

Aerobik Membran Biyoreaktörde Sülfür Oksidasyonunun ve Filtrasyon Performansının İncelenmesi

Zeynep Tayran¹, Adem Yurtsever², Senem Teksoy Başaran³, Erkan Şahinkaya⁴

^{*1} İstanbul Medeniyet Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Çevre ve Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı, İSTANBUL

² Hasan Kalyoncu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi İnşaat Mühendisliği Bölümü, GAZİANTEP

^{3,4} İstanbul Medeniyet Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Biyomühendislik Bölümü, İSTANBUL

(Alınış / Received: 26.12.2019, Kabul / Accepted: 09.01.2020, Online Yayınlanma / Published Online: 01.04.2020)

Anahtar Kelimeler
Aerobik Membran
Biyoreaktör
Sülfür oksidasyonu
Kirlenici karakterizasyonu

Öz: Bu çalışmada laboratuvar ölçekli bir aerobik membran biyoreaktörde (MBR) sülfür oksidasyon verimi ve filtrasyon performansı incelenmiştir. Bunun için sentetik asidik maden sızıntı suyu arıtımı amaçlı işletilen sülfat indirgeyen anaerobik MBR (SanMBR) çıkış suları sülfür oksitleyen MBR'ye (SoxMBR) beslenerek, yüksek filtrasyon akı değerlerinde (8-30 L/m².saat) sülfür oksidasyon ve organik madde giderim veriminin tespit edilmesinin yanı sıra, membran tıkanma durumunun takibi, reaktör içinde ve membran yüzeyinde organik ve inorganik kirlenicilerin tayini ve çamurun özellikleri üzerinden değerlendirmeler yapılmıştır. SoxMBR ile süzültüde sülfür konsantrasyonu 1 mg/L'nin altında olacak şekilde oldukça yüksek sülfür oksidasyon ve organik madde giderim verimleri elde edilmiş, yüksek akılarda işletim sırasında dahi sınırlı sayıda kimyasal yıkama ihtiyacı görülmüştür.

Investigation of Sulfide Oxidation and Filtration Performance of an Aerobik Membrane Bioreactor

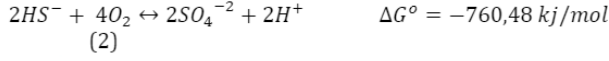
Keywords
Aerobic Membrane
Bioreactor
Sulfide oxidation
Foulant characterization

Abstract: This study investigated sulfide oxidation efficiency and filtration performance of a laboratory scale aerobic membrane bioreactor (MBR). For this purpose, effluent of an anaerobic MBR (SanMBR) that treated synthetic acidic mine drainage was fed to the sulfide oxidizing MBR (SoxMBR) and the system was operated at high filtration flux values (8-30 L/m².s) while sulfide oxidation and organic matter removal efficiencies were determined and evaluations were made based on characterization of organic and inorganic membrane foulants and sludge properties. High sulfide oxidation and organic matter removal efficiencies were achieved in SoxMBR that was operated at high filtration flux values with limited number of chemical cleaning requirements.

1. Giriş

Kağıt hamuru ve kağıt üretimi, petrokimya tesisleri, madencilik aktiviteleri sırasında oluşan asidik sızıntı suları gibi birçok endüstriyel kaynaklı atıksularda yüksek konsantrasyonlarda sülfat bulunabilmektedir [1]. Anaerobik koşullar altında ve organik madde varlığında atıksulardaki bu sülfat sülfüre dönüşmektedir. Kötü kokulu, toksik ve korozif olması nedeniyle, sülfürün bu atıksulardan giderilmesi gerekmektedir. Atıksulardan sülfür giderimi için fizikokimyasal ve biyolojik prosesler kullanılmakla birlikte daha ekonomik ve etkili olması nedeniyle biyolojik yöntemlerin kullanımı daha umut verici bir proses olarak göze çarpmaktadır [2].

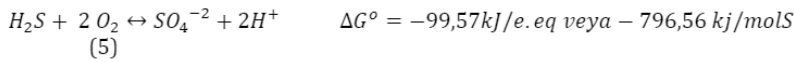
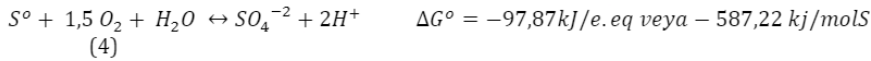
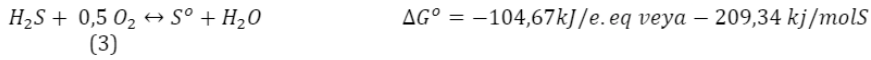
Biyolojik oksidasyon çalışmalarında sülfür, ortamda var olan oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak elementel kükürt (S^0) ya da sülfata okside olmaktadır (Reaksiyon 1-2). Yapılan çalışmalar, sınırlı miktarlarda oksijen sağlanması durumunda ($CO: <0,1$ mg/L) atıksudaki sülfürün elementel kükürde, yüksek miktarda oksijen verilmesi durumunda ise sülfata okside olduğunu göstermiştir [3].



Son yirmi yılda, arıtımı zor atıksuların deşarj kriterlerini karşılayacak mertebede artırılabilmesini sağlayan ve geri kullanım olanakları oluşturan membran biyoreaktörler (MBR) üzerine yoğun çalışmalar yürütülmektedir. Aktif çamur prosesi ile membran prosesinin bir birleşimi olan MBR'ler, sistemde kullanılan membran sayesinde mikroorganizmaların tamamen sistem içerisinde kalmasını sağlamasından dolayı önemli bir avantajlara sahiptir [4]. Evsel ve endüstriyel atıksuların arıtılmasında aerobik MBR prosesleri oldukça sık bir şekilde kullanılmakla birlikte, membran fiyatlarının halen yüksek olması ve membranların sık sık kirlenerek fiziksel ve kimyasal yıkamaya ihtiyaç duymaları, özellikle UF membranlarda akının çok düşük olması MBR'lerin yaygın kullanımını sınırlayan en önemli etkenlerdir [5]. Bu nedenlerle de özellikle membran tıkanmalarına yönelik olarak oldukça fazla sayıda araştırma yapılmaktadır. Ancak sülfür oksidasyonu yapan aerobik bir MBR işletimine dair herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

Sülfür içeren atıksular; sülfat içeren atıksuların sülfüdojenik artımları sırasında oluşabileceği gibi, petrokimya endüstrilerinde, viskoz naylon üretiminde, kömürün gazifikasyonu gibi proseslerde üretilebilir. Örnek olarak asidik maden sızıntı sularının (AMS) arıtımı sırasında, ilave edilen organik madde ile sülfat indirgenme gerçekleşir ve sülfür üretilir. Üretilen sülfür ile metaller çöktürülerek ortamdaki uzaklaştırılır [6]. Fakat ortamdaki fazla sülfürün giderilmesi gerekmektedir. AMS arıtımı gerçekleştirilen reaktörlerde sülfür konsantrasyonu kısmen yüksek tutularak ani metal yüklemelerine karşı bir tampon etkisi oluşturulur. Şartlara bağlı olarak bu reaktörlerde sülfür konsantrasyonları 600-800 mg/L seviyelerine kadar çıkabilir [7]. Dolayısıyla uygun arıtma yöntemleriyle sülfürün giderilmesi gerekmektedir [8].

Bu kapsamda en uygun biyoteknolojik yaklaşımlardan biri sülfür-oksitleyen bakterilerin (SOB) kullanımınıdır. Bu bakterilerin basit nütrient ihtiyaçları olup, indirgenmiş sülfürü elektron verici, oksijeni de elektron alıcı olarak kullanarak ototrofik bir şekilde büyümektedir. Reaksiyon neticesinde oluşacak kükürtlü ürünün akıbeti ise, sülfür ve oksijen konsantrasyonlarına bağlı olarak değişmektedir. Aşağıda farklı ara ürün oluşumları için reaksiyonlar özetlenmiştir [8].



Yukarıdaki denklemlerden de görüldüğü gibi sülfürün sülfata oksidasyonu, oksitlenen mol S başına daha fazla enerji üretmekte olup, sülfürün limitli olduğu koşullarda sülfat üretilecektir. Bununla birlikte S^0 üretimi daha fazla istenebilir, çünkü S^0 üretimi 4 kat daha az oksijene ihtiyaç duymaktadır. Bu kapsamda oksijen konsantrasyonunun düşürülmesi elementel kükürt üretimini tetikleyecektir. Örnek olarak, Lohwacharin ve Annachhatre [3] oksijen sınırlı koşullarda (0,2-1 mg/L) hava-kaldırılmalı bir reaktörde sülfür oksidasyonunu çalışmıştır. Yaklaşık olarak oksitlenen sülfürün %90'ı kükürte gitmiştir. Krishnakumar vd. [9] Thiobacillus denitrificans ile sülfür oksidasyonunu ters akışkan yataklı reaktörde araştırmış olup, reaktör 250 mg/L sülfür ile beslenmiştir. Yükleme hızının 11 kg sülfür/(m³.gün) olması durumunda pH kontrollü ortamda oksitlenen sülfürün %95'i elementel kükürt olarak geri kazanılmıştır.

