T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE FARKLI C/N ORANLARINA SAHİP ATIKSULARIN ARITILMASI

BURCU KULİL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

DANIŞMAN
PROF. DR. GÜLEDA ENGİN

İSTANBUL, 2015

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE FARKLI C/N ORANLARINA SAHİP ATIKSULARIN ARITILMASI

Burcu KULİL tarafından hazırlanan tez çalışması 30.06.2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Güleda ENGİN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Güleda ENGİN

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAKCI

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Yasemin KAYA

İstanbul Üniversitesi _____

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi 112Y308 numaralı araştırma projesi ile TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Bilgi ve deneyimleriyle tez çalışmamın yürütülmesindeki değerli katkılarından dolayı tez danışmanım ve saygı değer hocam Prof. Dr. Güleda ENGİN' e çok teşekkür ederim.

Tez çalışmamın yönlendirilmesindeki yardımlarından dolayı saygı değer hocam Doç. Dr. Mahir İNCE' ye teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalar başta olmak üzere tez çalışmam boyunca karşılaştığım her türlü problemde yardımını, desteğini eksik etmeyen, birlikte çalışmaktan gurur duyduğum Arş. Gör. Hanife SARI' ya çok teşekkür ederim.

Laboratuar çalışmaları sırasında yardımlarından dolayı Arş. Gör. Abdülkadir ÇAĞLAK' a teşekkür ederim.

Daima yanımda olan ve beni destekleyen aileme sonsuz teşekkürler.

Nisan, 2015

Burcu KULİL

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ vii

KISALTMA LİSTESİ viii

ŞEKİL LİSTESİ x

ÇİZELGE LİSTESİ xii

ÖZET xiii

ABSTRACT xv

BÖLÜM 1

GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 2
1.3 Hipotez 2

BÖLÜM 2

LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 3

2.1 Biyolojik Arıtma 3
2.2 Membran Biyoreaktörler 4
2.2.1 Membranlar 4
2.2.2 Membranların Sınıflandırılması ve Özellikleri 6
2.2.3 Membran Biyoreaktör Tipleri 9
2.2.4 Membran Biyoreaktörlerin Avantaj ve Dezavantajları 12
2.2.5 MBR'lerin Kullanım Alanları 13
2.2.6 Membran Kirlenmesi/Tıkanması 13
2.2.7 Membran Geri Yıkama 16
2.2.7.1 Fiziksel Yıkama 17
2.2.7.2 Kimyasal Yıkama 17
2.2.8 Membran Biyoreaktörlerin Performansı 18

2.2.8.1 Akı 18
2.2.8.2 Giderim verimi 19
2.2.9 Membran Biyoreaktörleri Etkileyen Faktörler 19
2.2.10 MBR'ler ile İlgili Yapılan Çalışmalar 21
BÖLÜM 3
MATERYAL-METOD 25
3.1 Sentetik Atıksu 25
3.2 Kullanılan Laboratuvar Ölçekli MBR Sistemi 27
3.3 Membran Özellikleri 29
3.4 Deneysel Metodlar 31
3.4.1 pH-Sıcaklık Ölçümleri 31
3.4.2 MLSS Tayini 31
3.4.3 KOİ Analizi 32
3.4.4 Amonyum Azotu Analizi 32
3.4.5 EPS-SMP Analizleri 32
3.4.6 Göreceli Hidrofobisite Analizi 34
3.4.7 CST Analizi 34
3.4.8 Kritik Akı 35
BÖLÜM 4
BULGULAR-SONUÇLAR 36
4.1 Batık MBR'e Ait Giderim Verimleri 36
4.2 Flok Dağılımı-Zeta Potansiyeli ve Göreceli Hidrofobisite 43
4.3 EPS ve SMP Konsantrasyonlarındaki Değişim 50
4.4 Kritik Akı 53
4.5 Kapiler Emme Süresi (CST) Sonuçları 57
BÖLÜM 5
DEĞERLENDİRME 59
5.1 Değerlendirme 59
5.2 Öneriler 62
KAYNAKLAR 63
ÖZGEÇMİŞ 70

SİMGE LİSTESİ

C_f	Besleme akımı konsantrasyonu
C_m	Membran yüzeyindeki konsantrasyon
C_p	Süzüntü akımı konsantrasyonu
J	Akı
J_c	Kritik akı
mV	Milivolt
nm	Nanometre
R_g	Gerçek verim
R_m	Membranın hidrolik direnci
R_o	Gözlenen verim
ΔP	Membrandaki basınç farkı
Θ_c	Çamur yaşı
μ	Akışkanın viskozitesi
μm	Mikrometre

KISALTMA LİSTESİ

$BaSO_4$	Baryum Sülfat
bMBR	Batık Membran Biyoreaktör
BOİ	Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
C/N	Karbon/Azot
Ca	Kalsiyum
CST	Kapiler Emme Süresi
ÇO	Çözünmüş Oksijen
DLVO	Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek
ED	Elektrodiyaliz
EPA	Amerikan Çevre Örgütü
EPS	Hücredışı Polimerik Madde
ESS	Çıkış Askıda Katı Madde
F/M	Besin/Mikroorganizma
Fe	Demir
HRT	Hidrolik Bekleme Süresi
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MBR	Membran Biyoreaktör
MF	Mikrofiltrasyon
Mg	Magnezyum
MLSS	Karışık Sıvı Süspanse Katı Madde
NaCl	Sodyum klorür
$NaHCO_3$	Sodyum Bikarbonat
NF	Nanofiltrasyon
NH_3-N	Amonyak Azotu
NH_4Cl	Amonyum Klorür
P/C	Protein/Karbonhidrat
PE	Polietilen
PES	Polietil sülfon
PP	Polipropilen
PVDF	Polifinilidendiflorid
RO	Ters Osmoz
SCOD	Çözünür Kimyasal Oksijen İhtiyacı
SMP	Çözünür Mikrobiyal Ürünler

$SrSO_4$	Stronsiyum Sülfat
SRT	Çamur Alıkonma Süresi
SVI	Çamur Hacim İndeksi
TMP	Transmembran Basıncı
UF	Ultrafiltrasyon

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1 Atıksu arıtma teknolojilerinin gelişimi 4
Şekil 2. 2 Membran proseslerde akım 5
Şekil 2. 3 Membran proseslerinin parçacık büyüklüğüne göre seçimi..... 6
Şekil 2. 4 Dik ve Çapraz Akış Filtrasyonu 7
Şekil 2. 5 Batık ve harici membran biyoreaktörler..... 10
Şekil 2. 6 Membran tıkanıklığını etkileyen faktörler 15
Şekil 2. 7 Membran temizleme yöntemleri 17
Şekil 2. 8 SRT'nin membran tıkanmasına etkilerinin literatür verileriyle karşılaştırılması 22
Şekil 3. 1 Batık MBR sistemi 28
Şekil 3. 2 Batık MBR sistem düzeneği..... 29
Şekil 3. 3 Kullanılan hollow fiber ve flat sheet membran modülleri..... 30
Şekil 3. 4 EPS türleri 32
Şekil 3. 5 Protein ve karbonhidrat için kalibrasyon eğrileri 33
Şekil 4. 1 C/N 6 için pH-sıcaklık-Ç.O değerleri 36
Şekil 4. 2 C/N 21 için pH-sıcaklık-Ç.O değerleri..... 37
Şekil 4. 3 C/N 40 için pH-sıcaklık-Ç.O değerleri 38
Şekil 4. 4 C/N 6 için günlük akı değerleri 39
Şekil 4. 5 C/N 21 için günlük akı değerleri 39
Şekil 4. 6 C/N 40 için günlük akı değerleri 39
Şekil 4. 7 C/N 6 için MLSS konsantrasyonu değişimi 40
Şekil 4. 8 C/N 21 için MLSS konsantrasyonu değişimi 41
Şekil 4. 9 C/N 40 için MLSS konsantrasyonu değişimi..... 41
Şekil 4. 10 C/N 6 için KOİ ve NH_3-N giderim verimleri 42
Şekil 4. 11 C/N 21 için KOİ ve NH_3-N giderim verimleri 43
Şekil 4. 12 C/N 40 için KOİ ve NH_3-N giderim verimleri 43
Şekil 4. 13 C/N 6 olan sentetik atıksu için flok dağılımı ve zeta potansiyeli (θc=20 gün)..... 47
Şekil 4. 14 C/N 6 olan sentetik atıksu için flok dağılımı ve zeta potansiyeli (θc=40 gün) 48
Şekil 4. 15 C/N 21 olan sentetik atıksu için flok dağılımı ve zeta potansiyeli (θc=20 gün)..... 48
Şekil 4. 16 C/N 21 olan sentetik atıksu için flok dağılımı ve zeta potansiyeli (θc=40 gün) 49

Şekil 4. 17 C/N 40 olan sentetik atıksu için flok dağılımı ve zeta potansiyeli (θc=20 gün) 49
Şekil 4. 18 C/N 40 olan sentetik atıksu için flok dağılımı ve zeta potansiyeli (θc=40 gün) 50
Şekil 4. 19 C/N 6 olan sentetik atıksu için limit akının belirlenmesi (θc=20 gün) 54
Şekil 4. 20 C/N 21 olan sentetik atıksu için limit akının belirlenmesi (θc=20 gün) 54
Şekil 4. 21 C/N 40 olan sentetik atıksu için limit akının belirlenmesi (θc=20 gün) 55
Şekil 4. 22 C/N 6 olan sentetik atıksu için limit akının belirlenmesi (θc=40 gün) 55
Şekil 4. 23 C/N 21 olan sentetik atıksu için limit akının belirlenmesi (θc=40 gün) 56
Şekil 4. 24 C/N 40 olan sentetik atıksu için limit akının belirlenmesi (θc=40 gün) 56

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2. 1 Sürücü kuvvetlerine göre membranların sınıflandırılması 8
Çizelge 2. 2 Batık MBR ve harici MBR sistemlerin karşılaştırılması 10
Çizelge 3. 1 1 L'lik sentetik atıksu kompozisyonu 26
Çizelge 3. 2 Gerçek atıksu kompozisyonu 27
Çizelge 3. 3 Membran teknik özellikleri 30
Çizelge 4. 1 Farklı C/N oranlarına ait partikül boyutu, partiküllerin zeta potansiyeli ve hidrofobisite sonuçları 45
Çizelge 4. 2 Kararlı halde farklı C/N oranlarında yapılan EPS ve SMP analiz sonuçları 51
Çizelge 4. 3 Farklı C/N oranlarında olan EPS ve SMP'deki P/C oranları 52
Çizelge 4. 4 Farklı C/N oranlarına ait CST değerleri 57
Çizelge 4. 5 Çalışma sonuçları 58

ÖZET

MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE FARKLI C/N ORANLARINA SAHİP ATIKSULARIN ARITILMASI

Burcu KULİL

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Güleda ENGİN

Düşük çamur üretimi, az yer ihtiyacı ve yüksek giderim verimi gibi avantajları sayesinde membran biyoreaktörlerin (MBR) ülkemizde kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır. Hem evsel hem de endüstriyel nitelikli atıksuların arıtımı MBR'lerdeki etkin ayrım sayesinde oldukça başarılı sonuçlar vermektedir.

Bu çalışmada 6, 21 ve 40 olmak üzere üç farklı C/N oranına sahip sentetik atıksu iki farklı çamur yaşında (20 ve 40 gün) laboratuvar ölçekli MBR'de arıtılmıştır. Eş zamanlı olarak işletilmeye başlanan üç reaktörde farklı C/N oranına sahip atıksuların MBR'de arıtılmasında meydana gelen değişimler bu çalışmada incelenmiştir. C/N oranı 6 olan reaktör süt endüstrisini, C/N oranı 21 olan reaktör evsel atıksuyu ve C/N oranı 40 olan reaktör kağıt endüstrisi atıksuyunu temsil etmektedir. Çalışmada C/N oranı arttıkça membran kirlenmesinin ve aynı zamanda reaktörlerdeki hücre dışı polimerik maddelerin (EPS) arttığı görülmüştür. Buna bağlı olarak en yüksek membran kirlenmesi C/N oranı 40 olan reaktörde, en düşük membran kirlenmesi C/N oranı 6 olan reaktörde gerçekleştiği görülmüştür.

Çamur alıkonma süresi (SRT), EPS gibi çeşitli parametrelerin MBR sistemlerdeki çamur davranışını etkilediği bilinmektedir. Çamur yaşının arttırılmasıyla çamurdaki flokülasyonun arttığı ve dolayısıyla çamurun çökelme özelliklerinde iyileşme olduğu gözlenmiştir. Bu çalışmada çamur yaşının artmasıyla C/N 6'da EPS'nin arttığı, C/N 21 ve

40’ da ise EPS’nin azaldığı görülmüştür. Her üç reaktörde de çamur yaşının artmasıyla birlikte MLSS miktarı ve KOİ, NH_3 giderim verimleri de artmıştır.

Çamur alıkonma süresinin membran kirlenmesine etkileri üzerine birçok çalışma literatürde mevcuttur. Çalışma sonuçlarının bazılarında SRT’nin artmasıyla membran kirlenmesinin azaldığı, bazılarında ise arttığı ya da önemli ölçüde değişmediği kaydedilmiştir. Bu çalışmada ise SRT’nin artmasıyla birlikte membran kirlenmesinin arttığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: MBR, membran kirlenmesi, çamur yaşı, EPS

ABSTRACT

WITH DIFFERENT C/N RATE OF WASTEWATER TREATMENT IN MEMBRANE BIOREACTOR

Burcu KULİL

Department of Environmental Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Güleda ENGİN

The use of membrane bioreactors (MBR) increases in our country due to some advantages such as low sludge production, low space requirements and high removal efficiency. Due to the effective separation in MBRs quite good results for the treatment of domestic and industrial wastewaters are obtained.

In this study, synthetic wastewater with different C/N ratios of 6,21 and 40 was treated in a lab-scale MBR at two different sludge ages (20 and 40 days). Changes in the wastewater having different C/N ratios which was treated in 3 different MBRs operated simultaneously were investigated. C/N ratios of 6, 21 and 40 represent dairy industry wastewater, domestic wastewater and paper industry wastewater, respectively. It was observed that as C/N ratio increased, membrane fouling and extracellular polymeric substances in the reactor also increased. Thus, the maximum fouling was observed in the reactor treating wastewater with a C/N ratio of 40, whereas the minimum fouling was observed in the reactor treating wastewater with a C/N ratio of 6.

Various parameters such as EPS, SRT are known affect the behaviour of sludge in an MBR system. Flocculation increased by increasing sludge age and therefore, improvement was observed in the precipitation properties of the sludge. In this study, with increasing sludge age EPS increased in the reactor treating wastewater with a C/N

ratio of 6, on the other hand EPS decreased in the reactors having C/N ratio of 21 and 40. MLSS, COD and NH_3 removal efficiencies increased in each reactor, with increasing sludge age.

There are many studies in the literature about the effects of SRT on membrane fouling. Some of the results reported that membrane fouling decreased as SRT increased, others reported that membrane fouling increased with increasing SRT values. There are also some studies reporting that no significant change was noted with increasing SRT values. In this study, however, it was observed that membrane fouling increased with increasing SRT values.

Keywords: MBR, membrane fouling, sludge age, SRT.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1. Literatür Özeti

Hızla artan nüfus ve bu artan nüfus ile orantılı olarak atıksu miktarındaki artış alıcı ortamların daha da kirlenmesine neden olmaktadır. Öte yandan su kaynaklarının da giderek azalması atıksuların arıtılarak yeniden kullanılabilmesini gerektirmektedir. Atıksulardaki kirliliğin giderilmesi için çeşitli çözüm yolları arasında en çok kullanılan yöntemlerden biri biyolojik arıtmadır. Biyolojik arıtmanın temelinde, atıksuda bulunan substratın karışık mikrobiyal topluluk tarafından besin maddesi olarak tüketilmesi yatmaktadır. Biyolojik arıtma, organik madde gideriminde etkin bir rol oynadığı için özellikle evsel atıksu arıtımında yaygın bir kullanıma sahiptir.

Temel biyolojik atıksu arıtma tekniklerinin başında aktif çamur prosesleri gelmektedir. Aktif çamur sisteminde bulunan mikroorganizmalar, atıksu içindeki çözünmüş, partiküler ve kolloidal organik maddeyi oksijen kullanarak parçalamaktadır. Bu nedenle aktif çamur prosesleri organik maddelerin gideriminde yoğun olarak kullanılan aerobik bir biyolojik arıtma sistemidir.

Aktif çamur çevresel şartlara karşı oldukça hassas mikroorganizmalara sahiptir, dolayısıyla bu çevresel şartlarda oluşabilecek en küçük bir değişim aktif çamurun fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini etkileyebilmektedir. Bu nedenle aktif çamur proseslerinin verimli olması, öncelikle metabolik yeteneğe sahip mikroorganizmaların büyümesi ve arıtılmış sudan etkili biçimde ayrılabilmesine ihtiyaç duyar, flokların performansı da onların fizikokimyasal özelliklerine bağlıdır. Öte yandan aktif çamur proseslerinin etkinliği flokların fizikokimyasal ve biyolojik özellikleri ile birlikte reaktör içindeki katı ve sıvı ayrımıyla da yakından ilişkilidir.

Arıtma teknolojilerinin gelişmesiyle birlikte yeni bir alternatif olarak membran teknolojileri ortaya çıkmıştır. Membran teknolojileri içinde membran biyoreaktör sistemleri (MBR), içme suyu arıtımında olduğu gibi gerek evsel gerek endüstriyel atıksu arıtımında da giderek yaygın bir kullanıma sahiptir. Membranların etkin ayrımı sayesinde MBR'lerde yüksek verim elde edilmektedir. Bu nedenle özellikle son yıllarda kullanım alanı oldukça genişlemiştir.

MBR oldukça verimli ve giderek yaygınlaşan bir sistem olsa da bazı dezavantajları bulunmaktadır. En temel dezavantajı membran tıkanması/kirlenmesidir. Membran uygulamalarında tıkanma kaçınılmazdır, üstelik birçok faktör membran tıkanmasına sebep olmaktadır. Membran tıkanmasını önlemek ya da azaltmak için tıkanma sebepleri tespit edilmelidir ve bu tıkanma problemine karşı çözüm yolları belirlenmelidir.

1.2. Tezin Amacı

Bu çalışmanın amacı, farklı çamur alıkonma süresi (SRT) ve farklı karbon/azot (C/N) oranına sahip atıksuların batık membran biyoreaktörde arıtma performansını değerlendirmektir. C/N oranı 6, 21, 40 olan üç batık membran biyoreaktör 20 ve 40 gün SRT değerlerinde işletilerek membran kirliliğine etkileri ve başta KOİ olmak üzere çeşitli parametrelerin giderim verimleri incelenmiştir. Literatürdeki çalışmalarla paralel olarak çamur yaşı 20 ve 40 gün olarak seçilmiştir. Böylece iki farklı çamur yaşının MBR sistemine etkisi de değerlendirilmiştir. Bilindiği gibi C/N oranındaki değişim biyolojik sistemin davranışını etkilemektedir. Oluşacak bu davranış değişikliklerini gözlemlemek amacıyla bu çalışmada farklı C/N oranları ile çalışılmıştır. C/N oranı 6 olan sentetik atıksu süt endüstrisi atıksuyunu, C/N 21 evsel nitelikli atıksuyu ve C/N 40 kağıt endüstrisi atıksuyunu temsil etmek üzere seçilmiştir.

1.3. Hipotez

Membran biyoreaktörler; düşük çamur üretimi, az yer kaplaması gibi sahip olduğu birçok avantaj nedeniyle gerek ülkemizde gerek dünyada kullanımı giderek yaygınlaşan bir teknolojidir. Bu çalışmada 6, 21 ve 40 olmak üzere üç farklı C/N oranına sahip atıksuların iki farklı çamur yaşında (20 ve 40 gün) işletilerek membran kirlenmesine etkileri araştırılacaktır ve membran arıtım performansına ait sonuçlar belirlenecektir.

BÖLÜM 2

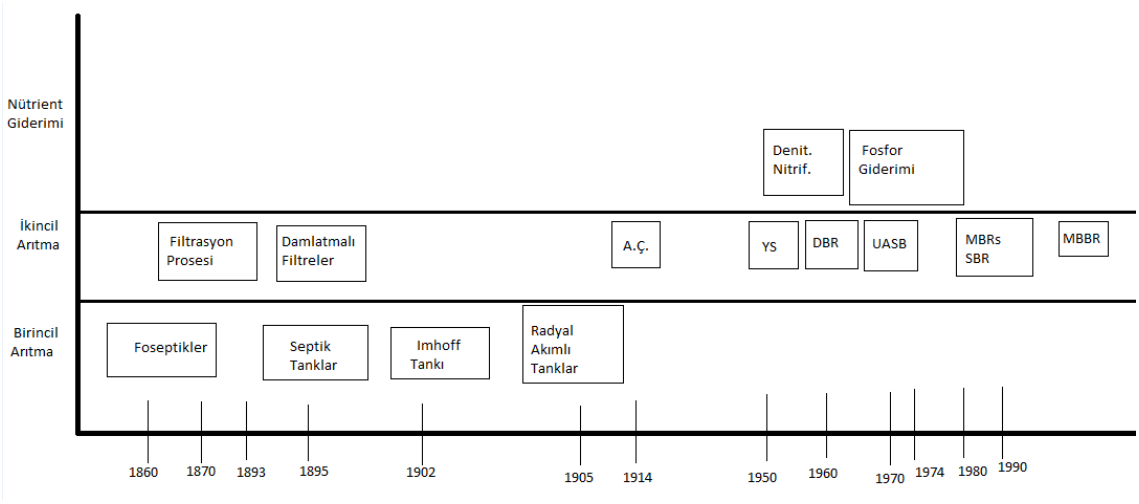
LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Biyolojik Arıtma

Atıksu arıtım metotları arasında biyolojik arıtım oldukça sık kullanılmaktadır. Atıksu içinde askıda ve çözünmüş organik maddeler bol miktarda bulunmaktadır. Bu maddeler mikrooganizmalar tarafından enerji ve besin kaynağı olarak kullanılırlar ve böylece atıksudan ayrılırlar. Bu sayede biyolojik arıtma organik madde gideriminde son derece etkili bir yöntem olarak ortaya çıkmaktadır. Ayrıca evsel atıksu arıtımında azot ve fosfor gideriminde de kullanılmaktadır.

Biyolojik arıtım yöntemleri ortamdaki oksijen varlığına göre aerobik (havalı) ve anaerobik (havasız) olarak sınıflandırılmaktadır. Aerobik biyolojik atıksu arıtma yöntemlerinde aktif çamur sıkılıkla kullanılır. Aktif çamur organik ve inorganik maddeye sahip atıksu ile ölü ve canlı mikroorganizmaların karışımından oluşmaktadır. Kolloidal ve çözünmüş maddeler mikroorganizmalar aracılığıyla çökelebilir biyolojik floklara dönüşmektedir. Bu proseslerde havalandırma havuzundaki karışık mikroorganizmaların askıda kalması önemlidir.

Son zamanlarda birçok avantaja sahip olması nedeniyle membran proseslerin kullanımı yaygınlaşmaktadır. Aktif çamur proseslerinin geliştirilmesi ile birlikte membran teknolojileri, daha iyi bir çıkış kalitesi ve düşük maliyeti ile oldukça göze çarpan uygulamalardır.



