Anaerobik Dinamik Membran Biyoreaktör Kullanılarak Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtılması

Program Kodu: 3001

Proje No: 117Y213

Proje Yürütücüsü:
Dr. Öğr. Üyesi Adem YURTSEVER

Araştırmacı:
Doç. Dr. Deniz UÇAR

NİSAN 2019
GAZİANTEP

ÖNSÖZ

Tekstil endüstrisi dünya çapında en çok su tüketen sektörlerin başında gelmektedir. Bu endüstriden kaynaklanan atıksular ise boyar madde başta olmak üzere farklı karakteriste kirleticilere sahip olmaktadır. Bu atıksuların arıtımında genellikle aerobik sistemler kullanılmakla birlikte, kullanılan bu yöntem istenilen oranlarda arıtım gerçekleştirememektedir. Bu nedenle klasik arıtma yöntemlerine kıyasla daha iyi arıtım gerçekleştirme potansiyeli olan ve son yıllarda ön plana çıkmış membran biyoreaktörlerin (MBR) kullanılmasının ülkemizde de artacağı ön görülmektedir. Membran proseslerinin kullanılmasındaki en önemli engel ise membran tıkanması olup, bu problem anaerobik MBR'lerde daha fazla görülmektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda dinamik membran biyoreaktörlerle ile bu problemin önüne geçilmeye çalışılmaktadır. Bu nedenle projemizde tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasında kullanılabilecek anaerobik dinamik membran biyoreaktör (AnDMBR) prosesi geliştirilmesi amaçlanmıştır. Yapmış olduğumuz projede, litertürde ilk defa anaerobik dinamik membran prosesi tekstil endüstrisi atıksuyu arıtılmasında kullanılmış olup, yapılan çalışmalarla bu sistemlerin stabl bir şekilde anaerobik olarak biyolojik boya indirgenmesinde kullanılabileceği kanıtlanmıştır.

Dinamik membran çalışmalarında materyal seçiminin ve kek oluşum sürecinin en önemli etmenler olduğu gösterilmiş olup, yapmış olduğumuz projede hem dinamik membran seçimi hem de her bir dinamik membran için kek oluşum süreçleri incelenmiştir. Yapılan kısa süreli işletimlerle optimum işletim koşulları elde edilmiş olup, uzun süreli işletimde de bu optimizasyon test edilmiş ve yapılan optimizasyon kanıtlanmıştır. Bu sayede, yapılan optimizasyon çalışmalarıyla gözeneksiz kek oluşumu net bir şekilde sağlanmış olup, stabil olarak düşük AKM konsantrasyonlarının elde edilebilmişitir. Ayrıca klasik MBR'lere kıyasla daha yüksek akılarda daha stabil bir şekilde işletilmiş olup, bu işletim sırasında klasik MBR'lere kıyasla daha az kimyasal yıkama ihtiyacı gerekmiştir. Yapılan düzenli fiziksel temizlemelerle (Gaz geri yıkama) reaktörün durdurulması ya da membranların reaktörden çıkarılması gerekmeksizin hem düşük AKM konsantrasyonları hem de düzenli işletim sağlanmıştır. Yüksek filtrasyon performanslarına ilave olarak yüksek oranlarda renk ve organik madde giderimi de elde edilmiş olup, tam bir giderim sağlanmıştır. Yapılan farklı kirletici analizleriyle ise tıkanmaya neden olan etmenler derinlemesine incelenmiştir. Çamur özellikleri ile kirleticiler arasında ilişki kurularak daha stabil işletimler için gereksinimler ortaya koyulmaya çalışılmıştır.

Sonuç olarak yürüttüğümüz projemizde hem kısa süreli işletim aşamasında hem de uzun süreli işletim aşamasında çalışmalar başarılı bir şekilde tamamlanmış olup, anaerobik dinamik membran prosesinin tekstil endüstrisi atıksuyu arıtımında kullanılabileceği gösterilmiştir. Tüm proje boyunca yapılan çalışmalar ve elde edilen verilerle literatürde yer almayan sonuçlar ortaya konmuş ve bu proje kapsamında literatüre katkıda bulunulmuştur.

Ayrıca, yukarıda bahsi geçen çalışmaların yapılabilmesine olanak sağlayan ve 117Y213 nolu proje ile çalışmalarımızı destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederiz.

TÜBİTAK

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ i

ŞEKİL LİSTESİ iv

TABLO LİSTESİ vii

ÖZET viii

ABSTRACT viii

1. GİRİŞ 1

2. LİTERATÜR ÖZETİ 4

2.1 Boyar Madde İçeren Tekstil Endüstrisi Atıksuları 4

2.2 Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtılması 5

2.3 Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtılmasında MBR'lerin Kullanımı 6

2.4 Membran Biyoreaktörler ve Dinamik membranlar 7

2.5 Dinamik MBR'lerin Tanıtımı 7

2.6 Dinamik MBR lerde kek tabakasının kontrolü 10

2.7 Anaerobik Dinamik Membran Çalışmaları 12

2.8 Dinamik Membran Biyoreaktörlerde Kullanılan Destek Malzemeleri ve Performansı Etkileyen Koşullar 14

3. GEREÇ VE YÖNTEM 17

3.1 Membran Biyoreaktör 17

3.2 Reaktörün Kurulumu (İP-1.2) 20

3.3 Reaktörlerin İşletim Koşulları - Dinamik Membran Denemelerinin Yapılması ve Sistem Performansının İncelenmesi (İP-2) 20

3.4 Membranların Tıkanması ve Temizliği 24

3.5 Membran Kirleticinin Belirlenmesi (İP-3) 26

3.6 Çamur karakteristik testleri 27

3.7 Membran Filtrasyon Performansının Belirlenmesi 30

3.8 Analizler 31

4. BULGULAR VE TARTIŞMA 34

4.1 Destek Tabakasının Seçimi ve Proses Optimizasyonu İçin Kısa Süreli İşletim (İP-2.1) 34

4.1.1 AnDMBR'ye Ait Arıtım Performansı 34

4.1.2 Alkalinite ve pH 38

4.1.3 AKM-UAKM Değişimi ve SMP-EPS Üretimi 39

4.1.4 AnDMBR'ye ait filtrasyon performanslarının incelenmesi 42

4.1.5 Filtrasyon Dirençleri ve Kirlenme Hızları 46
4.1.6 Membran Kirleticilerinin Karakterizasyonu (İP-3) 48
4.1.7 AnDMBR'de çamur karakteristiğinin ve rheolojik özelliklerin incelenmesi 61
4.2 Seçilen optimum destek tabakası ile AnDMBR ün uzun süre işletimi (İP-2.2) 64
4.2.1 AnDMBR'ye Ait Arıtım Performansı 64
4.2.2 Alkalinite ve pH'ın değişimi 68
4.2.3 AKM-UAKM Değişimi ve SMP-EPS Üretimi 70
4.2.4 AnDMBR'ye ait filtrasyon performanslarının incelenmesi 72
4.2.5 Filtrasyon Dirençleri ve Kirlenme Hızları 78
4.2.6 Membran Kirleticilerinin Karakterizasyonu (İP-3) 81
4.2.7 AnDMBR'de çamur karakteristiğinin ve rheolojik özelliklerin incelenmesi 91
5. SONUÇ 96
KAYNAKLAR 100

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1. Dinamik membran oluşumunun şematik olarak gösterimi (Ersahin vd., 2012).....8

Şekil 2. Fan ve Huang, (2002) tarafından yapılan çalışmada kullanılan dinamik MBR.....9

Şekil 3. Fan ve Huang, (2002) tarafından yapılan çalışmada "İlk oluşum" ve "yeniden oluşum" safhalarında çıkış AKM konsantrasyonu değişimi.....10

Şekil 4. Wang vd., (2012) tarafından kullanılan pilot ölçekli dinamik MBR.....11

Şekil 5. Kiso vd. (2000) tarafından kullanılan laboratuvar ölçekli dinamik MBR.....12

Şekil 6. Jeison vd. (2008) tarafından kullanılan laboratuvar anaerobik dinamik MBR reaktörler. A: Batık dinamik MBR, B: dışsal dinamik MBR 13

Şekil 7. Ersahin vd. (2014) tarafından kullanılan laboratuvar ölçekli anaerobik dinamik MBR reaktör 13

Şekil 8. Dinamik membranlarda kullanılabilecek destek tabaka malzemelerinin örme çeşitleri (Ersahin vd., 2013) (a) tek-tek iplik (mono-mono filament), (b) Tek-çoklu iplik (mono-multi filament), (c) Kesik iplikli örme.....15

Şekil 9. Dinamik MBR lerde kullanılan destek tabakası üzerindeki kek gelişimi sol panel musluk suyu ile yıkamadan sonra membranın görünümü (a) mono-mono filament, (b) kesikli ipliklerden oluşan (staple yarn fibre) destek tabakası (Ersahin vd., 2013). 16

Şekil 10. Çalışmada kullanılan anaerobik dinamik MBR'ye (AnDMBR) ait şematik gösterim 17

Şekil 11. Çalışmada işletilen reaktör (A), kullanılan modül ve temiz membran (B) ve kullanılan membranın yapısına ait SEM görüntüsü (C).....18

Şekil 12. AnDMBR'de kek tabakalı (A) ve fiziksel olarak temizlenmiş (B) membrana ait fotoğraflar 25

Şekil 13. Spesifik filtrasyon direncinin hesaplanmasında örnek bir t/V ve V grafiği 29

Şekil 14. Süpernatant filtrelenebilirliği hesaplanmasında kullanılan bir t/V grafiği.....30

Şekil 15. AnDMBR'de kısa süreli işletim boyunca elde edilen KOİ sonuçları (İP-2.1).....35

Şekil 16. AnDMBR'de kısa süreli işletim boyunca elde edilen renk konsantrasyonları (İP-2.1) 36

Şekil 17. AnDMBR'de çalışma boyunca gerçekleşen biyogaz üretimi (İP-2.1) 37

Şekil 18. AnDMBR'de alkalinite ve pH değişimleri (İP-2.1) 39

Şekil 19. AnDMBR'de AKM ve UAKM değişimi (İP-2.1).....40

Şekil 20. AnDMBR'ye ait SMP ve EPS konsantrasyonlarının değişim grafiği (İP-2.1).....41

Şekil 21. Çalışma boyunca elde edilen çıkış AKM konsantrasyonları.....43

Şekil 22. İki farklı kirlenme döngüsünde gerçekleşen kek oluşum süreçleri. (A) 95. günde yapılan fiziksel yıkama sonrası, (B) 107. günde yapılan kimyasal yıkama sonrası.....44

Şekil 23. Çalışma boyunca AnDMBR'den elde edilen TMP ve akı değerleri 45

Şekil 24. AnDMBR'de çalışma boyunca elde edilen toplam direncin değişimi (İP-2.1).....47
Şekil 25. AnDMBR'de kek oluşumundan önce ve sonra kirlenme hızları (İP-2.1).....47
Şekil 26. AnDMBR'nin işletiminde farklı kirlenme döngülerinde elde edilen kirlenme hızları .48
Şekil 27. GPC kalibrasyon eğrisi 49
Şekil 28. AnDMBR'de her bir dinamik membran süzüntüsünden ve reaktör içinden alınan numunelere ait GPC grafikleri 50
Şekil 29. AnDMBR'de kek kek tabakasından alınan ve reaktör içi çamurundan ekstrakte edilen EPS numunelerine ait GPC sonuçları.....51
Şekil 30. AnDMBR'den elde edilen reaktör içi (üstte) ve kek tabakası (altta) FT-IR taramaları 52
Şekil 31. AnDMBR'de kullanılan 20 µm dinamik membrana ait SEM görüntüleri - (A) Temiz membran, (B) Kek tabakalı 100x yakınlaştırmalı membran (C) Kek tabakalı 500x yakınlaştırmalı membran (D) Kek tabakasının kesit görünümü ve kalınlık ölçümü 54
Şekil 32. AnDMBR'de kullanılan 53 µm dinamik membrana ait SEM görüntüleri - (A) ve (B) Kek/Jel tabakalı 100x yakınlaştırmalı membran (C) Kek tabakalı 500x yakınlaştırmalı membran (D) Kek tabakasının kesit görünümü ve kalınlık ölçümü 55
Şekil 33. AnDMBR'de kullanılan 100 µm dinamik membrana ait SEM görüntüleri - (A) Kek tabakalı 500x yakınlaştırmalı membran (B) Kek tabakasının kesit görünümü ve kalınlık ölçümü.....56
Şekil 34. AnDMBR'de kullanılan 0,45 µm MF membranına ait SEM görüntüleri - (A) Kek tabakalı 500x yakınlaştırmalı membran (B) Kek tabakasının kesit görünümü ve kalınlık ölçümü.....57
Şekil 35. AnDMBR'de kullanılan membranlara ait kek tabakalı SEM-EDS ölçümlerine ait grafikler: (A) 20 µm (B) 53 µm (C) 100 µm.....58
Şekil 36. AnDMBR'de kullanılan membranların kek tabakasından ekstrakte edilen inorganik maddelerin konsantrasyonları: (A) 20 µm (B) 53 µm (C) 100 µm 59
Şekil 37. AnDMBR'de reaktör içi ve her bir dinamik membran için partikül boyut dağılımları 61
Şekil 38. AnDMBR'den elde edilen SRF ve SF değerlerinin zamana göre değişimi.....62
Şekil 39. AnDMBR'den elde edilmiş CST ve normalize CST'nin zamanla değişimi.....63
Şekil 40. AnDMBR'de elde edilmiş viskozite sonuçları ve kayma gerilmesinin değişimi.....64
Şekil 41. Uzun süreli işletim boyunca elde edilne KOİ sonuçları.....65
Şekil 42. AnDMBR'den elde edilen sülfat ve sülfür konsantrasyonları.....66
Şekil 43. AnDMBR'de elde edilen giriş, reaktör içi ve çıkış renk konsantrasyonları.....67
Şekil 44. AnDMBR'de uzun süreli işletim boyunca gerçekleşen biyogaz üretimi 68
Şekil 45. AnDMBR'de pH ve alkalinite değişimleri 69
Şekil 46. AnDMBR'nin uzun süreli işletiminde AKM ve UAKM değişimi 70
Şekil 47. AnDMBR'nin uzun süreli işletiminde SMP ve EPS konsantrasyonlarına ait grafik..71

Şekil 48. Uzun süreli işletimde AnDMBR'den elde edilen çıkış AKM konsantrasyonları 73
Şekil 49. AnDMBR'den elde edilen bir kirlenme döngüsündeki çıkış AKM konsantrasyonu .. 74
Şekil 50. 20 µm dinamik membranla yapılan kritik akı çalışması 75
Şekil 51. Uzun süreli işletim boyunca AnDMBR'den elde edilen TMP ve akı değerleri 77
Şekil 52. Uzun süreli işletimde AnDMBR'den elde edilen toplam direncin değişimi 78
Şekil 53. Uzun süreli işletimde AnDMBR'de farklı kirlenme döngülerinde kek oluşundan önce ve sonra kirlenme hızları 80
Şekil 54. AnDMBR'de süpernatant ve süzüntüye ait çözünmüş organikler ile farklı işletim periyotlarında süpernatanta ait çözünmüş organiklerin moleküler ağırlık dağılımları 82
Şekil 55. AnDMBR'den ekstrakte edilen EPS'lere ve kek tabakasına ait moleküler ağırlık dağılımları 83
Şekil 56. AnDMBR reaktör içi çamurundan ve kek tabakasından elde edilen FT-IR taramaları 85
Şekil 57. AnDMBR'den alınan kek tabakalı membran numunesi yüzeyinden elde edilen SEM görüntüleri 86
Şekil 58. AnDMBR'de kek tabakalı membranın kesitinden alınmış SEM görüntüleri 86
Şekil 59. AnDMBR'den alınan kimyasal olarak temizlenmiş membrana ait SEM görüntüleri. 88
Şekil 60. AnDMBR'de kek tabakalı membrana ait SEM-EDS ölçüm soncucu 88
Şekil 61. Kek tabaksındaki bir çökeltiden noktasal olarak alınan SEM-EDS ölçüm sonucu .. 89
Şekil 62. AnDMBR'de kimyasal olarak temizlenmiş membrana ait SEM-EDS sonucu 90
Şekil 63. Ekstrakte edilen kek tabakasındaki inorganik maddelerin konsantrasyonları 91
Şekil 64. Uzun süreli işletim boyunca AnDMBR'den elde edilen SRF-SF değerleri 92
Şekil 65. Uzun süreli işletim boyunca AnDMBR'den elde edilen CST ve normalize edilmiş CST değerleri 93
Şekil 66. Uzun süreli işletim boyunca AnDMBR'de viskozite ve kayma gerilmesinin değişimi 94

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1. Tekstil endüstrilerine ait işlem basamakları ve atıksu karakterizasyonu (Bisschops ve Spanjers, 2003) 5

Tablo 2. Çalışmada kullanılan malzemeler ve özellikleri 19

Tablo 3. Çalışmada kullanılacak sentetik atıksu içeriği (Çınar vd., 2008) 20

Tablo 4. AnDMBR'nin kesikli işletim dönemine ait işletim koşulları 22

Tablo 5. AnDMBR'nin uzun süreli işletim dönemine ait işletim koşulları 24

Tablo 6. Sistem performansının belirlenmesinde numune sıklığı ve yapılan analizler 31

ÖZET

Tekstil faaliyetleri sırasında 1 kg tekstil ürünü elde edebilmek için kullanılan prosese bağlı olarak 95-400 litre su gerekmektedir. Faaliyetlerin sonucunda da çevreye zararlı, yüksek konsantrasyonda organik madde, askıda katı madde ve renk içeren atıksular oluşur. Bu atıksuların arıtımında dinamik membran biyoreaktörler, klasik membran biyoreaktörlerdeki yüksek ilk yatırım ve işletme maliyetlerine bir alternatiftir. Bu çalışmada tekstil atıksularının arıtımında farklı gözenek boyutuna sahip destek tabakalar (20 µm, 53 µm ve 100 µm) değişen akı (8-33,5 LMH arası), gaz geri devir oranları (SAD_m: 2-10 $m^3/(m^2.h)$) ve gaz geri devir döngü süreleri (sürekli, 1 dk çalış/5 dk dur vb) ile denenmiştir. Bu çalışmadan elde edilen verilerle seçilen bir destek tabaka uzun süreli olarak dinamik membran biyoreaktörde kullanılmıştır. Yapılan deneme neticesinde 20 µm'lik destek tabaka çıkış AKM konsantrasyonları ve dinamik tabaka oluşum hızı açısından 53 µm ve 100 µm'lik destek tabakalardan çok daha iyi sonuçlar vermiş olup 7-10 gün sürelerle yapılan 2 dakikalık geri yıkamalarla dinamik membran oldukça stabil şekilde işletilebilmiştir. Seçilen 20 µm'lik destek tabaka ile kurulan reaktörde ise (10000 mg/L reaktör içi AKM) başlangıçta yüksek çıkış AKM ölçülse de 25 günlük süre sonunda çıkış 10 mg/L'nin altına düşmüştür. Çalışma boyunca giriş KOİ 1000 mg/L iken çıkışta 96±49 mg/L olarak gözlenmiştir. Çalışmada test edilen iki farklı renk konsantrasyonu (100±6 ve 201±5 mg/L) için %97'nin üzerinde giderim verimi elde edilmiştir. Çalışmada kritik akı 90-95 LMH olarak belirlenmiş olup tüm süreçler için membran kirletici karakterizasyonları reaktör içi, süzüntü, kek tabakası ve EPS numunelerinden GPC analizleri; kek tabakası ve reaktör içi çamurunun kurutulmasıyla elde edilen numunelerden ise FT-IR taramaları ve membranlardan SEM ve SEM-EDS analizleri ile değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Tekstil endüstrisi atıksuyu, dinamik membran biyoreaktör, anaerobik membran biyoreaktör, anaerobik dinamik membran biyoreaktör, renk giderimi

ABSTRACT

During textile activities, 95-400 liters of water is required depending on the process used to obtain 1 kg of textile product. As a result of the activities, wastewaters with high concentrations of organic matter, suspended solids ve color are formed which are harmful to the environment. In this wastewater treatment, dynamic membrane bioreactors are an alternative to conventional membrane bioreactors which has high initial investment ve operating cost. In this study, different pore size support layers(20 µm, 53 µm ve 100 µm) in the treatment of textile wastewater was investigated at varying flux (8-33,5 LMH), gas recycle rates (SAD_m: 2-10 $m^3/(m^2.h)$) ve gas recycle cycle times (continuous, 1 min operation/5 min stop etc.). According to performances of tested support layers, one was used for long term dynamic membrane bioreactor operation. As a result of the experiment, 20 µm pore sized support layer showed much better performance than 53 µm ve 100 µm support layers in terms of effluent AKM concentrations ve dynamic layer formation speed. A stable dynamic membrane operation was accomplished with 2-minute backwashes carried out for every 7-10 days.

In the reactor installed with the selected 20 µm support layer (10000 mg/L reactor SS), although the initial high effluent AKM was measured, it was decreased below 10 mg/L after 25 days. During the study, the influent ve effluent COD were 1000 ve 96±49 mg/L, respectively. For the two different color concentrations (100±6 ve 201±5 mg/L) tested, over 97% removal efficiency was obtained. The critical flux in the study was determined as 90-95 LMH ve membrane pollutant characterizations for all processes were evaluated with GPC analysis from reactor, filtrate, cake layer ve EPS samples; FT-IR analysis from cake layer ve dried reactor bulk ve SEM – SEM EDS analysis from membranes.

Keywords: Textile industry wastewater, Dynamic membrane bioreactor, Anaerobic membrane bioreactor, Anaerobic dynamic membrane bioreactor, color removal

1. GİRİŞ

Türkiye'deki en yaygın sektörlerden biri olan tekstil endüstrisinde, kullanılan yüksek miktarlardaki suya bağlı olarak yüksek hacimlerde boyalı atıksu oluşmakla birlikte, haşıl sökme, yıkama, ağartma, boyama gibi farklı prosesler nedeniyle oluşan atıksular oldukça kompleks bir yapıya sahip olmaktadır (Verma vd., 2012). Bu tür yüksek kirlilik içeren bir atıksuyun uygun bir şekilde arıtılmadan su ortamlarına verilmesi neticesinde ise çevresel birçok problem meydana gelebilmektedir. Tekstil endüstrilerinde oluşan atıksu, yüksek molekül ağırlıklı ve karmaşık yapılar nedeniyle biyolojik olarak parçalanabilirliği çok düşük olan farklı boya türlerini içerir. Tekstil endüstrisi atıksularının etkili bir şekilde arıtılması amacıyla farklı arıtım metotları ve kombinasyonları geliştirilmiş olup, fiziksel ve kimyasal yöntemler pahalı, sınırlı uygulamaya sahip ve ayrıca atılması zor katı atıklar içeren çok miktarda çamur meydana getirmektedir. Bu nedenle özellikle boya giderimi için biyolojik arıtım metotları özellikle maliyet açısından daha uygun olmaktadır (Senthilkumar vd., 2011).

Dünya üzerinde 1 milyon tondan daha fazla miktarda boya üretilmekte olup, üretilen bu boyanın %70'lik kısmı azo boyalardır (Singh ve Arora, 2011). Azo boyalar ise biyolojik parçalanmaya karşı dirençli üretilmeleri nedeniyle aerobik sistemlerde giderimleri oldukça sınırlı kalmaktadır. Yapılan çalışmalarda azo boyaların aerobik sistemlerde %10-30 arasında giderilebildiği, bununda boyanın biyokütleye adsorpsiyonu neticesinde sudan uzaklaştığı rapor edilmiştir (Işık ve Sponza, 2008; Kocaer ve Alkan, 2002). Bununla birlikte yapılan çalışmalar azo boyaların biyolojik olarak giderilmesinde en etkili yöntemin anaerobik sistemler olduğunu göstermiştir (Cervantes ve Dos Santos, 2011; Firmino vd., 2010).

Son yürmi yılda hem arıtımı zor atıksuların arıtılarak deşarj edilmesi ve hem de geri kullanım olanakları oluşturması nedeniyle membran biyoreaktörler (MBR) üzerine yoğun çalışmalar yürütülmektedir. Aktif çamur prosesi ile membran prosesinin bir birleşimi olan MBR'ler, sistemde kullanılan membran sayesinde mikroorganizmaların tamamen sistem içerisinde kalmasını sağlamasından dolayı önemli bir avantajlara sahiptir (Le-Clech vd., 2006). Mikrofiltrasyon (MF) ve ultrafiltrasyon (UF) ile donatılmış MBR'ler atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılmaya başlamış olup, klasik arıtma proseslerine kıyasla avantajları her geçen gün daha fazla anlaşılmaktadır. MF ve UF ile donatılmış MBR lerin avantajlarına rağmen, 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 (Fan ve Huang, 2002). Bu dezavantajların elemine edildiği sistemler olarak dinamik membran biyoreaktörler son yıllarda daha sık bir şekilde çalışılma yapılmış olup, bu sorunların çözümü için bir alternatif teşkil etmektedir.

Dinamik membran; taşıyıcı bir destek malzeme (membran, mesh ya da tekstil ürünü) üzerinde gelişen kek tabakasından (mikrobiyal hücreler, floklar, inorganik ve partikül halindeki organik maddeler) oluşur.

Bu proje kapsamında ise boya gideriminin sağlandığı anaerobik sistemler ile dinamik membran prosesinin kullanıldığı anaerobik dinamik membran (AnDMBR) prosesi çalışılmış olup, literatürde anaerobik dinamik MBR'lerle renk giderimi konusunda çalışma mevcut değildir. Gerçekleştirilen bu proje ile ilk kez tekstil endüstrisi atıksularından boya gideriminde anaerobik dinamik membran test edilmiştir.

Projede işletilen AnDMBR, farklı karakteristikteki tekstil endüstrisi atıksuyun arıtılmasında kullanılarak arıtım ve filtrasyon performansı incelenmiştir. Ayrıca dinamik membranlarda oldukça önemli olan kek oluşumu araştırılmış olup, bu kek tabakasının tıkanmaya olan etkisi detaylı bir şekilde incelenmiştir. Yapılan kirletici analizleri ve çamur karakteristik testleriyle ise kek tabakasının yapısı ve tıkanmaya neden olan etmenler belirlenmiştir. Yapılan bu çalışmalar kapsamında proje önerisinde taahhüt edilen ve yapılması planlanan spesifik amaçlar ise aşağıda sıralanmıştır:

- Anaerobik dinamik membranlarla renk giderimi çalışılarak, dinamik membranların bu sistemlerdeki renk giderim verimi incelenmesi,
- Farklı gözenek boyutlarına sahip membranlar denenerek kullanılan atıksu için en uygun destek tabakası seçilmesi,
- Reaktör içi çamur karakteristiği ve bunun dinamik membran üzerinde gelişen kek tabakası ile ilişkisinin incelenmesi
- Dinamik membran aynı zamanda yüksek tuzluluk ve sülfat indirgeyen koşullarda işletilerek, bu koşulların dinamik membranlardaki tıkanmaya ve akıya etkileri ortaya konması

Yukarıda amaçlanan çalışmalar proje kapsamında yapılmış ve başarılı bir şekilde tamamlanmıştır. İş paketlerine bağlı kalınarak yürütülen projede önerilen sistem kurulmuş ve AnDMBR işletilmeye başlanmıştır (İP-1). Bu amaçla önce alınan çamur mikrofiltrasyon membranı ile stabil koşullar sağlanıncaya kadar işletilmiş ve daha sonra dinamik membran sisteme takılarak diğer periyotlara geçilmiştir. Proje önerisinde öngörülen diğer iş paketi ise AnDMBR'nin farklı dinamik membranlarla kısa süreli işletilerek, dinamik membran seçimi ve optimizasyon çalışmaları yapılması olup (İP-2.1), bu aşamada taahhüt edilen tüm çalışmalar yapılmış ve membran seçimi için 3 farklı dinamik membran (20 µm, 53 µm ve 100 µm), farklı koşullarda denenmiş ve optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Kısa süreli işletim denemeleriyle

optimum destek tabakasına karar verilmesinin ardından, seçilen dinamik membran ile uzun süreli işletim yapılarak, arıtım ve filtrasyon performanslarının incelenmesi aşamasına geçilmiştir (İP-2.1). Bu aşamada da seçilen dinamik membranın uzun süreli işletimdeki performansı denenmiş olup, ayrıca yapılan tuz ve sülfat ilavesiyle farklı koşulların arıtım ve filtrasyon performansına olan etkisi araştırılmıştır. Bunlara ilave olarak İP-3 kapsamıda ise membran kirleticilerinin belirlenmesi çalışmaları yapılmış ve çamurun reolojik özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiştir.

Sonuç olarak öngörülen tüm çalışmalar ve iş paketleri başarılı bir şekilde tamamlanmıştır. Elde edilen sonuçlar sayesinde de AnDMBR'lerin tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında kullanılabileceği gösterilmiştir. Yapılan çalışmada, farklı çalışmalarda işletilen AnMBR'ler ve bu çalışmada işletilen AnDMBR'lerin benzer sonuçlar elde edilebileceği gösterilmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Boyar Madde İçeren Tekstil Endüstrisi Atıksuları

Tekstil endüstrisinde dokumaya renk vermek için kullanılan boyar maddelerin bir kısmı dokumaya yapışmadan atıksuya karışmaktadır. Bu atıksuyun arıtılmadan deşarj edilmesi durumunda alıcı ortamlarda ciddi problemler meydana gelmektedir. Tekstil endüstrisi atıksuları farklı oranlarda renk içermekte olup, bu boyaların 1 mg/L'si bile atıksuyu renklendirmeye yetmektedir. Boyalar kimyasal ve fotolitik etkilere dayanıklı olması amacıyla üretildiklerinden parçalanmaya karşı dirençli (Zahrim vd., 2011) dolayısıyla doğada kalıcıdırlar ve canlılarda biyolojik birikime neden olmaktadırlar (Anjaneyulu vd., 2005). Boyar maddelerin yapısal olarak sınıflandırılması molekül yapısı ile molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı esas alınarak yapılır. Kromojen yapı boyanın görünür ışığı absorbe eden, dolayısıyla renk veren kısmıdır (Gomes vd., 2000). Azo boyalar bir veya daha fazla azo bağı (-N=N-) içermeleriyle karakterize edilen boyar maddelere verilen genel addır. Özellikle tekstil işleme endüstrisinde kullanılan boyaların %60-70'i azo boyalar olup, bu boyaların deşarj öncesinde arıtımı oldukça önemlidir (Hai vd., 2011). Boyama prosesi sırasında kullanılan boyanın tipine bağlı olarak %50'ye kadar olan miktarı elyafa tutunmaz ve boya geri kazanımı yapılsa dahi boru sonu atıksuda boya bulunabilir. Azo boyar maddeler alıcı su ortamlarında renk, bulanıklık ve toksisiteye neden olup, besin zinciri yoluyla insanlara kadar ulaşabilir (Çinar vd., 2008).

Tekstil ve hazır giyim ülkemizin geleneksel sanayi kollarından olup, yarattığı istihdam ve ihracatta gösterdiği başarı ile sanayide önde gelen vazgeçilemez sektörlerden biridir. Tekstil ve hazır giyim sektörü, Türkiye imalat sanayi üretiminin % 23'unu, toplam ihracatımızın % 32'sini oluşturan Türk ekonomisinin lokomotif sektörlerindendir (Çakmak, 2005). Ülkemizde Türkiye'de tekstil ve hazır giyim sektörü halen en fazla dış ticaret fazlası veren sektör konumundadır. Bununla birlikte Türkiye, AB'nin tekstilde birinci, hazır giyimde ikinci; dünyanın ise yedinci büyük hazır giyim tedarikçisidir.

Tekstil endüstrileri en fazla su tüketen endüstrilerden biri olup (Spagni vd., 2012), ülkemizde de en önemli sanayi kollarından biridir. Bu bağlamda ülkemizde tekstil endüstrilerinin kullandıkları ve renkli olarak çıkardıkları bu atıksuların uygun arıtma metotları ile arıtılmaları ve bu suyun geri kazanımı konusunda çalışmaların yapılması büyük önem arz etmektedir. Yapılan çalışmalarda tekstil endüstrisi atıksularının, endüstrideki haşıl sökme, yıkama, ağartma, boyama ve baskı gibi farklı prosesler sonucunda farklı karakteristikte atıksular ürettikleri rapor edilmiştir. Tekstil endüstrisinde faklı işlem basamaklarında oluşan atıksuya ait karakterizasyon değişimi Tablo 1'de sunulmuştur.

Tablo 1. Tekstil endüstrilerine ait işlem basamakları ve atıksu karakterizasyonu (Bisschops ve Spanjers, 2003)

Parametre	Elyaf Türü	Haşıl Sökme	Yıkama	Ağartma	Boyama	Baskı
KOİ (mg/L)	Yün	-	5000-90000	-	7920	-
	Pamuk	950-20000	8000	288-13500	1115-4585	-
	Sentetik	-	-	-	620	1515
$BOİ_5$ (mg/L)	Yün	-	2270-60000	400	400-2000	-
	Pamuk	-	100-2900	90-1700	970-1460	-
	Sentetik	-	500-2800	-	530	590
Renk (ADMI)	Yün	-	2000	-	2225	-
	Pamuk	64-1900	694	153	1450-4750	-
	Sentetik	-	-	-	1750	-
Sülfat (mg/L)	Pamuk	-	-	-	1750-2690	-
Klorür (mg/L)	Genel Elyaflar	-	-	90-100	26000	-
Su Tüketimi ($L .kg^{-1}$ elyaf)	Yün	-	4-77.5	-	40-150	280-520
	Pamuk	-	2.5-43	30-50	38-143	
	Sentetik	-	17-67	-	38-143	-

2.2 Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtılması

Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılması fiziksel, kimyasal ve biyolojik proseslerle gerçekleştirilebilmekte olup (Unlu vd., 2009; Verma vd., 2012), özellikle büyük hacimli atıksulardaki boyar maddelerin etkili ve ekonomik bir şekilde giderilebilmesi için biyolojik sistemlere gereksinim olduğu yapılan çalışmalarda gösterilmiştir (Cirik vd., 2013; Kocaer ve Alkan, 2002; Ozdemir vd., 2013). Tekstil endüstrisi atıksularında KOİ/BOİ5 oranının 3-4 arasında değişmesinden dolayı bu atıksuların biyolojik olarak zor ayrıştığını göstermekle birlikte, boyar maddelerin biyolojik parçalanmaya karşı dirençli üretilmeleri de aerobik sistemlerde ayrışmasını zorlaştırmaktadır. Boyar maddelerin aerobik sistemlerde indirgenmesini zorlaştıran diğer bir faktör ise moleküler ağırlıklarının yüksek olması nedeniyle biyolojik hücre zarından geçişlerinin zor olmasıdır. Atıksudaki azo boyar maddeler gibi reaktif boyaların ortalama %10'u aerobik biyokütleye adsorbe olmakta, geri kalanı ise aktif çamur tesisinden herhangi bir değişime uğramadan geçmektedir (Kocaer ve Alkan, 2002).

Aerobik arıtımın aksine, anaerobik biyoreaktörlerde azo boyaların biyolojik olarak indirgenebildiği yapılan çalışmalarda gösterilmiştir (Cervantes ve Santos, 2011; Firmino vd., 2010; Yurtsever vd., 2015). Anaerobik proseslerdeki arıtım ise hücre dışında sentezlenen "azoredüktaz" denilen çözünmüş enzimler tarafından gerçekleştirilmektedir. Yapılan çalışmalar ise azoredüktaz (AzoR) enzim aktivitesinin anaerobik koşullar altında arttığını, çözünmüş oksijenin etkisiyle aerobik koşullarda azaldığını göstermiştir (Çınar vd., 2008). Bu nedenlerden dolayı atıksulardan özellikle azo boyar madde gideriminde anaerobik koşullara ihtiyaç duyulmaktadır.

Tablo 1'de görüldüğü üzere tekstil endüstrilerinde boyama işleminde elyafın zeta potansiyelini nötralize etmek ve boyanın elyafa daha iyi tutunmasını sağlamak için kullanılan sülfat tuzları, aynı zamanda da pH dengelemek için kullanılan sülfürik asitten dolayı tekstil endüstrisi atıksularında yüksek konsantrasyonlarda sülfat bulunabilmektedir (Kocaer ve Alkan, 2002). Ancak, sülfat indirgeyen koşulların anaerobik renk giderimine etkisi çok az sayıda çalışmada belirlenmiştir. Yapılan bir çalışmada sülfat indirgeyen koşullarda %98 oranında renk giderimi elde edilmiştir (Cirik vd., 2013).

2.3 Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtılmasında MBR'lerin Kullanımı

Son 20 yılda, dünya genelinde membran teknolojilerinin kullanımı önemli gelişmeler göstermiştir. Özellikle sıvı-katı ayrımındaki yüksek verim sayesinde çıkışta elde edilen düşük AKM konsantrasyonlarından dolayı, atık su arıtma tesisinin teknolojilerini MBR'lere dönüştüreceği ve özellikle de bunun sonucu olarak son çökeltim havuzlarının ortadan kalkacağı tahmin edilmektedir. MBR'ler membran ekipmanı sayesinde arıtılmış su ve biyokütlenin fiziksel olarak ayrıldığı süspansiyon büyüme modundaki biyolojik proseslerdir. Konvansiyonel aktif çamur prosesinde iki ayrı tankta gerçekleşen biyokimyasal oksidasyon ve su/biyokütle ayrımı, MBR'de tek tankta gerçekleşmektedir. Genellikle mikrofiltrasyon ya da ultrafiltrasyon üniteleri MBR'lerde kullanılmaktadır. Arıtma sırasında zamanla fiberler üzerinde oluşan kek/kirlenme tabakası bu gözenekleri daha da küçültmekte ve su/biyokütle ayrımını, askıda katı madde ve mikroorganizma giderme verimini arttırmaktadır. MBR'ler aynı zamanda önemli ölçüde dezenfeksiyon görevi görmektedir.

Membran biyoreaktörler evsel ve endüstriyel atıksuların arıtımında, özellikle aerobik sistemlerde başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. Yapılan bir çalışmada aerobik membran biyoreaktör supernatantında polimerik azo boyanın giderimi %68,3 iken batık membran çıkışında %99,1'e yükselirken, daha basit kimyasal yapıya sahip olan monomerik bir azo boyanın giderimi (Acid Orange II) de %82'den %93,2'ye yükselmiştir (Hai vd., 2008). Bu da kek filtrasyonu ve membran mikrofiltrasyonun azo boyanın yapısına bağlı olarak giderim verimini etkileyen önemli bir faktör olduğu göstermektedir. Ancak yapılan çalışmalar azo bağının parçalanması ile yüksek renk giderimleri için anaerobik koşulların şart olduğunu göstermektedir (Cervantes ve Santos, 2011). Anaerobik membran biyoreaktörle yapılan bir çalışmada 3200 mg/L gibi yüksek boya konsantrasyonlarında dahi %99'un üzerinde giderim verimleri elde edilmiştir. Ancak yüksek boya konsantrasyonlarında metan üretimi %80-85 seviyesine kadar inhibe olmuş ve 1200 mg/L'ye kadar uçucu yağ asitleri sistemde birikmiştir. KOİ giderimi ise %55-60 civarında sabitlenmiştir (Spagni vd., 2012).

MBR sistemleri endüstriyel atıksu arıtımında gelecek vadeden bir alternatif olmasına karşılık, bu sistemlerin kullanımını sınırlandıran en önemli dezavantajı membranların zamanla tıkanması ve buna bağlı olarak da akılarının düşmesidir. Özellikle de anaerobik membranların, benzer işletim koşullarında aerobik membranlara kıyasla daha fazla tıkanma potansiyeline sahip olması anaerobik membran biyoreaktör çalışmalarını sınırlandırmıştır (Martin-Garcia vd., 2011; Yurtsever vd., 2015).

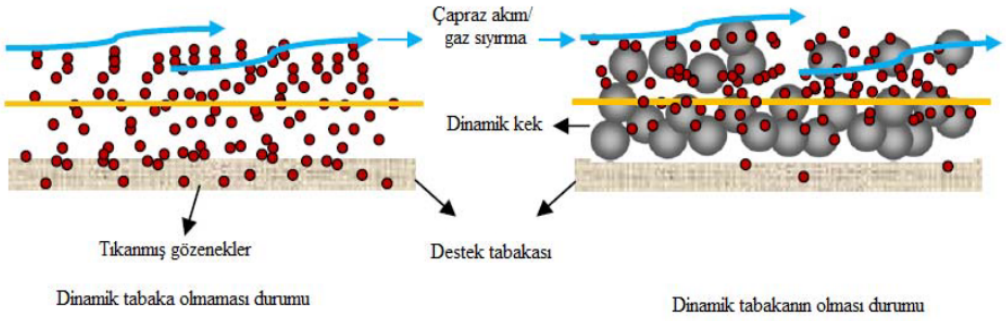
2.4 Membran Biyoreaktörler ve Dinamik membranlar

Mikrofiltrasyon (MF) ve ultrafiltrasyon (UF) ile donatılmış MBR'ler atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılmaya başlamış olup, klasik arıtma proseslerine kıyasla avantajları her geçen gün daha fazla anlaşılmaktadır. MF ve UF ile donatılmış MBR'lerin avantajlarına rağmen, 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 (Fan ve Huang, 2002). Bu nedenlerden dolayı son yıllarda dinamik MBR'ler üzerine yoğun araştırmalar yapılarak klasik MF ve UF membran içeren MBR'lerin dezavantajları giderilmeye çalışmaktadır. İleride avantajları detaylı olarak bahsedilecek olan dinamik MBR'lerin düşük membran fiyatları, kolay işletilmeleri, membranların kolaylıkla bulunabilmesi, yüksek akıları, sadece fiziksel temizlenin yeterli olması ve kimyasal temizlemeye ihtiyaç duymamaları gibi avantajları nedeniyle ülkemizde kullanım potansiyellerinin yüksek olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle yerli olarak geliştirilecek olan dinamik MBR ile ekonomik, etkin ve özgün bir teknoloji üretilebilecektir.

Aşağıda dinamik MBR'ler hakkında detaylı bilgi sunulmuş olup, literatürdeki mevcut durumu ve araştırma gereken alanlar ayrıntılı olarak tartışılmıştır.

2.5 Dinamik MBR'lerin Tanıtımı

Dinamik membran; ikincil membran olarak da bilinmekte olup, bir destek tabakasının (mesela kaba bir membran, kaba filtre (mesh), kumaş gibi) üzerine yumakların veya mikrobiyal hücrelerin birikmesiyle meydana gelir. Su içerisindeki organik ve koloidal maddeler ve diğer mikrobiyal floklar böylelikle oluşan dinamik membranlar tarafından tutularak, destek tabakasının tıkanması engellenmiş olur (Ersahin vd., 2012). Dolaysıyla, asıl membran görevini destek tabakası üzerine biriken mikroorganizmalar yaparken, destek tabakası membran görevi görmeyip sadece dinamik tabakanın oluşması için bir ortam görevi görür. Bir destek tabakası üzerinde dinamik membran tabakasının gelişimi Şekil 1'de sunulmuştur.



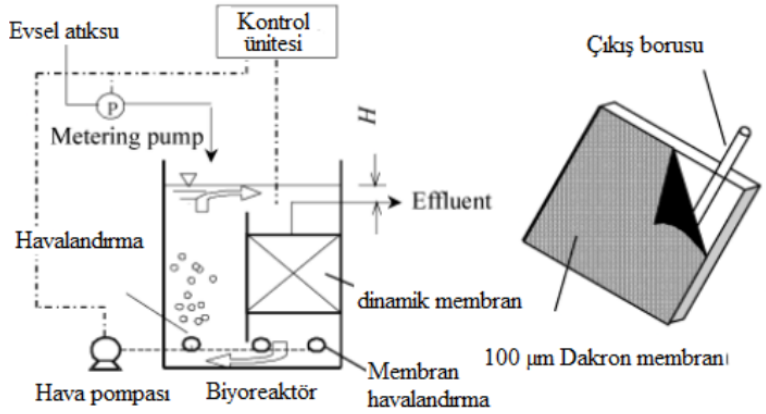
Şekil 1. Dinamik membran oluşumunun şematik olarak gösterimi (Ersahin vd., 2012)

Şekil 1'den de görüldüğü gibi, dinamik tabakanın destek tabakası üzerinde gelişmesiyle birlikte artık membran görevini dinamik tabaka yapmaktadır. Bu durumda artık sentetik olarak üretilmiş bir membranın kullanımına gerek bulunmamaktadır.

Dinamik membranda gelişen kek tabakası zamanla kalınlaşarak ciddi basınç artışlarına sebep olabilmektedir. Bu durumda membran kek tabakası, geri yıkama, havalandırma ve fırçalama gibi fiziksel yıkama metotlarıyla giderilmekte ve membran basıncı tekrar düşürülmektedir. Böylelikle membran üzerindeki tabaka sürekli olarak temizlenmekte ve sonra tekrar geliştirilmektedir. Diğer önemli bir nokta ise dinamik membranların kolay temizlenmeleri, yüksek akıları ve düşük basınç ihtiyaçları nedeniyle genel olarak bir emme pompasına ihtiyaç duymadan cazibe ile suyun membrandan alınmasıdır. Başka bir nokta ise, membranların fiziksel olarak temizlenmesi için klasik MF ve UF membranlar kadar yüksek hava sıyırma hızlarına gerek duyulmadığından, dinamik MBR'lerin enerji ihtiyaçları klasik MBR'lere kıyasla son derece düşüktür. Ayrıca, kimyasal yıkamaya ihtiyaç duymaması nedeniyle işletme maliyetinin düşük olması, işletmenin kolay olması, otomasyonun basit olması, toksik yıkama kimyasallarının kullanımını elimine etmesi gibi bir çok avantaja da sahiptir (Ersahin vd., 2012; Fan ve Huang, 2002). Dinamik membranlarda yıkama sırasında dikkat edilmesi gereken önemli noktalardan biri yıkama sonrasında yeni kek tabakası oluşuncaya kadar çıkış suyu kalitesindeki geçici düşmedir.

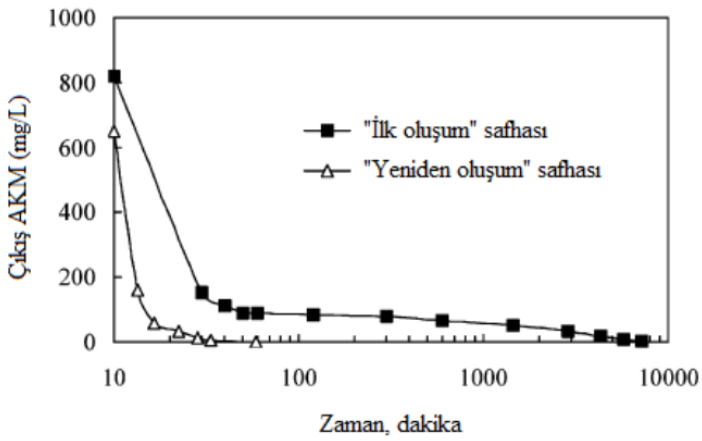
Dolayısıyla gerek membran üzerinde dinamik tabakanın "ilk oluşum" safhasında ve gerekse temizleme sonrasında kek tabakasının "yeniden oluşum" safhasında membrandan süzülen suyun kalitesi yeteri kadar iyi olmayabilir. Bu nedenle gerek "ilk oluşum" ve gerekse "yeniden oluşum" safhalarında çekilen su sisteme geri verilerek istenilen kalitede suyun elde edilmesinden sonra sistem çıkış suyu deşarj edilebilir.