Celis-García vd. [10] tarafından yapılan bir çalışmada ise biyolojik sülfat indirgenmesi ve sülfür oksitlenmesi eş zamanlı olarak çalışılmıştır. Reaktöre oksijen vererek oksijen konsantrasyonu 0,12 mg/L seviyesinde tutulmuştur. Bu durumda %50 elementel kükürt üretimi gözlenmiştir.

Sahinkaya vd. [8] tarafından yapılan çalışmada ise oldukça yenilikçi bir membran biyofilm reaktör kullanılmıştır. Oksijen kontrollü olarak bir hidrofobik membrandan kabarcık üretmeden verilmiş ve membran etrafına tutunan biyofilm ile sülfür oksidasyonu gerçekleştirilmiştir. Şartlara bağlı olarak sülfür oksidasyon performansı %37-99 arasında değişmiş olup, sülfürün elementel kükürte oksidasyon performansı ise %64-89 arasında olmuştur. Sülfürün elementel kükürte oksidasyon performansı; sülfür yükleme hızına, oksijen akısına ve HRT'ye bağlı olarak değişmiştir.

Başka bir çalışmada ise Tang vd. [11] tarafından sülfür, KOİ ve nitrat giderimi için biyofilm reaktörlerde ototrofik ve heterotrofik prosesleri incelemiştir. Bu amaç için bir petrol rezervuarından elde edilen kültür kullanılarak üç farklı biyoreaktörde sülfür ve nitrat yükleme hızlarının ve oranlarının sülfür, nitrat ve asetat giderimine etkileri incelenmiştir. Biyofilm kullanılması durumunda süspanse haldeki bakterilere kıyasla performansın önemli derecede arttığını vurgulamışlardır. Ototrofik koşullar altında maksimum sülfür ve nitrat giderim hızları, sırasıyla, 30 ve 24,4 mM/saat olarak belirlenmiştir. Asetat ve sülfür varlığında bakterilerin ilk olarak sülfürü tercih ettikleri ve ancak yeterli nitrat sağlanırsa sülfür oksidasyonu tamamlandıktan sonra asetat oksidasyonu gerçekleştirilebilmiştir. Dolayısıyla, nitrat/sülfür molar oranının 0,7 veya daha yüksek olması durumunda ancak asetat oksidasyonu gerçekleşmiştir. Sülfürün sülfata oksidasyonu nitrat/sülfür molar oranının 0,34'ten 3,98'e artmasıyla %0'dan %66'ya artmıştır. Gözlenen en yüksek nitrat ve asetat giderim hızlarıysa bekleme süresinin 0,8 saat olması durumunda heterotrofik koşullar altında 183,4 ve 88 mM/saat olarak belirlenmiştir.

Yukarıda görüldüğü gibi farklı reaktör tipleriyle sülfür oksidasyonu aerobik şartlarda araştırılmıştır. Bununla birlikte, anaerobik asidik maden sızıntı suyu arıtma prosesleri çıkışında kalan sülfürün giderilmesi için aerobik membran biyoreaktör kullanan bir çalışmaya rastlanmamıştır. Özellikle anaerobik reaktör çıkışında arsenik bulunması durumunda sistem performansının ve membran tıkanma özelliklerinin incelenmesine yönelik bir çalışmaya literatürde rastlanmamıştır. Bu kapsamda, bu çalışmanın amacı, AMS'nin sülfat indirgeyen bakteriler tarafından biyolojik olarak anaerobik MBR'de artırılması sırasında oluşan yüksek konsantrasyonlarda sülfür içeren süzüntü suyunun aerobik MBR'de artırılması, sülfür oksidasyon veriminin ve membran filtrasyon performansının incelenmesidir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Sülfür Oksitleyen Aerobik Membran Biyoreaktör (SoxMBR) Sistemi

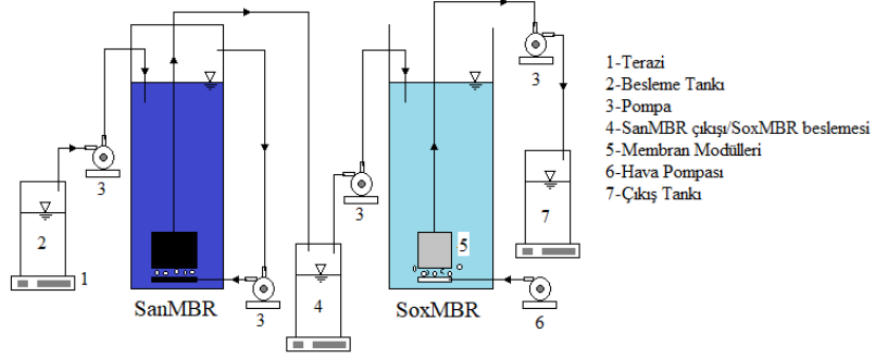
Çalışmada laboratuvar ölçekli bir sülfür oksitleyen aerobik membran biyoreaktör (Sox-MBR) kurularak işletilmiştir (Şekil 1). SoxMBR, toplam 4,26 L hacme ve 2,5 L aktif hacme sahiptir. Membran biyoreaktörde, modül başına toplam aktif alanı 0,01 (işletmenin ilk 68 günü) veya 0,0072 m² olan pleksiglas modül üzerine sabitlenmiş, 0,02 µm gözenek çaplı düz tabaka polyethersülfon (PES) ultrafiltrasyon membran kullanılmıştır. Çalışmanın son periyodunda (171-180 günler), iki taraflı membranın bir yüzeyi kapatılarak toplam aktif alan 0,0036 m²'ye düşürülerek HRT değiştirilmeden akının değiştirilmesi sağlanmıştır.

SoxMBR'ye sabitlenmiş probalar ile pH ve çözünmüş oksijen (ÇO) değerleri izlenmiştir. Reaktöre tabanından difüzör ile hava verilmesi sonucu reaktör içindeki ÇO konsantrasyonu 2-5 mg/L arasında (ortalama 3 mg/L) tutulmuş, reaktörde tam karışım sağlanmış, ayrıca spesifik havalandırma ihtiyacı (SAD_m) 12-15 m³/m²-membran/saat değerinde tutularak hava kabarcıkları ile membranın fiziksel olarak sürekli temizlenmesi ve kek tabakasının sıyrılması sağlanmıştır.

SoxMBR İstanbul Atık su Arıtma Tesisi'nden alınan aerobik aktif çamur ile başlangıç AKM konsantrasyonu yaklaşık 8,4 g/L olacak şekilde devreye alınmıştır.

Reaktör, peristaltik pompa vasıtasıyla süzüntü hattında vakum oluşturularak sabit akı elde edilecek şekilde işletilmiştir. Vakum hattında bulunan basınç sensörü ile membran tıkanması izlenmiştir. Basınç artışını minimize etmek üzere vakum pompası zaman rölesi yardımıyla sistem 5 dakika filtrasyon, 1 dakika rahatlama döngüsünde işletilmiştir. Reaktör sıcaklık kontrollü bir odada 35±2 °C'de işletilmiştir.

Reaktör içerisindeki pH, CO ve basınç değişimleri otomatik olarak bilgisayar aracılığıyla izlenmiş olup, anlık olarak kayıt altına alınmıştır.



Şekil 2. Sülfür oksitleyen MBR (SoxMBR) sistemi

2.2. SoxMBR İşletim Koşulları

SoxMBR, sentetik asidik maden sızıntı suyu ile beslenen sülfat indirgeyen anaerobik MBR (SanMBR) çıkışı suyu ile beslenmiştir. Dolayısıyla giriş atıksu kompozisyonu SanMBR işletme koşullarına bağlı olarak değişim göstermiştir. Başlangıç aşamasında, reaktörde sülfür oksidasyonunu sağlayacak mikroorganizmaların zenginleştirilmesi amacıyla, metalsiz beslenen SanMBR çıkış suyuyla beslenmiş, reaktörün stabil işletimi sağlandıktan sonra test sürecine geçilmiştir (veri gösterilmemiştir). SoxMBR, toplam 180 gün işletilmiş olup, farklı akı, çamur yaşı (SRT), SADm değerlerinde işletmenin SoxMBR performansına etkileri gözlenmiştir. Çalışma süresince test edilen işletme koşulları Tablo 1'de özetlenmiştir.

