merck)

Folin Reaktifi (Merck)

### **3.3. DENEYSEL YÖNTEMLER**

#### **3.3.1. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)**

KOİ analizleri Standart Metot 5220–D (APHA, AWWA, WEF, 1998) da belirtilen closed reflux metoduna göre yapılmıştır. Bu çalışmada Merck firmasının 114541 kodlu KOİ Spectroquant® hücre test kitleri kullanılmıştır.

#### **3.3.2. Amonyak azotu (NH<sub>3</sub>–N)**

NH<sub>3</sub>–N ölçümleri Standart metot 4500–C (APHA, AWWA, WEF, 1998)' ye göre yapılmıştır. Titrimetrik metot kullanılmıştır.

#### **3.3.3. Nitrat (NO<sub>3</sub>–N) Tayini**

Fotometrik DMP 0.10 - 25.0 mg/l NO<sub>3</sub>-N 0.4 - 110.7 mg/l NO<sub>3</sub><sup>-</sup> Metodu kullanılarak, 1097130001 ürün kodlu Merck kiti ile yapılmıştır. Kitlerin ölçüm aralığı 0.10 – 25 mg/L'dir.

#### **3.3.4. Sülfat Analizi**

Sülfat ölçümü, 4500-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> E (APHA-AWWA-WEF, 1995) de belirtilen standart yönteme göre gerçekleştirilmiştir.

#### **3.3.5. Sülfid Analizi**

Sülfid analizi Standart Metot 4500-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>(B) İyodimetrik ölçüm yöntemi kullanılarak yapılmıştır.

#### **3.3.6. Klorür Tayini**

Klorür analizi, 4500-Cl<sup>-</sup> B (APHA-AWWA-WEF, 1995) de belirtilen standart yönteme göre gerçekleştirilmiştir.

#### **3.3.7. Ortofosfat Analizi**

Orto–fosfat ölçümleri Standart Metot 4500–P (APHA, AWWA, WEF, 1998)' ye göre yapılmıştır. Kolorimetrik yöntem kullanılmıştır.

### 3.3.8. Toplam Katı Madde (TKM)

TKM ölçümleri Standart Metot 2540-B(APHA, AWWA, WEF, 1998) 'ye göre yapılmıştır.

### 3.3.9. Toplam Uçucu Katı Madde (TUKM)

TUKM ölçümleri Standart Metot 2540-E(APHA, AWWA, WEF, 1998)' ye göre yapılmıştır.

### 3.3.10. BMP (Biyolojik Metan Potansiyeli) Analizi

Aşı çamurunda karakterizasyonla birlikte sisteme verilecek OLR'yi tahmin etmek amacıyla yapılmıştır (Environment Agency, MBT Monitoring Guidelines, 2009). Deneyler 250 mL'lik BMP şişeleri ile çalkalamalı inkübatörde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.5). Deney şişelerine 50 mL anaerobik çamur ve 100 mL atıksu konulmuştur. Oluşacak biyogaz geriye kalan boşluk alanında toplanmıştır. Şişelere çamur ve atıksu numuneleri konulduktan sonra üst boşluk hacmindeki havayı uzaklaştırmak ve anaerobik koşulları sağlamak için şişe 10 dakika süreyle azot gazı ile havalandırılmıştır. Havalandırma sonrasında şişeler ağzı delikli kapak ve tıpa ile kapandıktan sonra 35°C sıcaklıkta çalkalamalı inkübatörde bekletilmiştir. Deney sırasında oluşan ve şişe boşluk hacminde biriken biyogazın hacmi 5 gün aralıklarla ölçülmüştür. Ölçüm için şırınga iğnesi ile şişe boşluk hacmindeki biyogaz şırınga içerisinde aktarılmış ve oluşan biyogazın hacmi belirlenmiştir. Biyogaz ölçümü bitene kadar yapılacak ölçümlerden elde edilen her bir hacim değerlerinin toplanması ile oluşan toplam biyogaz hacmi hesaplanmıştır.



Şekil 3.5: Shaker içerisinde BMP deney düzeneği

### 3.3.11. Zeta Potansiyeli

Zeta potansiyeli ölçümleri İstanbul Teknik Üniversitesi Maslak Kampüsünde bulunan MEMTEK (Ulusal Membran Teknolojileri Araştırma Merkezi)'te yapılmıştır. Malvern Zeta Sizer Nano-ZS90 cihazı kullanılmıştır.

### 3.3.12. Boyut Dağılımı

Boyut dağılımı analizleri İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Metalurji Laboratuvarında yapılmıştır. Bu analiz için Malvern Mastersizer 2000 cihazı kullanılmıştır (%2–10 hassasiyet). Ham çamurun ve AnMBR reaktördeki çamurun flok boyutlarını belirlemek amacıyla yaptırılmıştır. Flokların parçalanmaması için karıştırıcı hızı 300 rpm seçilmiştir ve UV kullanılmamıştır.

### 3.3.13. Göreceli Hidrofobisite

Göreceli hidrofobisite analizi için MATH (Microbial Adhesion To Hydrocarbons) yöntemi kullanılmıştır (Rosenberg M., vd., 1991). Bu yöntemde mikroorganizmaların yüzey hidrofobisitesi n-hexadecan ile tespit edilmiştir. Deneyde elektrostatik etkilerden kaynaklanan hataları minimize etmek için bakteri süspansiyonu Tris-HCl tamponu (0.05M, 6.057gr/1000mL, pH=7.1) ile üç kere yıkanır. Aktif çamurdan 1 mL numune 50 mL'lik falkon tüpüne konulur. Üzerine 9 mL Tris-HCl eklenerek numune 10 mL'ye tamamlanır. 3000 rpm'de 20 dakika süre ile üç kere santrifüjlenir. İlk iki santrifüjden sonra üst faz (süpernatant) dökülerek Tris-HCl ilavesi toplam hacim 10 mL'e tamamlanır. Son santrifüjden sonra tüpte 3 mL'lik bakteri süspansiyonu bırakılır. Bu bakteri süspansiyonunun ilk OD (Optical Density) değeri 10 mm'lik UV küvette 600 nm'de spektrofotometrede okutulur. İlk absorbans değerinden sonra numune 2 dakika boyunca vortekslenir küvette spektrofotometrenin içinde beklemeye bırakılır. Vorteksten sonraki tam 15. dakikadaki absorbans ölçülür (OD<sub>son</sub>). Göreceli hidrofobisite değeri aşağıdaki formüle göre hesaplanır ve sonuç yüzde cinsinden bulunur.

$$\text{Hidrofobisite (\%)} = (1 - \text{OD}_{\text{son}}/\text{OD}_{\text{ilk}}) \times 100 \quad (3.6)$$

### 3.3.14. Viskozite

ASTM D445–12 – Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (the Calculation of Dynamic Viscosity) standardına göre yapılmıştır. Çalışmada Brookfield firmasının DV–E VISCOSIMETER cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.6: Brookfield DV–E viskozimetre

### 3.3.15. Hücre Dışı Polimerik Maddelerin Ekstraksiyonu

EPS ekstraksiyonunda Frolund vd. tarafından (1996) önerilen, anaerobik granül çamur ile yapılan çalışmalarda en yaygın olarak kullanılan protokol kullanılmıştır. Protokol Dülekürge'nin (2006) belirttiği şekilde orijinal prosedürde küçük değişiklikler yapılarak uygulanmıştır. Prosedürde EPS'i ekstrakte edebilmek için DOWEX 50x8 katyon değiştirici reçine (Sigma Aldrich, kuvvetli asidik, Na<sup>+</sup> form, 20–50 mesh size) kullanılmıştır. Deney sonuçlarının karşılaştırılabilir olması için tüm deneylerde aynı ekipman kullanılmıştır. Tüm deneyler soğukta (erlen ve tüpler buz dolu bir kaptaki bekletilerek) gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon için gerekli numune aerobik periyot sonrası reaktörden toplanmıştır. 0.5 g UAKM'ye karşılık gelecek numune hacmi aynı gün anaerobik periyot sonrası reaktörde yapılan UAKM analizi sonucuna göre hesaplanmıştır. 0.5 g UAKM sağlayacak gerekli hacimdeki numune 50 ml falkon tübünde 9000 rpm'de santrifüj edilmiştir. Süpernatant SMP olarak ayrılmıştır. Numune protein ve polisakkarid analizleri yapılana kadar -20°C'de saklanmıştır. Pelet 30 mL PBS (Phosphate Buffer Saline) çözeltisinde vorteks kullanılarak süspanse edilmiştir. Kullanılan PBS çözeltisi Tablo 3.5'de verilmiştir. Bu adım yıkama adımındır. Pelet süspanse edildikten sonra 9000 rpm'de 15 dakika santrifüj edilmiştir. Süpernatant dökülmüş hacim PBS ile 25 mL'ye tamamlanmıştır. 25 mL'ye tamamlanan numune ultra-turrax kullanılarak homojenize

edilmiştir. Ultra-turrax hızı 1.seviyede tutulmuş homojenizasyon süresi 4 dakika seçilmiştir. Homojenizasyon sonrası numune içinde 35 gram yıkanmış, filtre edilmiş katyon değiştirici reçine bulunan 250 mL hacmindeki erlene aktarılmıştır. Ultra-turrax'ın mili üzerinde kalan biyokütlede toplanarak erlene aktarılmıştır. Erendeki son hacim PBS ile 100 mL'ye tamamlanmış ve erlen alüminyum folyo ile kaplanarak magnetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiş ekstraksiyon başlatılmıştır. Ekstraksiyon süresi 4 saattir. Manyetik karıştırıcı 750 rpm'e ayarlanmıştır. 4 saat süresince buz miktarı kontrol edilmiş ve eridikçe takviye yapılmıştır. 4 saat sonunda erlen muhtevası 50 mL hacminde falkonlara aktarılmış 1 dakika 9000 rpm'de santrifüj edilmiştir. Bu santrifüj reçinenin uzaklaştırılması içindir. Toplanan süpernatant kalan biyokütleyi ayırmak için 9000 rpm'de 15 dakika santrifüj edilmiştir. Bu santrifüj sonrası protein ve polisakkarid analizleri için gerekli miktarda süpernatant toplanmış; örnekler protein ve karbonhidrat analizine kadar -20°C'de saklanmıştır.

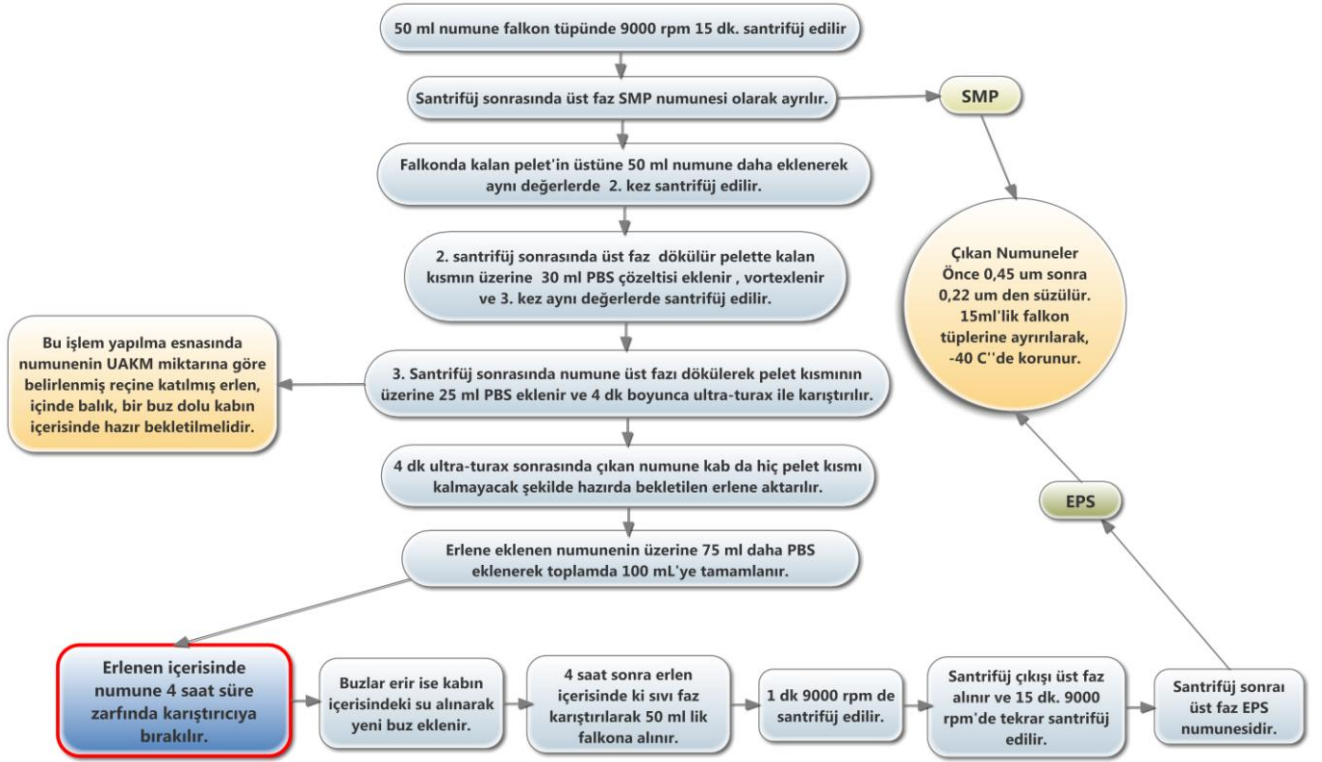
**Tablo 3.5:** Çalışmada kullanılan PBS çözeltisi içeriği

Bileşen	Konsantrasyon (g/L)
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .12H <sub>2</sub> O	0.328
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	0.552
NaCl	0.526
KCl	0.0746

\*Bileşenler 1 L destile suda çözümlenerek, pH değeri 7'ye ayarlanmıştır.



**Şekil 3.7:** EPS ekstraksiyonu deney düzeneği



Şekil 3.8: EPS ve SMP numunelerinin hazırlanması



Şekil 3.9: Ekstrasyonda kullanılan SIGMA-ALDRICH Dowex C Sodyum Formu Reçine

### 3.3.16. Protein Analizi

Tüm çalışmalarda protein miktarı en yaygın olarak kullanılan Lowry yöntemiyle ölçülmüştür. Standard olarak sığır serum albumini kullanılmıştır (Lowry, 1951). Analiz öncesi gerekli reaktifler hazırlanır. Reaktifler, solüsyon A, B ve C, 2 N NaOH, 1 N Folin reaktifidir. Solüsyon A, B ve C destile suda sırasıyla %2 (w/v)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , %1 (w/v)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ve %2 (w/v) sodyum potasyum tartarat içerir. Analiz esnasında solüsyon A, B ve C 100:1:1 (A:B:C) oranında karıştırılarak taze olarak kompleks reaktif hazırlanır. 1 N Folin reaktifi 1:1 oranında destile su ile hazırlanır. Standard eğri çiziminde kullanılmak üzere destile su ile 2 mg/mL protein (BSA, sığır serum albumini) içeren stok çözelti hazırlanır. Stok çözelti  $-20^\circ\text{C}$ 'de saklanabilir. Standartlar, stok çözeltiyi destile suyla seyrelterek hazırlanır.

Protein konsantrasyonunu ölçmek için 0.1 mL numuneye 0.1 mL 2 N NaOH eklenip blok ısıtıcıda  $100^\circ\text{C}$ 'de 10 dakika hidroliz edilir. Hidrolizat oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 1 mL taze olarak hazırlanan kompleks reaktif eklenerek oda sıcaklığında 10 dakika bekletilir. Sonrasında 0.1 mL Folin reaktifi eklenip, karışım vorteks yardımıyla karıştırılır. Karışım oda sıcaklığında 30–60 dakika bekletilir. Bekletme süresinin 60 dakikayı geçmemesi önemlidir. Bekleme sonrası oluşan rengin absorbansı 750 nm'de spektrofotometre ile ölçülür. Standartların konsantrasyonları absise, absorbansları ordinata yerleştirilerek standart eğri çizilir ve bilinmeyen protein konsantrasyonlarını tayin etmede kullanılır.

### 3.3.17. Karbonhidrat Analizi

Karbonhidrat konsantrasyonu Dubois vd. (1956) tarafından geliştirilen fenol–sülfirik asit yöntemiyle tayin edilmiştir. Standard olarak alginat kullanılmıştır. Analizde gerekli reaktifler %80 (w/w) fenol çözeltisi ve derişik sülfirik asittir. %80 (w/w) fenol çözeltisi hazırlamak için 80 g fenol tartılır üzerinde 20 mL destile su ilave edilir. Fenol kanserojen bir madde olduğundan bu çözelti hazırlanırken çeker ocak altında çalışılmalıdır. Fenol çözeltisinin hazırlandığı şişe ya da cam malzeme ışıktan korunmalı, bu nedenle etrafi alüminyum folyo ile sarılmalıdır. Çözeltinin çözünmesi 3–4 saat aldığından bir gün önceden hazırlanması tavsiye edilir. Karbonhidrat konsantrasyonu tayin edilecek numuneden 2 mL numune test tübüne aktarılır. Tübe 50  $\mu\text{L}$  %80 (w/w) fenol çözeltisi ve 5 mL derişik sülfirik asit ilave edilir.



Numune 10 dakika oda sıcaklığında bekletilir. Bekletme sonrası vorteks ile karıştırılır ve 30°C inkübatörde 15 dakika bekletilir. Oluşan sarı–turuncu renk bu yöntemin özelliğidir. Oluşan rengin absorbanı 480 nm’de spektrofotometre ile ölçülür. Numunenin karbonhidrat miktarının hesaplanması önceden hazırlanmış Standard kalibrasyon eğrisiyle sağlanır.

### 3.3.18. Membran üzerindeki kek tabakasından EPS ekstraksiyonu

Eğer batık membran yüzeyindeki kek tabakasında analiz yapılacak ise kek tabakasından belli miktarda su içeriği bilinen çamur tartılarak çözelti şişesine alınır (Şekil 3.10) ve üzerine 5 mL saf su eklenerek analize hazırlanır. 5 mL’lik çamur örnekleri ependorf tüplerine konularak askıda katıların giderilmesini sağlamak amacıyla 4000×g’de 4°C’de 10 dakika santrifüjlenir.



**Şekil 3.10:** Membran yüzeyinden ekstrasyon için çamur sıyırılması

Daha sonra üst faz steril bir tüpe alınır ve 13200×g ile 4°C’de 20 dakika tekrar santrifüjlenir. Fiziksel ekstraksiyon ile elde edilmiş bu üst fazda çözülmüş protein ve karbonhidrat analizleri yapılır. Çözülmüş protein ve karbonhidratın toplamı bize ortamdaki SMP (serbest EPS)’nin değerini verir. Bağlı EPS’yi tespit edebilmek için ilk santrifüjden kalan çökelti steril destile su ile tekrar 5 mL’ye tamamlanır. 6 µL formaldehit (%37’lik) eklenerek, karışım 4°C’de 1 saat bekletilir. Daha sonra 500 µL NaOH (1N) eklenerek ve 4°C’de 3 saat bekletilir. Bu süspansiyon 13200 ×g, 20 dakika 4°C’de santrifüjlenir.

Kimyasal ekstraksiyon ile elde edilmiş üst fazda yine protein ve karbonhidrat analizi yapılır. Bu değerlerin toplamı da bağlı veya ekstrakte edilmiş EPS'nin değerini verecektir.

### **3.3.19. Etodolak İlaç Aktif Maddesi ve Metabolitleri**

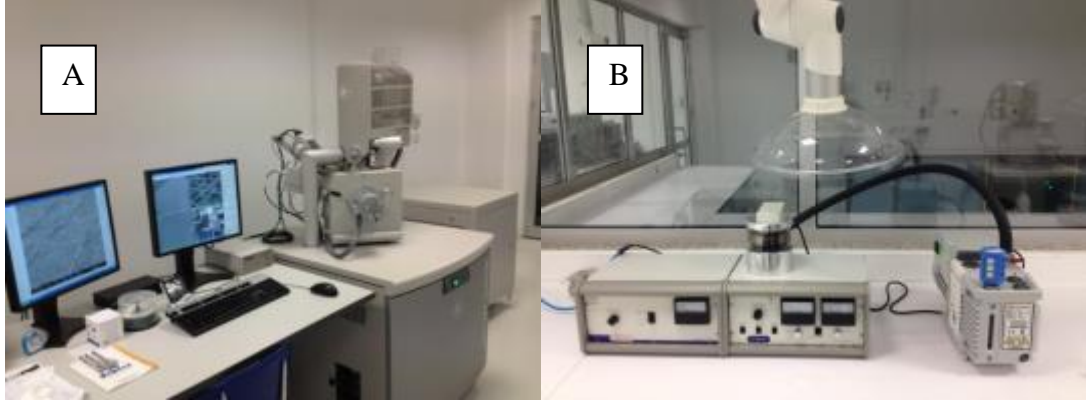
Etodolak ilaç aktif maddesinin bilinen üç metaboliti: 6-OH, 7-OH ve 8-(1'-hydroxyethyl) dir. Etodolak ilaç aktif maddesi ve metabolitlerinin analizi, Almanya'da Food Analytik and Consulting Laboratuvarında yaptırılmıştır. HPLC-UV metodu kullanılmıştır.

### **3.3.20. Temas Açısı Analizi**

Temas açısı ölçümleri, membran yüzeyinin hidrofobik/hidrofilik özelliklerinin belirlenerek yüzeydeki kirlenmenin analizi için yapılmıştır. Ölçümler, KSV CAM 101 Model Gonyimetre cihazı ile "Sessile Drop" metodu ile gerçekleştirilmiştir. Ölçüm öncesinde membran numunesi saf su ile ıslatılıp kurutulduktan sonra gonyimetre cihazının numune tablasına yerleştirilmiştir. Mikroşırınga ile membran yüzeyi üzerine yaklaşık 2 µL saf su damlatılmıştır. Oluşan görüntü cihazın bağlı bulunduğu kamera ile anında görüntülenmiştir. Su damlası ile membranın yaptığı sağ ve sol açı, cihazda yer alan yazılım desteği ile bilgisayarda otomatik olarak ölçülmüştür. Bu iki açının ortalaması membranın temas açısı olarak kaydedilmiştir.

### **3.3.21. Taramalı Elektron Mikroskopu Analizi (SEM)**

Membranların morfolojik karakterizasyonu MEM-TEK bünyesinde, FEI Quanta FEG 200 marka elektron mikroskopu ile yapılmıştır (Şekil 3.11-A). Elektron mikroskopu ile görüntülerine bakılmadan önce, numuneler altın-palladyum ile 3-4 nm civarı bir kalınlıkta kaplanmıştır. Kaplama işlemi Quorum SC7620 marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.11). Taramalı elektron mikroskopunun EDS kısmı ile numunelerin yüzeyleri taranmış ve veriler pik olarak alınmıştır. Bunun yanı sıra haritalama yapılarak numunelerde çökeltme tipleri belirlenmiştir.



Şekil 3.11: (A)Taramalı Elektron Mikroskobu ve (B) Au-Pd kaplama cihazı.

### 3.3.22. Fourier Infrared Spektroskopisi (FT-IR)

FTIR çalışmaları, Perkin Elmer Universal ATR Sampling Accessory FT-IR spektrometresinde gerçekleştirilmiştir.

### 3.3.23. ICP-OES Analizleri ve Numunelerin Hazırlanması

Ana (sodyum, kalsiyum, magnezyum) ve eser (baryum, stronsiyum, krom, bakır, kurşun, demir, nikel, çinko, kadmiyum, civa, kükürt) miktardaki katyonların analizleri ICP-OES (İndüktif Eşlenmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi) yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizler için İTÜ Çevre Mühendisliği bölümünde bulunan Perkin Elmer Optima DV 3000 ICP-OES cihazı kullanılmıştır. ICP analizlerinde kullanılmak üzere membran numunelerinden 1 cm<sup>2</sup>'lik parçalar kesilmiştir. Kirli ve yüzeyi sıyrılmış membranların her birinden toplamda 1 cm<sup>2</sup>'lik membran alınıp ekstraksiyon işlemi için hazırlanan 100'er ml'lik 0.8 M HNO<sub>3</sub> ve 0.1 M NaOH çözeltiler içerisine konulmuştur. Ekstraksiyonun daha verimli olması için membran parçaları ve çözeltiler 210 dakika boyunca ultrasonik banyo içerisinde bekletilmiştir. ICP analizinden önce kostik çözelti HNO<sub>3</sub> kullanılarak nötrlenmiştir. Numuneler 0.45 mikronluk filtrelerden süzölmüş ve ICP cihazında analiz edilmiştir.

### 3.3.24. TOK Analizi

MEM-TEK bünyesinde, ICP numuneleri gibi yüzeyden ekstrakte edilen biyofilm tabakasında TOK analizleri gerçekleştirilmiştir. Toplam organik karbon ölçümleri için Shimadzu TOC VCP-N marka analiz cihazı kullanılmıştır. Ölçüm gerçekleştirilmeden önce numuneler 0.45 mikronluk filtrelerden süzölmüştür.

### **3.3.25. Elektrokinetik Analiz Deneyi**

MEM-TEK bünyesinde yüzey karakterizasyonu amacıyla elektrokinetik analiz cihazı ile membranların yüzey yükleri ölçülmüştür. Bu ölçümler için Anton Paar Surpaas cihazı kullanılmıştır.

### **3.3.26. Konfokal Mikroskop Görüntüleme**

Kirli membranlar üzerinde oluşmuş olan biyofilm tabakaları konfokal mikroskop ile incelenmiştir. Bu görüntülemelerde biyofilm kalınlığı canlı hücre aktivitesi gibi parametreler incelenmiştir. MEM-TEK bünyesindeki Nikon C2 marka ve model konfokal mikroskobu görüntülemelerde kullanılmıştır.

### **3.3.27. Optikprofilometre ile Yüzey Pürüzlülüğü Tayini**

MEM-TEK bünyesinde optikprofilometre ile membranlarda yüzey pürüzlülüğünün ölçülmesinde, 3 boyutlu topografya görüntülemelerde ve kirli membranlarda biyofilm tabakasının pürüzlülüğünün bulunmasında kullanılmaktadır. Bu amaçla Zygo marka cihaz kullanılmıştır. Bu cihazın büyük alanda tarama yapabilmesi AFM'ye göre avantaj sağlamaktadır. Numuneler ölçüme başlamadan önce herhangi bir işleminden geçmeden optik profilometre tablasına konur. Ölçümler sırasında 50x büyütme kapasiteli lens kullanılmıştır. 150 µm bipolar tarama seçeneği kullanılıp 29 saniye numune yüzeyi taranarak ölçüm tamamlanmıştır.

### **3.3.28. Real-Time PCR Analizi**

Analizler, Marmara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Biyomühendislik Bölümü Moleküler Ekoloji Laboratuvarı'nda yapılmıştır. Mikroorganizmaların standart PCR yöntemiyle yapılan tanılarıyla, kesin sonuçlar elde edilebilir olmasına rağmen, gerek PCR programının uzun sürede gerçekleşmesi gerekse işlem bitiminde örneklerin agaroz jelde yürütülmesi ve ethidium bromürle boyanıp UV altında görüntülenmesi problemler yaratmaktadır. Diğer klasik testlere göre daha kısa sürede kesin sonuçlar elde edilebilen gelişmiş PCR yöntemi, real-time PCR, DNA amplifikasyon sonuçlarının gerçek zamanlı olarak monitörden izlenebilmesini sağlamaktadır. Ayrıca deney sırasında DNA çoğalırken oluşabilecek bir kontaminasyon veya deneyin başarısızlığı halinde uzun süre beklemek yerine program hemen durdurulabilmektedir.

Bu sayede başarısız deneyler için gereksiz zaman kaybından tasarruf edilir. Real-time PCR deneyinin prosedürü üreticinin talimatları doğrultusunda, LightCycler (Roche, Almanya) cihazında FastStart DNA Master SYBR Green I kit (Roche) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. PCR reaksiyonu için aşağıdaki program kullanılmıştır: İlk aşama olan denatürasyonda DNA'nın çift sarmalı 10 dakika boyunca 95°C'de birbirinden ayrılır ve daha sonra 40 döngülük amplifikasyon; denatürasyon (10 s boyunca 95°C), annealing (bağlanma) (10 s boyunca 57°C) ve ekstensiyon (uzama) (45 saat boyunca 72°C)'de gerçekleşir. Sıcaklık geçiş oranları 20°C/saniye olarak ayarlanmıştır.

Tüplere konan 20 µl PCR solüsyonu; 2 µL 10x Mastermix (Roche); 2 µL 25 mM MgCl<sub>2</sub>; 1.25'er µM reverse ve forward primerleri saf sudan (dH<sub>2</sub>O) ve 2 µL 10 kat seyreltilmiş DNA'dan oluşmaktadır. Real-time PCR solüsyonu içerisine, hedeflenen *Nitrobacter* türündeki 16S rRNA geninin düşük (annealing) bağlanma sıcaklığında çoğaltılma verimini arttırmak için, MgCl<sub>2</sub> çözeltisi yerine 18 mM konsantrasyona sahip KCl çözeltisi eklenmiştir (Geets, 2007).

Tüm PCR çalışmalarında, mümkün olabilecek spesifik olmayan amplifikasyon oluşumlarını tespit etmek için kontrol grupları kullanılmıştır. SYBR-Green I boyası kullanılarak gerçekleşen amplifikasyonu takiben, erime eğrisi, sıcaklığın 65°C'den 95°C'ye kadar kademeli olarak 0.1°C/saniye artırılmasıyla elde edilmiştir. Çalışmanın her bir aşaması bilgisayar yoluyla takip edilmiş ve elde edilen veriler LightCycler Software 4 programı ile analiz edilmiştir.

**Tablo 3.6:** Real-time PCR ve klasik PCR analizlerinde kullanılan primer çiftleri

Hedef gen	Primer ismi	DNA dizisi (5'-3')
16S rRNA	341f	CCTACGGGAGGCAGCAG
	907r	CCGTCAATTCCTTTTRAGTTT
<i>amoA</i>	<i>amoA</i> -1F	GGGGTTTCTACTGGTGGT
	<i>amoA</i> -2R	CCCCTCKGSAAAGCCTTCTTC
16S rRNA <i>Nitrobacter sp.</i>	FGPS872	TTTTTTGAGATTTGCTAG
	FGPS 1269	CTAAAACTCAAAGGAATTGA
16S rRNA <i>Nitrospira sp.</i>	NSR 1113F	CCTGCTTTCAGTTGCTACCG
	NSR 1264R	GTTTGCAGCGCTTTGTACCG
AOA	Arch- <i>amoA</i> F	STAATGGTCTGGCTTAGACG
	Arch- <i>amoA</i> R	GCGGCCATCCATCTGTATGT
Anammox	Pla46F	GGATTAGGCATGCAAGTC
	AMX667R	ACCAGAAGTTCCACTCTC

*Kalibrasyon Eğrilerinin Oluşturulması;* Real-Time çalışmalarının en önemli özelliği olan miktarsal tayin için öncelikle spesifik genlerin kalibrasyon eğrilerinin bilinmesi gerekmektedir. Önceden saflaştırılıp miktarı bilinen bir genin bir seri seyreltme ile real time PCR'da çoğaltılarak uygulanması sonucunda her bir gen için kalibrasyon eğrileri çizilmiştir. Bu eğrilerin hazırlanmasında literatürde genelde saf kültürler veya klonlama numuneleri kullanılmaktadır. Projemiz kapsamında klasik PCR sonrası agaroz jelden kesip alınan DNA parçaları saflaştırıldıktan sonra standart DNA eğrilerinin oluşturulmasında kullanılmıştır. Standart DNA konsantrasyonları da aynı şekilde PicoGreen<sup>TM</sup> yöntemi ile belirlenmiştir.

### 3.3.29. FISH analizi

Analizler, Marmara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Biyomühendislik Bölümü Moleküler Ekoloji Laboratuvarı'nda yapılmıştır. FISH analizinde Cy3 boya ile bağlanmış, 16S-rRNA genleri her bir numune için dizayn edilmiş oligonükleotit probalar kullanılmış.