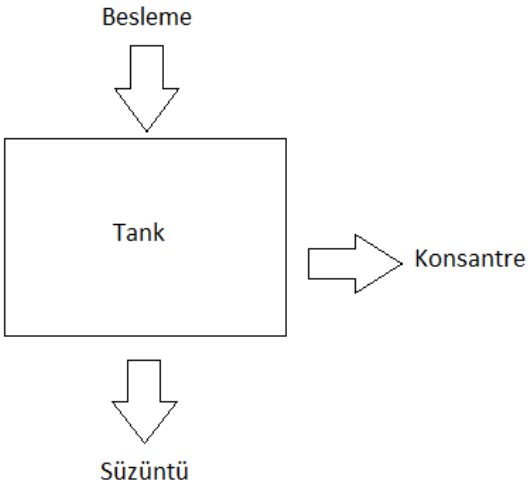
Şekil 2. 1 Atıksu arıtıma teknolojilerinin gelişimi [1, 2]

A.Ç. : Aktif çamur; YS: Yapay sulak alanlar; DBR: Döner biyolojik reaktörler (ya da döner biyodiskler); UASB: Yukarı akışlı çamur yataklı anaerobik reaktörler; MBRs: Membran biyoreaktörler; MBBR: Hareketli yataklı biyofilm reaktörler, SBR: Seri bağlı kesikli reaktörler

2.2. Membran Biyoreaktörler

2.2.1. Membranlar

Membran iki farklı fazı birbirinden ayıran ve bu amaçla çeşitli karışımların ayrılması için kullanılan bir malzemedir. Genel olarak membran kullanımı saflaştırma, konsantrasyonu arttırma ve fraksiyonlara ayırma gibi çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır. Membran ayırma proseslerinde besleme ile sistemdeki giriş akımı süzüntü (permeat) ve konsantre (retentat) olarak iki akıma dönüşmektedir. Süzüntü (permeat) membrandan geçen akışkan kısım, konsantre (retentat) akım ise membrandan geçemeyen konsantre kısmı oluşturmaktadır [3].

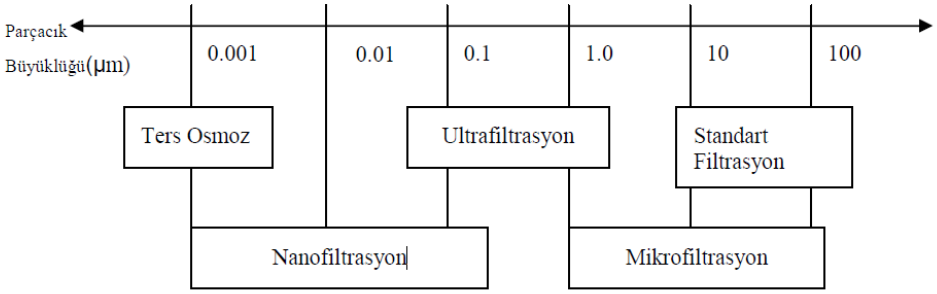


Şekil 2. 2 Membran proseslerde akım

İlk membran-difüzyon deneyini Fransız Abbe Nollet 1748'de gerçekleştirmiştir [2, 4]. Loeb ve Sourirajan, 1950'lerin sonunda selüloz asetat membranların hazırlanması amacıyla faz dönüşümü metodunu geliştirmişler, 1960'lı yılların başında ise Michaels asimetrik poliiyonik membranları sentezlemiştir. Membranların atıksu arıtıma amacıyla kullanımı ise ilk olarak 1980'li yıllarda başlamakta ve günümüze dek giderek artmaktadır. Amerikan Çevre Koruma Örgütü (EPA) membran prosesleri mevcut arıtma teknolojileri içinde en iyi alternatiflerden biri olarak adlandırmaktadır [5].

Membran biyoreaktör (MBR) biyolojik arıtım ile birleşmiş membran filtrasyonu içeren bir prosestir [18]. MBR kentsel ve endüstriyel atıksu arıtımında ve iyileştirilmesinde ümit veren oldukça iyi bir alternatiftir ve yeni bir teknoloji olarak yaygın kullanılan bir uygulamadır [6,7, 8, 9, 10].

Membran teknolojileri sudaki çözünmüş ve kolloidal partiküllerin membran üzerindeki küçük boşluklarda tutularak sudan ayrılmasını sağlar. Membran ayırma prosesleri molekül boyutlarına ve molekül kütlelerine göre gerçekleşmektedir.



Şekil 2. 3 Membran proseslerinin parçacık büyüklüğüne göre seçimi [11]

Mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF), ters ozmos (RO), elektrodiyaliz (ED) ve pervaporasyon membran ayırma prosesleridir.

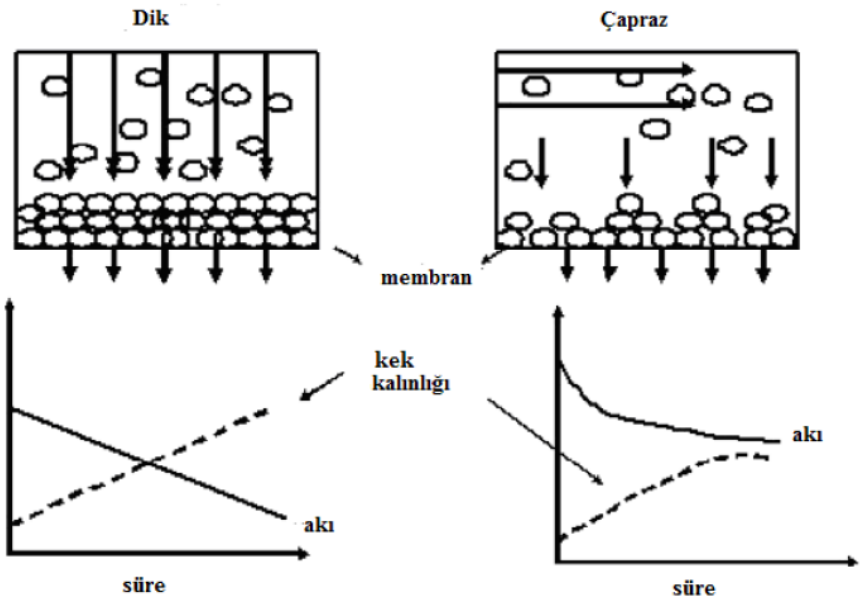
Mikrofiltrasyon membran (MF) 0,05 ile 5 µm arasında değişen gözenek çapına sahiptir. MF membranlar son yıllarda RO ve NF membranlardan önce ön arıtım olarak kullanılmaktadır. *Ultrafiltrasyon membranın (UF)* gözenek çapı, 0,05 – 1 µm arasında değişmektedir. Çözünmüş madde ve küçük partikülleri ayırmak amacıyla UF membranlar kullanılmaktadır. *Nanofiltrasyon membranlar (NF)* gözenek çapı 0,001 µm'den büyük moleküllerin giderimi için kullanılmaktadır. Ters osmozdan daha düşük su kalitesi verir, ancak son yıllarda yaygınlaşarak kullanımı artmaktadır [11].

Membran teknolojileri su arıtımında genellikle; filtrasyon, mikroorganizma giderimi, sertlik, uçucu organik madde giderimi ve biyolojik arıtma amacıyla kullanılmaktadır [2].

2.2.2. Membranların Sınıflandırılması ve Özellikleri

Membranların etkili bir şekilde çalışması için çeşitli kriterlere sahip olması gerekmektedir. Öncelikle kirlenmeyi sınırlamak için membrandaki gözenek boyutlarının dağılımı ile filtrelenecek partiküllerin boyut dağılımıyla minimum etkileşime girmelidir. Boşluk hacminin mümkün olduğunca homojen dağıldığı, yüksek gözenekli membranlarda filtrasyon verimi artmaktadır [12]. Membranın hidrolik olması ve biyolojik adsorbsiyonu sınırlamak amacıyla hem negatif hem de nötral olması tercih edilmelidir [12]. Ayrıca membran, çözelti içinde bulunan mikroorganizmalar vasıtasıyla biyolojik şekilde parçalanmamalı eğer kirlenmişse de kolaylıkla temizlenebilmelidir [12].

Yatay akışlı (çapraz akış) filtrasyonda konsantre akım ayrı bir akım gibi membrandan uzaklaşır, dik akışlı (ölü uç) filtrasyonda ise konsantre akım ayrı çıkmadan havuz içinde birikir [13].



Şekil 2. 4 Dik ve Çapraz Akış Filtrasyonu [14, 15]

Membranlar gözenekli (mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF)) ve gözeneksiz (nanofiltrasyon (NF), ters osmoz (RO)) olarak ikiye ayrılır [14]

Gözenekli membranlar;

- Büyük gözenekli (>50nm)
- Orta gözenekli (2nm-50nm)
- Küçük gözenekli (<2nm) olarak kendi içinde üç gruba ayrılır [14].

Membranlar yapılarına göre gözenekli ve gözeneksiz olarak ayrıldığı gibi üretildikleri malzemeye göre organik veya inorganik ya da sürücü kuvvetlerine göre sınıflandırılırlar. Çizelge 2.1'de sürücü kuvvetlerine göre membranların sınıflandırılması gösterilmiştir.

Çizelge 2. 1 Sürücü kuvvetlerine göre membranların sınıflandırılması [14]

Membran Prosesi	**Faz 1**	**Faz 2**	**Sürücü Kuvvet**
Mikrofiltrasyon (MF)	Sıvı	Sıvı	Basınç
Ultrafiltrasyon (UF)	Sıvı	Sıvı	Basınç
Nanofiltrasyon (NF)	Sıvı	Sıvı	Basınç
Ters Osmoz (RO)	Sıvı	Sıvı	Basınç
Gaz Ayırma	Gaz	Gaz	Basınç
Diyaliz	Sıvı	Sıvı	Konsantrasyon Farklılığı
Osmoz	Sıvı	Sıvı	Konsantrasyon Farklılığı
Pervaporasyon	Sıvı	Gaz	Basınç
Elektrodiyaliz (ED)	Sıvı	Sıvı	Elektriksel Potansiyel Farklılığı
Termo-Osmoz	Sıvı	Sıvı	Sıcaklık/Basınç
Membran Distilasyonu	Sıvı	Sıvı	Sıcaklık/Basınç

Membran oluşturulması için herhangi bir polimer malzeme kullanılabilir, fakat membran ayırma özelliği için uygun malzemeler sınırlı sayıdadır. En yaygın kullanılan malzemeler;

- Polifinilidendiflorid (PVDF)
- Polietilensülfon (PES)
- Polietilen (PE)
- Polipropilen (PP) [16]

Membranlar içi boş lif (hollow fiber), spiral sargılı, levha-çerçeve ve tübüler modüller halinde hazırlanabilmektedirler. İdeal bir membran modülünün sahip olduğu özellikler aşağıdaki gibidir [17]:

- Üretilen birim su başına tüketilen düşük enerji,
- Verimli yıkama yapılmasına ve modifikasyona mümkün olacak şekilde tasarlanabilmesi,
- Yüksek membran alanı/modül hacmi oranı,
- Birim membran alanı düşük maliyet,
- Besleme ile kütle transferini artırmak için yüksek türbülans [17].

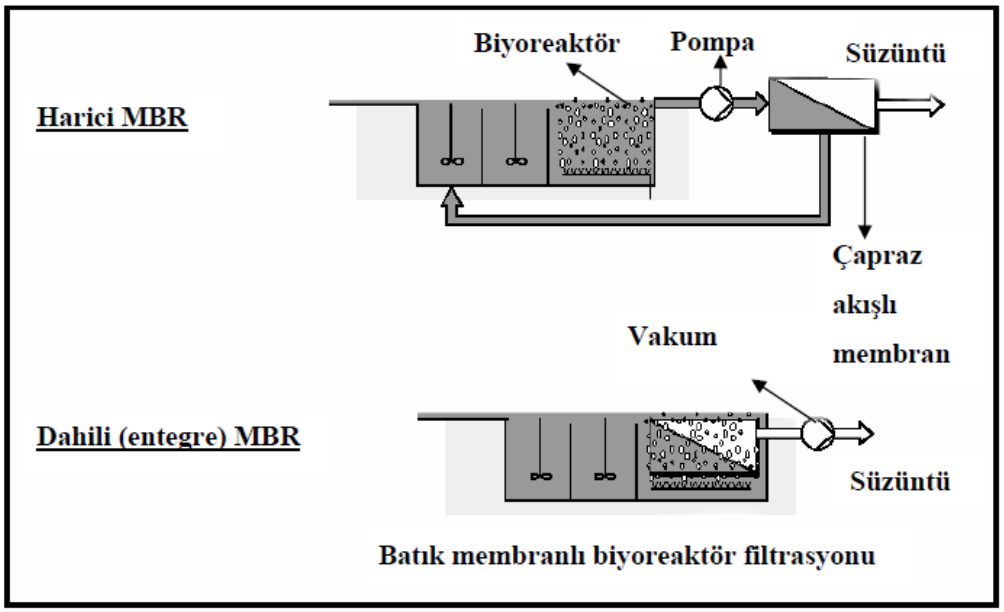
2.2.3. Membran Biyoreaktör Tipleri

Membran, reaktörün içine daldırılmış halde ya da reaktöre haricen eklenerek MBR sistemini oluşturur. Batık MBR sistemler ile harici MBR sistemlerin farklı yönlerden birbirlerine üstünlükleri vardır. Ancak, özellikle son yıllarda batık membran biyoreaktör sistemler (bMBR), daha iyi çıkış kalitesi ve aktif çamur proseslerine göre çok daha düşük çamur üretimi nedeniyle dikkat çekmektedir [18]. Çizelge 2.2'de batık MBR ve harici MBR arasındaki farklılıklar gösterilmiştir.

Çizelge 2. 2 Batık MBR ve harici MBR sistemlerin karşılaştırılması [19]

Dahili MBR	Harici MBR
Yüksek havalandırma masrafı	Düşük havalandırma masrafı
Düşük pompaj masrafı	Yüksek pompaj masrafı
Düşük akı (büyük alan gereksinimi)	Yüksek akı (küçük alan gereksinimi)
Daha nadir temizleme ihtiyacı	Daha sık temizleme ihtiyacı
Düşük işletme maliyeti	Yüksek işletme maliyeti
Yüksek ilk yatırım maliyeti	Düşük ilk yatırım maliyeti

Batık membranda su vakumla çekilir, membrandan geçemeyen kısım ise reaktör içinde kalır. Basınç ile çalışan sistemlere göre bu sistem daha az enerji maliyeti sağladığı için batık membran sistemler daha avantajlı olarak görülmektedir [13, 20].



Şekil 2. 5 Batık ve harici membran biyoreaktörler [19]

Biyokütleye oksijen sağlanması ve membran temizliği için bMBR'larda havalandırmaya ihtiyaç vardır ve havalandırmanın maliyeti harici sistemlere göre daha yüksektir. Havalandırma maliyetleri, bMBR'larda toplam maliyetin yaklaşık % 90'ını oluştururken, harici sistemlerde % 20'sini oluşturmaktadır. Havalandırma maliyetlerine ek olarak reaktörden süzüntü akısının elde edilmesi için de pompa kullanılmaktadır ve bunun için de bir ek maliyet gerekmektedir. Sıvı pompalama sistemleri bMBR sistemlerde toplam maliyetin neredeyse % 28'ini oluştururken, yan akımlı sistemlerdeki toplam maliyetin % 60 – 80'ini oluşturur ve bu durum yüksek işletim maliyeti olduğunu gösterir [6].

Batık membran biyoreaktörler konvansiyonel aktif çamur sistemindeki sınırlamaların üstesinden gelmek ve ikincil arıtım ihtiyacını ortadan kaldırmak için tasarlanmıştır [21, 22].

Batık MBR'da biyokütle ayrımı büyük başarıyla sağlandığı için çökelebilirlik, sistemi sınırlandırmaz ve böylelikle bMBR sistemler geniş bir SRT aralığında işletilebilirler. Çok kısa SRT değerleri alandan tasarruf etmeye yardımcı olur, yüksek SRT ise düşük çamur üretimi olduğu için yüksek MLSS konsantrasyonunu sağlama konusunda faydalıdır [23, 24, 25].

Batık hollow fiber membranlar; geri yıkama ile temizlenebilirler ayrıca esnek bir yapıdadırlar. Fakat batık hollow fiber membranlarda fiberlerin dolaşması ya da çamur birikmesi gibi durumlar söz konusu olduğundan membranın temizlenmesi sırasında zorluklar yaşanabilmektedir.

MBR'da tüm çamur reaktör içinde kalabileceği için hidrolik bekleme ve çamur alıkonma süreleri birbirinden farklı olabilir ve bu şekilde çamur yaşının çok uzun olması sağlanabilir [26]. Böylece biyolojik arıtmadaki biyokütle kaybının yol açtığı sorunlar görülmez [26, 27].

Çamurun reaktör içinde tamamen tutulması için MBR'larda genellikle mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon membranlar kullanılmaktadır. Ayrıca ultrafiltrasyon kullanılması bakteri ve virüslerin etkili ayrımını gerçekleştirmektedir [9]. Ultrafiltrasyon veya mikrofiltrasyon membran su ve suda iyi çözünen malzemeler ile mikroorganizma içeren katıların geçişine izin vermektedir [6]. Çamurun tamamen tutulması reaktör içindeki

mikrobiyal konsantrasyonun artmasını, çamur üretiminin düşük olmasını ve böylelikle reaktörde biyolojik işletimin gelişmesini sağlamaktadır [9].

2.2.4. Membran Biyoreaktörlerin Avantaj ve Dezavantajları

Membran biyoreaktörlerin birçok avantajı olduğu gibi bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Avantajları:

- Arıtma tesislerinin kapasitesinin artmasına faydalıdır [16, 19].
- Çöktürme havuzu ünitesine ihtiyacı önler ve böylelikle ilk yatırım ve işletme maliyetini azaltır [16, 19]
- Suyun geri kazanımına katkıda bulunur.
- Çeşitli ileri arıtım teknolojileri için ön arıtım olarak kullanılabilir.
- Biyokütle/su ayrımı biyokütlenin çökelmesinden bağımsız olduğu için son çökeltme havuzlarında görülen çökelemeyen biyokütle problemi MBR'larda görülmez, çünkü arıtım fiziksel filtrasyon ile gerçekleşir [19].
- Yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) içeren atıksuların arıtılmasında oldukça başarılı sistemlerdir [6].
- Aktif çamur proseslerine göre daha düşük çamur üretimi görülür [28].
- Yüksek ve şok hacimsel yüklemelere karşı dayanıklıdır.
- Yüksek çıkış suyu kalitesi sağlar [10].
- Diğer sistemlere göre daha az yer kaplar [10].
- Atılan çamur miktarının azalması ile yüksek biyokütle konsantrasyonlarında bile yüksek verimlilikle işletilebilir.

Dezavantajları:

- Membran filtrasyonu ile biyolojik etkileşim arasındaki karmaşıklık.
- Hücredışı polimerik madde (EPS) ya da çeşitli sebeplerden ötürü oluşan membran kirlenmesi [29].
- Membran kirlenmesi sonucunda artan işletme maliyetleri de büyük sorun [29] olarak sıralanabilir.

2.2.5. Membranların Kullanım Alanları

Membran teknolojileri uygulandığı ilk zamanlardan bu yana farklı amaçlar için çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Membran proseslerin en çok kullanıldığı sanayi kolları; kağıt, tekstil, kimya, petrokimya, çevre, eczacılık, ilaç, gıda, günlük gıdalar, meyve konsantresi, elektronik endüstrisi ve benzeri endüstrilerdir [30]. Özellikle tekstil ve kağıt endüstrisi gibi çok su tüketen ve buna bağlı olarak bol miktarda atıksu üreten alanlarda suyun mümkün olduğunca yeniden kullanımı oldukça önemlidir.

Membran teknolojileri çevre bilimleri uygulama alanlarında atıksu arıtımı amacıyla kullanılmasının yanı sıra deniz suyundan içme suyu elde etme, yeraltı suyu işleme, nitrat giderimi gibi başka amaçlarla da kullanılmaktadır.

Birçok farklı endüstride farklı C/N oranındaki atıksuların arıtılmasında MBR sistemlerin kullanıldığı görülmektedir. C/N oranı değiştikçe MBR işletiminde değişiklikler görülmektedir. 2011'de yapılan bir çalışmada, C/N oranı 20'den 100'e doğru arttığında çıkış suyunun askıda katı madde (ESS) içeriği, çamur hacim indeksi (SVI) ve kapiler emme süresinin (CST) arttığı; flok boyutunun ise azaldığı görülmüştür. C/N oranı 20'den 4'e doğru azaldığında ise ESS içeriği, SVI ve CST değerlerinde büyük ölçüde artış; flok boyutunda ise yine düşüş olduğu görülmüştür. C/N oranı çamur floğunun özelliklerini de etkilemiştir. Çalışmada C/N oranı optimum değer olarak belirlenen 20'den 4'e düştüğünde ya da 100'e çıktığında çamur floklarının susuzlaştırma, flokülasyon ve çökelebilirliğini olumsuz etkilediği görülmüştür [31].

2.2.6. Membran Kirlenmesi/Tıkanması

MBR düşük çamur üretimi, az yer kaplaması, biyokütlenin tamamen tutulabilmesi gibi birçok çeşitli avantaja sahip olmasına rağmen, sıklıkla görülen en temel engel, süzüntü akısını düşüren ve işletim maliyetini artıran membran kirlenmesidir [9, 32]. Membran kirlenmesini azaltmak ya da gidermek amacıyla kimyasal maddelerin kullanılması işletmeye hem çevresel hem de maliyet açısından bir yük oluşturmaktadır [33].

MBR'lerde membran kirleticiler EPS, SMP, çözünmüş organik maddeler, biyopolimer parçaları, kolloidal maddeler, çamur flokları ve diğer organik ve inorganik maddelerdir. Bu kirleticilerle ilgili birçok çalışma yapılmaktadır. Bu kirleticiler içinde EPS bileşikleri en

önemli membran kirleticilerindendir, çünkü EPS bileşikleri membran porlarını (gözeneklerini) bloke ederler, membran yüzeyine yapışırlar, kek yapısını etkilerler ve ozmotik etkilere neden olurlar. Membranlar çoğunlukla sabit akıda işletilmektedir. Bu işletme sisteminde transmembran basıncının (TMP) üç faz profili bulunmaktadır. Bunlar faz 1 (keskin bir TMP artışı), faz 2 (sürekli TMP artışı) ve faz 3 (tekrar hızlı TMP artışı)'dür. EPS bileşikleri bu profili ve membran tıkanmasını yoğun olarak etkileyen başlıca bileşiklerdir. Faz 1'de porların bloke olması gerçekleşir. Porların bloke olması kirleticilerin ve membranın yüzey özelliklerine bağlıdır. SMP içeren çözünmüş organikler MF ve UF membranların porlarına girerek porların tıkanmasına neden olurlar. Ayrıca partiküller, kolloidler, bakteri ya da daha küçük floklar da porların tıkanmasına sebep olabilirler (bakteri boyutları 0,3-5 µm, MF por çapı 0,1-10 µm'dir). Flok adhezyonu ve kek formasyonu MBR'larda görülen bir diğer tıkanma türüdür. Bu tıkanmanın ana sebebi EPS bileşikleridir. Kek tabakası formasyonu sürekli işletmede membran yüzeyinde oluşmaktadır [34].

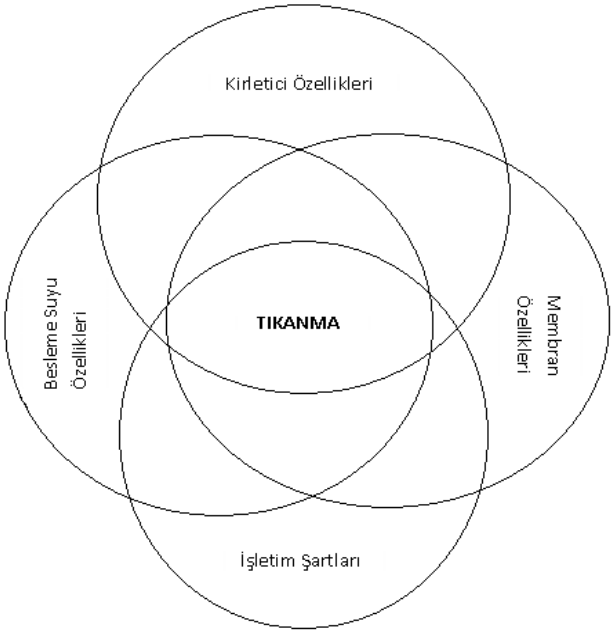
Membran kirlenmesi aşağıdaki yollarla sistemi etkiler:

- Tesisin üretim/süzüntü veriminde azalma (bu durum filtrasyon molaları, geri yıkama ya da membran temizleme ile azaltılabilir) olur,
- Zarar veren, verimsiz ya da geç yapılan kimyasal temizleme membran modüllerinin ömrünü azaltabilir ve bu yüksek değiştirme maliyetleri ile sonuçlanır,
- Yüksek havalandırma maliyeti gerekmektedir [33].

