



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



DOKTORA TEZİ

**ŞEKERLEME ENDÜSTRİSİ ATIKSUYUNUN ANAEROBİK
MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE ARITIMI VE MEMBRAN
KİRLENME MEKANİZMALARININ İNCELENMESİ**

Gökhan BALCIOĞLU

**DANIŞMAN
Doç. Dr. Z. Beril ÖZÇELEP**

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Mühendisliği Programı

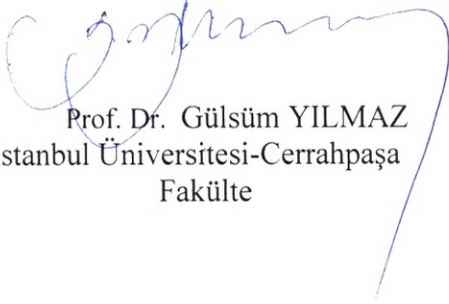
İSTANBUL-2019

Bu çalışma 05.07.2019 Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliğı Anabilim Dalı, Çevre Mühendisliğı Programı Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

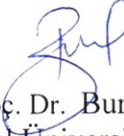
TEZ JÜRİSİ



Doç. Dr. Z. Beril ÖZÇELEP
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Fakülte



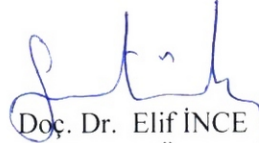
Prof. Dr. Gülsüm YILMAZ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Fakülte



Doç. Dr. Burcu ONAT
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Fakülte



Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAKÇI
Yıldız Teknik Üniversitesi
İnřaat Fakültesi



Doç. Dr. Elif İNCE
Gebze Teknik Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa’nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 23066 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Sekiz yıllık yükseköğrenim hayatım boyunca her anımda yanımda olan; bilgisi, tecrübesi ve yol göstericiliğiyle beni akademik hayata hazırlayan ve bundan sonraki yaşantımda da hizmet etmekten kıvanç duyacağım kıymetli hocam ve tez danışmanım Doç. Dr. Z. Beril ÖZÇELEP'e bana göstermiş olduğu insanüstü çabalarından ve sabrından dolayı sonsuz şükranlarımı sunarım. Tez danışmanımla birlikte öğrenim hayatım boyunca bana sundukları maddi ve manevi destekleri, sundukları akademik imkanları ile çalışmamda bana güç veren Prof. Dr. Gülsüm YILMAZ, Doç. Dr. Yasemin KAYA ve Doç. Dr. İlda VERGİLİ hocalarıma ayrı ayrı teşekkürü bir borç bilirim. Birlikte kocaman bir aile olduk ve eğitimim boyunca sizlerden edindiğim bilgi ve tecrübeler bana yol gösterici olacaktır. Sizler benim için her zaman özel bir yere sahip olacaksınız. Çalışmam boyunca metan ölçümleri için tüm imkanlarını seferber eden değerli hocam Doç. Dr. Atakan ÖNGEN'e, koliform analizlerinin gerçekleşmesinde çok kıymetli katkıları olan Prof. Dr. Tolga KAHRAMAN'a sonsuz teşekkürler.

Yükseköğrenim hayatım boyunca herşeyi beraber öğrendiğimiz, zorluklarla mücadele etmemde maddi manevi desteğini esirgemeyen ve ebediyyen dost olarak kalacağımız meslektaşım ve herşeyden de önemlisi dostum Yük. Müh. A. Murat BACAKSIZ'a sonsuz teşekkürler.

Tüm yaşantım boyunca bana gösterdikleri çaba, emek ve sabır için annem, babam ve ablama sonsuz şükranlarımı sunarım. Beni akademik yaşantıya girmeye teşvik eden, tecrübesinden her anımda istifade ettiğim kıymetli amcam Prof. Dr. İbrahim BALCIOĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim.

Temmuz 2019

Gökhan BALCIOĞLU

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
TABLO LİSTESİ.....	xiv
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xvi
ÖZET.....	xviii
SUMMARY	xx
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	6
2.1. ŞEKERLEME ENDÜSTRİSİ	6
2.1.1. Şekerleme Endüstrisi Atıksularının Özellikleri	9
2.1.2. Şekerleme Endüstrisi Atıksularının Arıtım Yöntemleri ve Literatürde Yapılan Çalışmalar	11
2.2. MEMBRAN BİYOREAKTÖRLER (MBR).....	15
2.3. ANAEROBİK MEMBRAN BİYOREAKTÖRLER (AnMBR)	18
2.3.1. Anaerobik Arıtma Prosesi.....	18
2.3.1.1. Anaerobik Arıtma Prosesi Üzerinde Etkili Olan Parametreler.....	20
2.3.2. AnMBR Konfigürasyonları	23
2.3.3. AnMBR Teknolojisinin Avantaj ve Dezavantajları	24
2.3.4. AnMBR Sistemlerinde Enerji Tüketimi	26
2.3.5. Gıda Endüstrisi Atıksularının AnMBR Sistemi ile Arıtımı Üzerine Yapılmış Çalışmalar	27
2.4. AnMBR SİSTEMLERİNDE KİRLLENME	29
2.4.1. Membran Kirlenmesinin Sınıflandırılması, Mekanizması ve Türleri	30
2.4.2. AnMBR Sisteminde Kirlenmeye Etki Eden Faktörler	33
2.4.2.1. Biyokütle Konsantrasyonu.....	34
2.4.2.2. Hidrolik Bekletme Süresi.....	36
2.4.2.3. Organik Yükleme Hızı (OYH)	36
2.4.2.4. Çamur Yaşı	36
2.4.2.4. Akı	37

2.4.3. Membranların Fiziksel ve Kimyasal Temizliği.....	38
2.4.4. Membran Kirlenmesinin Değerlendirilmesinde Otopsi Analizleri	40
2.5. AnMBR SİSTEMLERİNDE KİRLENMEYİ AZALTMAYA YÖNELİK KULLANILAN YÖNTEMLER.....	41
2.5.1. Sistemin Kritik Akı Altında İşletilmesi	42
2.5.2. Aktif Karbon Kullanımı.....	45
2.5.2.1. Toz Aktif Karbon (TAK)	45
2.5.2.2. Granül Aktif Karbon (GAK)	48
2.5.3. Geri Yıkama ve Dinlenme Uygulanması.....	51
2.5.4. Biyogaz ile Sıyırma Uygulaması.....	52
2.5.5. Kirlenme Kontrolünde Uygulanan Diğer Yöntemler	53
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	54
3.1. ÇALIŞMADA KULLANILAN ATIKSUYUN VE AŞI ÇAMURUNUN KARAKTERİZASYONU	54
3.1.1. Atıksu Karakterizasyonu.....	54
3.1.2. Aşı Çamuru Karakterizasyonu	55
3.2. ÇALIŞMADA KULLANILAN AnMBR SİSTEMİ, MEMBRAN MODÜLÜ VE MEMBRANIN ÖZELLİKLERİ.....	56
3.3. AnMBR SİSTEMİNİN İŞLETİM KOŞULLARI	59
3.4. BİYOKİMYASAL METAN POTANSİYELİ (BMP)	63
3.5. AKININ HESAPLANMASI	65
3.6. KRİTİK AKI DENEMELERİ.....	66
3.7. FİLTASYON DİRENÇLERİNİN VE BASINÇ ARTIŞ HIZLARININ HESAPLANMASI.....	67
3.8. ÇALIŞMADA KULLANILAN DENEYSEL YÖNTEMLER.....	69
3.8.1. pH	69
3.8.2. Asidite Tayini.....	69
3.8.3. Alkalinite Tayini	69
3.8.4. Klorür Tayini.....	69
3.8.5. Askıda Katı Madde (AKM) Tayini	69
3.8.6. Uçucu Askıda Katı Madde (UAKM) Tayini	69
3.8.7. Toplam Katı Madde (TKM) Tayini.....	70
3.8.8. Toplam Uçucu Katı Madde (TUKM).....	70
3.8.9. Toplam Kjeldal Azotu (TKN) Tayini	70
3.8.10. Toplam Fosfor Tayini	70
3.8.11. Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ ₅) Tayini	70

3.8.12. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Tayini	70
3.8.13. Viskozite Tayini	70
3.8.14. Göreceli Hidrofobisite Tayini	71
3.8.15. Boyut Dağılımı Tayini	71
3.8.16. Hücre Dışı Polimerik Madde (EPS) ve Çözülmüş Mikrobiyal Madde (SMP) Ekstraksiyonu.....	72
3.8.17. Protein Tayini.....	72
3.8.18. Karbonhidrat Tayini	73
3.8.19. Toplam Uçucu Yağ Asidi (UYA)	74
3.8.20. Bakteriyel ve Arkeal Komünite Analizi	75
3.9. MEMBRAN KİRLENMESİNİN DEĞERLENDİRİLMESİNDE KULLANILAN ANALİZLER.....	77
3.9.1. Çevresel Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi (ESEM).....	77
3.9.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi.....	77
3.9.3. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM)	78
3.9.4. Konfokal Mikroskop Analizi	79
3.9.5. Temas Açısı Analizi	79
3.9.6. Zeta Potansiyeli Analizi.....	80
4. BULGULAR.....	81
4.1. AnMBR SİSTEMİNİN SONSUZ ÇAMUR YAŞINDA İŞLETİLMESİ.....	81
4.1.1. Şekerleme Atıksuyunun Biyokimyasal Metan Potansiyeli.....	81
4.1.2. Farklı OYH Değerlerinde İşletilen AnMBR Sisteminin Arıtma Performansının Değerlendirilmesi	85
4.1.2.1. KOİ Konsantrasyonu Değişimi	85
4.1.2.2. Metan Üretimi.....	88
4.1.2.3. Alkalinite, pH ve ORP Değişimi	95
4.1.2.4. Uçucu Yağ Asidi (UYA) Konsantrasyonu Değişimi.....	97
4.1.2.5. Biyokütle Değişimi	99
4.1.3. Farklı OYH Değerlerinde İşletilen AnMBR Sisteminde Membran Filtrasyon Performansının Değerlendirilmesi	101
4.1.3.1. Akı, TMP ve Basınç Artış Hızı Değişimleri	101
4.1.3.2. Filtrasyon Dirençlerinin Değişimi.....	105
4.1.3.3. EPS ve SMP Konsantrasyonlarının Değişimi	106
4.1.3.4. Hidrofobisite ve Viskozite Değişimleri.....	108
4.1.3.5. Boyut Dağılımı Değişimi	109
4.1.4. Farklı OYH Değerlerinde Elde Edilen Sonuçların Değerlendirilmesi	110

4.1.5. Membran Kirlenme Mekanizmalarının Değerlendirilmesi.....	112
4.1.5.1. <i>Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi Sonuçları ...</i>	113
4.1.5.2. <i>ESEM-EDX Analizi Sonuçları</i>	115
4.1.5.3. <i>Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) Analizi Sonuçları.....</i>	119
4.1.5.4. <i>Temas Açısı Ölçümü Sonuçları.....</i>	120
4.1.5.5. <i>Konfokal Mikroskop Analizi Sonuçları</i>	120
4.1.6. Kritik Akının Belirlenmesi	121
4.1.7. Kritik Akı Altında İşletilen AnMBR Sisteminin Arıtma Performansının Değerlendirilmesi	123
4.1.7.1. <i>KOI Konsantrasyonu Değişimi.....</i>	124
4.1.7.2. <i>Metan Üretimi.....</i>	124
4.1.7.3. <i>Biyokütle Değişimi</i>	125
4.1.8. Kritik Akı Altında İşletilen AnMBR Sisteminde Membran Filtrasyon Performansının Değerlendirilmesi	126
4.1.8.1. <i>Akı, TMP ve Basınç Artış Hızı Değişimleri</i>	126
4.1.8.2. <i>Filtrasyon Dirençlerinin Değişimi.....</i>	130
4.1.8.3. <i>EPS ve SMP Konsantrasyonlarının Değişimi</i>	131
4.1.8.4. <i>Temas Açısı Ölçümü Sonuçları.....</i>	133
4.1.8.5. <i>Farklı Akı Koşullarında Elde Edilen Sonuçların Kıyaslanması.....</i>	135
4.2. AnMBR SİSTEMİNİN FARKLI ÇAMUR YAŞLARINDA GAK İLAVELİ VE GAK İLAVESİZ OLARAK İŞLETİLMESİ.....	136
4.2.1. Farklı ÇY Değerlerinde GAK İlavesiz ve İlaveli Olarak İşletilen AnMBR Sisteminin Arıtma Performansının Değerlendirilmesi	136
4.2.2.1. <i>KOI Konsantrasyonu Değişimi.....</i>	136
4.2.2.2. <i>Metan Üretimi.....</i>	139
4.2.2.3. <i>Biyokütle Değişimi</i>	140
4.2.2. Farklı ÇY Değerlerinde İşletilen AnMBR Sisteminde Membran Filtrasyon Performansının Değerlendirilmesi	142
4.2.2.1. <i>Akı, TMP ve Basınç Artış Hızı Değişimleri</i>	142
4.2.2.2. <i>Filtrasyon Dirençlerinin Değişimi.....</i>	145
4.2.2.3. <i>EPS ve SMP Konsantrasyonlarının Değişimi</i>	148
4.2.2.4. <i>Hidrofobisite ve Viskozite Değişimleri.....</i>	150
4.2.2.5. <i>Boyut Dağılımı Değişimi</i>	151
4.2.3. Farklı ÇY Değerlerinde Elde Edilen Sonuçların Değerlendirilmesi	152
4.2.4. Membran Kirlenme Mekanizmalarının Değerlendirilmesi.....	154
4.2.4.1. <i>Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi Sonuçları ...</i>	155

4.2.4.2. ESEM-EDX Analizi Sonuçları	157
4.2.4.3. Zeta Potansiyeli Sonuçları	164
4.2.4.4. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) Analizi Sonuçları.....	165
4.2.3.5. Temas Açısı Ölçümü Sonuçları.....	167
4.2.4.6. Konfokal Mikroskop Analizi Sonuçları	168
4.2.5. GAK İlaveli AnMBR Sistemi ile Elde Edilen Süzüntünün Sulama Suyu Olarak Kullanımı.....	170
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	173
KAYNAKLAR.....	190
EKLER.....	207
ÖZGEÇMİŞ	208

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Bazı şekerleme endüstrisi ürünlerinin üretim şeması (Toröz ve diğ., 1997).....	7
Şekil 2.2: Çikolata üretimine ait akım şeması (Ersahin ve diğ., 2011).....	8
Şekil 2.3: Yumuşak şekerleme üretiminde atıksuyun oluşma süreci.....	9
Şekil 2.4: Dahili ve harici mbr sistemleri.....	16
Şekil 2.5: Anaerobik süreç.....	19
Şekil 2.6: Harici ve dahili AnMBR reaktörler.....	24
Şekil 2.7: Membran kirlenmesinin sınıflandırılması (Meng ve diğ., 2009).....	30
Şekil 2.8: Membran kirlenme mekanizması.....	31
Şekil 2.9: Membran kirlenmesinde etkili olan parametreler (Bagheri ve Mirbagheri, 2018).....	33
Şekil 2.10: Biyokütle üzerinde etkili olan parametreler (Lei ve diğ., 2018).....	34
Şekil 2.11: Akı ve TMP arasındaki ilişki (Le Clech ve diğ., 2003).....	43
Şekil 3.1: Tez çalışmasında kullanılan AnMBR sisteminin şematik gösterimi.....	56
Şekil 3.2: Tez çalışmasında kullanılan AnMBR sisteminin fotoğrafı.....	57
Şekil 3.3: Çalışmada kullanılan membran modülü.....	59
Şekil 3.4: BMP deneyine ait şematik gösterim.....	64
Şekil 3.5: Brookfield marka viskozimetre cihazı.....	71
Şekil 3.6: Malvern master sizer 2000.....	72
Şekil 3.7: Çalışmada kullanılan standart protein grafiği.....	73
Şekil 3.8: Çalışmada kullanılan standart karbonhidrat grafiği.....	73
Şekil 3.9: Philips XL30 ESEM-FEG/EDAX SEM cihazı.....	77
Şekil 3.10: Perkin elmer marka fırın cihazı.....	78
Şekil 3.11: Digital instruments nanoscope IV afm cihazı.....	78

Şekil 3.12: KSV CAM 101 temas açısı ölçüm cihazı.	80
Şekil 4.1: BMP deneyinde farklı KOİ içeren atıksularda zamana bağlı ölçülen kümülatif metan hacimleri.	82
Şekil 4.2: Süzüntü ve reaktörde KOİ konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi.	85
Şekil 4.3: AnMBR sisteminde ölçülen metan miktarlarının OYH'ye bağlı değişimi.	88
Şekil 4.4: Ham aşı çamurunda bakteriyel komünitenin dağılımı.	90
Şekil 4.5: OYH 6.6 kg KOİ/m ³ ·gün koşuluna ait çamurda bakteriyel komünitenin dağılımı.	90
Şekil 4.6: OYH 7.9 kg KOİ/m ³ ·gün koşuluna ait çamurda bakteriyel komünitenin dağılımı.	91
Şekil 4.7: Ham aşı çamurunda arkeal komünitenin dağılımı.	93
Şekil 4.8: OYH 6.6 kg KOİ/m ³ ·gün koşuluna ait çamurda arkeal komünitenin dağılımı.	93
Şekil 4.9: OYH 7.9 kg KOİ/m ³ ·gün koşuluna ait çamurda arkeal komünitenin dağılımı.	94
Şekil 4.10: Süzüntüde pH ve alkalinitenin zamana bağlı değişimi.	96
Şekil 4.11: AnMBR sisteminde ORP'nin zamana bağlı değişimi.	97
Şekil 4.12: Reaktörde ve süzüntüde UYA konsantrasyonlarının OYH'ye bağlı değişimi.	98
Şekil 4.13: Kararlı hallerde reaktörde elde edilen numunelere ait GC sonuçları.	99
Şekil 4.14: AnMBR sisteminde AKM ve UAKM'nin zamana bağlı değişimi.	100
Şekil 4.15: AnMBR sisteminde akı ve TMP'nin zamana bağlı değişimi.	101
Şekil 4.16: Kirli membran ve kimyasal olarak temizlenmiş membran.	103
Şekil 4.17: AnMBR sisteminde basınç artış hızının zamana bağlı değişimi.	104
Şekil 4.18: AnMBR sisteminde toplam filtrasyon direncinin zamana bağlı değişimi.	105
Şekil 4.19: AnMBR sisteminde filtrasyon direnç türlerinin OYH'ye bağlı değişimi.	106
Şekil 4.20: AnMBR sisteminde EPS ve SMP'nin zamana bağlı değişimi.	107
Şekil 4.21: AnMBR sisteminde hidrofobisite ve viskozitenin OYH'ye bağlı değişimi.	109
Şekil 4.22: AnMBR sisteminde partikül boyut dağılımının OYH'ye bağlı değişimi.	110
Şekil 4.23: Temiz, kirli ve yüzeyi sıyrılmış membranlara ait FTIR spektrumları.	113

Şekil 4.24: Temiz, kirli, sıyrılmış membranların fotoğrafları.	115
Şekil 4.25: Temiz, kirli ve sıyrılmış membran yüzeyine ait ESEM görüntüleri.	116
Şekil 4.26: Temiz, kirli ve sıyrılmış membran kesitine ait ESEM görüntüleri.	117
Şekil 4.27: Kirli ve sıyrılmış membranlara ait EDX spektrumları.	118
Şekil 4.28: Temiz, kirli ve sıyrılmış membrana ait AFM görüntüleri.	119
Şekil 4.29: Kirli ve yüzeyi sıyrılmış membranlara ait konfokal mikroskopi görüntüleri. ...	121
Şekil 4.30: Kritik akı denemelerinde elde edilen TMP'nin akıya bağlı değişimi.	122
Şekil 4.31: Kritik akı denemelerinde elde edilen basınç artış hızının akıya bağlı değişimi.	123
Şekil 4.32: Süzüntü ve reaktörde KOİ konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi.	124
Şekil 4.33: Farklı akılarda ölçülen metan miktarlarının zamana bağlı değişimi.	125
Şekil 4.34: Farklı akılarda AKM ve UAKM'nin zamana bağlı değişimi.	126
Şekil 4.35: Farklı akılarda akı ve TMP'nin zamana bağlı değişimi.	127
Şekil 4.36: Farklı akılarda basınç artış hızının zamana bağlı değişimi.	128
Şekil 4.37: AnMBR sisteminde ortalama TMP ve basınç artış hızının akıya bağlı değişimi.	129
Şekil 4.38: Farklı akılarda toplam filtrasyon direncinin zamana bağlı değişimi.	130
Şekil 4.39: Farklı akılarda filtrasyon direnç türlerinin akıya bağlı değişimi.	131
Şekil 4.40: Farklı akılarda reaktördeki EPS ve SMP'nin zamana bağlı değişimi.	132
Şekil 4.41: Membran kek tabakasındaki EPS ve SMP'lerin akıya bağlı değişimi.	133
Şekil 4.42: Farklı akılarda AnMBR sisteminde elde edilen kirli ve sıyrılmış membranlar.	134
Şekil 4.43: KOİ konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi, (a) süzüntü, (b) reaktör.	137
Şekil 4.44: AnMBR sisteminde ölçülen metan miktarlarının zamana bağlı değişimi.	139
Şekil 4.45: AnMBR sisteminde AKM ve UAKM'nin zamana bağlı değişimi, (a) GAK ilavesiz, (b) GAK ilaveli.	141
Şekil 4.46: Akı ve TMP'nin zamana bağlı değişimi, (a) GAK ilaveli, (b) GAK ilavesiz.	143
Şekil 4.47: AnMBR sisteminde basınç artış hızının zamana bağlı değişimi.	144

Şekil 4.48: AnMBR sisteminde toplam filtrasyon direncinin zamana bağlı değişimi.	146
Şekil 4.49: AnMBR sisteminde filtrasyon direnç türlerinin değişimi.	147
Şekil 4.50: Reaktörde EPS ve SMP'nin zamana bağlı değişimi, (a) GAK ilavesiz, (b) GAK ilaveli.	148
Şekil 4.51: Membran kek tabakalarındaki EPS ve SMP konsantrasyonları.	149
Şekil 4.52: AnMBR sisteminde hidrofobisite ve viskozitenin OYH'ye bağlı değişimi, (a) GAK ilavesiz, (b) GAK ilaveli.	150
Şekil 4.53: AnMBR sisteminde partikül boyut dağılımının ÇY'ye bağlı değişimi.	152
Şekil 4.54: Temiz, kirli ve yüzeyi sıyrılmış membranlara (GAK ilavesiz) ait FTIR spektrumları.	155
Şekil 4.55: Temiz, kirli ve yüzeyi sıyrılmış membranlara (GAK ilaveli) ait FTIR spektrumları.	156
Şekil 4.56: Temiz, GAK ilavesiz ve GAK ilaveli kirli membranların fotoğrafları.	158
Şekil 4.57: Temiz, kirli ve yüzeyi sıyrılmış membranların kesitine ait ESEM görüntüleri.	159
Şekil 4.58: Temiz, kirli ve yüzeyi sıyrılmış membranların yüzeyine ait ESEM görüntüleri.	161
Şekil 4.59: Kirli ve sıyrılmış membranlara ait EDX spektrumları, (a) GAK ilaveli, (b) GAK ilavesiz.	162
Şekil 4.60: Temiz, kirli ve sıyrılmış membrana ait AFM görüntüleri.	166
Şekil 4.61: Kirli ve yüzeyi sıyrılmış membranlara ait konfokal mikroskopi görüntüleri. ...	169

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Türkiye’de 2006-2013 yıllarında şekerleme üretimi (ton).	6
Tablo 2.2: Şekerleme endüstrisi atıksuyu karakterizasyonları.	10
Tablo 2.3: Kondenzasyon suları ile seyrelme olmadığı koşullar için deşarj limitleri.	11
Tablo 2.4: Kondenzasyon suları ile seyrelme olduğu koşullar deşarj limitleri.	11
Tablo 2.5: Dahili ve harici mbr sistemlerinin kıyaslanması.	17
Tablo 2.6: Anaerobik arıtma için gerekli makro ve mikro besi elementleri.	22
Tablo 2.7: AnMBR ve MBR sistemlerinin kıyaslanması.	25
Tablo 2.8: Çeşitli gıda endüstrilerine ait atıksuların karakterizasyonu (Rajagopal ve diğ., 2013).	27
Tablo 2.9: Bazı gıda atıksularının AnMBR ile arıtımı üzerine yapılmış çalışmalar.	28
Tablo 2.10: İşletme parametrelerinin membran kirlenmesi üzerine etkileri (Lin ve diğ., 2013).	38
Tablo 2.11: Membranların kimyasal temizliğinde kullanılan kimyasal maddeler.	39
Tablo 2.12: Membran otopsi analizlerinde kullanılan bazı analiz yöntemleri.	41
Tablo 2.13: Literatürde AnMBR ile kritik akı uygulanan çalışmalar.	44
Tablo 2.14: TAK’ın membran kirlenmesi üzerindeki etkisinin araştırıldığı çalışmalar.	46
Tablo 2.15: Geri yıkama ve dinlenme uygulanan AnMBR çalışmaları (Shin ve Bae, 2018).	51
Tablo 3.1: Tez kapsamında kullanılan atıksuların karakterizasyonu.	54
Tablo 3.2: Atıksudaki makro ve mikro besi elementleri konsantrasyonları.	55
Tablo 3.3: Çalışmada kullanılan aşı çamurunun karakterizasyonu.	55
Tablo 3.4: Çalışmada kullanılan membranın teknik özellikleri.	59
Tablo 3.5: AnMBR sisteminde OYH çalışmalarına ait işletme koşulları.	61
Tablo 3.6: AnMBR sisteminde kritik akı çalışmasına ait işletme koşulları.	62

Tablo 3.7: AnMBR sisteminde çamur yaşı çalışmalarına ait işletme koşulları.	62
Tablo 3.8: Çalışmada kullanılan GAK'ın özellikleri.	63
Tablo 3.9: Tez çalışması süresince uygulanan deney programı.	63
Tablo 4.1: BMP deneyi sonunda ölçülen pH, KOİ ve metan değerleri.	83
Tablo 4.2: Bakteriyel komünite oranlarının şube bazında kıyaslanması.	91
Tablo 4.3: Arkeal komünite oranlarının takım bazında kıyaslanması.	94
Tablo 4.4: Membran kekindeki EPS ve SMP konsantrasyonları.	108
Tablo 4.5: Farklı OYH değerlerinde elde edilen sonuçların karşılaştırılması.	111
Tablo 4.6: Membranlara ait temas açısı değerleri.	120
Tablo 4.7: Farklı akılara ait membranlarda ölçülen temas açısı değerleri.	134
Tablo 4.8: Farklı akı koşullarında elde edilen sonuçların karşılaştırılması.	135
Tablo 4.9: Farklı ÇY değerlerinde GAK ilavesiz ve ilaveli elde edilen sonuçların karşılaştırılması.	153
Tablo 4.10: Membranlara ait zeta potansiyeli sonuçları.	164
Tablo 4.11: Membranlara ait temas açısı değerleri.	167
Tablo 4.12: AnMBR süzüntü suyu kalitesinin geri kazanılmış suyun kalitesi ile karşılaştırılması.	170
Tablo 4.13: AnMBR süzüntü suyu kalitesinin sulama suyunun kimyasal kalitesi ile karşılaştırılması.	171
Tablo 4.14: AnMBR süzüntü suyu kalitesinin sulama sularındaki maksimum ağır metal ve toksik elementlerin konsantrasyonları ile karşılaştırılması.	172

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler

Açıklama

ΔG	: Serbest enerji salınımı (kJ/mol)
a	: Distilatta toplanan uçucu yağ asidi konsantrasyonu (mg/L)
b	: Standart çözeltideki uçucu yağ asidi konsantrasyonu (mg/L)
f	: Geri kazanım faktörü
dP/dt	: Basınç artış hızı (mbar/dak.)
OD_{ilk}	: İlk optik yoğunluk (nm)
OD_{son}	: Son optik yoğunluk (nm)
R_a	: Membran yüzeyindeki ortalama pürüzlülük değeri (nm)
p	: Membran yüzey alanındaki ölçüm yapılan noktaların sayısı
R_c	: Kek direnci (m^{-1})
R_m	: Membran direnci (m^{-1})
R_p	: Por direnci (m^{-1})
R_{rms}	: membran yüzeyindeki ortalama pürüzlülüğün standart sapması (nm)
R_T	: Toplam direnç (m^{-1})
R_z	: Membran yüzeyindeki en yüksek ve düşük beş noktanın ortalaması (nm)
TMP_b	: Her bir akı kademesindeki döngü başındaki trans membran basıncı (mbar)
TMP_f	: Döngü sonu trans membran basıncı (mbar)
TMP_i	: Döngü başlangıcı trans membran basıncı (mbar)
TMP_{ort}	: Ortalama trans membran basıncı (mbar)
TMP_s	: Her bir akı kademesindeki döngü sonu trans membran basıncı (mbar)
z_{cu}	: Membran yüzeyinde belli bir noktadaki yükseklik (nm)
z_{av}	: Membran yüzeyinde belli bir noktadaki yüksekliklerin ortalaması (nm)

Kısaltmalar

Açıklama

AFM	: Atomik kuvvet mikroskopisi
AnMBR	: Anaerobik membran biyoreaktör
AKM	: Askıda katı madde
BOİ	: Biyokimyasal oksijen ihtiyacı
BMP	: Biyokimyasal metan potansiyeli

ÇY	: Çamur yaşı
EDX	: Enerji yayımlımlı X-Işını
ESEM	: Çevresel taramalı elektron mikroskopisi
EPS	: Hücre dışı polimerik madde
F/M	: Besi/mikroorganizma oranı
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HBS	: Hidrolik bekletme süresi
GAK	: Granül aktif karbon
İSKİ	: İstanbul su ve kanılaşasyon idaresi
KOI	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
PAK	: Poli alüminyum klorür
SKKY	: Su kirliliği kontrolü yönetmeliği
SMP	: Çözünmüş mikrobiyal ürün
TAK	: Toz aktif karbon
TKN	: Toplam kjheldal azotu
TKM	: Toplam katı madde
TUKM	: Toplam uçucu katı madde
TMP	: Trans membran basıncı
TP	: Toplam fosfor
TÜİK	: Türkiye istatistik kurumu
MBR	: Membran biyoreaktör
NGS	: Yeni nesil dizileme
OYH	: Organik yükleme hızı
ORP	: İndirgenme yükseltgenme potansiyeli
UAKM	: Uçucu askıda katı madde
UYA	: Uçucu yağ asidi
ZSF	: Balık biyodeneyi

ÖZET

DOKTORA TEZİ

ŞEKERLEME ENDÜSTRİSİ ATIKSUYUNUN ANAEROBİK MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE ARITIMI VE MEMBRAN KİRLENME MEKANİZMALARININ İNCELENMESİ

Gökhan BALCIOĞLU

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Z. Beril ÖZÇELEP

Bu tez çalışmasında anaerobik membran biyoreaktör (AnMBR) sisteminde şekerleme atıksuyunun artımında çeşitli işletme parametrelerin (organik yükleme hızı, çamur yaşı, akı) arıtma ve filtrasyon performansı üzerindeki etkileri araştırılarak uygun arıtma koşullarının belirlenmesi ve GAK ilavesi ile membran kirlenmesinin azaltılması amaçlanmıştır. AnMBR prosesi ile belirlenen uygun işletme şartları altında elde edilen süzöntü suyunun tarımsal sulama suyu olarak kullanımı da değerlendirilmiştir. Çalışmada, farklı koşullar altında meydana gelen membran kirlenmesi membran otopsi analizleri ile detaylı şekilde incelenmiş ve kirlenmede etkili olan mekanizmalar açıklanmıştır. Çalışmanın ilk bölümünde biyometan potansiyeli denemeleri (BMP) ile şekerleme atıksuyunun metan üretim potansiyeli belirlenmiş ve atıksuyun AnMBR sistemi ile sonsuz çamur yaşıda farklı organik yükleme hızlarındaki (OYH: 1.1, 2.2, 4.4, 6.6 ve 7.9 kg KOİ/m³·gün) arıtılabilirliği araştırılmıştır. Bu bölümde AnMBR sistemi pH 7 ve 35 °C sıcaklık değerinde 247 gün süre ile işletilmiştir. İşletme süresi sonunda membranda otopsi analizleri ile kirlenme mekanizmaları açıklanmaya çalışılmıştır. Ayrıca, bu bölümde kritik akı değeri belirlenerek AnMBR sistemi, belirlenen kritik akı değerinin altındaki farklı akı değerlerinde işletilerek akının AnMBR arıtma ve filtrasyon performansı üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Farklı OYH koşullarında işletilen AnMBR sisteminde artan OYH ile üretilen metan miktarı da artmıştır (1.2 L–6.8 L). OYH artışı ile birlikte basınç ve basınç artış hızlarında da artış tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar bir arada değerlendirilerek özellikle AnMBR filtrasyon performansı göz önüne alındığında OYH

4.4 kg KOİ/m³·gün koşulları altında AnMBR sisteminin işletiminin verimli olduğu belirlenmiştir. Farklı OYH değerlerinde AnMBR sisteminin işletimi sonunda sistemden çıkarılan kirli ve sıyrılmış membranlarda yapılan ESEM-EDX (Çevresel taramalı elektron mikroskobu), FTIR (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi), AFM (Atomik kuvvet mikroskopisi) ve konfokal mikroskop analizleri neticesinde membranda kek tabakası kirlenmesinin baskın olduğu, kirlenmenin çoğunlukla organik kökenli olduğu ve kek tabakasının fiziksel olarak membran yüzeyinden tamamen giderilemediği belirlenmiştir. Bu aşamada gerçekleştirilen kritik akı denemelerinde kiritik akı 9 L/m²·saat olarak tespit edilmiştir. Kritik akı altındaki üç farklı akı değerinde (4.5, 6 ve 7.5 L/m²·saat) ve sabit OYH 4.4 kg KOİ/m³·gün koşulunda işletilen AnMBR sisteminde farklı akı değerlerinin arıtma ve membran filtrasyon performansına etkisi belirlenmiştir. Farklı akılarda KOİ giderimi süzüntüde %99 olarak gerçekleşmişken metan üretimleri 5300–5400 mL/gün aralığında seyretmiştir. Akı artışı ile birlikte TMP değerinin 500 mbar seviyesinden 650 mbar seviyesine yükseldiği ve por direncinin (R_p) de %25'ten %30'a yükseldiği belirlenmiştir. Membran filtrasyon performansı göz önüne alındığında 6 L/m²·saat akı koşulları altında AnMBR sisteminin işletiminin verimli olduğu belirlenmiştir. Çalışmanın ikinci bölümünde 4.4 kg KOİ/m³·gün OYH ve 6 L/m²·saat koşulları altında işletilen AnMBR sisteminde çamur yaşı (60 ve 30 gün) ve granül aktif karbon (GAK) ilavesinin AnMBR'nin arıtma ve filtrasyon performansı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Çamur yaşı değerinin azalması ile GAK ilavesiz ve GAK ilaveli koşullarda süzüntü ve reaktör KOİ konsantrasyonlarında artış, üretilen metan miktarlarında ise azalma meydana gelmiştir. ÇY değerinin 60 günden 30 güne düşürülmesi ile GAK ilavesiz ve GAK ilaveli koşullarda TMP değerleri sırası ile 535, 475, 450, 440 mbar olarak bulunmuştur. Çamur yaşının 60 günden 30 güne düşürülmesinin AnMBR sisteminde özellikle por direncinde artışa neden olduğu belirlenmiştir. R_p değeri GAK ilavesiz koşullarda %22'den %30'a, GAK ilaveli koşullarda ise %16'dan %19'a yükselmiştir. Aynı çamur yaşında GAK ilavesinin AnMBR sisteminin arıtma performansında (KOİ konsantrasyonunda azalma ve metan üretiminde artış) ve filtrasyon performansında iyileşmeye (TMP, toplam filtrasyon direnci ve por direnci yüzdesi, EPS ve SMP konsantrasyonunda azalma) neden olduğu belirlenmiştir. Daha iyi arıtma ve filtrasyon performansının elde edildiği 60 gün çamur yaşı değerlerinde GAK ilavesiz ve ilaveli koşullara ait membranlarda yapılan otopsi analizleri sonucunda (FTIR, konfokal mikroskopi, zeta potansiyeli, AFM, temas açısı) GAK ilavesi ile kirli membran yüzeyinde daha gevşek, sıyrılabilir özellikte ve daha düşük kalınlığına sahip bir kek tabakasının meydana geldiği belirlenmiştir. GAK ilavesinin membranda kek tabakası oluşumunu azalttığı ve GAK ilaveli kirli ve sıyrılmış membranın temiz membrana yakın özelliklere sahip olduğu tespit edilmiştir. Tez çalışmasında sonuç olarak şekerleme endüstrisi atıksularının AnMBR sistemi ile belirlenen uygun işletme şartları altında (OYH: 4.4 kg KOİ/m³·gün, akı: 6 L/m²·saat, ÇY: 60 gün) tarımsal sulamaya uygun süzüntü suyu kalitesi elde edilerek arıtılabileceği belirlenmiştir. Ayrıca, GAK ilavesinin arıtma performansını artırmada ve membranda oluşan kirlenmeyi azaltmada başarılı olduğu belirlenmiştir.

Temmuz 2019, 230 sayfa.

Anahtar kelimeler: Anaerobik membran biyoreaktör, şekerleme endüstrisi atıksuyu, membran kirlenmesi, granül aktif karbon.

SUMMARY

Ph.D. THESIS

TREATMENT OF CONFECTIONERY INDUSTRY WASTEWATER USING ANAEROBIC MEMBRANE BIOREACTOR AND INVESTIGATION OF MEMBRANE FOULING MECHANISM

Gökhan BALCIOĞLU

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Environmental Engineering

Supervisor : Assist. Prof. Dr. Z. Beril ÖZÇELEP

The aim of the study is to investigate the effects of various operating parameters such as organic loading rate (OLR), solid retention time (SRT) and flux on the the confectionery wastewater treatment and filtration performance of anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) and to determine the appropriate treatment conditions and to mitigate membrane fouling by GAC addition. In addition, the use of permeate as a agricultural irrigation water under optimum operating conditions for AnMBR process was evaluated. In this study, membrane fouling occurred under different conditions was investigated by membrane autopsy analysis and the fouling mechanisms were identified. In the first part of the study, methane production potential of confectionery wastewater was determined by biomethane potential experiments (BMP). The treatability of confectionery wastewater by AnMBR system at different organic loading rates (OLRs) and infinite sludge retention time was investigated. In this part of the study, the AnMBR system was operated at pH 7 and 35 °C for 247 days. In addition, critical flux was determined by critical flux experiments and AnMBR system was operated at different flux values below the determined critical flux value. The effects of different flux values on the AnMBR treatment and filtration performance were determined. In the AnMBR system operated under different OLR conditions, at the OLR increased amount of the the

methane increased (1.2 L–6.8 L). With the increase in OLR, trans membrane pressure (TMP) and fouling rate increased. As the results were evaluated, the operation of the AnMBR system was found to be efficient under OLR 4.4 kg COD/m³·day conditions considering AnMBR filtration performance. At the end of the operation of the AnMBR system, ESEM-EDX (Environmental scanning electron microscopy), FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy), AFM (Atomic force microscopy) and confocal microscopy analyzes were performed on the fouled and stripped membranes. It was determined that cake layer formation was dominant on the membrane surface, the cake layer was consist of organic pollutant and it could not be completely removed from the membrane surface physically. After this part of the study, the critical flux was determined as 9 L/m²·h. The effect of different flux values below critical flux on wastewater treatment and membrane filtration performance was determined for three different flux values (4.5, 6 and 7.5 L/m²·h) and at constant OLR (4.4 kg COD/m³·day). COD removal was 99% in the permeate and methane production was in the range of 5300–5400 mL/day. TMP value increased from 500 mbar to 650 mbar with increasing flux and the ratio of pore resistance (R_p) increased from 25% to 30%. Considering the membrane filtration performance, it was determined that the operation of AnMBR system was efficient under 6 L/m²·h flux conditions. In the second part of the study, the effects of SRT (60 and 30 days) and granular activated carbon (GAC) addition on the wastewater treatment and filtration performance of AnMBR were investigated at OLR 4.4 kg COD/m³·day and flux 6 L/m²·h. As the SRT decreased, permeate and reactor COD concentrations increased and the amount of methane decreased under without GAC and with GAC conditions. It was determined that reducing SRT from 60 days to 30 days caused an increase in pore resistance. The ratio of R_p increased from 22% to 30% at without GAC and from 16% to 19% at with GAC. The addition of GAC at the same SRT was found to cause an improvement in the wastewater treatment performance (decrease in COD concentration and increase in methane production) and filtration performance of the AnMBR system (decrease in TMP, total filtration resistance and pore resistance, EPS and SMP concentration). AnMBR system was operated more efficiently in SRT 60 days with GAC conditions. Considering autopsy analyzes performed on membranes (FTIR, confocal microscopy, zeta potential, AFM, contact angle) , GAC addition caused to looser and lower thickness cake layer. Also, the cake layer was found to be removable from membrane surface easily. It has been determined that the addition of GAC reduces the cake layer on the membrane and fouled and stripped membrane properties with GAC addition have close to the clean membrane. As a result, it was determined that the wastewater of the confectionery industry could be treated under optimum operating conditions by the AnMBR system (OLR: 4.4 kg COD/m³·day, flux: 6L/m²·h, SRT: 60 days). The permeate obtained at appropriate operating conditions was suitable for agricultural irrigation. The addition of GAC was found to be successful in improving the treatment performance and reducing the membrane fouling.

July 2019, 230. pages.

Keywords: Anaerobic membrane bioreactor, confectionery wastewater, membrane fouling, granular activated carbon.

1. GİRİŞ

Ülkemizde ve dünyada geniş bir alanda üretim yapan endüstri dallarından biri olan gıda endüstrisine ait birçok alt sektör mevcut olup bunlardan bir tanesi de şekerleme endüstrisidir. Şekerleme endüstrisinde, çikolata, lokum, jelibon, akide şekeri, şekerli/şekersiz sakız, yumuşak dolgulu/dolgunsuz şekerleme gibi ürünler üretilmektedir. Ülkemizde 1924 yılında ilk olarak bisküvi üretimi ile başlayan ve sonrasında bisküvi, çikolatalı ve şekerli mamuller üreten bu sektör bugün, çoğunluğu modern teknoloji ile donatılmış 40'tan fazla fabrika ile faaliyet göstermektedir. TÜİK 2016 verilerine göre şekerleme endüstrisi, yıllık yaklaşık 1.700.000 ton düzeyindeki üretim kapasitesi ile özellikle Orta Anadolu, Marmara ve Güney Doğu Anadolu bölgelerinde yoğun bir şekilde faaliyet göstermektedir (Önder, 2016).

Ülkemizde bu sektör, hem geniş ürün yelpazesi hem de uygulanan ihracat atılımları ile birlikte bugün firma sayısını ve üretim kapasitesini giderek arttırırken dünyanın birçok ülkesine binlerce ton ürün gönderen bir sanayiye dönüşmüştür. 90'lı yılların başında fabrikaların üretimi yaklaşık 150–200 ton iken bu miktar 2016 yılı itibari ile bisküvi üretimi 724 bin tona, çikolata üretimi 554 bin tona ve şekerli mamuller üretimi ise 370 bin tona yükselmiş ve ilerleyen zamanla birlikte daha da artacağı öngörülmektedir (Önder, 2016). Yukarıda verilen 2016 üretim verileri göz önüne alındığında bugün bu sayının daha da yukarılara çıkacağı tahmin edilmektedir. Yalnızca gıda endüstrisinin bir alt dalı için ülkemizde bu kadar büyük üretimin yüksek miktarlarda su tüketimine sebep olacağı açıktır.

Günümüzde hızla kirlenen ve azalan doğal su kaynaklarının korunması amacıyla su tüketiminin yüksek olduğu endüstriyel alanlarda alternatif doğal kaynaklarının tüketimine alternatif olarak atıksuların ileri seviyede arıtılarak yeniden kullanılabilir hale getirilmesi bir zorunluluk haline gelmiştir. Atıksuların arıtılarak deşarj standartlarının sağlanmasında ve yeniden kullanılabilir hale getirmede dünyada en sık başvurulan teknolojilerden bir tanesi de biyolojik ve fiziksel arıtmayı birlikte gerçekleştiren membran biyoreaktör (MBR) teknolojileridir. MBR'ler, bünyesinde barındırdığı membran sayesinde arıtılmış su ve biyokütlenin fiziksel olarak ayrıldığı biyolojik proseslerdir. Geleneksel aktif çamur prosesinde iki ayrı tankta gerçekleşen biyokimyasal oksidasyon ve arıtılmış atıksu/biyokütle ayrımı, MBR'de tek bir tankta gerçekleşmektedir. Anaerobik arıtma ve membran teknolojilerinin

entegre edilmesinden oluşan anaerobik membran biyoreaktör (AnMBR) sistemleri yüksek kirletici içeren atıksuların arıtımı ve bu atıksuların yeniden kullanımına olanak sağlayabilen teknolojilerin başında gelmektedir. AnMBR sistemleri, serbest oksijenin olmadığı (anaerobik) biyolojik arıtma ve membran teknolojilerinin bir arada kullanıldığı, her iki teknolojinin de üstünlüklerini içeren bir arıtma sürecidir. AnMBR ile yüksek organik madde giderimi (>%90) ve patojen, askıda katı madde (AKM) içermeyen yüksek çıkış suyu kalitesi elde edilmektedir. Bu teknoloji, yüksek tuzluluk, yüksek sıcaklık, yüksek miktarda AKM ve yüksek toksisite içermesi nedeniyle biyolojik aktiviteyi azaltan veya biyokütle tutulmasını ve granülasyonu engelleyen aşırı kuvvetli atıksuların ve çamurların arıtımı için iyi bir alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır (Ozgun ve diğ., 2013; Ersahin, 2015). AnMBR’lerde kullanılan membran ile yavaş çoğalan anaerobik mikroorganizmaların reaktör içerisinden kaçışı engellenmektedir. Ayrıca, yüksek miktarda partiküler yapıdaki organik madde konsantrasyonuna sahip atıksularda bulunan katı maddelerin biyolojik olarak parçalanması için yeterli süre sağlanabilmektedir (Lin ve diğ., 2011a). AnMBR sistemleri, daha az enerjiye ihtiyaç duyulması, üretilen metan gazının ekonomik değere sahip olması, daha az çamur ortaya çıkması ve nütrient ihtiyacının az olması gibi avantajlarından dolayı özellikle yüksek organik madde yüküne sahip endüstriyel atıksuların (meyve suyu, bira, kimya, alkol destilasyonu, süt ve peynir, balık ve deniz ürünleri, şeker, kağıt, patates cipsi, ilaç, mezbaha) arıtılmasında son yıllarda yoğun olarak kullanılmaktadır.

AnMBR teknolojisi sahip olduğu yüksek arıtma verimi, enerji eldesi ve düşük maliyet avantajlarının yanı sıra en önemli dezavantajını membran kirlenmesi oluşturmaktadır. Literatürde AnMBR sistemlerinin sahip olduğu bu dezavantajı durumu iyileştirebilmek adına birçok çalışma yapılmaktadır. Literatürde AnMBR sistemlerinde membran kirlenmesini azaltmaya yönelik olarak işletme şartlarının optimize edilmesi, atıksuya ön arıtma işlemlerinin uygulanması, membranlara periyodik kimyasal ve fiziksel temizleme yapılması, gaz/hava ile yüzeyinin sıyrılması, koagülant/flokülant ilavesi ve adsorban/partiküler madde ilavesi gibi birçok yöntem uygulanmaktadır. Literatürde AnMBR sistemlerinde kirlenmeyi azaltmaya yönelik uygulanan yöntemlerden granül ya da toz aktif karbon (GAK/TAK) gibi adsorbanların kullanımı ile reaktör içerisindeki kirleticilerin adsorban üzerine tutunması, partiküler maddelerin fiziksel sıyırma etkisi ile sıyrılması sayesinde membran kirlenmesi azaltılabilmektedir. Ayrıca kirletici giderim veriminin artırılması da sağlanabilmektedir (Gao ve diğ., 2014; Aslam ve diğ., 2017). Literatürde TAK ilavesinin kullanıldığı birçok çalışma

bulunmaktadır. Çalışmalarda TAK ilavesi ile kısa süreli işletimlerde biyolojik kkkökenli kirleticilerin önemli oranda azaltılabileceği ortaya konmuş olmasına rağmen uzun süreli işletimlerde adsorpsiyon kapasitesinin dolması ve yüksek dozlarda kullanılmasının gerekli olması nedeniyle membran kirlenmesinde olumsuz etkilere sebep olabilmektedir (Meng ve diğ., 2009; Ng ve diğ., 2013). Bu dezavantajları göz önüne alındığında literatürde TAK yerine GAK kullanımının membran kirlenmesi üzerindeki etkisini araştırmaya yönelik çalışmalar yapılması önerilmektedir. Bu çalışmalarda GAK'ın adsorplama özelliğinin yanı sıra TAK'a göre daha büyük partikül çapına sahip olması sayesinde membran yüzeyini fiziksel olarak sıyırma etkisi nedeniyle membran kirlenmesini azaltmada başarılı olduğu belirtilmiştir (Meng ve diğ., 2009).

Şekerleme endüstrisi, biyolojik olarak kolay parçalanabilen yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) değerleri ile karakterize edilen organik kirlilikler içermektedir. Organik madde konsantrasyonunun yüksek olması (KOİ: 2840–19900 mg/L) şekerleme atıksuları için anaerobik arıtmayı uygun bir alternatif haline getirmektedir (Diwani ve diğ., 2000). Literatürde şekerleme endüstrisi atıksularının arıtımı ile ilgili çok az sayıda çalışmanın yapıldığı belirlenmiştir. Bu çalışmalar arasında biyolojik arıtma (yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktör, aşağı akışlı anaerobik filtre, yukarı akışlı anaerobik filtre) ve kimyasal arıtma metotlarının uygulandığı görülmüştür (El Gohary ve diğ., 1999; Lara ve Raman, 1999; Di Berardino ve diğ., 2000). Literatürde çalışılan biyolojik arıtma proseslerinden yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktör, aşağı akışlı anaerobik filtre, yukarı akışlı anaerobik filtre ile deşarj edilebilir nitelikte su elde edilemeyeceği belirlenmiştir. Literatürde bu endüstriye ait atıksuyun MBR sistemiyle arıtımına ait yalnızca bir adet çalışmaya rastlanılmış olup (Phuong ve diğ., 2018), aerobik MBR'nin kullanıldığı bu çalışmada da elde edilen artılmış atıksu deşarj limitlerini sağlayamamıştır. Literatürde şekerleme atıksularının AnMBR ile arıtımı üzerine herhangi bir çalışmaya henüz rastlanılmamıştır. Ayrıca anaerobik biyolojik arıtmanın kullanıldığı çalışmalarda işletme şartlarının iyileştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmamıştır.

Bu tez çalışmasında AnMBR sisteminde şekerleme atıksuyunun arıtımında çeşitli işletme parametrelerin (organik yükleme hızı, çamur yaşı, akı) AnMBR sistemindeki arıtma ve filtrasyon performansı üzerindeki etkileri araştırılarak uygun arıtma koşullarının belirlenmesi ve GAK ilavesi ile membran kirlenmesinin azaltılması amaçlanmıştır. AnMBR ile arıtım

sonunda elde edilen süzöntü suyunun tarımsal sulama suyu olarak kullanımı değerlendirilmiştir. Çalışmada farklı koşullar altında meydana gelen membran kirlenmesinin membran otopsi analizleri ile araştırılarak kirlenme mekanizmasının ortaya konulması hedeflenmiştir. Böylece şekerleme endüstrisi atıksuları için arıtma performansı ve membran kirlenmesinin birlikte değerlendirilerek yüksek verimli bir arıtma alternatifi ile literatüre ve endüstriye katkıda bulunulması amaçlanmıştır.

Bu tez çalışması belirtilen amaç ve hedefler doğrultusunda aşağıda verilen çalışmalar kapsamında yürütülmüştür;

Çalışmanın ilk aşamasında biyometan potansiyeli denemeleri (BMP) ile şekerleme atıksuyunun metan üretim potansiyelinin belirlenmesi ve sonsuz çamur yaşında, uzun süreli işletimde AnMBR sisteminin farklı organik yükleme hızlarında (OYH: 1.1, 2.2, 4.4, 6.6 ve 7.9 kg KOİ/m³·gün) arıtılabilirliği araştırılmıştır. OYH'nin AnMBR arıtma ve filtrasyon performansı üzerindeki etkileri belirlenmiştir. AnMBR sisteminde arıtma performansının takibi amacıyla süzöntü ve reaktörde KOİ konsantrasyonu, uçucu yağ asidi konsantrasyonu, alkalinite, pH, ORP, metan üretimi, arkeal komünite değişimi ve biyokütle konsantrasyonlarının değişimi incelenmiştir. Membran filtrasyon performansı; akı, TMP, basınç artış hızı, filtrasyon direnci, EPS ve SMP konsantrasyonu, hidrofobisite, viskozite, boyut dağılımı değişimleri ile izlenmiştir. AnMBR sisteminin verimli olarak işletilebileceği OYH değeri belirlenmiştir. AnMBR sisteminin 247 günlük işletimi sonunda membranda meydana gelen kirlenme FTIR, konfokal mikroskopi, AFM, ESEM-EDX ve temas açısı analizleri yapılarak değerlendirilmiştir. Ayrıca, bu bölümde kritik akı değeri belirlenerek AnMBR sistemi, belirlenen kritik akı değerinin altındaki farklı akı değerlerinde (4.5, 6 ve 7.5 L/m²·saat) işletilerek akının AnMBR arıtma ve filtrasyon performansı üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Farklı akı değerlerinin AnMBR sisteminde performansına etkisi araştırılmıştır. AnMBR arıtma performansı; KOİ giderimi, biyogaz üretim miktarı, biyokütle konsantrasyonu (AKM/UAKM) değişimleri ile izlenmiştir. Membran filtrasyon performansı; akı, TMP, basınç artış hızı, filtrasyon direnci, EPS ve SMP konsantrasyonu, hidrofobisite, viskozite, temas açısı değişimleri ile izlenmiştir.

Tez çalışmasının ikinci bölümünde çamur yaşı (60 ve 30 gün) ve granül aktif karbon (GAK) ilavesinin AnMBR arıtma ve filtrasyon performansı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. AnMBR sisteminde arıtma performansının takibi amacıyla süzöntü ve reaktörde KOİ

konsantrasyonu, metan üretimi ve biyokütle konsantrasyonlarının değişimi incelenmiştir. Membran filtrasyon performansı; akı, TMP, basınç artış hızı, filtrasyon direnci, EPS ve SMP konsantrasyonu, hidrofobisite, viskozite, boyut dağılımı değişimleri ile izlenmiştir. Ayrıca, GAK ilavesiz ve ilaveli olarak AnMBR sisteminin işletimi sonunda membranlarda meydana gelen kirlenme FTIR, konfokal mikroskopi, zeta potansiyeli, AFM, ESEM-EDX ve temas açısı analizleri yapılarak değerlendirilmiştir. Yapılan çalışma sonuçları değerlendirilerek şekerleme atıksularının AnMBR ile arıtımında uygun işletme şartları belirlenmiştir. Belirlen uygun işletme şartlarında elde edilen süzüntü suyunun tarımsal sulama suyu olarak kullanımı araştırılmıştır.



2. GENEL KISIMLAR

2.1. ŞEKERLEME ENDÜSTRİSİ

Günümüzde endüstrilerde su tüketimi, üretimin ve ürün çeşitliliğinin artmasıyla birlikte artış göstermektedir. Ülkemizde ve dünyada su tüketiminin yüksek olduğu birçok endüstri bulunmaktadır. Gıda endüstrisi de bu endüstrilerden birini oluşturmaktadır. Gıda endüstrisinin alt dallarından biri olan şekerleme endüstrisi bünyesinde bisküvi, lokum, akide şekeri, şekerli ve şekersiz sakız, jelibon, çikolata, yumuşak dolgulu ve dolgusuz şekerleme gibi çok sayıda ürünlerin üretildiği bir endüstri dalıdır.

Ülkemizde bisküvi ve çikolata ürünlerin üretimi, Orta Anadolu Bölgesinde, özellikle de Karaman ilinde küçük imalathanelerde geleneksel üretim yöntemleri kullanılarak başlamıştır. Yıllar içerisinde bisküvi ve gofret üretimine çikolata, sakız, kek, şekerleme gibi ürünler de dâhil olmuştur. Bu sektör, bisküvide Konya, Eskişehir ve Ankara; çikolata üretiminde, Konya, Gaziantep, Bursa, Adana, Eskişehir, İzmir ve Denizli; şekerli mamuller üretiminde ise İstanbul, Ankara, İzmir, Afyon, Konya, Kayseri, Kocaeli, Bursa, Balıkesir, Antalya, Denizli, Adana, Mersin ve Samsun gibi illerde varlığını sürdürmektedir (Önder, 2016). Ülkemizde yıllara bağlı olarak şekerleme endüstrisindeki üretim miktarları aşağıda verilmektedir. Tablo 2.1’de ülkemizde TÜİK verilerine göre 2006 ve 2013 yılları arasında bisküvi ve şekerli mamül üretim miktarları verilmektedir (Önder, 2016).

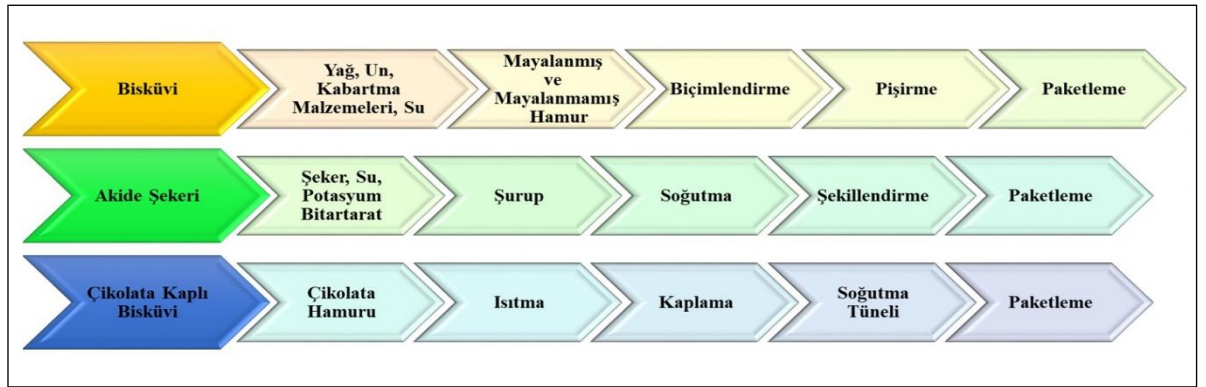
Tablo 2.1: Türkiye’de 2006-2013 yıllarında şekerleme üretimi (ton).

Ürün	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Bisküvi	464000	526000	670000	614000	602000	653000	669000	724000
Çikolata	269000	288000	363000	363000	409000	453000	495000	554000
Şekerli mamuller	208000	217000	24000	239000	229000	276000	305000	370000

Tablo 2.1’de TÜİK verilerine göre 2013 yılına kadar olan süreçte ülkemizde şekerleme endüstrisine ait üretim miktarları verilmiş daha sonraki yıllara ait verilere rastlanılamamıştır. Yine TÜİK tarafından 2017 yılında yayımlanan ve 2013–2015 yıllarını kapsayan ihracat rakamlarına bakıldığında şekerli ve çikolatalı mamullerde toplamda sırasıyla 333 bin ton, 355 bin ton ve 298 bin ton seviyelerine ulaştığı belirtilmektedir. Şekerleme endüstri için

ihracatımızdaki artış göz önüne alındığında üretimin de giderek artmaya devam edeceği öngörülmektedir.

Şekerleme, şeker ve/veya glikozun pişirme sürecini takiben sitrik asit, tartarik asit veya potasyum bitartarat eklenmesi ile oluşan hamura, üretilecek ürünün türüne göre süt, jelatin, süt tozu, yağ ve aroma gibi maddelerin eklenmesi ve şekillendirilerek ambalajlanması sonunda elde edilen gıda ürünleridir (Palacioğlu, 2003). Şekil 2.1’de şekerleme endüstrisinde üretilen bazı ürünlerin üretim şeması yer almaktadır.

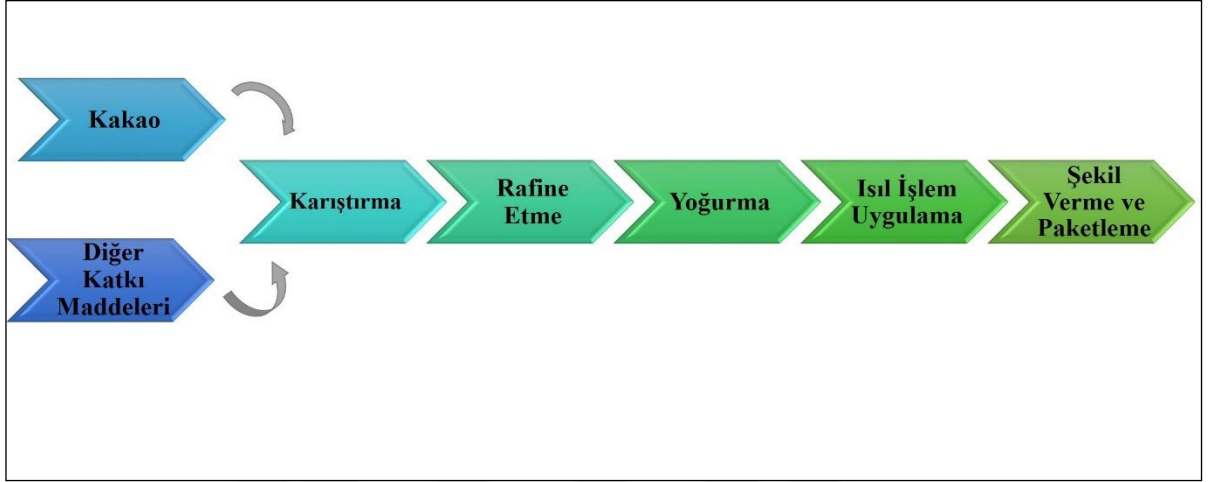


Şekil 2.1: Bazı şekerleme endüstrisi ürünlerinin üretim şeması (Toröz ve diğ., 1997).

Şekerlemeler, Türk Gıda Kodeksi’nde aşağıda belirtilen şekilde gruplara ayrılmıştır:

- Sert şekerleme
- Yumuşak şekerleme
- Jöle şekerleme
- Draje şekerleme
- Tablet şekerler
- Meyve şekerlemeleri
- Badem ezmesi ve benzerleri
- Koz helva, nuga ve benzerleri
- Krokan
- Dolgulu şekerleme ürünleri
- Helva
- Sakız
- Lokum
- Çikolata ve kokolin (Palacioğlu, 2003).

Şekerleme endüstrisi içerisinde yer alan çikolata üretimi de hem ülkemizde hem dünyada önemli bir yere sahiptir. Çikolata üretimi, kutu (madlen) çikolata, bar çikolata ve benzeri birçok farklı türleri barındıran bir süreçtir. Dolayısıyla üretiminde çok farklı sayıda malzeme içermektedir. Çikolata üretimine ait bir akım şeması Şekil 2.2’de verilmektedir.



Şekil 2.2: Çikolata üretimine ait akım şeması (Ersahin ve diğ., 2011).

Şekerleme endüstrisine ait ürünlerin üretiminde genellikle kullanılan hammaddeler esas olarak şeker veya glikoz, su ve çeşitli tat, koku veren katkı maddeleridir. Ayrıca ürünlerin kaplanması amacıyla kullanılan şuruplardaki çeşitli yağ ve kuru meyveler, çikolata üretimindeki kakao, kakao yağı, şeker, süt tozu, lesitin ve bitkisel yağlar da bu endüstride kullanılan maddeler arasında yer almaktadır (Toröz ve diğ., 1997; Ersahin ve diğ., 2011).

Şekerleme ürünlerinin büyük kısmını karbonhidratlar oluşturmaktadır. Şekerlemelerin üretiminde kullanılan şeker, sakkaroz ve türevleridir. Sakkaroz, şeker pancarı veya şeker kamışının özel bir takım yöntemlerle işlenerek rafine edilmesi ile üretilmektedir. Şekerleme üretiminde kullanılan diğer önemli madde de mısırdan elde edilen; nişastadan özel bir üretim tekniği ile üretilen glikozdur. Glikoz şekerin kristalize olmasına neden olur ve şekerin işlenmesinde de kolaylık sağlayarak daha düzgün bir biçim almasına yardımcı olur. Şeker ve glikozun kullanılmadığı durumlarda tatlandırıcılar kullanarak da şekersiz ürünler üretilmektedir.

2.1.1. Şekerleme Endüstrisi Atıksularının Özellikleri

Şekerleme endüstrisinde oluşan atıksu, üretilen ürünün ve kullanılan üretim prosesinin türüne göre farklı noktalardan kaynaklanmakla birlikte genel olarak, şurup hazırlama, hamur hazırlama, şekillendirme, soğutma, kaplama gibi aşamalar sonucunda oluşmaktadır (Karagül, 2012). Şekil 2.3'te yumuşak şekerleme üretimi ve bu üretimden kaynaklı atıksuyun oluşumu verilmektedir.



Şekil 2.3: Yumuşak şekerleme üretiminde atıksuyun oluşma süreci.

Şekerleme endüstrisinde üretimde oluşan atıksular sitrik asit kullanımı nedeniyle genellikle asidik karakterli olup yüksek organik madde içeriğine sahiptir (Yıldız, 1995). Endüstrinin çevreye verdiği organik ve inorganik kirliliğin yüksek olması nedeniyle oluşan atıksuların uygun bir arıtım teknolojisi ile arıtılarak alıcı ortama verilmesi gerekmektedir (Karagül, 2012).

Şekerleme endüstrisinde yüksek miktarda biyolojik olarak parçalanabilir organik içeriğe sahip ve yüksek KOİ/BOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı/Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı) ile karakterize edilen atıksu üretilmektedir (Lara ve Raman, 2000; Diwani ve diğ., 2000). Orhon ve diğ. (1995), yaptıkları bir çalışmada aerobik koşullar altında giriş çözünmüş inert KOİ miktarının bu endüstriye ait atıksularda %1.5–7.1 aralığında olduğunu belirlemişlerdir.

Şekerleme endüstrisi atıksu karakterizasyonuna ait literatürde yapılan çalışmalarda elde edilen karakterizasyon sonuçları Tablo 2.2’de verilmektedir.

Tablo 2.2: Şekerleme endüstrisi atıksuyu karakterizasyonları.

Parametre	Birim	Kaynak						
		Orhon ve diğ., 1995	Toröz ve diğ., 1997	El-Gohary ve diğ., 1999	Diwani ve diğ., 2000	Berardino ve diğ., 2000	Ozturk ve Altinbas, 2008	Phuong ve diğ., 2018
KOİ	mg/L	2840–6220	1700	4475	5000	2620–530	19900	2423
BOİ	mg/L	1840–4910	–	2200	3200	–	–	1692
Toplam Azot	mg/L	33–55	36	100	–	–	–	34
Toplam Fosfor	mg/L	8.6–65	4	17.2	–	–	–	4
Toplam Askıda Madde	mg/L	260–440	1050	649	177	650–190	1050	–
Uçucu Askıda Madde	mg/L	–	–	490	–	560–170	–	–
pH	–	4–5	8.7	–	6	6.2	–	4.8
Yağ/gres	mg/L	–	250	367	–	–	–	556

Yapılan çalışmalar şekerleme endüstrisi atıksuyunun değişken özelliklerde olduğunu göstermektedir (Tablo 2.2). Yukarıda verilen tabloya göre atıksularda KOİ ve BOİ değerlerinin oldukça yüksek özellikle KOİ değerinin yaklaşık olarak 20000 mg/L, toplam askıda katı maddenin de 1000 mg/L seviyelerinin üzerine çıktığı görülmektedir. Bununla birlikte şekerleme endüstrisine ait karakterizasyon çalışmalarında atıksularda azot, fosfor, askıda katı maddeler, yağ-gres gibi kirletici parametrelerin yer aldığı dikkati çekmektedir. Şekerleme atıksuyu ile yapılan çalışmalarda kullanılan atıksuların çoğunlukla asidik karakterde olduğu görülmektedir.

Üretim prosesine bağlı olarak değişkenlik göstermekle birlikte yüksek kirletici içeren bu atıksuların alıcı ortamlara deşarj edilebilmesi için arıtımı önem arz etmektedir. Ülkemizde şekerleme endüstrisi atıksuları için deşarj limitleri Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği’nde (2004) şeker üretimi ve benzeri tesisler başlığı altında Tablo 2.3 ve 2.4’te verilmektedir.

Tablo 2.3: Kondenzasyon suları ile seyrelme olmadığı koşullar için deşarj limitleri.

Parametre	Birim	Kompozit Numune (2 Saatlik)	Kompozit Numune (24 Saatlik)
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	(mg/L)	500	450
Askıda Katı Madde (AKM)	(mg/L)	100	80
Balık Biyodeneyi (ZSF)	–	4	–

Tablo 2.4: Kondenzasyon suları ile seyrelme olduğu koşullar deşarj limitleri.

Parametre	Birim	Kompozit Numune (2 Saatlik)	Kompozit Numune (24 Saatlik)
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	(mg/L)	60	–
Balık Biyodeneyi (ZSF)	–	4	–

2.1.2. Şekerleme Endüstrisi Atıksularının Arıtım Yöntemleri ve Literatürde Yapılan Çalışmalar

Organik madde içeriği yüksek olduğu için (Tablo 2.2) bu türde atıksuların klasik aerobik aktif çamur sistemlerinde ve tek kademeli proseslerde arıtımı oldukça güçtür. Anaerobik arıtma sistemleri aerobik sistemlere göre yüksek kirlilik içeren atıksuların arıtımında tercih edilmektedirler. Anaerobik arıtma, organik kirliliğin azaltılmasında, gıda üretimi yapan ve tarıma dayalı endüstrilerin (şeker, maya, mısır, nişasta, süt ürünleri, alkol, selüloz vb.) atıksularına uygulanmaktadır (McCarthy, 1982).

Şekerleme endüstrisi atıksularının arıtımı ile ilgili literatürde yapılan çalışmalar oldukça kısıtlı olmakla birlikte çalışmalarda çoğunlukla anaerobik arıtma prosesi kullanılmıştır. Ayrıca yapılan bazı çalışmalarda şekerleme endüstrisine ait atıksuların arıtımında aerobik sistemler ve kimyasal arıtma yöntemleri de uygulanmıştır. Aşağıda yapılan çalışmalara ilişkin literatür özeti verilmektedir:

Toröz ve diğ. (1997) çalışmalarında şekerleme endüstrisine ait bir arıtma tesisinin dengeleme tankından aldıkları atıksu ile arıtılabilirlik çalışması yürütmüşlerdir. Atıksu karakterizasyonu ise; KOİ 1700 mg/L, süzülmüş KOİ 1400 mg/L, askıda katı madde (AKM) 1050 mg/L, yağ/gres 250 mg/L şeklindedir. Karakterizasyon çalışmalarının ardından uygun arıtma prosesi olarak iki kademeli kimyasal arıtma ve aerobik biyolojik arıtma uygulanmıştır. Çalışmanın ilk basamağı olan kimyasal arıtma çalışmalarında FeCl_3 , FeSO_4 , Al_2SO_4 ile çeşitli dozaj ve pH koşullarında denemeler yapılmış ve optimum şartlar altında 500 mg/L FeSO_4 dozu ile pH 10'da %53 KOİ giderimi elde edilmiştir. Bu koşullarda KOİ konsantrasyonu 800 mg/L

seviyelerine ancak getirilebilmiştir. Kimyasal arıtma sonrasında aerobik biyolojik arıtma uygulanmıştır. Biyolojik arıtma çalışmalarında Besin/Mikroorganizma (F/M) oranı 0.4–1 mg KOİ/mg AKM.gün aralığında denemeler yapılmış ve sonuç olarak kimyasal arıtma prosesini takiben uygulanan aerobik arıtma neticesinde %96–%97 aralığında KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. KOİ konsantrasyonu aerobik arıtma prosesi sonunda 30 mg/L seviyelerine inmiştir. Bu çalışmadan da anlaşılabileceği üzere 1700 mg/L başlangıç KOİ konsantrasyonuna sahip atıksuların arıtımı hem iki kademeli olarak gerçekleşmiş hem de arıtma çalışmalarının ilk kademesinde kimyasal arıtım işlemleri uygulanmış; bu iki adımlı arıtma sonunda KOİ giderim verimi %97 seviyesine ulaşabilmiştir.

El Gohary ve diğ. (1999) çalışmalarında laboratuvar ölçekli aerobik aktif çamur arıtma prosesi ve yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı arıtma prosesinin performanslarını karşılaştırmışlardır. Çalışma dahilinde aerobik arıtma prosesi için optimum çalışma koşullarını hidrolik bekletme süresi (HBS) 6 saat ve organik yükleme hızı (OYH) 8.4 kg BOİ/m³.gün; anaerobik yukarı akışlı çamur yataklı proses için de optimum HBS 12 saat ve OYH 4.4 kg BOİ/m³.gün olarak tespit etmişlerdir. Belirlenen optimum şartlar altında aerobik aktif çamur sisteminde KOİ, BOİ ve yağ gres parametrelerinde sırası ile yaklaşık %86, %85 ve %83 giderim verimleri elde edilmiştir. Yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktör sisteminde ise KOİ, BOİ ve yağ gres parametrelerinde yaklaşık olarak sırası ile %92, %91 ve %88 giderim verimleri elde edilmiştir. Çalışmada uygulanan aerobik ve anaerobik prosesler neticesinde başlangıç KOİ konsantrasyonu 4400 mg/L olan atıksu optimum şartlar altında aerobik ve anaerobik proseslerin ardından sırasıyla 597 ve 342 mg/L seviyelerine indirilebilmiştir. Özellikle aerobik prosesin anaerobik proseslere oranla arıtma veriminin düşük olduğu görülmektedir. Anaerobik tek kademeli proseslerin neticesinde bu endüstriye ait atıksu arıtma verimi %92'lerin üzerine çıkamamıştır.

Lara ve Raman (1999) tarafından yapılan çalışmada ardışık iki kademeli anaerobik sistem ile şekerleme endüstrisi atıksuyunun arıtılabilirliği araştırılmıştır. Çalışmada, laboratuvar ölçekli yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktör ile aşağı akışlı anaerobik filtre kullanılmıştır. Yukarı akışlı sistem 35°C, OYH 0.2–20 kg KOİ/m³.gün aralığında ve aşağı akışlı sistem ise 22–25°C, OYH 0.3–1.3 kg KOİ/m³.gün aralığında işletilmiştir. Yukarı akışlı sistemde optimum HBS 1.6 gün, aşağı akışlı anaerobik filtrede HBS 0.8 gün olarak belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan atıksu şekerleme endüstrisinden temin edilmiş, düşük ve yüksek kirletici

içerikli atıksular karıştırılarak kompozit atıksu oluşturulmuş ve sisteme bu şekilde verilmiştir. Sistem performansının değerlendirilmesinde KOİ giderimi, biyogaz üretimi, uçucu yağ asidi konsantrasyonu gibi çeşitli parametreler izlenmiştir. Yapılan bu çalışmanın sonucunda aşağı akışlı anaerobik filtre ile KOİ giderim verimi tek başına ancak %50 seviyelerinde kalmıştır. Yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktör ile şekerleme atıksuyunda KOİ parametresinde tek başına %98 giderim verimi elde edilmişken ardışık olarak işletimi neticesinde %99'a varan verimler elde edilebilmiştir. Fakat çalışma sonunda %99 KOİ giderim verimi elde edilse de 300 mg/L çıkış KOİ değeri ile deşarj edilebilir nitelikte olmadığı belirtilmiştir.

Di Berardino ve diğ. (2000) laboratuvar ölçekli yukarı akışlı anaerobik filtre kullanarak şekerleme endüstrisine ait atıksuların arıtımı üzerine çalışmışlardır. 10 L hacmindeki su ceketli reaktör ile sıcaklık, 35°C'de sabit tutulmuştur. Farklı HBS ve OYH değerlerinde yapılan deneylerde giriş KOİ değerleri 1100–2300 mg/L ve sonrasında atıksuların temin edildiği fabrikadaki faaliyetlerindeki azalma nedeniyle bu aşamada kullanılan atıksuyun giriş KOİ değerleri 530–2600 mg/L arasında değişkenlik göstermiştir. Çalışmada %81–%92 aralığında KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Çeşitli işletme şartları altında arıtılmış atıksuda KOİ konsantrasyonu 300 mg/L seviyelerine indirilmiştir.

El Diwani ve diğ. (2000) şekerleme ve sakız üretimi yapan bir firmaya arıtma tesisi kurmak amacıyla yapılan ön çalışmalarda pilot ölçekli bir tesis kurarak arıtılabilirlik çalışmaları yapmışlardır. Pilot ölçekli bu tesis; dengeleme tankı, pH ayarlamasının yapıldığı kimyasal karıştırma tankı, aerobik biyolojik arıtma tankı, çökeltme tankı, dezenfeksiyon, kum filtresi ve çamur yoğunlaştırıcıdan oluşmaktadır. Endüstriyel ölçekli sistem için pilot ölçekli sistem üzerinde yapılan optimizasyon çalışmaları esas alınmıştır. Sonuç olarak hem pilot ölçekli hem de endüstriyel ölçekli arıtma sisteminde sırası ile BOİ parametresinde %97 ve %99, KOİ parametresinde %98 ve %98, toplam katı madde parametresinde %89 ve %95 giderim verimleri elde edilmiştir. Özellikle KOİ parametresinde 5000 mg/L'den 70 mg/L'ye düşürülmesi ile birlikte bu parametrede deşarj limitleri (100 mg/L) sağlanmış olsa da nihai deşarj için filtrasyon ve dezenfeksiyon işlemlerinin bu arıtma işleminin ardından konulmasının gerekliliği vurgulanmaktadır.

Phuong ve diğ. (2018) çalışmalarında pasta/çikolata üretimi yapan bir firmadan temin ettikleri atıksuların pilot ölçekli aerobik membran biyoreaktör (MBR) ile arıtımı üzerine bir çalışma yapmışlardır. Ortalama 2000 mg/L KOİ konsantrasyonuna sahip atıksuyun çeşitli işletme

parametrelerinde ve farklı organik yüklemelerde (11 ve 13.3 kg KOİ/m³.gün) MBR ile arıtımı neticesinde 11 kg/KOİ m³.gün organik yüklemeye KOİ, toplam azot ve toplam fosfor parametrelerinde sırası ile %97, %71 ve %79 giderim verimi elde edilmiştir. MBR sisteminin arıtma verimini arttırmak için uygulanan bir adım da 13.3 kg KOİ/ m³.gün organik yükleme altında poli alüminyum klorür (PAK) ilaveli olarak işletilmiştir. Bu koşullar altında KOİ, toplam azot ve toplam fosfor parametrelerinde giderim verimlerinde önemli bir artış elde edilememiş ve sırası ile %98, %82 ve %84 seviyelerinde kalmıştır. Bu çalışmada KOİ, toplam azot ve toplam fosfor parametrelerinde deşarj limitleri sağlanmış olsa da renk parametresinde 50 Pt-Co üzerindeki renk nedeniyle deşarj limitleri sağlanamamıştır.

Literatürde şekerleme atıksularının arıtımı ile ilgili sınırlı sayıda çalışma olduğu dikkati çekmektedir. Yapılan çalışmalarda da görüldüğü gibi şekerleme endüstrisi atıksularının yüksek verimle arıtılabilmesi için tek kademeli arıtma yeterli olamamaktadır. Ayrıca, anaerobik proseslerin aerobik proseslere göre yüksek giderim verimi elde edilmesinde etkili olduğu görülmektedir. Çalışmalarda anaerobik arıtma proseslerinde genellikle anaerobik çamur yataklı reaktör ve anaerobik filtrenin kullanıldığı görülmekte ve farklı anaerobik proseslerin uygulanabilirliğinin araştırılması önerilmektedir. Literatürde çalışılan anaerobik arıtma proseslerinden yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktör, aşağı akışlı anaerobik filtre, yukarı akışlı anaerobik filtre ile arıtım sonucunda KOİ parametresi 300 mg/L'nin altına indirilememiş (El Gohary ve diğ., 1999; Lara ve Raman, 1999; Di Berardino ve diğ., 2000) ve arıtılmış atıksuyun deşarj edilebilir nitelikte olmadığı belirtilmiştir (Lara ve Raman, 1999). Şekerleme atıksuyunun aerobik membran biyoreaktör ile arıtıldığı çalışmada (Phuong ve diğ., 2018) renk parametresinin deşarj limitlerini sağlayamadığı belirtilmiştir.

Sonuç olarak yapılan çalışmalarda anaerobik prosesin başka bir proses ile birlikte kullanılması durumunda yüksek arıtma verimleri elde edilerek deşarj limitlerinin sağlanacağı düşünülmektedir. Literatürde bilimiz dâhilinde, şekerleme atıksularının arıtımında anaerobik arıtma prosesleri ile membran proseslerin bir araya getirilmesi ile meydana gelen anaerobik membran biyoreaktörlerin (AnMBR) kullanımı ve membran kirlenme mekanizmasının araştırılması ile ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır.

2.2. MEMBRAN BİYOREAKTÖRLER (MBR)

MBR teknolojisi geleneksel aktif çamur sistemleri ile membran teknolojisinin bir araya getirilerek hem biyolojik arıtmanın hem de fiziksel arıtmanın bir arada gerçekleştirildiği sistemlerdir. MBR sistemleri biyolojik arıtım metodu olan aktif çamur prosesini membran ayırma prosesiyle birleştiren arıtma sistemlerdir. Reaktör, klasik bir aktif çamur sistemi gibi işletilmektedir. Fakat bu arıtma tekniğinde son çöktürme tankına ve kum filtrasyonu gibi üçüncül arıtma işlemlerine gerek kalmadan çamur yaşının yeterince uzun olması sağlanabilmektedir. Bu sistemlerde, arıtılmış çıkış suyu kalitesi yüksek olup biyokütlenin klasik çökeltme havuzlarında meydana gelen kaçışları tamamen ortadan kalkmaktadır. Genellikle 0.1–0.01 μm aralığında membran kullanımı nedeniyle mikrobiyolojik açıdan da uygun çıkış suyu elde edilmektedir. Ayrıca klasik biyolojik arıtmada meydana gelen biyokütle kaybı ve çamur şişmesi gibi problemler MBR sistemlerinde meydana gelmemektedir (Song ve diğ., 2008).

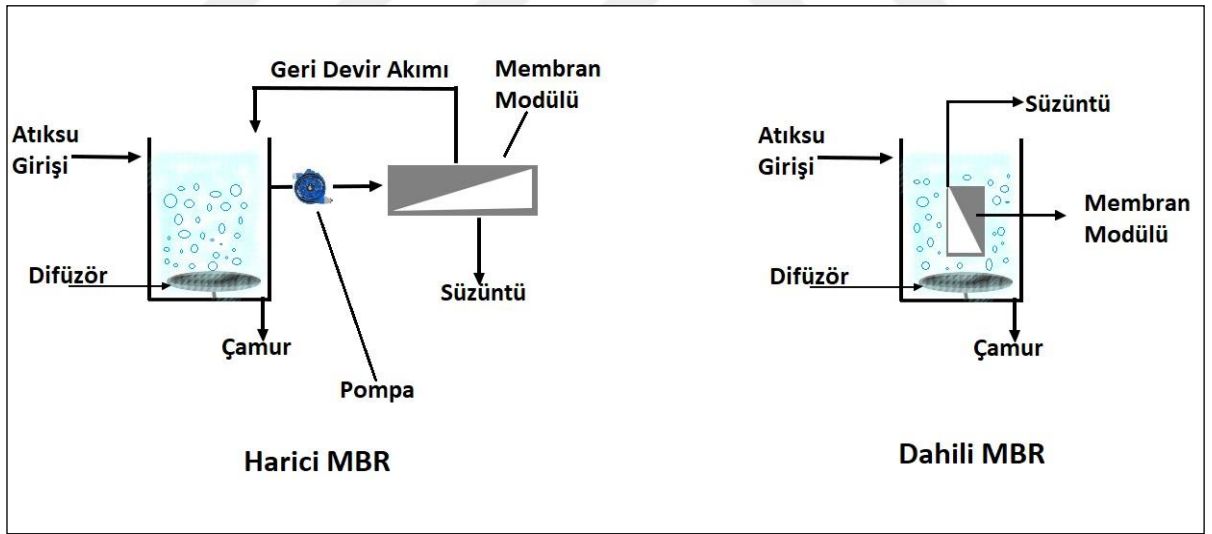
İlk ticari MBR sistemleri 1960’larda Dorr-Oliver tarafından atıksuların arıtılması amacıyla ultrafiltrasyon ve aktif çamur sistemlerinin birleştirilmesi ile meydana getirilmiştir. Sonrasında 1969 yılında laboratuvar ölçekli ultrafiltrasyon ve aktif çamur sistemlerinin bir araya getirilmesi ile klasik aktif çamur sistemlerindeki çöktürme işlemlerine alternatif bir proses olacağı ilk kez belirtilmiştir (Lofrano ve Brown, 2010). İlk geliştirilen MBR sistemlerinde harici membran modülleri kullanılmıştır. Dorr-Oliver tarafından geliştirilen MBR’lerde düz tabaka ultrafiltrasyon membranları ile evsel atıksu arıtılmıştır. Bu sistemlerin endüstriyel atıksuların arıtımı amacıyla da kullanımı için çalışmalar yapılmaya başlanmıştır (Judd, 2015). 1980 ve 1990’lı yıllardan itibaren çeşitli üreticiler tarafından yeni MBR tasarımları üretilip piyasa sürülerek MBR sistemlerinin geliştirilmesine devam edilmiştir. (Judd, 2006).

Son yıllarda membran teknolojisindeki geliştirmeler sayesinde hem içme suyu hem de atıksu arıtımında, membran arıtım teknolojilerini klasik arıtma sistemlerine kıyasla daha tercih edilebilir hale gelmiştir. Bu nedenle MBR sistemleri gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde atıksu arıtımında giderek artan ölçüde kullanılmaya başlanmıştır (Judd, 2006).

MBR teknolojisi atıksu arıtımında en son teknoloji olarak kabul edilmektedir ve arıtılacak atıksuyun hacmine göre arıtma işlemini kompakt hale getirebilmektedir. Dahası atıksulardaki

kirleticiler reaktör içerisindeki mikroorganizma topluluğu sayesinde biyolojik arıtmaya uğramakta ve sonrasında membran filtrasyonu ile ikincil bir arıtmadan geçmektedir. Bu sayede arıtma verimi klasik biyolojik sistemlere göre daha yüksek olmaktadır (Goswami ve diğ., 2018).

MBR sistemlerinin tasarımı için kesin ve sistematik bir yöntem bulunmamaktadır. MBR sistemi ile laboratuvar ya da pilot ölçekli yapılmış olan deneysel sonuçlarından yararlanılarak, gerçek ölçekli sistemler tasarlanabilmektedir. MBR sistemlerinin tasarımında kullanılan bir parametre olan havalandırma sistemi ile havalandırma sırasında oluşan kuvvetler sayesinde aktif çamurun membran yüzeyinde birikmesi ve gözeneklerin tıkanması engellenmekte ya da geciktirilmektedir. Genel olarak aerobik arıtım sistemleri için dâhili (batık) ya da harici MBR tasarımları tercih edilmektedir. Tasarımda kullanılan önemli parametreler arasında toplam reaktör hacmi, havalandırma (oksijen veya biyogaz), havalandırma ekipmanlarının montaj yerleri sayılabilir (Fane ve diğ., 2002). Şekil 2.4'te klasik harici ve dâhili (batık) MBR sistemlerine ait bir gösterim bulunmaktadır.



Şekil 2.4: Dahili ve harici mbr sistemleri.

Dahili ve harici MBR sistemlerinin birbirlerine kıyasla çeşitli üstünlük ve dezavantajları bulunmaktadır. Tablo 2.5'te dâhili ve harici MBR sistemlerinin birbirlerine kıyasla sahip oldukları avantaj ve dezavantajları verilmektedir.

Tablo 2.5: Dahili ve harici mbr sistemlerinin kıyaslanması.

Dahili MBR	Harici MBR
Yüksek havalandırma maliyeti	Düşük havalandırma maliyeti
Düşük pompa maliyeti	Yüksek pompa maliyeti
Düşük akı	Yüksek Akı
Daha az temizlik ihtiyacı	Daha sık temizlik ihtiyacı
Düşük işletme maliyeti	Yüksek işletme maliyeti
Yüksek ilk yatırım maliyeti	Düşük ilk yatırım maliyeti

Yüksek kirletici içeren atıksuların arıtımında uzun yıllardır kullanılan MBR sistemlerinin çeşitli avantaj ve dezavantajlı yönleri bulunmaktadır. MBR sisteminin sahip olduğu avantaj ve dezavantajlar aşağıdaki gibi kısaca özetlenebilir:

Avantajları;

- Klasik bir biyolojik arıtma sistemlerine kıyasla MBR sistemlerinde daha yüksek miktarda biyokütle ile çalışılabildiğinden daha düşük hidrolik bekletme süresi değerlerinde çalışabilir (Judd, 2006; Yurtsever, 2016).
- Son çöktürme havuzuna gereksinim duyulmamaktadır (Mutamin ve diğ., 2012).
- Yüksek çamur yaşlarında işletilebilir (Judd, 2006; Yurtsever, 2016).
- MBR'lerde yüksek çamur yaşı ile büyüme hızı düşük olan mikroorganizmalar sistemde kalacaktır. Bu mikroorganizmaların bir kısmı özel bazı organiklerin gideriminde kullanılabilir. Bu nedenle toksik organik maddelerin giderim performansı çok daha yüksek olabilmektedir (Bayat ve diğ., 2015).
- Sistem performansı çamur çökme özelliğinden bağımsızdır (Judd, 2006; Yurtsever, 2016).
- Süzüntüde membran filtrasyonu neticesinde AKM konsantrasyonu çok düşük değerlerdedir (Lin ve diğ., 2013). Aynı zamanda süzüntüde BOİ ve KOİ konsantrasyonu geleneksel arıtma sistemlerine kıyasla daha düşüktür (Wang ve diğ., 2009).
- MBR sistemleri ile fiziksel dezenfeksiyon da sağlanır (Yurtsever, 2016).