Farklı tarihlerde alınan çamur numunelerinde önce DAPI boyama ile mikroorganizmaların tümü görüntülenmiş, daha sonra oligonükleotit sülfat indirgeyen bakteriler (SRB) 385 probu (dizisi: CGG CGT CGC TGC GTC AGG) kullanılarak SRB türleri ait bakteri ve alt türlere ait görüntüler elde edilmiştir. Alınan numuneler deney aşamalarına kadar derin dondurucuda (-20°C) muhafaza edilmiştir. FISH çalışmalarında, reaktörlerden alınan numuneler bir gece boyunca 4°C’de, 4% paraformaldehit ile fikse edilmiştir. Fikse edilip bekletilen numuneler, hibridizasyon aşamasında kullanılmak üzere jelatin kaplı 10 gözlü teflon lamlara transfer edilmiştir. Daha sonra lamlar sırayla 50%, 80, 100’lük etanol içinde 3’er dakikalık susuzlaştırma işlemine tabi tutulmuş ve kurumaya bırakılmıştır. Hibridizasyon, fikse edilmiş numunelerin transfer edildiği lamlar ile hibridizasyon solüsyonu (0.9 M NaCl, 20 mM Tris/HCl pH 8.0, 0.01% SDS ve farklı konsantrasyonlarda formamide) içinde bulunan floresan boyalı oligonükleotit prob kullanılarak, 46°C’lik inkübatörde gerçekleştirilmiştir.

Hedef hücrelerdeki RNA dizinleriyle uyuşmayan fazla proplar, yıkama aşamasında hücre içinden temizlenmiştir. Bütün DNA’ları tespit etmek amacıyla, yıkama işlemi sonrasında lamlar DAPI (4,6-diamidino-2-phenylindole) kimyasalı ile boyanmış, böylece bütün mikroorganizmalar floresan mikroskop altında görüntülenebilmiştir (Mertoglu ve diğ., 2005). Floresan boyanın şiddetini korumak amacıyla, görüntülenme öncesinde lamlar Vectashield (Vector Laboratories) ile kaplanmıştır. Mikroorganizmalar Leica DM-LB floresan mikroskop kullanılarak görüntülenmiş ve görüntüler Leica DC350F dijital fotoğraf makinesiyle kaydedilerek incelenmiştir.

### 3.3.30. Akı Modelleme Çalışması

Membran proseslerde modelleme çalışmaları, performans (süzüntü oranı ve süzüntü akısı) ve membran kirlenmesi tahmini üzerine gerçekleştirilir. Odak noktası membran kirlenmesi olduğunda, akının modellenmesi suretiyle membran kirlenmesi mekanizmalarının incelenmesi, modelleme çalışması için temel uygulama yöntemi olmaktadır. Membran proseslerde süzüntü akısı (membrandan geçen sıvı miktarı),  $J$ , Darcy denklemi ile belirlenir (Mulder, 1991).

$$J = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R_m} \quad (3.7)$$

Bu denklemde,  $A$  etkili membran alanı,  $dV/dt$  süzüntü akış hızı,  $\Delta P$  membrandaki basınç farkı,  $\mu$  süzüntü viskozitesi ve  $R_T$  toplam membran direncidir. Proje kapsamında yürütülecek çalışmalardan elde edilen akılar, aşağıda verilen akı denklemi kullanılarak modellenmiştir.

$$J = \left[ (\mu \cdot R_M / \Delta P)^2 + (2 \cdot C_b \cdot \alpha \cdot \mu / \Delta P) \cdot t \right]^{1/2} \quad (3.8)$$

Yukarıdaki denklemde,  $R_M$  membran direnci,  $C_b$  besleme konsantrasyonu ve  $\alpha$  spesifik kek direncidir. Bu denklem,  $J = (a + b \cdot t)^{-1/2}$  yapısında olup, model katsayıları ( $a$  ve  $b$ ), zamana karşı deneysel  $J$  verilerinin lineer olmayan eğriye uyarlaması yapılarak belirlenmiştir. Regresyon hesaplamaları, *SIGMAPLOT (Systat Software, Inc.)* yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deney ve model sonuçları arasındaki uyumluluk, korelasyon ( $r^2$ ) ve hata (RMSE, root mean squared error) değerleri üzerinden ilişkilendirilecektir. Membran kirlenmesi için temel gösterge olarak, Uyarlanmış Kirlenme Endeksi (MFI, modified fouling index) terimi kullanılacak olup MFI, denklemden elde edilen  $b$  katsayısının çeyrek değerine eşittir. Membran üzerinde oluşan jel tabakası için kirlenme göstergesi olarak da, akış sebebiyle jel tabakasının hidrodinamik direnci ( $\alpha$ , spesifik kek direnci) değerleri dikkate alınacaktır. Akı azalması analizlerin kullanılan membran gözenek tıkanması ve adsorpsiyon ve adsorpsiyon–membran gözenek tıkanması modellerine ait denklemler aşağıda Tablo 3.7 ve 3.8 de verilmiştir.

**Tablo 3.7:** Akı azalması analizinde ki amprik membran gözenek tıkanması modelleri

Model	Denklem	
	Genel	Lineer
Tam gözenek tıkanması	$J = J_o \cdot e^{-K_t \cdot t}$	$\ln(J^{-1}) = \ln(J_o^{-1}) + k_t \cdot t$
Standart gözenek tıkanması	$J = J_o (1 + 1/2 \cdot K_s (A_m \cdot J_o)^{1/2} \cdot t)$	$J^{-1/2} = J_o^{-1/2} + k_s \cdot t$
Ara seviye tıkanma	$J = J_o (1 + K_{as} \cdot A_m \cdot J_o \cdot t)^{-1}$	$J^{-1} = J_o^{-1} + k_{as} \cdot t$
Kek filtrasyonu	$J = J_o (1 + 2 \cdot K_k (A_m \cdot J_o)^2 \cdot t)$	$J^{-2} = J_o^{-2} + k_k \cdot t$



**Tablo 3.8:** Akı azalması analizinde ki adsorpsiyon ve adsorpsiyon–membran gözenek tıkanması modelleri

Model	Denklem	Kütle Transfer Katsayısı
Adsorpsiyon	$J = J_0 \cdot (1 - K_a \cdot t)^4$	$K_a$ ( $h^{-1}$ )
Kek–Adsorpsiyon	$J = J_0 \cdot \left[ (1 - K_a \cdot t)^4 + (K_c \cdot J_0 \cdot V) \right]^{-1}$	$K_c$ ( $h \cdot m^{-2}$ ), $K_a$ ( $h^{-1}$ )
Ara Seviye– Adsorpsiyon	$J = J_0 \cdot \left[ (\exp(-K_i \cdot V)) \cdot (1 - K_a \cdot t)^4 \right]$	$K_i$ ( $m^{-1}$ ), $K_a$ ( $h^{-1}$ )
Tam–Adsorpsiyon	$J = J_0 \cdot \left[ \left( 1 - \frac{K_b \cdot V}{J_0} \right) \cdot (1 - K_a \cdot t)^4 \right]$	$K_b$ ( $h^{-1}$ ), $K_a$ ( $h^{-1}$ )

### 3.3.31. Ozonlama Prosesi

Ozonun atıksu ile temas ettiği paslanmaz çelik reaktör 5 L'lik hacimde tasarlanmış olup efektif su hacmi seviyesinden pompa basıncı ile yukarıdan emilip aşağıdan reaktöre sirküle edilen borulama sistemine sahiptir. Reaktör üzerinde oluşacak boş gazların tahliye edildiği bir delik ve kapalı klepsler mevcuttur. Atıksu için bir filtre düzeneği ve teflon–PVC karışımı reaktör bağlantıları ile ozon jeneratöründen gelen ozonun suya enjeksiyonunu sağlayan bir enjektör memesi bulunmaktadır. Bu nedenle ozon enjeksiyonlu reaktör olarak adlandırılmaktadır (Şekil 3.12). Borulama düzeninde sudan örnek almak için ornekleme musluğu ve gerek yıkama gerekse tahliye için boşaltım musluğu bulunmaktadır.



**Şekil 3.12:** Ozon reaktörü ve soğutma ünitesi

Bir atıksuyun ozonlanmasında aşağıdaki hesaplama yöntemleri ile değerlendirmeye ulaşılabilir (Öngen, 2002): Giriş akımındaki O<sub>3</sub> gazının miktarı, atıksuya temas etmeden önce jeneratörden gelen O<sub>3</sub> akım hızının geçirildiği yıkama şişelerinden elde edilen ölçüm sonucu ile hesaplanır.

1. Giriş O<sub>3</sub> gazı miktarı:  $0.1 \text{ N Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ ml} / 0.417 = \text{mg O}_3$  (1 ml 0.1N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2,4 mg O<sub>3</sub> a eşdeğerdir)
2. Giriş gaz akımındaki O<sub>3</sub> konsantrasyonu = giriş O<sub>3</sub> gazı miktarı mg /  $\Sigma$  gaz hacmi, (L)
3. Uygulanan  $\Sigma\text{O}_3$  miktarı, mg O<sub>3</sub> miktarı =  $\Sigma\text{O}_3$  konsantrasyonu, (mg O<sub>3</sub>/L) x  $\Sigma$  gaz hacmi, (L)
4. Harcanan O<sub>3</sub> için verim hesabı:
  - a) kalan  $\Sigma\text{O}_3$ , mg = yıkama şişesi 1, (mg) + yıkama şişesi 2, (mg)
  - b) uygulanan  $\Sigma\text{O}_3$ , mg = 3. adımda hesaplanan
  - c) Harcanan O<sub>3</sub> verimi : Harcanan O<sub>3</sub> yüzdesi = ( Uygulanan  $\Sigma\text{O}_3$  – kalan  $\Sigma\text{O}_3$  ) / Uygulanan  $\Sigma\text{O}_3$
5. Atıksuya kullanılan O<sub>3</sub> konsantrasyonu :
  - a) Kullanılan O<sub>3</sub> miktarı, (mg) = uygulanan  $\Sigma\text{O}_3$  - kalan  $\Sigma\text{O}_3$
  - b) Toplam atıksu hacmi, (L)
  - c) Kullanılan O<sub>3</sub> konsantrasyonu, (mg/L) = kullanılan O<sub>3</sub>, (mg) / atıksu hacmi, (L)
6. Ozon dozu :
  - a) Toplam kullanılan titrant miktarı, (mL) = 1. Yıkama şişesi için titrant miktarı, (mL) + 2. Yıkama şişesi için titrant miktarı, (mL)
  - b) 1 ml' lik 0.1 N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.4 mg ozona eşdeğerdir.
  - c) Ozon dozu, mg/dk =  $\Sigma$  kullanılan titrant miktarı, ml x Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> normalitesi x 2400 / ozonlama suresi, dk

Çalışmamızda yer alan ozonlama aşaması AnMBR reaktörde sülfid inhibisyonunun gözlemlendiği 15000 mg/L KOİ ile yapılan beslemeden sonra uygulanmıştır. Belirli OLR artışlarında atıksuyun istenen değerlere çekilmesi için ön çalışma yapılmıştır.

Ham atık KOİ değerinin 18 000–20 000 mg/L olduğu değerlerde 1 saat ozonlama sonrasında KOİ değerinin yaklaşık 16000 mg/L civarına düştüğü gözlemlenmiştir. Gerekli seyreltmeler sonrası istenen OLR'ye ayarlanıp sisteme verilmiştir. AnMBR'in işletmesinin son 157 gün boyunca maks. OLR'de ham ozon çıkışı, azot gazı ile sıyırma işlemi yapıldıktan sonra gerekli azot, fosfor kaynağı ve iz element eklendikten sonra sisteme verilmiştir.

### 3.4. DENEYSEL ÇALIŞMA PLANLAMA VE AŞAMALARI

AnMBR'e ait ölçümü yapılan parametreler, ölçüm noktaları ve ölçüm sıklıkları Tablo 3.9'da verilmektedir.

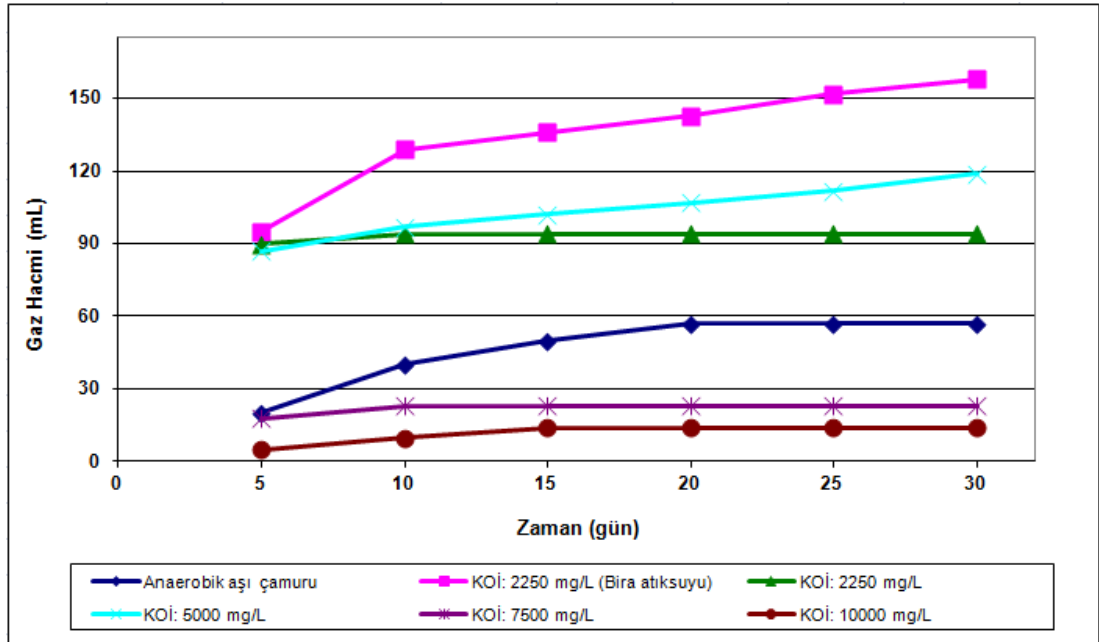
**Tablo 3.9:** Arıtılabilirlik çalışması deney planı (AnMBR)

Parametre	Giriş	Anaerobik MBR	AnMBR Süzöntü
Sıcaklık		7 gün/hafta	
pH	7 gün/hafta	7 gün/hafta	7 gün/hafta
KOİ	1 gün/hafta		2 gün/hafta
NH <sub>3</sub> -N	1 gün/hafta		1 defa/2 hafta
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	1 gün/hafta		1 defa/2 hafta
Alkalinite	1 gün/hafta		2 gün/hafta
TKN	Atıksu alındığında		Kararlı hallerde
Toplam Fosfor	Atıksu alındığında		Kararlı hallerde
PO <sub>4</sub> -P	Atıksu alındığında		Kararlı hallerde
TKM	Atıksu alındığında	1 defa/2 hafta	1 defa/2 hafta
TUKM	Atıksu alındığında	1 defa/2 hafta	1 defa/2 hafta
UYA	Atıksu alındığında		
Viskozite		1 gün/2 hafta	
Protein Analizi		3 defa/ay	3 defa/ay
Karbonhidrat Analizi		3 defa/ay	3 defa/ay
Boyut dağılımı		1 defa/ay	
Hidrofobisite		1 gün/hafta	
Real-time PCR		1 defa/ay	
FISH		1 defa/ay	
Zeta Potansiyeli		1 defa/ay	
İlaç aktif madde ve metabolitleri	Atıksu alındığında		Kararlı hallerde

## 4. BULGULAR

### 4.1. BMP ÖLÇÜMLERİ

BMP deneyleri 250 mL'lik şişelerde gerçekleştirilmiştir. Deney şişelerine 50 mL anaerobik çamur ve 100 mL atıksu konulmuştur. Oluşacak biyogaz, geriye kalan boşluk alanında toplanmıştır. Şekil 4.1'de zamana karşı gaz üretim değerleri ve Tablo 4.1'de 30 gün sonunda numunelerde ölçülen KOİ değerleri verilmiştir. En yüksek gaz üretimi bira atıksuyu ile sağlanmıştır. Farklı KOİ değerlerinde hazırlanan ilaç atıksularında ise 5000 mg/L KOİ değerinde gaz hacmi en yüksek olarak belirlenmiştir. 2250 mg/L KOİ'ye sahip numunede ilk 10 gün de gaz üretimi meydana gelmiş daha sonraki günlerde üretim olmamıştır. Aşı çamurunda üretilen gaz hacmi dikkate alındığında 7500 mg/L ve 10000 mg/L KOİ'ye sahip ilaç atıksularında gaz üretimi elde edilememiştir.



Şekil 4.1: Çeşitli KOİ değerlerinde zamana karşı gaz üretimi

BMP denemelerinde elde edilen sonuca göre; 2250 mg/L KOİ ile başlanan bira atıksuyu, 2250 mg/L KOİ ile başlanan ilaç atıksuyu ve 5000 mg/L KOİ ile başlanan ilaç atıksuyunda 5. gün sonunda ölçülen gaz debilerinin yakın olması ve deney

süresince gaz üretiminin benzer olması; ilaç atıksuyunun 5000 mg/L KOİ ya da buna karşılık gelen F/M oranına kadar arıtılabileceği sonucuna varılmıştır. İkinci önemli bulgu, 7500 ve 10 000mg/L KOİ ile işletilen BMP deneylerinde gaz üretiminin az olması, bu F/M oranlarına tek kademeli anaerobik sistemlerde çıkılamayacağını göstermiştir.

**Tablo 4.1** BMP deneyi 30. gün KOİ ve toplam gaz miktarı değerleri

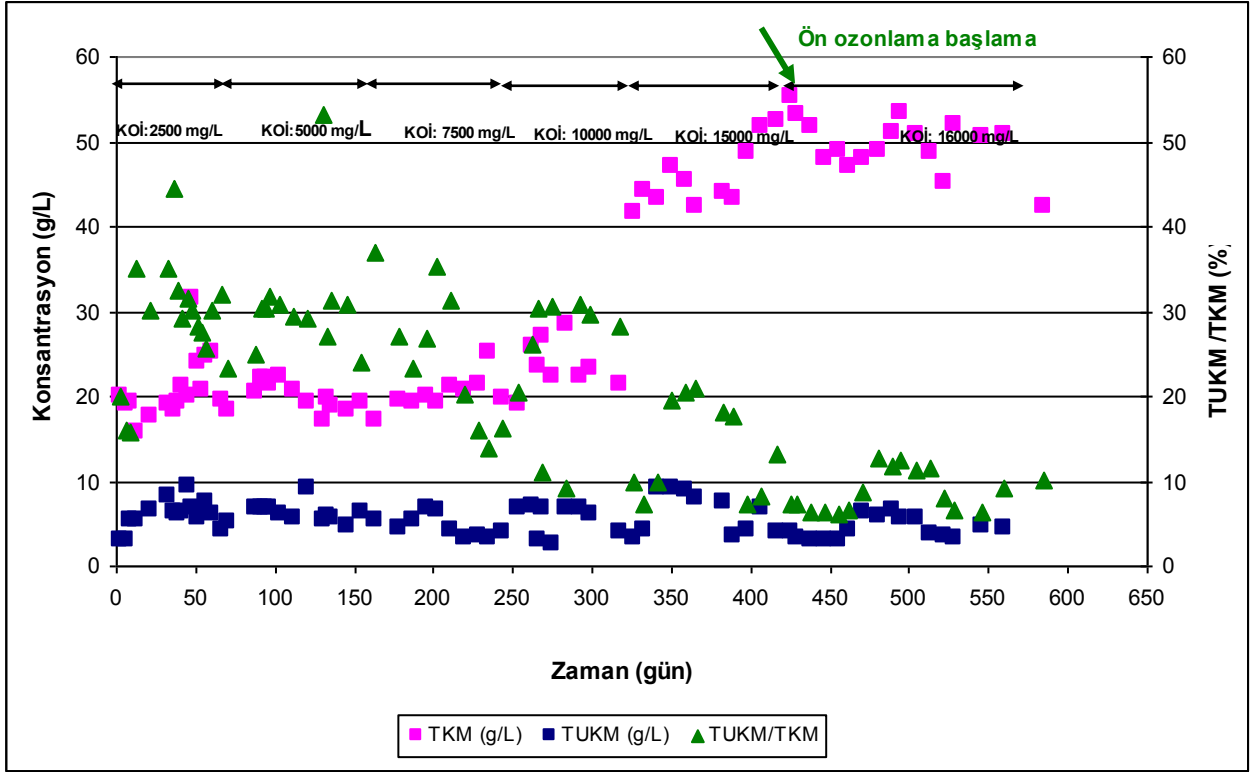
Numune	30. gün KOİ değerleri	Toplam Gaz Miktarı (mL)
Anaerobik aşı çamuru	310	57
KOİ: 2250 mg/L (Bira Atıksuyu)	360	158
KOİ: 2250 mg/L (İlaç Atıksuyu)	660	94
KOİ: 5000 mg/L (İlaç Atıksuyu)	800	119
KOİ: 7500 mg/L (İlaç Atıksuyu)	5650	23
KOİ: 10000 mg/L (İlaç Atıksuyu)	7450	14

## 4.2. ANMBR DENEYLERİ

### 4.2.1. TKM ve TUKM değişimleri

Sistemdeki biyokütle değişimini gözlemlemek amacıyla belirli aralıklarda, reaktör içerisinden alınan numunelerde TKM ve TUKM değişimlerine bakılmıştır. Şekil 4.2’de görüldüğü üzere 2500 mg/L KOİ de yüklemenin yapıldığı ilk 36 gün TKM konsantrasyonu fazla bir değişim göstermemiştir. TUKM/TKM oranı ise %20 lerden % 40’a kadar çıkmıştır. KOİ 5000 mg/L ve 7500 mg/L ile yapılan işletme sürelerinde de TKM 19–21 g/L ve TUKM 5.5–7 g/L arasında değişim göstermiştir. KOİ 10000 mg/L ile yapılan yüklemeye kadar TUKM/TKM oranı ortalama %30 civarında kalmıştır. KOİ 10000 mg/L ile besleme başlangıcında TUKM/TKM oranında azalma gözlenmiş, bu organik yüklemenin bittiği 305. gün sonunda bu oran tekrar %30’da sabitlenmiştir. 15000 mg/L KOİ ile başlanan besleme süresince ise TKM’de sürekli bir artış gözlenmiştir. Bu dönemde TKM 30 g/L’den 50 g/L’ye ulaşmıştır. TUKM/TKM oranı ise zamanla azalmış ve tüm işletme süresince elde edilen en düşük seviyelere ulaşmıştır (%9-10). 15000 mg/L KOİ ile besleme süresince çamurun granül yapısında da bozulmalar gözlenmiştir. Ozonlama sonrası KOİ 16000 mg/L ile yapılan yükleme süresince TUKM/TKM oranı %6–12 arasında kalmıştır. Ozonlanmamış atıksu ile (KOİ:15000 mg/L) yapılan işletmede olduğu gibi

TKM değeri %47–50 seviyelerinde bulunmuştur. TUKM/TKM oranı zamanla azalmış ve işletmenin sonlarında %4.5’da sabitlenmiştir. Ozonlamanın TUKM artışı üzerinde bir etkisi olmamıştır.

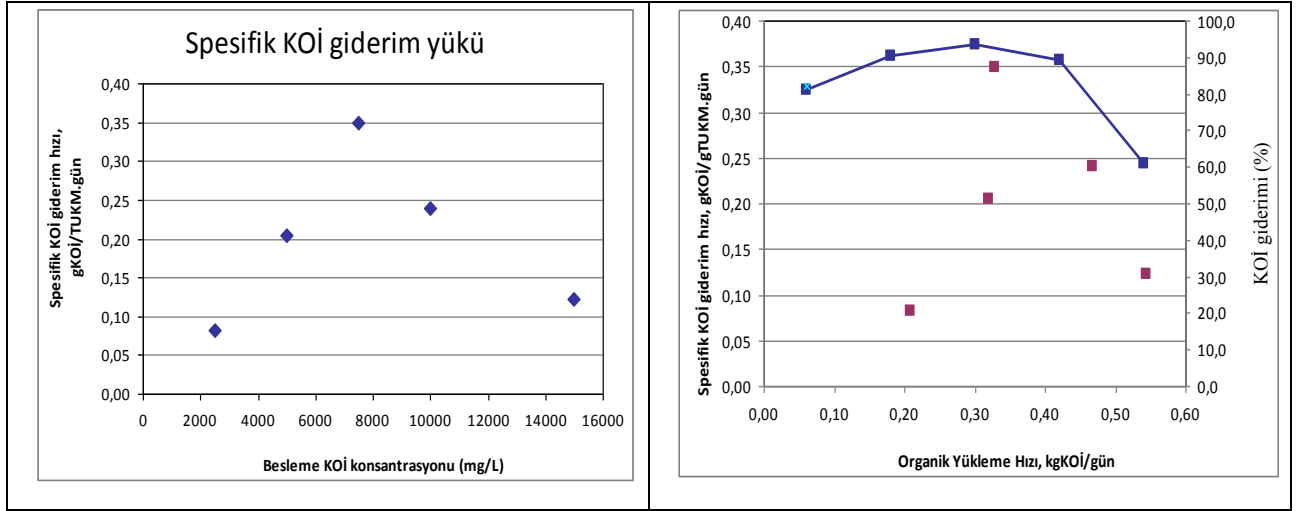


Şekil 4.2: AnAKR’de TKM ve TUKM konsantrasyonları ve TUKM/TKM oranı değişimleri

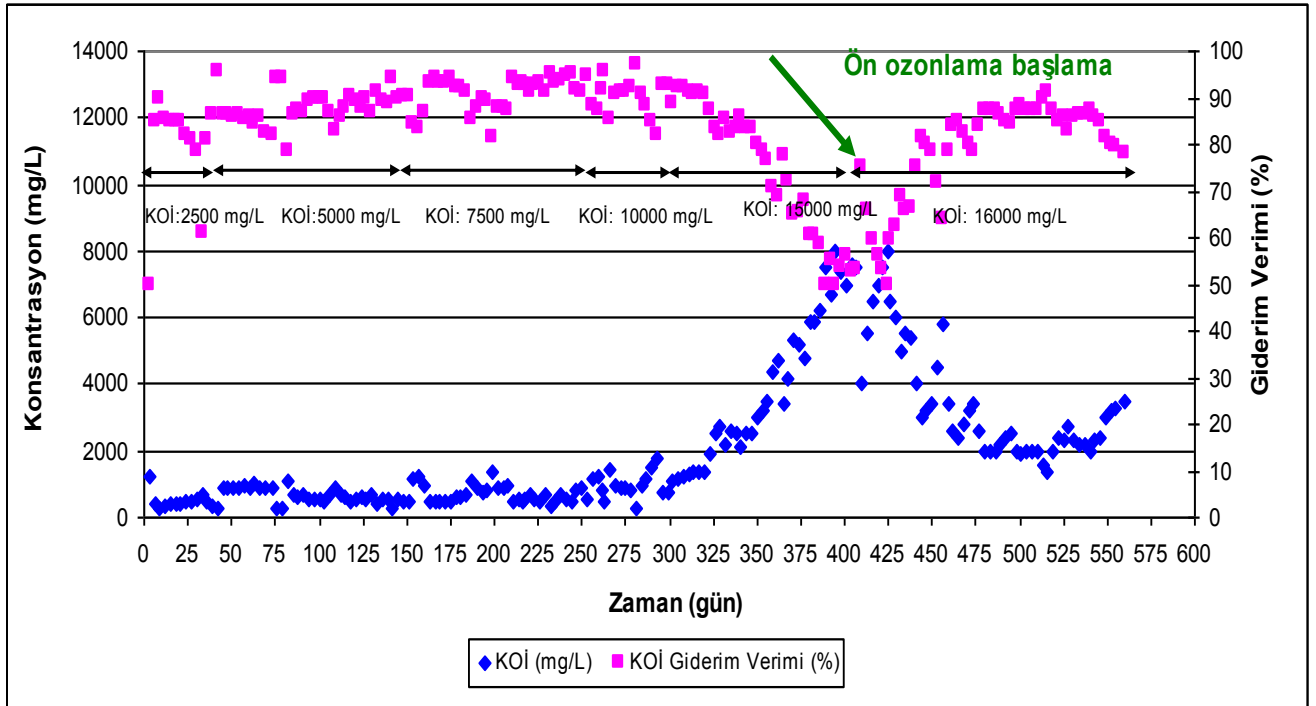
#### 4.2.2. KOİ değişimleri

Proses sürense KOİ değişimlerinin takip edilmesinin amacı, reaktördeki organik yükleme miktarına göre çıkış KOİ’de gerçekleşen değişimleri takip etmek ve biyokimyasal reaksiyonlardaki bileşenler arasında elektron eşdeğeri açısından bir denge kurulmasını sağlamaktır. AnMBR’de 2500 mg/L ve OLR 1 kgKOİ/m<sup>3</sup>.gün de 5. günden itibaren 23. ve 31. günler hariç yaklaşık % 80 KOİ giderim verimi sağlanmıştır. 5000 mg/L ile yapılan yükleme süresince KOİ giderim veriminde zamanla artış görülmüştür ( %85–90). 7500 mg/L de ise KOİ giderim veriminde ilk 30 gün artış görülmüştür (%84–90). Yaklaşık 25 gün KOİ gideriminde %94 den %88 e bir azalma olmuştur. KOİ giderimi tekrar %94 seviyelerine çıkmıştır. AnMBR de 2500 mg/L, 5000, 7500 ve 10000 mg/L KOİ besleme süresince, KOİ de %85-90 arasında giderim verimi elde edilmiştir. 15000 mg/L KOİ ile besleme sonrasında ise KOİ giderim verimi sürekli olarak azalmış ve tüm işletme süresince en düşük giderim verimleri elde edilmiştir (%60). Şekil 4.3 a ve b’de giriş KOİ’si ve OLR’ye

bağlı olarak spesifik KOİ giderim hızları verilmiştir. Şekil 4.3 a ve b, 7500 mg/L giriş KOİ ve 0,33 kgKOİ/gTUKM gün'den itibaren sistemde inhibisyonun oluştuğunu göstermektedir. İnhibisyona bağlı bu azalmayı ortadan kaldırmak üzere atıksu ozonlanmış, KOİ 16000 mg/L ile sistem beslenmeye devam edilmiştir.



Şekil 4.3: AnMBR'da giriş KOİ'si (a) ve OLR'ye (b) bağlı olarak spesifik KOİ giderim hızları



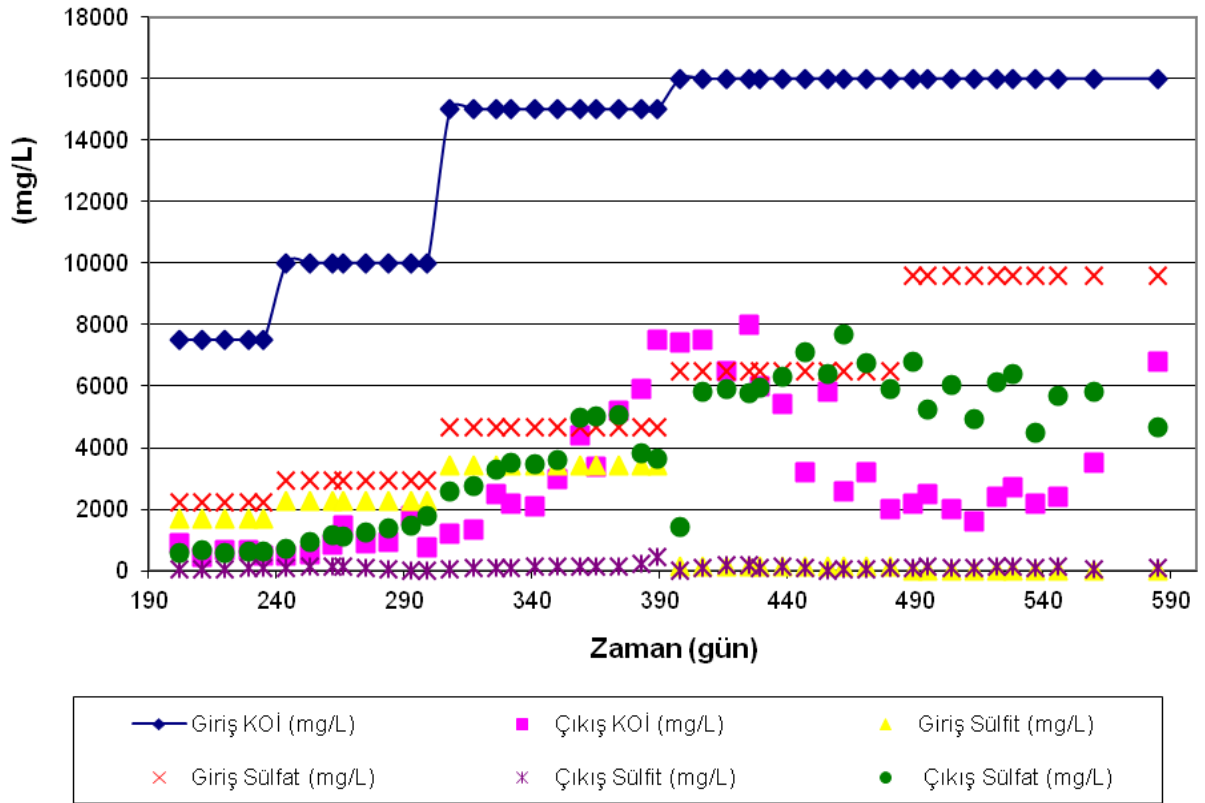
Şekil 4.4: AnMBR'de işletme süresince KOİ değişimleri

Ozonlama sonrası KOİ giderim verimi tekrar artış göstermiştir. KOİ giderim verimi tekrar %85'e kadar çıkmıştır. Ozonlamanın KOİ giderim verimi üzerinde olumlu etkisi açıkça görülmektedir.