MBR proseslerinde membran tıkanması kaçınılmaz bir olgudur ancak tıkanmaya neden olan durum belirlendiğinde büyük ölçüde tıkanma kontrolünü sağlamak mümkündür [33].

Tıkanma anlaşılması oldukça zor, kompleks bir olgudur. Birçok farklı durumdan etkilenir. Tıkanma olayını anlayabilmek için tıkanmayı minimize edebilecek, hafifletebilecek ya da temizleyecek daha iyi yaklaşımlar gereklidir. Genellikle; kirletici özellikleri (konsantrasyon, çözünürlük, yük, hidrofobisite, molekül boyutu), membran özellikleri (yüzey pürüzlülüğü, yüzey yükü, yüzeydeki fonksiyonel gruplar, por boyutu ve dağılımı, hidrofobisite), işletim şartları (akı, çözelti sıcaklığı, akış hızı) ve besleme

suyunun özellikleri (iyonik güç, pH, çözelti kimyası, organik/inorganik madde varlığı) tıkanma prosesini etkileyen faktörlerdir [35, 36]. Çamur biyokütlesinin MLSS, EPS gibi fizyolojik özellikleri işletim şartlarına göre değişkenlik gösterdiği için tıkanmayı kontrol etmek de zorlaşmaktadır [37].



Şekil 2. 6 Membran tıkanıklığını etkileyen faktörler [36]

MBR'larda konsantrasyon polarizasyon membran akısını ve membran kirlenmesini etkilemektedir. Membran filtrasyonunun doğal bir oluşumu olan konsantrasyon polarizasyon çözünmüş veya partikül maddelerin membran yüzeyine bitişik ince bir sıvı tabakasında birikmesi olarak tanımlanmaktadır. Konsantrasyon polarizasyon sıvı akış direncini arttırabildiği için süzüntü akısını azaltır. Çapraz akış hızındaki artış konsantrasyon polarizasyonunu hafifletebilmektedir [38].

Tıkanma Türleri

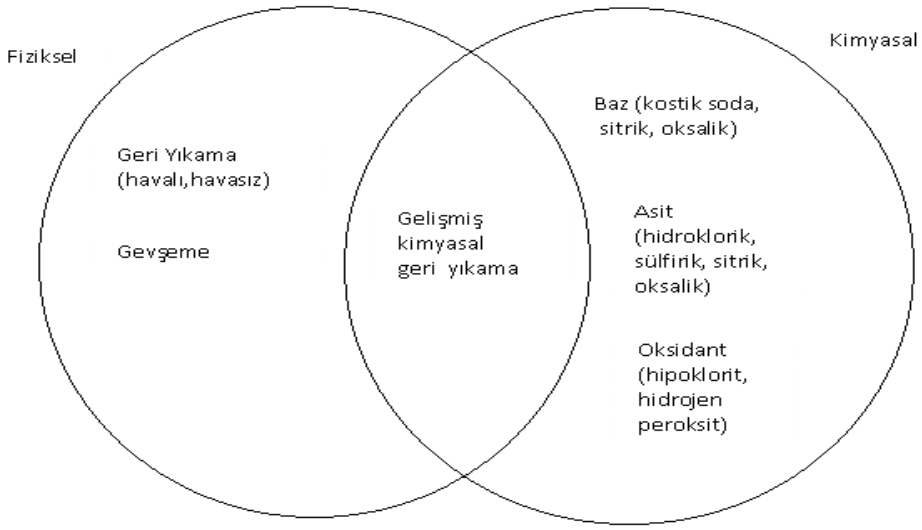
Membran kirlenmesi membran kirleticilerin kimyasal ve biyolojik özelliklerine göre biyokirlenme, organik ve inorganik kirlenme olarak üç gruba ayrılır. Biyokirlenme başta bakteri, mantar, çamur, maya, alg gibi mikroorganizmaların membran yüzeyi üzerinde büyümesi ve birikmesi nedeniyle oluşur [36, 38]. İnorganik kirlenme besleme suyundan gelen NaCl, kalsiyum fosfat, silikat, kalsiyum karbonat, kalsiyum sülfat, $SrSO_4$, $BaSO_4$,

demir oksit gibi sert mineral tuzlarının çökmesi ya da kristalleşmesi ve inorganik koloidal parçacıkların birikmesi ile meydana gelir. Organik kirlenme mikrobiyal salgı ve besleme suyundan gelen protein, hümik asit, fulvik asit, polisakkarit, poliakrilik ve diğer çözünebilir ve kollaidal organik bileşiklerin oluşturduğu bir kirlenmedir. Ancak çoğu durumda membran distilasyonunda tek bir kirlenme mekanizması görülmez, farklı kirletici maddelere göre daha karmaşık kombinasyonlar oluşabilmektedir [36, 38].

Membran kirleticilerinin membrana bağlanma kuvvetine dayanarak 4 tip membran kirlenmesi olayı tanımlanmıştır. Bunlar; dönüşümlü (geçici) kirlenme, dönüşümsüz (kalıcı) kirlenme, kalıcı kirlenme ve dönüşümsüz (kesin) kirlenmedir. Dönüşümlü kirlenme kirletici maddelerin membran yüzeyine hafif bağlanması ile oluşur; geri yıkama, güçlü kesme kuvveti ve gevşeme gibi fiziksel temizleme yöntemleri ile giderilebilir. Genellikle biyokatıların birikmesi (kek tabakası oluşumu) temel nedenidir. Dönüşümsüz (kalıcı) kirlenme çözeltinin kritik akıda uzun dönemli olarak sürekli filtrasyonu sonucunda jel tabakası gibi güçlü bir kirletici tabaka ile gerçekleşir. Gözenek daralması veya gözenek tıkanması dönüşümsüz tıkanmanın bir başka türüdür ve aynı zamanda daha az dönüşümlü olarak kabul edilir. Kalıcı kirlenme Kraume [39] ve Judd [40] tarafından öne sürülmektedir, gelişmiş bir kimyasal geri yıkama ile giderilemez ama iyileştirici bir temizleme ile giderilebilir. Dönüşümsüz kesin kirlenme bir membranın uzun dönem işletilmesi sonucunda kirleneceği ve bu yüzden membranın ham geçirgenliğinin asla kurtarılamayacağı bir kirlenme türüdür [38].

2.2.7. Membran Geri Yıkama

Membran kirlenmesinin kontrolü ve azaltılması konusunda membran temizliği önemli bir konu olarak ortaya çıkmaktadır. Fiziksel ve kimyasal membran yıkama temel membran temizleme yöntemleridir.



Şekil 2. 7 Membran temizleme yöntemleri [16]

2.2.7.1. Fiziksel Yıkama

Membran biyoreaktörlerde gevşeme (hava kabarcıklarının membranı ovması devam ederken sadece filtrasyonun durması ile) ve membranı geri yıkama (süzüntünün membrana doğru pompalanması ile) gibi fiziksel yıkama yöntemleri başarılıdır ve bu yöntemler birlikte kullanılabilir, birlikte kullanıldıkları takdirde geri yıkama hava ile geliştirilebilir [16]. Temizleme teknikleri membran kirlenmesini sınırlamak amacıyla standart bir işletim parametresi gibi çoğu MBR sisteminin dizayn parametreleri içinde yer almaktadır [41]. Fiziksel yıkamayla ilgili yapılan çalışmalarda geri yıkama ve gevşeme yöntemleri dışında ultrasonifikasyon, askıda partikül ve taşıyıcı ilavesi, mekanik yıkama ya da titreşim gibi çeşitli yöntemler öne sürülmüştür. Fiziksel yıkamanın dönüşümlü (geçici) kirlenmeyi giderdiği kabul edilmektedir, ancak kimyasal yıkamaya göre daha az etkilidir. Ayrıca fiziksel yıkama, herhangi bir kimyasala ihtiyacı olmadığı için bazı sert mekanik yıkama işlemleri dışında membrana daha az zarar veren bir metottur [38].

2.2.7.2. Kimyasal Yıkama

MBR'da işletim süresi ile birlikte membran yüzeyi üzerinde dönüşümsüz (kalıcı) kirlenmenin artmasıyla birlikte gevşeme ve geri yıkama veriminin de azalacağı beklenmektedir. Bu nedenle fiziksel yıkama yöntemlerine ilave olarak çeşitli kimyasal

yıkama yöntemleri önerilmektedir [41]. Kimyasal yıkama dönüşümsüz (kalıcı) kirlenmenin giderimi için, baz (kostik soda), asit (sülfürik, sitrik, hidroklorik, vb.) ve oksidant (hipoklorit ve hidrojen peroksit) kullanımı olarak tanımlanır [38].

Fiziksel yıkama ile sadece membran yüzeyindeki kek ya da kalın, iri taneli katıların giderimi olurken kimyasal yıkama flokları gidermektedir [42]. Ancak zararlı, verimsiz ya da geç yapılan kimyasal temizleme membran modüllerinin ömrünü azaltabilir, ayrıca membran değiştirme maliyetlerinin artmasına yol açabilir [33].

2.2.8. Membran Biyoreaktörlerin Performansı

Belirli bir membran proses performansı:

1. Beslemedeki hedef kirletici konsantrasyonlarının, süzüntü ve atılan çamura oranının bir fonksiyonu ve
2. Spesifik süzüntü akısı ya da geçirgenlik, hidrolik direnç ya da bu parametrenin geçici davranışı ile ifade edilerek belirlenir [6].

Membran proseslerde; akı, seçicilik ve alıkoyma gibi parametreler ile sistem performansı ifade edilir. Yüksek seçicilik ve alıkoyma ile yüksek akı elde edildiğinde membranın ideal olduğu söylenebilmektedir [43].

2.2.8.1. Akı

Birim membran alanından birim zamanda geçen debi miktarı membran sistemlerde akı olarak ifade edilmektedir. Akı, m^3/m^2.gün veya L/m^2.saat gibi birimlerle gösterilmektedir. MF ve UF membranlarından geçen akı, membrana verilen basınç ile doğru orantılı olarak değişir. Darcy Kanununa göre akı;

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R m} \qquad (3.\ 1)$$

eşitliği ile tanımlanmaktadır. Burada;

J : Akı

ΔP : Membrandaki basınç farkı

μ : Akışkanın viskozitesi

R_m : Membranın hidrolik direncini göstermektedir [44].

2.2.8.2. Giderim Verimi

Membranlarda gözlenen verim ve gerçek verim olmak üzere iki tür veriminden bahsedilir. Gözlenen verim (3.2) süzüntü ve besleme akımı arasındaki farkı tanımlar. Gerçek verim (3.3) ise süzüntünün konsantrasyonu ve membran yüzeyinin konsantrasyonundan hareketle elde edilir.

$$R_0(\%) = \frac{Cf - Cp}{Cf} = 1 - \frac{Cp}{Cf} \quad (3.2)$$

$$Rg\ (\%) = \frac{Cm - Cp}{Cm} = 1 - \frac{Cp}{Cm} \quad (3.3)$$

Burada;

R_0 : Gözlenen verim

R_g : Gerçek verim

C_p : Süzüntü akımı konsantrasyonu

C_f : Besleme akımı konsantrasyonu

C_m : Membran yüzeyindeki konsantrasyonu ifade etmektedir [44].

2.2.9. Membran Biyoreaktörleri Etkileyen Faktörler

MBR sistemlerin düzgün işletilmesi için, hidrolik bekleme süresi (HRT), çamur alıkonma süresi (SRT), MLSS konsantrasyonu, F/M oranı, transmembran basıncı (TMP) ve akı gibi işletme parametrelerinin göz önünde bulundurulması gereklidir.

Birçok faktör membran biyoreaktörlere çeşitli açıdan etki etmektedir. Bu faktörler düşünüldüğünde MBR performansını etkileyen en önemli parametrelerin başında SRT gelmektedir [8, 10, 18]. MBR'da çamur yaşını kontrol etmek konvansiyonel sistemlere göre nispeten daha kolay bir parametredir [19]. SRT arıtım performansı ve işletim maliyetini doğrudan etkiler. Doğru tanımlanan bir SRT yalnız filtrasyonu değil aynı zamanda biyoaktivite, biyobozunma ve partikül boyutu dağılımındaki biyokütle özelliklerini de etkilemektedir [45].

Uzun çamur yaşında işletilen reaktörde yüksek biokütle elde edileceği için arıtma verimi artar. Bu yüzden SRT ile ilgili çalışma yapan araştırmacılar çoğunlukla reaktörlerini uzun çamur yaşında işletirler. Ancak çamur yaşının çok uzun olduğu sistemlerde inaktif veya ölü mikroorganizmaların reaktörde birikeceği ve reaktörün işletimini etkileyeceği dikkate alınmalıdır [8]. MBR sistemleri 20 günden daha uzun süredeki SRT'de işletildiklerinde artan iç solunum nedeniyle yeni biyokütle azalacak ve böylelikle atılan biyokütle miktarı da azalacağı için maliyetde düşüş olacaktır. Ayrıca yüksek SRT değerlerinde; nitrifikasyon daha verimli gerçekleşir ve sentetik toksik maddelerin giderimini sağlayan özel mikroorganizmalar daha verimli çalışırlar [19].

Batık MBR sisteme önemli ölçüde etki eden bir diğer faktör; membran tıkanmasında kritik rol oynayan ve başlıca membran kirletici olarak kabul edilen EPS bileşikleridir [29]. EPS; protein, polisakkarit, nükleik asit, yağ gibi organik maddelerden ve hücre eriyikleri, hidroliz ürünleri ve bakterilerin salgılarının toplamıdır. EPS bağıl ve çözünür (SMP) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Bağıl EPS hücre yüzeyi dışında, SMP ise süpernatant içindeki çözünür mikrobiyal ürünlerdir. EPS bileşikleri oldukça hidratlıdır ve çamur içinde yüksek bir su seviyesine sahiptir [46], biyolojik kaynaklı çözünmeyen malzemelerden oluşur ancak SMP ise çözünebilir hücresel bileşiklerdir [29].

EPS ve SMP bileşikleri bakterilerin metabolik faaliyetlerinin yanı sıra ölümleriyle de ortama karışmaktadır. Ölü bakterilerle canlı bakterilerin EPS üretimlerinin kıyaslandığı bir çalışmada EPS üretimindeki artışta ölü bakterilerin de katkısı olduğu görülmüştür.

Flokların yapısal ve fonksiyonel bütünlüğü ile flokların fizikokimyasal özelliklerini belirlemek için EPS kabul edilmektedir [46, 47]. Atıksu arıtma tesislerinden ileri gelen biyolojik çamur flokları, kompleks yapıdaki agregalardan oluşur. Hücredışı polimerik maddeler (EPS) çamur floklarının içinde ağ oluşturarak çamurun su vermesini zorlaştırır [48]. Aktif çamur floklarının oluşması için EPS içerikli flok önemli rol oynamaktadır. Aktif çamurdaki bakteri aynı zamanda SMP olarak adlandırılan çözünür biyolojik polimer üretir [49].

EPS içeriği çevresel koşullara ve işletim şartlarına hassastır. C/N oranı gibi faktörler mikrobiyal fizyolojiyi etkilediği için çamurdaki EPS'nin içeriğini ve doğasını etkiler [46].

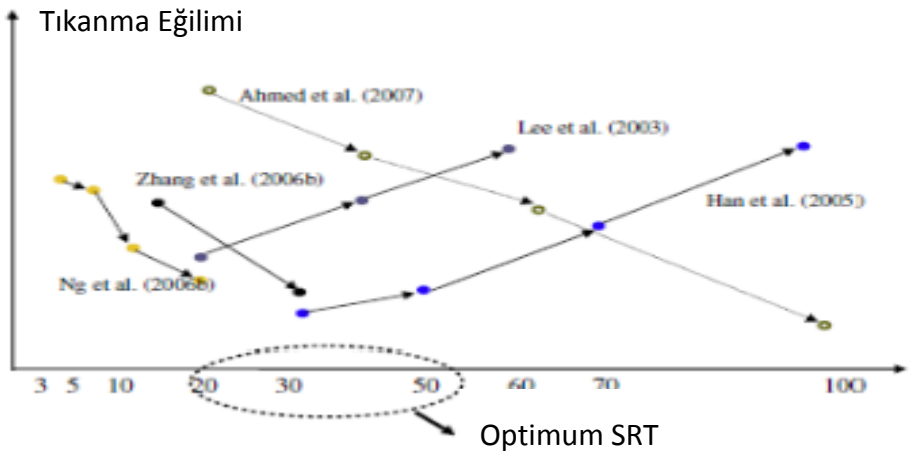
Ayrıca biokütlenin hızla besin kullanması nedeniyle yüksek F/M (besin/mikroorganizma) oranı da EPS konsantrasyonunu arttırmaktadır [42].

MBR sistemde bulunan mikroorganizmaları doğrudan etkileyen çözünmüş oksijen de dikkate alınması gereken bir diğer parametredir. Biyoreaktör içinde çözünmüş oksijen konsantrasyonu biokütleye oksijen sağlayan ve membran tıkanıklığının kontrolü amacıyla kullanılan havalandırma hızı ile kontrol edilmektedir. Çözünmüş oksijen biyoflokülasyon için önemlidir. Parçacık ayrımı (membran tıkanıklığı veya çökelebilirlik) ve enerji tüketimi verimliliğiyle flokülasyon prosesi üzerinde etkilidir [50]. Çözünmüş oksijen membran tıkanması üzerinden doğrudan SMP seviyeleri, flok boyutu dağılımı ve biyofilm yapısı gibi sistem biyolojisini etkiler [16]. Yüksek çözünmüş oksijen seviyelerinde flokülasyon gelişmektedir ayrıca membran tıkanıklığında düşüş ve üretilen konsantrenin daha iyi çökelebildiği görülmektedir [50].

2.2.10. MBR ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Membran biyoreaktörlerin birçok ülkede uzun yıllardır uygulandığı görülmektedir. MBR sistemler ile ilgili yapılan çalışmalar çoğunlukla SRT, EPS gibi parametrelerin etkisini araştırmaya yöneliktir.

MBR uygulamalarında membran tıkanmasını etkilediği için çamur yaşının etkisi oldukça önemlidir. Çamur yaşının çok küçük ve çok büyük olması halinde membran tıkanması meydana gelmektedir. Özellikle SMP düşük çamur yaşında daha fazla birikmektedir [40]. Bu bağlamda çamur yaşı ve hidrolik bekleme süresi gibi işletme parametrelerinin optimizasyonu tıkanmayı azaltacağı için bu parametreler son derece önemli parametrelerdir. Şekil 2.8'de çamur yaşının membran tıkanmasına etkileri gösterilmiştir. Aerobik MBR'lar için 20-50 gün arası SRT'nin optimum SRT değerleri olduğu gösterilmiştir.



Şekil 2. 8 SRT'nin membran tıkanmasına etkilerinin literatür verileriyle karşılaştırılması [31, 59]

SRT ile ilgili çalışmalara bakıldığında, bugüne kadar SRT'nin çeşitli yönlerini ele alan birçok çalışma bulunmaktadır. Yapılan çalışmalarda SRT'nin membran tıkanıklığına [18] ve çamur üzerindeki etkileri [8, 45], SRT'nin hücre dışı polimerik madde (EPS) ile ilişkisi [52], SRT'nin çok uzun ya da çok düşük olması durumunda meydana gelen değişimler [9, 23, 53] incelenmiştir. SRT ile ilgili birçok çalışma yapılmasına rağmen elde edilen sonuçların birbirinden farklı olduğuna rastlanılmaktadır. Örneğin Han ve arkadaşlarının 2004'de yaptığı bir araştırmada uzun SRT değerlerinin MBR tıkanmasını artırarak performansı olumsuz etkilediğini göstermiştir. Öte yandan Masse ve arkadaşlarının 2006 'da yaptığı bir çalışmada ise MBR'nin orta ve yüksek SRT değerlerinde avantajlı bir sistem oldukları sonucuna varılmıştır. Lee ve arkadaşları da 20, 40 ve 60 gün olmak üzere üç farklı SRT'de membran kirlenmesini incelediklerinde SRT 20 günde daha fazla membran kirlenmesi olduğunu gözlemlemişlerdir [9].

EPS ile ilgili çalışmalar son zamanlarda daha çok EPS ve SRT arasındaki ilişki üzerine yoğunlaşmıştır [54, 55]. Bu konu ile ilgili yapılan çalışmaların sonuçlarına bakıldığında ise birtakım farklılıklar görülmektedir. Bazı araştırmalar SRT artışı ile EPS'de düşüş kaydederken; bunun tersinin olduğu çalışmalara da rastlanılmaktadır. Ke ve arkadaşları 10, 40 gün ve hiç çamur çekmeden üç farklı SRT'de çamur içindeki protein ve polisakkaritlerin SRT arttıkça azaldığını kaydetmişlerdir [8]. 2006'da Ahmed ve arkadaşları da 20, 40, 60 ve 100 gün çamur yaşlarında EPS'nin düştüğünü kaydetmişlerdir [52]. Ancak bu çalışmaların tersi sonuçlar da elde edilmiştir. Lee ve

arkadaşları 2003'de 20, 40 ve 60 çamur yaşında SRT'nin artmasıyla birlikte EPS'nin arttığını; proteinin SRT 40'a kadar artıp 60 günde ise proteinin düştüğünü göstermiştir [9].

EPS ve SRT gibi faktörlerden başka floklaşma da oldukça önemli bir konudur. MBR sisteminde bulunan flokların bozulması membran kirliliği ile sonuçlanacağı için flokülasyon hassas bir parametredir. Küçük partikül boyutlarının daha fazla membran kirlenmesine neden olduğu bilinmektedir [56].

Son zamanlarda MBR sistemlerde kalsiyum (Ca), magnezyum (Mg) ya da demir (Fe) gibi bileşiklerin membran kirlenmesi ile ilişkisini incelemek amacıyla çeşitli çalışmalar yapılmıştır. 2009'da yapılan bir çalışmada sabit Ca konsantrasyonu altında farklı Mg konsantrasyonlarının membran tıkanıklığı ve EPS ile ilişkisi incelenmiştir. En yüksek Mg konsantrasyonunda (96 mg/L) yüksek membran geçirgenliği ve düşük membran kirliliği görülüştür. Öte yandan en düşük Mg konsantrasyonunda (5 mg/L) ise EPS konsantrasyonu ve flok boyutunda düşüş ve kek direnci ile membran kirliliğinde artış görülmüştür. Ayrıca Mg'un artması ile SMP konsantrasyonu da azalmaktadır. Mg negatif yüklü polimerleri köprüleme görevi yaptığı için biyoflokülasyonun gelişmesine ve membran kirliliğinin azalmasına yardımcı olmaktadır [29]. Benzer bir sonuç Luo ve arkadaşları tarafından da kaydedilmiştir. MBR sisteme Ca ve Mg ilave edildiğinde biyoflokların çökelebilirliğinde gelişme, biyofloklardaki ham protein içeriğinde bir azalma görülmüştür [57].

2006 yılında yapılan bir başka çalışmada optimum ve düşük Ca konsantrasyonunun membran kirlenmesi ile ilişkisi incelendiğinde; düşük Ca konsantrasyonunun optimum Ca konsantrasyonundan 11 kez daha yüksek kirlenme oranında kararlı hal görülmüştür [56].