Örnek olarak Fan ve Huang (2002) tarafından yapılan çalışmada 100 µm gözenek çaplı Dakron kumaştan kullanılarak dinamik membran ile gerçek evsel atıksu arıtımı çalışılmıştır. Bu amaç için kullanılan reaktör şematik olarak Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 2. Fan ve Huang, (2002) tarafından yapılan çalışmada kullanılan dinamik MBR

Reaktörde bakteri konsantrasyonu 7500 mg/L'de ve akı 15-33 LMH gibi yüksek değerlerde tutulmuştur. Bu şartlarda KOİ konsantrasyonu genel olarak 28 mg/L civarında kalmış olup, çıkış AKM konsantrasyonu da genel olarak 0 mg/L ölçülmüş olup toplam 43 ölçümde en yüksek 4 mg/L tespit edilmiştir. Şekil 3'te görüldüğü gibi kek tabakasının "ilk oluşum" ve "yeniden oluşum" safhalarında yüksek çıkış AKM konsantrasyonu gözlense bile, sırasıyla, 100 dakika ve 20 dakika sonra kabul edilebilecek çıkış AKM konsantrasyonlarına ulaşılmıştır. Yapılan çalışmada "ilk oluşum" safhasında 3-5 gün boyunca çıkış AKM konsantrasyonunun 20-30 mg/L olduğu ve sonrasında bu değerin düştüğü, "yeniden oluşum" safhasında ise çok kısa bir sürede çıkış AKM konsantrasyonunun 0 mg/L'ye düşebildiği belirtilmiştir (Şekil 3).



Şekil 3. Fan ve Huang, (2002) tarafından yapılan çalışmada “İlk oluşum” ve “yeniden oluşum” safhalarında çıkış AKM konsantrasyonu değişimi

Dinamik membran biyoreaktörlerde MF ve UF yerine oldukça ucuz malzemeler kullanılabilmektedir. Bunlar genel olarak: filtre bezi, örülmüş kumaş, örülmemiş (non-woven) kumaş, kaba filtre (mesh)dir (Ersahin vd., 2012).

Dinamik membran biyoreaktörlerinin mikrofiltrasyon ve atıksu arıtım uygulamaları 1990 lara dayanmakta olup, aerobik atıksu arıtımında kullanılabileceği birçok çalışmada rapor edilmiştir (Chu vd., 2008; Chu ve Li, 2006; Fan ve Huang, 2002). Benzer olarak anaerobik dinamik MBR uygulamaları üzerine de çalışmalar yapılmaktadır (Ersahin vd., 2014, 2013, 2012; Jeison vd., 2008; Walker vd., 2009; Zhang vd., 2010). Literatürde yapılan çalışmaların oldukça önemli bir kısmı laboratuvar ölçekli olup, pilot ölçekli çalışmalar son derece azdır. Dolayısıyla, dinamik MBR’lerin gerçek uygulamalarının yaygınlaşması için pilot çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

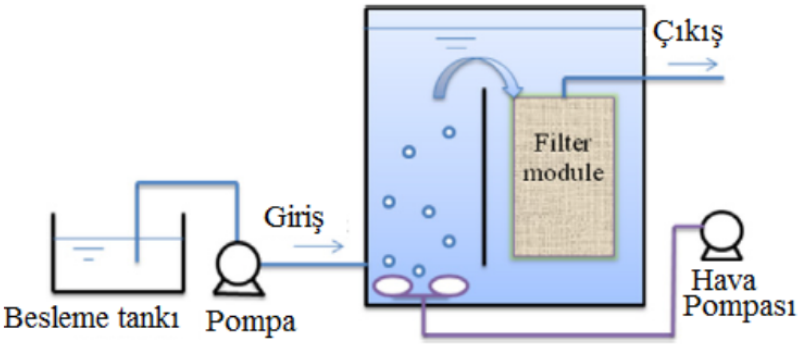
Genel olarak batık ve düz tabaka membranlar dinamik MBR’lerde kullanılmıştır. Bunun en önemli nedeni ise işletmenin kolay olması, modülün hem tasarımının hem de kurulumunun kolay olmasıdır. Fakat bazı çalışmalarda dışsal ve batık membranlar da kullanılmıştır. Membranların temizlenmesi ve kek tabakasının aşırı derecede kalınlaşarak basıncın artmasına neden olmaması için aerobik reaktörlerde membran temizlenmesinde hava, anaerobik reaktörlerde ise biyogaz geri devri kullanılmaktadır (Ersahin vd., 2012).

2.6 Dinamik MBR lerde kek tabakasının kontrolü

Dinamik membranlarda genel olarak kek tabakasının oluşumunu hızlandırmak ve kek tabakası kalınlığını kontrol altına alabilmek için membranın bulunduğu kısım bir perde ile ayrılarak

havalandırma nedeniyle kek tabakasının oluşumunun engellenmesi önlenmiş olur. Birçok çalışmada bu yaklaşım kullanılmış olup, aşağıda bazı örnekler verilmiştir.

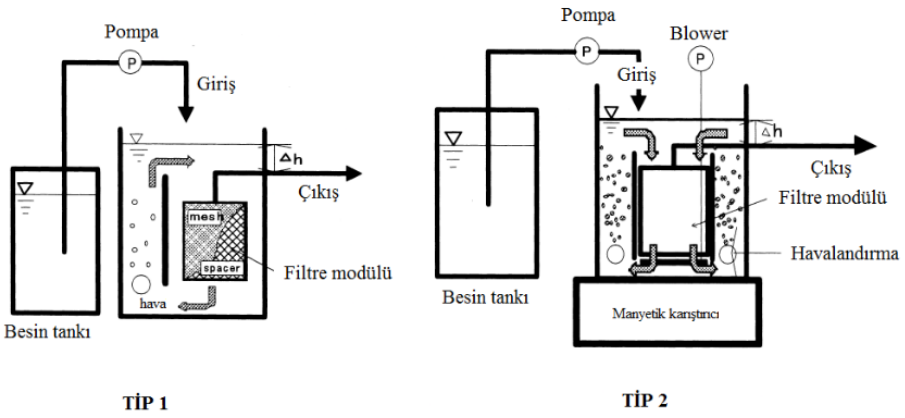
Fan ve Huang (2002) tarafından yapılan çalışmada Şekil 2'de gösterildiği gibi membran bölmesi bir perde ile ayrılmıştır. Reaktörde iki farklı havalandırıcı bulunmaktadır. Havalandırıcılardan biri hem biyoreaktörde oksijen konsantrasyonunu yüksek seviyelerde tutmak hem de membran üzerinde yüksek olmayan bir çapraz akım oluşturmaktadır. ikinci havalandırma ise membranın alt kısmında olup, havalandırma ile membranın temizlenmesinde kullanılır. Dolayısıyla, membran üzerinde kek tabakası gelişerek olgunlaşır. Daha sonra basıncın fazla artması nedeniyle kek tabakasının temizlenmesi dönemine geçilir. Dolayısıyla membran üzerindeki kek tabakası belli aralıklarla gelişir ve belli aralıklarla olgunlaşır. Dolayısıyla membran üzerindeki kek tabakasının yeteri kadar gelişmediği "yeniden oluşum" safhasında çıkış suyunda bakteri bulunması durumunda deşarj edilmeyerek sisteme geri gönderilebilir.



Şekil 4. Wang vd., (2012) tarafından kullanılan pilot ölçekli dinamik MBR

Bazı uygulamalarda ise membran bölmesi havalandırılmamış ve membranın fiziksel temizlemesi de geri yıkama ile gerçekleştirilmiştir. Örnek olarak, Wang vd., (2012) tarafından yapılan çalışmada pilot ölçekli dinamik MBR evsel atıksu arıtımı amacıyla kullanılmıştır. Yapılan çalışmada düz tabaka naylon filtre kullanılmış olup, membran gözenek çapı 80 µm dir. Kullanılan reaktör hacmi 3 m^3 ve toplam membran alanı 1,8 m^2'dir. Çalışmada kullanılan pilot ölçekli reaktör Şekil 4'te verilmiştir. Reaktöre ilave edilen havalandırıcı ile membran üzerinde de bir çapraz akım oluşturularak membran kek tabakası kısmen kontrol edilmiştir. Membrandan su cazibe ile alınarak pompa kullanılmamıştır. Membran tıkanması nedeniyle reaktördeki su seviyesinin (TMP) 250 mm değerini geçmesi durumunda geri yıkama ile membran üzerinde fazla gelişen kek tabakası temizlenmiştir.

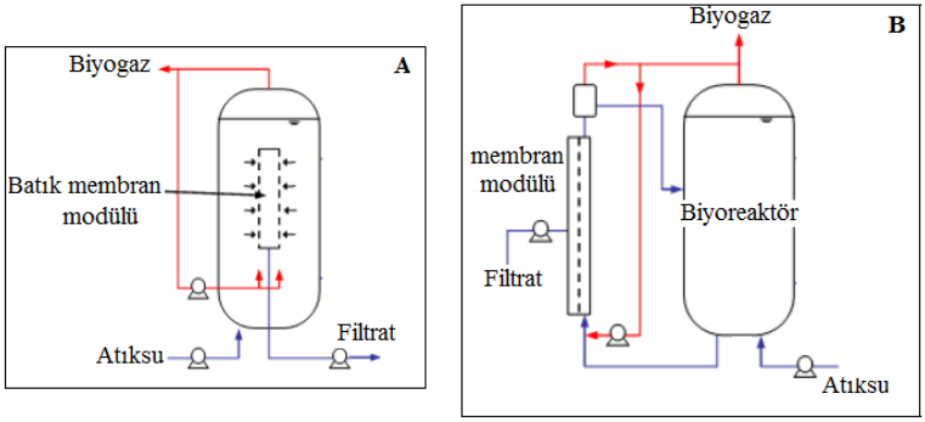
Kiso vd. (2000) tarafından da benzer bir reaktör kullanılmış olup (Şekil 5), çalışmada 100 µm luk filtre dinamik MBR destek tabakası olarak kullanılmıştır. Yapılan çalışmada kek tabakası kalınlığı ve tıkanma kontrolü için membran modülü alt tarafına yerleştirilen hava pompası günde bir defa 1 dakika çalıştırılmıştır. Süzüntü yine cazibe ile membrandan çekilmiş olup, tıkanma nedeniyle reaktördeki su seviyesinin 45 mm ye çıkması neticesinde, membran dışarı alınıp musluk suyu ile yıkanarak tıkanma giderilmiştir. Görüldüğü gibi kimyasal yıkamaya gerek kalmadan ve membranın sürekli olarak havalandırılma ile temizlenmesine gerek kalmadan uzun süre işletilebilmiş ve başarılı sonuçlar alınabilmiştir. Dolayısıyla, dinamik MBR işletimi hem çok daha ekonomik hem çok daha kolay olmaktadır.



Şekil 5. Kiso vd. (2000) tarafından kullanılan laboratuvar ölçekli dinamik MBR

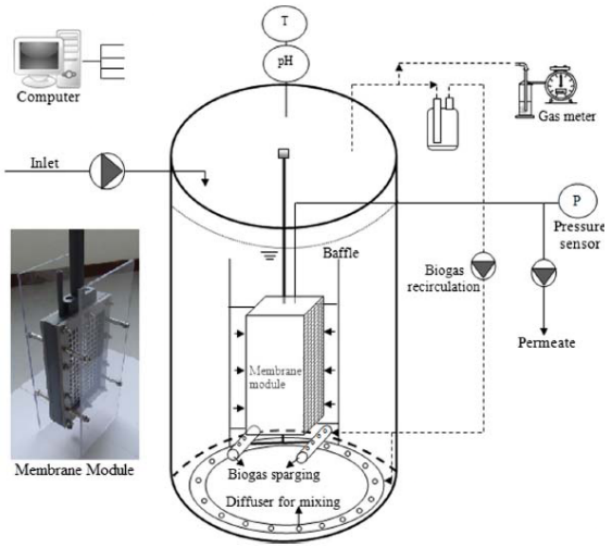
2.7 Anaerobik Dinamik Membran Çalışmaları

Dinamik MBR sadece aerobik atıksu arıtımı için değil endüstriyel nitelikli atıksuların arıtımı için de kullanılmıştır. Jeison vd. (2008) tarafından yapılan çalışmada Şekil 6'da verildiği gibi hem batık hem de dışsal membran kullanılmış olup, membran tıkanmasını ve kek tabakasını kontrol edebilmek amacıyla oluşan biyogaz geri devir ettirilerek membran üzerindeki fazla kek temizlenmiştir. Biyoreaktörler hem mezofilik hem de termofilik sıcaklık koşullarında işletilmiş ve filtrat pompa ile sistemden çekilmiştir. Reaktörler sentetik atıksu ile beslenmiştir.



Şekil 6. Jeison vd. (2008) tarafından kullanılan laboratuvar anaerobik dinamik MBR reaktörler. A: Batık dinamik MBR, B: dışsal dinamik MBR

Başka bir çalışmada Ersahin vd. (2014), anaerobik dinamik MBR kullanarak yüksek kirlilik içeriğine sahip sentetik endüstriyel atıksu arıtımını araştırmışlardır. Bu amaçla kullanılan reaktör şematik olarak Şekil 7'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi dinamik kek tabakasının kalınlığını kontrol edebilmek amacıyla üretilen biyogaz membranın alt kısmına devrettirilerek membran sıyırmasında kullanılmıştır. Ayrıca geri yıkama da kullanılmıştır. Bu amaçla kullanılan biyogaz sıyırma hızı 35 m/saat olarak belirlenmiştir. Membran tıkanmasını azaltmak için 190 saniye filtrasyon ve 35 saniye de geri yıkama safhaları seçilmiştir.



Şekil 7. Ersahin vd. (2014) tarafından kullanılan laboratuvar ölçekli anaerobik dinamik MBR reaktör

Alibardi vd. (2016) tarafından anaerobik dinamik membranda evsel atıksu arıtımı için yapılan çalışmada, çamur filtrelenebilirliğini arttırmak ve enerji tüketimini azaltmak amacıyla yüksek gözenek boyutuna (200 µm) sahip dinamik membran kulanılmış olup, yüksek oranda organik giderimi sağlanmıştır. Çalışma genelinde düşük TMP (<50 mbar) değerlerinde çalışılmış olup, 15-20 LMH'lik akılar elde edilmiştir. Ancak 20 LMH'nin üstündeki akılarda yüksek AKM çıkışları gözlenmiştir. Çalışmada 15 LMH'ın altındaki akılarda TMP daima 50 mbar altında kalırken, akının 15 LMH'ın üstüne çıkarılması ile TMP artmaya başlamış ve akının 28 LMH'a çıkarılması ile TMP neredeyse 200 mbar'a ulaşmıştır. Çalışmada %90'nıın üzerinde KOİ giderimi sağlanmış olup, HRT'nin 0,5 güne düşürülmesi ile KOİ giderimi %50 civarına düşmüştür. Bununla birlikte filtrelenerek yapılan çözünmüş KOİ ise filtrelenmeden yapılan toplam KOİ'den biraz daha düşük konsantrasyonlardadır. Çözünmüş KOİ'de giderim oranı, 0,5 gün HRT'de ise %70 olarak elde edilmiştir. Yapılan çalışmada TSS ve VSS değerleri ise dinamik membran sayesinde sırasıyla 40-80 mg/L ve 20-60 mg/L seviyelerine kadar düşürülmüştür. Akının arttırılması ve buna bağlı olarak da basıncın artmasıyla çıkış TSS ve VSS değerleri artmış ve bazı istisnalar dışında bu aşamada 200 mg/L civarında elde edilmiştir.

2.8 Dinamik Membran Biyoreaktörlerde Kullanılan Destek Malzemeleri ve Performansı Etkileyen Koşullar

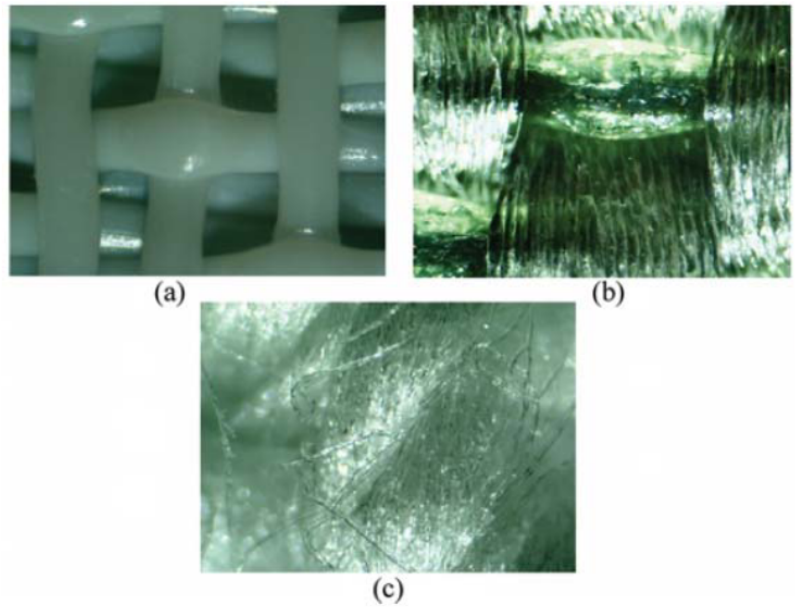
Dinamik tabakanın üzerinde gelişebileceği uygun malzemenin seçimi dinamik membran uygulamalarının en kritik noktasıdır. Seçilecek destek tabakası aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır:

- Destek tabakası dinamik membranın oluşabileceği uygun gözenek çapına sahip olmalıdır.
- Tıkanmalara sebep olmaması için hem gözenek çapı yeterince büyük olmalı hem de porozitesi yüksek olmalıdır.
- Uzun süreli yüksek basınçlara dayanabilecek kadar sağlam bir malzeme olmalı.
- Ucuz ve kolay bulunabilir olmalıdır (Ersahin vd., 2012).

Atıksu arıtma üzerine yapılan dinamik MBR çalışmalarında kaba filtreler, örülmüş ve örülmemiş kumaşlar kullanılmıştır. Mesh filtreler geçirgen bariyerler olup, en önemli dezavantajları düz olmaları nedeniyle üzerlerinde yeteri kadar çamur biriktirememeleridir. Sadece kullanılan destek tabakasının malzemesi değil aynı zamanda malzeme özellikleri ve gözenek çapı da dinamik membran oluşumunu önemli derecede etkilemektedir. Örnek olarak örme kumaş tek-iplikli (monofilament), çok-iplikli, her ikisinin karışımı veya kesik liflerden oluşan iplik (staple fibre yarn) olmasına göre dinamik membran gelişimi çok değişik özelliklerde olabilir. Tek ipliklerin sarılarak birleştirilmesi sonucu çok ipliksi yapılar oluşturulmaktadır. Kesik

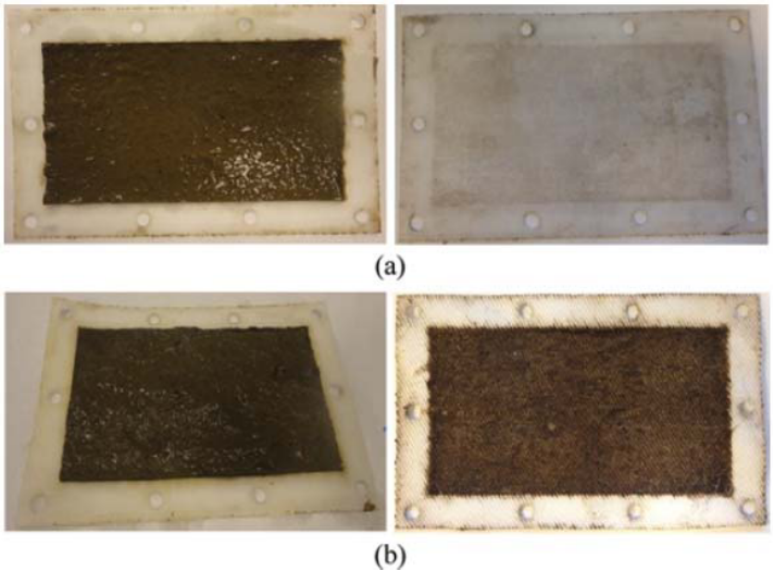
liflerden oluşan kumaşta ise; fiberler tek-iplikli veya çok-iplikli yapıdaki gibi süreklilik arz etmezler. Onun yerine birbirine sarılarak birleşen iplik parçalarının birleşimi ile bir kumaş elde edilir (Şekil 8) (Ersahin vd., 2013).

Ersahin vd. (2013) tarafından yapılan çalışmada Şekil 8'de verilen farklı şekilde oluşturulmuş destek tabakaları kullanılarak anaerobik dinamik MBR performansları kıyaslanmıştır. Kullanılan malzemelerin gözenek çapları 10-40 µm arasında değişmekte olup, filtrasyon özellikleri kıyaslanmıştır. Her bir membran üzerinde gelişen kek tabakasına ait fotoğraf ayrıca Şekil 9'da sunulmuştur. Anaerobik çamurun filtrasyonundan sonra destek tabakası üzerinde kek tabakası oluşumu her iki malzeme için de gözlenmiştir. Musluk suyu ile fiziksel yıkamanın yapılmasını takiben mono-mono filament üzerinde her hangi bir gözenek tıkanması gözlenmemiştir, fakat kesik ipliklerden (Staple fibre) oluşan destek tabakası üzerinde yoğun bir gözenek tıkanması gözlenmiştir (Şekil 9). Bunun nedeni ise; kesikli ipliklerden oluşan kumaşın (staple fibre yarn) bükümlü ve saç tellerine benzer yapısından kaynaklanmaktadır. Bu yapı nedeniyle partiküller malzeme içerisine hapsolmakta ve geri yıkama ile atılamamaktadır. Bu durum dinamik MBR işletimi için el verişli değildir.



Şekil 8. Dinamik membranlarda kullanılabilecek destek tabaka malzemelerinin örme çeşitleri (Ersahin vd., 2013) (a) tek-tek iplik (mono-mono filament), (b) Tek-çoklu iplik (mono-multi filament), (c) Kesik iplikli örme

Fakat mono-mono filament destek tabakası düz bir yüzeye sahip olup, kek tabakası membran üzerinde gelişmekte ve membran içerisinde tutulma çok daha az olmaktadır. Dolayısıyla mono-mono filamentli destek tabakasının daha iyi bir seçenek olduğuna çalışma sonunda karar verilmiştir. Yapılan çalışmada mono-mono filament ve staple fitle uzun süreli işletimde birbiriyle kıyaslanmıştır. Mono-mono filamentli membranda kek tabakasının olumuyla birlikte TMP kademeli olarak artmış ve ilk 10 günde 550 mbar'a ulaşarak stabil hale gelmiştir. Fakat stabil bir işletim staple filtre için geçerli olmamış olup, bir gün sonra basınç 700 mbar seviyesine çıkmış ve akı 1 LMH'e kadar düşmüştür. Geri yıkama sonrasında dahi akı geri kazanılamamıştır.



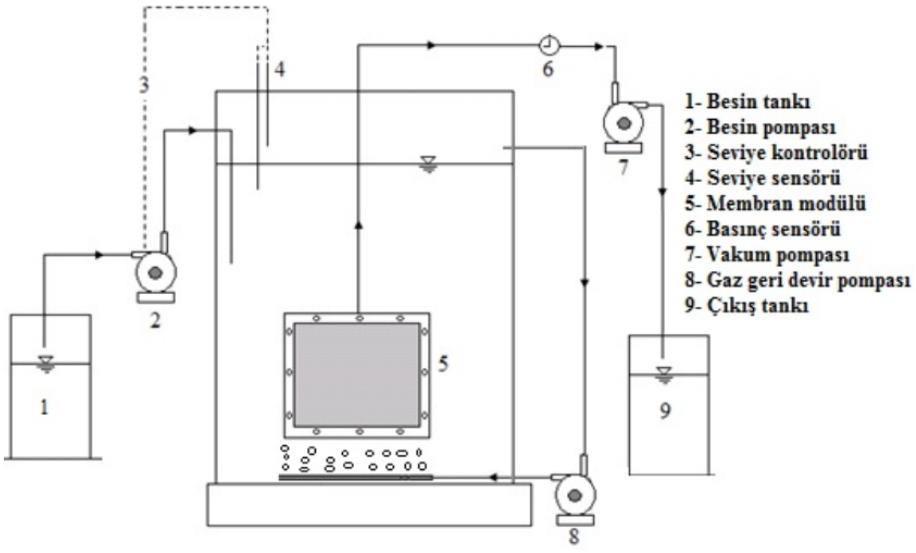
Şekil 9. Dinamik MBR lerde kullanılan destek tabakası üzerindeki kek gelişimi sol panel musluk suyu ile yıkamadan sonra membranın görünümü (a) mono-mono filament, (b) kesikli ipliklerden oluşan (staple yarn fibre) destek tabakası (Ersahin vd., 2013).

Seçilecek malzemenin gözenek çapı oldukça önemlidir. Gözenek çapına karar verirken dinamik tabakayı oluşturacak olan malzemenin (biyolojik arıtmada biyokütle) ve dinamik membranın birlikte ele alınması gerekmektedir.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

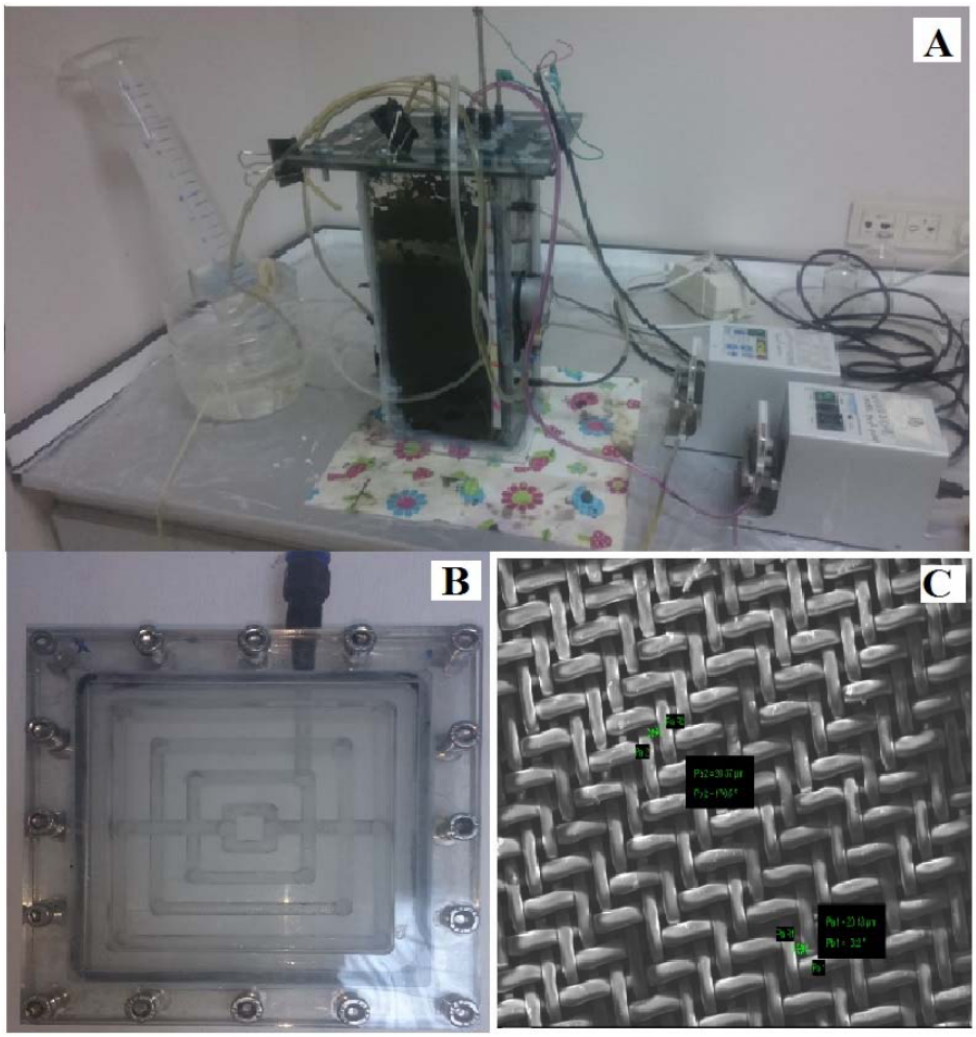
3.1 Membran Biyoreaktör

Çalışma kapsamında bir adet laboratuvar ölçekli anaerobik dinamik membran biyoreaktör (AnDMBR) kurulmuştur (Şekil 11). AnDMBR pleksiglas malzemeden imal edilmiş olup, aktif hacmi 4 L olacak şekilde işletilmiştir. Reaktör sökülüp takılabilen üst kapağa sahip olup, besleme portu, reaktör içi numune portu, süzüntü hattı portu, gaz geri devri için gaz alma-verme portları ve biyogaz çıkış portu bu üst kapakta yer alacak şekilde tasarlanmıştır. Reaktör tam karışımlı olup, karışım gaz geri devri ile sağlanmıştır (Şekil 10). Reaktör içerisindeki atmosfer, bir gaz pompası yardımıyla reaktöre belli hızlarda (SAD_m=1-10 m^3/m^2.saat) geri devrettirilerek membranın fiziksel olarak temizlenmesi sağlanmıştır. Geri devrettirilen gaz membranı sıyırarak kek tabakasının aşırı bir şekilde artmasının önüne geçilmeye çalışılmıştır.



Şekil 10. Çalışmada kullanılan anaerobik dinamik MBR'ye (AnDMBR) ait şematik gösterim

Vakum hattında bulunan basınçölçer sayesinde membran işletimi sırasındaki basınç değişimi izlenmiş ve belli aralıklarla kayıt altına alınmıştır. Ayrıca reaktörde belli aralıklarla ORP ölçümleri gerçekleştirilmiş olup, bu sayede reaktörde gaz kaçağı veya oksijen girişi tespit edilmeye çalışılmıştır.



Şekil 11. Çalışmada işletilen reaktör (A), kullanılan modül ve temiz membran (B) ve kullanılan membranın yapısına ait SEM görüntüsü (C)

Biyoreaktörde düz tabaka çift taraflı membran modülü kullanılmış olup, modül başına toplam aktif alan 0,01 m^2'dir (Şekil 11). Ayrıca çalışmada kullanılan membranlara ait özellikler aşağıdaki tabloda verilmiş olup, farklı iki işletim periyodunda bu membranlar kullanılmıştır (Tablo 2). Çalışmada kullanılan membranın örgü yapısına ait SEM görüntüleri ise Şekil 11'de gösterilmiştir.

Tablo 2. Çalışmada kullanılan malzemeler ve özellikleri

	Materyal 1	**Materyal 2**	**Materyal 2**
Materyal	Naylon Mesh	Naylon Mesh	Naylon Mesh
Gözenek Açıklığı (µm)	100	53	20
Kalınlık (µm)	78	60	55
Open Area (%)	2	2	14
Kimyasal Özellik	Hidrofilik	Hidrofilik	Hidrofilik
pH Toleransı	3-10	3-10	3-10
Isı Dayanımı (°C)	180	180	180

AnDMBR tüm işletim boyunca belirlenen sabit akı prensibine göre işletilmiş olup, reaktörden su çekilmesi için kullanılan pompa, zaman rölesi kullanılarak ayarlanmış ve 5 dk. çalış - 1 dk. dur şeklinde çalıştırılmıştır.

Proje önerisine göre yapılması taahhüt edilen işlemler aşağıda sıralandığı gibidir.

1- Anaerobik dinamik membran kısa süreli işletilerek, dinamik membran seçimi ve optimizasyon çalışmaları yapılması,
2- Seçilen dinamik membran ile uzun süreli işletim yapılarak, arıtım ve filtrasyon performanslarının incelenmesi,
3- Tuz ve sülfat ilavesinin arıtım ve filtrasyon performansı üzerine etkilerinin incelenmesi,
4- AnDMBR için çamur filtrasyon özelliklerinin; spesifik filtrasyon direnci, kapiler emme zamanı testi ve süpernatant filtrasyon testi ile belirlenmesi,
5- Membran kirletici özelliklerinin jel permasyon kromatografisi, SEM, SEM-EDS, FT-IR, gibi cihazlarla belirlenmesi ve kirletici özelliklerinin on-line olarak ölçülen TMP ve filtrasyon testleriyle ilişkilendirilmesi.

Yapılması planlanan bu çalışmalar 3 ana iş paketi olarak kurgulanmış olup, bu iş paketleri aşağıda sıralanmıştır.

1- İP-1: Ön Çalışmalar (0-3. Aylar)
   - *İP-1.1: Kullanılacak Kimyasalların ve Malzemelerin Temini (1. Ay)*
   - *İP-1.2: Reaktör kurulumu (2-3. Aylar)*
2- İP-2: Dinamik Membran Denemelerinin Yapılması ve Sistem Performansının İncelenmesi (4-12. Aylar)
   - *İP-2.1: Üç farklı (20, 53 ve 100 µm) gözenek çapına sahip destek tabaksının kısa süreli (1 ay) denemeleri (4-6. Aylar)*
   - *İP-2.2: Seçilen optimum destek tabakası işe AnDMBR ün uzun süre işletimi (7-12. Aylar)*

3- İP-3: Membran Kirleticilerinin Belirlenmesi (4-12. Aylar-Aralıklı)

3.2 Reaktörün Kurulumu (İP-1.2)

Gaziantep Merkez Atıksu Arıtma Tesisi'nde bulunan anaerobik çürütücülerden alınan aktif anaerobik çamur ile AnDMBR kurularak, başlangıç AKM konsantrasyonu yaklaşık 10 g/L olacak şekilde işletmeye alınmıştır. Ancak getirilen çamurun yetersiz anaerobik koşullarından dolayı, sistemin stabil koşulları sağlanıncaya kadar ilk 84 gün sistem sadece 0,45 µm gözenek boyutuna sahip mikrofiltrasyon membranı ile işletilmiştir. Reaktörün kararlı durum koşullarına ulaşması ve yüksek verimlerde giderim sağlamasının ardından dinamik membran takılarak proje önerisinde bahsedilen işletim periyotlarına geçilmiştir. Reaktör tüm iş paketlerinde sabit sıcaklıkta 33±2 °C'lik ısı kontrollü oda da işletilmiştir.

İP-1.2 kapsamında, reaktör kurulumu gerçekleştirilmiş olup, stabil işletim koşullarına ulaşılmasının ardından diğer iş paketlerine geçilmişir.

3.3 Reaktörlerin İşletim Koşulları - Dinamik Membran Denemelerinin Yapılması ve Sistem Performansının İncelenmesi (İP-2)

Tekstil endüstrisi atıksularının dinamik membranlarla arıtılması amacıyla laboratuvar ölçekli kesikli ve sürekli olmak üzere iki farklı aşamada denemeler yapılmıştır. Birinci aşamada kurulan anaerobik dinamik MBR (AnDMBR) sistemi kesikli olarak dinamik membran seçimi için işletilmiştir. İkinci aşamada ise sistem sürekli olarak, birinci aşamada seçilen membranla işletilerek, her iki aşamada da arıtım ve filtrasyon performansları incelenmiştir.

Tablo 3. Çalışmada kullanılacak sentetik atıksu içeriği (Çınar vd., 2008)

Kimyasal	Konsantrasyon (mg/L)
$C_6H_{12}O_6.H_2O$	1000 (1000 mg-KOİ/L)
$NaHCO_3$	2754
NH_4Cl	230
K_2HPO_4	37
KH_2PO_4	67
$MnSO_4.H_2O$	0,4289
$ZnSO_4.7H_2O$	0,1053
Na_2SO_3	0,2811
$CuSO_4.5H_2O$	0,0556
$FeSO_4.7H_2O$	5,92
$NiSO_4.6H_2O$	0,1
$CoCl_2.6H_2O$	1
Remazol Brilliant Violet-5R (RBV-5R)	50-200
SO_4^{+2}	1000*
NaCl (İletkenlik: ~5000 µS/cm)	500*

* Sülfat ve tuz ilavesi sürekli işletim döneminde yapılmıştır.

Destek tabakalarının filtrasyon performanslarının değişmeyen bir atıksu içeriğiyle kıyaslanması gerekmektedir. Bu nedenle sentetik bir atıksu ile çalışmalar yürütülmüştür. Reaktörün işletiminde Tablo 3'te verilen atıksu içeriği kullanılmış olup, bakteri büyümesi için gerekli olan nütrientler ve bakteri büyümesini desteklemesi için iz elementler ilave edilmiştir. Model bir azo-boya olarak Remazol Brillant Violet 5R (RBV-5R) seçilmiş olup, stok boya çözeltisi 10000 mg/L hazırlanarak besine boya ilavesi yapılmıştır.

Ayrıca sürekli işletim aşamasının son dönemlerinde, sentetik atıksuyun tekstil endüstrisi atıksularını daha doğru temsil etmesi için reaktöre iletkenlik değeri yaklaşık 5000 µS/sm olacak şekilde tuz (NaCl) ilavesi ve 1000 mg/L sülfat ilavesi yapılmıştır.

3.3.1. Kısa Süreli İşletim (İP-2.1)

Kısa süreli işletimin amacı en uygun destek tabakasına karar vermektir. Bu aşamada reaktör üç farklı gözenek boyutundaki membran için toplamda 94 gün çalıştırılmıştır. Bu işletim sırasında membrandan çıkan suda bulunan AKM konsantrasyonu ile TMP yakından takip edilerek, hem az tıkanan hem de kabul edilebilir çıkış AKM konsantrasyonu (<10 mg/L) veren destek tabakası uzun süreli işletim için seçilmiştir.

Bu aşamada tüm çalışma boyunca dinamik membranla çekilen su, çıkışta gözlenen yüksek AKM konsantrasyonlarında, çamur kaybının önlenmesi için reaktöre geri devrettirilmiştir. Bu nedenle sadece kesikli işletim döneminde dinamik membrana ilave olarak, biyokütle kaçışının önlenmesi için 0,45 µm gözenek boyutuna sahip mikrofiltrasyon membranı da takılarak su çekilmiştir. Yani HRT'ye uygun olacak şekilde mikrofiltrasyon membranından su çekilmiş olup, dinamik membrandan çekilen su biyoreaktöre geri verilmiştir. Böylece bütün destek tabakaları aynı HRT ve AKM konsantrasyonlarında denenmiş olup, AKM kaybı önlenmiştir.

Reaktörde başlangıç AKM konsantrasyonu 10 g/L olup, işletim periyotları boyunca çamur atılmamış olup, yalnızca reaktör içi analizlerini yapmak üzere çamur çekilmiştir. Yani AnDMBR çalışma boyuncca sonsuz SRT'de işletilmiştir. Bununla birlikte her bir periyot sonunda reaktör içindeki AKM konsantrasyonu belirlenerek, kullanılacak yeni dinamik membran için belirli oranda çamur ilavesi ya da çekilmesi yapılmıştır. Bu sayede her bir membran için yaklaşık olarak aynı oranda AKM konsantrasyonu ile başlanmıştır.

AnDMBR'de Tablo 6'da verilen analizler belirli aralıklarla numuneler alınarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bu aşamada, İP-2.1 kapsamında yapılan çalışmalara ve analizlere ilave olarak İP-3 kapsamında da membran kirletici analizleri ve çamur karaktestiğinin belirlenmesi için analizler gerçekleştirilmiştir. İP-3 kapsamında yapılan bu çalışmalar ayrı bir

başlık altında sunulmamış olup, daha kolay anlaşılması ve sonuçlarla daha kolay ilişkilendirilmesi için, analizin yapıldığı periyot içerisinde verilerek bütünlük oluşturulmuştur.

Kesikli işletim aşaması 4 farklı ana iş paketi ve toplamda 10 farklı alt iş paketinden oluşmaktadır. Ana iş paketlerinde 3 farklı dinamik membran (20 µm, 53 µm ve 100 µm) denenmiş olup, bu denemeler sırasında farklı akılar (8-33,5 LMH arası), farklı gaz geri devir oranları (SAD_m: 2-10 $m^3/(m^2.h)$) ve farklı gaz geri devir döngü süreleri (sürekli, 1 dk çalış/5 dk dur vb) denenmiştir. Böylece minimum çıkış AKM konsantrasyonu ve minimum tıkanma zamanları elde edilmeye çalışılmıştır. Kesikli işletim döneminde, AnDMBR'ye ait işletim koşulları Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 4. AnDMBR'nin kesikli işletim dönemine ait işletim koşulları

Per.	**Alt Periyot (Günler)**	**Dinamik membran (µm)**	**Akı (LMH)**	**Gaz Geri Devri,** Dur/çalış Süresi (dk)
1	--- (Gün 0-84)	0,45	3,91±0,85	Sürekli 2.00 $m^3/(m^2.h)$
2	2.1. (Gün 85-112)	20	8.05±3.01	Sürekli **10.00 $m^3/(m^2.h)$**
	2.2. (Gün 113-118)			Sürekli **2.00 $m^3/(m^2.h)$**
	2.3. (Gün 118-122)			**Kesikli** 2.00 $m^3/(m^2.h)$ **1 dk çalış/5 dk dur**
3	3.1 (Gün 123-139)	53	10.65±0.57	Kesikli 2.00 $m^3/(m^2.h)$ 1 dk çalış/5 dk dur
	3.2 (Gün 140-144)		18.9±0.73	Kesikli 2.00 $m^3/(m^2.h)$ 1 dk çalış/5 dk dur
	3.3 (Gün 145-150)		18.9±0.73	Kesikli 2.00 $m^3/(m^2.h)$ **0.5 dk çalış/5 dk dur**
	3.4 (Gün 151-155)		31.8±3.47	Kesikli 2.00 $m^3/(m^2.h)$ 0.5 dk çalış/5 dk dur
4	4.1 (Gün 156-160)	100	12.41±0.35	Kesikli 2.00 $m^3/(m^2.h)$ 0.5 dk çalış/5 dk dur
	4.2 (Gün 160-169)		12.41±0.35	Kesikli 2.00 $m^3/(m^2.h)$ 0.5 dk çalış/5 dk dur
	4.3 (Gün 170-178)		33.45±2.00	Kesikli 2.00 $m^3/(m^2.h)$ **1 dk çalış/10 dk dur**

AnDMBR Tablo 3'te verilen sentetik su ile reaktör işletilmiş olup, yukarıda da belirtildiği üzere kesikli işletim döneminde tuz ve sülfat ilavesi yapılmamıştır. Ayrıca boya giderim veriminin sürekli olarak yüksek seviyelerde tutulması için, boya ilavesi kademeli olarak gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta 50 mg/L olan boya konsantrasyonu henüz dinamik membran takılmadan önce 100 mg/L konsantrasyonuna çıkarılmıştır. Bu sayede her üç membran için de aynı işletim koşulları sağlanmıştır.

3.3.2. Seçilen optimum destek tabakası ile AnDMBR'nin uzun süreli işletimi (İP-2.2)

Kısa süreli işletim denemeleriyle optimum destek tabakasına karar verilmesinin ardından, seçilen destek tabakasıyla, uzun süreli işletime geçilmiştir. Dinamik membran optimizasyonunun tamamlanmasından dolayı, biyoreaktörden AKM kaçağının kabul edilebilir aralıkta kalacağından, bu aşamada mikrofiltrayon membranı bioyreaktörden çıkarılmış ve sadece dinamik membran kullanılmıştır. Sonuç olarak bu aşamada reaktörden su çekilmesi işlemi dinamik membran aracılığıyla yapılmıştır.

AnDMBR'de uzun süreli işletime ait işletim koşulları Tablo 5'te verilmiştir. Bu aşamada genel olarak dinamik membranların uzun süreli işletimlerde göstereceği filtrasyon performansının denenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla AnDMBR kısa süreli olarak yapılan 178 günlük işletimin ardından bu aşamada da 176 gün (~6 ay) boyunca 7 farklı periyotla işletilmiştir.

Özellikle tekstil endüstrisi atıksularının sahip olduğu yüksek renk konsantrasyonları için bu aşamada (3. Periyot) renk konsantrasyonu 200 mg/L'ye çıkarılmıştır. Ayrıca sentetik atıksuyun tekstil endüstrisi atıksularını daha doğru temsil etmesi için besine iletkenlik değeri yaklaşık 5000 µS/cm olacak şekilde tuz (NaCl) ilavesi yapılmıştır (5. Periyot). Aynı zamanda dinamik membranın sülfat indirgeyen koşullarda filtrasyon performansının incelenebilmesi için de reaktöre 1000 mg/L sülfat ilavesi yapılmıştır (7. Periyot).

Besinde yapılan değişikliklere ilave olarak yine kısa süreli işletimde olduğu gibi bu aşamada da yapılan gaz geri devri için denemeler yapılmıştır. Daha önceki yapılan denemelerde en iyi sonuçların 1 dk çalış/5 dakika dur ve 1 dk çalış/10 dk dur modunda elde edilmesinden dolayı uzun süreli işletimde de bu iki döngü çalışılarak uzun süreli işletimdeki etkisi incelenmiştir.

Tablo 5. AnDMBR'nin uzun süreli işletim dönemine ait işletim koşulları

	Periyotlar						
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**
Günler	178-227	228-232	233-270	271-277	277-302	303-312	312-354
Gaz Geri Devri (Çalış/Dur) (dk)	1/5	1/10	1/10	1/5	1/5	1/10	1/10
Boya (mg/L)	100	100	200	200	200	200	200
KOİ (mg/L)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Akı (LMH)	7,36±1,84	7,92±0,85	6,79±1,41	8,30±1,71	8,38±1,91	8,42±1,59	8,76±1,61
HRT (Gün)	2,26±0,44	2,11±0,20	2,45±0,34	2±0,41	1,99±0,46	1,98±0,38	1,90±0,39
NaCl (mg/L)					500	500	-----
SO_4 (mg/L)							1000

Bununla birlikte KOİ konsantrasyonu çalışma boyunca 1000 mg/L'de sabit tutulmuştur. AKM konsantrasyonu ise yaklaşık 10 g/L olacak şekilde işletilmiş olup, reaktörden numune alınması dışında çamur çekilmemiştir. Bu nedenle alınan çamur numunelerini de ihmal edecek olursak reaktör sonsuz SRT'de işletilmiştir.

Kısa süreli işletim döneminde yapılan optimizasyon denemeleri neticesinde yüksek SAD_m değerinin kek oluşum hızını düşürmesi ve basıncın artmasına engel olamaması nedeniyle uzun süreli işletim boyunca 1 $m^3/(m^2.h)$ SAD_m değerinde işletilmiştir.