#### 4.2.3. Sülfat ve Sülfid değişimleri

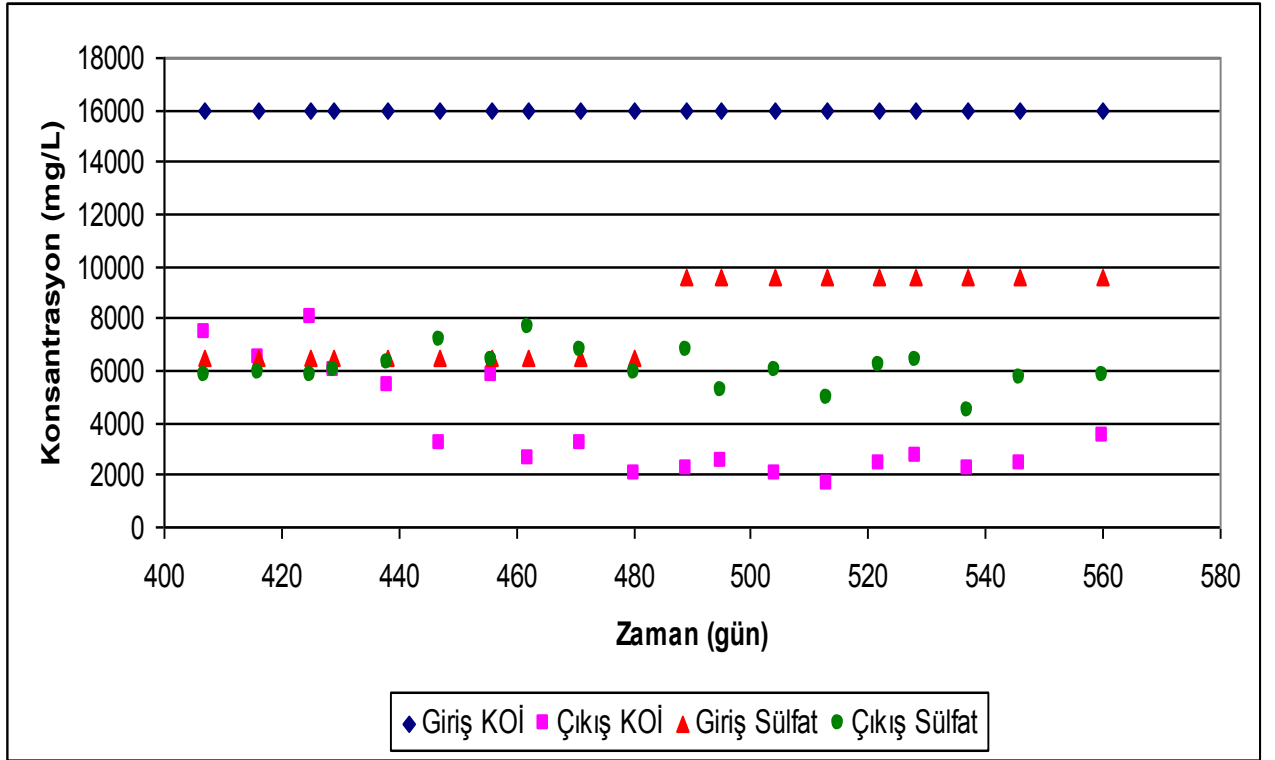
Metanojenik fazda işletilen MBR sistemlerinde sülfid inhibisyonu ve buna bağlı aşırı sülfat artışı istenmeyen bir durumdur. Beslenen atıksu içerisindeki sülfat ve sülfid miktarı karakterizasyonda belirlenerek, reaktör çıkışında alınan numuneler ile sülfat ve sülfid miktarları takip edilmiştir. AnMBR çıkışında sülfat ve sülfid 202. günden itibaren (KOİ 7500 mg/L ile beslemenin ortaları ile KOİ 10000 ve KOİ 15000 mg/L de) izlenmiştir. KOİ 7500, 10000 ve 15000 mg/L’de giriş sülfat konsantrasyonları sırayla 2217 mg/L, 2948 ve 4670 mg/L dir. Sülfid konsantrasyonu ise KOİ 7500, 10000 ve 15000 mg/L de sırayla 1711 mg/L, 2282 ve 3423 mg/L dir.

**Şekil 4.5:** AnMBR’de 202. gün itibariyle sülfat ve sülfid konsantrasyonları değişimi



AnMBR’de ozonlama öncesi ve sonrası sülfat ve sülfid konsantrasyonu değişimi Şekil 4.5. ve 4.6’ da verilmiştir. Ozonlama ile atıksuda sülfid konsantrasyonu 4200–5250 mg/L den 20–125 mg/L ye kadar düşürülmüştür. Ozonlanmış atıksu ile besleme süresince çıkışta sülfid konsantrasyonu 25–200 mg/L seviyelerinde kalmıştır. Ozonlama ile sülfat konsantrasyonu artmıştır (6500 mg/L ve 9600 mg/L). Çıkışta sülfat konsantrasyonu 4500–7000 mg/L arasında değişmiştir. Çalışmanın son 30 gününde çıkışta sülfat değeri 4500–5000 mg/L de sabitlenmiştir.





Şekil 4.6: AnMBR’de ozonlama sonrası KOİ ve sülfat değişimi

Şekil 4.6’da AnMBR’de ozonlama sonrası KOİ ve sülfat değişimi birlikte verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi ön ozonlanmış atıksu ile yapılan beslemede %80–90 oranında kararlı bir arıtma olduğu gözlenmektedir. Bu da ön ozonlamanın anaerobik arıtmada sülfid inhibisyonunu engellediğini açıkça göstermektedir.

#### 4.2.4. Etodolak İlaç aktif madde giderimi

İşletme süresince kullanılan atıksu karakterizasyonlarında ve beslenen atıksudaki etodolak ilaç aktif maddesi ve metabolitlerinin yapıları kararlı hallerde izlenerek, hem süzüntüde elde edilen giderim verimi hem de membran kirlenmesine olan etkisi değerlendirilmiştir. AnMBR’de farklı KOİ değerlerinde Etodolak ilaç aktif madde giderimi ve 6-OH- Etodolak Metaboliti oluşumu aşağıda Tablo 4.2’de verilmiştir. 2500 mg/L KOİ ile işletmeye alınan AnMBR’de Etodolak ilaç aktif maddesi giderimi %35 seviyelerindedir. 5000 mg/L KOİ ile işletim süresince, KOİ giderim veriminde olduğu gibi Etodolak ilaç aktif madde gideriminde de zamanla artış görülmüştür. 7500 mg/L de, %93 KOİ gideriminin elde edildiği 158. gün de Etodolak ilaç aktif madde giderimi %40.1 iken KOİ giderim veriminin %85 olduğu 182. gün de Etodolak giderimi %20.2 seviyelerine düşmüştür. KOİ giderim

veriminin artması ile tekrar Etodolak giderim verimi %29 değerlerine yükselmiştir. 10000 mg/L de etodolak giderimi işletme sonundan %33.8 e yükselmiştir. 15000 mg/L KOİ ile işletim süresince ise etodolak giderimi oldukça düşüktür (% 4-5). AnMBR'nin işletimi süresince Etodolak giderim verimi farklı değişimler gösterse de, 6-OH etodolak metaboliti oluşumu 0-0.5 mg/L arasında değişim göstermiştir.

**Tablo 4.2:** Etodolak ilaç aktif madde giderimi

Zaman (gün)	KOİ (mg/L)	Giriş Etodolak Kons. (mg/L)	Çıkış Etodolak Kons. (mg/L)	6-OH-Etodolak Met. (mg/L)	7-OH Etodolak Met. (µg/L)	8-(1'-hydroxyethyl) (µg/L)	Etodolak giderim verimi (%)
5	2500	23.4	15	0.1	< 10	< 10	35.9
36	2500	23.4	15.7	0.5	< 10	< 10	33
66	5000	46.7	28	<0.01	< 10	< 10	39.1
99	5000	46.7	23.7	<0.01	< 10	< 10	49.2
137	5000	46.7	18.9	0.3	< 10	< 10	59.5
158	7500	70.2	48	<0.01	< 10	< 10	31.6
182	7500	70.2	56	<0.01	< 10	< 10	20.2
197	7500	70.2	54	<0.01	< 10	< 10	23
215	7500	70.2	50	<0.01	< 10	< 10	28.7
235	7500	70.2	42	0.013	< 10	< 10	40
262	10000	93.4	75	<0.01	< 10	< 10	19.7
299	10000	93.4	61.8	<0.01	< 10	< 10	33.8
383	15000	38.5	36.4	0.046	< 10	< 10	5.4
392	15000	38.5	36.9	0.013	< 10	< 10	4.1
456	16000	85	2.7	0.083	27	< 10	84.1
495	16000	85	11.8	0.048	27	< 10	86.1
546	16000	85	11.3	<0.01	45	< 10	86.7
560	16000	85	7.9	<0.01	37	< 10	90.7

Ozonlama sonrası atıksuda etodolak konsantrasyonu 50 mg/L den 17 mg/L ye ve 238 mg/L den 85 mg/L ye düşmüştür. Ozonlanmış atıksu ile 167 gün işletilen AnMBR'de ilk 96 gün 17 mg/L geri kalan 71 gün 85 mg/L etodolak içeren atıksu kullanılmıştır. AnMBR'de tüm KOİ değerlerinde Etodolak ilaç aktif madde giderimi ve 6-OH etodolak, 7-OH etodolak ve 8-(1'-hydroxyethyl) metaboliti oluşumu Tablo 4.2'de verilmiştir. Ozonlama sonrası AnMBR'de etodolak ilaç aktif maddesi giderim verimi ozonlanmamış atıksu ile elde edilen değerlerden daha yüksek bulunmuştur.

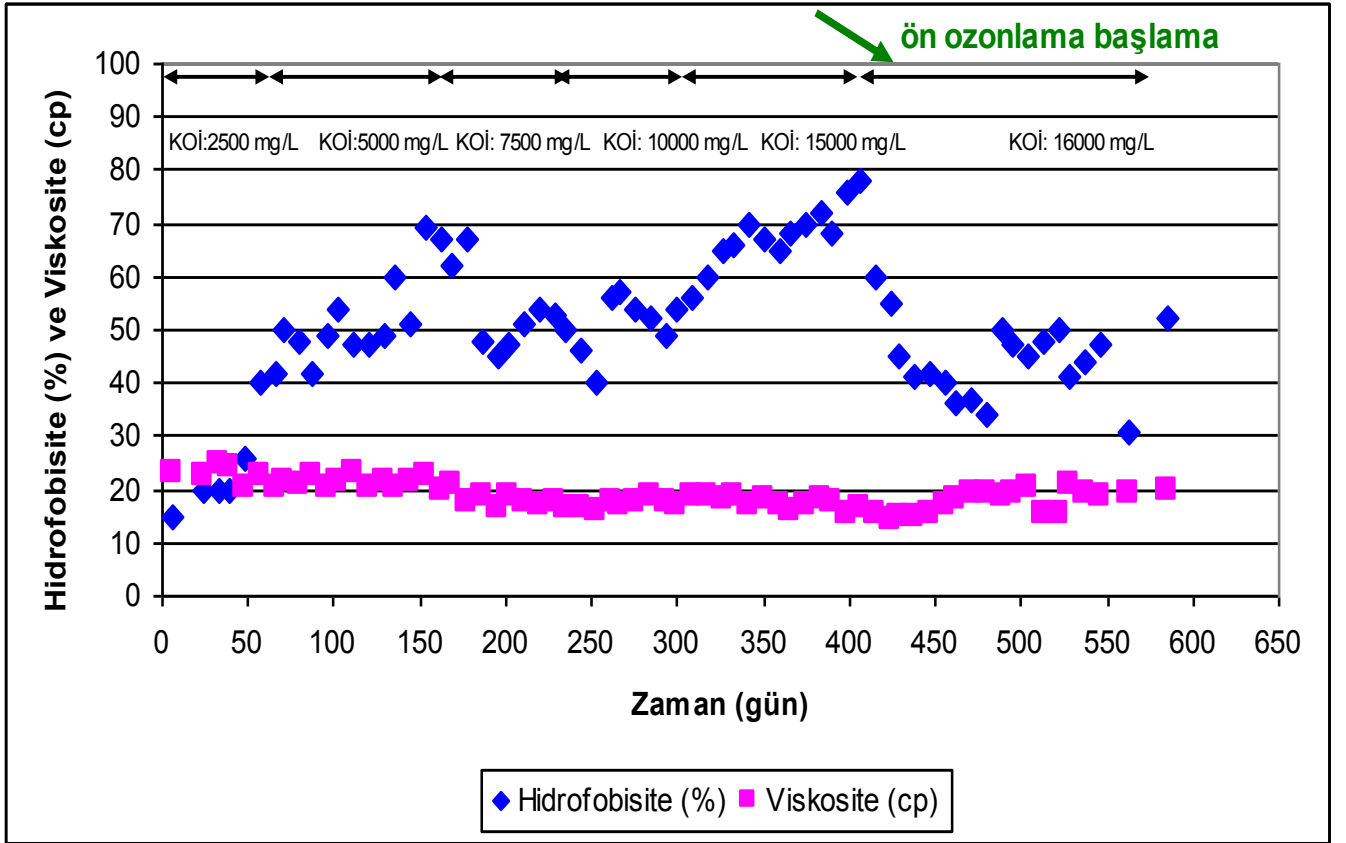
Etodolak giderimi %84.1–90.7 seviyelerine kadar çıkmıştır. Özellikle 7-OH etodolak metaboliti ilk kez  $\mu\text{g/L}$  seviyelerinde ozonlama sonrası elde edilmiştir. 6-OH etodolak metaboliti oluşumu da düşük seviyelerde kalmıştır.

#### **4.2.5. Hidrofobisite, Viskosite, Zeta Potansiyeli ve Boyut Dağılımı Değişimi**

Çamurun çökebilme özelliğinin ve biyokütle boyut dağılımının membran kirlenmesi üzerinde etkisi göreceli hidrofobisite, viskosite, zeta potansiyeli ve partikül boyut dağılımı analizleri ile değerlendirilmiştir. Zeta potansiyeli ölçümleri, atıksuda bulunan maddelerin yüzey yüklerinin belirlenmesinde değerlendirilmiştir. Şekil 4.7’de AnMBR’de hidrofobisite ve viskosite değişimi verilmiştir. 2500 mg/L ile 36 gün boyunca işletilen AnMBR’de viskosite 23–24 cP arasındadır. KOİ’nin 5000 mg/L ye yükselmesiyle hidrofobisite de azalma görülmüş ve 20 cP seviyelerine düşmüştür. Aynı şekilde 7500 mg/L de işletme süresince de viskosite zamanla azalmıştır (17–18 cP).

AnMBR’de hidrofobisite de 173 gün boyunca sürekli bir artış göstermiştir (%15 den %67 ye). 173. günden sonra hidrofobisite % 47–51 arasında değişim göstermiştir. 10000 mg/L KOİ ile beslemede hidrofobisite %50–54 arasında kalırken, 15000 mg/L beslemede ise hidrofobisite de sürekli bir artış gözlenmiştir (%60 dan %70’e). 10000 ve 15000 mg/L KOİ ile beslemede viskosite 16.5–17.5 cP arasında değişim göstermiştir. Sistemde boyut dağılımı 40. günden sonra (5000 mg/L KOİ ile beslemeye başladıktan sonra) hızlı bir azalma göstermiştir. Özellikle boyut dağılımdaki bu azalma 10000 ve 15000 mg/L KOİ ile beslemede daha belirgin bir durum almıştır. Ön ozonlanmış atıksu ile KOİ 16000 mg/L ile 167 gün boyunca işletim süresince viskozite 16–20 cP arasında değişim göstermiştir. Özellikle son 87 gün viskozite de artış gözlenmiş, KOİ 5000 mg/L de elde edilen viskozite değerlerine kadar çıkmıştır (20 cP). AnMBR’de zeta potansiyeli ve boyut dağılımı değişimi Tablo 4.3’te verilmiştir.

Ön ozonlama sonrası sistemde boyut dağılımı hızlı bir azalma göstermiştir. Özellikle boyut dağılımdaki bu azalma 560. gün sonunda daha belirgin bir durum almıştır. Zeta potansiyelinde sistemde genel olarak fazla bir değişim olmadığı görülmektedir.



Şekil 4.7: AnMBR’de hidrofobisite ve viskosite değişimi

**Tablo 4.3:** AnMBR’de zeta potansiyeli ve boyut dağılımı değişimi

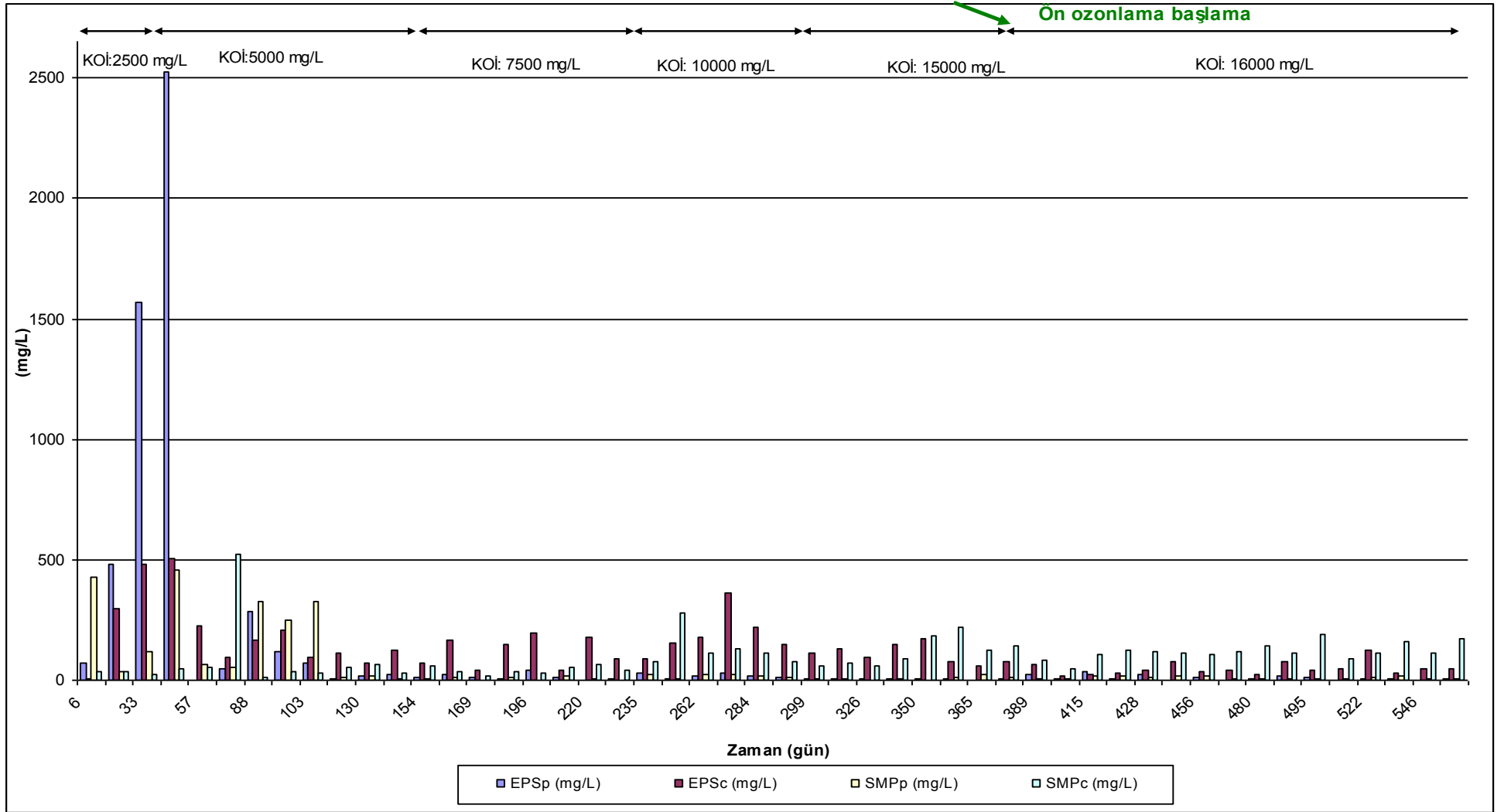
Zaman (gün)	Zeta Potansiyeli (mV)	Boyut Dağılımı ( $\mu\text{m}$ )		
		d10	d50	d90
6	-28.3	461.65	894.61	1473.27
18	-28.9	19.73	524.89	1246.29
40	-23.9	12.49	545.6	1265.75
67	-26	9.938	38.365	296.946
93	-29.3	10.177	48.048	478.684
126	-23.9	10.177	48.048	478.684
158	-20.8	8.378	25.692	179.295
191	-18.9	8.528	21.101	56.419
211	-19.9	10.114	24.086	72.468
299	-21.4	8.335	26.299	138.808
359	-28.4	9.83	28.923	111.146
392	-23.8	7.402	21.104	80.891
425	-25.8	7.052	17.865	47.69
456	-24.2	5.52	17.713	59.684
489	-23.7	6.258	18.082	54.644
546	-23.5	7.1	16.821	43.8
560	-23.3	3.912	11.604	23.734

#### 4.2.6. EPS-SMP Değişimleri

AnMBR’de yüklemenin artırılarak, elde edilen veriler aşağıda Şekil 4.8 ve 4.9’da AnMBR’de ve AnMBR süzütüsünde EPS ve SMP değişimi başlığı altında verilmiştir. AnMBR’de işletme süresinin başlarında (2500 mg/L KOİ) reaktör içi numunelerde EPSp değeri işletme süresince en yüksek konsantrasyonda görülmüştür (2527 mg/L). Reaktör içi aynı tarihte ki ölçümlerde, EPSc 507 mg/L, SMPp 460 mg/L, SMPc 49 mg/L’dir. Aynı tarihte süzütüde yapılan analizde EPSp’nin 331.8 mg/L, EPSp’nin 331 mg/L, EPSc’nin 9 mg/L, SMPp’nin 572 mg/L ve SMPc’nin

11.5 mg/L olduğu görülmüştür. Artan yükleme değerleri ve TKM/TUKM oranında ki değişimde göz önüne alındığında 10000 mg/L KOİ ile beslenen 238. Gün itibariyle, reaktör içi ve süzöntüde ki protein ve karbonhidrat miktarlarında kademeli bir düşüş gözlemlenmiştir. 10000 mg/L KOİ'de beslendikten sonra alınan ilk numunede, reaktör içerisindeki EPSp 30.1 mg/L, EPSc 90 mg/L, SMPp 23.1 mg/L ve SMPc 75 mg/L olarak bulunmuştur. Aynı tarihte süzöntüde yapılan analizlerde EPSp 35.1 mg/L, EPSc 12, SMPp 34.1 mg/L ve SMPc 52.4 mg/L'dir. İşletim sürecinin gelişimine bakıldığında reaktör içi ve süzöntüde ki EPSp miktarında hızlı bir düşüş gerçekleştiği görülmektedir. Yine EPSc ve SMPp'ye bakıldığında zaman içerisinde azaldığı SMPc'nin ise reaktör alınan numunelerde çok fazla bir değişim göstermediği, süzöntüde ise az miktarda artış gösterdiği belirlenmiştir. 10000 mg/L KOİ ile 67 gün işletilmesinden sonra arttırılan yükleme değerlerinde (15000 mg/L 90 gün, 16000 mg/L KOİ, 167 gün) elde edilen verilere göre sisteme yapılan yüklemenin artmasıyla EPSp, EPSc, SMPp miktarında ciddi azalma gözlemlenmiş, (560. günde alınan numunede reaktör, EPSp 4.1 mg/L, EPSc 50 mg/L, SMPp 6.1 mg/L ve SMPc 170 mg/L, süzöntüde, EPSp 1.1 mg/L, EPSc 3 mg/L, SMPp 4.1 mg/L ve SMPc 130 mg/L) SMPc değerinde reaktör içi ve süzöntü numunesinde belirli miktarda (son tarihlerde yaklaşık 120-170 mg/L) bulunduğu belirlenmiştir.

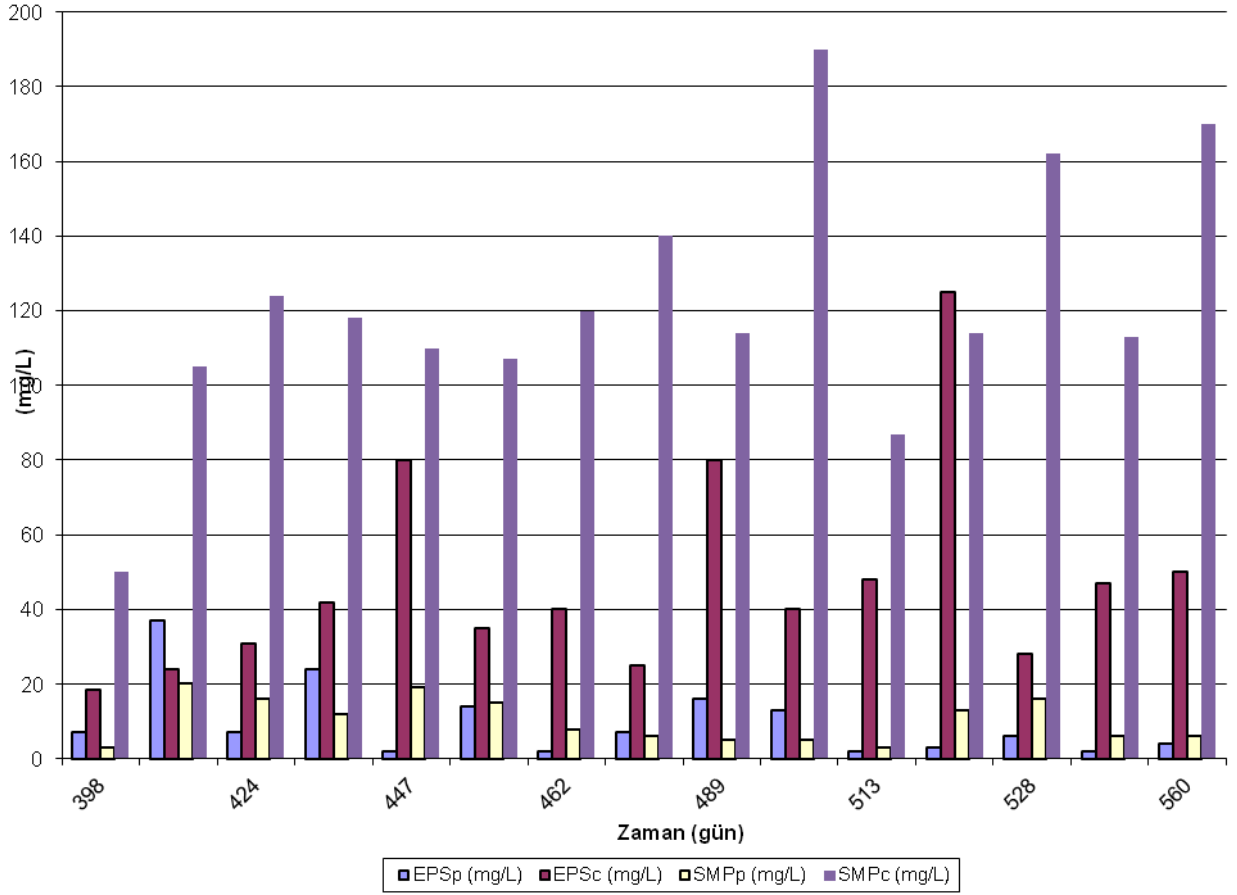
AnMBR'de boyut dağılımının azalması, EPS ve SMP fraksiyonlarının azalması ve hidrofobisitenin artması, akıda meydana gelen azalmaya bağlı olarak mikroorganizmaların işletme sürecinin başlarında açlıktan ölme "starvation" modunda olduğu düşünülmüştür.



Şekil 4.8: AnMBR’de tüm işletim süresince EPS ve SMP değişimi

AnMBR’de ön ozonlama sonrası reaktörde EPS ve SMP fraksiyonlarında belirgin bir değişim gözlenmemiştir. Ozonlama öncesi diğer KOİ değerlerinde olduğu gibi EPS<sub>c</sub> işletim süresince EPS<sub>p</sub>’den daha yüksek değerlerdedir.

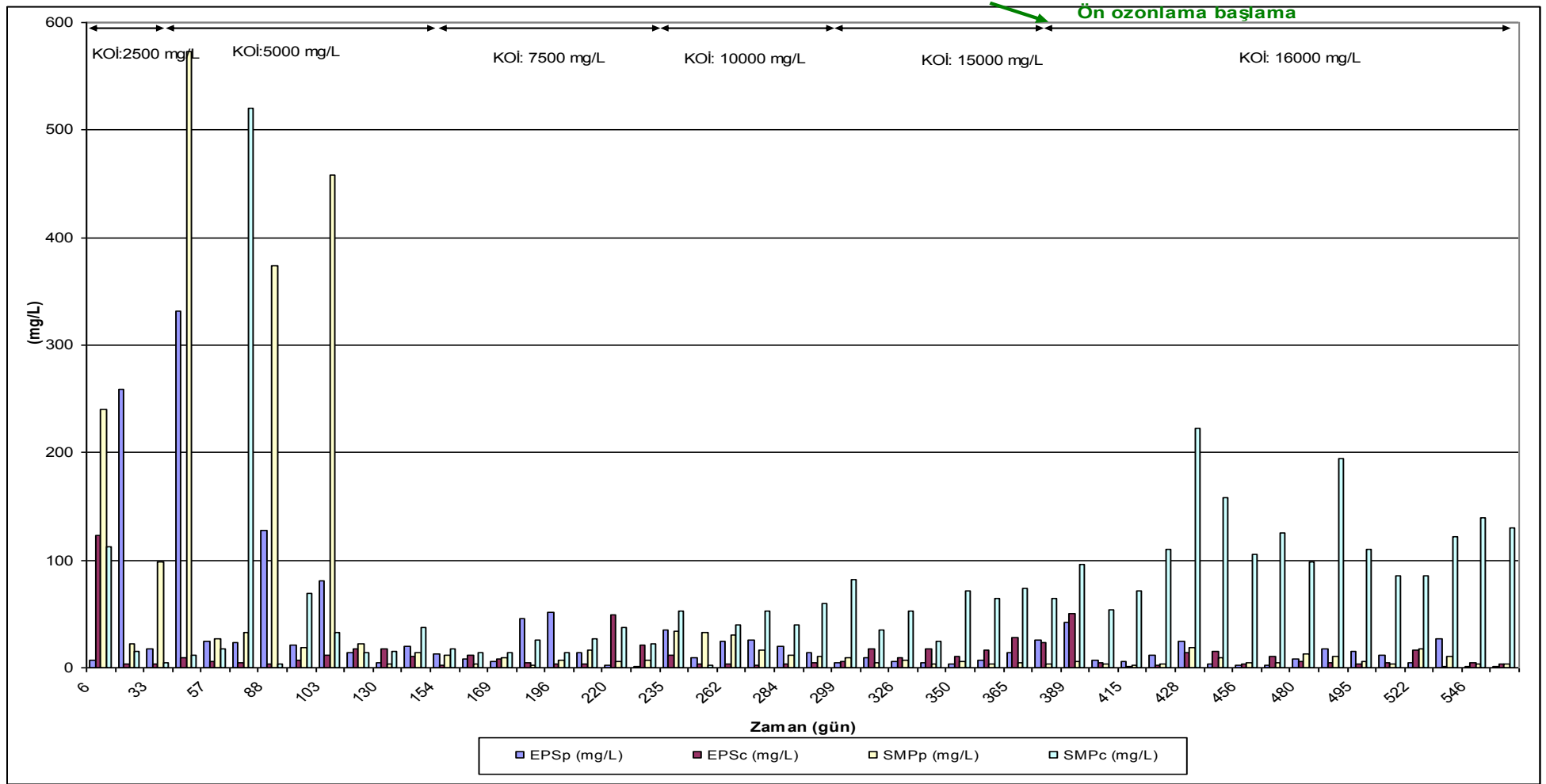
AnMBR nin ilk işletmeye alındığı ilk 103 gün süresince SMP<sub>p</sub> fraksiyonu SMP<sub>c</sub>’den daha yüksek bulunurken daha sonra tersi bir durum gözlenmiştir. Ön ozonlama sonrası SMP<sub>c</sub>’de artış gözlenmiş ve SMP<sub>p</sub>’den daha yüksek değerlere çıkmıştır.