Ca^{+2}- Mg^{+2} gibi iki değerlikli metal iyonlarının yanı sıra Fe^{+3} gibi üç değerlikli metal iyonlarının da çamur özelliğini ve membran kirliliğini etkilediği görülmüştür. Wang ve arkadaşları 2012'de farklı SRT değerlerinde sabit konsantrasyonda $FeCl_3$ ilave ederek SRT'nin artmasıyla birlikte membran kirliliğinde ve SMP konsantrasyonunda düşüş kaydetmişlerdir. Ayrıca çamur yaşı arttıkça çözeltide Fe birikimi olmaktadır, Fe birikimi

flokülasyonu geliştirmektedir ve bu durum MLVSS/MLSS oranının düşmesi ve partikül boyutunun artması ile sonuçlanır [10].

BÖLÜM 3

MATERYAL-METOD

3.1. Sentetik Atıksu

Giriş atıksuyunda olabilecek değişimlerin etkisini önlemek ve sonuçların daha iyi mukayese edilebilmesi amacıyla çalışmalarda sentetik atıksu kullanılmıştır. Sentetik atıksu reçetesi hazırlanırken mikroorganizmaların ihtiyaç duyacağı tüm nütrientler dikkate alınsa da sentetik atıksu bazı mikro nütrientler yönünden eksik kalabileceği için hazırlanan 10 L sentetik atıksuya 2 L evsel atıksu ilave edilmiştir. Hazırlanan sentetik atıksuya ilave edilen evsel atıksu Ataköy İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi'nin kum tutucu ünitesi çıkışından alınmıştır. İlave edilen gerçek evsel atıksu sentetik atıksuyun KOİ ve NH_4^+ konsantrasyonunu arttırıcı bir etkiye sahip değildir. Hazırlanan sentetik atıksu reçetesi Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3. 1 Sentetik atıksu kompozisyonu (1 L'lik)

Kimyasal	C/N:6	C/N:21	C/N:40
$C_6H_{12}O_6.H_2O$,mg	1155	4042,5	7700
NH_4Cl,mg	267,5	267,5	267,5
KH_2PO_4,mg	50	50	50
K_2HPO_4,mg	15	15	15
$FeCl_3.6H_2O$,mg	15	15	15
$MgSO_4.7H_2O$,mg	50	50	50
$NaHCO_3$,mg	1800	1800	1800
$CaCl_2$,mg	22,5	22,5	22,5
Çeşme suyu, mL	800	800	800
Evsel atıksu, mL	200	200	200

Çalışmada üç farklı C/N oranına sahip üç farklı reaktör işletilmesi nedeniyle her reaktör için farklı KOİ konsantrasyonuna sahip sentetik atıksu kullanılmıştır. Sentetik atıksuyun KOİ konsantrasyonunu ayarlamak için glikoz eklenmiştir, böylelikle hedeflenen organik yükü sağlamak kolaylaşmıştır. Öte yandan 90 mg/L NH_4^+ içeren NH_4Cl konsantrasyonu her reaktörde sabit tutulmuştur. C/N oranı 6, 21 ve 40 olan besleme sularının KOİ değerleri sırasıyla 900 mg/L, 3000 mg/L ve 7000 mg/L'dir. Sentetik atıksuya ilave edilen gerçek atıksu kompozisyonu Çizelge 3.2'de gösterilmiştir.

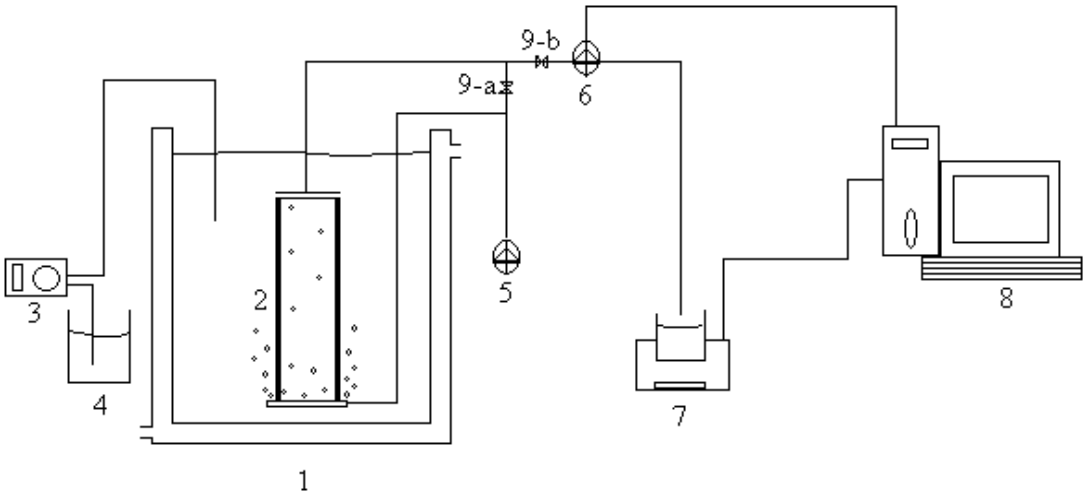
Çizelge 3. 2 Gerçek atıksu kompozisyonu

Parametre	Değer
pH	7,39±0,2
İletkenlik, µS (20 °C)	932±10
KOİ, mg/L	420±30
NH^{4+}, mg/L	70±12
PO_4^{-3}, mg/l	17,6±2
Alkalinite, mg $CaCO_3$/L	405±10
Klorür, mg/L	239±6

Sentetik atıksu özellikle yaz aylarında günlük olarak hazırlanmıştır ve 4° C sıcaklıktaki depoda saklanmıştır. Sentetik atıksu deney düzeneğinde bulunan besleme tanklarına ilave edildiğinde kısa sürede KOİ konsantrasyonlarının belirlenenden daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durumda hedeflenen organik yükleme sağlanamamaktadır. Bunu önlemek amacıyla her bir besleme tankının içine 1 cm çapta paslanmaz çelik helezonik borular yerleştirilmiştir. Bu helezonik boruların içinden sürekli olarak, +4 °C sıcaklığa sahip su, su banyosu yardımıyla geçirilmiştir. Besleme tankı içindeki bu helezonik borular ile su geçirilerek tank içindeki suyun ısısı arttırılarak atıksudaki bozulmalar önlenmiştir.

3.2. Kullanılan Laboratuvar Ölçekli Batık MBR Sistemi

Üç farklı C/N oranına (6, 21 ve 40) sahip membran biyoreakörler, laboratuvar ölçeğinde eş zamanlı olarak işletime başlatılmıştır. Batık membran biyoreaktörlerin toplam hacmi 30 L, etkin hacmi ise 20 L'dir. MBR sistemde daldırılmış haldeki hollow fiber membran sabit akıda çalıştırılmaktadır. Reaktörlerde istenilen sıcaklığı sağlamak amacıyla reaktörlerin ceket kısmında yapılan su sirkülasyonu sayesinde sıcaklık 20±2°C'de sabit tutulmaktadır. Reaktör tabanında bulunan difüzörler ile sürekli havalandırma yapılmıştır. Çalışmada kullanılan MBR sistemi Şekil 3.1'de gösterilmektedir.



Şekil 3. 1 Batık MBR sistemi

(1- Ceketli Reaktör, 2- Hollow fiber membran, 3- Peristaltik pompa 4- Besleme tankı 5- Hava kompresörü, 6- Vakum pompası, 7- Hassas terazi, 8- Bilgisayar (Kontrol ve otomasyonun idare edileceği), 9-a ile 9-b- Otomatik vana)

Mikroorganizmaların sentetik atıksuya alışması için Ataköy İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi Havalandırma Ünitesi aerobik kısımdan alınan aktif çamur ile sistem başlatılmıştır. Her bir reaktör için organik yük 1,5 kg/m^3.gün olarak belirlenmiştir. C/N oranı farklı olmasına rağmen otomasyon ile debi ayarlaması yapılarak organik yükün her üç reaktörde de sabit tutulması sağlanmıştır. Reaktörlerin besleme ve süzüntüyü çekme işlemleri ve reaktördeki seviye kontrolü otomasyon ile gerçekleştirilmektedir. Her reaktörün altında seviye sensörü bulunmaktadır. Bu sensörler su yüksekliği ve basıncına göre seviyeyi kontrol etmektedir. Sistemde geri yıkama yapılmamaktadır, çünkü süzüntü membranlara geri verildikçe membran modüllerinde kopmalar olmuştur. Bunun yerine transmembran basıncı -0,8 ile -0,9 bar olduğunda membranlar çeşme suyuyla yıkanmıştır. Bu fiziksel yıkama verimi zamanla azaldığında kimyasal yıkama yapılmıştır. Uygulanan kimyasal yıkama metodu aşağıda belirtilmiştir:

1. Yarım saat % 10'luk NaOH ile yıkama,
2. Saf su ile 10 dakika yıkama,
3. Yarım saat % 3'lük HCl ile yıkama,
4. pH seviyesi nötr oluncaya kadar saf su ile yıkama.

Membranların trans-membran basıncı (TMP) manometreyle ölçülmektedir. Her reaktörde C/N oranı farklı olduğu için havalandırma kapasitesi değişmektedir. Bu durum seviyeyle kontrol edilen besleme oranını da değiştirmektedir.

Reaktörlerde besleme oranı farklı olmasına rağmen besleme ve süzüntü çekme mekanizması her üç reaktör için de aynıdır. Toplam yarım saat süren 10'ar dakikalık üç periyotta pompaların çekmesi için belirlenen seviyeler (üç reaktör için farklı seviyeler) ile reaktörlerden süzüntü çekilmektedir. Daha sonra çekilen süzüntü miktarı kadar sentetik atıksu reaktörlerin hemen üstünde bulunan besleme tanklarından reaktöre akıtılmaktadır. Akıtılan sentetik atıksu seviyeyi tamamladıktan sonra otomatik olarak durmaktadır. Besleme sonrasındaki 30 dakika boyunca membranlardan süzüntü alınmamıştır.



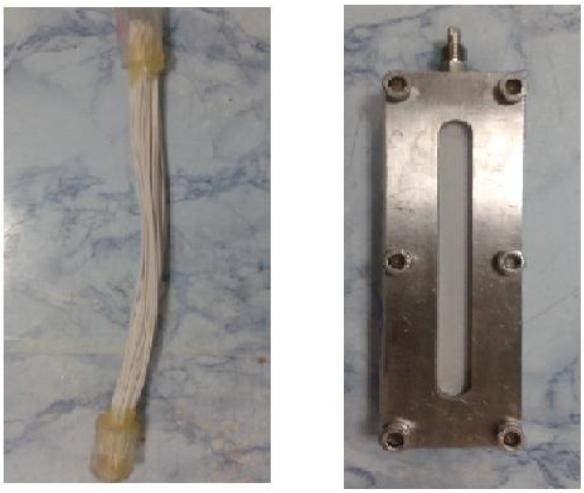
Şekil 3. 2 Batık MBR sistem düzeneği

Reaktörler 20 gün çamur yaşında işletilirken günde 1000 mL çamur atılmaktadır. 40 çamur yaşına geçildiğinde ise 500 mL çamur sistemden atılmıştır.

3.3. Membran özellikleri

Çalışmada kullanılan batık hollow fiber membran 0,4 µm'lik gözenek çapına sahip mikrofiltrasyon membran modülüdür. Hollow fiber membran sistemde sürekli

işletilmekte ve hidrofilik polifiniliden diflorid (PVDF) malzemeden yapılmıştır. Membranın etkin filtrasyon alanı 0,20 m^{2}'dir. Çalışmada kullanılan hollow fiber ve flat sheet membran modülü Şekil 3.3'de gösterilmektedir.



Şekil 3. 3 Kullanılan hollow fiber ve flat sheet membran modülleri

Sistemde kritik akı değerleri belirlenirken flat sheet membran kullanılmıştır (Microdyn Nadir MV020 T). Bu sayede kritik akı analizi daha ucuz ve daha pratik bir şekilde gerçekleştirilmektedir. Zira her adımda flat sheet membran değiştirilerek temiz membran kullanılmaktadır. Kullanılan flat sheet membran modülünün filtrasyon alanı 0,00176 m^{2}'dir. Membranların teknik özellikleri Çizelge 3.3'de gösterilmiştir.

Çizelge 3. 3 Membran teknik özellikleri

Membranlar	**Malzemeler**	**Gözenek boyutu**	**Fiber iç çapı**	**Fiber dış çapı**
Güçlendirilmiş hollow fiber membran	Hidrofilik PVDF	0.4 µm	0,8 mm	2,5 mm
Flat sheet	PVDF	0.2 µm	-	-

3.4. Deneysel Metodlar

Sentetik atıksuda oluşabilecek herhangi bir bozulmayı fark edebilmek amacıyla besleme tanklarının günlük olarak pH ve sıcaklık değerleri kaydedilmiştir. Reaktörlerde oluşabilecek herhangi bir sorunu fark edebilmek için de reaktörlerdeki pH (WTW MultiLine P4 SenTix 41 metodu), sıcaklık ve çözünmüş oksijen (WTW MultiLine P4 CellOx 325 metodu) ölçümleri yapılmıştır. Her bir C/N oranındaki reaktör içinden çamur alınan örneği ile MLSS - MLVSS tayini yapılmaktadır. Günlük olarak alınan süzüntü ile KOİ ve NH_3-N analizleri yapılmıştır. Yapılan MLSS analizi, günlük atılan çamurun çökelme yeteneği, renk- koku gibi özelliklerinde tutarlı yani çok büyük değişikliklerin olmadığı bir durum gözlendiğinde sistemin kararlı hal şartlarına ulaştığı anlaşılmıştır. Kararlı hal şartlarına ulaşıldığında EPS-SMP, protein, karbonhidrat, göreceli hidrofobisite ve kritik akı deneyleri yapılmıştır.

3.4.1. pH-Sıcaklık-Çözünmüş Oksijen Ölçümleri

Besleme tanklarında bulunan sentetik atıksuda oluşabilecek bozulmayı sıcaklık ve pH değerlerinin gözlemlenmesiyle fark edebilmek mümkündür. Bu nedenle besleme tankları ve reaktörlerin günlük sıcaklık ve pH değerleri ölçülmüştür. pH ve çözünmüş oksijen ölçümleri WTW MultiLine cihazı ile gerçekleştirilmiştir. pH ölçümü için P4 SenTix 41; çözünmüş oksijen ölçümü için P4 CellOx 325 probları kullanılmıştır.

3.4.2. MLSS-MLVSS Tayini

Reaktörlerdeki çamurun MLSS değeri sistemin kararlı hal şartlarına ulaştığını anlamak için günlük olarak analiz edilmektedir. İyice karıştırılan çamur numunesi, sabit tartıma getirilmiş 0,45 µm'lik filtre kağıdından süzülür. Filtre kağıdı önce 105 °C' de etüvde 1 saat, ardından 30 dakika desikatörde bekletilir. Daha sonra filtre kağıtlarının tartımı yapıldığında MLSS tayini yapılmış olur (Standard Methods (2005) 2540 D). Bu tartımın ardından filtre kağıtları 550 °C' de kül fırınında yarım saat bekletilir. Kül fırınında yarım saat bekledikten sonra yarım saat desikatörde tutulan filtre kağıtlarının tartımı yapılarak MLVSS tayini elde edilir (Standard Methods (2005) 2540 D).

3.4.3. KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) Analizi

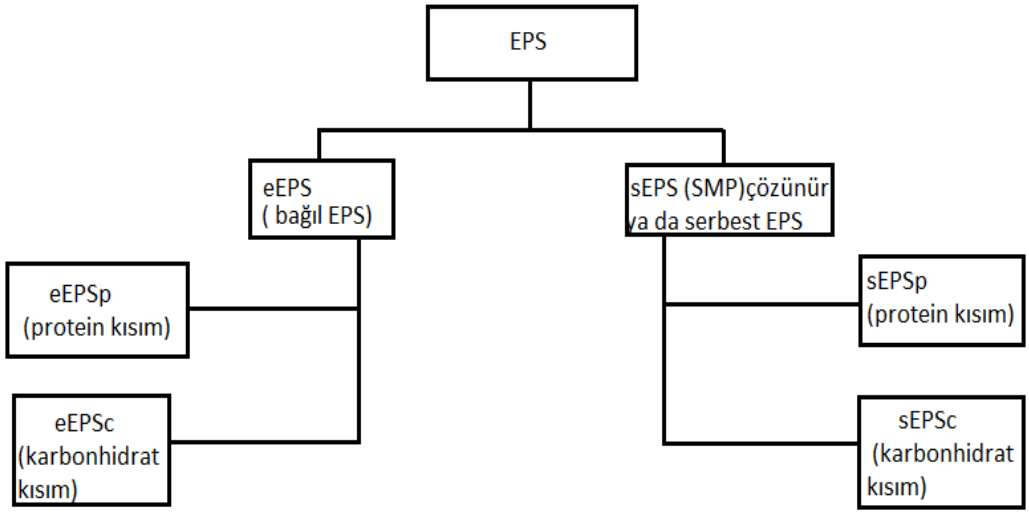
Reaktör verimlerinin belirlenmesi amacıyla günlük olarak KOİ analizi yapılmaktadır. (Standard Methods (2005) 5520 C Closed Reflux Method).

3.4.4. Amonyum Azotu (NH_4-N) Analizi

Amonyak azotu tayini distilasyon metodu ile gerçekleştirilmiştir. Numuneye % 35'lik NAOH eklenerek pH'ın 9-11 değerlerine çıkması sağlanır. Yüksek pH değerinde numunede bulunan amonyak su ile beraber uçarak distilasyon cihazının soğutma bölümünden geçerek yoğuşur ve borik asit içinde adsorblanmaktadır. Adsorblanma sonucunda yeşile dönen borik asit H_2SO_4 ile titre edilir (Standard Methods (2005) 4500--NH_3-B).

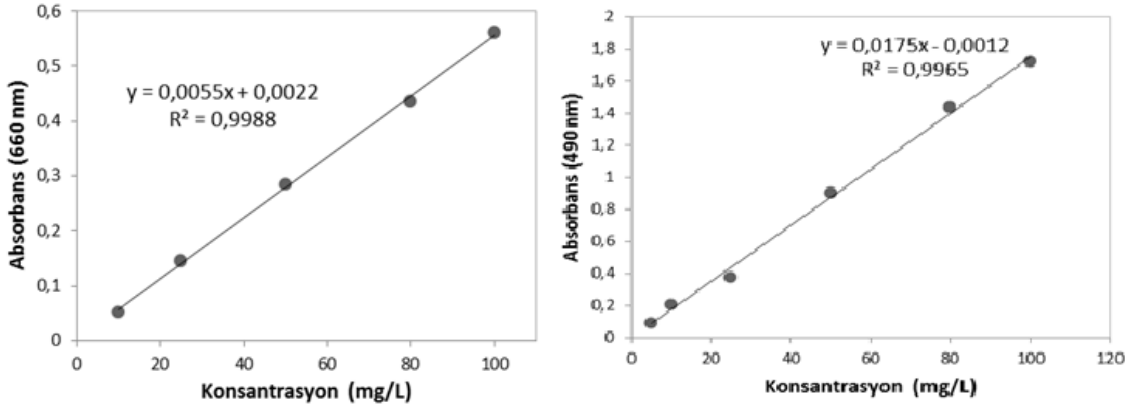
3.4.5. EPS-SMP Analizleri

Formaldehit ekstraksiyon yöntemi kullanılarak EPS ve SMP analizleri için bağlı ve çözünmüş mikrobiyal ürünlerin ekstraksiyonu yapılmıştır. EPS analizi için literatürde en çok kullanılan metot, formaldehit ekstraksiyon yöntemidir [58]. EPS serbest ve bağlı olmak üzere iki gruba ve daha sonra her iki grupta kendi içinde protein ve karbonhidrat içerikli EPS olmak üzere tekrar ikiye ayrılabilir. Bu dağılım Şekil 3.4'de gösterilmektedir.



Şekil 3. 4 EPS türleri [59]

EPS ekstraksiyonu için önce reaktörden alınan 5 mL çamur numunesi 4°C'de 4000 rpm'de (devir/dk) 10 dakika santrifüjlenir. Ardından çamur numunesinin üst fazı bir başka steril tüpe alınır ve 4°C' de 13200 rpm'de 20 dakika boyunca santrifüjlenir. Bu üst fazda SMP için protein ve karbonhidrat analizleri yapılır. Öte yandan 10 dakika boyunca santrifüjde kalan çamur numunesinin ilk çökeltisine 5 mL saf su eklenir, üzerine 6 µL formaldehit (% 37'lik) eklenerek 4°C' de 1 saat bekletilir. Daha sonra 500 µL NaOH (1N) eklenerek numune 3 saat daha bekletilir. 3 saat sonunda 4°C' de 13200 rpm'de 20 dakika santrifüjlenir. Bu kısımdan alınan üst fazda EPS için protein ve karbonhidrat analizi yapılır. Ekstraksiyon işlemi sonrasında protein ve karbonhidrat analizleri yapılmıştır. Protein (Lowry Metodu) ve karbonhidrat (Fenol-sülfürik asit metodu; Dubois, 1956 metodu) analizlerinde konsantrasyonların belirlenmesi için kalibrasyon eğrileri hazırlanmıştır [60]. Kalibrasyon eğrileri Şekil 3.5'de gösterilmiştir.



Şekil 3. 5. Protein (solda) ve karbonhidrat (sağda) için kalibrasyon eğrileri

Protein tayini; Lowry metoduna göre yapılmıştır. Lowry metoduna göre analizde A, B, C olmak üzere üç çözelti hazırlanır. Çözelti A için, 2,86 g NaOH ve 14,31 g Na_2CO_3 saf suda çözülür ve 500 mL'ye tamamlanır. Çözelti B için, 1,42 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 100 mL saf suda çözülür. Çözelti C için ise, 2,85 g Na_2tartarate.$2H_2O$ 100 mL saf suda hazırlanır. Bu üç çözeltinin 100:1:1 (A:B:C) oranı ile karıştırılmasıyla oluşan Lowry çözeltisi analizin yapılacağı gün hazır edilir. 0,5 mL örneğe 0,7 mL Lowry çözeltisi eklenir ve hızlıca karıştırıldıktan sonra 20 dakika oda sıcaklığında, karanlıkta bekletilir. Bu arada 5 mL 2N Folin 6 mL saf su ile karıştırılarak folin çözeltisi hazırlanır. 0,5 mL örneğe 0,1 mL folin çözeltisi eklenir. Hızlıca karıştırdıktan sonra oda sıcaklığında, karanlıkta 30 dakika

bekletilir. Bu süre sonuna gelindiğinde numunelerin renginde açık maviden koyu maviye doğru renklenme görülmektedir. 660 nm dalga boyunda aynı koşullarda hazırlanan şahide karşı numuneler spektrofotometrede okunur.

Karbonhidrat tayini; fenol-sülfürik asit metoduna (Dubois) göre yapılmıştır [60]. 1 mL numuneye 25 µL %80'lik fenol ve 2,5 mL H_2SO_4 ekleyip 30°C'de 15 dakika su banyosunda bekletilmiştir. Numunelerin rengi karbonhidrat yoğunluğuna göre açık sarıdan koyu sarıya doğru değişmiştir. Numuneler 490 nm dalga boyunda UV spektrofotometrede okunur.

3.4.6. Göreceli Hidrofobisite Analizi

Göreceli hidrofobisite analizi için MATH (Microbial Adhesion to Hydrocarbons) yöntemi kullanılmaktadır [61]. Bu yöntemin esası, mikroorganizmaların yüzey hidrofobisitelerine bağlı olarak seçilen bir hidrokarbona yapışmasıdır. Bu yöntemde mikroorganizmaların yüzey hidrofobisitesi n-hekzadekan ile belirlenmektedir. Numuneler, bakteri ortamında bulunan elektrostatik etkilerden kaynaklanabilecek hataları en aza indirmek için, Tris-HCI tamponu (pH=7,1) ile 2-3 kere yıkanır [62]. Bu yıkama işlemi için, 1 mL sulu çamur Tris tamponu ile 10 mL'ye tamamlanır ve 3000 rpm'de 20 dakika santrifüjlenir, daha sonra üst sıvı dökülüp tekrar Tris tamponu eklenir, bu işlem 3 kez tekrarlanır. Yıkama işlemi bittikten sonra 3 mL bakteri süspansiyonu 10 mm'lik UV küvetine konur, 600 nm dalga boyunda ilk OD (optik yoğunluk) değeri okunur, daha sonra 0,3 mL n-hekzadekan eklenir, 2 dakika vorteks cihazında hızlıca karıştırılır, 15 dakika bekletilir ve 600 nm'de son OD değeri okunur.