3.4 Membranların Tıkanması ve Temizliği

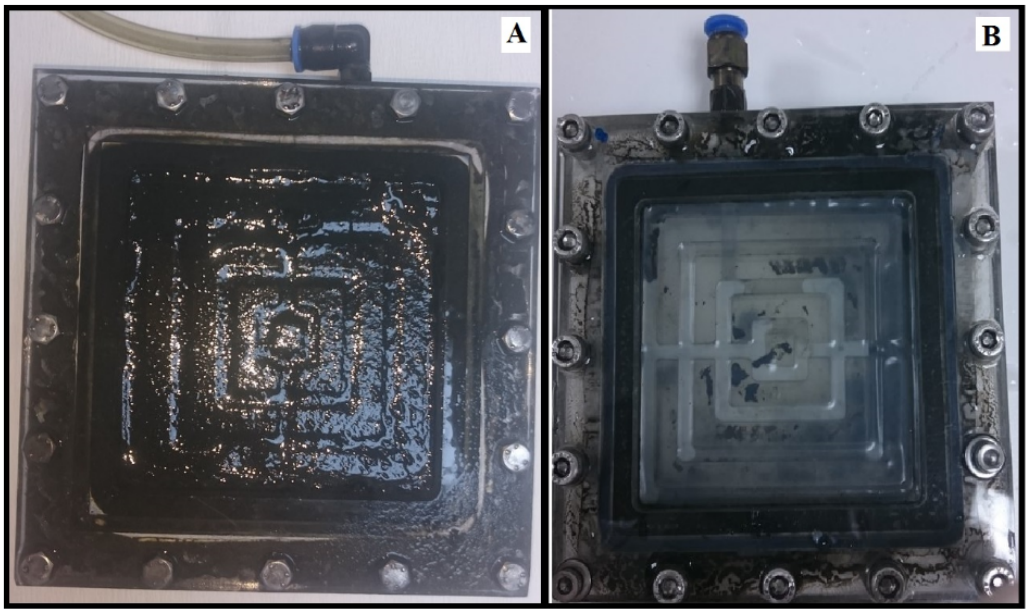
Membranların işletiminde, süzüntü hattına vakum uygulanarak sabit akı çekilmesi ve buna bağlı olarak da basınç değişiminin izlenmesi prensibi kullanılmıştır. Bu bağlamda vakum sırasında basınç değişimi vakumölçer ile izlenmiş olup, bellirli aralıklarla kayıt altına alınmıştır.

AnDMBR, maksimum 350-400 mbar basınçta işletilmiş olup, kullanılan membranların tıkanması durumunda tıkanmaya bağlı olarak fiziksel ya da kimyasal olarak temizleme işlemi uygulanmıştır.

Yıkama işleminde, daha önce yapmış olduğumuz aerobik dinamik MBR çalışmasında kullandığımız yöntem kullanılmıştır (Sahinkaya vd., 2017). Membrana genel olarak, vakum hattından farklı sürelerde gaz verilerek fiziksel temizleme uygulanmış olup (in-situ temizleme), tıkanma sıklığına bağlı olarak süngerle çeşme suyu altında fiziksel temizlemeyi takiben kimyasal temizleme de uygulanmıştır (ex-situ temizleme).

Fiziksel temizleme işleminde, 1-2 dakika boyunca vakum hattından yüksek miktarlarda (350 ml/dk) hava verilerek kek tabakasının sıyrılması sağlanmıştır.

Kimyasal temizlemede, dinamik membran öncelikle çeşme suyu altında fiziksel olarak şekilde temizlenmiştir. Daha sonra membran, sırasıyla oksidatif ve asidik çözeltilerde birer saat bekletilmiştir. Kimyasal temizleme ise iki aşamalı olarak yapılmış olup, ilk aşamada 1000 mg/L NaOCl ile bazik yıkama (pH:9-9,5), ikinci aşamada ise pH: 3-3,5 olan çeşme suyu kullanılmıştır. pH'ın düşürülmesinde sülfürik asit kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan kek tabakalı ve fiziksel olarak temizlenmiş membrana ait fotoğraflar Şekil 12'de gösterilmiştir.



Şekil 12. AnDMBR'de kek tabakalı (A) ve fiziksel olarak temizlenmiş (B) membrana ait fotoğraflar

Özellikle kimyasal yıkama yapıldığı dönemlerde membranlardan kek tabakası numuneleri alınmış olup, kek tabakasından yapılacak analizlerde kullanılmıştır.

Tıkanma sonrası temizleme haricinde, tıkanmayı kontrol etmek için AnMBR'de reaktör içerisindeki atmosfer ile kek tabakası oluşumu önlenmeye çalışılmış olup, yukarıda detaylı olarak açıklanmıştır.

3.5 Membran Kirleticinin Belirlenmesi (İP-3)

AnDMBR'nin işletilmesi sırasında İP-3 kapsamında, belirli aralıklarla farklı noktalardan alınan nnumunelerden membran kirletici analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan membran kirletici analizleri sayesinde tıkanma ile filtrasyon arasındaki ilişkisi ortaya konmaya çalışılmıştır.

Süpernatant, süzüntü ve kek tabakasındaki çözünmüş organiklerin moleküler boyutları jel permeasyon kromotografisi (GPC) ile belirlenmiştir. Kullanılan yöntem detaylı olarak önceki çalışmalarımızda sunulmuştur (Yurtsever vd., 2016a). Çözünmüş organik makromoleküllerin ortalama molekül ağırlıklarının incelenmesi için iki adet PL Aquagel-OH Mixed-H kolonu kullanılarak, Agilent 1260 Infinity GPC marka cihazla molekül ağırlığı tespiti yapılmıştır. Yapılan ölçümlerde taşıyıcı faz olarak % 0,02 (w/v) NaN_3 kullanılmış olup, ölçümler 30 °C'de 1 mL/dak akış hızında yapılmıştır. Moleküler ağırlıklar polietilen glikol kullanılarak hazırlanan kalibrasyon eğrisine göre hesaplanmış olup, 106-1.500.000 Da moleküler ağırlık aralığında ölçümler yapılmıştır. Çalışmada kullanılan GPC sistemi İstanbul Medeniyet Üniversitesi'nde bulunmakta olup, alınan numuneler uygun koşullarda saklandıktan sonra İstanbul Medeniyet Üniversitesi'ne gidilerek analiz edilmiştir.

GPC'nin yanısıra, kek tabakasındaki ve reaktör içi çamurundaki organik maddelerin belirlenmesi için Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrofotometre-Zayıflatılmış Toplam Yansıma (FTIR-ATR) analizi yapılmış olup, bu sayede dinamik tabakayı oluşturan organiklerin çeşitleri belirlenmiştir. Analizler Zhu vd. (2011) tarafından verilen prosedür modifiye edilerek yapılmıştır. Kek tabakası sıyrılarak FTIR analizlerinden önce 50 ^oC'de kurutulmuştur. Daha sonra elde edilen numuneler özel havanda dövülerek toz haline getirilmiş ve İstanbul Medeniyet Üniversitesi'nde bulunan Perkin Elmer Spectrum Two FTIR cihazı kullanılarak analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler ile reaktör içi ve kek tabakasındaki önemli fonksiyonel grupların karakterizasyonu yapılmıştır.

Membran üzerinde gelişen kek tabakasının kalınlığının belirlenmesi için scanning electron microscopy (SEM) kullanılmıştır. Ayrıca, membran yüzeyindeki kirleticilerin semi-quantitative elementel analizi için Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) analizi yapılmıştır. Böylece gelişen kek tabakasındaki inorganik kirleticilerin varlığı ve formu belirlenmeye çalışılmıştır. Bu analizler için Gaziantep Üniversitesi Ulutem Uygulama ve Araştırma Merkezi'nden hizmvdımı yapılmıştır.

İlave olarak, dinamik MBR sisteminde destek tabakası yüzeyinde biriken kek tabakasında (Dinamik tabaka) bulunan inorganikler ekstrakte edilerek ölçülmüş ve m^2 membran alanında biriken inorganik madde miktarının işletme koşullarıyla ve filtrasyon performansıyla nasıl değiştiği belirlenmiştir. Birçok çalışma kek tabakası oluşumunda inorganik metallerin de önemli

rol oynadığını göstermektedir. İnorganik metaller organik maddelerin bir araya gelmesini kolaylaştırmakta ve bazen kek direncini arttırmakta, bazen de kekteki kolloidal maddeleri bir araya getirerek kek porozitesini arttırarak filtrasyonu hızlandırmaktadır. Bu kapsamda, belirli zaman aralıklarında AnDMBR'de oluşan kek sıyrılarak metaller ekstrakt edilmiş olup, bunun için Dong vd. (2015) tarafından verilen yöntem modifiye edilerek kullanılmıştır. Membran üzerinde biriken kek tabakası plastik bir aparatla sıyrılarak 2000 mg/L sitrik asit çözeltisi ile ultrasonik banyoda 1 saat boyunca ekstraksiyon işlemi uygulanmıştır. Elde edilen ekstraktta Fe, Cu, Ca, Mg, P, Si, Al, K ve Na analizleri yapılmıştır. Kek'in sıyrıldığı membran alanı belirlenecek ve yapılacak ölçümler neticesinde kütle dengesi kurularak membran üzerindeki kek tabakasında bulunan inorganik miktarı mg/m^2 olarak ifade edilmiştir. Aynı zamanda elde edilen sonuçlar SEM/EDS analiz sonuçlarıyla kıyaslanmıştır.

Membran biyoreaktörlerde kek direncine ve geri dönüşümlü/dönüşümsüz gözenek tıkanmasına etki eden parametrelerden biri kek tabakası oluşumuna neden olan kirleticilerin partikül boyutlarıdır. Yüksek boyutlardaki partiküller kek tabakasında birikerek daha az geçirgen, permeabilitesi düşük bir kek tabakası oluşturarak toplam kirlenmeyi ve dolayısıyla toplam direnci arttırırken, daha ince partiküller gözenek tıkanması yoluyla geri dönüşümsüz kirlenmeye neden olurlar. Bu nedenle özellikle dinamik membran biyoreaktörlerde partikül boyut analizinin belirlenmesi, kirletici karakteristiğinin daha iyi anlaşılabilmesi için önem arz etmektedir. Bu nedenle, partikül boyut analizi (PSD) yapılmasının, kirletici karakteristiğinin ve dinamik membran oluşum üzerine etkisinin belirlenmesi açısından faydalı olacağı öngörülerek proje kapsamında da bu analiz yapılmıştır. PSD analizleri ise Yıldız Teknik Üniversitesi (YTÜ) Merkez laboratuvarlarında hizmvdımı yoluyla yapılmıştır.

3.6 Çamur karakteristik testleri

Çamur filtrasyon özelliklerinin belirlenmesi için kapiler emme zamanı (capilary suction time, CST) ölçümü gerçekleştirilmiştir. Kapiler Emme Zamanı (CST), çamurdan ayrılan suyun kapiler boşluklu bir membranda 1 cm'lik yolu aldığı zamandır. Çalışmalarda, çamur filtrasyon özelliklerinin belirlenmesi ve tıkanma ile kapiler emme zamanının ilişkisini belirlemek amacıyla CST cihazı (Triton electronics Limited, Type 304M CST) kullanılarak kapiler emme zamanı analizleri belirli aralıklarla yapılmıştır. Ayrıca, CST değerinin AKM konsantrasyonuna bölünmesiyle hesaplanan spesifik CST ile yüksek AKM konsantrasyonun etkisi normalize edilmiştir.

AnMBR'lerde kek tabakası oluşumu genellikle en önemli kirlenme mekanizması olarak kabul edilir (Jeison ve van Lier, 2007). Spesifik filtrasyon direncinin ölçülmesi, çamurdan suyun alınabilirliğini gösteren ve şu anda mevcut olan tanımlanmış en iyi laboratuar ölçümünü temsil

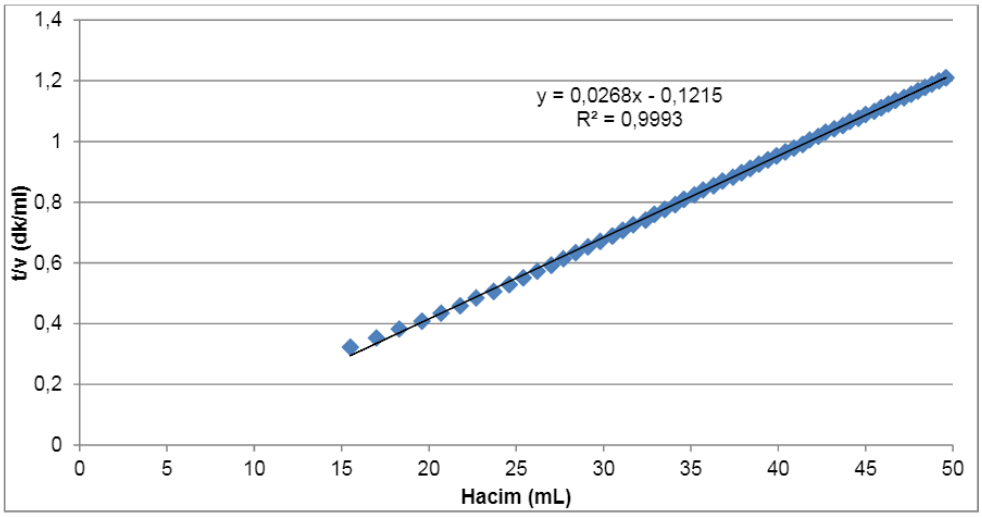
etmektedir (Kavanagh, 1980). Özellikle dinamik membran çalışmalarında da kek tabakasının oluşumu büyük önem arz ettiğinden dolayı çamur filtrasyon özelliklerinin belirlenmesi önemli hale gelmektedir. Bu nedenle, çamur filtrelenebilirliğini gösteren spesifik filtrasyon direnci (Specific Resistance to Filtration-SRF) parametresi, membran yüzeyinde biriken kek kalitesini de gösterebilir. Dolayısıyla, düşük SRF, küçük boyutlu parçacıklarla oluşturulmuş kompakt ve daha az gözenekli bir kek katmanı anlamına gelirken, daha yüksek SRF, yüksek gözenekliliğe sahip bir kek katmanını belirtir. Biyolojik çamurların SRF'sinin belirlenmesinde geleneksel olarak 49.1 kPa (368 mm Hg) işletme basıncı kullanılmıştır ve bunun standart bir değer olarak benimsenmesi avantajlı olabilmektedir (Kavanagh, 1980). Bu amaçla Dereli vd., (2014) tarafından verilen prosedür kullanılarak belirli aralıklarla SRF ölçümü yapılmış ve değerleri hesaplanmıştır. Bu amaçla; dead-end filtrasyon düzeneği kullanılmış olup, yaklaşık 0,5 bar altında ve 0,45 µ gözenek çaplı PES membran kullanılarak reaktör karışık sıvısı 45-60 dakika süresince filtrelenmiş ve zaman/filtrat hacmi (t/V) ile filtrat hacmi grafiğe geçirilerek aşağıdaki formüle göre SRF değeri hesaplanmıştır. Analizin yapılmasında İstanbul Medeniyet Üniversitesi'nde bulunan dead-end düzeneği kullanılmıştır.

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

Burada,

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

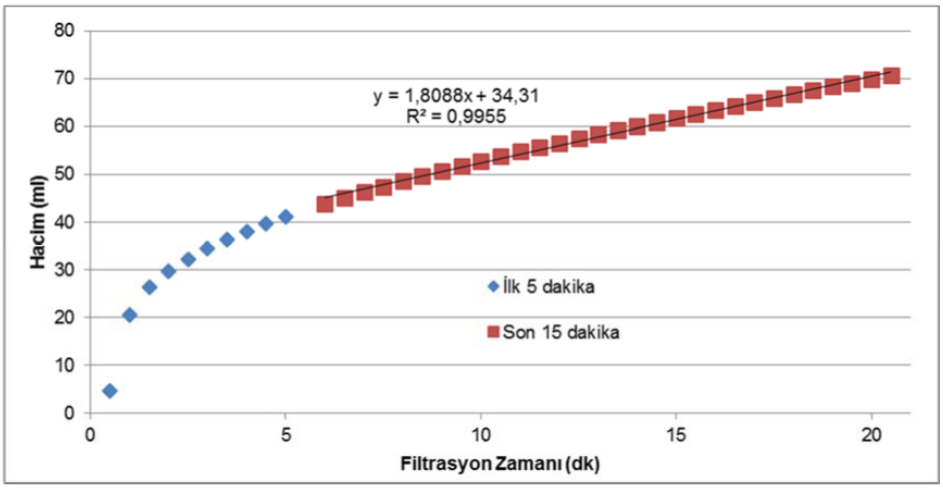
Çalışmamız sırasında SRF hesabında kullanılan veri örnek olarak burada gösterilmiştir. Çalışma amacıyla AnDMBR'den belirli aralıklarla numuneler alınmıştır. Alınan numunenin toplam hacmi 100 mL olup, dead-end filtrasyon düzeneğinde 0,5 bar altında filtrasyona tabi tutulmuştur. Kullanılan filtre PES membranı olup, 0,45 µm gözenek boyutuna sahiptir. Sisteme yerleştirilen membran alanı 0,001451 m^2 olup, çalışmalar 25 ^oC'de yapılmıştır. Bu sıcaklıkta vizkozite (µ) değeri ise 0,001 $N.s/m^2$'dir. Çalışma sırasında online olarak süzüntü miktarı ölçülmüş yukarıda açıklandığı gibi t/V ye karşılık V grafiğe geçilmiştir. Elde edilen grafik Şekil 13'da verilmiş olup, Şekilden de görüldüğü gibi R^2 değeri 0,9993 olup, 1.0'e oldukça yakındır. Eğim ise 0,0268 dk/mL^2 (veya 1,608 s/ml^2) olarak belirlenmiştir.



Şekil 13. Spesifik filtrasyon direncinin hesaplanmasında örnek bir t/V ve V grafiği

Literatürdeki birçok çalışma çamurdaki ince partiküllerin (kolloidal maddeler) membran tıkanmasında önemli rol oynadığını belirtmiştir (van den Brink vd., 2011). Süpernatant filtrelenebilirliği (SF), çamur süpernatanındaki membranlarda gözenek tıkanmasına neden olan SMP ve kolloidler gibi çözünen maddeler ve ince parçacıkların tıkanmaya etkileri hakkında bilgi sağlar. Bu nedenle, supernatant filtrelenebilirliği (SF) de özellikle kek tabakası oluşumunda ve gözenek tıkanmasında önem kazanmaktadır. Bu kapsamda, bu çalışmada da Dereli vd. (2014) tarafından verilen yöntem kullanılarak belirli aralıklarla SF testleri yapılmış olup, örnek bir çalışma Şekil 14'de gösterilmiştr. Bu amaçla reaktörden alınan çamur 4000 rpm'de 10 dakika santrifüjlenerek, elde edilen supernatant dead-end filtrasyon ünitesinde 0,22 µm gözenek açıklığına sahip membran kullanılarak 0,5-0,6 bar altında karıştırma altında 15-20 dk süreyle filtrelenmiştir. Elde edilen ilk 5 dakikalık veri atılarak, sonraki zamanlarda elde edilen süzüntü hacmi zamana karşı grafiğe geçirilmiştir. Bu grafikte elde edilen eğim mL/dakika olarak ortalama filtrelenebilirliği göstermektedir. Benzer analizler daha önce proje yürütücüsünün başka bir çalışmasında da yapılmıştır (Yurtsever vd., 2016b). SF analizleri de İstanbul Medeniyet Üniversitesi'nde bulunan dead-end düzeneği kullanılarak yapılmıştır.

Yapılan bu analizlere ilave olarak, yine çamur özelliklerinin belirlenmesi amacıyla AnDMBR'den belirli aralıklarla çamur vizkozitesi analizleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde Hasar vd. (2004) tarafından verilen yöntem kullanılmış ve shear rate ile shear stress arasındaki ilişki kullanılarak vizkozite ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Vizkozite analizleri İstanbul Medeniyet Üniversitesi'nde bulunan Brookfield DV-E Vizkozimetre ile yapılmıştır.



Şekil 14. Süpernatant filtrelenebilirliği hesaplanmasında kullanılan bir t/V grafiği

3.7 Membran Filtrasyon Performansının Belirlenmesi

AnDMBR'nin işletilmesi sırasında günlük olarak ve belirli aralıklarla TMP ölçümleri yapılarak atıksu filtrasyonu sırasında direnç değeri ölçülmüştür. Yapılan direnç hesaplamaları sayesinde, dinamik kek tabakasının oluşumu ile direnç arasındaki ilişki ortaya konmayaçalışılmıştır. Toplam direnç değerinin hesaplanmasında aşağıdaki formül kullanılmıştır (Huang vd., 2008; Yurtsever vd., 2016a);

$$R = \frac{TMP}{\mu J}$$

burada 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 cins inden direnci göstermektedir.

Genellikle MBR işletimi sırasında reversible tıkanma hızı bir kaç döngüden sonra sabit bir değere ulaşmaktadır (Villarroel vd., 2013). Sabit ve kritik akının altındaki bir akı değerinde işletilen MBR'de, filtrasyon döngüsü sırasında belirlenen tıkanma hızı reversible tıkanma hızına eşit kabul dilebilir (Villarroel vd., 2013). Çünkü reversible tıkanma; geri yıkama, yüksek hızda gaz ile sıyırma ve dinlenme (relaxation) ile giderilebilen tıkanma olarak tanımlanmaktadır. Projemizde işletilen reaktörler kritik akı altında çalışmakta olup, her 5 dakikalık filtrasyon işlemi sonrasında membranlarda filtrasyon durdurulmaktadır (relaxation).

Yapılan çalışmada da elde edilen basınç verileri kullanılarak yukarıdaki denkleme göre direnç hesaplamaları yapılmış olup, zamana bağlı olarak değişimi aşağıdaki bölümlerde sunulmuştur.

Kritik akı Analizi: Kritik akının tanımını yapacak olursak, belirli bir akının altında zamanla akıda azalma olmaz iken, belirli bir akının üzerinde zamanla akıda önemli bir düşüş ve

memranda tıkanma olacaktır. İşte bu akıya kritik akı denir (Le Clech vd., 2003; Pollice vd., 2005). Yapılan çalışmalarda MBR'lerin kritik akı değerinin altında işletilmeleri durumunda tıkanma probleminin önemli ölçüde azalacağı belirtilmiştir. Kritik akı belirlenmesinde en çok kullanılan metot kademeli akı artımı modeli olup, bu yöntemde belli zaman aralıklarında (10-20 dakika) akı arttırılır ve TMP'de meydana gelen artış dikkate alınarak kritik akı belirlenir. Yapılan çalışmada da uzun süreli işletim döneminde, stabil iişletim koşullarında seçilen membran ile kritik akı analizi gerçekleştirilmiştir. AnDMBR'de kritik akı belirlenmesi için akı 5 LMH değerinden kademeli olarak 110 LMH değerine kadar yükseltilmiştir. Kritik akı belirlenmesinde akı arttırılması sırasında geçirgenliğin ani olarak düştüğü veya TMP'nin ani olarak arttığı akı değeri dikkate alınmıştır.

3.8 Analizler

AnDMBR'nin reaktör giriş, reaktör içi ve çıkışından düzenli olarak numuneler alınarak proje önerisinde ve Tablo 6'de belirtilen parametreler, belirtilen sıklıkla analiz edilmiştir.

Tablo 6. Sistem performansının belirlenmesinde numune sıklığı ve yapılan analizler

Numune alınacak nokta			Yapılan analiz	Analiz sıklığı
Giriş	Reaktör içi	Süzüntü		
			TMP	3 defa/gün
X	X	X	Renk	3 defa/hafta
X		X	İletkenlik	3 defa/hafta
X	X	X	Sülfat	3 defa/hafta
X	X	X	KOİ	3 defa/hafta
X	X	X	pH	3 defa/hafta
X	X	X	Alkalinite	3 defa/hafta
X	X	X	VFA	3 defa/hafta
	X	X	Sülfür	3 defa/hafta
	X	X	SMPc (SMP nin karbonhidrat kısmı) ve SMPp (SMP nin protein kısmı)	1 defa/hafta
	X	X	EPSc (EPS nin karbonhidrat kısmı) ve EPSp (EPS nin protein kısmı)	1 defa/hafta
	X	X	Reaktörde AKM ve UAKM	1 defa/hafta
X	X	X	MBR giriş, çıkış, supernatant ve kek tabakası için Jel Permasyon kromatografi analizleri	Her işletme periyodunda en az iki defa
	X		Kek tabakası için FT-IR Analizleri	Her işletme periyodu için en az bir defa
	X		SEM ve SEM-EDS (Membran üzerindeki kekte yapılacak olup, çöken metal formları ve kek oluşumuna katkısı belirlenecektir)	Her membran değişiminde
	X		Kek tabakasından metal ekstraksiyonu ve metal ölçümleri	Her işletme periyodu için en az bir defa
	X		Filtrasyona karşı spesifik direnç (SRF) analizi	Her işletme periyodu için en az iki defa
	X		Vizkozite ölçümleri	Her işletme periyodu için en az bir defa
	X		Kapiler emme zamanı	Her işletme periyodu için en az bir defa
	X		Supernatant filtrelenebilirliği	Her işletme periyodu için en az bir defa

	X		Partikül boyut analizi (Reaktör içi çamuru ve kek tabakası çamurunun partikül boyutlarını kıyaslamak için yapılacaktır)	Her membran değişiminde

Kirletici analizleri ve çamur karakteristiğinin belirlenmesi için yapılan analizlere ait bilgiler yukarıdaki bölümlerde detaylı olarak sunulmuştur. Bunlara ilave olarak arıtım performansını belirlemek için daha sık bir şekilde yapılan diğer analizlere (Tablo 6) ait bilgiler ise aşağıda sunulmuştur.

Bulanıklık ölçümü, speoktrofotometrede (WTW, Photolab 7100 VIS) 600 nm dalgaboyunda absorbans okuyarak yapılmıştır. Daha önce AKM konsantrasyonuna bağlı olarak yapılan kalibrasyonda elde edilen katsayı ile çarpılmasıyla ise konsantrasyon hesaplanmıştır. Membranların temizlenmesi ve değiştirilmesinden sonraki ilk 2-3 saat boyunca bulanıklık düşüşü kısa süreli aralıklarla izlenmiştir.

Renk ölçümü spektrofotometrede remazol brilliant violet-5R boyasının maksimum pik verdiği 560 nm dalgaboyunda yapılmıştır. İlk olarak bilinen boya konsantrasyonlarında kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır. Elde edilen katsayı ile okumalar sonunda elde edilen absorbansın çarpılması ile konsantrasyon belirlenmiştir. Ölçüm önceside numuneler 0,45 µm'lik şırınga filtre ile filtrelenmiştir.

KOİ analizleri standart metotlarda belirtilen mikro sindirme ve titrasyon yöntemi ile yapılmıştır. Yapılan AKM-UAKM analizleride yine standart metotlara uygun şekilde filtre kağıdı kullanılarak yapılmıştır. Alkalinite ölçümü için, Standart Metotlar'da verilen titrasyon ile toplam alkalinite belirleme yöntemi kullanılmıştır. Alkalinite yapımında ve pH ölçümlerinde Hanna Instruments, HI 2211 model pH metre kullanılmıştır.

Sülfat konsantrasyonu standart metotlarda verilen bulanıklık metoduyla ölçülmüştür (APHA, 2005). H_2S ve HS^- konsantrasyonları ise Cord-Ruwisch (1985) tarafından önerilen renklendirme yöntemi kullanılarak spektrofotometre ile ölçülmüştür.

Bu analizlerin yanısıra, reaktörden alınan numunelerden SMP ve EPS ölçümleri yapılmıştır. Reaktör içerisinden alınan numunelerin süpernatantı ve reaktörden süzülen numunelerden çözünmüş EPS olarak ifade edilen SMP ölçümleri gerçekleştirilmiş olup, reaktör içi çamurundan ise EPS ölçümleri yapılmıştır. EPS ölçümlerinden önce çamur için ekstraksiyon ön işlemi uygulanmıştır. Uygulanan ekstraksiyon işlemi (Yurtsever vd., 2015)'te açıklandığı gibi ısıtma işlemi kullanılarak yapılmıştır. Ekstraksiyon işlemi uygulanan numune ve SMP numunelerinden protein ve karbonhidrat ölçümleri yapılarak toplam EPS ve toplam SMP hesaplanmıştır. SMP ve EPS'lere ait protein ölçümlerinde Bradford yöntemi kullanılmıştır

(Bradford, 1976). Bu ölçümlerde brovin serum albumin (BSA) kalibrasyon eğrisi hazırlamada standart olarak kullanılmıştır. Protein ölçümleri 595 nm'de spektrofotometre yapılarak protein konsantrasyonları belirlenmiştir. Bu metotla belirlenen proteinlerin kesin formülleri bilinmediği için, protein konsantrasyonunun KOİ olarak ifade edilmesinde proteinin formülü olan $C_{16}H_{24}O_5N_4$ olduğu kabulüyle stokiyometrik dönüşüm katsayısının 1,5 olduğu kabul edilmiştir (Aquino ve Stuckey, 2004). Karbonhidrat konsantrasyonunun ölçümünde ise; Dubois vd., (1956) tarafından verilen yöntem kullanılmış olup, kalibrasyon eğrisinin hazırlanmasında glikoz standart olarak kullanılmıştır. Kalorimetrik olarak ölçümler yapılmış olup, okumalar spektrofotometrede 490 nm'de yapılmıştır. Benzer olarak ölçülen karbonhidratların kesin formülleri bilinmediğinden, tipik karbonhidrat formülünden ($C_6H_{10}O_5$) hareketle karbonhidratların KOİ cinsinden ifadesinde dönüşüm katsayısı 1,2 olarak alınmıştır (Aquino ve Stuckey, 2004).

Ayrıca reaktörde anaerobik parçalanma sonucu oluşan biyogaz, su ile yer değiştirme sistemi yardımıyla toplanmış ve metan içeriği ölçülmüştür. Oluşan biyogazdaki metan içeriği, içerisinde 5 M NaOH çözeltisi bulunan kapalı bir serum şişesi içerisine biyogazın verilmesi suretiyle ölçülmüştür. Oluşan biyogazdan enjektör yardımıyla alınan 20 ml biyogaz serum şişesine verilerek, gaz ve sıvı karıştırılmıştır. Biyogazdaki H_2S ve CO_2'nin NaOH yardımıyla tutulmasından sonra kalan CH_4'ün enjektörü doldurması ile biyogazdaki metan yüzdesi belirlenmiştir. Teorik gaz üretiminin hesaplanmasında aşağıdaki formül kullanılmıştır.

$$\text{Teorik Gaz Üretimi} = \frac{\text{OLR}\left(\frac{\text{mg}}{\text{gün}}\right) \times \frac{0{,}395\ \text{L} - \text{CH4}}{\text{g} - \text{KOİ}}}{0{,}60\ \frac{\text{L CH4}}{\text{L Biyogaz}}}$$

Burada OLR, mg/gün olarak organik yükleme oranıdır. Teorik olarak 25 °C sıcaklık birim tüketilen KOİ başına üretilen birim metan miktarı 0,35 L olup (Lens vd., 1995), bu değer 35 °C için 0,395 L olarak hesaplanmıştır. Üretilen biyogaz içerisindeki metan miktarı çalışma boyunca ölçülmüş olup, bu değer formülde ortalama %60 oranını temsil eden 0,60 L-CH_4/L-Biyogaz olarak kullanılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Destek Tabakasının Seçimi ve Proses Optimizasyonu İçin Kısa Süreli İşletim (İP-2.1)

4.1.1 AnDMBR'ye Ait Arıtım Performansı

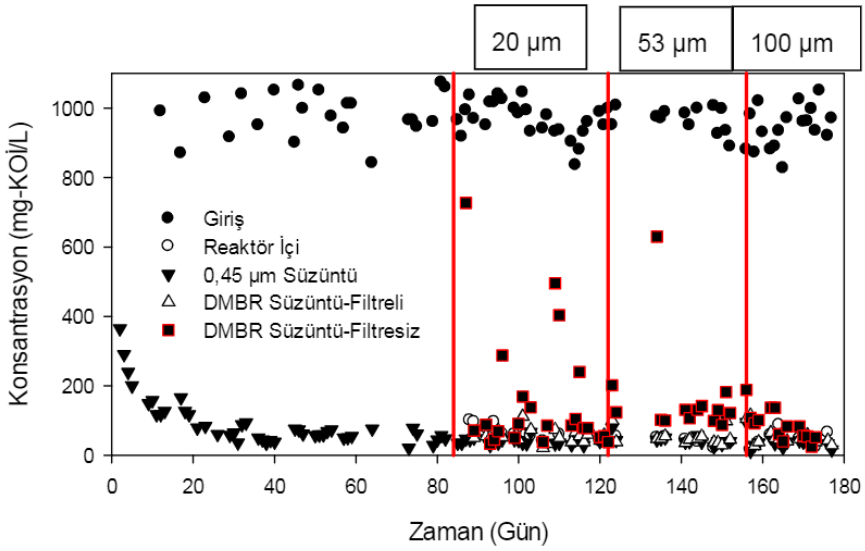
AnDMBR bu aşamada 178 gün boyunca işletilmiş olup, yukarıdaki bölümlerde de açıklandığı üzere ilk 85 gün boyunca sadece 0,45 µm mikrofiltrasyon membranı ile işletilmiştir. Bunun temel amacı, reaktörün stabil işletim koşullarına ulaşması ve her bir destek tabakası için aynı koşullarda denemenin yapılabilmesidir.

Kısa süreli işletim (İP-2.1) boyunca elde edilen KOİ sonuçları Şekil 15'te sunulmuş olup, reaktör kurulumundan sonraki ilk günlerde %63 oranında KOİ giderimleri elde edilmiş olup, devam eden süreçte arıtım verimi artarak, 26. günde %95 sevilerine ulaşmıtıştır. Bu günden itibaren elde edilen KOİ giderimleri oldukça yüksek seviyelerde olup, ortalama 1002±71 mg/L giriş KOİ konsantrasyonlarına karşılık 57±17 mg/L süzüntü KOİ konsantrasyonları elde edilmiştir (Giderim verimi: %94±2).

Her ne kadar 26. günden itibaren yüksek giderim verimleri ve KOİ giderimi anlamında stabil işletim verimleri elde edilmiş olsa da, daha sonra tartışılacağı üzere, gaz üretiminin istenilen seviyeye 73. günde ulaşmıştır (Şekil 17). Gaz üretiminin ve KOİ gideriminin kararlı duruma ulaşmasının ardından 85. günde dinamik membran da reaktöre daldırılmış olup, hem 0,45 µm membran ile hem de dinamik membran ile işletilmeye başlanmıştır. Önceki bölümde bahsedildiği üzere su çekilmesi işlemi 0,45 µm membran ile sağlanmış olup, dinamik membran çıkışı reaktöre geri verilmiştir.

Çalışmanın devamında, AnDMBR'nin dinamik membran ile işletildiği dönemde ortalama giriş KOİ konsantrasyonu 970±41 mg/L olarak elde edilmiş olup, bunun sonucunda ise reaktör çıkışında çalışma boyunca çözünmüş KOİ konsantrasyonu 100 mg/L'nin altında elde edilmiştir (Şekil 15). Dolayısıyla, çözünmüş KOİ açısından giderim verimi oldukça yüksek seviyelerde olup, çalışma boyunca ortalama giderim verimi %96±2 olarak elde edilmiştir. Çalışmada dinamik membran çıkışında hem çözünmüş (Filtreli) hem de toplam KOİ (Filtresiz) ayrı ayrı ölçülmüştür. Yapılan ikili ölçümlerde genel olarak toplam KOİ konsantrasyonu (137±89 mg/L), çözünmüş KOİ konsantrasyonundan (52±21) daha yüksek olup, çıkış bulanıklık seviyesinin fazla olduğu günlerde, toplam ve çözünmüş KOİ arasındaki konsantrasyon farkı daha fazladır. Aynı şekilde bulanıklığın düşük olduğu günlerde ise aradaki fark daha düşüktür. Çalışmada dinamik membranda çıkış AKM konsantrasyounun düşük seviyelerde (<2 mg-AKM/L) olduğu durumda toplam ve çözünmüş KOİ konsantrasyonları genel olarak birbirine eşit seviyelerde elde edilmiştir. Ancak, özellikle membranların sıfır olarak takıldığı yani dinamik kek tabakasının

henüz oluşmadığı dönemlerde, dinamik membran çıkışındaki toplam KOİ değerleri oldukça yüksek seviyelerdedir. Farklı denemelerin yapıldığı 20 µm gözenek boyutuna sahip dinamik membranın işletildiği dönemde (2. periyot) ve özellikle gaz geri devrinin sürekli olarak yapıldığı süreçte çıkışta yüksek seviyelerde toplam KOİ konsantrasyonları da gözlenmiş olup, kek tabakasının oluşmasının ardından bu değerlerin düştüğü gözlenmiştir. Özellikle dinamik membranın ilk takıldığı 87. günde ve kimyasal yıkama yapılan 107. günde toplam KOİ konsantrasyonları sırasıyla 727 mg/L ve 496 mg/L olarak ölçülmüştür. İlave olarak geri yıkama yapılan dönemlerde ise çıkış toplam KOİ konsantrasyonları daha düşük seviyelerde elde edilmiştir. Ayrıca gaz geri devrinin kesikli olarak yapılmasıyla birlikte de çıkışta düşük toplam KOİ konsantrasyonları gözlenmiştir.

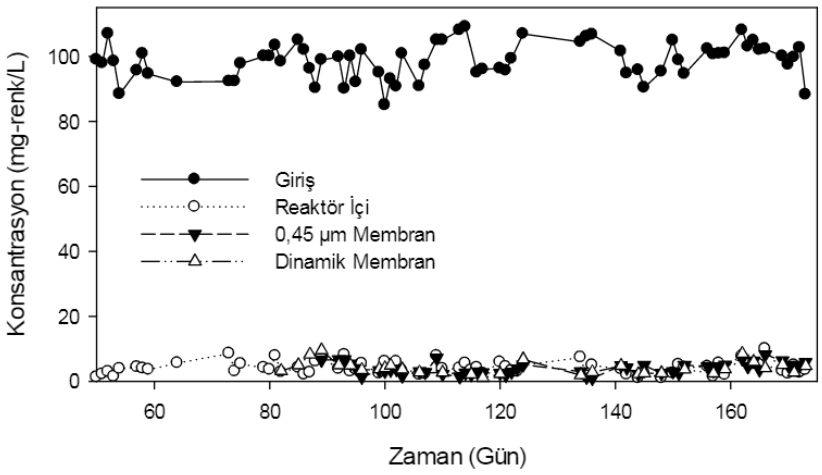


Şekil 15. AnDMBR'de kısa süreli işletim boyunca elde edilen KOİ sonuçları (İP-2.1)

Ayrıca hem dinamik membran hem de mikrofiltrasyon süzüntüsünde elde edilen KOİ konsantrasyonları da birbirine oldukça yakın seviyelerde olup, dinamik membranın çıkış KOİ konsantrasyonu mikrofiltrasyon membranına göre çok az miktarda düşük seviyelerdedir. Dinamik ve mikrofiltrasyon membranlarının çıkış KOİ konsantrasyoları sırasıyla 52±21 mg/L ve 42±15 mg/L olarak elde edilmiş olup, aradaki küçük farkın SEM görüntülerinde görüldüğü ve daha sonra tartışılacağı üzere mikrofiltrasyon membranındaki kek tabakasının daha gözeneksiz ve daha pürüzsüz yapıya sahip olmasından kaynaklandığı söylenebilir (Şekil 31 ve Şekil 34).

Bununla birlikte reaktör içi ölçümleri ise her iki membrandan da yüksek seviyelerde olup, çözünmüş KOİ konsantrasyonu ortalama 55±20 mg/L olarak elde edilmiştir. Buna karşılık

çıkışlarda daha düşük konsantrasyonlar gözlenmiştir. Bunun temel nedeni ise her iki membranda da oluşan kek tabakasının ikincil bir arıtım yapması ve kek tabakasının gelişmesiyle membran üzerindeki etkin gözenek çapının düşmesine bağlı olarak bir takım büyük molekül ağırlığına sahip SMP'lerin tutulmasıdır. Benzer sonuçlar daha önce yapılmış olan çalışmalarda da gözlenmiştir (Hocaoglu ve Orhon, 2010; Hu ve Stuckey, 2006; Lin vd., 2011; Yurtsever vd., 2015; Yurtsever vd., 2017).



Şekil 16. AnDMBR'de kısa süreli işletim boyunca elde edilen renk konsantrasyonları (İP-2.1)

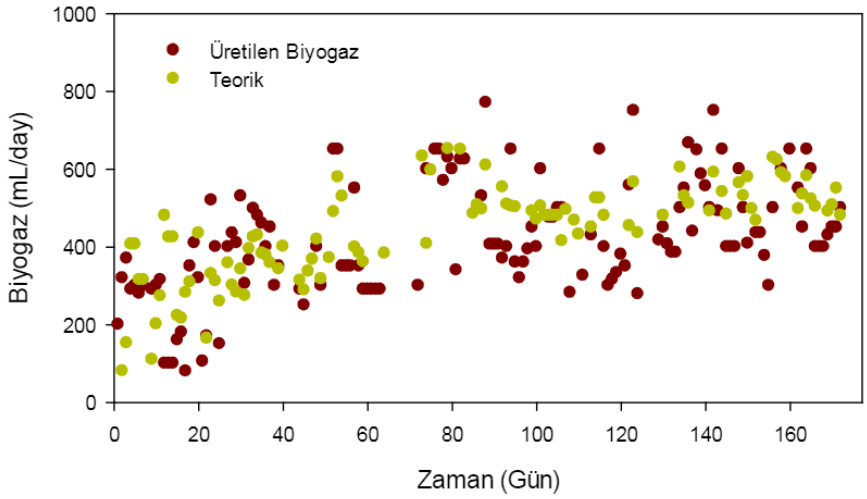
AnDMBR'den birinci aşama boyunca elde edilen renk konsantrasyonları Şekil 16'te verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere tüm çalışma boyunca oldukça düşük seviyelerde çıkış renk konsantrasyonları elde edilmiştir. Ortalama 98±5 mg/L giriş renk konsantrasyonlarına karşılık mikrofiltrasyon ve dinamik MBR süzüntülerinde sırasıyla 4,01±1,74 mg/L ve 4,13±1,96 mg/L renk konsantrasyonları elde edilmiştir. Tüm çalışma boyunca elde edilen süzüntü konsantrasyonları oldukça düşük seviyelerde olup, girişte beslenen renk neredeyse tamamen giderilmiştir. Bu sonuçlarla hem 0,45 µm hem de dinamik membran için giderim verimleri oldukça yüksek seviyelerdedir (Ortalama %96±1,99). Anaerobik koşullarda azo boyar maddelerinin indirgenmesi ve renk giderimi; azo halkasının oksijene duyarlı olduğu bilinen ve bakterilerin hücre dışında sentezlediği bir enzim olan azo redüktaz (AzoR) enzimi ile kırıldığı bilinmektedir (Ozdemir vd., 2013). Azo boyalar son elektron alıcı olarak davrandıklarından dolayı, azo boya giderimi oksidasyon-redüksiyon potansiyeline (ORP) dayalıdır. Etkili bir renk giderme elde etmek için düşük redoks potansiyeli (E'_0) olan anaerobik koşullar gereklidir. AnDMBR'de elde edilen yüksek giderimin temel sebebi de reaktörde oluşan düşük

seviyelerdeki ORP değerleridir. Çalışma boyunca elde edilen ORP değerleri kontrol amacıyla ölçülmüş olup, -480 mV ve -610 mV arasında değişmiştir (Veri sunulmamıştır).

KOİ konsantrasyonlarına benzer şekilde renk konsantrsayonlarında da dinamik membranın süzüntü konsantrasyonları mikrofiltrasyon membranınınkine göre biraz daha yüksektir. Burada sebebin oluşan kek tabakasının kalınlığı nedeniyle MF membranında kek tabakasında giderilen rengin dinamik membrana göre fazla olmasıdır.

Bununla birlikte KOİ'ye benzer şekilde reaktör içi renk konsantrasyonları da süzüntü konsantrasyonlarına nazaran çok az miktarda fazladır (4,19±1,95 mg/L). Benzer sonuca daha önceki yapmış olduğumuz çalışmada da rastlanılmıştır (Yurtsever vd., 2016a).

AnDMBR'de anaerobik koşullar altında metanojenik bakteriler tarafından organik maddenin parçalanması neticesinde oluşan biyogaz ve bu biyogazdaki metan içeriği de belirlenmiştir. Üretilen biyogaz 350 mL CH_4/g KOİ teorik değeri ile karşılaştırılmıştır (Lens vd., 1995). AndMBR'de projenin birinci aşaması boyunca gerçekleşen biyogaz üretimi ve üretilmesi gereken teorik değer Şekil 17'te verilmiştir.



Şekil 17. AnDMBR'de çalışma boyunca gerçekleşen biyogaz üretimi (İP-2.1)

AnDMBR işletiminin ilk 26 günü boyunca KOİ giderim verimleri düşük seviyelerde olduğu için (Şekil 15) üretilen gaz miktarları da düşük seviyelerde kalmıştır. Ancak giderilen organik madde miktarı üzerinden yapılan hesaplayamaya göre teorik değere oldukça yakın seviyelerde gaz toplanmıştır. KOİ gideriminin 26. günde %95 seviyelerine ulaşmasıyla birlikte AnDMBR'de

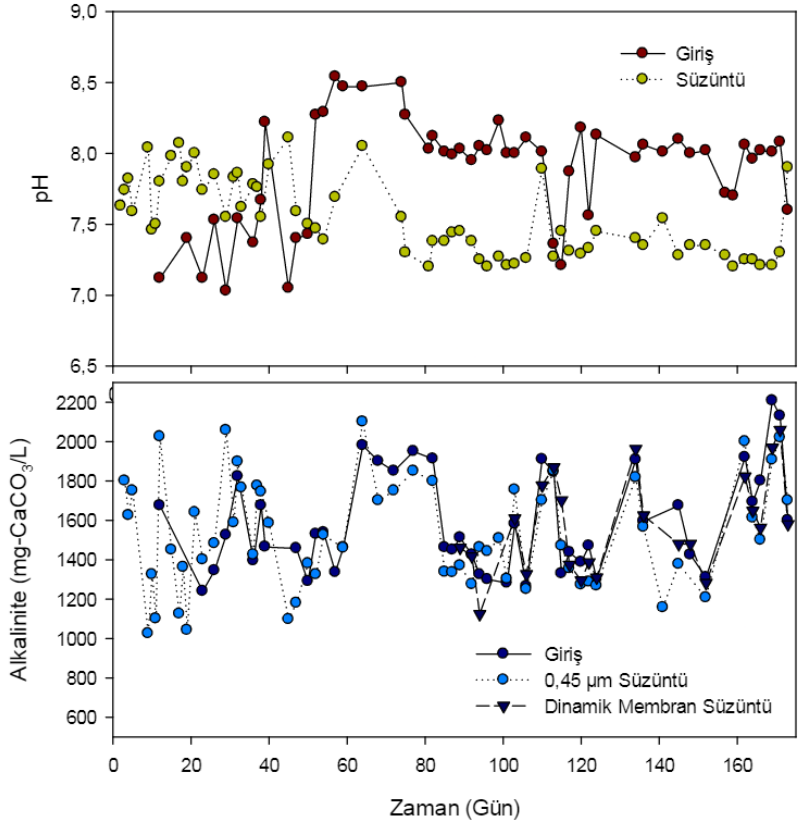
üretilen gaz miktarı da %90 seviyelerine ulaşmış olup, çalışmanın devamında ise 73. günde maksimum seviyelere ulaşarak, bu şekilde devam etmiştir. AnDMBR'de 73. günden sonraki süreçte üretilen gazın teorik olarak hesaplanan gaza oranı ise %98,9 olarak elde edilmiştir. Reaktör stabilitesinin sağlanmasının ardından (26. gün) ise tüm çalışma boyunca reaktöre giderilen organik maddeye göre oluşması beklenen teorik gaz miktarı ortalama 485±85 mL olup, üretilen/toplanan gaz miktarı ise 460±123 mL olmuştur. Bu bağlamda, üretilen/toplanan gaz miktarı %95 oranında teorik değerle uyuşmakta olup, reaktör kapağının açılmasına bağlı olarak yaşanan gaz kayıpları düşünüldüğünde bu değer oldukça yüksek bir değerdir.