**Şekil 4.9:** AnMBR’de ozonlama sonrası EPS ve SMP değişimi

Ozonlama sonrasında reaktör çıkışında en belirgin değişim SMP<sub>c</sub>’de meydana gelmiş ve bir artış gözlenmiştir. EPS<sub>p</sub>, EPS<sub>c</sub> ve SMP<sub>p</sub> fraksiyonları KOİ 15000 mg/L değerinde işletim süresince elde edilmiş azalmaya paralellik göstermiş ve hemen hemen sabit değerlerde kalmıştır.





Şekil 4.10: AnMBR süzütünde tüm işletim süresince EPS ve SMP değişimi

#### 4.2.7. AnMBR’de Mikroorganizma Popülasyonu Değişimi

AnMBR’de reaktör içerisine gerçekleşen mikroorganizma faaliyetlerinin incelenmesi Real-Time PCR ve FISH analizleri ile takip edilmiştir. Aşağıda ilgili konu başlıklarında değerlendirmeleri yer almaktadır.

##### 4.2.7.1. Real-Time-PCR Analizi Değerlendirmesi

Elde edilen verilere göre işletme süresince alınan numunelerde *Archaea* (ARCH), *Methanococcales*(MCC), *Methanosarcinales* (MSL), *Methanomicrobiales*(MMB), *Methanosarcinaceae* (MSC), *Methanosaetaceae* (MST), *Methanobacteriales* (MBT) türlerine bakılmıştır. Bakılan metanojen (arkealer) türleri ve kullanılan primerler ile ilgili detaylı bilgi Tablo 4.4’de yer almaktadır.

**Tablo 4.4:** İncelenen metanojen türler ve primerleri

Türler	Kod Numarası	Kullanılan Primer
<b>Archaea (ARCH)</b>	807 bp	Ar109F-Ar915R
<b>Methanococcales (MCC)</b>	337 bp	MCC495F-MCC832R
<b>Methanosarcinales( MSL)</b>	354bp	MSL812F-MSL1159R
<b>Methanomicrobiales (MMB)</b>	506bp	MMB282F-MMB832R
<b>Methanosarcinaceae (MSC)</b>	408bp	MSC380F-MSC828R
<b>Methanosaetaceae (MST)</b>	164 bp	MST702F-MST862R
<b>Methanobacteriales (MBT)</b>	343bp	MBT857F-MBT1196R

Tablo 4.5’de yer alan yüzdelik dilimler ve oranlar, ARCH/BACT oranından yola çıkarak hesaplanmış, her bir metanojen (arkea) türü reaktörün içerisinde yer alan toplam bakteri miktarı ile orantılanarak değerlendirilmiştir. Aşı çamurunda yer alan toplam Arkea türleri ve metanojen (arkea) grubu içerisinde yer alan 6 farklı metanojen bakteri türü incelenmiştir. Tablo 4.6’da yapılan değerlendirmeler sonucunda aşı çamurunda baskın türün *Methanobacteriales* (MBT) olduğu görülmüştür.

**Tablo 4.5:** AnMBR’de işletme süresince asidojen ve SRB türlerinin zaman göre değişimi

Kullanılan Primerler	CFB555F- CFB968R	FIRM350F- FIRM814R	DSRp2060F- DSR4R	DSR1F+_ DSRR	DSV691F_DS V826R
	<b>Bacteroidetes</b>	<b>Firmicutes</b>	<b>Sulfate reducing prokaryotes</b>	<b><i>dsrA gene</i></b>	<b>Desulfovibrio</b>
	%	%	%	%	%
Ham Çamur	11.60%	0.20%	0.80%	0.40%	0.60%
MBR- 17.09. 12	15.30%	0.20%	0.50%	1.00%	1.30%
MBR 14.10. 12	13.60%	1.80%	0.60%	1.50%	1.20%
MBR- 20.11. 12	13.10%	0.30%	0.70%	1.40%	2.10%
MBR- 19.01.13	7.10%	2.00%	1.20%	1.60%	2.80%
MBR- 26.03. 13	3.40%	0.20%	1.80%	3.30%	1.40%
MBR- 04.05. 13	3.20%	0.20%	1.60%	2.80%	0.90%
MBR- 07.07.13	4.00%	0.20%	1.10%	2.80%	1.30%
MBR- 09.08.13	5.60%	0.10%	7.00%	7.40%	2.20%
MBR- 05.09.13	6.20%	0.10%	8.80%	9.50%	6.20%

AnMBR’den alınan numunelerde anaerobik bakteri türlerinin gelişimleri izlendiğinde, işletme süresince metanojen türlerin artış gösterdiğini görmekteyiz. Bilindiği gibi metanojen bakteriler bu süre zarfında reaktör içerisindeki asetik asit v.b. ürünleri kullanarak sistemdeki asitojenik formların yaşam alanlarını kısıtlamaktadır. Bu sebepten dolayı AnMBR sisteminin proses süresince alınan numunelerine baktığımızda ARCH/BACT oranının son tarihlere doğru arttığını görmekteyiz.

Bunun anlamı Arkea'ların (metanojenlerin) 'Bacteria' olarak adlandırılan Mikroorganizma grubundan (bunlara sistem içerisindeki hidroliz ürünleri, asitojen bakteriler, SRB'ler vb. ürünler dahil olmak üzere) proses süresince baskın hale gelip, asitojenlerin konsantrasyonunun reaktörden sıyrıldığıdır. AnMBR'de yine; *Archaea* (ARCH), *Methanococcales* (MCC), *Methanosarcinales* (MSL), *Methanomicrobiales* (MMB), *Methanosarcinaceae* (MSC), *Methanosaetaceae* (MST), *Methanobacteriales* (MBT) türlerine bakılarak, başlangıç aşamasında % 5.7 lik ARCH/BACT oranının, son aylara gelindiğinde %20'lere ulaşmıştır. Bu artış, canlılığın aşı çamurunun ham halinde mevcut mikroorganizma canlılığından çok daha fazla bir hale geldiğini göstermektedir.

**Tablo 4.6:** AnMBR'de işletme süresince metanojen formlarındaki yüzdelik değişimler

	% ARCH/BACT	Methanococcales	Methanosarcinales	Methanomicrobiales	Methanosarcinaceae	Methanosaetaceae	Methanobacteriales
		337 bp	354bp	506bp	408bp	164 bp	343bp
		% MCC/ARCH	% MSL/ARCH	% MMB/ARCH	% MSC/ARCH	% MST/ARCH	% MBT/ARCH
Ham Çamur	11.0%	0.20%	0.30%	1.00%	<0.1%	1.30%	8.80%
MBR-17.09.12	8.1%	0.10%	0.40%	0.80%	<0.1%	1.50%	10.00%
MBR 14.10.12	5.7%	0.20%	1.50%	1.10%	<0.1%	1.30%	17.30%
MBR-20.11.12	11.3%	0.10%	4.50%	0.90%	<0.1%	0.60%	7.40%
MBR-19.01.13	22.0%	0.40%	6.60%	1.50%	0.10%	1.00%	5.30%
MBR-26.03.13	12.8%	0.10%	2.70%	0.50%	0.10%	0.20%	1.60%
MBR-04.05.13	20.0%	<0.1%	0.20%	<0.1%	<0.1%	<0.1%	0.90%
MBR-07.07.13	11.3%	<0.1%	0.50%	<0.1%	<0.1%	<0.1%	0.40%
MBR-09.08.13	21.0%	<0.1%	0.30%	<0.1%	<0.1%	<0.1%	0.10%
MBR-05.09.13	7.1%	<0.1%	0.10%	<0.1%	<0.1%	<0.1%	0.20%

İşletme süresince AnMBR'de ARCH/BACT oranında bazı aylarda artma-azalma ve tekrar artma görülmüş fakat genel olarak metanojen formları çoğalmıştır.

AnMBR’de belirli tarihlerde meydana gelen ARCH/BACT oranındaki düşüşlerin nedenleri olarak, reaktörden fazla numune alımı ve membranın fiziksel temizliği sırasında ortaya çıkan biyokütle kaybı öngörülmektedir. Tablo 4.5 ve 4.6’da yapılan çalışmalar göz önüne alındığında, sistem içerisinde başlangıçta en yoğun popülasyona sahip olarak *Methanobacteriales* (MBT) türü en dominant tür olarak kendini göstermiştir. Yine *Methanosarcinales* (MSL), *Methanomicrobiales* (MMB) ve *Methanosaetaceae* (MST) türleri de reaktörde yaygın olarak görüldüğü halde, tüm proses süresince çok yüksek oranlarda görülmemiştir. Çalışmamızda yer alan diğer *Methanococcales* (MCC) ve *Methanosarcinaceae* (MSC) metanojen türleri ise tüm numunelerde oldukça düşük yüzdelerde seyretmektedir. AnMBR reaktörde yapılan Metanojen türlerin Real-time PCR analizlerinde literatürde saptanan primerlerin kullanılmasına rağmen istenilen miktarda Metanojen formlarına ulaşamamıştır. Tabloları incelediğimizde primerleri saptanan *Methanococcales*, *Methanosarcinales*, *Methanomicrobiales*, *Methanosarcinaceae*, *Methanosaetaceae*, *Methanobacteriales*, türlerin başlangıçta ölçülen numunelerde azda olsa belirlendiği sonra ki numunelerde ise oldukça düşük yüzdeler elde ettiğimiz görülmektedir.

**Tablo 4.7:** AnMBR’de Real-Time PCR sonuçları ve primerler

<b>Kullanılan Primerler</b>	<b>DSRp2060F-DSR4R</b>	<b>DSR1F+_DSRR</b>
	Sülfat İndirgeyen Prokaryotlar	<i>dsrA gene</i>
	%	%
<b>Bira Çamuru / Ham Çamur</b>	0.80%	0.40%
<b>MBR-17.09.2012 (6. gün)</b>	0.50%	1.00%
<b>MBR-14.10.2012 (33. gün)</b>	0.60%	1.50%
<b>MBR-20.11.2012 (69. gün)</b>	0.70%	1.40%
<b>MBR-19.01.2013 (130.gün)</b>	1.20%	1.60%
<b>MBR-26.03.2013 (196. gün)</b>	1.80%	3.30%
<b>MBR-04.05.2013 (235. gün)</b>	1.60%	2.80%
<b>MBR-07.07.2013 (299. gün)</b>	1.10%	2.80%
<b>MBR-09.08.2013 (332. gün)</b>	7.00%	7.40%
<b>MBR-05.09.2013 (359. gün)</b>	8.80%	9.50%
<b>MBR-11.12.2013 (456. gün)</b>	19.68%	15.40%
<b>MBR-11.03.2014 (546. gün)</b>	7.12%	8.50%

Aslında Metanojen türlerin ölçülen numunedeki varlığını % ARCH/BACT oranında görmemiz mümkün. Çoğunlukla AnMBR’de ARCH/BACT oranının belirli tarihlerde %20’nin üzerine çıktığını görmekteyiz. Bu da bize sistemde bakteri türleri arasında metanejen formlarında oldukça yüksek miktarda olduğunu göstermektedir. Reaktörde meydana gelen mikroorganizma popülasyonunu detaylandırmak ve SRB türlerine de daha detaylı yer vermek amacıyla Tablo 4.7’de reaktörden belirli aralıklarda alınan numunelerde SRB türleri ve kullanılan primerler verilmiştir.

Başlangıçta alınan numunelerde yaklaşık %0.8 ile %7 arasında değişim gösteren SRB popülasyonu, OLR’nin zamanla 16000 mg/L KOİ miktarına kadar artırılması ve değiştirilen ham atıksuyun içerisindeki sülfat miktarının 9600 mg/L’ye yükselmesi ile birlikte SRB miktarında 11.12.13 tarihli numunede de görüldüğü üzere tüm bakteri miktarının %19.68 ve %15.40 civarında yüzdeleri kısmını kapsamaktadır. Metanojenik fazla işletilen AnMBR’de yukarıda tespiti yapılan ve başlangıçta yoğun olarak bulunsa da metanojenik türlerin son numunelerde azaldığı gözlemlenmişti. Bunun ile bağlantılı olarak son numune tarihlerindeki SRB türlerindeki değişimin metan üretimi ve sülfat gideriminde gerçekleşen reaksiyon hızlarının farklı olmasından kaynaklı olduğunu söyleyebiliriz. Tablo 4.8’de gerçekleşen reaksiyon denklemi ve hızları hakkında bilgi verilmiştir.

**Tablo 4.8:** Metan üretimi ve sülfat giderimi reaksiyon hızlarının karşılaştırılması

Reaksiyon	Kj/Reaksiyon
Metan Üretimi:	
$4H_2 + HC_3^- + H^+ \rightarrow CH_4 + 3H_2O$	-135,9
$CH_3COO^- + H_2O \rightarrow CH_4 + HCO_3^-$	-31
Sülfat Giderimi:	
$4H_2 + SO_4^{2-} + H^+ \rightarrow HS^- + H_2O$	-152,6
$CH_3COO^- + SO_4^{2-} \rightarrow HS^- + 2HCO_3^-$	-71,7

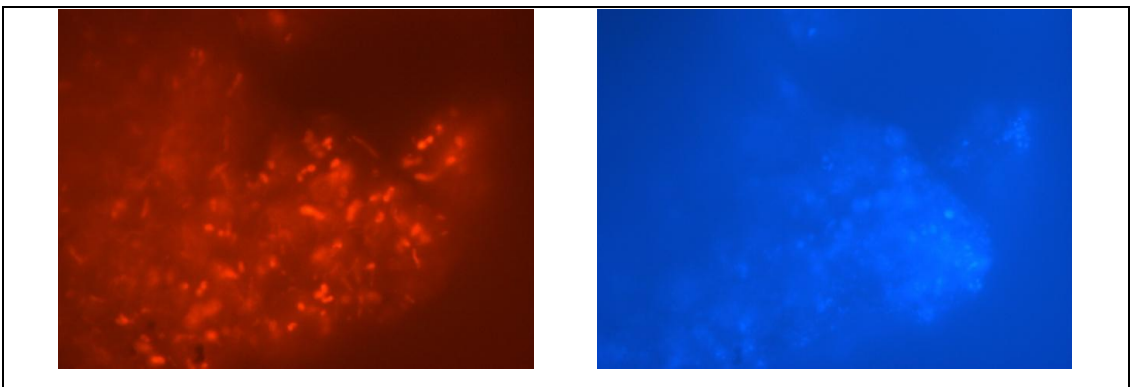
Sülfatın beslemede ozonlamadan gelen indirgenen sülfid ile birlikte artmasıyla 13.01.14 (489. gün) tarihinden itibaren alınan numunelerde SRB türlerinin yoğun miktarda bulunduğu gözlemlenmektedir. Yukarıda tabloda da bahsettiğimiz gibi sülfat gideriminde rol oynayan bakterilerin reaksiyon hızlarının metanojen türlerden

fazla olmasıyla birlikte ortamda SRB türleri popülasyonunu rahatlıkla arttırmıştır. Aslında tüm işletme süresi boyunca sistemde yer alan SRB türleri, yeni beslenen atıksu ile birlikte aktif hale geçmiş ve real-time sonuçlarında elde ettiğimiz %19.68’lik bir payda ortaya çıkmıştır. Değerlendirmeye giriş sülfat ve çıkış sülfat değerlerinde görülen değişim ile bakıldığında SRB türlerinin H<sub>2</sub>S üretiminde aktif olarak çalıştıklarını 9600 mg/L besleme sülfat değerinin çıkışta ortalama 5000 mg/L ye kadar düşürüldüğü gözlemlenmiştir.

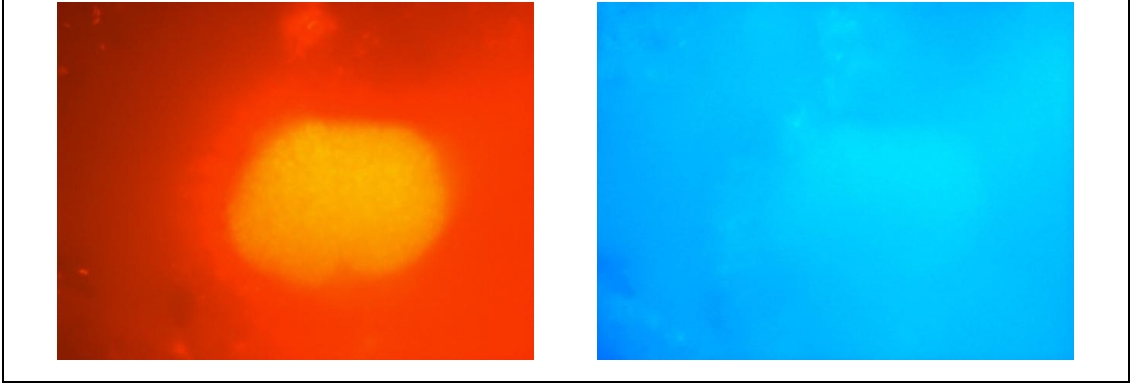
Buna bağlı olarak sistemde fark ettiğimiz değişimlerden biri de son işletme tarihlerine doğru H<sub>2</sub>S’in kokusunun AnMBR’de yoğun olarak hissedilmesidir. Buda bize sistemde aktif olarak rol oynayan SRB türlerinin varlığının bir başka göstergesidir. Çalışmamız detaylandırıp bakteriyel popülasyon hakkında hem görsel fikir sahibi olmak hem de reaktörlere ait değişimleri verisel karşılıklarını desteklemek amacıyla FISH analizi yapılmıştır. Aşağıdaki bölümde FISH analizi ile yapılan çalışma detaylandırılmıştır.

#### **4.2.7.2. FISH Analizi Değerlendirmesi**

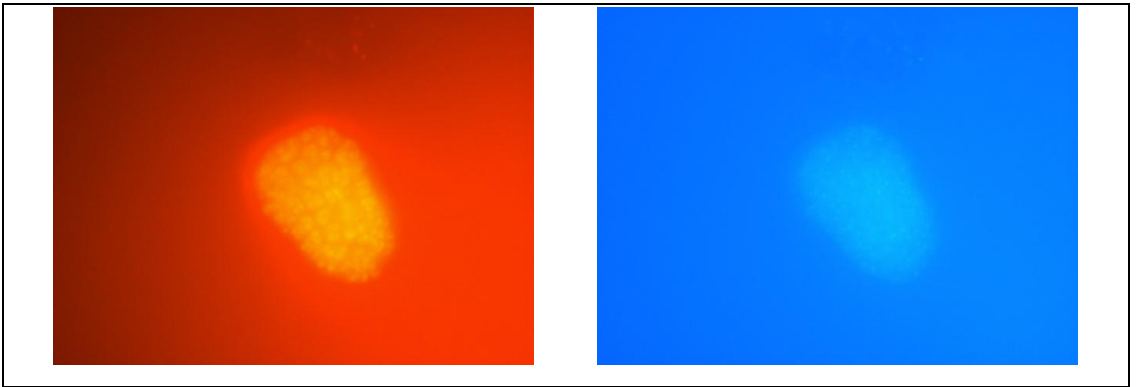
AnMBR reaktöründen alınan numunelerde yapılan real-time PCR analizlerinde elde edilen yüzdeler verilerde SRB türlerinin reaktör içerisindeki diğer bakteri popülasyonu ile karşılaştırılması yapılmıştır. Bu çalışmada FISH yöntemi ile birlikte yüzdeler verileri elde ettiğimiz numunelerden DAPI boyaması yapılarak elde edilen verileri desteklemek ve kıyaslamak için FISH analizi ile çalışma detaylandırılmıştır.



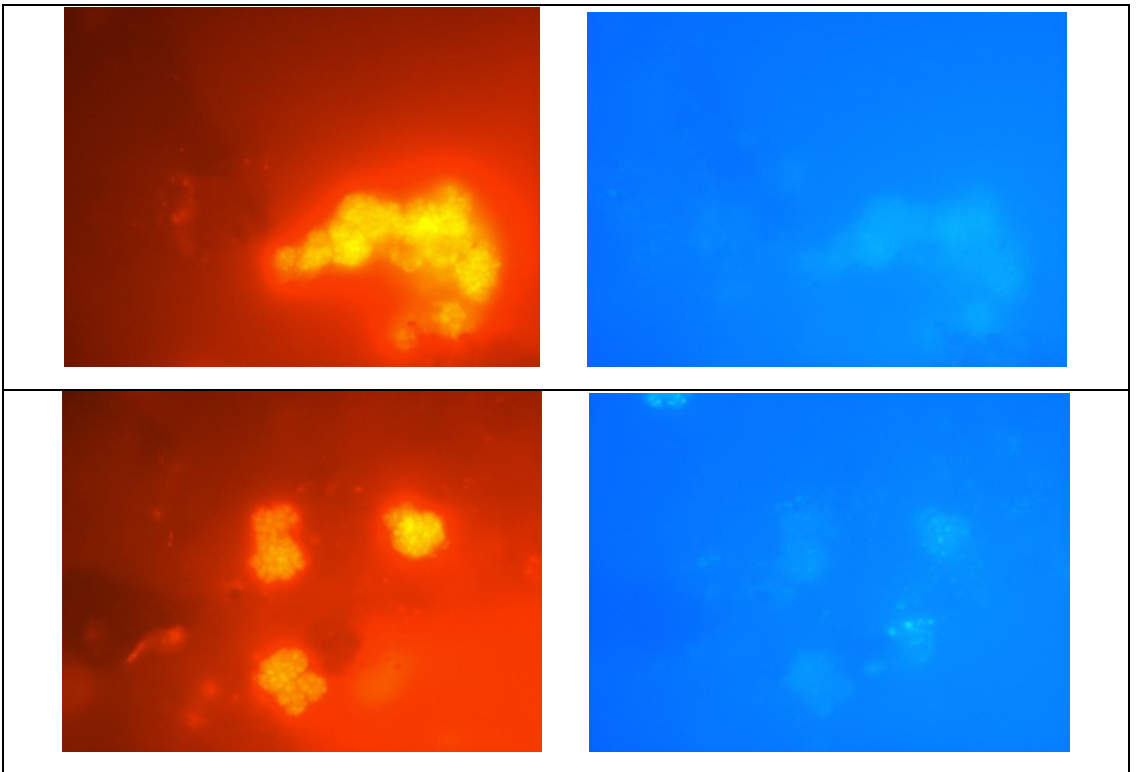
**Şekil 4.11:** AnMBR 130. Gün (19.01.13) FISH görüntüsü



Şekil 4.12: AnMBR 299. Gün (07.07.13) FISH görüntüsü

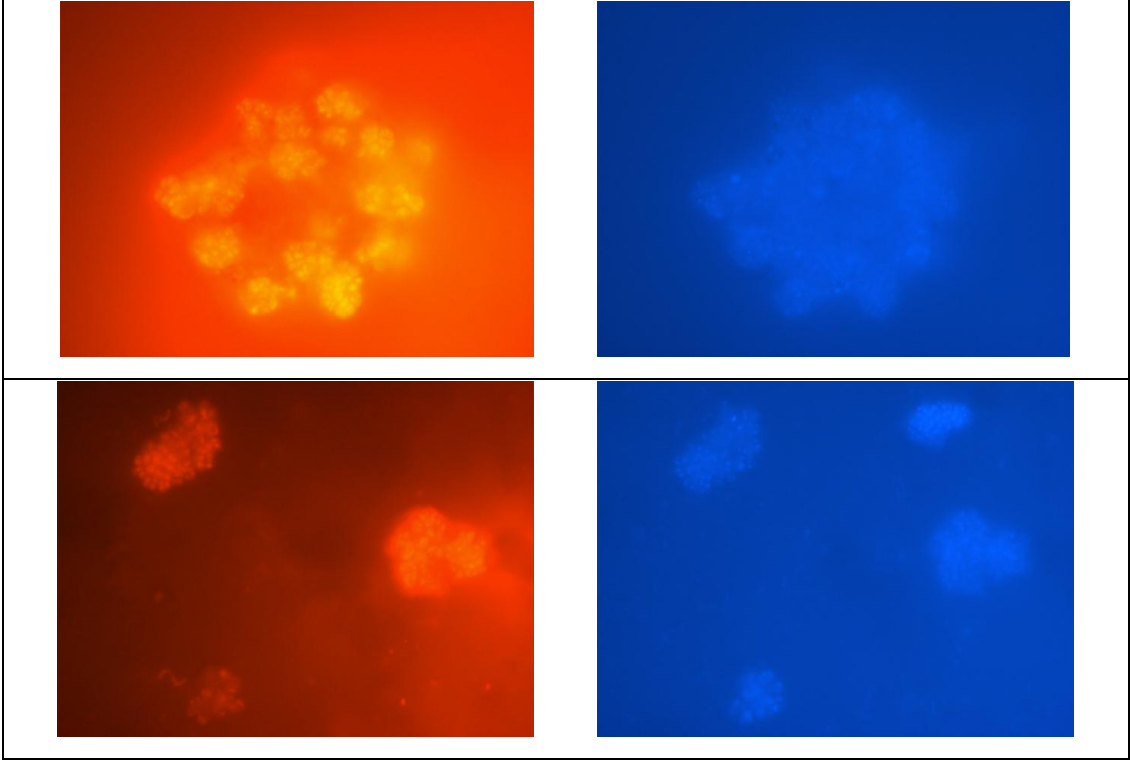


Şekil 4.13: AnMBR 359. Gün (05.09.13) FISH görüntüsü



Şekil 4.14: AnMBR 456. Gün (11.12.13) FISH görüntüsü





**Şekil 4.15:** AnMBR 546. Gün (11.03.14) FISH görüntüsü

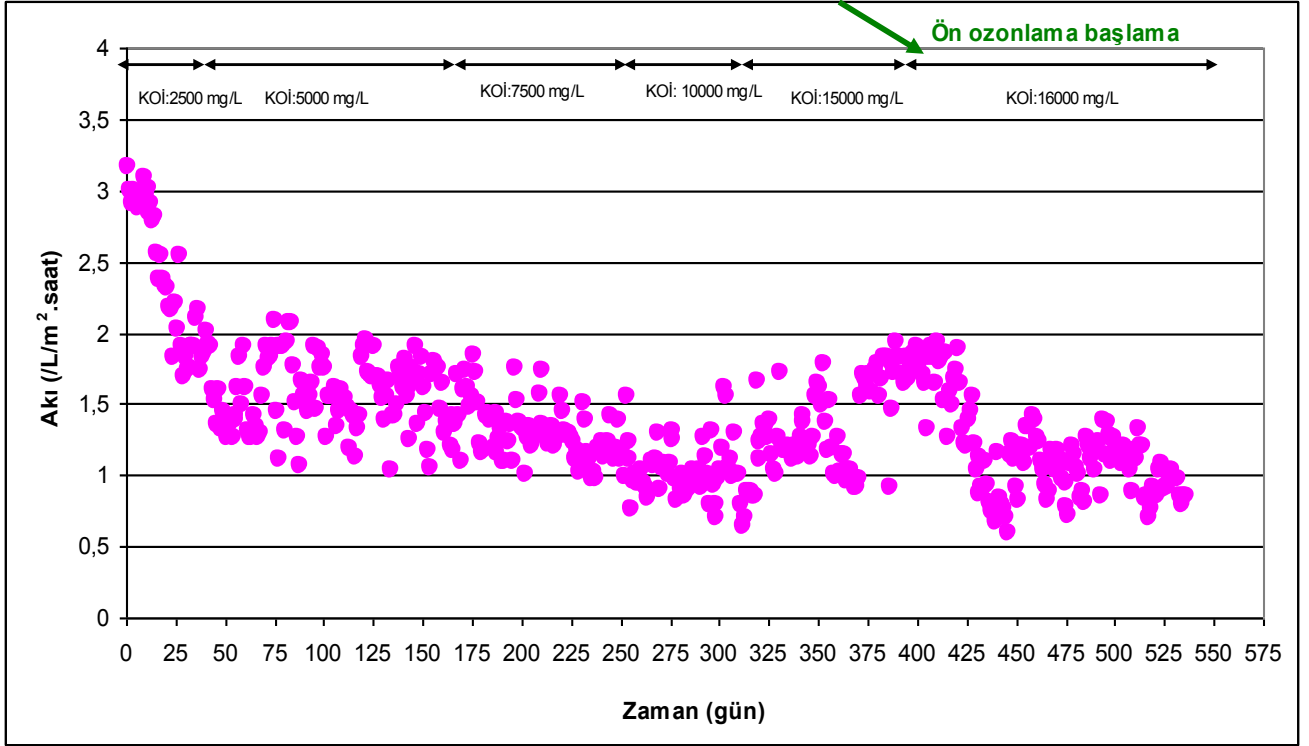
Yukarıda yer alan FISH analizi görüntülerine göre AnMBR’de başlangıç sürecinde, Şekil 4.11’deki numunede bakteriyel popülasyonun flok içi bir yapıya büründüğü ve SRB türlerine ait görüntüde de bu flok içi yapıda parçalar halinde tekil SRB popülasyonu görüntülenmektedir. Aynı tariflerde referans olarak baktığımız real-time analizi ile kıyasladığımızda, tüm popülasyon içerisinde SRB’nin neredeyse eser miktarda %1.2 ve %1.6 seviyelerinde yer aldığı görülmektedir. Şekil 4.12’deki numuneye bakıldığında ise genel popülasyonun yer aldığı flok içi yapının içerisinde yoğun olarak ve dışarısında da belirgin şekilde tekil halde SRB bakterilerinin arttığını görmekteyiz. Bu bize OLR miktarını 5000 mg/L KOİ değerinden 100000 mg/L KOİ değerine arttırdığımız zaman aralığında SRB popülasyonunun yapısında gerçekleşen değişimi göstermektedir. Bilindiği üzere SRB popülasyonu ve benzeri bakteriyel popülasyonlar ortam şartları güçleştiği ve yüksek organik yükleme ile karşılaştıkları durumlarda bir flok yapısı oluşturarak, ortama karşı bakteriyel direni arttırmaya çalışırlar. Resimde de bunu net olarak görüntülemekteyiz. 05.09.13 (359. gün) tarihli numunede 15000 mg/L KOİ’de yapılan beslemenin etkisi SRB yapılarındaki değişimi de etkilemiştir.

Şekil 4.13'teki görüntüye bakıldığında, sistemde yer alan SRB popülasyonunun artışının azaldığı ve yaklaşık olarak %10 civarında yer aldığı tahmin edilmektedir. Aynı tarihte yapılan real-time PCR analizi ile karşılaştırıldığında ise bu değer yaklaşık olarak %8.8 ve %9.5 civarında olduğu doğrulanmaktadır. Yine aynı numune flok yapısının önceki numunelerde haline benzer bir yapıda devam ettiği görülmektedir. Bu da bize ortamda aktif olarak yer alan SRB türlerinin 15000 mg/L KOİ'lik yüklemeye karşın belirgin bir direnç göstermeye çalıştığını göstermektedir. Şekil 4.14'de ki numuneye bakıldığında genelinde belirgin bir flok yapısının oluştuğu ve popülasyonda bir artışın gerçekleştiği fakat toplam SRB popülasyonunun %20'yi geçmeyeceği tahmin edilmektedir. Yine aynı tarihteki real-time PCR numunesinde bakıldığında SRB türlerinin %19.68 ve %15.4 civarında bulunduğu gözlemlenmektedir. SRB miktarındaki bu artışın ozonlanmış atıksudan gelen sülfat miktarı ile bağlantılı olarak arttığı PCR analizi kısmında değerlendirilmiştir.

Son olarak bakılan Şekil 4.15'deki numunede atıksuda yapılan değişim ve ozonlanarak içerisindeki sülfat inhibisyonunu engellemek amacıyla yapılan çalışma ile atıksudaki sülfat miktarının artması nedenlerinden dolayı ortamdaki SRB popülasyonunun beslenebileceğinden daha yüksek konsantrasyonda bir sülfat miktarı ortaya çıkmıştır. Önceki (Şekil 4.14) numunede giriş sülfat değeri 6500 mg/L iken son yapılan beslemede bu değer 9600 mg/L'ye çıkmıştır. Buna bağlı olarak (Şekil 4.15) numuneden elde edilen görüntüde SRB'ler yuvarlak halde bulunup tekil yapıdan çıkmış ve floklar içerisinde görüntülenmiştir. Görüntüden elde ettiğimiz bir başka verisi ise oluşan flok yapılarının 2 farklı türde görüntülenmesidir. Şekil 4.15'deki ilk görüntüde flok yapılarının çoklu halde yan yana dizilmiş şekilde yer aldığını görüyoruz. Diğerinde ise tekli ve büyük halde ayrık bir biçimde belirli aralıklarla dağınık olarak gözlemlenmektedir. Çalışmada elde edilen genel kanı, artan OLR miktarına göre zamanla bakteriyel popülasyonda yer alan SRB türlerinin ortam şartları güçleştikçe, kendilerini yenileyip belirgin bir flok yapısı oluşturduğu ve bu şekilde yüksek KOİ ve sülfat içerikli beslemelerde popülasyonunu koruduğu görülmektedir. Tam belirgin olmamak ile birlikte oluşan bu flok yapıları H<sub>2</sub>S üretimini arttırarak, sistemdeki metanojenik aktivitenin azalmasına ve bu şekilde AnMBR'de inhibisyona sebep olacağı tahmin edilmektedir.