3.4.7. CST (Kapiler Emme Süresi) Analizi

Kapiler emme süresi testi çamurun filtrelenebilirliğini belirlemek için yapılmıştır. CST analizi basittir ve çabuk sonuç verir. CST analizi çamur içindeki suyun özel filtre kağıdından 1 cm hareket etmesi için geçen süreyi gösterir. Bu sürenin kısa olması çamurun kolay su verebildiğini ifade eder. Bu yöntem oldukça pratik bir yöntemdir ancak çok fazla teorik temele sahip olmadığı için ampirik (yapay) bir yöntem olarak kabul edilir [63]. CST cihazında 18 mm çaplı metal silindirik hazne ve iki adet plastik cam malzemeden yapılmış kare blok bulunmaktadır. Üstte bulunan blok içine

gömülmüş şekilde bulunan üç adet elektriksel prob vardır. Bu problar filtre kağıdının üzerinde durarak zamanlamanın başlangıcında ve bitiminde iletkenlik sensörü gibi görev yapmaktadırlar. Bu analiz için Triton marka CST cihazı kullanılmıştır. 5 ml çamur örneği 18 mm çaplı silindirik hazneden boşaltılarak suyun filtre kağıdından süzülmesi beklenir. İşlem bittiğinde cihazın ekranında saniye cinsinden süre gösterilir.

3.4.8. Kritik Akı

Her bir çamur yaşı kararlı hal şartlarına ulaştığında kritik akı belirlenmektedir. Kritik akıyı tespit etmek için adım metodu uygulanmıştır. Bu metoda göre her bir adımda önceki adımdan daha yüksek bir akı ile membran sürekli olarak çalıştırılmaktadır. Her bir adımda belirlenen sabit akıda 30 dakika filtrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Kritik akı deneylerinde düz-levha modülü (flat sheet) membran reaktörlere daldırılarak akı değerlerinin zamana göre grafiği çizilmektedir. Elde edilen filtrasyon sonuçlarına göre akı-zaman ve TMP-zaman grafikleri çizilmiştir. Adım metoduna göre batık MBR'lerde sabit akı altında yapılan filtrasyon çalışmalarında TMP hangi sabit akı değerinde artış göstermiş ise o adımdan bir önceki akı değeri kritik akı olarak belirlenmiştir.

BÖLÜM 4

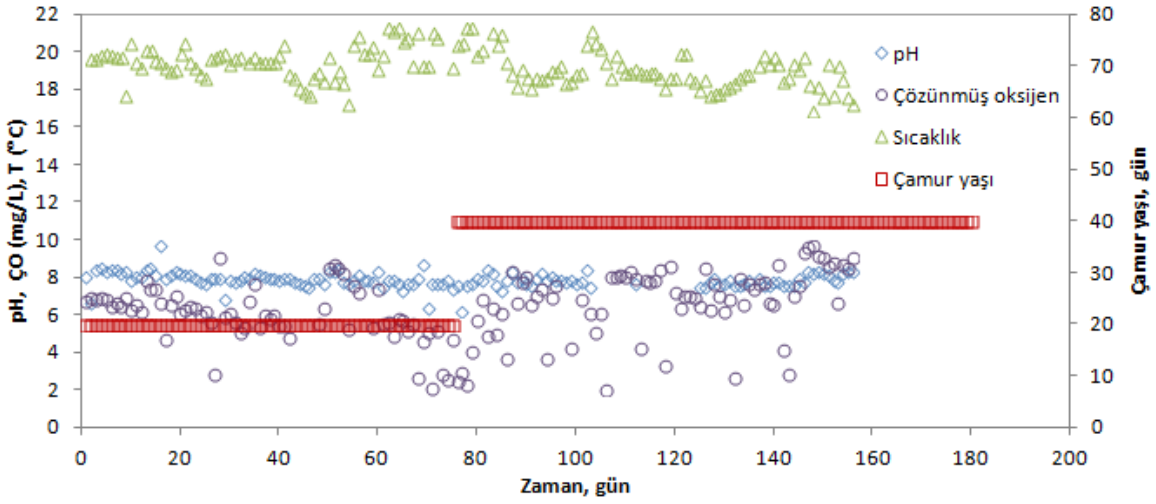
BULGULAR-SONUÇLAR

4.1. Batık Membran Biyoreaktöre Ait Giderim Verimleri

pH-sıcaklık-Çözünmüş Oksijen

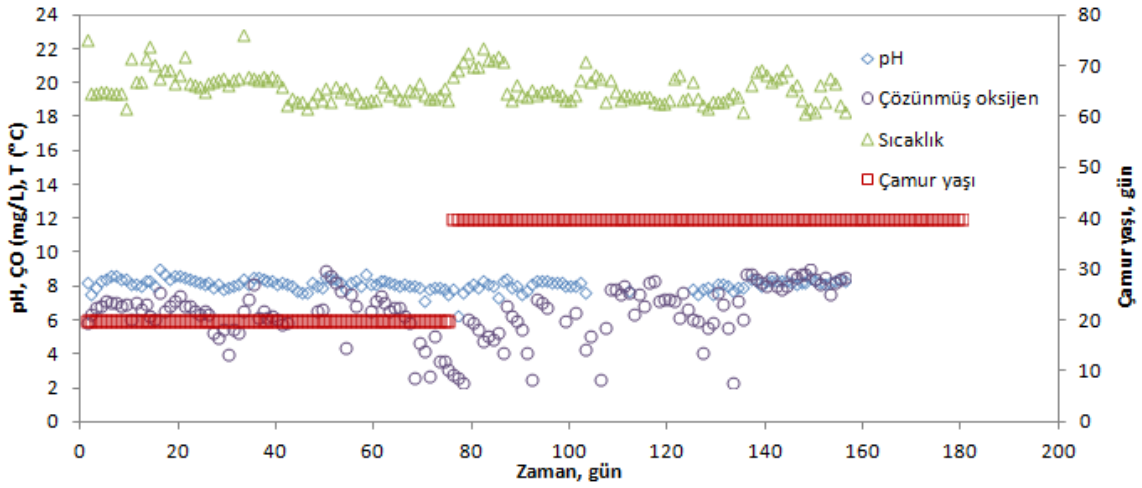
Reaktörlerin 20 ve 40 çamur yaşında pH, sıcaklık ve çözünmüş oksijen değerleri günlük olarak ölçülmüştür. C/N 6, 21 ve 40 için sırasıyla pH-sıcaklık ve çözünmüş oksijen değerleri Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'de verilmiştir.

C/N 6 için; genellikle pH değerleri 6-8 arasında değişmektedir. Sıcaklık değerleri oda sıcaklığı seviyelerinde (yaklaşık 20 °C'de) tutulmuştur. Çözünmüş oksijen değerleri de mümkün olduğunca 5-8 arasında değişmektedir. Çözünmüş oksijen, normalden daha düşük ölçüldüğünde havalandırma hızı arttırılarak dengelenmeye çalışılmıştır.



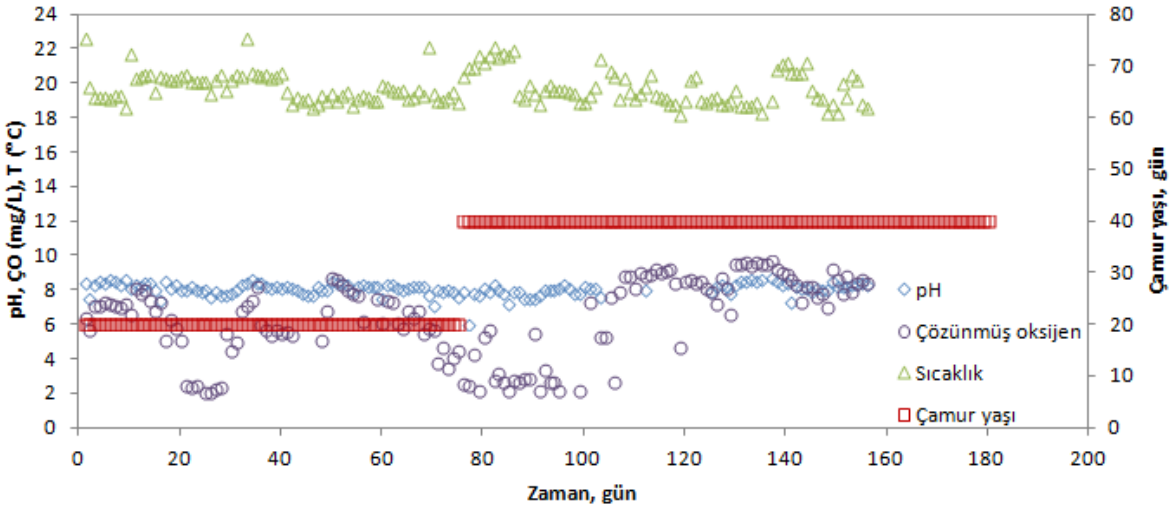
Şekil 4. 1 C/N 6 için pH-sıcaklık-Ç.O değerleri

C/N 21 için; pH değerleri 6-8 arasında değişmektedir. pH 6'dan daha düşük değerlerde olunca besleme için verilen sentetik atıksuda herhangi bir bozunma olup olmadığı kontrol edilmiştir. Sıcaklık değerleri oda sıcaklığı seviyelerinde (yaklaşık 20 °C'de) tutulmuştur. Çözünmüş oksijen değerleri de mümkün olduğunca 5-8 arasında değişmektedir. Ancak, çok daha düşük değerler ölçüldüğünde havalandırma hızı arttırılarak Ç.O konsantrasyonu arttırılmaya çalışılmıştır.



Şekil 4. 2 C/N 21 için pH-sıcaklık-Ç.O değerleri

C/N 40 için; pH değerleri 6-8 arasında değişmiştir. pH 6'dan daha düşük değerlerde olunca besleme için verilen sentetik atıksuda herhangi bir bozunma olup olmadığı kontrol edilmiştir. Sıcaklık değerleri oda sıcaklığı seviyelerinde (yaklaşık 20 °C'de) tutulmuştur. Çözünmüş oksijen değerleri de mümkün olduğunca 5-8 arasında değişmektedir. Ancak, çok daha düşük değerler ölçüldüğünde havalandırma hızı arttırılarak Ç.O konsantrasyonu arttırılmaya çalışılmıştır.

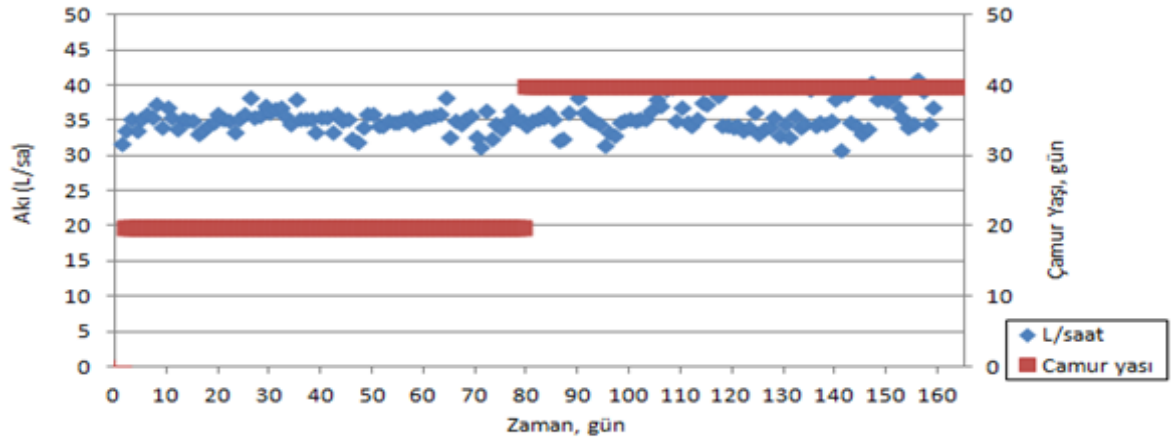


Şekil 4. 3 C/N 40 için pH-sıcaklık-Ç.O değerleri

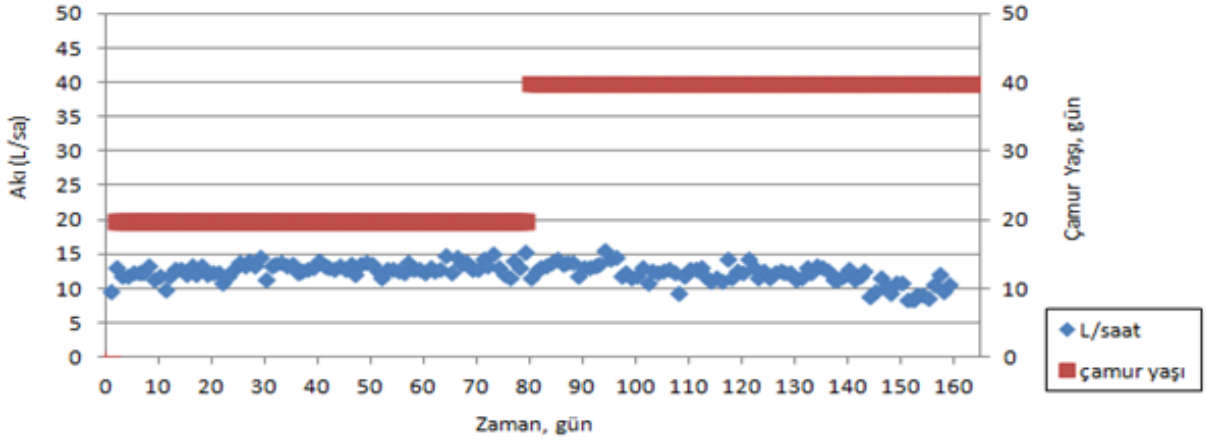
Üç reaktördeki pH-sıcaklık ve Ç.O parametrelerinde farklılık görülmemiştir. Günlük ölçümler sırasında ölçülen değerlerin çok düşük olması durumunda gerekli önlemler alınmıştır. pH seviyesinde büyük düşüşler görüldüğünde sentetik atıksu control edilmiştir, gerektiğinde sentetik atıksuya ilave edilen $NaHCO_3$ miktarı arttırılmıştır. Çözünmüş oksijen değeri 2-3 mg/L'ye kadar düştüğünde reaktörleri havalandıran difüzörler haftada 1-2 kez çıkarılıp yıkanarak Ç.O konsantrasyonundaki azalma engellenmeye çalışılmıştır.

Günlük Akı Değerleri

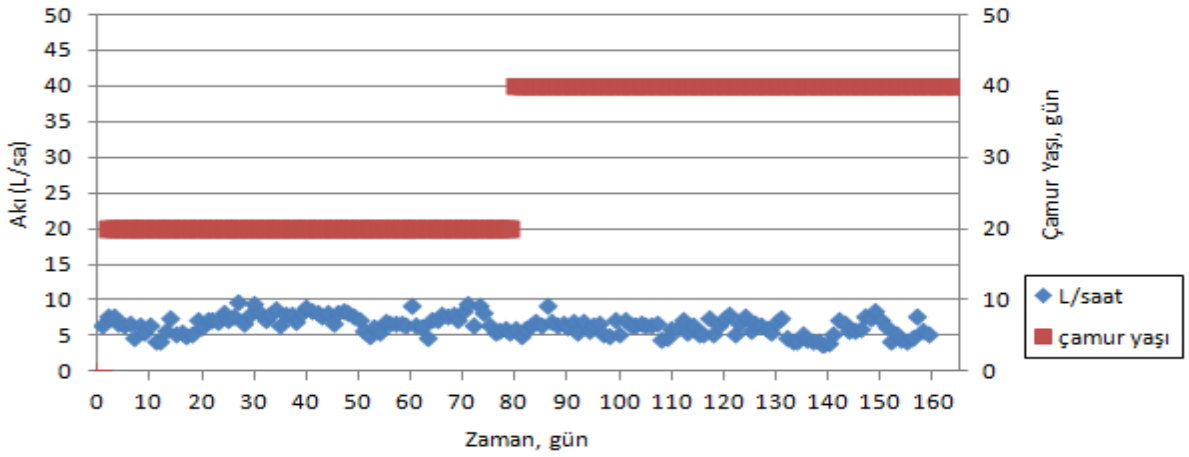
C/N oranı 6, 21 ve 40 olan üç reaktörde her iki çamur yaşında da organik yük miktarının 1,5 kg/m^3.gün olarak sabit tutulması amacıyla L/sa cinsinden günlük akı değerleri sırasıyla Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da gösterilmiştir.



Şekil 4. 4 C/N oranı 6 olan reaktör için günlük akı değerleri



Şekil 4. 5 C/N oranı 21 olan reaktör için günlük akı değerleri

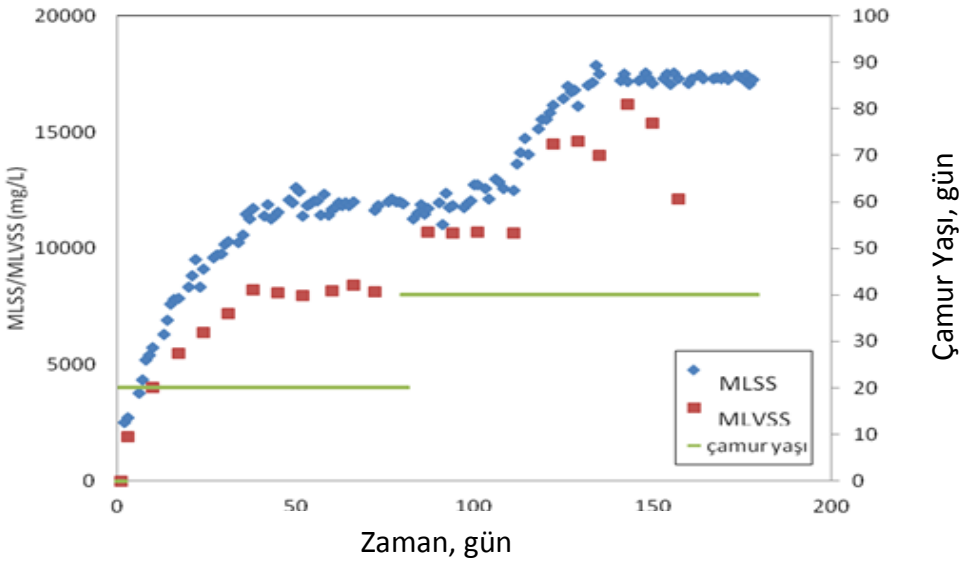


Şekil 4. 6 C/N oranı 40 olan reaktör için günlük akı değerleri

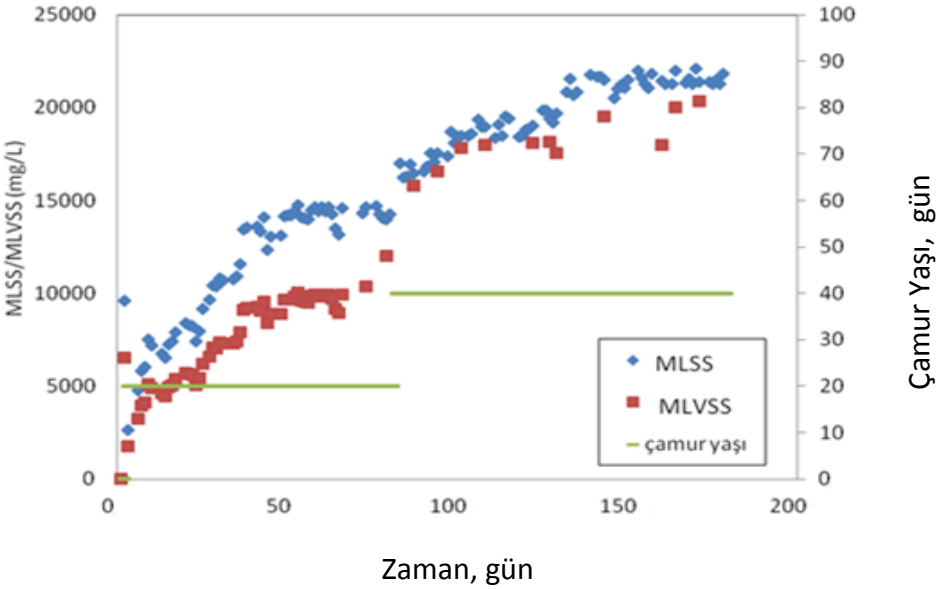
MLSS-MLVSS Konsantrasyonları

İSKİ Ataköy İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi aktif çamur havalandırma havuzundan alınan aşı çamuru ile başlangıç MLSS konsantrasyonu yaklaşık 2000 mg/L olacak şekilde çeşme suyu ile gerekli seyreltmeler yapılmıştır. Ardından 3 farklı C/N oranına sahip sentetik atıksular için reaktörler işletmeye alınmıştır. 40 güne yakın işletme sonrasında üç farklı C/N oranında işletilen reaktörlerde MLSS konsantrasyonlarının sabitlendiği ve çamur yaşı 20 gün için kararlı hale ulaştığı görülmüştür. Kararlı hale ulaşıldıktan sonra 20 gün çamur yaşında 40 gün boyunca (40-80 gün arası) işletime ve reaktörlerden günde 1000 mL çamur atılarak çamur yaşının 20 günde tutulmasına devam edilmiştir. Ayrıca bu süre içinde EPS, SMP analizleri, göreceli hidrofobisite, kritik akı gibi kararlı halde yapılması gereken analizler gerçekleştirilmiştir. Kararlı hal deneyleri tamamlandıktan sonra reaktörlerden atılan günlük çamur miktarı 1000 mL'den 500 mL'ye düşürülerek çamur yaşı 40 güne geçilmiştir. Her reaktör yaklaşık 40 gün sonra (120. gün) kararlı hale ulaşmıştır ve reaktörler yine kararlı hale ulaştıktan sonra 60 gün boyunca çamur yaşı 40 günde işletilmiştir. Ayrıca bu süre içinde SRT 40 gün için kararlı hal deneyleri gerçekleştirilmiştir.

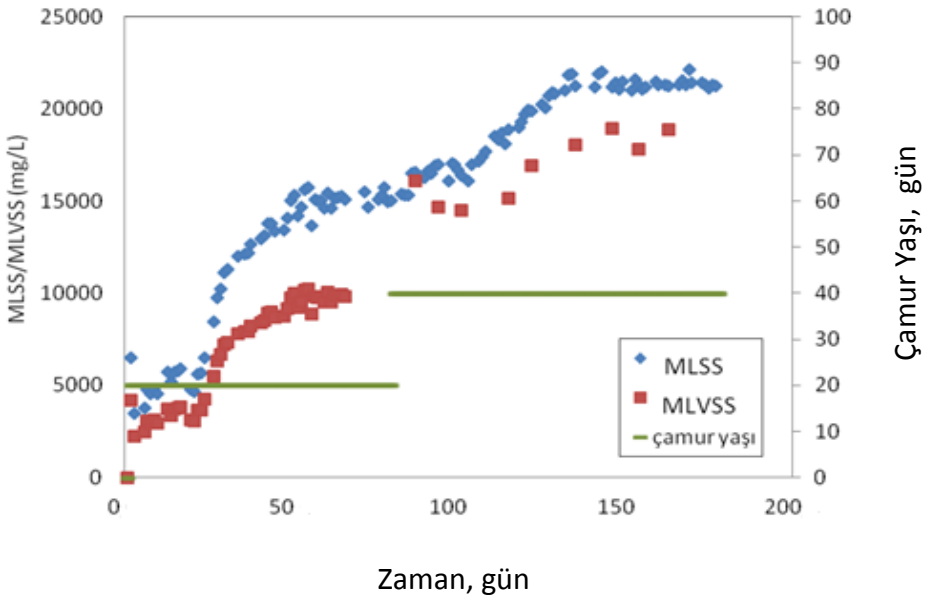
Üç farklı C/N oranındaki sentetik atıksularla işletilen reaktörlerdeki MLSS konsantrasyonları sırasıyla Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da gösterilmiştir.