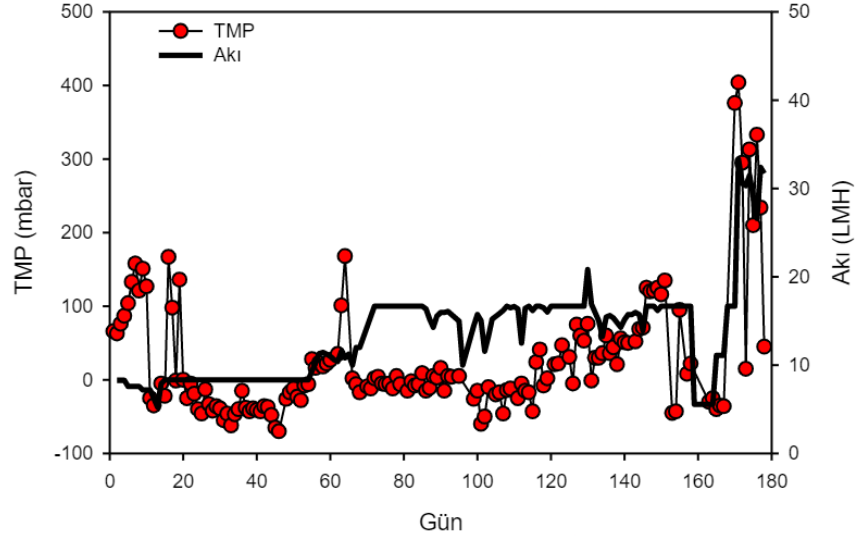
Tablo 1. SoxMBR işletme koşulları

Günler	1-55	56-170	171-180
HRT (Gün)	1,3±0,1	1±0,3	1±0,1
Akı (L/m ² .saat)	8,1±0,5	15±3,0	31±2,0
SRT (gün)	∞	∞	60
SADm (m ³ /m ² .h)	12	13	15
KOİ giriş (mg/L)	119± 81	202± 183	98±82
Sülfür giriş (mg/L)	354±132	395± 100	580± 206
Sülfat giriş (mg/L)	532±198	389±272	313±194
Metal giriş (mg/L)	Fe: 0,24±0,010; Cu: 0,32±0,004; Zn: 0,28±0,010; Co: 0,001±0,001; Mn: 0,41±0,320; As: 0,70±0,240		

SoxMBR; SanMBR'ın çıkış suyuyla beslenmekte olduğu için nispeten düşük giriş KOİ konsantrasyonlarında (100-200 mgKOİ/L), buna mukabil yaklaşık 600 mg/L'ye varan, genel olarak 300-530 mg/L arasında seyreden yüksek sülfür (HS^-) konsantrasyonlarında beslenmiştir. Böylelikle hem ototrofik hem de heterotrofik türlerin gelişmesine sebep olacak bir ortam oluşturmuştur. SanMBR'de genel olarak oldukça yüksek metal giderim verimleri elde edildiğinden SoxMBR girişinde arsenik ve mangan dışında metal konsantrasyonları oldukça düşüktür. Çalışmanın ilk 170 günü boyunca reaktör sonsuz SRT'de beslenmiş olup, sonrasında SRT değeri 60 güne düşürülmüştür.

SoxMBR işletimi boyunca reaktöre 1 - 1,5 L/dak. arasında değişen debide hava verilerek, hesaplanan teorik ihtiyaç olan 1,38 L/dak. değeri ile uyumlu bir işletme koşulu elde edilmiştir. Çalışma süresince SoxMBR'de çözülmüş oksijen (CO) 4,7±1,5 mg/L ve pH 8,1±0,2 aralığında seyretmiştir.

Çalışmada, ilk 55 gün $8,1 \pm 0,5$ LMH, sonraki 114 gün $15 \pm 3,0$ LMH ve işletmede 170. Günden sonra ise $31 \pm 2,0$ LMH olan akı değerleri test edilmiştir. İşletme süresince uygulanan akı değerleri ile reaktörde gözlenen TMP değişimi Şekil 2’de gösterilmiştir.



Şekil 2. SoxMBR işletimine ait akı ve TMP profili

SoxMBR'nin işletimi sırasında, tıkanma kontrolü için, reaktöre sürekli olarak verilen hava ile kek tabakası sıyrılmaya ve kek tabakası oluşumu önlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca, membran tıkanma durumu, vakum hattında bulunan basınç sensöründen elde edilen değerler üzerinden takip edilmiş, basıncın 350-400 mbar seviyelerine çıkması halinde fiziksel ve/veya kimyasal temizleme işlemi uygulanmıştır. Her durumda, önce fiziksel olarak sünger yardımıyla kek tabakasının sıyrılmaya çalışılmış, ardından çeşme suyu altında kalan kirlilik temizlenmiştir. Gerekli görüldüğünde bu işlemin sonrasında membran, gözeneklerdeki organik ve inorganik madde birikimine bağlı tıkanmanın giderilmesi amacıyla, ardışık olarak bazik (%0,1 NaOCl) ve asidik (pH=2 H₂SO₄) çözeltilere daldırılarak 1'er saat bekletilmiştir. Son olarak çeşme suyu ile durularak tekrar tekrar kullanılmıştır.

2.3. Filtrasyon özellikleri ve kirlenici karakterizasyonu

Sülfat oksitleyen aerobik çamurun filtrasyon özellikleri, viskozite, kapiler emme süresi (KES), spesifik filtrasyon direnci (SFD) ve süpernatant filtrelenabilirliği (SF) analizleri ile değerlendirilmiştir [12].

Çamur örneklerinin viskozitesi, viskozimetre (Brookfield, LVDV-E) ile ölçülen kayma hızı ve kayma gerilimi arasındaki bağıntıdan Bingham plastik modeli kullanılarak hesaplanmıştır [13]. KES ölçümleri KES (Triton Electronics Ltd., 304 M) aleti kullanılarak yapılmış, askıda katı madde (AKM) konsantrasyon değerlerine bölünerek normalize edilmiştir. SFD analizinde, Dereli vd. [12] çalışmasına göre, reaktör içinden alınan çamur numunesi 0,5-0,6 bar basınç altında karıştırma uygulanmaksızın 0,45 µm membran kullanılarak 30 dk filtre edilmiş ve zaman/süzüntü hacmi (t/V) ile süzüntü hacmi (V) grafiği çizilmiştir. Grafikte elde edilen eğim kullanılarak SFD değeri hesaplanmıştır. SF ise Dereli vd. [12] çalışmasından adapte edilerek, çamur numunelerinin 10 dak 4000 g'de santrifüjlenmesinden sonra, üst fazın kesikli filtrasyon sisteminde sabit basınç (0,5 - 0,6 bar) ve karıştırma uygulanarak 0,45 µm gözenek çaplı polietersülfon (PES) mikrofiltrasyon filtreleden geçirilmesi ile ilk 5 dak verisi hariç tutularak elde edilen ortalama süzüntü debisi (mL/min) olarak belirlenmiştir.

Filtrasyon dirençleri, TMP ile birlikte akı ve süzüntü suyun viskozitesi kullanılarak, aşağıdaki denklem yardımıyla direnç hesaplanmıştır [14,15].

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

J $m^3/(m^2.s)$ cinsinden akı değerini, TMP Pa olarak membran basıncını, μ ise Pa.s olarak viskoziteyi ve R ise $1/m$ cinsinden direnci göstermektedir. Toplam direnç, membran direnci (R_m), kek direnci (R_c) ve Por tıkanma direnci (R_f) değerlerinin toplamı olarak hesaplanmıştır.

Organik kirleticilerin karakterizasyonu için Şahinkaya vd. [16] çalışmasında tarif edilen yöntemler kullanılarak, Jel Permeasyon Kromatografisi (GPC) (Agilent 1260 Infinity) ve Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrofotometre-Zayıflatılmış Toplam Yansıma (FTIR-ATR) analizleri yapılmıştır. Süpernatant, süzüntü ve kek/jel tabakasından alınan numunelerde çözünmüş organik makromoleküllerin ortalama molekül ağırlıkları GPC ile analiz edilmiştir.