Dezavantajları arasında ise en önemlisi membran kirlenmesi ve buna bağlı oluşan işletme maliyetlerindeki artıştır. Membran kirlenmesi, çözünmüş maddelerin membranların gözeneklerini tıkaması ya da porlarını daraltması; ayrıca kolloidlerin ve partiküllerin membran filtrasyonu neticesinde membranların yüzeyini kaplayarak atıksuyun geçişine engel olmasıdır (Wu ve diğ., 2012). Mikrobiyal floklar, mikroorganizmaların üretmiş olduğu metabolik atıklar ve atıksu içerisindeki parçalanmamış maddeler potansiyel kirletici olarak tanımlanmaktadır (Wu ve diğ. 2012).

Günümüzde geleneksel arıtma sistemleri, kaynak kıtlığı, enerji gereksinimleri ve iklim problemleri nedeniyle birçok güçlüklerle karşı karşıya kalmıştır. Tipik bir aerobik atıksu arıtma tesisinde organik maddelerin parçalanması için 2 mg/L'den daha fazla oksijene ihtiyaç duyulmaktadır. MBR sistemlerinde membran kirliliğinin azaltılması ve mikroorganizmalara gerekli oksijenin verilmesi amacıyla verilen hava enerji maliyetlerini arttırmaktadır (Cashman ve diğ., 2018). Bu sorunlar göz önüne alındığında anaerobik arıtma teknolojileri atıksu arıtımında düşük enerji tüketimi ve yüksek enerji geri kazanımı nedeniyle önem kazanmıştır (Lei ve diğ., 2018). MBR ve yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörler gibi arıtma teknolojilerine kıyasla AnMBR sistemleri daha düşük enerji gereksinimine sahip olması ve üretilen biyogazın membran kirliliğini azaltmada kullanımıyla avantajlı bir yere sahiptir.

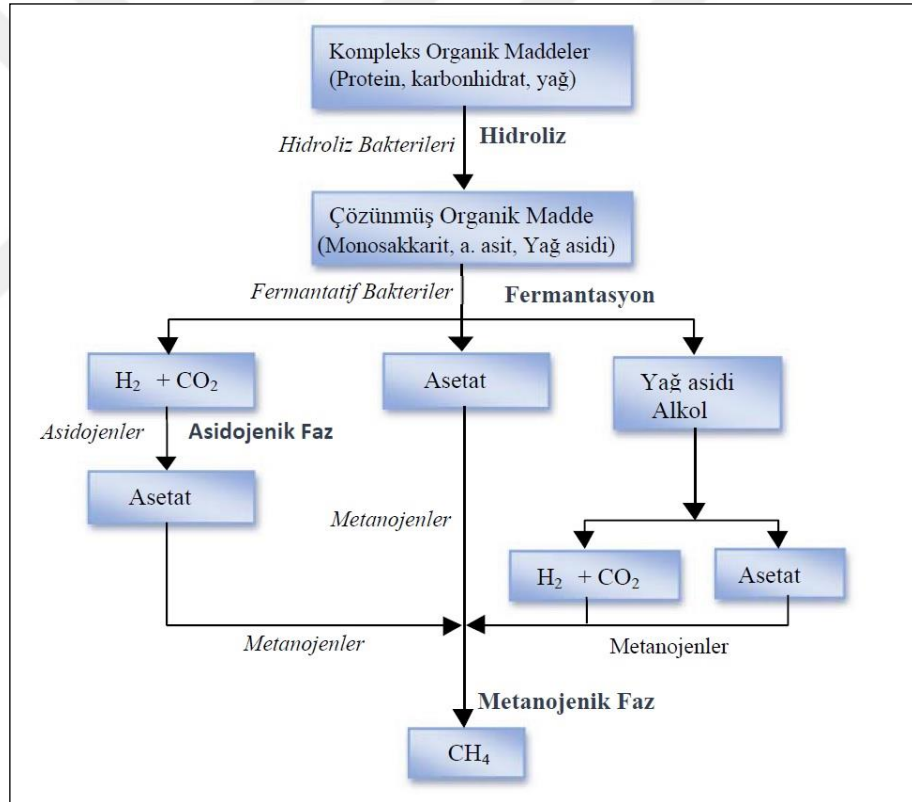
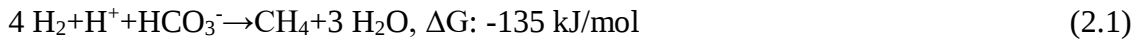
2.3. ANAEROBİK MEMBRAN BİYOREAKTÖRLER (AnMBR)

AnMBR sistemleri MBR'ın avantajları ile yüksek kirletici içeren atıksuların arıtımında etkili olan anaerobik arıtmanın bir araya getirilerek oluşturulmuştur. AnMBR sistemlerinin anlatımından önce aşağıda kısaca anaerobik süreçle ilgili kısa bir bilgi verilmemiştir.

2.3.1. Anaerobik Arıtma Prosesi

Anaerobik arıtma, (Şekil 2.5) organik maddelerin serbest oksijenin olmadığı ortamda dört farklı bakteri grubunun rol alarak metan ve karbondioksit parçalanması sürecidir. Sözü geçen bu bakteri grupları sırasıyla; hidroliz, fermentatif, asidojenik ve metanojenik bakterilerdir. Anaerobik arıtma süreci organik maddelerin serbest oksijenin olmadığı ortamda bakteriler tarafından çok basamaklı bir sistemle metan ve karbondioksit (CH_4 ve CO_2) kadar parçalanırlar. Organik maddeler anaerobik fermentasyona girmeden önce genellikle polimer yani polisakkarit, protein ve lipid yapılarındadırlar. Anaerobik fermentasyonun ilk kademesi

olan hidroliz aşamasında hücre dışı enzimler yardımıyla karbonhidrat, protein ve yağlar glikoz, aminoasit ve yağ asitlerine dönüşürler. Hidrolizi takiben fermentasyon sürecinde monomer moleküller uçucu yağ asitlerine dönüşürler. Yağ asitleri, fermentasyondan sonra gelen asit oluşumu basamağında hidrojen/karbondioksit ve asetat olmak üzere iki ana ürünü oluşturur. Metan üretimi oluşumu aşamasında nihai ürün olarak CH_4 ve CO_2 meydana gelir. Asetat (CH_3COO^-) ve hidrojen/karbondioksitten metan üretimine ait stokiyometrik denklemler ve standart şartlardaki enerji salınım değerleri (ΔG) eşitlik 2.1 ve 2.2'de verilmektedir (Speece, 1996).



Şekil 2.5: Anaerobik süreç.

Anaerobik arıtmanın aerobik arıtmaya göre daha az çamur üretimi, daha düşük besin ihtiyacı, daha yüksek organik yükleme hızı, daha düşük maliyet ve biyogaz üretimi gibi birçok üstünlüğü bulunmaktadır (Saddoud ve diğ., 2007; Le-Clech, 2010; Skouteris ve diğ., 2012). Fakat yüksek ilk yatırım maliyeti ve karmaşık işletiminden dolayı her türlü atıksuların arıtımında kolaylıkla uygulanabilirliği mümkün değildir. Atıksu türü, organik kirleticilerin

tipi ve pH gibi bir çok faktör bu prosesi önemli derecede etkilemektedir (Gao ve diğ., 2010b; Skouteris ve diğ., 2012).

2.3.1.1. Anaerobik Arıtma Prosesi Üzerinde Etkili Olan Parametreler

Anaerobik arıtma sürecini etkin ve verimli bir biçimde yürütmek için reaktörde uygun çevre şartlarının sağlanması gerekmektedir. Ortam içerisindeki mikroorganizmalardan en iyi şekilde faydalanılarak anaerobik arıtmanın başarılı bir şekilde yürütülmesi sağlanır. Anaerobik arıtma prosesinde çamur yaşı, HBS, sıcaklık, alkalinite, pH, toksik maddelerin ortamda bulunması, besi maddelerinin ve iz elementlerin varlığı ve miktarı en önemli çevresel faktörler olarak verilmektedir (Tchobanoglous ve diğ., 2003).

Anaerobik arıtmada psikrofilik sıcaklık aralığı için genellikle 10–20°C, mezofilik sıcaklık aralığı için 20–40°C ve termofilik sıcaklık aralığı için 45–65°C olmak üzere üç farklı sıcaklık değerleri tercih edilmektedir. Psikrofilik şartlarda düşük parçalanma hızı nedeniyle yüksek HBS ve yüksek çamur yaşına ihtiyaç duyulmaktadır. İşletme sıcaklığının düşmesi, mikroorganizmaların maksimum spesifik büyüme hızının ve substrat kullanım değerinin düşmesine sebep olmaktadır. Termofilik şartlar altında ise biyogaz üretiminin artmasına rağmen gerekli olan ısıtma enerjisinin maliyeti yükselmektedir. Bu nedenle biyogaz tesislerinde genellikle 35–37°C aralığındaki mezofilik koşullar sıklıkla tercih edilmektedir. Reaktör içerisindeki sıcaklığın ani olarak değişmesi gerek asidojen gerekse metanojen bakterilerinin faaliyetlerini olumsuz etkilemektedir. Anaerobik proseste metanojenlerin, asidojenik bakterilere kıyasla sıcaklık hassasiyeti daha yüksektir (Dumlu ve diğ., 2011). Yavaş olan sıcaklık değişimlerine mikroorganizmalar kolaylıkla adapte olabilirken ani sıcaklık değişimleri mikroorganizmalar üzerinde inhibisyon etkisine neden olabilmektedir. Bu nedenle anaerobik proseslerin ± 2 °C aralığında çalıştırılması tavsiye edilmektedir. Metanojenler sıcaklık değişimlerine karşı hassas olduklarından işletme sıcaklıklarının seçimi ve sabit bir işletme sıcaklığının sürdürülmesi çok önemlidir (Tchobanoglous ve diğ., 2003).

Anaerobik prosesin kararlı işletilmesinde en önemli parametrelerden bir tanesi de pH ve alkalinitedir. Özellikle metanojenler belirli bir pH aralığında (6.3–7.8) büyük bir hızla çoğalabildiğinden anaerobik süreç içerisindeki pH değeri çok önemlidir. Anaerobik proses etkin bir biçimde genellikle pH 6.0–8.5 aralığında gerçekleşmektedir. Anaerobik parçalanmayı katalizleyen popülasyondaki her bir grubun optimum pH değeri birbirinden farklı olmakla birlikte asidojenlerin optimum pH değeri 5–6.5 iken, metanojenler için

optimum pH 7–8.2 aralığında yaşamlarını devam ettirebilmektedirler (Khanal, 2008). Metan üretim veriminin %75'ten fazla olması için pH 5.5–6 seviyelerinin üzerinde olmalıdır. Anaerobik proseslerin verimini ve etkinliğini etkileyen faktörlerden biri asidojen bakterileri tarafından organik maddelerin hidrolizi sonucu üretilen uçucu yağ asitlerinin (UYA) sistemde birikmesidir. UYA'ların birikmesi neticesinde pH değeri 6'ın altına düşer ve asidojenik aktiviteler daha baskın hale gelir. Bunun neticesinde UYA'lar metana dönüştürülemez ve anaerobik prosesi inhibe olabilir. Literatürde asetik asidin çok az inhibisyon etkisi olduğu ancak propiyonik asidin spesifik konsantrasyonlarının anaerobik çürütme prosesi üzerinde toksik etkileri olabileceği ifade edilmektedir. Dolayısıyla anaerobik sistem içerisinde pH değerini optimum değerlerin altına düşmesini engellemek için alkalinite ilavesi gereklidir. Bunun için kireç yaygın olarak kullanılmaktadır. Anaerobik proseste alkalinitenin 1000–4000 mg/L CaCO_3 aralığında olması istenir (Tchobanoglous ve diğ., 2003).

Anaerobik arıtma sistemlerinin verimini etkileyen ve boyutlandırılmasında kullanılan parametrelerin başında HBS ve çamur yaşı gelmektedir. Çamur yaşı, organik maddenin hidrolizi, fermentasyonu ve metan üretimi reaksiyonları gibi parametreler üzerinde doğrudan etkilidir. Eğer çamur yaşı minimum çamur yaşından küçük olursa bakterilerin çoğalma hızı düşer ve dolayısıyla çürütme prosesinin verimi azalır (Tchobanoglous ve diğ., 2003). HBS ise metan ve sülfat bakterileri popülasyonu açısından oldukça önemlidir. Seçilen HBS içinde besi maddelerinin %80 oranında biyokimyasal sürece dahil olarak bertaraf olduğu belirtilmektedir. Anaerobik işletmede sıcaklığa ve seçilen prosesin konfigürasyonuna bağlı olarak HBS saatler ya da günler mertebesinde seçilebilmektedir (Öztürk, 2008).

Anaerobik reaktör içerisinde bulunan mikroorganizmalar, atıksu ile birlikte gelen toksik maddeler ve mikroorganizmaların ürettikleri metabolik yan ürünler tarafından inhibe olabilmektedir. Amonyak, hidrojen sülfür, ağır metaller, halojenli bileşikler, UYA, sülfid ve gibi ürünler inhibisyona neden olabilmektedir. Ayrıca anaerobik mikroorganizmalar adaptasyonla toksik maddelerin belirli konsantrasyonlarını tolere edebilme yeteneğine sahiptirler (Khanal, 2008). Mineral iyonlar, ağır metaller ve deterjanlar anaerobik tesislerde, mikroorganizmaların büyümelerini engelleyerek toksik etki yapmaktadırlar. Az miktarda mineraller (sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum, amonyum ve kükürt) bakterilerin büyümeleri üzerinde etkili olurken ağır metaller ve amonyak bakteriler üzerinde toksik etki yapmaktadır. Benzer şekilde bakır, nikel, krom, çinko, kurşun gibi ağır metaller düşük

konsantrasyonlarda bakterilerin gelişmesinde olumlu etki, yüksek konsantrasyonlarda ise toksik etkisi yapmaktadırlar.

Anaerobik süreçte yeni biyokütle sentezinin devamı için hem makro besin elementlerine (karbon, azot, fosfor) hem de mikro besin elementlerine (iz elementler) gerek vardır (Khanal, 2008). Hücresel kütle %12 oranında azot içerir. Bir diğer deyişle 100 g anaerobik biyokütle oluşumu için 12 g azota gerek duyulur ve fosfor ihtiyacı ise azot ihtiyacının 1/7–1/5'i kadardır. Anaerobik proste biyokütle oluşumunun etkin bir biçimde sağlanabilmesi için karbon/azot/fosfor (C/N/P) oranının 300–500/5/1 aralığında olması istenir. Karbon ve azot oranı anaerobik prosesin performansını belirlemede en etkili parametrelerden bir tanesidir. Sistemde C/N oranı bakterilerin metabolik işlemlerini gerçekleştirebilmeleri için uygun olmalıdır. C/N oranı 10/1'den küçük olduğunda bakterilerin büyümesini engellemektedir. Atıksu içerisinde azot bulunması ile aminoasitlerin, proteinlerin ve nükleik asitlerin sentezi için gerekli elementi sağlanmakta ve amonyağa dönüşen azotun UYA'yı tamponlayarak pH'ın düşmesini önlenmektedir. Tablo 2.6'da Speece (1996) tarafından önerilen ve anaerobik süreçte gerekli olan makro ve mikro elementlerinin konsantrasyonları verilmektedir.

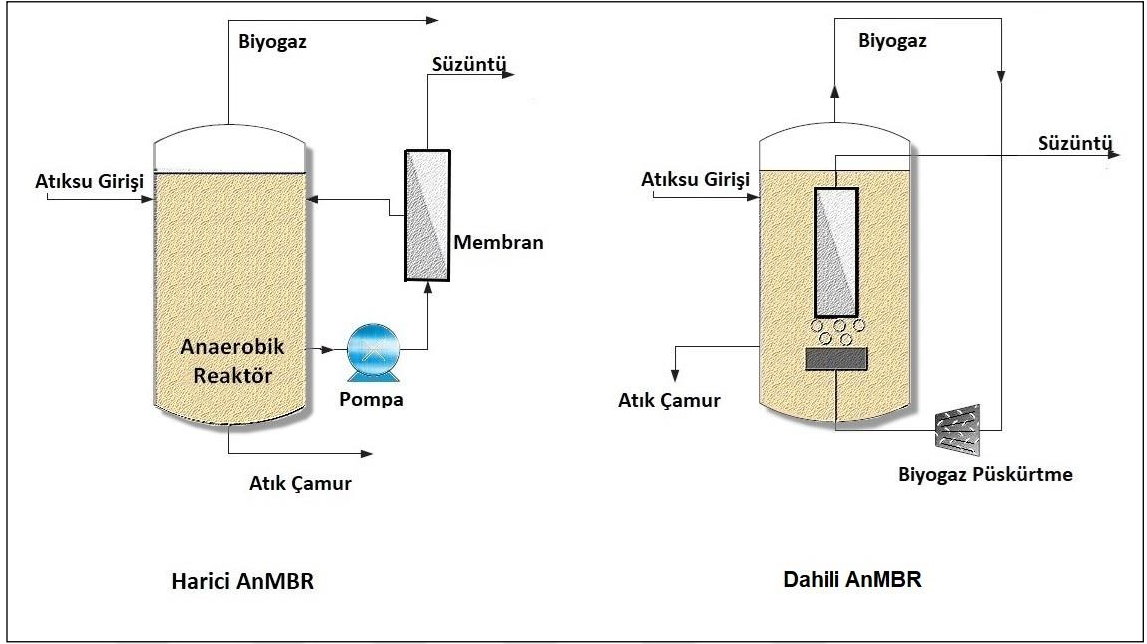
Tablo 2.6: Anaerobik arıtma için gerekli makro ve mikro besi elementleri.

Makro besi elementleri	Gerekli doz (mg/g KOİ)	Reaktör sıvı ortam konsantrasyonu (mg/L)	Uygun kimyasallar
Azot (N)	5–15	50	NH ₃ , NH ₄ Cl, NH ₄ HCO ₃
Fosfor (P)	0.8–2.5	10	NaHPO ₄
Kükürt (S)	1–3	5	MgSO ₄ .7H ₂ O
Mikro besi elementleri			
Demir (Fe)	0.03	10	FeCl ₂ .4H ₂ O
Kobalt (Co)	0.003	0.02	CoCl ₂ .2H ₂ O
Nikel (Ni)	0.004	0.02	NiCl ₂ .6H ₂ O
Çinko (Zn)	0.02	0.02	ZnCl ₂
Bakır (Cu)	0.004	0.02	CuCl ₂ .2H ₂ O
Mangan (Mn)	0.004	0.02	MnCl ₂ .4H ₂ O
Molibden (Mo)	0.004	0.05	NaMoO ₄ .2H ₂ O
Selenyum (Se)	0.004	0.08	Na ₂ SeO ₃
Tungsten (W)	0.004	0.02	NaWO ₄ .2H ₂ O
Bor (B)	0.004	0.02	H ₃ BO ₃
Genel katyonlar			
Sodyum (Na)	-	100–200	NaCl, NaHCO ₃
Potasyum (K)	-	200–400	KCl
Kalsiyum (Ca)	-	100–200	CaCl ₂ .2H ₂ O
Magnezyum (Mg)	-	75–250	MgCl ₂

2.3.2. AnMBR Konfigürasyonları

Halihazırda dünyada endüstriyel atıksuların arıtımında sayısız tam ölçekli AnMBR sistemleri kullanılmaktadır (Dereli ve diğ., 2012; Robles ve diğ., 2018). Genellikle iki türde AnMBR konfigürasyonu tercih edilmektedir: dahili ve harici membran. Harici membran konfigürasyonları çoğunlukla endüstriyel atıksular gibi yüksek kirletici konsantrasyonuna sahip atıksularda kullanılmaktadır. Nispeten düşük kirlilik içeren atıksulatin arıtımında ise batık membran sistemleri kullanılmaktadır (Robles ve diğ., 2018).

Harici AnMBR sistemlerinde, membran modülü anaerobik reaktörün dışında ve karışık sıvının yüksek hızlarda devir daim yaptırıldığı hatta yerleştirilir (Şekil 2.6). Harici AnMBR sistemlerindeki en büyük avantaj yüksek çapraz akış hızı sayesinde membran yüzeyinin fiziksel olarak sürekli temizlenmesidir. Buna karşılık bu yüksek çapraz akış hızlarına çıkabilmek için yüksek enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. Batık AnMBR sistemlerinde membran modülü karışık sıvı içerisine doğrudan daldırılır ve süzüntü, vakum veya yerçekimi etkisiyle elde edilebildiğinden daha düşük enerji ihtiyacı ortaya çıkmaktadır. Batık AnMBR sistemlerinde membran temizliği sistem içerisinde oluşan biyogazın membran yüzeyine yönlendirilmesi suretiyle sağlanmaktadır. (Robles ve diğ., 2018).



Şekil 2.6: Harici ve dahili AnMBR reaktörler.

2.3.3. AnMBR Teknolojisinin Avantaj ve Dezavantajları

AnMBR teknolojilerinin getirdiği avantajlar aşağıdaki gibi özetlenebilir;

- Biyokütle sistem içerisinde tutulduğundan metanojenler gibi yavaş büyüyen mikroorganizmaların sistemden yıkanmasını önler.
- Çamur yaşı arttırılarak düşük sıcaklığa sahip iklim koşullarında dahi prosesin çalışması sağlanabilir. (Pileggi ve Parker, 2017).
- Biyokütlenin düşük büyüme hızı nedeniyle çamur oluşumu azdır. Ayrıca uzun çamur yaşlarında çalışmaya olanak sağlayarak üretilen biyokütlenin stabilizasyonunun artmasına katkıda bulunur.
- Kullanılan membranların por çaplarına göre yüksek kalitede süzüntü suyu elde edilebilir. Ayrıca bakteri, alg, parazit hatta virüslerin tutulması sağlanabilir.
- Nanofiltrasyon ve ozonlama gibi proseslerle kombine edildiğinde arıtımı güç olan mikrokirletici gibi arıtma verimini olumsuz etkileyecek kirleticileri uzaklaştırmada etkilidir (Shi ve diğ., 2017).
- Biyolojik olarak ayrışabilir organik maddelerin metana dönüşmesi sayesinde enerji üretilmektedir. AnMBR sistemi ile düşük sıcaklıklarda ve yüksek kirletici içermeyen atıksularda dahi enerji üretimi sağlanabilir (McCarty ve diğ., 2011; Smith

ve ve diğ., 2012). Ayrıca bu sistemlerle uçucu yağ asidi (UYA) ve hidrojen gibi ara ürünler de üretilmektedir (Khan ve diğ., 2016).

- Enerji kaynağı olarak sistem içerisinde üretilen metanın kullanımı ile sera gazı emisyonları azaltılabilmektedir (Robles ve diğ., 2018).

Yukarıda bahsedilen avantajlarının yanında AnMBR sistemleri bazı dezavantajlara da sahiptir.

- Düşük sıcaklıklarda işletilen AnMBR sistemlerinde süzöntü içerisindeki biyogazın çözünürlüğü artar. Dolayısıyla soğuk/ılıman iklimlerde bu durum göz önüne alınarak AnMBR sistemleri tasarlanmalıdır (Crone ve diğ., 2016).
- AnMBR proseslerinde membran kirlenmesi ve temizliği konusu bu sistemlerin öncelikli problemleri arasında yer almaktadır (Lin ve ve diğ., 2013; Wang ve diğ., 2014; Aslam ve diğ., 2017c, 2017b; Robles ve diğ., 2018). Membranda meydana gelen kirlenme, sistem performansını azaltırken öte yandan kimyasal temizlik gereksinimini arttırmakta böylece işletme maliyetini arttırmakta, membranın ömrünü de azaltmaktadır.

AnMBR sistemleri temelde MBR sistemleri ile bazı benzerlikler taşısa da enerji tüketimi, atıksu arıtım verimi parametreleri açısından bünyesinde farklılık içermektedir. AnMBR ve MBR sistemlerinin kıyaslanması Tablo 2.7’de verilmektedir.

Tablo 2.7: AnMBR ve MBR sistemlerinin kıyaslanması.

Parametre	AnMBR	MBR	Kaynak
Biyokütle Konsantrasyonu (g/L)	10–40	5 – 20	Liao ve diğ., 2006; Shin ve Bae, 2018
KOİ Giderim Verimi (%)	>90	>95	Lin ve diğ., 2013, Judd 2016, Svojitka ve diğ., 2017
OYH (kg KOİ/L.gün)	0.17–35.5	0.25–0.8	Hai ve diğ., 2014; Shin ve Bae, 2018, Maleki ve diğ., 2018
HBS (saat)	>8	4–8	Stuckey 2012, Berkessa ve diğ., 2018
Çamur yaşı (gün)	>100	5–20	Liao ve diğ., 2006; Skouteris ve diğ., 2012
Sıcaklık (°C)	20–50	20–30	Martinez ve diğ., 2011; Hai ve diğ., 2014
Akı (L/m ² .saat)	5–12	20–30	Wang ve diğ., 2018

AnMBR sistemleri MBR sistemlerine göre daha yüksek biyokütle konsantrasyonu ile çalışmaya olanak sağlamaktadır. Bununla birlikte biyokütle üretimi anaerobik sistemlerde aerobik sürece oranla daha yavaş olduğundan daha yüksek organik yükleme hızlarına

çıkılabilmektedir. Anaerobik sistemlerde yavaş biyokütle üremesinin sağladığı bir diğer avantaj ise aerobik MBR sistemlerine kıyasla daha uzun çamur yaşlarında çalışılabilmesidir. Fakat yüksek biyokütle AnMBR sistemlerinde MBR'lere göre daha düşük akılarda çalışılabilmesine sebep olmaktadır.

2.3.4. AnMBR Sistemlerinde Enerji Tüketimi

Literatürde elde edilen bulgular neticesinde AnMBR sisteminin enerji tüketimi açısından avantajlı olabileceği bildirilmiştir. Kim ve diğ. (2011) tarafından AnMBR sistemlerinin enerji verimliliği açısından değerlendirildiği bir çalışmada klasik anaerobik arıtma prosesi ile AnMBR prosesi karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada gerekli olan enerjinin her iki proses için de eşit olduğu ve bu tüketim değerinin $0,058 \text{ kWsaat/m}^3$ olduğu bildirilmiştir. Üretilen metan ile tüketilen enerjinin %30'unun karşılandığı ve böylece AnMBR'in $0,028 \text{ kWsaat/m}^3$ değerini düştüğü rapor edilmiştir.

Jeison ve Van Lier (2007) yaptıkları çalışmada AnMBR'lerde membran maliyetinin ($0,5 \text{ €/m}^3$ arıtılmış su) enerji tüketim maliyetinden ($0,05 \text{ €/m}^3$ arıtılmış su) daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Membran maliyetinin AnMBR sistemlerinde en büyük maliyet kalemi olmasına rağmen gelişen teknoloji ile membran maliyetlerinin azalacağı öngörülmüştür. Martin ve diğ. (2011) tarafından yapılan bir çalışmada ise AnMBR sistemlerinde birim metre küp arıtılmış atıksu başına $0.03\text{--}5.7 \text{ kWsaat}$ enerji tüketildiği belirtilmiştir (enerji tüketim değerleri $0.27\text{--}10 \text{ g/L KOİ}$ konsantrasyonlarındaki atıksu arıtımına aittir).

Pretel ve diğ., (2014) yaptıkları bir çalışmada kentsel atıksuyun arıtımında AnMBR sistemlerinin işletme maliyetini enerji tüketimini esas alarak belirlemişlerdir. Atıksuyun sisteme beslenmesi, süzüntü eldesi, biyogaz geri devri, sistemin karıştırılması için gerekli olan enerji tüketim değerleri ayrı ayrı hesaplanmıştır. Çalışmada, $17\text{--}33^\circ\text{C}$ aralığında farklı sıcaklıklar için enerji tüketiminin metreküp arıtılmış atıksu başına $0.19\text{--}0.49 \text{ kWsaat}$ olduğu tespit edilmiştir. Enerji tüketiminde en büyük payın (%61–73) membran yüzeyinin sıyrılması amacıyla kullanılan sistemde üretilmiş olan biyogazın geri devrettirilmesi olduğu belirtilmiştir. Süzüntü alınması için harcanan enerji toplam enerji tüketiminin %2–3'ünü teşkil ediyorken atıksu beslemesi için bu oran %14–21 aralığında gerçekleşmiştir. 33°C ve 70 gün çamur yaşında çalışılan sistemde toplam işletme maliyeti 0.028 €/m^3 arıtılmış atıksu iken

metan geri kazanımı göz önüne alındığında bu değer 0.017 €/m³ arıtılmış atıksu olarak belirlenmiştir.

2.3.5. Gıda Endüstrisi Atıksularının AnMBR Sistemi ile Arıtımı Üzerine Yapılmış Çalışmalar

Gıda endüstrisi kendi içerisinde farklı ürünlerin üretimini içerdiğinden oluşan atıksuların karakteristikleri de farklılıklar göstermektedir. Bununla birlikte üretilen ürünün türüne göre yüksek ve düşük konsantrasyonda kirleticiler içerebilmektedir. Gıda endüstrisi atıksularında başlıca kirleticiler arasında organik madde, asit, protein, karbonhidrat ve aromatik bileşikler yer almaktadır. Bu nedenle bu endüstriye ait atıksuların KOİ, AKM, azot ve fosfor konsantrasyonları yüksek olmaktadır. Tablo 2.8’de bazı gıda endüstrilerine ait atıksuların tipik kirletici parametreleri ve konsantrasyonları verilmektedir.

Tablo 2.8: Çeşitli gıda endüstrilerine ait atıksuların karakterizasyonu (Rajagopal ve diğ., 2013).

Endüstri	AKM (mg/L)	Fosfor (mg/L)	Azot (mg/L)	BOİ ₅ (mg/L)	KOİ (mg/L)
Gıda işleme*	-	3	50	600–4000	1000–8000
Şeker pancarı	6100	2.7	10	-	6600
Süt ürünleri	1100–1600	-	-	800–1000	1400–2500
Mısır işleme	650	125	174	3000	4850
Patates cipsi	5000	100	250	5000	6000
Ekmek mayası	600	3	275	-	6100
Şarap üretimi	150–200	-	10–90	650–6250	400–15200
Peynir üretimi	1600–3900	60–100	400–700	-	23000–40000
Zeytinyağı	75000	-	460	-	130000
Nişasta üretimi	830	90	525	6300	10500

* Un, domates, biber, soya fasulyesi vb. ürünlerin işlenmesi

Literatürde yer alan çalışmalardan edinilen bilgiler doğrultusunda, farklı gıda endüstrilerine ait atıksularda AKM, toplam fosfor, toplam azot, BOİ ve KOİ gibi kirletici parametreler yer almaktadır. Bu kirletici parametreler arasında KOİ parametresi dikkat çekmektedir. KOİ konsantrasyonları üretim türüne bağlı olarak değişkenlik göstermekle birlikte 1000–130000 mg/L aralığında değiştiği görülmektedir. Özellikle zeytinyağı endüstrisinde KOİ parametresinin diğer sektörlere kıyasla daha yüksek olduğu ve KOİ değerinin 130000 mg/L seviyelerine kadar çıkabildiği görülmektedir. Bununla birlikte zeytinyağı endüstrisinde AKM konsantrasyonunun da (75000 mg/L) diğer gıda endüstrilerine kıyasla yüksek olduğu görülmektedir. Zeytinyağı endüstrisinden sonra peynir üretiminde oluşan atıksuların da

yüksek kirletici konsantrasyonuna sahip olduğu görülmekte ve AKM konsantrasyonunun yaklaşık 4000 mg/L; KOİ konsantrasyonunun da 40000 mg/L seviyelerine kadar çıkabildiği görülmektedir.

AnMBR sistemleri yüksek kirlilik içeren gıda endüstrisi atıksularının arıtımında giderek artan ölçüde kullanılmaktadır. Tablo 2.9’da, gıda endüstrisi alt dallarından seçilen literatürdeki AnMBR ile arıtılabilirlik çalışmaları özetlenmiştir.

Tablo 2.9: Bazı gıda atıksularının AnMBR ile arıtımı üzerine yapılmış çalışmalar.

Atıksu türü	Membran türü	İşletme koşulları	Atıksu karakterizasyonu	Giderim verimi (%)	Kaynak
Un işleme, et-sebze yıkama atıksuyu	4 farklı PES membran (MWCO: 20000–70000 Da)	OYH: 0.2–4.5 kg KOİ/m ³ ·gün HBS: 60 saat ÇY: 50 gün Sıcaklık: 37°C	KOİ: 2000–15000 mg/L AKM: 600–1000 mg/L	KOİ: 87–90 AKM: 93–98	He ve diğ., 2005
Peynir altı suyu atıksuyu	0.2 µm seramik mikrofiltrasyon (MF) membranı	HBS:1–4 gün ÇY:29–78 gün OYH:19.7 kg KOİ/m ³ ·gün Sıcaklık: 37°C Akı: 139.5 L/m ² ·saat	KOİ: 68.3 g/L BOİ:37.7 g/L Toplam Fosfor (TP): 0.5 g/L AKM: 1.35 g/L pH:6.5	KOİ: 98.5 BOİ:99 AKM: 100	Saddoud ve diğ., 2007
Bira atıksuyu	Ardışık 2 adet AnMBR : 1. modül 0.2 µm seramik MF 2. modül polimerik ultrafiltrasyon membran (UF)	OYH:1–12 kg KOİ/m ³ ·gün Akı: 4–20 L/m ² ·saat Sıcaklık: 30°C pH:6,9	KOİ: 21 g/L AKM: 190 mg/L	KOİ: 99 AKM: 100	Torres ve diğ., 2011
Un işleme, sebze, et, pirinç işleyen bir fabrikaya ait atıksu	20–70 kDa polietersülfon UF membranlar	HBS: 60 saat pH:7 OYH:<4,5 kg KOİ/m ³ ·gün AKM: 6–8 g/L Sıcaklık: 37°C	KOİ: 2–15 g/L AKM: 0.6–1 g/L pH:5–6	KOİ: 81–94	He ve diğ., 2005
Palm yağı atıksuları	0.1 µm membran mikrofiltrasyon membran (MF)	OYH: 1–11kg KOİ/m ³ ·gün HBS:6.8–600 gün ÇY: 12–1000 gün	KOİ:60–87 g/L AKM: 11–20 g/L	KOİ: 96–99	Abdurrahman ve diğ., 2011
Atıştırmalık üretimi atıksuyu	0.04 µm PVDF Hollow fiber membran	HBS: 2.8 gün OYH: 2–16kg KOİ/m ³ ·gün Sıcaklık: 36°C	KOİ: 30 g/L BOİ: 18.5 g/L TN: 92 mg/L TP: 19 mg/L AKM: 15 g/L	KOİ: 95–99	Ramos ve diğ., 2014

Tablo 2.9 (devam): Bazı gıda atıksularının anmbr ile arıtımı üzerine yapılmış çalışmalar.

Atıksu türü	Membran türü	İşletme koşulları	Atıksu karakterizasyonu	Giderim verimi	Kaynak
Bira atıksuyu	0.04 µm Hollow fiber membran	AKM: 7–11.8 g/L OYH: 2–11.5 g KOİ/L.gün HBS: 44 saat	KOİ: 11 g/L T N: ~8 mg/L NH ₄ -N: 55±35mg/L TN: 26±19mg/L PO ₄ : 950±450mg/L	KOİ: 98	Chen ve diğ., 2016
Şarap üretim atıksuyu	-	AKM: 4.78 g/L OYH: 1.75 kg KOİ/m ³ .gün HBS: 2.3 gün Akı: 20 L/m ² .saat	KOİ: 5 g/L TKM: 6.5 g/L NH ₄ -N: 12 mg/L	KOİ: 96.7	Basset ve diğ., 2016
Peynir altı suyu	0.03 µm, PVDF membran	AKM: 40 g/L ÇY: 50 gün Sıcaklık: 37°C Akı: 8–11 L/m ² .saat	KOİ: 29 g/L TKM: 27 g/L TN: 600 mg/L TP: 415 mg/L	KOİ: 99	Dereli ve diğ., 2019

Tablo 2.9’da gıda endüstrilerinin çeşitli alanlarında yapılan üretim sonucu ortaya çıkan atıksuların içerdiği kirletici parametreler değerlendirildiğinde KOİ, AKM, azot, fosfor gibi parametreler ön plana çıkmaktadır. Bu parametrelerden özellikle KOİ’nin üretilen ürünün türüne bağlı olarak 60 g/L seviyelerinin üzerine çıktığı görülmektedir. Literatürde gıda atıksularının arıtımı üzerine yapılan çalışmalarda AnMBR sisteminin işletiminde işletme koşullarının farklılık gösterdiği söylenebilir. Bu koşulların başında OYH, HBS, akı, çamur yaşı gibi parametreler gelmektedir. Ayrıca AnMBR sisteminde kullanılan membranların türü ve por çapları da farklılık göstermektedir. Farklı işletme koşulları ve gıda endüstrisi atıksuları ile yapılan çalışmalarda bu endüstriye ait atıksuların arıtımında başarılı sonuçların elde edildiği anlaşılmaktadır. Literatürde yer alan çalışmalarda özellikle en yüksek konsantrasyona sahip olan KOİ parametresi göz önüne alındığında ortalama olarak %90 ile %99 arasında giderim verimlerinin elde edilebildiği görülmektedir. Farklı yıllara ait yapılan çalışmalardan anlaşılabacağı üzere yüksek kirliliğe sahip gıda endüstrisi atıksularının arıtımında AnMBR sistemleri başarılı sonuçlar vermektedir.

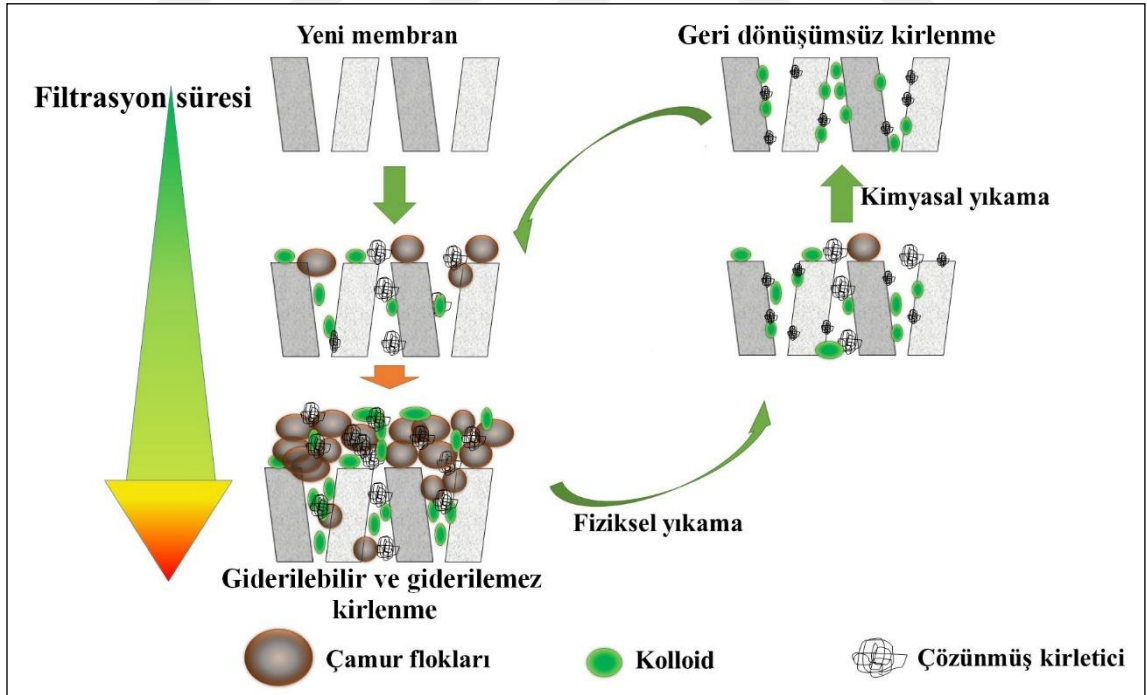
2.4. AnMBR SİSTEMLERİNDE KİRLLENME

Labarotuar ve gerçek ölçekli AnMBR sitemleri ile yapılan çalışmalarda bu sistemlerin uygulanması önündeki en büyük engelin membran kirlenmesi olduğu belirtilmiştir. Genel

olarak membran kirlenmesi; karışık sıvı içerisindeki floklarının membran yüzeyinde birikmesi, çözünmüş organik maddelerin membran yüzeyine adsorplanması ve/veya porlarını tıkaması neticesinde sıvı geçişinin engellenmesi veya azalması olarak tanımlanmaktadır (Le-Clech ve diğ., 2006; Ozgun ve diğ., 2013; Lei ve diğ., 2018).

2.4.1. Membran Kirlenmesinin Sınıflandırılması, Mekanizması ve Türleri

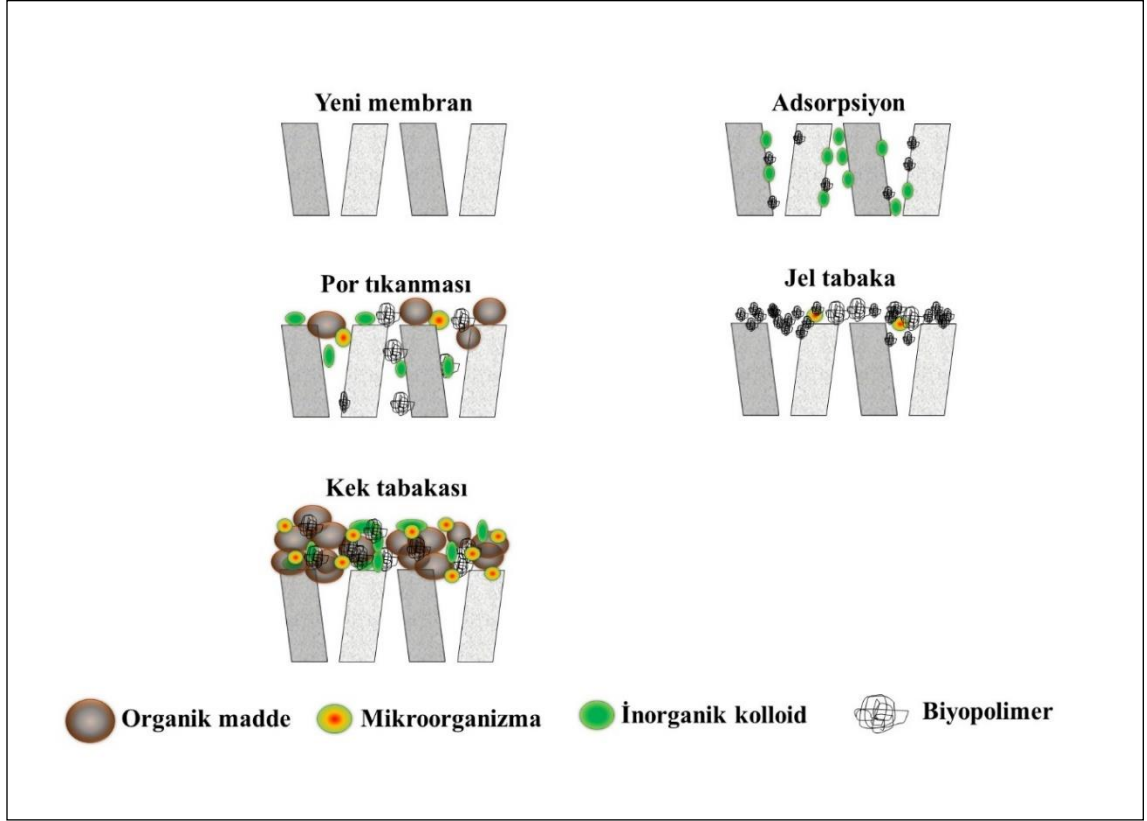
Membranlardaki kirlenme Meng ve diğ., (2009) tarafından şu şekilde sınıflandırılmıştır: Giderilebilir kirlenme; fiziksel temizleme ile (geri yıkama, gazla sıyırma vb.) giderilebilen kirlenme çeşididir. Giderilebilir kirlenme daha çok kirleticilerin gevşek yapıda bağlanmasıyla oluşan kirlenme türüdür. Giderilemez kirlenme ise; fiziksel yollarla giderilemeyen ve kimyasal yıkama gerektiren bir kirlenme türüdür. Bu tür kirlenme genellikle gözeneklerde veya kirleticilerin yüzeye sıkıca bağlanması ile meydana gelmektedir. Ayrıca, fiziksel ve/veya kimyasal yıkama yöntemleri ile giderilemeyen kirlenme türü ise geri dönüşümsüz kirlenme olarak tanımlanmaktadır. Kirlenmenin sınıflandırılmasına ait şematik gösterim Şekil 2.7’de verilmektedir.



Şekil 2.7: Membran kirlenmesinin sınıflandırılması (Meng ve diğ., 2009).

Membran kirlenmesine sebep olan birçok kirletici bulunmaktadır. Çamur floklarının, kolloidlerin ve çözünmüş kirleticilerin boyutları membran filtrasyon isteminde kirlenme mekanizmasında önemli derecede etkilidir. Kirletici membran gözenek çapına yakın veya

daha küçük boyutta ise; gözenek duvarına adsorpsiyon sonucunda gözenek tıkanması gözlenecektir. Fakat kirlletici (çamur flokları veya kolloidler) membran gözenek çapından daha büyük ise membran yüzeyinde kek tabakasına sebep olmaktadır. Membran kirlenme mekanizması Şekil 2.8’de verilmektedir.



Şekil 2.8: Membran kirlenme mekanizması.

Membran kirlenmesi aşağıdaki mekanizmalar ile olmaktadır;

- Kolloidlerin ve/veya çözünmüş kirlleticilerin membran iç yüzeyine veya üzerine adsorpsiyonu
- Çamur floklarının membran yüzeyinde birikmesi,
- Membran yüzeyinde kek tabakası oluşumu,
- Kirleticilerin türbülans nedeniyle membrandan ayrılması,
- Uzun zaman işletim sürecinde kek tabakasındaki bakteriyel kompozisyonun ve biyopolimer yapısının değişmesi (Meng ve diğ., 2009; Lin ve diğ., 2013).

Membran proseslerde kirlenme, kirleticilerin kaynağına bağlı olarak, organik kirlenme, inorganik kirlenme ve biyokirlenme olarak sınıflandırılmaktadır. Yapılan çalışmalarda üç tip

kirlenmenin karmaşık bir mekanizma ile tek başına gerçekleşebileceği gibi eş zamanlı olarak da gerçekleşebileceği bildirilmiştir (Bilad ve diğerleri, 2014).

Organik kirlenme; besleme atıksuyundaki çözünmüş ve partikül halindeki organik maddelerin membran yüzeyi ile etkileşimi sonucunda yüzeye ve porlara tutunması sonucunda akıda meydana gelen azalma olarak tanımlanmaktadır. AnMBR sistemlerindeki organik kirleticiler; biyolojik doğal organik maddeler, proteinler, polisakaritler, hümik maddeler ve mikrobiyal kökenli organik maddeler olarak karşımıza çıkmaktadır. Birçok araştırmacı tarafından organik kirlenme AnMBR sistemlerinde kirlenmenin ana sebebi olarak gösterilmiştir (Zhang ve diğ., 2013a; Li ve diğ., 2014; Zhang ve diğ., 2015; Liao ve diğ., 2018).

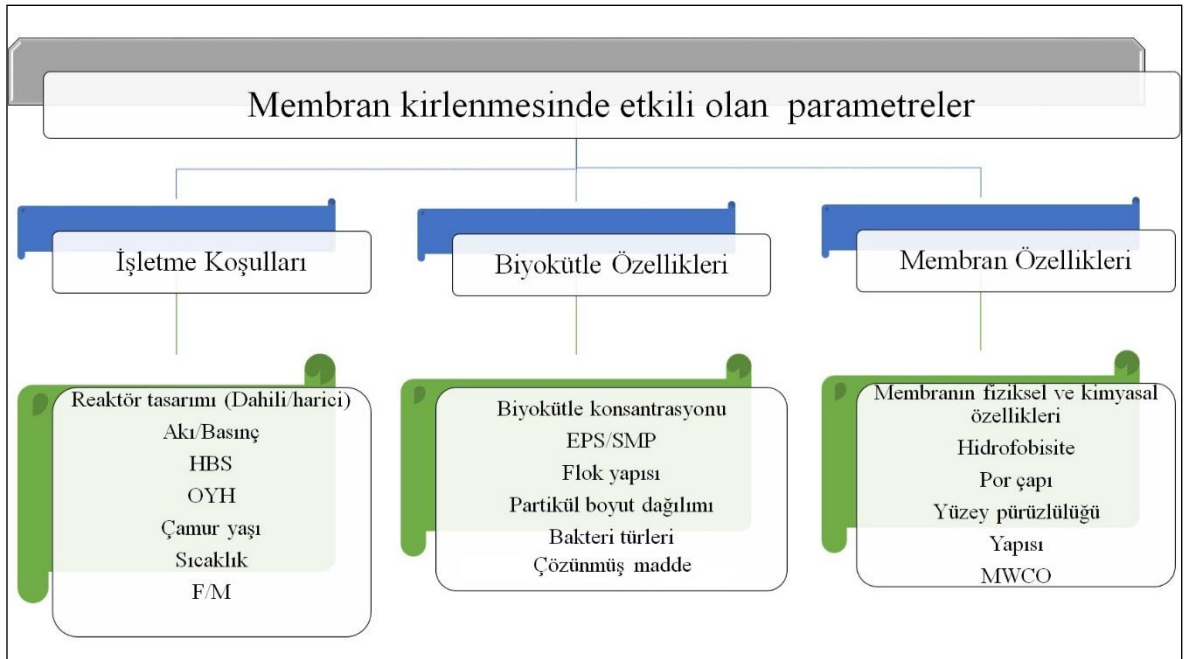
İnorganik kirlenme; sisteme beslenen atıksudaki katyonlar, anyonlar gibi inorganik kimyasal bileşenlerin membran yüzeyi ile etkileşimi sonucunda akıda meydana gelen azalma olarak ifade edilmektedir (Choo ve Lee, 1996). Besleme suyunda bulunan inorganik maddeler membran yüzeyinde veya porlarda inorganik kirlenmeye sebep olmaktadır. Ayrıca çok değerlikli katyonların çökmesi kaynaklı olarak da inorganik kirlenme meydana gelebilir (Wang ve diğ., 2014). Genellikle inorganik bileşiklerden kaynaklı kirlenme geri dönüşümsüz olarak meydana gelmektedir (Liao ve diğ., 2006; Liao ve diğ., 2018).

Biyokirlenme ise; mikrobiyal hücre atıklarının, inorganik kolloidal maddelerin, doğal organik maddelerin, hücre dışı polimerik maddelerin (EPS), çözünmüş mikrobiyal ürünlerin (SMP) membranın gözeneklerinin içinde tutunarak membran porlarından sıvı geçişini engellemesi sonucunda meydana gelmektedir (Huang ve diğ., 2012b; Qu ve diğ., 2012b; Qu ve diğ., 2012a; Liao ve diğ., 2018). SMP'ler ve EPS'ler gibi biyopolimerlerin filtrasyon sırasında mikroorganizma hücrelerinden membrana adsorpsiyonu meydana gelir ve biyopolimerler, membran yüzeylerinde ve gözeneklerde birikmeye başlar. Biyokirlenmeye sebep olan kirleticiler içerisinde en önemlilerini EPS ve SMP'ler oluşturmaktadır. EPS kavramı mikroorganizmaların yüksek moleküler ağırlıklı salgılarından, hücrelerin parçalanması sonucu oluşan ürünlerden ve makromoleküllerin hidrolizinden oluşmaktadır. EPS'in yapısına atıksuda bulunan bazı organik maddeler de katkıda bulunabilmektedir (Nielsen ve Jahn, 1999; Liu ve Fang, 2003) EPS'in başlıca bileşenleri ise karbonhidrat, protein, yağ, nükleik asit ve çeşitli heteropolimerlerdir. Sistem içerisinde biriken EPS ve SMP'lerin yapışkan ve elastik jel özelliği taşımaları nedeniyle membran yüzeyinde kek tabakasının oluşumuna neden oldukları belirtilmektedir (Qu ve diğ., 2012c; Bilad ve diğ., 2014a; Liao ve diğ., 2018). Ayrıca yapılan

çalışmalarda SMP membran süzöntü akısını ve/veya permeabilitesini etkileyen bir kirletici olarak tanımlanmış ve filtrasyon direncinin yüksek SMP içeriği ile lineer olarak arttığı belirtilmiştir (Meng ve diğ., 2006).

2.4.2. AnMBR Sisteminde Kirlenmeye Etki Eden Faktörler

AnMBR sistemlerinin verimli ve uzun süreli bir şekilde işletilmesinin önündeki en büyük engellerin başında membran kirlenmesi gelmektedir. Membran kirlenmesini etkileyen parametreler Şekil 2.9'da özetlenmektedir.



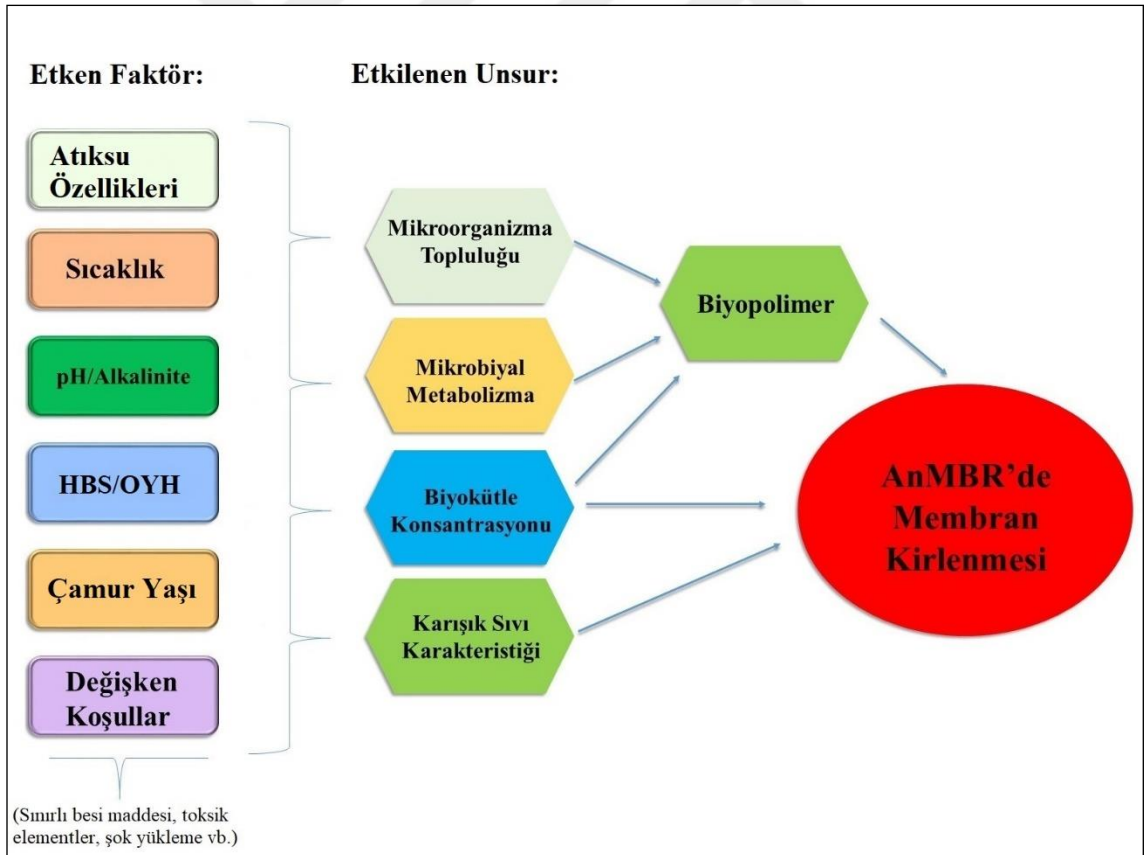
Şekil 2.9: Membran kirlenmesinde etkili olan parametreler (Bagheri ve Mirbagheri, 2018).

Membran kirlenmesinde etkili olan parametrelerden işletme koşulları içerisinde reaktör tasarımı (dâhili veya harici MBR uygulamaları, membran modülün tasarımı vb.), akı, organik yükleme hızı, hidrolik bekletme süresi, çamur yaşı parametreleri önemli parametreler arasında yer almaktadır. Biyokütle konsantrasyonu, EPS/SMP konsantrasyonu, partikül boyut dağılımı, hidrofobisite ve viskozitenin kirlenme üzerindeki etkileri literatürde üzerinde araştırmalar yapılan biyokütle özelliklerindendir. Ayrıca MBR proseslerinde kullanılan membranın fiziksel ve kimyasal özellikleri de membran kirlenmesinde önem taşımaktadır. Aşağıda bu parametrelerden belli başlılarının AnMBR proseslerinde meydana gelen kirlenme üzerindeki etkisi hakkında detaylı bilgi verilmiştir.

2.4.2.1. Biyokütle Konsantrasyonu

Literatürde AnMBR sistemlerinde kirlenmede etkili olan parametrelerden bir tanesi de biyokütle konsantrasyonudur (g/L). Reaktör içerisindeki karışık sıvı, atıksu ile aktif çamurun karışımından oluşmaktadır. AKM, askıda çoğalan sistemlerde karışık sıvıda ölçülen katı madde konsantrasyonunu ifade etmektedir. Yüksek çamur içeriği yani yüksek AKM konsantrasyonu, reaktör hacimlerini azaltmaya olanak sağladığı için MBR teknolojisinin en büyük avantajı olarak görülmektedir. Fakat yüksek biyokütle konsantrasyonunun yüksek viskoziteye sahip olması nedeniyle membran kirlenmesini arttırdığı belirtilmektedir (Koyuncu ve diğ., 2018).

Yapılan çalışmalarda reaktör içerisindeki biyokütle konsantrasyonunu etkileyen birçok parametre olduğu rapor edilmektedir. Biyokütle üzerinde etkili olan faktörler Şekil 2.10'da özetlenmiştir.



Şekil 2.10: Biyokütle üzerinde etkili olan parametreler (Lei ve diğ., 2018).

Yukarıda verilen şekilde de görüldüğü gibi biyokütle konsantrasyonu; besin maddesi özellikleri (özellikle atıksudaki yüksek AKM konsantrasyonu), sıcaklık, pH, alkalinite, HBS, OYH ve

çamur yaşı gibi birçok parametreye bağlı olarak değişim göstermektedir. Bu parametreler karışık sıvı içerisindeki mikroorganizma türlerini etkilediği gibi konsantrasyonunda da değişim meydana getirmektedir. Örneğin yüksek AKM konsantrasyona sahip besleme atıksuyuyla beslenen AnMBR sistemlerinde biyokütle konsantrasyonunun yüksek olduğu görülmüştür. Düşük sıcaklıklar atıksudaki AKM'nin hidrolizini yavaşlatırken biyokütle büyümesini de yavaşlatmaktadır. pH ise mikroorganizmanın hassasiyet seviyesine göre biyokütlenin çoğalmasında son derece önemli bir faktördür. Yüksek çamur yaşlarının daha yüksek biyokütle konsantrasyonu sağladığı literatürde yapılan çalışmalar neticesinde ortaya konmuştur (Lei ve diğ., 2018).

Literatürde biyokütle konsantrasyonu ve kirlenme arasındaki ilişki için çelişkili sonuçlar görülmektedir. Bazı çalışmalarda artan biyokütlenin konsantrasyonlarının membran kirlenmesini arttırdığı bazı çalışmalarda ise bu parametrenin transmembran basıncı (TMP) üzerinde bir etkisinin olmadığı ve hatta yüksek biyokütle konsantrasyonlarında TMP değerlerinin azaldığı yani membran kirlenmesinin daha az olduğu belirtilmiştir (Judd, 2011). Lousada-Ferreira ve diğ. (2010) ise biyokütle konsantrasyonu ve MBR işletimi arasındaki ilişkinin ve özellikle biyokütle konsantrasyonunun filtrasyon direnci üzerindeki etkisinin, çalışılan biyokütle konsantrasyon aralığına bağlı olarak değiştiğini göstermiştir. Başka bir çalışmada 3.6–8.4 g/L arasındaki biyokütle konsantrasyonunun kirlenmeye bir etkisinin gözlemlenmediği belirtilmiştir. Le-Clech ve diğ., (2003a)'ın yaptığı çalışmada ise 4–8 g/L arasındaki biyokütle değerleri için kritik akının fazla değişmediği ancak 12 g/L seviyesine çıktığında önemli değişimler olduğu görülmüştür. Yapılan başka bir çalışmada düşük biyokütle konsantrasyonlarında (<6g/L) kirlenmenin azaldığı; yüksek konsantrasyonlarda (>15 g/L) ise kirlenmeyi arttırdığı bildirilmiştir 2–8 g/L arasındaki seviyelerde ise önemli bir etki saptanamamıştır (Rosenberger ve diğ., 2005). Bin ve diğ. (2004) tarafından yapılan çalışmada artan biyokütle konsantrasyonu (2.1–9.6 g/L) ile süzüntü akısının azaldığı (13 L/m²·saat'ten 8 L/m²·saat'e) ve bu durumun kek tabakası oluşumundan kaynaklandığını belirtilmiştir. Ancak düşük biyokütle konsantrasyonunda (2.1 g/L) kek tabakası oluşmadığı için partiküller ve kolloidlerin por kirlenmesine neden olduğu bildirilmiştir.

Yapılan çalışmalarda biyokütle konsantrasyonu ile kirlenme ilişkisinin net bir şekilde ortaya konmaması bu parametreyi kirlenme eğilimlerini belirlemek için zayıf bir parametre haline getirmiştir. Bazı araştırmacılar HBS ve çamur yaşı gibi işletim parametrelerinin kirlenme

mekanizmalarını belirlemede biyokütle konsantrasyonundan daha başarılı olabileceğini vurgulamışlardır (Brookes ve diğ., 2003; Jefferson ve diğ., 2004).

2.4.2.2. Hidrolik Bekletme Süresi

Hidrolik bekletme süresi (HBS) giriş debisinin biyolojik tankta ve membran tankında kalış süresinin zaman cinsinden ifade edilmesidir. Başka bir ifadeyle atık içindeki organik maddelerin bakteriler tarafından ayrıştırılması sonucu biyogaz üretmesi için gerekli olan süredir. Yapılan çalışmalarda HBS'nin karışık sıvı içerisindeki mikroorganizmalar üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Artan HBS değerleri ile iyi bir arıtma verimi sağlamasına rağmen reaktör hacminin de artışa neden olmaktadır. Ayrıca literatürde yapılan araştırmalar AnMBR sistemlerinde azalan HBS değerlerinin mikrobiyal büyümeyi arttırdığı ve dolayısıyla EPS, SMP üretimini de arttırdığı belirtilmiştir. Artan EPS ve SMP konsantrasyonları sebebiyle membranın yüzey ve gözeneklerindeki kirliliğin arttığı rapor edilmiştir (Judd, 2011; Huang ve diğ., 2011; Song ve diğ., 2018).

2.4.2.3. Organik Yükleme Hızı (OYH)

Organik yükleme hızı AnMBR proseslerinde önemli bir tasarım parametresidir ve atıksuların arıtıma veriminde önemli bir role sahiptir. OYH sisteme birim zamanda birim hacimde beslenen KOİ miktarı olarak ifade edilmektedir. AnMBR sistemlerinde yüksek OYH değerleri ile çalışılabilmesine rağmen literatürde artan OYH değerlerinde membran kirlenmesinin arttırabileceği belirtilmektedir. Ancak OYH parametresinin direkt olarak membran kirlenmesinde direkt olarak ilişkili olmadığı belirtilmektedir. Bazı çalışmalarda ise OYH artışının mikrobiyal büyümeyi arttırarak EPS, SMP konsantrasyonunun da artışına sebep olduğu rapor edilmiştir. Artan EPS ve SMP konsantrasyonu ile membran kirlenmesinde de artış meydana gelmektedir. OYH artışının ayrıca atıksu içerisindeki çözünmüş ve partiküler madde konsantrasyonlarının artışına ve böylece membranda kirlenmesinde artışa sebep olduğu belirtilmektedir (Trussell ve diğ., 2006; Le-Clech ve diğ., 2006; Meng ve diğ., 2009; Lin ve diğ., 2013; Chen ve diğ., 2017).

2.4.2.4. Çamur Yaşı

Çamur yaşı kavramı AnMBR sistemleri için önemli bir parametre olup biyolojik tanktan çamurun atılma sıklığını bir diğer deyişle mikroorganizmanın reaktörde kalış süresini ifade etmektedir (Koyuncu ve diğ., 2018). AnMBR sistemlerinde organik maddelerin hidrolizi yavaş işleyen bir süreç olup uzun çamur yaşlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca, uzun çamur

yaşlarında metanojenlerin büyümesine daha iyi ortam sağlanması neticesinde AnMBR sistemlerinde metan üretiminin de arttığı belirtilmektedir (Lin ve diğ., 2013). Fakat uzun çamur yaşlarının daha büyük reaktör hacimlerine ihtiyaç duyulması ve karışık sıvı içerisinde EPS ve SMP gibi mikrobiyal ürünlerin zamanla birikerek membran kirlenmesine neden olduğu rapor edilmektedir. (Skouteris ve diğ., 2012; Lin ve diğ., 2013; Lin ve diğ., 2014).

2.4.2.4. Akı

Akı, MBR uygulamalarında en önemli tasarım kriterlerinin başında gelmektedir. AnMBR sistemlerinde membran filtrasyon performansı, membranın kendi direncine ve filtrasyon sonucunda sıvı ile oluşan dirence bağlı olarak etkilenmektedir. Süzüntü akısı, transmembran basıncının (TMP) bir fonksiyonu olup uygulanan basınçla ve kek tabakası direnciyle ilişkilidir. Artan TMP ile daha yüksek süzüntü akıları elde edilebilmektedir. Fakat artan TMP ile filtrasyon direncinde de artış meydana gelmektedir. (Benítez ve diğ., 1995).

Sabit akı ile AnMBR sistemlerinin işletilmesi durumunda akı değerinin sabit tutulabilmesi için membran kirlenmesi nedeniyle uygulanan basıncın zamanla artırılması gerekmektedir. Sabit basınç altında işletilen AnMBR sistemlerinde ise akının kirlenmeye bağlı olarak zamanla azaldığı görülmektedir. Hem sabit akı hem de sabit basınçlı AnMBR sistemlerinde kullanılan kullanılan membranların eşik akı değerlerine yakın ya da kritik akı altında çalışılması durumunda kimyasal temizleme sıklığının azaldığı belirtilmektedir (Bilad ve diğ., 2014a; Liao ve diğ., 2018).

Tablo 2.10'da AnMBR sistemlerinde yukarıda bahsedilen bazı parametrelerinin membran kirlenmesi üzerinde nasıl etkili oldukları özetlenmektedir.

Tablo 2.10: İşletme parametrelerinin membran kirlenmesi üzerine etkileri (Lin ve diğ., 2013).

Parametre	Membran kirlenmesi üzerindeki etkisi	Kaynak
HBS	HBS↓ → AKM; ↑ SMPp/SMPc; ↑ dP/dt; ↑	Huang ve diğ., 2011
	HBS↓ → EPS, SMP; ↑ Kek direnci; ↑	Jeong ve diğ., 2010
	HBS↓ → EPS, SMP; ↑ Kek direnci; ↑	Palaez ve Sagastume, 2011
Çamur yaşı (ÇY)	ÇY ↑ → Çamur aktivitesi; ↓ SMP; ↑ TMP; ↑	Huang ve diğ., 2011
	ÇY ↑ → Flok boyutu; ↓ AKM; ↑ Geri dönüşmsz. kir.; ↑	Huang ve diğ., 2008
Akı	AKI ↑ → İşletme süresi; ↓	Ho ve Sung, 2009
	AKI ↑ → Kek tabakası; ↑	Shin ve diğ., 2005
	AKI ↑ → Kirlenme hızı; ↑	Lin ve diğ., 2010
AKM konsantrasyonu	AKM ↑ → Akı; ↓	Ho ve Sung, 2009
	AKM ↑ → TMP; ↑	Stuckey ve Hu, 2003
	AKM ↓ → Kirlenme hızı; ↓	Rajeshwari ve diğ., 2000
SMP/EPS	SMP/EPS ↑ → Toplam filtrasyon direnci; ↑ por tıkanması; ↑ Akı; ↓	Lin ve diğ., 2009
	EPS ↑ → Kek direnci; ↑	Aquino ve diğ., 2006
Membran özellikleri	Por çapı, yüzey pürüzlülüğü ↑ → Akı; ↓	He ve diğ., 2005
Partikül boyut dağılımı	Flok çapı ↓ → Toplam filtrasyon direnci; ↑	Lin ve diğ., 2009
	Flok çapı ↓ → Kek direnci; ↑	Palaez ve Sagastume, 2011

→: Sonuç, ↑: Artış, ↓: Azalış

2.4.3. Membranların Fiziksel ve Kimyasal Temizliği

Fiziksel ve kimyasal temizlik işlemleri membranların işletimi sonunda membran yüzeyinde ve/veya porlarındaki kirlilikleri uzaklaştırmak için belirli periyotlarda uygulanan işlemlerdir. Membran temizleme işlemlerinde kullanılan proses kirlenmenin türüne bağlı olarak çeşitli prosedürleri içerir. Bu prosedürler aralıklı filtrasyon, kimyasal temizleyici eklenmiş su ile geri yıkama, ultrasonikasyon, granüler materyaller ile membran yüzeyinin sıyırılması gibi yerinde uygulanan işlemleri ve membranın çıkarılarak fiziksel/kimyasal yıkanması gibi dışarıda uygulanan temizlik yöntemlerini içermektedir (Wang ve diğ., 2014). Kimyasal veya fiziksel yıkamanın tek başına yeterli olmadığı ya da yıkamanın daha etkili yapılmak istendiği durumlarda fiziksel ve kimyasal yıkama birlikte de uygulanabilir. Kimyasal çözeltilerle geri yıkama işlemi, özellikle periyodik olarak uygulanan fiziksel geri yıkamanın yeterli olmadığı durumlarda uygulanmaktadır (Cai ve diğ., 2009).

Fiziksel temizleme yumuşak materyaller kullanılarak membran yüzeyindeki kirlenme tabakayı silme, su ile yıkama, gaz ile kirliliği sıyırma gibi işlemlerle yapılmaktadır. Kimyasal temizleme işlemi ise uygun kimyasal çözeltiler kullanılarak gerçekleştirilmektedir (Zhang ve diğ., 2007). Membranların kimyasal kullanılarak temizlenmesi çok aşamalı bir süreçtir. Bu aşamalar; hidroliz, iyonlaşma, kimyasalın membranın iç yüzeyine taşınması, kimyasalın

kirlenen yüzeye nüfuz etmesi, kirleticinin çözülerek yüzeyden ayrılması ve membrandan uzaklaştırılmasını kapsamaktadır (Porcelli ve Judd, 2010). Kimyasal temizlemenin verimi sadece kirletici madde ve kimyasal madde arasındaki reaksiyona bağlı değildir. Aynı zamanda kimyasal reaksiyon ve kütle transfer hızı temizleme verimini etkilemektedir. Membranların temizlenmesinde kullanılan kimyasallar genel olarak asitler, bazlar, oksidanlar ve yüzey aktif temizleyiciler gibi kimyasallar olmak üzere dört kategoride incelenmektedir.

Tablo 2.11’de membranların kimyasal temizliğinde sıklıkla tercih edilen kimyasal maddeler ve kullanım amaçları verilmektedir (Wang ve diğ., 2006, Zondervan ve Roffel, 2007).

Tablo 2.11: Membranların kimyasal temizliğinde kullanılan kimyasal maddeler.

Kimyasal Türü	Kimyasal madde	Konsantrasyon aralığı (%)	Kullanım amacı
Asit	HCl HNO ₃ H ₃ PO ₄ Sitrik asit H ₂ SO ₄	0.1–0.2 0.3–0.5 0.3–0.5 1.0–2.0	Çöken inorganik kirlenmenin giderimi
Dezenfektan	H ₂ O ₂ NaOCl Na ₂ SO ₃	0.1 0.002–0.02 0.25	Mikroorganizmaların giderimi
Enzim	Lipaz Proteaz	—	Yüksek moleküler ağırlıklı organik maddelerin giderimi
Baz	NaOH KOH	0.5–1.0	Organik kirlenmenin giderilmesi
Kompleks	EDTA-Na ₄ EDTA+NaOH EDTA-Na ₄ +NaOH	0.5–1.0	Yıkama işleminin kolaylaştırılması, Temizleme kimyasalı ve kirletici arasındaki temasın artırılması

İnorganik ve biyolojik tıkanmanın olduğu durumda kimyasal temizleme maddesi olarak asitler tercih edilmektedir (Meng vd., 2009). Membran temizliğinde en sık kullanılan asit bileşenleri oksalik asit, sitrik asit, nitrik asit, hidroklorik asit, fosforik asit ve sülfürik asittir. Temizleme verimi en yüksek olan asitin sitrik asit olduğu belirlenmiştir.

Bazlar, membran yüzeyinde biriken organik maddelerin temizlenmesi için tercih edilmektedir. Yapılan çalışmalar neticesinde temizleme verimi en yüksek olan baz türünün sodyum hidroksit olduğu belirtilmektedir (Wang ve diğ., 2013).

Oksidanlar veya dezenfektanlar ise membran yüzeyinde biriken organik ve biyolojik kirleticileri oksidasyon ve/veya dezenfeksiyon yolu ile uzaklaştırmak için kullanılmaktadır.

Membran temizliğinde en sık kullanılan kimyasallar sodyum hipoklorit ve hidrojen peroksittir. (Raffin ve diğ., 2012).

Diğer tercih edilen kimyasallar ise etilendiamin tetra asetik asit (EDTA), sodyum tripolifosfat (STP) ve bazı yüzey aktif maddeler deterjanlardır. Bu kimyasal çözeltilerin kullanımı ile membranda biriken kirleticilerle kimyasal temizleyicilerin daha hızlı reaksiyon vererek temizleme veriminin artırılması sağlanabilmektedir (Judd, 2008).

2.4.4. Membran Kirlenmesinin Değerlendirilmesinde Otopsi Analizleri

Membran otopsi analizleri ile kirlenmiş, kimyasal yapısı bozulmuş, fiziksel olarak zarar görmüş filtrasyon işlevini iyi bir şekilde yapamayan, ömrünü tamamlamış veya performansı düşük olan membranların incelenerek bu problemleri oluşturan koşullar belirlenmektedir. Membranda kirlenme problemi varsa bu probleme sebep olan kirleticiler belirlenip karşılaşılan problemin kaynağı bulunabilmektedir. Böylece hem membran performansı artırılıp hem de membranların ömrü uzatılabilmektedir (Koyuncu ve diğ., 2018).

Membranlarda meydana gelen kirlenmenin boyutlarının tam olarak belirlenmesi için literatürde özellikle bazı analiz yöntemleri sıklıkla kullanılmaktadır. Bunlardan belli başlı olanları taramalı elektron mikroskopisi-enerji yayımlı X-Işını (Scanning electron microscope-energy dispersive X-rays spectroscopy; ESEM-EDX), atomik kuvvet mikroskopisi (Atomic force microscopy; AFM), konfokal mikroskopi (Confocal laser scanning microscopy), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (fourier transform infrared spectroscopy; FTIR), temas açısı gibi analizlerdir. Bu analizler hem membran yüzeyinde hem de membran porlarında meydana gelen kirlenmenin değerlendirilmesinde etkili sonuçlar vermektedir. Kullanılan bu analizlerin kullanım amacı ve avantaj/dezavantajları ile ilgili bilgiler Tablo 2.12’de kısaca özetlenmiştir (Zaky, 2011; Jhonson ve diğ., 2018).

Tablo 2.12: Membran otopsi analizlerinde kullanılan bazı analiz yöntemleri.

Analiz Yöntemi	Kullanım Amacı	Avantaj	Dezavantaj
ESEM-EDX	Membranın yüzey ve kesitinin mikroskopik olarak görüntülenmesi	Membran yüzey ve gözeneklerindeki kirlenme mekanizmasını ortaya koyulması, kirleticilerin elemental karakterizasyonunun belirlenmesi	Kirleticilerin biyolojik kökenli olup olmadığının belirlenememesi
FTIR	Membran yüzeyindeki kirleticilere ait kimyasal bağların belirlenmesi	Kirleticilere ait kimyasal bağların tespiti ile kirleticinin türünün organik veya inorganik kökenli olduğunun belirlenmesi	Islak numunelerde hatalı ölçüm sonuçları
AFM	Membran yüzey topografyası ve morfolojisinin belirlenmesi	Yüzey pürüzlülüğünün üç boyutlu görüntülenmesi ile membranın kirlenmeye olan yatkınlığı belirlenmesi	Membran kesitinin görüntülenememesi, Yüksek yüzey pürüzlülüğüne sahip membranlarda hatalı sonuç vermesi
Konfokal mikroskop	Membranda biyolojik kökenli kirlenmenin belirlenmesi	Membran yüzey ve kesitinde biriken canlı ve ölü hücrelerin tespit edilmesi ve biyokütle kalınlığının tespit edilmesi, protein karbonhidrat kaynaklı kirleticilerin tespit edilmesi	-
Temas açısı	Temiz ve kirli membran yüzeyinin hidrofobik/hidrofilik özelliğinin belirlenmesi	Membran yüzeyinin hidrofobisitesinin belirlenmesi sayesinde kirlenmeye karşı eğiliminin tespit edilmesi	Kirleticinin türünün belirlenememesi

Literatürde otopsi analizlerinden tek başına kullanılan çalışmalar da mevcut olmakla birlikte birden fazla analizin kullanılması durumunda kirlenme mekanizmaları daha kesin ve detaylı bir şekilde ortaya konulabilmektedir (Koyuncu ve diğ., 2018).

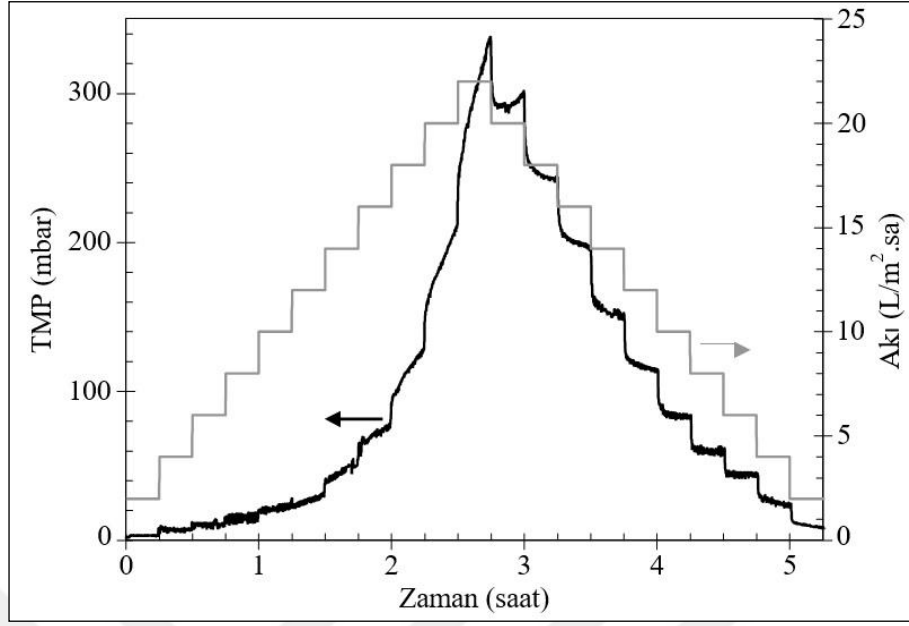
2.5. AnMBR SİSTEMLERİNDE KİRLENMEYİ AZALTMAYA YÖNELİK KULLANILAN YÖNTEMLER

AnMBR işletiminde karşılaşılan membran kirlenmesini azaltmaya yönelik literatürde birçok araştırma yapılmıştır. Bu çalışmalar incelendiğinde sıklıkla başvurulanan yöntemler arasında biyogaz/hava ile kek tabakasının sıyırılması, granüler madde/biyo taşıyıcı maddelerin ilavesi, işletme koşullarının optimizasyonu (sıcaklık, HBS, OYH vb.), ultrasonik ses dalgası kullanımı ve membranların kritik akı altında işletilmesi yer almaktadır. İşletme koşullarının (HBS, akı, çamur yaşı vb.) membran kirlenmesinin azaltılması üzerindeki etkisi yukarıda

bölüm 2.4.2’de anlatılmıştır. Bu bölümde ise AnMBR sisteminin kritik akı altında, aktif karbon ilave edilerek ve geri yıkama/dinlenme uygulanarak işletimi anlatılmıştır. Ayrıca kirlenme kontrolünde uygulanan diğer yöntemlerden ultrasonik ses dalgası kullanımı ve elektriksel alan oluşturma hakkında kısaca bahsedilmiştir.

2.5.1. Sistemin Kritik Akı Altında İşletilmesi

Kritik akı kavramı ilk kez Field ve diğ., (1995) tarafından ortaya konulmuş olup, zamanla akıda azalmanın ve membranda kirlenmenin meydana gelmediği akı değeri olarak tanımlanmaktadır. Kritik akı değerinin belirlenmesi ile ilgili literatürde farklı yaklaşımlar bulunmaktadır. Kritik akı için ilk olarak Field ve arkadaşları tarafından yapılan tanımlamayı esas alan iki farklı yaklaşım geliştirilmiştir. İlk yaklaşımda (güçlü yaklaşım) kritik akı, aynı çalışma koşulları altında atıksu arıtımındaki membran performansının temiz suyu arıtma kabiliyetine eşit olduğu akı olarak tanımlanmaktadır. İkinci yaklaşımda ise (zayıf yaklaşım) kritik akı, TMP ve akının doğrudan ilişkili olmadığı andaki akı olarak belirtilmektedir (Robles ve diğ., 2012). Günümüzde ise kritik akının belirlenmesinde Le Clech ve diğ., (2003) tarafından geliştirilen “kademeli akı” yöntemi esas alınmaktadır. Bu yöntemde TMP ve akı arasındaki ilişki göz önüne alınmaktadır. Akı artışı ile birlikte TMP değerindeki ani yükselmenin meydana geldiği noktadaki akı değeri kritik akı olarak tanımlanmaktadır. Şekil 2.11’de Le Clech ve diğ. (2003) tarafından yapılan çalışmada elde edilen TMP ve akı değerleri arasındaki ilişki verilmektedir.



Şekil 2.11: Akı ve TMP arasındaki ilişki (Le Clech ve diğ., 2003).

Şekil 2.11'de de görüleceği gibi akı değeri 10 L/m²·saat değerine kadar kademeli olarak arttırıldığında TMP değerinin yavaşça yükseldiği görülmektedir. Fakat akı değeri 10 L/m²·saat değerinin üzerine çıktığında TMP değerinde ani bir yükseliş meydana gelmiştir. Çalışmada TMP değerinin aniden yükseldiği akıya denk gelen 10 L/m²·saat değeri kritik akı değeri olarak belirlenmiştir.

Kritik akının altında AnMBR proseslerinin işletimi ile membran kirlenmesinin önüne geçilebilmektedir. Membran yüzeyindeki kek oluşumunun, kritik akıyla doğrudan ilişkili olduğu belirlenmiştir. (Jeison ve Van Lier, 2007b). Aktif çamurun içerdiği küçük boyutlu partiküllerin akı değerini düşürmesi nedeniyle kritik akının membran kirlenmesinin kontrolünde önemli bir parametre olduğu belirtilmektedir (Jeison ve Van Lier, 2007b). AnMBR sistemi kritik akı değerine yakın akı değerlerinde ve kısa süreli çalıştırıldığında membranda kek tabakası oluşumuna bağlı bir kirlenme meydana gelmekte ve bu kirlenme geri dönüşümlü olduğundan membran yıkanmasıyla kolaylıkla giderilebilir özelliğindedir. Uzun filtrasyon sürelerinde ise kek tabakası jel tabakasına dönüşmekte ve bu tabakanın geri yıkama ile giderimi mümkün olmayabilmektedir. AnMBR sistemi kritik akı değerinin üzerindeki akı değerlerinde işletildiğinde kek tabakası oluşumu daha hızlı meydana gelmektedir (Jeison ve Van Lier, 2007b). Kek tabakası içerisinde özellikle büyük boyutlu floklar daha sıkı bir kek tabakası oluşumuna sebep olmaktadır. Bu tür kek tabakalarının alt kısımları daha büyük

floklardan meydana gelmektedir ve bu nedenle kek tabakasının alt kısımlarında EPS konsantrasyonu daha yüksek seviyelerdedir (Gao ve diğ., 2011).

Kritik akıyı etkileyen parametrelerin başında işletme koşulları (HBS, çamur yaşı, sıcaklık, biyogaz sıyırma hızı vs.), membran özellikleri (konumu, materyali ve por çapı) ve membranın içinde bulunduğu ortamın koşulları (biyokütle konsantrasyonu, viskozite vs.) gelmektedir (Liao ve diğ., 2006; Fox ve Stuckey, 2015).

AnMBR'lerde membran kirlenmesinin anlaşılması ve kontrolünde kayda değer bir ilerleme sağlanmış olmakla birlikte, karışık sıvıdaki AKM konsantrasyonunun ve biyogaz sıyırma hızının kritik akı üzerindeki etkisini belirlemek için iyi yapılan çalışmaların sınırlı olduğu görülmektedir (Mahmoud ve Liao 2017). Tablo 2.13'te AnMBR sisteminde kritik akının belirlenmesine yönelik yapılan çalışmalar özetlenmiştir.

Tablo 2.13: Literatürde AnMBR ile kritik akı uygulanan çalışmalar.

Membran por çapı (μm)	Biyokütle kons. (g/L)	Biyogaz sıyırma hızı ($\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{saat}$)	Kritik akı ($\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{saat}$)	Kaynak
0.1	8	0.24–0.48	14.5–17.0	Monclus ve diğ., 2010
0.3	5–10	0.6–1.5	5.6–12.5	Xie ve diğ., 2010
0.05	23	0.17–0.23–0.33–0.4–0.5	12–19	Robles ve diğ., 2012
0.4	–	1.2–2.4–3.6	7.2–11.8	Fox ve Stuckey 2015
0.3	15–10.6–7.7– 5.7	8.72–6.0–4.38	8.02–15.06	Mahmoud ve Liao, 2017

Tablo 2.13'te verilen çalışmalarda görüleceği üzere AnMBR sistemlerinde kritik akı üzerinde etkili olan birkaç önemli parametre bulunmaktadır. Bunlar membran por çapı, karışık sıvının AKM konsantrasyonu ve membran yüzeyine uygulanan biyogazın sıyırma hızıdır. Yapılan çalışmalarda AKM konsantrasyonunun artışı ile kritik akının düştüğü; membran yüzeyine uygulanan biyogaz hızının artışıyla da kritik akı değerinin arttığı tespit edilmiştir. AnMBR sistemlerinde AKM konsantrasyonunun artması arıtma performansını arttırırken membran kirlenmesini de beraberinde getirmektedir. Dolayısıyla membran kirlenmesinin kontrolü için biyogaz hızının arttırılması gerekmekte bu da işletme maliyetini arttırmaktadır.

Kritik akı değerinin yükseltilmesi için kritik üzerinde etkili olan AKM, biyogaz ile sıyırma hızı ve membran por çapı gibi parametrelerin uygun değerlerde seçilmesi gerekmektedir.

2.5.2. Aktif Karbon Kullanımı

2.5.2.1. Toz Aktif Karbon (TAK)

Literatürde membran kirlenmesinin kontrolü için TAK kullanımı sıklıkla başvurulmuş, etkili ve basit bir yöntemdir. MBR sistemlerinde TAK adsorpsiyon ya da sıyırma mekanizması sayesinde membran kirlenmesini azaltmada etkili olabilmektedir. Bunun yanı sıra MBR sistemlerinde atıksu arıtım veriminin artırılması amacıyla da tercih edilmektedir. Literatürde MBR’lerde TAK ilavesinin EPS ve SMP’leri gidererek membran kirlenmesini azalttığı belirtilmektedir (Johir ve diğ., 2011; Gao ve diğ., 2014; Aslam ve diğ., 2017). Özellikle MBR istemlerinde TAK kullanımı birim ağırlık başına daha fazla olan yüzey alanı sayesinde hem atıksu içerisindeki kirleticileri adsorbe etmede hem de biyokütle tarafından üretilen EPS ve SMP’lerin adsorbe edilmesinde büyük fayda sağlamaktadır. Böylece membran yüzeyinde oluşan kek tabakasının azaldığı belirlenmiştir (Johir ve diğ., 2011; Gao ve diğ., 2017; Aslam ve diğ., 2017). Bu nedenle de kek tabakasının sıyırılması için kullanılan hava ve biyogaz ihtiyacının da azaldığı tespit edilmiştir (Johir ve diğ., 2011; Skouteris ve diğ., 2015). Biyofilm tabakası ilave edilen TAK üzerine adsorbe olduğundan membran yüzeyinde biyofilm oluşumunun da azaldığı belirlenmiştir. Sistem içerisinde karışım halinde iken aktif karbon partiküllerinin membranın yüzeyindeki kirleticileri sıyrarak kirletici birikimini azalttığı görülmüştür. Ayrıca, düşük biyokütle konsantrasyonlarında mikroorganizmalar için gelişme ortamı oluşturduğu ve mikroorganizmaların sistemin karıştırılması sırasındaki fiziksel etkilerden korunduğu rapor edilmiştir. Literatürde TAK ilavesi ile membran kirlenmesinin kontrol edildiği çalışmalar daha çok aerobik MBR sistemlerinde uygulandığı için Tablo 2.14’te hem MBR hem de AnMBR’de TAK’ın membran kirlenmesi üzerindeki etkisinin araştırıldığı çalışmaların özeti verilmektedir.