Şekil 4. 7 C/N oranı 6 için MLSS-MLVSS konsantrasyonu değişimi



Şekil 4. 8 C/N oranı 21 için MLSS-MLVSS konsantrasyonu değişimi

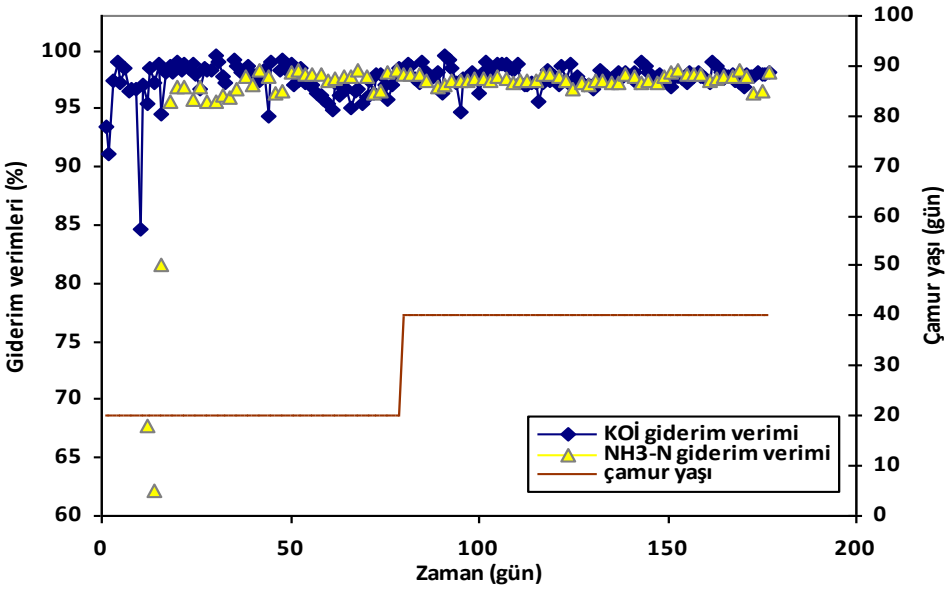


Şekil 4. 9 C/N oranı 40 için MLSS-MLVSS konsantrasyonu değişimi

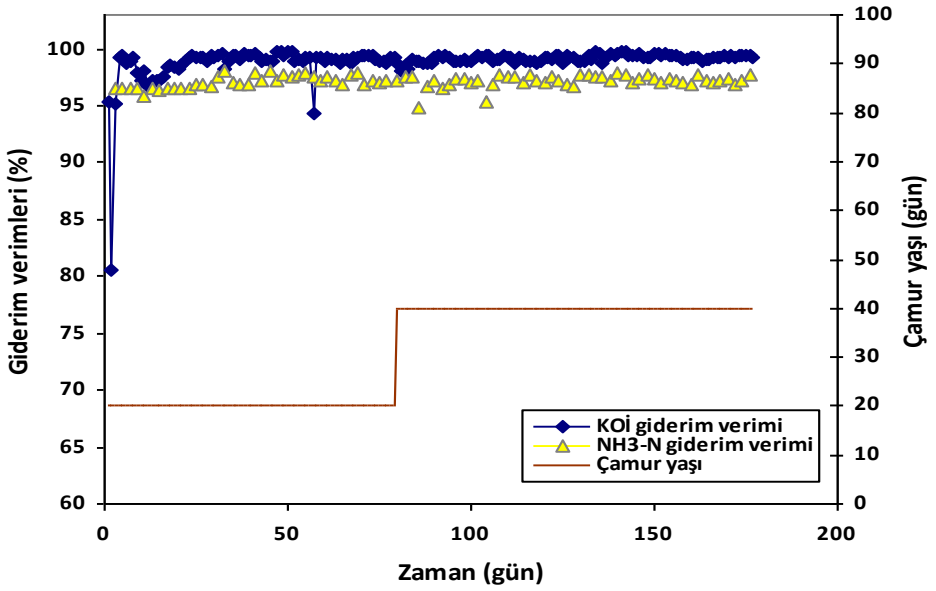
20 gün çamur yaşında kararlı hale ulaşıldığında MLSS konsantrasyonları C/N 6 için 11925 mg/L, C/N 21 için 14275 mg/L ve C/N 40 için 15040 mg/L'ye ulaşmıştır. SRT 40 gün için ise MLSS konsantrasyonları C/N 6 için 17300 mg/L, C/N 21 için 21400 mg/L ve C/N 40 için 21350 mg/L değerindedir.

KOİ ve Amonyum Azotu (NH_3-N)

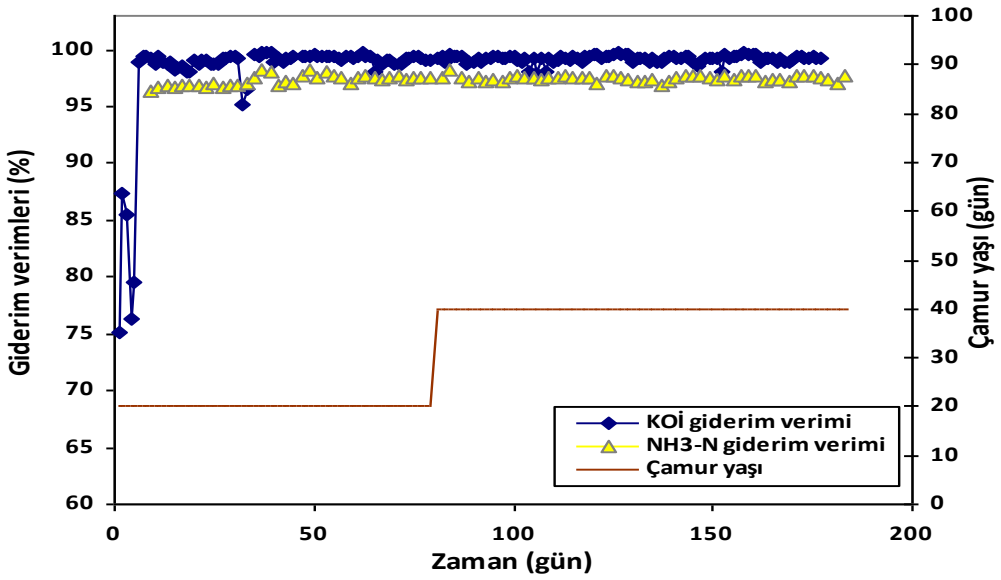
Azot kaynağı olarak sentetik atıksulara NH_4Cl ilave edildiği için giderim veriminin takibi için NH_3-N analizi yeterli görülmüştür. Üç reaktördeki NH_3-N giderim verimleri incelendiğinde üç reaktörde de % 95'in üzerinde giderim verimi olduğu görülmüştür. KOİ giderim verimi incelendiğinde sentetik atıksu ile beslenen üç reaktör içinde oldukça yüksektir. Çamur yaşı 40 gün olduğu zaman da organik yük sabit tutulduğu için KOİ giderim veriminde herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. 20 ve 40 gün çamur yaşında her üç reaktör için KOİ ve NH_3-N giderim verimleri Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de gösterilmiştir.



Şekil 4. 10 C/N oranı 6 için KOİ ve NH_3-N giderim verimleri



Şekil 4. 11 C/N oranı 21 için KOİ ve NH_3-N giderim verimleri



Şekil 4. 12 C/N oranı 40 için KOİ ve NH_3-N giderim verimleri

4.2.Flok Dağılımı-Zeta Potansiyeli ve Göreceli Hidrofobisite

2003'de yapılan bir çalışmada yüksek C/N oranında besleme yapıldığında fazla karbonun polisakkarit üretmek için kullanıldığı bildirilmiştir [64]. Üretilen polisakkarit mikroorganizmanın yüzeyini kaplayarak hidrofobik kısımları kaplar ve hidrofobisiteyi düşürebilir. Düşük C/N oranında ise fazla azot hücre hidrofobisitesini arttıran protein içeren EPS üretiminde kullanılır. Xie ve diğerleri 2010 yılındaki bir çalışmada EPS'deki

proteinlerin karbonhidratlara göre hücre hidrofobisitesi üzerinde daha önemli olduğunu bildirmiştir [65]. Bu bilgilere paralel olarak göre Çizelge 4.1'de C/N oranı arttıkça hidrofobisite değerlerinin azaldığı görülmektedir. 20 ve 40 gün çamur yaşı için C/N oranı 6 olan reaktörde en yüksek hidrofobisite değerleri görülürken C/N oranı 40 için en düşük hidrofobisite değerleri elde edilmiştir. Hücre yüzey hidrofobisitesi aktif çamur flok oluşumu ve çamur çökelmesi için önemlidir. Hidrofobisitenin yüksek olması çamur flokları arasındaki adhezyonu arttırır, türbiditeyi düşürür [66, 67, 68]. 1992'de yapılan bir çalışmada Overmann ve Pfenning hidrofobisite ile flok arasında bir ilişki olduğunu, hücre yüzeyindeki proteinlerin hidrofobisiteye neden olduğunu bildirmişlerdir [69]. Hidrofobisite arttıkça çamurun sudan ayrılması kolaylaşır ve çökelme özellikleri iyileşir. Bu durum C/N oranı 6 olan reaktördeki çökelmenin diğer reaktörlere göre daha iyi olmasının nedenidir. Ayrıca 2010 yılında yapılan bir çalışmada Xie ve diğerleri EPS'nin P/C oranı yüksek olduğu zaman aktif çamurda daha yüksek hidrofobisite olduğunu tespit etmişlerdir [65]. Çizelge 4.3'de görüldüğü gibi EPS içinde en yüksek P/C oranı C/N 6'da elde edilmiştir ve bunun paralelinde en yüksek hidrofobik özellik C/N 6'da tespit edilmiştir.

EPS'nin yüzey yüküne ait özellikler flok zeta potansiyeli ya da yüzey yükü ile karakterize edilmektedir. Nötral pH değerlerinde EPS negatif yüklüdür. Zeta analizörü kullanılarak çamur floklarına ait zeta potansiyeli ölçülmektedir. Zeta potansiyelinin yüksek olması aktif çamurun daha iyi flok yapısına sahip olduğunu göstermektedir [65]. Yani aktif çamurun negatif yüzey yükü ne kadar sıfıra yakınsa flokülasyon özelliğinin o kadar iyi olacağı bildirilmiştir. Hücrelerin yüksek negatif yüzey yükü, aktif çamurun zayıf flok yapısı ve zayıf flokülasyon özelliklerine sahip olduğunu göstermektedir. Pozitif yüklü proteinler ve negatif yüklü karbonhidratlar arasındaki ilişki aktif çamur floklarının zeta potansiyelini ve ayrıca hidrofobisitesini etkilemektedir [65, 66]. Yüksek zeta potansiyeli yüksek flok indeksi ile bağlantılıdır. Negatif yüzey yükü yüksek olan hücrelerin daha düşük flok gücü ve daha zayıf flokülasyon özellikleri bulunmaktadır. Bunun nedeni, DLVO teorisine göre artan negatif yüzey yükü, yüzey yakınındaki itici elektrostatik etkileşimi arttırmakta ve hücre arasında daha zayıf bir bağ oluşumuna neden olmaktadır [67, 68]. Bunun sonucunda aktif çamurun flokülasyon özelliklerinde kötüleşme görülmektedir. 2010 yılında Xie ve diğerlerinin farklı bakteri kültürlerini

kullandıkları bir çalışmada -12,78 mV zeta potansiyelindeki aktif çamurun -30 mV zeta potansiyeline sahip çamura göre çok daha iyi flokülasyon özelliklerine sahip olduğu tespit edilmiştir [65]. 2006 yılında Meng ve arkadaşlarının batık MBR ile yaptıkları bir başka çalışmada -15 mV ile -30 mV arasında çamur floklarının zeta potansiyelinin değiştiği görülmüştür [70]. Aynı zamanda çamur floklarındaki toplam EPS'nin artmasıyla zeta potansiyelinin lineer olarak arttığı belirlenmiştir. Xie ve diğerleri ise (2010) EPS'deki protein ve karbonhidrat degredasyonu ile hücre yüzey yükünün daha fazla negatif değere düştüğünü kaydetmişlerdir [65]. Yani düşük EPS konsantrasyonlarında hücre yüzey yükü daha çok negatif değerde olur. Bu durum C/N oranı 6 reaktörü için 20 gün çamur yaşında daha fazla negatif yüzey yüküne (-10,6 mV) sahip olmasının nedenini açıklamaktadır. SRT 20 günde en düşük EPS-karbonhidrat konsantrasyonu C/N 6'da elde edilmiştir. C/N 21 ve 40 reaktörlerindeki zeta potansiyelleri birbirlerine yakın bulunmuştur. Çünkü her iki reaktörde de SRT 20 gün için EPS-karbonhidrat konsantrasyonlarının yüksek olduğu görülmektedir. Çizelge 4.1 'de C/N 6, 21 ve 40 için 20 ve 40 gün çamur yaşında ölçülen zeta potansiyeli, partikül boyutu ve hidrofobisite sonuçları gösterilmiştir.

Çizelge 4. 1 Farklı C/N Oranlarına Ait Partikül Boyutu, Partiküllerin Zeta Potansiyeli ve Hidrofobisite Sonuçları

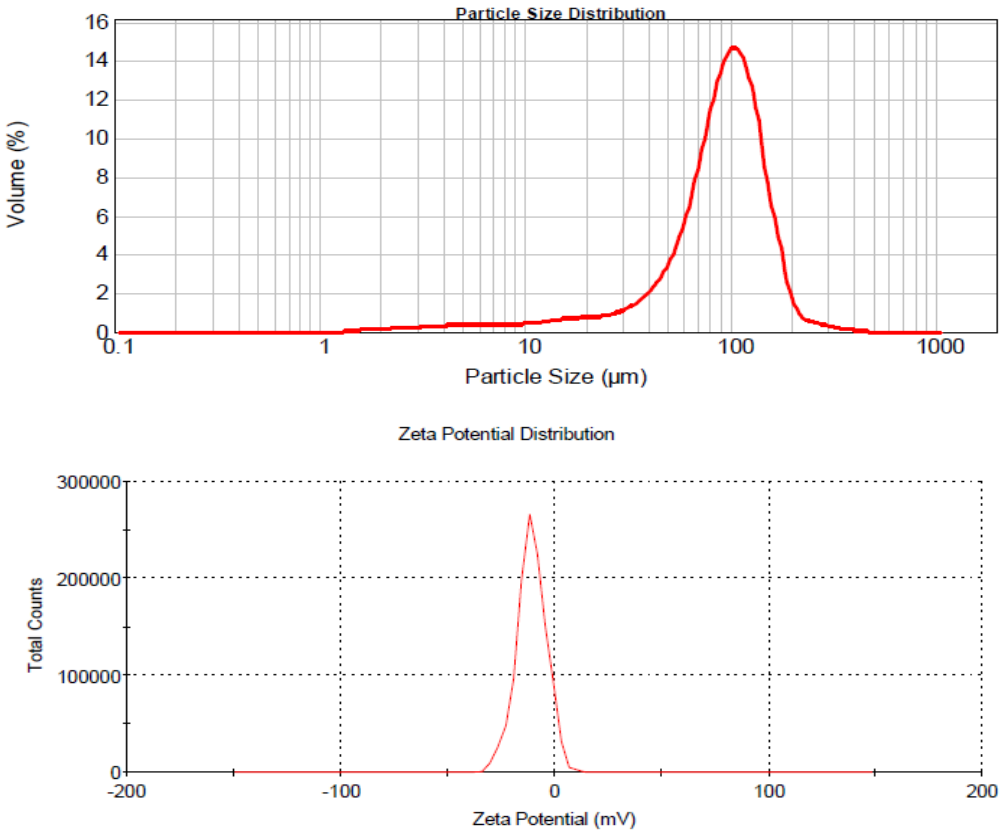
Θ_c, gün	C/N Oranı	Zeta Potansiyeli (mV)	Partikül boyutu (μm)	Hidrofobisite (%)
20	6	-10,60	96,64	22,90
	21	-4,94	148,35	17,60
	40	-5,67	293,10	10,46
40	6	-10,90	130,42	13,94
	21	-8,14	95,29	7,10
	40	-14,90	108,49	3,13

2003 yılında Lee ve diğerlerinin yaptığı bir çalışmada çamur yaşı arttıkça çamur floklarındaki yüzey yükünün azaldığı tespit edilmiştir [9]. Bu çalışmada da üç farklı C/N oranındaki reaktörlerin 40 gün çamur yaşına geçtiklerinde flokların zeta potansiyellerinde azalma görülmüştür. Yani SRT 20'den 40 güne arttıkça hücrenin negatif yüzey yükü azalmıştır. C/N 21 ve 40 olan reaktörlerde 20 gün çamur yaşında yüksek EPS-karbonhidrat, düşük protein bileşenleri bulunmuştur. Karbonhidratlar hücre dışında spesfik fonksiyonlar için sentezlenirler. Öte yandan proteinler hücre içindeki polimerlerin ya da hücre lizlerinin atılımına bağlı olarak hücre dışı polimer ağ yapısı içinde bulunurlar. Uzun çamur yaşında ve düşük F/M oranlarında mikrobiyal floktaki karbonhidrat azalır. Bu çalışmada her iki SRT'de de aynı organik yükte işletilen reaktörlerde SRT'nin artışıyla zeta potansiyeli değerlerinin azalmasının nedeni substrat açısından sıkıntıya uğrayan hücrelerin hayati faaliyetlerini devam ettirmeleri için EPS'nin protein ve karbonhidrat kısmını tüketmeleri görülmüştür. Bu durum C/N oranı 21 ve 40 olan reaktörlerde görülmüştür.

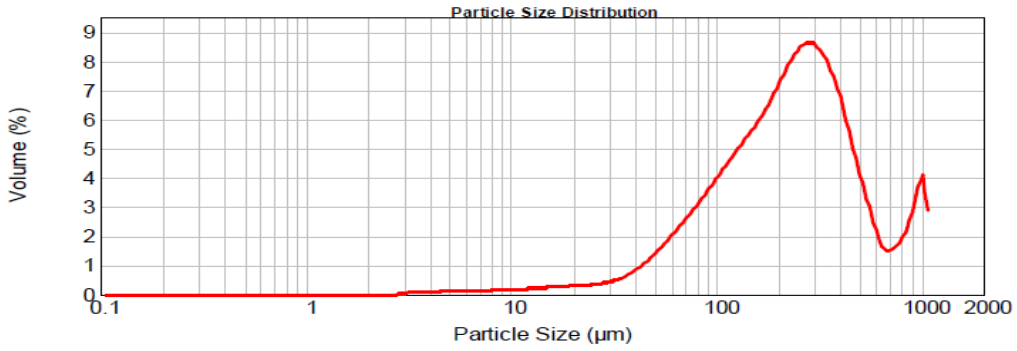
MBR'de çamurun flok boyutu membran tıkanması üzerinde çok önemlidir. Çamurdaki küçük boyutlu floklar çamurun çökmesini engeller ve çamurun çökememiş kısımlarında bulanıklık ve koloidal maddelerin konsantrasyonunda artış görülür. Bu durum tıkanmayı etkilemektedir. Özellikle kolloidal maddeler membran gözeneklerinde birikerek tıkanmaya neden olmaktadır. 2007'de aktif çamurun askıda katı, kolloid ve çözünmüş madde olarak ayrıldığı bir çalışmada askıda katıların %24, kolloidlerin %50 ve çözünmüş maddelerin %26 oranında tıkanmayı etkilediği belirlenmiştir [71]. C/N oranı 6 için SRT 20'den 40 güne arttıkça flok çapının arttığı görülmüştür. Bu duruma, EPS'nin protein ve karbonhidrat konsantrasyonlarının artması neden olarak gösterilmiştir. Bilindiği üzere flok oluşumunda EPS'nin önemi büyüktür. Bu sonuca paralel olarak C/N oranı 21 ve 40 olan reaktörlerde SRT artışıyla birlikte flok çapının azalmasının nedeni de EPS konsantrasyonunun azalmasıdır.

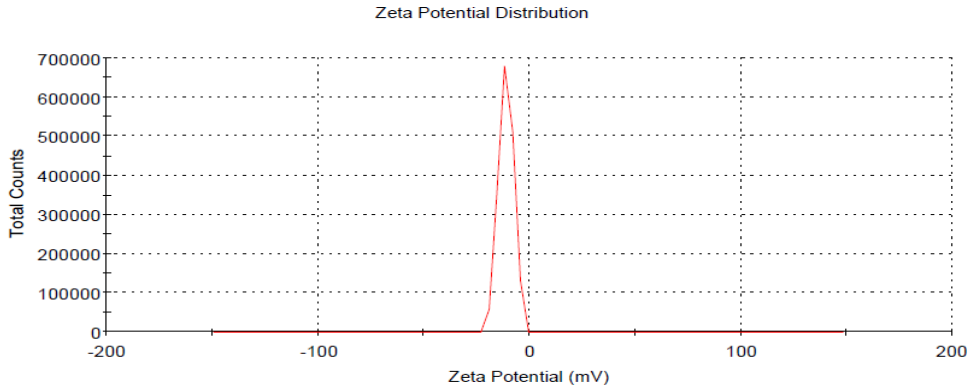
Çamurların partikül ve zeta potansiyeli dağılımları 20 gün çamur yaşında C/N 6, 21 ve 40 için sırasıyla Şekil 4.13, Şekil 4.15 ve Şekil 4.17'de verilmiştir. SRT 40 gün

çalışmalarında kararlı hal şartlarında elde edilen flok dağılımı ve zeta potansiyeli analiz sonuçları Şekil 4.14, Şekil 4.16 ve Şekil 4.18'de verilmiştir.