### 4.3. AKI MODELLEMESİ SONUÇLARI

AnMBR’de akı değişimi Şekil 4.16’de verilmiştir. Akı, sistem işletmeye alındıktan sonra yaklaşık 15 gün süresince  $3 \text{ L/m}^2\text{.saat}$  de hemen hemen sabit kalmıştır. 15. günden sonra akı azalmaya başlamış ve  $1.8\text{--}2 \text{ L/m}^2\text{.saat}$  arasında değişim göstermiştir.



Şekil 4.16: AnMBR’de akı değişimi

Akı da meydana gelen azalmaya bağlı olarak başlangıçta  $10 \text{ L/m}^2\text{.saat}$ ’e göre yapılan  $\Theta_h$  ve OLR değerlerinde değişim görülmüştür. İlk 15 gün  $\Theta_h$ :8 gün ve OLR:  $0.3 \text{ kgKOİ/m}^3\text{.gün}$ , 15. günden sonra ise yaklaşık  $\Theta_h$ : 13 gün ve OLR: $0.19 \text{ kgKOİ/m}^3\text{.gün}$ ’e kadar değişmiştir. 36 gün boyunca  $2500 \text{ mg/L}$  KOİ ile işletilen sistemde akı  $3 \text{ L/m}^2\text{.saat}$  den  $2 \text{ L/m}^2\text{.saat}$ ’e düşmüştür. KOİ nin  $5000 \text{ mg/L}$ ’ye çıkarıldığı 36. günden sonra ise akı da hızlı bir azalma meydana gelmiş ve 54. günde akı  $1.2 \text{ L/m}^2\text{.saat}$ ’e kadar düşmüştür. 54. günden sonra azot gazı ile yapılan geri yıkamalara bağlı olarak akı belli günlerde  $1.8 \text{ L/m}^2\text{.saat}$ ’e kadar yükselmiştir. Fakat 54. günden sonra akı ortalama  $1.2\text{--}1.7 \text{ L/m}^2\text{.saat}$  arasında değişim göstermiştir.

Akıda meydana gelen azalmaya bağlı olarak başlangıçta 10 L/m<sup>2</sup>.saat akı değerine göre yapılan  $\Theta$ h ve OLR değerlerinde de değişim izlenmiştir. Akının 1.2 L/m<sup>2</sup>.saat'e kadar düştüğü ilk 54 gün,  $\Theta$ h:21 gün ve OLR: 0.11 kgKOİ/m<sup>3</sup>.gün'e kadar düşmüştür. Membranda yapılan geri yıkama ve belli zaman aralıklarında yapılan fiziksel temizliğe bağlı olarak  $\Theta$ h en düşük 14 gün ve besleme KOİ değerine bağlı olarak (7500 mg/L de) OLR'de en fazla 0.53 kgKOİ/m<sup>3</sup>.gün'e kadar çıkmıştır.

Ozonlama sonrası AnMBR de akı 50 gün sonunda 1.8 L/m<sup>2</sup>.saat den 0.6 L/m<sup>2</sup>.saat'e kadar düşmüştür. Sistemde akının daha fazla azalmasını engellemek amaçlı 1–2 gün süresince azot gazı ile geri yıkama süresi sıklığı arttırılmış ve akının tekrar yükselmesi sağlanmıştır. Fakat ozonlandıktan sonra yapılan beslemenin 50. gününden sonra akı değeri ortalama 0.8–1.2 L/m<sup>2</sup>.saat arasında değişim göstermiştir. Aşağıda akı modelleme sonuçları verilmiştir.

#### 4.3.1. Gözenek Tıkanması Modellerinin İncelenmesi

Membran proseslerde modelleme çalışmaları, performans (süzüntü oranı ve süzüntü akısı) ve membran kirlenmesi tahmini üzerine gerçekleştirilir. Odak noktası membran kirlenmesi olduğunda, akının modellenmesi suretiyle membran kirlenmesi mekanizmalarının incelenmesi, modelleme çalışması için temel uygulama yöntemi olmaktadır. AnMBR'de 557 gün süresince farklı KOİ değerlerinde elde edilen akı verileri ile modelleme işlemi yapılmıştır (Tablo 4.9).

Farklı KOİ değişim aralıkları için gerçekleştirilen akı modelleme işlemleri neticesinde, AnMBR proses işletme akısı, anlamlı korelasyon seviyelerinde modellenmiştir ( $r^2 > 0.80$ ). Artan KOİ konsantrasyonu ile membran kirlenme indeksi (MFI) parametresinin artma eğiliminde olduğu belirlenmiştir. Artan KOİ miktarıyla atıksudaki kirletici çözünmüş organik ve inorganik miktarının artmasının bu yönlü bir kirlenme eğilimi artışına sebep olduğu anlaşılmaktadır.

**Tablo 4.9:** AnMBR’de farklı KOİ işletim değerlerinde akı modelleme sonuçları

Akı Modelleri				
Besleme (mg/L)	a (s <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )	b (s/m <sup>2</sup> )	r <sup>2</sup>	MFI
				(s/m <sup>2</sup> )
2500	86209.6	219.2	0.9558	54.8
5000	135737.4	131.8	0.8626	33
7500	-640967.8	253.2	0.9930	63.3
10000	-2283955.6	506.2	0.9539	126.5
15000	-2396437.2	400.9	0.9839	100.2
16000 (Ozonlama sonrası)	-3995645.26	449.6	0.9843	112.4

Ozonlama sonrası 16000 mg/L KOİ’de yapılan işletme süresince membran kirlenme indeksi (MFI) parametresinde artışın devam ettiği, fakat kirlenme hızının daha önceki KOİ değerlerine (10000 mg/L hariç) göre daha düşük olduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 4.10–4.13’deki tek bileşenli gözenek tıkanması modellerine ilişkin hesaplama sonuçlarına göre, tüm tekli akı modellerinin korelasyonları 5000 mg/L KOİ değerinde standart ve tam gözenek tıkanması hariç anlamlı bir ilişki düzeyi sunmuştur. Bu durum genel anlamda, tüm tekli gözenek tıkanması mekanizmalarının membran kirlenmesinde eşzamanlı olarak etki ediyor olduğu sonucunu ortaya koymaktadır. Bununla birlikte hangi ikili mekanizmaların hangi etkinlikte kirlenmenin gerçekleştiğinin anlaşılması, ikili adsorpsiyon modeli sonuçları üzerinden değerlendirme yapılmıştır. Membran kirlenmesinde 15000 mg/L KOİ’ye kadar devam etmiş olan eş zamanlı kirlenme profili, ozonlanmış atıksu ile 16000 mg/L KOİ değerindeki işletme süresinde paralel olarak devam ettiği görülmektedir. Organik yüklemdeki artış ve atıksuyun ozonlanarak verilmesi ile membranın yüzeyinde biriken kirlenmeyi arttırmıştır. Özellikle kek filtrasyon gözenek tıkanması modelinde bu durum daha açık ortadadır. Membran modülü reaktörden çıkartıldığında, membran yüzeyinde belirgin olarak görülen kek tabakasının varlığı kek filtrasyon modelinde yaptığımız sonuçları desteklemektedir. Kek filtrasyon modelinde tüm KOİ değerlerinde bulduğumuz sonuçları kıyasladığımızda membran yüzeyinde biriken kirliliğin 15000 mg/L KOİ ile beslendiği tarihe kadar maksimum

dirence ulaştığı, sonrasında yapılan son organik yüklemdeki artış ile birlikte kek tabakasında artış olduğunu söyleyebiliriz.

**Tablo 4.10:** AnMBR’de farklı KOİ işletim değerlerinde kek filtrasyon gözenek tıkanması modeli sonuçları

Besleme (mg/L)	Kek Filtrasyonu Modeli				
	$r^2$	$r^2_{adj}$	Standard tahmin hatası	$u^*$	kk
2500	0.982555	0.965414	12213.092	75349.08	251.516129
5000	0.841945	0.840546	35348.22017	200524.38	101.506
7500	0.98931	0.98918	15536.65945	-642956.1	253.7679
10000	0.934558	0.933596	56569.2916	-1825383	434.496
15000	0.985183	0.985014	34060.9723	-2721878	440.4666
16000 (Ozonlama sonrası)	0.984672	0.984579	70869.34942	-4430050	90.924398

**Tablo 4.11:** AnMBR’de farklı KOİ işletim değerlerinde ara seviye gözenek tıkanması modeli sonuçları

Besleme (mg/L)	Ara Seviye Tıkanma Modeli				
	$r^2$	$r^2_{adj}$	Standard tahmin hatası	$u^*$	kas
2500	0.987722	0.975594	11.91	295.7404	0.293527
5000	0.810793	0.809119	31.704316	467.1669	0.081657
7500	0.984539	0.984351	13.072877	-98.15765	0.177122
10000	0.913396	0.912122	34.237904	-476.0901	0.225995
15000	0.995945	0.995899	8.957966	-891.1337	0.222653
16000 (Ozonlama sonrası)	0.975127	0.974975	43.901713	-1664.686	0.23757

**Tablo 4.12:** AnMBR’de farklı KOİ işletim değerlerinde standart gözenek tıkanması modeli sonuçları

Besleme (mg/L)	Standart Gözenek Tıkanması Modeli				
	$r^2$	$r^2_{adj}$	Standard tahmin hatası	$u^*$	ks
2500	0.989202	0.97852	0.271096	17.40	0.007132
5000	0.793802	0.791978	0.673415	21.77115	0.001644
7500	0.979966	0.979722	0.279886	11.40908	0.003324
10000	0.901174	0.899721	0.595831	7.684644	0.003657
15000	0.998653	0.998638	0.082327	1.347203	0.003555
16000 (Ozonlama sonrası)	0.902856	0.902264	1.380054	6.69E-08	0.002823

**Tablo 4.13:** AnMBR’de farklı KOİ işletim değerlerinde tam gözenek tıkanması modeli sonuçları

Besleme (mg/L)	Tam Gözenek Tıkanması Modeli				
	$r^2$	$r^2_{adj}$	Standard tahmin hatası	$u^*$	kt
2500	0.989872	0.979846	0.025606	5.73	0.000696
5000	0.775919	0.773936	0.057332	6.172816	0.000133
7500	0.973887	0.973569	0.024131	5.412698	0.00025
10000	0.887882	0.886233	0.041482	5.351297	0.000237
15000	0.999502	0.999497	0.003205	4.963315	0.000228
16000 (Ozonlama sonrası)	0.944659	0.944321	0.067236	4.174268	0.00024

Diğer tek bileşenli gözenek tıkanması modellerinde ise tüm işletme şartlarında işletmeye benzer kirlenme yapıları sergilendiğini söyleyebiliriz. Kirlenmenin yüzeydeki gelişimini ve membran por tıkanmasını tüm KOİ yüklemelerinde değerlendirmek amacıyla 16000 mg/L KOİ değerindeki işletme verileri de eklenerek ikili adsorpsiyon modelleri aşağıda değerlendirilmiştir.

### 4.3.2. Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon-Membran Gözenek Tıkanması Modellerinin Değerlendirilmesi

Membran giderim performansının değişimini ve kirlenme mekanizmalarının oluşumunu daha spesifik olarak belirlemek amacıyla, ikili modellerde tüm işletme süresince (557 gün) elde edilen akı değerleri için adsorpsiyon, adsorpsiyon–membran gözenek tıkanması ve bu modellerin normalize edilmiş kütle transfer katsayıları hesaplanmıştır. Materyal ve metod kısmında yer alan formül 3.7 ve 3.8 ile zamana karşı deneysel J verilerinin lineer olmayan eğriye uyarlaması yapılarak ikili modeller için taban değerleri oluşturan model katsayıları (a ve b) belirlenmiştir. Yine Tablo 3.8’de yer alan adsorpsiyon ve adsorpsiyon–membran gözenek tıkanması hesaplamalarına ait denklemler ile akı hesaplaması ve kütle transfer katsayıları belirlenmiştir.

Tablo 4.14’e göre, membran kirlenmesinde adsorpsiyon prosesinin de diğer tıkanma mekanizmalarıyla eşzamanlı olarak gerçekleştiği anlaşılmaktadır. İkili mekanizmalar olarak, adsorpsiyon-kek (membran üzerinde ikincil bir kek tabakası oluşması), adsorpsiyon-ara seviye (kirleticilerin membran girişlerini köprüleme yaparak tıkanması) ve adsorpsiyon-tam (tek bir parçacığın membran gözenegi giriş boşluğunu tıkanması) şeklinde kirlenmenin olduğu yüksek korelasyon değerleri üzerinden belirlenmiştir. Buna karşın, mekanizmaların birbirlerine kıyasen etkinliklerinin anlaşılabilmesi bakımından Tablo 4.15’de verilen normalize edilmiş kütle transfer katsayıları hesaplanmış ve değerlendirilmiştir. Tablo 1.15’den anlaşılmaktadır ki; yüksek KOİ değerine kadar (15000 mg/L) membran yüzeyindeki kirlenmenin etkisi (kek tabakası oluşumu), membranın iç kirlenmesininkinden daha yüksek seviyededir. Aynı zamanda, özellikle 5000–10000 mg/L KOİ aralığı başta olmak üzere, oluşan kek tabakasının ve de keke katılan çözünmüş organiklere bağlı olarak membran kek ara yüzeyinde meydana gelen köprüleşme şeklindeki yapı kümelerinin membran girişlerini tıkadığı sonucuna ulaşılmaktadır. Diğer taraftan, tek bir parçacığın membran gözenegi giriş boşluğunu tıkanması şeklinde kirlenmenin özellikle düşük KOİ’de baskın olduğu, buna karşın artan KOİ değerleriyle bu etkinin azaldığı görülmektedir. Buna göre anlaşılmaktadır ki, başlangıçta oluşan kek tabakasında gözenek girişleri büyük parçacıklarla tıkanmış, sonrasında kek kalınlığının zaman (artan KOİ) ile artması ışığında membran gözenek girişleri etkisinin kek



tabakasından ileri gelen kirlenme etkisinin artması sebebiyle azaldığı sonucunu ortaya çıkarmaktadır. Bu anlamda, zamanla çözülmüş organiklerin, membran-kek ara yüzeyinde gözenek girişlerinin köprüleme etkisi ile tıkanmasını arttırması da, bir diğer önemli kirlenme mekanizması olarak açığa çıkarmaktadır.

**Tablo 4.14:** AnMBR’de farklı KOİ işletim değerlerinde adsorpsiyona dayalı ikili gözenek tıkanması modellerine ait sonuçlar

Besleme (mg/L)	Adsorpsiyon				Kek-Adsorpsiyon					Ara Seviye-Adsorpsiyon					Tam-Adsorpsiyon				
	$r^2$	$r^2$ adj	Standard tahmin hatası	Ka	$r^2$	$r^2$ adj	Standard tahmin hatası	Ka	Kc	$r^2$	$r^2$ adj	Standard tahmin hatası	Ka	Ki	$r^2$	$r^2$ adj	Standard tahmin hatası	Ka	Kb
2500	0,9836	0,9831	0,000056	0,000162	9,836E-01	0,9826	0,000057	0,0002	67,7661	0,9836	0,9826	0,000056	0,0002	2,8533	9,834E-01	0,9824	0,000057	1,498E-13	0,1065
5000	0,7679	0,7658	0,000098	0,000034	8,598E-01	0,8573	0,000077	2,110E-14	9978,8346	0,8180	0,8148	0,000087	5,602E-15	15,0395	7,856E-01	0,7817	0,000095	0,000015	0,0151
7500	0,9746	0,9743	0,000034	0,000050	9,043E-01	0,9019	0,000067	1,101685	13591,4342	0,9913	0,9910	0,000020	3,901E-15	27,8999	9,824E-01	0,9820	0,000029	0,000023	0,0371
10000	0,8847	0,8830	0,000045	0,000045	8,851E-01	0,8817	0,000046	0,000048	2001,1045	0,9242	0,9219	0,000037	1,575E-14	38,9109	8,994E-01	0,8964	0,000043	0,000023	0,0432
15000	0,9994	0,9994	0,000004	0,000039	9,994E-01	0,9994	0,000004	0,000039	2,131E-11	0,9996	0,9996	0,000003	0,000214	193,0516	9,996E-01	0,9996	0,000003	0,000033	0,0235
16000 (Ozonlama sonrası)	0,946312	0,945985	0,000072	0,000038	0,946312	0,945653	0,000072	0,000038	2,13E-08	0,992257	0,992162	0,000027	3,24E-15	39,19747	0,969581	0,9692	0,000055	0,000021	0,071428

**Tablo 4.15:** AnMBR’de farklı KOİ işletim değerlerinde adsorpsiyona dayalı ikili gözenek tıkanması modellerinin normalize kütle transfer katsayıları

Besleme (mg/L)	$Kc*Jo^2/Ka$	$Ki*Jo/Ka$	$Kb/Ka$
2500	12089.12921	3191.236645	7.11219E+11
5000	1.36677E+16	4.56389E+14	1006.933333
7500	356.5378929	1.21574E+15	1614.565217
10000	1204831.659	4.19878E+14	1878.086957
15000	1.57883E-08	153358.7342	712.8181818
16000 (Ozonlama sonrası)	1.6181E-05	2.05982E+15	3401.333333

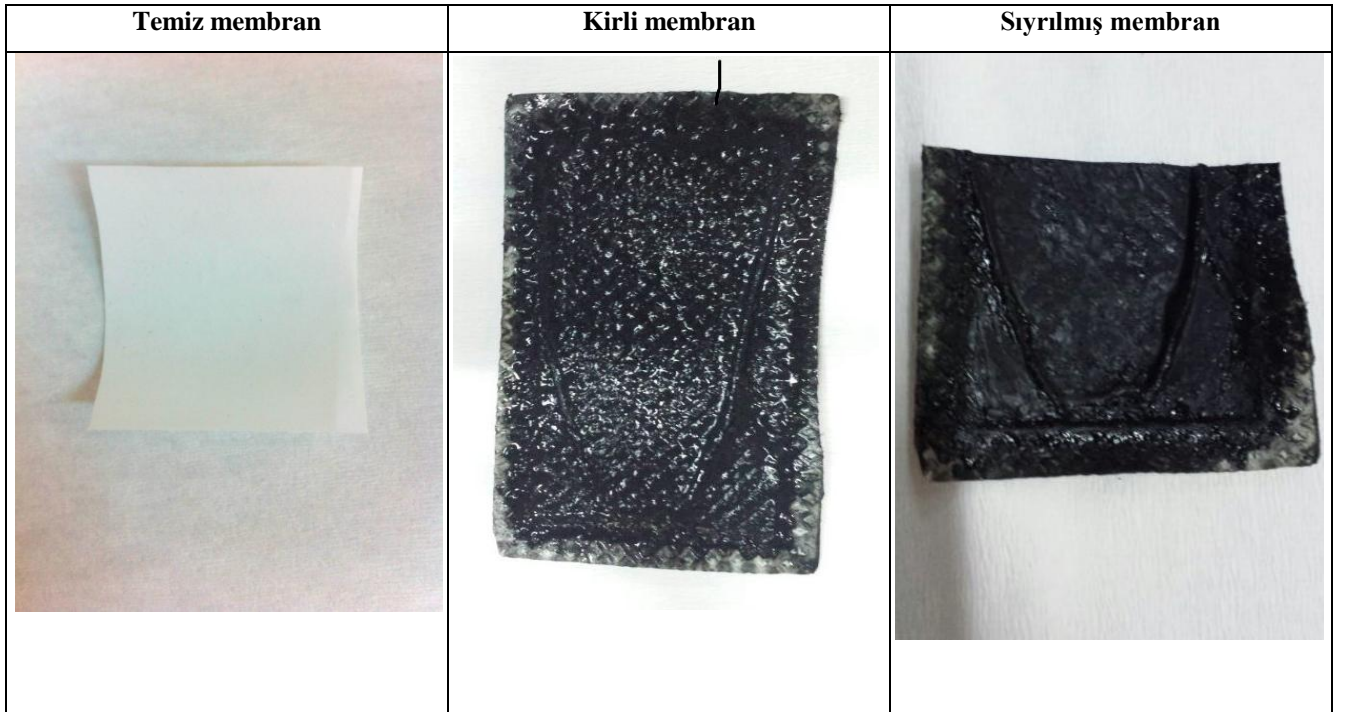
Ozonlanmış atıksu ile 16000 mg/L KOİ değerinde yükleme süresince elde edilen akı değerleri için gerekli hesaplamalar yapılarak normalize edilmiş kütle transfer katsayıları hesaplanmıştır. Tablo 4.14'e göre 16000 mg/L KOİ ile yapılan besleme ile birlikte OLR'de yapılan değişikliğin adsorpsiyon-tam (tek bir parçacığın membran gözeneği giriş boşluğunu tıkaması) gözenek tıkanmasını daha önceki besleme tarihlerine göre arttırdığı belirlenmiştir. Gözenek girişlerinin belirli parçacıklarla tıkanmasının artması, membran yüzeyindeki kirlenme hakkında genel bir kanaat sebep olmayacağı için diğer ikili modellemelerle de kıyaslanması gerekmektedir.

Tablo 4.15'de ikili modelleri kıyasladığımız normalize edilmiş değerler verilmiştir. 16000 mg/L KOİ ile yapılan besleme sonucunda adsorpsiyon-kek (membran üzerinde ikincil bir kek tabakası oluşması) modelinin uygunluğunun başlangıçta yapılan 2500, 5000 ve 10000 mg/L KOİ yükleme değerlerine kıyasla daha az olduğu, ana kirlenme sebebinin adsorpsiyon-kek gözenek tıkanması modeli ile tanımlanamayacağı söylenebilir. Son yapılan yükleme (16000 mg/L KOİ) ile birlikte bakıldığında sistemde başlangıçta etkin olan adsorpsiyon-kek gözenek tıkanması ve adsorpsiyon-tam gözenek tıkanmasına bağlı kirlenme profilinin; işletme süresinin sonlarına doğru partiküllerin membran gözenek yapısındaki boşlukların tıkaması ile birlikte adsorpsiyon-ara seviye (kirleticilerin membran girişlerini köprüleme yaparak tıkaması) kirlenmesine dönüştüğü; adsorpsiyon-ara seviye gözenek tıkanması modelinin kütle transfer katsayılarındaki artışa bakılarak belirlenmiştir.

Bu sonuçlara göre, adsorpsiyonun membran yüzeyinde artarak gerçekleştiği ve ara seviye tıkanmanın bunun ile birlikte eş zamanlı olarak devam ettiği söylenebilir. Atıksuda tıkanmaya sebep olan partiküler maddelerin membran gözeneklerinde birikmesi ile eş zamanlı olarak ara seviye tıkanmada da artış görülmektedir. Bu tam bir tıkanmaya sebep olmasada, membran yüzeyinin belirli bir alanını tıkararak, artan organik yükleme ile birlikte gözenek çaplarının küçülmesine ve zamanla akı azalmasına sebep olmaktadır.

#### 4.4. ANMBR'DE MEMBRAN OTOPSİ SONUÇLARI

Temiz membranda, 560. gün sonunda sistemden çıkartılan membranda ve üzerinden çamur sıyrılarak alınan membranda SEM-EDS, FT-IR, zeta potansiyeli, temas açısı, konfokal mikroskop görüntüleme, optikprofilometre ile yüzey pürüzlülüğü ölçümleri yapılmıştır. Membran yüzeyinde biriken çamurda ICP-OES, TOK, EPS ve SMP analizleri gerçekleştirilmiştir. Membranlar üzerinde otopsi çalışmasının yapılarak muhtemel tıkanma nedenlerinin araştırılması ve sistem optimizasyonu için gerekli bilgilerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Şekil 4.17'de temiz ve kirli membranlara ait görüntüler verilmiştir.



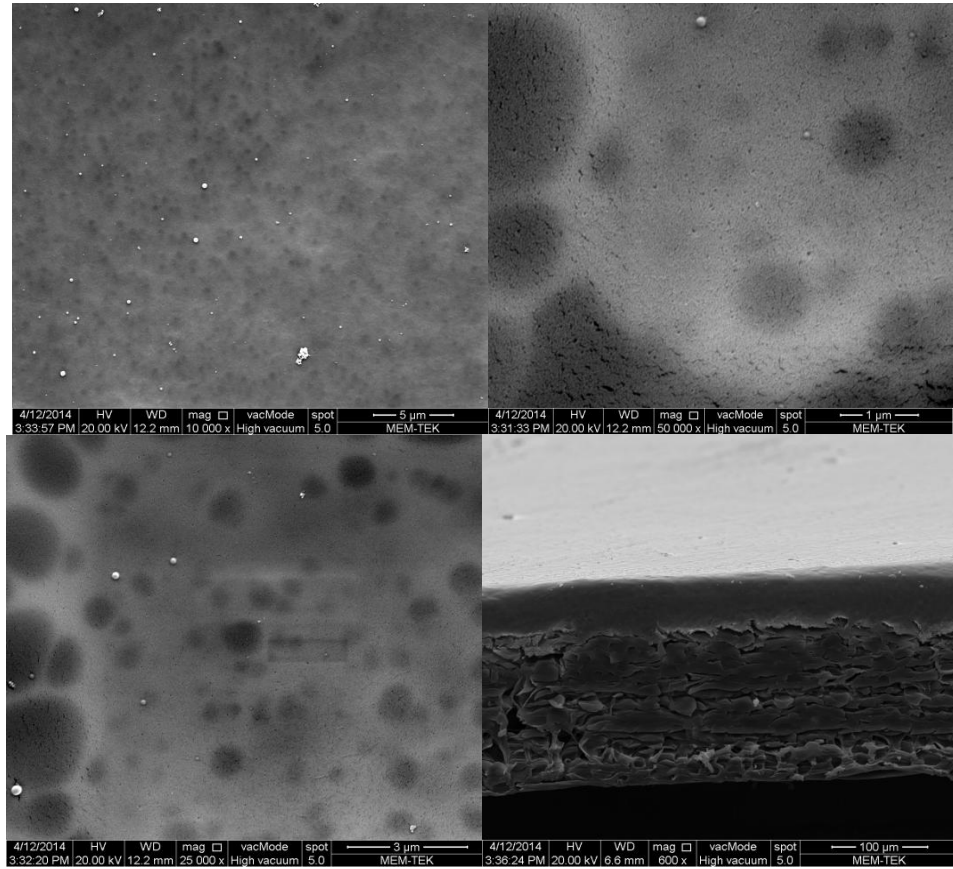
Şekil 4.17: Temiz, kirli ve sıyrılmış membranın görüntüleri

##### 4.4.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)-EDS Analizi

Membranların morfolojik karakterizasyonu FEI Quanta FEG 200 marka elektron mikroskobu ile yapılmıştır. Membran yüzeyinden 10000X, 2500X ve 1000X büyütme değerlerinde taramalı elektron mikroskobu görüntüleri elde edilmiştir. Ancak temiz membranlarda detayın belirlenebilmesi için büyütme oranı 50000X'e kadar arttırılmıştır.

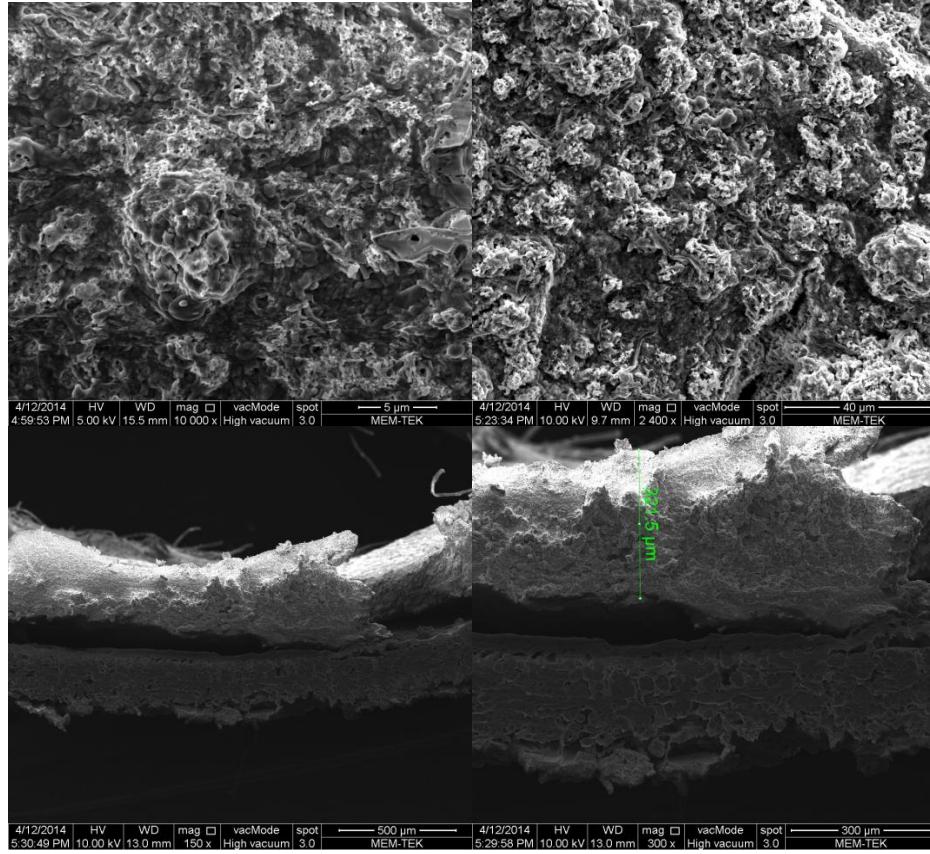
Şekil 4.18’de temiz membranlara ait SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerde görüldüğü üzere membran yüzey gözenek yapısı görülmekte ve herhangi bir kirlilik bulunmamaktadır.

Şekil 4.19’da kirli membranların yüzey görüntüleri verilmiştir. Görüntülerden görüldüğü üzere membran yüzeyi tamamı ile biyofilm tabakası ile kaplanmıştır. Yoğun kek tabakası üzerinde çökeltilerin oluştuğu gözlemlenmiştir. Çökeleklerin yapısı EDS analizi sonuçlarında detayları ile verilmiştir. Biyofilm tabakasının yoğunluğundan dolayı kek tabakasında çatlaklar meydana gelmemiş yapışkan bir yapının oluştuğu gözlemlenmiştir. Kesit görüntülerine bakıldığında ise kek tabakasının oldukça kalın olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan ölçüm sonucunda film tabakasının 321.5  $\mu\text{m}$  olduğu görülmüştür. Temiz membranın kalınlığının ise 200  $\mu\text{m}$  olduğu göz önünde bulundurulduğunda, su geçişine karşın kek tabakasının membrandan daha çok direnç göstereceği tahmin edilmektedir.