Tablo 2.14: TAK'ın membran kirlenmesi üzerindeki etkisinin araştırıldığı çalışmalar.

Reaktör Türü	Kullanılan TAK Dozu	Kirlenme Üzerindeki Etkisi	Kaynak
AnMBR	0.75–1.5 g/L	0.75 g/L TAK dozu ile membran yüzeyinde biriken EPS konsantrasyonunun azaldığı ve böylece kek direncinin zayıflamasıyla membran kirlenmesi azaldığı tespit edilmiştir. Ancak çalışmada 1.5 g/L TAK dozunun özellikle geri dönüşümsüz kirlenmenin önlenmesinde etkili olmadığı belirlenmiştir.	Ying ve Ping, 2006
AnMBR	1.67–3.4 g/L	1.67 g/L TAK dozu ile AnMBR'de akıda yükselme ve TMP değerinde düşüş meydana gelmiştir. Fakat TAK dozunun artırılmasıyla (3.4 g/L) akının düştüğü belirlenmiştir.	Akram ve Stuckey, 2008
AnMBR	1.7 g/L	TAK ilavesi ile TMP değerinde 70 mbar'lık bir düşüş elde edilmiştir. Sistem içerisine TAK ilave edilmesi ile büyük floklara sahip kirlleticilerin membran yüzeyine tutunması engellenmiştir. Çalışmanın 180. gününden itibaren eklenen TAK'ın önceki süreçte membran yüzeyinde biriken kirleticileri gidermede çok da etkili olmadığı belirtilmiştir. TAK ilavesinin AnMBR'de daha etkili olabilmesi için çalışmanın başlangıcından itibaren sisteme dahil edilmesi önerilmiştir.	Vyrides ve Stuckey, 2009
MBR	0.5–1–3–5 g/L	0.5 g/L TAK dozu ile farklı akı değerlerinde yapılan denemelerde membranda önemli bir kirlenmenin meydana gelmediği belirlenmiştir. TAK ilavesi ile kritik akının %10 oranında arttığı tespit edilmiştir. Fakat daha yüksek TAK dozlarında 1 g/L doza oranla giderilebilir kirlenmede artış gözlemlenmiştir.	Remy ve diğ., 2009
MBR	4–8–12 g/L	TAK ilavesi ile reaktör içerisindeki SMP konsantrasyonunda %58 azalma meydana gelmiştir. TMP değerinde ise %70 oranında azalma tespit edilmiştir. Kritik akı TAK ilavesi ile %80 oranında artmıştır.	Damayanti ve diğ., 2011
MBR	1 g/L	TAK ilavesi ile EPS ve SMP konsantrasyonunda %40–%50 oranında azalma meydana gelmiştir. Membranın fiziksel ve kimyasal temizlik ihtiyacında azalma meydana gelmiştir. TAK ilavesi ile kek direncinde kontrol reaktöre oranla azalma meydana gelse de por direnci TAK ile işletilen reaktörde daha yüksek seviyede elde edilmiştir.	Khan ve diğ., 2012

Tablo 2.14 (devam): TAK'ın membran kirlenmesi üzerindeki etkisinin araştırıldığı çalışmalar.

AnMBR	4 g/L	TAK ilavesi ile atıksudaki kirleticilerin giderim verimlerinde artış, membran kirlenmesinde azalma meydana gelmiştir. TAK ilavesinin sistemin işletme maliyetini düşürdüğü belirlenmiştir.	Baeta ve diğ., 2012
MBR	0-2-5-10-20 mg/L	2 ve 5 mg/L TAK dozu ile MBR sisteminde akı kayıpları sırası ile %16 ve %27 oranlarında azaltılmıştır. Yüksek dozda TAK kullanımının MBR işletme maliyetini çok yükselttiği belirlenmiştir.	Torretta ve diğ., 2013
MBR	5 g/L	TAK partikül boyutu azaldıkça membran kirlenmesinin azaldığı belirlenmiştir. Düşük çamur yaşlarında 5 g/L TAK dozunun membran filtrasyon performansı ve kirlenmenin kontrolünde etkili olduğu belirtilmiştir. Yüksek çamur yaşlarında TAK ile işletmelerde membran yüzeyinde daha fazla kirletici biriktiği belirlenmiştir.	Ng ve diğ., 2013
MBR	2-4 g/L	TAK ilavesi ile reaktör içerisindeki SMP konsantrasyonunda azalma meydana gelirken EPS konsantrasyonunda artış kaydedilmiştir. TMP değerinin TAK ilavesi artışı ile 73 mbar (2 g/L TAK) seviyesinden 43 mbar (4 g/L TAK) seviyesine düştüğü belirlenmiştir. 2 g/L TAK dozu ile işletilen sistemde daha düşük EPS ve SMP konsantrasyonu elde edilmesine rağmen daha küçük flok yapılarından dolayı membran filtrasyon performansını düşürmüştür.	Yuniarto ve diğ., 2013
MBR	0-600 mg/L	Membran kirlenmesini azaltmada optimum TAK dozu 400 mg/L olarak belirlenmiştir. Bu doz ile TMP değeri 0.94 Pa.sa'ten 0.06 Pa.sa'e getirilmiştir.	Zhang ve diğ., 2017

Tablo 2.14'teki çalışmalardan da görüldüğü gibi TAK'ın reaktör içerisindeki kirletici maddeleri adsorbe etmesi ve aynı zamanda membran yüzeyinde sıyırma etkisi oluşturması neticesinde membran kirlenmesini azaltabilmektedir. Yüksek konsantrasyonlarda kullanılan TAK dozu ile kirleticilerin TAK yüzeyine adsorbe olması sağlanarak membran yüzeyine tutunması engellenmektedir. Çalışmalarda TAK kullanımı ile membran yüzeyinde özellikle kek tabakası oluşumunun azaldığı ve daha yüksek akılara çıkılabildiği görülmektedir. Fakat yüksek dozda TAK kullanımının karışık sıvıdaki viskoziteyi azaltarak membranın filtrasyon performansı üzerinde olumsuz etki yaptığı böylece MBR sistemlerinde işletme maliyetini yükselttiği belirtilmektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda farklı TAK dozlarının işletme koşullarına göre farklı etkiler ortaya çıkardığı görülmektedir. Bazı çalışmalarda yüksek TAK dozu ile membran kirlenmesi daha fazla kontrol altına alınabilmişken bazı çalışmalarda membran filtrasyon performansını düşürdüğü belirlenmiştir. Düşük TAK dozlarının ise bazı çalışmalarda membran kirlenmesini azaltmada daha etkili olduğu ve MBR işletiminin daha

verimli hale getirdiği belirlenmiştir. Bu nedenle membran kirlenmesinin kontrolü için uygulanacak TAK dozunun işletme koşulları da göz önünde bulundurularak optimize edilmesi gerekmektedir.

2.5.2.2. Granül Aktif Karbon (GAK)

TAK kirlenme kontrolünde olumlu sonuçlar vermesine rağmen özellikle yüksek konsantrasyonlarda reaktör içindeki karışık sıvıda viskoziteyi arttırmakta ve böylece membran kirlenmesi üzerinde olumsuz etki yaratmaktadır. Bu nedenle düşük çamur yaşlarında işletilen MBR proseslerinde TAK ilavesinin başarılı sonuçlar vereceği belirtilmektedir. Yüksek çamur yaşlarında işletilen MBR sistemlerinde ise TAK kullanımı önerilmemektedir (Meng ve diğ., 2009; Ng ve diğ., 2013; Aslam ve diğ., 2017). Yüksek çamur yaşlarında TAK yerine alternatif olarak literatürde GAK kullanımı öne çıkmaktadır. Aşağıda, literatürde AnMBR sistemlerinde GAK'ın kullanıldığı çalışmalar özetlenmiştir.

Hu ve Stuckey (2007) tarafından yapılan bir çalışmada AnMBR sistemine ilave edilen GAK'ın akı ve TMP değerleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. GAK ilaveli ve ilavesiz reaktörler birlikte işletilerek kirlenme ve giderim performansları kıyaslanmıştır. 20 L/m²·saat akı ile işletilen AnMBR sistemlerinde GAK ilavesi ile TMP değeri 250 mbar seviyesinden 170–180 mbar seviyelerine düşürülmüştür. AnMBR içerisine eklenen GAK partiküllerinin reaktör içerisindeki kirleticileri adsorbe ettiği ve membran yüzeyindeki kek tabakasını sıyırdığı belirlenmiştir. GAK'ın bu etkilerinden dolayı membran yüzeyindeki kek tabakasının kalınlığının belirli bir seviyenin üstüne çıkmayarak kontrol reaktörüne göre daha düşük basınç değerlerinin elde edildiği belirtilmiştir.

Dutta ve diğ., (2014) anaerobik akışkan yataklı reaktör ile akışkan yataklı AnMBR sistemlerini ardışık olarak işleterek evsel atıksulardan organik madde ve ilaç aktif madde gideriminde GAK ilavesinin etkisini araştırmışlardır. GAK, hem anaerobik akışkan yataklı reaktöre hem de AnMBR'ye sırasıyla kolonun %25 ve %50 hacmine denk gelecek şekilde doldurulmuştur. Sistemler farklı HBS, OYH ve akı değerleri ile işletilmiştir. İki adımlı arıtma prosesi ile değişen HBS koşulları altında KOİ giderimi %67–%84 aralığında gerçekleşmiştir. Ayrıca atıksuda tespit edilen ilaç aktif maddeler için %78–100 arasında giderim verimi sağlanmıştır. İlaç aktif madde gideriminde biyolojik arıtma GAK adsorpsiyonunun birlikte etkili olduğu belirlenmiştir. GAK'ın membran yüzeyindeki kirleticileri sıyırma etkisi nedeniyle

uzun süreli işletmede TMP değerinde oldukça düşük bir artış meydana gelmiş (0.15–0.20 bar) ve herhangi bir kirlenme kontrolüne gerek duyulmadan sistem başarıyla işletilmiştir.

Gao ve diğ., (2014) akışkan yataklı AnMBR reaktör ile kentsel atıksu arıtımında GAK ilavesinin arıtma verimine ve membran kirlenmesi üzerine etkisini araştırmışlardır. Çalışmada 35°C’de ve HBS 8, 6 ve 4 saat olmak üzere farklı HBS değerlerinde çalışılarak optimum HBS değeri belirlenmiştir. Optimum HBS değeri 6 saat olarak belirlendikten sonra sistem GAK kullanılmadan 14 gün, 40 g GAK ilave edilerek 24 gün, 80 g GAK ilave edilerek 48 gün işletilerek uygun GAK miktarı belirlenmiştir. Kontrol parametresi olarak TMP değeri izlenmiştir. GAK ilavesinin yapılmadığı işletimde TMP değeri üç gün içinde hızla 12 kPa değerine çıkmış ve 15. güne gelindiğinde hızlı bir şekilde artarak 30 kPa değerine yükselmiştir. 40 g GAK ilave edildiğinde ise TMP değeri ilk beş gün yavaş bir artış göstermiş olup 10. günde 10 kPa değerine 24. günde ise 30 kPa değerine ulaşmıştır. 80 g GAK uygulandığında ise TMP ilk 15 gün kararlı halde kalmış ve düşük değerlerde seyretmiştir. 25. günden itibaren membran direnci artış göstermeye başlamış ve TMP değeri 48. gün sonunda 30 kPa değerine ulaşmıştır. Çalışmada optimum GAK miktarı 40 g olarak belirlenmiştir.

Aslam ve diğ., (2014) tarafından yapılan çalışmada AnMBR sisteminde GAK, silika ve polietilen tereftalat (PET) olmak üzere üç farklı granüler madde kullanılarak bu maddelerin membran kirlenmesi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Ayrıca granüler maddelerin dane çaplarının sabit akıda işletilen AnMBR sisteminin enerji gereksinimi üzerinde etkisi de araştırılmıştır. Çalışmada kullanılan bu maddelerden GAK için 1–2 mm, silika için 1–2 mm ve PET için 3 mm çaplarına sahip granüller tercih edilmiştir. Yapılan çalışmada kullanılan GAK partiküllerinin dane çapının arttıkça AnMBR için gerekli olan enerji miktarını da arttırdığı belirtilmiştir. Dane çapı 0.18 mm’den 2 mm’ye doğru arttırılmasıyla gereken enerji miktarının da arıtılan atıksuyun metreküpü başına 0.002 kW.sa’ten 0.014 kW.sa’e yükseldiği belirlenmiştir. Aynı çalışmada GAK’ın membran kirlenmesi üzerine etkisi incelendiğinde GAK kullanımı ile birlikte membran kirlenmesinin azaldığı gözlemlenmiştir. GAK kullanılmadan işletilen AnMBR sisteminde TMP değerinin 500 mbar seviyesinin üzerine çıktığı görülmüştür. Aynı koşullarda GAK ilaveli olarak işletilen AnMBR sisteminde TMP’nin 100 mbar seviyelerinin biraz üzerinde gerçekleştiği tespit edilmiştir. TAK’a kıyasla daha düşük yüzey alanına sahip olan GAK partiküllerinin membran kirlenmesini azaltmada etkin rolünün membran yüzeyini sıyırma etkisi olduğu belirtilmiştir. Burada GAK

partiküllerinin çaplarının arttırılması ile membran yüzeyini sıyırma etkisinin artması neticesinde membranda oluşan basıncın ve dolayısıyla membran kirlenmesinin daha düşük seviyelere indiği gözlemlenmiştir.

Chaiprapat ve diğ., (2016) tarafından yapılan çalışmada deniz ürünleri üretiminden kaynaklanan atıksuların AnMBR sisteminde arıtımı ve membran kirlenme profili incelenmiştir. Çalışmada AnMBR sistemi üç farklı işletme koşulunda paralel olarak işletilmiştir. Bu koşullar; GAK ilavesiz işletim, 25 g GAK ilaveli işletim, 25 g GAK ilaveli ve biyogaz ile sıyrmanın uygulandığı işletimdir. Çalışmada 4 saat HBS altında GAK ilavesiz işletimde TMP değeri 3.6 günde 100 mbar seviyesine ulaşırken aynı TMP değerine GAK ile işletimde 51. günde ulaşılmıştır. GAK ve biyogaz ile sıyırma uygulanarak işletilen AnMBR sisteminde ise TMP değeri yalnızca 40 mbar seviyelerinde kalmıştır. Çalışma sonunda hollow fiber membranda gerçekleştirilen SEM analizi neticesinde membranda biriken kek tabakası kalınlığının GAK ve biyogaz sıyrmanın uygulanmadığı koşullara göre daha fazla olduğu görülmüştür. Birinci, ikinci ve üçüncü işletme koşullarında çalışılan membranda kek tabakası kalınlıkları sırası ile 2.59, 0.97 ve 0.59 μm olarak belirlenmiştir. GAK kullanımı ve biyogaz ile sıyrmanın membran yüzeyinde oluşan kirliliği azaltmada etkili olduğu belirtilmiştir.

Zhang ve diğ., (2017) tarafından yapılan çalışmada üç farklı TAK, iki farklı GAK, metal tuzları (poli alüminyum klorür; PAK, FeCl_3) ve MP50 polimerinin AnMBR sisteminde membran kirlenmesini azaltma üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Aynı şartlar altında işletilen TAK, GAK, koagülant ilaveli reaktörler kontrol reaktörü ile karşılaştırılarak sonuçlar değerlendirilmiştir. Çalışmada AnMBR sisteminin 24 saatlik işletimi sonunda TMP değerinin kontrol reaktöründe 20 kPa'nın üzerine çıktığı görülmüştür. Çeşitli dozlarda TAK ilaveli olarak işletilen AnMBR sisteminde TMP'nin en yüksek 10 kPa değerine ulaştığı gözlemlenmiş olup; GAK ilaveli olarak işletilen AnMBR sisteminde ise TMP değerleri 10–15 kPa aralığında kaldığı belirlenmiştir. Çalışmada GAK kullanımının membranda oluşan kek tabakasını sıyrarak TMP değerini düşürmede etkili olduğu belirtilmiştir.

Yukarıda verilen literatür özetlerinden de görüleceği üzere GAK kullanımının AnMBR sistemlerinde membran kirlenmesinin azaltılarak işletme performansının ve süresinin uzatılması sağlandığı bildirilmiştir. Atıksu içerisindeki kirleticilerin ve biyokirleticilerin GAK üzerine adsorbe edilmesi neticesinde kirletici giderim verimlerinin de arttığı çalışmalarda rapor edilmektedir. Bu çalışmalarda GAK kullanımı ile membran yüzeyinde oluşan kirliliğin

azaltılmasında adsorpsiyon mekanizmasının yanı sıra GAK partiküllerin sıyırma özelliğinin etkili olduğu belirtilmektedir.

2.5.3. Geri Yıkama ve Dinlenme Uygulanması

Düşük maliyet ve uzun dönemli MBR işletimini sağlayabilmek için membran kirlenmesini kontrol altına almak veya azaltmak önem arz etmektedir. Gerçek ölçekte ve literatür çalışmalarında özellikle giderilebilir kirlenmenin ortadan kaldırılmasında kullanılan yöntemlerden bir tanesi de süzüntü ile geri yıkama/dinlenme uygulamasıdır. Geri yıkama aşamasında membran filtrasyonu ters yönde işletilerek süzüntü akışı ile membran geri yıkanır ve membran yüzeyine tutunan kirleticilerin uzaklaştırılması sağlanır. Dinlenme işleminde ise filtrasyon prosesi durdurulur ve membranın üzerinde biriken kirleticilerden dolayı oluşan basıncın azaltılması sağlanır. Klasik MBR uygulamalarında giderilebilir kirlenmenin azaltılması için membran modülüne hava/biyogaz ile sıyırma uygulanmaktadır. Geri yıkama ve dinlenme uygulamaları ile membran yüzeyindeki kek tabakası geri sıyrılarak giderilebilir kirlenme azaltılmaktadır (Krzeminski ve diğ., 2017). Böylece havalandırma ve biyogaz sıyırma için harcanan enerji maliyetinden de tasarruf edilmektedir. Tablo 2.15'te literatürde AnMBR sistemlerinde dinlenme ve geri yıkama işlemlerinin uygulandığı çalışmalar yer almaktadır.

Tablo 2.15: Geri yıkama ve dinlenme uygulanan AnMBR çalışmaları (Shin ve Bae, 2018).

Filtrasyon döngü şekli	Döngü süresi	Kimyasal yıkama gereksinimi	Kaynak
F + D + GY	12.6	Gerekli değil	Martinez-Sosa ve diğ. (2011)
F + D	5.7	Gerekli değil	Gimenez ve diğ., 2011
F + D	5.5	Gerekli değil	Robles ve diğ., 2013
F + D	30	Gerekli değil	Shin ve diğ. (2014)
F + D + GY	31.2–7.9	Gerekli	Gouveia ve diğ. (2015a)
F + D + GY	16.3	Gerekli değil	Gouveia ve diğ. (2015b)
F + D	10	Gerekli	Dong ve diğ. (2015, 2016)
F + D + GY	6	Gerekli değil	Mei ve diğ. (2017)

F: Filtrasyon, D: Dinlenme, GY: Geri yıkama

Literatürde yapılan çalışmalarda filtrasyon döngü ve sürelerinde farklılıklar olduğu görülmektedir (Tablo 2.15). MBR işletmelerinde uzun süre filtrasyon, kısa süreli ve sık geri yıkama/dinlenme ve bunların çeşitli kombinasyonları uygulanabilmektedir. Filtrasyon döngü şeklinin ve süresinin optimizasyonu ile membranın kimyasal temizleme gereksinimi azaltılmaktadır. Filtrasyon döngü şeklinin ve süresinin seçiminin süzüntü akısı, sıcaklık, kirleticilerin türü ve süzüntü ile geri yıkama hızı gibi parametrelere bağlı olduğu rapor edilmiştir (Wang ve diğ., 2014).

2.5.4. Biyogaz ile Sıyırma Uygulaması

AnMBRlerde membran kirlenmesine karşı uygulanan bir başka yöntem, MBR sistemlerinde uygulanan havalandırmanın bir benzeri olarak AnMBR’de oluşan biyogazın membran yüzeyine geri devri ile yüzeyinin fiziksel olarak temizlenmesidir. Literatürde membran kirlenmesinin azaltılmasına yönelik biyogaz ile sıyırma uygulamasının kullanıldığı birçok çalışma yer almaktadır (Hu ve Stuckey, 2007; Vyrides ve Stuckey, 2009; Huang ve diğ., 2011; Fox ve Stuckey, 2015; Zhang ve diğ., 2017a). Gouveia ve diğ., (2015), kentsel atıksuların uzun süreli arıtımı üzerine yaptıkları çalışmada pilot ölçekli batık AnMBR sistemi kullanmışlardır. Membran kirlenmesini kontrol etmek amacıyla biyogaz ile sıyırma, dinlendirme ve süzüntü ile geri yıkama uygulamalarını araştırmışlardır. Sistemde oluşan biyogaz 8–16 m/sa hızı ile sürekli olarak membrana verilmiştir. 7.5 dk süzüntü alma, 30 sn geri yıkama ve sürekli olarak gaz sıyırma uygulanarak TMP değeri 400–550 mbar seviyelerinde kalmış ve üç yıllık işletim sürecinde herhangi bir kimyasal ve fiziksel yıkama işlemine ihtiyaç duyulmamıştır. Trzcinski ve Stuckey (2016), batık AnMBR ile sızıntı suyunun arıtımında gaz ile geri yıkama hızının etkisini araştırmışlardır. HBS 5 gün ve çamur yaşının 300 gün olarak işletildiği sistemde çeşitli hızlarda biyogaz ile yıkama yapıldığında daha düşük biyogaz sıyırma hızlarında daha yüksek akı ve daha düşük TMP değerleri elde edilmiştir.

Biyogaz ile membran yüzeyinin sıyrılarak kirlenmenin azaltılmasında en etkili parametre biyogaz sıyırma hızıdır. Biyogaz sıyırma hızı arttığında membran kirlenme hızının azaldığı ve kritik akının arttığı belirlenmiştir (Xie ve diğ., 2010). Ancak bu yöntem düşük akılı sistemlerde tercih edilirken, yüksek akılı sistemlerde gaz ile sıyırma membranın temizlenmesinde yeterli olamamaktadır. Hatta bazı çalışmalarda sürekli olarak gaz geri devri

uygulamasının membran kirlenmesini azaltmadığı belirtilmiştir. Bu nedenle biyogaz ile sıyırma süresinin de optimize edilmesi gerekmektedir (Vryrides ve Stuckey, 2009).

2.5.5. Kirlenme Kontrolünde Uygulanan Diğer Yöntemler

Membran kirlenmesini azaltmaya yönelik geleneksel yöntemlere alternatif olarak ses dalgası uygulaması da kullanılmaktadır (Sui ve diğ., 2008). Ses dalgası uygulanarak reaktördeki membranın filtrasyon direnci azaltılabilmektedir (Sui ve diğ., 2008). Ses dalgası oluşturma yönteminde, ses dalgasının etkisi ile kavitasyon oluşmaktadır. Kavitasyon, sıvı içerisinde oluşan, büyüyen ve ardından patlayan, mekanik ve kimyasal etkisi olan hava kabarcıkları oluşumunu ifade etmektedir. Oluşan bu kavitasyon baloncukları ise membran yüzeyindeki kirleticileri sıyrarak membran kirlenmesini azaltmaktadır. Ses dalgası ile temizlemenin başlıca avantajı, filtrasyon devam ederken membranların yüzeyinin temizlenebilmesidir. Ayrıca bu yöntemin kullanılması ile hem kimyasal madde sarfiyatından tasarruf sağlanırken hem de kimyasal maddelerin biyolojik sisteme olası zararlı etkilerinin önüne geçilmektedir. Bu yöntemiz dezavantajı ise büyük ölçekli tesislere henüz adapte edilememesi ve maliyetli oluşudur (Koyuncu ve diğ., 2018).

Membran kirlenmesinin kontrolünde uygulanan bir diğer yenilikçi yöntem de elektriksel alan oluşturulmasıdır. Bu yöntem, hem membran kirlenmesi önleyici hem de membran performansını arttırıcı bir yöntemdir. Membran yüzeyinde oluşturulan elektriksel alan, membran yüzeyinde bulunan parçacıkları kendine doğru çekerek bu partikülleri yüzeyden sıyırmakta ve bu şekilde kirletici maddeler membran yüzeyinden uzaklaşmaktadır. Uygulanan elektriksel alanının verimliliği besleme atıksuyunun iletkenliğine, elektrotların yerleşim şekline ve elektrot malzemesine göre değişmektedir. Bu yöntemle sistemin durdurulmasına gerek kalmamaktadır. Ancak yöntem yüksek maliyet getirmektedir (Koyuncu ve diğ., 2018).

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. ÇALIŞMADA KULLANILAN ATIKSUYUN VE AŞI ÇAMURUNUN KARAKTERİZASYONU

3.1.1. Atıksu Karakterizasyonu

Doktora tez çalışması kapsamında kullanılan atıksu, İstanbul sınırları içerisinde üretim yapan bir şekerleme endüstrisine ait fabrikadan temin edilmiştir. Fabrikada yumuşak şekerleme ve sakız üretimi yapılmaktadır. Üretim sonunda meydana gelen atıksular iki kademeli biyolojik arıtma prosesi (Anaerobik ve aerobik biyolojik arıtma prosesi) ile arıtılarak İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi (İSKİ) kanalına deşarj edilmektedir. Atıksu fabrikaya ait arıtma tesisi girişinde bulunan dengeleme tankından alınmıştır. Tez çalışması kapsamında alınan atıksu +4°C’de soğuk odada muhafaza edilmiştir. Fabrikadan temin edilen atıksuyun karakterizasyonu aşağıda Tablo 3.1’de verilmektedir.

Tablo 3.1: Tez kapsamında kullanılan atıksuların karakterizasyonu.

Parametre	Birim	Değer
pH	-	4–4.9
KOİ _{toplam}	mg/L	18000–18900
KOİ _{çözülmüş}	mg/L	13000–15500
BOİ ₅	mg/L	11000–16000
AKM	g/L	1.6–3.9
UAKM	g/L	1.51–3.7
TKM	g/L	3.6–6.8
TUKM	g/L	3–6
TKN	mg/L	125–170
TP	mg/L	1–4

Tablo 3.1’de yer alan tabloda görüleceği üzere atıksuyun özellikle KOİ ve BOİ₅ konsantrasyonlarının yüksek olduğu dikkati çekmektedir. BOİ₅/KOİ oranları göz önüne alındığında atıksuyun biyolojik parçalanabilirliği yüksektir. Atıksu asidik bir karaktere sahiptir. Tablodaki karakterizasyon sonuçları literatürde yer alan şekerleme endüstrisi atıksularının karakterizasyonu ile uyumludur.

Tez çalışması kapsamında Speece (1996) tarafından önerilen anaerobik süreçte mikroorganizmalar için gerekli elementlerin konsantrasyonun belirlenmesi amacıyla, temin edilen üç farklı atıksuda indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometre (Inductively coupled plasma mass spectrometer: ICP-MS) analizleri İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa bünyesinde faaliyet gösteren Merkez Laboratuvarında (MERLAB) yaptırılmıştır. Tablo 3.2’de atıksuda yer alan makro ve mikro besi elementlerinin konsantrasyonları verilmektedir.

Tablo 3.2: Atıksudaki makro ve mikro besi elementleri konsantrasyonları.

Element	Birim	Değer
S	mg/L	38–51.8
Ca	mg/L	12.5–41.8
Cu	mg/L	0.395–0.436
Fe	mg/L	8.1–8.638
Mg	mg/L	2.1–9.571
Mn	mg/L	0.117–0.149
Ni	mg/L	0.024–0.132
Zn	mg/L	0.572–0.718
Co	mg/L	0.002–0.154

3.1.2. Aşı Çamuru Karakterizasyonu

Doktora tez çalışması kapsamında AnMBR sisteminde kullanılan aşı çamuru atıksuyun temin edildiği fabrikada bulunan arıtma tesisindeki anaerobik reaktörden alınmıştır. Anaerobik aşı çamuruna ait analiz sonuçları Tablo 3.3’te verilmektedir.

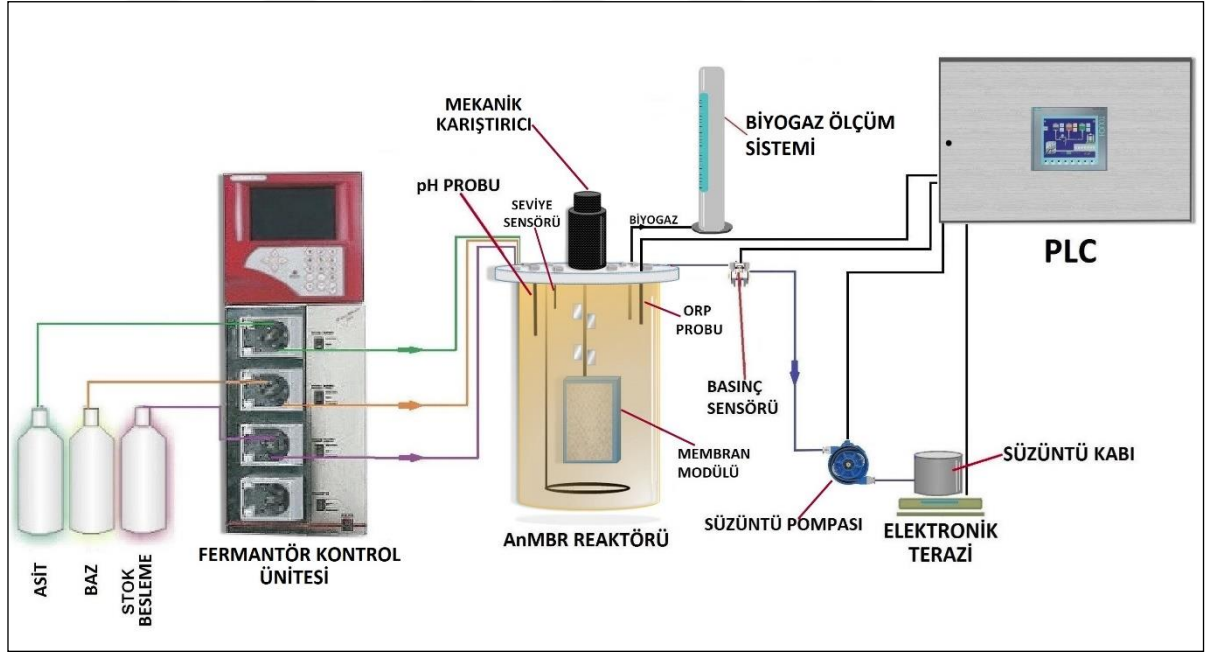
Tablo 3.3: Çalışmada kullanılan aşı çamurunun karakterizasyonu.

Parametre	Birim	Değer
TKM	g/L	65
TUKM	g/L	46
AKM	g/L	27.5
UAKM	g/L	20
Hidrofobisite	%	13
Viskozite	cp	69
UAKM/AKM	%	73
TUKM/TKM	%	71

Yukarıda verilen tabloda fabrikadan alınan aşı çamurunda biyokütle canlılığı (UAKM/AKM) açısından değerlendirildiğinde %73 oranında canlılığa sahip olduğu görülmektedir. Çamurun viskozitesinin de sahip olduğu yüksek TKM miktarı nedeniyle oldukça yüksek seviyelerde olduğu tespit edilmiştir.

3.2. ÇALIŞMADA KULLANILAN ANMBR SİSTEMİ, MEMBRAN MODÜLÜ VE MEMBRANIN ÖZELLİKLERİ

Tez çalışması kapsamında ELECTROLAB firmasından temin edilen FERMAC 320 model fermantör ve reaktör kullanılmıştır. Şekil 3.1’de AnMBR sisteminin şematik gösterimi, Şekil 3.2’de ise fotoğrafı verilmektedir.



Şekil 3.1: Tez çalışmasında kullanılan AnMBR sisteminin şematik gösterimi.



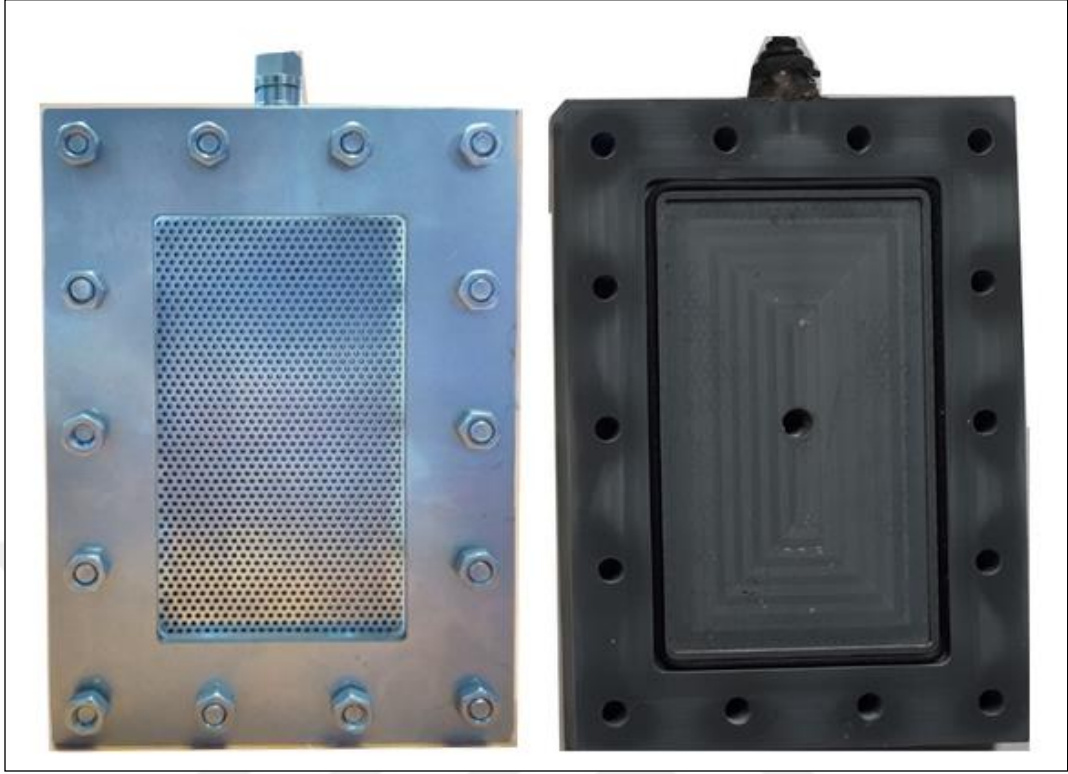
Şekil 3.2: Tez çalışmasında kullanılan AnMBR sisteminin fotoğrafı.

Tez çalışmasında kullanılan reaktörün gövdesi kuvars camdır. Reaktör 6 L iç hacme sahiptir ve bunun 4L hacmi aktif olarak kullanılmaktadır. Reaktörün üst kapak kısmı tamamen sızdırmaz özelliktedir. Sistemde bir adet pH probu, bir adet yükseltgenme/indirgenme potansiyeli (ORP) probu, bir adet termometre, bir adet seviye sensörü, sıcaklık ceket, soğutma kanalları ve karıştırıcı bulunmaktadır. Ayrıca reaktöre entegre edilen fermantör kontrol ünitesinde sıcaklık, pH, karıştırma hızı, besleme gibi parametrelerin ayarlandığı bir ekran ve dört adet dâhili peristaltik pompa bulunmaktadır. Üç adet dâhili pompalar ile reaktörde pH değerini sabit tutmak (asit ve baz dozajı) ve atıksuyu reaktöre beslemek amaçlı kullanılmıştır. Bir adet harici peristaltik pompa ile membrandan süzüntü alınmıştır. Çalışmada pH, sıcaklık, TMP, ORP ve akı değerleri anlık olarak izlenmiş ve kayıt altına alınmıştır. Basınç sensörleri ve terazi Tethys sistemi üzerinden PLC ünitesine bağlanarak online olarak takip edilmiş ve kaydedilmiştir. ORP ölçümleri ise yalnızca Tethys üzerinden kayıt altına alınmıştır. AnMBR sistemi tez çalışması süresince sabit akı ile işletilmiş olup membran filtrasyonu neticesinde oluşan basıncın ölçülmesi için membran süzüntü hattına basınç sensörü bağlanarak filtrasyon prosesine ait TMP değerleri kayıt altına alınmıştır. Ayrıca

membrandan elde edilen süzüntünün miktarı PLC panele bağlı elektronik terazi ile mL/dk cinsinden belirlenmiştir. Elde edilen bu değerler $L/m^2 \cdot \text{saat}$ cinsinden hesaplanarak akı değerleri kaydedilmiştir.

Çalışmada AnMBR sistemi süzüntü alma, dinlenme ve geri yıkama modunda işletilmiştir. Membran modülünün reaktöre yerleştirilmesi ve sabitlenmesi reaktör kapağına yaptırılan bir destek sistemi ile sağlanmıştır. Reaktörde karıştırma işlemi, motor ve ucuna takılan pervaneler yardımı ile yapılmıştır. Sistem içerisinde oluşan biyogazın hacmi reaktöre entegre edilen bir aparatla su ile yer değiştirme prensibi esas alınarak mL/gün cinsinden belirlenmiştir.

Çalışmada AnMBR sisteminde çift taraflı kestamit, çelik ve pleksiglas malzemeden üretilmiş membran modülü kullanılmıştır. Membran modülün dış yüzey ölçüleri $18 \times 12 \times 3$ cm ve aktif yüzey ölçüleri 12.5×6.4 cm olup tek tarafın yüzey alanı 80 cm^2 , toplam yüzey alanı ise 160 cm^2 'dir. Modülden su geçişi 4 mm'lik bir hat üzerinden sağlanmaktadır. Membran modülüne ait fotoğraf aşağıda Şekil 3.3'te verilmektedir.



Şekil 3.3: Çalışmada kullanılan membran modülü.

Bu çalışmada kullanılan modülün iki tarafına da FM MP005 düz tabaka (Flat-sheet) mikrofiltrasyon membranı kullanılmıştır. Tablo 3.4’te FM MP005 membranının özellikleri verilmektedir.

Tablo 3.4: Çalışmada kullanılan membranın teknik özellikleri.

Ticari ismi	FM MP005
Membran malzemesi	Hidrofilik polietersülfon (PES)
Saf su akısı* (L/m²·saat)	>800
Nominal por çapı (µm)	0.05
pH aralığı	0–14
Maksimum sıcaklık (°C)	95

* Test şartları: 3 bar, 20°C, hareketli hücre (700 rpm)

3.3. AnMBR SİSTEMİNİN İŞLETİM KOŞULLARI

Doktora tezinin deneysel çalışmaları esas olarak iki ana aşamadan oluşmaktadır. İlk aşama; AnMBR sisteminin sonsuz çamur yaşında ve farklı OYH değerlerinde işletilerek AnMBR sisteminin performansı, membran filtrasyon performansı ve çalışma sonunda sistemden çıkarılan kirli membranda gerçekleştirilen otopsi analizleri ile kirlenme mekanizmalarının

değerlendirilmesini içermektedir. Ayrıca bu aşamada gerçekleştirilen biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) deneyleri ile sisteme verilebilecek en yüksek OYH'nin tespiti; kritik akı denemeleri ile de sistemde çalışılabilecek en yüksek akı değerinin tespiti amaçlanmıştır. Çalışmanın ikinci aşaması AnMBR sisteminin farklı çamur yaşlarında granül aktif karbon (GAK) ilaveli/ilavesiz işletimi ile sistem ve filtrasyon performansının izlenmesi, çalışma sonunda çıkarılan membranlarda otopsi analizleri ile kirlenme mekanizmalarının ortaya konulmasını içermektedir. Bu aşamada belirlenen uygun işletim şartlarında elde edilen süzütünün sulama suyu olarak kullanımı değerlendirilmiştir.

İlk aşamada gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, AnMBR sistemi 4 L aktif hacimle işleme alınmış ve reaktör içindeki AKM konsantrasyonu 10 g/L olacak şekilde sisteme 1.5 L aş çamuru ve 2.5 L atıksu konulmuştur. Besleme atıksuyuna, karbon/azot/fosfor (C:N:P) oranı 300:5:1 olacak şekilde azot kaynağı olarak NH_4Cl ve fosfor kaynağı olarak KH_2PO_4 eklenmiştir. Anaerobik arıtma için gerekli makro ve mikro besi elementleri Speece (1996) tarafından önerilen makro ve mikro element konsantrasyonları (Tablo 2.6) göz önüne alınarak hazırlanmıştır.

Tez çalışması süresince AnMBR sistemi 13 dk süzüntü alma, 1 dk dinlenme ve 1 dk süzüntü ile geri yıkamadan oluşan toplam 15'er dk'lık döngüler halinde işletilmiştir. Çalışmanın bu aşamasında $4.5 \text{ L/m}^2 \cdot \text{saat}$ sabit akı değeri ile çalışılmıştır. Reaktör 35°C sıcaklık, 150 devir/dk karıştırma hızı ve pH 7'de işletilmiştir. Çalışmanın başlangıcında AnMBR sisteminde kullanılan çamurdaki mikroorganizmaların ortam koşullarına adapte olabilmesi amacıyla aklımasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu süreçte ham şekerleme endüstrisi atıksuyu seyreltilerek AnMBR sistemine düşük OYH ($1.1 \text{ kg KOİ/m}^3 \cdot \text{gün}$) değerinde ($\text{KOİ: } 2500 \text{ mg/L}$) beslenmiştir. Sistemin aklımasyon süreci KOİ giderim verimleri ve TMP değerleri ile takip edilmiştir. Sistemin kararlı hale gelmesini takiben OYH değerleri sırası ile 2.2, 4.4, 6.6 ve $7.9 \text{ kg KOİ/m}^3 \cdot \text{gün}$ olacak şekilde kademeli olarak arttırılmıştır. Tablo 3.5'te tez çalışmasının ilk aşamasına ait işletme koşulları verilmektedir.

Tablo 3.5: AnMBR sisteminde OYH çalışmalarına ait işletme koşulları.

Parametre	Birim	Değer
Akı	L/m ² ·saat	4.5
OYH	kg KOİ/m ³ ·gün	1.1–2.2–4.4–6.6–7.9
Sıcaklık	°C	35
pH	-	7
Karıştırma hızı*	Devir/dakika	120–150
İşletme döngüsü**	S, D, G, dk	13–1–1
İşletme süresi	Gün	42–21–25–93–66

*Çalışmanın ilk 90 günü 120 rpm ile işletilmiştir.

**S: süzüntü alma, D: dinleme, G: geri yıkama

Artan OYH değerlerinin AnMBR arıtma performansının takibi amacıyla KOİ giderimi, biyogaz üretim miktarı, alkalinite/pH/ORP, uçucu yağ asidi konsantrasyonu, biyokütle konsantrasyonu (AKM/UAKM), izlenmiştir. Ayrıca ham çamur ve bu çalışmada çıkılan en yüksek iki OYH koşuluna ait çamurlarda arkeal komünite türlerinin değişimi incelenmiştir. Bu süreçte filtrasyon performansının takibi için akı, TMP, basınç artış hızı, filtrasyon dirençleri, partikül boyut dağılımı, hidrofobisite ve viskozite değişimleri ve EPS/SMP konsantrasyonu değişimleri incelenmiştir. Çalışma sonunda sistemden çıkarılan kirli ve yüzeyi sıyrılmış membranda kirlenme mekanizmalarının değerlendirilmesi için FTIR, AFM, ESEM-EDX, konfokal mikroskopi ve temas açısı analizleri yapılmıştır.

Çalışmanın birinci aşamasında sonsuz çamur yaşında işletilen AnMBR sisteminde kritik akı değerinin belirlenmesi için Le-Clech (2003) tarafından geliştirilen kademeli akı metodu kullanılmıştır. Kritik akı belirlendikten sonra AnMBR sistemi bu değer altındaki farklı akılarda işletilmiştir. Akının AnMBR sistem, filtrasyon performansı ve membran kirlenmesi üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. AnMBR arıtma performansının değerlendirilmesinde KOİ giderimi, biyogaz üretim miktarı, ORP, biyokütle konsantrasyonu, hidrofobisite ve viskozite parametreleri izlenmiştir. Filtrasyon performansının değerlendirilmesi için ise akı, TMP, basınç artış hızı, filtrasyon dirençleri ve EPS/SMP konsantrasyonu değişimleri incelenmiştir. Ayrıca membran kirlenmesinin değerlendirilmesi amacıyla farklı akılarda işletimin sonunda elde edilen membranlarda kek tabakasında EPS ve SMP analizleri ve temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Tablo 3.6'da kritik akı çalışmasında uygulanan işletme koşulları özetlenmektedir.

Tablo 3.6: AnMBR sisteminde kritik akı çalışmasına ait işletme koşulları.

Parametre	Birim	Değer
Akı	L/m ² ·saat	4.5–6 –7.5
OYH	kg KOİ/m ³ ·gün	4.4
Sıcaklık	°C	35
pH	-	7
Karıştırma hızı	Devir/dakika	150
İşletme döngüsü	S, D, G*, dk	13–1–1
İşletme süresi	Gün	16–15–18

*S: süzüntü alma, D: dinleme, G: geri yıkama

Çalışmanın ikinci aşaması AnMBR sisteminin GAK ilavesiz ve ilaveli olarak farklı çamur yaşlarında işletimi ile sistem ve filtrasyon performansının izlenmesi ve kirlenme mekanizmalarının ortaya konulmasını içermektedir. Bu aşamada çalışmanın birinci aşamasındaki 20 g/L AKM konsantrasyonuna sahip çamur, farklı çamur yaşlarında işletilen GAK ilavesiz ve GAK ilaveli AnMBR sistemlerinde kullanılmak üzere ikiye bölünmüştür. Böylece 10 g/L AKM konsantrasyonuna sahip çamurlar ile her iki sistem de 60 gün ve 30 gün çamur yaşlarında çalıştırılmıştır. Farklı çamur yaşlarının ve GAK ilavesinin AnMBR sistem performansı, filtrasyon performansı ve membran kirlenme mekanizmaları üzerindeki etkisi incelenmiştir. Literatürde yer alan çalışmalar göz önüne alınarak GAK ilaveli AnMBR sisteminin işletiminde sisteme 2 g/L GAK ilave edilmiştir. Tablo 3.7’de farklı çamur yaşlarında GAK ilavesiz ve ilaveli olarak işletilen AnMBR sistemine ait işletme koşulları özetlenmektedir.

Tablo 3.7: AnMBR sisteminde çamur yaşı çalışmalarına ait işletme koşulları.

Parametre	GAK ilavesiz		GAK ilaveli	
	ÇY 60 gün	ÇY 30 gün	ÇY 60 gün	ÇY 30 gün
Akı (L/m ² ·saat)	6	6	6	6
OYH (kg KOİ/m ³ ·gün)	4.4	4.4	4.4	4.4
İşletme Döngüsü S, D, G*, dk (dk)	13–1–1	13–1–1	13–1–1	13–1–1
pH	7	7	7	7
Karıştırma hızı (d/dk)	150	150	150	150
Sıcaklık (°C)	35	35	35	35
GAK dozu (g/L)	-	-	2	2
İşletme süresi (gün)	90	45	90	45

*S: süzüntü alma, D: dinleme, G: geri yıkama

Doktora tez çalışmasında AnMBR sisteminin GAK ilaveli olarak işletimi aşamasında Filtracarb® firmasına ait ticaris ismi RT5 8x30 US olan hindistan cevizi bazlı GAK kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan GAK’ın özellikleri Tablo 3.8’de verilmektedir.

Tablo 3.8: Çalışmada kullanılan GAK'ın özellikleri.

Parametre	Birim	Değer
Yüzey alanı	m ² g ⁻¹	990
Partikül boyutu	mm	0.5–2.3
Por hacmi	ml g ⁻¹	0.58
Por dağılımı		
mikropor (r < 1nm)	cm ³ g ⁻¹	0.33
mezopor (r = 1–25nm)	cm ³ g ⁻¹	0.10
makropor (r > 25nm)	cm ³ g ⁻¹	0.15

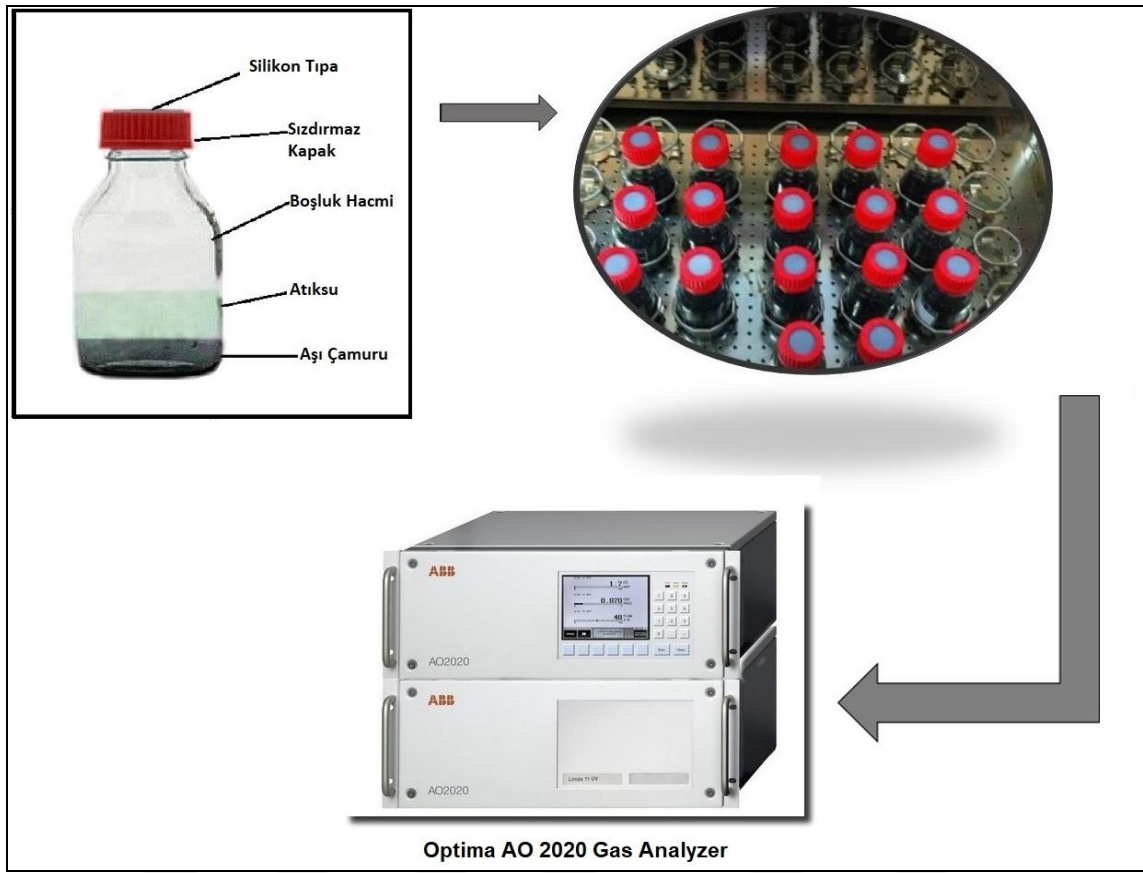
Tez çalışmasının bütün aşamalarında AnMBR sisteminin performansının izlenmesinde Tablo 3.9'da verilen deney programı uygulanmıştır.

Tablo 3.9: Tez çalışması süresince uygulanan deney programı.

Parametre	Giriş	AnMBR	AnMBR süzöntü
Sıcaklık	-	7 gün/hafta	-
ORP	-	7 gün/hafta	-
pH	7 gün/hafta	7 gün/hafta	7 gün/hafta
KOİ	1 gün/ay	3 gün/hafta	3 gün/hafta
BOİ ₅	Atıksu alındığında	-	İşletme koşulu değişiminde
TKN	Atıksu alındığında	-	-
Toplam Fosfor	Atıksu alındığında	-	-
TKM	Atıksu alındığında	2 gün/hafta	-
TUKM	Atıksu alındığında	2 gün/hafta	-
SMP	-	1 gün/2 hafta	-
EPS	-	1 gün/2 hafta	-
Metan	-	5 gün/hafta	-
Viskozite	-	1 gün/2 hafta	-
Boyut dağılımı	-	İşletme koşulu değişiminde	-
Hidrofobisite	-	1 gün/2 hafta	-
Zeta Potansiyeli (sıvıda)	-	İşletme koşulu değişiminde	-
NGS analizi	-	Ham çamur, OYH 6.6/7.9 kg KOİ/m ³ ·gün	-

3.4. BİYOKİMYASAL METAN POTANSİYELİ (BMP)

Bu çalışmada, şekerleme atıksuyunun metan üretim potansiyelini ve AnMBR sisteminde çalışılabilecek en yüksek OYH değerini belirleyebilmek için BMP deneyleri yapılmıştır. BMP deneyleri, Owen ve diğ., (1979), tarafından geliştirilen yöntem uygun olarak 250 mL'lik sızdırmaz kapaklı serum şişelerinde 35 °C'de çalkalamalı inkübatörde gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan BMP tayininin şematik gösterimi Şekil 3.4'te verilmektedir.



Şekil 3.4: BMP deneyine ait şematik gösterim.

Deneylerde seçilen toplam numune hacmi, Owen ve diğ., (1979), tarafından önerilen kolay parçalanabilen organik maddeler için 160 mL'lik toplam hacim göz önünde bulundurularak 100 mL olarak seçilmiştir. Aşı çamuru olarak reaktörde de kullanılan ve atıksuyun temin edildiği fabrikanın anaerobik arıtma reaktöründen alınan çamur kullanılmıştır. BMP şişesindeki aşı miktarı ise literatürde önerilen (Buffiere ve diğ., 2006) 3–4 g/L UAKM konsantrasyonuna uygun olarak 3 g/L UAKM olacak şekilde seçilmiştir.

Her bir numune için BMP serum şişesine 25 mL aşı ve seyreltme suyu ile seyreltilmiş 75 mL atıksu eklenmiştir. AnMBR sisteminin işletiminde uygulanacak OYH değerlerine (1.1., 2.2, 4.4, 6.6 ve 7.9 kg KOİ/m³·gün) denk gelen KOİ konsantrasyonları esas alınarak BMP deneyinde, sırası ile 2500 mg/L, 5000 mg/L, 10000 mg/L, 15000 mg/L ve 18000 mg/L olmak üzere beş farklı KOİ konsantrasyonuna sahip atıksu ile çalışılmıştır. Deneylerde 2500 mg/L, 5000 mg/L, 10000 mg/L, 15000 mg/L KOİ değerlerini elde etmek için ham atıksu (18000 mg/L KOİ) hazırlanan seyreltme suyu ile seyreltilmiştir.

Seyreltme suları, çalışılan farklı KOİ konsantrasyonları için 300:5:1 (C:N:P) oranını sağlayacak şekilde NH_4Cl ve KH_2PO_4 ilave edilerek hazırlanmıştır. Seyreltme sularına ayrıca, atıksuda yeterli konsantrasyonda olmayan iz elementler (Ca, Mg, Co, Ni, Fe), Tablo 2.6'daki konsantrasyonlar sağlanacak şekilde CaCl_2 , MgCl_2 , FeCl_3 , NiCl_2 ilave edilmiştir. 18000 mg/L KOİ değerine sahip olan ham atıksu için ise gerekli besi ve iz elementleri doğrudan atıksu içerisine eklenmiştir. Aşıdan kaynaklanan metan üretiminin belirlenmesi için anaerobik aşı çamuru şahit numune olarak kullanılmıştır. Aşı çamuru için 18000 mg/L KOİ numuneye eşdeğer mikro ve makro besi elementlerini (N, P, Ca, Mg, Co, Ni, Fe, Cu, S, Mn, Zn) içeren 75 mL distile su serum şişesine ilave edilmiştir. Deney süresince pH'ın tamponlanması için Öztürk ve diğ.,'nin (1999), anaerobik sistemler için önerdiği 1000–4000 mg/L CaCO_3 alkalinite değerlerini sağlayacak şekilde tüm numunelere Na_2CO_3 ilave edilmiştir.

Her bir serum şişesi içine anaerobik koşulların sağlanması için 2–3 dakika süre ile azot gazı verilmiş ve sonrasında kapakları kapatılmıştır. Deney sırasında oluşan biyogaz hacmi, şişelerin boşluk kısmından şırınga ile alınarak ölçülmüştür. Oluşan biyogazın metan içeriği ise Advance Optima AO 2020 Gas Analyzer cihazı ile tespit edilmiştir. BMP testinde 30 günlük deney süresi esas alınmıştır. 30 günlük deney süresi sonunda atıksudan alınan numunelerde KOİ analizi yapılmıştır. KOİ analizi sonuçlarına göre 0.35 L metan/g KOİ _{giderilen} eşitliği (Fannin, 1987; Berardino ve diğ., 2000) kullanılarak teorik metan miktarları hesaplanmıştır. Ayrıca, 30 günlük BMP deneyi süresince günlük ölçülen metan miktarları çalışma sonunda kümülatif olarak mL cinsinden verilmiştir.

3.5. AKININ HESAPLANMASI

AnMBR sisteminde deneyler sabit akıda gerçekleştirilmiştir. Sistemde çalışılması planlanan akı değeri PLC panel üzerinden mL/dk cinsinden sisteme girilmektedir. Dakikada toplanan süzüntü miktarı PLC ünitesine entegre edilen elektronik terazi yardımıyla gram cinsinden kaydedilmektedir. Gün sonunda toplanan süzüntü miktarı litre biriminden ifade edilerek aşağıda verilen formül yardımıyla $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{saat}$ biriminden akıya dönüştürülmektedir.

$$Akı \left(\frac{\text{L}}{\text{m}^2 \cdot \text{saat}} \right) = \frac{\text{L/gün}}{24 \text{ saat} \times 0.0160 \text{ m}^2} \quad (3.1)$$

3.6. KRİTİK AKI DENEMELERİ

Çalışmanın birinci aşamasında farklı OYH değerlerinde gerçekleştirilen deneyler sonunda sistemden membran çıkarılmış ve temiz membran takılarak kritik akı denemeleri gerçekleştirilmiştir. Kritik akının belirlenmesinde kademeli akı metodu uygulanmıştır (Le Clech ve diğ., 2003). Buna göre 3 L/m²·saat değerinden başlayarak 1.5 L/m²·saat'lik akı artırımını ile 15'er dk boyunca süzüntü alınmış, basınçtaki değişim kaydedilmiştir. Her bir akı kademesi sonunda süzüntü ile 60 sn boyunca membran geri yıkanarak geri dönüşümlü kirlenmenin bir sonraki kademede meydana gelecek basınç artışına yapacağı etkinin engellenmesi amaçlanmıştır. Denemelerde akının arttırılmasıyla TMP değerlerindeki yüksek artış nedeniyle membrana zarar vermemek için en fazla 18 L/m²·saat değerine kadar çıkılmıştır. Bu aşamadan sonra 1.5 L/m²·saat'lik değerlerde akı azaltılarak 3 L/m²·saat değerine kadar sistem işletilmiş ve TMP değerleri kaydedilmiştir. Akının arttırılması ve azaltılması kademelerinde aynı akı için ölçülen TMP değerleri karşılaştırılarak membranda geri dönüşümsüz tıkanmanın olup olmadığını tespit edilmeye çalışılmıştır. Kritik akının belirlenmesi için eşitlik 3.2'de verilen basınç artış hızı ve eşitlik 3.3'te verilen ortalama TMP değerleri hesaplanmıştır. Eşitliklerde verilen TMP_b ve TMP_s değerleri sırasıyla her bir akı kademesine ait filtrasyon başlangıcında ve sonunda ölçülen TMP değerlerini göstermektedir. t_i ve t_f ise sırasıyla her bir akı kademesine ait filtrasyon başlangıç ve bitiş sürelerini göstermektedir.

$$\frac{dP}{dt} = \frac{TMP_s^n - TMP_b^n}{t_s^n - t_b^n} \quad (3.2)$$

$$TMP_{ort} = \frac{TMP_s^n + TMP_b^n}{2} \quad (3.3)$$

dP/dt: Basınç artış hızı, mbar/dak.,

TMP_b: Her bir akı kademesine ait filtrasyon döngüsü başlangıcındaki (t:0 dak.) TMP değeri (Kademe başlangıcından 30 sn sonraki TMP değeri TMP_b olarak alınır), mbar,

TMP_s: Her bir akı kademesine ait filtrasyon döngüsü sonundaki (t:15 dak.) TMP değeri, mbar,

TMP_{ort}: Her bir akı kademesine ait filtrasyon döngüsündeki TMP değerlerinin ortalaması, mbar,

n: Kademe numarası,

t_b : Filtrasyon başlangıç süresi, dak.,

t_s : Filtrasyon bitiş süresi, dak.

Kritik akının belirlenmesinde hesaplanan basınç artış hızının (dp/dt) >0.1 mbar/dak. olduğu andaki akı değeri kritik akı olarak kabul edilmiştir. Aynı zamanda hesaplanan TMP_{ort} değerleri için TMP_{ort} 'nin ani bir yükseliş gösterdiği andaki akı değeri kritik akının belirlenmesinde göz önüne alınmıştır (Le Clech, 2003; Fox ve Stuckey, 2015; Jensen ve diğ., 2015).

3.7. FİLTRASYON DİRENÇLERİNİN VE BASINÇ ARTIŞ HIZLARININ HESAPLANMASI

AnMBR sisteminde çalışma boyunca membran filtrasyon performansının izlenmesi amacıyla TMP online olarak kaydedilerek takip edilmiştir. Kaydedilen TMP değerleri ile ortalama günlük basınç, basınç artış hızı ve filtrasyon dirençleri hesaplanmıştır. Direnç hesaplarında seri direnç modeli kullanılmıştır. Bu modele göre R_t , R_m , R_p ve R_c değerleri eşitlik 3.4–3.7 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$R_m = \frac{TMP}{\mu.J} \quad (3.4)$$

$$R_m + R_p = \frac{TMP_i}{\mu.J} \quad (3.5)$$

$$R_c = \frac{TMP_f - TMP_i}{\mu.J} \quad (3.6)$$

$$R_t = R_m + R_p + R_c \quad (3.7)$$

R_t : Toplam direnç (m^{-1})

R_m : Membran direnci (m^{-1}), (temiz membrandan saf su geçirilerek hesaplanmıştır)

R_c : Kek tabakası kaynaklı direnç, (m^{-1})

R_p : Por tıkanması kaynaklı direnç, (m^{-1})

TMP: Temiz membrandan saf su geçirilmesi sonucu oluşan TMP değeri (Pa)

TMP_i : Her bir filtrasyon döngüsüne ait filtrasyon başlangıcındaki TMP değerlerinin ortalaması (Pa)

TMP_f: Her bir filtrasyon döngüsüne ait filtrasyon sonundaki TMP değerlerinin ortalaması (Pa)

μ : Viskosite (Pa·sn)

J: Akı (m³/m².saat)

R_m değerinin hesaplanması (eşitlik 3.4) için temiz membrandan 15–20 dk boyunca saf su geçirilmesi sonucunda elde edilen TMP değerleri kullanılmıştır. Sistemin işletilmesinde filtrasyon döngüsünde yer alan dinlenme periyodu sonrasında teorik olarak bütün kek tabakasının giderildiği düşünüldüğünden dinlenme sonrasındaki TMP değerleri (TMP_i) R_p direncinin hesaplanmasında kullanılmıştır (Wang ve diğ., 2008; Villarroel ve diğ., 2013: tez önerisinden al) . R_m değeri belirlendikten sonra R_p değerinin hesaplanması (eşitlik 3.5) için her bir filtrasyon döngüsüne ait filtrasyon başlangıcındaki TMP değerlerinin ortalaması alınarak elde edilen TMP_i değerleri kullanılarak R_p değeri belirlenmiştir. R_c değerinin hesaplanmasında ise (eşitlik 3.6) her bir filtrasyon döngüsüne ait filtrasyon başlangıcı ve bitişindeki TMP değerlerinin ortalaması alınarak elde edilen TMP_i ve TMP_f değerleri kullanılmıştır. R_m, R_p ve R_c değerlerinin belirlenmesinden sonra bu parametrelerin toplanması ile R_t değeri (eşitlik 3.7) hesaplanmıştır.

Hesaplanan direnç türlerinin (R_m, R_c, R_p) toplam dirence oranlarını yüzde cinsinden belirlemek için eşitlik 3.8–3.10 kullanılmıştır ve toplam direncin ne kadarının giderilebilir kirlenme ne kadarının giderilemeyen kirlenme olduğu hesaplanmıştır.

$$R_p (\%) = \frac{R_p}{R_t} \times 100 \quad (3.8)$$

$$R_m (\%) = \frac{R_m}{R_t} \times 100 \quad (3.9)$$

$$R_c (\%) = \frac{R_c}{R_t} \times 100 \quad (3.10)$$

Sabit ve kritik akımın altındaki bir akı değerinde işletilen MBR sistemlerinde, filtrasyon döngüsü sırasında belirlenen basınç artış hızı giderilebilir kirlenme hızına eşit kabul edilmektedir (Villarroel ve diğ., 2013). Basınç artış hızı günlük olarak tüm filtrasyon döngülerinin başlangıç ve bitiş anlarındaki TMP değerlerinin ortalamaları alınarak eşitlik 3.11 ile hesaplanmıştır (Wu ve He., 2012).

$$\frac{dP}{dt} = \frac{TMP_f - TMP_i}{t_f - t_i} \quad (3.11)$$

dP/dt: Basınç artış hızı (mbar/dak.)

t_i: Her bir döngüye ait filtrasyon başlangıç zamanı (t_i: 0 dak.)

t_f: Her bir döngüye ait filtrasyon bitiş zamanı (t_f: 13 dak.)

3.8. ÇALIŞMADA KULLANILAN DENEYSEL YÖNTEMLER

3.8.1. pH

pH ölçümleri için 4500-H⁺ (APHA-AWWA-WEF, 1995)'de yer alan standart yönteme göre Thermo Orion 3-Star cihazı ile yapılmıştır

3.8.2. Asidite Tayini

Asidite tayini Standart metot 2310-B (APHA-AWWA-WEF, 1998)'de yer alan standart yönteme göre titrimetrik metot kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.8.3. Alkalinite Tayini

Alkalinite analizi, 2320-A (APHA-AWWA-WEF, 1995)'da yer alan standart yönteme göre titrimetrik metot kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.8.4. Klorür Tayini

Klorür analizi, 4500-Cl⁻-B (APHA-AWWA-WEF, 1995)'de yer alan standart yönteme göre titrimetrik metot kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.8.5. Askıda Katı Madde (AKM) Tayini

AKM analizi, 2540-A (APHA-AWWA-WEF, 1995)'da yer alan standart yönteme göre yapılmıştır.

3.8.6. Uçucu Askıda Katı Madde (UAKM) Tayini

UAKM ölçümleri Standart Metot 2540-E (APHA-AWWA-WEF, 1998)'de yer alan standart yönteme göre gerçekleştirilmiştir.

3.8.7. Toplam Katı Madde (TKM) Tayini

TKM ölçümleri Standart Metot 2540–B (APHA–AWWA–WEF, 1998)’de yer alan standart yönteme göre yapılmıştır.

3.8.8. Toplam Uçucu Katı Madde (TUKM)

TUKM ölçümleri Standart Metot 2540–E (APHA–AWWA–WEF, 1998)’de yer alan standart yönteme göre yapılmıştır.

3.8.9. Toplam Kjeldal Azotu (TKN) Tayini

TKN ölçümleri Standart Metot 4500–N_{org}–B (APHA–AWWA–WEF, 1998)’de yer alan standart yönteme göre yapılmıştır.

3.8.10. Toplam Fosfor Tayini

Toplam fosfor ölçümleri Standart Metot 4500–P D (APHA–AWWA–WEF, 1998)’de yer alan standart yönteme göre yapılmıştır.

3.8.11. Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ₅) Tayini

BOİ₅ ölçümleri Standart Metot 5210–B (APHA, AWWA, WEF, 1998)’de yer alan standart yönteme göre yapılmıştır.

3.8.12. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Tayini

KOİ tayini Standard Metot bölüm 5220–D (APHA, AWWA, WEF, 1998)’de belirtilen kolorimetrik closed reflux metoduyla yapılmıştır.

3.8.13. Viskozite Tayini

Çamurda viskozite tayini ASTM D445–12–Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids’te belirtilen standartlara göre Brookfield DV–E VISCOSIMETER cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5: Brookfield marka viskozimetre cihazı.

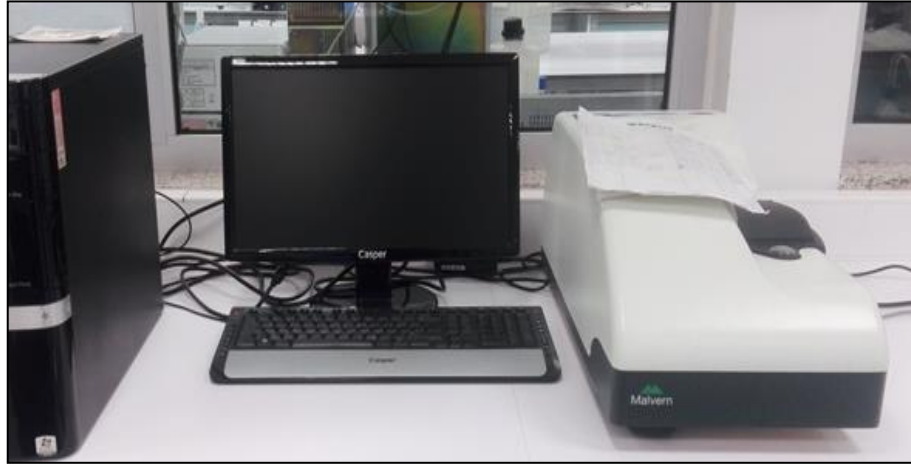
3.8.14. Göreceli Hidrofobisite Tayini

Çamurda göreceli hidrofobisite tayininde Rosenberg ve diğ. (1991) tarafından geliştirilen MATH (Microbial Adhesion To Hydrocarbons) yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde mikroorganizmaların yüzey hidrofobisitesi n-hexadecan ile tespit edilmiştir. Elektrostatik etkilerden kaynaklanan hataları minimize etmek için bakteri süspansiyonu Tris-HCl tamponu (0.05M, pH=7.1) ile üç kere yıkanmış olup 600 nm’de ilk optik yoğunluğu (OD) okunmuş sonrasında n-hexadecan eklenmiş bakteri süspansiyonunun 15 dk sonunda 600 nm’de son OD değeri okunmuştur. Hidrofobisite değeri yüzde cinsinden aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\% = 1 - \frac{OD_{son}}{OD_{ilk}} \times 100 \quad (3.15)$$

3.8.15. Boyut Dağılımı Tayini

Çamurda boyut dağılımının tayini için İstanbul Teknik Üniversitesi bünyesinde bulunan Ulusal Membran Teknolojileri Araştırma Merkezi’nde (MEMTEK) Malvern Mastersizer 2000 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.6: Malvern master sizer 2000.

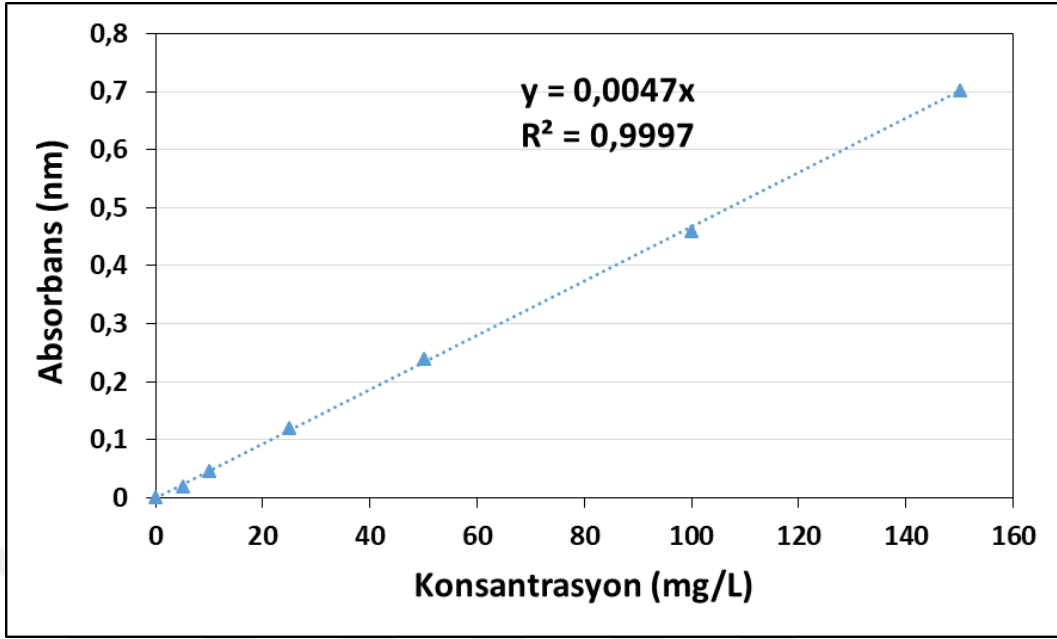
3.8.16. Hücre Dışı Polimerik Madde (EPS) ve Çözünmüş Mikrobiyal Madde (SMP) Ekstraksiyonu

Çalışmada reaktör içinde ayda iki kez EPS ve SMP analizleri yapılmıştır. EPS ve SMP'nin ekstraksiyonu için Tinggang ve diğ., (2008) tarafından geliştirilen yöntem kullanılmıştır. Geliştirilen bu yönteme göre SMP numunesinin ekstraksiyonu için 5 mL 4000 rpm'de 10 dk santrifüjlenir ve üst faz alınarak 9000 rpm'de 20 dk ile tekrar santrifüje alınır. SMP numunesinin alınmasının ardından kalan pelete distile su ilave edilerek 5 ml'ye tamamlanır. 5mL numune için 6 µL %37'lik formaldehit eklenip çalkalanarak +4°C'de 1 saat bekletilir. Daha sonra numunenin üzerine 500 µL 1N NaOH eklenir, çalkalanır ve +4°C'de 3 saat beklemeye bırakılır. Bu işlem sonunda 9000 rpm'de 20 dk santrifüjlenip süpernatant kısmı alınır. SMP ve EPS ekstraksiyonu membran yüzeyinden alınan kek tabakasında yapılacaksa su içeriği bilinen belirli bir miktar çamur 5 ml distile su içerisinde çözdürülür ve yukarıda belirtilen işlemler aynı şekilde uygulanır. Ekstraksiyon sonunda elde edilen numuneler -20°C'de saklanmıştır.

Membran kek tabakasında EPS ve SMP ekstraksiyonu için su içeriği bilinen belirli bir miktar kek tabaksı 5 mL distile su içerisine alınır. SMP ve EPS ekstraksiyonu için yukarıda belirtilen işlemler sırasıyla izlenmiştir.

3.8.17. Protein Tayini

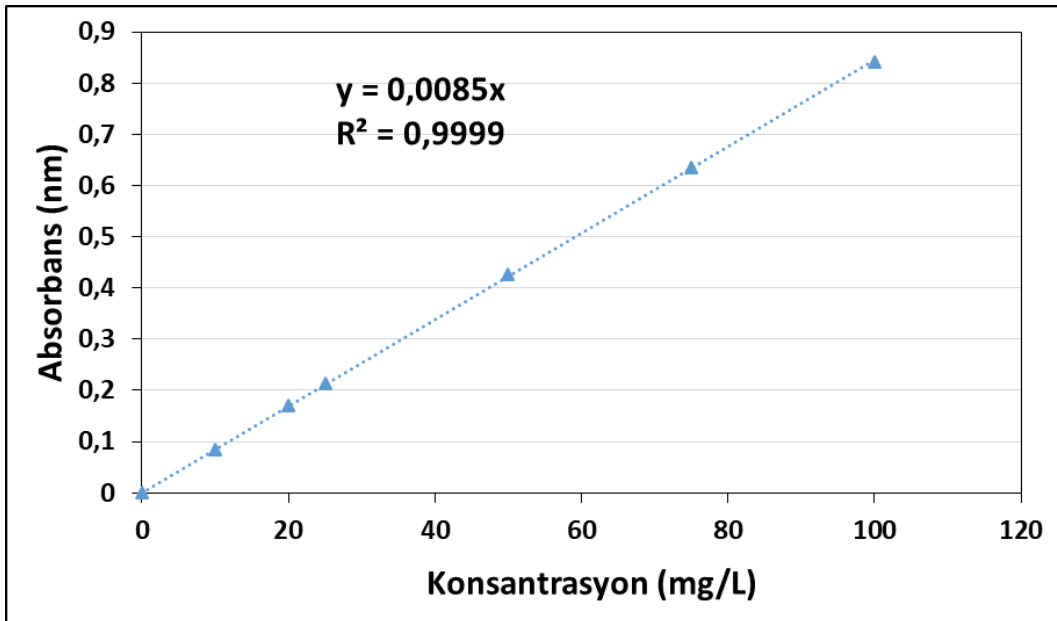
Protein analizleri için Lowry'nin 1951'de geliştirdiği metot kullanılmıştır. Protein analizi için kullanılan standart eğrisi Şekil 3.7'de verilmektedir.



Şekil 3.7: Çalışmada kullanılan standart protein grafiği.

3.8.18. Karbonhidrat Tayini

Karbonhidrat analizleri Dubois vd. (1956) tarafından geliştirilen fenol-sülfirik asit yöntemiyle yapılmıştır. Analizde kullanılan standart eğri Şekil 3.8’de verilmektedir.



Şekil 3.8: Çalışmada kullanılan standart karbonhidrat grafiği.

3.8.19. Toplam Uçucu Yağ Asidi (UYA)

Anaerobik arıtmada en önemli ara ürün olan uçucu yağ asitlerinin toplam konsantrasyonuna doğrudan distilasyon yöntemi kullanılarak altı karbonluya kadar olan asitler tespit edilebilmektedir. Her bir asidin kısmi geri kazanımı artan molekül ağırlığı ile beraber artmaktadır. Kaynatma hızı, katı madde varlığı ve son distilat hacmi geri kazanımı etkilemesinden dolayı geri kazanım faktörü (f) tayin edilmiştir. f faktörünün belirlenmesi için konsantrasyonu belli olan ve tahmini olarak numunedeki değere yakın asetik asit çözeltisi distile edilerek ölçülmüştür. f değeri 3.12 denklemi ile hesaplanmıştır.

$$f = a/b \quad (3.16)$$

a: Distilatta toplanan uçucu yağ asidi konsantrasyonu (mg/L)

b: Standart çözeltideki uçucu yağ asidi konsantrasyonu (mg/L)

Reaktör içerisinden alınan numune 5 dakika santrifüj edildikten sonra süpernatant kısmından 100 mL örnek alınıp 100 mL distile su ilave edilen sonra 5 mL 1+1'lik H₂SO₄ çözeltisi eklenerek distilasyon işlemi yapılmıştır. Erlene biriken distilatın yaklaşık olarak ilk 15 mL'si oluşacak H₂S ve CO₂'den dolayı pozitif hata oluşmasını önlemesi için atılmıştır. Distilasyon işlemi erlendeki distilat miktarı 150 mL'ye ulaşınca sonlandırılmıştır. Elde edilen distilata 2 damla fenolftalein damlatılarak 0,1 N NaOH ile titre edilmiş ve 3.17 denklemi uygulanarak UYA konsantrasyonu hesaplanmıştır.

$$UYA = \frac{A \times N \times 60000}{V \times f} \quad (3.17)$$

A: Harcanan NaOH, mL

N: Harcanan NaOH normalitesi, N

V: Numune hacmi, mL

f: Geri kazanım faktörü

Kararlı hallerde farklı OYH değerlerinde alınan numunelerin gaz kromatografide (GC) analizi yapılarak UYA kompozisyonu belirlenmiştir.

Kararlı hallerde elde edilen reaktör ve süzöntü numunelerinde UYA kompozisyonunun belirlenmesi amacıyla Gebze Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliğinde Agilent Technologies 6890N marka cihaz ile ölçümleri yapılmıştır.

3.8.20. Bakteriyel ve Arkeal Komünite Analizi

Tez çalışmasında AnMBR sisteminin sonsuz çamur yaşında işletiminde ham çamurda ve iki farklı OYH koşulunda elde edilen çamurda metan üretimindeki farklılığın sebeplerinin ortaya konulması amacıyla “Yeni nesi dizileme” (NGS) analizi gerçekleştirilmiştir.

DNA İzolasyonu;

200 mg örnek ile, içerisinde 0,1 mm çaplı boncuk ve 300 µL liziz tamponu (200 mM Tris-HCl, pH 8.0; 20 mM Etilen Diamin Tetra Asetik Asit; 10% TritonX-100) bulunan tüplere transfer edilip, 6000 rpm’de 1 dakika homojenize edilmiştir. Boncuklardan ayrılması amacıyla yeni bir tüpe transfer edilen numunenin üzerine, 10 µL Lizozim çözeltisi (200 µg/µL) eklenerek 37 °C’de 15 dakika inkübe edilmiştir. İnkübasyon sonrasında numuneye 250 µL parçalama tamponu (0,5 µg/µL Proteinaz K, %5 Tween® 20, 3M Guanidine thiocyanate, 20 mM Tris-HCl, pH 8.0) eklenip, önce 70 °C’de 15 dakika ve daha sonra 95 °C’de 5 dakika inkübe edilmiştir. İnkübasyon sonrasında tüp içeriğine 250 µL 2-propanol eklenmiş ve silika kolona yüklenmiştir. 13000 rpm’de 1 dakika santrifüj uygulanarak kolondan geçirilen numunedeki DNA’lar silika kolonda tutulmuş, daha sonra iki defa yıkama çözeltisi (20 mM NaCl, 2 mM Tris-HCl, pH 8; 80% v/v Etanol) ile yıkanmıştır. Silika kolon santrifügasyonla kurutulmuştur. Silika kolonda tutulan DNA’lar nükleaz içermeyen, 50 µL 100 mM Tris-HCl ile kolondan alınmış ve -20 °C’de saklanmıştır. DNA izolasyonu tamamlanmış örneklerdeki DNA’nın miktarı ve kalitesi spektrofotometrik yöntemlerle ölçülerek sonraki basamaklara uygunluğu test edilmiştir. OD₂₆₀/OD₂₈₀ oranı 1.8–2.0, OD₂₆₀/OD₂₃₀ oranı 2.0–2.2 aralığında ve en az 10 ng/µL (tercihen 50–300 ng/µL) konsantrasyonuna sahip DNA’lar kullanılmak suretiyle diğer moleküler işlemler gerçekleştirilmiştir.

Yeni Nesil Dizileme (NGS)

HRM analizleri sonucunda belirlenen gruplar, her grubun DNA’ları kendi içerisinde birleştirilerek analiz edilmiştir. Amplikon kütüphanelerinin oluşturulması için kullanılacak primer çifti 16S rRNA geninin V3-V4 bölgesini kapsayan yaklaşık 460 bp’lik bir bölgeyi hedeflemiştir. Hedef spesifik primer çiftlerinin 5’ ucuna, oluşturulan kütüphanenin Illumina indeks ve sekans adaptörleri ile uyumluluğu için, konnektör DNA dizileri eklenmiştir. 16S rRNA’ya has hedef primer/konnektör sekansları ileri primer için

5'TCGTCGGCAGCGTCAGATGTGTATAAGAGACAG-CCTACGGGNGGCWGCAG-3' ve geri primer için 5'-GTCTCGTGGGCTCGGAGATGTGTATAAGAGACAG-GACTACHVGGGTATCTAATCC-3' şeklindedir. İlk PCR "*Bio-Speedy® 2X qPCR HRM Fusion Mix*" ve her bir primerden 200 nm kullanılarak uygulanmıştır. Biorad CFX Connect (Bio-Rad, ABD) cihazında şu ısıl döngü programı izlenmiştir: 95°C'de 3 dakika; 25 döngü 95°C'de 30 saniye, 55°C'de 30 saniye ve 72°C'de 30 saniye; 72°C'de 5 dakika. PCR ürünü agaroz jelde yürütülerek boyutu (~550 bp) doğrulanmış ve "*Bio-Speedy® PCR Ürünü Temizlik Kiti*" (Bioeksen/Türkiye) kullanılarak saflaştırılmıştır.

Saflaştırılmış ilk PCR örneğine ikinci PCR basamağı ile ikili indeks ve Illumina sekanslama adaptörleri Nextera XT Index Kit'i (Illumina, ABD) kullanılarak eklenmiş ve şu ısıl döngü programı kullanılmıştır; 95°C'de 3 dakika; 8 döngü 95°C'de 30 saniye, 55°C'de 30 saniye ve 72°C'de 30 saniye; 72°C'de 5 dakika. PCR ürünü, "*Bio-Speedy® PCR Ürünü Temizleme Kiti*" (Bioeksen, Türkiye) kullanılarak saflaştırılmıştır. Son kütüphane, "Bioanalyzer DNA 1000 çipi" kullanılarak boyut (~630 bp) doğrulaması yapılmıştır. Son kütüphane 10 mM Tris pH 8.5 kullanılarak 4 nM'e seyreltilmiş ve 5 µL'lik alikotlar kütüphane havuzu oluşturmak için karıştırılmıştır. Küme oluşturma ve sekanslama hazırlığı için, havuzlanan kütüphaneler NaOH ile denatüre edilmiş, hibridizasyon tamponu ile seyreltilip, MiSeq sekanslamasından önce sıcaklık ile denatüre edilmiştir. Yürütmelerde "*Illumina MiSeq-v3*" reaksiyon kitleri kullanılmıştır. Her bir reaksiyona dahili kontrol olarak minimum %5 PhiX eklenmiştir.

İşlenmemiş sekans verisi Mothur 1.36.1 versiyonu kullanılarak ayıklanmış, indirgenmiş ve analiz edilmiştir. İlk olarak indeks ve primer sekansları kırılmış ve sonrasında özgün sekanslar tanımlanmıştır. Kırılan özgün sekanslar, RDP veritabanı sekansları ve blastn algoritması kullanılarak hizalanmıştır. Bu adımdan önce RDP veritabanı sekansları kırılarak yalnızca V3-V4 bölgesini içermesi sağlanmıştır. Sekansların her iki ucunda bulunan hizalanmamış diziler filtreleme yöntemi ile uzaklaştırılmış ve hata denetimi yapılmıştır. Ön kümeleme yapılarak kirlilik engellenmiştir. Kimera elemesi için yerleşik UCHIME kodu kullanılmıştır. Sekanslar, Mothur'a yerleşik Bayesian sınıflandırıcısı kullanılarak sınıflandırılmıştır. Referans ve taksonomi dosyaları RDP veritabanından elde edilmiştir. Operasyonel taksonomik birim seçildikten ve RDP veritabanına göre taksonomik tayini yapıldıktan sonra operasyonel taksonomik birimler filotiplerine göre gruplandırılmıştır.

3.9. MEMBRAN KİRLENMESİNİN DEĞERLENDİRİLMESİNDE KULLANILAN ANALİZLER

3.9.1. Çevresel Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi (ESEM)

Kirli ve yüzeyi sıyrılmış membranların yüzey ve porlarında meydana gelen kirlenmenin belirlenmesi amacıyla, Boğaziçi Üniversitesi İleri Teknolojiler Ar-Ge Merkez Laboratuvarları Elektron Mikroskopi ve Mikroanaliz Birimi'nde Philips XL30 ESEM-FEG/EDAX cihazı kullanılarak ESEM görüntüleri alınmıştır. Ayrıca EDX analizi ile numunelerin yüzeyleri taranmış ve membran yüzeyindeki spektrumlar tespit edilmiştir.



Şekil 3.9: Philips XL30 ESEM-FEG/EDAX SEM cihazı.

3.9.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi

Temiz, kirli ve yüzeyi sıyrılmış membran yüzeylerindeki kimyasal bağların ve fonksiyonel grupların belirlenmesi için MEMTEK bünyesinde bulunan Perkin Elmer Universal ATR Sampling Accessory FTIR spektrometresi cihazı (ölçüm aralığı $4000\text{--}450\text{ cm}^{-1}$) ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.10: Perkin elmer marka ftr cihazı.

3.9.3. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM)

Atomik Kuvvet Mikroskopisi ölçümleri, membran yüzeyinde meydana gelen kirlenmenin analizi için Gebze Teknik Üniversitesi'nde yaptırılmıştır. Ölçümler, NanoScope IV model (Digital Instruments, USA) “Temas Mod”da çalışan (Contact Mode) AFM cihazında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.11: Digital instruments nanoscope IV afm cihazı.