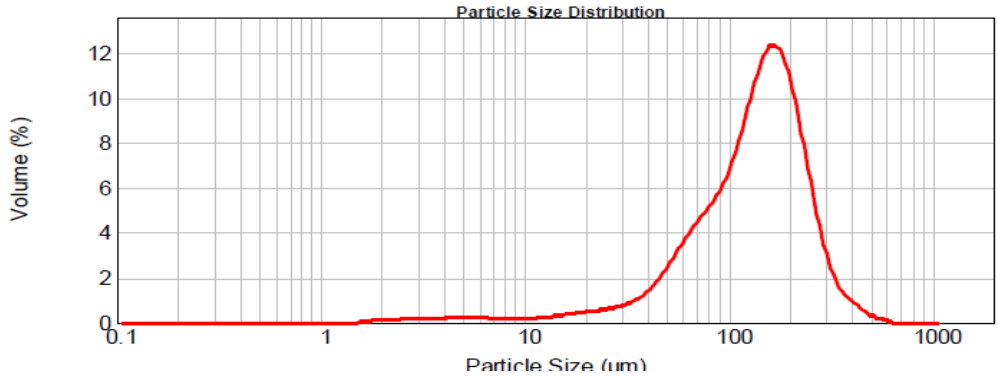


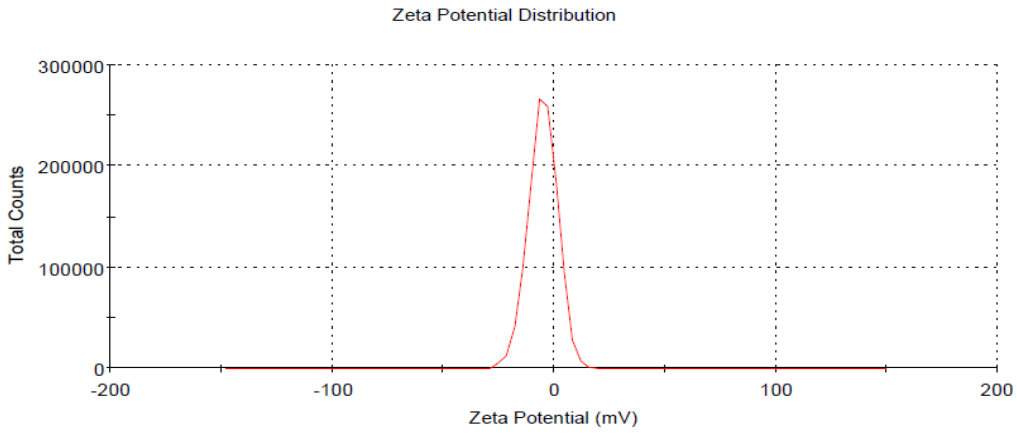
Şekil 4. 13 C/N 6 olan sentetik atıksu için flok dağılımı ve zeta potansiyeli (θc=20 gün)



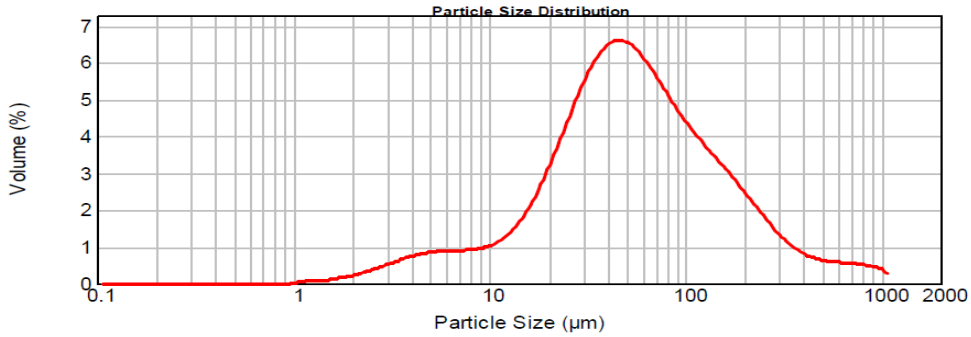


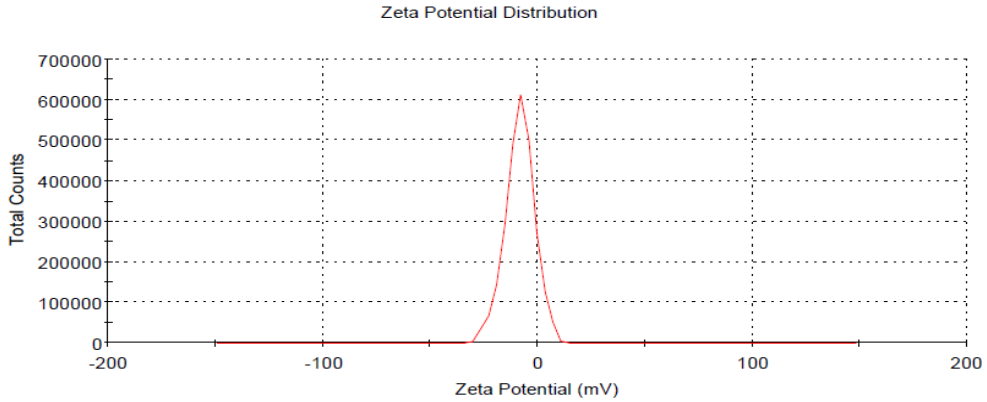
Şekil 4. 14 C/N 6 olan sentetik atıksu için flok dağılımı ve zeta potansiyeli (θc=40 gün)



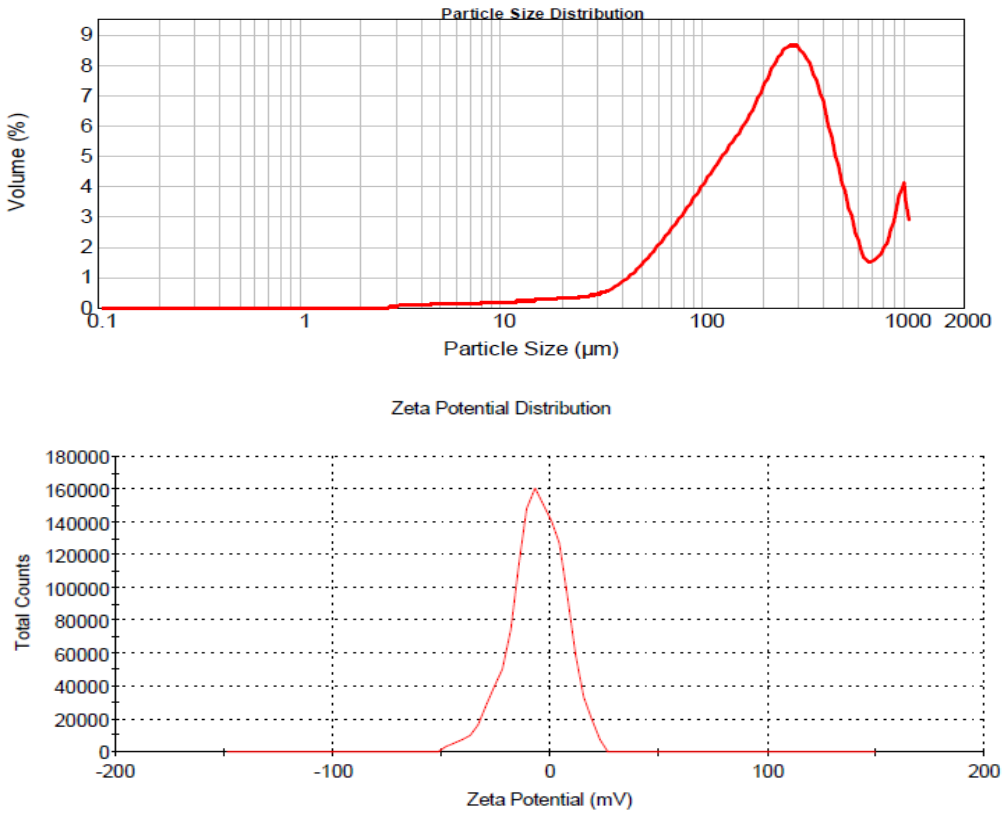


Şekil 4. 15 C/N 21 olan sentetik atıksu için flok dağılımı ve zeta potansiyeli (θc=20 gün)

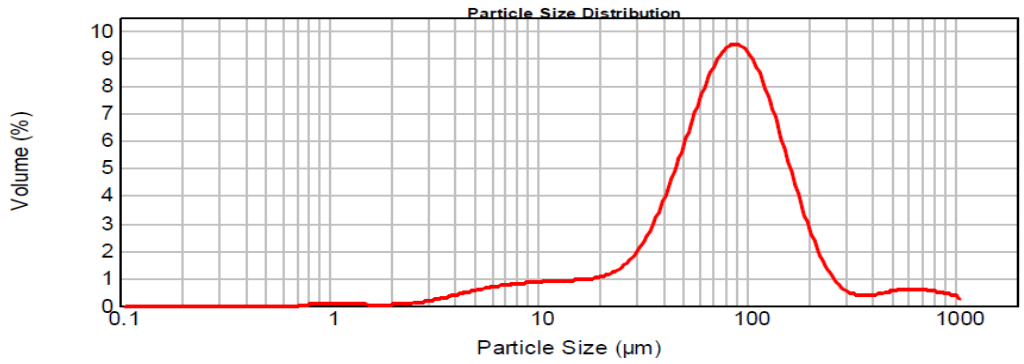


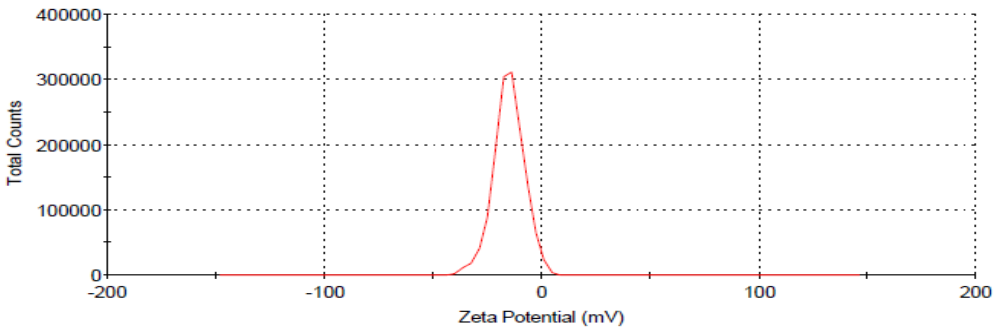


Şekil 4. 16 C/N 21 olan sentetik atıksu için flok dağılımı ve zeta potansiyeli (θ_c=40 gün)



Şekil 4. 17 C/N 40 olan sentetik atıksu için flok dağılımı ve zeta potansiyeli (θc=20 gün)





Şekil 4. 18 C/N 40 olan sentetik atıksu için flok dağılımı ve zeta potansiyeli (θc=40 gün)

4.3. EPS ve SMP Konsantrasyonlarındaki Değişim

Çizelge 4.2'ye bakıldığında, çamur yaşı arttıkça C/N oranı 6 olan reaktör için SMP'nin protein kısmının hem reaktörde hem de süzüntüde çok fazla değişmediği gözlenmiştir. Sadece süzüntüde protein 5,15 mg/L değerinden 8,5 mg/L değerine yükselmiştir. Aynı C/N oranı için SMP'nin karbonhidrat kısmına bakıldığında çamur yaşı 20 günden 40 güne arttığında sadece süzüntüde 5,5 mg/L değerinden 10,73 mg/L değerine arttığı gözlenmiştir. Reaktör içindeki protein ve karbonhidrat konsantrasyonlarında çok fazla değişiklik olmamıştır. C/N oranı 21 olan reaktörde SMP konsantrasyonlarına bakıldığında çamur yaşı 40 günde 20 güne göre daha az SMP (reaktör ve süzüntüdeki protein ve karbonhidrat konsantrasyonları) üretildiği gözlenmiştir. Sadece reaktör içinden alınan çamur numunesine yapılan SMP protein analizinde 20 gün çamur yaşında 11,3 mg/L bulunurken 40 gün çamur yaşında 14,4 mg/L bulunmuştur. C/N oranı 40 olan reaktör için SMP konsantrasyonlarına bakıldığında SRT 40 gün için elde edilen değerlerin SRT 20 günde bulunan değerlerden düşük olduğu gözlenmiştir. Yani çamur yaşının artması ile C/N oranı 40 olan reaktörde EPS ve SMP konsantrasyonları azalmıştır.

Çizelge 4.2'de üç farklı C/N oranındaki atıksularla beslenen biyoreaktörlere bakıldığında yüksek C/N oranıyla beslenen biyoreaktörde düşük C/N oranıyla beslenen biyoreaktöre göre mikroorganizmaların daha fazla EPS ve SMP salgıladığı görülmektedir. Atıksuyun C/N oranı arttıkça üretilen EPS'nin karbonhidrat içeriğinin artmış, protein kısmı ise azalmıştır. Çünkü düşük C/N oranına sahip atıksuda bulunan fazla azot EPS'nin protein kısmının üretilmesinde kullanılmaktadır. Öte yandan yüksek C/N oranına sahip

atıksudaki fazla karbon karbonhidrat üretimi için kullanılmaktadır. EPS konsantrasyonunun yüksek olmasının sebebi karbon kaynağı olarak glikoz kullanılmasıdır. Yine Çizelge 4.2'de reaktör içindeki EPS konsantrasyonlarının protein ve karbonhidrat içeriklerinin süzüntüdeki SMP konsantrasyonlarından yüksek olması EPS türlerinin membran üzerinde biriktiğini göstermiştir.

C/N oranı arttıkça çamurun çökelme özelliklerinde kötüleşme olmaktadır. Buna benzer bir durum 2003 yılında yapılan bir çalışmada da görülmüştür. Bu duruma neden olarak, yüksek C/N oranlarında EPS'nin yoğun bir jel oluşturarak hücrelerin fiziksel yakınlaşmasını engellemesi ve bu şekilde yoğun bir jel tabakası oluşturan EPS'nin suyun geçişini engelleyerek fazla suyun flok içinde tutulması gösterilmektedir [64]. Membran çıkışından alınan süzüntüde yapılan SMP analizi sonuçlarında da çıkış KOİ ve NH4+ konsantrasyonunun büyük bir kısmının çözünmüş EPS bileşenlerinden oluştuğu görülmüştür.

Çamur yaşı 20 ve 40 gün için kararlı hal şartlarına ulaşıldığı zaman yapılan EPS ve SMP analizlerinin sonuçları Çizelge 4.2'de gösterilmektedir.

Çizelge 4. 2 Karalı halde farklı C/N oranlarında yapılan EPS ve SMP analiz sonuçları

Θ_c gün	C/N oranı	EPS (mg/L)		SMP (mg/L)			
		Karbonhidrat	Protein	Karbonhidrat		Protein	
				Reaktör	Çıkış	Reaktör	Çıkış
20	6	318	155,4	42,7	5,5	20,4	5,15
	21	1488	103,7	85	6,65	11,3	8,2
	40	1975	73,6	198,7	17,1	18,7	12,7
40	6	865	257	41,7	10,73	20,4	8,5
	21	1376	95,5	17,2	2,4	14,4	2,25
	40	1500	70,9	55,0	10,6	17,2	8,0

2008 yılında Arabi ve Nakhla'nın yaptıkları araştırma besleme suyundaki protein/karbonhidrat oranıyla (P/C = 2, 4, 8) bağlı EPS arasında güçlü bir ilişki olduğunu göstermiştir. Besleme suyunun protein/karbonhidrat (P/C) oranının artmasıyla bağlı EPS'nin P/C oranının da arttığı ancak protein ve karbonhidrat konsantrasyonlarının ikisininde azaldığı bulunmuştur [51]. Bu araştırmada da C/N oranları 6, 21 ve 40 gün olarak seçilmiş ve P/C cinsinden ifade edildiğinde sırasıyla 0,166, 0,048 ve 0,025 değerlerine karşılık gelmektedir. Çamur yaşı 20 günde iken besleme atıksuyunun C/N oranı arttıkça yani P/C oranı azaldıkça üretilen EPS miktarları Arabi ve Nakhla'nın çalışmasına benzer şekilde artış göstermiştir. Diğer bir ifadeyle atıksuyun C/N oranı arttırılırsa ya da P/C oranı azaltılırsa mikroorganizmalar tarafından üretilen EPS miktarları daha fazla olmaktadır. Yine bu çalışmada Arabi ve Nakhla'nın çalışmasına paralel şekilde besleme atıksuyunun P/C oranı arttırıldığında EPS'nin P/C oranlarının da arttığı Çizelge 4.3'de görülmektedir.

Çizelge 4. 3 Farklı C/N Oranlarında Olan EPS ve SMP'deki P/C Oranları

Θ_c (gün)	C/N oranı	P/C (EPS)	P/C (SMP)	
			Reaktör	Çıkış
20	6	0,487	0,478	0,936
	21	0,070	0,133	1,233
	40	0,037	0,094	0,743
40	6	0,297	0,489	0,792
	21	0,069	0,837	0,937
	40	0,047	0,313	0,755

Çizelge 4.3'de görüldüğü gibi artan C/N oranıyla protein/karbonhidrat (P/C) oranı azalmaktadır.

4.4.Kritik Akı

MBR tasarımı ve uygulamalarında anahtar parametre akıdır, çünkü membranda akı filtrasyon karakterizasyonu ile kirlenme arasında ilişkilidir ve bu nedenle MBR tasarımında oldukça önemlidir.

Por boyut dağılımı, membran malzemesi ve hidrofobisite gibi membrana ait özelliklerin membran geçirgenliği, membran tıkanması ve bu nedenle de kritik akı üzerinde önemli etkilere sahip olduğu bilinmektedir [37, 72]. 2008 yılında yapılan bir çalışmada çamur konsantrasyonundaki artış ile birlikte kritik akının düştüğü ve bunun havalandırma yoğunluğunun geliştirilmesiyle arttırılabileceği bulunmuştur. Ayrıca karışık sıvıdaki çözünür KOİ'nin (SCOD) kritik akıyı negatif etkilediği ve uygulanan adım metodunda iki adım arasındaki sürenin ve yüksekliğin arttırılması sonucunda kritik akının azaldığı ancak başlangıç akılarındaki varyasyonların kritik akıyı net olarak etkilemediği belirtilmiştir [72].

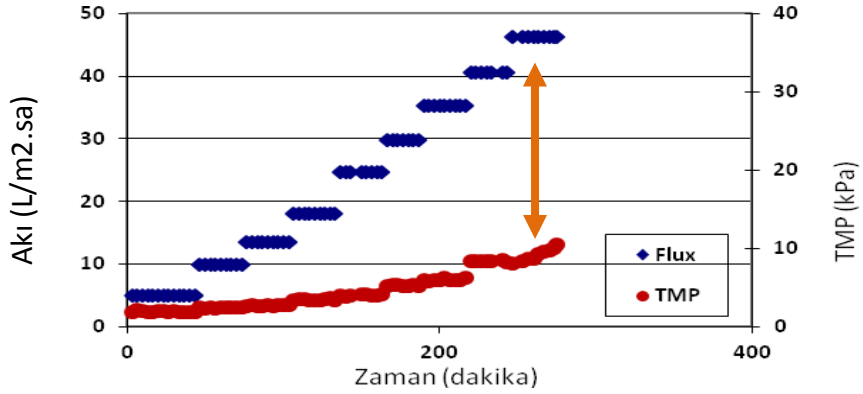
Kritik akı mekanizması ile ilgili birçok çalışma yapılmaktadır [37, 72, 73, 74]. Günümüzde de MBR'larin filtrasyon özelliklerinde ve membran tıkanıklığı karakterizasyonunda kritik akı yaygın olarak kabul edilen bir parametre haline gelmiştir [73].

Kritik akının (J_c) belirlenmesi ile membran tıkanması en aza indirgenebilir. Akı ve TMP basıncı arasındaki ilişkiyi belirleyerek J_c direkt tespit edilebilir [72]. Field ve diğerleri J_c'yi TMP'de artışın ya da akıda düşüşün meydana geldiği nokta olarak tanımlamışlardır [75]. Akı belirlenmesinde genel eğilim işletme risklerini minimuma indirmek için kritik akının altında bir akı değeriyle çalışılmasıdır. Çünkü kritik akıdan daha düşük bir değerde tıkanma limitlidir [76].

Çalışmada sistemi optimum akıda işletebilmek için adım metoduna göre her bir çamur yaşı ve C/N oranında kritik akı tespiti yapılmıştır. Kritik akı tespiti amacıyla kullanılan membran düz levha modül (flat sheet) membrandır. Çamur yaşı 20 ve 40 gün için kararlı hal şartlarına ulaşınca her reaktörde kritik akı deneyleri yapılmıştır. Her adımda bir önceki adımdan daha yüksek bir akı ile membran modüllerinden her adım 30 dakika olmak üzere toplam 4,5 saat süresince süzüntü elde edilmiştir. Her adımda yeni flat sheet membran kullanıldığı için TMP basıncında az da olsa daha düşük bir basınç değeri

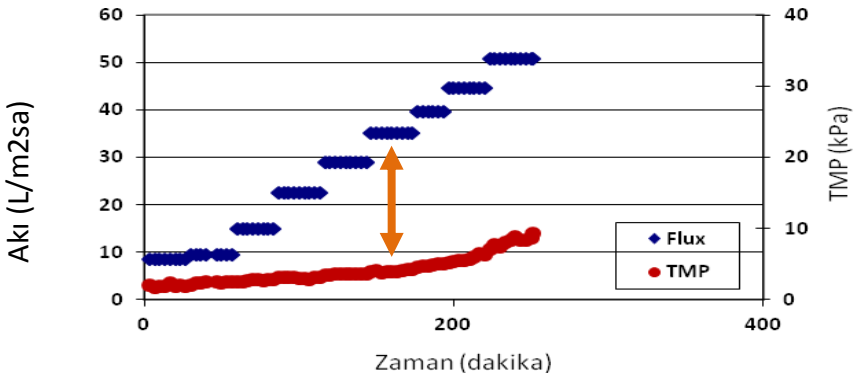
görülmüştür. Elde edilen TMP-zaman grafiğinde hangi akıda TMP yüksek bir sıçrama yaptıysa o akı kritik akı olarak tespit edilmiştir. Her adımdan sonra membran değiştirilerek yeni flat sheet membran kullanılmıştır. Negatif basıncı ölçen bir manometreyle TMP izlenmiştir. 20 günlük çamur yaşında her C/N oranındaki TMP-zaman grafikleri sırasıyla Şekil 4.19, Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de gösterilmiştir.

C/N oranı 6 için 20 günlük çamur yaşındaki grafiğe bakıldığında kritik akı aralığı 40,5 L/m^2.sa ile 46,3 L/m^2.sa'tir. Bu aralık içinde ortalama 41 L/m^2.sa ortalama kritik akı olarak seçilmiştir.



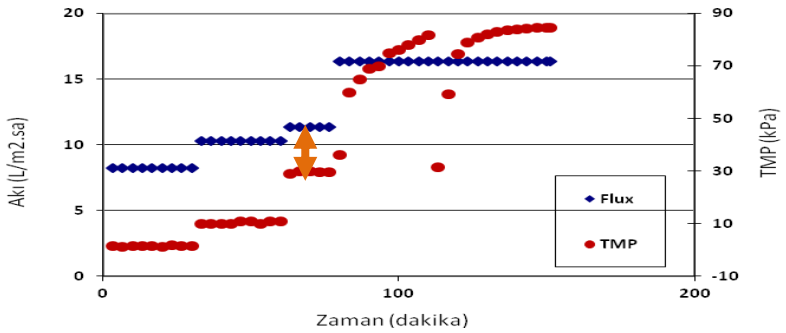
Şekil 4. 19 C/N oranı 6 olan sentetik atıksu için limit akının belirlenmesi (θc=20 gün)

C/N 21 için 20 gün çamur yaşı grafiğinde kritik akı aralığı 28,9 L/m^2.sa ile 39,5 L/m^2.sa'tir. Bu aralık içinde kritik akı ortalama 35 L/m^2.sa olarak seçilmiştir.



Şekil 4. 20 C/N oranı 21 olan sentetik atıksu için limit akının belirlenmesi (θc=20 gün)

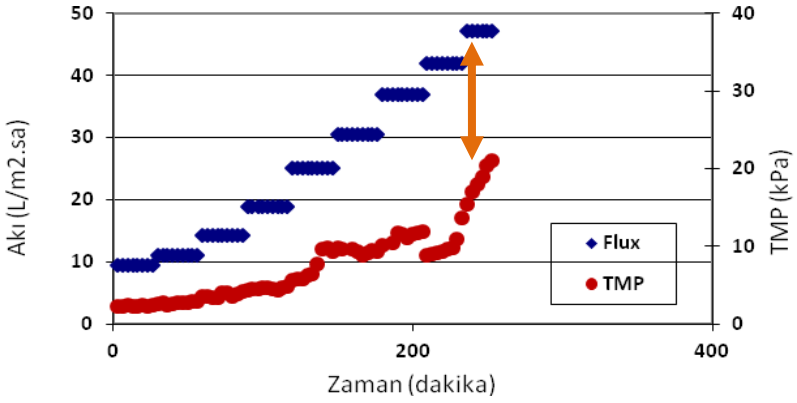
SRT 20 günde C/N oranı 40 olan reaktörün kritik akı aralığı 10,3 L/m^2.sa ile 16,5 L/m^2.sa'tir. Bu aralık içinde 11,5 L/m^2.sa ortalama kritik akı seçilmiştir.