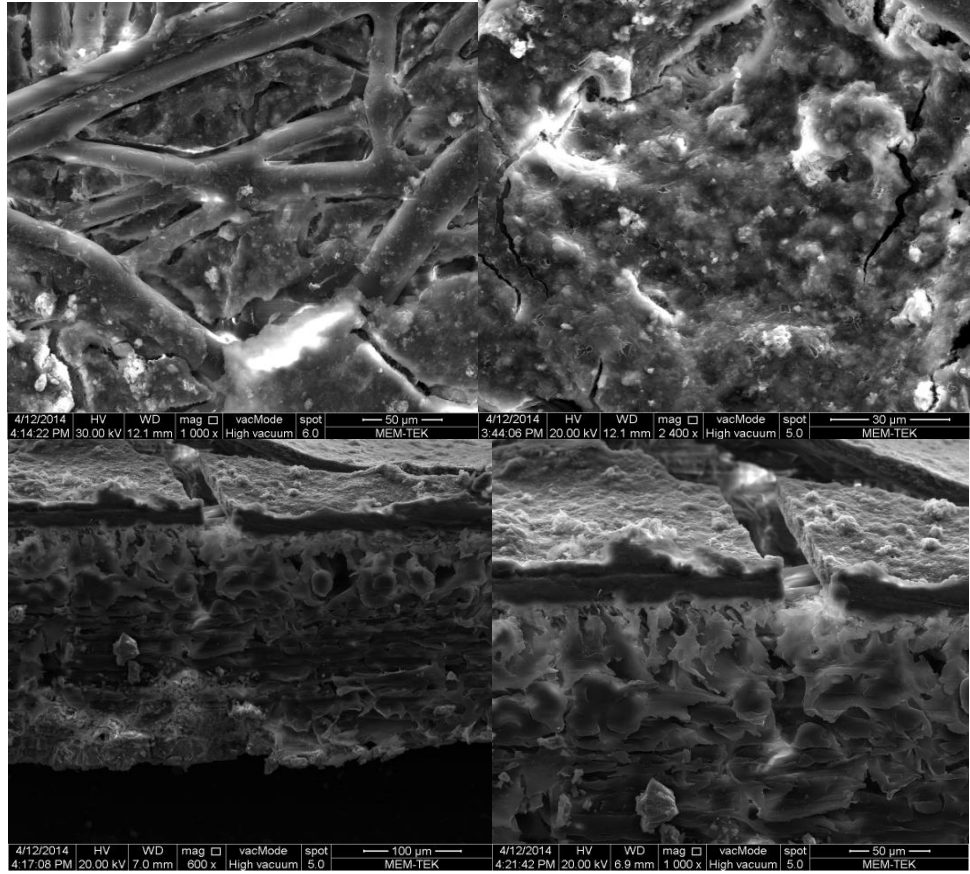
Şekil 4.18: Temiz membran yüzey ve kesit görüntüleri

Şekil 4.20’de mekanik olarak yüzeyi sıyrılmış membranın yüzey ve kesit görüntüleri verilmiştir. Membran yüzeyinde kalın kek tabakası yerine çatlaklı bir film tabakası bulunmaktadır. Aynı zamanda membran yüzeyinin filamentli bakterilerle kaplandığı görülmektedir. Bu bakteriler membran yüzeyini kaplayarak kek tabakası içerisinde bir ağ örgüsü oluşturmaktadır. Bu durum kek tabakasının membran yüzeyine tutunumunu artırarak uzaklaştırılmasını zorlaştırmaktadır. Kesit görüntüleri incelendiğinde ise kek tabakasının kalınlığının kirli membrana göre oldukça azaldığı görülmektedir. Kirli membranda ki kek tabakası 321.5  $\mu\text{m}$  iken mekanik olarak yüzeyi sıyrılmış membranlarda bu kek tabakasının kalınlığının 20  $\mu\text{m}$  olduğu görülmüştür.



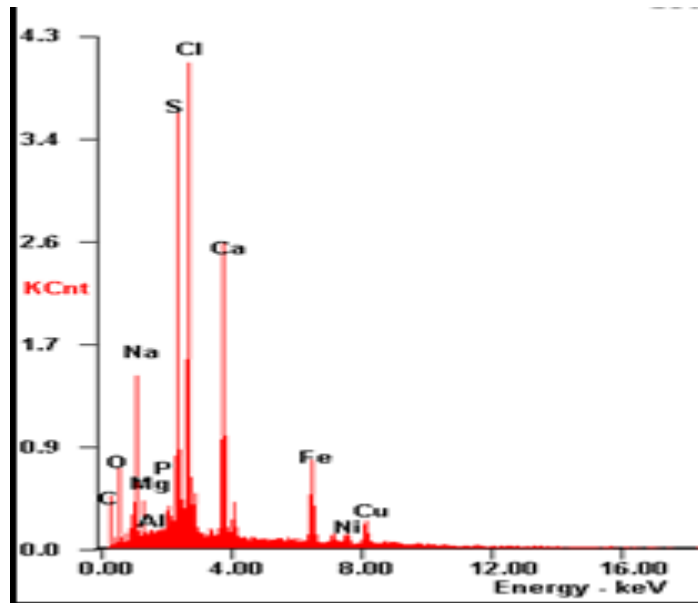
Şekil 4.19: Kirli membran yüzeyi ve kesit görüntüleri



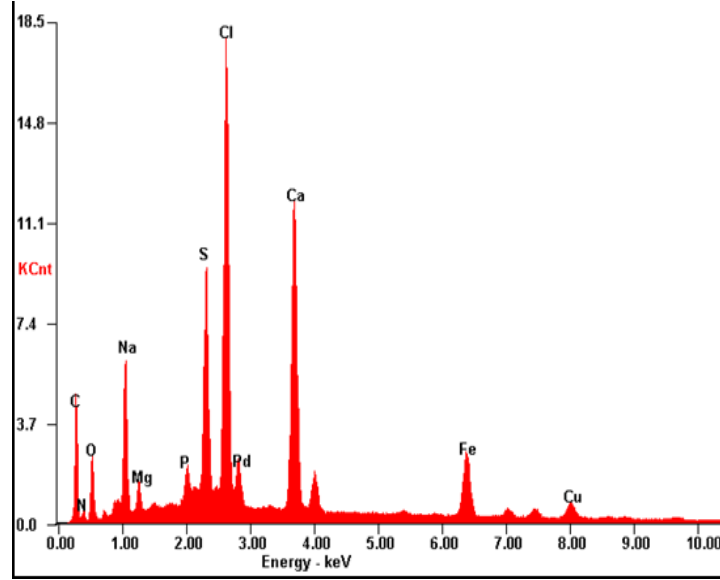


Şekil 4.20: Yüzeği sıyrılmış membranın yüzey ve kesit görüntüleri

SEM numuneleri yüzeylerinde EDS analizi ve haritalama gerçekleştirilmiştir. Kirli ve sıyrılmış membranlar için gerçekleştirilen bu analiz için EDS spektrumları Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’de verilmiştir.



Şekil 4.21: Kirli membran EDS spektrumu

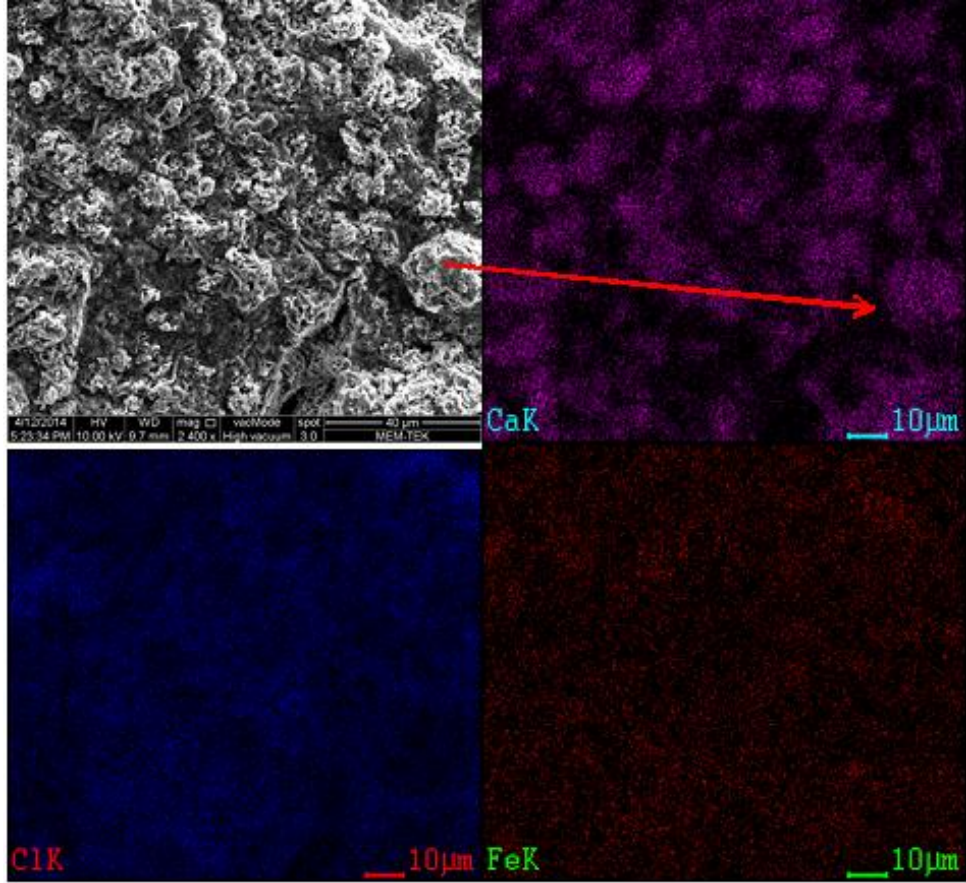


**Şekil 4.22:** Yüzeyi sıyrılmış membran EDS spektrumu

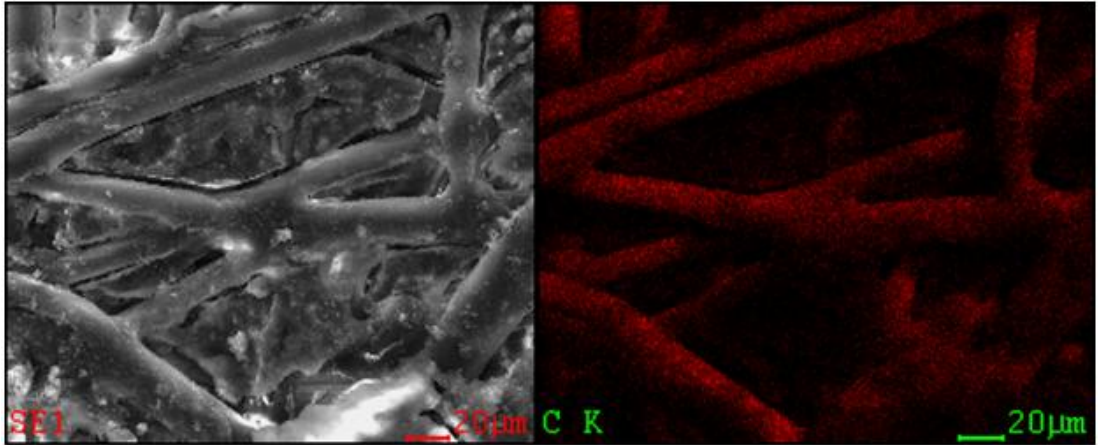
Numunelerde taranan alan yaklaşık olarak  $2.25 \text{ mm}^2$  dir. EDS 150X büyütmede gerçekleştirilmiştir. EDS tarama sonuçlarına göre kirli membran yüzeyinde karbon (C), oksijen (O), sodyum (Na), Magnezyum (Mg), Alüminyum (Al), Fosfor (P), Kükürt (S), Klor (Cl), kalsiyum (Ca) ve demir (Fe) elementlerine rastlanılmıştır. EDS analizlerinde de görüldüğü üzere yüksek Cl ve Ca varlığı çökelek oluşumunu temsil etmektedir. Karbon (C) miktarının spektrumlarda düşük olmasının nedeni membran materyalinin oluşan kek tabakası tarafından tamamen kaplandığından kaynaklanmaktadır. Aynı zamanda oluşan çökeleklerin cinsi haritalama analizleri ile teyit edilmiştir.

Şekil 4.23 ve Şekil 4.24’de kirli ve sıyrılmış membranlar için haritalama görüntüleri verilmiştir. Haritalama üzerinde kalsiyum (Ca) çökelekleri rahatlıkla görülebilmektedir. Klorür (Cl) için yapılan haritalamada ise yüzeyin tamamının klorür ile kaplandığı görülmektedir. Bu durum yüksek tuz içeriğinden dolayı çökeleklerin oluştuğunu göstermektedir. Membran yüzeyinde demir (Fe) çökelekleri de görülmektedir.





Şekil 4.23: Kirli membranda seçilen elementler için haritalama

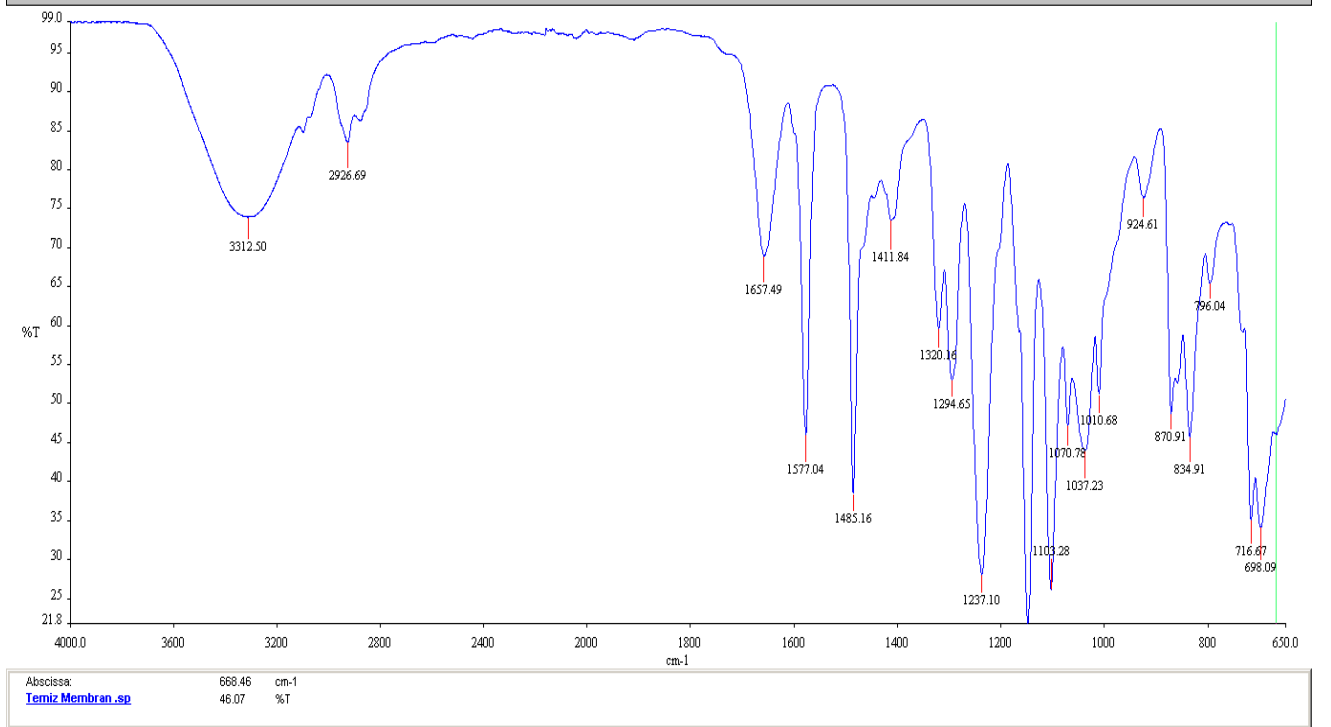


Şekil 4.24: Yüzeyi mekanik olarak sıyrılmış membran için karbon (C) haritalaması

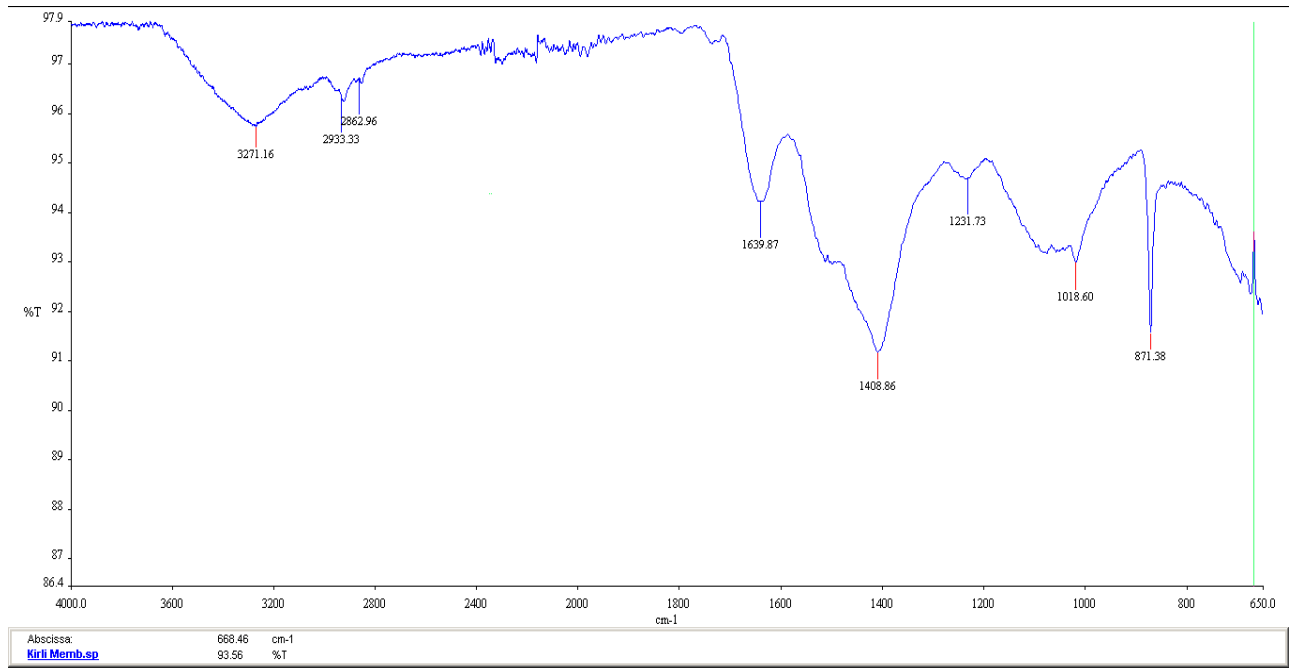
Yüzeyi sıyrılmış membranlarda inorganik çökelmenin altında filamentli bakterilerin bulunduğu SEM analizlerinde gözlemlenmiştir. Sıyrılmış membranlarda karbon (C) analizi gerçekleştirilerek filamentli bakteri varlığı teyit edilmiştir.

#### 4.4.2. Fourier Infrared Spektroskopisi (FTIR) Analizi

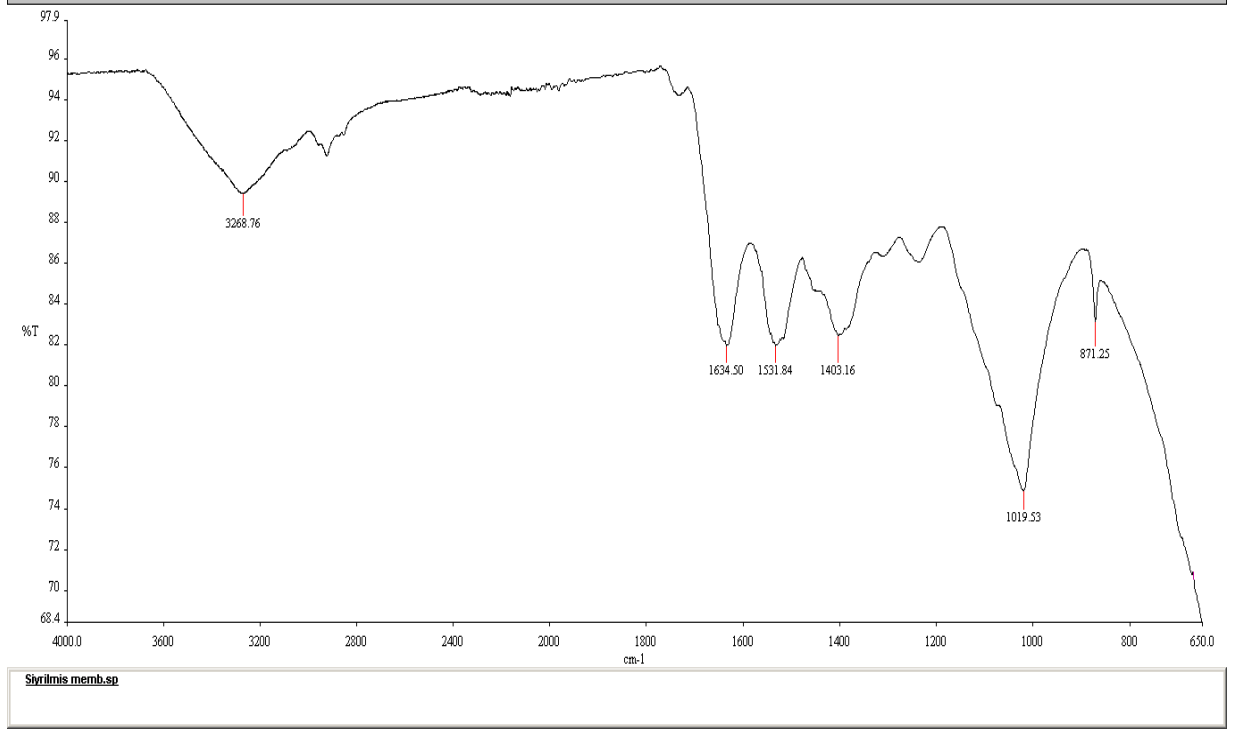
FTIR çalışmaları, Perkin Elmer Universal ATR Sampling Accessory FT-IR spektrometresinde gerçekleştirilmiştir. Temiz, kirli ve sıyrılmış membranlara ait FTIR spektrumları Şekil 4.25, Şekil 4.26 ve Şekil 4.27’de verilmiştir.



Şekil 4.25: Temiz membranın FTIR spektrumu



Şekil 4.26: Kirli membrana ait FTIR spektrumu



**Şekil 4.27:** Yüzeyi mekanik olarak sıyılmış membrana ait FTIR spektrumu

Temiz membranın FTIR spektrumuna bakıldığında farklı dalga boylarında birçok pikin olduğu görülmektedir. Her bir dalga boyu membrandaki organik bağları ve grupları göstermektedir. Elde edilen bu dalga boyları literatürdeki değerler ile karşılaştırılmış ve birtakım yorumlar yapılmıştır. Bu dalga boylarından  $1577$  ve  $1485$   $\text{cm}^{-1}$  değerleri PES membranlar için özel aromatik bağlardır.  $1657$ ,  $1037$  ve  $924$   $\text{cm}^{-1}$  dalga boyları ticari olarak satılan PES membranlarda koruyucu maddelerin varlığını göstermektedir.  $1407$ – $1412$   $\text{cm}^{-1}$  arasındaki zayıf bağlar  $\text{SO}_2$  gruplarının gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.  $1320$  ve  $1295$   $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler sülfon grubunun asimetrik  $\text{O}=\text{S}=\text{O}$  bağını,  $1150$   $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik ise sülfon grubunun simetrik  $\text{O}=\text{S}=\text{O}$  bağını göstermektedir.  $1011$   $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  grubundan dolayı oluşmaktadır. Kirli membran yüzeyindeki dalga boyları  $1649$ ,  $1408$ ,  $1232$ ,  $1018$  ve  $831$   $\text{cm}^{-1}$  olarak ölçülmüştür. Bunlardan  $1232$   $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu saf membrandaki dalga boylarından farklıdır. Bu dalga boyu değeri kirlilik tabakasındaki protein benzeri maddeleri göstermektedir. Yüzeyi sıyılmış membranda da kirli membrana benzer dalga boyları elde edilmiştir. Genel olarak kirli ve yüzeyi sıyılmış membranlarda, temiz membranlardaki özel grupların ve aromatik bağların membran yüzeyinin bakterilerle kaplanması sonucu yok olduğu görülmektedir.

Bu bakterilerin ve metabolik ürünlerinin membran yüzeyine ağırlıklı olarak adsorbsiyon mekanizması ile bağlandığını göstermektedir.

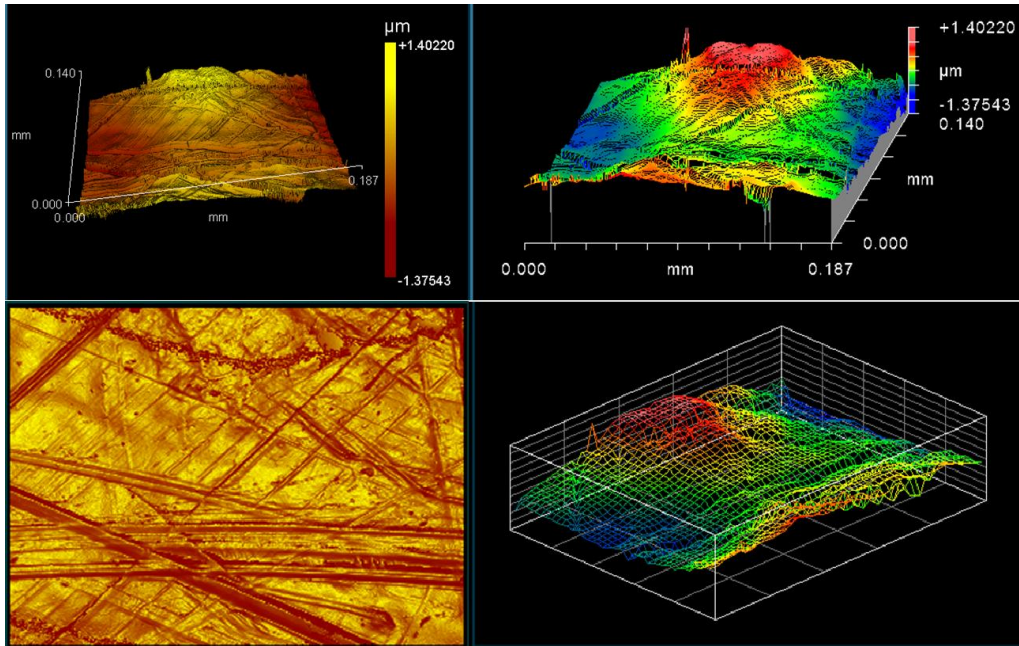
#### 4.4.3. Optikprofilometre ile Yüzey Pürüzlülüğü Tayini:

Temiz, sıyrılmış ve kirli membran için elde edilen yüzey pürüzlülüğü sonuçları Tablo 4.16'de ve elde edilen görüntüler Şekil 4.28, Şekil 4.29 ve Şekil 4.30'da verilmiştir.

**Tablo 4.16:** Membranların yüzey pürüzlülüğü sonuçları

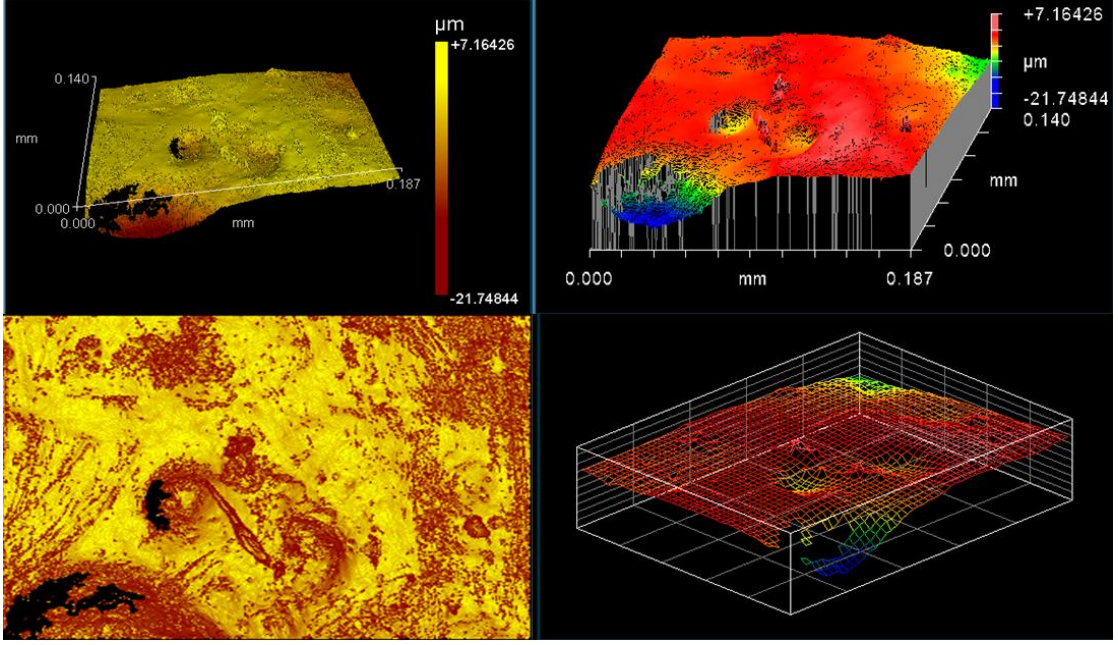
Membran	Temiz	Sıyrılmış	Kirli
Tepe değer ( $\mu\text{m}$ )	2.778	28.913	68.392
Rms ( $\mu\text{m}$ )	0.369	2.417	5.093
Ra ( $\mu\text{m}$ )	0.294	1.453	3.904

Sonuçlara göre yüzey pürüzlülüğü değerleri, ortalama pürüzlülük ve elde edilen tepe değerler beklenildiği gibi temiz membranlarda en düşükken membran kirlendikçe bu değer yükselmektedir. Anlaşılacağı üzere biyofilm tabakası arttıkça yüzey pürüzlülüğünün de artışı daha fazla biyofilm oluşmasına katkıda bulunmaktadır. Mekanik sıyrılmaya yapılmış temizlenen membranlarda biyofilm tabakasında düşüş sağlanmıştır. Yine de temiz membranlara kıyasla meydana gelen kirlenme nedeniyle bu değer yüksektir.

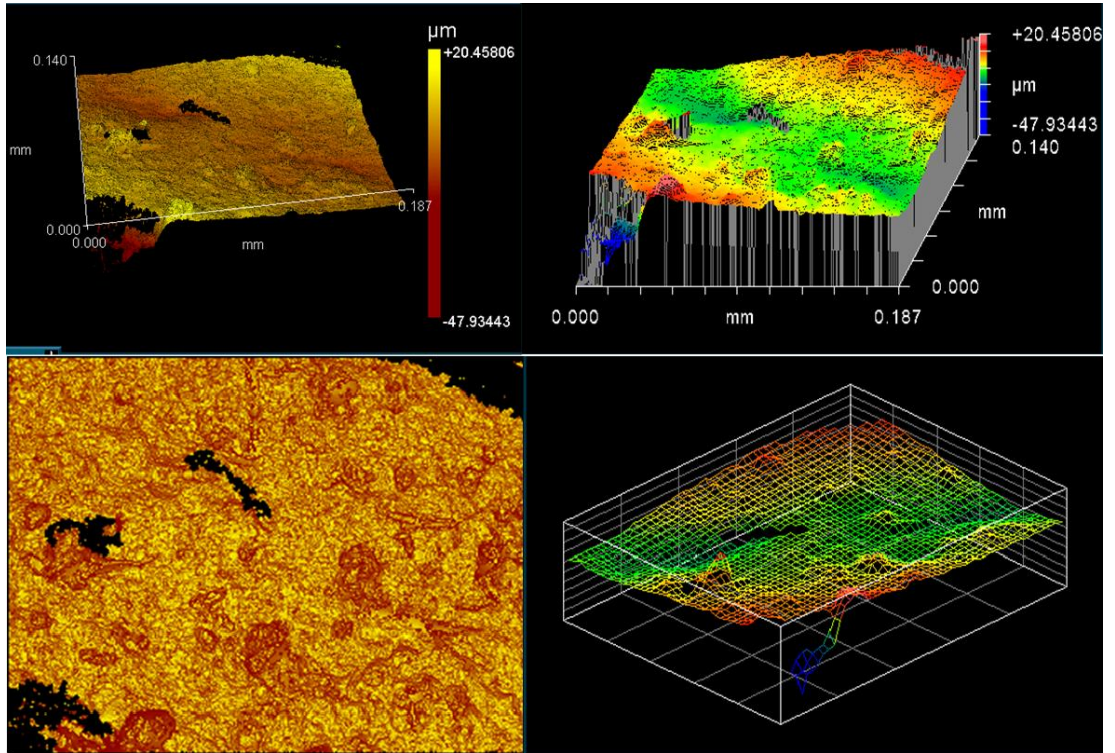


**Şekil 4.28:** Temiz membran optikprofilometre görüntüleri





Şekil 4.29: Kirli membran optikprofilometre görüntüleri



Şekil 4.30: Yüzeyi sıyrılmış membranın optikprofilometre görüntüleri

Topografik görüntüler incelendiğinde en fazla yükseltinin kirli membranda olduğu görülmektedir. Bu da görüntü üzerinde kırmızı bölgeler ile belirlenmektedir. Temiz ve yüzeyi sıyrılmış membran incelendiğinde topografik haritasında kırmızı bölgelerin az olduğu yani biyofilm tabakasının ince veya hiç olmadığı görülmüştür.