Üretilen gazın toplanmasına ilave olarak, oluşan biyogazdan belirli aralıklarla alınan numunelerde metan içeriği ölçülmüştür. Ölçümler sonucunda oluşan biyogazdaki metan miktarının %55 ile %65 arasında değiştiği görülmüştür.

4.1.2 Alkalinite ve pH

AnDMBR'den elde edilen giriş, MF süzüntü ve dinamik membran süzüntüsüne ait alkalinite sonuçları Şekil 18'da verilmiştir. Çalışmada sentetik atıksuya 1584±250 mg-$CaCO_3$/L olarak alkalinite ilavesi yapılmış olup, hem MF hem de DMBR çıkışındaki alkalinite konsantrasyonu giriş alkalinite konsantrasyonuna oldukça yakındır. Çalışma boyunca MF ve DMBR süzüntüsünde ölçülen alkalinite değerileri ise sırasıyla 1550±270 mg-$CaCO_3$/L ve 1570±235 mg-$CaCO_3$/L'dir.

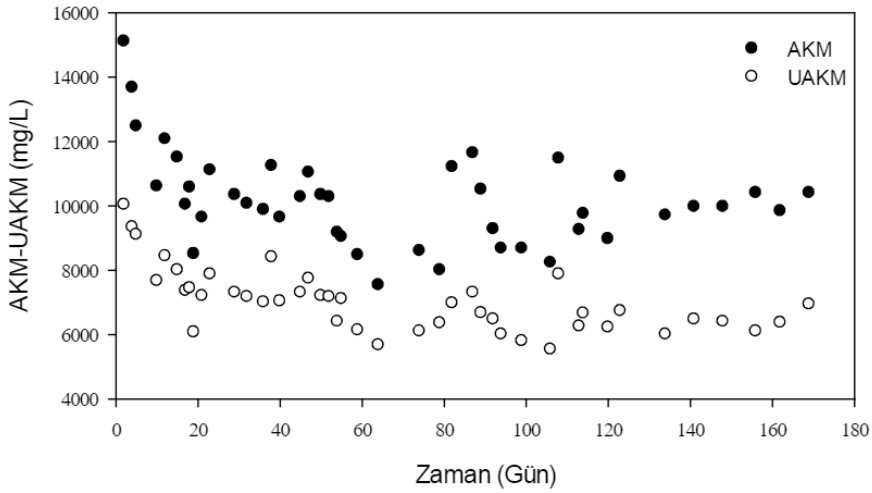
AnDMBR'de çalışma boyunca elde edilen pH değerleri de Şekil 18'da verilmiş olup, şekilden de görüldüğü üzere ilk 50 gün boyunca reaktör girişindeki pH değeri biraz düşüktür. Sentetik atıksuya 50. günde yapılan boya ilavesi (Şekil 16) ile pH da artmıştır. Buna karşılık çıkışta çalışma oyunca benzer sonuçlar elde edilmiştir. İlk 50 gün boyunca reaktörde giriş pH 7,40±0,32 olarak elde edilmişken, boya ilavesiyle birlikte giriş pH değeri 8,02±0,27 seviyelerine yükselmiştir. Buna karşılık çıkıştaki pH değeleri 7,39±0,20 olarak ölçülmüştür.



Şekil 18. AnDMBR'de alkalinite ve pH değişimleri (İP-2.1)

4.1.3 AKM-UAKM Değişimi ve SMP-EPS Üretimi

Çalışmaya 15000 mg/L AKM ve 10000 mg/L UAKM konsantrasyonu ile başlanmış olup, analizler için numune çekilmesi dışında, çalışma boyunca çamur atılmamıştır. Ancak reaktörün kurulmasından sonraki ilk aşamada, 25. güne kadar AKM konsantrasyonu 10000 mg/L seviyelerine kadar düşmüştür (Şekil 19). Bu düşüşün muhtemel nedeni ise, getirilen aşı çamur içerisindeki anaerobik olmayan mikroorganizmaların içsel solunumla parçalanmalarıdır. Önckei bölümlerde de bahsedildiği üzere reaktörün tam anaerobik koşullara ulaşması 26 gün sürmüş olup, bu süreçte ortam koşullarına adapte olamayan mikroorganizmalar elemine olmuşlardır. Aşı çamurun ortam koşullarına adapte olmasıyla (26. gün) AKM konsantrasyonu daha stabil kalmıştır. Ancak 50. Günde reaktöre ilave edilen boya ile birlikte de AKM konsantrasyonu düşmüş olup, 8000 mg/L seviyelerine inmiştir. Bu aşamada UAKM konsantrasyonu ise 5400 mg/L seviyelerindedir.



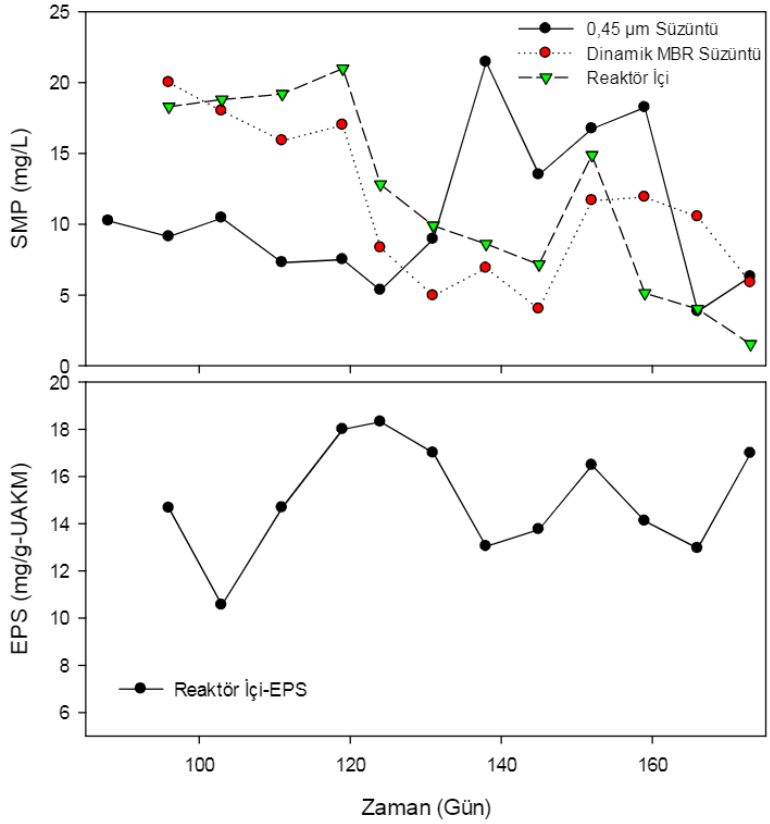
Şekil 19. AnDMBR'de AKM ve UAKM değişimi (İP-2.1)

Her dinamik membran çalışmasının benzer AKM-UAKM konsantrasyonları ile başlaması düşüncesiye, proje önerisinde de öngörüldüğü üzere, her bir dinamik membranın değiştirilmesi sırasında ölçülen AKM konsantrasyonundan sonra reaktöre aşı çamur ilave edilmiştir. Bu anlamda Şekil 19'den de görüldüğü üzere özellikle 20 µm ve 53 µm destek tabakalarının takıldığı dönemlerde bir miktar çamur ilavesi gerçekleştirilmiştir. Son aşamalarda ise AKM ve UAKM konsantrasyonları daha stabil kalmış olup, sırasıyla 10160±385 mg/L ve 6428±300 mg/L olarak ölçülmüştür.

SMP ve EPS konsantrasyonlarının dinamik membranda kek oluşturma üzerine etkisi ve DMBR'nin SMP ve EPS'i tutmasındaki etkinliğinin belirlenmesi için reaktörden belirli zamanlarda SMP ve EPS konsantrasyonları ölçülmüştür. Proteinler, karbonhidratlar, nükleik asitler, lipitler ve hümik maddelerden oluşan EPS, reaktördeki biyopolimerik maddelerin varlığını göstermektedir. Biyofilm oluşturma ve floklaşmada yapı malzemesi olarak aktif rol oynamakta olup, çamurun çökeltilmesinde ve susuzlaştırılmasında büyük öneme sahiptir. Bu nedenle de MBR'lerde suyun reaktörden çekilmesi sırasında membran tıkanmasından sorumludur (Satyawali ve Balakrishnan, 2008). SMP de EPS gibi membran tıkanmasının başlıca sebeplerinden biri olarak düşünülmekte olup, EPS'in suda çözünmüş formudur (Drews vd., 2007).

AnDMBR'de SMP ve EPS konsantrasyonlarının değişimi ise Şekil 20'de gösterilmiştir. SMP ve EPS konsantrasyonları dinamik membran çalışmalarının başladığı günden itibaren

ölçülmüştür. Reaktör stabilitesinin oturması nedeniyle SMP konsantrasyonları zamana bağlı olarak azalmaktadır. Ayrıca yapılan SMP ölçümlerinde genel olarak reaktör içi ölçümleri dinamik membran süzüntü ölçümlerinden daha yüksek olup, özellikle son aşamada (100 µm dinamik membran) reaktör içi SMP konsnatrasyonları dinamik membran çıkışından daha düşük seviyelerde ölçülmüştür. Ayrıca MF membranının süzüntüsünden yapılan ölçümlerde de genel olarak elde edilen sonuçlar dinamik membranınkinden çok daha düşük seviyelerde olup, bunun temel nedeni ise MF membranının ve bu membran üzerinde oluşan kek tabakasının daha gözeneksiz yapıya sahip olmasıdır.



Şekil 20. AnDMBR'ye ait SMP ve EPS konsantrasyonlarının değişim grafiği (İP-2.1)

Yapılan çalışmada reaktör içinde ortalama SMP konsantrasyonu 14,50±4,82 mg/L olarak elde edilmiş olup, bu değer dinamik membran çıkışında ve MF membran çıkışında sırasıyla 11,20±5,2 mg/L ve 10,68±5,10 mg/L'dir. Bu sonuçlarla dinamik membran üzerinde oluşan kek tabakasının SMP'leri tutmasına ve bu kek tabakassının bir miktar SMP'yi gidermesine bağlı

olarak SMP, dinamik membran tarafından SMP'lerin yaklaşık %23 oranında giderildiği gözlenmiştir. MF membranında ise bu oran yaklaşık %26 olarak elde edilmiştir. Daha önce AnMBR ile yapmış olduğumuz çalışmalarda daha yüksek reaktör içi SMP konsantrasyonları elde edilmiş olup (33±29 mg/L), süzüntü de ise benzer SMP konsantrasyonları elde edilmiştir (10±5 mg/L) (Yurtsever vd., 2015).

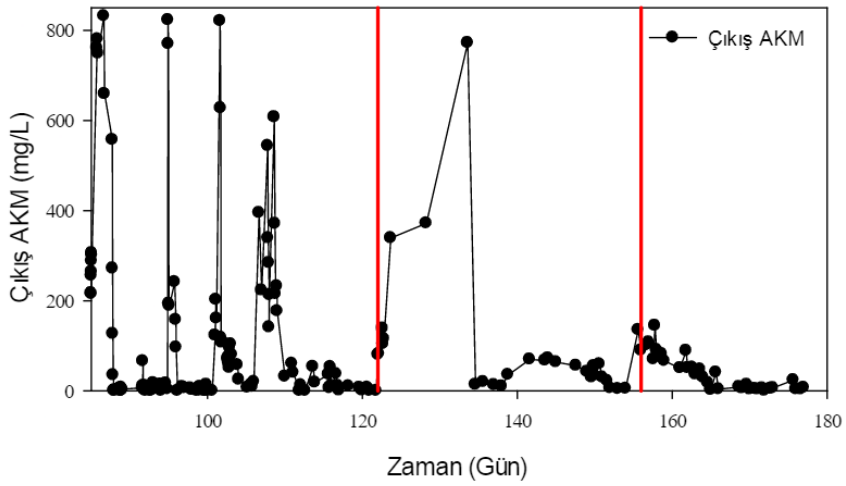
AnDMBR'deki EPS konsantrasyonlarının değişimi Şekil 20'de gösterilmiş olup, çalışma boyunca ortalama olarak aynı sevilerde kalmıştır. EPS konsantrasyonu besin içeriğine, reaktör işletim koşullarına, besin konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir. Moreau vd. (2009) tarafından yapılan bir çalışmada ise yüksek KOİ içeriğine sahip suların arıtımı sırasında EPS konsantrasyonunun 100-200 mg/gVSS değerlerinde olabileceği gibi, 10 ile 30 mg/gVSS arasında değişebileceği de belirtilmiştir. Yapılan çalışmada genel olarak 10-20 mg/g arasında EPS konsantrasyonları elde edilmiş olup, AnDMBR'de ortalama EPS konsantrasyonu ise 15±2,25 mg/g-UAKM olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlarla AnDMBR'de elde edilen EPS konsantrasyonları literatürle oldukça uyumludur.

4.1.4 AnDMBR'ye ait filtrasyon performanslarının incelenmesi

Dinamik membran işletiminin en önemli parametrelerinden biri olan çıkış AKM konsantrasyonları Şekil 21'da sunulmuştur. Çalışmanın birinci periyodunda 20 µm gözenek boyutuna sahip dinamik membran kullanılmış olup, reaktörün işletmeye alınmasıyla birlikte yüksek çıkış AKM konsantrasyonları gözlenmiştir (800 mg-AKM/L). Ancak 3. Gün sonunda dinamik membran üzerinde kek tabakasının oluşmasıyla ani bir düşüşle çıkıştaki AKM konsantrasyonu 3 mg/L'nin altına düşmüştür (Şekil 21). Devam eden 7 gün boyunca da 1 ölçüm dışında sürekli olarak 10 mg-AKM/L'nin altında değerler elde edilmiştir. Kek direncinin de artmasıyla birlikte çalışmanın 95. gününde hızlı basınç artışı meydana gelmiş olup, gaz geri yıkaması ile yapılan fiziksel temizlemenin ardından basınç sıfırlanmış ancak çıkış bulanıklık değeri yükselmiştir. Sıfır membranla yapılan ilk vakum işleminde olduğu gibi bu döngüde de ilk çıkış AKM konsantrasyonu 800 mg/L civarında gözlenmiş olup, ilk döngünün aksine 20. saat sonunda 1 mg-AKM/L seviyelerine inmiştir. Ancak ilk döngünün aksine (10 gün) bu kirlenme döngüsünde basınç artışı 7. gün sonunda gerçekleşmiştir. Gaz geri yıkaması ile her ne kadar kek tabakasının membrandan sıyrılması sağlanmış olsa da, tam anlamıyla giderim gerçekleşmediği için basınç artışı daha erken gerçekleşmiştir.

Çalışmanın 2. ana iş paketi kapsamında reaktör 20 µm dinamik membran ile işletilmiş olup, farklı denemeler yapılarak minimum çıkış AKM konsantrasyonu elde edilmeye çalışılmıştır. Bu aşamada kimyasal yıkamanın da etkisinin incelenmesi için 107. günde membrana kimyasal yıkama uygulanmıştır. İlk kirlenme döngüsü gibi bu döngüde de çıkış AKM konsantrasyonu

ancak 4. gün sonunda 40 mg/L'nin altına düşmüştür. Bu aşamada AKM konsantrasyonunun düşürülmesi için ise SAD_m değeri 10 $m^3/(m^2.h)$ değerinden 2 $m^3/(m^2.h)$ değerine indirilmiş olup (İP-2.2), gaz sıyırmanın etkisi azaltılmaya çalışılmıştır. Bu değişiklikle birlikte çıkış AKM konsantrasyonu 11 mg/L seviyelerine kadar düşmüştür. Ancak çalışmanın devamında gaz sıyırma işleminin kesikli olarak yapılmasının hem enerji maliyeti açısından hem de kek oluşumunun daha hızlı olabileceği düşüncesiyle gaz sıyırma işlemi 1 dk çalış/5 dk dur (İP-2.3) şeklinde ayarlanmıştır. Bu değişikliğin ardından çıkışta ortalama 4,55 mg-AKM/L değerleri gözlenmiş olup, basınç artışı ise daha yavaş gerçekleşmiştir. Bu nedenle çalışmanın devamında ve sürekli işletim aşamasında gaz sıyırma işlemi kesikli olarak yapılmaya devam edilmiştir.

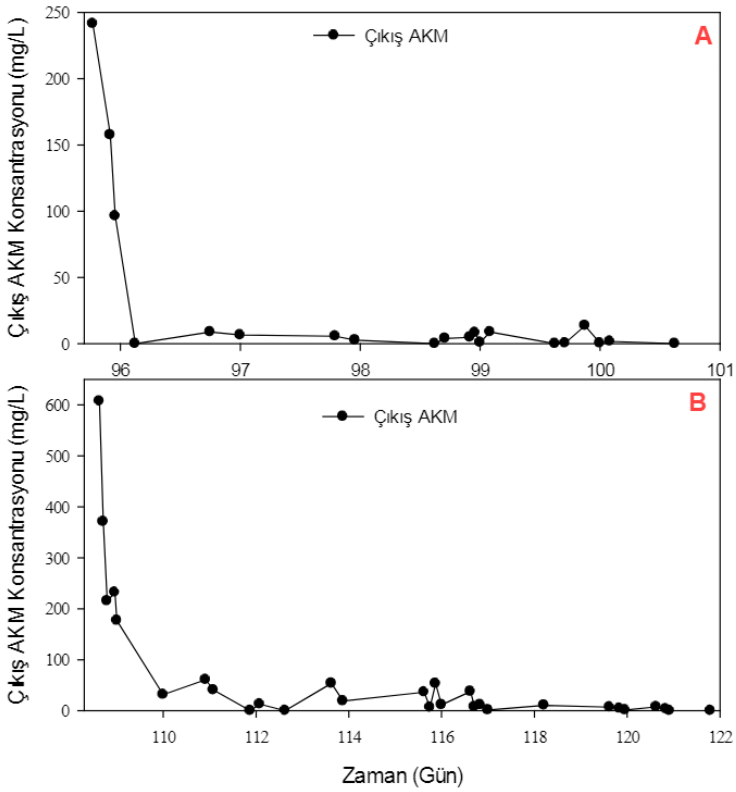


Şekil 21. Çalışma boyunca elde edilen çıkış AKM konsantrasyonları

Çalışmada 95. günde yapılan fiziksel yıkamadan sonra gerçekleşen kek oluşum süreci ile 107. günde yapılan kimyasal yıkama sonrası gerçekleşen kek oluşum süreci Şekil 22'de gösterilmiştir. Şekilde de görüldüğü üzere fiziksel yıkama sonrasında kek oluşumu kimyasal yıkama sonrasına nazaran daha hızlı gerçekleşmiştir.

Kesikli işletimde İP-3 kapsamında ise 53 µm gözenek boyutuna sahip dinamik membran kullanılmış olup (123-155. günler arası), sonuçlar Şekil 21'da gösterilmiştir. Bu İP kapsamında da farklı denemeler yapılmış olup, farklı denemelere rağmen ancak 12. Gün sonunda çıkış AKM konsantrasyonu 13 mg/L seviyelerine inmiştir. Ancak daha düşük seviyelerde çıkış AKM konsantrasyonu elde edilmediği için akı arttırılarak düşürülmeye çalışılmıştır (İP-3.2). Ancak

akının 18.9±0.73 LMH seviyelerine çıkarılmasıyla birlikte ise çıkış AKM konsantrasyonu da artmıştır. Buna karşılık basınç artışı olmamıştır. Akının etkisinin anlaşılabilmesi için İP-3.4 kapsamında akı 31.8±3.47 LMH'a çıkarılmıştır. Bu aşamada da her ne kadar çıkış AKM konsantrasyonu düşse de basınç çok hızlı bir şekilde artmıştır.



Şekil 22. İki farklı kirlenme döngüsünde gerçekleşen kek oluşum süreçleri. (A) 95. günde yapılan fiziksel yıkama sonrası, (B) 107. günde yapılan kimyasal yıkama sonrası

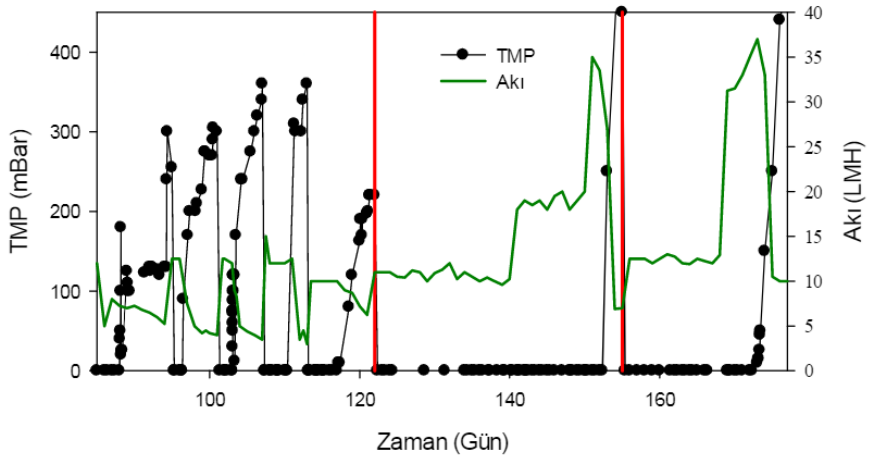
Çalışmanın son periyodunda (İP-4) 100 µm gözenek boyutuna sahip dinamik membran işletilmiş olup, Şekil 21'da da görüldüğü üzere çıkış AKM konsantrasyonu oldukça yavaş bir şekilde düşmüştür. Bu aşamada da alt iş paketleri ile (Tablo 4) farklı denemeler gerçekleştirilmiş olup, çıkış AKM konsantrasyonu ancak 12. gün sonunda 10 mg-AKM/L'nin altında elde edilmiştir. Kek tabakasının oluşumunun geç olması nedeniyle akının arttırılmasının faydalı olacağı düşünülmüş ve İP-4.3 kapsamında akı 33.45±2.00 LMH'a çıkarılmıştır. Bu aşamada çıkış AKM konsantrasyonu ortalama 6,2 mg-AKM/L seviyelerine kadar düşmüş ancak basınç artışı hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir. Yüksek akı her ne kadar bulanıklık

seviyesini düşürse de hızlı basınç artışına neden olmaktadır. Benzer bir eğilim 53 µm'lik dinamik membranda da gözlenmiştir.

Bu sonuçlarla 53 µm ve 100 µm'lik dinamik membranlarda her ne kadar ortalama 10 LMH'lık akılarda daha az basınç artışı yaşansa da kek tabakasının oluşması ve çıkış AKM konsantrasyonlarının istenilen seviyelere düşmesi oldukça zaman almaktadır. Bu anlamda 20 µm gözenek boyutuna sahip membran çok daha verimli olarak göze çarpmaktadır.

Alibardi vd. (2016) tarafından 200 µm poliamid/naylondan imal edilmiş bir monofilament dokuma mesh kullanılarak işletilen AnDMBR ile yapılan bir çalışmada çıkış AKM konsantrasyonunun ilk aylarda 25 mg/L olarak elde edildiği ve genel olarak da birkaç istisna dışında 100 mg/L'nin altında kaldığı bildirilmiştir. Yaptımız bu çalışma da ise çok daha düşük çıkış AKM konsantrasyonları elde edilmiştir. Bir diğer çalışmada ise, 61 µm Dacron mesh kullanılmış ve yapılan 15 ölçüm sonucunda 0-15 mg/L çıkış AKM konsantrasyonları elde edilmiştir (Zhang vd., 2011). Bu çalışma kapsamında elde ettiğimiz sonuçlar ise bu çalışma ile kıyaslanabilir seviyededir.

Çıkış AKM konsantrasyonlarının yanısıra AnDMBR'den elde edilen TMP ve akı sonuçları da Şekil 23'de sunulmuştur.



Şekil 23. Çalışma boyunca AnDMBR'den elde edilen TMP ve akı değerleri

Şekilde de görüldüğü üzere 20 µm dinamik membranda ortalama 8.05±3.01 LMH akıda daha sık basınç artışları gözlenmiştir. Ancak 2 dakikalık gaz geri yıkamaları ile hem basınçlar oldukça düşük seviyelere inmiş hem de çok kısa bir zaman içerisinde çıkış AKM

konsantrasyonları düşmüştür. Özellikle membranın ilk işletilmeye başladığı ve kimyasal yıkama sonrasında benzer sürelerde tıkanma gerçekleşmiştir. Beklendiği gibi fiziksel yıkama neticesinde daha kısa sürede kek tabakası oluşumu ve tıkanma gerçekleşmiştir. Bu bağlamda, 7-10 gün sürelerle yapılacak 2 dakikalık geri yıkamalarla dinamik membran oldukça stabil şekilde işletilebilmektedir.

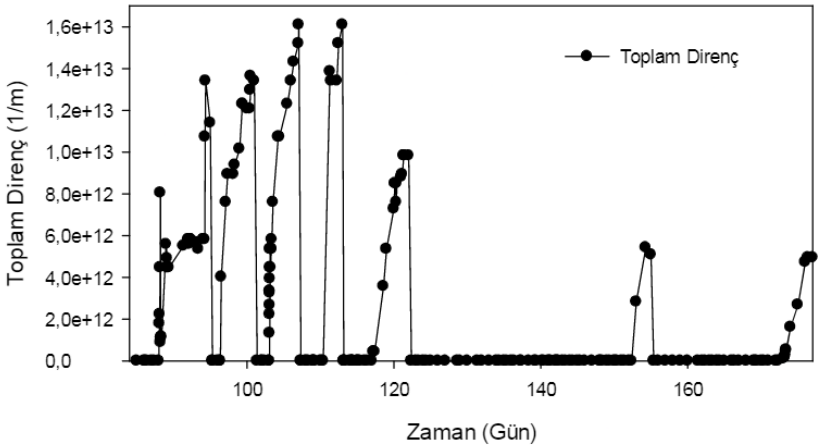
Çalışmada 2 aşamalı TMP değişimi elde edilmiş olup, kek tabakasının oluşmasına kadar geçen sürede TMP çok az miktarda artmış olup, kek tabakasının oluşmasıyla birlikte oldukça hızlı bir artış söz konusu olmuştur. Benzer eğilimler daha önceki çalışmalarda da rapor edilmiştir (Sahinkaya vd., 2017; Xie vd., 2014). Daha önceki yapılan çalışmalar bunun temel nedeninin yerel kritik akı konsepti olduğunu bildirmişlerdir (Ognier vd., 2004).

Çalışmada farklı aşamalarda 3 farklı akı denenmiş olup, daha önce de bahsedildiği üzere hızlı basınç artışlarına neden olmaktadır. Buna karşılık önemli olan daha stabil işletimin sağlandığı akılardır. Bu anlamda 20 µm membranın işletildiği ortalama 8.05±3.01 LMH akıda AnDMBR stabil bir şekilde işletilmiştir. Yapılan bir çalışmada da 6,5 LMH'lık akı ile AnDMBR işletimi yapılmış olup, özellikle başlangıç aşamasında 10 günlük filtrasyon döngülerinin gerçekleştiği ve bu döngüler sonunda su ile geri yıkama yapıldığı vurgulanmıştır (Xie vd., 2014). Yapılan bir diğer çalışmada ise 1,4-28 LMH'lık akılarla çalışılmış olup, düşük akılarda TMP değerinin 50 mbar seviyelerini aşmadığı, 15 LMH'lık akıda TMP'nin 120 mbar seviyelerinde kaldığı ancak 28 LMH akı ile birlikte TMP'nin hızlı bir şekilde artarak 200 mbar seviyelerini aştığı rapor edilmiştir (Alibardi vd., 2016).

4.1.5 Filtrasyon Dirençleri ve Kirlenme Hızları

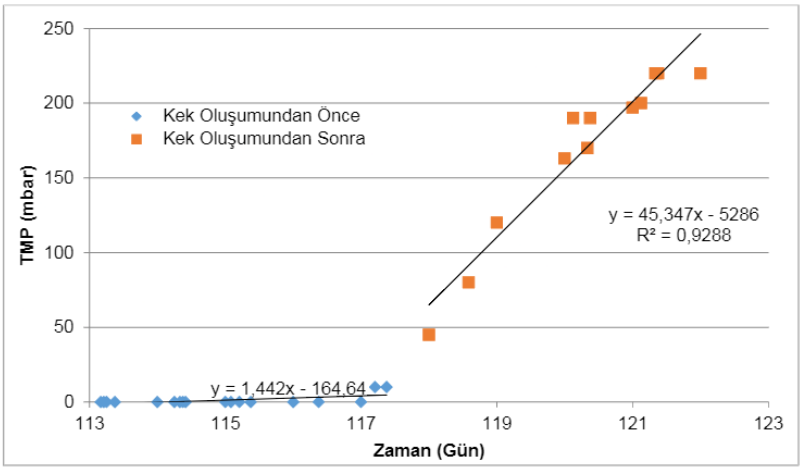
AnDMBR'nin işletimi boyunca meydana gelen toplam direnç değişimi Şekil 24'de sunulmuştur.

Daha önce yapılan çalışmalar toplam dirence en fazla etkiyi kek tabakasının yaptığını rapor etmişler ve genellikle kek tabakasının toplam dirence etkisinin %60-98 arasında değiştiği vurgulanmıştır (Jin vd., 2013; Kaya vd., 2013). Yapılan bir çalışmada ise, kek direncinin oluştuğu mekanizmanın, organizmaların hücre dışı matriksine bağlı olduğu gösterilmiştir (Hodgson vd., 1993). Bu nedenle yapmış olduğumuz çalışmada da kek tabakasının oluşmasından önce direnç oldukça düşük seviyelerde hesaplanmış olup, kek tabakasının oluşmasıyla birlikte toplam dirençte de artış gözlenmiştir. Dirençlerdeki bu artışlar nedeniyle membran tıkanması bu dönemde daha fazla gerçekleşmiş olup, basınç artışı da fazla olmuştur (Şekil 23).



Şekil 24. AnDMBR'de çalışma boyunca elde edilen toplam direncin değişimi (İP-2.1)

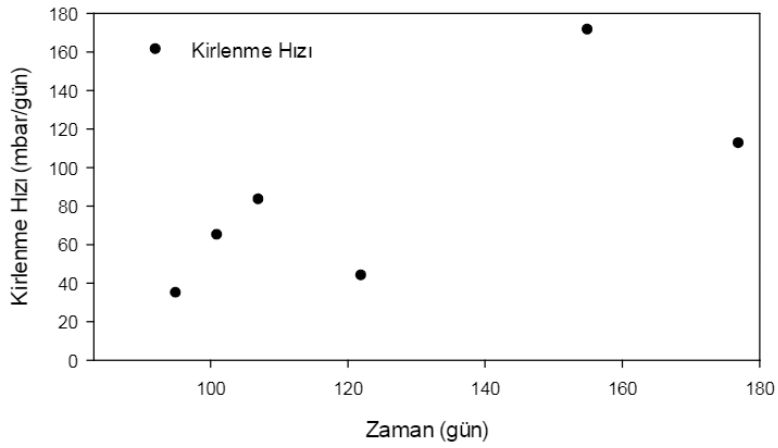
Özellikle 53 µm ve 100 µm dönemlerinde de yüksek akı denemeleri kapsamında sırasıyla 31,8±3.47 LMH ve 33,45±2.00 LMH akıları denenmiş olup, bu denemeler sırasında da direnç artışı oldukça net bir şekilde gözlenmiştir. Bununla birlikte her bir tıkanma sonrasında yapılan fiziksel (gaz geri yıkaması ile) ve kimyasal yıkamanın ardından dirençler sıfır seviyesine kadar düşmektedir. Özellikle çıkış AKM konsantrasyonlarında da görüldüğü üzere kimyasal temizleme sonrasında membran direncinde yeni membrana yakın sonuçlar elde edilmiş olup, kek tabakasının oluşması ve kek direncinin artması için yeni membranla benzer süreler geçmiştir. Dolayısıyla kek tabakasının yeniden oluşması ile membran direnci de artmaktadır.



Şekil 25. AnDMBR'de kek oluşumundan önce ve sonra kirlenme hızları (İP-2.1)

Membrandaki tıkanma eğilimi genel olarak bütün tıkanma periyotlarında yaklaşık olarak aynı gerçekleşmiş olup, kısa süreli olarak kek tabakasının gelişimine kadar düşük basınçlarda seyrederek, kek tabakasının gelişmesinden kısa süre sonra basınç hızlı bir şekilde artmaktadır. 150-200 mBar seviyelerinde kirlenme hızı yavaşlamakta ancak bu seviyeden sonra tıkanma oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Şekil 25'te 113. günden sonra gerçekleşen bir kirlenme döngüsü sunulmuş olup, kek tabakası oluşumundan önce ve sonra olarak şekilde gösterilmiştir. Kek tabakasının oluşumuna kadar geçen sürede kirlenme hızı 1,44 mbar/gün iken, kek tabakasının oluşumundan sonra kirlenme hızı 45,37 mbar/gün seviyelerine kadar çıkmıştır.

Bununla birlikte her bir kirlenme döngüsü için kirlenme hızı hesaplanmmış olup, elde edilen sonuçlar Şekil 26'te sunulmuştur. Özellikle 20 µm dinamik membranın işletildiği dönemde kirlenme hızları diğer membranlara göre daha düşük seviyelerde olup, ortalama 56,72±18,86 mbar/gün olarak elde edilmiştir. Buna karşılık 53 µm ve 100 µm dinamik membranın işletildiği dönemlerde ise tek bir kirlenme döngüsü yaşanmış olup, bu değerler sırasıyla 171,43 mbar/gün ve 112,5 mbar/gün olarak elde edilmiştir. Sonuç olarak kek tabakasının oluşumundan sonra 53 µm ve 100 µm dinamik membranlarda daha hızlı bir tıkanma gerçekleştiği söylenebilir.



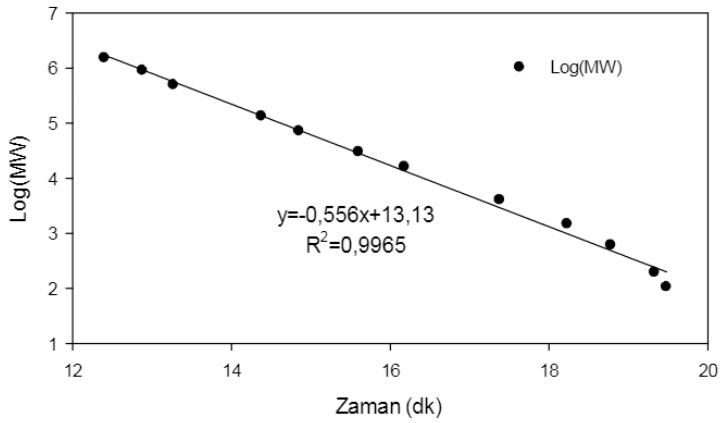
Şekil 26. AnDMBR'nin işletiminde farklı kirlenme döngülerinde elde edilen kirlenme hızları

4.1.6 Membran Kirleticilerinin Karakterizasyonu (İP-3)

Membran tıkanmasının gerçek anlamda anlaşılabilmesi için membran kirleticilerinin karakterizasyonunun düzenli bir şekilde yapılması ve kirleticilerin kaynaklarının belirlenmesi

gerekmektedir. Bu amaçla çalışma sırasında farklı noktalardan GPC analizleri ve FT-IR taramaları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca kek tabakasının SEM görüntüleri alınarak, EDS ile kek tabakasındaki inorganik kirleticiler belirlenmiştir. Aynı zamanda kek tabakasının ekstraksiyonu ile elde edilen sıvıda da ICP analizleri ile inorganik kirleticiler belirlenmiştir. Yapılan membran kirletici analizleri sayesinde tıkanma ile filtrasyon arasındaki ilişkisi ortaya konmaya çalışılmıştır.

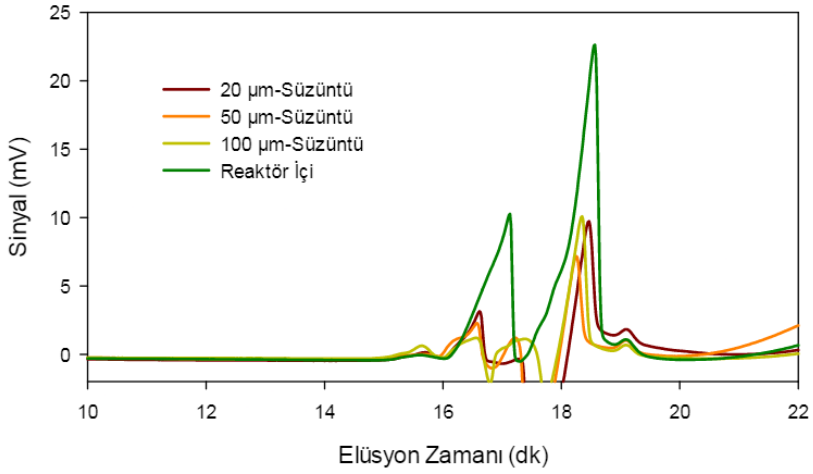
GPC, son yıllarda geliştirilen ve çeşitli su arıtma işlemleri sırasında bileşenlerin moleküler ağırlık (MW) dağılımını değerlendirmek için faydalı olduğu kanıtlanmış bir sıvı kromatografi tekniğidir. GPC moleküler boyut dağılımının belirlenmesinde kullanılır. Bir GPC kolonu gözenekli bir jel içerir. Küçük moleküller jelin gözeneklerinde daha fazla zaman harcarlar ve bu nedenle küçük moleküllerin kolondan geçmesi daha büyük moleküllerden daha uzun zaman alır (Karis vd., 2002). Dolayısıyla bir organik maddenin moleküler boyutu ve kolondan çıkış süresi yani elüsyonu arasında yüksek kolerasyon bulunmakta olup, organik maddenin moleküler boyutuda buna bağlı olarak hesaplanmaktadır (Wang ve Wu, 2009). Bu bağlamda çalışmamız kapsamında da moleküler boyut analizi ile organik madde elüsyon zamanı arasındaki ilişkiyi gösteren bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmuş olup, Şekil 27'te sunulmuştur.



Şekil 27. GPC kalibrasyon eğrisi

Kalibrasyon eğrisine ilave olarak Şekil 28'da reaktör içi süpernatantından ve her bir dinamik membran süzüntüsünden alınan numunelere ait GPC grafikleri sunulmuştur. Yapılan ölçümlerde gözlenen piklerin benzer zamanlarda çıktığı gözlenmiş olup, pik yüksekliklerinde farklılıklar mevcuttur. Özellikle reaktör içi numunesinde gözlenen piklerin süzüntü numunelerine kıyasla oldukça yüksek olduğu belirlenmiş olup, bu nedenle de gözlenen piklere

ait moleküllerin konsantrasyonlarının daha fazla olduğu söylenebilir. Sonuç olarak süzüntüde daha düşük sinyallerde piklerin gözlenmiş olması o piklere ait moleküllerin bir kısmının dinamik membran yüzeyinde oluşan kek tabakası tarafından tutulduğunu göstermektedir. Pik yüksekliklerine bağlı olarak elüsyon zamanlarında küçük kaymalar olmakla birlikte, özellikle reaktör içi numunesinde 17,1. dk'da gözlenen pik (~10 kDa), süzüntü numunelerinde oldukça azalmaktadır. Bununla birlikte 18,5. dk'da gözlenen ve yaklaşık 1 kDa moleküler büyüklüğe denk gelen pikte de büyük oranda azalma gerçekleşmiştir. Her ne kadar bu dakikada gözlenen pikler membran gözenek boyutundan oldukça küçük boyutlarda olsalar da, dinamik membran üzerinde oluşan kek tabakası tarafından tutulmuşlardır. Ayrıca Şekil 29'de verilen kek tabakası GPC sonuçları da bu bulguları desteklemektedir. Bu piklere ilave olarak çok küçük sinyallerle de olsa 15,6. dk'da da yaklaşık 30 kDa moleküler büyüklüğe sahip bir çözünmüş madde de GPC ölçümleri neticesinde hem süzüntü numunelerinde hem de reaktör içi numunesinde gözlenmiştir.

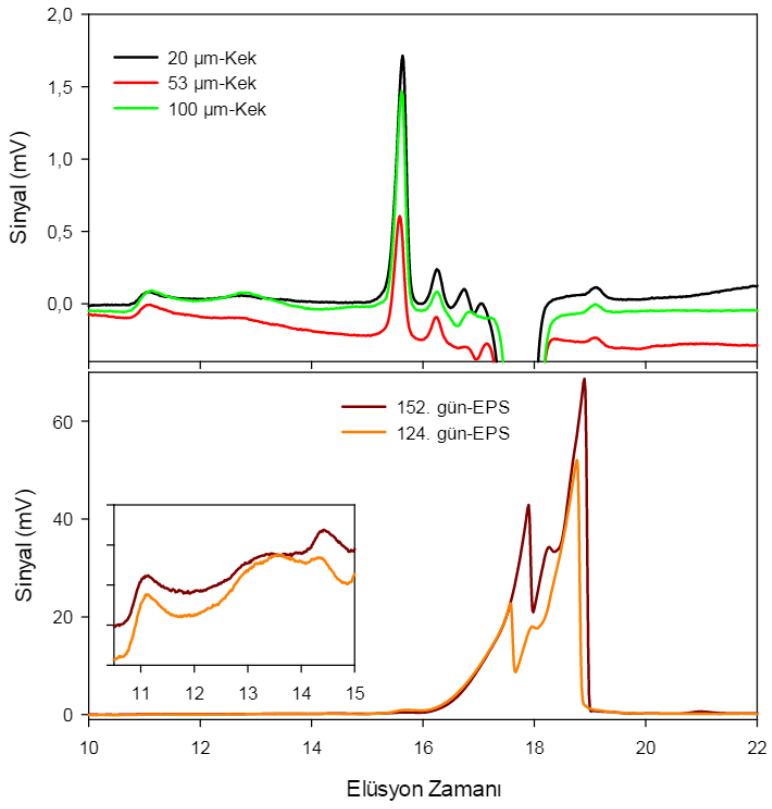


Şekil 28. AnDMBR'de her bir dinamik membran süzüntüsünden ve reaktör içinden alınan numunelere ait GPC grafikleri

Dinamik membranların kek tabakası ve reaktör içi çamurundan ekstrakte edilen EPS numunelerinden elde edilen GPC grafikleri ise Şekil 29'de gösterilmiştir. Şekildende de görüldüğü üzere reaktör içi ve süzüntü numuneleri ile benzer pikler bu numunelerde de gözlenmiştir. Ayrıca bu piklere ilave olarak hem EPS hem de kek tabakası numunelerinde 10 ve 15. dk'lar arasında da sırasıyla ~9000 kDa ve ~300 kDa moleküler büyüklüğe sahip çözünmüş organik maddeler gözlenmiştir. Daha önce yapılan bir çalışmada da 18962 kDa

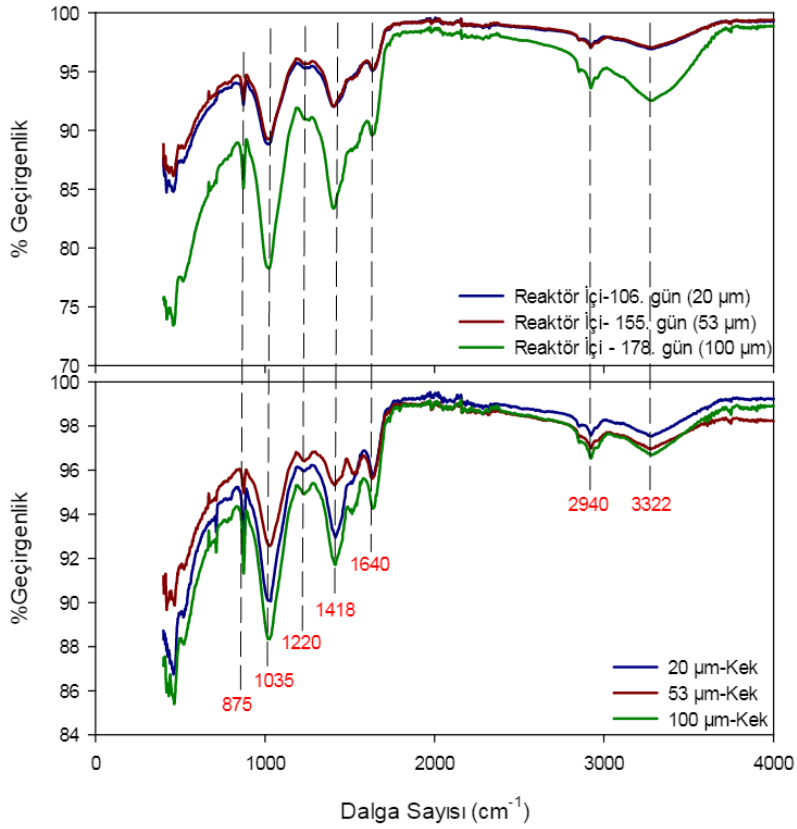
moleküler büyüklüğe sahip organik maddeler için GPC sonuçları rapor edilmiştir (Wang ve Wu, 2009). Benzer şekilde Lyko vd., (2008) tarafından yapılan bir çalışmada da 180-277000 Da arasındaki çözünmüş organik maddeler rapor edilmiştir.

Özellikle EPS numunelerinde bu tür yüksek moleküler ağırlığa sahip moleküllerin SRT, sıcaklık, organik yükleme hızı, atıksu içeriği vb. gibi birçok parametreye bağlı olarak gözlenebileceğinden farklı çalışmalarda da bahsedilmiştir (Le-Clech vd., 2006; Nagaoka ve Nemoto, 2005). Ayrıca reaktör işletim koşullarına bağlı olarak ve gaz geri yıkama, gaz geri devri gibi sebeplerle mikroorganizma yapısındaki EPS'in koparak reaktör içi ortamına dahil olabileceği rapor edilmiştir (Drews, 2010). Sonuç olarak, özellikle EPS ve kek tabakası ölçümlerine bakıldığında yapılan çalışmada da elde edilen GPC sonuçlarının literatürdeki diğer çalışmalarla oldukça uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil 29. AnDMBR'de kek kek tabakasından alınan ve reaktör içi çamurundan ekstrakte edilen EPS numunelerine ait GPC sonuçları

Reaktör içerisindeki çamurdan ve tıkanmadan sorumlu fonksiyonel grupların tespiti içi kek tabakasından FT-IR taramaları yapılarak elde edilen sonuçlar Şekil 30'de sunulmuştur. Şekilden de görüldüğü üzere hem reaktör içi numunelerinde hem kek tabakası taramalarında benzer pikler gözlenmiştir. Ancak piklerin yoğunlukları arasında farklılıklar mevcuttur. Özellikle kek tabakasındaki tüm taramalar reaktör içi taramalarından fazladır. Ayrıca genel olarak hem reaktör içi taramalarında hem de kek tabakası taramalarında pik yoğunlukları 100 µm dinamik membranda diğerlerinden fazladır.