AFM ölçümleri ile R_a , R_{rms} ve R_z parametreleri Kaya ve diğ., (2009) tarafından tanımlanan 3.18 ve 3.19 denklilikleri kullanılarak hesaplanmıştır.

$$R_a = \frac{1}{p} \sum_{i=0}^p |z_{cu} - z_{av}| \quad (3.18)$$

R_a : membran yüzeyindeki ortalama pürüzlülük değeri (nm)

p : membran yüzey alanındaki ölçüm yapılan noktaların sayısı

z_{cu} : membran yüzeyinde belli bir noktadaki yükseklik (nm)

z_{av} : membran yüzeyinde belli bir noktadaki yüksekliklerin ortalaması (nm)

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{\sum (z_{cu} - z_{av})^2}{p}} \quad (3.19)$$

R_{rms} : membran yüzeyindeki ortalama pürüzlülüğün standart sapması (nm)

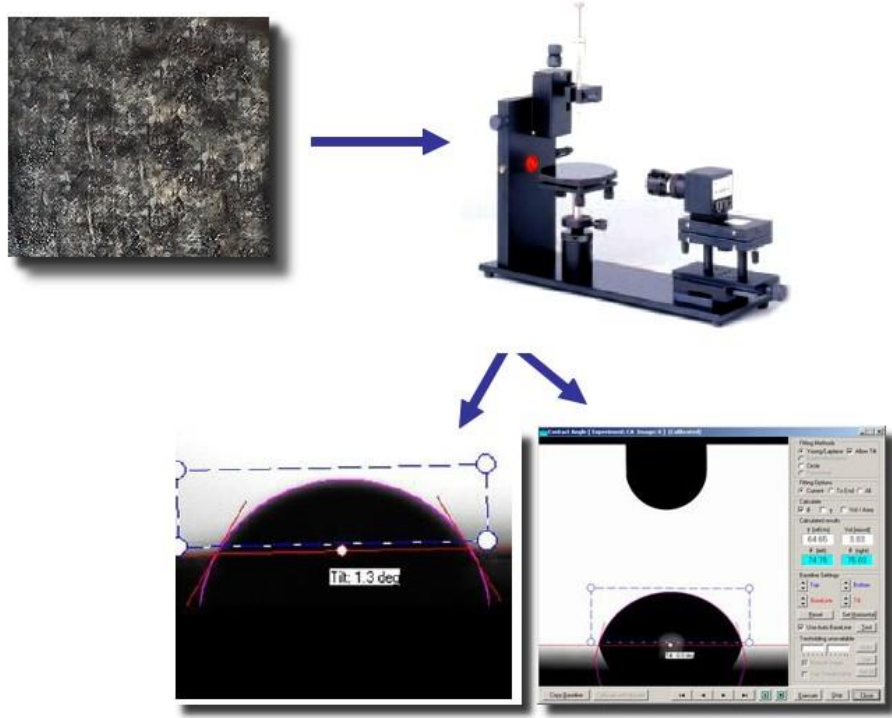
R_z : membran yüzeyindeki en yüksek beş ve en düşük beş noktanın ortalaması (nm)

3.9.4. Konfokal Mikroskop Analizi

Kirli ve yüzeyi sıyrılmış membranların yüzeyinde oluşan biyofilm tabakaların kalınlığı ve canlı aktivitesinin görüntülenmesi için İstanbul Teknik Üniversitesi bünyesinde kurulan MEMTEK laboratuvarlarında Nikon marka konfokal mikroskop ile Live/Dead BacLight™ metodu kullanılarak ölçümler gerçekleştirilmiştir.

3.9.5. Temas Açısı Analizi

Temas açısı ölçümleri, membran yüzeyinin kirlenme neticesinde hidrofobik/hidrofilik özelliklerinin değişimini belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, KSV CAM 101 Model Gonyimetre cihazı ile “Sessile Drop” metodu ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.12: KSV CAM 101 temas açısı ölçüm cihazı.

Mikro şırınga ile kirli ve sıyrılmış membran yüzeyi üzerine yaklaşık saf su damlatılmış, oluşan görüntü cihazın bağlı bulunduğu kamera ile anında görüntülenmiştir. Su damlası ile membranın yaptığı sağ ve sol açı, cihazda yer alan yazılım desteği ile bilgisayarda otomatik olarak ölçülmüştür. Bu iki açının ortalaması membranın temas açısı olarak kaydedilmiştir. Her bir membran için beşer kez ölçüm yapılarak elde edilen değerlerin ortalaması alınmıştır.

3.9.6. Zeta Potansiyeli Analizi

Membranda zeta potansiyeli analizleri İstanbul Teknik Üniversitesi bünyesinde kurulan MEMTEK laboratuvarlarında Anton Paar/SurPASSTM cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

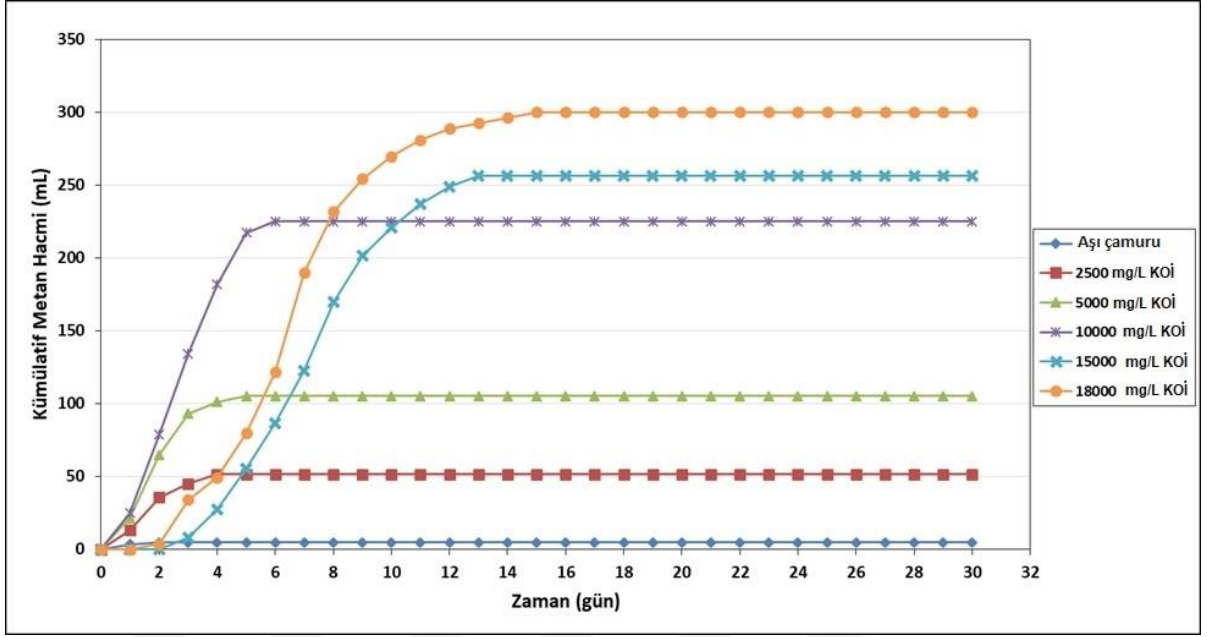
4. BULGULAR

4.1. AnMBR SİSTEMİNİN SONSUZ ÇAMUR YAŞINDA İŞLETİLMESİ

Tez çalışmasının bu aşaması BMP deneyleri, sonsuz çamur yaşında farklı OYH değerlerinde AnMBR sisteminin işletilmesini ve farklı OYH değerlerinde 247 günlük işletme sonunda sistemden çıkarılan kirli membranda otopsi analizleri ile kirlenme mekanizmalarının değerlendirilmesini içermektedir. Ayrıca OYH çalışması sonunda sisteme yeni membran takılarak kritik akının belirlenmesi ve AnMBR sisteminin kritik akı altındaki farklı akı değerlerinde işletilmesinden oluşmaktadır. Bu kapsamda elde edilen bulgular aşağıda ilgili başlıklar altında verilmektedir.

4.1.1. Şekerleme Atıksuyunun Biyokimyasal Metan Potansiyeli

BMP deneylerinde farklı KOİ değerlerine ait numunelerde (2500, 5000, 10000, 15000, 18000 mg/L) ve aşı çamurunda 30 gün boyunca oluşan metan gazı hacimleri ölçülmüştür. Farklı KOİ değerlerindeki numunelere ait üretilen metan miktarlarından aşı çamurunda üretilen metan miktarı çıkarılarak elde edilen metan gazı hacimlerinin kümülatif değerleri Şekil 4.1’de verilmektedir.



Şekil 4.1: BMP deneyinde farklı KOİ içeren atıksularda zamana bağlı ölçülen kümülatif metan hacimleri.

Şekil 4.1’de görüldüğü üzere artan KOİ konsantrasyonu ile oluşan metan gazı hacmi de artış göstermiştir. En yüksek metan gazı hacmi 300 mL ile 18000 mg/L KOİ konsantrasyonuna sahip şekerleme atıksuyu ile beslenen numunede elde edilmiştir. En düşük metan gazı hacmi ise 51 mL ile 2500 mg/L KOİ’ye sahip atıksu ile beslenen numunede ölçülmüştür. 5000, 10000 ve 15000 mg/L KOİ’ye sahip şekerleme atıksuyu ile hazırlanan BMP şişelerinde ise sırasıyla 105, 225, 257 mL hacminde metan gazı hacmi ölçülmüştür. Aşı çamurunda ise metan 30 gün sonunda 5 mL metan gazı üretiminin meydana geldiği belirlenmiştir. Şekil 4.1’den de görüldüğü üzere 2500, 5000 ve 10000 mg/L KOİ konsantrasyonuna sahip BMP numunelerinde ilk günden itibaren gaz üretimi gözlemlenmişken 15000 ve 18000 mg/L KOİ konsantrasyonlarına sahip numunelerde ilk 2 gün gaz üretimi meydana gelmemiştir. 2500, 5000 ve 10000 mg/L KOİ konsantrasyonuna sahip numunelerde sırasıyla 4., 5., 6. günlerden sonra gaz üretimi tamamlanmıştır. 15000 ve 18000 mg/L KOİ konsantrasyonuna sahip numunelerde ise sırasıyla 13. ve 15. günlerden sonra gaz üretimi meydana gelmemiştir. BMP deneyi, gaz oluşumunun tamamlandığından emin olmak için 30 gün boyunca devam ettirilmiştir.

30 gün sonunda BMP şişeleri açılarak her bir numunede pH ölçümü ve KOİ analizi yapılmıştır. Tablo 4.1’de 30. gün sonunda ölçülen pH değeri, KOİ konsantrasyonu, toplam

biyogaz hacmi, teorik olarak elde edilebilecek maksimum metan miktarı ve toplam biyogazın metan miktarı verilmiştir.

Tablo 4.1: BMP deneyi sonunda ölçülen pH, KOİ ve metan değerleri.

Numune	pH	30. gün sonunda ölçülen KOİ konsantrasyonu (mg/L)	Deney sonunda elde edilen toplam biyogaz miktarı (mL)	Metan miktarı (mL)	
				Teorik metan miktarı (mL)	Ölçülen metan miktarı (mL)
Aşı Çamuru	6.8	80	7	-	5
2500mg/L KOİ	7.1	45	64	65	51
5000 mg/L KOİ	6.9	65	129	130	105
10000 mg/L KOİ	7	400	283	250	225
15000 mg/L KOİ	7.7	2500	324	330	257
18000 mg/L KOİ	7.9	4500	400	360	300

30 gün sonunda numunelerin pH değerleri 6.8–7.9 aralığında değişmiştir. Literatürde anaerobik parçalanma süreci için uygun pH aralığının 6.2–7.8 aralığında olduğu ve organik maddenin parçalanması sonucu UYA'ların oluşmasıyla pH'nın düştüğü, metanojenlerin faaliyetlerinin durabildiği belirtilmektedir (Öztürk, 1999; Mshandete, 2004; Khanal, 2008;). Bu çalışmada kullanılan numunelerin pH değerleri göz önüne alındığında en düşük pH değerinin 6.8 olduğu görülmektedir. BMP deneyleri sırasında pH değerinin anaerobik parçalanma için önerilen minimum değer olan 6.2'nin altına düşmemiştir. Bu durumda sistemin tamponlama kapasitesinin yeterli olduğu söylenebilir.

30 gün sonunda ölçülen KOİ miktarları göz önüne alındığında, 2500, 5000, 10000, 15000 ve 18000 mg/L KOİ içeren BMP numunelerinde KOİ giderim verimleri sırasıyla %98, %99, %96, %82 ve %75 şeklinde gerçekleşmiştir. Artan KOİ konsantrasyonları ile KOİ giderim verimlerinde azalma meydana gelmiştir.

30 günlük BMP deneyi sonunda 2500, 5000, 10000, 15000 ve 18000 mg/L KOİ içeren numunelerde toplam sırasıyla 64, 129, 283, 324 ve 400 mL biyogaz oluşmuştur. KOİ konsantrasyonu arttıkça oluşan biyogaz miktarı da artış göstermiştir. Oluşan biyogazın metan içeriği 2500, 5000, 10000, 15000 ve 18000 mg/L KOİ için sırası ile %80 (51 mL), %81 (105

mL), %80 (225 mL), %79 (257 mL) ve %75 (300 mL) olarak bulunmuştur. Biyogazın geriye kalan kompozisyonunu ise karbondioksit oluşturmaktadır.

Ayrıca Tablo 4.1’de, BMP şişelerinde oluşan metan miktarı ile teorik olarak üretilmesi gereken metan miktarları karşılaştırılmıştır. 2500, 5000 ve 10000 mg/L KOİ konsantrasyonuna sahip atıksu ile beslenen numunelerde ölçülen metan miktarlarının teorik metan miktarına oldukça yakın olduğu görülmektedir. 2500, 5000 ve 10000 mg/L KOİ içeren numunelerde ölçülen metan miktarı teorik metan miktarının sırası ile %78, %81 ve %90’ını oluşturmaktadır. Fakat, artan KOİ konsantrasyonu ile ölçülen metan miktarının teorik metan miktarına oranında azalma meydana gelmiştir. 18000 ve 15000 mg/L KOİ içeren numuneler için teorik metan miktarına göre daha düşük metan miktarları ölçülmüş olup, ölçülen metan miktarı teorik metan miktarının sırasıyla %83 ve %78’ini oluşturmaktadır.

BMP deneyinde KOİ konsantrasyonu arttıkça (2500, 5000, 10000, 15000 ve 18000 mg/L KOİ) üretilen biyogaz miktarı artmıştır. Buna karşılık biyogazın metan yüzdesi azalmıştır. 2500 mg/L KOİ için biyogazın metan yüzdesi %80 iken 18000 mg/L KOİ için bu değer %75 olarak bulunmuştur. Ayrıca ölçülen metan miktarının teorik miktara oranı da 10000 mg/L KOİ konsantrasyonuna kadar artış gösterirken (%78, %81 ve %90) KOİ konsantrasyonu 15000 ve 18000 mg/L’ye arttırıldığında oran azalmıştır (%78 ve %83). Bu durumun sebeplerinden biri olarak artan KOİ konsantrasyonu ile birlikte F/M oranının artmasının olabileceği düşünülmektedir (Kim ve diğ., 2013; Fagbohunge ve diğ., 2015). Ayrıca, artan KOİ konsantrasyonu ile birlikte inhibe edici ve/veya hidrolizi güç maddelerin konsantrasyonunun artmasıyla meydana gelebilecek olan inhibisyonun da etkili olabileceği düşünülmektedir. Bunların yanı sıra artan KOİ konsantrasyonu ile birlikte artacak olan UYA’ların sistem pH’sını düşürmesini engellemesi için alkalinite kaynağı olarak kullanılan NaHCO_3 , Na_2CO_3 ’ların konsantrasyonlarının artışıyla birlikte meydana gelebilecek sodyum inhibisyonu da teorik değerlere göre metan üretiminde azalmaya sebep olabileceği düşünülmektedir (Chen ve diğ., 2008; Kim ve diğ., 2013; Matheri, 2017).

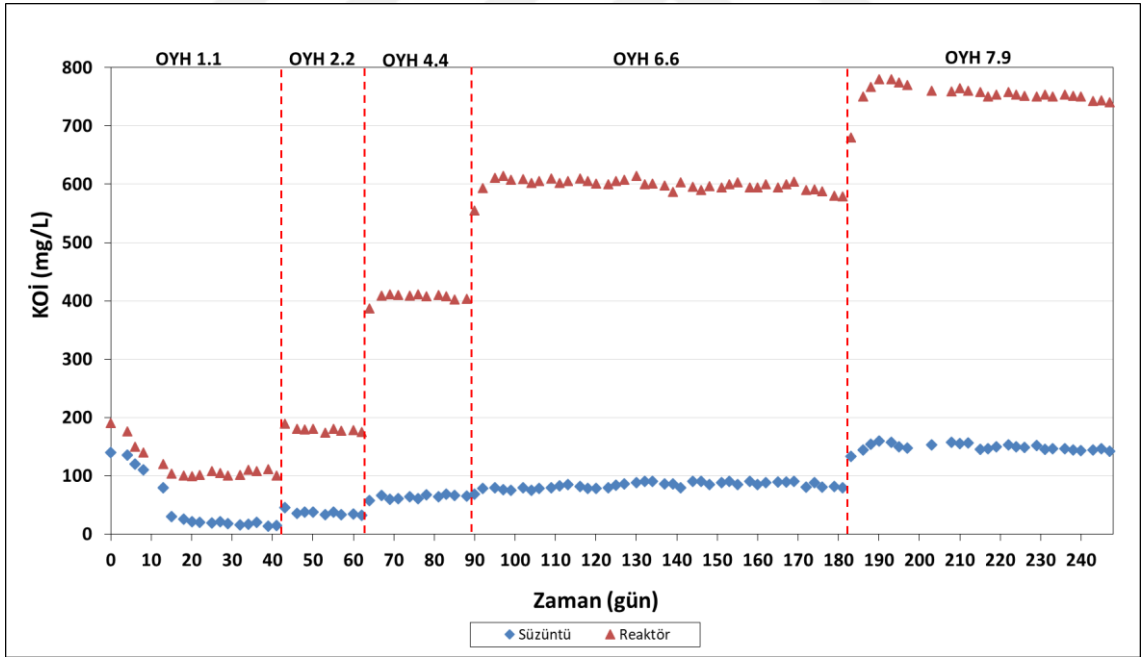
BMP deneyi sonucunda, 18000 mg/L KOİ konsantrasyonuna sahip atıksu ile en yüksek metan miktarı (300 mL) ölçülmesine rağmen ölçülen metan miktarının teorik metan miktarına oranı göz önüne alındığında en yüksek oranın %90 ile 10000 mg/L KOİ konsantrasyonuna sahip atıksu numunesinde olduğu belirlenmiştir.

4.1.2. Farklı OYH Değerlerinde İşletilen AnMBR Sisteminin Arıtma Performansının Değerlendirilmesi

AnMBR sistemi farklı OYH değerlerinde 1.1 (2500 mg/L KOİ), 2.2 (5000 mg/L KOİ), 4.4 (10000 mg/L KOİ), 6.6 (15000 mg/L KOİ) ve 7.9 kg KOİ/m³·gün (18000 mg/L KOİ) olacak şekilde 247 gün boyunca işletilmiştir. Bu süreçte artan OYH değerlerinin AnMBR arıtma performansı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. AnMBR arıtma performansı; KOİ giderimi, biyogaz üretim miktarı, alkalinite/pH/ORP, uçucu yağ asidi konsantrasyonu, biyokütle konsantrasyonu (AKM/UAKM) değişimleri ile izlenmiştir. Çalışmada ham çamur ve OYH 6.6 ve 7.9 kg KOİ/m³·gün koşullarına ait çamurlarda bakteriyel ve arkeal komünite türlerinin değişimi incelenmiştir

4.1.2.1. KOİ Konsantrasyonu Değişimi

AnMBR sisteminin 247 günlük işletimi süresince reaktörde ve süzöntüde meydana gelen KOİ konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi Şekil 4.2’de verilmektedir.



Şekil 4.2: Süzöntü ve reaktörde KOİ konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi.

AnMBR sistemi, kullanılan çamurdaki mikroorganizmaların ortam koşullarına adapte olabilmesi amacıyla aklimasyon aşamasında 2500 mg/L KOİ (OYH 1.1 kg KOİ/m³·gün) ile işletilmeye başlanmıştır. Bu aşamada yaklaşık 15 gün süre ile süzöntüde ölçülen KOİ konsantrasyonu 140 mg/L düzeyinde olup zamanla kademeli olarak düşerek 15–20 mg/L

seviyelerine gerilemiştir. Daha sonraki günlerde yapılan KOİ ölçümlerinde süzüntüde 20 mg/L seviyesinin altında stabil KOİ değerleri elde edilmeye başlanmıştır. Bu aşamadan sonra OYH değeri 43. günden itibaren 2.2 kg KOİ/m³·gün'e (5000 mg/L KOİ) çıkarılmıştır. Süzüntüdeki KOİ konsantrasyonu başlangıçta 45 mg/L seviyelerinde iken 55. günden itibaren 40 mg/L seviyesinin altına inmiş ve çalışmanın 64. gününe kadar stabil süzüntü KOİ konsantrasyonları elde edilmiştir. OYH değerinin 4.4 kg KOİ/m³·gün'e (10000 mg/L KOİ) çıkarılmasıyla birlikte AnMBR'de 64. günden itibaren ortalama olarak süzüntü KOİ konsantrasyonu 65 mg/L seviyelerinde seyretmiştir. OYH 6.6 kg KOİ/m³·gün (15000 mg/L KOİ) ile besleme yapıldığı 89. günden itibaren süzüntüde KOİ konsantrasyonu ortalama 80–85 mg/L seviyelerinde kalmıştır. Tez çalışmasında 181. günden itibaren AnMBR sistemi ham atıksu ile (18000 mg/L KOİ) 7.9 kg KOİ/m³·gün OYH değerinde beslenmiştir. Bu dönemde ilk haftalarda süzüntü KOİ konsantrasyonu ortalama olarak 160 mg/L seviyelerinde sonraki günlerde bir miktar daha düşerek ortalama 145 mg/L seviyelerinde işletim sonuna (247. gün) kadar stabil kalmıştır. Sonuç olarak AnMBR sistemi artan OYH (1.1, 2.2, 4.4, 6.6 ve 7.9 kg KOİ/m³·gün) değerleri ile işletildiğinde süzüntü KOİ konsantrasyonları sırası ile 20 mg/L, 40 mg/L, 65 mg/L, 80 mg/L ve 145 mg/L seviyelerinde kalmıştır. Besleme konsantrasyonun yaklaşık 7 kat arttırılmasına rağmen süzüntü KOİ konsantrasyonları 150 mg/L seviyesinin üzerine çıkmamıştır.

AnMBR sisteminde artan OYH değerleri ile birlikte reaktörde KOİ konsantrasyonlarının değişimi izlenmiştir. Reaktör içerisinden alınan karışık sıvı santrifüjlenip çamurun çöktürülmesi sağlanarak çamur ile sıvı fazın ayrılmış ve sıvı fazda KOİ analizleri yapılmıştır. Reaktörde KOİ konsantrasyonu OYH 1.1 kg KOİ/m³·gün koşulları altında 190 mg/L iken sonrasında 15. günden itibaren ortalama olarak 120 mg/L seviyelerinde gerçekleşmiştir. OYH 2.2 kg KOİ/m³·gün koşulları altında (5000 mg/L KOİ) 53. günden 46. güne kadar olan süreçte reaktör KOİ konsantrasyonu başlangıçta 190 mg/L seviyelerinde iken sonrasında 175 mg/L değerlerinde olup bu OYH değerinin sonuna kadar (62. güne) bu seviyelerde sabit kalmıştır.

OYH 4.4 kg KOİ/m³·gün değerine çıkıldığında (10000 mg/L KOİ) KOİ konsantrasyonu 65. günden itibaren ortalama olarak 400 mg/L seviyelerinde sabitlenmiştir. Bu dönem boyunca KOİ konsantrasyonunda önemli dalgalanmalar gözlemlenmemiş olup genel olarak stabil bir seyir göstermiştir. Bu aşamada ortalama olarak KOİ konsantrasyonu 600 mg/L seviyelerinde kalmıştır. Maksimum OYH olan 7.9 kg KOİ/m³·gün değerine geçildiğinde ise sistem 18000

mg/L KOİ ile beslenmiş ilk birkaç gün 780 mg/L seviyelerinde olan KOİ konsantrasyonu kısa süre sonra ortalama olarak 750 mg/L seviyelerinde kalmıştır.

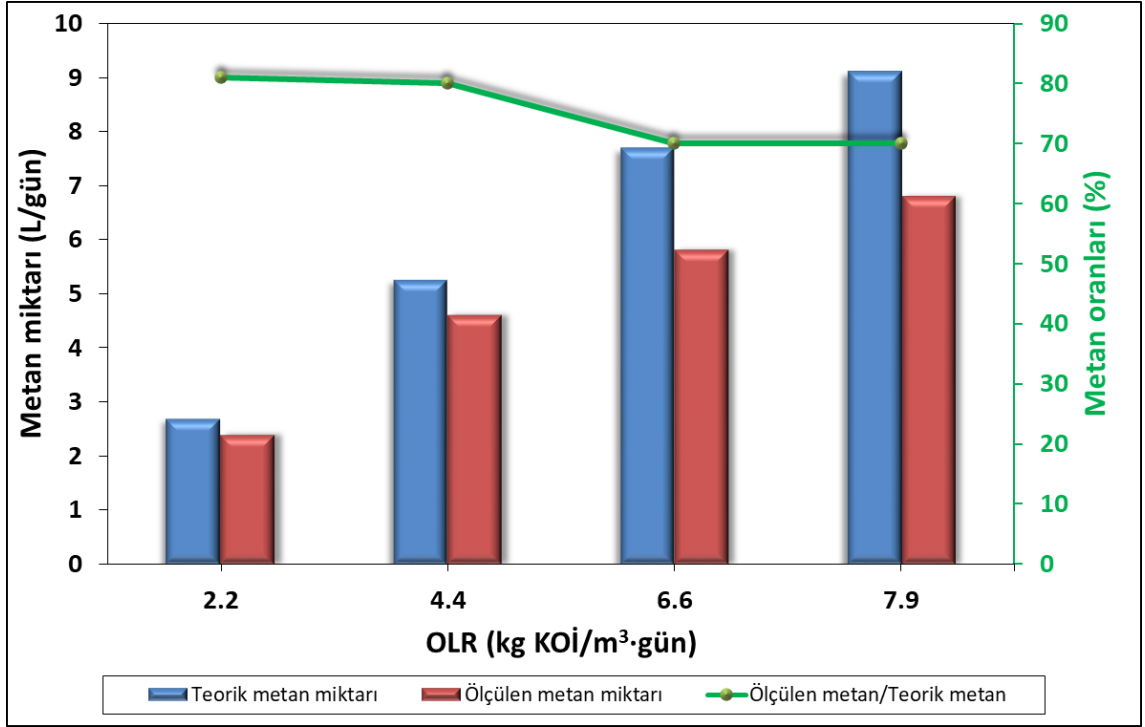
Yukarıda verilen Şekil 4.2 incelendiğinde OYH değerinin artmasıyla birlikte süzüntü ve reaktör KOİ değerlerinin de arttığı görülmektedir. AnMBR sisteminde her OYH değeri için reaktör ve süzüntüde stabil KOİ değerleri elde edilmiştir. OYH 1.1 kg KOİ/m³·gün koşulunda sistem kararlı hale geldiğinde (15. günden sonra) süzüntü KOİ değerinin 20 mg/L seviyesinin altında; reaktör KOİ'nin ise 120 mg/L seviyesinde kaldığı belirlenmiştir. OYH 2.2 kg KOİ/m³·gün değerine çıkıldığında süzüntü ve reaktör KOİ değerlerinde artış görülerek süzüntü ve reaktör KOİ değerleri sırası ile 40 mg/L ve 180 mg/L olarak belirlenmiştir. OYH 4.4 kg KOİ/m³·gün koşulları altında işletilen sistemde süzüntü KOİ değerinin ortalama 63 mg/L seviyelerinde kaldığı belirlenmiştir. Bu süreçte reaktördeki KOİ değeri ise 400 mg/L seviyelerinde kalmıştır. OYH 6.6 kg KOİ/m³·gün için AnMBR sisteminin işletiminde süzüntü ve reaktörün KOİ konsantrasyonunda ilk 10–15 gün kademeli bir yükselme meydana gelmiş ve bu süreçte KOİ konsantrasyonu süzüntüde 85 mg/L ve reaktörde ise 600 mg/L seviyesine çıkmıştır. OYH çalışmasının son aşamasında süzüntü KOİ değeri 160 mg/L reaktör KOİ değeri ise 750 mg/L seviyelerine ulaşmıştır.

AnMBR sisteminin 247 gün boyunca farklı OYH değerlerinde işletimi boyunca artan OYH değeri ile süzüntü KOİ konsantrasyonları 20–160 mg/L ve reaktör KOİ konsantrasyonları 120–750 mg/L olarak belirlenmiştir.

Çalışmamızda, AnMBR sisteminin artan OYH değerlerinde 247 günlük işletimi sonrasında 18000 mg/L giriş atıksu KOİ konsantrasyonu süzüntüde 160 mg/L seviyelerine kadar indirilmiştir. Literatürde şekerleme atıksularının biyolojik prosesler (yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktör, aşağı akışlı anaerobik filtre, yukarı akışlı anaerobik filtre) ile arıtımı üzerine yapılan çalışmalarda KOİ konsantrasyonunun 300 mg/L'nin altına indirilemediği görülmektedir. (El Gohary ve diğ., 1999; Lara ve Raman, 1999; Di Berardino ve diğ., 2000). Phuong ve diğ., (2018) tarafından şekerleme atıksuyunun MBR ile arıtımına ilişkin yapılan çalışmada 2000 mg/L giriş KOİ konsantrasyonuna sahip atıksuyun KOİ değeri 60–70 mg/L seviyelerine düşürülmüştür.

4.1.2.2. Metan Üretimi

AnMBR sisteminin farklı OYH değerlerinde işletilmesi sonucunda reaktör içerisinde üretilen metanın hacmi belirlenmiş ve teorik olarak üretilmesi gereken metan miktarı hesaplanmıştır. Teorik metan miktarının hesabında Berardino ve diğ., (2000) ve Fannin (1987) tarafından belirtilen 0.35 L metan/g $KOİ_{giderilen}$ esas alınmıştır. Ayrıca üretilen toplam biyogaz hacmi içerisindeki metanın oranı belirlenmiştir. Çalışmada biyogazın içeriğinin metan ve karbondioksit gazlarından oluştuğu tespit edilmiştir. Şekil 4.3'te üretilen metan hacmi, teorik olarak üretilmesi gereken metan hacmi ve biyogazın metan oranının farklı OYH değerlerine bağlı olarak değişimleri verilmektedir.

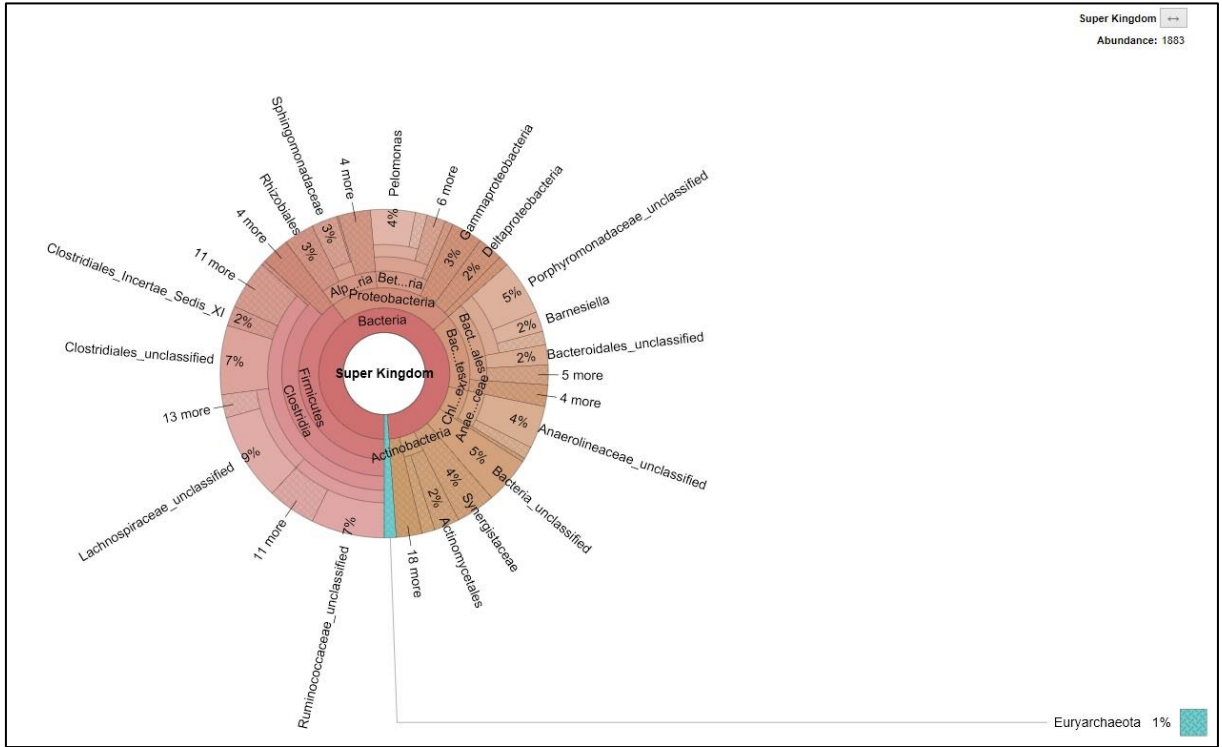


Şekil 4.3: AnMBR sisteminde ölçülen metan miktarlarının OYH'ye bağlı değişimi.

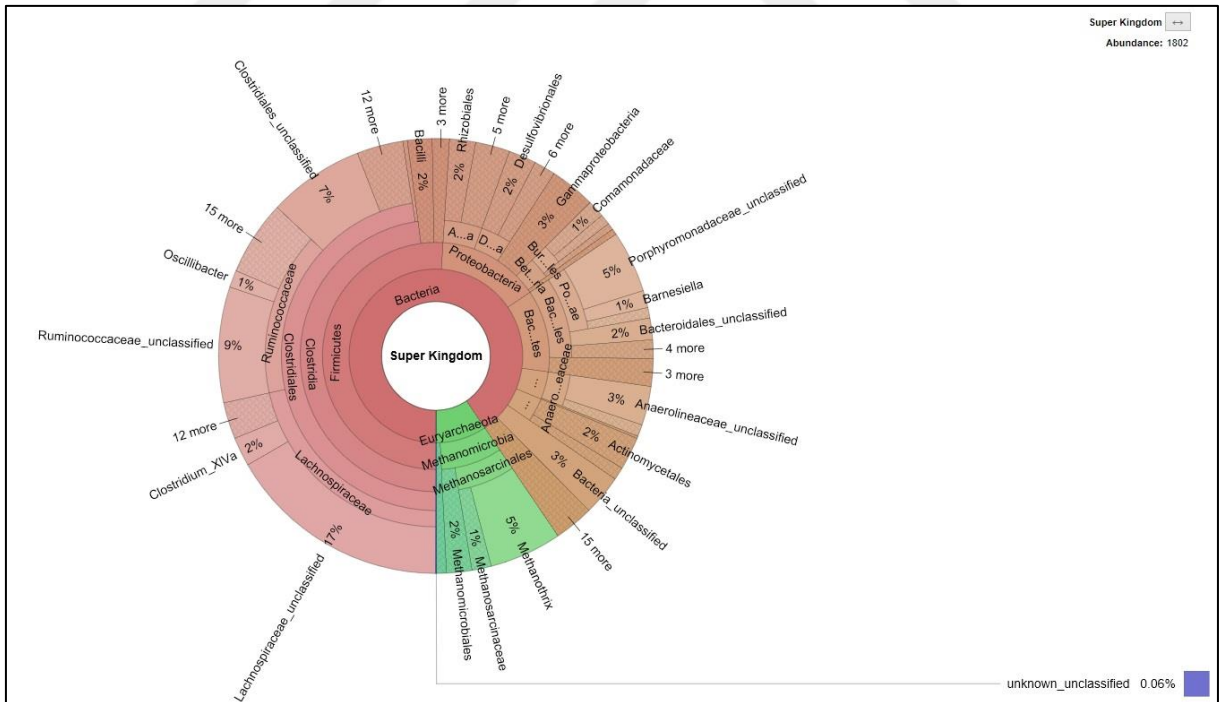
OYH değerlerine bağlı olarak üretilen metan miktarları 1.1, 2.2, 4.4, 6.6 ve 7.9 kg $KOİ/m³·gün$ için sırasıyla ortalama günlük 1.2, 2.4, 4.6, 5.3 ve 6.8 L olarak bulunmuştur. OYH arttıkça üretilen metan miktarı da artış göstermiştir. OYH değerlerine bağlı olarak üretilmesi gereken metan miktarları ortalama olarak sırası ile 1.3, 2.7, 5.3, 7.7 ve 9.1 L olarak hesaplanmıştır. Üretilen metan miktarları teorik metan miktarlarıyla kıyaslandığında OYH 4.4 kg $KOİ/m³·gün$ koşullarına kadar teorik üretilmesi gereken miktara yakın miktarlarda metan elde edilmiştir. OYH 6.6 ve 7.9 kg $KOİ/m³·gün$ koşulları altında ise diğer OYH koşullarına göre üretilen metan miktarları teorik olarak üretilmesi gereken metan miktarları arasındaki

farkın daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Üretilen biyogazın metan oranı, OYH 1.1 kg KOİ/m³·gün'den 4.4 kg KOİ/m³·gün koşulları altında %79–%81 arasında değişmiştir. OYH değeri 6.6 ve 7.9 kg KOİ/m³·gün değerlerinde ise üretilen biyogazın metan oranı azalarak %70 seviyelerine gerilemiştir. AnMBR sistemlerinde üretilen biyogazın metan içeriğinin %65 olması gerektiği belirtilmiş (Lier ve diğ., 2008) olup tez çalışmasında da farklı OYH koşulları altında üretilen metan oranı %65'in üzerinde gerçekleşmiştir. OYH 1.1, 2.2, 4.4, 6.6 ve 7.9 kg KOİ/m³·gün için sırasıyla 0.33, 0.31, 0.31, 0.26, 0.26 m³/kg KOİ_{giderilen} değerleri hesaplanmıştır. Çalışmada giderilen kg KOİ için üretilen biyogaz miktarları da OYH değeri arttıkça özellikle OYH 6.6 ve 7.9 kg KOİ/m³·gün değerlerinde bir miktar düşüş göstermiştir.

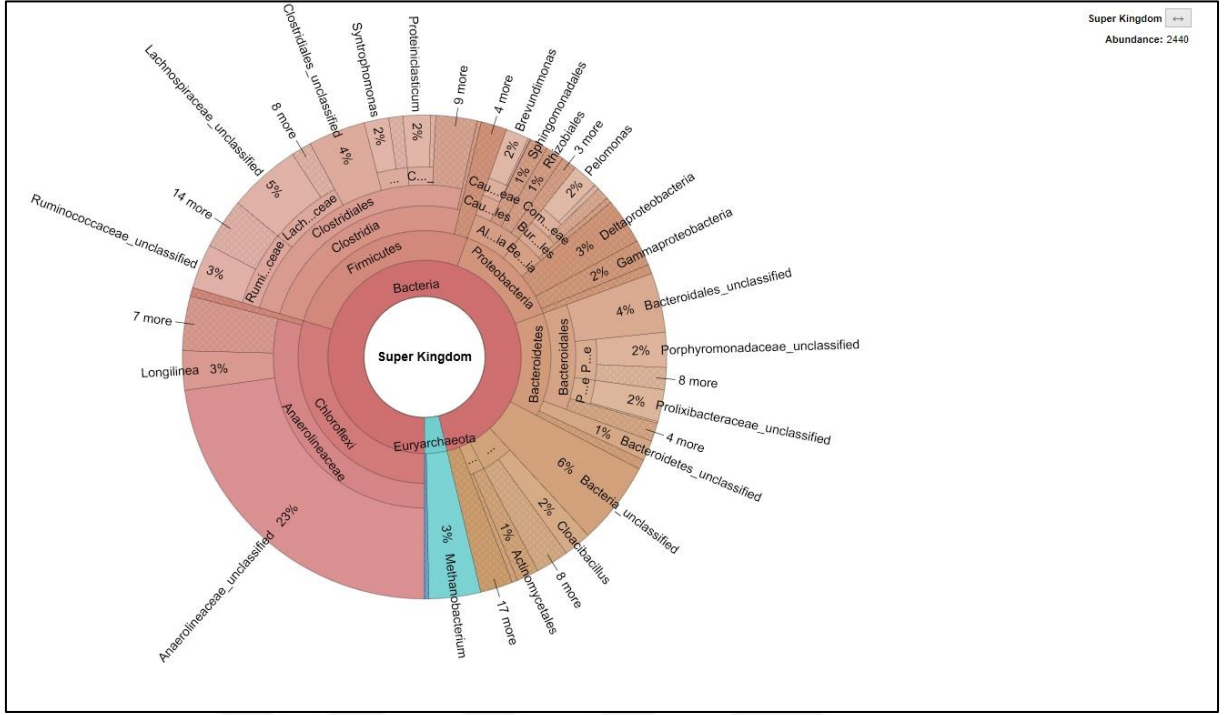
Çalışmamızda OYH değerlerine bağlı olarak üretilen metan miktarları 1.1, 2.2, 4.4, 6.6 ve 7.9 kg KOİ/m³·gün için sırasıyla ortalama günlük 1.2, 2.4, 4.6, 5.3 ve 6.8 L olarak bulunmuş olup üretilen biyogazın metan oranı OYH arttıkça %80'lerden %70 seviyesine gelmiştir. Wei ve diğ. (2014) tarafından yapılan bir çalışmada farklı organik yükler altında elde edilen metan miktarları araştırılmıştır. 1.1–8 kg KOİ/m³·gün artan OYH değerlerinde elde edilen biyogaz miktarı da artmış ve maksimum OYH değerinde yaklaşık 8 L/gün değerine kadar ulaşmıştır. Fakat OYH değerinin artması ile metan yüzdesi önce artmış sonrasında ise OYH değeri 7–8 kg KOİ/m³·gün değerlerine çıkıldığında metan yüzdesi %85'lerden %70 seviyelerine kadar gerilemiştir. Literatürde Xiao ve diğ. (2017) tarafından AnMBR sistemini kullanıldığı bir çalışmada OYH değerinin 4.7, 5.9, 7.5 ve 9.3 kg KOİ/m³·gün OYH koşulları altında elde ettikleri metan miktarı sırası ile 1.1, 1.6, 2.1 ve 2.7 L/gün seviyelerinde olup bu çalışmada daha yüksek metan miktarları elde edilmiştir. Çalışmada artan OYH değerleri ile elde edilen metan miktarlarındaki ve oranlarındaki değişimin sebeplerinin ortaya konulması amacıyla ham aşı çamurunda ve OYH 6.6 ve 7.9 kg KOİ/m³·gün koşullarına ait çamurlarda NGS analizleri ile bakteriyel ve arkeal komünite değişimleri incelenmiştir. Şekil 4.4'te ham çamur, Şekil 4.5 ve 4.6'da OYH 6.6 ve 7.9 kg KOİ/m³·gün koşullarına ait şube bazında bakteriyel komünite profili verilmektedir.



Şekil 4.4: Ham aşı çamurunda bakteriyel komünitenin dağılımı.



Şekil 4.5: OYH 6.6 kg KOI/m³·gün koşuluna ait çamurda bakteriyel komünitenin dağılımı.



Şekil 4.6: OYH 7.9 kg KOİ/m³·gün koşuluna ait çamurda bakteriyel komünitenin dağılımı.

Tablo 4.2’de tüm numunelere ait bakteriyel komünitelerin şube bazında kıyaslanması yer almaktadır. Değerlendirme, %5 ve üzerinde olan değişimler göz önünde bulundurularak yapılmıştır.

Tablo 4.2: Bakteriyel komünite oranlarının şube bazında kıyaslanması.

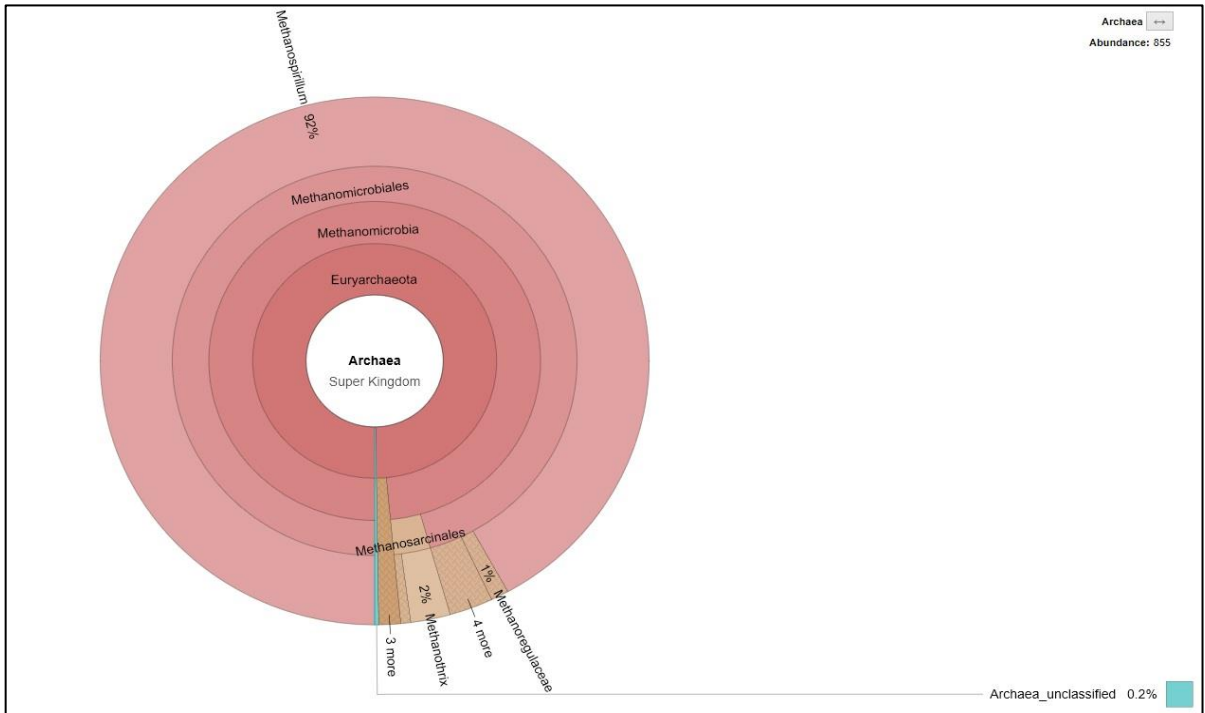
	Ham çamur	OYH 6.6 kg KOİ/m ³ ·gün	OYH 7.9 kg KOİ/m ³ ·gün
Şube	Oran (%)	Oran (%)	Oran (%)
<i>Firmicutes</i>	40.2	34.5	26.8
<i>Proteobacteria</i>	23.9	14	14.4
<i>Bacteroidetes</i>	14.9	17.1	13.7
<i>Chloroflexi</i>	5.8	18.2	30.7
Diğer*	15.2	16.2	14.4

* Bakteriyel komünite dağılımında oranı %5’in altında olan şubelerin toplamını göstermektedir.

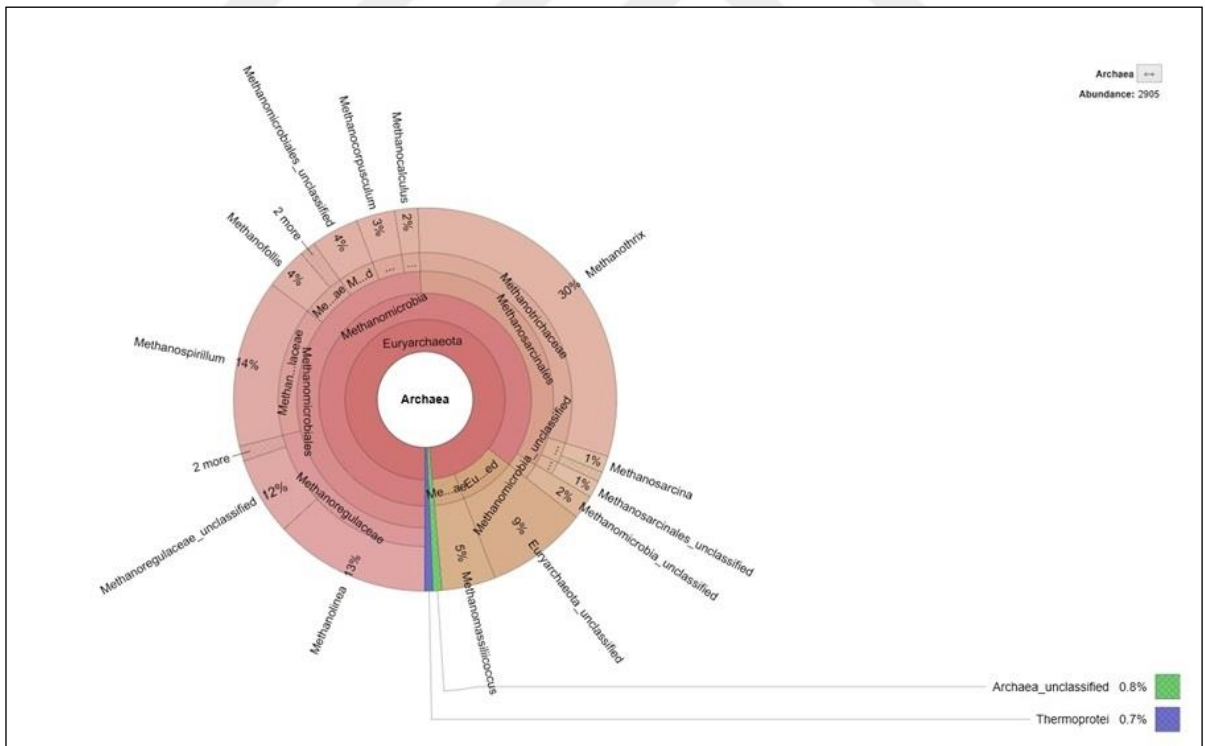
Ham Çamur örneğine uygulanan metagenomik analiz sonucunda toplam 25 şube, 42 sınıf, 73 takım, 150 familya ve 299 cins tespit edilmiştir. OYH 6.6 kg KOİ/m³·gün çamuruna uygulanan metagenomik analiz sonucunda, toplam 26 şube, 48 sınıf, 88 takım, 163 familya ve 327 cins tespit edilmiştir. OYH 7.9 kg KOİ/m³·gün çamuruna uygulanan metagenomik analiz sonucunda, toplam 24 şube, 42 sınıf, 70 takım, 131 familya ve 258 cins tespit edilmiştir. Bakteriyel şubeler arasındaki değişimler incelendiğinde *Firmicutes* şubesinin başlangıçta

%40.2 olduğu OYH artışı ile kademeli olarak düşerek sırası ile %34.5 ve %26.8 değerlerine inmiştir. *Proteobacteria* şubesi ise ham çamurda %24 oranında iken OYH artışı ile %14 seviyelerinde kalmıştır. *Bacteroidetes* şubesi OYH artışı ile birlikte önemli bir değişim geçirmemiş ve %14–%17 aralığında kalmıştır. *Chloroflexi* şubesi ise artan OHY değerleri ile sürekli olarak yükselmiş ve ham çamurda %5.8 iken artan OYH ile sırası ile %18.2 ve %30.7 seviyesine yükselmiştir.

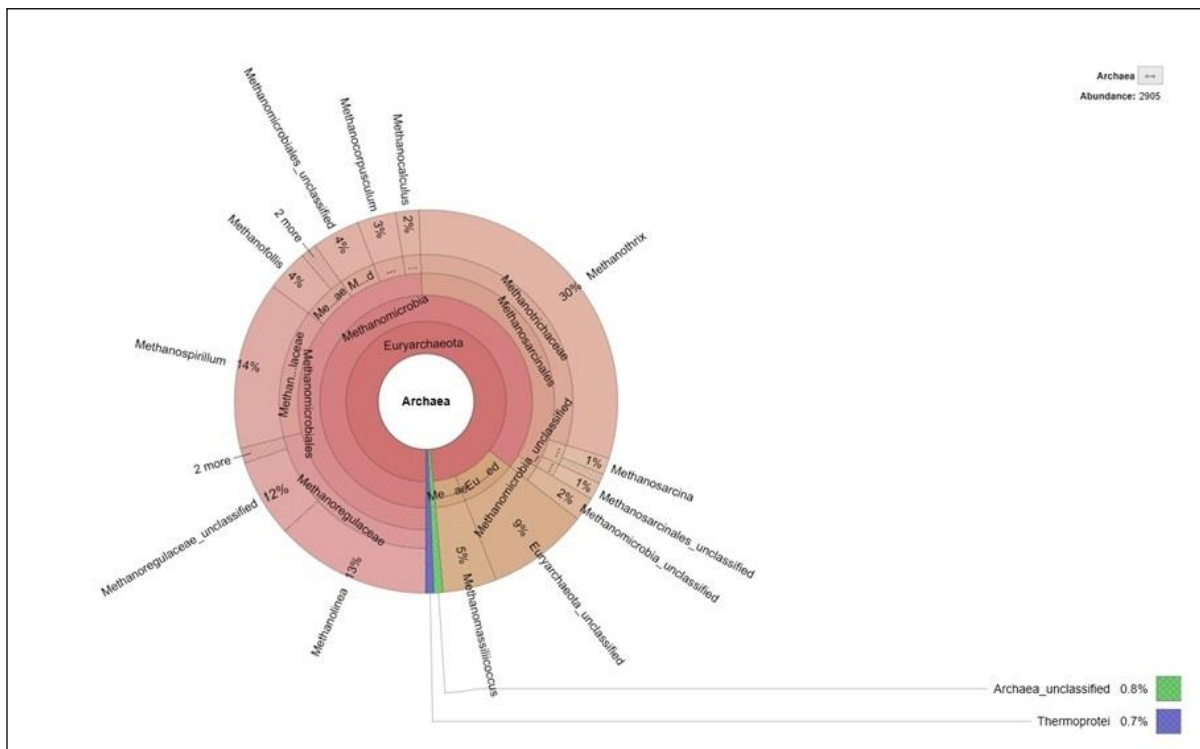
Bakteriyel popülasyonlarda, *Bacteroidetes*, *Firmicutes* ve *Proteobacteria*'nın literatürde anaerobik sistemlerin çoğunda baskın şube olduğu ve biyolojik proseslerde yaygın olarak görülen ve fermantasyon sürecinde önemli bir rol oynayan şubeler olduğu belirtilmiştir (Shi ve diğ., 2017). *Proteobacteria* ve *Chloroflexi* şubesi, anaerobik süreçte uçucu yağ asitlerini parçalayarak, metanojenlerin kullandığı hidrojen ve asetatı üretmede önemli rol oynamaktadır (Wang ve diğ., 2017a). *Bacteroidetes*, organik maddeleri parçalayarak UYA, karbondioksit veya hidrojene çeviren şubedir (Cheng ve diğ., 2018). *Firmicutes* şubesi ise çeşitli substratları kullanarak hidrojen üreten bakteri şubesidir (Mohan ve diğ., 2011). Ham çamura kıyasla OYH artışıyla birlikte özellikle hidrojen üretiminden sorumlu *Firmicutes* şubesindeki oran düşüş göstermiş, buna karşılık asetat üretiminden sorumlu *Chloroflexi* şubesindeki oran artış göstermiştir. Şekil 4.7–4.9'da arkeal türlerinin değişimi verilmektedir.



Şekil 4.7: Ham aşı çamurunda arkeal komünitenin dağılımı.



Şekil 4.8: OYH 6.6 kg KOİ/m³·gün koşuluna ait çamurda arkeal komünitenin dağılımı.



Şekil 4.9: OYH 7.9 kg KOİ/m³·gün koşuluna ait çamurda arkeal komünitenin dağılımı.

AnMBR sisteminde aşı çamurunda yapılan arkeal incelemede; toplam 2 şube, 5 sınıf, 6 takım, 13 aile ve 16 cins tespit edilmiştir. OYH 6.6 kg KOİ/m³·gün koşulunda toplam 3 şube, 5 sınıf, 9 takım, 16 aile ve 23 cins belirlenmiştir. OYH 7.9 kg KOİ/m³·gün koşulunda ise toplam 3 şube, 7 sınıf, 10 takım, 17 aile ve 26 cins belirlenmiştir. Aşı çamuru ve AnMBR sistemlerinin yüksek OYH değerlerine ait çamurlarda arkeal komünite değerlendirmeleri takım bazında yapılmış ve %5 ve üzerinde olan değişimler dikkate alınmıştır. Tablo 4.3'te ham aşı çamuru, OYH 6.6 ve 7.9 kg KOİ/m³·gün koşuluna ait arkeal komüniteye ait oranlarının takım bazında kıyaslanması verilmektedir.

Tablo 4.3: Arkeal komünite oranlarının takım bazında kıyaslanması.

	Ham çamur	OYH 6.6 kg KOİ/m ³ ·gün	OYH 7.9 kg KOİ/m ³ ·gün
Takım	Oran (%)	Oran (%)	Oran (%)
<i>Methanomicrobiales</i>	95.5	49.3	45.4
<i>Methanosarcinales</i>	2.92	34	41.8
Diğer*	1.58	16.7	12.8

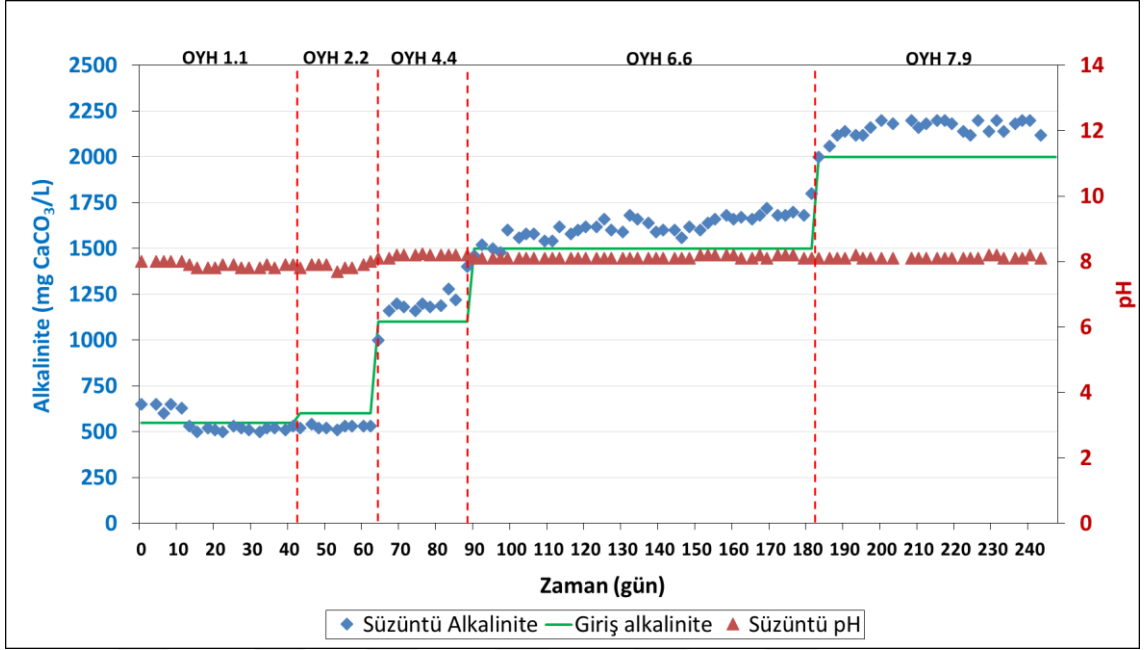
* Arkeal komünite dağılımında oranı %5'in altında olan takımların toplamını göstermektedir.

Euryarchaeota, arkeal mikroorganizmaların bağlı olduğu arke grubunun en baskın şubesidir (Sakai ve diğ., 2008). Literatürde bu şubede arkelerin beş farklı filogenetik takımı

(*Methanosarcinales*, *Methanobacteriales*, *Methanomicrobiales*, *Methanococcales* ve *Methanopyrales*) olduğu belirlenmiştir (Angelidaki ve diğ., 2011). Yakın bir zamanda altıncı takım olarak *Methanocellales* tanımlanmıştır (Sakai ve diğ., 2008) ve filogenetik olarak *Methanosarcinales* ve *Methanomicrobiales* arasındaki yerini almıştır. *Methanosaetaceae* hariç *Methanosarcinales* ve *Methanomicrobiales* gibi bazı metanojenik takımlar, çok çeşitli karbon kaynaklarını kullanabilirken diğer takımların (*Methanobacteriales*, *Metanococcales*, *Metanopyrales* ve *Metanocellales*) daha seçici olduğu belirtilmektedir. Karbon kaynağı olarak *Methanosarcinales* takımı asetat, hidrojen/karbondioksit, karbonmonoksit, metanol, metilaminler, metil merkaptopropiyonat, dimetilsülfid kullanırken; *Methanomicrobiales* takımı hidrojen/karbondioksit, format, etanol, 2-propanol, 2-butanol kullanır (Thauer ve diğ., 2008). *Methanomicrobiales* takımı, çalışma boyunca aşı çamurundan OYH 6.6 kg KOİ/m³·gün ve OYH 7.9 kg KOİ/m³·gün'e kadar sırasıyla %95.6'dan %49.4 ve %45.4'e azalmıştır. Buna karşılık, *Methanosarcinales* takımı çalışma boyunca %2.9'dan %34.1 ve %41.8'e artmıştır (Tablo 4.3). Çalışma boyunca OYH değeri arttıkça farklı karbon kaynağı kullanan türlerin zaman içinde değiştiği ve baskın olarak hidrojen/karbondioksit kullanan türlerden, asetat kullanan türlere doğru bir değişim gözlemlendiği belirlenmiştir.

4.1.2.3. Alkalinite, pH ve ORP Değişimi

AnMBR sistemi farklı OYH değerlerinde pH 7'de işletilmiş olup fermantör kontrol ünitesi tarafından otomatik olarak pH değeri takip edilerek reaktör içinde sabit tutulmuştur. Süzüntüde ölçülen pH değerleri ve alkalinite konsantrasyonları Şekil 4.10'da verilmektedir.



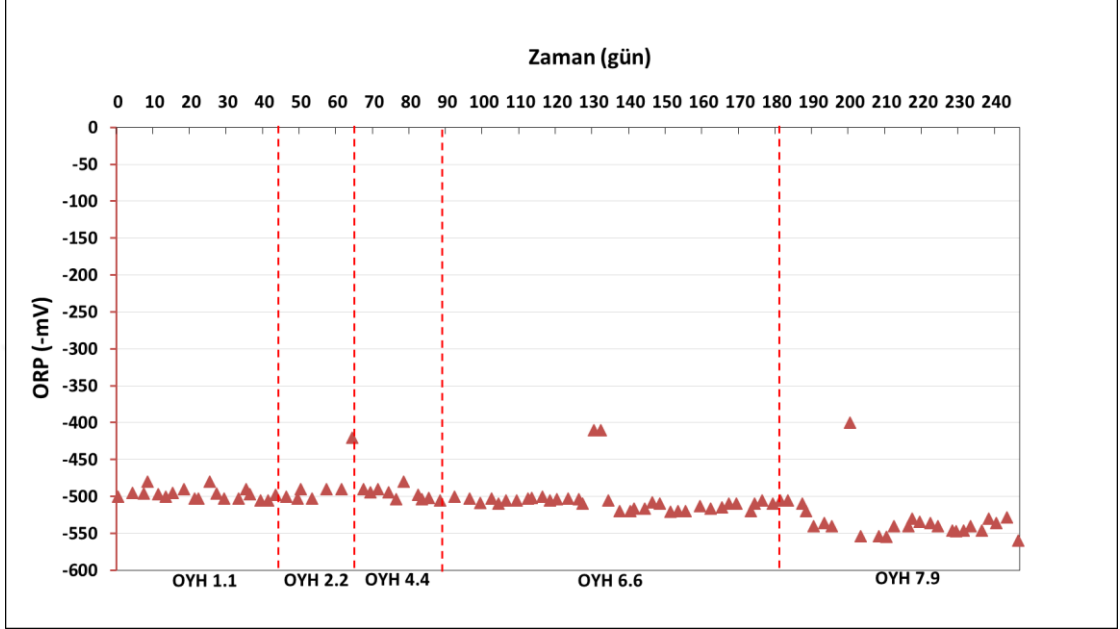
Şekil 4.10: Süzüntüde pH ve alkalitenin zamana bağlı değişimi.

Şekil 4.10'da verilen şekilde görüleceği üzere süzüntü pH'ı bütün OYH koşulları altında 7.8–8 aralığında kalmıştır.

OYH 1.1 ve 2.2 kg KOİ/m³·gün koşullarında işletilen AnMBR'de süzüntüdeki alkalinite miktarı ortalama olarak 500 mg CaCO₃/L seviyelerinde olup OYH arttıkça yükselerek OYH 4.4, 6.6 ve 7.9 kg KOİ/m³·gün koşullarında ise sırasıyla ortalama olarak 1100, 1600 ve 2200 mg CaCO₃/L seviyelerinde gerçekleşmiştir. Aynı OYH koşulları altında giriş alkalinite konsantrasyonları sırası ile 550, 600, 1100, 1500 ve 2000 mg CaCO₃/L olup süzüntüde ölçülen alkalinite konsantrasyonları giriş alkalinite konsantrasyonlarına kıyasla daha yüksek seviyede elde edilmiştir.

Alkalinite ve pH sonuçlarına bakıldığında süzüntüde, giriş alkalinite konsantrasyonuna göre bir artış olduğu görülmüştür. Mikroorganizmaların reaktör içerisindeki şartların kararlı hale gelmesinden dolayı ortam koşullarına alışması ile birlikte bir miktar alkalitenin metabolik faaliyetler sonucu üretildiği düşünülmektedir. Ayrıca, reaktör içerisindeki azotlu bileşiklerin (örneğin protein) anaerobik parçalanması sırasında metabolik olarak alkalinite üretilebilmektedir. Sülfat ve sülfidin indirgenmesi ile de alkalinite üretilebilmektedir (Speece, 1996). Alkalinite ile beraber reaktör içi pH değerinin 7 iken süzüntüde 8 civarına çıktığı tespit edilmiştir.

Tez çalışmasında anaerobik şartların yeterince sağlanabildiğini takip etmek amacıyla ORP değişimleri izlenmiştir. 247 günlük işletme süresince ORP’de meydana gelen değişimler Şekil 4.11’de verilmektedir.

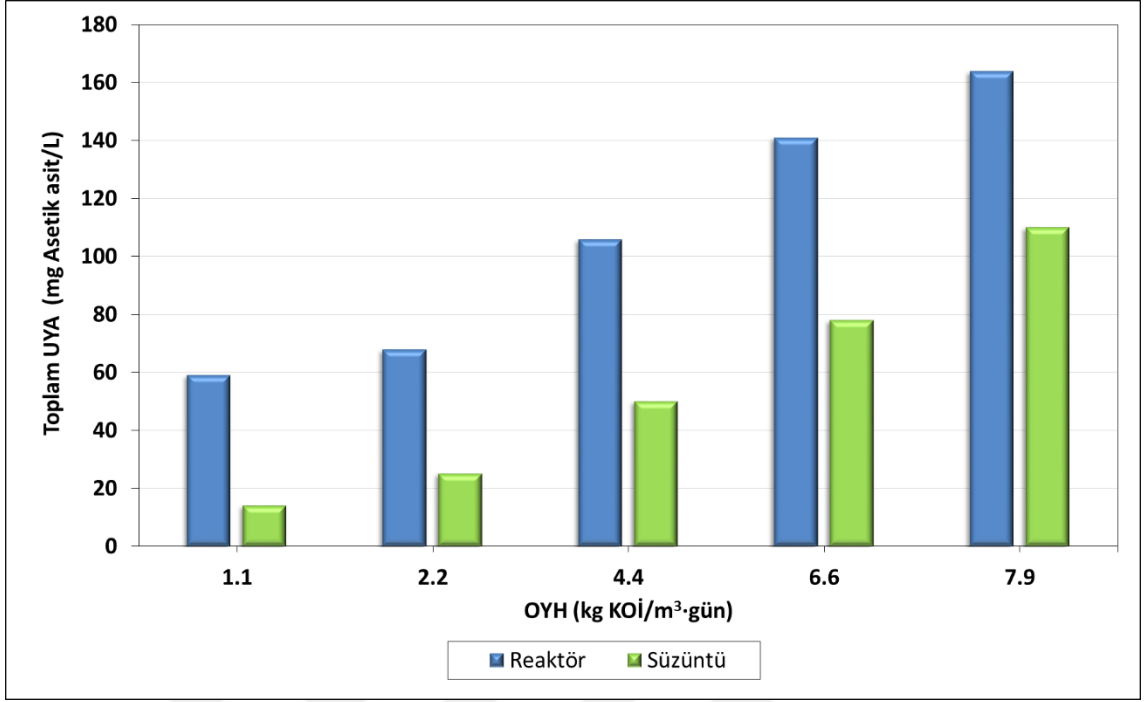


Şekil 4.11: AnMBR sisteminde ORP’nin zamana bağlı değişimi.

Şekil 4.11’den de görüleceği üzere sistemde ORP değerleri genel olarak -500 ile -550 mV aralığında değişmiştir. AnMBR işletimi süresince ORP değerleri stabil kalmıştır. Bazı günlerde görülen ORP değerindeki bir miktar artışın reaktör içerisinde numune alımında kapağın açılması nedeniyle kaynaklandığı düşünülmektedir. Reaktör içerisindeki anaerobik ortama zarar verecek bir ORP artışı meydana gelmemiştir. Reaktörün kapağının kapatılması ile ORP hızlı bir şekilde -500 mV değerlerinin altına inmiştir. Anaerobik koşullar altında hidroliz reaksiyonları için ORP değerinin en az -300 mV olması gerektiği belirtilmiştir (Colmenarejo ve diğ., 2004). Çalışmamızda ORP değeri genellikle bu değer altında kalıp iyi anaerobik şartların sağlandığı söylenebilir.

4.1.2.4. Uçucu Yağ Asidi (UYA) Konsantrasyonu Değişimi

Bir anaerobik prosesi etkin ve verimli bir şekilde işletebilmek için başlangıç aşamasındaki hidroliz ve son aşamadaki metanojen safhasını dengelemek önemli bir husustur. Bu nedenle anaerobik arıtmada süreci inhibe edebilecek özellikteki UYA’ların takibi önem taşımaktadır. Şekil 4.12’de reaktörde toplam UYA konsantrasyonlarının OYH’ye bağlı değişimi verilmektedir.

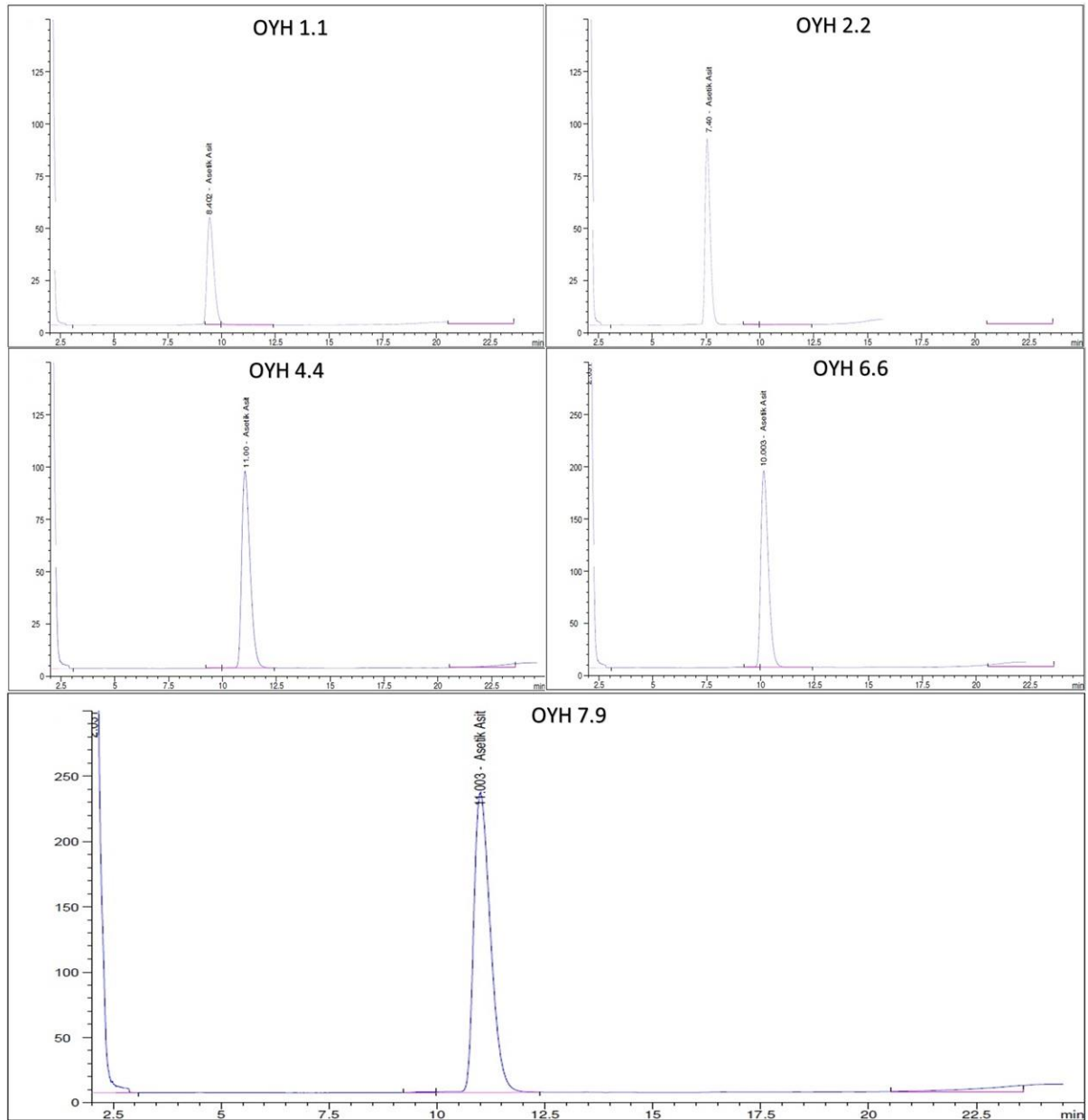


Şekil 4.12: Reaktörde ve süzöntüde UYA konsantrasyonlarının OYH'ye bağlı değişimi.

Şekil 4.12'de yer alan sonuçlar değerlendirildiğinde OYH artışı ile birlikte reaktör içerisinde UYA konsantrasyonunun arttığı görülmektedir. OYH 1.1 kg KOİ/m³·gün'de reaktörde UYA konsantrasyonunun 59 mg asetik asit/L olduğu görülmektedir. OYH artışı ile birlikte reaktörde UYA miktarları artmış ve OYH 2.2, 4.4, 6.6 ve 7.9'da her bir OYH için sırası ile 68, 106, 141 ve 164 mg asetik asit/L olarak bulunmuştur. Kararlı hallerde alınan numunelerde GC ile yapılan analiz sonucunda yalnızca asetik asit piki elde edilmiştir.

Süzöntüde OYH 1.1, 2.2, 4.4, 6.6 ve 7.9 kg KOİ/m³·gün'de elde edilen UYA konsantrasyonları sırası ile 14, 15, 58, 78 ve 110 mg asetik asit/L olarak tespit edilmiştir. Artan OYH değeri ile süzöntüdeki UYA konsantrasyonları artış göstermiştir. Reaktördeki UYA'nın bir kısmının membran tarafından tutulması nedeniyle süzöntüdeki UYA konsantrasyonları reaktöre göre daha düşük seviyede bulunmuştur.

Şekil 4.13'te kararlı hallerde reaktörden alınan numunelerde gerçekleştirilen GC analiz sonuçları verilmektedir.

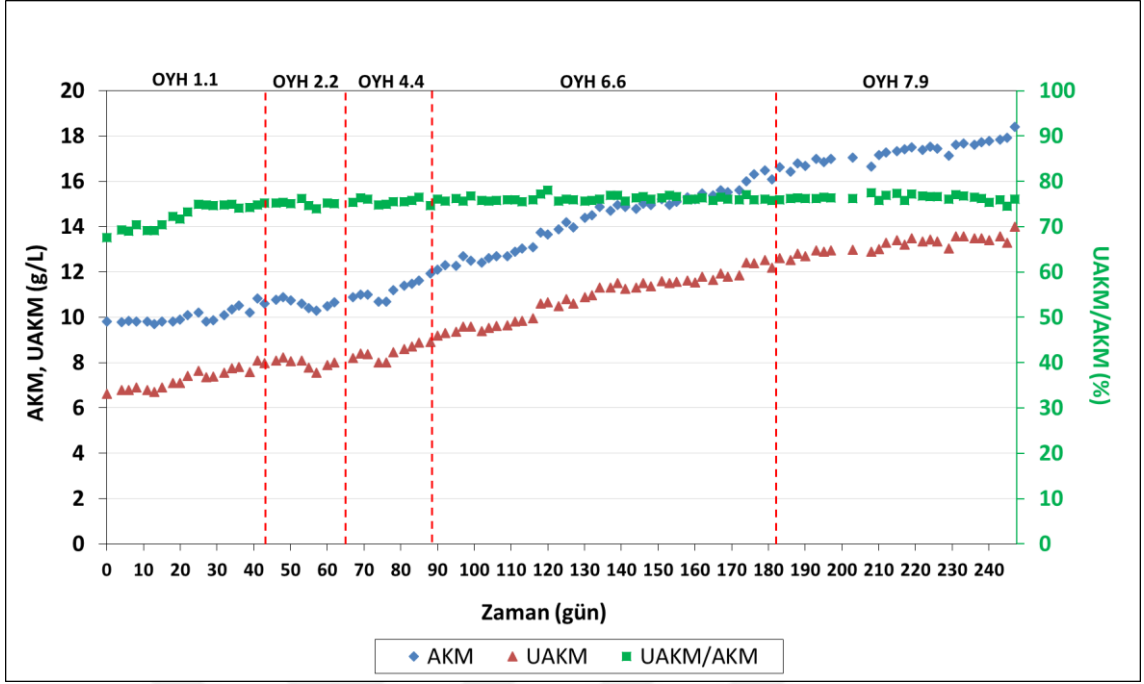


Şekil 4.13: Kararlı hallerde reaktörde elde edilen numunelere ait GC sonuçları.

OYH 1.1, 2.2, 4.4, 6.6 ve 7.9 kg KOİ/m³·gün koşullarında kararlı hallerdeki reaktör numunelerinde GC analizi neticesinde elde edilen konsantrasyonlar sırası ile 55, 90, 95, 190 ve 225 mg/L olup elde edilen bu değerleri ile titrimetrik yöntemle elde edilen sonuçlar birbirine benzerlik göstermiştir.

4.1.2.5. Biyokütle Değişimi

AnMBR sisteminde biyokütle değişimlerinin incelenmesi amacıyla reaktör içinden alınan numunelerde AKM ve UAKM analizleri yapılmıştır. Şekil 4.14'te zamana bağlı biyokütle değişimleri ve UAKM/AKM oranları verilmektedir.



Şekil 4.14: AnMBR sisteminde AKM ve UAKM'nin zamana bağlı değişimi.

AnMBR sistemi yaklaşık 10 g/L AKM konsantrasyonu ile işletmeye alınmıştır. Sistem teorik olarak sonsuz çamur yaşında işletilmiş olup analizler dışında çamur atılmamıştır. OYH 1.1 kg KOİ/m³·gün koşulunda zamanla AKM konsantrasyonu 10 g/L'den yaklaşık 10.5 g/L seviyesine ulaşmıştır. Aynı koşul altında UAKM konsantrasyonu 6.7 g/L'den 8.1 g/L seviyesine ulaşmıştır. OYH değeri 2.2 kg KOİ/m³·gün koşulu altında AKM ve UAKM konsantrasyonunda önemli bir değişim görülmemiş olup sırası ile 10.6 g/L ve 7.9 g/L değerleri elde edilmiştir. OYH 4.4 kg KOİ/m³·gün koşulundan itibaren AKM ve UAKM konsantrasyonlarında hızlı bir artış gözlemlenmeye başlanmıştır. AKM konsantrasyonları 4.4, 6.6 ve 7.9 kg KOİ/m³·gün OYH değerleri için sırasıyla 10.8, 16.5 ve 18 g/L'ye yükselmiştir. Aynı şekilde UAKM konsantrasyonları da artış göstererek 4.4, 6.6 ve 7.9 kg KOİ/m³·gün OYH değerlerinde sırası ile 11.9, 13.7 ve 15.7 g/L değerlerine ulaşmıştır.

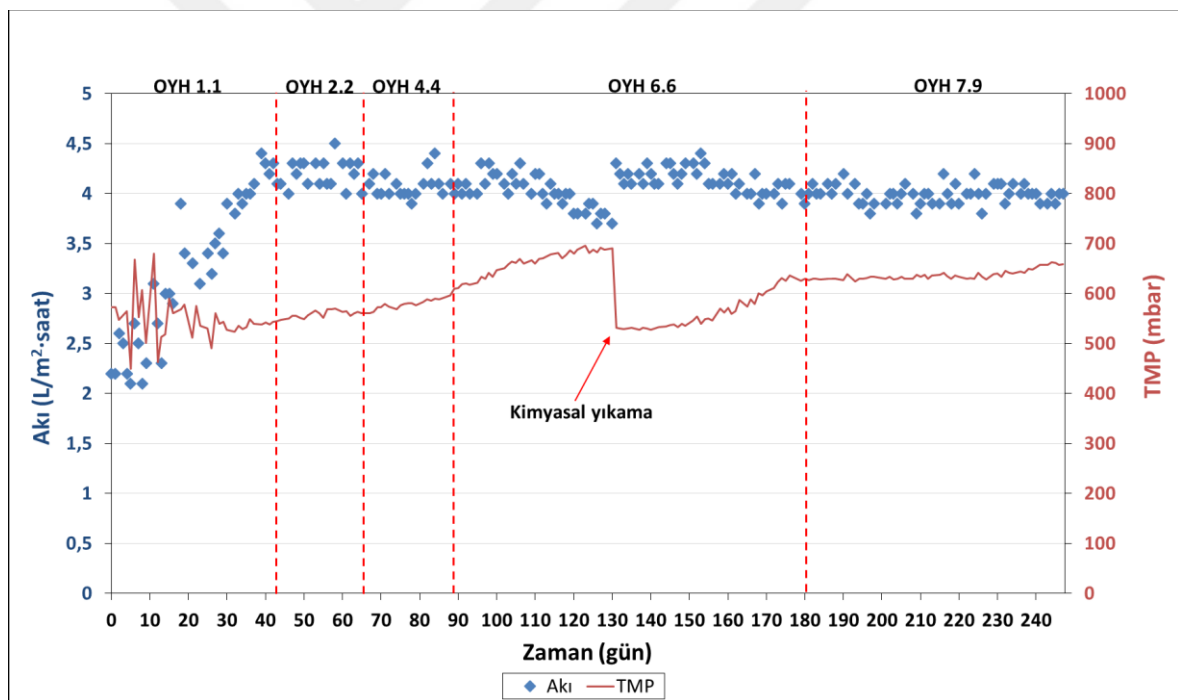
Reaktörün işletmeye alındığı ilk günlerde UAKM/AKM oranı %68 seviyelerinde iken OYH 1.1 kg KOİ/m³·gün koşulunda %75 seviyesine ulaşmıştır. OYH'nin 1.1 kg KOİ/m³·gün'den kademeli olarak 7.9 kg KOİ/m³·gün'e arttırılması ile UAKM/AKM oranları önemli bir değişim göstermemiş olup OYH 7.9 kg KOİ/m³·gün koşulunda UAKM/AKM oranı %77 olarak tespit edilmiştir.

4.1.3. Farklı OYH Değerlerinde İşletilen AnMBR Sisteminde Membran Filtrasyon Performansının Değerlendirilmesi

Çalışmanın bu bölümünde artan OYH değerlerinin membran filtrasyon performansı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Membran filtrasyon performansı; akı, TMP, basınç artış hızı, filtrasyon direnci, EPS ve SMP konsantrasyonu, hidrofobisite, viskozite, boyut dağılımı değişimleri ile izlenmiştir. Bulgular bu bölümde ilgili başlıklar altında verilmektedir.

4.1.3.1. Akı, TMP ve Basınç Artış Hızı Değişimleri

AnMBR sisteminde farklı OYH koşulları altında zamana bağlı akı ve TMP değişimleri online olarak kaydedilmiştir. Ayrıca kaydedilen basınç değerleri kullanılarak basınç artış hızı hesaplanmıştır. AnMBR sisteminde akınına ve TMP değerlerinin zamana bağlı değişimi Şekil 4.15'te verilmektedir.

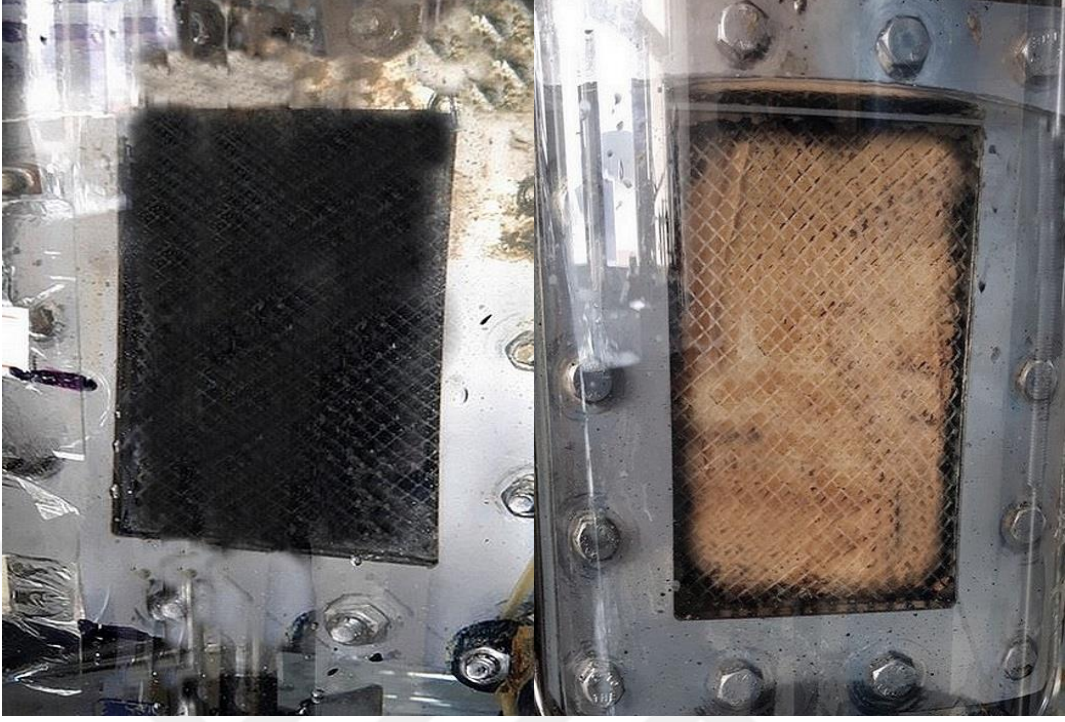


Şekil 4.15: AnMBR sisteminde akı ve TMP'nin zamana bağlı değişimi.

Şekil 4.15'te görüldüğü üzere işletme sürecinin başındaki aklimasyon sürecinde stabil bir akı değeri elde edilememiş ve akıda dalgalanmalar meydana gelmiştir. OYH 1.1 kg KOİ/m³·gün koşulları altındaki 43 günlük işletim süresince akı değerleri 2.1–4.3 L/m²·saat aralığında değişim göstermiştir. OYH değerinin 2.2 ve 4.4 kg KOİ/m³·gün'e artırılması ile 4.1–4.5 L/m²·saat aralığında stabil akı değerleri elde edilmiştir. AnMBR sisteminin OYH değerinin 6.6 kg KOİ/m³·gün koşullarında işletilmesi sırasında 89–110. günler arasında akı değerleri

4.1–4.4 L/m²·saat aralığında değişirken 110. günden itibaren akı değerinde düşüş gözlemlenmeye başlamıştır. Çalışmanın 130. gününde akı değeri 3.7 L/m²·saat değerine kadar düşmüştür. Bu nedenle sistem durdurularak membran öncelikle fiziksel olarak temizlenmiş sonrasında sistemden çıkarılan membran modülü 250 mg/L konsantrasyona sahip NaOCl çözeltisinin membrandan 15 dk geçirilmesi ile kimyasal olarak temizlenmiştir. Bu işlem sonrasında membrandan saf su geçirilerek modül tekrar reaktöre takılmış ve sistem işletilmeye başlanmıştır. Kimyasal yıkamanın ardından akı değerleri yükselerek OYH 6.6 kg KOİ/m³·gün koşulunun sonuna kadar 4.1–4.3 L/m²·saat değerleri elde edilmiştir. AnMBR sisteminde OYH değerinin 7.9 kg KOİ/m³·gün'e çıkarılması ile akı değerlerinde tekrar bir düşüş meydana gelmiştir. Bu koşul altında işletilen sistemde akı değeri 247 günün sonunda 3.9 L/m²·saat değerine kadar düşmüştür. 247 günlük işletim sürecinin geneline bakıldığında en stabil akı değerlerinin aklamasyon gerçekleştirildikten itibaren OYH 2.2 ve OYH 4.4 kg KOİ/m³·gün koşullarında elde edildiği görülmektedir.

OYH 1.1 kg KOİ/m³·gün koşulları altındaki 43 günlük işletim süresince ilk 30 gün TMP değerlerinde dalgalanmalar meydana gelmiş ve bu süreçte TMP değerleri 450–680 mbar aralığında değişmiştir. 30. günden sonra daha stabil TMP değerleri elde edilmiş olup OYH 1.1 kg KOİ/m³·gün koşulunun sonuna kadar TMP 545–560 mbar seviyelerinde kalmıştır. OYH değerinin 2.2 ve 4.4 kg KOİ/m³·gün'e arttırılması ile TMP değerinde düzenli bir artış meydana gelmiş olup OYH 4.4 kg KOİ/m³·gün koşulunun sonunda TMP değeri yaklaşık 600 mbar seviyesine çıkmıştır. AnMBR sisteminin OYH değerinin 6.6 kg KOİ/m³·gün'e çıkarılması ile TMP artışı devam etmiş ve kimyasal yıkamanın yapıldığı 130. güne kadar bu değer 700 mbar seviyesine kadar ulaşmıştır. Kimyasal yıkama öncesi ve sonrasına ait membran görüntüleri Şekil 4.16'da verilmektedir.