İnorganik membran kirleticilerinin belirlenmesi için Taramalı Elektron Mikroskopi Enerji Dağılımı X-ışını Spektroskopisi (SEM-EDS) (Philips-XL30SFEG) ve İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrofotometrisi (ICP-OES) (Perkin Elmer Optima 7000) analizleri yapılmıştır. Tıkanmış membranın yüzey morfolojisi doğrudan SEM görüntüsü ile gözlenirken, yüzeydeki inorganik kirleticilerin yarı-kantatif analizi için SEM ile birlikte EDS kullanılmıştır. Kek tabakasındaki inorganik bileşenler ayrıca İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrofotometrisi (ICP-OES) ile belirlenmiştir. Bunun için membran üzerinde biriken kek tabakası plastik spatül ile sıyrılarak, asit çözeltisi (2,000 mg/L sitrik asit) içinde 1 saat ultrasonik banyoda ekstraksiyon işlemi yapılmıştır. Elde edilen ekstratta Fe, Cu, Co, Mn, Zn, Ni, As, Ca, Mg ve Si analizleri yapılmıştır.

2.4. Analizler

Sülfat, sülfür (HS^-) ve KO_2 (metot No: 5220-A) ölçümlerinden önce numuneler 0,45 μm gözenek çaplı selüloz asetat şırınga filtreden süzülümüş ve standart yöntemlere göre ölçülmüştür [17]. Sülfat ölçümü için, baryum klorürlü türbidimetrik yöntem kullanılmıştır (Metot no: 4500-E) [17]. Askıda Katı Madde (AKM), Uçucu Askıda Katı Madde (UAKM) ve alkalinite konsantrasyonları (Metot No: 2320-B) standart yöntemlere göre ölçülmüştür [17].

Çözünmüş Mikrobiyal Ürün (SMP) ve Extraselüler Polimerik Madde (EPS) konsantrasyonları, ölçülen protein ve karbonhidrat fraksiyonlarının toplamı olarak ifade edilmiştir. SMP analizi için, alınan numune 10 dak. 4.000 rpm'de santrifüjlenmiş, üst fazı 0,45 μm gözenek çaplı filtreden süzülümüşür. Süzüntüde yapılan protein ve karbonhidrat analizi ile toplam SMP hesaplanmıştır. Karbonhidrat ve protein tayini için sırasıyla Fenol-sülfürik asit [18] ve Lowry [19] yöntemleri kullanılmıştır. EPS analizi için ise, santifüj sonrası kalan tortu iki kere yıkanarak, tuzlu çözeltide (0,5% NaCl) resüspanse edilmiştir. Elde edilen süspanسیون ısıl işlemden (1 saat boyunca 80 °C) geçirilerek yeniden santrifüjlenmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. SoxMBR performansı

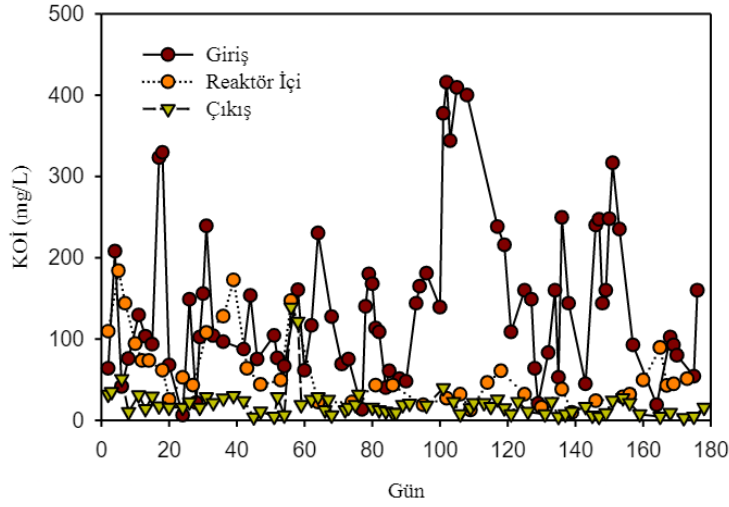
SoxMBR'ye beslenen SanMBR çıkış suları, işletme koşullarına bağlı olarak değişim göstermekle birlikte, reaktörde elde edilen yüksek organik madde oksidasyon verimi (ort. %90) nedeniyle oldukça düşük KO_2 konsantrasyonlarına sahip ve ağırlıklı olarak SMP ve uçucu yağ asitlerinden oluşan sular olmuştur.

SoxMBR'de de %98'lere varan ve ortalama %86 olan yüksek KO_2 giderim verimleri gözlenmiştir. SoxMBR giriş, reaktör içi ve süzüntü ortalama KO_2 konsantrasyonları sırasıyla, 144 ± 98 mg/L, 61 ± 45 mg/L ve 21 ± 21 mg/L olarak ölçülmüştür. SoxMBR'de izlenen KO_2 profilleri Şekil 3'te gösterilmiştir.

Anaerobik biyoreaktör çıkışında bulunan SMP'lerin aerobik ortamda arıtılabilirliği daha önce çalışılmış olup, arıtılabilirliklerinin molekül boyutuna bağlı olduğu, 1 kDa'dan küçük olmaları halinde arıtılabilirliğin zayıf (< %17) olması ile birlikte, ortalama %89'unun aerobik artımla giderilebileceği ortaya konmuştur [20].

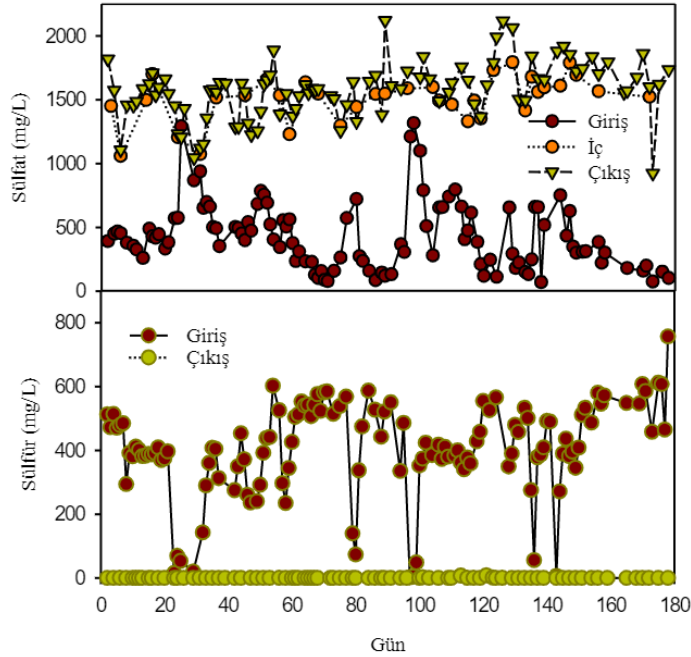
Buna ilaveten, önemli miktarda organik maddenin membran ve kek tabakası tarafından da tutulması söz konusudur. Membran üzerinde gelişen kek ve jel tabakası, aynı anda hem SMP'leri biyolojik olarak gidermekte hem de etkin gözenek çapının düşmesi nedeniyle reaktör içinde tutulumlarını artırmaktadır [21–23]. Hocaoglu ve Orhon [24] tarafından yapılan bir çalışmada MBR'de kullanılan membranın gözenek çapı 400 nm iken, membran üzerinde gelişen kek ve jel tabakası nedeniyle KO_2 giderimi için membranın etkin gözenek çapı 4-8 nm ve karbonhidrat giderimi için etkin gözenek çapı ise 14 nm olarak

belirlenmiştir. Ayrıca, membran tarafından çözünmüş organiklerin yaklaşık yarısının reaktör içerisinde tutulabildiği ve reaktörde daha uzun süre geçirmeleri nedeniyle yavaş parçalanmış organiklerin artılabirliklerinin arttığı ortaya konmuştur.