Şekil 30. AnDMBR'den elde edilen reaktör içi (üstte) ve kek tabakası (altta) FT-IR taramaları

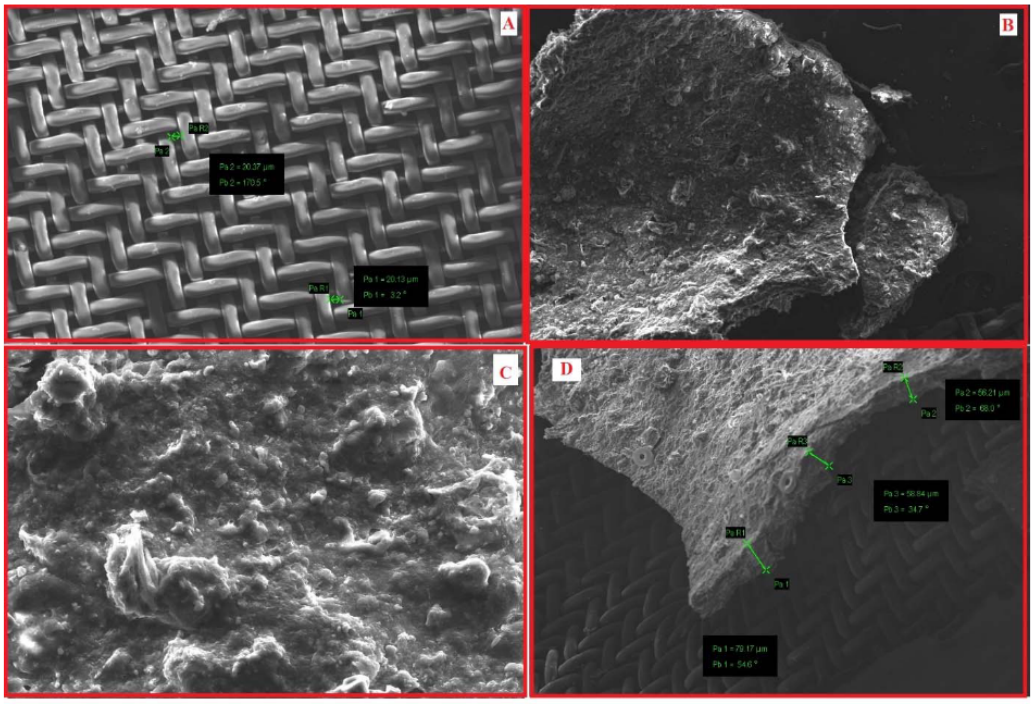
Yapılan bir çalışmada, FT-IR taramalarında 1040-1050 cm^{-1} yakınlarındaki piklerin polisakkarit veya polisakarit benzeri maddelere işarettiği, 1550 cm^{-1} (C-H-C) ve 1660 cm^{-1} (H-N-H) yakınlarındaki piklerin protein gruplarının göstergesi olduğu belirtilmiştir (Ji vd., 2008). Yapılan bu çalışmada da hem reaktör içi taramalarında hem de kek tabakası taramalarında 1035 cm^{-1} ve 1640 cm^{-1}'de iki adet pik gözlenmiş olup, benzer yapılara işaret etmektedir. Ayrıca sadece

kek tabakası taramalarında da 1540 cm^{-1}'de protein kaynaklı bir pik gözlenmiş olup, reaktör içerisinde bu pik gözlenmemiştir (Şekil 30). FT-IR taramalarında bir diğer pik 1230 cm^{-1}'de gözlenmiş olup, yapılan bazı çalışmalarda bu pikin karboksilat ve karboksil asit gruplarının C-O gerilmeleri ile oluştuğu rapor edilmiştir (Kaya vd., 2013; Zinadini vd., 2015). Bazı çalışmalarda ise bu pik protein kaynaklı Amid III yapısı olarak raporlanmıştır (An vd., 2009; Zhu vd., 2011). Yapılan bir çalışmada 1412 cm^{-1}'de gözlenen pik için O-H gerilmesi, C-H gerilmesi ve karboksilat anyonlarının zayıf simetrik gerilme bantları olduğu bildirilmiştir (Zhu vd., 2011). Bu çalışmada yapılan tarama neticesinde 1418 cm^{-1}'de pik gözlenmiştir. Proje yürütücüsü tarafından yapılan bir çalışmada ise 2940 cm^{-1}'de gözlenen pik için EPS'in ana bileşeni olan hücresel lipitler olduğu belirtilmiştir (Yurtsever vd., 2016a). Bir diğer pik 3322 cm^{-1}'de gözlenmiş olup, yapılan çalışmalarda bu pikin O-H ve C-O gerilmeleri nedeniyle oluştuğu ve hidroksil fonksiyonel grupları olduğu rapor edilmiştir (An vd., 2009; Shao vd., 2014; Zhang ve Jiang, 2018).

Yapılan FT-IR taramaları neticesinde protein ve polisakkaritlerin (SMP gibi) reaktörde ve kek tabakasında baskın bileşenler olduğu belirlenmiştir.

Çalışmada kek tabakalı her bir dinamik membran ve temiz membran (sadece 20 µm) için SEM analizleri yapılarak kek tabakasının yapısı ve kek kalınlığının belirlenmesi amacıyla görüntüler elde edilmiştir. Elde edilen bu görüntüler aşağıdaki şekillerde sunulmuştur (Şekil 31).

Yapılan temiz membran ölçümlerinde gözenek boyutları da ölçülmüş olup, 20 µm dinamik memban için 20,37 µm ve 20,13 µm gibi oldukça yakın değerler ölçülmüştür. Temiz membran ölçümü sadece 20 µm membran için yapılmış olup, membran yapısı aşağıdaki şekilde net bi şekilde görülmektedir (Şekil 31A).

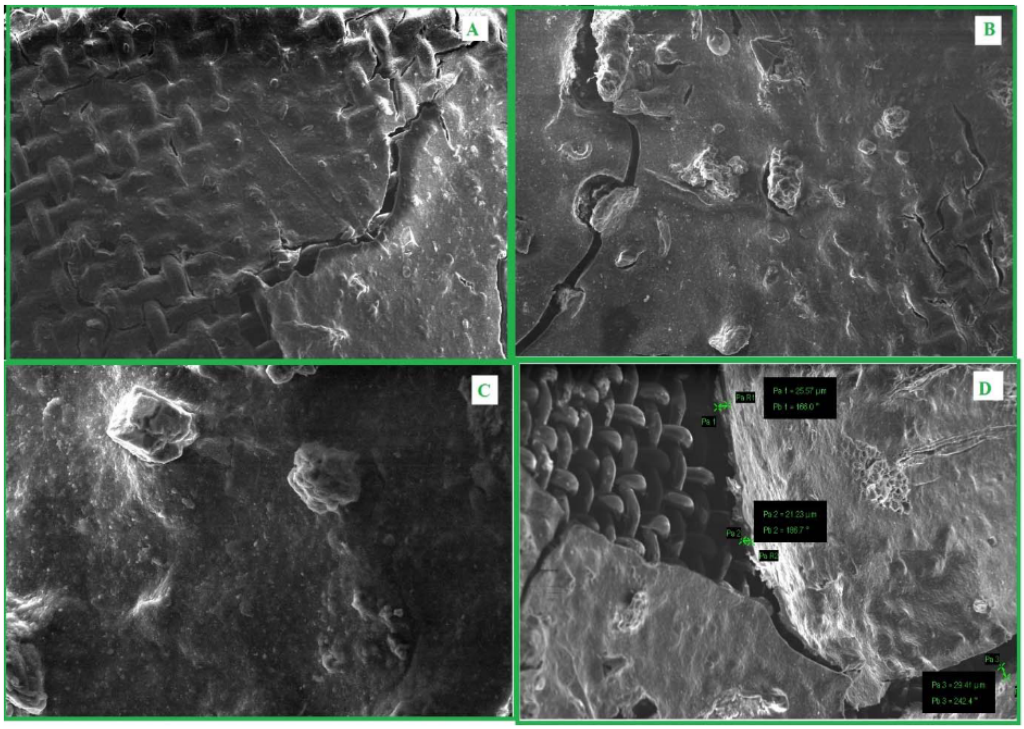


Şekil 31. AnDMBR'de kullanılan 20 µm dinamik membrana ait SEM görüntüleri - (A) Temiz membran, (B) Kek tabakalı 100x yakınlaştırmalı membran (C) Kek tabakalı 500x yakınlaştırmalı membran (D) Kek tabakasının kesit görünümü ve kalınlık ölçümü

Görüntülerde kek tabakasının kuruyarak çatlamasından dolayı alttaki dinamik membran da görünmekte olup, 500x yakınlaştırmalı görüntüden de göründüğü üzere kek tabakası gözeneksiz bir şekilde dinamik membran yüzeyini kaplamıştır. Hem çıkışta elde edilen 1 mg-AKM/L gibi oldukça düşük AKM konsantrasyonları (Şekil 21) hem de membrandaki yüksek basınç ve yüksek direnç değerlerinin (Şekil 23 ve Şekil 24) sebebi bu gözeneksiz kek tabakası yapısıdır. Ancak Şekil 34'de de görüldüğü üzere 0,45 µm MF membranına kıyasla oldukça pürüzlü bir yapıya da sahip olup, bu pürüzlü yapıdan dolayı da gerçigenliğin MF membranına kıyasla daha yüksek olduğu söylenebilir. Yapılan bir çalışmada rapor edilen (Zhang ve Jiang, 2018), daha pürüzlü kek tabakasının geçirgenliğinin daha yüksek olacağı konsepti göz önüne alınırsa, 20 µm dinamik membrandaki geçirgenlik de daha yüksek olacaktır. Özellikle 100x yakınlaştırmalı (Şekil 31B) SEM görüntüsünde de pürüzlü yapı dikkat çekmektedir. Benzer şekilde şekil MF'de 100x yakınlaştırmalı görüntüde daha pürüzsüz bir yapı mevcuttur. Şekil 31C'de de kek tabakasındaki çökeltiler net bir şekilde görünmektedir. Dinamik membrandaki kek tabakasının yüzeyinden alınan görüntülerin yanısıra, kesitten de görüntüler alınımş olup,

kek kalınlığı ölçülmüştür (Şekil 31D). Yapılan ölçümlerde, ölçüm alınan noktaya göre 56 µm ile 79 µm arasında kalınlıklar elde edilmiştir.

AnDMBR'de kullanılan 53 µm dinamik membrana ait SEM görüntüleri ise Şekil 32'da gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere 20 µm dinamik membrana göre daha ince bir kek tabakası membran yüzeyinde birikmiş olup, Şekil 32A'dan da görüldüğü üzer ebazı bölgelerde boşluklar göze çarpmaktadır. Daha önceki bölümlerde de bahsedildiği üzere, 53 µm dinamik membranda düşük çıkış AKM konsantrasyonlarının elde edilmesi oldukça uzun sürmüştür. Bu da kek tabakasının yeteri kadar oluşamadığı anlamına gelmektedir.

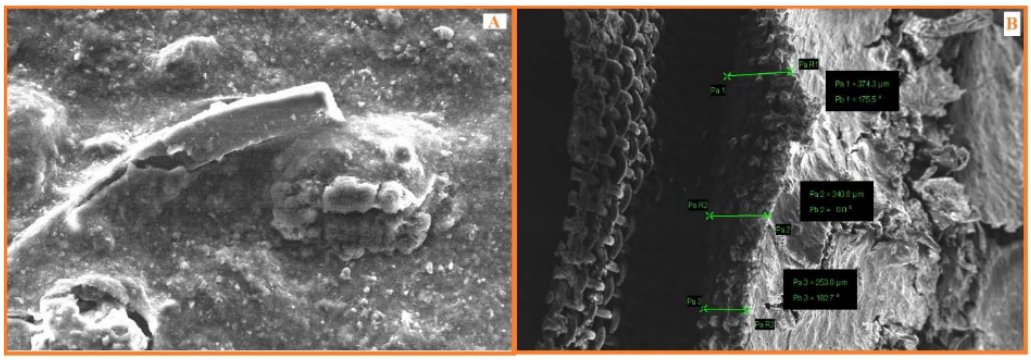


Şekil 32. AnDMBR'de kullanılan 53 µm dinamik membrana ait SEM görüntüleri - (A) ve (B) Kek/Jel tabakalı 100x yakınlaştırmalı membran (C) Kek tabakalı 500x yakınlaştırmalı membran (D) Kek tabakasının kesit görünümü ve kalınlık ölçümü

Sonuç olarak çıkışta görülen yüksek AKM konsantrasyonlarının sebebinin yetersiz kek tabakası oluşumunun olduğu SEM görüntüleri ile desteklenmiştir. Benzer şekilde 53 µm dinamik membranda daha düşük TMP artışı (Şekil 23) ve daha düşük direnç değerleri (Şekil 24) elde edilmiştir. Bunun da temel nedeni membran yüzeyinde kek tabakasının tam anlamıyla oluşmamasıdır. Bununla birlikte Şekil 32C'de 500x yakınlaştırma yapılarak alınan görüntüde dinamik membran üzerinde çökeltiler net bir şekilde görünmektedir. Bu da membran üzerinde

bazı bölgelerde kek tabakasının oldukça gözeneksiz oluştuğu anlaşılmaktadır. Bu da lokal kritik akıyı arttırmakta olup, son dönemde yaşanan basınç artışının temel nedeni olduğu düşünülmektedir. Bu aşamada 53 µm dinamik membranda oluşan kek tabakasının kalınlığı ise yaklaşık 21 µm ve 29 µm arasında değişmektedir.

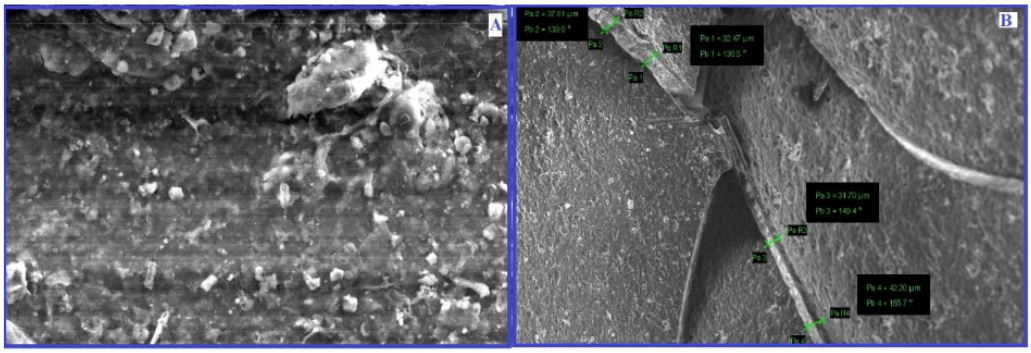
Çalışmada kullanılan 100 µm dinamik membrana ait SEM görüntüleri ise Şekil 33'de gösterilmiştir. SEM görüntüleri 100 µm dinamik membranda üzerinde kalın ve gözeneksiz kek tabakasının geliştiğini göstermektedir.



Şekil 33. AnDMBR'de kullanılan 100 µm dinamik membrana ait SEM görüntüleri - (A) Kek tabakalı 500x yakınlaştırmalı membran (B) Kek tabakasının kesit görünümü ve kalınlık ölçümü

Şekillerde özellikle 500x yakınlaştırmada çökeltiler göze çarpmaktadır. Alınan kesit ölçümlerinde ise kek kalınlığının 253 µm ile 347 µm gibi oldukça yüksek olduğu görünmektedir. Ayrıca her ne kadar kuruma nedeniyle kırılmalar gerçekleşmiş olsa da kek tabakasının gözeneksiz bir yapıda olduğu anlaşılmaktadır. Önceki bölümlerde bahsedildiği üzere, 100 µm dinamik membranda çıkış AKM konsantrasyonları ancak 12. günde 10 mg-AKM/L'nin altına düşmüş olup, kek tabakasının oluşması oldukça zaman almıştır (Şekil 21). Bununla birlikte bu aşama basınç artışı da gözlenmemiştir (Şekil 23). Ancak kek oluşumunun hızlandırılması ve çıkış AKM konsantrasyonu düşürülmesi hedeflendiği için son aşamada akı arttırılmıştır. Böylece kek oluşumu sağlanmış ve çıkış AKM konsantrasyonu istenilen seviyeye çekilmiştir.

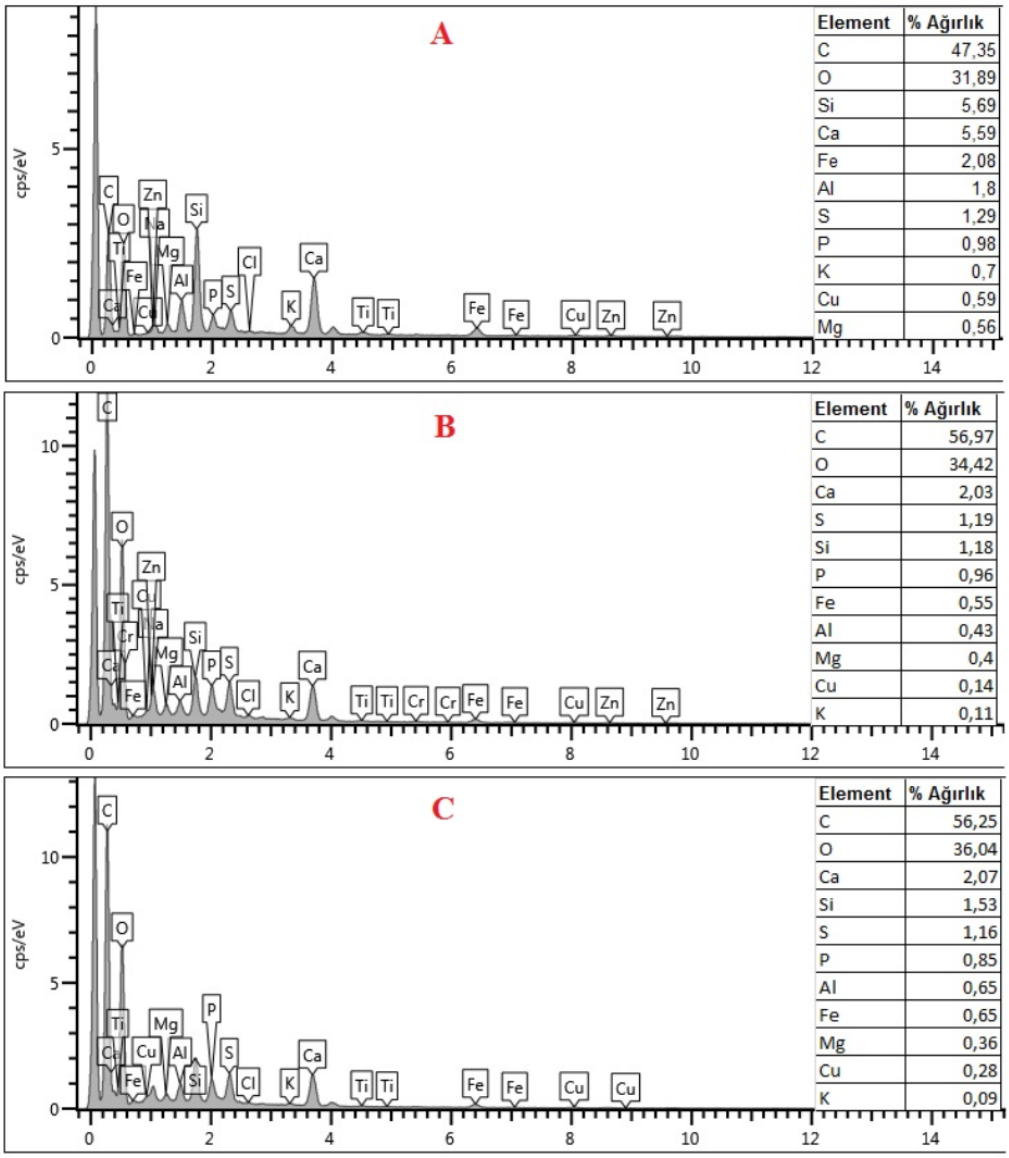
Ayrıca dinamik membran görüntüleri ile kıyaslama yapılması amacıyla çalışmada kullanılan 0,45 µm MF membranından da SEM görüntüleri alınmıştır. Alınan SEM görüntüleri ise Şekil 34'de sunulmuştur.



Şekil 34. AnDMBR'de kullanılan 0,45 µm MF membranına ait SEM görüntüleri - (A) Kek tabakalı 500x yakınlaştırmalı membran (B) Kek tabakasının kesit görünümü ve kalınlık ölçümü

Yapılan ölçümlerde dinamik membranda gözlenen kek tabakalarına kıyasla daha pürüzsüz ve daha gözeneksiz yapı dikkat çekmektedir. MF membranında gözlenen kek tabakasında ise kalınlık 31,70 µm ve 42,20 µm arasında değişmekte olup, daha verimli sonuçlar alınan 20 µm membranından daha ince bir yapıdadır.

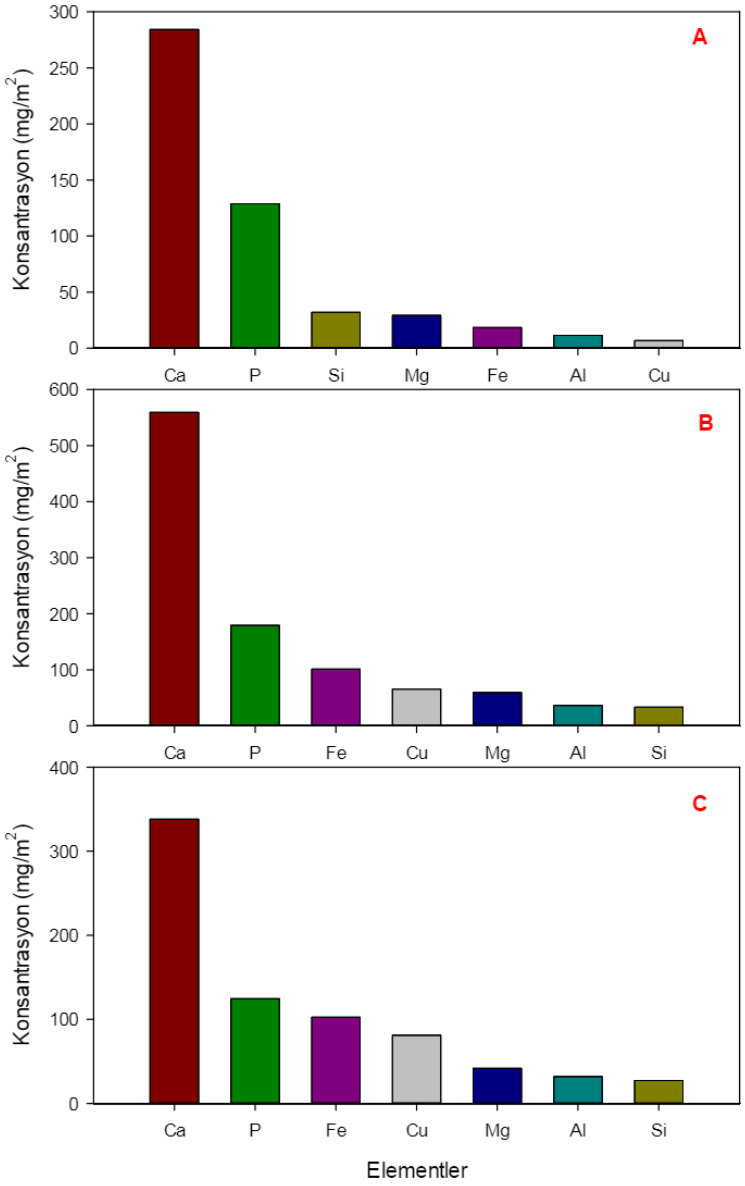
Çalışmada kullanılan tüm dinamik membranlardan yapılan EDS ölçümlerine ait grafikler ve sonuçlar ise Şekil 35'te görülmektedir. Yapılan tüm ölçümlerde kek tabakasındaki inorganik ana bileşenlerin Ca, Si, S ve P oldukları belirlenmiştir. Bunun yanısıra Fe ve Al gibi inorganik maddelerin varlığı da SEM-EDS ölçümlerinde gözlenmiştir. Özellikle Ca tüm ölçümlerde %2'nin üzerinde olup, Si ve S ise tüm dinamik membranlarda %1'in üzerindedir. Özellikle 20 µm dinamik membrandaki Ca ve Si elementlerinin yüksek oranları (Sırasıyla %5,59 ve %5,69) dikkat çekmektedir. Yapılan bir çalışmada da SEM-EDS analizi sonucunda %6,4 oranında Si belirlenmiş olup, bunun kalıntı alüm floklarından kaynaklanabileceği belirtilmiştir (Shao vd., 2014).



Şekil 35. AnDMBR'de kullanılan membranlara ait kek tabakalı SEM-EDS ölçümlerine ait grafikler: (A) 20 µm (B) 53 µm (C) 100 µm

Karbonatlar inorganik tıkanmada baskın tuzlardan biridir. Biyolojik reaksiyonlar sırasında, mikroorganizmaların ürettiği CO_2, karbonatların süper doygunluğunu ve çamur süspansiyonunun pH'ını etkileyebilir. Böylece Ca ve Fe gibi metallerin karbonatları kristalleşerek membran tıkanmasının potansiyelini arttırmaktadır (Meng vd., 2007). Ayrıca metal iyonlarının membran yüzeyinde biriken hücreler ve biyopolimerlerle kolayca köprü

oluşturabileceği ve yüksek derecede tıkanma tabakasına dolayısıyla da önemli miktarda TMP artışına yol açabileceği iyi bilinmektedir (Sun vd., 2015).



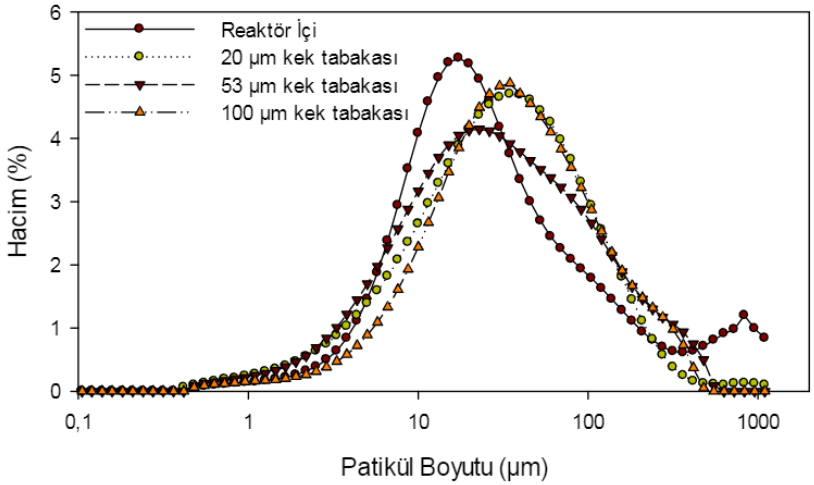
Şekil 36. AnDMBR'de kullanılan membranların kek tabakasından ekstrakte edilen inorganik maddelerin konsantrasyonları: (A) 20 µm (B) 53 µm (C) 100 µm

SEM-EDS'ye ilave olarak, dinamik MBR sisteminde destek tabakası yüzeyinde biriken kek tabakasında bulunan inorganikler ekstrakte edilerek ölçülmüştür. Ölçüm sonuçlarına ait grafikler Şekil 36'te sunulmuştur. SEM-EDS sonuçlarına benzer şekilde yüksek konsantrasyonlarda Ca, P, Fe, Si, Mg, Al ve Si değerleri kek tabakasında gözlenmiştir. Bu elementlerin çökelerek membran yüzeyinde tıkanma oluşturma potansiyeli mevcuttur. Daha önceki yapılan çalışmalarda da benzer bulgular elde edilmiştir. Anaerobik MBR'de yapılan bir çalışmada da yüksek oranlarda Fe, Al ve Ca'un yanısıra yüksek konsantrasyonlarda Mg ve P elementleri gözlenmiştir (Choo ve Lee, 1996). Yapılan bir diğer çalışmada ise bazı metal iyonlarının, özellikle de Ca'un organik maddelerle kompleks oluştudukları, böylece membran tıkanmasını hızlandırdığı rapor edilmiştir (Shao vd., 2014). Şekilden de görüldüğü üzere her üç dinamik membranda da en yüksek konsantrasyonlar Ca ve P'ye ait olup, membran yüzeyinde hidroksiapetit ($Ca_5(PO_4)_3OH$) çökeleği oluşturduğu söylenebilir. Yapılan bir çalışmada da ICP ölçümleri neticesinde özellikle Ca, Mg ve P inorganik maddeler ölçülmüş olup, bu çökeltilerin hidroksiapetit, dolomit ve kalsit şeklinde olabileceği rapor edilmiştir (Xu vd., 2013).

Literatürde yapılan çalışmalar kek tabakasındaki inorganik kirleticilerin membran tıkanmasında önemli rol oynadığını vurgulamakta olup, yapılan bu projede de hem SEM-EDS hem de ICP ölçümleri neticesinde kek tabakasında elde edilen yüksek inorganik madde içeriğinin membran tıkanmasın da etkisinin olduğunu göstermektedir.

Yapılan çalışmalarda küçük partiküllerin kütle transferi açısından daha uygun olacağını vurgulasa da (Jeison ve van Lier, 2007), küçük partiküllerin daha yüksek sıkışma kapasitesi nedeniyle kek tabakasının gözeneklerini küçülteceği ve bu nedenle de yüksek kek direncine neden olacağı rapor edilmiştir (Ersahin vd., 2014). Özellikle dinamik membranlarda dinamik kek tabakasının kirletici ve tıkanma özelliğinin belirlenmesi için partikül boyut dağılımı (PSD) önem arz etmektedir. Bu amaçla yapılan çalışmada da her bir dinamik membranın kek tabakasına ve reaktör içi çamuruna ait partikül boyut dağılımı analizleri yapılmış olup, sonuçları Şekil 37'te sunulmuştur. Yapılan ölçümlerde % hacim dağılımı üzerinden ortalama çap olan D(4.3), ortalama partikül boyut dağılımını tanımlama için kullanılmıştır (Lin vd., 2010). Yapılan ölçümlerde 20 µm, 53 µm ve 100 µm için ortalama partikül boyutu sırasıyla 52 µm, 56 µm ve 63 µm olarak elde edilmiş olup, membran gözenek boyutu arttıkça kek tabakasının ortalama partikül boyutu da artma eğilimindedir. Özellikle kek tabakasının oluşması sırasında, kullanılan daha büyük gözenekli dinamik membranın gözeneklerinden yüksek basınç altında partiküllerin daha kolay geçeceği düşünülürse elde edilen bu sonuç oldukça mantıklıdır. Ayrıca reaktör içi ortalama partikül boyutu ise 85 µm olarak elde edilmiş olup, her üç dinamik membranın ortalama partikül boyutundan daha yüksektir. Benzer sonuçlar daha önce yapılan çalışmalarda

da elde edilmiş olup, genel olarak daha küçük partiküllerin membran yüzeyinde birikmesinin daha fazla olacağı vurgulanmıştır (Lin vd., 2010; Wu vd., 2010; Zhang vd., 2010). Sonuç olarak, bu çalışmada elde edilen sonuçlar da literatürle oldukça uyumludur.



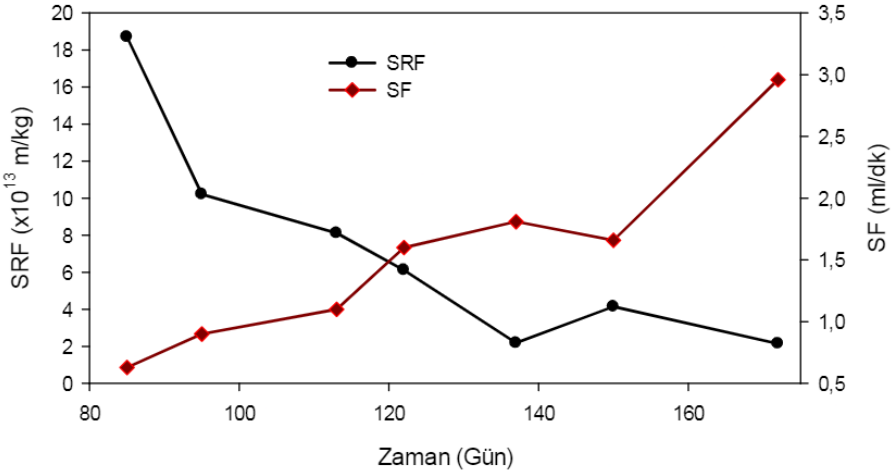
Şekil 37. AnDMBR'de reaktör içi ve her bir dinamik membran için partikül boyut dağılımları

4.1.7 AnDMBR'de çamur karakteristiğinin ve rheolojik özelliklerin incelenmesi

Özellikle batık MBR işletimlerinde membran reaktör çamuruyla temas halindedir. Bu nedenle çamur karakteristiği ve reolojik özellikleri çamurdan suyun ayrılması konusunda büyük öneme sahip olmaktadır. Özellikle anaerobik biyoreaktörlerde çamurun kompleks yapısı nedeniyle kek oluşumu ve membran tıkanması da daha karmaşık olabilmektedir. Bu nedenle AnDMBR'de de çamur karakteristiğini incelemek amacıyla SRF-SF, viskozite ve CST gibi çamurun reolojik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan analizler yapılmıştır.

Yapılan çalışmada elde edilen SRF ve SF değerlerinin değişimi Şekil 38'de sunulmuştur. Elde edilen sonuçlara göre SRF değeri zamana bağlı olarak azalmakta olup, buna bağlı olarak da beklenildiği üzere SF değerleri de artmaktadır. Bu reaktör içi çamurunun zamanla filtrelenebilirliğinin artması yani çamur direncinin düşmesi anlamına gelmektedir. Bunun temel nedeni ise reaktör stabilitesinin zamanla oturması ve daha stabil bir çamur yapısının reaktör içersinde elde edilmesidir. Reaktörde SRF değerleri $1{,}87 \times 10^{14}$ m/kg değerinden zamanla $2{,}14 \times 10^{13}$ m/kg düşmüş olup, ortalama $7{,}38 \pm 5{,}39 \times 10^{13}$ m/kg olarak elde edilmiştir. Pollice vd. (2005) tarafından yapılan çalışmada işletilen aerobik reaktörde yapılan SRF analizlerinde 10^{10}–10^{12} m/kg arasında değerler elde edilmiştir. Aynı zamanda anaerobik bir reaktörde

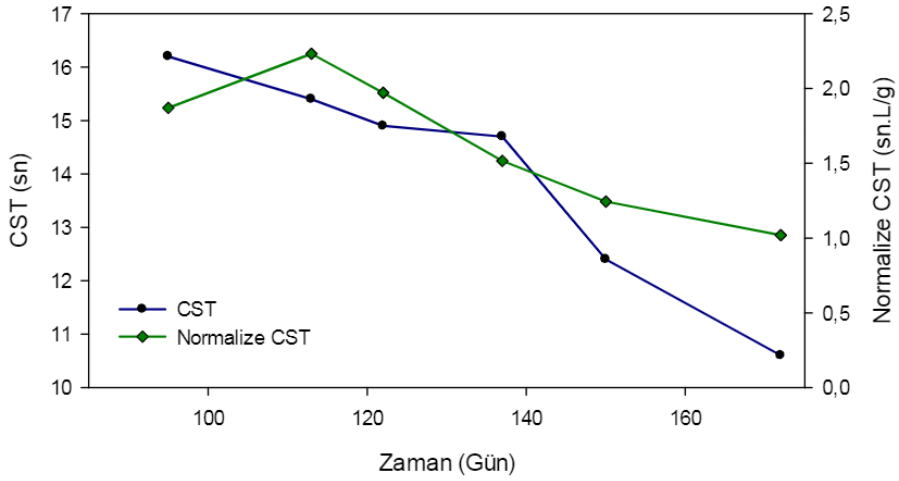
yapılan başka bir çalışmada ise SRF analizlerinde 1-4x10^{15} m/kg gibi değerler elde edilmiştir (Dereli vd., 2014). Xu vd. (2013) tarafından yapılan bir çalışmada ise yine anaerobik MBR'de 7,7x10^{14} m/kg ve 14,10x10^{14} m/kg değerleri rapor edilmiş olup, bizim çalışmamızda elde edilen değerler bu değerlere kıyasla bir miktar düşüktür. Yapılan çalışmalarda, SRF değerlerindeki bu farkın muhtemel nedeni olarak flok boyutlarındaki ve çamurun yapısındaki fark gösterilmiştir (Chang ve Kim, 2005; Dereli vd., 2014).



Şekil 38. AnDMBR'den elde edilen SRF ve SF değerlerinin zamana göre değişimi

Süpernatant filtrelenebilirliği (SF), ince parçacıkların ve SMP ve kolloidler gibi çözünen maddelerin, membran tıkanmasına neden olan çamur süpernatanındaki kirlenme eğilimi hakkında bilgi sağlar (Dereli vd., 2014). Yapılan çalışmamızda SF değerleri ise beklenildiği üzere zamanla artmış olup, çalışma başlangıcında 0,63 mL/dk olan filtrelenebilirlik değeri çalışma sonunda 2,96 mL/dk değerine yükselmiştir.

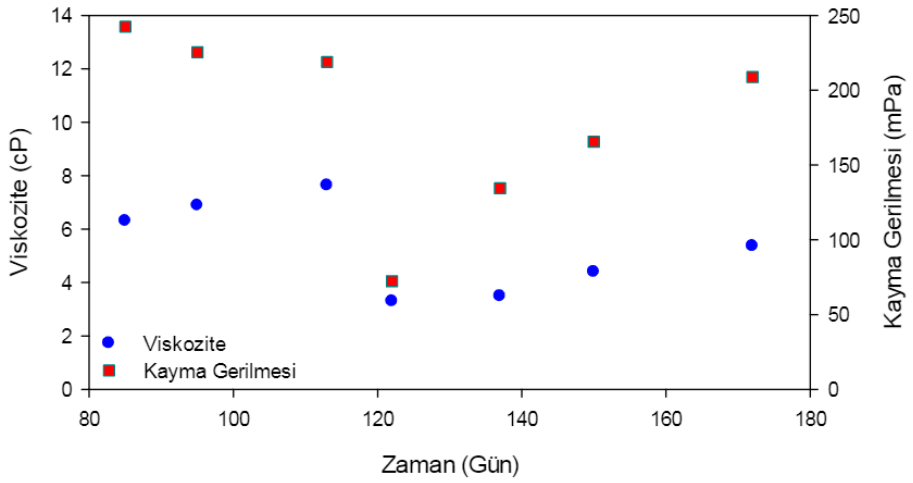
Çamur karakteristiğinin değerlendirilmesinde kullanılan bir diğer parametre ise kapiler emme zamanı (CST) olup, yaptığımız çalışmada da CST ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmada elde edilen CST sonuçları Şekil 39'de sunulmuştur. Yukarıda da anlatıldığı üzere zamana bağlı olarak, reaktör stabilitesinin oturması üzerine filtrelenebilirlik artmış olup, SF değerleri yükselmiştir. CST değerleri ise beklenildiği üzere zamanla düşmüştür. Yapılan bir çalışmada CST'nin çamurun filtrelenebilirliliğini gösteren önemli bir parametre olduğu rapor edilmiş olup (Wang vd., 2006), suyun çamurdan ayrılma süresini göstermektedir. Dolayısıyla yüksek CST değerleri, çamurda yüksek miktarda bağlı su olduğunu ve bu nedenle de filtrelenmesinin zorlaşacağını göstermektedir (Ng vd., 2006; Wang vd., 2012).



Şekil 39. AnDMBR'den elde edilmiş CST ve normalize CST'nin zamanla değişimi

Yapılan çalışmada CST değerleri 16,2 sn değerinden zamana bağlı olarak 10,6 sn değerine kadar düşmüştür. İlave olarak, AKM değerlerinin çalışma boyunca yaklaşık aynı değerlerde kalmasına bağlı olarak (Şekil 19), normalize CST değerleri de CST'ye benzer eğilimler göstermiş olup, çalışma süresince 1,87 sn.L/g değerinden 1,02 sn.L/g değerine düşmüştür.

Çamurun reolojik özellikleri arasında önemli parametrelerden bir tanesi viskozitedir. Çamur viskozitesi membran biyoreaktör performansını, membrandaki hidrolojik rejimi ve yük kaybını önemli ölçüde etkilemektedir (Hasar vd., 2004). İlave olarak, Akram ve Stuckey, (2008) batık anaerobik MBR'de yaptıkları çalışmada ise akının toplam askıda katı madde miktarına ve kütle bileşimine, dolayısıyla reaktör içi sıvısının viskozitesine bağlı olduğunu göstermiştir. Bu nedenle membran kirlenmesinin mekanizmasını anlayabilmek amacıyla farklı zamanlarda viskozite ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen viskozite sonuçları Şekil 40'da gösterilmiştir. Genel olarak viskozite 3,3 cP ve 7,64 cP arasında değişmekle birlikte ortalama 5,34±1,56 cP olarak elde edilmiştir. Görünür viskozitenin direk olarak katı madde içeriği (AKM) ile bağlantılı olduğu (Martinez-Sosa vd., 2011), ancak AKM dışında da EPS, partikül boyutu gibi birçok parametre ile değişebileceği rapor edilmiştir (Moreau vd., 2009).



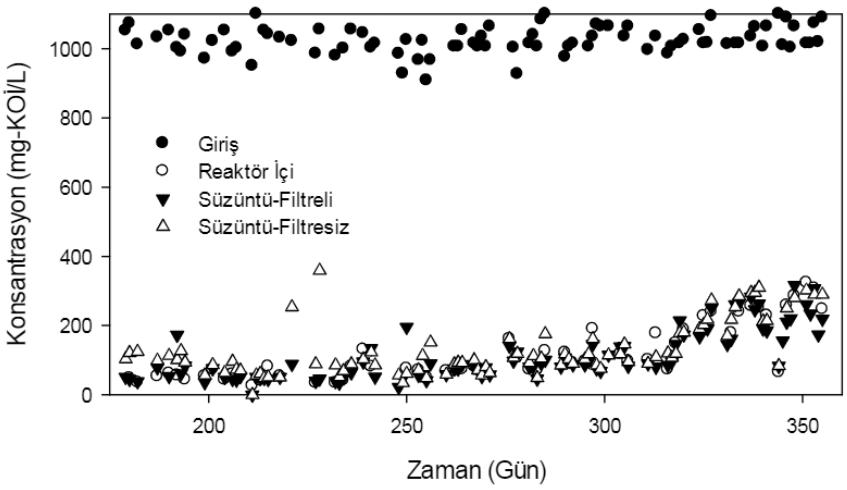
Şekil 40. AnDMBR'de elde edilmiş viskozite sonuçları ve kayma gerilmesinin değişimi

4.2 Seçilen optimum destek tabakası ile AnDMBR ün uzun süre işletimi (İP-2.2)

4.2.1 AnDMBR'ye Ait Arıtım Performansı

Test edilen 3 farklı destek tabakasından 20 µm'lik destek tabaka ile uzun süreli işletim yapılmıştır. Bu işletim boyunca AnDMBR'den elde edilen KOİ sonuçları Şekil 41'da verilmiştir. Yapılan ölçümler neticesinde ortalama 1025±54 mg/L giriş konsantrasyonuna karşılık çıkışta, ilk 6 periyot için ortalama 75±35 mg/L'lik süzüntü konsantrasyonu (Filtreli) elde edilmiştir (Giderim verimi %93). Ölçümler filtreli ve filtresiz olarak yapılmış olup, özellikle çıkış AKM konsantrasyonuna bağlı olarak bazı ölçümlerde filtresiz numunelerin KOİ konsantrasyonları oldukça yüksek seviyelerdedir. Ancak çalışma genelinde çıkış AKM konsantrasyonunun düşük olmasına bağlı olarak ortalama filtresiz KOİ konsantrasyonu da 96±49 mg/L olarak elde edilmiştir. Bununla birlikte yine ilk 6 periyot için reaktör içi ortalama KOİ konsantrasyonu da 75±34 mg/L olarak elde edilmiş olup, süzüntü ölçümleri ile yaklaşık olarak aynı değerler elde edilmiştir. Bunun temel nedeni ise sonraki bölümlerde tartışılacağı üzere membran üzerinde oluşan kek tabakasının oldukça ince olması (Şekil 58) ve bu nedenle reaktör içindeki KOİ değerinin kek tabakası tarafından azaltılamamasıdır. Özellikle kalın kek tabakasına sahip MBR'lerde süzüntünün reaktör içinden daha düşük elde edildiği çalışmalara rastlanılmış olup, bu çalışmada ince kek tabakası ilave bir arıtıma sebep olmamıştır. Ayrıca hem MF membranlarında hem de membran üzerinde oluşan özellikle kalın kek tabakalarında SMP giderimi de daha fazla oranlarda gerçekleşmekte olup, bu nedenle de süzüntüde daha düşük KOİ konsantrasyonları rapor edilmiştir (Hu ve Stuckey, 2006; Meng vd., 2009). Ancak yapmış

olduğumuz bu çalışmada da daha sonra tartışılacağı üzere, membran ve kek tabakası tarafından daha düşük SMP giderimi gerçekleşmiştir (Şekil 47). Buna bağlı olarak da reaktör içi ve süzüntüye ait KOİ konsantrasyonlarında büyük farklılıklar gözlenmemiştir.



Şekil 41. Uzun süreli işletim boyunca elde edilne KOİ sonuçları

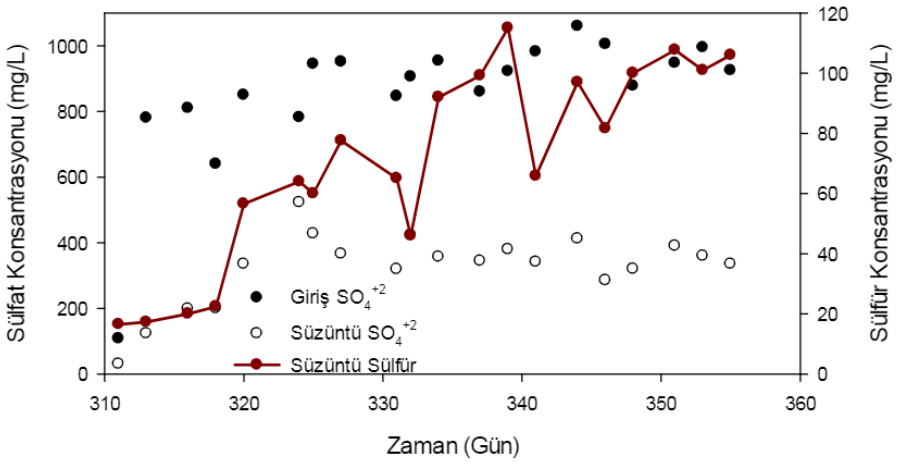
Ayrıca filtreli ve filtresiz olarak yapılan ölçümlerde, çıkış AKM konsantrasonunun daha yüksek olduğu günlerde filtresiz numunelerdeki KOİ konsantrasyonu filtreliye nazaran daha yüksektir. Bunun temel nedeni filtresiz numunelerde bulanıklığa neden olan AKM'nin aynı zamanda organik kirliliğe neden olmasıdır. Ancak 255. günde yapılan kimyasal yıkamadan sonra yapılan ölçümden sonra ise çıkış AKM konsantrasyonunun düşmesine bağlı olarak filtreli ve filtresiz şekilde yapılan ölçümlerde KOİ konsatrasyonları birbirine oldukça yakındır.