#### 4.4.4. Zeta Potansiyeli Analizi

Membranların yüzey yükü ölçümleri pH 7’de yapılmıştır. Polimerik membranlar genel olarak negatif yüklüdür. Bu durum su numunesi içerisinde bulunan negatif yüklü iyonlar ve organik maddelerin yüzeye yapışma eğilimini azaltmaktadır. Bu sebeple membranların mümkün olduğu düzeyde düşük (negatif yönde) yüzey yüküne sahip olması istenir. Şekil 4.31’e bakıldığında en düşük yüzey yükü temiz membranlara aittir. Membran yüzeyinde biyofilm tabakası ve çökelek miktarının artmasıyla yüzey yükü verileri pozitif tarafa doğru hareket etmiştir. Grafiğe göre pozitif yönde en yüksek yüzey yükü kirli membrana aittir. Bunun nedeni, membran yüzeyinde biriken pozitif değerlikli iyonların varlığı ve kek tabakasının kalın olmasıdır. Temiz membranın yüzey yükü değerine bakıldığında ise beklenildiği gibi yüzey yükü negatif tarafta en büyük değerdedir. Yüzeyi sıyrılmış membranda ise sıyrılan inorganik tabakadan dolayı yüzey yükündeki düşüş sınırlı kalmıştır. Bunun nedeni altta kalan yani sıyrılmış membran yüzeyinde kalan tabakanın organik kısımdan oluşmasıdır. Bilindiği üzere organik maddeler negatif yüke sahip olduklarından dolayı yüzey yüküne etkileri sınırlıdır. Membran yüzeyinde oluşan biyofilm tabakasından dolayı membranların tıkanma oranı artış gösterir. Yüzey yükünün pozitif yöne doğru değişmesi ile membran yüzeyine yapışan organik maddeler ve inorganik çökeltiler zamanla artış gösterir. Zıt yüklerin birbirlerini çekmesinden dolayı kirli membranların ara yüzeyinde su içerisinde bulunan organik ve inorganik maddeler ile etkileşimi daha fazladır.



Şekil 4.31: Membranların pH 7’deki yüzey yükü değerleri

#### 4.4.5. Temas Açısı Analizi

Temiz, sıyrılmış ve kirli membran için elde edilen temas açısı sonuçları Tablo 4.17'de verilmiştir.

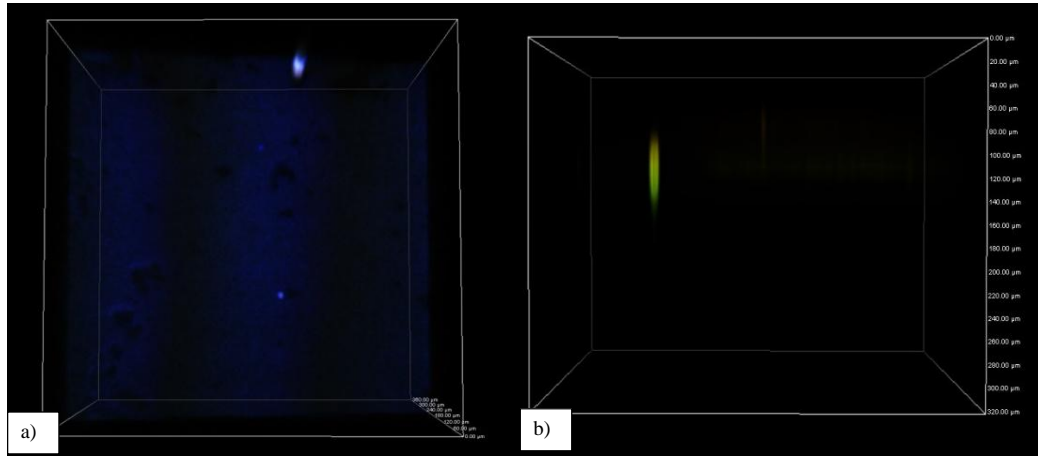
**Tablo 4.17:** Membranların temas açısı sonuçları

Membran	Temiz	Sıyrılmış	Kirli
Temas açısı ( $\theta^\circ$ )	41.0	44.5	52.5

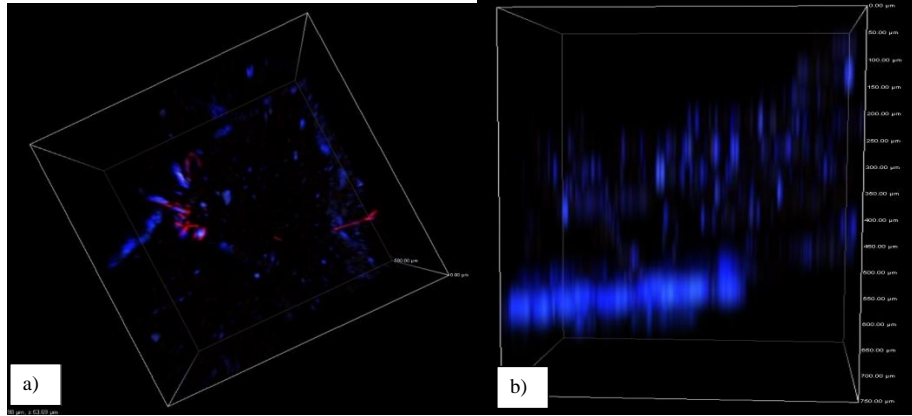
Sonuçlara göre temas açısı değerleri, temiz membranlarda en düşükken membran kirlendikçe bu değer yükselmektedir. Anlaşılacağı üzere biyofilm tabakası arttıkça membranın hidrofobikliği de artmıştır. Mekanik sıyrılmaya yapıp temizlenen membranlarda biyofilm tabakasında düşüş sağlanmıştır. Buna bağlı olarak temas açısı değeri de düşmüştür. Yine de temiz membranlara kıyasla bu değer yüksek bulunmuştur.

#### 4.4.6. Konfokal Mikroskop Görüntüleme

Konfokal mikroskop ile membran yüzeyinde var olan biyofilm tabakasının görüntüsü elde edilmiştir. Elde edilen görüntüler Şekil 4.32, Şekil 4.33 ve Şekil 4.34'de verilmiştir.

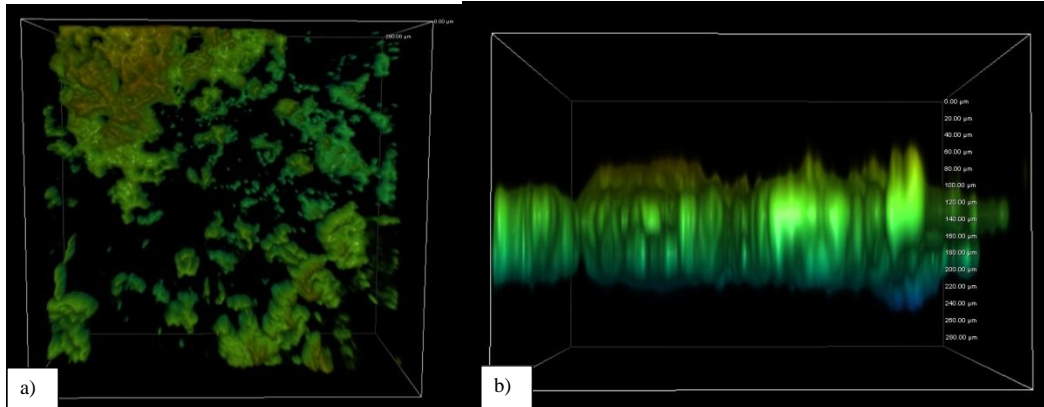


**Şekil 4.32:** a) Temiz membran yüzey görüntüsü, b) Temiz membran kesit görüntüsü



**Şekil 4.33:** a) Kirli membranın yüzey görüntüsü, b) Kirli membran üzerindeki biyofilmin kesit görüntüsü

Temiz membrana ait görüntülere (Şekil 4.30) bakıldığında membran yüzeyinde kontaminasyondan kaynaklı biyolojik parçacıklar görülmüştür. Ancak biyofilm tabakasına rastlanılmamıştır. Kirli membrandan elde edilen görüntülere bakıldığında (Şekil 4.33) yer yer kalınlığı  $600 \mu\text{m}$ 'ye ulaşan biyofilm tabakası görülmüştür. Mikroskop görüntüleme sınırı dışından dolayı bu değer  $> 350 \mu\text{m}$  olarak alınmıştır. Membranın yüzey görüntüsü alınırken biyofilm tabakası içerisinde bulunan tepciklere odaklanarak alınabilmektedir. Görüntülerde biyofilm tabakasının üstten görünüşü ve kesit görüntüsü verilmiştir.



**Şekil 4.34:** a) Sıyrılmış membranın yüzey görüntüsü, b) Sıyrılmış membran üzerindeki biyofilmin kesit görüntüsü

Şekil 4.34'de yüzeyi sıyrılmış membranın yüzeyindeki biyofilmin yüzey ve kesit görüntüleri verilmiştir. Bu numuneki biyofilm kalınlığı numune boyunca değişmektedir ve ortalama olarak  $160 \mu\text{m}$  olarak belirlenmiştir.



#### 4.4.7. ICP–OES ve TOK Analizi

Her bir numuneden 1 cm<sup>2</sup> alanında bir kesit örnek alınarak yüzey kek tabakası ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon işlemi 0.8 M HNO<sub>3</sub> ve 0.1 M NaOH çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. Asidik olan çözeltide numune analizleri olduğu gibi yapılırken bazik çözelti nitrik asit kullanılarak nötrleştirme işlemi yapılmıştır. Analiz sonuçları Tablo 4.18’de verilmiştir.

**Tablo 4.18:** ICP–OES ve TOK analizi sonuçları

	<b>Kostik Yıkama Kirli Membran (mg/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Asidik Yıkama Kirli Membran (mg/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Kostik Yıkama Sıyrılmış Membran (mg/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Asidik Yıkama Sıyrılmış Membran (mg/cm<sup>2</sup>)</b>
<b>Ca</b>	12.65	3.7	17.1	7.6
<b>Na</b>	14.75	209.0	0.7	186.0
<b>Cu</b>	1.65	2.4	0	0
<b>Fe</b>	0	2.2	0	0
<b>TOK (mg/L)</b>	46.3	18.4	5.2	2.2

Asidik solüsyon inorganik kirletici gideriminde kullanılırken, bazik solüsyon ise organik kirletici gideriminde kullanılmaktadır. Sonuçlardan da anlaşılacağı üzere kostik solüsyon ile sıyırmada daha fazla TOK değeri elde edilirken, asidik solüsyon ile sıyırmada daha düşük TOK değeri gözlemlenmiştir. Ancak pek çok inorganik maddenin konsantrasyonu asidik yıkama sonuçlarından daha yüksek çıkmıştır veya oldukça yakındır. Bu durum bu inorganik maddelerin organik kirleticiler arasında sıkıştığını göstermektedir. Yani her iki çözelti ile tekil olarak yıkamak membranı tam olarak temizlemeyecektir. Na elementinin fazla olması tuz çökeleğinin meydana geldiğini göstermektedir. Bu durum asidik yıkamada giderilen organik maddelerin fazla olmasıyla da açıklanabilir.

#### 4.4.8. EPS ve SMP Analizi

Membran yüzeyinden alınan sıyrılmış çamurda, EPS ekstraksiyonu yapılmış buna bağlı olarak protein ve karbonhidrat analizleri yürütülmüştür. Kek tabakasından belli miktarda su içeriği bilinen çamur tartılarak çözelti şişesine alınıp, üzerine 5 mL saf su eklenerek analize hazırlanmıştır. Su içeriği %77 olan 0.5 g çamurda analizi yapılan protein ve karbonhidrat değerleri Tablo 4.19'da verilmektedir.

**Tablo 4.19:** Membran yüzeyindeki çamura ait EPS ve SMP değerleri

<b>Analiz</b>	<b>EPSc</b>	<b>EPSp</b>	<b>SMPc</b>	<b>SMPp</b>
<b>Değer (mg/L)</b>	439	1500	465	1150

Tablo 4.19'da verilen sonuçlara göre membran yüzeyindeki çamurda EPSp ve SMPp'nin daha yüksek değerlerde olduğu görülmektedir. EPSc ve SMPc yakın değerlerdedir.

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında bir ilaç fabrikasının kimyasal sentez ile Etodolak ilaç aktif maddesi üretiminden elde edilen atıksuyun AnMBR sistemi ile arıtılabilirliği ve membran kirlenme mekanizmaları araştırılmıştır.

Aklımasyon amacıyla AnMBR sistemi, başlangıç olarak KOİ:2500 mg/L (C:N:P = 300:5:1) ile işletilmeye başlanmıştır. 20 g/L TKM, 2500 mg/L KOİ, 10 L/m<sup>2</sup>.saat akı, 4 litre reaktör hacmi ve 66 cm<sup>2</sup> membran alanı değerlerine göre; reaktörde atıksu hacmi 3.5 L, granül çamur hacmi 0.5 L, TUKM 12 g/L, günlük debi 1.6 L/gün, HRT: 2.5 gün ve sistemdeki OLR: 1 kgKOİ/m<sup>3</sup>.gün olarak hesaplanmıştır.

AnMBR sisteminin işletme süresi boyunca 2500 mg/L, 5000 mg/L, 7500 mg/L, 10000 mg/L ve 15000 mg/L giriş KOİ değerlerinde sırasıyla 36, 113, 84, 67 ve 90 gün işletilmiştir. Farklı KOİ'lerde yapılan çalışmaların devamında 167 gün boyunca reaktöre ön ozonlanmış ham ilaç atıksuyu ile (KOİ=16000 mg/L) besleme yapılmıştır.

AnMBR'de 2500 mg/L KOİ ile yüklemenin yapıldığı ilk 36 gün TKM konsantrasyonu fazla bir değişim göstermemiştir. TUKM/TKM oranı ise %20'lerden % 40 a kadar çıkmıştır. KOİ 5000 mg/L ve 7500 mg/L ile yapılan işletme sürelerinde de TKM 19–21 g/L ve TUKM 5.5–7 g/L arasında değişim göstermiştir. KOİ 10000 mg/L ile yapılan yüklemeye kadar TUKM/TKM oranı ortalama %30 civarında kalmıştır. 15000 mg/L KOİ ile başlanan besleme süresince ise TKM'de sürekli bir artış gözlenmiştir. Bu dönemde TKM 30 g/L'den 50 g/L'ye ulaşmıştır. TUKM/TKM oranı ise zamanla azalmış ve tüm işletme süresince elde edilen en düşük seviyelere ulaşmıştır (%9-10). Bunun nedeninin, inorganik çökeltme olabileceği düşünülmüştür.

15000 mg/L KOİ ile besleme süresince çamurun granül yapısında da bozulmalar gözlenmiştir. Ozonlama sonrası KOİ 16000 mg/L ile yapılan yükleme süresince TUKM/TKM oranı %6–12 arasında kalmıştır. Ozonlanmamış atıksu ile (KOİ:15000 mg/L) yapılan işletmede olduğu gibi TKM değeri %47–50 seviyelerinde bulunmuştur. TUKM/TKM oranı zamanla azalmış ve işletmenin sonlarında %4.5’da sabitlenmiştir. Ozonlamanın TUKM artışı üzerinde bir etkisi olmamıştır.

AnMBR’de 2500 mg/L ve OLR 1 kgKOİ/m<sup>3</sup>.gün’de yaklaşık olarak % 80 KOİ giderim verimi sağlanmıştır. 5000 mg/L ile yapılan beslemeye geçilmesiyle giderim verimi %5-10’luk bir artış gerçekleşmiştir. 7500 mg/L’de ilk 30 gün boyunca giderim veriminde artış gerçekleşmiştir. 10000 mg/L’de ise verim sabit bir şekilde devam etmiştir. 15000 mg/L ile yapılan beslemeden sonra giderim verimi zamanla azalmıştır (%60).

Sistem kurulumu aşamasında yapılan BMP testi sonuçları da, KOİ giderim veriminde gerçekleşen bu düşüşü desteklemektedir. BMP deneyinde sonuç olarak; 2250 mg/L KOİ ile başlanan bira atıksuyu, 2250 mg/L KOİ ile başlanan ilaç atıksuyu ve 5000 mg/L KOİ ile başlanan ilaç atıksuyunda 5. gün sonunda ölçülen gaz debilerinin yakın olması ve deney süresince gaz üretiminin benzer olması; ilaç atıksuyunun 5000 mg/L KOİ ya da buna karşılık gelen F/M oranına kadar arıtılabileceği sonucuna varılmıştır. Fakat 7500 ve 10 000mg/L KOİ ile işletilen BMP deneylerinde gaz üretiminin az olması, bu F/M oranlarına tek kademeli anaerobik sistemlerde çıkılamayacağını göstermiştir.

Ayrıca, BMP düzeneğinde elde edilen KOİ değerleri karşılaştırıldığında 30. gün sonunda, 2500 mg/L KOİ ile beslemenin 660 mg/L’ye, KOİ 5000 mg/L ile beslemenin 800 mg/L’ye, KOİ 7500 mg/L ile beslemenin 5650 mg/L’ye ve 10000 mg/L ile beslemenin 7450 mg/L’ye düşeceği öngörülmüştür. 15000 mg/L’den sonra giderim veriminin azalması ile BMP testi sonuçlarıda göz önüne alınarak , bu KOİ giderim verimindeki bu düşüşün sülfid kaynaklı inhibisyona bağlı bir azalma olduğu belirlenerek, ozonlanmış atıksu ile beslenen reaktörde giderim verimi tekrar istenilen değere yükselmiştir (%85).

Ozonlama ile atıksuda sülfid konsantrasyonu 4200–5250 mg/L den 20–125 mg/L ye kadar düşürülmüştür. Ozonlanmış atıksu ile besleme süresince çıkışta sülfid konsantrasyonu 25–200 mg/L seviyelerinde kalmıştır. Ozonlama ile sülfat konsantrasyonu artmıştır (6500 mg/L ve 9600 mg/L). Çıkışta sülfat konsantrasyonu 4500–7000 mg/L arasında değişmiştir. Çalışmanın son 30 gününde çıkışta sülfat değeri 4500–5000 mg/L de sabitlenmiştir. BMP analizlerinde de öngörülen yükleme değerinin artması ile KOİ giderim verimindeki düşüşün engellenmesi, ozonlama ile mümkün olmuştur. Ön ozonlanmış atıksu ile yapılan beslemede %80–90 oranında kararlı bir arıtma olduğu gözlenmiştir. Bu da ön ozonlamanın anaerobik arıtmada sülfid inhibisyonunu engellediğini açıkça göstermektedir.

2500, 5000, 7500, 10000 ve 15000 mg/L’de etodolak konsantrasyonu sırasıyla yaklaşık olarak 23.4, 46.7, 70.2, 93.4, 38.5 mg/L ve ozonlanmış iki farklı atıksuda 16000 mg/L beslemede 17 ve 85 mg/L’dir. Farklı KOİ mg/L değerlerinde yapılan arıtılabilirlik çalışmalarında yukarıda ki sıralamaya göre yaklaşık %35, %49, %28.4, %35.8, %4.75 ve ozonlama sonrası: %86.5 verim elde edilmiştir. Ozonlama sonrası AnMBR’de etodolak ilaç aktif maddesi giderim verimi ozonlanmamış atıksu ile elde edilen değerlerden daha yüksek bulunmuştur.

2500 mg/L ile 36 gün boyunca işletilen AnMBR’de viskozite 23–24 cP değer almıştır. 5000 mg/L ye yükselmesiyle 20 cP, 7500 mg/L de işletme süresince de 17–18 cP arasındadır. 10000 ve 15000 mg/L KOİ ile beslemede viskozite 16.5–17.5 cP aralığında değer almıştır. KOİ 16000 mg/L de viskozite 16–20 cP arasında değişim göstermiştir. Hidrofobisite de 173 gün boyunca sürekli bir artış göstermiş, sonrasında % 47–51 arasında değişim göstermiştir. 10000 mg/L KOİ ile beslemede hidrofobisite %50–54, 15000 mg/L beslemede ise %60–70 arasındadır.

Boyut dağılımında 40. günden sonra hızlı bir azalma gözlenmiş, 16000 KOİ mg/L’de yapılan son beslemeye kadar bu durum devam etmiştir. Masse ve diğ., 2010; Lin ve diğ., 2009’da yaptıkları çalışmada abiyotik parametrelerin kirlenme mekanizmaları üzerindeki etkisini incelerken, yüksek sıcaklıklarda (>30°C) yapılan çalışmaların partikül boyutunda azalmaya sebep olduğunu belirlemişlerdir. Leiknes ve diğ., 2008’de yaptıkları çalışmada havalandırmanın biyofilm tabakasında ve partikül

boyutlarındaki etkisini incelerken, aerobik sistemleri anaerobik sistemler ile kıyaslayarak, partikül boyutlarının zamanla azaldığını, havalandırmanın partikül boyutu üzerinde olumlu bir etkisi olduğunu gözlemlemiştir. Jang ve diğ., 2005; yaptıkları çalışmada SRT'nin artmasıyla partikül boyutunun küçüldüğünü saptamışlardır. Bu küçülmenin bağlı EPS miktarının değişiminden kaynaklı olabileceği belirtmişlerdir. Bağlı EPS'nin azalmasının flokların kırılmasını ve partikül boyutunun küçüldüğünün bir göstergesi olduğu sonucuna varmışlardır. Partikül boyutlarının küçülmesinde sistemdeki bağlı EPS miktarının azalması ve SRT'nin artmasının etkin olduğu sonucunu literatür de desteklemektedir.

AnMBR'de boyut dağılımının azalması, EPS ve SMP fraksiyonlarının azalması ve hidrofobisitenin artması, akıda meydana gelen azalmaya bağlı olarak mikroorganizmaların işletme sürecinin başlarında açlıktan ölme "starvation" modunda olduğu düşünülmüştür. AnMBR'de ön ozonlama sonrası reaktörde EPS ve SMP fraksiyonlarında belirgin bir değişim gözlenmemiştir. AnMBR'nin ilk işletmeye alındığı ilk 103 gün süresince SMPp fraksiyonu SMPc'den daha yüksek bulunurken daha sonraki günlerde tersi bir durum gözlenmiştir. Literatürde yapılan çalışmalar ile kıyaslandığında, Lesjean ve diğ., 2005; Evenblj ve diğ., 2005; Tarnacki ve diğ., 2005'de yaptıkları çalışmalarda SMP fraksiyonunun karbonhidrat ile membran kirlenmesi arasında direk bir ilişki olduğunu belirlemişlerdir. Bu da reaktör içerisindeki SMPp ve SMPc fraksiyonlarındaki değişimin membran yüzeyinde biriken kirlenmenin artması ile ilişkili olduğunu göstermektedir. Rosenberger ve diğ., 2005'de yaptıkları çalışmada reaktörde yer alan SMPp birikimlerinin membran yüzeyinde adsorbe olduğu ve membran yüzeyinde jel tabakası oluşturarak biyofilm oluşumu için nütrient kaynağı sağladığını belirtmişlerdir. Drew ve diğ., 2005'de yaptıkları çalışmada SMPp ile membran kirlenmesi arasında bir korelasyon tespit edilmemiş olmasına rağmen bazı çalışmalarda %15 ile %90 aralığında membran tarafından tutulduğunu rapor etmiştir. Brookes ve diğ., 2003'de yaptıkları çalışmada SRT'nin artmasıyla SMP ve EPS miktarının azaldığını saptamışlardır. Ayrıca SRT'nin 4 günden 22 güne arttırılması ile SMPp ve SMPc miktarlarının sırasıyla 3 ve 6 kat azaldığını göstermişlerdir.

Reaktör içerisinde SMP'nin protein ve karbonhidrat miktarında gerçekleşen değişimin bir benzeri EPS yapılarında da görülmüştür. İşletmenin ilk günlerinde (39. gün) yüksek konsantrasyonda (2527 mg/L) yer alan EPSp, son alınan numunede (577. gün) oldukça düşük konsantrasyonda (4.1 mg/L) olduğu belirlenmiştir. Aynı şekilde başlangıçta (39. gün) 507 mg/L bulunan EPSc fraksiyonu, işletmenin son günlerinde (577. gün) 50 mg/L değerinde bulunmuştur. EPSc miktarı, 97. gün'den 577. gün'e kadar EPSp miktarından fazla çıkmıştır. Zhang ve diğ. 2006, yaptığı çalışmada, TKM konsantrasyonunda gerçekleşen 4 g/L'den 14 g/L'ye artışın EPS konsantrasyonunda da sabit bir artışa sebep olduğunu ve yine tam tersi gerçekleşen bir düşüşün EPS fraksiyonlarını etkilediğini göstermiştir. Hernandez ve diğ., 2005; Le Clech ve diğ., 2006'da yaptıkları çalışmalarda EPS'nin miktar ve özelliklerinin substrat kompozisyonu, yükleme hızı ve ön önemlisi çamur yaşından direk etkilendiğini rapor etmişlerdir. Çalışmamızda da, artan SRT ve HRT ile birlikte EPS miktarındaki önemli ölçüde düşüş starvation koşullarının oluşmasıyla açıklanabilir. EPS'deki azalma granül boyutunun azalmasıyla da desteklenmiştir.

AnMBR'den alınan numunelerde anaerobik bakteri türlerinin gelişimleri izlendiğinde, işletme süresince metanojen türlerin artış gösterdiğini belirlenmiştir. AnMBR'de: *Archaea* (ARCH), *Methanococcales*(MCC), *Methanosarcinales*(MSL), *Methanomicrobiales*(MMB), *Methanosarcinaceae* (MSC), *Methanosaetaceae* (MST), *Methanobacteriales* (MBT) türlerine bakılarak, başlangıç aşamasında % 5,7 lik ARCH/BACT oranının, son aylara gelindiğinde %20 lere ulaşmaktadır. Bu artış, canlılığın aşı çamurunun ham halinde mevcut mikroorganizma canlılığından çok daha fazla bir hale geldiğini göstermektedir. Fakat AnMBR reaktörde saptanan bu türlerin başlangıçta ölçülen numunelerde azda olsa belirlendiği sonra ki numunelerde ise ARCH/BACT oranının yüksek olmasına rağmen, metanojen türlerin oldukça düşük yüzdelerle birimlerde olduğu belirlenmiştir. Sülfid inhibisyonunun araştırılmasına destek olarak incelenen SRB türlerinde ise: sülfatın beslemede ozonlamadan gelen indirgenen sülfid ile birlikte artmasıyla 13.01.14 (489. gün) itibaren alınan numunelerde SRB türlerinin yoğun miktarda bulunduğu gözlemlenmiştir.

FISH yöntemiyle yapılan görüntülemelerde de, başlangıçta dağınık yapıda bulunan SRB türlerinin zamanla oluşan zor yaşam koşullarına (yüksek KOİ'de besleme ve inhibisyon) adapte olarak flock içi bir yapıya büründüğü görülmüştür.

AnMBR'de yapılan akı modellemesi sonucuna göre: tüm tekli gözenek tıkanması mekanizmalarının membran kirlenmesinde eşzamanlı olarak etki ediyor olduğu sonucunu ortaya çıkmıştır. Organik yüklemdeki artış ve atıksuyun ozonlanarak verilmesi ile membranın yüzeyinde biriken kirlenmeyi arttırmıştır. Özellikle kek filtrasyon gözenek tıkanması modelinde bu durum daha net görülmüştür. İkili adsorpsiyon modellerine göre, başlangıçta oluşan kek tabakasında gözenek girişleri büyük parçacıklarla tıkanıp, kek kalınlığının zaman (artan KOİ) ile artması ışığında membran gözenek girişleri etkisinin kek tabakasından ileri gelen kirlenme etkisinin artması sebebiyle azaldığı sonucu ortaya çıkarmaktadır. Bu anlamda, zamanla çözülmüş organiklerin, membran-kek ara yüzeyinde gözenek girişlerinin köprüleme etkisi ile tıkanmasını arttırması da, bir diğer önemli kirlenme mekanizması olarak açığa çıkarmaktadır.

16000 KOİ mg/L sonrasında elde edilen tüm akı verileri değerlendirildiğinde görülüyor ki, adsorpsiyonun membran yüzeyinde artarak gerçekleştiği ve ara seviye tıkanmanın bunun ile birlikte eş zamanlı olarak devam ettiği söylenebilir. Atıksuda tıkanmaya sebep olan partiküler maddelerin membran gözeneklerinde birikmesi ile eş zamanlı olarak ara seviye tıkanmada da artış görülmektedir. Bu tam bir tıkanmaya sebep olmasa da, membran yüzeyinin belirli bir alanını tıkayarak, artan organik yükleme ile birlikte gözenek çaplarının küçülmesine ve zamanla akı azalmasına sebep olmaktadır.

Otopsi çalışmasında da 3 farklı membran üzerinde çalışmalar yürütülmüştür. Bu amaçla temiz, kirlı ve sıyrılmış membranlar SEM-EDS, FT-IR, zeta potansiyeli, temas açısı, konfokal mikroskop görüntüleme, optikprofilometre ile yüzey pürüzlülüğü ölçümleri yapılmıştır. Membran yüzeyinde biriken çamurda ICP-OES, TOK, EPS ve SMP analizleri gerçekleştirilmiştir



SEM görüntülerine bakıldığında kirli membranlar üzerinde biriken kek tabakasının oldukça kalın olduğu anlaşılmıştır. Yüzey görüntülerinde ise daha çok inorganik çökelmelerin meydana geldiği kalsiyum ve tuz kristallerinin varlığına rastlanılmıştır. Bu durumun desteklenebilmesi için gerçekleştirilen EDS ve haritalama işlemlerinde Ca elementinin karbonat ve sülfat ile yaptığı bileşiklere rastlanılmıştır. Aynı zamanda yüksek Na ve Cl içeriğinden dolayı tuz çökeltisinin meydana geldiği tahmin edilmektedir. Bu durumun Na ve Cl'nin atıksuda yüksek konsantrasyonlarda bulunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çalışmada kullanılan atıksu 1, 2, ve 3'e ait Na değerleri sırasıyla, 3354, 1028 ve 6941 mg/L iken, Cl miktarı ise sırasıyla, 27500, 26000 ve 24000 mg/L olarak bulunmuştur. Sıyrılmış membranlara bakıldığında ise organik bazlı kirlenmenin daha çok membran yüzeyinde kaldığı ve filamentli bakterilerin membran yüzeyinde çoğaldığı anlaşılmıştır. Bunun yanı sıra bu organik bazlı tıkanmanın üzerinin inorganik çökeltiler ile kaplandığı anlaşılmıştır. Bu durumun büyük ölçekli tesislerde kimyasal yıkama işlemini zorlaştıracağı bilinmektedir.

Optikprofilometre görüntülerinde bakıldığında kirli membranın pürüzlülük değerinin en yüksek olduğu görülmüştür. Artan pürüzlülük, membranın çalışması esnasında organik ve inorganik maddelerin kolayca yüzey üzerine tutunmalarını sağlamaktadır (Tran, T., ve diğ., 2007; Boubakri, A., ve diğ., 2008). Akı azalmasının önüne geçebilmek için işletme sırasında kek tabakasının optimum değerlerde tutulması gerekmektedir.

Konfakol mikroskop görüntülerine bakıldığında kirli membrandaki biyofilm kalınlığının yer yer 600  $\mu\text{m}$ 'ye ulaştığı görülmüştür. Ancak bu tabakanın içerisinde canlı hücre bulunamamıştır. Sıyrılmış membranın yüzeyinde ise kek tabakasının maksimum 160  $\mu\text{m}$ 'ye ulaştığı görülmüştür.

Yüzey yükü analizlerinde ise en yüksek negatif yüzey yük, temiz membranda elde edilmiştir. Kirli membranın yüzey yükü ise pozitif tarafta kalmıştır. Bu durumun pozitif değerlikli iyonların oluşturduğu inorganik çökeltilerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Sıyrılmış membranda yüzey yükü sınırlı düzeyde azalma göstermiştir. Negatif yüklü organik maddeler ve bu maddelerin aralarında kalan

çökeltiler yüzey yükünü sınırlı düzeyde düşürmüştür. Bununla birlikte membran yüzeyinde yapılan çamurda yapılan EPS ve SMP analizleri sonucunda protein fraksiyonlarının daha yüksek bulunduğuna dikkat edildiğinde, kirlenmenin pozitif yüklü protein kaynaklı olduğu da düşünülmektedir. Lesjean ve diğ., 2005; Evenbliş ve diğ., 2005; Tarnacki ve diğ., 2005’de yaptıkları çalışmalarda SMP ve EPS’ye bağlı protein yapılarının biyofilm oluşumunda etkili olduğunu ve membran yüzeyinde adsorbe edildiğini belirtmiştir. Drew ve diğ., 2005’de yaptığı çalışmada da sistemde azalan EPSp yapılarının membran yüzeyindeki çamurda tutulduğu rapor edilmiştir. Reaktör içerisindeki EPS ve SMP fraksiyonlarının değişimleri göz önünde alındığında, SMPp’nin azaldığı dönemde SMPc’nin arttığı ve yine aynı şekilde EPSp azalırken EPSc’nin arttığı görülmüştür. Yaptığımız çalışmada membran yüzeyinden sıyrılmış çamurdan elde edilen EPS ve SMP sonuçları da özellikle protein kaynaklı kirlenmenin gerçekleştiğini göstermektedir.