Şekil 3. SoxMBR Giriş, Reaktör İçi ve Süzüntü KOİ konsantrasyon profilleri

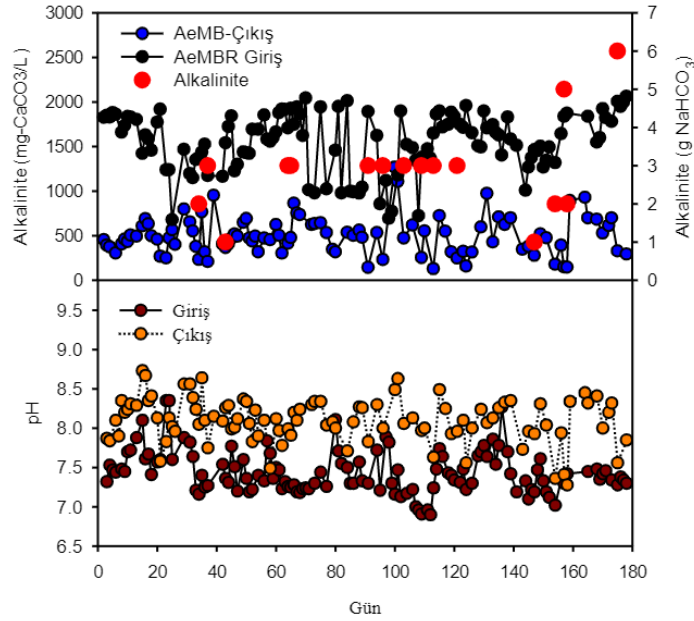
Literatürde de gösterildiği üzere, SoxMBR'de, ortalama %66 oranında membran ve kek tabakası etkin olmak üzere, oldukça yüksek KOİ giderimi elde edilmiştir. SoxMBR'de test edilen işletme koşullarında, girişteki 612 mg/L'ye varan ve yaklaşık 415 mg/L ortalama değerinde seyreden yüksek sülfür (HS^-) konsantrasyonlarına rağmen, çıkışta sülfür konsantrasyonu 1 mg/L'nin altında ölçülerek, sülfürün tam oksidasyonu başarıyla gerçekleştirilmiştir. Reaktöre giren sülfürün tamamının giderildiği kabul edilerek, Reaksiyon 2'ye göre çıkışta beklenen sülfat konsantrasyonları hesaplanarak ölçülen değerler ile kıyaslandığında, aralarındaki oranın $1,06 \pm 0,2$ olduğu görülmüştür.



Şekil 4. SoxMBR sülfür ve sülfat konsantrasyon profilleri

Çözünmüş oksijen (ÇO) konsantrasyonlarının kısıtlı olduğu hallerde SOB varlığında, kükürt (S^0) oluşumunun artarak, sülfat oluşumunun azaldığı daha önce gösterilmiştir [1,3,25]. Buna göre, test edilen işletme koşullarında genel olarak ÇO konsantrasyonunun 3 mg/L 'den yüksek olduğu, üretilen sülfürün sülfata oksitlendiği görülmüş, reaktör içinde ÇO kısıtına bağlı kükürt (S^0) oluşumunun gerçekleşmediği kabul edilmiştir. SoxMBR'de izlenen sülfür ve sülfat profilleri Şekil 4'te gösterilmiştir.

SoxMBR girişinde alkalinite konsantrasyonu $1560 \pm 327 \text{ mgCaCO}_3/\text{L}$ olup çıkışta bu değer $502 \pm 212 \text{ mgCaCO}_3/\text{L}$ olarak ölçülmüştür. pH değerleri ise giriş ve çıkışta sırasıyla $7,4 \pm 0,3$ ve $8,1 \pm 0,3$ olarak değişmiştir. Reaksiyon 2'de görüldüğü gibi 1 mol sülfür oksidasyonu ile 2H^+ iyonu üretilmekte, dolayısıyla alkalinite tüketimi $\text{mg H}_2\text{S-S}$ başına $3,125 \text{ mg CaCO}_3$ olmaktadır. Buna göre yaklaşık 415 mg/L olan ortalama giriş sülfür konsantrasyonunun oksidasyonu için yaklaşık $1300 \text{ mgCaCO}_3/\text{L}$ alkalinite tüketildiği kabul edilmiştir. Reaktör'de pH'nın $7-7,5$ aralığında olması ve güvenli işletimi için ise en az $200 \text{ mgCaCO}_3/\text{L}$ alkalinite olması istendiğinden toplam 15 gün kadar alkalinite ilavesi gerekmiştir. SoxMBR çıkışında alkalinite ortalama değeri yaklaşık 500 mg/L ölçülmüştür. SoxMBR'de alkalinite ve pH değişimi Şekil 5'te gösterilmiştir. Aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi koşullara bağlı olarak reaktöre $1,0$ ile $6,0 \text{ g NaHCO}_3$ ilave edilmiş olup, yaklaşık 250 ile 1500 mg/L CaCO_3 'a tekabül etmektedir.



Şekil 5. SoxMBR'de pH ve alkalinite değişim profili. Üstteki şekilde pH 1 nötral tutmak için ilave edilen alkalinite miktarı (g-NaHCO₃ olarak kırmızı yuvarlak sembol ile gösterilmiştir).

3.2. AKM, UAKM, SMP ve EPS değişimleri

AeMBR'da başlangıçta MLSS ve MLVSS konsantrasyonları 4485 ve 3340 mg/L olup MLSS ve MLVSS oranı %75 olarak tespit edilmiştir. Reaktör işletmesi boyunca MLSS ve MLVSS konsantrasyonları kısmi olarak artış göstererek 5430 ve 4375 mg/L değerlerine yükselmiştir. MLSS ve MLVSS oranı %80 olmuştur. 129 gün boyunca reaktörden çamur çekilmemiş olup SRT sonsuz olarak işletilmiştir. Buna rağmen MLSS ve MLVSS konsantrasyonlarında artış son derece düşüktür. Bunun en önemli nedeni ise; yukarıda da bahsedildiği gibi reaktör girişinde KOİ konsantrasyonu oldukça düşük olup, heterotrofik bakteriler için yüksek bir organik madde konsantrasyonu ortamda mevcut değildir. Yüksek sülfür konsantrasyonu ototrofik bakterilerin büyümesini sağlamakla birlikte ototrofik bakteriler için dönüşüm katsayısının (Y) düşük olması nedeniyle işletim süresince biyokütle konsantrasyonu yüksek oranda artış göstermemektedir. İşletmenin ilk 170 günü SRT sonsuzda işletilmiş sonrasında ise SRT 60 gün'e indirilmiştir. SRT'nin düşürülmesi proses performansına zarar vermemiş olup, AKM konsantrasyonu yaklaşık 5000 mg/L değerlerinden 4125 mg/L 'ye düşmüştür.

SoxMBR, SRT sonsuz ve 60 gün değerlerinde işletilirken, reaktör içi ve süzüntü ortalama SMP konsantrasyonları, sırasıyla, $10,57 \pm 6,67$ mg KOİ/L ve $6,81 \pm 5,96$ mg KOİ/L olup, toplam KOİ değerinin sırasıyla %6 ve %4'üne tekabül etmiştir. SMP'nin %36'sının membran tarafından tutulduğu gözlenmiştir. Çalışma boyunca ortalama EPS konsantrasyonu $32,38 \pm 18$ mg/g VSS olduğu görülmüştür. Literatürdeki birçok çalışmada EPS ve SMP'nin membran tıkanmasında önemli bileşenler olduğu rapor edilmiştir [5,15,26]. Bazı araştırmacılar, yüksek SRT değerlerinde membran tıkanmasının azaldığını fakat sonsuz SRT değerlerinde filtrelenebilirliğin düştüğünü rapor etmişlerdir [27]. Meng vd. [5] reaktörde bağlı EPS konsantrasyonunun kontrol edilebilmesi için SRT değerinin 20-50 gün arasında olması gerektiğini vurgulamıştır.

Ni vd. [28] tarafından yapılan çalışmada SRT değerinin artması ile birlikte reaktör içi SMP'nin, neredeyse tamamının biyokütleyle bağlı SMP fraksiyonu olacak şekilde konsantrasyonlarının da arttığı gösterilmiştir.

EPS çamur yumaklarını bir arada tutan en önemli bileşendir. Dolayısıyla EPS konsantrasyonunun artması kek direncini de arttırabilir [5]. Ayrıca, EPS'in hidrolizi neticesinde SMP'nin biyokütleyle bağlı fraksiyonu da artmakta olup membran yüzeyinde jel tabakasının gelişmesine ve membran tıkanmasına da neden olabilmektedir [29]. EPS konsantrasyonu besin içeriğine, reaktör işletim koşullarına, besin konsantrasyonuna bağlı olarak değişmekle birlikte, Moreau vd. [30] tarafından yapılan bir çalışmada, yüksek KOİ içeriğine sahip suların arıtımı sırasında 100-200 mg/g UAKM arasında olan EPS değerinin, tam ölçekli aktif çamur sistemlerinde 10-30 mg/g UAKM arasında değişebileceği belirtilmiştir.

Bu çalışmada belirlenen SMP ve EPS profilleri, literatürdeki ortaya konan değerler ile uyumlu olup SoxMBR filtrasyon performansına olan etkileri bir sonraki bölümde ayrıca tartışılmıştır.

3.3. SoxMBR filtrasyon performansı

SoxMBR işletimi sırasında akı değişikliği (8-31 LMH) yapılarak TMP değişimleri günlük kayıt altına alınmıştır (Şekil 2). Reaktör işletimi sırasında uzun bir süre TMP tıkanıklığa sebep olmayacak şekilde düşük değerlerde kalmıştır. Reaktör, yaklaşık 15 LMH gibi kısmen yüksek bir akıda işletilmesine rağmen TMP'de önemli bir artış gözlenmemiş ve kimyasal yıkama yapılmamıştır. Akının 30 LMH civarına yükselmesiyle birlikte TMP'nin de yükseldiği görülmüştür.