Çalışmada 5. periyotta (277. gün) yapılan tuz ilavesi AKM konsantrasyonunda bir değişime neden olmamasına rağmen KOİ gideriminde küçük bir düşüşe neden olmuştur. Tuz ilavesinden önce ortalama KOİ giderim verimi %94 civarında iken, tuz ilavesinin ardından %91 seviyelerine gerilemiştir.

Bununla birlikte 312. Günde (7. periyot) yapılan sülfat ilavesi nedeniyle ise, hem AKM konsantrasyonu düşmeye başlamış hem de bunun bir sonucu olarak çıkış KOİ konsantrasyonu artmıştır. Özellikle son periyotta KOİ giderim verimi %81 olarak elde edilmiş olup, çıkış KOİ konsantrasyonu ortalama 195±66 mg/L olarak ölçülmüştür. Bu düşüşün temel nedeni ise, reaktörde sülfat indirgenmesine bağlı olarak oluşan sülfürün reaktör içindeki sülfüre duyarlı

mikroorganizmaların ölmesine neden olmasıdır. Böylece AKM-UAKM konsantrasyonu azalmış olup, reaktör içi mikroorganizma türlerinin de değiştiği düşünülmektedir.

Aşağıdaki şekilde AnDMBR'den elde edilen sülfat ve sülfür konsantrasyonları da verilmiştir (Şekil 42).



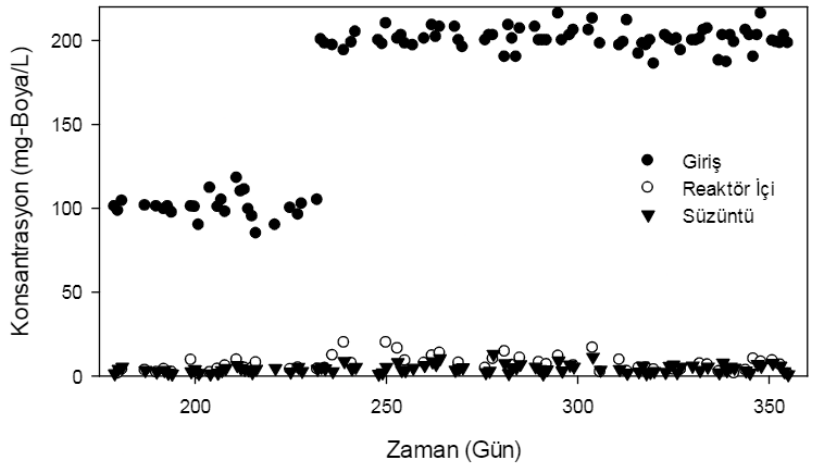
Şekil 42. AnDMBR'den elde edilen sülfat ve sülfür konsantrasyonları

Çalışmanın son aşamasında sülfat indirgeyen koşulların AnDMBR performansına etkisinin incelenmesi için ortalama 925±68 mg/L sülfat ilavesi yapılmış olup, çıkışta ortalama 369±55 mg/L sülfat ölçülmüştür. Buna bağlı olarak sülfat giderim verimi ise %60 olarak elde edilmiştir. Çalışmada 310 gün boyunca metanojenik olarak işletilen bir reaktörde sülfat giderim veriminin çalışmanın başlarında düşük olması beklendik bir durumdur. Ayrıca sülfat gideriminin düşük olmasının bir diğer nedeni ise KOİ/Sülfat oranının 1 olmasıdır. Aşağıda verilen reaksiyon-1 gereğince 3 mol sülfat indirgeme için 1 mol glikoz harcanmaktadır. Dolayısıyla 1 mg sülfat giderimi için 0,67 mg KOİ gerekmektedir (Sahinkaya ve Gungor, 2010). Çalışmada reaktör içerisinde her ne kadar sülfatı indirgeyecek kadar organik madde olsa da, sülfat indirgenmesi kısmen gerçekleşmiştir. Bunun nedeni ise metanojenler ve sülfat indirgeyen bakteriler arasındaki organik madde için yarışçıl bir durumda olmaları olabilir. Bununla birlikte, çalışma başlangıcında giderim verimi düşük olarak elde edilse de çalışmanın sonlarına doğru yavaş bir şekilde artmaktadır. Sülfat indirgemede asetat oksidasyonu sülfat indirgemede hız sınırlayan aşama olup, asetat oksitleyen bakterilerin düşük büyüme hızları nedeniyle tam sülfat oksidasyonu ve sülfür oluşumu uzun zaman alabilmektedir (Omil vd., 1998). Artan sülfat giderim performansına bağlı olarak ise oluşan sülfür miktarında da artış gözlenmektedir. Sülfür

konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak reaktördeki AKM konsnatrasyonu düşüşü 334. günden itibaren hızlanmıştır. Ayrıca bu dönemde çıkış KOİ konsantrasyonu da daha hızlı bir şekilde artmaktadır.

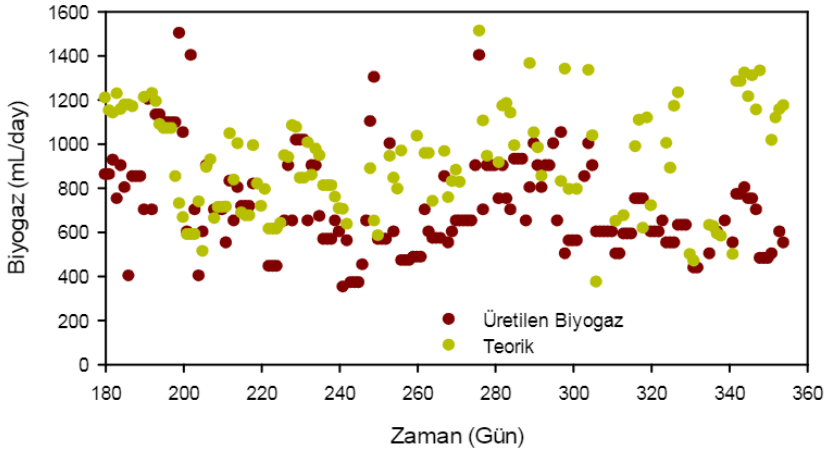
$C_6H_{12}O_6 + 3\ SO_4^{-2} + 3\ H^+ \rightarrow 6\ CO_2 + 3HS^- + 6\ H_2O$ Reaksiyon 1

AnDMBR'de uzun süreli işletim boyunca iki farklı konsantrasyonda renk gideirm verimi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 43'de gösterilmiştir. Hem kısa süreli işletim döneminde hem de uzun süreli işletimin başlarında 100±6 mg/L renk konsnatrasyonu ile işletilmiş olup, bu aşamada ortalama 3,33±1,35 mg/L çıkış renk elde edilmiştir. Bu sonuçla giderim verimi ise ortalama %96,7 olarak elde edilmiştir. Çalışmanın 233. gününde (3. periyot) girişteki renk konsantrasyonu arttırılarak ortalama 201±5 mg/L seviyelerine çıkarılmış olup, buna karşılık çıkıştaki renk konsantrasyonu da küçük bir artışla ortalama 4,7±2,4 mg/L'ye yükselmiştir. Bu sonuçla ise renk giderim verimi %97,7 olarak elde edilmiştir. KOİ'ye benzer şekilde sülfat ilavesinin yapıldığı son periyotta özellikle sülfür konsantrasyonunun artmasıyla 343-353 günleri arasında renk konsantrasyonununda bir artış gözlenmiş, ancak daha sonra normal seviyelere inmiştir. Bunun sebebi ise AKM konsantrasyonundaki düşüş olarak düşünülmüştür.



Şekil 43. AnDMBR'de elde edilen giriş, reaktör içi ve çıkış renk konsantrasyonları

Yapılan reaktör içi renk ölçümleri de KOİ'ye benzer şekilde süzüntü konsantrasyonuna oldukça yakındır. Ancak şekilden de görüldüğü üzere bazı günlerde bir miktar daha yüksek olarak elde edilmiştir. Özellikle renk konsantrasyonunun arttırıldığı 233. günden sonra birkaç gün reaktör içi ölçümleri süzüntüye nazaran daha yüksektir.

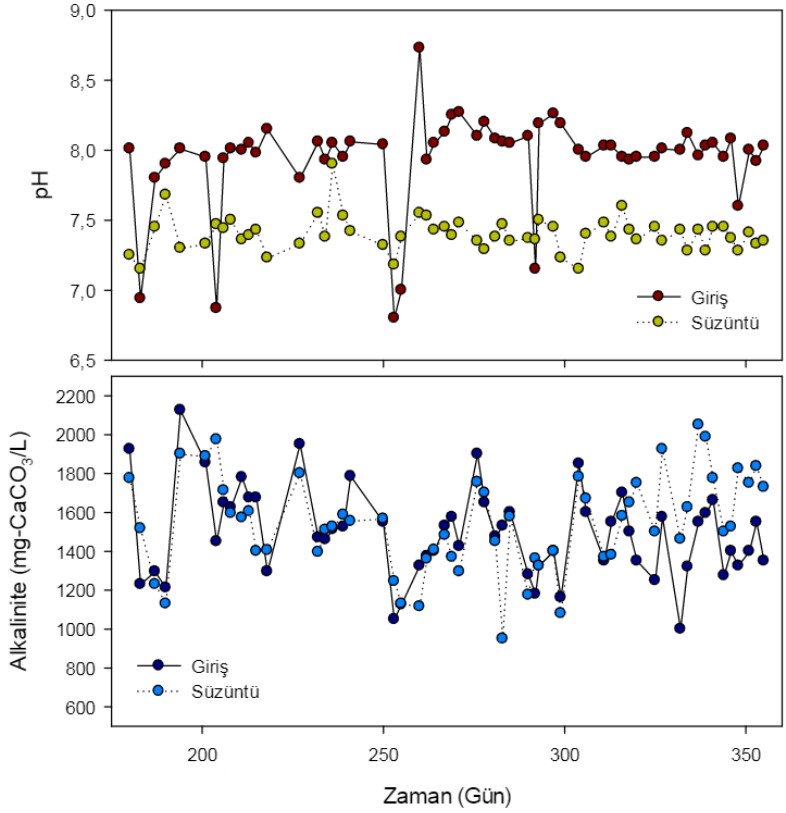


Şekil 44. AnDMBR'de uzun süreli işletim boyunca gerçekleşen biyogaz üretimi

Uzun süreli işletimde ise elde edilen gaz ölçümleri Şekil 44'te gösterilmiştir. Çalışmanın kısa süreli olarak yapılan işletiminde gaz üretimi oldukça stabil şekilde elde edilmiş olup, sonuçları önceki bölümde sunulmuştur. Uzun süreli işletim döneminde ise gaz üretimi kısa süreli işletime nazaran daha dalgalı olarak gerçekleşmiştir. Kısa süreli işletimde özellikle reaktör besini ve reaktör stabilitesi değiştirilmemiş olup, uzun süreli işletimde hem besin yapısı hem de işletim yapısı daha kompleks hale getirilmiştir. Bu nedenle daha önce de bahsedildiği üzere hem KOİ ve renk giderimleri hem de gaz üretimi daha farklı olmuştur. Özellikle son periyotta üretilen gaz miktarı teorik olarak hesaplanan değerden oldukça farklı olarak elde edilmiş olup, bunun temel nedeni ise organik maddenin bir kısmının sülfat indirgeme için kullanılmasıdır. Daha önce tartışıldığı üzere kısa süreli işletimde özellikle stabil işletim koşullarında üretilen/toplanan gaz miktarı %95 oranında teorik değerle uyuşmakta iken, uzun süreli işletim aşamasında bu değer %79 seviyelerine gerilemiştir.

4.2.2 Alkalinite ve pH'ın değişimi

Giriş ve süzüntüye ait pH ve alkalinite değerleri Şekil 45'te verilmiştir. Çalışmada boya ilavesinin yapıldığı 50. günden itibaren giriş pH değerleri süzüntü pH değerlerinden sürekli olarak yüksek elde edilmiştir. Kısa süreli işletimdeki boya ilavesi döneminden sonraya benzer şekilde uzun süreli işletimde de 7,94±0,34 giriş pH değerine karşılık süzüntüde 7,40±0,12 pH değerleri elde edilmiştir. Son pperiyottaki sülfat ilavesi de dahil olmak üzere reaktörde yapılan değişiklikler de pH değerlerini etkilememiştir. Dolayısıyla sülfat indirgeme neticesinde artan alkalinite ile pH arasında da doğrudan bir ilişki bulunmamaktadır.



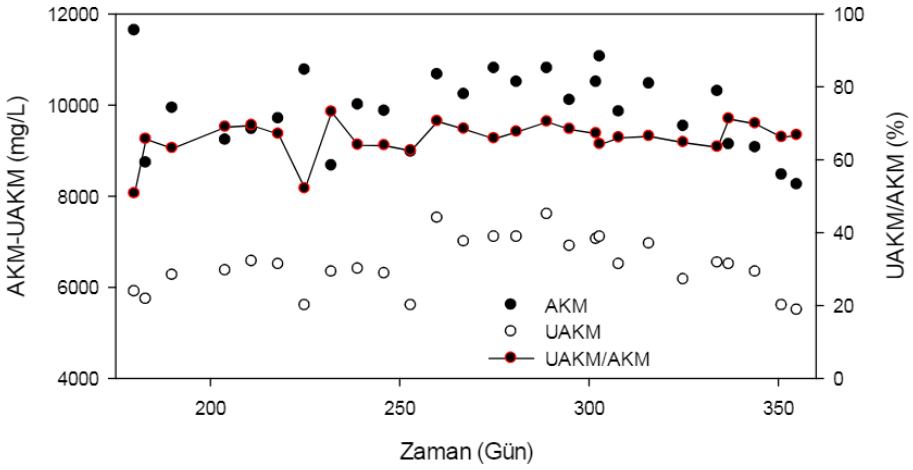
Şekil 45. AnDMBR'de pH ve alkalinite değişimleri

pH değişimlerine ilave olarak alkanite değişimleri de Şekil 45'te görülmektedir. Sülfat ilavesine kadar geçen sürede giriş alkalinite değeri ortalama 1515±245 mg-$CaCO_3$/L olup, buna karşılık çıkışta 1479±238 mg-$CaCO_3$/L alkalinite elde edilmiştir. Kısa süreli işletim boyunca da giriş ve süzüntü alkalinite değerleri birbirine oldukça yakın elde edilmiş olup, sülfat ilavesine kadar benzer sonuçlar uzun süreli işletimde de gözlenmiştir. Ancak reaktöre sülfat ilavesinin yapıldığı son periyotta ortalama 1432±171 mg-$CaCO_3$/L giriş alkalinitesine karşılık süzüntüde 1704±190 mg-$CaCO_3$/L alkalinite değerleri elde edilmiştir. Yukarıda da gösterilen reaksiyon-1'e göre 1 mol sülfat giderimine karşılık 1 mol asit tüketilmektedir. Buna bağlı olarak da 1 mg sülfat giderimi sonunda 0,52 mg alkalinite üretilmektedir. Dolayısıyla reaktörde giderilen yaklaşık 550 mg/L sülfat için ortalama 286 mg/L alkalinite üretilmesi gerekmektedir. Son periyotta elde edilen alkalinite sonuçlarına bakıldığında ise ortalama olarak 272 mg/L fark elde edilmiştir.

4.2.3 AKM-UAKM Değişimi ve SMP-EPS Üretimi

Kısa süreli işletim çalışmalarıyla kıyaslanabilir olması açısından uzun süreli işletim sürecinde de benzer AKM-UAKM konsantrasyonları ile çalışılmıştır. Bu nedenle çalışma boyunca AKM-UAKM konsantrasyonlarında büyük değişimler gözlenmemiştir. Ancak bütün diğer parametrelerde olduğu gibi AKM-UAKM konsantrasyonları da sülfat ilavesinden etkilenmiştir.

Çalışmada elde edilen AKM-UAKM konsantrasyonları Şekil 46'te sunulmuştur. Çalışmanın ilk 6 periyodu boyunca ortalama AKM ve UAKM konsantrasyonları sırasıyla 10085±793 mg/L ve 6575±592 mg/L olarak elde edilmiştir. Hem filtrasyon performansının hem de reolojik özelliklerin kıyaslanabilmesi için kısa süreli işletimle benzer değerlere sahip olup, kısa süreli işletimde sırasıyla 10160±385 mg/L ve 6428±300 mg/L olarak ölçülmüştür. Ancak sülfat ilavesinin yapılmasıyla birlikte AKM-UAKM konsantrasyonları düşmeye başlamış ve çalışma sonunda AKM konsantrasyonu 8250 mg/L seviylerine gerilemiştir. Bu aşamada UAKM konsantrasyonu ise 5500 mg/L olarak elde edilmiştir. AKM konsantrasyonundaki bu düşüşün muhtemel nedeni ise sülfat giderimine bağlı olarak reaktörde artan sülfür konsantrasyonuna bağlı olarak, bu yüksek sülfür konsantrasyonuna duyarlı olan biyokütlenin kaybıdır. Sülfat ilavesinin yapıldığı son periyotta ise ortalama AKM-UAKM konsantrasyonları sırasıyla 9383±753 mg/L ve 6260±460 mg/L'dir.

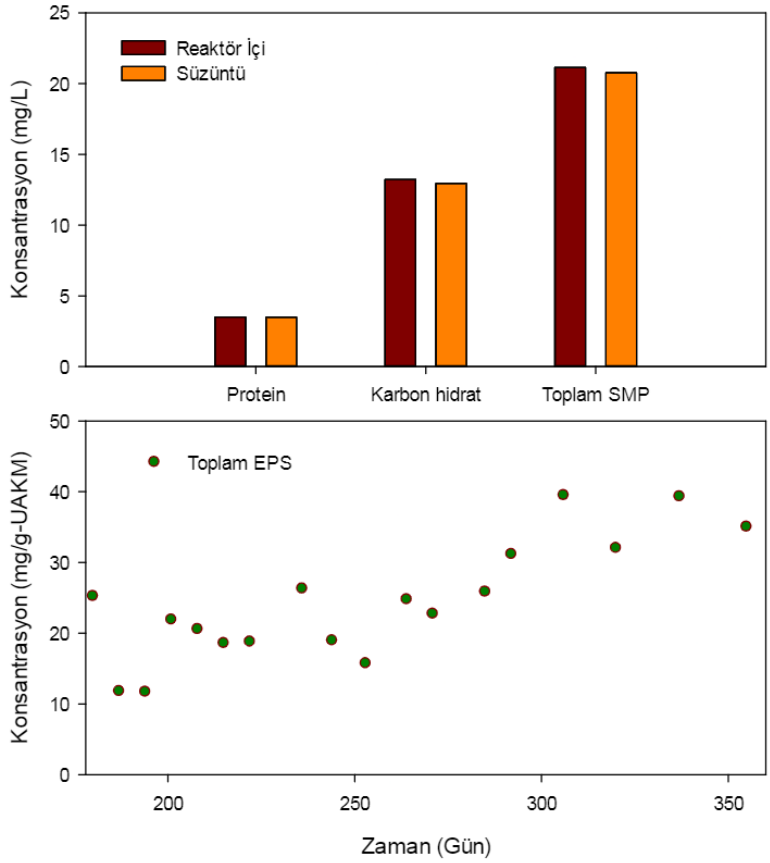


Şekil 46. AnDMBR'nin uzun süreli işletiminde AKM ve UAKM değişimi

Reaktörde UAKM/AKM oranı ise çalışma boyunca yaklaşık olarak sabit kalmmıştır. Özellikle AKM-UAKM konsantrasyonlarının düştüğü son periyotta bile UAKM/AKM oranında önemli bir değişim gözlenmemiştir. İlk 6 periyotta %65±5 olarak elde edilen bu oran, son periyotta %66±2

olarak hesaplanmıştır. Yapılan bir çalışmada iki farklı tip anaerobik reaktör kullanılarak evsel atıksu arıtımı gerçekleştirilmiş olup, anaerobik filtre için UAKM/AKM oranı 0,76 olarak elde edilmişken, stabil işletim altında anaerobik hibrit reaktörü için bu oran 0,63 olarak elde edilmiştir (Elmitwalli vd., 2002).

AKM-UAKM konsantrasyonlarının yanısıra AnDMBR'den elde edilen SMP ve EPS sonuçlarına ait grafik Şekil 47'da sunulmuştur. Daha önce yapmış olduğumuz çalışmalar SMP ve EPS'in membran tıkanmasında önemli bir parametre olduğunu göstermiştir (Yurtsever vd., 2016a; Yurtsever vd., 2015). Özellikle sahip oldukları yüksek moleküler boyutları nedeniyle hem membran hem de kek tabakası tarafından tutularak membran tıkanmasını ve basınç artışını hızlandırmaktadırlar (Yurtsever vd., 2017).



Şekil 47. AnDMBR'nin uzun süreli işletiminde SMP ve EPS konsantrasyonlarına ait grafik

Yapılan çalışmada elde edilen reaktör içi ve süzüntü SMP sonuçlarında büyük farklılıklar gözlenmemiştir. Genel olarak SMP'lerin membran ve kek tabakasında tutulma oranları AnMBR'lerde membran yüzeyinde oluşan kek tabakası nedeniyle farklı olabilmektedir. Daha önce yapmış olduğumuz bir çalışmada kalın kek tabakası gözlenmiş ve SMP'lerin %70 oranında tutulduğu gözlenmiştir (Yurtsever vd., 2015). Bununla birlikte yapılan bir diğer çalışmada ise membran ve kek tabakası tarafından tutulan SMP'nin oranı %25-35 arasında kalmıştır (Sahinkaya vd., 2018). Yapmış olduğumuz bu çalışmada ise toplam SMP'nin özellikle kek tabakası tarafından giderim oranı ise %5 olarak elde edilmiştir. Reaktör içerisinde elde edilen 21±9 mg/L SMP konsantrasyonuna karşılık süzüntüde SMP konsantrasyonu 20±7 mg/L olarak ölçülmüştür. Yapmış olduğumuz çalışmada kullanılan dinamik membran oldukça büyük gözenek boyutuna sahip olup (20 µm), yapılan SEM analizlerinde membran üzerinde oluşan kek tabakasının da oldukça ince bir yapıda olduğu gözlenmiştir. Bu ince kek tabakası nedeniyle SMP'nin kek tabakasında tutulması da daha düşük oranlarda gerçekleşmiştir. Benzer şekilde KOİ gideriminde de reaktör içi ve süzüntü arasında çok küçük bir fark gözlenmiş olup, daha önce de tartışıldığı üzere bu küçük farkın bir nedeni SMP'nin kek tabakasında giderilememesidir.

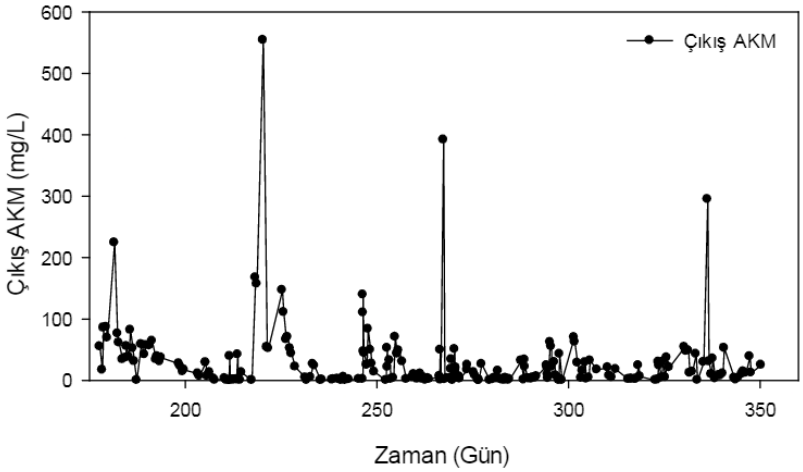
Ayrıca yapmış olduğumuz çalışmada giderilen organik maddenin SMP'ye dönüşüm oranı ortalama olarak %2,33 elde edilmiştir. Barker ve Stuckey (1999) tarafından yapılan bir çalışmada ise glikoz kullanılması durumunda anaerobik biyoreaktörlerde genel olarak giderilen organik maddenin SMP'ye dönüşüm oranının %0,2-2,5 arasında olacağı rapor edilmiş olup, yapmış olduğumuz çalışmada elde edilen değere oldukça yakındır. Bir diğer çalışmada ise anaerobik olarak glikoz biyodegradasyonunda %3 oranında SMP dönüşümü rapor edilmiştir (Aquino ve Stuckey, 2008).

Yapılan EPS ölçümlerine ait sonuçlar ise yine Şekil 47'da sunulmuş olup, EPS konsantrasyonunun çalışma başlangıcında ortalama olarak stabil kaldığı ancak tuz ilavesiyle arttığı gözlenmiştir. Çalışma başlangıcında (178-276. Günler arası) ortalama ES konsantrasyonu 19,70±4,65 mg/g-UAKM iken, tuz ve sülfat ilavesinin yapıldığı son dönemlerde ortalama EPS konsantrasyonu 33,78±4,79 mg/g-UAKM olarak elde edilmiştir. Bu artışın temel nedeni ise hem tuz ilavesi döneminde hem de sülfat ilavesi döneminde mikroorganizmaların stres koşullarına maruz kalmasıdır. Çalışma boyunca ortalama EPS konsantrasyonu ise 24,41±8,12 mg/g-UAKM olarak ölçülmüştür.

4.2.4 AnDMBR'ye ait filtrasyon performanslarının incelenmesi

Yapılan denemeler ve optimizasyon neticesinde uzun süreli işletimde 20 µm membran kullanılmıştır. Uzun süreli işletimde de hem gaz geri devri hem de tuz ve sülfat ilavesinin etkileri

de çalışılmıştır. Özellikle kısa süreli işletimde yapılan stabil işletime nazaran daha kompleks bir reaktör ve besin yapısında dinamik membran işletiminin yapılması da çalışmanın amaçlarından bir tanesidir. Yapılan çalışmada da kısa süreli işletime benzer şekilde oldukça düşük seviyelerde çıkış AKM konsantrasyonları elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 48'de sunulmuştur.



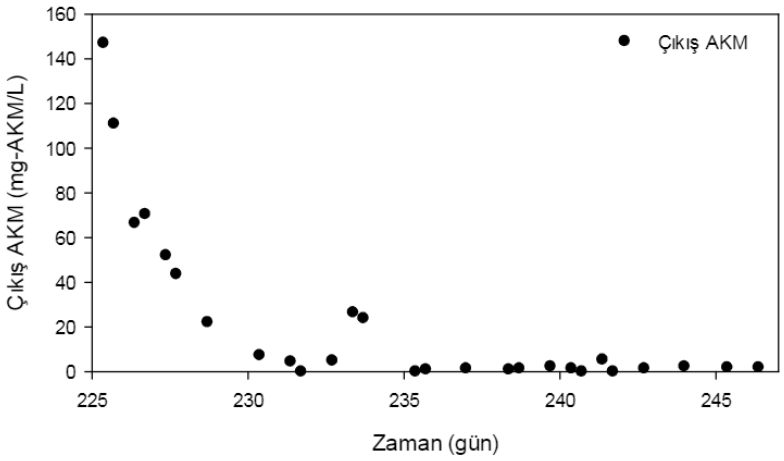
Şekil 48. Uzun süreli işletimde AnDMBR'den elde edilen çıkış AKM konsantrasyonları

Yapılan çalışmada, kek oluşumuna kadar geçen sürede çıkış AKM konsantrasyonu oldukça yüksek seviyelerde ölçülmüş olup, kek oluşumu ile birlikte hızlı bir şekilde 10 mg-AKM/L'nin altına düşmektedir. Kek oluşumundan sonra, genel olarak düşük seviyelerde çıkış AKM konsantrasyonu gözlense de nadiren 20-30 mg-AKM/L çıkış da gözlenmiş olup, bunun temel nedeninin kek tabakasından çamur kopması olduğu düşünülmektedir. Yaşanan bu tür nadir yüksek çıkışlar dışında genel olarak oldukça düşük seviyelerde çıkış AKM konsantrasyonu gözlenmiştir.

Çalışmada elde edilen bir kirlenme döngüsündeki çıkış AKM konsantrasyonu Şekil 49'de sunulmuştur. Şekildende görüldüğü üzere kek oluşumuna kadar geçen sürede çıkış AKM konsantrasyonu 150 mg-AKM/L seviyelerinden 20 mg-AKM/L'nin altına düşmüş ve 2 ölçüm dışında 10 mg-AKM/L'nin altında, hatta sıfır seviyelerinde ölçülmüştür. Yanlızca 2 ölçümde çıkış AKM konsantrasyonu 20-25 mg-AKM/L arasında gözlenmiştir.

Reaktör çıkışında gözlenen yüksek konsantrasyonlar ise genel olarak kimyasal yıkama günlerinde ölçülmüştür. Gaz geri yıkaması neticesinde ise ilk ölçümler dahil olmak üzere genel

olarak 20-30 mg-AKM/L'nin arasında çıkış elde edilmiştir. Ancak kimyasal yıkama sonrasında çıkışta 100 mg-AKM/L'nin üstünde hatta 1-2 ölçümde 400 mg-AKM/L'nin üstünde değerler ölçülmüş ancak bu çıkış AKM de yalnızca bir gün içerisinde 50 mg-AKM/L'nin altına düşmüştür. Devam eden süreçte ise daha da düşerek 10 mg-AKM/L'ni altına inmiştir.



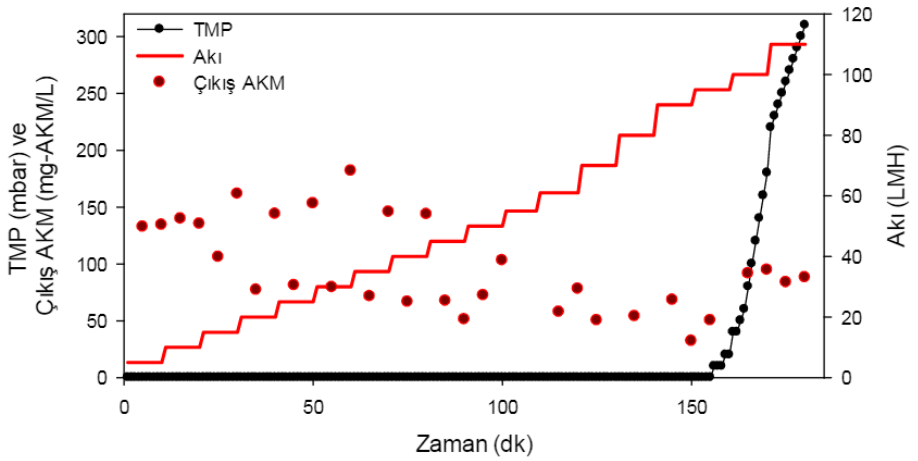
Şekil 49. AnDMBR'den elde edilen bir kirlenme döngüsündeki çıkış AKM konsantrasyonu

Reaktör içi AKM konsantrasyonunun 10000 mg/L civarında olduğu düşünülürse, dinamik membran tarafından ortalama %99,8 oranında AKM giderimi/tutulması gerçekleştirilmiştir. Fan ve Huang (2002) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada 3-5 günlük yeniden kek oluşum süreleri rapor edilmiş olup, ortalama çıkış AKM konsantrasyonunun ise 30-50 mg/L arasında olduğu bildirilmiştir. Bir diğer çalışmada ise reaktör içerisinde 5,6±1,3 g/L olan AKM konsantrasyonuna karşılık çıkışta 0,3±0,2 g/L çıkış AKM gözlenmiştir. Başka bir çalışmada ise iki farklı dinamik membran tipi anaerobik MBR'de denenmiş ve AKM tutma oranı mono-mono filament ve kesikli örme destek tabakaları için sırasıyla %98,5 ve %99,6 oranları elde edilmiştir (Ersahin vd., 2013). Bu çalışmalarla kıyaslandığında yapmış olduğumuz çalışmada oldukça düşük seviyelerde çıkış AKM konsantrasyonları elde edilmiştir.

Bununla birlikte tuz ve sülfat ilavesi ile reaktör çıkışında daha yüksek AKM konsantrasyonları gözlenmiştir. Özellik sülfat ilavesinin yapıldığı son periyotta çıkış AKM konsantrasyonu düşürülmekte zorlanılmıştır. Diğer periyotlara nazaran daha yüksek çıkış değerleri elde edilmiş olsa da periyot sonlarında ortalama 13 mg-AKM/L değeri elde edilmiştir. Elde edilen çıkış AKM konsantrasyonlarının istenilen düzeyde ve literatürde elde edilen değerlere benzer olduğu

gözlenmiş olup, yapılan tuz ve sülfat ilavesinin 20 µm gözenek boyutuna sahip dinamik membranın filtasyonunu etkilemediği söylenebilir.

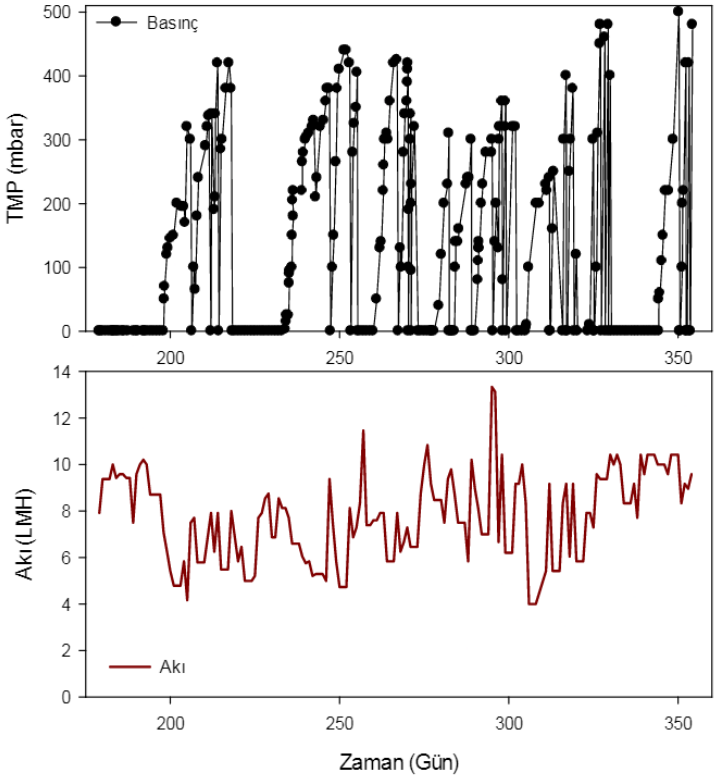
Çalışmada kullanılmış olan 20 µm dinamik membran için kritik akı çalışması yapılmış olup, elde edilen sonuçlar Şekil 50'da sunulmuştur. Kritik akı yapılması sırasında her bir akı için çıkış AKM konsantrsayonu ölçümü de yapılmış olup, hem kek tabakasının oluşumu ve basınç artışı arasında ilişki kurulmaya çalışılmış, hem de yüksek akıların çıkış AKM'ye etkileri incelenmiştir. Yapılan ölçümde kademeli akı artışı metodu kullanılmış olup, 110 LMH akıya kadar çıkılmıştır.



Şekil 50. 20 µm dinamik membranla yapılan kritik akı çalışması

Yapılan kritik akı çalışmasında 90 LMH akıya kadar basınç artışı gözlenmemiş olup, bu zamana kadar geçen sürede basınç 0 mbar olarak ölçülmüştür. Akının 95 LMH seviyesine yükselmesinin ardından ise basınçta oldukça hızlı bir artış gözlenmiş ve 300 mbar seviyelerine kadar ulaşmıştır. Gözlenen bu basınç artışıyla 20 µm dinamik membran için kritik akı değeri 90-95 LMH olarak belirlenmiştir. Dinamik membranla yapılan başka bir çalışmada ise akının 80 LMH seviyesine çıkarılmasıyla basınç artışı hızlanmış olup, kritik akı 70-75 LMH olarak belirlenmiş olup, kritik akının, çalışma koşulları, membran özellikleri vb gibi etmenlerden etkilense de genel olarak membran işletim akılarından çok daha yüksek olduğu belirtilmiştir (Chu vd., 2014). Yapılan çıkış AKM konsantrasyonu ölçümünde ise çıkış değerinin zamanla 50 mg-AKM/L'nin altına düştüğü ancak basınç oluşumuyla birlikte tekrardan artarak 100 mg-AKM/L deerine ulaştığı gözlenmiştir. Bunun temel nedeninin ise yüksek akının kesme etkisi nedeniyle kek tabakasından çamur kopması olduğu tahmin edilmektedir.

Uzun süreli işletimde elde edilen TMP ve akı değerleri de Şekil 51'de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere dinamik membranda sık basınç artışları meydana gelmiştir. Meydana gelen sık basınç artışlarına istinaden kimyasal ya da fiziksel yıkamalar gerçekleştirilmiş olup, çalışma boyunca 175 günlük süreçte yalnızca 4 kez kimyasal yıkama yapılmıştır. Ortalama olarak 2 günde bir gerçekleştirilen 1 dakikalık gaz geri yıkamaları ile dinamik membran stabil bir şekilde işletilmiştir. Dinamik membranlarda fiziksel yıkama neticesinde yeniden kek oluşum süreci daha hızlı olması nedeniyle membranların fiziksel yıkanmasının avantajlı olduğu söylenebilir. Şekil 48'de de görüldüğü üzere kimyasal yıkama dönemlerinde yüksek çıkış AKM konsantrasyonları gözlenmiştir. Ancak fiziksel yıkama neticesinde ilk ölçümler dahi oldukça düşük seviyelerde kalmıştır. Kimyasal yıkamalar neticesinde ise ilk basınç artışları 15-30 gün arasında gerçekleşmektedir. Buna karşılık fiziksel yıkamalar sonunda 2-5 gün sonunda basınç artışı gerçekleşmektedir. SEM görüntülerinden de görüldüğü üzere, membranın yapısı nedeniyle kimyasal yıkama sonunda dahi örgüler arasında kalıntılar bulunmaktadır. Her ne kadar hem sünger yardımıyla fiziksel temizleme hem de kimyasal yıkama yapılsa da bu kalıntıların gözeneklerden giderilemediği görülmüştür. Bunun temel nedeninin ise membranın örgülü yapısının, kirleticilerin bu örgüler arasına girmesine olanak sağlaması olarak düşünülmektedir. Buna bağlı olarak ise uzun süreli işletimle kimyasal olarak dahi giderilemeyen gözenek tıkanması artmakta ve yıkama sonrasında bile hızlı basınç artışları gözlenmesi mümkün olmaktadır.



Şekil 51. Uzun süreli işletim boyunca AnDMBR'den elde edilen TMP ve akı değerleri

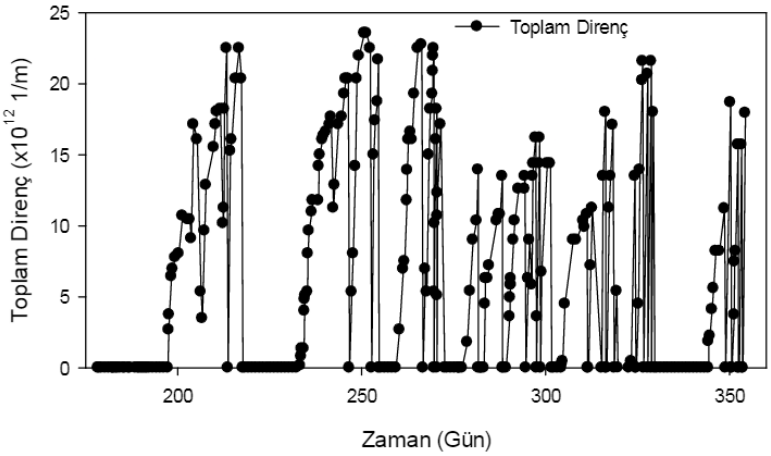
Gaz geri devri ile yapılan fiziksel temizlemelerin yanısıra 274. günde membranlar reaktörden çıkarılarak kimyasal olarak yıkanmadan sadece fiziksel olarak sünger yardımıyla temizlenmiş ve çeşme suyu altında durulanarak tekrar reaktöre takılmıştır. Bu durumda ise kirlenme döngüsü 10 gün sürmüştür.

Reaktör 4-11 LMH akıları arasında işletilmiş olup, ortalama 8 LMH olacak şekilde ayarlanmışır. Basınç artışının ardından pompanın yetersiz çekiş gücü nedeniyle akıda düşüşler meydana gelmiş ve bu nedenle de akı dalgalı olarak elde edilmiştir. Çalışma başlangıcında (179-193 günler arası) ortalama 9,49±0,62 LMH akı ile AnDMBR işletilmiştir. Bu süreçte membranın yeni takılmış olmasına bağlı olarak hem ilk basınç artışı hem de gaz geri yıkamalar neticesinde basınç artışları diğer dönemlere nazaran daha uzun sürmüştür. Çalışmanın devamında 194-273 günler arasında ise ortalama akı 6,69±1,40 LMH seviyelerine çekilerek daha düşük akılarda basınç artışı izlenmiştir. Bu süreçte ise yine ilk aşamaya benzer şekilde basınç artışları sonraki dönemlere nazaran daha uzun sürmüştür. Son aşamada, 274. günden itibaren ilk

dönemdeki akılara yakın şekilde AnDMBR işletilmiştir. Bu süreçte ise akı ortalama 8,65±1,72 LMH olarak hesaplanmıştır. Akının uzun süreli işletimle beraber bu seviyeleri çekilmesinden sonra hem kimyasal yıkamalar sonrasında hem de gaz geri yıkaması ile fiziksel temizlenmesinden sonra basınç artışları daha hızlı gerçekleşmiştir. Özellikle bu süreçte 2 günde bir gaz geri yıkaması gereksinimi oluşmuştur.

4.2.5 Filtrasyon Dirençleri ve Kirlenme Hızları

TMP değişimine ve akıya bağlı olarak hesaplanan toplam dirence ait grafik ise Şekil 52'de sunulmuştur.

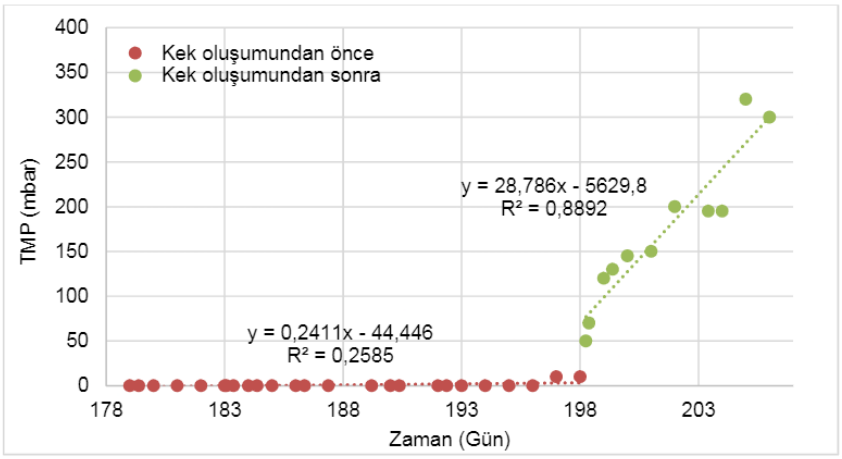


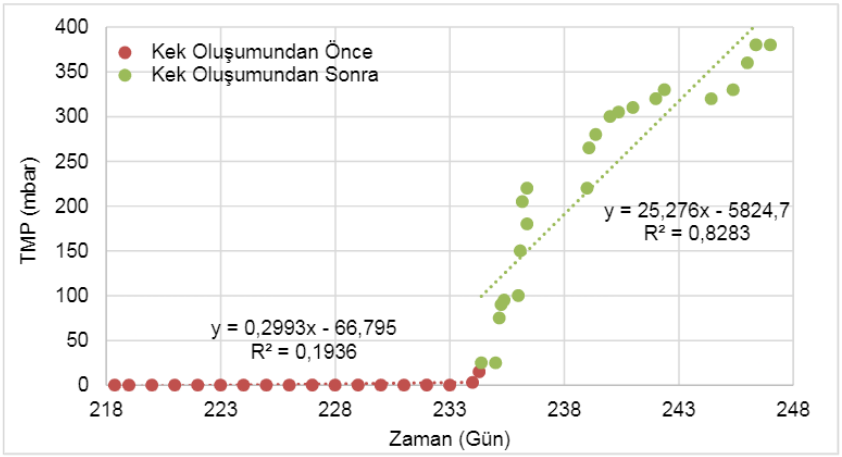
Şekil 52. Uzun süreli işletimde AnDMBR'den elde edilen toplam direncin değişimi

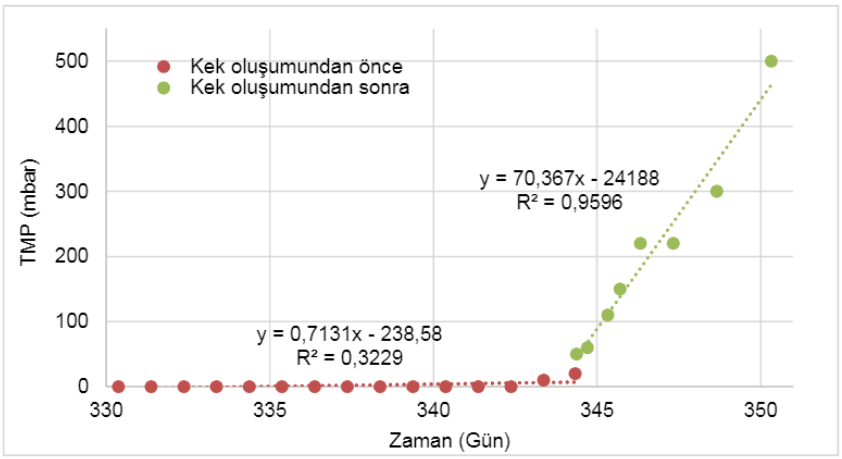
Daha önceki bölümlerde de bahsedildiği üzere basınç artışının en önemli sebebi membran yüzeyinde meydana gelen kek tabakasının su çekişine karşı göstermiş olduğu dirençtir. Özellikle dinamik membranlarda membran direncinin olmadığı düşünülürse, şekilde görülen direncin en temel sebebi kek tabakasıdır. Kimyasal yıkama ve gaz geri devri ile fiziksel yıkamalar neticesinde kek tabakasının membran yüzeyinden giderilmesi ile membran direnci de sıfır seviyelerine düşmektedir. Ancak su çekme işleminin başlaması ve kek tabakasının oluşmasına bağlı olarak direnç artışı meydana gelmekte ve basınç da artmaktadır. Özellikle çıkış AKM konsantrasyonunun düşmesi de kek tabakasının oluştuğunun bir göstergesi olarak düşünülürse, çıkışta düşük konsantrasyonlarda AKM gözlenmesi durumunda direnç artışının da fazla olduğu gözlenmiştir.