Sonuç olarak; ilaç endüstrisi atıksularının AnMBR sisteminde arıtımı ile yüksek oranda KOİ (%90) giderimi elde edilmiştir. KOİ 15000 mg/L değerine kadar AnMBR sistemi tek başına verimli sonuç vermiştir. Kuvvetli atıksularda, ilaç atıksuyunda olduğu gibi ön ozonlamanın sülfid inhibisyonunu engellemek amacıyla yapılması önerilmektedir. Yüksek etodolak gideriminde de ön ozonlama etkili olmuştur. Böylelikle etodolak giderim verimlerinde %50’lerden %90’lara ulaşılmıştır. Ancak Avrupa Birliğinde son dönemlerde Su Çerçeve Direktifi’ne yapılan revizyonda öncelikli kirletici listesine bazı ilaç aktif maddeleri eklenmiştir. Bu kapsamda gelecekte ilaç atıksularının arıtımının sadece organik madde giderimi (KOİ) göz önüne alınarak yapılamayacağı açıkça ortadadır. Etodolak giderimi için AnMBR’nin veriminin iyileştirilmesi için ön ozonlama ile birlikte aktif karbon kullanımı önerilmektedir. Sistem performansındaki düşüşü ve akı azalmasını engellemek amacıyla reaktör kontrol parametrelerinin optimum şekilde kontrol edilmesi gerekmektedir. Özellikle membran yüzeyinde biriken kirlenmeyi sıyırmak amacıyla yapılan azot ile geri yıkanma sürelerinin optimize edilmesi önemlidir. Ayrıca belli zaman aralıklarında kimyasal yıkama yapılması gereklidir. Bu amaçla asidik çözelti ile inorganik maddelerin uzaklaştırılması, ardından bazik çözelti ile organik maddelerin membran yüzeyi üzerinden uzaklaştırılması önerilebilir. Bununla

birlikte membran kirlenmesini önlemek amacıyla alternatif fiziksel ve kimyasal yöntemler de denenebilir.

## KAYNAKLAR

- Ahmed Z, Cho J, Lim B. R, Song K. G, Ahn K. H, 2007, *Effects of sludge retention time on membrane fouling and microbial community structure in a membrane bioreactor*. Journal of Membrane Science 287 (2) 211–218.
- Akram A, Stuckey D. C, 2008. *Flux and performance improvement in a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBR) using powdered activated carbon (PAC)*. Process Biochemistry 43 (1) 93–102.
- Al Amoudi A, Lovitt R. W, 2007. *Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency*. Journal of Membrane Science 303 (1–2) 4–28.
- Albasi C., Rojas M.E., Van Kaam R., Schetrite S., 2005, *Role and variations of supernatant compounds in submerged membrane bioreactor fouling*, Desalination 179, 95-107.
- Allen, G. D., Morgan-Sagastume F., 2005, *Activated sludge deflocculation under temperature upshifts from 30 to 45°C*, Water Research 39, 1061-1074.
- Alvarez, M.J., 2003, *Biomethanization of The Organic Fraction Of Municipal Solid Wastes*, Iwa Publishing, London, 1 900222 14 0.
- American Society For Testing And Materials (ASTM), 1970, *Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids*, The Calculation of Dynamic Viscosity, ASTM, 29 CFR 1910.106(a)(37).
- Andreozzi, R., Marotta R., Pinto G., Pollio A., *Carbamazepine in water: persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity*, Water Res., 36, 2869 -77 (2002).
- Angelidaki, I., Chen X., Cua J., Kaparaju, P. Ve Ellagaard, L., 2006, *Thermophilic Anaerobic Digestion of Source-Sorted Organic Fraction of Household Municipal Solid Waste: Start-up Procedure for Continuously Stirred Tank Reactor*, Water Research, 40: 2621–2628.
- Apha., 1998, *Standart Methods For The Examination Of Water And Wasterwater*, United Book Press, Inc., Baltimore, Maryland, U.S.A., 0-87553-235-7.
- Arabi S, Nakhla G, 2008, *Impact of protein/carbohydrate ratio in the feed wastewater on the membrane fouling in membrane bioreactors*, Journal of Membrane Science, 2008.07.026.

- Arsova, L., 2010, *Anaerobic Digestion Of Food Waste: Current Status, Problems And An Alternative Product*, Thesis (M.S.), Department Of Earth And Environmental Engineering, Foundation Of Engineering And Applied Science Columbia University.
- Aslan, M., 2012, *Anaerobik Batık membran Bioreaktörlerde Membran Modül Geometrisi ve Biyogaz Geri Devrinin Membran Kirlenmesine Etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, T.C. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Aydiner C, 2006, *Hibrit mikrofiltrasyon teknolojisi ile sulu ortamdan nikel giderimi*, Doktora tezi, İTÜ, Çevre Mühendisliği Bölümü, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Barlas H, 2002. *Suların arıtımında ileri teknolojiler ders notları*, İ.Ü Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Avcılar, İstanbul
- Barlas H, 2005. *Suların ileri arıtım teknolojileri-1 ders notları*, İ.Ü Çevre Mühendisliği Bölümü, Avcılar, İstanbul
- Barlas, H., 1999, *Endüstriyel atıksular için renk parametresi önerisi, Türkiye’de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu III*, Tubitak-GYTE. 14–15 Ekim, 213–220.
- Barlas, H., 2002, *Suların arıtımında ileri teknolojiler ders notları*, İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Avcılar, İstanbul.
- Barker R.W, 2004, *Membrane technology and applications*, Second edition, John Wiley & Sons Ltd. Publishers, ISBN 0–470–85445–6.
- Barker D. J, Stuckey D. C, 1999, *A review of soluble microbial products (SMP) in wastewater treatment systems*, Water Research, 33, 3063–3082.
- Berube, P., *Membrane Bioreactors: Theory and Applications to Wastewater Reuse, Sustainability Science and Engineering*, ed: Escobar I.C. and Schäfer A.I., Vol:2, Elsevier B.V., Pp:255, (2010).
- Başçı, B., 2009, *Yukarı Akışlı Anaerobik Sabit Yatak Reaktörlerde Yüksek Kirlilik Seviyesine Sahip Atıksuların Arıtılabilirliğinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü.
- Bozkurt, Ü., 2010, *Aerobik Çamur Stabilitesinin İncelenmesi*, İstanbul Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul
- Bohdziewicz, J., Neczaj, E., Kwarciak, A., 2008, *Landfill Leachate Treatment by Means of Anaerobic Membrane Bioreactor*, Desalination, 221, 559-565.
- Boubakri, A., Bouguecha, S., *Diagnostic and membrane autopsy of Djerba Island desalination station*, Desalination 220 (2008) 403–411.

- Bjornsson, L., 2000, *Intensification of the Biogas Process by Improved Process Monitoring and Biomass Retention*, Doctoral Dissertation, Department of Biotechnology, Lund University, Sweden.
- Buisson, H., Cote, P., Praderie, M., Paillard, H. 1998, *The use of immersed membranes for upgrading wastewater treatment plants*. *Wat. Sci. Tech.*, 37(9), 89-95.
- Carballa, M., Omil F., Lema J.M., Llompert M., García-Jares C., Rodríguez I., Gómez M., Ternes T., *Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant*, *Water Research*, 38, 2918-26 (2004).
- Cavinato, C., 2011, *Anaerobic Digestion Fundamentals I, Summer School on Biogas Technology For Sustainable Second Generation Biofuel Production, 15-19 August 2011*, UNIVERSITY OF JYVÄSKYLÄ, FINLAND.
- Chang I. S, Lee C. H, 1998, *Membrane filtration characteristics in membrane coupled activated sludge system\_the effect of physiological states of activated sludge on membrane fouling*, *Desalination*, 120, 221–233.
- Chang I. S, Le\_Clech P, Jefferson B, Judd S. J, 2002. *Membrane fouling in membrane bioreactors for wastewater treatment*, *Environmental Engineering Science*, 128 (11), 1018\_1029.
- Chang I. S, Kim S. N, 2005. *Wastewater treatment using membrane filtration – effect of biosolids concentration on cake resistance*, *Process Biochemistry*, 40 (3–4), 1307–1314.
- Chen, P.H, 1997, *Adsorption of organic compounds in water using a synthetic adsorbent*, *Environment International*, 23(1), 63–73.
- Chen, J.P., Kim, Y. S., Ting, Y. P., 2003, *Optimization of membrane physical and chemical cleaning by a statistically designed approach*, *Journal of Membrane Science*, 219 (1–2), 27–45.
- Crawford G, Thompson D, Lozier J, Daigger G, Fleischer E, 2000. *Membrane bioreactors - A designer's perspective*. Proceedings of the Water Environment Federation Technical Symposia, Anaheim, California, USA.
- Çallı, B., Tuğtaş, A.E., 2010, *Evsel Katı Atıklardan Anaerobik Fermantasyon ile Organik Asit Üretimi, Organik Atıklardan Kompost ve Yenilebilir Enerji Üretimi & Kompostun Kullanım Alanları Çalıştayı*, 8-9 Ekim 2010, Marmara Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Göztepe, İstanbul
- Demir, A., Kanat, G., Debik., 2000, *Atıksu Arıtımında Fiziksel, Kimyasal ve Biyolojik Metodlar*, Y.T.Ü. Kütüphane ve Dökümantasyon Merkezi, Sayı: YTÜ. indk-2000.0586 ISBN: 975-461-256-2.

- Demirer, G.N., Duran, M., Güven, E., Uğurlu, O., Ergüder, T.H., Tezel, U., Şen, S., Korkusuz, E.A., Varolan, N., 2001, *Organik Atıklardan Anaerobik Yöntemlerle Biyogaz Eldesi: Türkiye’de Uygulanabilirlik*. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, 18–20, Ocak, İzmir, 99–105.
- Dizge, N., 2011, *Mikrofiltrasyon Membranların Kirlenme Özelliklerinin Membran Tipine ve Gözenek Boyutuna Bağlı Olarak Klasik Aktif Çamur Sisteminde İncelenmesi*, T.C. GYTE, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
- Duman, E., 2006, *İlaç Endüstrisi Atıksularının Fenton Oksidasyonu ile Arıtılabilirliğinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Çevre Müh. A.B.D., Ankara.
- Drews A., 2010, *Membrane fouling in membrane bioreactors—Characterisation, contradictions, cause and cures*, Journal of Membrane Science 363, 1-28.
- Drews A, Lee C. H, Kraume M, 2006. *Membrane fouling a review on the role of EPS*, Desalination, 200(1\_3) 186\_188.
- Drews A, Mante J, Iversen V, Vocks M, Lesjean B, Kraume M, 2007. *Impact of ambient conditions on SMP elimination and rejection in MBRs*, Water Research, 41 (17) 3850\_3858.
- Drews A, Vocks M, Bracklow U, Iversen V, Kraume M, 2008. *Does fouling in MBRs depend on SMP?*, Desalination, 231 (1–3) 141–149.
- Drews A., Vocks M., Iversen V., Lesjean B., Kraume M., 2006, *Influence of unsteady membrane bioreactor operation on EPS formation and filtration resistance*, Desalination 192, 1-9.
- Doll T. E., Frimmel F.H., *Fate of pharmaceuticals—photodegradation by simulated solar UV-light*, Chemosphere, 52 (10), 1757-69 (2003).
- Elango, D., Pulikesi M., Baskaralingam, P., Ramamurthi, V., Sivanesan, S., 2006, *Production of Biogas from Municipal Solid Waste with Domestic Sewage*, Journal of Hazardous Materials, 141: 301–304.
- Environment Agency, MBT Monitoring Guidelines, 2009, ISBN: 978-1-84911-132-4, Bristol, İngiltere
- Evenblij, H., Geilvoet, S., van der Graaf, J.H.J.M., van der Roest, H.F., 2005, *Filtration characterisation for assessing MBR performance: three cases compared*, Desalination 178, 115-124.
- Fang, H.P., Zhang, T., Shi X., 2006, *Effect of activated carbon on fouling of activated sludge filtration*, Desalination 189, 193-199.

- Frostell, B., 1985. *The Anamet And Biomet Systems For Biomethanation Of Organic Materials*, Royal Inst.Tech., Stockholm Ac Biotechnics Ab, P.O.Box 4, S-23200 Arlov, İsveç
- Geng, Z, Hall E. R, 2007. *A comparative study of fouling-related properties of sludge from conventional and membrane enhanced biological phosphorus removal processes*, Water Research, 41 (19) 4329–4338.
- Gürtekin, E., 2005, *Anaerobik/Anoksik Ardışık Kesikli Reaktörde Biyolojik Fosfor Giderimi*, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Han, S.S., Bae, T.H., Jang, G.G., Tak, T.M., 2005, *Influence of sludge retention time on membrane fouling and bioactivities in membrane bioreactor system*, Process Biochemistry 40, 2393-2400.
- Halling – Sorensen B., Nors Nielsen S., Lanzky P.F., Ingerslev F., Holten Lützhof H.C. ve Jorgensen S. E., 1998, *Occurence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment – A Review*, Chemosphere, 36(2), 357 – 93, (1998).
- Heberer, T., Reddersen K.,Mechlinski A., *From municipal sewage to drinking water: fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment in urban areas*, Water Science Technology, 46(3), 81–8, (2002).
- Ho, J., Sung S., 2010, *Methanogenic Activities In Anaerobic Membrane Bioreactors (Anmbr) Treating Synthetic Municipal Wastewater*, Bioresource Technol, 101, 2191-96.
- Hu B. J, Scott K, 1997. *Study on cross\_flow microfiltration of water in oil emulsions*, The 1997 Jubilee Research Event, Vol. 2, Institution of Chemical Engineers (ICHEM), Rugby, UK.
- Hu A.Y, Stuckey D. C, 2007. *Activated carbon addition to a submerged anaerobic membrane bioreactor: effect on performance, transmembrane pressure, and flux*, Journal of Environmental Engineering – ASCE 133 (1) 73–80.
- Hufschmidt, D., Hidalgo, M. C., Scheffler, D., Bahnemann, D., 2004, *Übersicht über photokatalytische Verfahren zur Aufbereitung hochreiner Wässer*, Das IUW, Universität Bremen und die GVC/DECHEMA FB “Super”, C–109.
- Hwu C.S., Lettinga, G., 1997, *Acute Toxicity Of Oleate To Acetate-Utilizing Methanogens In Mesophilic And Thermophilic Anaerobic Sludges*, Enzyme And Microbial Technology, 21: 297–301.
- IESE Research., 2009, *Anaerobic Membrane Bioreactorfor Treatment Of Municipal Wastewater*, Canada.
- Jianlong W, Ning Y, 2004. *Partial nitrification under limited dissolved oxygen conditions*, Process Biochemistry, 39, 1223–1229.



- Judd S.J., 2001. *A Review of Fouling of Membrane Bioreactors in Sewage Treatment*, School of Water Sciences, Cranfield University, UK.
- Judd S.J., 2002a. *The Development of the Membrane Bioreactor Technology for Sewage Treatment in the UK*, School of Water Sciences, Cranfield University, UK.
- Judd S.J., 2002b. *Submerged Membrane Bioreactors: Flat Plate or Hollow Fibre?*. *Filtration and Separation*, 39(5), 30-31.
- Judd S.J., 2004. *A review of fouling of membrane bioreactors in sewage treatment*. *Water Science Technology*, 49(2), 229-235.
- Judd S.J., 2006. *The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment*. Elsevier, Oxford, UK
- Karri, S., Reyes S.A., Field, J.A., 2006, *Toxicity Of Copper To Acetoclastic And Hydrogenotrophic Activities Of Methanogens And Sulfate Reducers In Anaerobic Sludge*, *Chemosphere*, 62: 121–127.
- Kitiş, M., Yiğit, N.O., Koseoğlu, H., Yetiş, U., 2009, *Treatment of a denim producing textile industry wastewater using pilot-scale membrane bioreactor*, *Desalination*, Volume 240, Issues 1–3, 15 May 2009, Pages 143-150
- Khan, S.K., 2008, *Anaerobic Biotechnology For Bioenergy Production: Principles And Applications*, John Wiley & Sons, Ltd. Publication, Iowa, USA, Isbn: 978-813-82346-1
- Korkut, Ş., 2012. *Anaerobik Aritım Sistemleri Ders Notu*, Bülent Ecevit Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Zonguldak
- Le-Clech, P., Metzger U., Stuetz M. R., Frimmel, H., Chen, V., 2007, *Characterisation of polymeric fouling in membrane bioreactors and the effect of different filtration modes*, *Journal of Membrane Science* 301, 180-189.
- Lee Y, Clark M. M, 1998. *Modeling of flux decline during crossflow ultrafiltration of colloidal suspensions*, *Journal of Membrane Science*, 149, 181\_202.
- Lee J, Ahn W. Y, Lee C. H, 2001. *Comparison of the filtration characteristics between attached and suspended growth microorganisms in submerged membrane bioreactor*, *Water Research*, 35, 2435–2445.
- Lee W, Kang S, Shin H, 2003. *Sludge characteristics and their contribution to microfiltration in submerged membrane bioreactors*, *Journal of Membrane Science*, 216 (1–2) 217–227.
- Leiknes, T., Ivanovic, I., 2008, *Impact of aeration rates on particle colloidal fraction in the biofilm membrane bioreactor (BF-MBR)*, *Desalination* 231, 182-190.

- Leitão, R., 2004, *Robustness Of Uasb Reactor Treating Sewage Under Tropical Conditions*, Thesis Doctoral, Wageningen University, Wageningen, Netherlands.
- Lin, H., Zhang, M., Wang, F., Meng, F., Liao, B.Q., Hong, H., Chen, J., Gao, W., *A Critical Review of Extracellular Polymeric Substances (EPSs) in Membrane Bioreactors: Characteristics, Roles in Membrane Fouling and Control Strategies*, Journal Of Membrane Science, 2014
- Lin C.Y., Noike T., Sato K. Ve Matsumoto J.,1987, *Temperature Characteristic Of The Methanogenesis Process In Anaerobic Digestion*. Water Science Technology, 19,299-310.
- Lin K.C., Yang Z., 1991, *Technical Review On The Uasb Process*, Intern J. Enviromental Studies, 39, 203-222.
- Liu Y., Liu Z., Zhang A., Chen Y., Wang X., 2012, *The role of EPS concentration on membrane fouling control: Comparison analysis of hybrid membrane bioreactor and conventional membrane bioreactor*, Desalination 305, 38-43.
- Lyko, S., Wintgens, T, Melin, T., 2004, *Möglichkeiten der Membranbioreaktor – Technologie hinsichtlich der Eliminierung endokrin wirksamer Substanzen aus Abwasser*, Bremer Colloquium Produktionsintegrierte Wasser-/Abwassertechnik 2004, (13 – 14 Eylül 2004, Bremen), Das IUW, Universität Bremen und die GVC/DECHEMA FB “SuPER”, C–53.
- Lyko S, Al–Halbouni D, Wintgens T, Janot A, Hollender J, Dott W, Melin T, 2007. *Polymeric compounds in activated sludge supernatant – characterisation and retention mechanisms at a full–scale municipal membrane bioreactor*, Water Research, 41 (17) 3894–3902.
- Lyko S, Wintgens T, Al–Halbouni D, Baumgarten S, Tacke D, Drensla K, Janot A, Dott W, Pinnekamp J, Melin T, 2008. *Long–term monitoring of a full–scale municipal membrane bioreactor – characterisation of foulants and operational performance*, Journal of Membrane Science, 317 (1–2) 78–87.
- Mağden, K.A., 2010. *Aerobik Granül Çamurun Oluşumu ve Yapısının İncelenmesi*, İstanbul Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul
- Mccarty, P.L., 1964, *Anaerobic Waste Treatment Fundamentals*, Part II. Toxic Materials And Their Control, *Public Works*, 95, 12, 91-94.
- Mccarty, P.L. Ve Mckinney, R.E., (1961). *Salt Toxicity In Anaerobic Treatment*, Journal Of Water Pollution Control Federation, 33, 4, 399-415.
- Mccarthy, P., 2010, *Energy Production From Waste Using The Anaerobic Membrane Bioreactor (Anmbr) Process*, Water Technologies Symposium (Watertech 2010)April 21april 21--23, 2010 Fairmont Banff Springs, Canada.

- Membrane Element Autopsy Manual, U.S. Department Of The Interior Bureau Of Reclamation Technical Service Center Environmental Resources Services Water Treatment Engineering And Research Group, 1996.
- Metzger U, Le-Clech P, Stuetz R. M, Frimmel F. H, Chen V, 2007. *Characterisation of polymeric fouling in membrane bioreactors and the effect of different filtration modes*, Journal of Membrane Science, 301 (1–2) 180–189.
- Meng, F.G., Zhang, G.M., Yang, F.L., Zhang, S.T., Li, Y.S and Zhang, X.W. 2006. *Identification of activated sludge properties affecting membrane fouling in submerged membrane bioreactor*. Separation And Purification Technology, 51(1), 95-103.
- Meng, F., Hang, H., Yang, F. and Filial, F., 2007. *Characterization of cake layer in submerged membrane bioreactor*, Environmental Science Technology, 41, 4065-4070.
- Meng, F.G., Chae, S.R., Drews, A., Kraume, M., Shin, H.S., Yang, F.L. 2009. *Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): membrane fouling and membrane material*. Water Research 43(6), 1489–1512.
- Metcalf And Eddy 2003. *Wastewater Engineering Treatment Disposal Reuse*, McRaw Hill Inc., New York, USA.
- Mielcke, J., Ried A., Kampmann, M., 2004, *Ozonung und kombinierte Oxidationsverfahren – Techniken zur Eliminierung von Pharmaka in Abwässern*, Bremer Colloquium Produktionsintegrierte Wasser-/Abwassertechnik 2004, (13 – 14 Eylül 2004, Bremen), Das IUUV, Universität Bremen und die GVC/DECHEMA FB “SuPER”, C–95.
- Mignone, N.A., 2005, *Biological Inhibition / Toxicity Control In Municipal Anaerobic Digestion Facilities*, Journal Water Pollution Control Federation, 37: 392–406.
- Mulder M, 1991. Basic principles of membrane technology, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- Mulder, M., 1996, *Basic Principles of Membrane Techology*, Kluwer Aacademic Publishers, The Netherlands, 0–923–4248–8.
- Muller, E.B., Stouthamer, A.H., Verseveld, H.W., Eikelboom, D.H., 1995. *Aerobic domestic wastewater treatment in a pilot plant with complete sludge retention by cross-flow filtration*, Water Research, 29(4), 1179-1189.
- Ng H. Y, Tan T. W, Ong S. L, 2006b. *Membrane fouling of submerged membrane bioreactors: impact of mean cell residence time and the contributing factors*, Environmental Science and Technology, 40 (8) 2706–2713.

- Ng C. A, Sun D, Fane A. G, 2006a. *Operation of membrane bioreactor with powdered activated carbon addition*, Separation Science and Technology, 41 (7) 1447–1466.
- Ostrem, K., 2004, *Greening Waste: Anaerobic Digestion For Treating The Organic Fraction Of Municipal Solid Wastes*, Thesis (M.S.), Earth Engineering Center, Colombia University, 59s
- Öktem, Y., 2003, *İlaç Atıksularının Tek Ve İki Kademeli Anaerobik Arıtımında Sistem Performanslarının Karşılaştırılması*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Öztürk, İ., 1999, *Anaerobik Bioteknoloji Ve Atık Arıtımındaki Uygulamaları*, Su Vakfı, İstanbul.
- Öztürk, M., 2005, *Hayvan Gübresinden Biyogaz Üretimi*, Çevre Ve Orman Bakanlığı Yayınları, Ankara.
- Öztürk, İ., 2007, *Anaerobik Arıtma ve Uygulamaları*, Genişletilmiş 2. Baskı., Su Vakfı, İstanbul, 978-975-6455-30-2.
- Padmasiri, S.I., Zhang, J., Fitch, M., Norddhal, B., Morgenroth, E. and Raskin, L., 2007. *Methanogenic population dynamics and performance of an anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) treating swine manure under high shear conditions*. Water Research, 41, 131-144.
- Quanta FEG 200 User Manual, 2013
- Rajeshwari, K.V., Balakrishnan, M., Kansal, A., Kusum L. ,Kishore, V.V.N. 2000, *State-Of-The-Art Of Anaerobic Digestion Technology For Industrial Wastewater Treatment*, Renewable And Sustainable Energy Reviews, 4, 135-156
- Rosenberg, M., Barki, M., Bar-Ness, R., Goldberg, S., 1991, *Biofouling: The Journal of Bioadhesion and Biofilm Research*, Volume 4, Issue 1-3, 121-128
- Rosenberger, S., Evenblij, H., Te Poele, S., Wintgens, T., & Laabs, C., 2005. *The importance of liquid phase analyses to understand fouling in membrane assisted activated sludge processes - six case studies of different european research groups*, Journal of Membrane Science, 263(1-2), 113-126.
- Rosenberger, S., Laabs, C., Lesjean, B., Gnirss, R., Amy, G., Jekel, M. and Schrotter, J.C., 2006. *Impact of colloidal and soluble organic material on 121 membrane performance in membrane bioreactors for municipal wastewater treatment*. Water Research, 40(4), 710-720.
- Saraphiroma, P., Reungsangb, A., 2011, *Biological Hydrogen Production From Sweet Sorghum Syrup By Mixed Cultures Using An Anaerobic Sequencing*

*Batch Reactor (Asbr)*, International Journal Of Hydrogen Energy, Volume 36, Issue 14, July 2011, Pages 8765–8773.

Seghezo, L., Zeeman, G., Lier, J.B., Hamelers, H.V.M., Lettinga, G., Review, 1998, *The Anaerobic Treatment Of Sewage In Uasb And Egsb Reactors*, Bioresource Technology, V. 65, P.175-190.

Sert D., 2006, *İlaç Endüstrisi Atıksularında Fenton Prosesi İle Renk Ve Koi Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi

Speece R.E., 1996, *Anaerobic Biotechnology For Industrial Wastewaters*, Archae Press. United States Of America, 394.

Stumpf M., Ternes T.A., Haberer K., Seel P., Baumann, W., *Determination of pharmaceuticals in sewage plants and river water*, Vom Wasser, 86, 291-303, (1996).

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (Skky), [Online], 2008

Sun B.S., Zhang H.F., Qi G.S., 2006. *Comparison of sludge filtration characteristics between a membrane bioreactor and a conventional activated sludge process*. Huan Jing Ke Xue, 27, 315-318.

Tarnacki, K., Lyko, S., Wintgens, T., Melin, T., Natau, F., 2005, *Impact of extracellular polymeric substances on the filterability of activated sludge in membrane bioreactors for landfill leachate treatment*, Desalination 179, 181-190.

Tran, T., Bolto, B., Gray, S., Hoanga, M., Ostarcevic, E. *An autopsy study of a fouled reverse osmosis membrane element used in a brackish water treatment plant*, Water Research 41 (2007) 3915 – 3923

Ubay, G., 1993, *Eysel Atıksuların Havasız Biyolojik Arıtımı Üzerine Bir Araştırma*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul.

Ubay, T.G., 2004, *Anaerobic Treatment Of Domestic Wastewaters In Upflow Sludge Blanket Reactors*, *Journal Of Science*, Vol:17 (2), Pp. 141-154.

United Tech, I., 2003, *Anaerobic Digestion*, Uti Web Design.

USEPA., 1982, *Development Document For Effluent Limitations Guidelines And Standarts For Pharmaceutical Point Source Category*, 440, 1-82.

USEPA., 1998, *Pharmaceutical Manufacturing Category Effluent Limitations Guidelines, Pretreatment Standards, and New Source Performance Standards; Final Rule*, Federal Register: September 21, 1998, Volume 63, Number 182.

Wang, X.M., Li, X.Y. and Huang, X., 2007. *Membrane fouling in a submerged membrane bioreactor (SMBR): Characterization of the sludge cake and its*

- high filtration resistance*, Separation and Purification Technology, 52, 439-445.
- Wang, J.W., Hua, F.L., Tsang, Y.F., Chan, S.Y., Chua, H., Sin, S.N., 2006, *Performance study of ceramic microfiltration membrane for oily wastewater treatment*, Chemical Engineering Journal.
- Yıldız, H., 2013, *Maya Proses Atıksuyundan Anaerobik Membran Biyoreaktör İle Uçucu Yağ Asidi Üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği A.B.D
- Yılmaz, T., 2004, *Yukarı Akışlı Anaerobik Çamur Örtü Ve Anaerobik Filtre Reaktörlerinde Siyanür Giderimi*, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Yiğit, N.Ö., 2007, *Membran Biyoreaktörü ile (MBR) Evsel Atıksu Arıtımı*, Doktora Tezi, T.C. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Yoon S. H, Collins J. H, Musale D, Sundararajan S, Tsai S. P, Hallsby G. A, Kong J. F, Cachia P, 2005. *Effects of flux enhancing polymer on the characteristics of sludge in membrane bioreactor process*, Water Science Technology, 51 (5-6) 151–157.
- Yoon S. H, Collins J. H, 2006. *A novel flux enhancing method for membrane bioreactor (MBR) process using polymer*, Desalination, 191(1–3), 52–61.
- Yoon S. H, Collins J. H, Dave B, Koppes J, 2007. *Use of modified cationic polymers for the reduction of membrane fouling in membrane bioreactor*, in: Fourth IWA International Membranes Conference, Harrogate.
- You H. S, Huang C. P, Pan J. R, Chang S. C, 2006. *Behavior of membrane scaling during crossflow filtration in the anaerobic MBR system*, Separation Science and Technology, 41 (7) 1265–1278.
- Yun M. A, Yeon K. M, Park J. S, Lee C. H, Chun J, Lim D. J, 2006. *Characterization of biofilm structure and its effect on membrane permeability in MBR for dye wastewater treatment*, Water Research, 40 (1) 45–52.
- Zayen, A., Mnif, S., Aloui, F., Fki, F., Loukil, S., Bouaziz, M., Sayadi, S., 2010, *Anaerobic Membrane Bioreactor For The Treatment Of Leachates From Jebel Chakir Discharge In Tunisia*, J Hazard Mater, 177,918-923.
- Zenon Environmental Inc., 2002. www.zenon.com, Oakville, Ontario, Canada.
- Zhang, J., Chua, H.C., Zhou, J., Fane, A.G., 2006. *Factors affecting the membrane performance in submerged membrane bioreactors*. Journal of Membrane Science 284 (1–2), 54–66.

- Zhang J. S, Chuan C. H, Zhou J. T, Fane A. G, 2006b. *Effect of sludge retention time on membrane bio\_fouling intensity in a submerged membrane bioreactor*, Separation Science and Technology, 41 (7) 1313–1329.
- Zhang K, Choi H, Dionysiou D. D, Sorial G. A, Oerther D. B, 2006c. *Identifying pioneer bacterial species responsible for biofouling membrane bioreactors*, Environmental Microbiology, 8 (3) 433–440.
- Zhang S, Yang F, Liu Y, Zhang X, Yamada Y, Furukawa K, 2006d. *Performance of a metallic membrane bioreactor treating simulated distillery wastewater at temperatures of 30 to 45°C*, Desalination, 194 (1–3) 146–155.
- Zhang, J., Padmasiri, S. I., Fitch, M., Norddahl, B., Raskin, L., & Morgenroth, E. 2007. *Influence of cleaning frequency and membrane history on fouling in an anaerobic membrane bioreactor*. Desalination, 207(1-3), 153-166.
- Zhang S. T, Qu Y. B, Liu Y. H, Yang F. L, Zhang X. W, Furukawa K, Yamada Y, 2005b. *Experimental study of domestic sewage treatment with a metal membrane bioreactor*, Desalination, 177 (1–3) 83–93.
- Zhou H, Smith D. W, 2002. *Advanced technologies in water and wastewater treatment*, J. Environmental Engineering Science, 1, 247\_264.
- Zhou X. H, Shi H. C, Cai Q, He M, Wu Y. X, 2008. *Function of self\_forming dynamic membrane and biokinetic parameters' determination by microelectrode*, Water Research, 42 (10–11) 2369–2376.

## ÖZGEÇMİŞ



### Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Ahmet Murat Bacaksız
Uyruğu	T.C.
Doğum tarihi, Yeri	Şahinbey, 26.02.1989
Telefon	5057588444
e-mail	muradab11@gmail.com

### Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Yüksek Lisans	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/ Çevre Müh. Anabilim Dalı	2014
Lisans	Süleyman Demirel Üniversitesi/Çevre Mühendisliği	2011
Lise	Bahçelievler Çok Programlı Lisesi	2006