SoxMBR işletimi sırasında 52 gün 8,33 LMH akıda çalışılmıştır. İşletmenin ilk günlerinde akıda hızlı bir artış olmuş ve kimyasal yıkama yapılmıştır. Sonrasında ise 65. güne kadar tıkanma gözlenmemiş olup, TMP nin 200 mbar civarına yükselmesiyle yeniden bir temizlik yapılmıştır. Akı $15 \pm 2,69$ LMH'de 114 gün çalıştırılmış ve önemli bir tıkanık sorunu gözlenmemiş olup, akı $30,7 \pm 1,96$ LMH'e yükseltilmiştir. SoxMBR için kritik akı 30-40 LMH arası gözlenmiş olup, işletme sırasında akının 30 LMH civarına yani kritik akıya yakın bir seviyeye çıkarılmasıyla birlikte TMP değerleri hızlı bir şekilde 400 mbar seviyesine kadar artmıştır. Bu süreçte bir haftalık bir işletmede dahi hemen her gün membran temizliğine ihtiyaç duyulmuştur.

Yurtsever vd. [31] tarafından yapılan çalışmada, aerobik MBR'de benzer akılar elde etmiş olmasına karşılık, bu çalışmaya kıyasla reaktör içi ve süzüntüde daha yüksek SMP (sırasıyla 38 ± 11 mg/L ve 25 ± 8 mg/L) değerleri ölçülmüştür. Bu çalışmada TMP'nin daha stabil seyretmesinin temel nedeninin düşük SMP konsantrasyonları olduğu düşünülmektedir.

Genel olarak, AKM konsantrasyonunun membran filtrasyon performansına etkisi üzerine literatürde çelişkili sonuçlar bulunmaktadır [32]. Düşük AKM konsantrasyonlarında (<6 g/L), AKM konsantrasyonunun artmasıyla tıkanmanın azalacağı, AKM konsantrasyonunun 15 g/L değerinin üzerine çıkmasının ise tıkanmayı arttıracığı gözlenmiştir [33]. Bu çalışmada AKM konsantrasyonu genel olarak 4,0-6,0 g/L arasında kalmış olup, önemli bir tıkanma gözlenmemiştir.

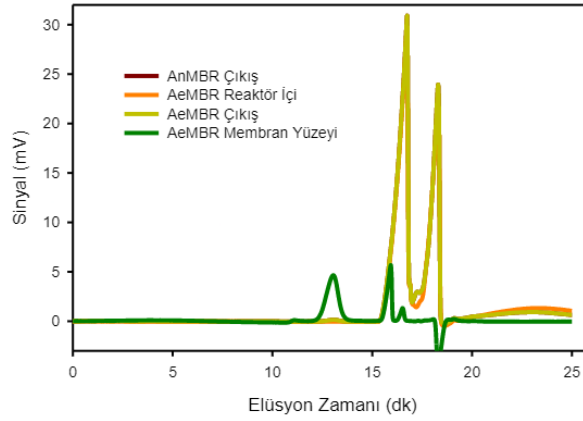
Reaktör işletiminin ilk günlerinde ve kritik akı değerinde işletim yapılan son 10 günde filtrasyon direncinin arttığı gözlenmiştir. Bu dönemde toplam direnç ortalama $5,3 \pm 2 \times 10^{11}$ 1/m olup, daha önceki çalışmalarda da [31,34] bildirildiği üzere anaerobik MBR'ye kıyasla daha düşüktür. Bunun nedeni, sülfür nedeniyle azalan AKM ve hava ile membran yüzeyinin sınırlanması etkisi ile kek tabakası oluşumunun çok sınırlı olması olarak düşünülmüştür.

3.4. Kirletici karakterizasyonu

Organik kirleticilerin karakterizasyonu için reaktör içi, süzüntü ve ekstrate edilmiş jel tabakası numunelerinin GPC analizleri yapılmıştır. Jel kolonun yüksek molekül ağırlığına sahip bileşikleri itmesi prensibine dayanan GPC analizinde, daha büyük moleküller kolondan önce çıkmakta, küçük moleküller ise detektör tarafından daha sonra görülmektedir.

GPC analizleri, SoxMBR'de oluşan jel tabakasındaki organik kirleticilerin polisakkarit veya polisakkarit benzeri organik maddelerden, protein ikincil yapıları olan Amid gruplarından, karboksilat ve karboksil asit gruplarının C-O gerilmelerinden oluştuğunu göstermiştir. Ayrıca, reaktörlerde SMP molekül boyutları tespit edilmiştir.

Çalışmanın 147 ve 154. günlerinden alınan numunelerden yapılan GPC sonuçlarına ait grafik Şekil 6'da gösterilmiştir. Giriş, reaktör içi ve süzüntü GPC profillerinde aynı piklerin gözlenmesi, membran üzerinde etkin bir kek tabakasının gelişmemesi ve sadece jel tabakasının gelişmesine bağlı olarak tıkanmanın çok sınırlı olması ile açıklanmıştır. Ayrıca, anaerobik MBR'de yüksek moleküler ağırlıklı organikler filtrasyon sırasında giderilerek, SoxMBR'ye yalnızca düşük moleküler ağırlıklı organiklerin girişi gerçekleşmiştir. Membran yüzeyinde gözlenen 1000 kDa'luk pik, kek ve jel tabakasında SMP ve EPS kaynaklı büyük moleküler ağırlıklı organik kirleticilerin varlığını göstermiştir. Literatürde de, özellikle yüksek molekül ağırlıklı organiklerin, organik maddenin biyodegradasyonu sırasında üretilen SMP ve EPS'ye bağlı olduğu rapor edilmiştir [22,35].



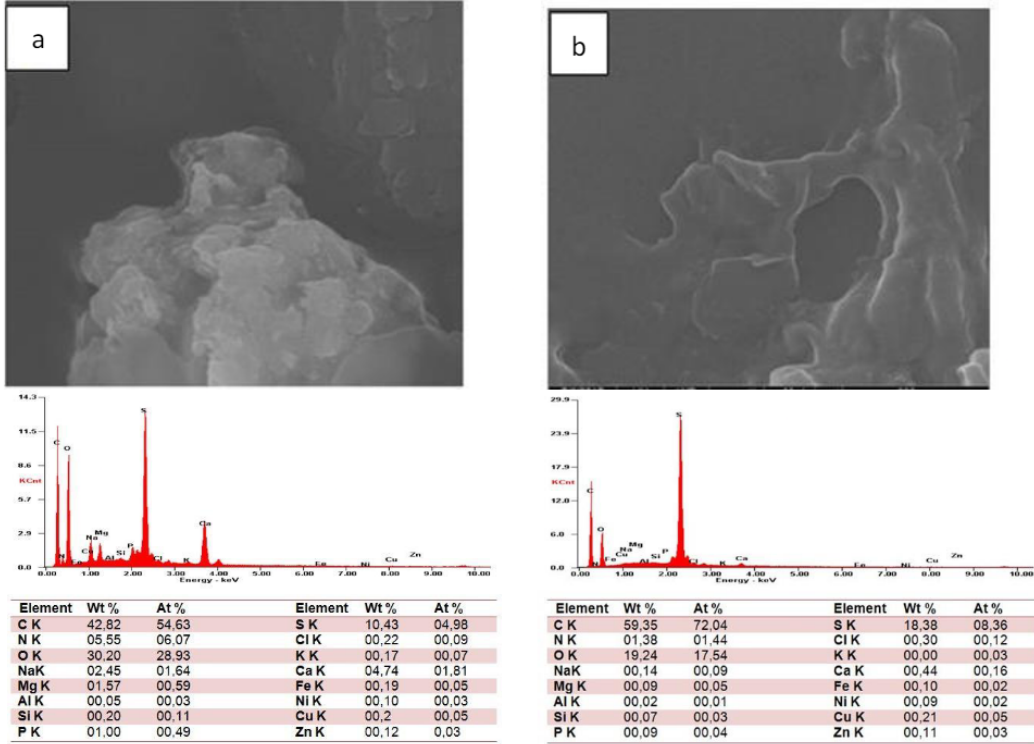
Şekil 6. SoxMBR'de giriş, reaktör içi, çıkış ve kek tabakasından alınan numunelere ait GPC sonuçları

Membran yüzeyindeki kek tabakasından ve reaktör içinden alınan numunelerle yapılan FT-IR analizleri ise elde edilen pikler oldukça benzer olup, reaktör içi organik maddelerin kek yüzeyinde biriktiğini göstermektedir. Kek tabakasından ve reaktör içinden alınan numunelerden sırasıyla 1033 1/cm ve 1081 1/cm olarak gözlenen pik değerler polisakkarit ve türevi maddeler; 1417 1/cm ve 1717 1/cm aralığında kalan pik değerler protein yapılı bileşikler; 2920 1/cm ve 2922 1/cm civarında gözlenen pikler ise hücreli lipidlerden kaynaklı ve EPS'in ana bileşimini oluşturan organik maddelerdir. 3223 1/cm 3284 1/cm'de gözlenen pikler amid gruplarının O-H gerilmeleri ya da N-H gerilmelerini belirtmektedir. Kimyasal olarak temizlenmiş membran ve temiz membrandan alınan numunelerdeki FT-IR analizinde elde edilen oldukça benzer pikler ise, uygulanan kimyasal yıkama prosedürünün bütün kirleticileri giderdiğini göstermiştir.