Şekil 53'de de görüldüğü üzere kek direncinin artmasından önce ve sonra kirlenme hızları arasında oldukça fark bulunmaktadır. Kek tabakasının oluşmasına istinaden kek direnci de

artmaya başlamakta ve basıncı hızlı bir şekilde arttırmaktadır. Kek oluşum öncesinde kirlenme hızı üç farklı döngü için 0,24 mbar/gün, 0,30 mbar/gün ve 0,71 mbar/gün seviyesinde iken direncin artmasıyla birlikte kirlenme hızı da artmış ve sırasıyla 28,79 mbar/gün, 25 mbar/gün ve 70,37 mbar/gün seviyelerine ulaşmıştır. İkinci döngüde akının birinci döngüye nazaran daha düşük seviyelerde olması nedeniyle kek oluşumundan önce yakın deeğerler elde edilmesine karşılık, kek oluşumundan sonraki kirlenme hızı da daha düşük olarak elde edilmiştir. Ancak sülfat ilavesinin yapıldığı son periyottaki kirlenme döngüsünde ise hem kek oluşum öncesinde hem de sonrasında elde edilen kirlenme hızları diğerlerine nazaran daha yüksektir. Özellikle kek oluşum sonrasındaki kirlenme hızı diğer kirlenme döngülerinin yaklaşık olarak 2,5 katına çıkmıştır. Bunun muhtemel sebeplerinden bir tanesi diğer dönemlerdeki akıya nazaran daha yüksek akıda işletiliyor olması olup, bir diğeri ise bu dönemde reaktör içerisindeki sülfür konsantrasyonunun yüksek olması nedeniyle flok yapısının bozulmasıyla birlikte daha küçük partiküllere ve daha gözeneksiz yapıya sahip kek tabakasının oluşmasıdır. Ayrıca yüksek sülfür nedeniyle reaktör içerisindeki moleküllerin boyut dağılımlarının değiştiği de GPC ölçümlerinde belirlenmiş olup (Şekil 54), bu dönemdeki kirlenme hızının fazla olmasına neden olabilmektedir.







Şekil 53. Uzun süreli işletimde AnDMBR'de farklı kirlenme döngülerinde kek oluşundan önce ve sonra kirlenme hızları

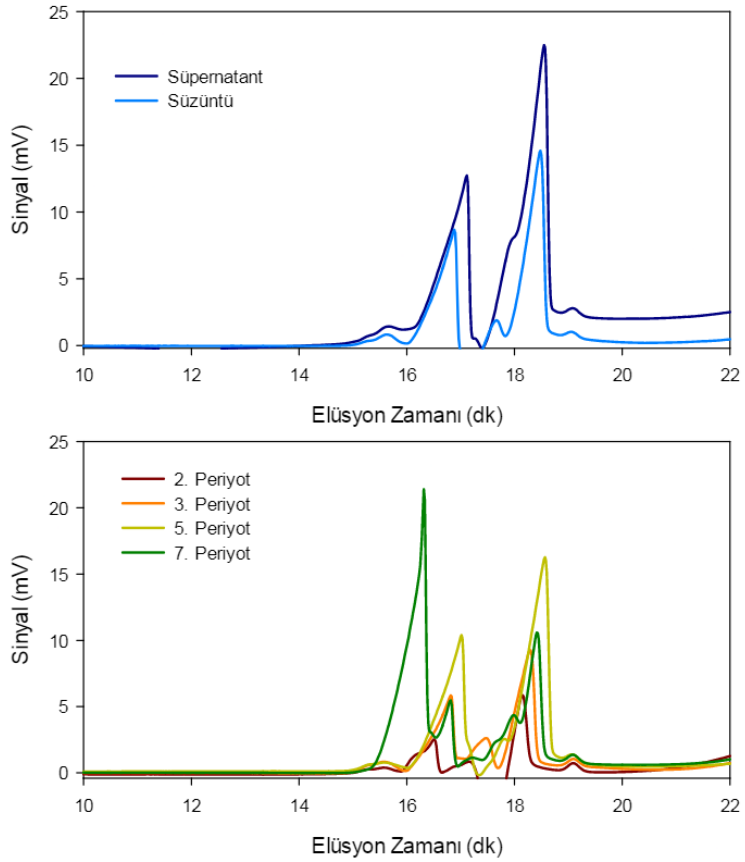
4.2.6 Membran Kirleticilerinin Karakterizasyonu (İP-3)

Birinci aşamadaki kısa süreli işletime benzer şekilde uzun süreli işletim aşamasında da membran kirleticilerinin karakterizasyonu yapılmıştır. Yapılan çalışmalar neticesinde elde edilen sonuçlar kıyaslanarak farklılıklar ve benzerlikler ortaya koyulmaya çalışılmıştır.

İlk aşamaya benzer şekilde reaktör içi, süzüntü, kek tabakası ve EPS numunelerinden GPC analizleri yapılmıştır. Ayrıca kek tabakası ve reaktör içi çamurunun kurutulmasıyla elde edilen numunelerden ise FT-IR taramaları yürütülmüştür. Çalışmanın sonunda ise sistem içerisinde kullanılan 20 µm membrana ait kek tabakalı ve kimyasal temizlemeli membrana ait SEM görüntüleri alınmış ve EDS ölçümleri ile membran üzerindeki inorganik kirleticiler analiz edilmiştir. Birinci aşamada 3 farklı membran işletimi yapılarak her bir membran için SEM ve SEM-EDS sonuçları elde edilmiş olup, bu aşamada sadece çalışma sonunda kesilen membranlardan bu analizler gerçekleştirilmiştir. Yine birinci aşamaya benzer şekilde ICP ölçümleri de yapılarak membran tıkanmasına neden olan inorganik kirleticiler de SEM-EDS'e ilave olarak yapılmıştır.

GPC analizleri için oluşturulmuş olan kalibrasyon eğrisi grafiği Şekil 27'da sunulmuş olup, uzun süreli işletim aşamasında reaktör içi ve süzüntüden elde edilen GPC sonuçlarına ait graik ise Şekil 54'de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere kromatogramda gözlenen pik sayısı ve elüsyon zamanları yaklaşık olarak aynı olmakla birlikte, reaktör içi ölçümlerindeki pik yükseklikleri süzüntüye kıyasla bir miktar daha yüksektir. Pik yüksekliklerinin azalması o pike ait organik maddelerin kek tabakası tarafından tutulması ya da suyun geçişi sırasında parçalanması anlamına gelmektedir. Bu aşamada yapılan GPC ölçümlerinde reaktör içi ve süzüntüde 4 ana pik sinyali saptanmış olup, bunlara karşlık gelen moleküler boyut ise 31 kDa (15,63. dk), 7,7 kDa (16,88. dk), 0,89 kDa (18,48. dk) ve 0,36 kDa (19,05. dk)'dur. Bu piklerin yanısıra, reaktör içi süpernatantında gözlenmemesine rağmen süzüntü numunesinde 17,67. dk'da 2,13 kDa moleküler büyüklüğe karşılık gelen bir pik gözlenmiş olup, bu organik maddelerin suyun kek tabakasından geçişi sırasındaki organik madde giderimi neticesinde oluştuğu tahmin edilmektedir.

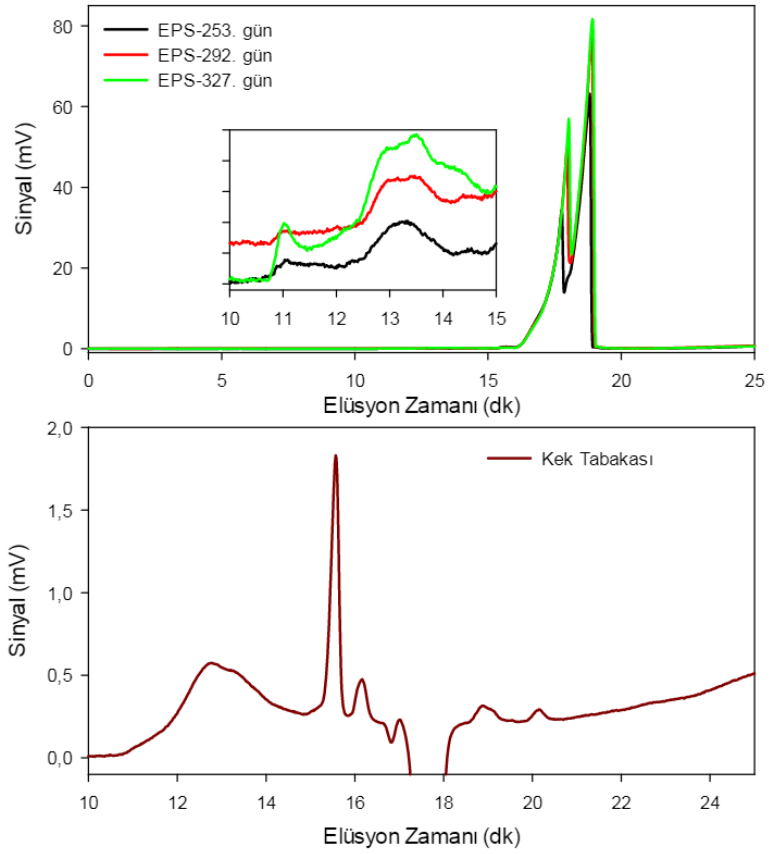
Reaktör içi ve süzüntü numunelerine ilave olarak, AnDMBR'de farklı işletim periyotlarında gerçekleştirilen değişikliklerin reaktör içindeki organik maddelerin moleküler ağırlık dağılımları üzerine etkisinin belirlenmesi için her bir işletim sürecinde reaktör içi süpernatantının GPC analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu numunelere ait sonuçlar ise yine Şekil 54'de gösterilmiştir. Yapılan ölçümler neticesinde, işletim koşulunun değiştirilmesinin AnDMBR'nin süpernatantındaki organik maddelerin molekül ağırlık dağılımlarını önemli ölçüde etkilediği belirlenmiştir.



Şekil 54. AnDMBR'de süpernatant ve süzüntüye ait çözünmüş organikler ile farklı işletim periyotlarında süpernatanta ait çözünmüş organiklerin moleküler ağırlık dağılımları

Yeni pik sinyalleri gözlenmemesine karşılık her bir değişim sonucunda pik yükseklikleri önemli oranlarda artmıştır. Özellikle yaklaşık 15,5. dk'da gözlenen ve ortalama 16 kDa moleküler ağırlığa tekabül eden ilk pik diğer işletim koşullarına nazaran sülfat ilavesi neticesinde çok fazla oranda artmıştır. Bunun nedeni ise bu moleküler ağırlığa sahip organik maddelerin konsantrasyonunun reaktördeki sülfür artışına bağlı olarak artmasıdır. Boyut dağılımındaki bu değişim ise bu periyottaki kirlenme hızının diğer işletim koşullarından daha fazla olmasının sebeplerinden bir tanesi olarak düşünülebilir. Ayrıca sülfat ilavesi aşamasında yaşanan AKM konsantrasyonundaki azalma da, biyokütle bazlı ürünlerin artmasına neden olarak moleküler boyut dağılımını etkileyebilir ve pik yükseklikliğinin artmasının sebebi olabilir. Benzer şekilde tuz ilavesi neticesinde de pik yükseklikleri artmaktadır. Daha önce proje yürütücü tarafından yapılan bir çalışmada da NaCl ilavesinin benzer bir etkisi rapor edilmiştir (Yurtsever vd.,

2016a). Çalışmada tuz konsantrasyonunun arttırılmasıyla, pik yüksekliklerinin arttığı ancak yeni pik gözlenmediği belirtilmiştir. Bu artış nedeniyle yüksek moleküler ağırlığa sahip organiklerin gözenek tıkanmasını ve kek tabakası direncini arttıracağı ve filtrasyon performansını etkileyeceği vurgulanmıştır. Yaptımız bu çalışmada da artan moleküler ağırlık, sülfat ilavesinde gözlenen yüksek kirlenme hızının nedenlerinden bir tanesi olarak düşünülmektedir.

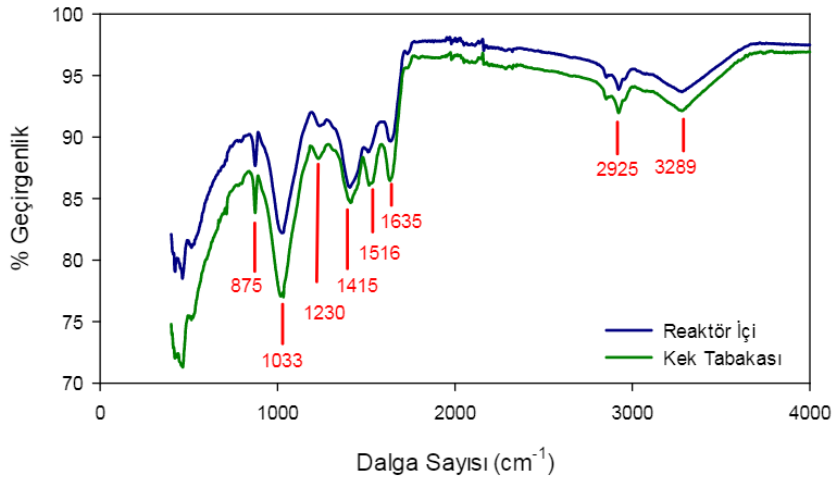


Şekil 55. AnDMBR'den ekstrakte edilen EPS'lere ve kek tabakasına ait moleküler ağırlık dağılımları

AnDMBR'de biyokütleden ekstrakte edilmiş EPS'lerin ve kek tabakasındaki organik kirleticilerin moleküler ağırlık dağılımları Şekil 55'te gösterilmiştir. Özellikle reaktör içi ölçümlerine benzer şekilde işletim koşullarının değiştirilmesine bağlı olarak, her ne kadar yeni pik gözlenmese de pik yükseklikleri artma eğiliminde olmuştur. Sistem içerisinde stres koşullarının oluşmasına bağlı olarak biyokütlenin salgıladıkları enzim miktarının değişmesi

nedeniyle pik yüksekliklerinin arttığı da söylenebilir. Mikroorganizmalar tarafından üretilen EPS'lerin gaz ile fiziksel sıyırma ve yüksek karıştırma neticesinde mikoorganizmalardan koparark süpernetantta salınabilir ve biyoreaktördeki organiklerin ortalama molekül ağırlığını artırabilmektedir (Drews, 2010; Wang vd., 2009). Reaktör içi ölçümlerinde pik yüksekliklerinin de farklı işletim koşullarında EPS'e benzer şekilde artmasından dolayı, reaktör içerisindeki çözünmüş organiklerin EPS kaynaklı olduğu söylenebilir. Bu aşamada EPS ölçümlerinin GPC ölçümlerinde elde edilen pikler ise 11,02. dk, 13,5. dk, 18,03. dk ve 19. dk'larda saptanmış olup, bu piklere karşılık gelen moleküler boyutlar ise sırasıyla 9772 kDa, 705 kDa, 2,53 kDa ve 0,59 kDa olarak belirlenmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda da özellikle EPS ve kek tabakası numunelerinde benzer moleküler ağırlığa sahip organik maddeler rapor edilmiştir (Yurtsever vd., 2016a; Yurtsever vd., 2016b; Zhu vd., 2011).

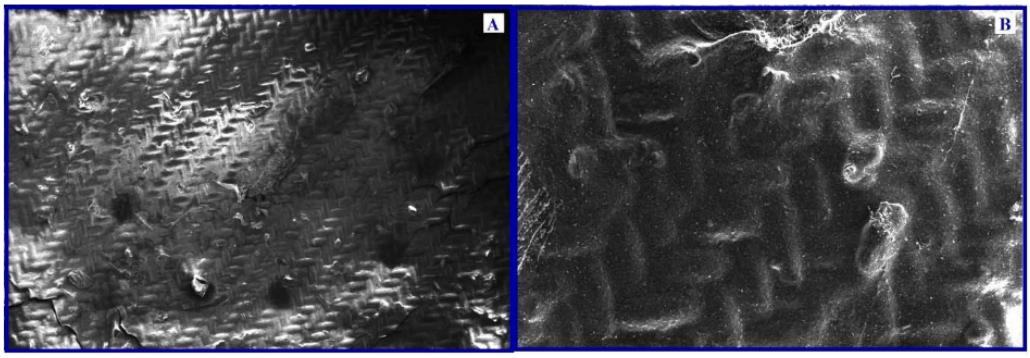
EPS ölçümlerine benzer şekilde kek tabakası ölçümlerinde de yüksek moleküler ağırlıklı organik maddeler tespit edilmiştir. Her ne kadar pik yükseklikleri düşük seviyelerde olsa da 6 farklı pik kromatogramda görülmektedir (Şekil 55). Kek tabakasının GPC ölçümünde en büyük moleküler ağırlığa sahip organik madde ise 12,76. dk'da 1244 kDa olarak saptanmıştır. Kek tabakasında gözlenen bu büyük moleküler ağırlıklı organik maddelerin ise SMP ve EPS'lerin membran üzerinde birikmesinden kaynakladığı yapılan çalışmalarda vurgulanmıştır (Meng vd., 2009). Chu vd., (2014) tarafından dinamik membranla yapılan bir çalışmada ise, özellikle kek tabakasının en üst kısmında 2791 kDa moleküler ağırlığa sahip organik maddeler saptanmış olup, bu büyük moleküler ağırlıklı maddelerin kek tabakasının üst kısmında daha fazla miktarda olmasının beklendik bir durum olduğu rapor edilmiştir.



Şekil 56. AnDMBR reaktör içi çamurundan ve kek tabakasından elde edilen FT-IR taramaları

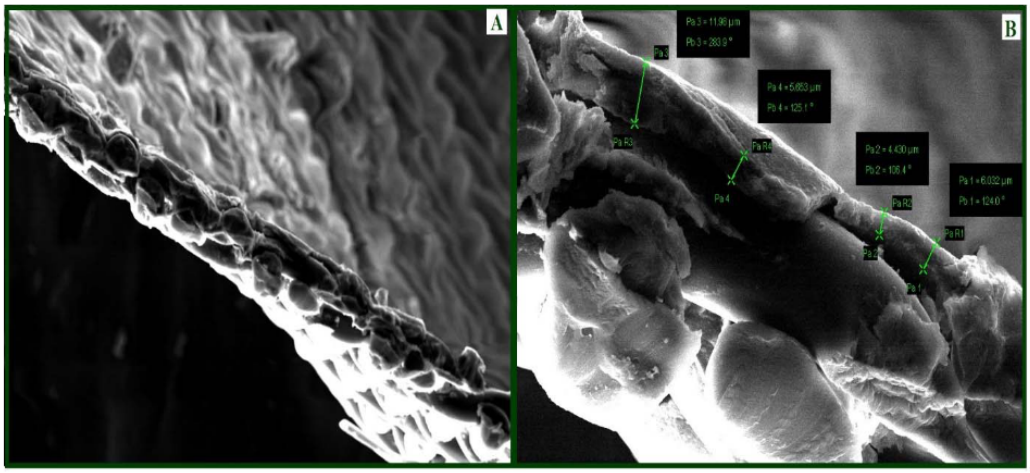
Uzun süreli işletim aşamasında AnDMBR'nin reaktör içi çamurundan ve kek tabakasından elde edilen FT-IR taramaları ise Şekil 56'te gösterilmiştir. Yapılan analizlerde her iki numunede de benzer pikler görünmekle birlikte geçirgenlik oranları birbirinden farklıdır. FT-IR taramalarında gözlenen fonksiyonel grupların kek tabakasında daha yoğun bir şekilde toplandığı ve bu nedenle de geçirgenliğin azaldığı söylenebilir. Aynı zamanda birinci aşamada yapılan FT-IR ölçümlerinde de benzer pikler elde edilmiştir. Bu da bu işletim döneminde de SMP bazlı protein ve polisakkarit yapılarının reaktör içi çamurunda ve kek tabakasında baskın olduğunu göstermektedir. Her ne kadar birinci aşamaya nazaran reaktör içi ve kek tabakası yapısındaki fonksiyonel gruplar değişmese de pik yüksekliklerinin artması (geçirgenliğin azalması) nedeniyle reaktör içinde konsantrasyonlarının arttığı söylenebilir. Birinci aşamadaki işletim koşullarına kıyasla uzun süreli işletimde yapılan tuz ve sülfat ilavesi reaktör içerisindeki SMP ve EPS kaynaklı fonksiyonel grupların yoğunluklarının artmasına neden olmuştur.

AnDMBR'de ikinci aşamanın sonunda reaktörde kullanılan membran (20 µm) kesilerek SEM ve SEM-EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Kesilen membranda hem kek tabakalı membran yüzeyinden ve kesitinden hem de kimyasal olarak temizlenmiş membrandan SEM görüntüleri alınmış olup, elde edilen görüntüler sırasıyla Şekil 57, Şekil 58 ve Şekil 59'de sunulmuştur.



Şekil 57. AnDMBR'den alınan kek tabakalı membran numunesi yüzeyinden elde edilen SEM görüntüleri

Yapılan kek tabakalı ölçümde membran yüzeyinin tamamen kek tabakası ile kaplandığı gözlenmiş olup, bu kek tabakasının ince ve gözeneksiz olduğu saptanmıştır. Şekilden de görüldüğü üzere kek tabakasının ince olmasına bağlı olarak herhangi bir gözenek olmasa da membran yapısı da belirgin bir şekilde görülmektedir. Elde edilen bu gözeneksiz kek tabakası nedeniyle çıkış AKM konsantrasyonları düşük seviyelerde kalmıştır. Ayrıca elde edilen SEM görüntülerinde kek tabakası üzerindeki çökeltiler de gözlenmiş olup, bunlara ait SEM-EDS sonuçları da aşağıda sunulmuştur.

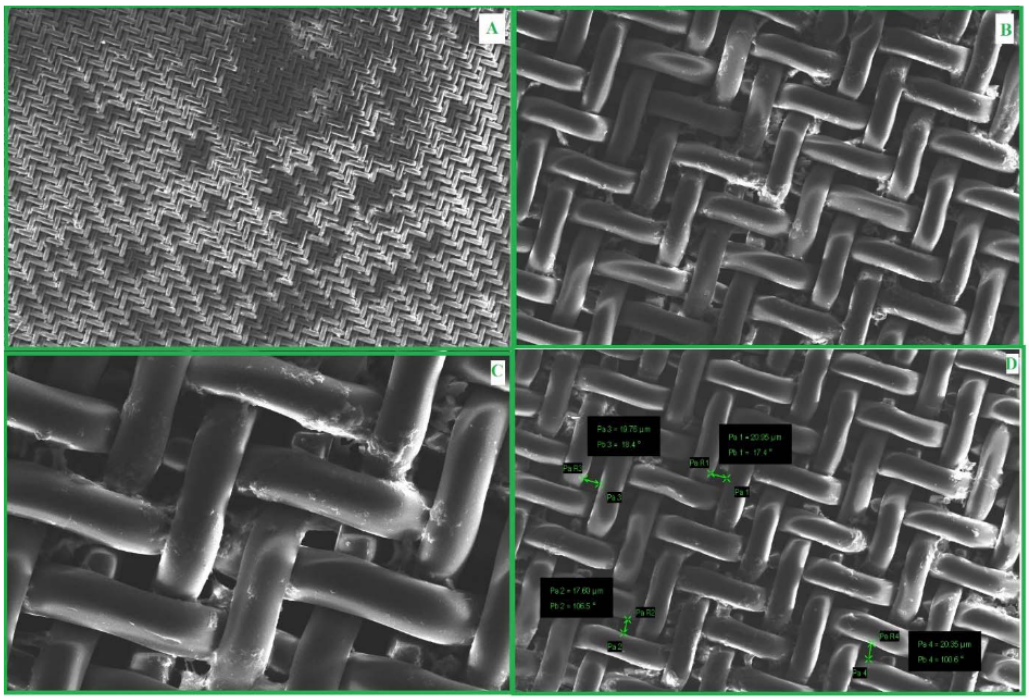


Şekil 58. AnDMBR'de kek tabakalı membranın kesitinden alınmış SEM görüntüleri

Kesitten alınan görüntülerde ise yüzeyden alınan görüntülerdeki o ince kek tabakası yapısı daha net bir şekilde görüntülenmiş olup, kalınlık ölçümleri yapılmıştır. Yapılan ölçümlerde ise ölçüm alınan noktaya göre kalınlık değişse de kalınlıklar 4,30 µm ile 11,98 µm arasında değişmiştir. Sonuç olarak oldukça ince bir kek tabakası gözlenmiştir. Bu ince yapı nedeniyle

daha önce de belirtildiği üzere KOİ ve renk gideriminde kek tabakasının etkisi oldukça düşük kalmıştır.

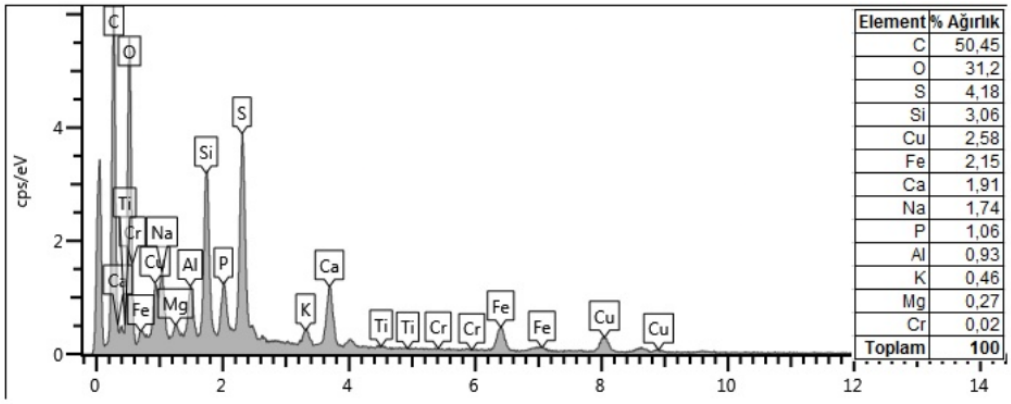
Kek tabakalı membrana ilave olarak kimyasal olarak temizlenmiş membrandan da SEM görüntüleri alınmış olup, görüntüler Şekil 59'de sunulmuştur. Yapılan ölçümlerde kek tabakasının büyük oranda giderildiği ancak örgü aralarında çamur kalıntılarının kaldığı tespit edilmiştir. Her ne kadar sünger yardımıyla fiziksel temizleme ve ardından da kimyasal temizleme gerçekleştirilese de membranın yapısı nedeniyle bir miktar çamurun temizlenemediği gözlenmiştir. Öyle ki bazı gözeneklerin tamamen tıkalı olduğu SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır. Bununla birlikte yapılan gözenek boyutu ölçümlerinde ise gözeneklerde herhangi bir deformasyonun olmadığı belirlenmiştir. Ersahin vd., (2012) tarafından yapılan bir çalışmada dinamik bir tabaka oluşmasını sağlayan uygun bir destek malzemesinin kritik bir öneme sahip olduğu vurgulanarak, yüksek basınca dayanıklı ve bu basınçlara uzun süre dayanabilecek kadar stabil olması gerektiği belirtilmiştir. Bu nedenle yapılan bu çalışda kullanılan destek malzemesinin de uzun süreli işletim neticesinde yüksek basınç nedeniyle yıpranmamış olması da önemli bir bulgu olmaktadır. Yapılan gözenek boyutu ölçümlerinde ise ilk aşamada temiz membranla yapılan SEM ölçümlerinde elde edilen değerlerle aynı olduğu gözlenmiş ve 20 µm membran için 19,76 µm ve 20,96 µm değerleri arasında sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 59. AnDMBR'den alınan kimyasal olarak temizlenmiş membrana ait SEM görüntüleri

SEM analizlerine ilave olarak kek tabakalı membrandan ve kimyasal olarak temizlenmiş membrandan SEM-EDS analizleri yapılarak membran üzerinde birikmiş olan kirleticiler daha belirgin olarak tanımlanmıştır. Özellikle kek tabakalı membranda noktasal olarak tek bir çökelti üzerinde de ölçümler yapılarak o çökeltiye ait inorganik yapı ortaya koyulmuştur. Bu ölçümlere ait sonuçlar ise aşağıdaki şekillerde sunulmuştur.

Kek tabakalı membrandan alınan SEM-EDS ölçüm sonucu Şekil 60'da sunulmuştur. Yapılan ölçüm neticesinde yüksek miktarlarda S, Si, Cu, Fe, Ca gözlenmiş olup, sırasıyla %4,18, %3,06, %2,58, %2,15 ve %1,91 oranlarındadır. Özellikler ilk periyoda göre kükürdün yüksek konsantrasyonlarda gözlenmesinin temel nedeni son periyotta reaktöre sülfat ilavesinin gerçekleştirilmesiyle reaktörde oluşan sülfürdür. Buna ilave olarak yüksek oranlardaki Fe ve Cu elementleri de dikkat çekmektedir. Oluşan sülfür reaktör içerisinde metallerle hızlı ve kolay bir şekilde çökerek metal-sülfür bileşikleri oluşturabilmektedir. Besin hazırlamada kullanılan sudan ve besinde kullanılan iz elementlerden kaynaklı olarak besinde bulunan Fe ve Cu, sülfür ile reaksiyona girdiği düşünülmektedir. Benzer sonuçlara daha önce yapmış olduğumuz çalışmada da rastlanılmış olup, SEM-EDS analizi sonucunda daha kalın kek tabakasında sülfat indirgeyen koşullarda %7 oranında S, %4 oranında Fe ve %8,4 oranında Cu elementleri saptanmıştır (Yurtsever vd., 2016b).

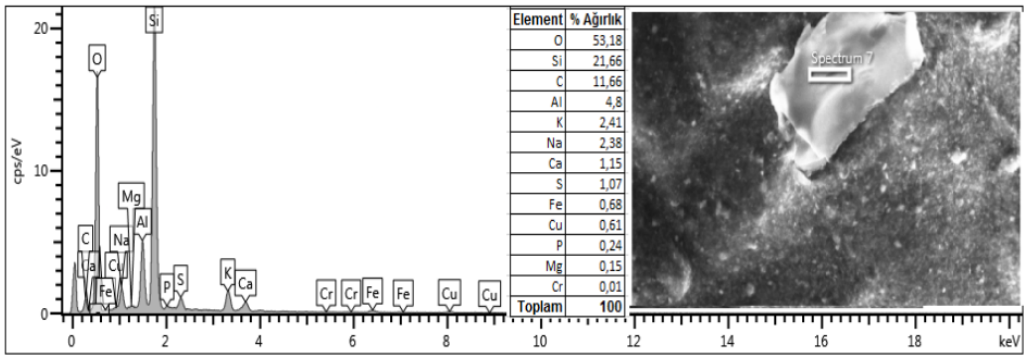


Element	% Ağırlık
C	50,45
O	31,2
S	4,18
Si	3,06
Cu	2,58
Fe	2,15
Ca	1,91
Na	1,74
P	1,06
Al	0,93
K	0,46
Mg	0,27
Cr	0,02
Toplam	100

Şekil 60. AnDMBR'de kek tabakalı membrana ait SEM-EDS ölçüm soncucu

İlave olarak Ca ve Si da yüksek oranlarda kek tabakasında gözlenmiştir. Yüksek oranda Ca gözlenmesinin nedeni ise bakterilerin flok oluşturması sırasında bakteriye tutunarak çamur yapısına dahil olmasıdır.

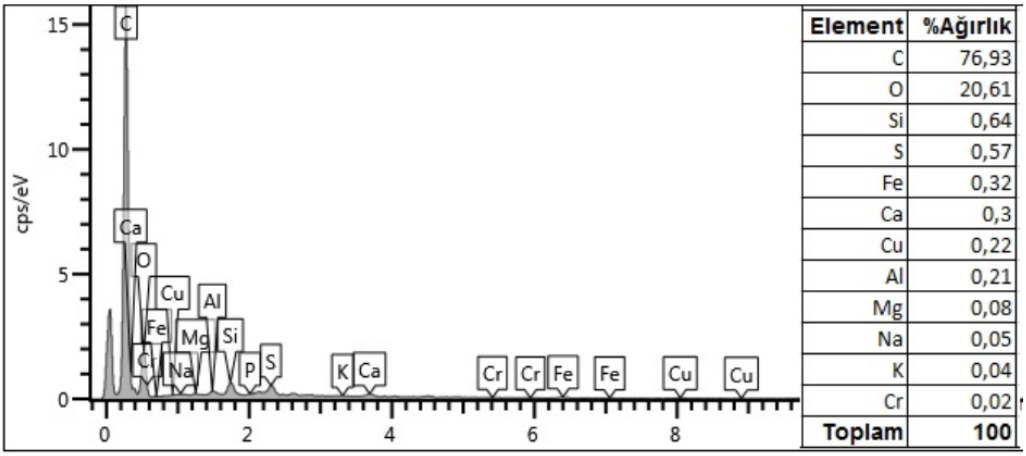
Ayrıca SEM-EDS ölçümü neticesinde, kek tabakasında %1,74 oranında Na, %1,06 oranında P ve %0,93 oranında Al da gözlenmiş oluş, son aşamada besine ilave edilen SO_4^{-2} ve PO_4^{-3} gibi negatif iyonlu bileşiklerle Ca^{+2}, Al^{+3} ve Na^{+} gibi katyonların kolayca çökebileceği literatürde yer almaktadır (Wang vd., 2008). Yapılan bir diğer çalışmada ise iki değerlikli katyonların EPS içerisindeki negatif yüklü fonksiyonel gruplarla köprüler kurarak biyopolimer ve biyomatrisler oluşturduğu ve kek tabakasında tıkanmaya neden olduğu rapor edilmiştir (Chu vd., 2014)



Şekil 61. Kek tabaksındaki bir çökeltiden noktasal olarak alınan SEM-EDS ölçüm sonucu

Kek tabakasından alınan genel ölçüme ilave olarak kek tabakasındaki çökeltilerden bir tanesi üzerinde noktasal olarak SEM-EDS ölçümü yapılmış olup, ölçüm sonucu Şekil 61'da sunulmuştur. Yapılan ölçümde, kek tabakasından genel olarak yapılan ölçüme nazaran Si ve Al oranlarının artması dikkat çekmektedir. Özellikle Si %21,66 oranında tespit edilmiş olup, bu çökeltinin Si kaynaklı bir çökelti olduğu açıktır. Shao vd., (2014) tarafından yapılan bir çalışmada da SEM-EDS sonucunda baskın bileşenler olarak Si (%6,4) ve Al (%6,3) saptanmış olup, dışsal kirlenmedeki bu yüksek orandaki Si ve Al inorganiklerinin, kalıntı alüm floklarından kaynaklandığı belirtilmiştir. Buna ilave olarak yine bu ölçümde de Ca (%1,15), Na (%2,38) ve K (%2,41) katyonları da çökeltide mevcut olup, bu katyonlarında su içerisindeki anyon bileşiklerle çöktüğü söylenebilir.

Kimyasal olarak temizlenmiş membrana ait SEM görüntüleri yukarıda verilmiş olup, bu membrandan yapılan SEM-EDS analizine ait sonuç ise Şekil 62'de sunulmuştur. Yapılan bu ölçümde diğer ölçümlere benzer şekilde baskın inorganikler Si, S, Fe, Ca, Cu ve Al olup, her ne kadar baskın olsalarda çook düşük oranlarda tespit edilmiştir.

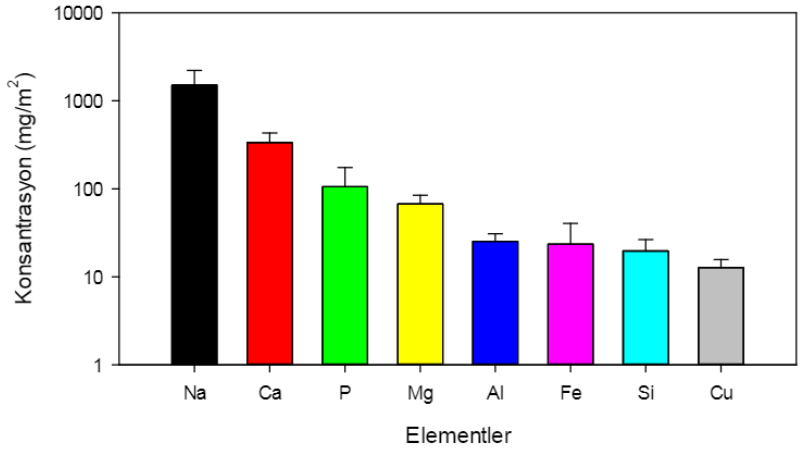


Element	%Ağırlık
C	76,93
O	20,61
Si	0,64
S	0,57
Fe	0,32
Ca	0,3
Cu	0,22
Al	0,21
Mg	0,08
Na	0,05
K	0,04
Cr	0,02
Toplam	**100**

Şekil 62. AnDMBR'de kimyasal olarak temizlenmiş membrana ait SEM-EDS sonucu

Alınan SEM görüntüsünde her ne kadar temizlenmemiş noktalar ve gözenekler gözlense de genel anlamda membran yüzeyindeki inorganik çökeltilerin kimyasal temizleme neticesinde giderildiği SEM-EDS sonuçlarıyla gösterilmiştir. Giderilemeyen küçük kısmının ise Fe-S ve Cu-S bileşiklerinden oluştuğu ölçümler neticesinde anlaşılmaktadır. Benzer şekilde hem kek tabakasında hem de temizleme neticesinde giderilemeyen kısımda Si bazlı bileşiklerin olduğu tespit edilmiştir.

SEM-EDS ölçümleriyle birlikte membranların kimyasal yıkama yapmak üzere reaktörden çıkarıldığı dönemlerde kek tabakası yüzeyden sıyrılarak ekstraksiyon işlemi yapılmış ve inorganiklerin ICP ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan ölçümlere ait sonuçlar ise logaritmik ölçekte Şekil 63'de sunulmuştur. Ölçümler 4 farklı kimyasal döneminde elde edilen numunelerden yapılmış olup, ortalaması alınarak standart sapması ile birlikte sunulmuştur.



Şekil 63. Ekstrakte edilen kek tabakasındaki inorganik maddelerin konsantrasyonları

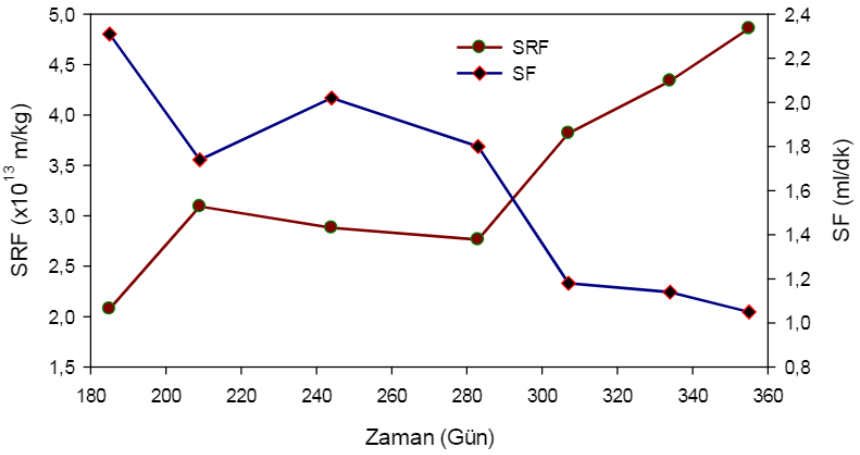
Yapılan ölçümlerde özellikle NaCl ilavesi döneminde Na konsantrasyonu çok yüksek konsantrasyonda (2653 mg/m^2) elde edilmiştir. Ayrıca Na dışında birinci periyoda benzer şekilde yüksek konsantrasyonlarda Ca, P ve Mg ölçülmüş olup, AnMBR'da yapılan bir çalışmada kek tabakasındaki inorganik kirlenmesinin ana bileşeninin $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (struvite) olduğu rapor edilmiştir (Wang vd., 2008). Yapılan çalışmada organik kirleticilerin inorganik kirleticilerle çökelerek, jel tabakasının oluşumunu arttıracağı ve böylece MBR'de kirlenmeye neden olacağı belirtilmiştir. Ayrıca yapılan çalışmalar inorganik maddelerin kek tabakası oluşumunda ve membran tıkanmasını arttırmada önemli bir etkisinin olduğunu göstermiştir (Chu vd., 2014; Hu vd., 2016). Yapmış olduğumuz bu çalışmada da kek tabakasındaki inorganik madde konsantrasyonlarının kek tabakası oluşumuna önemli bir etkisi olduğu görülmüştür. Yapılan SEM-EDS ve ICP analizleri sonuçları bunu destekler niteliktedir.

4.2.7 AnDMBR'de çamur karakteristiğinin ve rheolojik özelliklerin incelenmesi

Birinci aşamaya benzer şekilde ikinci aşama çalışmalarında da AnDMBR'de reaktör içi çamura ait reolojik özelliklerin belirlenmesi amacıyla belirli aralıklarla SRF-SF, CST ve viskozite analizleri gerçekleştirilmiştir.

Membran tıkanmasının gelişimi, biyokütle özelliklerinden ve akı, biyokütle konsantrasyonu ve gaz ile sıyırma hızı gibi farklı değişkenlerden etkilenmektedir (Wang vd., 2007). Membrandan su çekilmesi, membran üzerinde çamur birikmesine ve kek tabakası oluşmasına neden olmaktadır. Her ne kadar düşük çıkış AKM konsantrasyonları elde etmek için dinamik membran işletiminde kek oluşması istenen bir durum olsa da oluşan kek tabakasının özellikleri

membran tıkanmasını ve basınç artışını etkilemektedir. Yapılan çalışmalar, membran yüzeyinde kek tabakası oluşmasıyla meydana gelen kek direncinin gözenek tıkanması direncinden daha hızlı bir artışa neden olduğunu göstermiştir (Wang vd., 2007). SRF analizleri ise filtrasyona karşı spesifik çamur direncini göstermekte olup, yapılan çalışmada zamana bağlı olarak çamur direncinin arttığı belirlenmiştir (Şekil 64). Özellikle tuz ilavesinin yapıldığı dönemde SRF artışı başlamı olup, sülfat ilavesi döneminde de bu artış devam etmiştir. İlk aşama sonunda (kısa süreli işletim) SRF değeri $2,14x10^{13}$ m/kg değerine kadar düşmüş olup, buna bağlı olarak ikinci aşama (uzun süreli işletim) başlangıcında SRF değeri de buna yakın bir değer olarak ölçülmüştür ($2,08x10^{13}$ m/kg). Ancak çalışma devamında artarak tuz ilavesi döneminde $2,77x10^{13}$ m/kg seviyesine ulaşmış olup, sülfat ilavesi dönemindeki hızlı artışla birlikte $4,86x10^{13}$ m/kg değerine yükselmiştir. Çalışşma boyunca ortalama değer ise $3,41\pm0,90x10^{13}$ m/kg olarak belirlenmiştir.

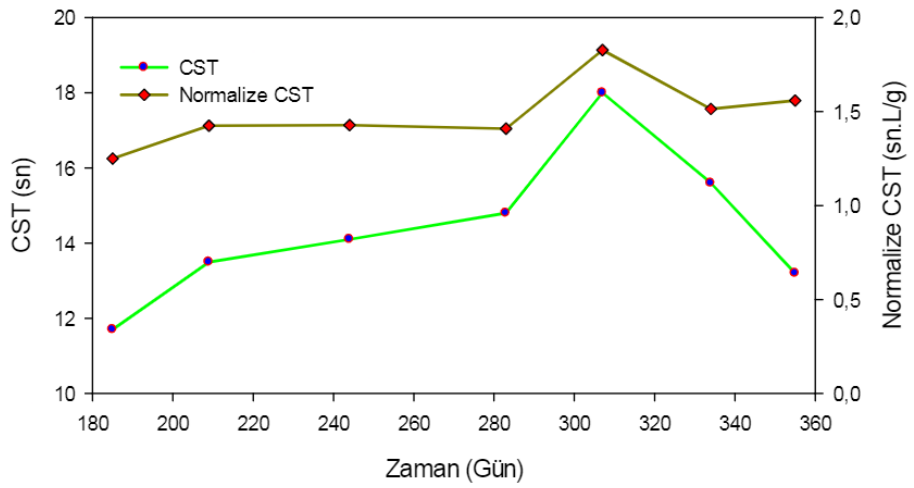


Şekil 64. Uzun süreli işletim boyunca AnDMBR'den elde edilen SRF-SF değerleri

SRF'ye ilave olarak aynı gün reaktör içi süpernatantı ile SF analizleri de yapılmış olup, SRF'nin artışına bağlı olarak SF değerleri beklendiği üzere düşmüştür. Çamur direncinin artması filtrelenebilirliğin azalmasına neden olmaktadır, bu nedenle de süpernatant filtrelenebilirliği (SF) düşmektedir. Yapılan SF analizlerinde ise filtrelenebilirlik 2,31 mL/dk değerinden çalışma sonunda 1,05 mL/dk değerine kadar düşmüştür. Çalışmanın daha stabil olarak işletildiği dönemlerde hem SRF hem de SF değerleri aynı değerlerde kalmış olup, tuz ve sülfat ilavesiyle reaktör stabilitesine etki yapılmış ve bu etki neticesinde SRF değerleri artmış, SF değerleri düşmüştür. Yapılan çalışmalarda SRF-SF değerlerinin flok ve çamur yapısına bağlı olarak değişiklik göstereceği rapor edilmiştir (Chang ve Kim, 2005; Dereli vd., 2014). Yapmış

olduğumuz bu çalışmada da tuz ve sülfat ilavesinin flok ve çamur yapısını değiştirmesi nedeniyle SRF değerlerinin arttığı ve SF değerlerinin düştüğü gözlenmiştir. Sonuç olarak yapılan çalışmada elde edilen değerler literatürle uyumlu değişiklikler göstermiştir. Ayrıca çamur yapısındaki EPS konsantrasyonunun artması da çamur direncinin artmasına, buna bağlı olarak da filtrelenebilirliğin düşürmesine neden olmaktadır. Şekil 47'dan da görüldüğü üzere EPS konsantrasyonu zamana bağlı olarak artmaktadır. Yapmış olduğumuz bu çalışmada da artan bu EPS konsantrasyonu çamur direncinin artmasına ve filtrenebilirliğin düşmesine neden oluştur.

Kapiler emme zamanı (CST) ölçümleri, çamur filtrelebilirliğini gösteren kolay ve yararlı bir ölçüm olup, doğrudan SRF ölçümleriyle bağlantılı olabilir. CST ölçümlerinin katı madde konsantrasyonları ve viskozite gibi değişkenlerle fonksiyonel bir bağlılığı gibi teorik düşünceler literatürde yer almaktadır (Kavanagh, 1980). Yapılan CST analizlerine ve CST'nin AKM konsantrasyonuna bölünmesi ile elde edilen normalize CST değerlerine ait sonuçlar ise Şekil 65'te sunulmuştur.