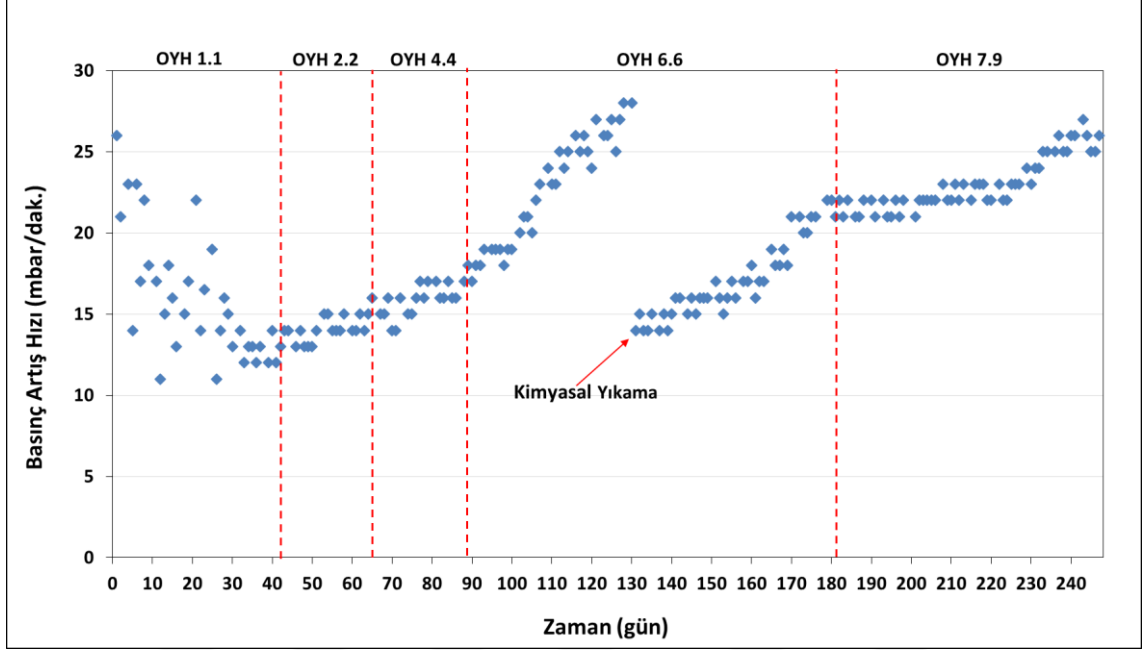


Şekil 4.16: Kirli membran ve kimyasal olarak temizlenmiş membran.

Kimyasal yıkamanın ardından AnMBR sisteminin tekrar işletmeye alınmasıyla birlikte TMP değerinin 530 mbar seviyesine kadar gerilediği gözlemlenmiştir. OYH 6.6 kg KOİ/m³·gün koşulunun sonunda ise TMP değeri 625 mbar seviyesine ulaşmıştır. AnMBR sisteminde OYH'nin 7.9 kg KOİ/m³·gün'e çıkarılması ile 230. güne kadar önemli seviyede TMP artışı gözlemlenmemiştir. OYH 7.9 kg KOİ/m³·gün koşulunun başlangıcında TMP değeri 630 mbar seviyelerinde iken 230. günde bu değer 639 mbar olarak belirlenmiştir. Fakat 230. günden sonra TMP değeri hızla artarak 247. günde 660 mbar seviyelerine ulaşmıştır. Bu aşamadan sonra TMP seviyesindeki artış göz önüne alınarak sistemin işletimi durdurulmuştur. AnMBR sisteminin 247 günlük işletimi süresince en düşük ve stabil TMP değerleri OYH 2.2 ve 4.4 kg KOİ/m³·gün koşulları altında sırası ile 547–560 mbar ve 560–590 mbar olarak elde edilmiştir.

Her bir OYH koşulunda kararlı hallerde ortalama TMP değerleri hesaplanmıştır. En yüksek ortalama TMP değeri OYH 7.9 kg KOİ/m³·gün koşulunda, en düşük TMP değeri ise OYH 1.1 kg KOİ/m³·gün'de elde edilmiştir. OYH artışı ile birlikte ortalama TMP değerleri de artmış OYH 1.1, 2.2, 4.4, 6.6 ve 7.9 kg KOİ/m³·gün için sırası ile 544, 561, 589, 627 ve 659 mbar olarak hesaplanmıştır.

AnMBR sisteminde 247 günlük işletim süresine bağlı olarak meydana gelen basınç artış hızları hesaplanmıştır. Basınç artış hızlarının zamana bağlı değişimi Şekil 4.17’de verilmektedir.



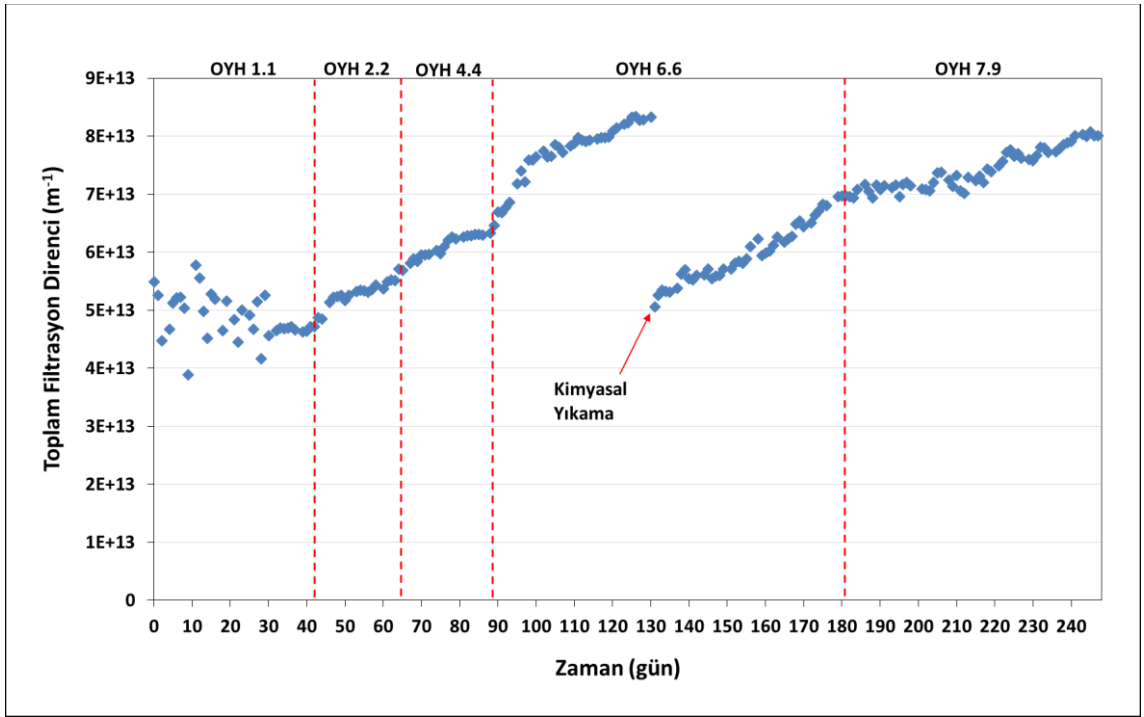
Şekil 4.17: AnMBR sisteminde basınç artış hızının zamana bağlı değişimi.

Çalışmada aklımasyon sürecinin başında yaklaşık 30 günlük sürede basınç artış hızlarında dalgalanmalar görülmüş olup basınç artış hızı 12–26 mbar/dak. aralığında değişim göstermiştir. 30. günlerden itibaren dalgalanmalar azalmıştır ve OYH 1.1 kg KOİ/m³·gün koşulunun sonunda ortalama basınç artış hızı 13 mbar/dak. olarak belirlenmiştir. OYH değerinin 2.2 kg KOİ/m³·gün değerine çıkarılması ile birlikte basınç artış hızında düzenli bir yükselme gözlemlenmiştir. Bu süreçte basınç artış hızı OYH 2.2 kg KOİ/m³·gün koşulunda 13–15 mbar/dak. aralığında ve OYH 4.4 kg KOİ/m³·gün koşulunda 15–17 mbar/dak. aralığında gerçekleşmiştir. Ortalama basınç artış hızları OYH 2.2 ve 4.4 kg KOİ/m³·gün koşullarında sırası ile 14 ve 17 mbar/dak. olarak hesaplanmıştır. OYH değerinin 6.6 kg KOİ/m³·gün’e çıkarılması ile basınç artış hızları kimyasal yıkama uygulanan güne kadar hızlı bir artış eğilimi göstererek 28 mbar /dk değerine yükselmiştir. 130. günde uygulanan kimyasal yıkama ile basınç artış hızı 14 mbar/dak. değerine düşmüş ve OYH 6.6 kg KOİ/m³·gün koşulunun sonunda 22 mbar/dak. seviyesine ulaşmıştır. OYH 7.9 kg KOİ/m³·gün değerine yükseltildiğinde basınç artış hızları 230. güne kadar stabil kalırken bu aşamadan sonra hızla artarak 27 mbar/dak. değerine ulaşmıştır. Ortalama basınç artış hızları OYH 6.6 ve 7.9 kg

KOİ/m³·gün koşulları için sırası ile 21 ve 26 mbar/dak. olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak OYH 4.4 kg KOİ/m³·gün'den OYH 6.6 kg KOİ/m³·gün değerine arttırılması ile beraber basınç artış hızlarının da daha hızlı arttığı söylenebilir.

4.1.3.2. Filtrasyon Dirençlerinin Değişimi

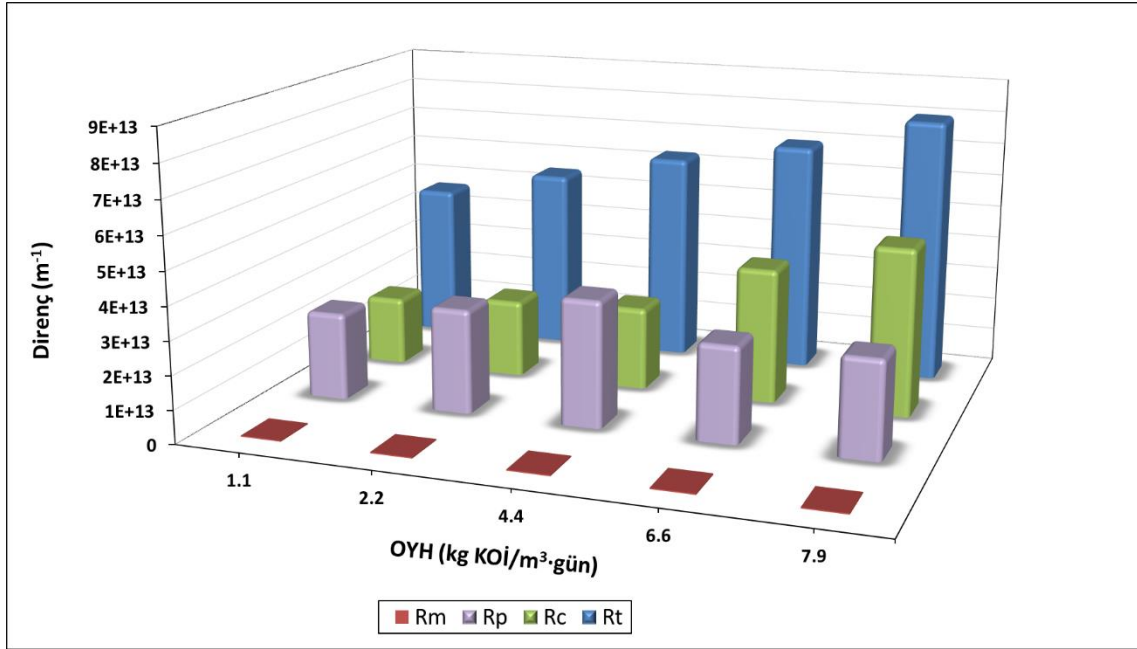
Tez çalışmasında AnMBR sisteminde 247 günlük işletme sürecinde kirlenme eğilimlerinin belirlenmesi amacıyla filtrasyon dirençleri hesaplanmıştır. Şekil 4.18'de toplam filtrasyon direncinin (R_t) zamana bağlı değişimi verilmektedir.



Şekil 4.18: AnMBR sisteminde toplam filtrasyon direncinin zamana bağlı değişimi.

Şekil 4.18'de görüldüğü gibi çalışmanın yaklaşık ilk 30 gününde aklımasyon aşamasında basınçta yaşanan dalgalanmaya paralel olarak R_t değerinde de dalgalanma meydana gelmiştir. Kimyasal yıkamanın yapıldığı 130. güne kadar R_t değeri sürekli artış göstermiş ve OYH 1.1, 2.2 ve 4.4 kg KOİ/m³·gün koşulları için sırası ile 4.7×10^{13} , 5.5×10^{13} ve $6.3 \times 10^{13} m^{-1}$ değerlerine kadar çıkmıştır. OYH 6.6 kg KOİ/m³·gün değerine çıkıldığında kimyasal yıkamanın yapıldığı güne kadar artışını sürdürmüş ve $8.3 \times 10^{13} m^{-1}$ seviyelerinin üzerine ulaşmıştır. Kimyasal yıkamanın ardından R_t değerinde kimyasal yıkama öncesine göre önemli bir düşüş (R_t : $5 \times 10^{13} m^{-1}$) meydana gelmiştir. Ancak AnMBR sistemi işletilmeye devam edildiği günlerde R_t değeri artmaya devam etmiş ve OYH 7.9 kg KOİ/m³·gün için çalışmanın son günlerinde $8 \times 10^{13} m^{-1}$ değerinin üzerine çıkmıştır.

Toplam dirence katkıda bulunan membran, kek ve por dirençleri hesaplanmış ve Şekil 4.19’da farklı OYH değerleri için kararlı hallerde elde edilen direnç türlerinin OYH’ye bağlı değişimi verilmektedir.

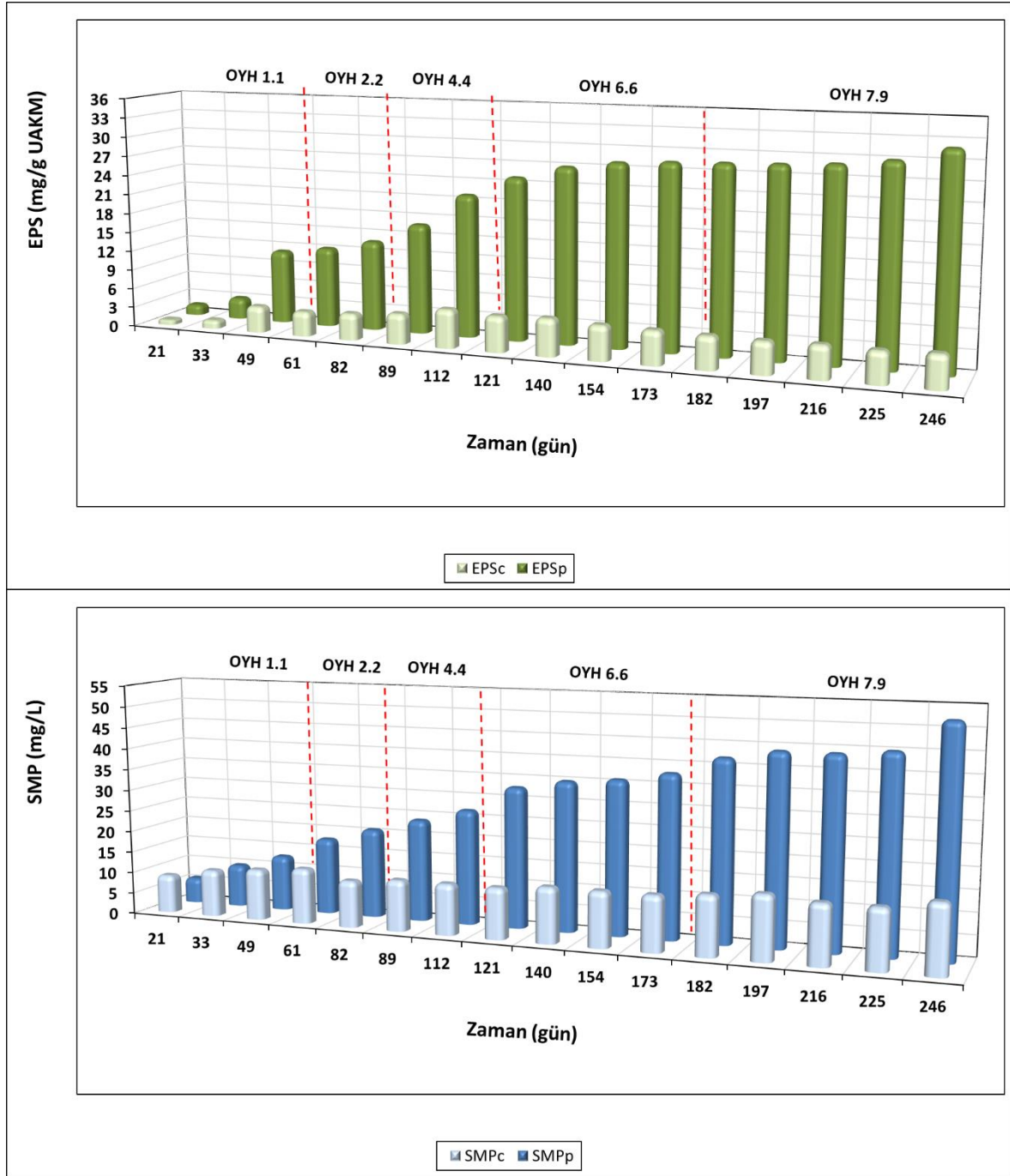


Şekil 4.19: AnMBR sisteminde filtrasyon direnç türlerinin OYH’ye bağlı değişimi.

Şekilden 4.19’dan da görüleceği üzere OYH arttıkça R_t ve R_c değerlerinde de artış meydana gelmiştir. Bununla birlikte OYH 4.4 kg KOİ/m³.gün koşuluna kadar artış gösteren R_p değerlerinde, OYH 6.6 kg KOİ/m³.gün koşulunda uygulanan kimyasal yıkama neticesinde bir miktar düşüş gözlemlenmiştir. Direnç türlerine bakıldığında ise OYH 4.4 kg KOİ/m³.gün’e kadar olan süreçte toplam direncin büyük bölümünü por direncinin oluşturduğu görülmektedir. Kimyasal yıkama sonrasında (OYH 6.6 kg KOİ/m³.gün) toplam direncin büyük bölümünü kek direncinin oluşturduğu gözlemlenmiştir.

4.1.3.3. EPS ve SMP Konsantrasyonlarının Değişimi

AnMBR işletiminde membran kirlenmesinin değerlendirilmesinde etkili faktörler olan EPS ve SMP konsantrasyonlarını belirlemek için reaktörde EPS ve SMP analizleri yapılmıştır. Ayrıca AnMBR sisteminin 247 günlük işletimi sonunda sistemden çıkarılan membranın kek tabakasında EPS ve SMP analizleri gerçekleştirilmiştir. Farklı OYH koşulları altında reaktörde ölçülen EPS ve SMP konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi Şekil 4.20’de verilmektedir.



Şekil 4.20: AnMBR sisteminde EPS ve SMP'nin zamana bağlı değişimi.

Artan OYH değerleri ile reaktördeki ortalama EPS_c konsantrasyonları 1.1, 4, 4.4, 5.7 ve 5 mg/g UAKM olarak belirlenmiştir. EPS_c konsantrasyonları OYH 6.6 kg KOİ/m³·gün koşulunun başlangıcına kadar artış göstermiş fakat bu süreçten sonra önemli bir değişim meydana gelmemiştir. Reaktördeki ortalama EPS_p konsantrasyonları ise artan OYH ile 2.4, 11.9, 15.4, 26.1 ve 29.7 mg/g UAKM olarak belirlenmiştir. EPS_p konsantrasyonlarında artan

OYH değerleri ile artış meydana gelmiştir. Ayrıca EPS_p konsantrasyonları bütün OYH değerleri için EPS_c konsantrasyonlarında daha yüksek bulunmuştur.

Artan OYH değerlerinde reaktördeki ortalama SMP_c konsantrasyonları sırası ile 10, 12, 11, 12 ve 14 mg/L olarak belirlenmiştir. Reaktördeki SMP_c konsantrasyonları artan OYH ile önemli bir değişim göstermemiştir. Reaktördeki ortalama SMP_p konsantrasyonları ise artan OYH ile sırasıyla mg/L 8, 10, 21, 37 ve 49 mg /L olarak belirlenmiştir. SMP_p konsantrasyonlarında artan OYH ile artış meydana gelmiştir.

247 günlük çalışmanın sonunda reaktörden çıkarılan membranın yüzeyinde biriken kek tabakasında EPS ve SMP analizleri yapılmıştır. Bu analize ait sonuçlar Tablo 4.4'te verilmektedir.

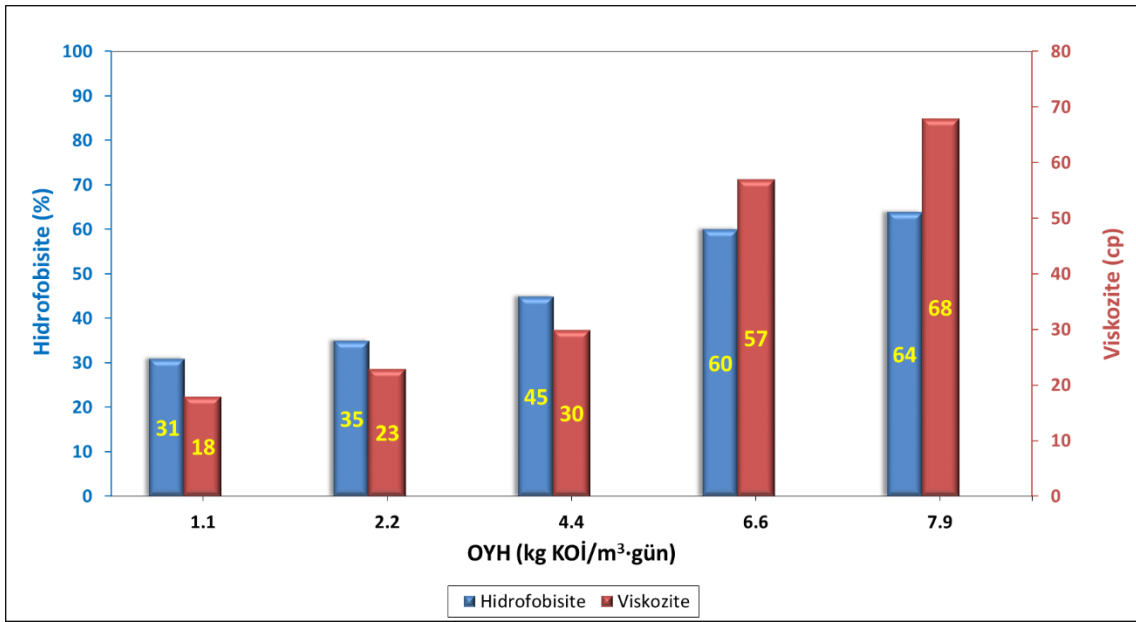
Tablo 4.4: Membran kekindeki EPS ve SMP konsantrasyonları.

Konsantrasyon (mg/g UAKM)			
SMP _p	SMP _c	EPS _p	EPS _c
3.8	1.6	28.8	6.7

AnMBR sisteminde çalışmanın son gününde reaktörde ölçülen EPS (EPS_c: 5.1 mg/g UAKM, EPS_p: 32 mg/g UAKM) ve SMP (SMP_c: 1.3 mg/g UAKM, SMP_p: 4.2 mg/g UAKM) konsantrasyonları ile sistemden çıkarılan membranın kek tabakasında ölçülen EPS konsantrasyonları karşılaştırıldığında, membran kek tabakasında EPS_c konsantrasyonlarının bir miktar daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Membran kek tabakasındaki EPS_p konsantrasyonları ise reaktörde ölçülen EPS_p konsantrasyonlarından daha düşük seviyelerde olduğu tespit edilmiştir. Reaktörde olduğu gibi membran kek tabakasında da EPS ve SMP'lerde protein konsantrasyonunun karbonhidratlara kıyasla daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

4.1.3.4. Hidrofobisite ve Viskozite Değişimleri

AnMBR işletiminde membran kirlenmesinde hidrofobisite ve viskozite gibi çamurun özellikleri de önemli rol oynamaktadır. Sistemdeki karışık sıvının yapısında meydana gelen değişimin takibi amacıyla reaktörden alınan karışık sıvı numunelerinde kararlı hallerde hidrofobisite ve viskozite analizleri yapılmıştır. Şekil 4.21'de OYH'ye bağlı hidrofobisite ve viskozite değişimleri verilmektedir.



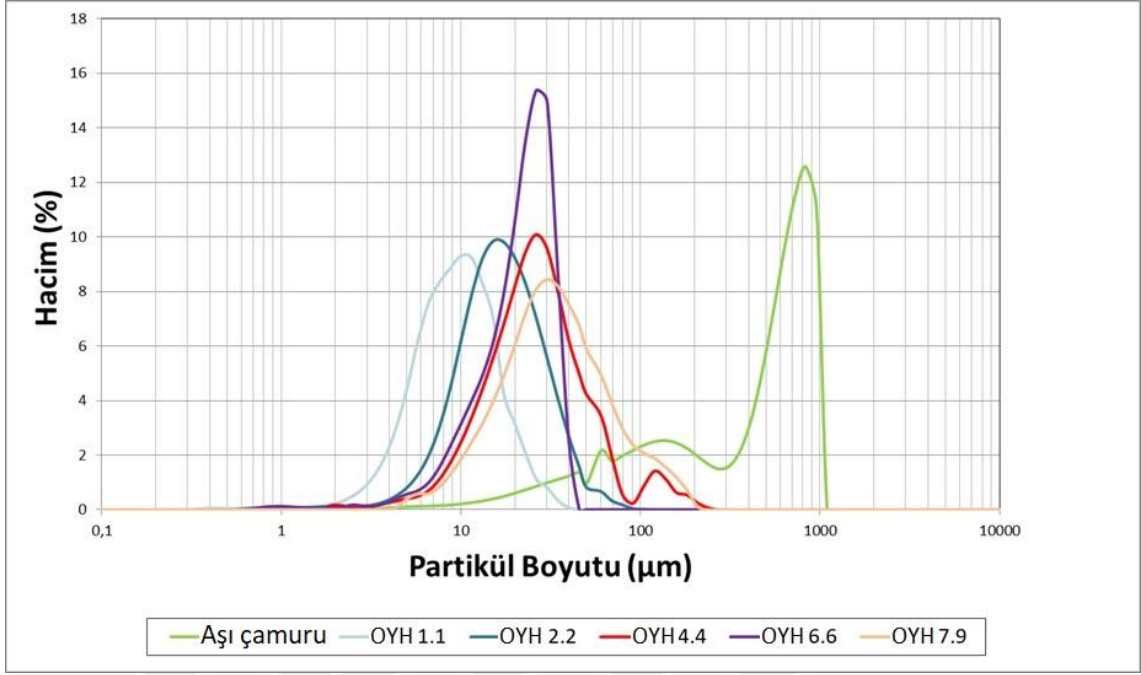
Şekil 4.21: AnMBR sisteminde hidrofobisite ve viskozitenin OYH'ye bağlı değişimi.

AnMBR'in OYH 1.1 kg KOİ/m³·gün OYH değerleri koşulu altında işletiminde yapılan analizler neticesinde viskozite değeri 18 cp olarak bulunmuştur. Bu aşamadan sonra OYH değerinin arttıkça viskozitenin de arttığı görülmektedir. OYH 2.2, 4.4, 6.6 ve 7.9 kg KOİ/m³·gün koşulları altında kararlı hallerde yapılan analiz sonuçlarına göre viskozite değerleri sırası ile 23, 30, 57 ve 68 cp bulunmuştur. Özellikle OYH 4.4 kg KOİ/m³·gün koşulundan sonra viskozite değerindeki artış hızlanmıştır.

Reaktörde gerçekleştirilen hidrofobisite analizleri sonucunda, OYH 1.1 kg KOİ/m³·gün koşulu altında hidrofobisite değeri %31 olarak bulunmuştur. OYH artışı ile birlikte hidrofobisite değerleri de artış göstermiştir. Hidrofobisite değerleri OYH 2.2, 4.4, 6.6 ve 7.9 kg KOİ/m³·gün koşulları için sırası ile %35, %45, %60 ve %64 olarak bulunmuştur. Özellikle OYH 4.4 kg KOİ/m³·gün koşulundan sonra hidrofobisite değerindeki artış hızlanmıştır.

4.1.3.5. Boyut Dağılımı Değişimi

Membranların kirlenmesinde önemli parametrelerden biri olan karışık sıvıdaki boyut dağılımı ve zeta potansiyelinin farklı OYH değerlerindeki değişim izlenmiştir. Şekil 4.22'de karışık sıvı içerisindeki partikül boyut dağılımının farklı OYH değerlerinde değişimi verilmektedir.



Şekil 4.22: AnMBR sisteminde partikül boyut dağılımının OYH'ye bağlı değişimi.

Aşı çamurunda ortalama partikül boyutu 498 μm olarak belirlenmiştir. Aşı çamurunun AnMBR sistemine verilmesi sonucunda karıştırmanın etkisiyle partikül boyutunda azalma meydana gelmiştir. OYH 1.1 $\text{kg KOI}/\text{m}^3\cdot\text{gün}$ 'de ortalama partikül boyutu 16 μm olarak bulunmuştur. Organik yüklemenin artırılması ile partikül boyutunda bir miktar artış görülmüş, OYH 2.2 ve 4.4 $\text{kg KOI}/\text{m}^3\cdot\text{gün}$ 'de partikül boyutu ortalama olarak sırası ile 18 ve 24 μm olarak ölçülmüştür. OYH değerinin 6.6 $\text{kg KOI}/\text{m}^3\cdot\text{gün}$ 'e artırılması ile birlikte reaktörde artan biyokütle konsantrasyonu nedeniyle reaktör içerisinde tam karışım sağlanamamış olup karıştırma hızı 150 rpm'e çıkarılmıştır. OYH 6.6 $\text{kg KOI}/\text{m}^3\cdot\text{gün}$ koşulunda meydana gelen partikül boyutundaki azalmanın (21 μm) karıştırma hızındaki artıştan kaynaklandığı düşünülmektedir. OYH 7.9 $\text{kg KOI}/\text{m}^3\cdot\text{gün}$ 'de ise ortalama partikül boyutu bir miktar daha artarak 25 μm olmuştur.

4.1.4. Farklı OYH Değerlerinde Elde Edilen Sonuçların Değerlendirilmesi

Tez çalışmasında farklı OYH koşulları altında 247 gün boyunca işletilen AnMBR sisteminde elde edilen veriler değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar KOİ konsantrasyonu değişimleri, üretilen metan miktarları, TMP, basınç artış hızları, reaktördeki SMP ve EPS konsantrasyonları, filtrasyon dirençleri esas alınarak Tablo 4.5'te karşılaştırılmıştır. Tablodaki sonuçlar her bir OYH koşulu için kararlı haldeki değerlerin ortalaması alınarak verilmiştir.

Tablo 4.5: Farklı OYH değerlerinde elde edilen sonuçların karşılaştırılması.

OYH (kg KOİ/m ³ ·gün)	KOİ kons. (mg/L)		Ölçülen biyogazın metan yüzdesi (%)	Metan üretimi (L/gün)	Üretilen metanın teorik metana oranı (%)	R _t (m ⁻¹)	R _c (%)	R _p (%)	TM P (mbar)	Basınç artış hızı (mbar/d ak.)	Reaktörde ki SMP kons. (mg/L)	Reaktördeki EPS kons. (mg/g UAKM)
	S*	R*										
1.1	20	120	79	1.2	90	4.72×10 ¹³	44	55	544	13	19	4.5
2.2	40	175	81	2.4	89	5.50×10 ¹³	43	56	561	14	22	16.2
4.4	65	400	80	4.6	88	6.33×10 ¹³	39	60	589	17	32	22.2
6.6	85	600	70	5.8	75	6.97×10 ¹³	58	41	627	21	49	33.7
7.9	145	750	70	6.8	74	8.0×10 ¹³	62	37	659	26	64	37.1

*S: süzöntü, **R: reaktör

OYH'nin KOİ üzerindeki etkisi değerlendirildiğinde, OYH artışı ile süzöntü ve reaktördeki KOİ konsantrasyonları da artmıştır. OYH 1.1, 2.2, 4.4, 6.6 ve 7.9 kg KOİ/m³·gün için süzöntüde sırası ile 20, 40, 65, 85, 145 mg/L konsantrasyonları elde edilmiştir. Reaktörde ise OYH 1.1, 2.2, 4.4, 6.6 ve 7.9 kg KOİ/m³·gün için sırası ile 120, 175, 400, 600, 750 mg/L değerleri elde edilmiştir. OYH artışı süzöntüdeki KOİ konsantrasyonlarında düşük miktarda artışa sebep olmuş ve en yüksek OYH'de bile yüksek kaliteli çıkış suyu (KOİ: 145 mg/L) elde edilmiştir.

AnMBR sisteminde OYH artışı ile birlikte günlük üretilen metan miktarı da artmış olup OYH 1.1, 2.2, 4.4, 6.6 ve 7.9 kg KOİ/m³·gün koşullarında sırasıyla 1.2, 2.4, 4.6, 5.8 ve 6.8 L metan üretilmiştir. OYH artışı ile günlük üretilen metan miktarının artışına rağmen özellikle OYH 6.6 kg KOİ/m³·gün değerinden itibaren üretilen biyogazın metan oranında düşüş meydana gelmiştir. OYH 4.4 kg KOİ/m³·gün'e kadar üretilen biyogazın metan oranı %79–81 aralığında gerçekleşmişken OYH 6.6 ve 7.9 KOİ/m³·gün koşullarında bu oran %70 seviyelerine gelmiştir. Üretilen metanın teorik olarak üretilmesi gereken metan miktarına oranına bakıldığında OYH 4.4 kg KOİ/m³·gün koşuluna kadar bu oran %88–%90 aralığında gerçekleşmişken, OYH 6.6 ve 7.9 kg KOİ/m³·gün değerine arttırılması ile %75–%74 seviyelerine gerilemiştir.

AnMBR sisteminde OYH'ye bağlı membran filtrasyon dirençleri değerlendirildiğinde OYH artışı ile birlikte filtrasyon dirençlerinin de arttığı belirlenmiştir. OYH 1.1 (R_c: %44, R_p: %55), 2.2 (R_c: %43, R_p: %46) ve 4.4 (R_c: 39, R_p: %60) kg KOİ/m³·gün değerleri için OYH arttıkça por direncinin toplam dirence oranı artarken kek direncinin toplam dirence oranında azalma meydana gelmiştir. OYH 6.6 kg KOİ/m³·gün koşulu altında 130. günde yapılan kimyasal yıkamanın ardından OYH 6.6 ve 7.9 kg KOİ/m³·gün değerinde kek direncinin

toplam dirence oranında artış görülmüş olup bu değerler sırası ile %58 ve %62 şeklinde belirlenmiştir. OYH 6.6 kg KOİ/m³·gün'den itibaren toplam direncin büyük kısmında kek direncinin baskın olmasında uygulanan kimyasal yıkamanın ve artan EPS konsantrasyonunun etkili olduğu düşünülmektedir.

OYH artışı ile birlikte basınç değerlerinde ve basınç artış hızlarında yükselme meydana gelmiştir. OYH 1.1 kg KOİ/m³·gün'de meydana gelen 544 mbar TMP değeri göz önüne alındığında OYH 2.2, 4.4, 6.6 ve 7.9 kg KOİ/m³·gün koşullarında TMP değerleri sırası ile %3, %8, %15 ve %21 artış göstermiştir. Aynı şekilde basınç artış hızlarında da OYH 1.1 kg KOİ/m³·gün'de meydana gelen 13 mbar/dak. değeri göz önüne alındığında OYH 2.2, 4.4, 6.6 ve 7.9 kg KOİ/m³·gün koşullarında sırası ile %8, %25, %62 ve %100 artış meydana gelmiştir. OYH 6.6 ve 7.9 kg KOİ/m³·gün koşullarında meydana gelen basınç ve basınç artış hızlarındaki yükselmenin diğer OYH koşullarına göre daha yüksek olduğu söylenebilir.

Reaktördeki SMP konsantrasyonlarının OYH ile değişimine bakıldığında artan OYH ile SMP konsantrasyonu artarken en büyük artışın OYH 6.6 kg KOİ/m³·gün koşullarından itibaren meydana geldiği gözlenmiştir. OYH değerinin 1.1 kg KOİ/m³·gün'den 2.2 kg KOİ/m³·gün'e çıkarılması ile birlikte EPS konsantrasyonun 4.5 mg/g UAKM'den 16.2 mg/g UAKM değerine yükselmiştir. Bu durumun mikroorganizmaların ortam şartlarına adapte olarak metabolik faaliyetlerinin arttırmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. OYH değerinin 4.4 kg KOİ/m³·gün'e çıkarılması ile reaktördeki EPS konsantrasyonunda bir miktar artış meydana gelmiştir (22 mg/g UAKM). Fakat OYH değerlerinin 6.6 kg KOİ/m³·gün (33.7 mg/g UAKM) ve 7.9 kg KOİ/m³·gün'e (37.1 mg/g UAKM) çıkarılması ile birlikte reaktördeki EPS konsantrasyonunda önemli bir artış meydana gelmiştir.

Farklı OYH koşullarında işletilen AnMBR sisteminde elde edilen sonuçlar bir arada değerlendirildiğinde, özellikle TMP, basınç artış hızı, reaktördeki EPS konsantrasyonu, üretilen metanın teorik miktara oranı göz önüne alındığında OYH 4.4 kg KOİ/m³·gün koşulları altında işletiminin daha verimli olduğu söylenebilir.

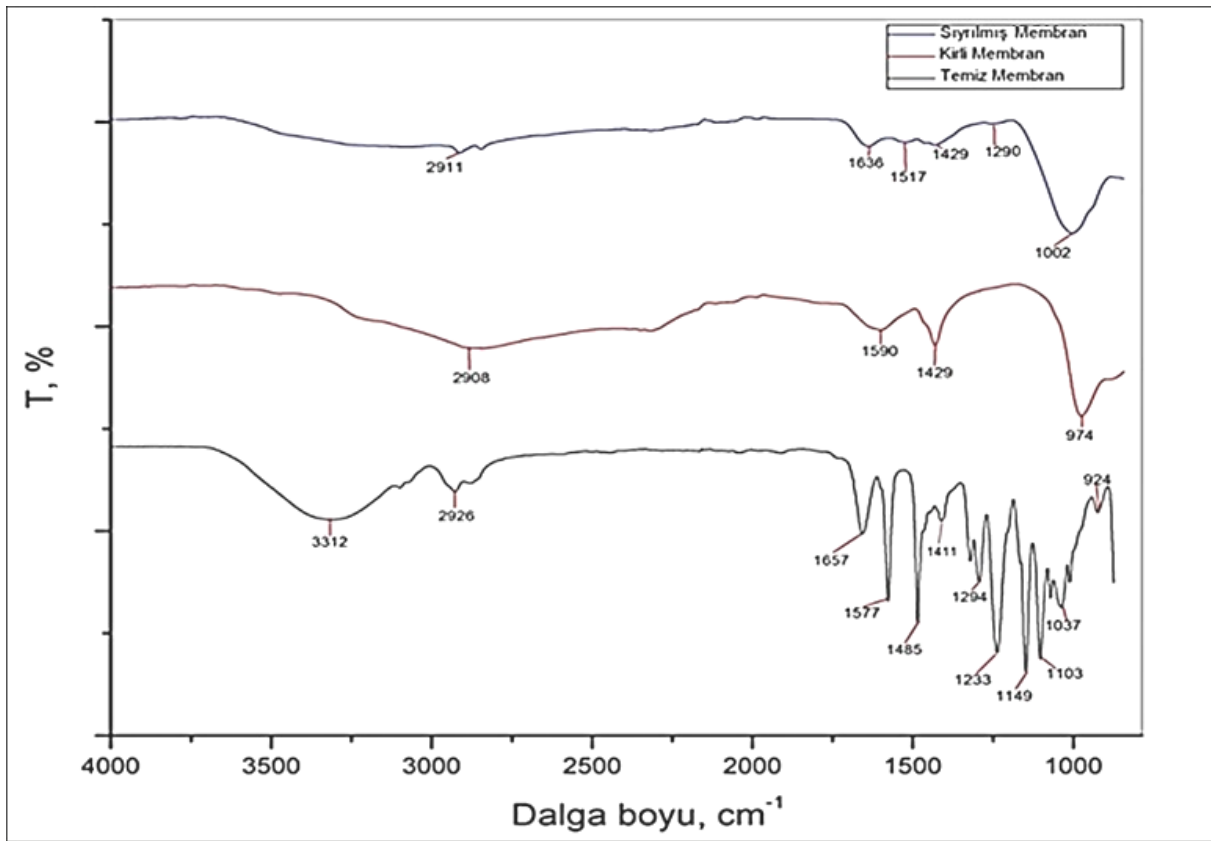
4.1.5. Membran Kirlenme Mekanizmalarının Değerlendirilmesi

Farklı OYH koşullarında AnMBR sisteminin 247 günlük işletimi sonunda membranda meydana gelen kirlenme FTIR, konfokal mikroskopi, AFM, ESEM-EDX ve temas açısı

analizleri yapılarak değerlendirilmiştir. Analizler temiz, kirli ve yüzeyi sıyrılmış membranda gerçekleştirilmiştir.

4.1.5.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi Sonuçları

247 günlük çalışma sonunda elde edilen kirli membran ve yüzeyi sıyrılmış kirli membranda biriken kirletici maddelere ait kimyasal bağlar FTIR ile karakterize edilmiştir. Temiz, kirli ve yüzeyi sıyrılmış kirli membranların FTIR spektrumları Şekil 4.23'te verilmektedir.



Şekil 4.23: Temiz, kirli ve yüzeyi sıyrılmış membranlara ait FTIR spektrumları.

Temiz membrana ait başlıca piklerden 1577 ve 1485 cm^{-1} pikleri PES membranlar için sırası ile özel aromatik bağları ve benzen halkalarını göstermektedir (Belfer ve diğ., 2000; Kaya ve diğ., 2013; Mushtaq ve diğ., 2014; Abdel-Karim ve diğ., 2017). 3312, 1657, 1037 ve 924 cm^{-1} pikleri PES membranlara uygulanan koruyucu maddeler için karakteristik piklerdir (Belfer ve diğ., 2000). 2926 cm^{-1} piki ise O-H alifatik ve aromatik gerilmelerini göstermektedir (Mushtaq ve diğ., 2014). 1411 cm^{-1} piki zayıf bağlar SO_2 gruplarının gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1294 cm^{-1} 'deki pik sülfon grubunun asimetrik O=S=O bağı, 1149 cm^{-1} 'deki pik ise sülfon grubunun simetrik O=S=O bağı göstermektedir (Kang

ve diğ., 2003; Mushtaq ve diğ., 2014). Temiz membrana ait 1233 cm^{-1} piki aromatik eter varlığını göstermekte olup PES membranlar için karakteristik banttır (Susanto ve Ulbricht, 2009; Abdel-Karim ve diğ., 2017). Temiz membran yüzeyinde elde edilen bir diğer pik olan 1103 cm^{-1} piki ise benzen halkasının düzlem içi titreşimine ait karakteristik piktir (Pereira ve Yarwood, 1996).

Kirli membranın FTIR görüntülerindeki pikler değerlendirildiğinde yüzeyinin kirletici maddelerle kaplanması sonucunda membran yapısını karakterize eden piklerin kaybolarak kirletici maddelere ait yeni piklerin oluştuğu görülmektedir. Kirli membranda yeni oluşan pikler sırası ile 2908 , 1590 , 1429 ve 974 cm^{-1} pikleridir. Kirli membran yüzeyindeki 2908 cm^{-1} piki karbonhidratların varlığına atfedilebilir. (Pan ve diğ., 2010). Kirli membranda oluşan 1590 cm^{-1} piki proteinlerin varlığını gösteren Amid II bağı için karakteristik piktir (Badireddy ve Chellam, 2011; Gao ve diğ., 2016; Aslam ve diğ., 2018) ve 1429 cm^{-1} piki de proteinlerin varlığına işaret edebilmektedir (Mahendran ve diğ., 2010; Aslam ve diğ., 2018). Kirli membrandaki 974 cm^{-1} piki ise C–O gerilmesini göstermekte ve karbonhidratların varlığına işaret etmektedir (Mahendran ve diğ., 2010; Aslam ve diğ., 2018).

Yüzeyi sıyrılmış membranda FTIR analizi neticesinde 2911 , 1636 , 1517 , 1429 , 1002 cm^{-1} pikleri görülmüştür. Kirleticilerin sıyrılması ile kirli membrana göre 2911 ve 1429 cm^{-1} piklerinde kayma ve şiddetinde azalma görülmüştür. Yüzeyi sıyrılmış membrandaki 2911 cm^{-1} ve 1429 cm^{-1} piki sırası ile membran yüzeyine tutunmuş olan karbonhidratların ve proteinlerin varlığını göstermektedir (Pan ve diğ., 2010; Mahendran ve diğ., 2010; Aslam ve diğ., 2018). Ayrıca sıyırma ile temiz membranda yer alan piklerden bazıları şiddetinde azalma ve kaymalar olmakla birlikte görünür hale gelmiştir. Bu pikler 1636 , 1517 ve 1290 cm^{-1} pikleri olup temiz membrandaki aromatik ve benzen halkalarını göstermektedir. Ayrıca yüzeyi sıyrılmış membranda görülen 1002 cm^{-1} piki C=O gerilme bandına ait olup ve karbonhidratların varlığını göstermektedir (Meng ve diğ., 2007; Mahendran ve diğ., 2010; Aslam ve diğ., 2018; Song ve diğ., 2018).

FTIR analizi ile elde edilen veriler doğrultusunda kirli membranda protein ve karbonhidrat kaynaklı kirlenmenin baskın olduğu ve sıyırma ile kirletici tabakanın tam olarak giderilemediği söylenebilir.

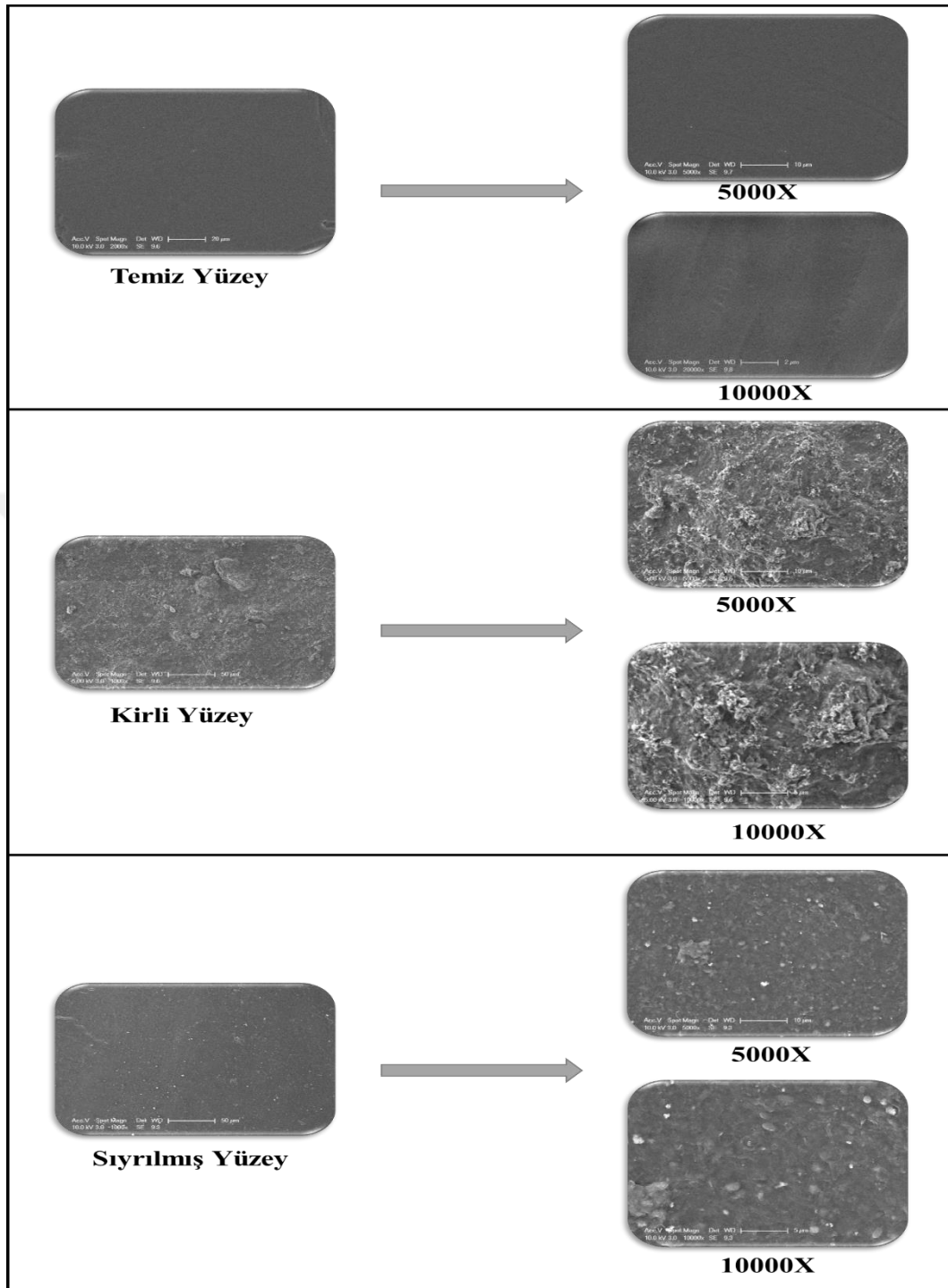
4.1.5.2. ESEM-EDX Analizi Sonuçları

Tez çalışmasında 247 günlük işletme sonunda elde edilen kirli ve yüzeyi sıyrılmış membranların yüzey ve porlarında meydana gelen kirlenmenin değerlendirilmesi amacıyla ESEM analizleri yapılmıştır. Ayrıca temiz membranda da bu analizler yaptırılmış ve kirlenme neticesindeki değişimin kıyaslanabilmesi sağlanmıştır. Şekil 4.24'te temiz, kirli, sıyrılmış membranların fotoğrafları; Şekil 4.25'te membranların yüzeyine ait ESEM görüntüleri ve Şekil 4.26'da membranların kesitine ait ESEM görüntüleri verilmektedir.



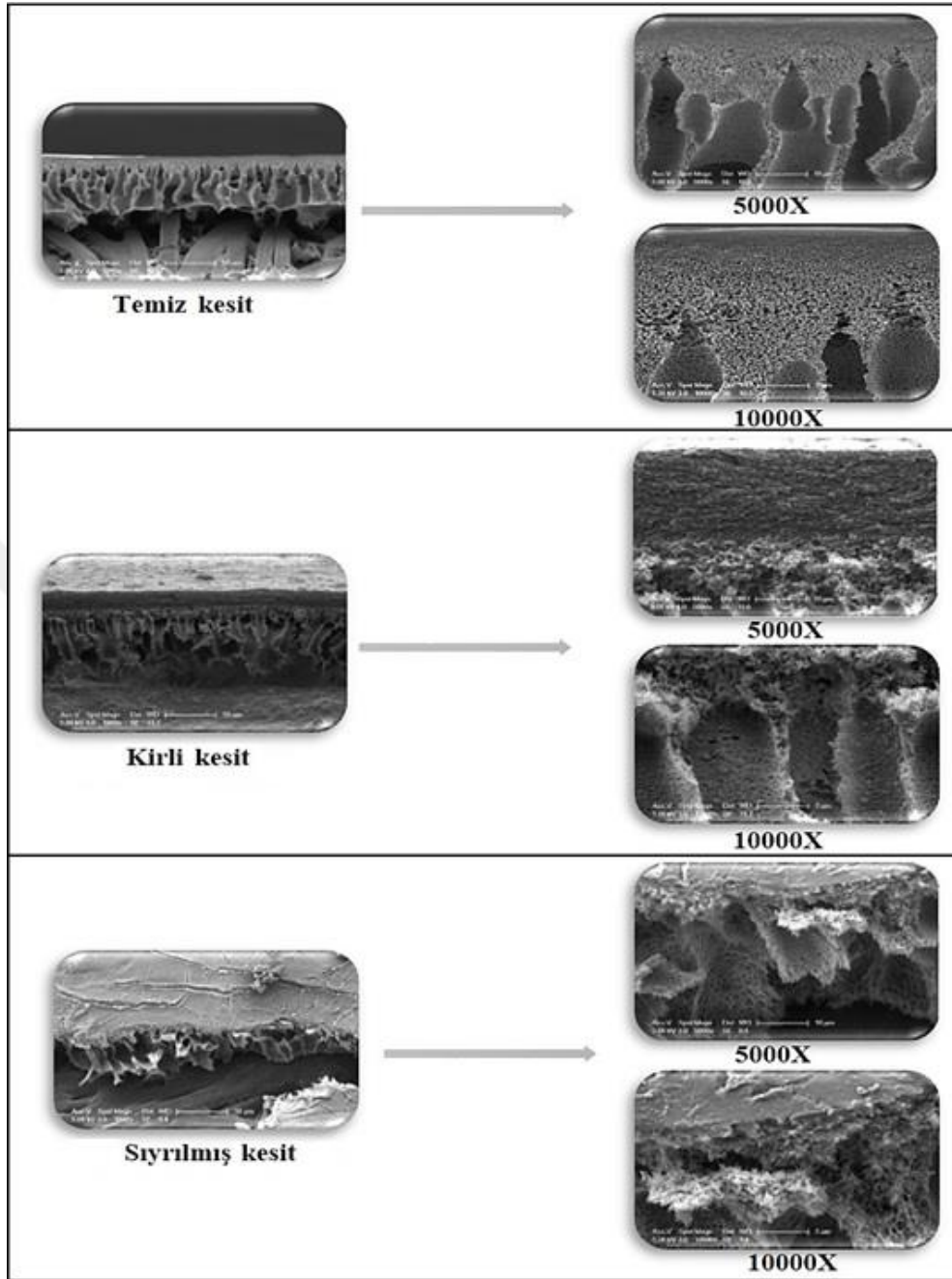
Şekil 4.24: Temiz, kirli, sıyrılmış membranların fotoğrafları.

Şekil 4.24'te yer alan kirli membrana ait fotoğrafta görüleceği üzere, membran yüzeyinde yoğun ve sıkı bir yapıda kek tabakasının meydana geldiği görülmektedir. Sıyrılmış membranın fotoğrafında görüldüğü gibi sıyrma ile kek tabakası etkin bir şekilde giderilememiştir.



Şekil 4.25: Temiz, kirli ve sıyırılmış membran yüzeyine ait ESEM görüntüleri.

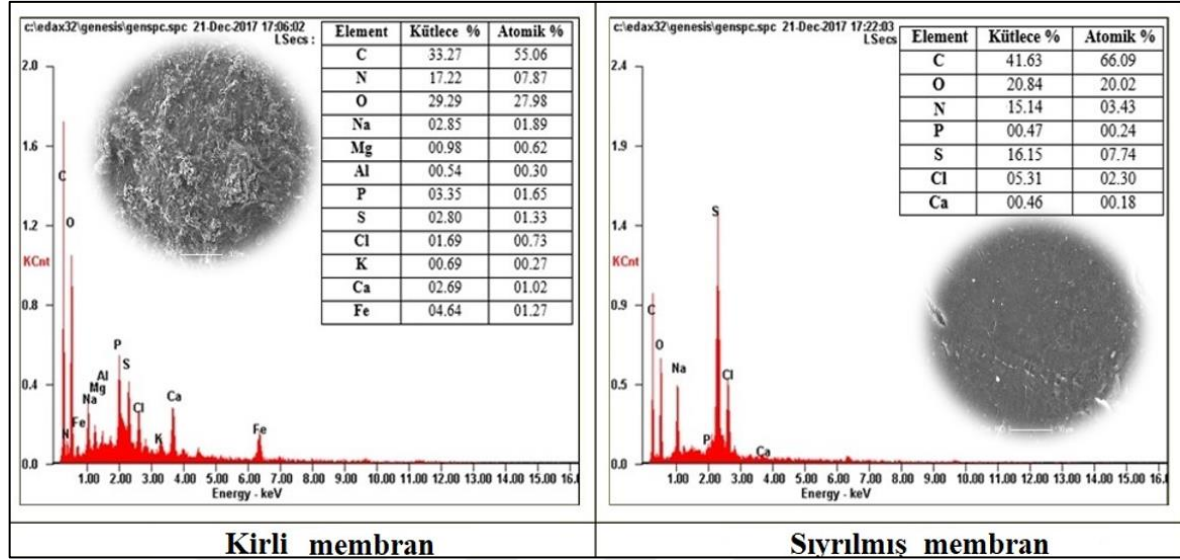
Şekil 4.25'te yer alan şekilde kirli membranda yüzeyde biriken kirleticiler nedeniyle oldukça pürüzlü bir yapının meydana geldiği görülmektedir. Fakat kirli membranın yüzeyinin sıyırılması ile birlikte kirli membrana göre yüzeyi daha pürüzsüz duruma gelmiştir. Yüzeyin sıyırılması ile kek tabakasında bir miktar azalma gözlenmekle birlikte yüzeyde bazı çökeleklerin kaldığı da görülmüştür.



Şekil 4.26: Temiz, kirli ve sıyrılmış membran kesitine ait ESEM görüntüleri.

Şekil 4.26’da verilen şekilde kirli membranda kesit görüntüleri incelendiğinde membran yüzeyinde biriken sıkı ve yoğun kek tabakası net bir şekilde görülmektedir. Kirli membrana ait kesit görüntülerine bakıldığında membranın porları net bir şekilde görülebilmektedir. Bu da kirlleticilerin membran yüzeyinde adsorbe olduğu ve baskın kirlenme mekanizmasının kek tabakası oluşumu olduğu sonucuna varılabilir (Lee ve diğ., 2006; Li ve diğ., 2016). Yüzeyi sıyrılmış membranda da porlar net bir şekilde görülebilmektedir.

Şekil 4.27’de kirli ve sıyırılmış membranların yüzeyinden elde edilen EDX spektrumları verilmektedir.



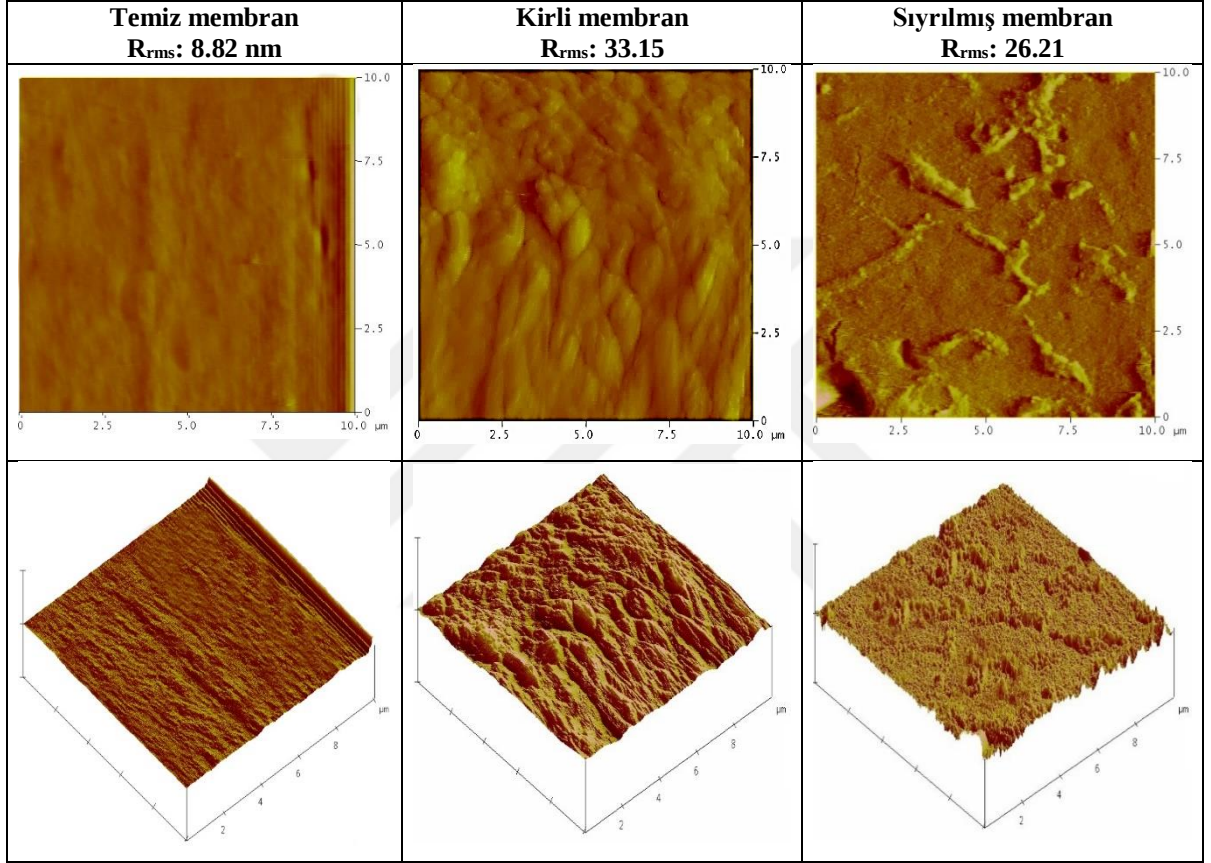
Şekil 4.27: Kirli ve sıyırılmış membranlara ait EDX spektrumları.

Kirli membran yüzeyinde elde edilen EDX spektrumunda C, O, N, Fe, Na, Al, Cl, P, K, Ca, S elementleri yer almaktadır. Bu elementlerden C, O ve N kütlece en fazla yüzdeye sahip elementlerdir. Bunların yanı sıra Fe, Na, Ca ve Mg elementleri de diğer elementlere göre kütlece daha büyük bir yüzdeye sahiptir.

Sıyırılmış membranın yüzeyinde elde edilen EDX spektrumunda yer alan element sayısının kirli membrana kıyasla daha az olduğu görülmektedir. Sıyırılmış membranda elde edilen EDX spektrumunda C, O, S, N, P, Ca, Cl elementleri yer almaktadır. Bu elementlerden kütlece en yüksek yüzdeye C elementi sahip olup bu elementten sonra kütlece en yüksek başlıca elementler sırası ile O, S, N, Cl elementleridir. Kirli membranda özellikle N ve O elementlerinin kütlece yüzdesinin fazla olması biyolojik kirlenmenin fazla olduğunu göstermektedir (Zhang ve diğ., 2017). Sıyırılmış membranda N ve O elementlerine ait piklerin yer alması sıyırma ile kek tabakasının tamamen giderilemediğini göstermektedir. Yüzeyin sıyırılması ile birlikte kirli membran yüzeyinde görülen bazı elementlere (Al, Fe, Mg, Na, K) ait pikler kaybolmuştur. Sıyırılmış membranda S elementine ait pik yükselmiş ve kütlece oranı kirli membrana göre artmıştır. Burada yüzeyin sıyırılması ile ölçümün alındığı bölgede PES membranının aktif tabakasının ortaya çıktığı ve bu fonksiyonel gruba ait S elementine ait pikin yükseldiği düşünülmektedir.

4.1.5.3. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) Analizi Sonuçları

Yüzey pürüzlülüğü membran kirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Membranların yüzey pürüzlülüğünün belirlenmesi için AFM ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler kirli, yüzeyi sıyrılmış ve temiz membranlarda gerçekleştirilmiştir. Temiz, kirli ve yüzeyi sıyrılmış membranlara ait AFM görüntüleri Şekil 4.28’de verilmektedir.



Şekil 4.28: Temiz, kirli ve sıyrılmış membrana ait AFM görüntüleri.

AFM görüntülerinden görüldüğü üzere kirli membran yüzeyinde kek tabakasının birikimi nedeniyle kirli membranın yüzeyi daha pürüzlü hale gelmiştir. Sıyırma ile yüzey pürüzlülüğünde az da olsa bir azalma meydana gelmiştir.

Literatürde AFM sonuçlarının yorumlanmasında bir çok parametre olup literatürde yaygın olarak kullanılan parametrelerden R_a , R_z ve R_{rms} daha kesin bilgi sunan R_{rms} parametresi esas alınmıştır (Boussu ve diğ., 2005; Kaya ve diğ., 2009). Temiz membrana ait R_{rms} değeri 8.82 nm olup 247 günlük işletme sonunda çıkarılan membranda kirlenmelerin membran yüzeyinde birikmesi nedeniyle R_{rms} değerinin 33 nm değerinin üzerine çıktığı görülmektedir. Kirli membranın yüzeyinin mekanik olarak sıyırılması ile birlikte yüzey pürüzlülüğünün bir miktar

azaldığı (26.21 nm) görülmektedir. Fakat sıyırılmış membran ve temiz membrandaki R_{rms} değerleri kıyaslandığında (26.21 nm ve 8.82 nm) sıyırma ile membran yüzeyinden kek tabakasının tamamen giderilemediği belirlenmiştir.

4.1.5.4. Temas Açısı Ölçümü Sonuçları

247 günlük çalışma sonunda reaktörden çıkarılan membranda membran yüzeyinin hidrofobisitesinin değerlendirilmesi amacıyla temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Temas açısı ölçümleri temiz, kirli ve yüzeyi sıyırılmış membranlarda yapılmıştır. Her üç membrana ait temas açısı sonuçları Tablo 4.6’da verilmektedir.

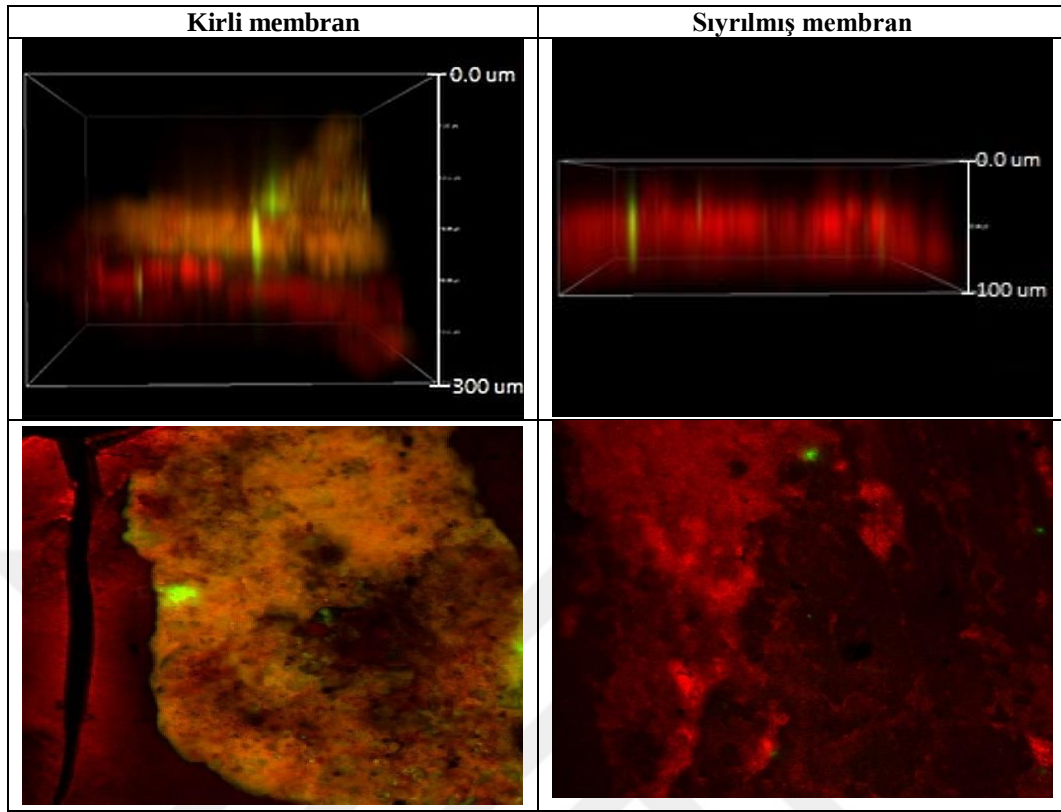
Tablo 4.6: Membranlara ait temas açısı değerleri.

Membran	Temas açısı (θ°)
Temiz	49
Kirli	68
Sıyırılmış	60

Tablo 4.6’da görüldüğü gibi temiz membrana ait temas açısı 49° olup 247 günlük işletme sonunda yüzeyinin kirletici maddelerle kaplanması neticesinde temas açısı 68° ’ye kadar çıkarak membran yüzeyinin hidrofobik özelliği artmıştır. Yüzeyi mekanik olarak sıyırılan membranda ise temas açısı ancak 60° ’ye kadar düşmüştür. Temas açısı sonuçları ile AFM analizinde elde edilen R_{rms} değerleri ile kıyaslandığında (Tablo 4.6) membran kirlenmesi sonucu hem temas açısında hem de yüzey pürüzlülüğünde artış meydana gelmiştir. Yüzeyin sıyırılması ile birlikte kek tabakasının bir miktar giderilmesi sonucunda yüzey hidrofobisitesinde de azalma meydana gelmiştir. Membran yüzeyinde meydana gelen kirlenmenin değerlendirilmesinde kullanılan AFM ve temas açısı ölçümleri doğrultusunda elde edilen verilerin birbirleriyle benzerlik taşıdığı görülmektedir.

4.1.5.5. Konfokal Mikroskop Analizi Sonuçları

247 günlük işletme sonunda membran yüzeyinde oluşan biyofilm tabakasının kalınlığının ve biyolojik canlılığın tespit edilmesi amacıyla kirli ve yüzeyi sıyırılmış membranda konfokal mikroskop analizi yaptırılmıştır. Kirli ve sıyırılmış membrana ait görüntüler Şekil 4.29’da verilmektedir.



Şekil 4.29: Kirli ve yüzeyi sıyırılmış membranlara ait konfokal mikroskopi görüntüleri.

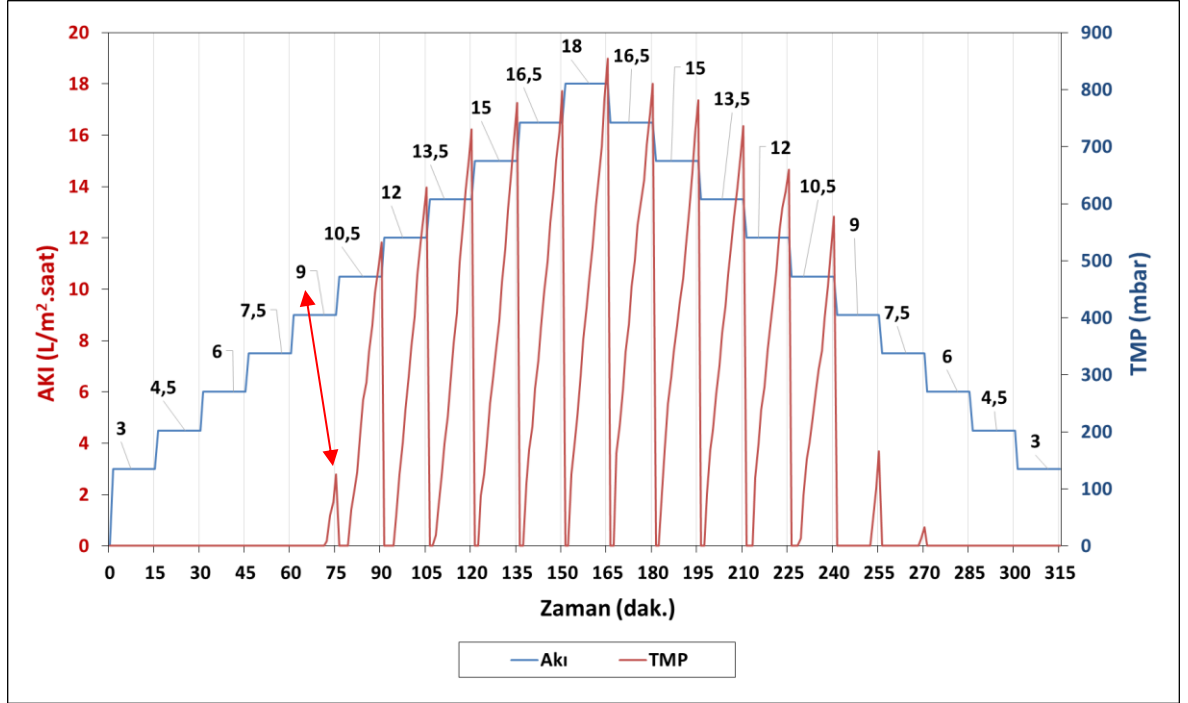
Şekil 4.29’da yer alan kirli membrana ait konfokal mikroskop görüntülerinde kırmızı renkli bölgeler ölü hücreleri; yeşil bölgeler ise canlı hücreleri göstermektedir. Kirli membranda biyofilm tabakasının kalınlığı çeşitlilik göstermekle birlikte en yüksek olduğu noktada yaklaşık 300 μm ’ye kadar ulaştığı görülmektedir. Yüzeyi mekanik olarak sıyrılan membranda ise biyofilm tabakasının kalınlığının 100 μm seviyesine kadar düştüğü görülmektedir. Kirli membranda kesit görüntüsü incelendiğinde kek tabakasının üst kısımlarında yeşil-sarı renkle temsil edilen canlı hücrelerin kek tabakasının alt kısımlarına doğru gidildikçe yerini ölü hücrelere bıraktığı görülmektedir. Özellikle kek tabakasının membran yüzeyine temas ettiği noktalarda ölü hücreleri temsil eden kırmızı renklerin arttığı görülmektedir. Kek tabakasının sıyırılması neticesinde sıyırılmış membran yüzeyinde kek tabakasının altındaki ölü hücrelerin kaldığı tespit edilmiştir.

4.1.6. Kritik Akının Belirlenmesi

Tez çalışması kapsamında AnMBR sisteminin sonsuz çamur yaşı altında işletiminde OYH çalışması sonunda sisteme temiz membran takılarak kritik akının belirlenmiş ve AnMBR sisteminin kritik akı altındaki farklı akı değerlerinde işletilmiştir. Kritik akı altındaki farklı akı

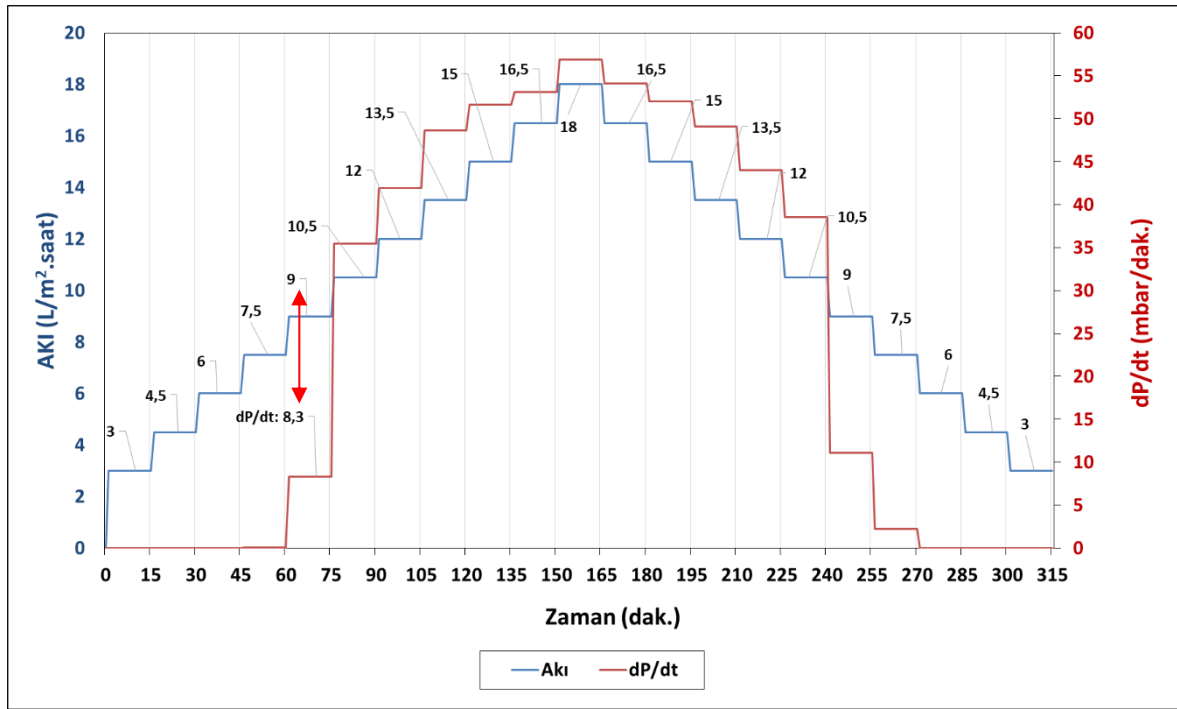
değerlerinde AnMBR sisteminin performansı ve filtrasyon performansı değerlendirilmiştir. Her farklı akı denemesi sisteme temiz membran takılarak gerçekleştirilmiştir.

Kritik akının belirlenmesi için 3 L/m²·saat akı değerinden 18 L/m²·saat akı değerine 1.5 L/m²·saat aralıklarında çıkılmış ve her bir akı değeri için 15 dk filtrasyon yapılarak TMP değerleri kaydedilmiştir. Sonrasında 18 L/m²·saat akı değerinden 3 L/m²·saat değerine kademeli olarak inilerek tekrar TMP değerleri kaydedilmiştir. Şekil 4.30'da her bir akı kademesinde zamana bağlı olarak kaydedilen TMP değerleri ve Şekil 4.31'de ise TMP değerleri ile hesaplanan dP/dt değerlerinin akıya bağlı değişimi verilmektedir.



Şekil 4.30: Kritik akı denemelerinde elde edilen TMP'nin akıya bağlı değişimi.

Şekil 4.30'da yer alan şekilde akının 7.5 L/m²·saat değerine kadar arttırılmasıyla TMP değerinde artış gözlemlenmemiş olup akının 9 L/m²·saat değerine arttırılması ile birlikte TMP değeri bu kademe sonunda 125 mbar seviyesine çıkmıştır. Akının daha da arttırılması ile birlikte basınç değerlerindeki artış da hızlanmış ve 18 L/m²·saat değerine ulaşıldığında TMP 800 mbar seviyelerinin üstüne çıkmıştır. Bu aşamadan sonra membrana zarar vermemek için akı arttırımına son verilmiştir. Geri dönüşümsüz kirlenmenin var olup olmayacağını görmek için akıdaki aynı adımlar tersine doğru uygulanmıştır. Aynı akıya denk gelen TMP değerleri incelendiğinde TMP değerlerinde bir miktar artış olduğu gözlenmiştir. Bu durumun geri dönüşümsüz kirlenmeden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.31: Kritik akı denemelerinde elde edilen basınç artış hızının akıya bağlı değişimi.

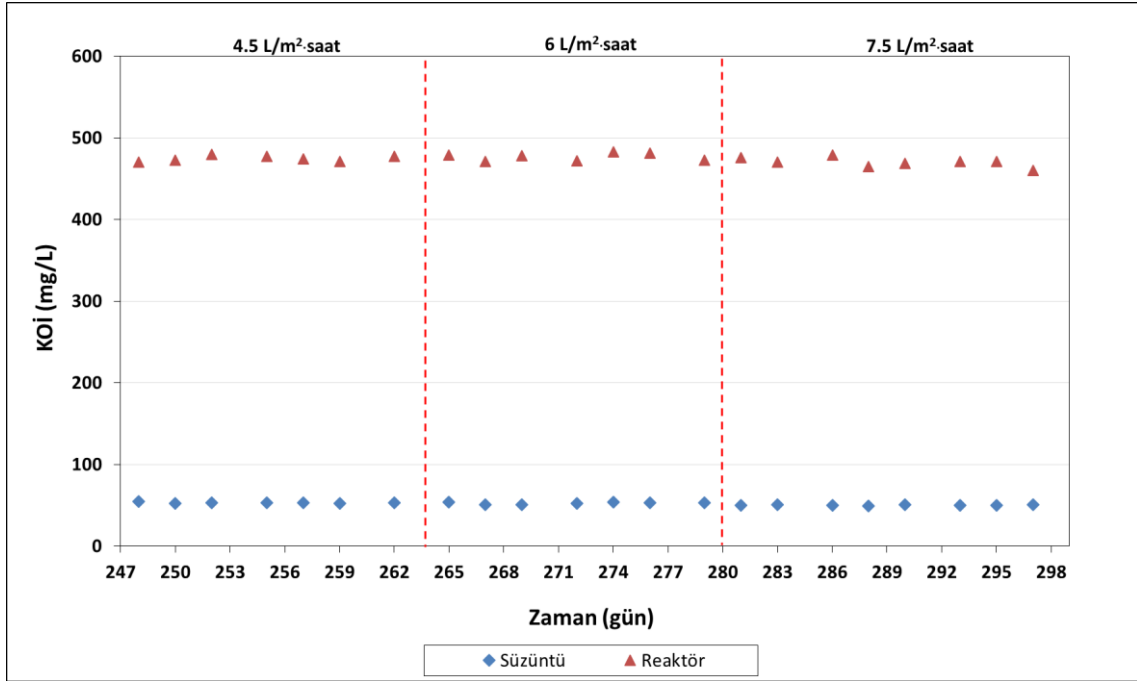
Şekil 4.31’de akıya bağlı olarak elde edilen dP/dt değişimleri incelendiğinde akı değeri 9 $L/m^2 \cdot \text{saat}$ değerine kadar bir artış gözlemlenmemiştir. Fakat akı 9 $L/m^2 \cdot \text{saat}$ değerine arttırıldığında dP/dt değeri 8,3 mbar/dak.’ye ulaşmıştır. Literatürde $dP/dt > 0,1$ mbar/dak. olduğu andaki akı değerinin kritik akı değeri olduğu belirtilmektedir (Le Clech, 2003; Fox ve Stuckey, 2015; Jensen ve diğ., 2015). Bu bilgi doğrultusunda çalışmada kritik akı değeri 9 $L/m^2 \cdot \text{saat}$ olarak belirlenmiştir.

4.1.7. Kritik Akı Altında İşletilen AnMBR Sisteminin Arıtma Performansının Değerlendirilmesi

AnMBR sistemi, belirlenen kritik akı (9 $L/m^2 \cdot \text{saat}$) değerinin altında farklı akı değerlerinde (4,5, 6 ve 7,5 $L/m^2 \cdot \text{saat}$) ve 4,4 kg KOİ/ $m^3 \cdot \text{gün}$ OYH koşulunda çalıştırılmıştır. Tez çalışmasının 248. gününden itibaren reaktör temiz membran ile sırasıyla 4,5, 6 ve 7,5 $L/m^2 \cdot \text{saat}$ akı değerinde işletilmiştir. Her bir akı değerinde yaklaşık iki hafta süre ile çalışılmıştır. Farklı akı değerlerinin AnMBR sisteminde performansına etkisi araştırılmıştır. AnMBR arıtma performansı; KOİ giderimi, biyogaz üretim miktarı, biyokütle konsantrasyonu (AKM/UAKM) değişimleri ile izlenmiştir.

4.1.7.1. KOİ Konsantrasyonu Değişimi

Farklı akı koşulları altında reaktör ve süzüntüye ait KOİ değişimleri Şekil 4.32’de verilmektedir.

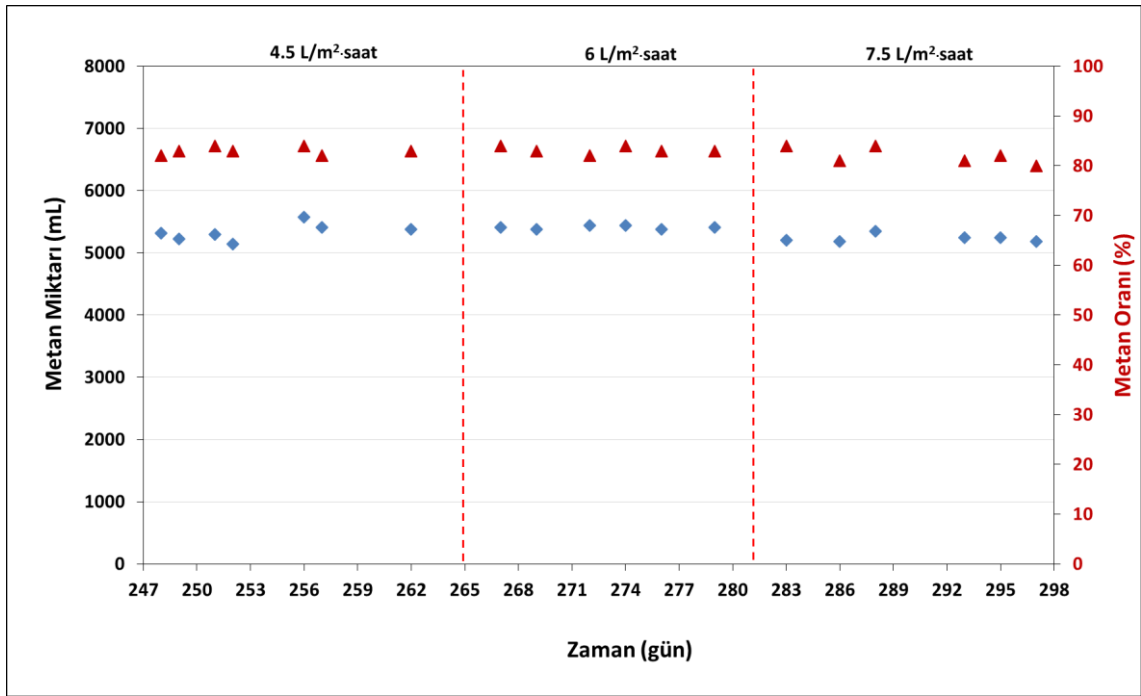


Şekil 4.32: Süzüntü ve reaktörde KOİ konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi.

Üç farklı akıda ve sabit OYH koşulları altında her bir akı değerinde süzüntü ve reaktör KOİ değerlerinde önemli değişimler meydana gelmemiştir. Farklı akılar için süzüntüde KOİ değeri 50–55 mg/L aralığında iken reaktörde bu değer 470–475 mg/L aralığında değişmiştir. Farklı akı denemelerinin gerçekleştiği süre içerisinde biyokütle konsantrasyonunda önemli bir değişimin meydana gelmemesinin reaktör ve süzüntüde KOİ değerlerinin değişmemesine yol açtığı düşünülmektedir.

4.1.7.2. Metan Üretimi

Sabit 4.4 kg KOİ/m³·gün OYH değeri altında işletilen AnMBR sisteminde farklı akılarda ölçülen metan miktarlarının ve elde edilen biyogazın metan oranının zamana bağlı değişimi Şekil 4.33’te verilmektedir.

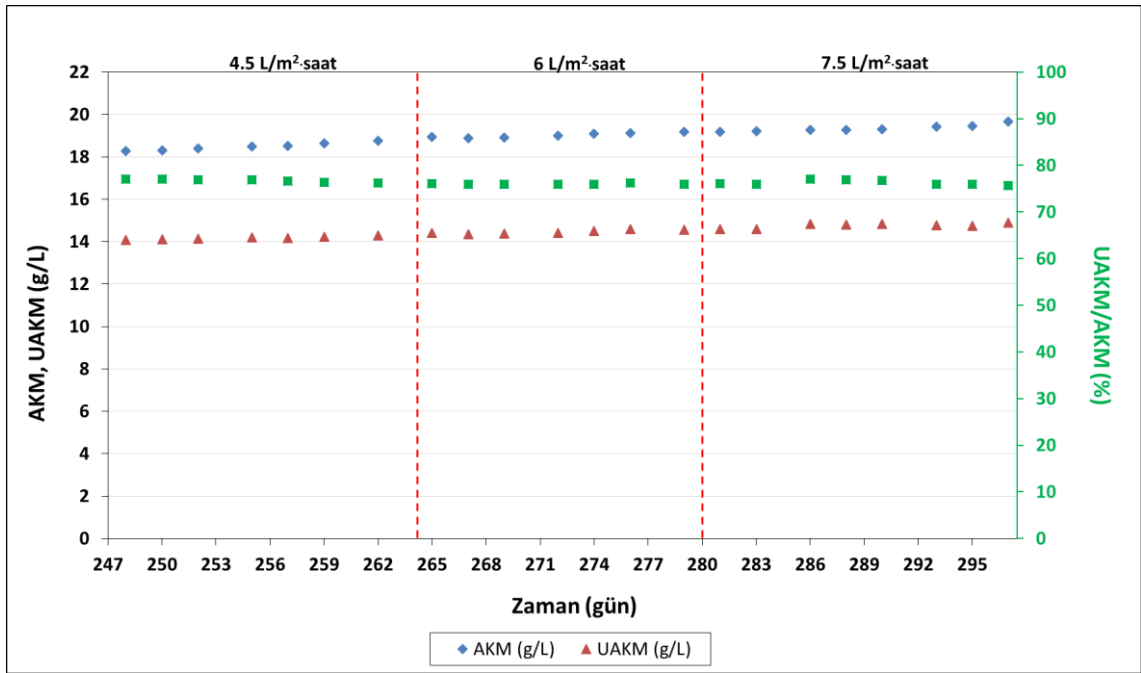


Şekil 4.33: Farklı akılarda ölçülen metan miktarlarının zamana bağlı değişimi.