İnorganik kirleticiler, membran üzerinde ve içerisinde çökelti oluşturma ve/veya organik maddeleri köprüleme mekanizmaları ile membran tıkanmasında önemli rol oynamaktadırlar. Daha önceden yapılan çalışmalarda membran yüzeyinde hidroksiapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 çökeleği kaydedilmiştir. İnorganik kirleticilerin tespiti için SEM görüntüleri alınan membranlarda ayrıca SEM-EDS analizleri de gerçekleştirilmiştir (Şekil 7).

SoxMBR'de gelişen kek tabakasında Ca içeriğinin %4,74 ile oldukça yüksek olduğu analiz edilmiş olup suyun havalandırılmasıyla CO_2 'in uçurulması ve böylece CaCO_3 'ün daha kolay çökmesinden kaynaklı

olmaktadır. Ayrıca, kek tabakasında gelişen P içeriğinin varlığı %1 olarak kaydedilmiştir. Kirli membran yüzeyinde organik madde birikiminden dolayı C, N ve O bileşenlerinin artış gösterdiği, akabinde yapılmış olan kimyasal yıkama sebebiyle de bu kirleticilerin giderildiği görülmektedir. Özellikle N ve O piklerinin kirli membranda yüksek oluşu kek içerisindeki bakteriler ve SMP'den kaynaklanmaktadır. ICP sonuçlarına göre de kek tabakasında oldukça yüksek Ca ve P konsantrasyonları gözlenmiş olup, SEM-EDX sonuçlarını doğrular niteliktedir.



Şekil 7. SoxMBR'ye ait SEM görüntüleri ve SEM-EDS analiz sonuçları (a) kirli membran, (b) kimyasal yıkamış membran

3.5. SoxMBR çamurunun filtrelenebilirlik ve reolojik özellikleri

Çamurun reolojik yapısı membran tıkanmasını önemli ölçüde etkilemektedir. Bu nedenle SoxMBR'de de SFD, SF, KES ve viskozite analizleri yapılmış ve birbirleriyle ilişkileri değerlendirilmiştir.

Farklı zamanlarda alınan numunelerde Bingham modeline göre yapılan analizlerde elde edilen ortalama plastik viskozite değeri (η) $6,6 \pm 1,6$ cP olup, beklenenden daha yüksek olan bu değer, sülfürün önemli bir kısmının sülfata oksitlenmesine rağmen kalan elementel kükürtün reaktör içerisinde birikmekte olduğunu göstermektedir. Ayrıca AKM konsantrasyonu ile çamurdaki bakteri türleri de viskoziteyi etkilemektedir. Özellikle yüksek sülfür konsantrasyonlarında işletilen aerobik bir reaktörde iplikli bakteri oluşumu beklendiği bir durumdur. Jin vd. [36] tarafından yapılan çalışmada flok özelliklerinin çökebilirlik üzerine etkileri incelenmiş olup, yapılan çalışmada flokları oluşturan bakteri karakteristiğinin viskoziteyi etkileyeceği rapor edilmiştir. Yüksek miktarlarda filamentli mikroorganizma içeren çamurun viskozitesinin 4,5 mPa.s ile 5,5 mPa.s arasında olduğu belirtilmiştir. Yapılan bu çalışma ile karşılaştırıldığında SoxMBR'den elde edilen viskozitenin literatürle oldukça uyumlu olduğu görülmektedir.

KES de viskozite gibi filtre edilebilirliği etkileyen önemli parametrelerden biri olup, çamurun özellikleri nedeniyle viskoziteye benzer şekilde değişmektedir. Yüksek KES değerleri zayıf filtrelenebilirlik anlamına gelmekte olup [29], aynı zamanda yüksek KES, biyokütle filtrelemesini zorlaştıracak yüksek miktarda bağlı suyun göstergesidir [37]. SoxMBR'de ortalama KES ve spesifik KES değerleri, sırasıyla, $30,8 \pm 6,6$ sn ve

7,15±1,84 sn.L/g AKM olarak belirlenmiştir. Yüksek sülfür konsantrasyonu ile beslenmesinden dolayı hem mikrobiyal kominite hem de flok özellikleri oldukça değişmektedir. Önceki bir çalışmada aerobik MBR'de KES ve spesifik KES değerleri sırasıyla 25±0,8 sn ve 3,7±0.1 L.sn/g AKM olarak belirlenmiştir [31].

SF değeri, çamur üst fazında bulunan kolloidler gibi ince partiküllerin tıkanma üzerine etkisi hakkında önemli bilgi sağlamaktadır. SFD ise MBR'lerde membran yüzeyinde gelişen kek tabakasının filtrasyona karşı gösterdiği direncin belirlenmesi için önemli bir göstergedir. SoxMBR'de farklı zamanlarda alınan numuneler üzerinde ölçülen ortalama SFD ve SF değerleri sırasıyla, 1±0,3.10¹² m/kg ve 36,2 mL/dk olmuştur. Dolayısıyla spesifik KES değerine benzer şekilde, SF ve SFD değerleri de SoxMBR'de filtrelenebilirliğin iyi olduğunu göstermektedir.

4. Sonuç

Atıksu içerisinde çözülmüş olarak bulunan hidrojen sülfürün gerek canlılar için toksik etkisi gerekse sebep olduğu kötü koku itibarıyla uygun arıtım metotlarıyla giderilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada aerobik sülfür oksitleyen membran biyoreaktör ile uygulanan arıtım metodu sayesinde yüksek KOİ giderim performansı (%89) ile birlikte, atıksudaki sülfürün sülfata oksidasyonu başarı ile gerçekleştirilerek, çıkış suyunda sülfür konsantrasyonu 1 mg/L'nin altında ölçülmüştür. SoxMBR ile oldukça yüksek filtrasyon performansı elde edilerek 15 LMH gibi yüksek akılarda dahi TMP'nin 200 mbar altında tutulabildiği gözlenmiştir. Membran tıkanma özellikleri incelendiğinde kek tabakasının oldukça sınırlı oluştuğu ve kimyasal yıkama ile kirleticilerin etkin bir şekilde giderilebildiği görülmüştür. Sonuç olarak SoxMBR'nin yüksek sülfür içeriğine sahip atıksuların arıtımı amacıyla başarıyla kullanılabileceği belirlenmiş olup, ileride gerçek ölçekli sistemlerin kullanılmasında yol gösterici sonuçlar elde edilmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma 116Y124 No.lu TÜBİTAK bilimsel araştırma projesi tarafından desteklenmiş olup, TÜBİTAK'a finansal desteğinden ötürü teşekkür ederiz.