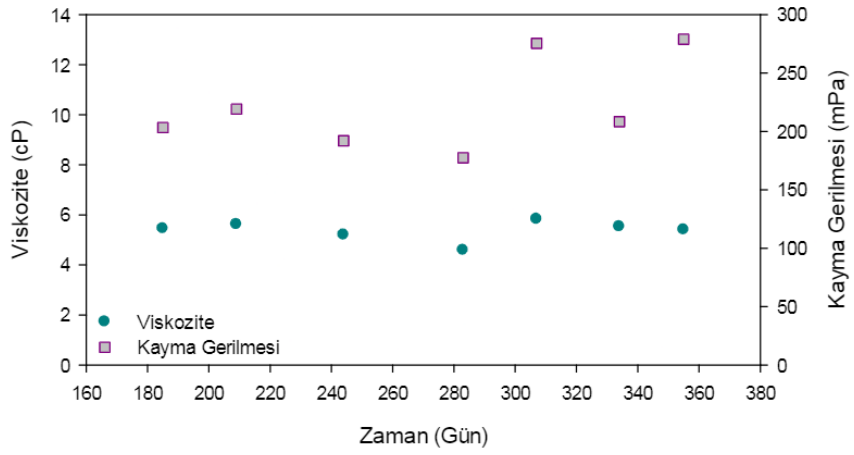


Şekil 65. Uzun süreli işletim boyunca AnDMBR'den elde edilen CST ve normalize edilmiş CST değerleri

CST değeri ise suyun çamurdan ayrılma süresini ve suyun 1 cm'lik yolu aldığı zamanı göstermekte olup, yapmış olduğumuz çalışmada direncin artmasına bağlı olarak CST değerleri de artmaktadır. Son aşamada sülfat ilavesine bağlı olarak reaktör içerisinde sülfür konsantrasyonu artmış ve AKM konsantrasyonu düşmüştür. Bunun bir sonucu olarak da CST değerleri de düşme eğilimine girmiştir. CST katı madde içeriği, sıcaklık ve SMP-EPS gibi birçok

parametreye bağlıdır (Jin vd., 2004). Yapılan çalışmada, özellikle son periyotta AKM konsantrasonu 310. Günden sonra düşmeye başlamış olup (Şekil 46), CST'nin son aşamadaki düşmesinde temel faktör olarak söylenebilir. Çalışma başlangıcında 11,7 sn olan CST değerleri 18 sn'ye kadar yükselmiş olup, son aşamadaki düşüşle 13,2 sn'ye seviyesine inmiştir. Normalize CST ise genel olarak çalışma boyuca benzer değerlerde kalmıştır. CST'nin düştüğü son aşamada bir normalize CST'nin stabil kalması, bu düşüşün AKM konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermektedir. Normalize CST değerleri çalışma boyunca 1,25-1,83 sn.L/g değerleri arasında kalmış olup, ortalama 1,49±0,17 sn.L/g olarak elde edilmiştir.

Viskozite, çamur karakterizasyonununda önemli rol oynar. Yapılan çalışmada elde edilen viskozite değerleri ve bu viskozitelerdeki kayma gerilmeleri Şekil 66'te gösterilmiştir. Yapılaan ölçümlerde vizkozite değerleri çalışma boyunca yaklaşık olarak aynı değerlerde kalmıştır. Çalışma başlangıcında 5,45 cP olan viskozite değeri 283. güne kadar çok küçük düşüşlerle 4,59 cP seviyelerine inmiştir. Tuz ilavesinin yapıldığı süreçte 5,83 cP seviyesine yükselmiş ve çalışma sonuna kadar yine küçük düşüşlerle 5,41 cP değerine gerilemişitir. Her ne kadar AKM konsantrasyonu viskoziteyi etkileyen önemli parametrelerden olsa da son aşamada AKM'nin düşüşü viskozite değerlerine etki etmemiştir.



Şekil 66. Uzun süreli işletim boyunca AnDMBR'de viskozite ve kayma gerilmesinin değişimi

Reaktör içi çamurundan elde edilen kayma gerilmeleri de genel anlamda benzer değerlerde kalmakla birlikte tuz ilavesinin son aşamasında ve çalışma sonunda 250 mPa değerini aşmıştır. Yapılan çalışmalarda çamur yapısının değişmesinin kayma gerilmelerini değiştirebileceği makul görülmektedir (Pollice vd., 2007). Ayrıca aynı yazarlar tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise partikül-içi etkileşimler nedeniyle yüksek AKM

konsantrasyonları ile düşük AKM konsantrasyonlarındaki kayma gerilmelerinin benzer olacağı rapor edilmiş olup (Pollice vd., 2006), düşük AKM konsantrasyonlarında elde edilen yüksek kayma gerilmesinin ve benzer viskozitelerin sebebi de budur.

5. SONUÇ

Tekstil endüstrisi atıksuları hem yüksek miktarlarda atıksu oluşturmakta hem de oluşan atıksular farklı tipte ve konsantrasyonda kirletici içermeketedirler. Tekstil atıksularındaki farklı tipteki kirleticiler, temel olarak haşıl sökme, ağartma, merserize etme, yıkama, boyama ve terbiye gibi farklı tekstil üretim proses kaynaklarından ortaya çıkmaktadır. Tekstil endüstrisindeki problemli atıksu çıkışı gelen olarak boyahaneden kaynaklanır. Çünkü, geleneksel arıtma metotları arıtılması zor olan ve atıksuya renk veren azo boyalar bu proseste suda çözünerek sistemi terk eder. Boyama prosesinde kullanılan boyaların %60-70 kadarı azo boya olmakla birlikte, yapısındaki azo bağı (-N=N-) nedeniyle elektron alıcı olarak görev alırlar. Aerobik sistemlerde elektron alıcı olarak oksijen kullanıldığından dolayı, bu sistemlerde biyolojik olarak parçalanmaları imkansızdır. Ancak anaerobik koşullar altında azo boyalar son elektron alıcı olarak davranır ve parçalanmaları gerçekleşir. Böylece biyolojik olarak tekstil endüstrisi atıksularının renksileştirilmesi gerçekleştirilir. Ayrıca son yıllarda yüksek çıkış suyu kalitesi sunması, bakterilerin ve virüslerin birçoğunu giderebilmesi, çamur yaşının (SRT) bağımsız kontrolünü sağlayan katı-sıvı membran ayırma işlemi gibi avantajlarından dolayı MBR teknolojisinde tüm dünyada kayda değer bir ilerleme kaydedilmiştir. Bununla birlikte, yüksek maliyet, yüksek enerji tüketimi ve membran gözeneklerinin tıkanmasına bağlı olarak sık temizleme ihtiyacı gibi bir takım dezavantajlara sahip olup, yaygın kullanımını sınırlandırmaktadır. Bu problemlerin çözümü için dinamik membran teknolojisi umut verici bir yaklaşımdır. Dinamik membran ise ince parçacıklar içeren bir çözeltinin filtrelenmesi sırasında altta yatan destek materyali üzerinde oluşur, bu nedenle ikincil membran da denmektedir. Oluşan bu dinamik membran sayesinde mikroorganizmaların reaktör içerisinde tutulması sağlanmaktadır.

Yürütmüş olduğumuz projemizin amacı ise, tekstil endüstrisi atıksularının anaerobik dinamik MBR (AnDMBR) sistemiyle arıtılması ve fltrasyon özelliklerinin incelenmesidir. Çalışmada farklı işletim koşullarında arıtım performansı incelenmiş olup, ayrıca dinamik membran işletiminin en önemli unsuru olan kek oluşumu ve bunu etkileyen parametreler araştırılmıştır. Bunun yanısıra da tıkanmayı ve filtrayonu etkileyen hem kirletici parametreleri hem de reaktör içi çamurunun reolojik özellikleri belirlenmiştir. Yapılan çalışma 3 ana iş paketi ve 4 alt iş paketi olacak şekilde tasarlanmıştır. Her bir iş paketine ait çalışmalar başarılı bir şekilde tamamlanmış ve AnDMBR düşük AKM konsantrasyonları sağlayacak şekilde işletilmiştir.

Projenin birinci iş paketi altında iki advdt iş pakeri bulunmakla birlikte, İP-1.1 kapsamında kullanılacak malzemelerin ve kimyasalların temini gerektiği şekilde yapılmış olup, laboratuvarımızda eksik olan malzemeler ve kimyalasallar sağlanan bütçe ile temin edilmiştir.

Malzeme temininden sonra İP-1.2 kapsamında ise Gaziantep Merkez Atıksu Arıtma Tesisi'nde bulunan anaerobik çürütücülerden alınan aktif anaerobik çamur ile AKM konsantrasyonu yaklaşık 10 g/L olarak şekilde AnDMBR kurularak MF ile işletilmeye başlanmıştır. Bütün dinamik membranların benzer reaktör koşullarında işletilmeleri için sistemde stabil koşullar sağlanıncaya kadar MF membranı ile işletim yapılmıştır. Reaktörün kararlı durum koşullarına ulaşması ve yüksek verimlerde giderim sağlamasının ardından dinamik membran takılarak proje önerisinde bahsedilen işletim periyotlarına geçilmiştir. Reaktör kurulumunun ve stabil koşulların sağlanmasının ardırdan İP-2 çalışmaları başlamış olup, İP-2.1 kapsamında üç farklı (20, 53 ve 100 µm) gözenek çapına sahip destek tabaksının kısa süreli (1 ay) denemeleri yapılmıştır. Bu İP çalışmalarında yüksek oranda KOİ (>%95) ve renk (>%96) giderimleri elde edilmiştir. Yüksek oranlardaki arıtım performansının yanısıra yapılan çalışmada yüksek filtrasyon performansları da gözlenmiş olup, özellikle 20 µm dinamik membranda membranda vakum işleminin başlamasından kısa süre sonra çok düşük konsantrasyonlarda çıkış AKM elde edilmiştir. Özellikle stabil işletimde 1 mg-AKM/L seviyelerine kadar inmiştir. Kısa süreli işletim aşamasında 53 µm ve 100 µm'lik dinamik membran denemelerinde ise kek oluşum süreci 20 µm'lik dinamik membrana göre daha uzun şekilde elde edilmiştir. Yapılan farklı işletim strastejileriyle (kesikli gaz geri devri, SADm değerinin düşürülmesi, akının arttırılması) çıkış AKM konsantrasyonu düşürülmeye çalışılmış olup, 53 µm'de stabil olarak 10 mg-AKM/L'nin altında işletim sağlanabilmiştir. Çıkışta elde edilen düşük AKM konsantrasyonlarına bağlı olarak 20 µm gözenek boyutuna sahip dinamik membranda daha sık basınç artışı gözlense de yapılan gaz geri yıkamalarla AnDMBR ortalama 8.05±3.01 LMH akıda stabil bir şekilde işletilmiştir. Çalışmada kullanılan 53 µm ve 100 µm gözenek boyutuna sahip dinamik membranlarda her ne kadar ortalama 10 LMH'lık akılarda daha az basınç artışı yaşansa da kek tabakasının oluşması ve çıkış AKM konsantrasyonlarının istenilen seviyelere düşmesi 20 µm dinamik membrana göre daha fazla zaman almaktadır. Bu anlamda 20 µm gözenek boyutuna sahip membranın daha stabil olduğu tespit edilmiştir. Buna bağlı olarak İP-2.2 kapsamında 20 µm gözenek boyutuna sahip dinamik membran ile çalışmaya devam edilmiş olup, uzun süreli işletimle membran performansı test edilmiştir. Yapılan uzun süreli işletimde de yüksek KOİ (%93) ve renk (%97,7) giderimleri elde edilmiştir. Renk konsantrasyonunun ve tuz ilavesinin giderim verimlerine etkisi gözlenmemiş olup, sülfat ilavesi ile reaktördeki sülfür konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak AKM konsantrasyonu artmış ve KOİ giderim verimi düşmüş olup, %81 olarak elde edilmiştir. Uzun süreli işletimde filtrasyon performansı da oldukça yüksek olup, kısa süreli işletime benzer şekilde oldukça düşük seviyelerde çıkış AKM konsantrasyonları elde edilmiştir. Yapılan çalışmada, kek oluşumuna kadar geçen sürede çıkış AKM konsantrasyonu oldukça yüksek seviyelerde ölçülmüş olup, kek oluşumu ile birlikte hızlı bir şekilde 10 mg-AKM/L'nin altına düşmektedir. Kimyasal yıkama sonrasında birkaç ölçümde

yüksek çıkış AKM değerleri gözlense de hızlı kek oluşumu gözlenmiş ve çıkış AKM konsantrasyonları düşmüştür. Gaz geri yıkaması ile yapılan temizlemelerde ise ilk ölçümler de dahi genel olarak 20-30 mg-AKM/L'nin arasında çıkış elde edilmiştir. Sonuç olarak uzun süreli işletimde dinamik membran tarafından ortalama %99,8 oranında AKM giderimi/tutulması gerçekleştirilmiştir. Farklı işletim koşulları da kek oluşumunu ve çıkış AKM konsantrasyonlarını etkilememiştir. Uzun süreli işletimde 175 günlük süreçte yalnızca 4 kez kimyasal yıkama yapılmış olup, 2 günde bir gerçekleştirilen 1 dakikalık gaz geri yıkamaları ile AnDMBR ortalama 8,65±1,72 LMH akıda stabil bir şekilde işletilmiştir.

Projenin son iş paketi olan İP-3 kapsamında ise membran kirleticilerinin belirlenmesi çalışmaları yürütülmüş olup, her bir aşamada ve periyotta belirli aralıklarla farklı noktalardan alınan nnumunelerden membran kirletici analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu analizlerle membran kirleticilerinin karakterizasyonu ve filtrasyon performansına etkileri ortaya konmaya çalışılmıştır. Bu amaçla farklı noktalardan GPC analizleri ve FT-IR taramaları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca kek tabakasının SEM görüntüleri alınarak, EDS ile kek tabakasındaki inorganik kirleticiler belirlenmiştir. Aynı zamanda kek tabakasının ekstraksiyonu ile elde edilen sıvıda da ICP analizleri ile inorganik kirleticiler belirlenmiştir. Bunlara ilave olarak reaktör içi çamurunun karakteristiği ve reolojik özellikleri de SRF-SF, CST ve viskozite analizeri ile belirlenmiştir. Yapılan GPC analizlerinde reaktör içi numunesinde gözlenen piklerin süzüntü numunelerine kıyasla oldukça yüksek olduğu belirlenmiş olup, bu nedenle de gözlenen piklere ait moleküllerin konsantrasyonlarının süzüntüde azaldığı yani kek tarafından tutulduğu belirlenmiştir. EPS ve kek tabakasına ait GPC ölçümlerine bakıldığında ise her iki numunede de yüksek molekül ağırlığa sahip organik maddeler benzer elüsyon zamanlarında tespit edilmiş olup, bu nedenle bu maddelerin EPS kaynaklı olduğu söylenebilir. Yapılan FT-IR taramalarında ise SMP bazlı protein ve polisakkarit yapılarının reaktör içi çamurunda ve kek tabakasında baskın olduğu belirlenmiş olup, gözlenen fonksiyonel grupların kek tabakasında daha yoğun bir şekilde toplandığı ve bu nedenle de geçirgenliğin azaldığı söylenebilir. Kesilen membranlardan alınan SEM taramalarında kek tabakasının gözeneksiz bir şekilde dinamik membran yüzeyini kapladığı ve buna bağlı olarak düşük çıkış AKM konsantrasyonları elde edildiği belirlenmiştir. Uzun süreli işletim aşamasında ise membran yüzeyinin tamamen kek tabakası ile kaplandığı gözlenmiş olup, bu kek tabakasının ince ve gözeneksiz olduğu tespit edilmiştir. Hem kısa süreli hem de uzun süreli işletim aşamasında yapılan SEM-EDS ve ICP analizlerinde ise kek tabakasındaki baskın inorganik bileşenlerin Ca, Si, S ve P oldukları belirlenmiştir. Uzun süreli işletim sonrasında kek tabakasından yapılan SEM-EDS analizinde ise bu inorganik maddelerin yanısıra Fe ve Cu metalleri de yüksek konsantrasyonlarda (sırasıyla ağırlıkça %2,58 ve %2,15) tespit edilmiş ve bu metallerin sülfat indirgemesi

neticesinde oluşan sülfür ile çöktüğü tespit edilmiştir. Yapılan çamur karakteristik çalışmalarında tuz ve sülfat ilavesinin flok ve çamur yapısını değiştirmesi nedeniyle SRF değerlerinin arttığı ve SF değerlerinin düştüğü gözlenmiştir. Ayrıca artan EPS konsantrasyonunun çamur direncinin artmasına ve filtrenebilirliğin düşmesine neden olduğu net bir şekilde ortaya konmuştur.

Sonuç olarak yapmış olduğumuz çalışmayla elde edilen sonuçlar neticesinde, AnDMBR'nin tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasında kullanılabileceği net bir şekilde ortaya konmuştur. Yapılan çalışmalarla anaerobik dinamik membranla tekstil endüstrisi atıksuyu arıtımına yönelik literatüre katkıda bulunulmuş olup, dinamik membranların daha yaygın kullanılabilmesi için bazı detaylar ortaya konmuştur.

KAYNAKLAR

Akram, A., Stuckey, D.C., 2008. “Flux ve performance improvement in a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBR) using powdered activated carbon (PAC)”. Process Biochem. 43, 93–102. https://doi.org/10.1016/j.procbio.2007.10.020

Alibardi, L., Bernava, N., Cossu, R., Spagni, A., 2016. “Anaerobic dynamic membrane bioreactor for wastewater treatment at ambient temperature”. Chem. Eng. J. 284, 130–138. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.111

An, Y., Wang, Z., Wu, Z., Yang, D., Zhou, Q., 2009. “Characterization of membrane foulants in an anaerobic non-woven fabric membrane bioreactor for municipal wastewater treatment”. Chem. Eng. J. 155, 709–715. https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.003

Anjaneyulu, Y., Sreedhara Chary, N., Samuel Suman Raj, D., 2005. “Decolourization of Industrial Effluents – Available Methods ve Emerging Technologies – A Review”. Rev. Environ. Sci. Bio/Technology 4, 245–273. https://doi.org/10.1007/s11157-005-1246-z

APHA, 2005. Standard Methods for the Examination of Water ve Wastewater. Washington DC, USA.

Aquino, S.F., Stuckey, D.C., 2008. “Integrated model of the production of soluble microbial products (SMP) ve extracellular polymeric substances (EPS) in anaerobic chemostats during transient conditions”. Biochem. Eng. J. 38, 138–146. https://doi.org/10.1016/j.bej.2007.06.010

Aquino, S.F., Stuckey, D.C., 2004. “Soluble microbial products formation in anaerobic chemostats in the presence of toxic compounds”. Water Res. 38, 255–266. https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.09.031

Barker, D.J., Stuckey, D.C., 1999. “A Review Of Soluble Microbial Products (SMP) In Wastewater Treatment Systems”. Water research, 33, 3063-3082.

Bisschops, I., Spanjers, H., 2003. “Literature review on textile wastewater characterisation”. Environ. Technol. 24, 1399–1411. https://doi.org/10.1080/09593330309385684

Bradford, M.M., 1976. “A rapid ve sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding”. Anal. Biochem. 72, 248–254. https://doi.org/10.1016/0003-2697(76)90527-3

Cervantes, F.J., Dos Santos, A.B., 2011. “Reduction of azo dyes by anaerobic bacteria:

Microbiological ve biochemical aspects". Rev. Environ. Sci. Biotechnol. 10, 125–137. https://doi.org/10.1007/s11157-011-9228-9

Chang, I.-S., Kim, S.-N., 2005. "Wastewater treatment using membrane filtration—effect of biosolids concentration on cake resistance". Process Biochem. 40, 1307–1314. https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.06.019

Choo, K.-H., Lee, C.-H., 1996. "Membrane fouling mechanisms in the membrane-coupled anaerobic bioreactor". Water Res. 30, 1771–1780. https://doi.org/10.1016/0043-1354(96)00053-X

Chu, H., Cao, D., Jin, W., Dong, B., 2008. "Characteristics of bio-diatomite dynamic membrane process for municipal wastewater treatment". J. Memb. Sci. 325, 271–276. https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2008.07.040

Chu, H., Zhang, Y., Zhou, X., Zhao, Y., Dong, B., Zhang, H., 2014. "Dynamic membrane bioreactor for wastewater treatment: Operation, critical flux, ve dynamic membrane structure". J. Memb. Sci. 450, 265–271. https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2013.08.045

Chu, L., Li, S., 2006. "Filtration capability ve operational characteristics of dynamic membrane bioreactor for municipal wastewater treatment". Sep. Purif. Technol. 51, 173–179. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.01.009

Cirik, K., Dursun, N., Sahinkaya, E., Çinar, Ö., 2013. "Effect of electron donor source on the treatment of Cr (VI) -containing textile wastewater using sulfate-reducing fluidized bed reactors (FBRs)". Bioresour. Technol. 133, 414–420. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.064

Cord-Ruwisch, R., 1985. "A quick method for the determination of dissolved ve precipitated sulfides in cultures of sulfate-reducing bacteria". J. Microbiol. Methods 4, 33–36. https://doi.org/10.1016/0167-7012(85)90005-3

Çınar, Ö., Kertmen, M., Demiröz, K., Yiğit, N.Ö., Yas, S., Kitis, M., 2008. "Effect of cycle time on biodegradation of azo dye in sequencing batch reactor". Process Saf. Environ. Prot. 86, 455–460. https://doi.org/10.1016/j.psep.2008.03.001

Dereli, R.K., Grelot, A., Heffernan, B., van der Zee, F.P., van Lier, J.B., 2014. "Implications of changes in solids retention time on long term evolution of sludge filterability in anaerobic membrane bioreactors treating high strength industrial wastewater". Water Res. 59, 11–22. https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.03.073

Dong, Q., Parker, W., Dagnew, M., 2015. “Impact of $FeCl_3$ dosing on AnMBR treatment of municipal wastewater”. Water Res. 80, 281–293. https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.025

Drews, A., 2010. “Membrane fouling in membrane bioreactors—Characterisation, contradictions, cause ve cures”. J. Memb. Sci. 363, 1–28. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.06.046

Drews, A., Mante, J., Iversen, V., Vocks, M., Lesjean, B., Kraume, M., 2007. “Impact of ambient conditions on SMP elimination ve rejection in MBRs”. Water Res. 41, 3850–3858. https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2007.05.046

Dubois, M., Gilles, K. a., Hamilton, J.K., Rebers, P. a., Smith, F., 1956. “Colorimetric method for determination of sugars ve related substances”. Anal. Chem. 28, 350–356. https://doi.org/10.1021/ac60111a017

Elmitwalli, T.A., Oahn, K.L.T., Zeeman, G., Lettinga, G., 2002. “Treatment of domestic sewage in a two-step anaerobic filter/anaerobic hybrid system at low temperature”. Water Res. 36, 2225–2232. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00438-9

Ersahin, M.E., Ozgun, H., Dereli, R.K., Ozturk, I., Roest, K., van Lier, J.B., 2012. “A review on dynamic membrane filtration: materials, applications ve future perspectives”. Bioresour. Technol. 122, 196–206. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.03.086

Ersahin, M.E., Ozgun, H., Tao, Y., van Lier, J.B., 2014. “Applicability of dynamic membrane technology in anaerobic membrane bioreactors”. Water Res. 48, 420–9. https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.09.054

Ersahin, M.E., Ozgun, H., van Lier, J.B., 2013. “Effect of Support Material Properties on Dynamic Membrane Filtration Performance”. Sep. Sci. Technol. 48, 2263–2269. https://doi.org/10.1080/01496395.2013.804840

Fan, B., Huang, X., 2002. “Characteristics of a self-forming dynamic membrane coupled with a bioreactor for municipal wastewater treatment”. Environ. Sci. Technol. 36, 5245–5251. https://doi.org/10.1021/es025789n

Firmino, P.I.M., da Silva, M.E.R., Cervantes, F.J., dos Santos, A.B., 2010. “Colour removal of dyes from synthetic ve real textile wastewaters in one- ve two-stage anaerobic systems”. Bioresour. Technol. 101, 7773–9. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.050

Gomes de Moraes, S., Sanches Freire, R., Durán, N., 2000. “Degradation ve toxicity reduction

of textile effluent by combined photocatalytic ve ozonation processes". Chemosphere 40, 369–373. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00239-8

Hai, F., Yamamoto, K., Fukushi, K., Nakajima, F., 2008. "Fouling resistant compact hollow-fiber module with spacer for submerged membrane bioreactor treating high strength industrial wastewater". J. Memb. Sci. 317, 34–42. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.06.026

Hai, F.I., Yamamoto, K., Nakajima, F., Fukushi, K., 2011. "Bioaugmented membrane bioreactor (MBR) with a GAC-packed zone for high rate textile wastewater treatment". Water Res. 45, 2199–2206. https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.01.013

Hasar, H., Kinaci, C., Ünlü, A., Toğrul, H., Ipek, U., 2004. "Rheological properties of activated sludge in a sMBR". Biochem. Eng. J. 20, 1–6. https://doi.org/10.1016/j.bej.2004.02.011

Hocaoglu, S.M., Orhon, D., 2010. "Fate of soluble residual organics in membrane bioreactor". J. Memb. Sci. 364, 65–74. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.07.050

Hodgson, P.H., Leslie, G.L., Fane, A.G., Schneider, R.P., Fell, C.J.D., Marshall, K.C., 1993. "Cake resistance ve solute rejection in bacterial microfiltration: The role of the extracellular matrix". J. Memb. Sci. 79, 35–53. https://doi.org/10.1016/0376-7388(93)85016-P

Hu, A.Y., Stuckey, D.C., 2006. "Treatment of Dilute Wastewaters Using a Novel Submerged Anaerobic Membrane Bioreactor". J. Environ. Eng. 132, 190–198. https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2006)132:2(190)

Hu, Y., Wang, X.C., Tian, W., Ngo, H.H., Chen, R., 2016. "Towards stable operation of a dynamic membrane bioreactor (DMBR): Operational process, behavior ve retention effect of dynamic membrane". J. Memb. Sci. 498, 20–29. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.10.009

Huang, X., Wei, C.H., Yu, K.C., 2008. "Mechanism of membrane fouling control by suspended carriers in a submerged membrane bioreactor". J. Memb. Sci. 309, 7–16. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.09.069

Işık, M., Sponza, D.T., 2008. Anaerobic/aerobic treatment of a simulated textile wastewater. Sep. Purif. Technol. 60, 64–72. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.07.043

Jeison, D., Díaz, I., Van Lier, J.B., 2008. "Anaerobic membrane bioreactors: Are membranes really necessary?" Electron. J. Biotechnol. 11. https://doi.org/10.2225/vol11-issue4-fulltext-9

Jeison, D., van Lier, J.B., 2007. “Cake formation ve consolidation: Main factors governing the applicable flux in anaerobic submerged membrane bioreactors (AnSMBR) treating acidified wastewaters”. Sep. Purif. Technol. 56, 71–78. https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2007.01.022

Ji, J., Qiu, J., Wong, F., Li, Y., 2008. “Enhancement of filterability in MBR achieved by improvement of supernatant ve floc characteristics via filter aids addition”. Water Res. 42, 3611–3622. https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.05.022

Jin, B., Wilén, B.M., Lant, P., 2004. “Impacts of morphological, physical ve chemical properties of sludge flocs on dewaterability of activated sludge”. Chem. Eng. J. 98, 115–126. https://doi.org/10.1016/j.cej.2003.05.002

Jin, L., Ong, S.L., Ng, H.Y., 2013. “Fouling control mechanism by suspended biofilm carriers addition in submerged ceramic membrane bioreactors”. J. Memb. Sci. 427, 250–258. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.09.016

Karis, T.E., Marchon, B., Hopper, D.A., Siemens, R.L., 2002. “Perfluoropolyether characterization by nuclear magnetic resonance spectroscopy ve gel permeation chromatography”. J. Fluor. Chem. 118, 81–94. https://doi.org/10.1016/S0022-1139(02)00197-5

Kavanagh, B. V., 1980. “The dewatering of activated sludge: measurement of specific resistance to filtration ve capillary suction time”. Water Pollut. Control 79, 388–398.

Kaya, Y., Ersan, G., Vergili, I., Gönder, Z.B., Yilmaz, G., Dizge, N., Aydiner, C., 2013. “The treatment of pharmaceutical wastewater using in a submerged membrane bioreactor under different sludge retention times”. J. Memb. Sci. 442, 72–82. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.03.059

Kiso, Y., Jung, Y.-J., Ichinari, T., Park, M., Kitao, T., Nishimura, K., Min, K.-S., 2000. “Wastewater treatment performance of a filtration bio-reactor equipped with a mesh as a filter material”. Water Res. 34, 4143–4150. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00201-3

Kocaer, F.O., Alkan, U., 2002. “Boyar madde içeren tekstil atiksularinin aritim alternatifleri”. Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Derg. 7, 47–55.

Le Clech, P., Jefferson, B., Chang, I.S., Judd, S.J., 2003. “Critical flux determination by the flux-step method in a submerged membrane bioreactor”. J. Memb. Sci. 227, 81–93.

https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.07.021

Le-Clech, P., Chen, V., Fane, T.A.G., 2006. “Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment”. J. Memb. Sci. 284, 17–53. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.08.019

Lens, P.N., De Poorter, M.-P., Cronenberg, C.C., Verstraete, W.H., 1995. “Sulfate reducing ve methane producing bacteria in aerobic wastewater treatment systems”. Water Res. 29, 871–880. https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)00195-D

Lin, H., Chen, J., Wang, F., Ding, L., Hong, H., 2011. “Feasibility evaluation of submerged anaerobic membrane bioreactor for municipal secondary wastewater treatment”. Desalination 280, 120–126. https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.06.058

Lin, H.J., Xie, K., Mahendran, B., Bagley, D.M., Leung, K.T., Liss, S.N., Liao, B.Q., 2010. “Factors affecting sludge cake formation in a submerged anaerobic membrane bioreactor”. J. Memb. Sci. 361, 126–134. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.05.062

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 ve operational performance”. J. Memb. Sci. 317, 78–87. https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2007.07.008

Martinez-Sosa, D., Helmreich, B., Netter, T., Paris, S., Bischof, F., Horn, H., 2011. “Anaerobic submerged membrane bioreactor (AnSMBR) for municipal wastewater treatment under mesophilic ve psychrophilic temperature conditions”. Bioresour. Technol. 102, 10377–10385. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.09.012

Martin-Garcia, I., Monsalvo, V., Pidou, M., Le-Clech, P., Judd, S.J., McAdam, E.J., Jefferson, B., 2011. “Impact of membrane configuration on fouling in anaerobic membrane bioreactors”. J. Memb. Sci. 382, 41–49. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.07.042

Meng, F., Chae, S.R., Drews, A., Kraume, M., Shin, H.S., Yang, F., 2009. “Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling ve membrane material”. Water Res. 43, 1489–1512. https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.12.044

Meng, F., Zhang, H., Yang, F., Liu, L., 2007. “Characterization of cake layer in submerged membrane bioreactor”. Environ. Sci. Technol. 41, 4065–4070. https://doi.org/10.1021/es062208b

Moreau, A.A., Ratkovich, N., Nopens, I., Graaf, J.H.J.M. Van Der, 2009. “The (in) significance

of apparent viscosity in full-scale municipal membrane bioreactors". J. Memb. Sci. 340, 249–256. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.05.049

Nagaoka, H., Nemoto, H., 2005. "Influence of extracellular polymeric substances on nitrogen removal in an intermittently-aerated membrane bioreactor". Water Sci. Technol. 51, 151–158.

Ng, H.Y., Tan, T.W., Ong, S.L., 2006. "Membrane fouling of submerged membrane bioreactors: Impact of mean cell residence time ve the contributing factors". Environ. Sci. Technol. 40, 2706–2713. https://doi.org/10.1021/es0516155

Ognier, S., Wisniewski, C., Grasmick, A., 2004. "Membrane bioreactor fouling in sub-critical filtration conditions: a local critical flux concept". J. Memb. Sci. 229, 171–177. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.10.026

Omil, F., Lens, P., Visser, A., Hulshoff Pol, L.W., Lettinga, G., 1998. "Long-term competition between sulfate reducing ve methanogenic bacteria in UASB reactors treating volatile fatty acids". Biotechnol. Bioeng. 57, 676–685.

Ozdemir, S., Cirik, K., Akman, D., Sahinkaya, E., Cinar, O., 2013. "Treatment of azo dye-containing synthetic textile dye effluent using sulfidogenic anaerobic baffled reactor". Bioresour. Technol. 146, 135–143. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.07.066

Pollice, A., Brookes, A., Jefferson, B., Judd, S., 2005. "Sub-critical flux fouling in membrane bioreactors - A review of recent literature". Desalination 174, 221–230. https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.09.012

Pollice, A., Giordano, C., Laera, G., Saturno, D., Mininni, G., 2007. "Physical characteristics of the sludge in a complete retention membrane bioreactor". Water Res. 41, 1832–40. https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.01.022

Pollice, A., Giordano, C., Laera, G., Saturno, D., Mininni, G., 2006. "Rheology of sludge in a complete retention membrane bioreactor". Environ. Technol. 27, 723–732. https://doi.org/10.1080/09593332708618690

Sahinkaya, E., Gungor, M., 2010. "Comparison of sulfidogenic up-flow ve down-flow fluidized-bed reactors for the biotreatment of acidic metal-containing wastewater". Bioresour. Technol. 101, 9508–9514. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.07.113

Sahinkaya, E., Uzal, N., Yetis, U., Dilek, F.B., 2008. "Biological treatment ve nanofiltration of denim textile wastewater for reuse". J. Hazard. Mater. 153, 1142–1148.

https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.072

Sahinkaya, E., Yurtsever, A., Çınar, Ö., 2017. "Treatment of textile industry wastewater using dynamic membrane bioreactor : Impact of intermittent aeration on process performance". Sep. Purif. Technol. 174, 445–454. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.10.049

Sahinkaya, E., Yurtsever, A., Isler, E., Coban, I., Aktaş, Ö., 2018. "Sulfate reduction ve filtration performances of an anaerobic membrane bioreactor (AnMBR)". Chem. Eng. J. 349, 47–55. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.05.001

Satyawali, Y., Balakrishnan, M., 2008. "Treatment of distillery effluent in a membrane bioreactor (MBR) equipped with mesh filter". Sep. Purif. Technol. 63, 278–286. https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2008.05.008

Senthilkumar, M., Gnanapragasam, G., Arutchelvan, V., Nagarajan, S., 2011. "Treatment of textile dyeing wastewater using two-phase pilot plant UASB reactor with sago wastewater as co-substrate". Chem. Eng. J. 166, 10–14. https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.057

Shao, S., Qu, F., Liang, H., Chang, H., Yu, H., Li, G., 2014. "Characterization of membrane foulants in a pilot-scale powdered activated carbon–membrane bioreactor for drinking water treatment". Process Biochem. 49, 1741–1746. https://doi.org/10.1016/J.PROCBIO.2014.06.024

Singh, K., Arora, S., 2011. "Removal of Synthetic Textile Dyes From Wastewaters: A Critical Review on Present Treatment Technologies". Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 41, 807–878. https://doi.org/10.1080/10643380903218376

Spagni, A., Casu, S., Grilli, S., 2012. "Decolourisation of textile wastewater in a submerged anaerobic membrane bioreactor". Bioresour. Technol. 117, 180–185. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.074

Sun, F., Sun, B., Hu, J., He, Y., Wu, W., 2015. "Organics ve nitrogen removal from textile auxiliaries wastewater with A2O-MBR in a pilot-scale". J. Hazard. Mater. 286, 416–424. https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2015.01.031

Unlu, M., Yukseler, H., Yetis, U., 2009. "Indigo dyeing wastewater reclamation by membrane-based fi ltration ve coagulation processes". Desalination 240, 178–185. https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.02.026

van den Brink, P., Satpradit, O.A., van Bentem, A., Zwijnenburg, A., Temmink, H., van Loosdrecht, M., 2011. "Effect of temperature shocks on membrane fouling in membrane

bioreactors". Water Res. 45, 4491–4500. https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.05.046

Verma, A.K., Dash, R.R., Bhunia, P., 2012. "A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters". J. Environ. Manage. 93, 154–68. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.09.012

Villarroel, R., Delgado, S., González, E., Morales, M., 2013. "Physical cleaning initiation controlled by transmembrane pressure set-point in a submerged membrane bioreactor". Sep. Purif. Technol. 104, 55–63. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.10.047

Walker, M., Banks, C.J., Heaven, S., 2009. "Development of a coarse membrane bioreactor for two-stage anaerobic digestion of biodegradable municipal solid waste". Water Sci. Technol. 59, 729–735. https://doi.org/10.2166/wst.2009.012

Wang, X.-M., Li, X.-Y., Huang, X., 2007. "Membrane fouling in a submerged membrane bioreactor (SMBR): Characterisation of the sludge cake ve its high filtration resistance". Sep. Purif. Technol. 52, 439–445. https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2006.05.025

Wang, Y.-K., Sheng, G.-P., Li, W.-W., Yu, H.-Q., 2012. "A pilot investigation into membrane bioreactor using mesh filter for treating low-strength municipal wastewater". Bioresour. Technol. 122, 17–21. https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2012.04.020

Wang, Z., Mei, X., Wu, Z., Ye, S., Yang, D., 2012. "Effects of biopolymer discharge from MBR mixture on sludge characteristics ve membrane fouling". Chem. Eng. J. 193-194, 77–87. https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.04.019

Wang, Z., Wu, Z., 2009. "Distribution ve transformation of molecular weight of organic matters in membrane bioreactor ve conventional activated sludge process". Chem. Eng. J. 150, 396–402. https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.018

Wang, Z., Wu, Z., Tang, S., 2009. "Characterization of dissolved organic matter in a submerged membrane bioreactor by using three-dimensional excitation ve emission matrix fluorescence spectroscopy". Water Res. 43, 1533–1540. https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.12.033

Wang, Z., Wu, Z., Yin, X., Tian, L., 2008. "Membrane fouling in a submerged membrane bioreactor (MBR) under sub-critical flux operation: Membrane foulant ve gel layer characterization". J. Memb. Sci. 325, 238–244. https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2008.07.035

Wang, Z., Wu, Z., Yu, G., Liu, J., Zhou, Z., 2006. "Relationship between sludge characteristics

ve membrane flux determination in submerged membrane bioreactors". J. Memb. Sci. 284, 87–94. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.07.006

Wu, Z., Wang, Q., Wang, Z., Ma, Y., Zhou, Q., Yang, D., 2010. "Membrane fouling properties under different filtration modes in a submerged membrane bioreactor". Process Biochem. 45, 1699–1706. https://doi.org/10.1016/j.procbio.2010.07.002

Xie, Z., Wang, Z., Wang, Q., Zhu, C., Wu, Z., 2014. "An anaerobic dynamic membrane bioreactor (AnDMBR) for landfill leachate treatment: Performance ve microbial community identification". Bioresour. Technol. 161, 29–39. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.014

Xu, M., Wen, X., Huang, X., Yu, Z., Zhu, M., 2013. "Mechanisms of membrane fouling controlled by online ultrasound in an anaerobic membrane bioreactor for digestion of waste activated sludge". J. Memb. Sci. 445, 119–126. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.06.006

Yurtsever, A., Calimlioglu, B., Görür, M., Çınar, Ö., Sahinkaya, E., 2016a. "Effect of NaCl concentration on the performance of sequential anaerobic ve aerobic membrane bioreactors treating textile wastewater". Chem. Eng. J. 287, 456–465. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.061

Yurtsever, A., Calimlioglu, B., Sahinkaya, E., 2017. "Impact of SRT on the efficiency ve microbial community of sequential anaerobic ve aerobic membrane bioreactors for the treatment of textile industry wastewater". Chem. Eng. J. 314, 378–387. https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.156

Yurtsever, A., Çınar, Ö., Sahinkaya, E., 2016b. "Treatment of textile wastewater using sequential sulfate-reducing anaerobic ve sulfide-oxidizing aerobic membrane bioreactors". J. Memb. Sci. 511, 228–237. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.03.044

Yurtsever, A., Sahinkaya, E., Aktaş, Ö., Uçar, D., Çınar, Ö., Wang, Z., 2015. "Performances of anaerobic ve aerobic membrane bioreactors for the treatment of synthetic textile wastewater". Bioresour. Technol. 192, 564–73. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.06.024

Zahrim, A.Y., Tizaoui, C., Hilal, N., 2011. "Coagulation with polymers for nanofiltration pre-treatment of highly concentrated dyes: A review". Desalination 266, 1–16. https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.08.012

Zhang, W., Jiang, F., 2018. “Membrane fouling in aerobic granular sludge (AGS)-membrane bioreactor (MBR): effect of AGS size”. Water Res. https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2018.07.069

Zhang, X., Wang, Z., Wu, Z., Lu, F., Tong, J., Zang, L., 2010. “Formation of dynamic membrane in an anaerobic membrane bioreactor for municipal wastewater treatment”. Chem. Eng. J. 165, 175–183. https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.09.013

Zhang, X., Wang, Z., Wu, Z., Wei, T., Lu, F., Tong, J., Mai, S., 2011. “Membrane fouling in an anaerobic dynamic membrane bioreactor (AnDMBR) for municipal wastewater treatment: Characteristics of membrane foulants ve bulk sludge”. Process Biochem. 46, 1538–1544. https://doi.org/10.1016/j.procbio.2011.04.002

Zhu, X., Wang, Z., Wu, Z., 2011. “Characterization of membrane foulants in a full-scale membrane bioreactor for supermarket wastewater treatment”. Process Biochem. 46, 1001–1009. https://doi.org/10.1016/j.procbio.2011.01.020

Zinadini, S., Vatanpour, V., Zinatizadeh, A.A., Rahimi, M., Rahimi, Z., Kian, M., 2015. “Preparation ve characterization of antifouling graphene oxide/polyethersulfone ultrafiltration membrane: Application in MBR for dairy wastewater treatment”. J. Water Process Eng. 7, 280–294. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.07.005

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Dr. Öğr. Üyesi ADEM YURTSEVER
Proje No:	117Y213
Proje Başlığı:	Anaerobik Dinamik Membran Biyoreaktör Kullanılarak Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtılması
Proje Türü:	3001 - Başlangıç AR-GE
Proje Süresi:	12
Araştırmacılar:	DENİZ UÇAR
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	HASAN KALYONCU Ü.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/03/2018 - 01/03/2019
Onaylanan Bütçe:	85497.0
Harcanan Bütçe:	75902.49

TÜBİTAK

Öz:	Yürütmüş olduğumuz projemizin amacı ise, tekstil endüstrisi atıksularının anaerobik dinamik MBR (AnDMBR) sistemiyle arıtılması ve filtrasyon özelliklerinin incelenmesidir. Çalışmada farklı işletim koşullarında arıtım performansı incelenmiş olup, ayrıca dinamik membran işletiminin en önemli unsuru olan kek oluşumu ve bunu etkileyen parametreler araştırılmıştır. Bunun yanısıra da tıkanmayı ve filtrayonu etkileyen hem kirletici parametreleri hem de reaktör içi çamurunun reolojik özellikleri belirlenmiştir. Proje iki aşamadan oluşmakta olup, ilk aşamada kısa süreli işletimle 3 farklı destek tabakasının performans denemeleri ve optimizasyon yapılmış olup, ikinci aşamada seçilen destek tabakasının uzun süreli işletimle performansı test edilmiştir. Yürütülen projede, birinci aşamada tekstil endüstrisi atıksuyunun anaerobik koşullarda yüksek oranlarda arıtılması sağlanmış olup, %95 oranında KOİ ve %96 oranında renk giderimleri elde edilmiştir. Yüksek oranlardaki arıtım performansının yanısıra yapılan çalışmada yüksek filtrasyon performansları da gözlenmiş olup, özellikle 20 µm dinamik membranda membranda vakum işleminin başlamasından kısa süre sonra çok düşük konsantrasyonlarda çıkış AKM elde edilmiştir. Özellikle stabil işletimde 1 mg-AKM/L seviyelerine kadar inmiştir. Yapılan farklı işletim strastejileriyle (kesikli gaz geri devri, SADm değerinin düşürülmesi, akının arttırılması) çıkış AKM konsantrasyonu düşürülmeye çalışılmış olup, 53 µm?de stabil olarak 10 mg-AKM/L?nin altında işletim sağlanabilmiştir. Çıkışta elde edilen düşük AKM konsantrasyonlarına bağlı olarak 20 µm gözenek boyutuna sahip dinamik membranda daha sık basınç artışı gözlense de yapılan gaz geri yıkamalarla AnDMBR ortalama 8.05±3.01 LMH akıda stabil bir şekilde işletilmiştir. Projenin ikinci aşamasında da ortalama %93 oranında KOİ giderimi ve yaklaşık %98 oranında renk giderimlerinin yanısıra, oldukça düşük seviyelerde çıkış AKM konsantrasyonları elde edilmiştir. Çalışmada, kek oluşumuna kadar geçen sürede çıkış AKM konsantrasyonu oldukça yüksek seviyelerde ölçülmüş olup, kek oluşumu ile birlikte hızlı bir şekilde 10 mg-AKM/L?nin altına düşmektedir. Sonuç olarak uzun süreli işletimde dinamik membran tarafından ortalama %99,8 oranında AKM giderimi/tutulması gerçekleştirilmiştir. Uzun süreli işletimde 175 günlük süreçte yalnızca 4 kez kimyasal yıkama yapılmış olup, 2 günde bir gerçekleştirilen 1 dakikalık gaz geri yıkamaları ile AnDMBR ortalama 8,65±1,72 LMH akıda stabil bir şekilde işletilmiştir. Projede ayrıca kirletici analizleri ve reaktör içi çamurunun reolojik özellikleri de incelenmiş olup, filtrasyon performansı ile ilişkilendirilmeye çalışılmıştır. Yapılan GPC analizlerinde reaktör içi numunesinde gözlenen piklerin süzüntü numunelerine kıyasla oldukça yüksek olduğu belirlenmiş olup, bu nedenle de gözlenen piklere ait moleküllerin konsantrasyonlarının süzüntüde azaldığı yani kek tarafından tutulduğu belirlenmiştir. EPS ve kek tabakasına ait GPC ölçümlerine bakıldığında ise her iki numunede de yüksek molekül ağırlığa sahip organik maddeler benzer elüsyon zamanlarında tespit edilmiş olup, bu nedenle bu maddelerin EPS kaynaklı olduğu söylenebilir. SEM taramalarında kek tabakasının gözeneksiz bir şekilde dinamik membran yüzeyini kapladığı ve buna bağlı olarak düşük çıkış AKM konsantrasyonları elde edildiği belirlenmiştir. Yapılan SEM-EDS ve ICP analizleri ile kek tabakasının oluşmasında inorganik maddelerin de önemli rol oynadığı tespit edilmiş olup, sülfat ilavesi neticesinde kek tabakasında Fe ve Cu elementlerinin sülfürle çökerek konsantrasyonlarının arttığı tespit edilmiştir. Çamur karakteristik testleri neticesinde ise filtrasyona karşı direncin artmasıyla filtrelenebilirliğin düştüğü gözlenmiştir. Sonuç olarak yapmış olduğumuz çalışmayla elde edilen sonuçlar neticesinde, AnDMBR?nin tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasında kullanılabileceği net bir şekilde ortaya konmuştur.
Anahtar Kelimeler:	Tekstil endüstrisi atıksuyu, dinamik membran biyoreaktör, anaerobik dinamik MBR, renk giderimi
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır
Projeden Yapılan Yayınlar:	1- PROCESS OPTIMIZATION AND FILTRATION PERFORMANCE OF AN ANAEROBIC DYNAMIC MEMBRANE BIOREACTOR TREATING TEXTILE WASTEWATERS (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),

TUBITAK