Çalışmanın bu aşamasında AnMBR sisteminde üretilen biyogaz ve biyogazın metan oranları sabit OYH $4.4 \text{ kg KOİ/m}^3 \cdot \text{gün}$ koşulları altında birbirine yakın değerlerde elde edilmiş olup önemli seviyelerde değişim gerçekleşmemiştir. Akı 4.5 , 6 ve $7.5 \text{ L/m}^2 \cdot \text{saat}$ koşullarında ortalama olarak üretilen metan miktarı günlük sırası ile 5.3 , 5.4 ve 5.2 L şeklinde gerçekleşmiştir. Üretilen metanın hesaplanan teorik metan miktarına oranı üç farklı akı koşulunda $\%95$ – $\%97$ aralığındadır. Sistemde her üç akı değeri için de teorik miktara oldukça yakın miktarda metan üretimi meydana gelmiştir. Farklı akı koşulları altında işletilen AnMBR sisteminde üretilen toplam biyogazın metan içeriği incelendiğinde her akı koşulu için yaklaşık $\%82$ – $\%83$ seviyelerinde meydana gelmiş olup farklı akı koşulları için metan içeriğinde önemli bir değişim meydana gelmemiştir. Farklı akı değerlerinde giderilen kg KOİ için üretilen biyogaz miktarları ortalama $0.33 \text{ m}^3/\text{KOİ}_{\text{giderilen}}$ olarak hesaplanmıştır.

4.1.7.3. Biyokütle Değişimi

AnMBR sisteminde farklı akı koşullarında biyokütle değişimlerinin incelenmesi amacıyla reaktör içinden alınan numunelerde AKM ve UAKM analizleri yapılmıştır. Şekil 4.34'te AnMBR sisteminde AKM ve UAKM konsantrasyonlarının değişimleri verilmektedir.



Şekil 4.34: Farklı akılarda AKM ve UAKM'nin zamana bağlı değişimi.

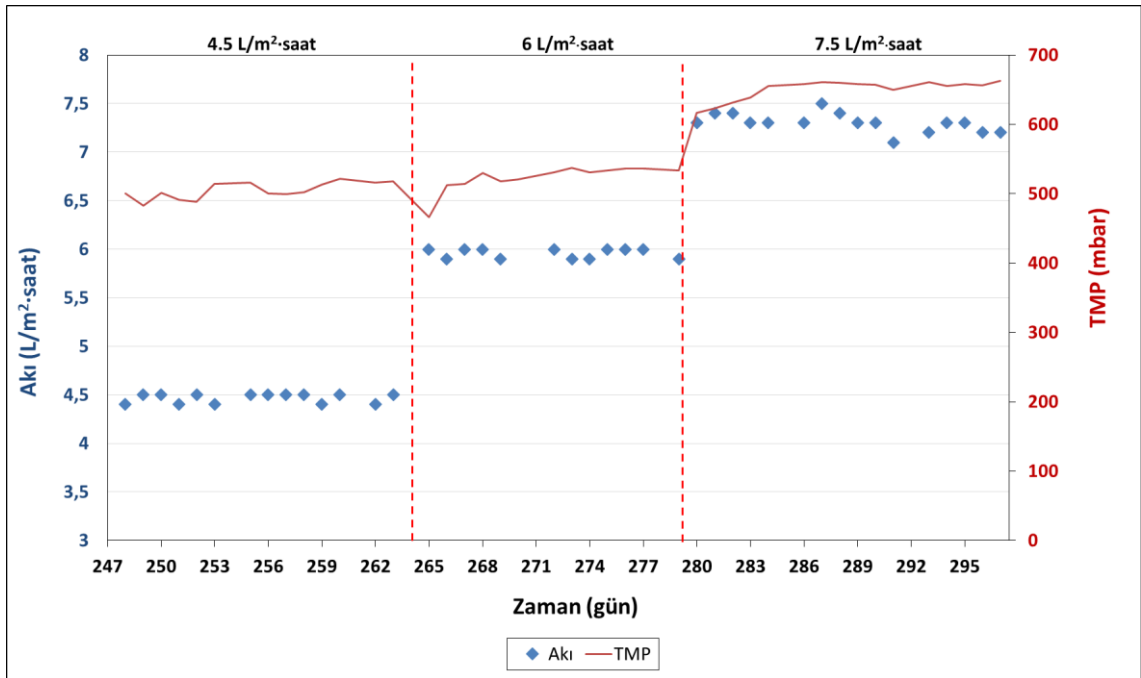
AnMBR sisteminde farklı akı koşulları altında işletmeye başlandığı 248. günde AKM konsantrasyonu yaklaşık olarak 18 g/L ve UAKM konsantrasyonu ise 14 g/L seviyelerindedir. Akı değeri arttıkça AKM ve UAKM konsantrasyonlarında önemli bir artış meydana gelmemiştir. Çalışma sonunda AKM konsantrasyonu yaklaşık olarak 20 g/L, UAKM konsantrasyonu ise 15 g/L seviyelerine ulaşmıştır. Bu zaman aralığında UAKM/AKM oranı da %75–%76 seviyelerinde kalmıştır.

4.1.8. Kritik Akı Altında İşletilen AnMBR Sisteminde Membran Filtrasyon Performansının Değerlendirilmesi

Çalışmanın bu aşamasında kritik akı altındaki farklı üç akı değerlerinde membran filtrasyon performansı değerlendirilmiştir. Membran filtrasyon performansı; akı, TMP, basınç artış hızı, filtrasyon direnci, EPS ve SMP konsantrasyonu, hidrofobisite, viskozite ile izlenmiştir. Farklı akı denemeleri sonunda sistemden çıkarılan membranlarda temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen bulgular aşağıda ilgili başlıklar altında verilmektedir.

4.1.8.1. Akı, TMP ve Basınç Artış Hızı Değişimleri

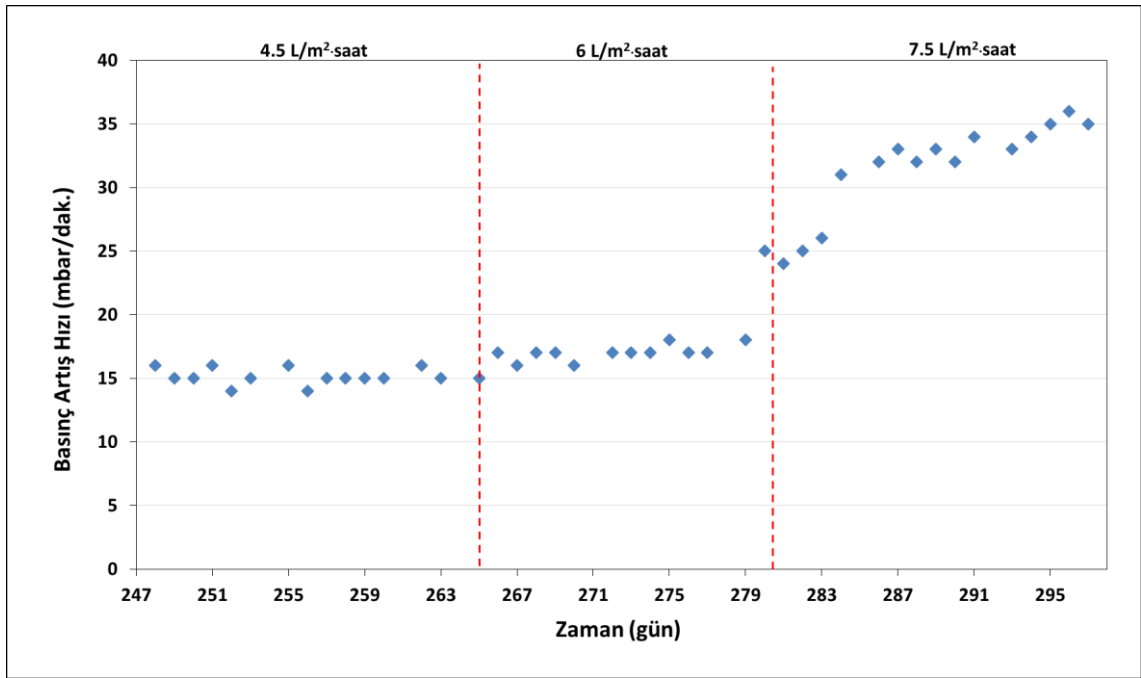
AnMBR sisteminde 248. günde 297. güne kadar kritik akı altındaki üç farklı akıda işletilen AnMBR sistemine ait akı ve TMP'nin zamana bağlı değişimi Şekil 4.35'te verilmektedir.



Şekil 4.35: Farklı akılarda akı ve TMP'nin zamana bağlı değişimi.

Şekil 4.35'te verilen şekildeki verilere göre iki hafta boyunca üç farklı akıda işletilen AnMBR sisteminde 4.5 ve 6 L/m²·saat akı koşullarında stabil bir şekilde akı elde edilmiş fakat kritik akının altında olmasına rağmen 7.5 L/m²·saat akıda dalgalanmalar görülmüş ve akı 7 L/m²·saat değerlerine kadar düşmüştür. Akının artışı ile birlikte kirleticilerin membran yüzeyinde birikimi hızlanmış ve kek tabakasının artmasına neden olmuştur. Bu durumun akının düşmesine sebebiyet verdiği düşünülmektedir.

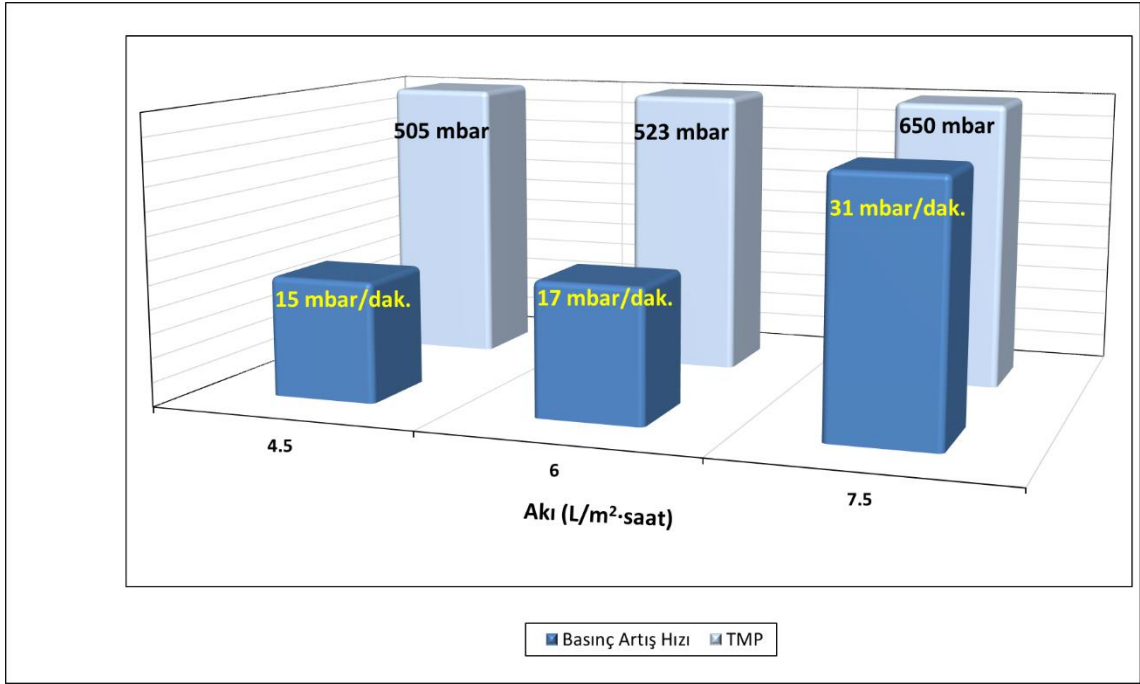
Şekil 4.35'te verilen TMP değerlerine bakıldığında 4.5 L/m²·saat değerinde büyük dalgalanmalar görülmemiş bu akıda TMP 500–518 mbar aralığında seyretmiştir. 6 L/m²·saat akı değerine gelindiğinde TMP bir miktar yükselmiş ve 512–537 mbar aralığında değişmiştir. Akının 4.5'ten 6 L/m²·saat değerine arttırılması ile TMP değerlerinde çok büyük bir artış meydana gelmemiştir. Fakat akı 7.5 L/m²·saat değerine çıktığında TMP değeri de artarak 620–650 mbar değerine yükselmiştir. Şekil 4.36'da üç farklı akıda basınç artış hızının zamana bağlı değişimi verilmektedir.



Şekil 4.36: Farklı akılarda basınç artış hızının zamana bağlı değişimi.

AnMBR sisteminde kritik akı altında üç farklı akıda gerçekleştirilen işletmede özellikle 4.5 ve 6 L/m²·saat akı değerlerinde benzer basınç artış hızları elde edilmiştir. 4.5 L/m²·saat akının başından son aşamasına kadar değerlerde önemli bir değişim gözlemlenmemiş olup 15–16 mbar/dak. aralığında değerler elde edilmiştir. 6 L/m²·saat akıya geçildiğinde bir önceki koşullara yakın basınç artış hızı değerleri elde edilmiştir. Bu akı değerinde 15–18 mbar/dak. basınç artış hızı değerleri elde edilmiştir. Akı 7.5 L/m²·saat değerine yükseltildiğinde ise basınç artış hızları önemli ölçüde artarak 24–36 mbar/dak. seviyelerine yükselmiştir.

Şekil 4.37’de üç farklı akıda elde edilen TMP ve basınç artış hızlarının ortalama değerleri verilmektedir.



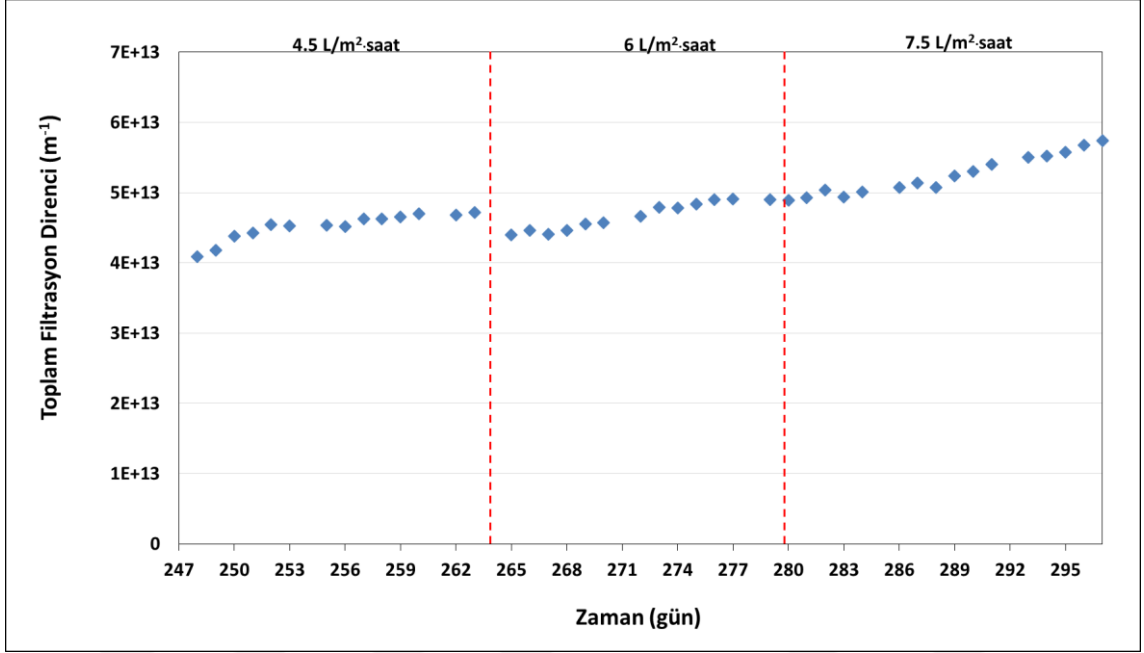
Şekil 4.37: AnMBR sisteminde ortalama TMP ve basınç artış hızının akıya bağlı değişimi.

4.5, 6 ve 7.5 L/m²·saat akı için sırası ile ortalama TMP değerleri 505, 523 ve 650 mbar olarak bulunmuştur. Akının 4.5 L/m²·saat değerinden 6 L/m²·saat değerine çıkarılması ile ortalama TMP değerinde 8 mbar'lık bir artış görülürken akının 7.5 L/m²·saat değerine çıkarılması ile bu artış 127 mbar seviyesinde gerçekleşmiştir. Ortalama basınç artış hızları ise 4, 6 ve 7.5 L/m²·saat akı koşullarında sırası ile 15, 17 ve 31 mbar/dak. olarak bulunmuştur. Akının 4.5 L/m²·saat değerinden 6 L/m²·saat değerine çıkarılması ile basınç hızındaki artış 2 mbar/dak. iken akının 7.5 L/m²·saat değerine çıkarılması ile bu artış 14 mbar/dak. olarak bulunmuştur.

Ortalama TMP ve basınç artış hızlarındaki değişim birlikte değerlendirildiğinde 4.5 ve 6 L/m²·saat akı koşullarına kıyasla 7.5 L/m²·saat akı koşullarında ortalama TMP ve basınç artış hızlarının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Kritik akı denemelerinde kritik akının 9 L/m²·saat olarak belirlenmesine rağmen 7.5 L/m²·saat akıda yüksek TMP ve basınç artış hızları tespit edilmiştir. Ayrıca sistem 7.5 L/m²·saat'lik akı değerinde stabil olarak çalıştırılamamıştır. Kritik akının belirlenmesi kısa süreli denemelerle gerçekleştirildiği için literatürde uzun süreli işletilen MBR sistemlerinde kısa süreli belirlenen veriler ile tutarlılık gösteremeyebileceği belirtilmektedir (Le Clech, 2003).

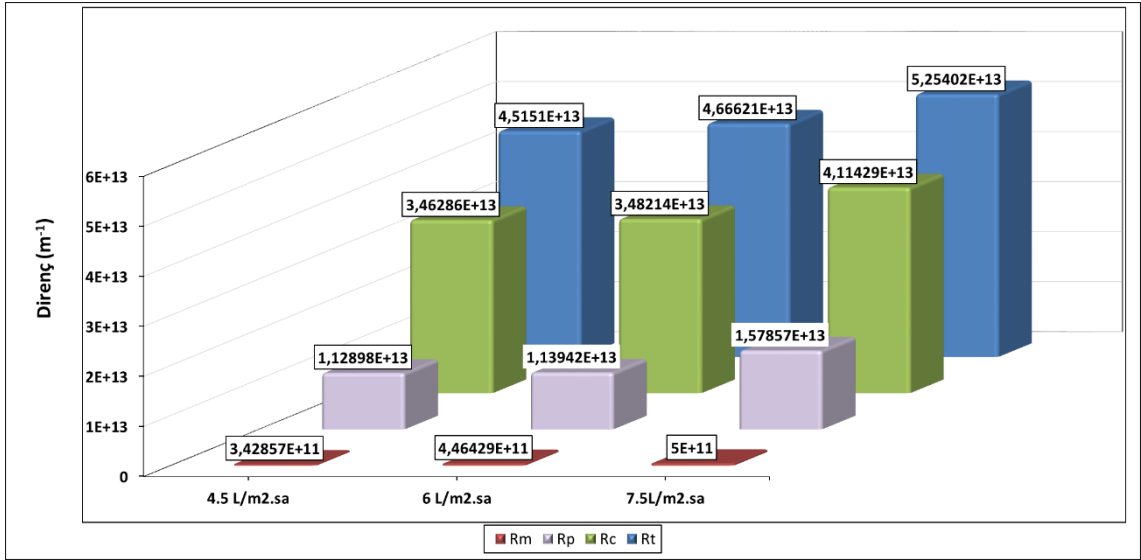
4.1.8.2. Filtrasyon Dirençlerinin Değişimi

Tez çalışmasında AnMBR sisteminde kritik akı altındaki üç farklı akıda işletilmesi ile membran filtrasyon dirençlerindeki değişim belirlenmiştir. Şekil 4.38’de toplam filtrasyon direncinin (R_t) zamana bağlı değişimi verilmektedir.



Şekil 4.38: Farklı akılarda toplam filtrasyon direncinin zamana bağlı değişimi.

4.5 ve 6 $L/m^2 \cdot saat$ akı ile işletilen AnMBR sisteminde toplam filtrasyon direnci ilk bir haftalık süreçte artış gösterirken sonrasında sabitlendiği görülmektedir. 4.5 ve 6 $L/m^2 \cdot saat$ akı değerleri için ortalama toplam filtrasyon dirençleri sırasıyla $4.51 \times 10^{13} m^{-1}$ ve $4.66 \times 10^{13} m^{-1}$ olarak bulunmuştur. Akının 7.5 $L/m^2 \cdot saat$ değerine arttırılması ile toplam filtrasyon direnci sürekli artış göstermiştir. 7.5 $L/m^2 \cdot saat$ akı ile işletimde toplam filtrasyon direnci $4.8 \times 10^{13} m^{-1}$ değerinden $5.8 \times 10^{13} m^{-1}$ değerine yükselmiştir. Literatürde akının artışıyla kek tabakası oluşumunun arttığı ve böylece toplam dirençte de artış geldiği belirtilmektedir (Lin ve diğ., 2010; Skouteris ve diğ., 2012). Aşağıda Şekil 4.39’da farklı akı değerleri için hesaplanan direnç türlerinin ortalama değerleri verilmektedir.

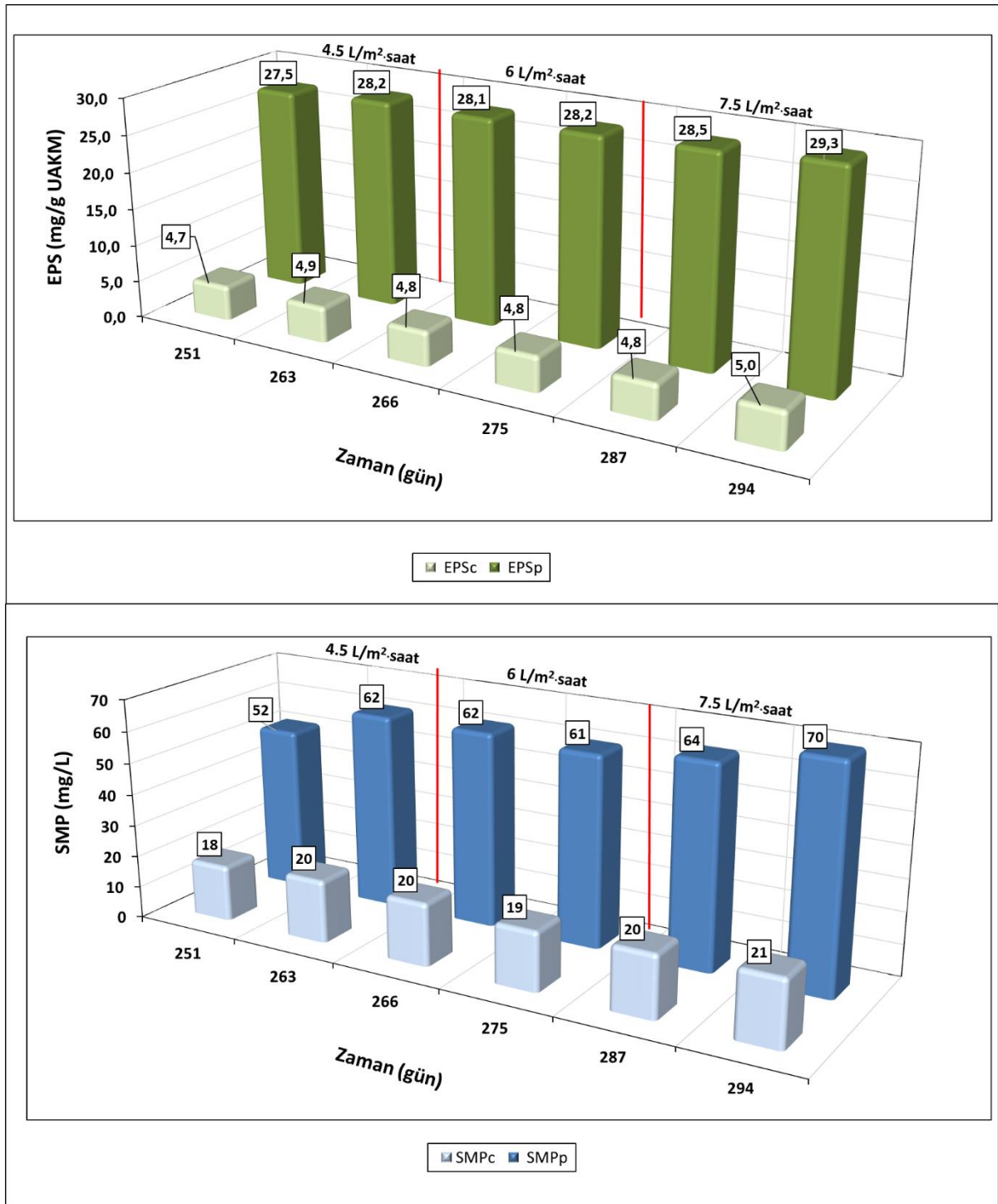


Şekil 4.39: Farklı akılarda filtrasyon direnci türlerinin akıya bağlı değişimi.

Şekil 4.39’da verilen şekilde her üç akı için kek direncinin por direncine oranla çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Akı değeri 4.5 L/m²·saat değerinden 6 L/m²·saat değerine arttıkça kek ($2 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$) ve por direncinde ($1 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$) önemli bir artış meydana gelmemiştir. Fakat akının 7.5 L/m²·saat akı değerine arttırılması ile kek ($7 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$) ve por direncinde ($5 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$) önemli bir artış meydana gelmiştir.

4.1.8.3. EPS ve SMP Konsantrasyonlarının Değişimi

AnMBR sisteminde kritik akı altındaki üç farklı akı koşulu için reaktörde ve membran kek tabakasında EPS ve SMP analizleri yapılmıştır. Şekil 4.40’ta reaktörde elde edilen EPS ve SMP’nin zamana bağlı değişimi verilmektedir.

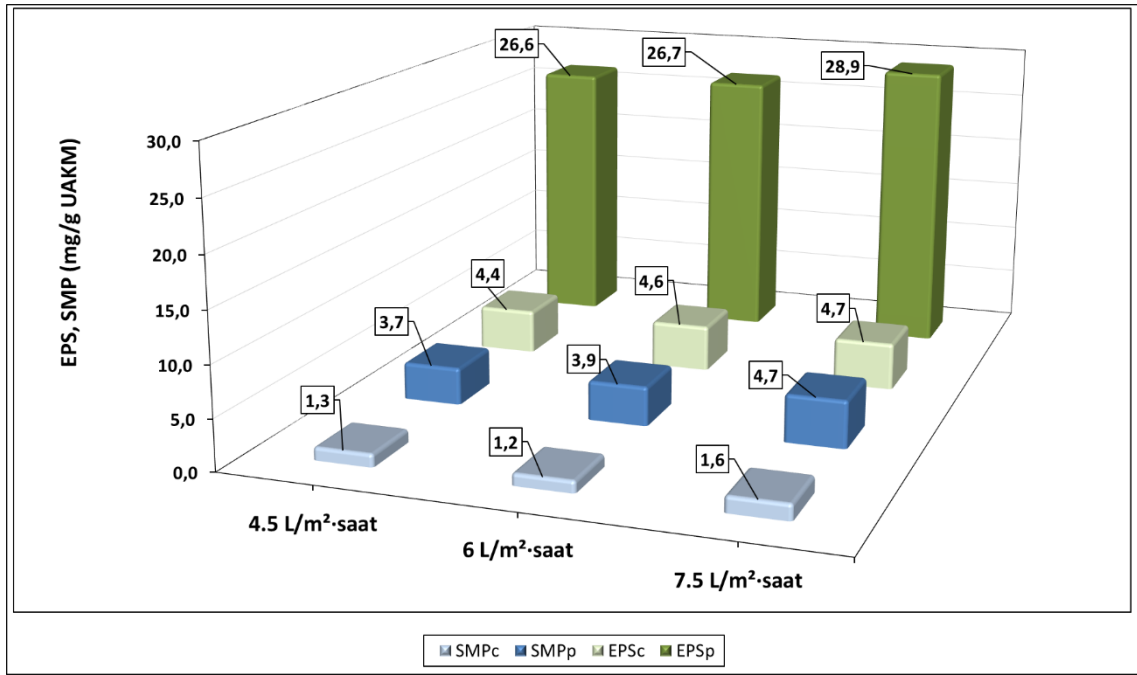


Şekil 4.40: Farklı akılarda reaktördeki EPS ve SMP'nin zamana bağlı değişimi.

Akının $4.5 \text{ L/m}^2\cdot\text{saat}$ değerinden $7.5 \text{ L/m}^2\cdot\text{saat}$ değerine arttırılması çalışmanın başlangıcından sonuna reaktördeki SMP_c , SMP_p , EPS_c ve EPS_p konsantrasyonlarındaki değişim sırası ile 18–21; 52–70 mg/L; 4.7–5 ve 27.5–29.3 mg/g UAKM olarak bulunmuştur. Sistemin farklı akılarda işletilmesi durumunda reaktördeki EPS_c , EPS_p , SMP_c ve SMP_p

konsantrasyonlarında bir miktar artış meydana gelmiştir. EPS ve SMP'deki protein ve karbonhidratlar kıyaslandığında tüm parametrelerde protein içeriğinin karbonhidratlara oranla daha yüksek olduğu görülmüştür.

Kritik akı altındaki üç farklı akıda AnMBR işletilmesinin ardından sistemden çıkarılan membranların yüzeyindeki kek tabakasında ölçülen EPS ve SMP konsantrasyonları Şekil 4.41'de verilmektedir.



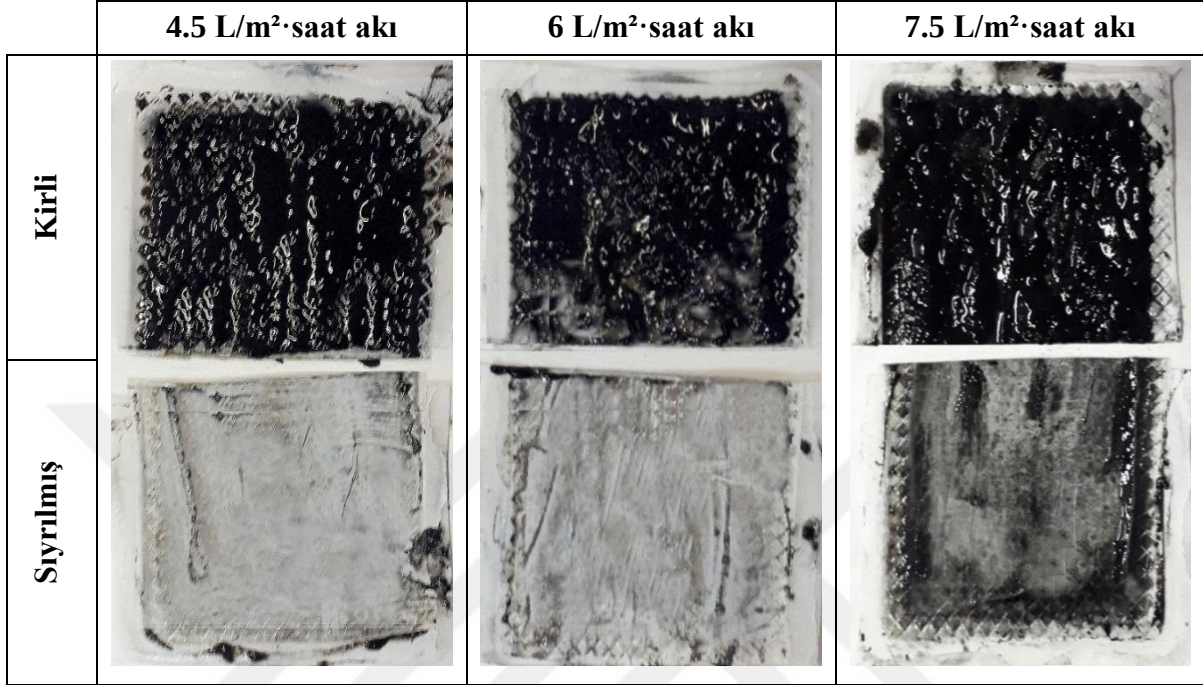
Şekil 4.41: Membran kek tabakasındaki EPS ve SMP'lerin akıya bağlı değişimi.

Akı değerinin 4.5 L/m²·saat'ten 7.5 L/m²·saat değerine arttırılması ile membran yüzeyindeki kek tabakasında SMP_c, SMP_p, EPS_c ve EPS_p konsantrasyonları sırası ile 1.3–1.6, 3.7–4.7, 4.4–4.7, 26.6–28.9 mg/g UAKM olarak bulunmuştur. Akı artışının membran kek tabakasındaki EPS ve SMP konsantrasyonlarında önemli bir artışa sebep olmadığı söylenebilir. Membran kek tabakasında EPS konsantrasyonları reaktördeki EPS konsantrasyonları (Şekil 4.35) ile karşılaştırıldığında değerlerin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Kek tabakasındaki EPS'lerin SMP'lere kıyasla daha baskın olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca EPS ve SMP'lerin protein içeriği karbonhidratlara göre daha yüksek konsantrasyonda bulunmuştur.

4.1.8.4. Temas Açısı Ölçümü Sonuçları

Kritik akı altındaki üç farklı akıda reaktörden çıkarılan membranlarda temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiş ve temiz membranın temas açısı ile karşılaştırılmıştır. Farklı akılarda

işletilen AnMBR sisteminde çıkarılan membranlara ait fotoğraf Şekil 4.42’de, membranlarda ölçülen temas açısı değerleri Tablo 4.7’de verilmektedir.



Şekil 4.42: Farklı akılarda AnMBR sisteminde elde edilen kirli ve sıyrılmış membranlar.

Tablo 4.7: Farklı akılara ait membranlarda ölçülen temas açısı değerleri.

Akı (L/m ² ·saat)	Temiz membran temas açısı (θ ⁰)	Kirli membran temas açısı (θ ⁰)	Sıyrılmış membran temas açısı (θ ⁰)
4.5	49	60	53
6	49	61	53
7.5	49	66	54

Tablo 4.7’de elde edilen temas açısı sonuçları değerlendirildiğinde 4.5, 6 ve 7.5 L/m²·saat akı koşullarında işletilen sistemden çıkarılan kirli membranda ölçülen temas açısı değerleri sırası ile 60, 61 ve 66° olup akı artışı ile birlikte membranda kek tabakasının kalınlığının da artması neticesinde yüzey hidrofobisitesi artmıştır. Fakat en çok artış 7.5 L/m²·saat akı koşulunda meydana gelmiştir. Her üç membranın yüzeyindeki kek tabakasının sıyrılması ile temas açısı değerlerinde önemli bir düşüş meydana gelmiştir. 4.5, 6 ve 7.5 L/m²·saat akı koşullarında elde edilen yüzeyi sıyrılmış membranlarda ölçülen temas açısı değerleri sırası ile 53, 53 ve 54° olup birbirlerine oldukça yakın seviyelerdedir.

4.1.8.5. Farklı Akı Koşullarında Elde Edilen Sonuçların Kıyaslanması

Çalışmada kritik akı altındaki üç farklı akıda elde edilen veriler değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar KOİ konsantrasyonunun değişimleri, üretilen metan miktarları, metan oranı, TMP, basınç artış hızları ve reaktördeki SMP ve EPS konsantrasyonları ile filtrasyon dirençleri esas alınarak Tablo 4.8’de karşılaştırılmıştır.

Tablo 4.8: Farklı akı koşullarında elde edilen sonuçların karşılaştırılması.

Akı (L/m ² ·saat)	KOİ konsantrasyonu (mg/L)		Biyogazın metan oranı (%)	Metan üretimi (mL/gün)	Teorik metana oranı (%)	TMP (mbar)	Basınç artış hızı (mbar/dak.)	R _c (10 ¹³ m ⁻¹)	R _c (%)	R _p (%)	Reaktör toplam SMP (mg/L)	Reaktör toplam EPS (mg/g UAKM)
	Reaktör	Süzüntü										
4.5	474	53	83	5300	95	505	15	4.51	74	25	77	32
6	476	52	83	5300	95	523	17	4.66	75	24	80	32
7.5	470	50	83	5400	96	650	31	5.23	69	30	89	34

AnMBR sisteminin farklı akılarda işletilmesi sonucunda reaktör ve süzöntüdeki KOİ konsantrasyonları, üretilen metan miktarı ve teorik miktara oranı göz önüne alındığında akı artışının AnMBR arıtma performansı üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı söylenebilir.

Akının 4.5 L/m²·saat değerinden 6 L/m²·saat’e arttırılması ile TMP değerinde %3.5’lik bir artış meydana gelirken akı 7.5 L/m²·saat değerine arttırıldığında ise TMP değerinde %29 artış meydana gelmiştir. Basınç artış hızlarında da akının arttırılması ile sırasıyla %13 ve %106 artış meydana gelmiştir. 4.5, 6 ve 7.5 L/m²·saat akı değerlerinde toplam direncin sırası ile %25, %24 ve %30’unu por direnci oluşturmuştur. Aynı akı değerleri için toplam direncin sırası ile % 74, %75 ve %69’unu kek direncinin oluşturduğu tespit edilmiştir. Akı arttıkça özellikle 7.5 L/m²·saat değerinde por direncinin daha fazla arttığı tespit edilmiştir. Farklı akı koşulları altında işletilen AnMBR sisteminde akının EPS ve SMP konsantrasyonları üzerinde özellikle 4.5 ve 6 L/m²·saat koşullarında önemli bir artışa sebep olmadığı belirlenmiştir.

Kritik akı altındaki üç farklı akıda elde edilen veriler topluca değerlendirildiğinde ortalama TMP, basınç artış hızı ve filtrasyon dirençleri göz önüne alındığında AnMBR sisteminin 6 L/m²·saat koşulunda işletiminin daha iyi sonuçlar verdiği belirlenmiştir.

4.2. AnMBR SİSTEMİNİN FARKLI ÇAMUR YAŞLARINDA GAK İLAVELİ VE GAK İLAVESİZ OLARAK İŞLETİLMESİ

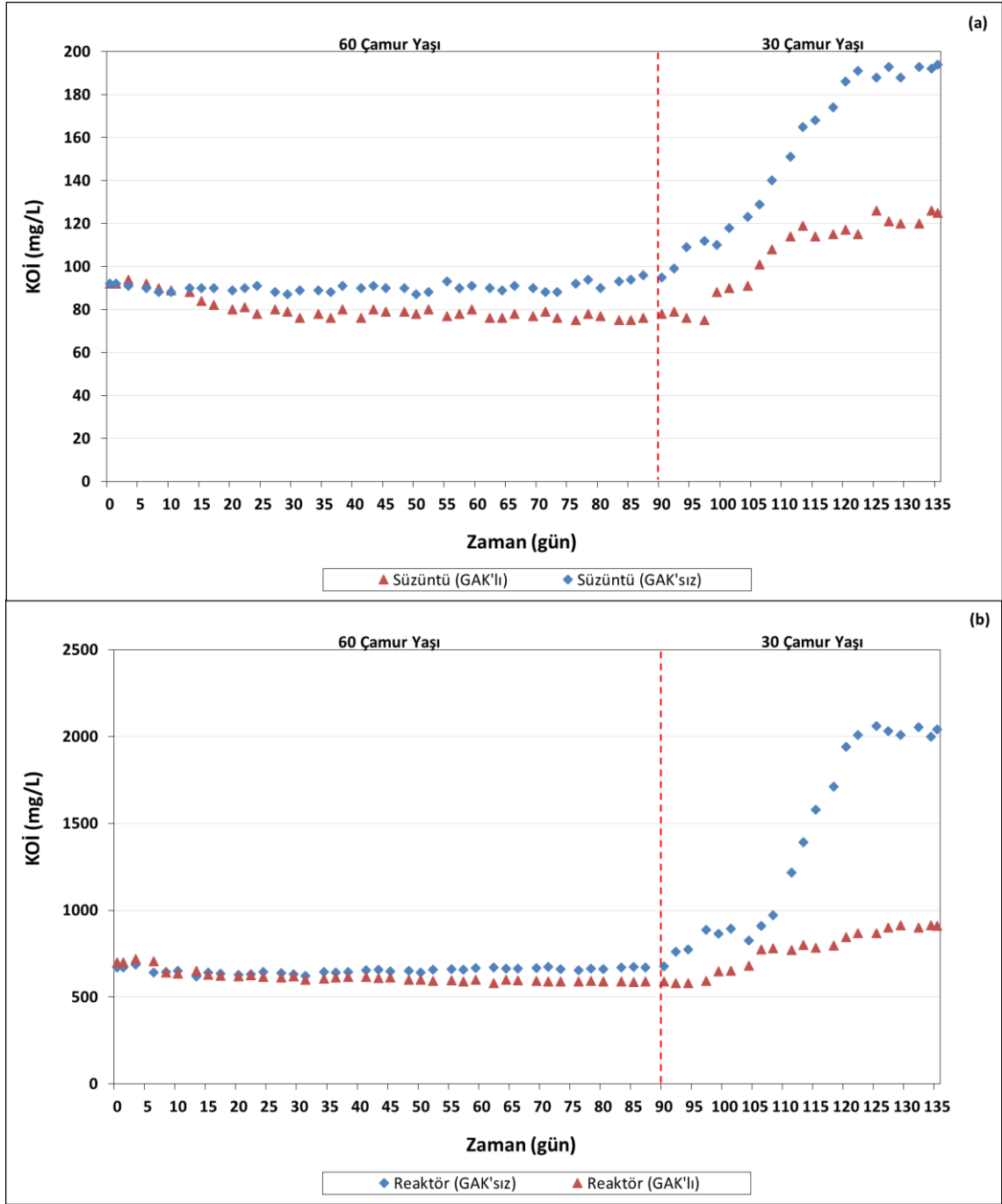
Tez çalışmasının bu aşaması AnMBR sisteminin GAK ilavesiz ve ilaveli olarak 60 ve 30 gün çamur yaşlarında işletimi ile sistem ve filtrasyon performansının izlenmesi ve kirlenme mekanizmalarının ortaya konulmasını içermektedir. Bu aşamada çalışmanın ilk aşamasındaki 20 g/L AKM konsantrasyonuna sahip çamur ikiye bölünerek farklı çamur yaşlarında işletilen GAK ilavesiz ve GAK ilaveli AnMBR sistemlerinde kullanılmıştır. Farklı çamur yaşlarında GAK ilavesiz ve ilaveli olarak işletilen sistemlerden elde edilen veriler karşılaştırılmıştır. Bu kapsamda elde edilen bulgular aşağıda ilgili başlıklar altında verilmektedir.

4.2.1. Farklı ÇY Değerlerinde GAK İlavesiz ve İlaveli Olarak İşletilen AnMBR Sisteminin Arıtma Performansının Değerlendirilmesi

AnMBR sistemi farklı ÇY (60 ve 30 gün) değerlerinde OYH 4.4 kg KOİ/m³·gün ve 6 L/m²·saat akı koşulu altında GAK ilavesiz ve ilaveli olarak 135'er gün işletilmiştir. GAK ilavesiz ve ilaveli işletim için farklı çamur yaşlarının AnMBR sisteminin performansı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. AnMBR arıtma performansı; KOİ giderimi, biyogaz üretim miktarı, biyokütle konsantrasyonu (AKM/UAKM) değişimleri ile izlenmiştir.

4.2.2.1. KOİ Konsantrasyonu Değişimi

AnMBR sisteminin GAK ilavesiz ve ilaveli olarak farklı çamur yaşlarında 135'er günlük işletimi boyunca süzüntü ve reaktörde KOİ konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi Şekil 4.43'te verilmektedir.



Şekil 4.43: KOİ konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi, (a) süzüntü, (b) reaktör.

Şekil 4.43 (a)'da yer alan veriler doğrultusunda süzüntü KOİ konsantrasyonunda ÇY 60 gün ve GAK ilavesiz koşullar altında stabil değerler elde edilmiş olup önemli değişim gözlemlenmemiştir. Bu aşamada süzüntü KOİ değeri 90–95 mg/L aralığında gerçekleşmiştir. ÇY 30 gün koşullarına geçildiğinde süzüntü KOİ konsantrasyonunda 91. günden 125. güne kadar bir artış gözlemlenmiştir. Bu süreçte KOİ konsantrasyonu 90 mg/L seviyesinden 125. günde 190 mg/L'ye kadar yükselmiştir ve sonuna kadar süzüntü bu değerde kalmıştır. GAK

ilaveli olarak ÇY 60 gün koşullarına geçildiğinde süzüntü KOİ konsantrasyonu sürecin başlangıcında 90 mg/L seviyelerinde iken ilk 20 gün boyunca düzenli olarak düşüş kaydedilmiş ve bu zaman diliminde süzüntü KOİ konsantrasyonu 80 mg/L seviyesinin altına inmiştir. ÇY 60 gün ve GAK ilaveli koşullar altında süzüntü KOİ konsantrasyonu çalışmanın 90. gününe kadar bu seviyesini koruyarak 75–80 mg/L aralığında seyretmiştir. GAK ilaveli ve ÇY 30 gün koşullarına geçildiğinde ise süzüntü KOİ konsantrasyonu 115. güne kadar kademeli olarak artış göstermiştir. Bu sürecin başlangıcında 80 mg/L olan süzüntü KOİ değeri 115. güne gelindiğinde 120 mg/L seviyesine ulaşmış ve 135. güne kadar 120–125 mg/L aralığında sabitlenmiştir. ÇY 60 gün için GAK ilavesiz ve ilaveli koşullar altında çalışma sonunda elde edilen KOİ konsantrasyonlarına bakıldığında, GAK ilaveli koşullar altında süzüntü KOİ konsantrasyonunda (80 mg/L), GAK ilavesiz koşullara (95 mg/L) göre önemli bir değişimin olmadığı tespit edilmiştir. Fakat ÇY 30 gün için GAK ilavesiz koşulda süzüntüde elde edilen KOİ konsantrasyonu (194 mg/L) ile GAK ilaveli koşulda süzüntüde elde edilen KOİ konsantrasyonu (120 mg/L) arasındaki bir miktar farkın olduğu gözlemlenmiştir. Özellikle ÇY 30 gün koşulları altında GAK ilavesi ile kirleticilerin bir miktar GAK yüzeyine adsorbe olması sonucunda KOİ konsantrasyonunun daha düşük seviyelerde elde edilmesine neden olduğu düşünülmektedir.

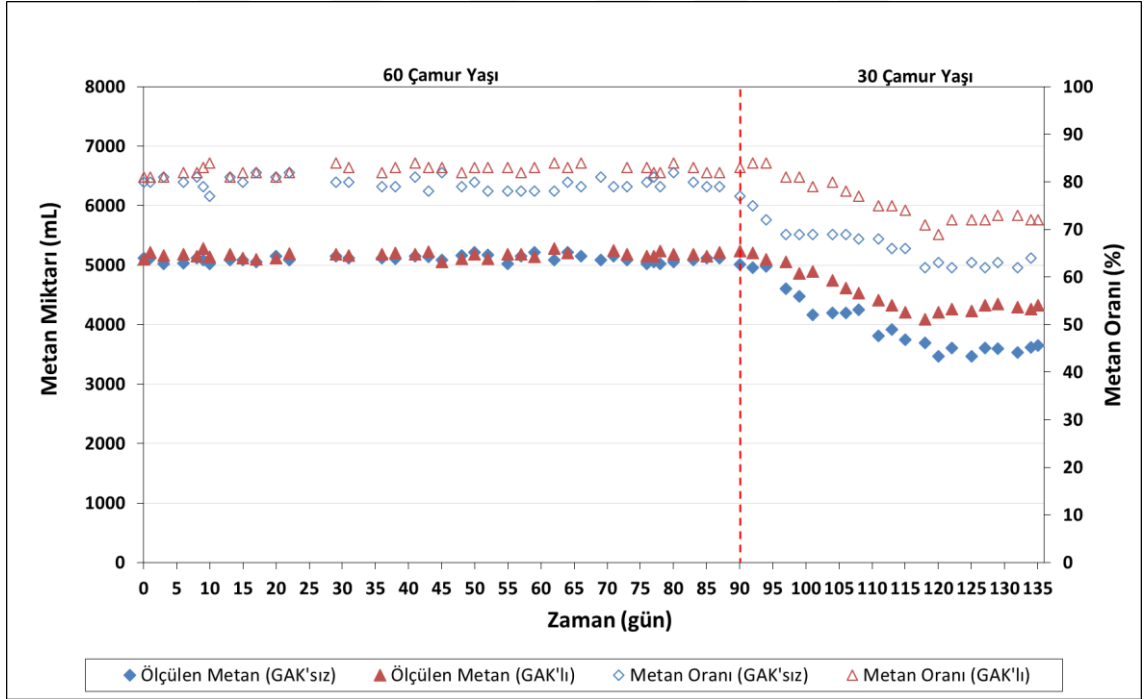
Şekil 4.43 (b)'de reaktör KOİ konsantrasyonlarındaki değişime bakıldığında ÇY 60 gün ve GAK ilavesiz koşullarda KOİ'de önemli bir değişim meydana gelmemiş ve 90 gün boyunca stabil KOİ değerleri elde edilmiştir. Bu süreçte KOİ konsantrasyonu reaktörde 660–670 mg/L aralığında değişim göstermiştir. ÇY 30 gün koşullarına geçildiğinde ise bu sürecin 120. gününe kadar reaktör KOİ konsantrasyonu kademeli olarak yükselerek 670 mg/L seviyelerinden 2000 mg/L seviyesinin üzerine çıkmış ve 135. güne kadar bu seviyelerde kalmıştır. ÇY 60 gün ve GAK ilaveli koşullara geçildiğinde ise sürecin başında 700 mg/L olan reaktör KOİ konsantrasyonu bir miktar düşüş kaydederek 600 mg/L seviyelerine kadar gerilemiş ve bu değerlerde sabitlenmiştir. ÇY 30 gün ve GAK ilaveli koşullara geçildiğinde reaktör KOİ konsantrasyonu bu aşamanın 120. güne kadar yükselerek 600 mg/L'den 900 mg/L seviyelerine ulaşmıştır. Çalışmanın 135. gününe kadar reaktör KOİ konsantrasyonu bu seviyelerde kalmıştır. ÇY 60 gün için GAK ilavesiz ve ilaveli koşullar altında çalışma sonunda elde edilen KOİ konsantrasyonlarına bakıldığında, GAK ilaveli koşullar altında reaktördeki KOİ konsantrasyonunda (580 mg/L), GAK ilavesiz koşullara (675 mg/L) göre önemli bir değişimin olmadığı tespit edilmiştir. Fakat ÇY 30 gün için GAK ilavesiz koşulda

reaktörde elde edilen KOİ konsantrasyonu (2000 mg/L) ile GAK ilaveli koşulda reaktörde elde edilen KOİ konsantrasyonu (910 mg/L) arasındaki önemli miktarda bir fark olduğu tespit edilmiştir.

Çalışma sonunda elde edilen KOİ verileri değerlendirildiğinde, ÇY değerinin 60 günden 30 güne düşürülmesi ile GAK ilaveli ve ilavesiz koşullar altında hem süzüntü hem reaktör KOİ konsantrasyonunda artış meydana geldiği tespit edilmiştir. ÇY 60 gün koşulunda GAK ilavesiz ve ilaveli olarak işletilen sistemde hem süzüntü hem reaktör KOİ konsantrasyonlarında GAK ilavesinin önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Fakat ÇY 30 gün koşulunda GAK ilavesinin süzüntü ve reaktör KOİ konsantrasyonlarında azalmaya neden olduğu belirlenmiştir.

4.2.2.2. Metan Üretimi

Farklı ÇY değerlerinde GAK ilaveli ve ilavesiz işletilen AnMBR sisteminde elde edilen metan miktarlarının zamana bağlı değişimleri Şekil 4.44'te verilmektedir.



Şekil 4.44: AnMBR sisteminde ölçülen metan miktarlarının zamana bağlı değişimi.

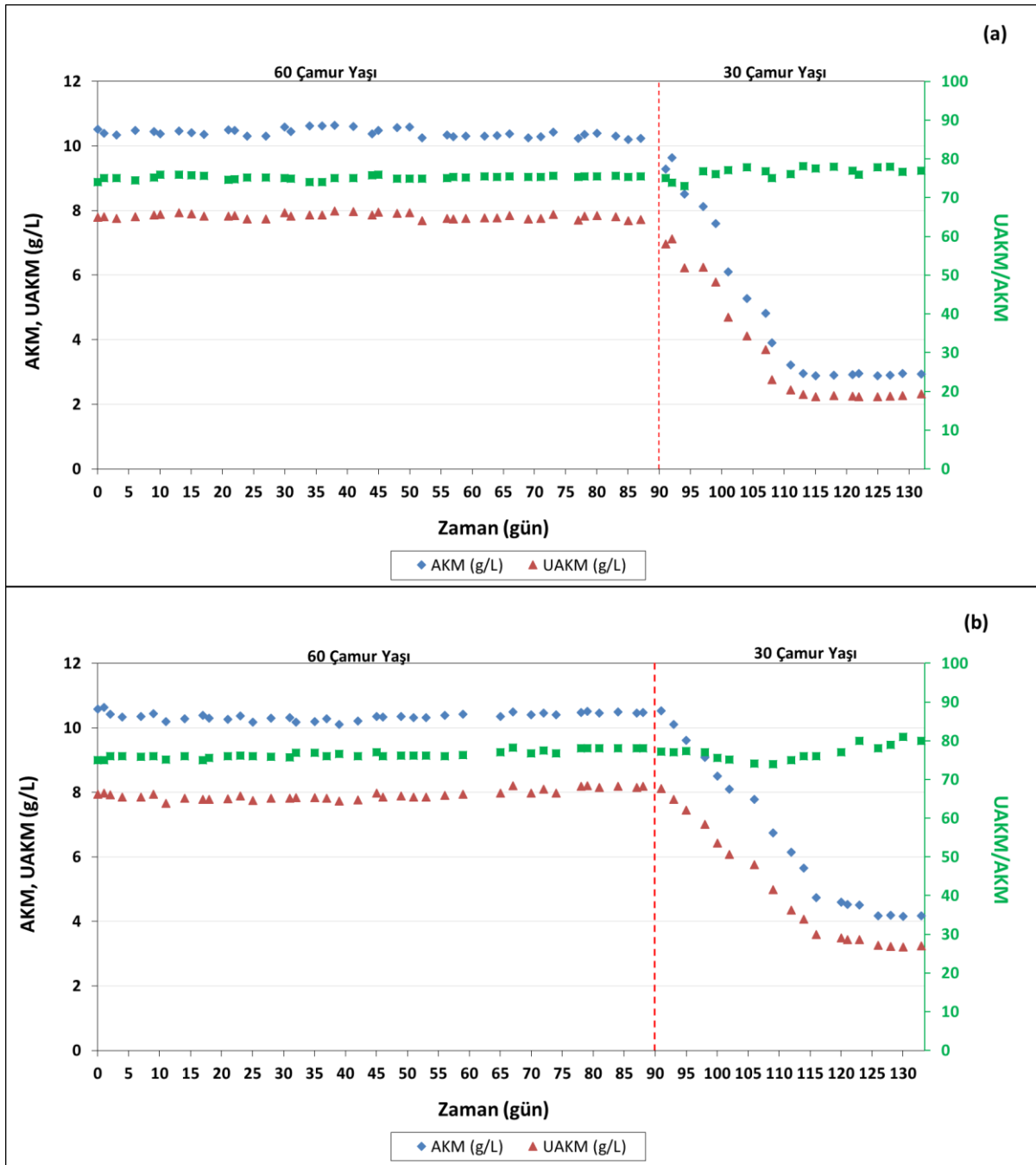
Şekilde 4.44'te de görüldüğü gibi GAK ilavesiz ÇY 60 gün koşulu altında üretilen metan miktarı 5000–5100 mL/gün civarında olup 90 günlük işletim boyunca önemli bir değişim göstermemiştir. Bu koşullar altında elde edilen biyogazın metan oranı %79–82 olarak

belirlenmiştir. ÇY 30 gün koşulunda üretilen metan miktarı çalışmanın 120. gününe kadar azalma göstermiştir. Bu süreçte üretilen metan miktarı 5000 mL/gün değerinden 3600 mL/gün değerine düşmüştür. Çalışmanın sonuna kadar üretilen metan miktarı bu seviyede kalmıştır. Bu koşul altında üretilen biyogazın metan oranı da çalışmanın 120. gününe kadar düşüş göstermiş olup %77'den %62'ye gerilemiştir. ÇY 60 gün ve GAK ilave edilen AnMBR sisteminde üretilen metan miktarları incelendiğinde metan üretimi 5200 mL/gün seviyelerinde gerçekleşmiştir. Bu dönemde elde edilen toplam biyogazın metan yüzdesi %80–84 aralığında tespit edilmiştir. ÇY 30 gün koşullarında ise çalışmanın 120. gününe kadar metan üretim miktarı düşerek 4200 mL/gün seviyelerine gerilemiş olup çalışmanın sonuna kadar bu seviyelerde kalmıştır. Bu aşamada üretilen biyogazın metan oranı %72–%73 aralığında gerçekleşmiştir. ÇY 60 ve 30 gün için GAK ilavesiz ve GAK ilaveli koşullar altında giderilen birim KOİ başına üretilen biyogaz miktarı sırasıyla 0.39, 0.36, 0.40, 0.38 m³/KOİ_{giderilen} olarak hesaplanmıştır.

Elde edilen veriler göz önüne alındığında ÇY değerinin 60 günden 30 güne düşürülmesi ile üretilen metan miktarı ve biyogazın metan oranında düşüş meydana gelmiştir. ÇY 60 gün koşulunda GAK ilavesinin metan üretiminde önemli bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Fakat ÇY 30 gün ve GAK ilaveli koşulda metan üretimi ve biyogazın metan oranı GAK ilavesiz koşullara göre daha yüksek seviyede gerçekleşmiştir.

4.2.2.3. Biyokütle Değişimi

Farklı çamur yaşlarında GAK ilavesiz ve ilaveli olarak işletilen AnMBR sisteminde biyokütle değişimlerinin incelenmesi amacıyla reaktör içinden alınan numunelerde AKM ve UAKM analizleri yapılmıştır. Şekil 4.45'te AKM ve UAKM değişimleri verilmektedir.



Şekil 4.45: AnMBR sisteminde AKM ve UAKM'nin zamana bağlı değişimi, (a) GAK ilavesiz, (b) GAK ilaveli.

Şekil 4.45 (a)'da yer alan şekilde görüleceği üzere GAK ilavesiz olarak ÇY 60 gün koşulunda 10 g/L AKM konsantrasyonu ile işletmeye alınan AnMBR sisteminde AKM, UAKM konsantrasyonlarında ve UAKM/AKM oranında önemli bir değişim meydana gelmemiştir. 90 günlük bu süreçte AKM konsantrasyonu 10.3–10.5 g/L; UAKM konsantrasyonu ise yaklaşık 7.8–7.9 g/L seviyelerinde kalmıştır. Bu aşamada UAKM/AKM oranı %74–75 civarında sabitlenmiştir. Ancak ÇY 30 gün değerine geçildiğinde AKM konsantrasyonunda 115. güne

kadar sürekli azalma meydana gelmiş, 115. günden itibaren AKM ve UAKM konsantrasyonunda önemli bir değişim meydana gelmemiş olup ÇY 30 gün çalışmasının sonunda AKM ve UAKM konsantrasyonu sırası ile 2.94 ve 2.32 g/L seviyelerinde kalmıştır. Bu dönemde UAKM/AKM oranı %68–%78 aralığında gerçekleşmiştir.

ÇY 60 gün ve GAK ile işletmeye 10 g/L AKM konsantrasyonu ile başlanan süreçte GAK ilavesiz koşullara benzer olarak AKM, UAKM ve UAKM/AKM oranında önemli bir değişim meydana gelmemiştir. Bu aşamada AKM konsantrasyonu 10.1–10.5 g/L, UAKM konsantrasyonu 7.8–7.9 g/L seviyelerinde kalmıştır. UAKM/AKM oranı %76–77 seviyelerinde kalmıştır. ÇY 30 gün koşullarında ve GAK ilaveli olarak işletilen AnMBR sisteminde 120. güne kadar AKM ve UAKM konsantrasyonlarında düşüş gözlemlenmiş olup sonrasında önemli bir değişim meydana gelmemiştir. Çalışma sonunda AKM ve UAKM konsantrasyonu sırası ile 4.2 ve 3.3 g/L olarak belirlenmiştir. UAKM/AKM oranı kararlı koşulların gözlemlendiği süreçte %80 seviyesine ulaşmıştır.

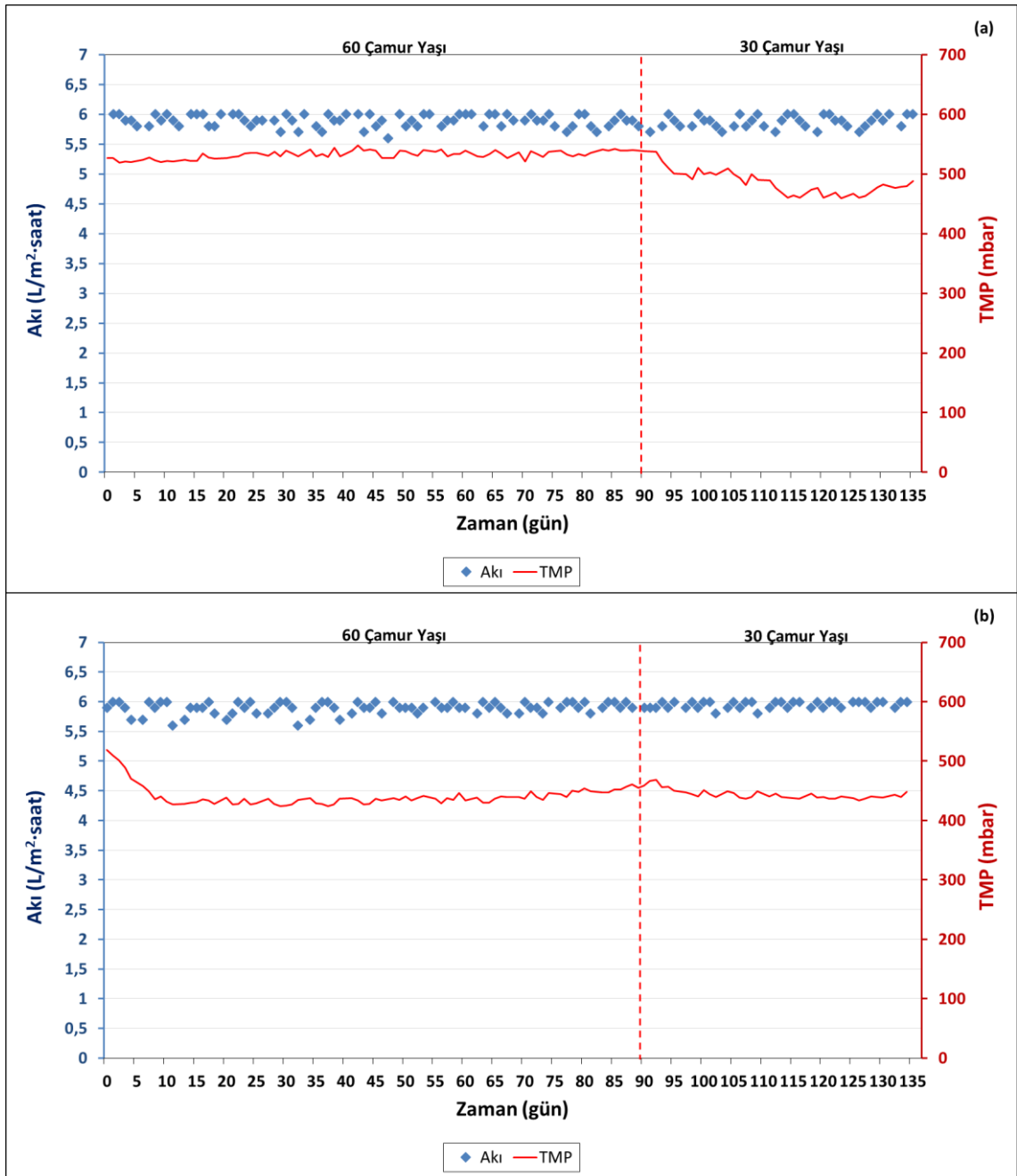
ÇY değeri 60 günden 30 güne azaldıkça GAK ilavesiz ve ilaveli koşullarda AKM (10.3–10.5; 2.9–4.2 g/L) ve UAKM (7.7–8.2; 2.3–3.2 g/L) konsantrasyonlarında önemli bir azalma meydana gelmiştir. GAK ilavesi ÇY 60 gün koşulunda AKM ve UAKM konsantrasyonlarında önemli bir değişime yol açmazken özellikle ÇY 30 gün koşulunda GAK ilavesi AKM, UAKM konsantrasyonu ve UAKM/AKM oranı GAK ilavesiz koşullara kıyasla daha yüksek seviyelerde gerçekleşmiştir.

4.2.2. Farklı ÇY Değerlerinde İşletilen AnMBR Sisteminde Membran Filtrasyon Performansının Değerlendirilmesi

Çalışmanın bu bölümünde çamur yaşı ve GAK ilavesinin AnMBR sisteminin membran filtrasyon performansı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Membran filtrasyon performansı; akı, TMP, basınç artış hızı, filtrasyon direnci, EPS ve SMP konsantrasyonu, hidrofobisite, viskozite ve boyut dağılımı ile izlenmiştir. Bulgular aşağıda ilgili başlıklar altında verilmektedir.

4.2.2.1. Akı, TMP ve Basınç Artış Hızı Değişimleri

Farklı çamur yaşlarında GAK ilavesiz ve GAK ilaveli koşullarda AnMBR sisteminde elde edilen basınç değerlerinin zamana bağlı değişimi Şekil 4.46'da verilmektedir.



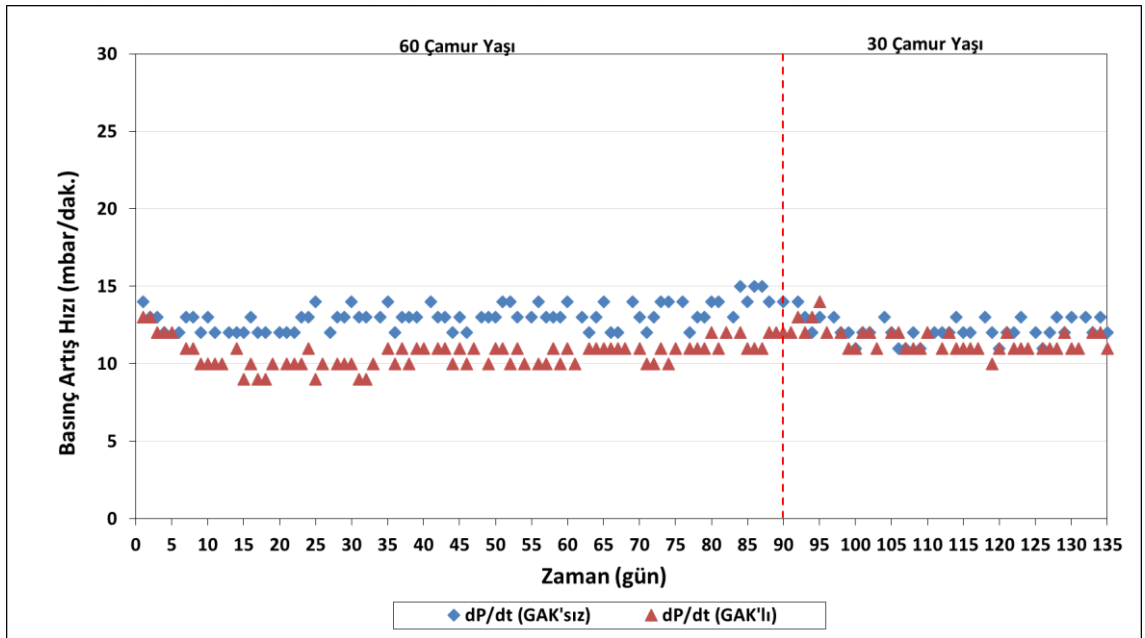
Şekil 4.46: Akı ve TMP'nin zamana bağlı değişimi, (a) GAK ilaveli, (b) GAK ilavesiz.

Şekil 4.46'da verilen şekle göre GAK ilavesiz ÇY 60 gün koşulunda 90 günlük AnMBR işletiminde günlük TMP değerlerinde önemli bir artış gözlemlenmemiştir. Bu aşama boyunca TMP değerleri 520–540 mbar aralığında seyretmiştir. ÇY 30 güne geçildiğinde reaktör içerisinde AKM konsantrasyonunun azalmasına bağlı olarak TMP değerlerinde de çalışmanın 120. günlerine kadar azalmaya neden olmuştur. Başlangıçta TMP değerleri 500 mbar seviyelerinin üzerindeyken zamanla düşüş elde edilmiş sonraki günlerde 460–480 mbar seviyelerinde sabitlenmiştir.

ÇY 60 gün koşulunda GAK ilave edilen süreçte başlangıçta 500 mbar seviyelerinin biraz üzerinde olan TMP değeri ilk 15 gün hızlı düşüş göstermiş ve sonrasında ortalama olarak 430 mbar seviyelerinde sabit kalmıştır. 60. günde basınç 430 mbar seviyelerinin biraz üzerinde seyretmiştir. Bu aşamadan sonra TMP değeri bir miktar artış kaydetmiş ve 460 mbar seviyelerine ulaşmıştır. Sonraki günler de ise önemli bir değişim gözlemlenmemiş olup bu seviyelerde sabit kalmıştır. ÇY 30 gün ve GAK ilaveli olarak işletilen AnMBR sisteminde TMP değerleri yaklaşık olarak 470 mbar seviyelerinde iken sistemden çamurun atılmasıyla beraber kademeli olarak düşerek 108. günde 430 mbar seviyelerine gerilemiştir. Sonrasında ise TMP değerleri 440–450 mbar aralığında sabitlenmiştir.

Elde edilen veriler göz önüne alındığında GAK ilavesiz ve GAK ilaveli sistemlerde ÇY değerinin 60 günden (540–470 mbar) 30 güne (480–450 mbar) düşürülmesi ile TMP değerleri de azalmıştır. GAK ilaveli olarak işletilen AnMBR sisteminde özellikle ÇY 60 gün için TMP değerinde azalma gözlenmiştir.

Farklı çamur yaşlarında GAK ilavesiz ve GAK ilaveli koşullarda AnMBR sisteminde hesaplanan basınç artış hızlarının zamana bağlı değişimi Şekil 4.47’de verilmektedir.



Şekil 4.47: AnMBR sisteminde basınç artış hızının zamana bağlı değişimi.

Şekil 4.47’de yer alan şekilde AnMBR sisteminde ÇY 60 gün ve GAK ilavesiz koşullar altında basınç artış hızında önemli bir değişim meydana gelmemiştir. 90 günlük bu aşamada

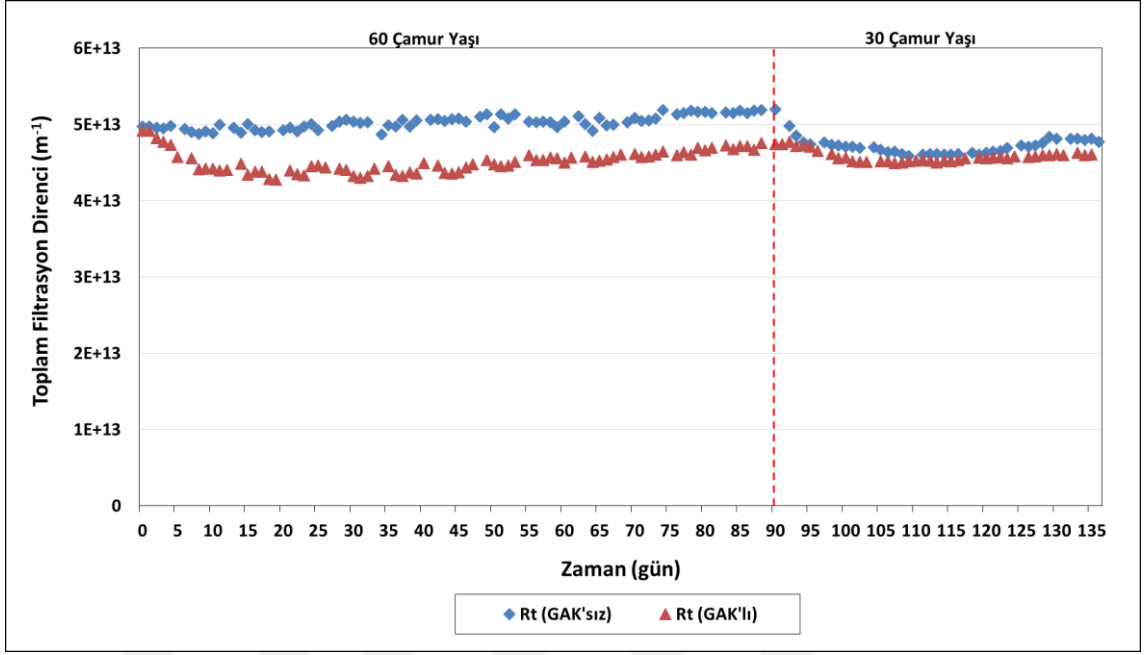
basınç artış hızı 12–15 mbar/dak. aralığında kalmıştır. ÇY 30 gün koşullarına geçildiğinde basınç artış hızı başlangıçta 14 mbar/dak. seviyesinden 11 mbar/dak.'a hızla düşmüş ve çalışmanın sonuna doğru 13–14 mbar/dak. aralığında stabil kalmıştır.

ÇY 60 gün ve GAK ilaveli sistemde başlangıçta 15 mbar/dak. olan basınç artış hızı 20. güne kadar kademeli olarak düşmüş ve 9 mbar/dak.'ye kadar gerilemiştir. Bu aşamadan sonra basınç artış hızı bir miktar yükselme gösterse de çalışmanın 90. gününe kadar 12 mbar/dak. seviyelerinde kalmıştır. ÇY 30 gün ve GAK ilaveli süreçte ise basınç artış hızı 14 mbar/dak. seviyesinden 11 mbar/dak.'a düşmüş ve çalışmanın sonuna kadar 11–12 mbar/dak. aralığında stabil kalmıştır.

Elde edilen veriler göz önüne alındığında özellikle ÇY 60 gün koşulunda işletilen sistemde GAK ilavesinin basınç artış hızında bir miktar azalmaya (15–12 mbar/dak.) neden olduğu belirlenmiştir.

4.2.2.2. Filtrasyon Dirençlerinin Değişimi

Farklı çamur yaşlarında GAK ilavesiz ve GAK ilaveli koşullarda AnMBR sisteminde meydana gelen toplam filtrasyon direncinin zamana bağlı değişimi Şekil 4.48'de verilmektedir.



Şekil 4.48: AnMBR sisteminde toplam filtrasyon direncinin zamana bağlı değişimi.

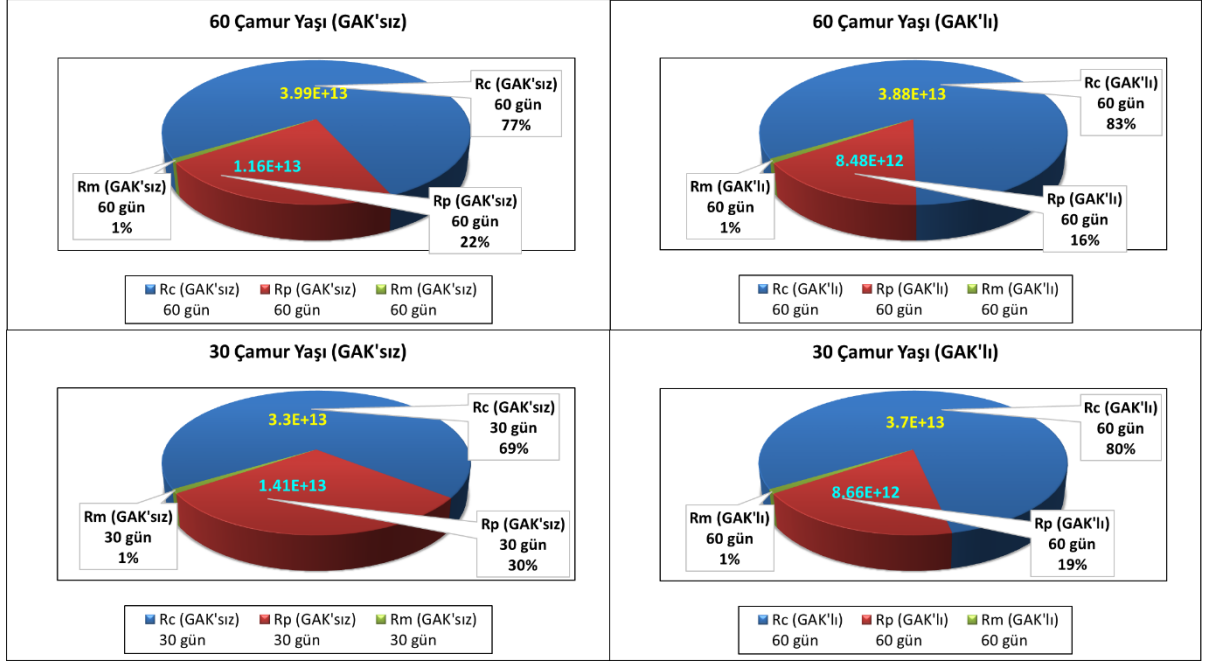
Şekil 4.48’de verilen grafikte görüldüğü gibi AnMBR sisteminde GAK ilave edilmeden ÇY 60 günde işletilen toplam filtrasyon direnci zamana bağlı olarak önemli bir değişim göstermemiş ve bu süreçte $4.97\text{--}5.2 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$ aralığında kalmıştır. ÇY 30 gün çamur yaşına gelindiğinde toplam filtrasyon direnci çalışmanın başlangıcından 110. güne kadar azalarak $5 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$ değerinden $4.6 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$ değerine ulaşmıştır. Bu aşamadan itibaren toplam filtrasyon direnci çalışmanın sonuna kadar yükselerek $4.8 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$ seviyesine ulaşmıştır.

ÇY 60 gün GAK ilaveli işletilen sistemde başlangıçta filtrasyon direnci yaklaşık $4.9 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$ iken 45. güne gelindiğinde bu değer yaklaşık $4.3 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$ seviyesine düşmüştür. ÇY 60 gün GAK ilaveli sistemde çalışmanın son günlerinde ise filtrasyon direnci bir miktar artış göstermiş ve $4.74 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$ seviyesine çıkmıştır. ÇY 30 gün ve GAK ilaveli olarak işletilen AnMBR sisteminde ilk 10 gün boyunca toplam filtrasyon değeri düşüş kaydetmiş ve bu süreçte $4.77 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$ seviyesinden $4.5 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$ seviyesine düşmüştür. Sonraki aşamada ise toplam filtrasyon direncinde düşük miktarda artış meydana gelerek çalışmanın sonunda $4.6 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$ değerine ulaşmıştır.

Elde edilen veriler değerlendirildiğinde GAK ilavesiz ve ilaveli koşullar altında, ÇY değerinin 60 günden ($5.2\text{--}4.74 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$) 30 güne ($4.8\text{--}4.6 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$) düşürülmesi ile toplam filtrasyon direncinde bir miktar azalma meydana gelmiştir. GAK ilavesi ile özellikle ÇY 60 gün

koşulunda toplam filtrasyon direncinde, ÇY 30 gün'e göre önemli bir miktarda azalma meydana gelmiştir.

Çalışmada toplam dirence katkıda bulunan membran, kek ve por dirençleri hesaplanmıştır. Şekil 4.49'da farklı ÇY değerlerinde GAK ilavesiz ve ilaveli sistemler için kararlı hallerde elde edilen direnç türlerinin değişimi verilmektedir.



Şekil 4.49: AnMBR sisteminde filtrasyon direnç türlerinin değişimi.

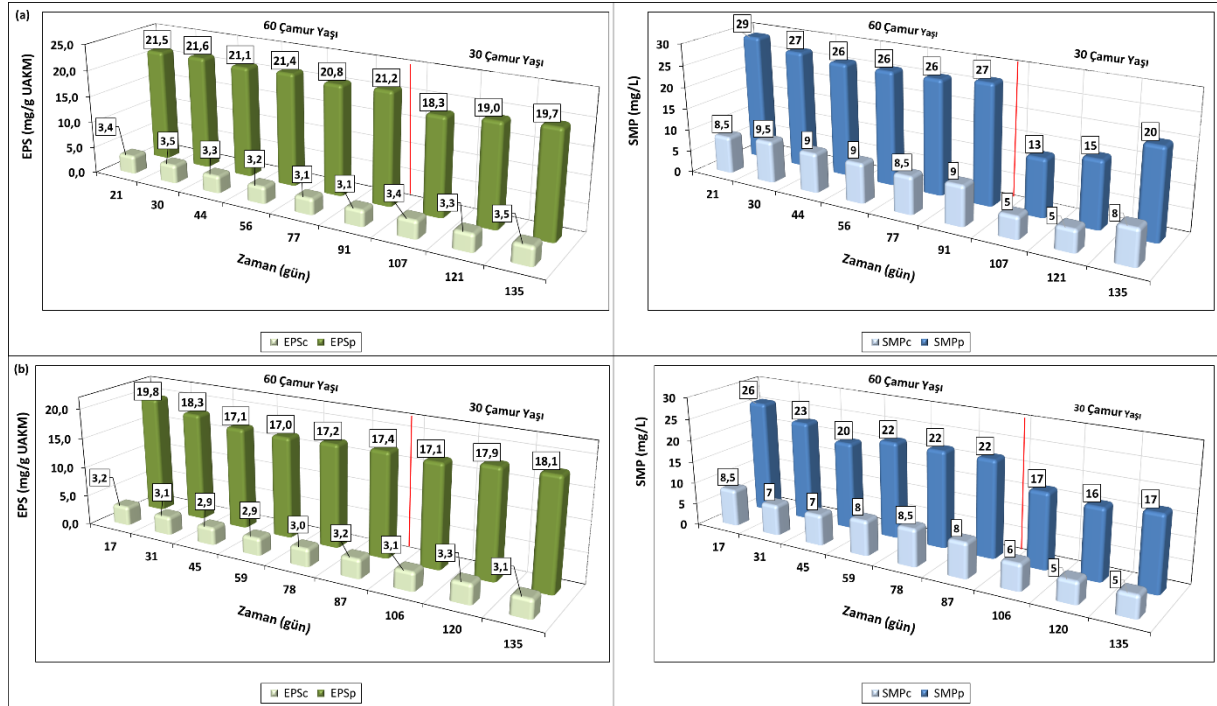
Şekil 4.49'da verilen şekilde GAK ilave edilmeden işletilen sistemde farklı çamur yaşlarına ait direnç türleri kıyaslandığında ÇY 60 gün çalışmasının sonunda membranda meydana gelen toplam direncin %77'ini kek direnci (R_c), %22'sini ise por direncinin (R_p) oluşturduğu tespit edilmiştir. ÇY 30 gün çalışmasının sonunda toplam filtrasyon direncinin %69'u kek direnci iken toplam direncin %30'unu por direnci oluşturmaktadır. ÇY 60 gün ve GAK ilaveli 90 günlük çalışmanın sonunda elde edilen kek direnci toplam filtrasyonun direncinin %83'ünü oluştururken por direnci de %16'sını oluşturmuştur. GAK ilaveli ve ÇY 30 gün koşullarında işletiminin sonunda ise toplam filtrasyon direncinin %80'inin R_c ve %19'unu R_p oluşturmuştur.

Sonuç olarak ÇY değerinin azalması ile GAK ilavesiz ve GAK ilaveli sistemlerin her ikisinde de por direncinin toplam dirence oranında artış meydana gelmiştir. GAK ilavesi ile her iki ÇY

değeri için kek direncinin toplam dirence oranında artış meydana gelirken por direncinin toplam dirence oranında azalma meydana gelmiştir.

4.2.2.3. EPS ve SMP Konsantrasyonlarının Değişimi

Farklı çamur yaşlarında işletilen AnMBR sisteminde GAK ilavesiz ve ilaveli koşullarda reaktörde elde edilen EPS ve SMP konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi Şekil 4.50’de verilmektedir.



Şekil 4.50: Reaktörde EPS ve SMP'nin zamana bağlı değişimi, (a) GAK ilavesiz, (b) GAK ilaveli.

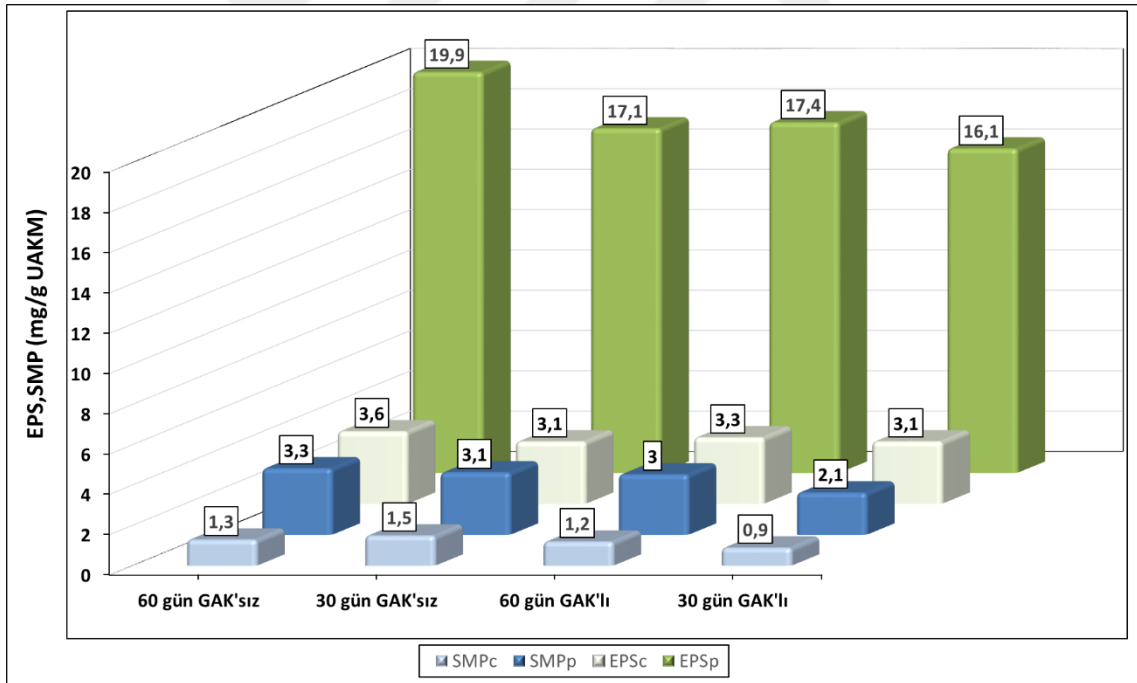
Şekil 4.50’de verilen verilere göre, ÇY 60 gün ve GAK ilavesiz koşullar altında reaktördeki EPS_c, EPS_p, SMP_c ve SMP_p konsantrasyonları sırası ile 3.1–3.5, 20.8–21.6 mg/g UAKM, 8.5–9.5, 26–29 mg/L aralığında bulunmuştur. Konsantrasyonlarda zamana bağlı olarak önemli bir değişim meydana gelmemiştir. ÇY 30 gün GAK ilavesiz koşulda ise EPS_c, EPS_p, SMP_c ve SMP_p konsantrasyonlarındaki değişim sırası ile 3.3–3.5, 18.3–19.7 mg/g UAKM, 5–8, 13–20 mg/L aralığında bulunmuştur. Zamana bağlı olarak EPS_c ve SMP_c’de önemli bir değişim gözlenmezken SMP_p ve EPS_p konsantrasyonlarında bir miktar artış göstermiştir.

ÇY 60 gün ve GAK ilaveli koşullar altında reaktördeki EPS_c, SMP_c ve SMP_p konsantrasyonlarındaki değişim sırası 2.9–3.2 mg/g UAKM, 7–8.5 ve 20–26 mg/L aralığında belirlenmiştir. Konsantrasyonlarda zamana bağlı olarak önemli bir değişim meydana

gelmemiştir. Fakat EPS_p konsantrasyonlarında zamanla bir miktar azalma meydana gelmiş olup 19.8 mg/g UAKM'den 17.4 mg/g UAKM'ye düşmüştür. ÇY 30 gün GAK ilaveli koşulda ise EPS_c , EPS_p , SMP_c ve SMP_p konsantrasyonları zamana bağlı olarak önemli bir değişim göstermemiş olup sırası ile 3.1–3.3, 17.1–18.1 mg/g UAKM, 5–6 ve 16–17 mg/L olarak belirlenmiştir.

ÇY değerinin 60 günden 30 güne düşürülmesi ile çalışmanın başlangıcında özellikle EPS_p ve SMP_p konsantrasyonlarında azalmaya neden olmuştur. Elde edilen veriler doğrultusunda GAK ilavesinin EPS ve SMP konsantrasyonlarını GAK ilavesiz koşullara kıyasla azalttığı görülmüştür.

GAK ilavesiz ve ilaveli 60 ve 30 gün çamur yaşı çalışması sonunda sistemden çıkarılan membranlarda meydana gelen kek tabakasındaki EPS ve SMP konsantrasyonları belirlenerek Şekil 4.51'de verilmektedir.