Kaynakça

- [1] X. Xu, C. Chen, D.J. Lee, A. Wang, W. Guo, X. Zhou, et al., Sulfate-reduction, sulfide-oxidation and elemental sulfur bioreduction process: Modeling and experimental validation, *Bioresour. Technol.* 147 (2013) 202–211. doi:10.1016/j.biortech.2013.07.113.
- [2] A.P. Annachatre, S. Suktrakoolvait, Biological sulfide oxidation in a fluidized bed reactor, *Env. Technol.* 22 (2001) 661–672. doi:10.1080/09593332208618238.
- [3] J. Lohwacharin, A.P. Annachatre, Biological sulfide oxidation in an airlift bioreactor, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 2114–2120. doi:10.1016/j.biortech.2009.10.093.
- [4] P. Le Clech, B. Jefferson, I.S. Chang, S.J. Judd, Critical flux determination by the flux-step method in a submerged membrane bioreactor, *J. Memb. Sci.* 227 (2003) 81–93. doi:10.1016/j.memsci.2003.07.021.
- [5] F. Meng, S.R. Chae, A. Drews, M. Kraume, H.S. Shin, F. Yang, Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material, *Water Res.* 43 (2009) 1489–1512. doi:10.1016/j.watres.2008.12.044.
- [6] A.H. Kaksonen, J. a. Puhakka, Sulfate reduction based bioprocesses for the treatment of acid mine drainage and the recovery of metals, *Eng. Life Sci.* 7 (2007) 541–564. doi:10.1002/elsc.200720216.
- [7] E. Sahinkaya, M. Gungor, Bioresource Technology Comparison of sulfidogenic up-flow and down-flow fluidized-bed reactors for the biotreatment of acidic metal-containing wastewater, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 9508–9514. doi:10.1016/j.biortech.2010.07.113.
- [8] E. Sahinkaya, H. Hasar, A.H. Kaksonen, B.E. Rittmann, Performance of a sulfide-oxidizing, sulfur-producing membrane biofilm reactor treating sulfide-containing bioreactor effluent, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 4080–4087. doi:10.1021/es200140c.
- [9] B. Krishnakumar, S. Majumdar, V.B. Manilal, A. Haridas, Treatment of sulphide containing wastewater with sulphur recovery in a novel reverse fluidized loop reactor (RFLR), *Water Res.* 39 (2005) 639–647. doi:10.1016/j.watres.2004.11.015.
- [10] L.B. Celis-García, E. Razo-Flores, O. Monroy, Performance of a down-flow fluidized bed reactor under sulfate reduction conditions using volatile fatty acids as electron donors., *Biotechnol. Bioeng.* 97 (2007) 771–779. doi:10.1002/bit.21288.
- [11] K. Tang, S. An, M. Nemat, Evaluation of autotrophic and heterotrophic processes in biofilm

- reactors used for removal of sulphide, nitrate and COD, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 8109–8118. doi:10.1016/j.biortech.2010.06.037.
- [12] R.K. Dereli, A. Grelot, B. Heffernan, F.P. van der Zee, J.B. van Lier, Implications of changes in solids retention time on long term evolution of sludge filterability in anaerobic membrane bioreactors treating high strength industrial wastewater., *Water Res.* 59C (2014) 11–22. doi:10.1016/j.watres.2014.03.073.
- [13] H. Hasar, C. Kinaci, A. Ünlü, H. Toç, U. Ipek, H. Toğrul, et al., Rheological properties of activated sludge in a sMBR, *Biochem. Eng. J.* 20 (2004) 1–6. doi:10.1016/j.bej.2004.02.011.
- [14] Z. Wang, Z. Wu, G. Yu, J. Liu, Z. Zhou, Relationship between sludge characteristics and membrane flux determination in submerged membrane bioreactors, *J. Memb. Sci.* 284 (2006) 87–94. doi:10.1016/j.memsci.2006.07.006.
- [15] Z. Wu, Z. Wang, Z. Zhou, G. Yu, G. Gu, Sludge rheological and physiological characteristics in a pilot-scale submerged membrane bioreactor, *Desalination.* 212 (2007) 152–164. doi:10.1016/j.desal.2006.11.005.
- [16] E. Sahinkaya, A. Yurtsever, E. Isler, I. Coban, Ö. Aktaş, Sulfate reduction and filtration performances of an anaerobic membrane bioreactor (AnMBR), *Chem. Eng. J.* 349 (2018) 47–55. doi:10.1016/j.cej.2018.05.001.
- [17] APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Washington DC, USA, 2005.
- [18] M. Dubois, K.A. Gilles, J.K. Hamilton, P.A. Rebers, F. Smith, Colorimetric method for determination of sugars and related substances, *Anal. Chem.* 28 (1956) 350–356. doi:10.1021/ac60111a017.
- [19] R.J.R. O.H. Lowry, N.J. Rosebrough, A.L. Farr, Protein measurement with the Folin phenol reagent, *J. Biol. Chem.* 193 (1951) 265–275.
- [20] W.P. Barber, D.C. Stuckey, The use of the anaerobic baffled reactor (ABR) for wastewater treatment: A review, *Water Res.* 33 (1999) 1559–1578. doi:10.1016/S0043-1354(98)00371-6.
- [21] A.Y. Hu, D.C. Stuckey, Treatment of Dilute Wastewaters Using a Novel Submerged Anaerobic Membrane Bioreactor, *J. Environ. Eng.* 132 (2006) 190–198. doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(2006)132:2(190).
- [22] A. Akram, D.C. Stuckey, Flux and performance improvement in a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBR) using powdered activated carbon (PAC), *Process Biochem.* 43 (2008) 93–102. doi:10.1016/j.procbio.2007.10.020.
- [23] H. Lin, B. Liao, J. Chen, W. Gao, L. Wang, F. Wang, et al., Bioresource Technology New insights into membrane fouling in a submerged anaerobic membrane bioreactor based on characterization of cake sludge and bulk sludge, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 2373–2379. doi:10.1016/j.biortech.2010.10.103.
- [24] S.M. Hocaoglu, D. Orhon, Fate of soluble residual organics in membrane bioreactor, *J. Memb. Sci.* 364 (2010) 65–74. doi:10.1016/j.memsci.2010.07.050.
- [25] X.J. Xu, C. Chen, A.J. Wang, N. Fang, Y. Yuan, N.Q. Ren, et al., Enhanced elementary sulfur recovery in integrated sulfate-reducing, sulfur-producing reactor under micro-aerobic condition, *Bioresour. Technol.* 116 (2012) 517–521. doi:10.1016/j.biortech.2012.03.095.
- [26] A. Drews, Membrane fouling in membrane bioreactors—Characterisation, contradictions, cause and cures, *J. Memb. Sci.* 363 (2010) 1–28. doi:10.1016/j.memsci.2010.06.046.
- [27] N. Ren, Z. Chen, X. Wang, D. Hu, A. Wang, Optimized operational parameters of a pilot scale membrane bioreactor for high-strength organic wastewater treatment, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 56 (2005) 216–223. doi:10.1016/j.ibiod.2005.08.003.
- [28] B.J. Ni, B.E. Rittmann, H.Q. Yu, Soluble microbial products and their implications in mixed culture biotechnology, *Trends Biotechnol.* 29 (2011) 454–463. doi:10.1016/j.tibtech.2011.04.006.
- [29] Q. Wang, Z. Wang, Z. Wu, J. Ma, Z. Jiang, Insights into membrane fouling of submerged membrane bioreactors by characterizing different fouling layers formed on membrane surfaces, *Chem. Eng. J.* 179 (2012) 169–177. doi:10.1016/j.cej.2011.10.074.
- [30] A.A. Moreau, N. Ratkovich, I. Nopens, J.H.J.M. Van Der Graaf, The (in) significance of apparent viscosity in full-scale municipal membrane bioreactors, 340 (2009) 249–256. doi:10.1016/j.memsci.2009.05.049.
- [31] A. Yurtsever, Ö. Çınar, E. Sahinkaya, Treatment of textile wastewater using sequential sulfate-reducing anaerobic and sulfide-oxidizing aerobic membrane bioreactors, *J. Memb. Sci.* 511 (2016) 228–237. doi:10.1016/j.memsci.2016.03.044.
- [32] M. Lousada-ferreira, J.B. Van Lier, J.H.J.M. Van Der Graaf, Impact of suspended solids concentration on sludge filterability in full-scale membrane bioreactors, *J. Memb. Sci.* 476 (2015) 68–75. doi:10.1016/j.memsci.2014.11.012.

- [33] P. Le-Clech, V. Chen, T. a G. Fane, Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment, *J. Memb. Sci.* 284 (2006) 17–53. doi:10.1016/j.memsci.2006.08.019.
- [34] A. Yurtsever, E. Sahinkaya, Ö. Aktaş, D. Uçar, Ö. Çınar, Z. Wang, Performances of anaerobic and aerobic membrane bioreactors for the treatment of synthetic textile wastewater, *Bioresour. Technol.* 192 (2015) 564–573. doi:10.1016/j.biortech.2015.06.024.
- [35] I. Vyrides, D.C. Stuckey, Saline sewage treatment using a submerged anaerobic membrane reactor (SAMBR): Effects of activated carbon addition and biogas-sparging time, *Water Res.* 43 (2009) 933–942. doi:10.1016/j.watres.2008.11.054.
- [36] B. Jin, B.M. Wilén, P. Lant, A comprehensive insight into floc characteristics and their impact on compressibility and settleability of activated sludge, *Chem. Eng. J.* 95 (2003) 221–234. doi:10.1016/S1385-8947(03)00108-6.
- [37] H.Y. Ng, T.W. Tan, S.L. Ong, Membrane fouling of submerged membrane bioreactors: Impact of mean cell residence time and the contributing factors, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 2706–2713. doi:10.1021/es0516155.