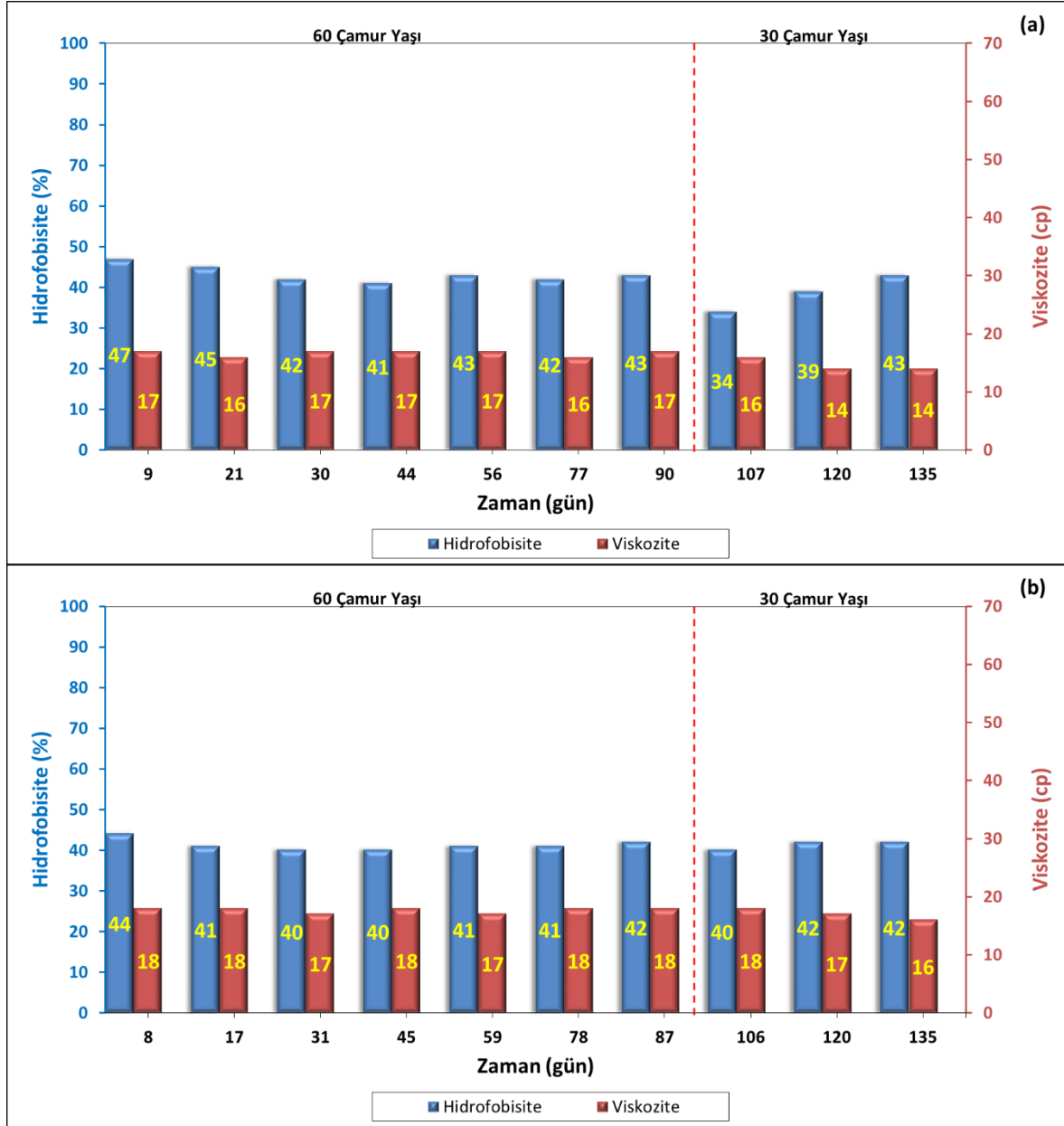


Şekil 4.51: Membran kek tabakalarındaki EPS ve SMP konsantrasyonları.

ÇY değerinin 60 günden 30 güne düşürülmesi ile GAK ilavesiz koşulda membran kek tabakasındaki EPS_c , SMP_c ve SMP_p konsantrasyonlarında önemli bir değişim tespit edilmemiştir. EPS_p konsantrasyonunda ise bir miktar azalma meydana gelmiştir. GAK ilaveli koşullarda ise EPS_c , SMP_c ve SMP_p konsantrasyonlarında önemli bir değişim gözlenmezken EPS_p konsantrasyonunda ÇY 60 gün koşulu için bir miktar düşüş elde edilmiştir.

4.2.2.4. Hidrofobisite ve Viskozite Değişimleri

Sistemdeki karışık sıvının yapısında meydana gelen değişimin takibi amacıyla reaktörden alınan karışık sıvı numunelerinde kararlı hallerde hidrofobisite ve viskozite analizleri yapılmıştır. Şekil 4.52’de hidrofobisite ve viskozite değişimleri verilmektedir.



Şekil 4.52: AnMBR sisteminde hidrofobisite ve viskozitenin OYH'ye bağlı değişimi, (a) GAK ilavesiz, (b) GAK ilaveli.

Şekil 4.52 (a)'da ÇY 60 gün için hidrofobisite değerinde 9. gün, 21. ve 30 günde bir miktar düşüş meydana gelerek sırası ile %47, %45 ve nihayetinde %42'ye gerilemiştir. Bu tarihten sonra yapılan deneylerde ise önemli bir değişim meydana gelmemiştir. ÇY 30 güne

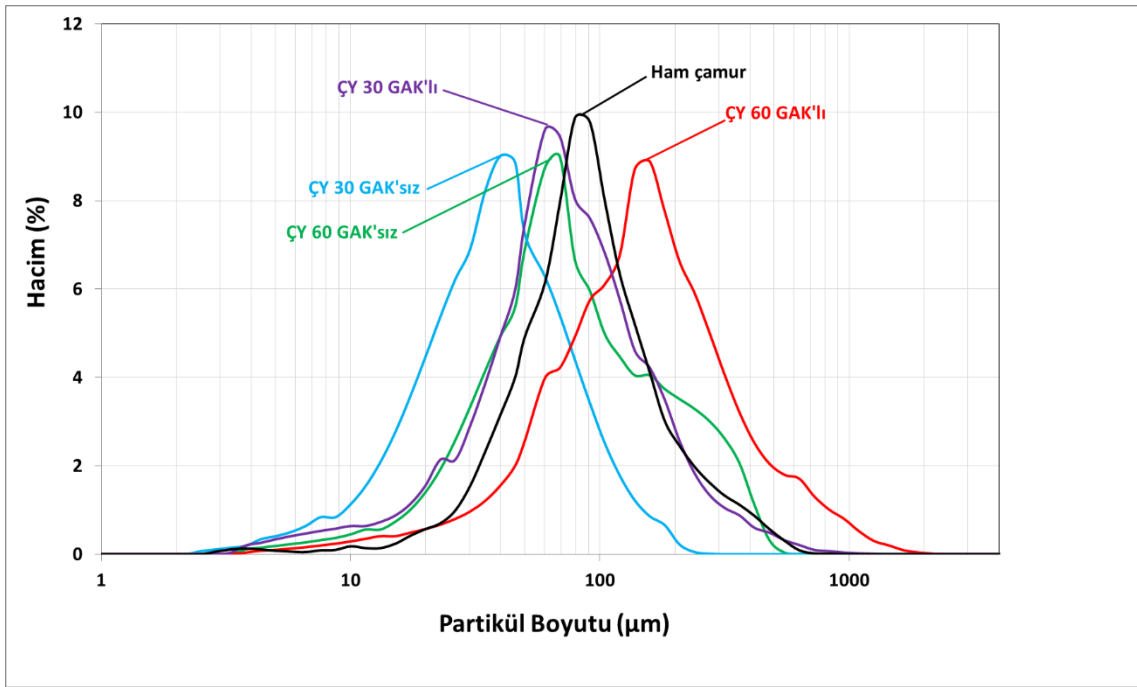
geçildiğinde ise hidrofobisite değeri %34'lere kadar düşmüştür. Bu tarihten sonra ise hidrofobisitede bir miktar artış kaydedilmiş ve 120 ve 135. günlerde yapılan analizlerde sırası ile %39 ve %43 değerleri elde edilmiştir. ÇY 60 gün ve 30 gün koşullarına GAK ilavesiz işletilen AnMBR sisteminde 135 günlük süreçte viskozite değerinde büyük bir değişim meydana gelmemiştir. ÇY 60 gün için vizkozite değeri ortalama 17 cp olarak gerçekleşmiştir. ÇY 30 gün için viskozite değeri kademeli olarak düşmüş ve 14 cp değerine kadar gerilemiştir.

ÇY 60 gün GAK ilaveli olarak işletilen AnMBR siteminde (4.52 (b)) ise hidrofobisite değeri 8. günde yapılan analiz neticesinde %44 olarak bulunmuştur. ÇY 60 gün ve GAK ilaveli koşullar altında hidrofobisite değerinde önemli bir değişim görülmemiş olup %40–42 aralığında değerler elde edilmiştir. ÇY 30 günde ise hidrofobisitede benzer bir seviyede değerler elde edilmiş olup bu süreçte hidrofobisite %40–42 aralığında kalmıştır. ÇY 60 gün ve GAK ilaveli olarak işletilen AnMBR sisteminde viskozite değerinde önemli bir değişim meydana gelmemiş olup 17–18 cp aralığında tespit edilmiştir. ÇY 30 gün koşullarına geçildiğinde ise viskozite değeri bir miktar düşerek 16 cp seviyesine gerilemiştir.

ÇY değerinin 60 günden 30 güne düşürülmesi ile GAK ilavesiz koşullarda viskozite değerinde azalma meydana gelmiştir. Hidrofobisite de ise ÇY 60 gün koşulunda önemli bir değişim gözlenmezken ÇY 30 gün koşulunda sürecin tamamında artış meydana gelmiştir. GAK ilaveli olarak işletilen AnMBR sisteminde ÇY değerinin değişimi ile hidrofobisitede önemli bir değişim meydana gelmemiştir. Fakat ÇY 30 gün'e geçildiğinde viskozite değerinde azalma tespit edilmiştir.

4.2.2.5. Boyut Dağılımı Değişimi

Farklı çamur yaşlarında işletilen AnMBR sisteminde GAK ilavesiz ve ilaveli koşullarda reaktörde elde karışık sıvı içerisindeki partikül boyut dağılımının değişimi Şekil 4.53'te verilmektedir.



Şekil 4.53: AnMBR sisteminde partikül boyut dağılımının ÇY'ye bağlı değişimi.

Şekil 4.53'e göre ÇY 60 ve 30 gün işletme koşulları için GAK ilavesiz ve ilaveli olarak işletilen AnMBR'de elde edilen ortalama partikül boyutları sırası ile 74 µm, 57 µm, 117 µm ve 69 µm'dir. Ham çamurda elde edilen ortalama partikül boyutu ise 89 µm değeri elde edilmiştir. Ham çamur ile farklı çalışma koşullarındaki çamurun partikül boyutları kıyaslandığında ham çamura göre ÇY 60 gün ve GAK ilaveli koşulu (117 µm) hariç diğer koşullarda azalma meydana gelmiştir. ÇY değerinin düşürülmesi ile partikül boyutunda azalma meydana gelmiştir. GAK ilavesinin ise partikül boyutunu arttırmada etkili olduğu söylenebilir.

4.2.3. Farklı ÇY Değerlerinde Elde Edilen Sonuçların Değerlendirilmesi

Tez çalışmasında farklı ÇY koşulları altında GAK ilavesiz ve ilaveli olarak 270 gün boyunca işletilen AnMBR sisteminde elde edilen veriler toplu olarak değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar KOİ konsantrasyonu değişimleri, üretilen metan miktarları, TMP, basınç artış hızları, reaktördeki SMP ve EPS konsantrasyonları, filtrasyon dirençleri esas alınarak Tablo 4.9'da karşılaştırılmıştır. Tablodaki sonuçlar her bir ÇY koşulu için kararlı haldeki değerlerin ortalaması alınarak verilmiştir.

Tablo 4.9: Farklı ÇY değerlerinde GAK ilavesiz ve ilaveli elde edilen sonuçların karşılaştırılması.

ÇY (Gün)	KOİ Konsantrasyonu (mg/L)		Biyogazın metan oranı (%)	Metan üretimi (L/gün)	Teorik metana oranı (%)	TMP (mbar)	Rt (m ⁻¹)	Rc (%)	Rp (%)	Reaktör toplam SMP (mg/L)	Reaktör toplam EPS (mg/g UAKM)
	Reaktör	Süzüntü									
60 GAK'sız	670	95	80	5100	92	535	5.15×10 ¹³	77	22	36	24
30 GAK'sız	2000	190	64	3500	79	475	4.78×10 ¹³	69	30	28	22
60 GAK'lı	590	75	82	5200	93	450	4.7×10 ¹³	83	16	30	21
30 GAK'lı	910	125	72	4300	80	440	4.6×10 ¹³	80	19	22	21

ÇY değerinin 60 günden 30 güne düşürülmesi ile GAK ilavesiz ve GAK ilaveli hem reaktör (670–2000; 590–910 mg/L) hem süzüntü KOİ (95–190; 75–125 mg/L) konsantrasyonunda artış meydana gelmiştir. Bu artışın özellikle reaktörde daha belirgin bir şekilde meydana geldiği söylenebilir. Aynı çamur yaşlarına ait işletmede GAK ilavesiz ve GAK ilaveli koşul karşılaştırıldığında GAK ilavesinin her iki çamur yaşında da hem reaktör hem süzüntü KOİ değerlerinde düşüşe sebep olduğu tespit edilmiştir. Fakat GAK ilavesinin özellikle ÇY 30 gün koşulunda reaktördeki KOİ konsantrasyonunu azaltmada daha etkili olduğu söylenebilir.

Metan üretimlerine bakıldığında ÇY değerinin 60 günden 30 güne düşürülmesi sonucunda metan üretiminin ve biyogazın metan oranının azaldığı tespit edilmiştir. ÇY 60 gün koşullarında GAK ilavesinin metan üretiminde önemli bir etkisinin olmadığı görülmekle birlikte ÇY 30 günde değerinde GAK ilaveli koşullar altında elde edilen ortalama metan miktarının (4300 mL/gün) GAK ilavesiz koşullara göre (3500 mL/gün) daha yüksek olduğu görülmüştür. Benzer şekilde ÇY 30 gün koşulunda GAK ilavesi ile üretilen biyogazın metan oranının (%72) GAK ilavesiz koşullara (%64) kıyasla daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

GAK ilavesiz ve ilaveli koşullarda ÇY değerinin 60 günden 30 güne düşürülmesi ile TMP değerleri sırası ile %11 ve %2 azalmıştır. ÇY 60 ve 30 günlerde elde edilen TMP değerleri değerlendirildiğinde biyokütle konsantrasyonunun azalmasının TMP değerlerini daha düşük seviyelere indirmesinde etkili olduğu düşünülmektedir. Aynı çamur yaşlarında GAK ilavesiz ve ilaveli olarak işletilen AnMBR sisteminde elde edilen veriler kıyaslandığında GAK ilavesinin TMP değerlerini düşürmede etkili olduğu görülmüştür. Özellikle ÇY 60 gün koşulunda GAK ilavesi TMP değerini daha etkili olmuştur.

AnMBR sisteminde hesaplanan filtrasyon dirençleri değerlerine bakıldığında, ÇY değerinin 60 günden 30 güne düşürülmesi ile filtrasyon dirençleri ve kek direncinin yüzdesi azalmıştır. Fakat ÇY değerinin düşürülmesi ile GAK ilavesiz ve ilaveli koşullarda por direncinin yüzdesinde artış meydana gelmiştir (R_p : %22–%30; %16–%19). Aynı ÇY değerlerinde GAK ilavesi ile filtrasyon dirençlerinde ve por direncinin yüzdesinde GAK ilavesiz koşullara göre bir azalma meydana gelmiştir. Farklı koşullar altında elde edilen toplam filtrasyon dirençlerinde kek direncinin basın olduğu tespit edilmiştir.

Reaktörde ölçülen EPS ve SMP konsantrasyonlarındaki değişim incelenecek olursa, GAK ilavesiz koşul için ÇY değerinin 60 günden 30 güne düşmesi ile toplam EPS ve SMP konsantrasyonunda bir miktar düşüş elde edilmiştir. GAK ilaveli koşullarda ÇY değerinin düşürülmesi ile SMP konsantrasyonlarında bir miktar düşüş, EPS konsantrasyonunda ise bir değişim meydana gelmemiştir. Aynı çamur yaşlarında GAK ilavesi ile reaktördeki toplam EPS ve SMP konsantrasyonlarında bir miktar düşüş meydana gelmiştir.

Sonuçlar toplu olarak değerlendirildiğinde; ÇY değerinin 60 günden 30 güne düşürülmesi ile AnMBR arıtma performansında (KOİ konsantrasyonunda artış ve metan üretiminde azalma) azalma meydana gelmiştir. Filtrasyon performansları değerlendirildiğinde ÇY değerinin düşürülmesi ile por dirençlerinde ve SMP konsantrasyonlarında artış meydana gelmiştir. GAK ilavesi ile AnMBR arıtma performansında iyileşme (KOİ konsantrasyonunda azalma ve metan üretiminde artış) gözlenmiştir. GAK ilavesi ile AnMBR filtrasyon performansında da iyileşme (TMP, toplam filtrasyon direnci ve por direnci yüzdesi, EPS ve SMP konsantrasyonunda azalma, kek direnci yüzdesinde artış) tespit edilmiştir.

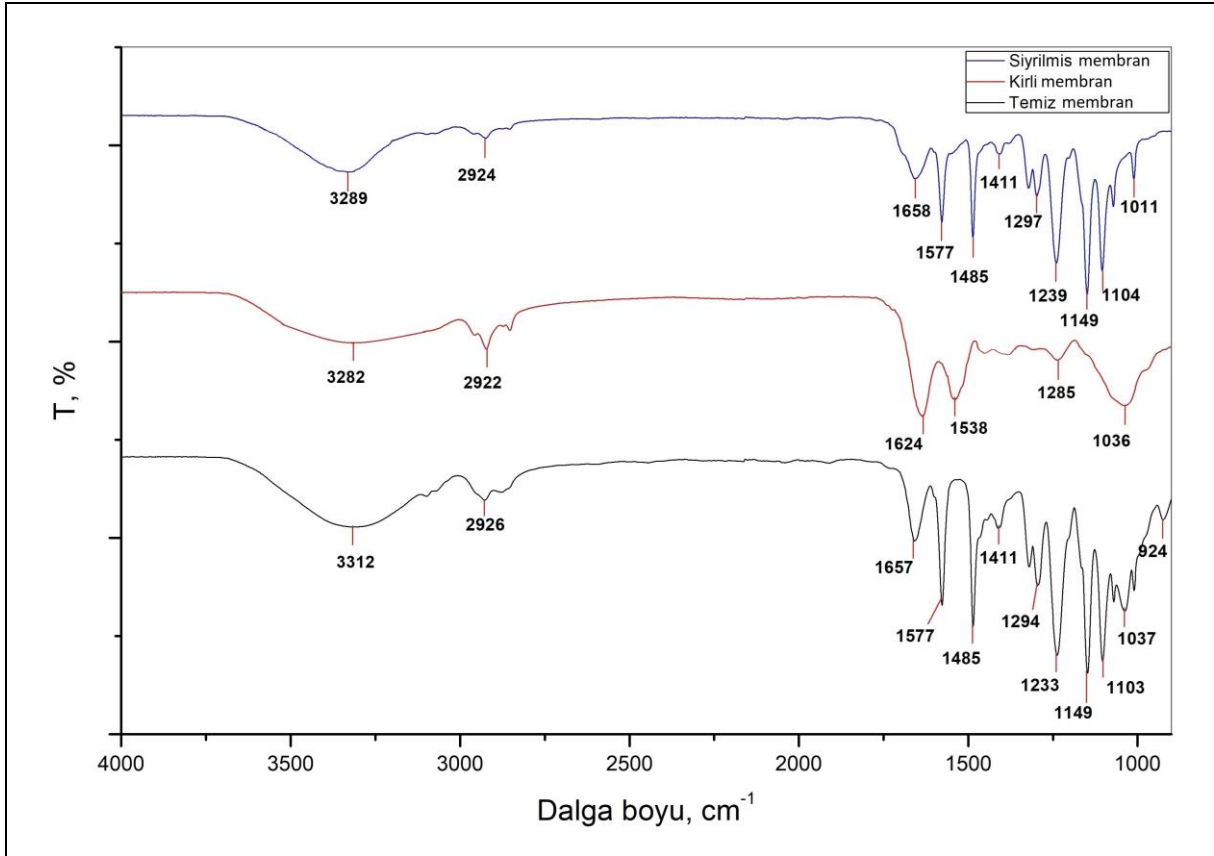
Sonuç olarak arıtma ve filtrasyon performansı birlikte değerlendirildiğinde AnMBR sisteminin ÇY 60 gün koşulları altında daha verimli bir şekilde işletildiği söylenebilir.

4.2.4. Membran Kirlenme Mekanizmalarının Değerlendirilmesi

GAK ilavesiz ve ilaveli olarak AnMBR sisteminin işletimi sonunda membranlarda meydana gelen kirlenme FTIR, konfokal mikroskopi, zeta potansiyeli, AFM, ESEM-EDX ve temas açısı analizleri yapılarak değerlendirilmiştir. Analizler AnMBR arıtma ve filtrasyon performansının daha iyi olduğu ÇY 60 gün, GAK ilavesiz ve ilaveli koşullara ait kirli ve yüzeyi sıyrılmış membranlarda gerçekleştirilmiştir.

4.2.4.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi Sonuçları

ÇY 60 gün GAK ilavesiz ve ilaveli koşullar altında elde edilen kirli membran ve yüzeyi sıyrılmış membranda biriken kirlenici maddelere ait kimyasal bağlar FTIR ile karakterize edilmiştir. ÇY 60 gün GAK ilavesiz koşullara ait kirli ve yüzeyi sıyrılmış membranların FTIR spektrumları temiz membranla karşılaştırmalı olarak Şekil 4.54'te verilmektedir.



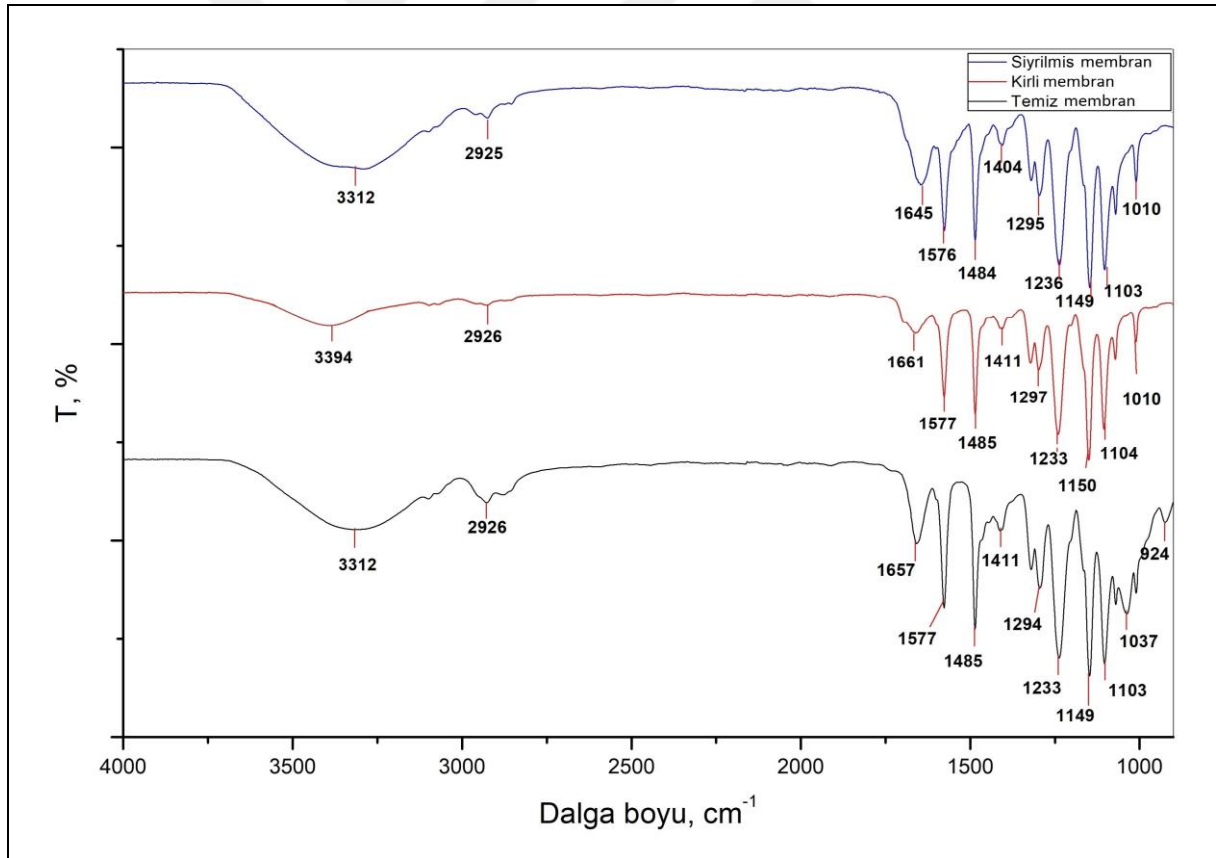
Şekil 4.54: Temiz, kirli ve yüzeyi sıyrılmış membranlara (GAK ilavesiz) ait FTIR spektrumları.

Temiz membranda elde edilen piklere ait açıklamalar Bölüm 4.1.5.1'de verilmiştir. Bu nedenle burada kirli ve yüzeyi sıyrılmış membranlara ait pikler değerlendirilmiştir. ÇY 60 gün ve GAK ilavesiz koşula ait kirli membranda elde edilen pikler sırasıyla 3282, 2922, 1624, 1538, 1285, 1036 cm^{-1} olarak tespit edilmiştir. Kirli membranda temiz membrana göre kirlenme nedeniyle 3312 ve 2926 cm^{-1} piklerinin şiddetleri azalarak sırası ile 3382 ve 2922 cm^{-1} piklerine kaymıştır. Kirli membranda, temiz membranda yer alan piklerden 1577, 1485, 1411, 1294, 1233, 1149, 1103 ve 924 cm^{-1} pikleri kaybolmuştur. Kirli membranda 1624, 1538, 1285 ve 1036 cm^{-1} pikleri yeni oluşmuştur. Kirli membranda oluşan 1624 cm^{-1} piki Amid I, 1538 cm^{-1} piki proteinlerin varlığını gösteren Amid II bağı için karakteristik piktir

(Gao ve diğ., 2016). Kirli membran yüzeyinde meydana gelen 1285 ve 1036 cm^{-1} pikleri polisakkaritlerin varlığını göstermektedir (Aslam ve diğ., 2018).

Sıyırılmış membranda sıyrmanın etkisi ile temiz membranda var olan piklerden 3312 ve 2926 cm^{-1} pikleri şiddeti daha az olmakla birlikte ortaya çıkmıştır. Ayrıca yine temiz membranda var olan 1657, 1577, 1485, 1411, 1294, 1233, 1149 ve 1103 cm^{-1} pikleri de görünür hale gelmiştir. Sıyırılmış membranda yer alan 1011 cm^{-1} pikinin membran yüzeyine tutunmuş karbonhidratlardan kaynaklanabileceği düşünülmektedir (Mahendran ve diğ., 2010; Aslam ve diğ., 2018). GAK ilavesiz ÇY 60 güne ait membranda kirlenmede protein ve karbonhidratların baskın olduğu, sıyırma ile önemli bir kısmının giderildiği söylenebilir.

ÇY 60 gün GAK ilaveli koşullara ait kirli ve yüzeyi sıyırılmış kirli membranların FTIR spektrumları Şekil 4.55'te verilmektedir.



Şekil 4.55: Temiz, kirli ve yüzeyi sıyırılmış membranlara (GAK ilaveli) ait FTIR spektrumları.

Şekil 4.55'te yer alan verilere göre GAK ilaveli koşullarda işletilen AnMBR sisteminden çıkarılan kirli membranda elde edilen pikler 3394, 2926, 1661, 1577, 1485, 1411, 1297, 1233,

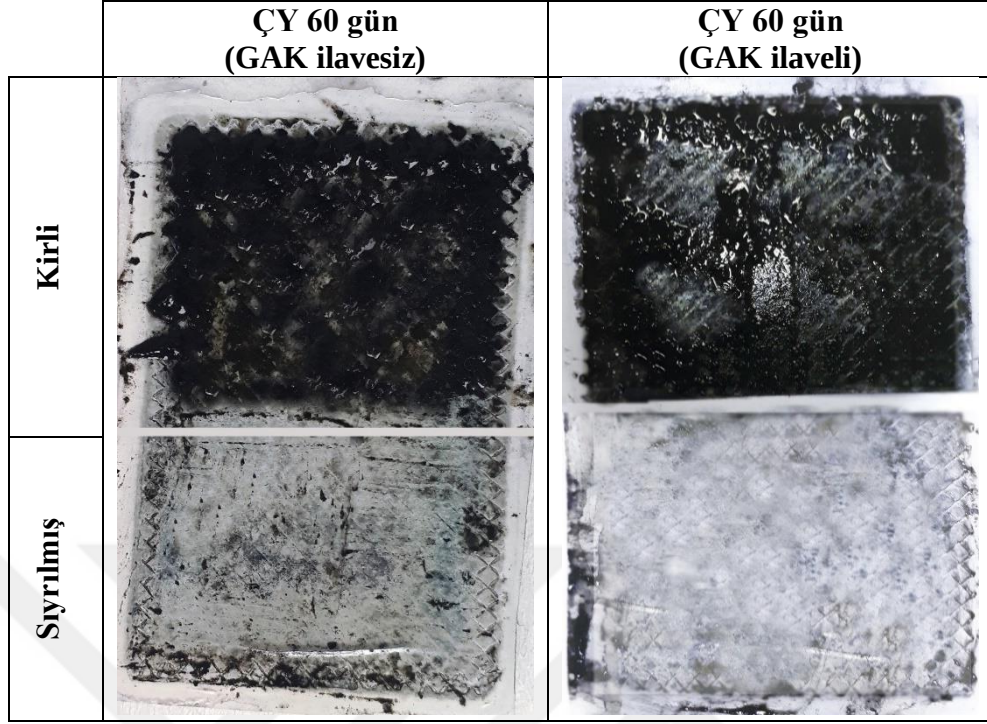
1150, 1104, 1010 cm^{-1} pikleridir. Kirli membranda, temiz membranda var olan 3312 cm^{-1} pikinin şiddeti azalarak 3394 cm^{-1} pikine kaymıştır. Ayrıca 2926 cm^{-1} pikinin de şiddeti kirli membranda azalmıştır. Temiz membranda yer alan piklerin çoğunluğu kirli membranda da yer almaktadır. Dolayısıyla GAK ilavesinin membranda kirlenmeyi azaltıcı yönde bir etkisinin olduğu söylenebilir. Yalnızca kirli membranda 1661 ve 1010 cm^{-1} pikleri oluşmuştur. Tespit edilen piklerden 1661 cm^{-1} piki Amid I ve 1010 cm^{-1} piki karbonhidratlarını göstermektedir.

Sıyrılmış membranda FTIR spektrumunun temiz membran spekturmuna ile büyük oranda benzerlik göstermektedir. Yalnızca 1037 cm^{-1} pikinde kayma gözlenmiş olup 924 cm^{-1} piki ise kaybolmuştur.

Çalışmalardan elde edilen veriler doğrultusunda GAK ilaveli olarak işletilen AnMBR sisteminde elde edilen membranda kirlenmenin protein ve karbonhidrat kaynaklı olduğu tespit edilmiştir. Kirli membranın yüzeyinin sıyrılması ile kek tabakasının tamamına yakının giderilebildiği de tespit edilmiştir. GAK ilavesiz koşullara ait kirli ve sıyrılmış membran ile kıyaslandığında, benzer şekilde protein ve karbonhidrat kaynaklı kirlenme görülmüş fakat GAK ilaveli koşula ait membranda kirlenmenin daha az meydana geldiği, kek tabakasının ise tamamına yakının giderilerek temiz membrana yakın bir seviyeye geldiği söylenebilir.

4.2.4.2. ESEM-EDX Analizi Sonuçları

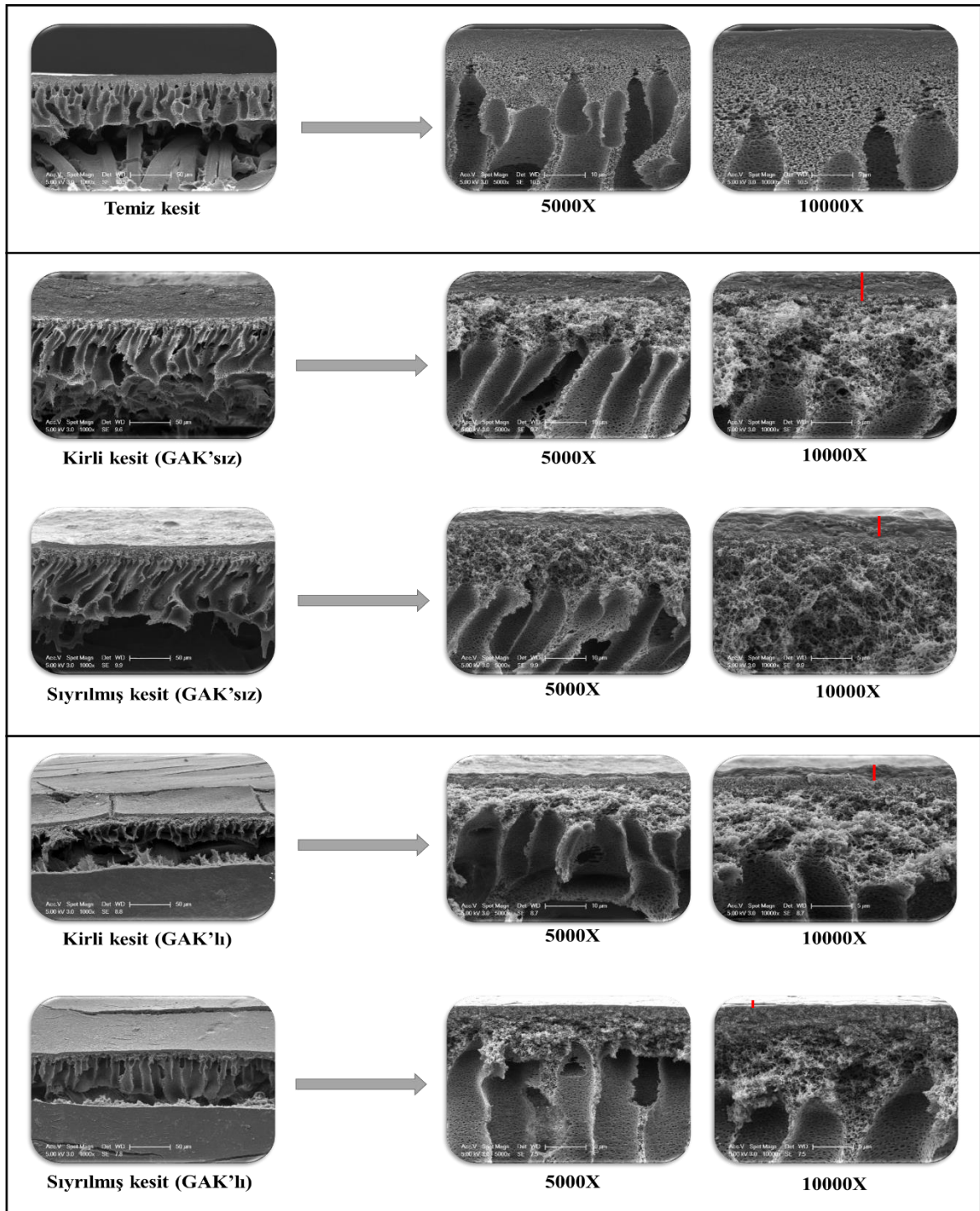
GAK ilaveli ve ilavesiz işletilen AnMBR'den çıkarılan kirli ve yüzeyi sıyrılmış membranlarda ESEM-EDX analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.56'da ÇY 60 gün koşullarında GAK ilavesiz ve ilaveli işletilen sistemden çıkarılan membranların fotoğrafları verilmektedir.



Şekil 4.56: Temiz, GAK ilavesiz ve GAK ilaveli kirli membranların fotoğrafları.

Şekil 4.56'dan da görüleceği üzere GAK ilavesiz ve ÇY 60 gün koşulunda işletilen sistemden çıkarılan membranda kek tabakasının yoğun olmadığı ve bazı bölgelerde aktif tabakanın kısmen görülebildiği tespit edilmiştir. Kek tabakasının sıyrılması ile aktif tabaka ortaya çıkmış olsa da bir miktar kirletici tabakanın membran yüzeyinde kaldığı görülmektedir. GAK ilaveli olarak işletilen sisteme ait membranda da benzer şekilde kek tabakasının yoğun olmadığı, bazı bölgelerde daha seyrek olduğu tespit edilmiştir. GAK ilaveli sistemden çıkarılan membranda kek tabakasının kolaylıkla sıyrılabilirdiği ve membranın temiz membranın görüntüsüne benzer olduğu görülmektedir.

Şekil 4.57'de ÇY 60 gün koşulunda GAK ilavesiz ve ilaveli olarak işletilen AnMBR sisteminden çıkarılan membranların kesitine ait ESEM görüntüleri yer almaktadır



Şekil 4.57: Temiz, kirli ve yüzeyi sıyrılmış membranların kesitine ait ESEM görüntüleri.

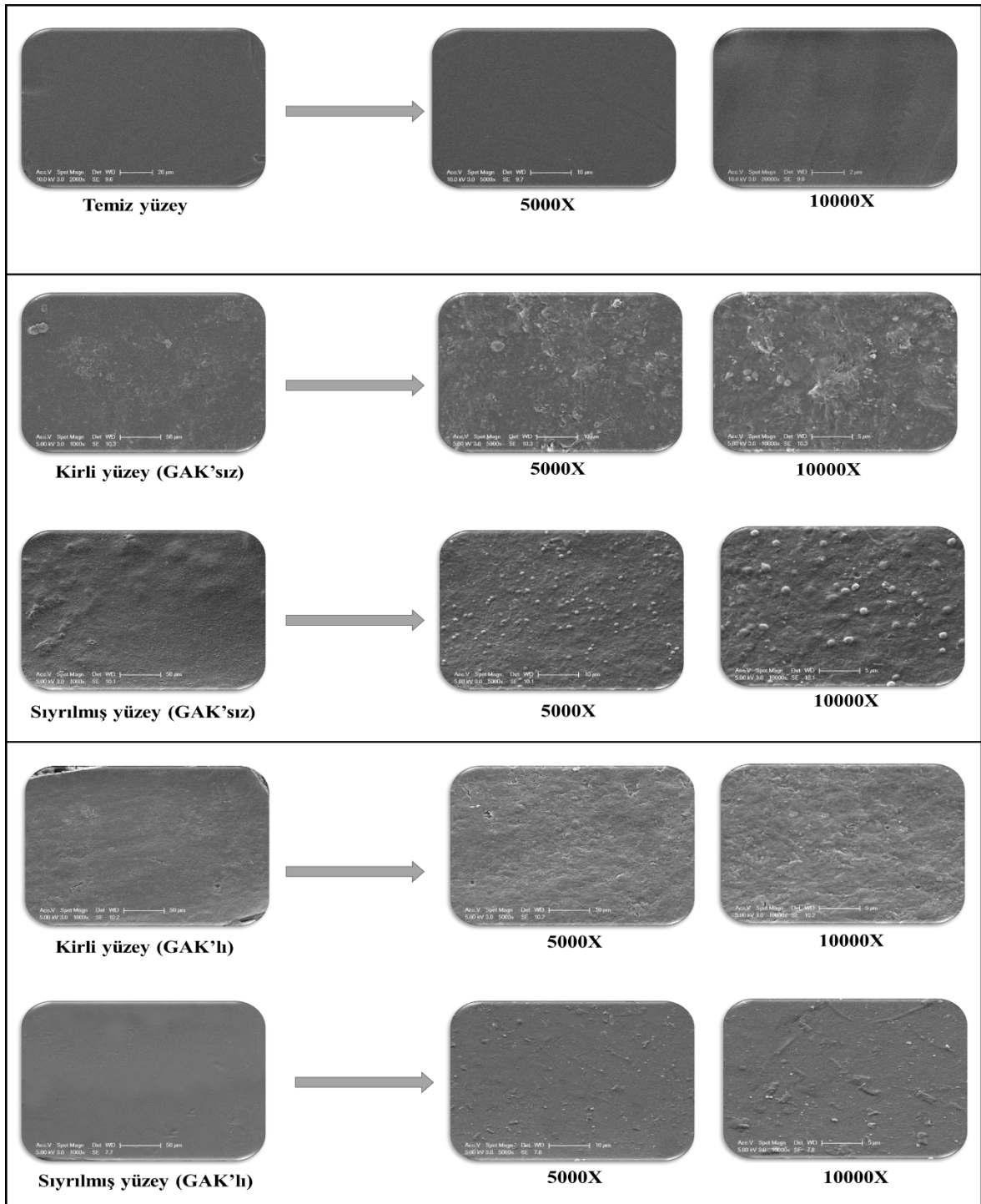
Şekil 4.57 incelendiğinde GAK ilavesiz koşullara ait kirli membran yüzeyinde kirlenmelerin birikmesi sonucunda kek tabakası oluşmuştur. 10000X büyütmesine ait görüntüleri incelendiğinde kirli membranların porları görülebilmektedir. Burada membran kirlenmesinde por tıkanmasından ziyade kek tabakası oluşumunun etkili olduğu söylenebilir. Yüzeyi

sıyrılmış membrana ait ESEM görüntüleri incelendiğinde kek tabakasının önemli bir kısmının sıyrılarak giderildiği ve tabaka kalınlığının önemli bir miktarda azaldığı görülmektedir.

GAK ilaveli olarak işletilen AnMBR sistemine ait kirli ve sıyrılmış membranlarda porlar net bir şekilde izlenmektedir. GAK ilavesiz membranlara göre hem kirli hem de sıyrılmış membranların yüzeyinde daha ince bir kek tabakasının oluştuğu görülmektedir. Ayrıca GAK ilaveli sıyrılmış membranda kek tabakası kalınlığı oldukça azalmıştır. GAK ilavesinin membran yüzeyindeki kek tabakasını azaltmada etkili olduğu söylenebilir.

Şekil 4.58’de ise ÇY 60 gün koşullarında GAK ilavesiz ve ilaveli işletilen AnMBR’den çıkarılan membranların yüzeyine ait ESEM görüntüleri yer almaktadır.



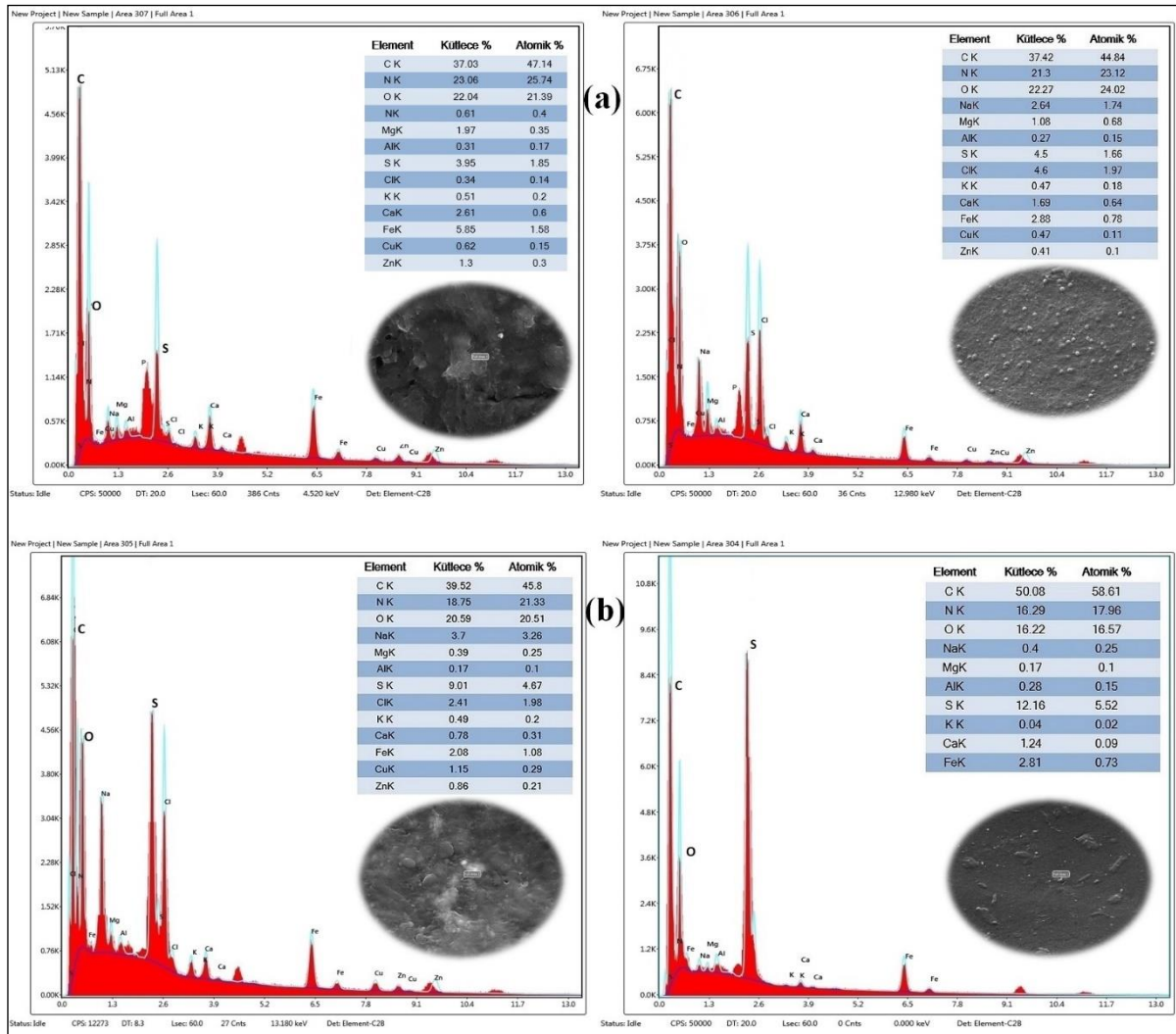


Şekil 4.58: Temiz, kirli ve yüzeyi sıyrılmış membranların yüzeyine ait ESEM görüntüleri.

Şekil 4.58’de GAK ilavesiz işletilen membranda kek tabakasının membran yüzeyine homojen olmayan bir biçimde dağılarak membran yüzeyini kapladığı ve sıyrılmaya ile de etkili bir şekilde giderilemediği görülmektedir. GAK ilaveli olarak işletilen kirli membranda ise kirlenmelerin membran yüzeyini kapladığı fakat GAK ilavesiz koşullardan farklı olarak kek tabakasının membran yüzeyine homojen bir biçimde dağıldığı görülmektedir. Kirli

membranın yüzeyinin sıyrılması ile birlikte kirletici tabakanın büyük bir kısmının giderildiği ve yüzeyinin temiz membrana benzer bir yapıya dönüştüğü tespit edilmiştir. ESEM analizinden elde edilen görüntülere dayanarak, GAK ilaveli ve ilavesiz sistemlerde işletilen membranlarda baskın kirlenme mekanizmasının kek tabakası oluşumu olduğu görülmüştür. Ayrıca GAK ilavesinin sistemde kek tabakası oluşumunu azalttığı ve fiziksel sıyırma ile etkili bir şekilde giderilebildiği görülmüştür.

Şekil 4.59’da GAK ilavesiz ve ilaveli koşullara ait kirli ve sıyrılmış membranların yüzeyinden elde edilen EDX spektrumları verilmektedir.



Şekil 4.59: Kirli ve sıyrılmış membranlara ait EDX spektrumları, (a) GAK ilaveli, (b) GAK ilavesiz.

Temiz PES membranda EDX spektrumunda elde edilen pikler ve kütlece oranları literatürde C (%60), O (%13.8), F (%13.4) ve S (%13.1) olarak verilmektedir (Kim ve diğ., 2018). GAK ilavesiz koşullara ait kirli membran yüzeyinde elde edilen EDX spektrumunda C, O, N, Fe, Na, Al, Mg, Cl, Cu, K, Ca, Zn, S elementleri yer almaktadır. Bu elementlerden C, O, N kütlece en fazla yüzdeye (sırasıyla %37, %23, %22) sahip elementlerdir. Bunların yanı sıra Fe, S, Ca, ve Mg elementleri (sırasıyla %5.8, %3.9, %2.6, %1.9) de diğer elementlere göre kütlece daha büyük bir yüzdeye sahiptir. Kirli membranda yüzeyde meydana gelen kirlenmeye bağlı olarak C ve S elementlerinin kütlece yüzdelerinde azalma meydana gelmiştir. Buna karşılık O ve N elementlerinin kütlece yüzdeleri artmıştır. Bu durum biyolojik kökenli kirlenmenin varlığını göstermektedir. Ayrıca kirli membranın EDX spektrumunda Ca, Mg, Fe gibi pozitif yüklü iyonların yer alması membranda inorganik kirlenmenin de varlığına işaret etmektedir. GAK ilavesiz koşula ait sıyrılmış membranın EDX spektrumunda kirli membrandaki elementlerin yer aldığı tespit edilmiştir. Bu elementlerden kütlece en yüksek yüzdeye C elementi (%37.4) sahip olup bu elementten sonra kütlece en yüksek başlıca elementler sırası ile O, N, Cl ve S (sırasıyla %22, %21, %4.6, %4.5) elementleridir. Sıyrılmış membranda N ve O elementlerine ait piklerin yer alması sıyırma ile biyolojik kökenli kirlenmenin tam olarak giderilemediğini göstermektedir. Fakat kirli membrana kıyasla kütlece yüzdeleri biraz daha düşük seviyede kalmıştır. Sıyrılmış membranda aynı zamanda inorganik maddelerin de membran yüzeyine tutunarak sıyırma ile giderilemediği düşünülmektedir. Sıyrılmış membranda S elementinin kütlece oranının bir miktar artması yüzeyin sıyırılması ile PES membranın aktif tabakasının ortaya çıktığını göstermektedir.

GAK ilaveli koşullara ait kirli membranın EDX spektrumunda C, O, N, Fe, Na, Al, Mg, Cl, Cu, K, Ca, Zn, S elementleri yer almaktadır. N, O, Fe ve Ca elementlerinin kütlece yüzdelerinde GAK ilavesiz membranlara göre azalma meydana gelmiştir. Bu durumda GAK ilavesi ile organik ve inorganik kökenli kirlenmenin bir miktar giderildiği söylenebilir. Kirlenmenin giderilmesi ile temiz membranın kimyasal yapısında yer alan C (%39.5) ve S (%9) elementlerin kütlece yüzdelerinde GAK ilavesiz koşullara göre artış meydana gelmiştir. GAK ilaveli sıyrılmış membranda kirli membranda yer alan Cu, Ca ve Zn elementlerine ait pikler kaybolmuştur. GAK ilavesiz koşullara ait kirli membrandan farklı olarak, GAK ilaveli kirli membranda inorganik kirlenmenin çok az seviyede olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca N, O elementlerinin kütlece yüzdeleri azalmış ve C, S elementlerinin kütlece yüzdeleri artmıştır. Bu

durumda GAK ilavesinin membran yüzeyinde gevşek bir kek tabakası oluşumuna sebep olduğu ve bu tabakanın sıyırılma ile büyük oranda giderilebildiği söylenebilir.

ESEM görüntüleri ve EDX spektrumlarına bakıldığında ÇY 60 gün koşullarında GAK ilavesinin membranda kek tabakası oluşumunu azalttığı, kek tabakasının sıyırılma ile kolaylıkla giderilebildiği tespit edilmiştir.

4.2.4.3. Zeta Potansiyeli Sonuçları

Membranların yüzeyinde biriken organik ve inorganik kirleticilerin belirlenmesi amacıyla kirli ve sıyırılmış membran yüzeyinde zeta potansiyeli analizi yapılmıştır. Temiz membran, GAK ilavesiz ve ilaveli koşullara ait kirli ve sıyırılmış membranların pH 7'deki zeta potansiyeli sonuçları Tablo 4.10'da verilmektedir.

Tablo 4.10: Membranlara ait zeta potansiyeli sonuçları.

Membran	Zeta Potansiyeli (mV)
Temiz	-38
ÇY 60 gün kirli (GAK ilavesiz)	+14
ÇY 60 gün sıyırılmış (GAK ilavesiz)	-8
ÇY 60 gün kirli (GAK ilaveli)	+1
ÇY 60 gün sıyırılmış (GAK ilaveli)	-35

Tablo 4.10'da görüldüğü gibi temiz membran yüzeyi negatif yüklüdür (-38 mV). GAK ilavesiz kirli membran yüzeyinin zamanla pozitif yüklü kirletici tabaka ile kaplanması nedeniyle zeta potansiyeli değeri pozitif yönde (+14 mV) artış göstermiştir. Membran yüzeyinin sıyırılması ile kek tabakasındaki pozitif yüklü kirleticiler sıyırılmış ve membranın zeta potansiyelinde negatif değer olarak -8 mV değerine ulaşmıştır.

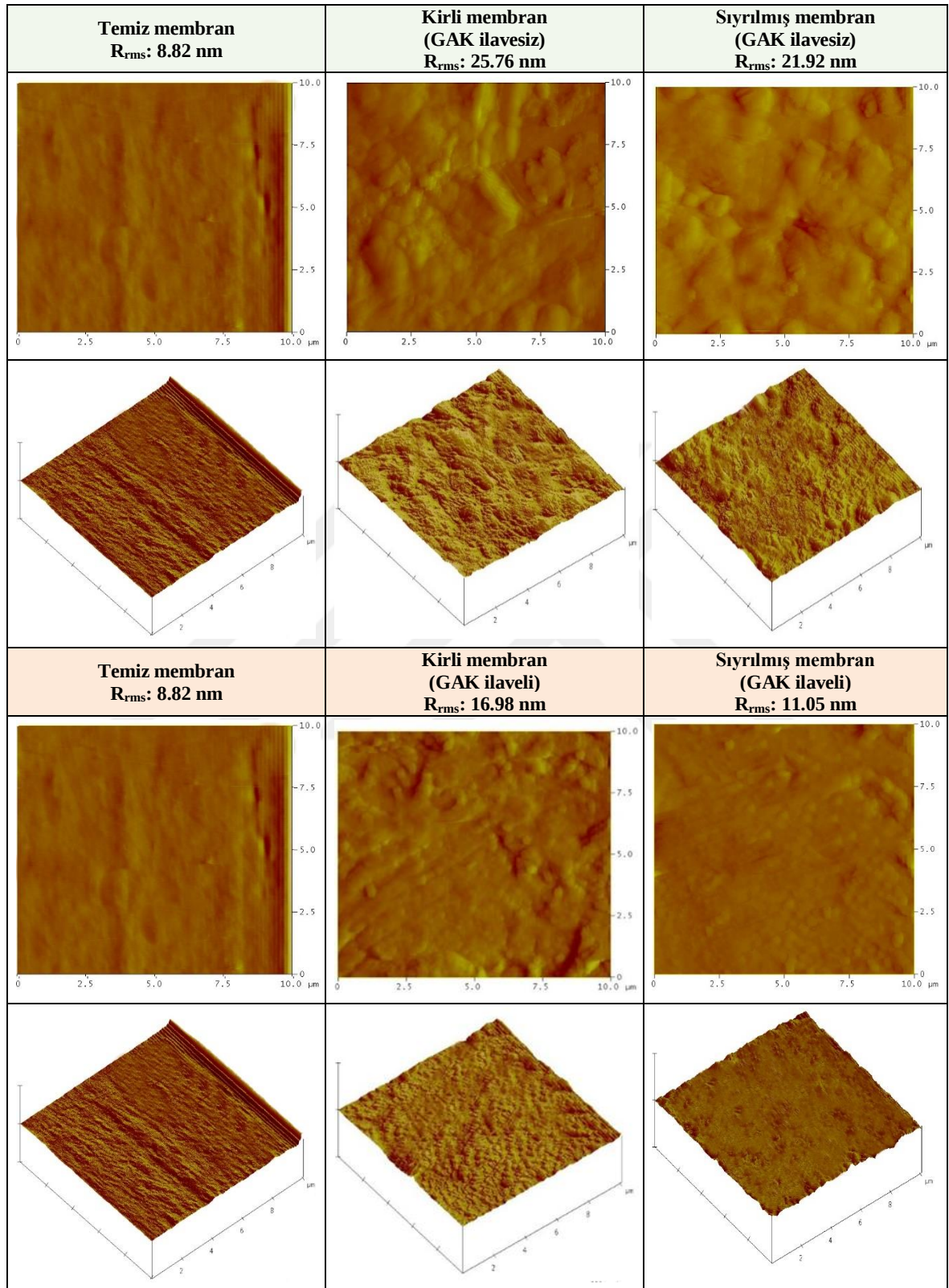
GAK ilaveli koşullara ait kirli membranda tespit edilen zeta potansiyeli değerine bakıldığında yüzeyin pozitif yüklü kirleticilerle kaplanması sonucunda +1 mV değeri tespit edilmiştir. Sıyırma neticesinde ise kirletici tabakaların önemli bir kısmı giderilmiş ve temiz membrana yakın bir zeta potansiyeli değeri (-35 mV) elde edilmiştir.

Temiz, GAK ilavesiz ve GAK ilaveli koşullara ait kirli membranların zeta potansiyeli değerleri karşılaştırıldığında, negatif yüklü temiz membranın (-38 mV) yüzeyinin pozitif yüklü kirleticilerle kaplanması nedeniyle yüzey yüklerinin pozitif değerler aldığı belirlenmiştir. GAK ilavesiz ve GAK ilaveli koşullarda sıyırma ile membranın yüzey yükü

sırası ile -8 mV ve -35 mV bulunmuştur. Membran yüzeyindeki kirleticilerin fiziksel olarak sıyırılması sonucunda membran yüzeyi negatif yüklenmiştir. GAK ilavesiz membran yüzeyinin kirlenme sonucunda pozitif yüzey yükü (+14 mV) ile yüklenmesinde atıksudaki pozitif yüklü inorganik kirleticilerin (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+3} , Cu^{+2} ve Zn^{+2}) etkili olduğu düşünülmektedir. Bu kirleticiler ESEM-EDX ölçümlerinde de membran yüzeyinde tespit edilmiştir. GAK ilaveli membran yüzeyinde ise membran yüzeyi daha düşük düzeyde pozitif (+1 mV) yükle yüklenmiştir. GAK ilavesi ile membran yüzeyinde biriken pozitif yüklü kirleticilerin (Fe^{+3} , Zn^{+2} ve Cu^{+2}) kütlece yüzdelерinde meydana gelen azalmanın (Şekil 4.56) pozitif yük miktarını azalttığı düşünülmektedir. Kirli membranların yüzeyinin pozitif yüklenmesinin bir diğer sebebinin de kek tabakasında proteinlere ait pozitif yüklü amino gruplarının yer alması olduğu söylenebilir (Liu ve diğ., 2018; Kaya ve diğ., 2019). GAK ilavesiz ve ilaveli membranlarda yüzeyin fiziksel olarak sıyırılması ile yüzey yükleri kirli membranlara göre negatif yönde artarak sırasıyla -8 mV ve -35 mV olarak bulunmuştur. Bu durum sıyırma ile membran yüzeyindeki pozitif yüklü kirleticilerin giderildiğini göstermektedir. Özellikle GAK ilaveli sıyırılmış membranda yüzey yükünün temiz membranın değerine oldukça yakın olduğu belirlenmiştir.

4.2.4.4. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) Analizi Sonuçları

AFM ölçümleri membran yüzeyinde meydana gelen kirlenmenin değerlendirilmesi amacıyla temiz mambranda, GAK ilavesiz ve ilaveli koşullar için kirli ve yüzeyi sıyırılmış membranlarda gerçekleştirilmiştir. Temiz, kirli ve yüzeyi sıyırılmış membranlara ait AFM görüntüleri Şekil 4.60'da verilmektedir.



Şekil 4.60: Temiz, kirli ve sıyırılmış membrana ait AFM görüntüleri.

AFM görüntülerinden görüldüğü üzere GAK ilavesiz koşula ait kirli membran yüzeyinde kek tabakasının birikimi nedeniyle kirli membranın yüzeyi oldukça pürüzlü hale gelmiştir. Sıyırma ile yüzey pürüzlülüğünde bir miktar azalma meydana gelmiştir. GAK ilaveli koşullara ait membranda yüzeyin kirletici madde ile kaplanması sonucu pürüzlü hale gelmiş fakat GAK ilavesiz koşullara kıyasla pürüzlülük artışı daha az olmuştur. Sıyırma ile membranının pürüzlülüğü temiz membrana yakın bir seviyeye ulaşmıştır.

GAK ilavesiz koşullarda işletilen AnMBR sisteminden çıkarılan kirli ve sıyırılmış membranda yüzeyin kirleticilerle kaplanması nedeniyle R_{rms} değeri 8.82 nm'den 25.76 nm değerine yükselmiş sıyırma neticesinde bu değer 21.92 nm'ye kadar düşmüştür. Kirli membranın yüzeyinin mekanik olarak sıyırılması ile birlikte yüzey pürüzlülüğünün bir miktar azaldığı görülmektedir. GAK ilaveli olarak işletilen sistemden çıkarılan kirli membranda ise R_{rms} değeri GAK ilaveli kirli işletilen sisteme ait membrana kıyasla daha düşüktür. Kirli membranda R_{rms} değeri 16.98 nm iken sıyırma ile bu değer 11.05 nm'ye düşmüştür. GAK ilavesinin ve sıyırma işlemlerinin yüzey pürüzlülüğünü azaltmada etkili olduğu belirlenmiştir. kek tabakasının düzenli olarak fiziksel sıyırılması neticesinde daha pürüzsüz bir yüzey olduğu gözlemlenmiştir. Membranda yapılan ESEM (Şekil 4.54) ve AFM ölçümleri neticesinde GAK ilaveli olarak işletilen koşullarda elde edilen membranlarda GAK ilavesinin yüzeyde kek tabakası oluşumunu azalttığı ve daha pürüzsüz bir yüzey oluşturduğu söylenebilir.

4.2.3.5. Temas Açısı Ölçümü Sonuçları

GAK ilavesiz ve GAK ilaveli olarak işletilen AnMBR sisteminde reaktörden çıkarılan membranlarda temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiş ve temiz membranın temas açısı ile karşılaştırılmıştır. Farklı koşullara ait membranlarda ölçülen temas açısı değerleri Tablo 4.11'de verilmektedir.

Tablo 4.11: Membranlara ait temas açısı değerleri.

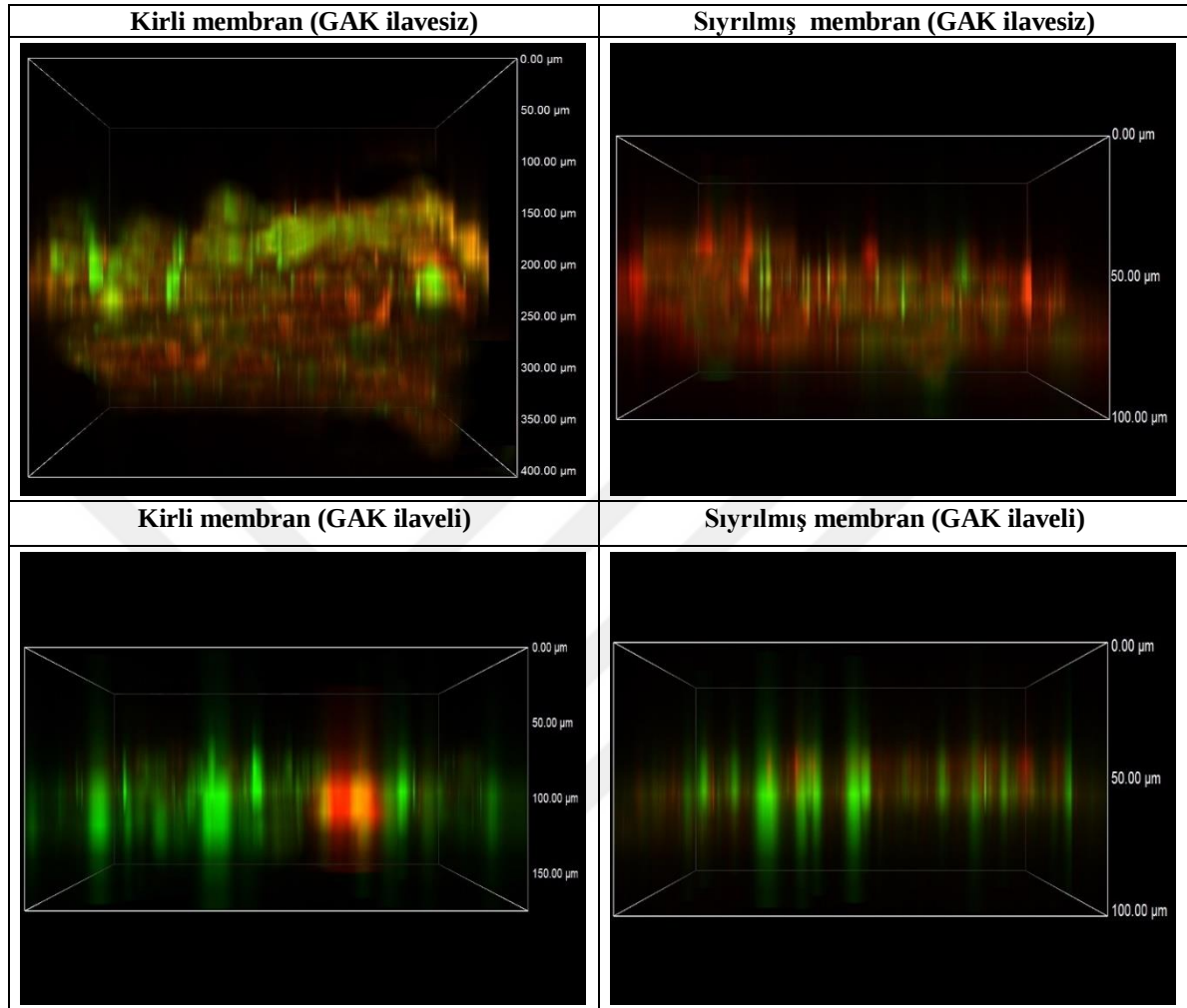
Membran	Temas açısı (θ°)
Temiz	49
Kirli (GAK'sız)	59
Sıyırılmış (GAK'sız)	53
Kirli (GAK'lı)	55
Sıyırılmış (GAK'lı)	50

Tablo 4.11’de verilen tablodaki veriler incelendiğinde GAK ilavesiz koşullar altında elde edilen kirli membranda yüzeyinin kirletici maddelerle kaplanması sonucu yüzeyindeki temas açısı değerinde artış meydana gelmiştir. Kirli membranın yüzeyini sıyırılması ile temas açısı değerinde bir miktar azalma meydana gelmiştir.

GAK ilaveli koşul altında elde edilen kirli membranda kirlenme ile temas açısı değeri bir miktar artmış fakat yüzeyinin sıyırılması ile temiz membrana yakın bir değere ulaşmıştır. GAK ilavesi ile hem kirli membranda hem sıyırılmış membranda GAK ilavesiz koşullara kıyasla daha düşük temas açısı değerleri elde edilmiştir. GAK ilavesi ile membran yüzeyindeki kirleticilerin kolayca sıyırılabilmesi sağlanmıştır.

4.2.4.6. Konfokal Mikroskop Analizi Sonuçları

GAK ilavesiz ve ilaveli koşullarda membranda oluşan biyofilm tabakasının kalınlığının ve biyolojik canlılığın tespit edilmesi amacıyla kirli ve yüzeyi sıyırılmış membranlarda konfokal mikroskop analizi yapılmıştır. Kirli ve sıyırılmış membranlara ait konfokal mikroskop görüntüleri Şekil 4.61’de verilmektedir.



Şekil 4.61: Kirli ve yüzeyi sıyrılmış membranlara ait konfokal mikroskopi görüntüleri.

Şekil 4.61’de verilen şekilde GAK ilavesiz koşula ait kirli membranda biyofilm tabakasının kalınlığı 270 μm ’ye kadar ulaştığı belirlenmiştir. Kirli membranda ölü hücrelerin kek tabakasının altında daha yoğun olduğu görülmektedir. Yüzeyi mekanik olarak sıyrılan membranda ise biyofilm tabakasının kalınlığının 79 μm seviyesine kadar düştüğü tespit edilmiştir. GAK ilavesiz koşula ait membranda yüzeyin sıyrılması ile birlikte membran yüzeyindeki ölü hücrelerin giderilemediği belirlenmiştir.

GAK ilaveli koşuldaki kirli membrana ait konfokal görüntüsü incelendiğinde biyofilm tabakasının kalınlığının 87 μm ’ye düştüğü tespit edilmiştir. Membran yüzeyindeki biyofilm tabakasında canlı hücrelerin çokluğu dikkati çekmektedir. Kirli membranın yüzeyinin sıyrılması ile 61 μm ’ye düştüğü görülmüştür.

Konfokal görüntüleri incelendiğinde GAK ilavesi ile hem kirli membranlarda hem sıyrılmış membranlarda biyofilm tabaka kalınlığında büyük bir azalma meydana geldiği tespit edilmiştir.

4.2.5. GAK İlaveli AnMBR Sistemi ile Elde Edilen Süzüntünün Sulama Suyu Olarak Kullanımı

Çalışmanın bu bölümünde, ÇY 60 gün GAK ilaveli koşullar altında elde edilen arıtılmış atıksuyun sulama suyu olarak kullanılabilirliği değerlendirilmiştir. Değerlendirme yapılırken ülkemizde Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (SKKY) Atıksu Arıtma Tesisleri Teknik Usuller Tebliği'nde belirlenen arıtılmış atıksuların sulama suyu olarak kullanım kriterleri esas alınmıştır. Aşağıda, tez çalışmasında AnMBR sisteminde arıtma sonucunda elde edilen suyun kalitesi ile tebliğde yer alan tablolardaki kalite parametreleri karşılaştırılarak sonuçlar verilmiştir.

Tebliğde yer alan “sulamada geri kullanılacak arıtılmış atıksuların sınıflandırılması” tablosundaki (Tablo E7.1) geri kazanılmış suyun kalitesi ile çalışmada elde edilen arıtılmış atıksuyun kalitesi Tablo 4.12’de karşılaştırılmıştır.

Tablo 4.12: AnMBR süzöntü suyu kalitesinin geri kazanılmış suyun kalitesi ile karşılaştırılması.

Geri kazanılmış suyun kalitesi	AnMBR süzöntüsü	Sulamada geri kullanılacak arıtılmış atıksuyun sınıfı	
		Sınıf A	Sınıf B
pH	8.2	6-9	6-9
BOİ ₅ (mg/L)	<15	< 20	< 30
Askıda katı madde (mg/L)	0	<5	< 30
Fekal koliform (adet/100 mL)	0	0	< 200

Tablo 4.12’de SKKY Atıksu Arıtma Tesisleri Teknik Usuller Tebliği’nde verilen sulamada geri kullanılacak arıtılmış atıksuların sınıfı ile AnMBR sisteminde elde edilen süzöntü değerleri kıyaslandığında, süzöntü Sınıf A kategorisinde yer almaktadır. Elde edilen süzöntü ile tebliğde Tablo E7.1’de belirtilen tarımsal ve kentsel alanların sulanmasında belirtilen “Yüzeysel ve yağmurlama sulama ile sulanan ve ham olarak direkt olarak yenilebilen ve her tür gıda ürünü, her türlü yeşil alan sulaması (Parklar, golf sahaları vb.)” kriterlerine uygun olduğu söylenebilir.

Tebliğde yer alan ve sulama suyunun kimyasal kalitesinin değerlendirilmesi için kullanılan tabloda (Tablo E7.2) belirtilen kriterler ile AnMBR sisteminde elde edilen süzüntünün kalitesinin kıyaslanması Tablo 4.13'te verilmektedir.

Tablo 4.13: AnMBR süzöntü suyu kalitesinin sulama suyunun kimyasal kalitesi ile karşılaştırılması.

Parametre	AnMBR süzöntüsü	Kullanımında zarar derecesi		
		Yok (I. Sınıf su)	Az-Orta (II. Sınıf su)	Tehlikeli (III. Sınıf su)
İletkenlik ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	6000	< 700	700–3000	>3000
Toplam çözünmüş madde (mg/L)	3600	< 500	500–2000	>2000
Sodyum Adsorbsiyon oranı (SAR_{rad})	0.22	$\text{EC} \geq 0.7$	0.7–0.2	< 0.2
0–3		≥ 1.2	1.2–0.3	< 0.3
3–6		≥ 1.9	1.9–0.5	< 0.5
6–12		≥ 2.9	2.9–1.3	< 1.3
12–20		≥ 5.0	5.0–2.9	< 2.9
20–40				
Sodyum (Na) (mg/L)	28.6	< 3	3–9	>9
Yüzey sulaması		< 70	>70	
Damlatmalı sulama				
Klorür (Cl^-) (mg/L)	1800	<140	140–350	>350
Yüzey sulaması		<100	>100	
Damlatmalı sulama				
Bor (B) (mg/L)	0.67	<0.7	0.7–3.0	>3.0

Çalışmada elde edilen AnMBR süzöntü suyunun kalitesi sulama suyunun kimyasal kalitesi ile karşılaştırıldığında bor, sodyum (damlatmalı sulama durumunda) ve SAR parametreleri açısından I. Sınıf sulama suyu sınıfına girse de iletkenlik, toplam çözünmüş madde ve klorür parametreleri göz önüne alındığında elde edilen süzöntü suyu III. Sınıf sulama suyu kategorisine girmektedir.

Tablo 4.14'te tebliğde Tablo E7.7'de verilen sulama sularında izin verilebilen maksimum ağır metal ve toksik elementlerin konsantrasyonları ile süzöntü suyunun karşılaştırılması verilmektedir.

Tablo 4.14: AnMBR süzöntü suyu kalitesinin sulama sularındaki maksimum ağır metal ve toksik elementlerin konsantrasyonları ile karşılaştırılması.

Parametre	AnMBR süzöntüsü	İzin verilebilen maksimum ağır metal ve toksik element konsantrasyonları	
		Her türlü zeminde sürekli sulama yapılması durumunda sınır değerler (mg/L)	pH 6.0–8.5 arası olan killi zeminlerde 24 yıldan daha az sulama yapıldığında, (mg/L)
Alüminyum (mg/L)	0.105	5.0	20.0
Arsenik (mg/L)	0.003	0.1	2.0
Berilyum (mg/L)	0.0000096	0.1	0.5
Kadmiyum (mg/L)	0.00002	0.01	0.05
Krom (mg/L)	0.066	0.1	1.0
Kobalt (mg/L)	0.014	0.05	5.0
Bakır (mg/L)	0.066	0.2	5.0
Florür (mg/L)	<0.2	1.0	15.0
Demir (mg/L)	0.36	5.0	20.0
Kurşun (mg/L)	0.0016	5.0	10.0
Lityum (mg/L)	0.004	2.5	2.5
Manganez (mg/L)	0.016	0.2	10.0
Molibden (mg/L)	0.002	0.01	0.05
Nikel (mg/L)	<0.0005	0.2	2.0
Selenyum (mg/L)	Saptanmadı	0.02	0.02
Vanadyum (mg/L)	0.004	0.1	1.0
Çinko (mg/L)	0.025	2.0	10.0

Tablo 4.14’te AnMBR sisteminde elde edilen süzöntü suyundaki toksik element konsantrasyonları ile tablîğde yer alan sınır değêrler kıyaslandığıında süzöntüdeki elementlerin konsantrasyonlarının tebliğde yer alan sınır değêrlerin oldukça altında kaldığı belirlenmiştir. Sonuç olarak elde edilen bu süzöntü suyunun her türlü zeminde sürekli sulama yapılmasına uygun olduğu söylenebilir.

AnMBR sisteminde ÇY 60 gün ve GAK ilaveli koşullar altında elde edilen süzöntü suyunun sulama suyu olarak kullanılabilirliği değêrlendirildiğinde, Sınıf A ve III. Sınıf sulama suyu özelliğini taşımaktadır. SKKY, Atıksu Arıtma Tesisleri Teknik Usuller Tebliği’nde yer alan tablolarda (E7.3–7.6) çeşitli bitki türlerinin bor, sodyum, klorür ve çözünmüş madde hassasiyeti göz önüne alındığında elde edilen süzöntü suyunun arpa, pamuk, şeker pancarı, kuşkonmaz, hurma ve bermuda çimi sulamasına uygun olduğu görölmektedir. Ayrıca bu süzöntü suyunun park, bahçe, golf sahası vb. alanlarının sulanması amacıyla kullanıma uygun olduğu tespit edilmiştir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada şekerleme endüstrisi atıksuyunun AnMBR sisteminde arıtımı ve membran kirlenme mekanizmaları araştırılmıştır. Bu kapsamda OYH'nin, kritik akının, çamur yaşının ve GAK ilavesinin AnMBR sisteminin arıtma performansı ve filtrasyon performansı üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Ayrıca elde edilen süzöntünün sulama suyu olarak kullanımı değerlendirilmiştir. Çalışmada arıtma performansı KOİ giderimi, metan üretimi, bakteriyel ve arkeal komünite değişimleri (OYH çalışmasında) ve biyokütle konsantrasyonu değişimleri ile izlenmiştir. Filtrasyon performansı ise akı, basınç değişimleri, EPS/SMP konsantrasyonu, hidrofobisite, viskozite ve boyut dağılımı değişimi ile takip edilmiştir. Membran kirlenme mekanizmalarının araştırılmasında FTIR, ESEM-EDX, AFM, konfokal mikroskop, zeta potansiyeli (OYH ve ÇY aşamalarında) ve temas açısı, ölçümleri kullanılmıştır. Tez çalışmasında elde edilen sonuçlar ilgili bölümler halinde aşağıda verilmiştir.

1. Tez çalışmasının ilk bölümü, sonsuz çamur yaşında farklı OYH değerlerinde AnMBR sisteminin işletilmesini ve işletme sonunda sistemden çıkarılan kirli membranda otopsi analizleri ile kirlenme mekanizmalarının değerlendirilmesini içermektedir. Ayrıca, bu aşamada kritik akı da belirlenerek AnMBR sistemi kritik akı altında farklı akı değerlerinde işletilmiştir.

Sonsuz çamur yaşında işletilen AnMBR'nin arıtma performansının değerlendirilmesi;

Sonsuz çamur yaşında farklı OYH değerlerinde (1.1, 2.2, 4.4, 6.6 ve 7.9 kg KOİ/m³·gün) reaktör ve süzöntüdeki KOİ değişimi incelendiğinde (Şekil 4.2) en yüksek OYH değeri olan 7.9 kg KOİ/m³·gün koşulunda KOİ konsantrasyonu reaktörde 750 mg/L ve süzöntüde 160 mg/L olarak belirlenmiştir. Bütün OYH değerlerinde yüksek KOİ giderim verimleri (%99) elde edilerek yüksek kaliteli süzöntü elde edilmiştir. Literatürde de AnMBR ile çeşitli gıda atıksularının arıtımında da %99'lara varan KOİ giderim verimleri elde edilmiştir (Chen ve diğ., 2016; Basset ve diğ., 2016; Dereli ve diğ., 2019).

AnMBR sisteminde OYH artışı ile birlikte üretilen metan miktarı (1.2–6.8 L) artmış olmasına rağmen biyogazın metan yüzdesi OYH 4.4 kg KOİ/m³·gün'den (%80) sonra bir miktar düşüş göstermiştir. OYH 6.6 ve 7.9 kg KOİ/m³·gün koşullarında %70 seviyelerinde gerçekleşmiştir

(Şekil 4.3). Berardino ve diğ., (2000), tarafından şekerleme atıksuyunun arıtımı neticesinde üretilen biyogazın metan içeriği %84–%89 olarak belirlenmiştir. Literatürde, Beal ve diğ., (2000) tarafından şekerleme endüstrisi atıksuyunun arıtımında OYH'nin artmasıyla üretilen metanın teorik metana oranında düşüş kaydedilmiştir. Çalışmada yapılan NGS analiz ile bakteriyel değişimle beraber arkeal komünitedeki değişim değerlendirildiğinde, OYH artışı ile birlikte asetat üreten bakteriyel türler artmış, bununla birlikte asetattan metan üreten arkea türleri de artış göstermiştir. Anaerobik ortamda üç ana metan üretim süreci bulunmaktadır; bunlardan ilki ve metan üretiminin %70'inin gerçekleştiği asetik asitten metan üretimidir. Diğer süreç ise hidrojen ve karbondioksitten metan üretimidir ve metan üretiminin %30'unu teşkil etmektedir. Son olarak metilotrofik metanojenez süreci ile metan üretilmektedir (Conrad ve diğ., 2010). Çalışmanın başlangıcında çamurun temin edildiği arıtma tesisindeki işletme koşullarından kaynaklı baskın olarak hidrojen ve karbondioksit üreten bakteriler mevcut iken, bu dönemde metan üretiminin karbondioksit ve hidrojenden olduğu düşünülmektedir. Çalışmada kullanılan sistemin optimum koşullar altında işletilmesi ve OYH artışı ile birlikte artan substrat konsantrasyonu asetat üretimini de arttırmış ve bu aşamada üretilen metanın bir miktarının hidrojenden, çoğunluğunun ise asetattan üretildiği düşünülmektedir. Hidrojen üreten bakterilerin (*Firmicutes* şubesi) aşı çamurunda baskın olmasıyla birlikte, asetattan üretilen metana kıyasla (-31 kJ/mol), hidrojen ve karbondioksitten üretilen metanın daha yüksek serbest enerji salınımı nedeniyle (-135 kJ/mol) elde edilen biyogazın metan oranının OYH 4.4 kg KOİ/m³.gün koşullarına kadar %80 seviyelerine ulaşmasında etkili olabileceği düşünülmektedir (Speece, 1996). OYH değeri arttıkça asetattan metan üretimi gerçekleşmiştir. Aşı çamurunda *Methanomicrobiales*'in baskın olduğu (%95.6) ve bu aşamada sistemde karbondioksit ve hidrojenden metan üretildiği düşünülmektedir. *Methanosarcinales* karbon kaynağı olarak hidrojeni de kullanabilmektedir fakat yüksek asetat konsantrasyonunda baskın duruma geçerek metan üretimini gerçekleştirmektedir. Çalışmada yüksek asetat konsantrasyonlarında *Methanosarcinales*'in de üreme hızının arttığı belirtilmektedir (He ve diğ., 2018). Çalışmada OYH değerinin artması ile birlikte sistemde üretilen asetatların da artması neticesinde *Methanosarcinales*'in %2.9'dan %41.8 seviyesine ulaştığı düşünülmektedir.

Çalışılan farklı OYH değerlerinde işletilen AnMBR sisteminden elde edilen süzüntülerde pH değeri ve alkalinite konsantrasyonu besleme atıksuyuna göre daha yüksek değerlerde tespit edilmiştir (Şekil 4.10). Protein gibi azotlu organik bileşiklerin anaerobik parçalanması sonucu

meydana gelen amonyumun, karbondioksit ile reaksiyonu sonucu oluşan amonyum bikarbonat alkalinite ve pH'yı yükseltmektedir (Speece, 1996). Süzüntüdeki besleme atıksuyuna göre daha yüksek pH ve alkaliniteye bu durumun sebep olabileceği düşünülmektedir.

Farklı OYH koşullarında yapılan çalışmalarda OYH arttıkça reaktördeki UYA konsantrasyonları da artarak 59–164 mg/L asetik asit aralığında tespit edilmiştir (Şekil 4.12). Reaktördeki UYA konsantrasyonu artışının metan üretiminde yavaşlamaya sebep olduğu bilinmektedir (Khan ve diğ., 2016). Literatürde AnMBR sistemlerinin verimli işletilmesi için reaktördeki UYA konsantrasyonlarının 1500–2400 mg/L aralıkta olması tavsiye edilmektedir (Öztürk ve diğ., 1999; Wang ve diğ., 2009). Bu çalışmada da reaktördeki UYA konsantrasyonlarının söz konusu değerden oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir

AnMBR sisteminde farklı OYH (1.1, 2.2, 4.4, 6.6 ve 7.9 kg KOİ/m³·gün) koşulları altında yapılan çalışmalarda OYH arttıkça AKM, UAKM konsantrasyonları ve UAKM/AKM oranı da artış göstermiştir. UAKM/AKM oranı OYH 1.1 kg KOİ/m³·gün koşulunda %68 seviyelerinde iken OYH 7.9 kg KOİ/m³·gün koşulunda UAKM/AKM oranı %77 olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.14). OYH değeri arttıkça giderilen KOİ başına üretilen biyokütle miktarı da artmıştır. Her bir OYH değeri için bu değerleri sırası ile 0.015, 0.019, 0.019, 0.022 ve 0.023 g UAKM/g KOİ olarak tespit edilmiştir. En yüksek artış OYH 6.6 kg KOİ/m³·gün koşulunda meydana gelmiştir. UAKM/AKM oranının ve giderilen KOİ başına üretilen biyokütle konsantrasyonundaki artışın artan OYH değerine bağlı olarak biyokütle başına düşen besi maddesi konsantrasyonunun da artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Chen ve diğ., 2016; Lei ve diğ., 2018).

Sonsuz çamur yaşında işletilen AnMBR'nin filtrasyon performansının değerlendirilmesi;

Sonsuz çamur yaşında farklı OYH değerlerinde reaktörde EPS ve SMP konsantrasyonunun değişimi incelendiğinde (Şekil 4.20) OYH artışı ile birlikte reaktörde artan biyokütle konsantrasyonuna bağlı olarak toplam EPS ve SMP konsantrasyonlarında da artış görülmüştür. Literatürde yüksek çamur yaşlarında çalışılmasının OYH artışı ile birlikte EPS ve SMP konsantrasyonlarında artışa sebep olduğu belirtilmektedir (Huang ve diğ., 2011; Skouteris ve diğ., 2012). Bu çalışmada da EPS ve SMP konsantrasyonlarının artışında bu durumun etkili olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, çalışılan OYH değerlerinde reaktördeki EPS

ve SMP'lerin protein konsantrasyonları karbonhidrat konsantrasyonlarına göre daha yüksek bulunmuştur. Artan OYH değerleri ile 247 günlük işletim süresi boyunca reaktörde SMP_c ve EPS_c (SMP_c : 9–16 mg/L; EPS_c : 1.3–5.1 mg/g UAKM) konsantrasyonlarında önemli bir değişim gözlenmezken protein konsantrasyonları artış göstermiştir (SMP_p : 6–52 mg/L; EPS_p : 1.6–32 mg/g UAKM). Proteinlerin hidrolizinin karbonhidratlara göre yavaş gerçekleşmesinin proteinlerin reaktörde özellikle EPS_p formunda birikimine yol açtığı düşünülmektedir (Mahmoud ve diğ., 2004; Chen ve diğ., 2017). Ayrıca membran kek tabakasında yapılan EPS ve SMP analizleri sonucunda EPS_p konsantrasyonlarının kek tabakasında (28.8 mg/g UAKM) reaktöre (32 mg/g UAKM) göre bir miktar daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bu duruma sistemde periyodik olarak yapılan süzüntü ile geri yıkamanın etkili olduğu düşünülmektedir (Habib ve diğ., 2017)

Sonsuz çamur yaşında farklı OYH değerlerinde artan OHY değerleri ile viskozite (18–68 cp) artış göstermiştir. Bu duruma artan OYH ile birlikte artış gösteren reaktördeki biyokütle ve EPS konsantrasyonunun neden olduğu düşünülmektedir (Meng ve diğ., 2006; Li ve Yang, 2007; Lin ve diğ., 2014). Aynı şekilde OYH artışı ile birlikte reaktördeki hidrofobisite (%31–%64) değerleri artmıştır (Şekil 4.21). Literatürde özellikle EPS'teki proteinlerin çamurun hidrofobisitesi üzerinde etkili bir parametre olduğu belirtilmektedir (Durmaz ve Sanin 2003; Meng ve diğ. 2006). Hidrofobisitedeki artışın OYH ile birlikte artan EPS konsantrasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Sonsuz çamur yaşında farklı OYH değerlerinde çamurdaki boyut dağılımları (18–25 μm) incelendiğinde; boyut dağılımları ham çamura (498 μm) göre azalma göstermiştir (Şekil 4.22). Literatürde sürekli karıştırma, çamurun sürekli olarak devir daim edilmesi gibi işlemlerin boyut dağılımını azalttığı belirtilmektedir (Chen ve diğ., 2016; Kaya ve diğ., 2017). OYH artışı ile birlikte reaktördeki çamurun boyut dağılımında az da olsa artış meydana gelmiştir. Bu duruma OYH artışı ile artan EPS konsantrasyonlarının sebep olduğu düşünülmektedir (Chae ve diğ. 2006; Xie ve diğ., 2010).

Sonsuz çamur yaşında işletilen AnMBR sisteminde OYH değeri arttıkça ortalama TMP değerleri (544–659 mbar), dP/dt oranı (13–26 mbar/dak.) ve toplam filtrasyon dirençleri de (4.72×10^{13} – $8 \times 10^{13} m^{-1}$) artış göstermiştir (Şekil 4.15–4.16). Literatürde, OYH artışı ile birlikte atıksu içerisindeki çözünmüş, partiküler madde ve biyokütle konsantrasyonları artışının membranda kirlenmeyi artırarak TMP değerinin, basınç artış hızının ve filtrasyon

dirençlerinin artmasına yol açtığı belirtilmektedir (Trussell ve diğ., 2006; Boonyungyuen ve diğ., 2014, Chen ve diğ., 2017). OYH'ye bağlı olarak filtrasyon direnç türleri incelendiğinde; düşük OYH'lerde (1.1, 2.2, 4.4 kg KOİ/m³·gün) por direncinin, yüksek OYH'lerde (6.6 ve 7.9 kg KOİ/m³·gün) ise kek direncinin baskın olduğu belirlenmiştir (Tablo 4.5). Çalışmada OYH değerinin artışı ile 130. güne kadar (OYH 6.6 kg KOİ/m³·gün) por direnci 1.78×10^{13} m⁻¹ değerinden 6.3×10^{13} m⁻¹ değerine yükselmiş olup por direnci bu dönemde toplam direncin %72'sini oluşturmaktadır. Literatürde SMP'lerin por tıkanmasında EPS'lerin ise membran yüzeyindeki kek tabakasının oluşmasında etkili olduğu belirtilmektedir (Jang ve diğ., 2007, Chen ve diğ., 2017). Çalışmada SMP'lerin konsantrasyonlarındaki artış nedeniyle meydana gelen por tıkanmasının kimyasal yıkamanın yapıldığı OYH 6.6 kg KOİ/m³·gün'e kadar olan işletim sürecinde etkili olduğu düşünülmektedir. Kimyasal yıkama ile porların temizlenmesinin ardından membranda kek direncinin artışında EPS'lerin etkili olduğu düşünülmektedir. Literatürde, EPS'in yapışma etkisi nedeni ile mikrobiyal flokların birbirlerine ve membran yüzeylerine yapışarak kek direnci oluşturmada etkili olduğu belirtilmektedir (Lin ve diğ., 2014; Deng ve diğ., 2016a; Campo ve diğ., 2017; Chen ve diğ., 2017; Song ve diğ., 2018).

Sonsuz çamur yaşında işletilen AnMBR'nin arıtım ve filtrasyon performansı birlikte değerlendirildiğinde;

OYH 4.4 kg KOİ/m³·gün koşulundan sonra üretilen metanın teorik metan miktarına oranında meydana gelen azalma, TMP ve basınç artış hızı ve EPS konsantrasyonunda meydana gelen hızlı artış göz önüne alındığında OYH 4.4 kg KOİ/m³·gün koşulları altında AnMBR sisteminin işletiminin verimli olduğu belirlenmiştir.

Sonsuz çamur yaşında işletilen AnMBR'de membran kirlenme mekanizmalarının değerlendirilmesi;

Sonsuz çamur yaşında farklı OYH değerlerinde AnMBR sisteminin uzun süreli işletimi sonunda sistemden çıkarılan kirli ve sıyrılmış membranlarda yapılan FTIR analizi sonucunda (Şekil 4.23) protein ve karbonhidratlara ait pikler tespit edilmiştir. Bu durum membran yüzeyinde biriken kek tabakasındaki EPS ve SMP kaynaklı protein ve karbonhidratların neden olduğu organik kirlenmenin varlığını işaret etmektedir (Wei ve diğ., 2011; Gao ve diğ., 2011; Ding ve diğ., 2015; Song ve diğ., 2018). Sıyrılmış membranda da protein ve

karbonhidratlara ait piklerin görülmesi membran yüzeyinin mekanik olarak sıyrılmasının kirleticilerin gideriminde etkili olamadığını göstermektedir.

Kirli ve sıyrılmış membranlarda yapılan SEM analizleri (Şekil 4.25–26–27) neticesinde kirlenmenin membranın porlarından ziyade yüzeyinde meydana geldiği görülmektedir. Kirli membran yüzeyinde elde edilen EDX spektrumlarına bakıldığında özellikle O ve N elementlerinin varlığı membran yüzeyinde organik kirleticilerin biriktiğine işaret etmektedir (Li ve diğ., 2018). Ayrıca EDX spektrumundaki Na, Mg, Fe, Ca, Cl, P, K, S gibi elementlerin varlığı inorganik kirlenmenin de meydana geldiğini göstermektedir. Literatürde Al, Ca, Mg, Ca, Fe gibi inorganik elementlerin canlı hücrelere ve biyo polimerlere tutunarak membranda kek tabakası oluşturmada rol oynadığı belirtilmektedir (Pendashteh ve diğ., 2011; Lin ve diğ., 2011). Yüzeyin sıyrılması ile birlikte kirli membran yüzeyinde görülen bazı elementlere (Al, Fe, Mg, Na, K) ait pikler kaybolmuştur. Bu elementlerin kek tabakasında biriktiği, membran yüzeyine adsorbe olmadığı düşünülmektedir.

Kirli ve sıyrılmış membranlarda yapılan AFM analizi sonucunda kirlenme nedeniyle membranların R_{rms} değerleri (33.15; 26.21 nm) temiz membrana göre (8.82 nm) artarak membranların yüzeyi pürüzlü hale gelmiştir (Şekil 4.28). Temiz membrana göre yüzey pürüzlülüğündeki artışın reaktör içerisindeki EPS'lerin membran yüzeyinde bir kek tabakası oluşturmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Gao ve diğ., 2010; Liu ve diğ., 2018). Kirli ve sıyrılmış membranların temas açısı değerleri (68; 60°) temiz membrana (49°) kıyasla artarak membranlar kirlenme nedeniyle hidrofobik hale gelmiştir. Literatürde yüzey pürüzlülüğü ve hidrofobisite arasında bir ilişki olduğu ve artan pürüzlülük ile birlikte hidrofobisitenin de arttığı bildirilmektedir (Quere, 2008; McGaughey ve diğ., 2017). Çalışmada da AFM ve temas açısı sonuçlarının birbirini desteklediği görülmektedir.

Kirli ve sıyrılmış membranlarda yapılan konfokal analizi sonucunda (Şekil 4.29) biyofilm tabakası kalınlığı kirli membranda 300 µm, sıyrılmış membranda 100 µm olarak tespit edilmiştir. Konfokal görüntüleri değerlendirildiğinde membranda biriken kek tabakasının üst kısmından aşağıya doğru inildikçe ölü hücrelerin arttığı görülmektedir. Hwang ve diğ. (2008), tarafından yapılan çalışmada membran yüzeyine tutunan kek tabakasının yüzeyinden alt tabakasına doğru inildikçe ölü hücrelerin arttığı belirtilmektedir. Özellikle düşük akılarda işletilen MBR sistemlerinde kek tabakasının aşağı bölgelerine üst bölgelerine kıyasla daha az besi maddesi transferi nedeniyle bu bölgelerde stresli ortam oluşmakta ve hücre ölümü

gerçekleşmektedir. Ayrıca bu bölgede yer alan canlı hücreler tarafından stresli ortamda üretilen daha fazla EPS'in oluşturduğu bariyer kek tabakasının aşağı bölgelerine besi maddesi geçişini engellemektedir. Buna karşılık kek tabakasının üstünde yer alan mikroorganizmalar besi maddesine daha kolay ulaşabildiklerinden bu bölgelerde canlılık oranı daha yüksek olabilmektedir (Hwang ve diğ., 2008).

AnMBR'nin sonsuz çamur yaşında ve kritik akı altında işletilmesinin değerlendirilmesi;

Sonsuz çamur yaşında OYH 4.4 kg KOİ/m³·gün koşulunda yapılan kritik akı denemeleri neticesinde çalışmamızda kritik akı değeri 9 L/m²·saat olarak belirlenmiştir. Kritik akıyı etkileyen birçok parametre olup başlıcaları biyokütle, süzüntü veya gazla geri yıkama, membran özellikleri ve işletme koşullarıdır. Tez kapsamındaki çalışma koşullarına (AKM: 20 g/L, membran por çapı: 0.05 µm) benzer koşullara sahip literatürdeki kritik akı çalışmalarında (AKM: 8–23 g/L, membran por çapı: 0.01–0.1 µm) kritik akı değerleri 10.9–19 L/m²·saat olarak bulunmuştur (Monclus ve diğ., 2010; Robles ve diğ., 2012; Ramos ve diğ. 2014). Bu çalışmada tespit edilen kritik akı değerinin literatürde bulunan değerlere yakın olduğu söylenebilir.

Sonsuz çamur yaşında OYH 4.4 kg KOİ/m³·gün koşulunda farklı akı değerlerinin (4.5, 6 ve 7.5 L/m²·saat) süzüntüdeki KOİ konsantrasyonları (50–53 mg/L), metan üretim miktarı (5300–5400 mL/gün) açısından önemli bir değişime sebep olmadığı tespit edilmiştir (Şekil 4.32–33). Bu durumun sabit OYH'ye bağlı olarak farklı akılarda biyokütle konsantrasyonunun çok fazla değişmemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda sabit OYH değerlerinde işletilen AnMBR sistemlerinde farklı akı değerlerinin KOİ konsantrasyonları ve metan üretiminde önemli bir etkisinin olmadığı belirtilmiştir (Akram ve Stuckey, 2008). Ayrıca, farklı akı değerleri ile artan OYH koşullarında yapılan çalışmalarda da KOİ konsantrasyonu ve metan üretiminde önemli bir değişimin meydana gelmediği belirtilmiştir (Jeison ve diğ., 2007; Ramos ve diğ., 2014; Nguyen ve diğ., 2016).

Farklı akı değerlerinin reaktördeki EPS (32–34 mg/g UAKM) ve SMP (77–89 mg/L) konsantrasyonları üzerindeki ekisi incelendiğinde (Şekil 4.40) akının, konsantrasyonlarda özellikle 4.5 ve 6 L/m²·saat akı koşullarında önemli bir değişime yol açmadığı tespit edilmiştir. Fakat akı 7.5 L/m²·saat akı değerinde biraz artış meydana gelmiştir. Bu durumun sabit OYH koşulunda özellikle 4.5 ve 6 L/m²·saat akı koşulunda biyokütle konsantrasyonunda

önemli bir değişimin meydana gelmemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Membran kek tabakasında yapılan EPS ve SMP analizlerinde de farklı akı değerlerinin konsantrasyonlarda 4.5 ve 6 L/m²·saat akı koşullarında önemli bir değişime yol açmadığı belirlenmiştir. Ayrıca farklı akılarda hem reaktör hem de membran kek tabakasında protein konsantrasyonu karbonhidratlara göre daha yüksek bulunmuştur.

Farklı akı değerlerinde yapılan çalışmalarda akı değeri arttıkça TMP değerleri (505–650 mbar), dP/dt oranları (15–31 mbar/dak.) ve toplam filtrasyon dirençleri de (4.51×10^{13} – 5.23×10^{13}) artış göstermiştir. Çalışılan bütün akı değerlerinde %R_c değerleri %R_p değerlerine göre daha yüksek bulunmuştur. Bununla birlikte akı arttıkça %R_p değerleri artış göstermiştir (%25–%30). Özellikle en fazla artışın 7.5 L/m²·saat akı değerinde meydana geldiği belirlenmiştir (Tablo 4.8). Farklı akı değerlerinde membran yüzeyinde meydana gelen basınç farklılığı ve membran yüzeyinde oluşan kek tabakasının yapısının farklı olması direnç değerlerinde değişime sebep olmaktadır. Literatürde artan akıyla birlikte kek tabakasının membran yüzeyinde birikme hızını da arttırarak basıncın dolayısıyla filtrasyon direncinin de sürekli olarak artmasına neden olduğu belirtilmektedir. Akı değerinin artması ile birlikte kek tabakasının daha da sıkıştırılması nedeniyle kek tabakasındaki sıvı geçirgenliği düşmektedir. Bu da basıncın ve filtrasyon direncinin daha da artmasına neden olmaktadır (Le Clech ve diğ., 2006; Johir ve diğ., 2012). Bu durumun 7.5 L/m²·saat akı değerindeki hızlı basınç ve direnç artışına neden olduğu düşünülmektedir. Kirlenmenin azaltılması için düşük akı değerlerinde çalışılması tavsiye edilmektedir (Johir ve diğ., 2012).

Farklı akı değerlerinde kirli (60, 61, 66°) ve sıyrılmış membranların temas açısı (53, 53 54°) ölçüm sonuçları değerlendirildiğinde temiz membrana (49°) göre en fazla artışın 7.5 L/m²·saat akı koşuluna ait membranda meydana geldiği tespit edilmiştir. 60, 61 ve 66° olup akı artışı ile birlikte membranda kek tabakasının kalınlığının da artması neticesinde yüzey hidrofobisitesi artmıştır. Fakat en çok artış 7.5 L/m²·saat akı koşulunda meydana gelmiştir. Artan akı ile birlikte uygulanan vakum kuvvetinin artması reaktör içerisindeki SMP ve EPS gibi hidrofobik maddeleri membran yüzeyine daha sıkı tutunmasına neden olmakta bu da membran yüzeyinde kek tabakasının artmasına, TMP'nin hızlı artışına neden olabilmektedir (Nguyen ve diğ., 2014). Özellikle 7.5 L/m²·saat akıda daha fazla kek tabakasının oluşması ve membranın yüzey hidrofobisitesinin artmasında bu durumun etkili olabileceği düşünülmektedir. Her üç membranın yüzeyindeki kek tabakasının sıyrılması ile temas açısı

değerlerinde önemli bir düşüş meydana gelmiştir. 4.5, 6 ve 7.5 L/m²·saat akı koşullarında elde edilen yüzeyi sıyrılmış membranlarda ölçülen temas açısı değerleri sırası ile 53, 53 ve 54° olup birbirlerine oldukça yakın seviyelerdedir. Bu sonuçlar neticesinde kek tabakasının yoğun ve kompakt bir yapıda olmadığı ve membran yüzeyinden kolaylıkla sıyrılabildiği söylenebilir.

Farklı akı değerlerinde işletilen AnMBR'nin arıtma ve filtrasyon performansı birlikte değerlendirildiğinde;

TMP, basınç artış hızı ve filtrasyon dirençleri göz önüne alındığında en büyük artışın 7.5 L/m²·saat akı koşulunda meydana geldiği tespit edilmiştir. Ayrıca por direncinin toplam dirence oranında da en büyük artış 7.5 L/m²·saat akı koşulunda meydana gelmiştir. Bu nedenler göz önüne alındığında, 6 L/m²·saat akı koşulları altında AnMBR sisteminin işletiminin verimli olduğu belirlenmiştir. Çalışmada kısa sürede gerçekleştirilen kritik akı denemelerinde kritik akının 9 L/m²·saat bulunmasına rağmen uzun süreli denemelerde sistem 6 L/m²·saat akıdan sonra verimli olarak çalıştırılamamıştır. Literatürde kritik akı denemelerinin uzun vadede ve gerçek ölçekte işletimde membranda oluşacak kirlenme davranışını belirlemede yeterli olamayabileceği belirtilmektedir (Le Clech, 2003). Kritik akıyı etkileyen birçok parametre olup bunlar membran özellikleri (modülün konumu, materyali ve por çapı) ve membranın içinde bulunduğu ortamda AKM konsantrasyonu, viskozite, hidrofobisite değerlerinin yüksek olması gelmektedir (Liao ve diğ., 2006; Fox ve Stuckey, 2015). AKM ve viskozite gibi parametrelerin yüksek olması ve membran por çapının küçük değerlerde olması kritik akı değerini düşürmektedir. Bu sebeplerden dolayı bu çalışmada elde edilen kritik akının çok yüksek değerlere çıkamadığı düşünülmektedir.

2. Çalışmanın bu bölümünde AnMBR sistemi farklı ÇY (60 ve 30 gün) değerlerinde OYH 4.4 kg KOİ/m³·gün ve 6 L/m²·saat akı koşulu altında GAK ilavesiz ve ilaveli olarak işletilmiştir. GAK ilavesiz ve ilaveli işletim için farklı çamur yaşlarının AnMBR sisteminin performansı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Ayrıca, AnMBR arıtma ve filtrasyon performansının daha iyi olduğu ÇY 60 gün, GAK ilavesiz ve ilaveli koşullara ait kirli ve yüzeyi sıyrılmış membranlarda otopsi analizleri gerçekleştirilmiştir.

Farklı çamur yaşlarında GAK ilavesiz ve ilaveli olarak işletilen AnMBR'nin arıtma performansının değerlendirilmesi;

AnMBR sisteminde GAK ilavesiz olarak işletiminde ÇY 60 gün koşulları altında gerçekleştirilen çalışma sonunda süzüntü KOİ konsantrasyonu 95, reaktör içi KOİ konsantrasyonu 676 mg/L olarak bulunmuştur. ÇY 30 gün koşulları altında ise bu değerler artarak sırası ile 194 ve 2040 mg/L seviyelerinde gerçekleşmiştir. ÇY parametresinin AnMBR proseslerinde mikrobiyal büyümenin kontrolü, organik maddelerin hidrolizinin ve membran kirlenmesinin azaltılması gibi hususlarda koşulların optimize edilmesinde kullanılan önemli bir parametre olduğu (Huang ve diğ., 2013; Dereli ve diğ., 2014; Thanh ve diğ., 2017) ve daha yüksek ÇY değerleri ile biyokütle konsantrasyonunun arttırılabileceği bildirilmektedir (Huang ve diğ., 2011; Dong ve diğ., 2016). Dolayısıyla ÇY 60 günde 30 güne kıyasla daha düşük KOİ konsantrasyonu elde edilmesinde bu durumun etkili olabileceği düşünülmektedir. GAK ile işletilen sistemler için ÇY 60 gün süzüntü ve reaktör KOİ değerlerine bakıldığında sırası ile 76 ve 581 mg/L ve ÇY 30 gün süzüntü ve reaktör 125 ve 910 mg/L olarak bulunmuştur. GAK ilavesi ile özellikle ÇY 30 gün koşulunda KOİ konsantrasyonlarında azalma meydana gelmiştir (Şekil 4.43). Literatürde GAK ilave edilen MBR proseslerinde kirleticilerin GAK üzerine adsorpsiyonu ile KOİ giderim performanslarının bir miktar iyileştiği bildirilmiştir (Hu ve Stuckey, 2007; Johir ve diğ., 2013; Zhang ve diğ., 2017). Çalışmada GAK ilavesiz koşullara kıyasla daha düşük reaktör ve süzüntü KOİ konsantrasyonu elde edilmesinde GAK partiküllerinin kirleticilerin bir miktar GAK üzerine adsorbe olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

GAK ilavesiz sistemlerde ÇY 60 ve 30 gün koşulları altında elde edilen metan miktarları kıyaslandığında, ÇY 60 gün koşulları altında 5100 mL/gün (%80 metan) metan üretilirken ÇY 30 gün koşullarında 3500 mL/gün (%64 metan) metan üretilmiştir. ÇY biyokütle aktivitesini belirleyen önemli bir parametre olup bununla birlikte metanojenik aktiviteyi de etkilemektedir. Yüksek ÇY değerlerinde metanojenler daha baskın hale gelmektedirler. Bu nedenle, ÇY 30 gün koşulunda 60 güne kıyasla metanojenlerin çoğalma hızlarının ve aktivitelerinin düşmesinden dolayı daha az metan üretildiği düşünülmektedir (Huang ve diğ., 2011; Huang ve diğ., 2013; Lin ve diğ., 2013). Yine ÇY 60 gün koşullarında GAK ilaveli olarak işletilen AnMBR sisteminde günlük olarak 5200 mL (%82 metan), ÇY 30 gün koşulunda ise 4200 mL (%72 metan) metan üretimi gerçekleşmiştir. GAK ilavesinin metan

üretiminde ÇY 60 gün koşulunda önemli bir etkisinin olmadığı, ÇY 30 günde değerinde ise GAK ilavesinin metan üretimini arttırdığı tespit edilmiştir (Şekil 4.44). Literatürde GAK gibi partiküllerin özellikle düşük biyokütle konsantrasyonlarında metanojenler için tutunma ve üreme yüzeyi sağladıklarından aktivitelerini arttırdıkları bildirilmiştir (Hu ve Stuckey, 2007; Vyrides ve Stuckey, 2009). GAK ilaveli ÇY 30 gün koşulunda GAK ilavesiz koşula kıyasla daha yüksek metan üretiminde bu durumun etkili olduğu düşünülmektedir.

AnMBR sisteminde GAK ilavesiz ÇY 60 gün koşulunda (AKM: 10 g/L) UAKM/AKM oranı %75 iken ÇY 30 gün koşulunda azalan AKM konsantrasyonu ile (3g/L) UAKM/AKM oranı %79'a yükselmiştir. ÇY 30 günde UAKM/AKM oranının daha fazla olmasında azalan biyokütle ile birlikte F/M oranındaki artışın etkili olduğu düşünülmektedir (Meng ve diğ., 2009; Dereli ve diğ., 2014). GAK ilaveli olarak ÇY 60 gün koşulunda (AKM: 10 g/L) işletilen sistemin UAKM/AKM oranı önemli bir değişim göstermemiş %77 civarında kalmıştır. ÇY 30 gün koşulunda ise (AKM: 4 g/L) GAK ilavesi ile UAKM/AKM oranı %72'ye yükselmiştir (Şekil 4.45). MBR sistemlerinde TAK/GAK gibi adsorbanların özellikle düşük AKM konsantrasyonlarında biyokütle için daha iyi üreyebileceği bir tutunma alanı oluşturduğundan UAKM/AKM oranında artışa yol açabileceği literatürde yer alan çalışmalarda belirtilmektedir (Ng ve diğ., 2010; Wang ve diğ., 2016; Aslam ve diğ., 2017).

Farklı çamur yaşlarında GAK ilavesiz ve ilaveli olarak işletilen AnMBR'nin filtrasyon performansının değerlendirilmesi;

AnMBR sisteminde GAK ilavesiz sistemde çamur yaşı ÇY 60 günden ÇY 30 güne azaldıkça toplam EPS ve SMP konsantrasyonlarında bir miktar azalma meydana gelmiştir (SMP: 35; 23 mg/L EPS: 24; 22 mg/g UAKM). Bu azalma özellikle EPS ve SMP'nin protein kısımlarında daha belirgindir. Literatürde ÇY parametresinin kontrolü ile membran kirlenmesinde rol sahibi olan EPS ve SMP'nin üretimi ve çamur içerisindeki birikimi kontrol edilerek membran kirlenmesinin azaltılması sağlanabileceği belirtilmiştir (Le-Clech, 2006; Meng ve diğ., 2009; Dereli ve diğ., 2014). Bu duruma ÇY değerinin azalması ile biyokütle konsantrasyonunda meydana gelen azalmanın neden olduğu düşünülmektedir. GAK ilaveli olarak işletilen sistemlerde GAK ilavesiz koşullara göre toplam EPS ve SMP konsantrasyonlarında azalma meydana gelmiştir (Tablo 4.9). Literatürde yapılan çalışmalarda GAK ilavesi ile EPS ve SMP'lerin GAK üzerine adsorbe edilerek konsantrasyonlarının azaldığı ortaya konmuştur (Akram and Stuckey, 2008; Gao ve diğ., 2014; Aslam ve diğ., 2017a; Cheng ve diğ., 2018).

Aynı çamur yaşlarında GAK ilaveli sistemde ilave edilmeden işletilen koşullara kıyasla daha düşük olmasında GAK'ın kirleticileri adsorbe etmesinin etkili olduğu düşünülmektedir.

Kek tabakasında elde edilen EPS ve SMP değerlerine bakıldığında GAK ilavesiz ÇY 60 günde elde edilen membran kekinde EPS konsantrasyonunun ÇY 30 güne kıyasla bir miktar daha yüksek olduğu görülmektedir. SMP değerlerinin ise birbirine çok yakın olduğu görülmüştür. Bunda ÇY 60 günde AKM konsantrasyonunun ÇY 30 güne kıyasla daha fazla olmasının etkili olduğu düşünülmektedir. GAK ilaveli koşullarda ise kek tabakasında EPS ve SMP konsantrasyonları daha düşük seviyelerde elde edilmiştir. Bu durumda GAK'ın reaktör içerisinde bir miktar EPS ve SMP'yi adsorbe etmesinin etkili olduğu düşünülmektedir. (Habib ve diğ., 2017).

AnMBR sisteminde GAK ilavesiz sistemde çamur yaşı ÇY 60 günden ÇY 30 güne azaldıkça viskozite değerlerinde azalma meydana gelmiştir (17; 14 cp). Hidrofobisite değerinde ise ÇY 60 günden 30 güne azaldıkça önemli bir değişim meydana gelmemiştir (%43). GAK ilavesi ile hidrofobisite (%42–%43) ve viskozite (17–18 cp) değerlerinde GAK ilavesiz koşullara göre önemli bir değişim meydana gelmemiştir (Şekil 4.52). Çamurdaki partikül boyut dağılımları incelendiğinde ÇY değeri 60 günden 30 güne azaldıkça boyut dağılımları GAK ilavesiz (74 μm –57 μm) ve GAK ilaveli koşullar için (117 μm –69 μm) azalmıştır (Şekil 4.53). Partikül boyutunun azalmasında en önemli parametrelerden bir tanesi üretilen EPS'in konsantrasyonudur. Özellikle düşük çamur yaşlarında azalan biyokütle konsantrasyonu sonucunda düşük EPS üretimi partikül boyutlarının düşük seviyelerde kalmasına, daha yüksek çamur yaşlarında ise daha büyük partikül oluşumuna katkıda bulunduğu düşünülmektedir (Xie ve diğ., 2010; Prasertkulsak ve diğ., 2019).

AnMBR sisteminde ÇY değerinin 60 günden (535–475 mbar) 30 güne (450–440 mbar) düşürülmesi ile TMP değerleri de azalmıştır. Aynı şekilde basınç artış hızı da TMP verilerine benzer seyrinde ilerlemiştir. ÇY 60 günden ve 30 güne düşürüldüğünde basınç artış hızları da azalmıştır (Tablo 4.9). Literatürde AnMBR sistemlerinde membran kirlenmesinde etkili parametrelerden biri de biyokütle konsantrasyonunun olduğu belirtilmektedir (Lin ve diğ., 2013; Park ve diğ., 2015, Berkessa ve diğ., 2018). GAK ilavesiz ve ilaveli koşullarda ÇY değerinin 60 günden 30 güne düşmesi ile TMP değerlerindeki düşüşün azalan (10 g/L; 3–4 g/L) biyokütle konsantrasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. GAK ilaveli olarak işletilen AnMBR sisteminde TMP değerlerinde özellikle ÇY 60 gün koşulunda azalma

meudana gelmiştir (535–450 mbar). Literatürde aktif karbonun MBR sistemlerinde basıncın düşürülmesinde etkili olabileceği belirtilmektedir (Baeta ve diğ., 2013; Gao ve diğ., 2014; Skouteris ve diğ., 2015; Wu ve diğ., 2017; Zhang ve diğ., 2017). Özellikle GAK ilavesinin sadece mikrobiyal ürünlerinin adsorpsiyonu ile değil aynı zamanda membran yüzeyini sıyırıcı etkisi ile de TMP değerlerinin azaltılmasında etkili olduğu vurgulanmıştır (Skouteris ve diğ., 2015; Zhang ve diğ., 2017; Wu ve diğ., 2017). Çalışmada da GAK ilavesiz koşullara göre TMP değerindeki düşüşe GAK'ın sıyırma etkisinin de katkısının olduğu düşünülmektedir.

AnMBR sisteminde ÇY 60 günden 30 güne düşürülmesi ile toplam direnç $5.2 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$ değerinden $4.8 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$ seviyesine ulaşmıştır. Bunda AKM konsantrasyonunun hızlı düşüşünün etkili olduğu düşünülmektedir. (Şekil 4.45). Ayrıca literatürde düşük ÇY değerlerinin de biyokütle canlılığını arttırması ile özellikle SMP üretiminin hızla artmasına, bunun sonucunda da membranlarda özellikle porlarda kirlenmenin artmasına neden olabileceği belirtilmektedir (Lin ve diğ., 2013; Huang ve diğ., 2013; Duan ve diğ., 2014). Dolayısıyla ÇY 30 günde por direncinin ÇY 60 güne kıyasla daha yüksek olmasında, ÇY 30 gün koşulu süresince artan SMP konsantrasyonlarının (18–28 mg/L) membran porlarını tıkamasının etkili olabileceği düşünülmektedir. AnMBR sisteminin ÇY 60 ve 30 gün değerlerinde GAK ilaveli olarak işletilmesi ile toplam filtrasyon dirençlerinde (4.74×10^{13} – $4.6 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$) azalma meydana gelmiştir. Ayrıca por direncinin toplam dirence oranlarında ÇY 60 ve 30 gün değerleri için GAK ilaveli koşullarda (R_p : %16, %19) GAK ilavesiz koşullara (R_p : %22, %30) kıyasla düşüş kaydedilmiştir (Tablo 4.9). Bu duruma por direncine neden olan çözünmüş maddelerin ve EPS/SMP'lerin GAK ile adsorbe edilmesinin etkili olduğu düşünülmektedir (Johir ve diğ., 2013; Nguyen ve diğ., 2016).

Farklı ÇY değerlerinde GAK ilavesiz ve ilaveli olarak işletilen AnMBR'nin arıtım ve filtrasyon performansı birlikte değerlendirildiğinde;

Süzüntü KOİ konsantrasyonunun düşük, metan üretimi ve biyogazın metan yüzdesinin yüksek, por direncinin ve EPS konsantrasyonunun düşük olması göz önüne alındığında AnMBR sisteminin ÇY 60 gün ve GAK ilaveli koşullar altında verimli olarak işletilebileceği belirlenmiştir.

GAK ilavesiz ve GAK ilaveli membranlarda kirlenme mekanizmalarının değerlendirilmesi;

AnMBR sisteminin verimli olarak işletildiği ÇY 60 gün koşulu için GAK ilavesinin membran kirlenme üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan otopsi analizlerinden FTIR sonuçları değerlendirildiğinde; GAK ilavesiz kirli membranlarda protein ve karbonhidrat kökenli kirlenmelere ait piklerin yer aldığı görülmektedir (Şekil 4.51–4.52). GAK ilavesiz koşula ait kirli membranın yüzeyinin sıyırılması ile birlikte kirleticilerin tamamen giderilemediği belirlenmiştir. GAK ilavesi ile kirli membranda temiz membranda yer alan spesifik piklerin büyük bir çoğunluğunun görünür hale geldiği tespit edilmiştir. Bu durumda GAK ilavesinin membranda kirlenmeyi azaltıcı yönde bir etkisinin olduğu söylenebilir. GAK ilaveli membranın sıyırılması ile kirleticilerin tamamına yakınının giderildiği ve temiz membrandaki piklerin tamamen ortaya çıktığı belirlenmiştir.

GAK ilavesiz ve ilaveli koşullara ait kirli ve sıyırılmış membranda ESEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.57–58), tüm membranlarda porların net olarak gözüktüğü, kirlenmenin membran yüzeyinde kek tabakası şeklinde meydana geldiği tespit edilmiştir. Kesit görüntülerine bakıldığında kek tabakası kalınlığının en fazla GAK ilavesiz kirli membranda olduğu belirlenmiştir. Sıyırma ile bu kek tabakası bir miktar azalmış fakat tamamen giderilememiştir. GAK ilaveli koşula ait kirli membranda GAK ilavesiz koşula kıyasla daha az kek tabakası birikmiş ve sıyırma ile tamamına yakını giderilmiştir. GAK ilavesiz kirli membranda elde edilen EDX spektrumlarına bakıldığında kirli membranın kek tabakasında yer alan N, O, Fe, Al, Mg, Cl, Cu, Ca, elementlerinin varlığı kirlenmenin inorganik ve organik kökenli olduğunu göstermektedir (Lin ve diğ., 2011; Zhang ve diğ., 2017). Sıyırılmış membranda, kirli membrana kıyasla Fe, Ca ve Mg elementlerinin kütlece yüzdellerinde bir miktar azalma meydana gelerek sıyırma ile bir miktar inorganik kirlenmede azalmanın meydana geldiği tespit edilmiştir. GAK ilaveli kirli membranda organik ve inorganik kirleticilerin kütlece yüzdellerinde azalma meydana gelmiş olup sıyırma ile organik ve inorganik kirleticilerin çoğunluğunun giderildiği görülmüştür.

GAK ilavesiz ve ilaveli koşullar için kirli ve sıyırılmış membranlara ait AFM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.60) kirlenme neticesinde membranların yüzey pürüzlülüğünde artış meydana gelmiştir. En fazla artış GAK ilavesiz koşula ait kirli membranda görülmüştür. Yüzeyinin sıyırılması ile pürüzlülük bir miktar azalmış olsa da temiz membrana kıyasla oldukça yüksek seviyede kalmıştır. GAK ilaveli koşula ait kirli membranda ise yüzey

pürüzlülüğünde az bir miktarda artış olup sıyırma neticesinde yüzey pürüzlülüğü temiz membrana oldukça yakın seviyeye gelmiştir. Literatürde yüzey pürüzlülüğü ile hidrofobisite arasında bir ilişki olduğu belirtilmekte ve pürüzlülük değeri attıkça hidrofobisite değeri dolayısıyla temas açısı değeri artmaktadır (McGaughey ve diğ., 2017). GAK ilavesiz ve ilaveli koşullara ait kirli ve sıyrılmış membranlardaki temas açısı sonuçları birlikte değerlendirildiğinde (Tablo 4.11), en yüksek temas açısı değerinin GAK ilavesiz kirli membrana; en düşük temas açısı değerinin ise GAK ilaveli sıyrılmış membrana ait olduğu belirlenerek AFM sonuçları ile tutarlılık göstermiştir.

Kirli ve sıyrılmış membranlarda zeta potansiyeli sonuçları değerlendirildiğinde (Tablo 4.10) GAK ilaveli koşula ait membranda yüzeyinin kirleticilerle kaplanması sonucunda +14 mV değerine ulaşmıştır. Bu duruma pozitif yüklü organik ve inorganik maddelerin membran yüzeyinde birikmesinin etkili olduğu düşünülmektedir (Liu ve diğ., 2018; Kaya ve diğ., 2019). Kek tabakasının sıyırılması ile özellikle pozitif yüklü kirleticilerin giderilmesi ile membranların zeta potansiyeli değerleri temiz membrana (-38 mV) yaklaşmıştır. Özellikle GAK ilaveli koşula ait sıyrılmış membranda yüzeyinin sıyırılması ile temiz membrana çok yakın bir değere (-35 mV) ulaşmıştır.

Konfokal mikroskop sonuçları incelendiğinde (Şekil 4.61) biyofilm tabaka kalınlığı en yüksek (270 μm) GAK ilavesiz kirli membranda meydana gelmiş olup sıyırma ile kalınlıkta azalma (79 μm) meydana gelmiştir. GAK ilavesi ile biyofilm tabakasının kalınlığı GAK ilavesize göre daha düşük olup (87 μm) sıyırma ile tabakanın kalınlığı daha da azalmıştır (61 μm). Ayrıca, GAK ilavesiz kirli membranda kek tabakasının alt kısımlarında daha çok ölü hücreler yer alırken GAK ilaveli membranda canlı hücrelerin yer aldığı belirlenmiştir. Bu duruma GAK ilaveli membranda bulunan ince ve gevşek yapıdaki kek tabakası nedeniyle, atıksuyun membrandan kolaylıkla geçebilmesi ve mikroorganizmaların besin maddelerine kolaylıkla ulaşabilmesinin neden olduğu düşünülmektedir (Hwang ve diğ., 2008).

Otopsi analizlerinden elde edilen sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde;

GAK ilavesi ile kirli membran yüzeyinde daha gevşek, sıyrılabilir özellikte ve daha düşük kalınlığına sahip bir kek tabakasının meydana geldiği belirlenmiştir. GAK ilavesiz koşulda meydana gelen organik ve inorganik kaynaklı kirlenmenin GAK ilavesi ile büyük oranda giderildiği tespit edilmiştir. GAK ilavesi ile membran kirlenmesi azaltılarak GAK ilaveli kirli

ve sıyrılmış membranın temiz membrana yakın özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir. Literatürde GAK eklenerek işletilen AnMBR sistemlerinde elde edilen bulgular neticesinde GAK partiküllerinin adsorpsiyon özelliğinin yanı sıra fiziksel olarak temizleyici özelliği sayesinde TMP değerlerinde, yüzü pürüzlülüğünde ve kek tabakası kalınlığında azalma tespit edilmiş olup GAK ilavesinin por tıkanmasına neden olmadığı belirtilmiştir (Dutta ve diğ., 2014; Chaiprapat ve diğ., 2016; Zhang ve diğ., 2017)

AnMBR sistemi ile elde edilen süzüntünün sulama suyu olarak kullanımının değerlendirilmesi;

Çalışmada AnMBR sisteminin arıtma ve filtrasyon performansının bir arada değerlendirerek en verimli işletme koşulları olarak tespit edilen GAK ilaveli ve ÇY 60 gün koşullarına ait kompozit süzüntü suyunun sulama suyu olarak kullanımı değerlendirilmiştir. Değerlendirmede SKKY, Atıksu Arıtma Tesisleri Teknik Usuller Tebliği'nde yer alan sulamada kullanılacak arıtılmış sular için yer alan kriterler göz önünde bulundurulmuştur. Elde edilen süzüntü suyu tebliğde yer alan “sulamada geri kullanılacak arıtılmış atıksuyun sınıfı”, “sulama suyunun kimyasal kalitesi” ve “Sulama sularındaki maksimum ağır metal ve toksik elementlerin konsantrasyonları” ile kıyaslandığında (4.12–13–14) Sınıf A ve III. Sınıf sulama suyu özelliğini taşımaktadır. Tebliğde geri kazanılmış atıksu ile sulanabilecek bitki türleri göz önüne alındığında, elde edilen bu süzüntü suyu ile arpa, pamuk, şeker pancarı, kuşkonmaz, hurma ve bermuda çimi sulaması yapılabilmektedir.

Sonuç olarak, bu tez çalışması kapsamında şekerleme endüstrisi atıksularının AnMBR sistemi ile belirlenen uygun işletme şartları altında tarımsal sulamaya uygun süzüntü suyu kalitesi elde edilerek arıtılabileceği belirlenmiştir. Böylece şekerleme atıksularının arıtımında AnMBR sisteminin, literatürde ve endüstriyel ölçekte uygulanmakta olan konvansiyonel arıtma yöntemlerine alternatif olarak başarılı bir şekilde uygulanabileceği belirlenmiştir. Aynı zamanda AnMBR ile arıtımı sonucunda üretilen yüksek miktarda metan ile endüstriyel ölçekte arıtma maliyetinin düşürülmesine katkı sağlayabileceği öngörülmektedir. Ayrıca, çalışmada farklı işletme şartlarında membranda meydana gelen kirlenme mekanizmaları detaylı bir şekilde ortaya konmuştur. Kirlenme mekanizmalarının değerlendirilmesi sonucunda GAK ilavesinin membran kirlenmesinin azaltılmasında, kek tabakası oluşumunun azaltılmasında ve oluşan kek tabakasının kolaylıkla giderilebilmesinde etkili olduğu belirlenmiştir.

Çalışmada elde edilen sonuçlar göz önüne alındığında;

- Sistemde üretilen biyogazın membran kirlenmesini azaltıcı yönde kullanımının değerlendirilmesi,
- Membran kirlenmesini azaltmaya yönelik yeni yaklaşımların (döner modül, ultrases destekli AnMBR vb) uygulanarak arıtma performansı ve kirlenme üzerindeki etkilerinin belirlenmesi,
- Pilot ölçekli uygulamalar ile endüstriyel ölçekte uygulanabilirliğinin ve maliyet analizinin araştırılması önerilmektedir.



KAYNAKLAR

- Abdurrahman, N.H., Rosli, Y.M., Azhari, N.H., 2011, Development of a membrane anaerobic system (MAS) for palm oil mill effluent (POME) treatment, *Desalination*, 266, 208–212.
- Akram, A., Stuckey, D. C., 2008, Flux and performance improvement in a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBR) using powdered activated carbon (PAC), *Process Biochemistry*, 43, 93 – 102.
- Al-Halbouni, D., Traber, J., Lyko, S., Wintgens, T., Melin, T., Tacke, D., Janot, A., Dott, W., Hollender, J., 2008, Correlation of EPS content in activated sludge at different sludge retention times with membrane fouling phenomena, *Water Research*, 42, 1475–1488.
- Anderson, G.K., Yang, G., 1992, Determination of bicarbonate and total volatile acid concentration in anaerobic digesters using a simple titration, *Water Environment Research*, 64, 53–59.
- Angelidaki, I., Karakashev, D., Batstone, D.J., Plugge, C.M., Stams, A.J.M., 2011, Biomethanation and Its Potential, *Methods in Enzymology*, 494, 327–351, ISSN 0076–6879.
- Aquino, S.F., Hu, A.Y., Akram, A., Stuckey, D.C., 2006, Characterization of dissolved compounds in submerged anaerobic membrane bioreactors (SAMBRs), *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 81, 1894–1904.
- APHA–AWWA–WEF, 1995, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association, Washington, ABD, 19 (5), 27–28.
- APHA, 1998, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, Washington, ABD.
- Aslam, M., Charfi, A., Lesage, G., Heran, M., Kim, J., 2017, Membrane bioreactors for wastewater treatment: a review of mechanical cleaning by scouring agents to control membrane fouling, *Chemical Engineering Journal*, 307, 897–913.
- Aslam, M., McCarty, P.L., Shin, C., Bae, J., Kim, J., 2017, Low energy single-staged anaerobic fluidized bed ceramic membrane bioreactor (AFCMBR) for wastewater treatment, *Bioresource Technology*, 240, 33–41.
- Bacchin, P., Aimar, P., Field, R.W., 2006, Critical and sustainable fluxes: theory, experiments and applications, *Journal of Membrane Science*, 281, 42–69.
- Baek, S.H., Pagilla, K.R., Kim, H.-J., 2010, Lab-scale study of an anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) for dilute municipal wastewater treatment, *Biotechnology Bioprocess Engineering*, 15 (4), 704–708.

- Baêta, B.E.L., Ramos, R.L., Lima, D.R.S., Aquino, S.F., 2012, Use of submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBR) containing powdered activated carbon (PAC) for the treatment of textile effluents, *Water Science and Technology*, 65, 1540 – 1547.
- Baêta, B.E.L., Luna, H.J., Sanson, A.L., Silva, S.Q., Aquino, S.F., 2013, Degradation of a model azo dye in submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBR) operated with powdered activated carbon (PAC), *Journal of Environmental Management*, 128, 462 – 470.
- Badireddy, A.R., Chellam, S., 2011, Bismuth dimercaptopropanol (BisBAL) inhibits formation of multispecies wastewater flocs, *Journal of Applied Microbiology*, 110 (6), 1426 – 1437.
- Basset, N., Santos, E., Dosta, J., Mata-Álvarez, J., 2016, Start-up and operation of an AnMBR for winery wastewater treatment, *Ecological Engineering*, 86, 279–289.
- Bayat, M. Mehrina, M.R., Hosseinzadeh, M., Sofşa, r.S., 2015, Petrochemical wastewater treatment and reuse by MBR: A pilot study for ethylene oxide/ethylene glycol and olefin units, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 25, 265–271.
- Benítez, J., Rodríguez, A., and Malaver, R. 1995, Stabilization and dewatering of wastewater using hollow fiber membranes, *Water Research*, 29 (10), 2281–2286.
- Berardino, S. D., Costa, S., Converti, A., 2000, Semi-continuous anaerobic digestion of a food industry wastewater in an anaerobic filter, *Bioresource Technology*, 71, 261–266.
- Berkessa, Y.W., Yan, B., Li, T., Tan, M., She, Z., Jegatheesan, V., Jiang, H., Zhang, Y., 2018, Novel anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) design for wastewater treatment at long HRT and high solid concentration, *Bioresource Technology*, 250, 281–289.
- Belfer, S., Fainchtain, R., Purinson, Y., Kedem, O., 2000, Surface characterization by FTIR-ATR spectroscopy of polyethersulfone membranes-unmodified, modified and protein fouled, *Journal of Membrane Science*, 172, 113–224.
- Bilad, M.R., Arafat, H.A., Vankelecom, I.F., 2014, Membrane technology in microalgae cultivation and harvesting: a review, *Biotechnology Advances*, 32, 1283–1300.
- Boonyungyuen, W., Wonglertarak, W., Wichitsathian, B., 2014, *Effect of organic loading rate on the performance of a membrane bioreactor (MBR) treating textile wastewater*, International Conference on Chemical, Environment & Biological Sciences (CEBS-2014) Sept. 17-18, 2014 Kuala Lumpur (Malaysia).
- Buffiere, P., Loisel, D., Bernet, N. and Delgenes, J.P. 2006, Towards new indicator for the prediction of solid waste anaerobic digestion properties, *Water Science and Technology*, 53(8), 233–241.

- Buzatu, P., Zsirai, T., Aerts, P., Judd, S.J., 2012, Permeability and clogging in an immersed hollow fibre membrane bioreactor, *Journal of Membrane Science*, 421, 342–348.
- Cai, M., Wang, S., Zheng, Y., Liang, H., 2009, Effects of ultrasound on ultrafiltration of radix astragalus extract and cleaning of fouled membrane, *Separation and Purification Technology*, 68, 351–356.
- Cashman, S., Ma, X., Mosley, J., Garland, J., Crone, B., Xue, X., 2018, Energy and greenhouse gas life cycle assessment and cost analysis of aerobic and anaerobic membrane bioreactor systems: Influence of scale, population density, climate, and methane recovery, *Bioresource Technology*, 254, 56–66.
- Chae, S.R., Ahn, Y.T., Kang, S.T., Shin, H.S., 2006, Mitigated membrane fouling in a vertical submerged membrane bioreactor (VSMBR), *Journal of Membrane Science*, 280, 572–581.
- Chaiprapat, A., Thongsai, A., Charnnok, B., Khingnakorn, W., Bae, J., 2016, Influences of liquid, solid, and gas media circulation in anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) as a post treatment alternative of aerobic system in seafood industry, *Journal of Membrane Science*, 509, 116–124.
- Chen, Y., Cheng, J.J., Creamer, K.S., 2008, Inhibition of anaerobic digestion process: a review, *Bioresource Technology*, 99, 4044–4064.
- Chen, H., Chang, S., Guo, Q., Hong, Y., Wu, P., 2016, Brewery wastewater treatment using an anaerobic membrane bioreactor, *Biochemical Engineering Journal*, 105, 321–331.
- Chen, C., Gua, W., Ngo, H.H., Lee, D.-J., Tung, K.-L., Jin, P., Wang, J., Wu, Y., 2016, Challenges in biogas production from anaerobic membrane bioreactors, *Renewable Energy*, 98, 120–134.
- Chen, R., Nie, Y., Hu, Y., Miao, R., Utashiro, T., Li, Q., Xu, M., Li, Y.Y., 2017, Fouling behaviour of soluble microbial products and extracellular polymeric substances in a submerged anaerobic membrane bioreactor treating low strength wastewater at room temperature, *Journal of Membrane Science*, 531, 1–9.
- Chen, Z., Su, H., Hu, D., Jia, F., Li, Z., Cui, Y., Ran, C., Wang, X., Xu, J., Xiao, T., Li, X., Wang, H., 2018, Effect of organic loading rate on the removal of DMF, MC and IPA by a pilot-scale AnMBR for treating chemical synthesis-based antibiotic solvent wastewater, *Chemosphere*, 198, 49–58.
- Cheng, D.L., Ngoi H.H., Guo, W.S., Chang, S.W., Nguyen, D.D., kumar, S.M., Du, B., Wei, Q., Wei, D., Problematic effects of antibiotics on anaerobic treatment of swine wastewater, *Bioresource Technology*, 263, 642–653.
- Choo, K.H., Lee, C.H., 1996, Membrane fouling mechanisms in the membrane coupled anaerobic bioreactor, *Water Research*, 30, 1771–1780.

- Conrad, R., Klose, M., Claus, P., and Enrich-Prast, A., 2010, Methanogenic pathway, ^{13}C isotope fractionation, and archaeal community composition in the sediment of two clearwater lakes of Amazonia, *Limnology and Oceanography*, 55(2), 689–702.
- Damayanti, A., Ujang, Z., Salim, M.R., Olsson, G., 2011, The effect of mixed liquor suspended solids (MLSS) on biofouling in a hybrid membrane bioreactor for the treatment of high concentration organic wastewater, *Water Science and Technology*, 63(8), 1701–1706.
- Deng, L., Guo, W., Hao Ngo, H., Zhang, H., Wang, J., Li, J., Xia, S., Wu, Y., 2016a, Biofouling and control approaches in membrane bioreactors, *Bioresource Technology* 221, 656–665.
- Dereli, R.K., Grelot, A., Heffeman, 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 Research*, 5 (9), 11 – 22.
- Dereli, R.K., Grelot, Van der Zee, F.P., Ozturk, I., Van Lier, J.B., 2019, Treatment of cheese whey by a cross-flow anaerobic membrane bioreactor: Biological and filtration performance, *Environmental Research*, 168, 109–117.
- Ding, Y., Tian, Y., Zuo, W., Zhang, J., 2015, A comprehensive study into fouling properties of extracellular polymeric substance (EPS) extracted from bulk sludge and cake sludge in a mesophilic anaerobic membrane bioreactor, *Biosource Tehnology*, 192, 105–114.
- Diwani, G. E., Abd, H. E., Hawash, S., Ibiari, N. E., Rafei, S. E., 2000, Treatment of Confectionery and Gum Factory Wastewater Effluent, *Adsorption Science and Technology*, 18 (9), 813–821.
- Dong, Q., Parker, W., Dagnew, M., 2016, Long term performance of membranes in an anaerobic membrane bioreactor treating municipal wastewater, *Chemosphere*, 144, 249 – 256.
- Drews, A., 2010, Membrane fouling in membrane bioreactors-Characterisation, contradictions, cause and cures, *Journal of Membrane Science*, 363, 1–28.
- Duan, L., Moreno-Andrea, I., Huang, C.-L., Xia, S., Hermanowicz, S.W., 2009, Effects of short solids retention time on microbial community in a membrane bioreactor, *Bioresource Technology*, 100, 3489 – 3496.
- Duan, L., Song, Y., Yu, H., Xia, S., S., Hermanowicz, 2014, The effect of solids retention times on the characterization of extracellular polymeric substances and soluble microbial products in a submerged membrane bioreactor, *Bioresource Technology*, 163, 395 – 398.

- Dubois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P. A. and Smith, F., 1956, Colorimetric method for determination of sugars and related substances, *Analytical Chemistry*, 28 (3), 350–356.
- Durmaz, B., Sanin, F.D., 2003, Effect of carbon to nitrogen ratio on the physical and chemical properties of activated sludge, *Environmental Technology*, 24 (11), 1331–1340.
- Dutta, K., lee, M.Y., Lai, W.W-Po., Lee, C.H., Lin, A.Y.C., Lin, C.F.L., Lin, J.G., 2014, Removal of Pharmaceuticals and Organic Matter from Municipal Wastewater Using Two-Stage Anaerobic Fluidized Membrane Bioreactor, *Bioresource Technology*, 165, 42 – 49.
- El-Gohary, F. A., Nasr, F. A., Aly, H. I., 1999, Cost-Effective pre-treatment of food-processing industrial wastewater, *Water Science and Technology*, 40, 17–24.
- 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 and future perspectives, *Bioresource Technology*, 122, 196–206.
- Fane, A.G., Chang, S., Chardon, E., 2002, Submerged hollow fibre membrane module—design options and operational considerations, *Desalination*, 146 (2002) 231–236.
- Fannin, K.F., 1987, *Start-up, operation, stability and control*, in: D.P. Chynoweth, R. Isaacson, *Anaerobic Digestion of Biomass*, Elsevier, London, UK, , pp. 171–196.
- Fagbohungebe, M.O., Herbert, B.M.J., Li, H., Ricketts, L., 2015, The effect of substrate to inoculum ratios on the anaerobic digestion of human faecal material, *Environmental Technology and Innovation* 3, 121–129.
- Fernandez, A. Sanchez, A., Font, X., 2005, Anaerobic co-digestion of a simulated organic fraction of municipal solid wastes and fats of animal and vegetable origin, *Biochemical Engineering Journal*, 26, 22–28.
- Field, R.W., Wu, D., Howell, J.A., Gupta, B.B., 1995, Critical flux concept for microfiltration fouling, *Journal of Membrane Science*, 100, 259–272.
- Fox, R.A. Stuckey, D.C., 2015, The effect of sparging rate on transmembrane pressure and critical flux in an AnMBR, *Journal of Environmental Management*, 151, 280–285.
- Fuchs, W., Binder, H., Mavrias, G., Braun, R., 2003, Anaerobic treatment of wastewater with high organic content using a stirred tank reactor coupled with a membrane filtration unit, *Water Research*, 37 (4), 902–908.
- Gao, D.-W., Zhang, T., Tang, C.-Y.Y., Wu, W.-M., Wong, C.-Y., Lee, Y.H., Yeh, D.H., Criddle, C.S., 2010, Membrane fouling in an anaerobic membrane bioreactor: Differences in relative abundance of bacterial species in the membrane foulant layer and in suspension, *Journal of Membrane Science*, 364, 331 – 338.

- Gao, W.J., Lin, H.J., Leung, K.T., Schraft, H., Liao, B.Q., 2011, Structure of cake layer in a submerged anaerobic membrane bioreactor, *Journal of Membrane Science*, 374, 110–120.
- Gao, D.W., Hu, Q., Yao, C., Ren, N.Q., Wu, W.M., 2014, Integrated Anaerobic Fluidized-Bed Membrane Bioreactor for Domestic Wastewater Treatment, *Chemical Engineering Journal*, 240, 362–368.
- Gao, W.J., Han, M.N., Xu, C.C., Liao, B.Q., Hong, Y., Cumin, J., Dagnew, M., 2016, Performance of submerged anaerobic membrane bioreactor for thermomechanical pulping wastewater treatment, *Journal of Water Process Engineering*, 13, 70–78.
- Galib, Mohamed, Elbeshbishy, E., Reid, R., Hussain, A., Lee, H.-S., 2016, Energy-positive food wastewater treatment using an anaerobic membrane bioreactor (AnMBR), *Journal of Environmental Management*, 182, 477 – 485.
- Goswami, L., Kumar, R.V., Borah, S.N., Manikandan, N.A., Pakshirajan, K., Pugazhenti, G., 2018, Membrane bioreactor and integrated membrane bioreactor systems for micropollutant removal from wastewater: A review, *Journal of Water Process Engineering*, 26, 314–328.
- Habib, R., Asif, M.B., Iftekhhar, S., Khani Z., Gurung, K., Srivastava, V., Sillanpaa, M., 2017, Influence of relaxation modes on membrane fouling in submerged membrane bioreactor for domestic wastewater treatment, *Chemosphere*, 181, 19–25.
- Hansen, T.L., Schmidt, J.E., Angelidaki, I., Msrca, E., Jansen, J.C., Mosbaek, H., Christensen, T.H., 2004, Method for determination of methane potentials of solid organic waste, *Waste Management*, 24, 393–400.
- He, Y., Xu, P., Li, C., Zhang, B., 2005, High-Concentration Food Wastewater Treatment by an Anaerobic Membrane Bioreactor, *Water Research*, 39, 4110–4118.
- He, J., Wang, X., Yin, X., Li, X., Zhang, Y., Deng, Y., 2018, Insights into biomethane production and microbial community succession during semi-continuous anaerobic digestion of waste cooking oil under different organic loading rates, *AMB Express*, 8, 92.
- Huang, Z., Ong, S.L. ve Ng, H.Y., 2011, Submerged anaerobic membrane bioreactor for low-strength wastewater treatment: Effect of HRT and SRT on treatment performance and membrane fouling, *Water Research*, 45(2), 705–713.
- Huang, Z., Ong, S.L. ve Ng, H.Y., 2011, Submerged anaerobic membrane bioreactor for low-strength wastewater treatment: Effect of HRT and SRT on treatment performance and membrane fouling, *Water Research*, 45(2), 705 – 713.
- Huang, Z., Ong, S.L., Ng, H.Y., 2013, Performance of submerged anaerobic membrane bioreactor at different SRT's for domestic wastewater treatment, *Journal of Biotechnology*, 164, 82– 90.

- Hu, A.Y., and Stuckey, D.C., 2006, The treatment of dilute wastewaters using a novel submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBR), *Environmental Engineering*, 132(2), 190 – 198.
- Hwang, B.K., Lee, W.N., Yeon, K.M., Park, P.K., Lee, C.H., Chang, I.S., 2008, Correlating TMP increases with microbial characteristics in the bio-cake on the membrane surface in a membrane bioreactor, *Environmental Science and Technology*, 42, 3963 – 3968.
- Iorhemen, O.T., Hamza, R.A., Tay, J.H., 2016, Membrane bioreactor (MBR) technology for wastewater treatment and reclamation: membrane fouling, *Membranes*, 6(2), 33.
- Iorhemen, O.T., Hamza, R.A., Tay, J., H., 2017, Membrane fouling control in membrane bioreactors (MBRs) using granular materials, *Bioresource Technology*, 240, 9 – 24.
- İmer, D.Y., 2011, *Jet Loop membran biyoreaktör (JLMBR) sisteminde mikrofiltrasyon membranların kirlenme özelliklerinin membran tipine ve gözenek boyutuna bağlı olarak incelenmesi*, Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kocaeli.
- Jang, N., Ren, X., Kim, G., Ahn, C., Cho, J., Kim, I.S., 2007, Characteristics of soluble microbial products and extracellular polymeric substances in the membrane bioreactor for water reuse, *Desalination*, 202, 90–98.
- Jeison, D., Lier, van, J.B., 2006b, Cake layer formation in anaerobic submerged membrane bioreactors (AnSMBR) for wastewater treatment, *Journal of Membrane Science*, 284(1–2), 227 – 236.
- Jeison, D., Van Lier, J.B., 2007, Cake formation and consolidation: Main factors governing the applicable flux in anaerobic submerged membrane bioreactors (AnSMBR) treating acidified wastewaters, *Separation and Purification Technology*, 56, 71 – 78.
- Jensen, P. D., Yap, S. D., Boyle-Gotla, A., Janoschka, J., Carney, C., Pidou, M., Batstone, D. J. 2015, Anaerobic membrane bioreactors enable high rate treatment of slaughterhouse wastewater. *Biochemical Engineering Journal*, 97, 132 – 141.
- Johnson, D.J., Oatley-Radcliffe, D.L., Hilal, N., 2018, State of the art review on membrane surface characterisation: Visualisation verification and quantification of membrane properties, *Desalination*, 434, 12 – 36.
- Johir, M.A., Shanmuganathan, S., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., 2013, Performance of submerged membrane bioreactor (SMBR) with and without the addition of the different particle sizes of GAC as suspended medium, *Bioresource Technology*, 141, 13 – 18.
- Judd S., 2006, *The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment*, Elsevier, Oxford, UK.
- Judd S., 2008, *The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment*, Elsevier, Oxford, UK.

- Judd, S., 2011, *The MBR Book, Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment*, Elsevier, Oxford, UK, ISBN: 978-0-08-096682-3.
- Kang, M.-S., Choi, Y.-J., Choi, I.-J., Yoon, T.-H., Moon, S.-H., 2003, Electrochemical characterization of sulfonated poly (arylene ether sulfone) (S-PES) cation-exchange membranes, *Journal of Membrane Science*, 216, 39 – 53.
- Karagül, N., 2012, *Şekerleme Endüstrisinde Proses ve Kirlenme Profili ile Arıtılabilirlik Bazlı Deneyisel Karakterizasyon*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği ABD., İstanbul.
- Kaya, Y., Ersan, G., Vergili, I., Gönder, Z.B., Yılmaz, G., Dizge, N., Aydiner, C., 2013, The treatment of pharmaceutical wastewater using in a submerged membrane bioreactor under different sludge retention times, *Journal of Membrane Science*, 442, 72 – 82.
- Kaya, Y., Bacaksiz, A.M., Bayrak, H., Gonder, Z.B., Vergili, I., Hasar, H., Yılmaz, G., 2017, Treatment of chemical synthesis-based pharmaceutical wastewater in an ozonation-anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) system, *Chemical Engineering Journal*, 322, 293–301.
- Kaya, Y., Bacaksiz, A.M., Bayrak, H., Vergili, I., Gönder, Z.B., Hasar, H., Yılmaz, G., 2019, Investigation of membrane fouling in an anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) treating pharmaceutical wastewater, *Journal of Water Process Engineering*, 31, 100822.
- Khanal, S.K., 2008, *Anaerobic Biotechnology for Bioenergy Production: Principles and Applications*, A John Wiley and Sons, Ltd. Publications, USA, 299 pp.
- Kigozi R., Aboyade A.O., Muzenda E., 2014, *Sizing of an Anaerobic Biodigester for the Organic Fraction of Municipal Solid Waste*, Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science 2014, 22–24 Ekim 2014, USA, ISBN: 978-988-19252-0-6.
- Kim, D.H.; Cha, J., Lee, M.K., Kim, H.W., Kim, M.S., 2013, Prediction of bio-methane potential and two-stage anaerobic digestion of starfish, *Bioresource Technology*, 141, 184–190.
- Koyuncu, İ., Türken, T., İmer, D.Y., 2018, *Aerobik membran biyoreaktörler*, Su/atıksu arıtılması ve geri kazanılmasında membran teknolojileri ve uygulamaları, Koyuncu, İ., 9, Türkiye Çevre Koruma Vakfı, Ankara, ISBN: 978–605–9351–22–5, 557–656.
- Koyuncu, İ., Türken, T., Güçlü, S., Kaya, R., 2018, *Membran teknolojilerinde işletme ve bakım*, Su/atıksu arıtılması ve geri kazanılmasında membran teknolojileri ve uygulamaları, Koyuncu, İ., 18, Türkiye Çevre Koruma Vakfı, Ankara, ISBN: 978–605–9351–22–5, 1263–1328.
- Krzeminski, P., Leverette, L., Malamis, S., Karsou, E., 2017, Membrane bioreactors – A review on recent developments in energy reduction, fouling control, novel

- configurations, LCA and market prospects, *Journal of Membrane Science*, 527, 207–227.
- Labatut R., Angenent L.T, Scott N.R., 2011, Biochemical methane potential and biodegradability of complex organic substrates, *Bioresource Technology*, 102, 2255–64.
- Lara, B.J., Raman, D.R., 2000, Sequential Two-Stage Anaerobic Treatment of Confectionery Wastewater, *Journal of Agricultural Engineering Research*, 76, 211–217.
- Le Clech, P., Jefferson, B., Chang, In S., Judd, S.J., 2003, Critical flux determination by the flux-step method in a submerged membrane bioreactor, *Journal of Membrane Science*, 227, 81-93.
- Le Clech, P., Chen, V., Fane, T.A.G., 2006, Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment, *Journal of Membrane Science*, 284, 17 – 53.
- Lee, S., Ang, W.S., Elimelech, M., 2006, Fouling of reverse osmosismembranes by hydrophilic organic matter: implications for water reuse, *Desalination*, 187, 313–321.
- Lee, W., Ling, G., Lei, F., Li, N., Peng, W., Li, K., Lu, H., Hang, F., Zhang, Y., 2018, Ceramic membrane fouling and cleaning during ultrafiltration of limed sugarcane juice, *Separation and Purification Technology*, 190, 9 – 24.
- Lei, Q., Zhang, Y., Xu, Z., Zhang, G., 2018, Advanced membrane bioreactors systems: New materials and hybrid process design, *Bioresource Technology*, 269, 476–488.
- Lew, B., Tarre,S., Beliavski, M., Dosoretz, C., Green,M., 2009, Anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) for domestic wastewater treatment, *Desalination*, 243, 251–257.
- Li, X.Y., Yang, S.F., 2007, Influence of loosely bound extracellular polymeric substances (EPS) on the flocculation, sedimentation and dewaterability of activated sludge, *Water Research*, 41, 1022–1030.
- Liao, B-Q., Kremer T. J., Bagley D. M. 2006, Anaerobic membrane bioreactors: applications and Research Directions, *Environmental Science and Technology*, 36, 489–530.
- Liao, Y., Bokhary, A., Mleki, E., Liao, B., 2018, A review of membrane fouling and its control in algal-related membrane processes, *Biosource Technology*, 264, 343–358.
- Lier, J.B.v., Mahmoud, N., Zeeman, G., 2008, *Anaerobic wastewater treatment*, Henze, M., van Loosdrecht, M.C.M., Ekama, G.A., Brdjanovic, D. (Eds.), Biological Wastewater Treatment: Principles, Modelling and Design. IWA Publishing, 423–426.
- Lin, H., Peng, W., Zhang, M., Chen, J., Hong, H., Zhang, Y., 2013, A review on anaerobic membrane bioreactors: Applications, membrane fouling and future perspectives, *Desalination*, 314, 169–188.

- Lin, H., Zhang, M., Wang, F., Meng, F., B. Liao, B.Q., Hong, H., Chen, J., Gao, W., 2014, A critical review of extracellular polymeric substances (EPSs) in membrane bioreactors: characteristics, roles in membrane fouling and control strategies, *Journal of Membrane Science*, 460, 110–125.
- 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, *Journal of Membrane Science*, 361, 126–134.
- Lin, H., Liao, B.-Q., Chen, J., Gao, W., Wang, L., Wang, F., Lu, X., 2011, New insights into membrane fouling in a submerged anaerobic membrane bioreactor based on characterization of cake sludge and bulk sludge, *Biosource Technology*, 102, 2373–2379.
- Lin, H., Chen, J., Wang, F., Ding, L., Hong, H., 2011a, Feasibility evaluation of submerged anaerobic membrane bioreactor for municipal secondary wastewater treatment, *Desalination*, 280, 120–126.
- Lin, H.J., Xie, K., Mahendran, B., Bagley, D.M., Leung, K.T., Liss, S.N., Liao, B.Q., 2009, Sludge properties and their effects on membrane fouling in submerged anaerobic membrane bioreactors (SAnMBRs), *Water Resource*, 43, 3827–3837.
- Liu, C., Caothien, S., Hayes, J., Caothuy, T., Otoy, T., Ogawa, T., 2001, *Membrane chemical cleaning: from art to science*, Proceedings of 2001, Membrane Technology Conference, December 2001, Denver USA, AWWA.
- Liu T, Sung S., 2002, Ammonia inhibition on thermophilic acetoclastic methanogens, *Water Science and Technology*, 45(10), 113–20.
- Liu, Y., Fang, H.H.P., 2003, Influences of extracellular polymeric substances (EPS) on flocculation, settling, and dewatering of activated sludge, *Environmental Science and Technology*, 33(3), 237–273.
- Lofrano, G., Brown, J., 2010, Wastewater management through the ages: A history of mankind, *Science of the Total Environment*, 408, 5254–5264.
- Lowry, O.H., Rosebrough, N.J., Farr, A.L., Randall, R.J., 1951, Protein measurement with
- Mahendran, B., Lin, H., Liao, B., Liss, S.N., 2010, Surface properties of biofouled membranes from a submerged anaerobic membrane bioreactor after cleaning, *Journal of Environmental Engineering*, 137, 504 – 513.
- Mahmoud, I., Liao, B., 2017, Effects of sludge concentration and biogas sparging rate on critical flux in a submerged anaerobic membrane bioreactor, *Journal of Water Process Engineering* 20, 51 – 60.

- Mannina, G., Capodici, M., Cosenza, A., Di Trapani, D., Ekama, G.A., 2018, The effect of the solids and hydraulic retention time on moving bed membrane bioreactor performance, *Journal of Cleaner Production*, 170, 1305 – 1315.
- Marconnet, C., Houari, A., Galas, L., Vaudry, H., Heim, V., Martino, P., 2009, Biodegradable dissolved organic carbon concentration of feed water and NF membrane biofouling: a pilot train study, *Desalination*, 242, 228 – 235.
- Maruyama, T., Katoh, S., Nakajima, M., Nabetani, H., Abbott, T.P., Shono, A., 2001, FTIR analysis of BSA fouled on ultrafiltration and microfiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 192(1-2), 201 – 207.
- Matheri, AnN., Ndiweni, S.N., Belaid, M., Muzenda, E., Hubert, R., 2017, Optimising biogas production from anaerobic co-digestion of chicken manure and organic fraction of municipal solid waste, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 80, 756–764.
- McCarty, P. L., A., 1982, *One Hundred Years of Anaerobic Treatment*, 2nd International Symposium on Anaerobic Digestion, Amsterdam, 3–22.
- McGaughey, A.L., Gustafson, R.D., Chidress, A.E., 2017, Effect of long-term operation on membrane surface characteristics and performance in membrane distillation, *Journal of Membrane Science*, 543, 143–150.
- Meng, F., Zhang, H., Yang, F., Zhang, S., Li, Y., Zhang, X., 2006, Identification of activated sludge properties affecting membrane fouling in submerged membrane bioreactors, *Separation and Purification Technology*, 51, 95–103.
- Meng, F., Zhang, H., Yang, F., Liu, L.F., 2007, Characterization of cake layer in submerged membrane bioreactor, *Environmental Science and Technology*, 41, 4065 – 4070.
- Meng, F., Chae, S., Drews, A., Kraume, M., Shin, H., Yang, F., Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material, *Water Research*, 43, 1489–1512.
- Mohan, S.V., Agarwai, L., Mohanakrishna, G., Srikanth, S., Kapley, A., Purohit, H.J., Sarma, P.N., 2011, Firmicutes with iron dependent hydrogenase drive hydrogen production in anaerobic bioreactor using distillery wastewater, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 8234–8242.
- Monclus, H., Zacharias, S., Santos, A., Pidou, M., Judd, S., 2010, Criticality of flux and aeration for a hollow fiber membrane bioreactor, *Separation Science and Technology*, 45(7), 956 – 961.
- Mushtaq, A., Mukhtar, H.B., Shariff, A.M., 2014, FTIR study of enhanced polymeric blend membrane with amines, *Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology*, 7(9), 1811 – 1820.

- Mshandete, A., Kivaisi, A., Rubindamayugi, M., Mattiasson, B., 2004, Anaerobic batch co-digestion of sisal pulp and fish wastes, *Bioresource Technology*, 95, 19–24.
- Nagaoka, H., Ueda, S., Miya, A., 1996, Influence of bacterial extracellular polymers on the membrane separation activated sludge process, *Water Science and Technology*, 34, 165–172.
- Namkung, E., Rittmann, B.E., 1986, Soluble microbial products (SMP) formation kinetics by biofilms, *Water Resource*, 20, 795–806.
- Ng, H.Y., Hermanowicz, S.W., 2005, Membrane bioreactor operation at short solids retention times: performance and biomass characteristics, *Water Research*, 39, 981–992.
- Ng, C.A., Sun, D.D., Bashir, M.J., Wai, S.H., Wong, L.Y., Wu, B., Fane, A.G., Optimization of membrane bioreactors by the addition of powdered activated carbon, *Bioresource Technology*, 138, 38–47.
- Nguyen T.T, Bui, X.T., Vo, T.D.H., Nguyen, D.D., Nguyen, P.D., Do, H.L.C., Ngo, H.H., Guo, W., 2016, Performance and membrane fouling of two types of laboratory-scale submerged membrane bioreactors for hospital wastewater treatment at low flux condition, *Separation and Purification Technology*, 165, 123–129.
- Orhon, D., Yıldız G., Cokgor E. U., Sozen, S., 1995, Respirometric evaluation of the biodegradability of confectionery wastewaters, *Water Science and Technology*, 32 (12), 11–19.
- Owen, W.F., Stuckey, D.C., Healy, J.B., Young, L.Y. and Mccartty, P.L., 1979, Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity, *Water Research*, 13, 485–492.
- Owens, J.M., Chinoweth, D.P., 1993, Biochemical methane potential of municipal solid waste components, *Water Science and Technology*, 27, 1–14.
- Ozgun, H., Dereli, R. K., Ersahin, M. E., Kinaci, C., Spanjers, H., Van Lier, J. B., 2013, A review of anaerobic membrane bioreactors for municipal wastewater treatment: Integration options, limitations and expectations, *Separation and Purification Technology*, 118, 89–104.
- Öztürk, I., Altinbas, M., 2008, *The Project of Process Improvement in the Treatment Plant of Kent Food Factory*, Istanbul Technical University, Istanbul, Turkey.
- Önder, K., 2016, Türkiye bisküvi, çikolatalı ve şekerli mamuller sektörü: Firma yoğunlaşma analizi, *Dokuz Eylül Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 31, 179–208.
- Qu, F., Liang, H., He, J., Ma, J., Wang, Z., Yu, H., Li, G., 2012a, Characterization of dissolved extracellular organic matter (dEOM) and bound extracellular organic matter (bEOM) of *Microcystis aeruginosa* and their impacts on UF membrane fouling, *Water Research*, 46, 2881–2890.

- Qu, F., Liang, H., Tian, J., Yu, H., Chen, Z., Li, G., 2012b, Ultrafiltration (UF) membrane fouling caused by cyanobacteria: fouling effects of cells and extracellular organics matter (EOM), *Desalination*, 293, 30–37.
- Qu, F., Liang, H., Wang, Z., Wang, H., Yu, H., Li, G., 2012c, Ultrafiltration membrane fouling by extracellular organic matters (EOM) of *Microcystis aeruginosa* in stationary phase: influences of interfacial characteristics of foulants and fouling mechanisms, *Water Research*, 46, 1490–1500.
- Quééré, D., 2008, Wetting and roughness, *Annual Review of Materials Research*, 38, 71 – 99.
- Palacioğlu, S., İstanbul Ticaret Odası Şekerleme Sektör Profili, 2003, İstanbul.
- Pan, J.L., Su, Y.-C., Huang, C., Lee, C.-H., 2010, Effect of sludge characteristics on membrane fouling in membrane bioreactors, *Journal of Membrane Science*, 349, 287 – 297.
- Park, H.-D., Chang, I.-S., Lee, K.-J., 2015, *Principles of Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment*, CRC Press.
- Pasmore, M., Todd, P., Smith, S., Baker, D., Silverstein, J., Coons, D., Bowman, C.N., 2001, Effects of ultrafiltration membrane surface properties on *Pseudomonas aeruginosa* biofilm initiation for the purpose of reducing biofouling, *Journal of Membrane Science*, 194, 15 – 32.
- Penaud, V., Delgenes, J., Moletta, R., 1999, Thermo-chemical pretreatment of a microbial biomass: influence of sodium hydroxide addition on solubilization and anaerobic biodegradability, *Enzyme and Microbial Technology*, 25, 258–263.
- Pendashteh, A.R., Fakhrul-Razi, A., Madaeni, S.S., Abdullah, L.C., Abidin, Z.Z., Biak, D.R.A., 2011, Membrane foulants characterization in a membrane bioreactor (MBR) treating hypersaline oily wastewater, *Chemical Engineering Journal*, 168, 140 – 150.
- Phuong, N.T.T., Tien, T.T., Hoa, P.T.T., Nam, T.V., Luu, T.L., 2018, Treatment of cake shop wastewater by pilot-scale submerged membrane bioreactor (SMBR), *Bioresource Technology Reports*, 4, 101–105.
- Pereira, M.R., Yarwood, J., 1996, ATR-FTIR spectroscopic studies of the structure and permeability of sulfonated poly(ether sulfone) membranes, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 92(15), 2731 – 2735.
- Phuong, N.T.T., Tien T.T., Hoa, P.T.T., Nam, T.V., Luu, T., 2018i Treatment of cake shop wastewater by pilot-scale submerged membrane bioreactor (SMBR), *Bioresource Technology*, 4, 101–105.
- Porcelli, N., Judd, S., 2010, Chemical cleaning of potable water membranes: a review, *Separation and Purification Technology*, 71 (2), 137–143.

- Raffin, M., Germain, E., Judd, S.J., 2012, Influence of backwashing, flux and temperature on microfiltration for wastewater reuse, *Separation and Purification Technology*, 96, 21 147–153.
- Rajagopal, R., Saady, N.M.C., Torrijos, M., Thanikal, J.V., Hung, Y.-T., 2013, Sustainable agro-food industrial wastewater treatment using high rate anaerobic process, *Water*, 5, 292–311.
- Ramos, C., Garcia, A., Diez, V., 2014, Performance of an AnMBR pilot plant treating high-strength lipid wastewater: Biological and filtration processes, *Water Research*, 67, 203–215.
- Raposo, F., Banks, C.J., Siegert, I., Heaven, S. and Borja, R. 2006, Influence of inoculum to substrate ratio on the biochemical methane potential of maize in batch tests, *Process Biochemistry*, 41, 1444–1450.
- Raposo F., Fernandez-Cegri V., De la Rubia M.A., Borja, R., Beline, F., Cavinato, C., 2011, Biochemical methane potential (BMP) of solid organic substrates: evaluation of anaerobic biodegradability using data from an international interlaboratory study, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86, 1088–1098.
- Ravishankar, H., Roddick, F., Navaratna, D., Jegatheesan, V., 2018, Preparation, characterisation and critical flux determination of graphene oxide blended polysulfone (PSf) membranes in an MBR system, *Journal of Environmental Management*, 213, 168–179.
- Rittmann, B.E., McCarty, P.L., 2001, *Environmental biotechnology: Principles and applications*, pp. 570-596, McGraw-Hill, Inc., New York.
- Ridgway, H. F., and Flemming, H. C., 1996, *Water treatment membrane processes*, McGraw-Hill, AWWA Research Foundation, South Africa. pp.6.5.
- Robles, A., Ruano, M.V., García-Usach, F., Ferrer, J., 2012, Sub-critical filtration conditions of commercial hollow-fibre membranes in a submerged anaerobic MBR (HF-SAnMBR) system: the effect of gas sparging intensity, *Bioresource Technology*, 114, 247–254.
- Robles, A., Ruano, M.V., Charfi, A., Lesage, G., Heran, M., Harmand, J., Seco, A., Steyer, J., Batstone, D.J., Kim, J., Ferrer, J., 2018, A review on anaerobic membrane bioreactors (AnMBRs) focused on modelling and control aspects, *Biosource Technology*, 270, 612–626.
- Saddoud A., Hassairi, I., Sayadi, S., 2007, Anaerobic membrane reactor with phase separation for the treatment of cheese whey, *Bioresource Technology*, 98, 2102–2108.
- Sakai, S., Imachi, H., Hanada, S., Ohashi, A., Harada, H., Kamagata, Y., 2008, *Methanocella paludicola* gen. nov., sp. nov., a methane-producing archaeon, the first isolate of the lineage ‘Rice Cluster I’, and proposal of the new archaeal order Methanocellales ord. nov., *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 58, 929–936.

- Shin, C., Bae, J., Current status of the pilot-scale anaerobic membrane bioreactor treatments of domestic wastewaters: A critical review, *Biosource Technology*, 247, 1038–1046.
- Skouteris G., Hermosilla D., Lopez P., Negro C., Blanco Á., 2012, Anaerobic membrane bioreactors for wastewater treatment, *Chemical Engineering Journal*, 198, 138–148.
- Skouteris, G., Saroj, D., Melidis, P., Hai, I.F., Ouki, S., 2015, The effect of activated carbon addition on membrane bioreactor processes for wastewater treatment and reclamation–A critical review, *Bioresource Technology*, 185, 399–410.
- Song, K.G., Kim, Y., Ahn, K.H., 2008, Effect of coagulant addition on membrane fouling and nutrient removal in a submerged membrane bioreactor, *Desalination*, 221, 467–474.
- Song, X., Luo, W., McDonald, J., Khan, S.J., Hai, F.I., Price, W.E., Nghiem, L.D., 2018, An anaerobic membrane bioreactor – membrane distillation hybrid system for energy recovery and water reuse: Removal performance of organic carbon, nutrients, and trace organic contaminants, *Science of the Total Environment*, 628-629, 358–365.
- Sui, P., Wen, X., Huang, X., 2008, Feasibility of employing ultrasound for on-line membrane fouling control in an anaerobic membrane bioreactor, *Desalination*, 25, 203–213.
- Sun, M.T., Fan, X.L., Zhao, X.X., Fu, S.F., He, S., Manasa, M.R.K., Guo, R.B., 2017, Effects of organic loading rate on biogas production from macroalgae: Performance and microbial community structure, *Bioresource Technology*, 235, 292–300.
- Susanto, H., Ulbricht, M., 2009, Characteristics, performance and stability of polyethersulfone ultrafiltration membranes prepared by phase separation method using method using different macromolecular additives, *Journal of Membrane Science*, 327, 125–135.
- Tchobanoglous, G., Burton, F. L., Stensel, H. D., 2003, *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*, Metcalf and Eddy, Inc., McGraw-Hill Companies.
- Thanh, P.M., Ketheesan, B., Zhou, Y., Stuckey, D.C., 2017, Effect of operating conditions on speciation and bioavailability of trace metals in submerged anaerobic membrane bioreactors, *Bioresource Technology*, 243, 810–819.
- Thauer, R.K., Kaster, A.N., Seedorf, H., Buckel, W., Hedderich, R., 2008, Methanogenic archaea: Ecologically relevant differences in energy conservation, *Nature Reviews Microbiology*, 6, 579–591.
- Tijing, L.D., Woo, Y.C., Choi, J.-S., Lee, S., Kim, S.-H., Shon, H.K., 2015, Fouling and its control in membrane distillation-A review, *Journal of Membrane Science*, 475, 215–244.
- Trzcinski, A.P., Stuckey, D.C., 2016, Effect of sparging rate on permeate quality in a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBR) treating leachate from the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW), 168, 67–73.

- Tinggang L., Renbi B., Junxin L., 2008, Distribution and composition of extracellular polymeric substances in membrane-aerated biofilm, *Journal of Biotechnology*, 135, 52–57.
- Torres, A., Hemmelmann, A., Vergara, C., Jeison, D., 2011, Application of two-phase slug-flow regime to control flux reduction on anaerobic membrane bioreactors treating wastewaters with high suspended solids concentration, *Separation and Purification Technology*, 79, 20–25.
- Toröz, İ., Meriç, S., Çiner, F., Tayran, B., 1997, A treatability study on Confectionery industry wastewater, *Fresenius Environmental Bulletin*, 6, 196–201.
- Trussell, R.S., Merlo, R.P., Hermanowicz, S.W., Jenkins, D., 2006, The effect of organic loading on process performance and membrane fouling in a submerged membrane bioreactor treating municipal wastewater, *Water Research*, 40, 2675–2683.
- Us, E., 2010, *Sera atıklarına uygulanan kimyasal ön arıtım yöntemlerinin anaerobik arıtım üzerine etkilerinin değerlendirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Antalya.
- Xie, K., Lin, H.J. Mahendran, B., Bagley, D.M., Leung, K.T., Liss, S.N., Liao, B.Q., 2010, Performance and fouling characteristics of a submerged anaerobic membrane bioreactor for kraft evaporator condensate treatment, *Environmental Technology*, 31 (5), 511–521.
- Xie, B., Gu, J., Lu, J., 2010, Surface properties of bacteria from activated sludge in relation to bioflocculation, *Journal of Environmental Sciences*, 22 (12), 1840–1845.
- Wang, L. K., Hung, Y.-T., Shammass, N. K., 2006, *Handbook of environmental engineering*, volume 4: Advanced physicochemical treatment processes, section 7, Humana Press, Totowa, New Jersey, USA.
- Wang Y., Zhang Y., Wang J., Meng L., 2009, Effects of volatile fatty acid concentrations on methane yield and methanogenic bacteria, *Biomass Bioenergy*, 33, 848–853.
- Wang, Z., Ma, J.X., Tang, C.Y., Kimura, K., Wang, Q., Han, X., 2014, Membrane cleaning in membrane bioreactors: A review, *Journal of Membrane Science*, 468, 276–307.
- Wang, X., Wang, C., Tang, C.Y., Hu, T., Li, X., Ren, Y., 2017(a), Development of a novel anaerobic membrane bioreactor simultaneously integrating microfiltration and forward osmosis membranes for low strength wastewater treatment, *Journal of Membrane Science*, 527, 1–7.
- Wei, C.H., Huang, X., Aim, R.B., Yamamoto, K., Amy, G., 2011, Critical flux and chemical cleaning-in-place during the longterm operation of a pilot-scale submerged membrane bioreactor for municipal wastewater treatment, *Water Research*, 45, 863–871.
- Wu, J., Xu, L., Xie, J., 2006, The effect of alkali-pretreatment on anaerobic digestion of solid organic waste, *Acta Scientiae Circumstantiae*, 26 (2), 252–255.

- Wu, B., Fane, A.G., 2012, Microbial relevant fouling in membrane bioreactors: Influencing factors, characterization and fouling control, *Membranes*, 2, 565–584.
- Wu, B., Zamani, F., Lim, W., Liao, D., Wang, Y., Liu, Y., Chew, J.W., Fane, A.G., 2017, Effect of mechanical scouring by granular activated carbon (GAC) on membrane fouling mitigation, *Desalination*, 403, 80–87.
- Vyrides, I., Stuckey, D. C., 2009, Saline Sewage Treatment Using a Submerged Anaerobic Membrane Reactor (SAMBR): Effects of Activated Carbon Addition and Biogas-Sparging Time, *Water Research*, 43, 933–942.
- Vyrides, I., Conteras, P.A. , Stuckey, D.C. 2010, Post-treatment of a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBR) saline effluent using powdered activated carbon (PAC), *Journal of Hazardous Materials*, 177, 836–841.
- Yurtsever, A., Calimlioglu, B., Sahinkaya, E., 2016, Impact of SRT on the efficiency and microbial community of sequential anaerobic and aerobic membrane bioreactors for the treatment of textile industry wastewater, *Chemical Engineering Journal*, 314, 378–387.
- Zaky, A.M., 2011, *Characterization of ultrafiltration membranes and effect of biofouling on their water treatment performance*, Doktora tezi, The University of Toledo, Italy.
- Zhang, X., Yue, X., Liu, Z., Li, Q., Hua, X., 2015, Impacts of sludge retention time on sludge characteristics and membrane fouling in a submerged anaerobic-oxic membrane bioreactor, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 99 (11), 4893–4903.
- Zhang, Q., Snigh, S., Stuckey, D.C., 2017, Fouling reduction using adsorbents/flocculants in a submerged anaerobic membrane bioreactor, *Bioresource Technology*, 239, 226–235.
- Zondervan, E. ve Roffel, B., 2007, Evaluation of different cleaning agents used for cleaning ultrafiltration membranes fouled by surface water, *Journal of Membrane Science*, 304, 40–49.

EKLER



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Gökhan BALCIOĞLU
Doğum Yeri	Fatih
Doğum Tarihi	12.12.1983
Uyruğu	☒ T.C. ☐ Diğer:
Telefon	
E-Posta Adresi	goqhun@gmail.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Çukurova Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik-Mimarlık
Bölümü	Çevre Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	08.06.2007

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri
Anabilim Dalı	Çevre Mühendisliği
Programı	Çevre Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	06.12.2013

Doktora	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Çevre Mühendisliği Programı

Makale ve Bildiriler
MAKALELER: Balcioğlu G., Gönder Z.B., "Recovery of baker's yeast wastewater with membrane processes for agricultural irrigation purpose: fouling characterization", Chemical Engineering Journal, vol.255, ss.630-640, 2014. Gönder Z.B., Balcioğlu G., Vergili İ., Kaya Y., "Electrochemical treatment of carwash wastewater using Fe and Al electrode: Techno-economic analysis and sludge characterization", Journal of Environmental Management, vol.200, ss.380-389, 2017.

Balcioğlu G., Gönder Z.B., "Baker's yeast wastewater advanced treatment using ozonation and membrane process for irrigation reuse", Process Safety and Environmental Protection, vol.117, ss.43-50, 2018.

Gönder Z.B., Balcioğlu G., Vergili İ., Kaya Y., "Treatment of carwash wastewater by electrocoagulation using Ti electrode: optimization of the operating parameters", International Journal of Environmental Science and Technology, in press, 2019.

BİLDİRİLER:

Balcioğlu G., Kaya Y., Gönder Z.B., Vergili İ., "Adsorption of organic matter from confectionery industry wastewater by activated carbon: Equilibrium and kinetic studies", 4th International Conference on Environmental Science and Technology (ICOEST), Kiev, UKRAYNA, 19-23 Eylül 2018, ss.74-74.

Gönder Z.B., Balcioğlu G., Kaya Y., Vergili İ., "Treatment of carwash effluent by electrocoagulation using Ti electrode: Optimization of the operating parameters", Environmental Management, Engineering, Planning and Economics (CEMEPE 2017) and SECOTOX Conference, Selanik, YUNANISTAN, 25-30 Haziran 2017, ss.180-180.

Gönder Z.B., Balcioğlu G., Kaya Y., Vergili İ., "Treatment of carwash effluent by hybrid electrocoagulation and submerged membrane processes", 3rd International Congress on Water, Waste and Energy Management, Roma, ITALYA, 18-20 Temmuz 2016, ss.50-51.

Gönder Z.B., Balcioğlu G., Vergili İ., Kaya Y., "Advanced treatment of carwash wastewater with the combination of electrocoagulation and nanofiltration process", CITEM 2016-IX Ibero-American Congress on Membrane Science and Technology, Mexico city, MEXİKA, 22-25 Mayıs 2016, ss.16-16.

Gönder Z.B., Balcioğlu G., Vergili İ., Kaya Y., "Electrochemical treatment of carwash industry wastewater using Al-Fe electrodes", ICOEST 1st International Conference on Environmental Science and Technology, Saraybosna, BOSNA HERSEK, 9-13 Eylül 2015, ss.16-16.

Kaya Y., Balcioğlu G., Bayrak H., Gönder Z.B., Vergili İ., Yılmaz G., et al., "Anaerobik Membran Biyoreaktörde (AnMBR) Akı ve Performansın Toz Aktif Karbon (TAK) İlavesi İle İyileştirilmesi", 4. Ulusal Membran Teknolojileri ve Uygulamaları Sempozyumu, İSPARTA, TÜRKİYE, 7-8 Ekim 2015, ss.85-86.

Balcioğlu G. , Gönder Z.B., "Advanced treatment of baker's yeast wastewater by ozonation and membrane process for irrigation reuse", ICOEST 2014- 2nd International Conference on Environmental Science and Technology, ANTALYA, TÜRKİYE, 14-17 Mayıs 2014, ss.117-119.

Balcioğlu G., Gönder Z.B., "Membran Teknolojisi İle Ekmek Mayası Atıksularının Geri Kazanımı", 3. Ulusal Membran Teknolojileri ve Uygulamaları Sempozyumu, ELAZIĞ, TÜRKİYE, 26-27 Eylül 2013, ss.27-31.