Şekil 4. 21 C/N oranı 40 olan sentetik atıksu için limit akının belirlenmesi (θc=20 gün)

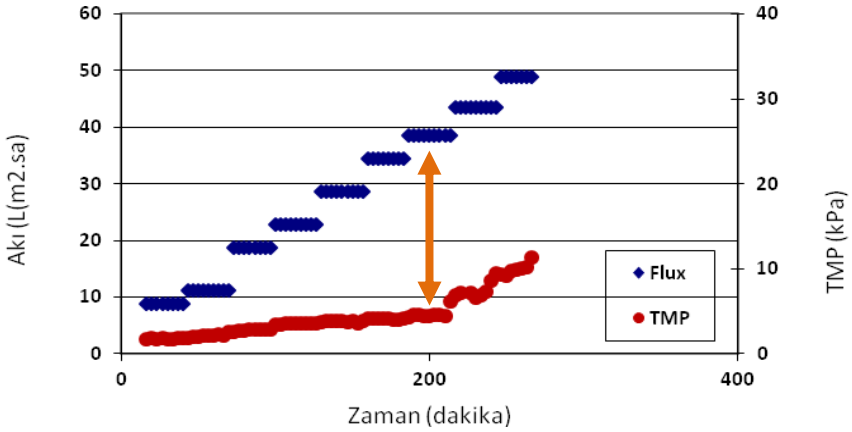
20 gün çamur yaşı için seçilen kritik akı değerlerine bakıldığında her üç C/N oranı arasında en düşük kritik akı değerinin C/N oranı 40 olan reaktöre ait olduğu görülmektedir.

Her üç C/N oranı için 40 gün çamur yaşında elde edilen TMP-zaman grafikleri Şekil 4.22, Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'de gösterilmiştir. C/N oranı 6 olan reaktör için kritik akı 41,9 L/m^2.sa ile 47,2 L/m^2.sa aralığındadır. Bu aralık içinde ortalama kritik akı 42 L/m^2.sa olarak seçilmiştir.



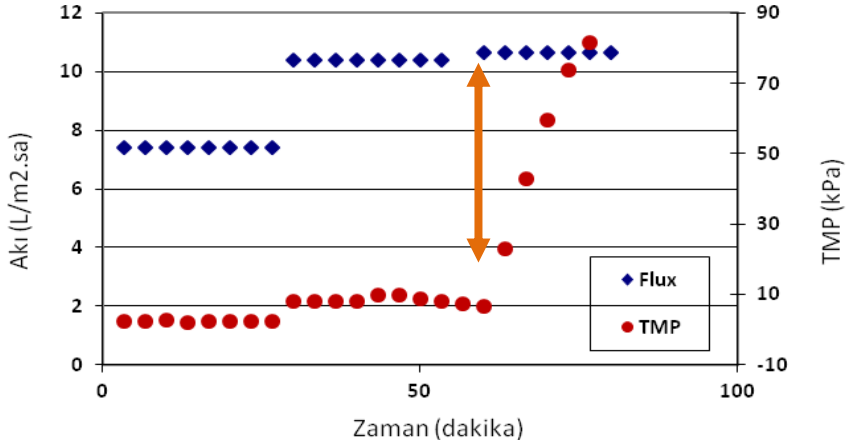
Şekil 4. 22 C/N oranı 6 olan sentetik atıksu için limit akının belirlenmesi (θc=40 gün)

C/N oranı 21 olan reaktör için kritik akı 34,5 L/m^2.sa ile 43,4 L/m^2.sa aralığındadır. Kritik akı bu aralık içinde ortalama olarak 38,5 L/m^2.sa olarak seçilmiştir.



Şekil 4. 23 C/N oranı 21 olan sentetik atıksu için limit akının belirlenmesi (θc=40 gün)

C/N oranı 40 için kritik akı aralığı 10,4 L/m^2.sa ile 10,6 L/m^2.sa arasındadır. Ortalama kritik akı ise 10,5 L/m^2.sa olarak seçilmiştir.



Şekil 4. 24 C/N oranı 40 olan sentetik atıksu için limit akının belirlenmesi (θc=40 gün)

20 ve 40 gün çamur yaşlarına bakıldığında C/N oranı 6 ve 21 olan reaktörlerde çamur yaşının artmasıyla birlikte kritik akının da arttığı, C/N oranı 40 olan reaktörde ise kritik akının azaldığı görülmektedir. Kritik akıda görülen artış C/N oranı 6 ve 21 olan reaktörlerde benzerdir. Aynı zamanda C/N oranı 40 olan reaktördeki kritik akıda görülen azalma çok azdır. C/N oranı 40 olan reaktörde çalışma boyunca çoğunlukla C/N oranı 6 ve 21 olan rektörlere zıt özellikler görülmüştür. Kritik akıdaki düşüş de bu zıt özelliklerden biridir. Bu durum, EPS miktarının C/N oranı 6 olan reaktörde artarken C/N oranı 21 ve 40 olan reaktörde EPS'nin azalmasıyla ilişkilendirilmektedir.

4.5.Kapiler Emme Süresi (CST) Sonuçları

Üç farklı C/N oranındaki reaktörlerden alınan 5 mL çamur numunelerinin CST değerleri Çizelge 4.4'de gösterilmiştir. C/N oranı 6 ve 40 için SRT arttıkça kapiler emme süresinin azaldığı görülmüştür. Öte yandan C/N oranı 21 için SRT arttıkça kapiler emme süresinin de arttığı görülmüştür.

Kapiler emme süresi çamurun filtrelenebilirliği açısından bilgi vermektedir. Aynı zamanda kapiler emme süresinin azalması çamurun su vermesinin kolaylaştığını göstermektedir [63].

Çizelge 4. 4 Farklı C/N Oranlarına Ait CST Değerleri

Çamur Yaşı (gün)	C/N Oranı	Kapiler Emme Süresi (saniye)
20	6	15,9
	21	14,4
	40	15,1
40	6	9,9
	21	16,6
	40	14,8

Çalışma boyunca elde edilen tüm sonuçlar Çizelge 4.5' de özetlenmiştir.

Çizelge 4. 5 Çalışma sonuçları

	Çamur yaşı					
	20 gün			40 gün		
Parametre	C/N 6	C/N 21	C/N 40	C/N 6	C/N 21	C/N 40
pH	8,02	8,21	8,18	7,85	8,08	8,12
Sıcaklık	19,8	19,9	19,8	19,08	19,7	19,75
Çözünmüş Oksijen	6,03	6,28	6,04	6,72	6,26	6,84
KOİ Giderim Verimi (%)	97,2	98,6	97,88	97,8	99,2	99,2
NH3-N	94,1	96	96,2	97,6	97,2	97,5
Ortalama Kritik Akı ($L/m^2.sa$)	41	35	11,5	42	38,5	10,5
EPSp	155,4	103,7	73,6	257	95,5	70,9
EPSc	318	1488	1975	865	1376	1500
SMPp	20,4	11,3	18,7	20,4	14,4	17,2
SMPc	42,7	85	198,7	41,7	17,2	55
Hidrofobisite (%)	22,90	17,60	10,46	13,94	7,10	3,13
Zeta Potansiyeli	-10,60	-4,94	-5,67	-10,90	-8,14	-14,90
Partikül Boyutu	96,64	148,35	293,10	130,42	95,29	108,49
CST (saniye)	15,9	14,4	15,1	9,9	16,6	14,8

BÖLÜM 5

DEĞERLENDİRME

5.1. Değerlendirme

Düşük çamur üretimi, alan ihtiyacının az olması gibi çeşitli avantajlar MBR'leri günden güne kullanımı artan bir teknoloji haline getirmiştir. Endüstrinin her alanında başarıyla kullanılan MBR'ler evsel ve endüstriyel atıksu arıtımında da son derece etkili olan uygulamalardır.

Bu tez çalışmasında üç farklı C/N oranına (6, 21, 40) sahip atıksuların, 20 ve 40 gün olmak üzere iki çamur yaşında membran biyoreaktör sistemde arıtılabilirliği ve membran kirlenmesi üzerinde oluşabilecek değişiklikler incelenmiştir. Bu amaçla, membran biyoreaktörler farklı C/N oranlarında hazırlanan sentetik atıksularla 200 gün süreyle çalıştırılmıştır.

Çalışmada SRT 20 gün için başlangıç MLSS konsantrasyonları C/N 6 için 2500 mg/L, C/N 21 için 2600 mg/L ve C/N 40 için 3470 mg/L olduğu tespit edilmiştir. Reaktörler kararlı hale ulaştığında MLSS konsantrasyonları sırasıyla 11925 mg/L, 14275 mg/L ve 15040 mg/L değerlerine yükselmiştir. En hızlı mikroorganizma artışı C/N oranı 21 olan reaktörde görülmüştür. Bu durum C/N oranı 21 olan reaktörün evsel atıksuyu temsil etmesiyle ilişkilidir. Çamur yaşı 40 günde kararlı halde ölçülen MLSS konsantrasyonları ise C/N 6, 21 ve 40 için sırasıyla 17300 mg/L, 21400 mg/L ve 21350 mg/L'dir. Her üç reaktörün SRT 40 gün için MLSS konsantrasyonlarına bakıldığında yine en fazla artışın evsel atıksuyu temsil eden C/N 21'de olduğu görülmüştür. Bilindiği gibi MBR'lerde SRT'nin artmasıyla MLSS konsantrasyonları uzun çamur yaşlarında reaktörlerden atılan

günlük çamur miktarı azalmasına bağlı olarak artmaktadır. Ayrıca uzun SRT'lerde yavaş büyüyen mikroorganizmaların bir kısmı bazı organik maddelerin gideriminden sorumlu olduğu için MBR'lerin toksik madde giderimi de oldukça yüksek olabilmektedir [62]. Literatürde kaydedilen birçok çalışmada MLSS konsantrasyonunun membran uygulamalarında en büyük problem olarak kaydedilen membran kirlenmesini etkilediği görülürken bu çalışmada MLSS'in membran kirlenmesini olumsuz yönde etkilemediği tespit edilmiştir. Bunun nedeni olarak, birçok çalışmada MLSS konsantrasyonunun 30-40 g/L gibi yüksek değerlere ulaşması gösterilmiştir [77]. Bu çalışmada MLSS değerleri 20 g/L seviyelerinde seyrettiği için membran kirlenmesi üzerinde ciddi bir etki yapmadığı sonucuna varılmıştır.

Sentetik atıksuyla beslenen reaktörlerin üçü de oldukça yüksek KOİ giderim verimine sahiptirler. 2006 yılında yapılan bir çalışmada aktif çamur prosesine göre MBR'lerin KOİ giderim verimlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür [23]. Aynı şekilde MBR'lerin yüksek KOİ giderimine sahip olduğu literatürde bulunan birçok çalışmada kaydedilmiştir [21, 31]. Bu çalışmada da MBR'de SRT 20 günde ve 40 günde yüksek KOİ giderimi elde edilmiştir. Reaktörler 40 gün çamur yaşında işletilmeye başlandığında organik yük sabit tutulduğu için KOİ giderim verimlerinde büyük değişimler görülmemiştir. Aynı şekilde 20 ve 40 gün çamur yaşında NH_3-N giderim verimlerine bakıldığında C/N 6, 21 ve 40 reaktörlerinin üçünde de membran biyoreaktörlerde bulunan karışık kültürün etkili olduğu görülmüştür. Reaktörlerin üçünde de % 95 üzerinde NH_3-N giderimi elde edilmiştir. Literatürde de MBR sistemlerde NH_3-N giderim veriminin yüksek olduğu birçok çalışma mevcuttur [8, 53].

EPS flokülasyona, biyogranülasyona veya granül çamurun bir bütün halde bulunmasına etki eden önemli bir unsurdur [78, 79]. Flokları birlikte tutmak ve çok değerlikli katyonlar arasında köprü kurmak için EPS en önemli biyoagragat bileşimidir [79, 80]. Aktif çamurdaki flok özelliklerini EPS'nin tür ve konsantrasyonu önemli ölçüde etkilemektedir. Ayrıca çamur çökmesi kontrolü üzerinde de EPS içeriği önemlidir. Literatürde EPS'nin membran kirlenmesine, çamur biyoaktivitesine etkileri ile ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır. 2009'da Ouyang ve Liu MBR sistemde reaktördeki numune (süpernatant) ile süzüntüdeki EPS konsantrasyonları ölçülmüş ve analiz sonuçlarına göre süpernatantta süzüntüden daha fazla EPS konsantrasyonu ölçülmüştür [81]. Bu

çalışmada da buna benzer olarak süpernatant içindeki EPS konsantrasyonu süzüntüdekinden daha yüksek bulunmuştur. Bu sonuç membran üzerinde EPS'nin biriktiğini göstermektedir. Uzun ya da kısa SRT değerleri ile EPS konsantrasyonları arasında da çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Ancak sonuçlar birbiriyle farklılık göstermektedir. Araştırmacıların bir kısmı artan çamur yaşında EPS'nin arttığını belirtirken [62]; bir kısmı SRT'nin artmasıyla birlikte EPS'nin azaldığını belirtmişlerdir [76]. Öte yandan bazı araştırmacılar da SRT'nin artmasıyla birlikte EPS konsantrasyonunda belirgin bir değişim gözlenmediğini bildirmişlerdir [9]. Bu tez çalışmasında 20 gün çamur yaşından 40 güne geçildiğinde EPS ve SMP konsantrasyonu C/N oranı 6 için artarken C/N oranı 21 ve 40 için EPS ve SMP konsantrasyonlarının azaldığı görülmüştür. MBR kirlenmesini SMP de önemli ölçüde etkilemektedir.

Çalışma sonuçlarına göre 20 günden 40 gün çamur yaşına geçildiğinde C/N oranı 6 ve 21 olan reaktörlerde kritik akı değerlerinin arttığı C/N oranı 40 olan reaktörde ise kritik akının azaldığı görülmüştür. Ancak akıdaki bu düşüş çok ciddi bir düşüş değildir.

Düşük C/N oranında azotun fazlası hidrofobisiteyi arttırmakta ve bununla birlikte EPS'deki protein içeriği de artmaktadır [64]. Buna bağlı olarak her iki çamur yaşında da en yüksek hidrofobisite C/N 6'da, en düşük hidrofobisite C/N 40'da görülmüştür. Hidrofobisite arttıkça çamur sudan daha kolay ayrıldığı için çamurdaki çökelme problemleri oldukça azalır. C/N oranı 6 olan reaktörde diğer reaktörlere göre daha iyi çökelme görülmesinin nedeni de buna bağlanabilir. 2010'da yapılan bir çalışma, EPS'deki yüksek P/C oranının aktif çamurda daha yüksek hidrofobisite olması ile ilişkilendirilmiştir [65]. Bu çalışmada da en yüksek P/C oranı en yüksek hidrofobisitenin görüldüğü C/N 6'da elde edilmiştir.

Bu çalışmada en yüksek C/N oranına sahip reaktörde membran tıkanmasının diğerlerine göre daha fazla olduğu görülmüştür. Çamur yaşının artmasıyla membran tıkanması arasındaki ilişkiyi incelemek için literatürde farklı sonuçlara sahip birçok çalışma mevcuttur. Bu çalışma sonucunda çamur yaşı 20 günden 40 güne doğru arttıkça her üç reaktör için membranda görülen tıkanma oranı artmıştır.

5.2. Öneriler

Bu çalışma “Membran Biyorektörlerde EPS’nin Membran Kirlenmesi Üzerine Etkisinin Reolojik Parametreler İle Belirlenmesi” adlı TÜBİTAK projesi kapsamında, farklı çamur yaşı ve farklı C/N oranındaki atıksuların membran biyoreaktörde arıtılması sırasında görülen değişimleri incelemek amacıyla yapılmıştır.

Bu amaçla, üç farklı C/N oranına sahip üç farklı atıksuyu temsil eden sentetik atıksular ile çalışma gerçekleştirilmiştir. İleride sentetik atıksu yerine gerçek atıksu kullanılarak elde edilen sonuçların değerlendirilmesi böylece sentetik ve gerçek atıksu arasındaki sonuçların karşılaştırılması faydalı olacaktır. Ayrıca bu çalışmada 20 ve 40 gün olmak üzere iki çamur yaşı incelenmiştir. Fakat MBR’de görülebilecek değişimleri belirlemek amacıyla daha uzun ya da daha kısa çamur yaşları da denenmelidir.

Bu çalışmada hollow fiber membran kullanılmıştır. İleride değişik membran türlerinin kullanıldığı ve membran yüzey özelliklerine ait araştırmaların yapılması tavsiye edilmektedir.

KAYNAKLAR

[1] Lofrano, G. ve Brown, J., (2010). "Wastewater Management Through the Ages: A History of Mankind", Science of the Total Envıronment, 408: 5254-5264.

[2] Yıldız, S., Namal, O. ve Çekim. M., (2013). " Atık Su Arıtma Teknolojilerindeki Tarihsel Gelişimler", Selçuk Üniversitesi Mühendislik – Bilim ve Teknoloji Dergisi, c.1, s.1.

[3] Salt, Y. ve Dinçer S., (2006). "Özel Ayırma İşlemlerinde Bir Seçenek: Membran Prosesleri", Mühendislik ve Fen Bilimler dergisi, Sigma 4: 1-23.

[4] Özkan, Ü., (2007). Tekstil Endüstrisi Proses Suyu Hazırlanmasında Membran Proseslerin Uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[5] T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, Çevre Görevlisi Eğitimi Ders Notları, www.isgforum.biz, (Erişim Tarihi: 15.05.2015).

[6] Gander, M., Jefferson, B. ve Judd, S., (2000). "Aerobic MBRs for domestic wastewater treatment: a review with cost considerations", Separation and Purification Technology, 18: 119-130.

[7] Arabi, S. ve Nakhla, G., (2008). "Impact of Calcium on the Membrane Fouling in Membrane Bioreactors", Journal of Membrane Science, 314: 134-142.

[8] Ke, O. ve Junxin, L., (2009). "Effect of Sludge Retention Time on Sludge Characteristics and Membrane Fouling of Membrane Bioreactor", Journal of Environmental Sciences, 21: 1329-1335.

[9] Lee, W., Kang S. ve Shin H., (2003). "Sludge Characteristics and Their Contribution to Microfiltration in Submerged Membrane Bioreactors", Journal of Membrane Science, 216: 217-227.

[10] Wang, X., Qian, J., Li, X., Chen, K., Ren ve Y., Hua, Z., (2012). "Influences of Sludge Retention Time on the Performance of Submerged Membrane Bioreactors with The Addition of İron İon", Desalination, 296: 24-29.

[11] Erol, F., (2011). Zeytin Karasularının Membran Proseslerle Nihai Arıtımının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[12] Hasar, H., (2001). Batık Membran – Aktif Çamur Sistemlerinin Arıtma Kapasitesinin Geliştirilmesi ve Modellenmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.

[13] Taşıyıcı, S., (2009). Batık Membran Sistemleri İle İçme Suyu Arıtımı: Membran Tıkanıklığını Azaltmak İçin Farklı Yöntemlerin Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[14] Özyaka, V. Ş., (2011). Kompost ve Geri Kazanım Tesisi Sızıntı Sularının Membran Proseslerle Arıtılabilirliği: İstanbul Örneği, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[15] Coutinho, C., Chiu, M., Basso, R., Ribeiro, A., Gonçalves, L. ve Viotto, L., (2009). "State of Art of the Application of Membrane Technology to Vegetable Oils : A Review", Food Research International, 42 : 536-550.

[16] Judd, S., (2006). The MBR Book: Principles and applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment, Elsevier Ltd., Oxford.

[17] Acı, G., (2011). Sızıntı Sularının Membran Proseslerle Arıtılabilirliği: Odayeri Örneği, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[18] Han, S., Bae, T., Jang, G. ve Tak, T., (2005). "Influence of Sludge Retention Time on Membrane Fouling and Bioactivities in Membrane Bioreactor System", Process Biochemistry, 40: 2393-2400.

[19] Yiğit, N. Ö., (2007). Membran Biyoreaktörü İle (MBR) Evsel Atıksu Arıtımı, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.

[20] Howell, J. A., Chua, H. C. ve Arnot, T. C., (2004). "In Situ Manipulation of Critical Flux in A Submerged Membrane Bioreactor Using Variable Aeration Rates, and Effects of Membrane History", Journal of Membrane Science, 242: 13-19.

[21] Sun, D. D., Hay, C. T. Ve Khor, S. L., (2006). "Effects of Hydraulic Retention Time on Behavior of Start-up Submerged Membrane Bioreactor with Prolonged Sludge Retention Time", Desalination, 195: 209-225.

[22] Wisniewski, C. ve Grasmick, A., (1998). "Floc Size Distribution in A Membrane Bioreactor and Consequences For Membrane Fouling,"Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects", 138: 403-411.

[23] Massé, A., Spérandio, M. ve Cabassud, C., (2006). "Comparison Of Sludge Characteristics And Performance Of A Submerged Membrane Bioreactor And An Activated Sludge Process At High Solids Retention Time", Water Research, 40: 2405-2415.

[24] Pollice, A., Laera, G. ve Blonda, M., (2004). "Biomass Growth and Activity in A Membrane Bioreactor with Complete Sludge Retention", Water Research, 38: 1799-1808.

[25] Rosenberger, S., Krüger, U., Witzig, R., Manz, W., Szewzyk, U. ve Kraume, M., (2002). "Performance of a Bioreactor with Submerged Membranes for Aerobic Treatment of Municipal Wastewater", Water Research, 36: 413-420.

[26] Gürel, L. ve Büyükgüngör, H., (2011). "Atıksu Arıtımında Membran Biyoreaktörler", İTÜ Dergisi/e: Su Kirlenmesi Kontrolü, c.21 s.1 : 13-23.

[27] Kim, J., Chang, I., Shin, D. ve Park, H., (2008). "Membrane Fouling Control Through the Change of the Depth of a Membrane Module in a Submerged Membrane Bioreactor for Advanced Wastewater Treatment", Desalination, 231 : 35-43.

[28] Lee, Y., Cho, J., Seo, Y., Lee, J. W. ve Ahn, K., (2002). "Modeling of Submerged Membrane Bioreactor Process for Wastewater Treatment", Desalination, 146: 451-457.

[29] Arabi, S. ve Nakhla, G., (2009). Impact of Magnesium on Membrane Fouling in Membrane Bioreactors, Separation and Purification Technology, 67 : 319-325.

[30] Şahinkaya, E., (2014). Membran Biyoreaktörler: Uygulama Alanları, Son Gelişmeler ve Araştırma Gereken Alanlar, İstanbul Medeniyet Üniversitesi, Biyomühendislik Bölümü, İstanbul, http://aves.medeniyet.edu.tr, (Erişim Tarihi: 20.05.2015).

[31] Artiga, P., Ficara, E., Malpei, F., Garrido, J.M. ve Mendez, R., (2005). "Treatment of Two Industrial Wastewaters in A Submerged Membrane Bioreactor", Desalination, 179: 161-169.

[32] Mukai, T., Takimoto, K., Kohno, T. ve Okada, M., (2000). "Ultrafıltratıon Behavıour of Extracellular and Metabolıc Products in Actıvated Sludge System wıth UF Separatıon Process", Water Research, c.34 s.3: 902-908.

[33] Drews, A., (2010). "Membrane Fouling in Membrane Bioreactors-Characterisation Contradictions, Cause And Cures", Journal of Membrane Science, 363: 1-28.

[34] Lin, H., Zhang, M., Wang, F., Meng, F., Liao, B., Hong, H., Chen, J. ve 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.

[35] Tang, C. Y., Chong, T. H. ve Fane, A. G., (2011). "Colloidal İnteractions and Fouling of NF and RO Membranes: A Review", Advances in Colloid and Interface Science, 164: 126-143.

[36] Tijing, L., D., Woo, Y., C., Choi, J., Lee, S., Kim, S. ve Shon, H., K., (2014). "Fouling and Its Control in Membrane Distillation – A review", Journal of Membrane Science, 14: 1-78.

[37] Le-Clech, P., Jefferson, B. ve Judd, S. D., (2003). "Impact of Aeration, Solids Concentration and Membrane Characteristics on The Hydraulic Performance of A Membrane Bioreactor", Journal of Membrane Science, 218: 117-129.

[38] Wang, Z., Ma, J., Tang, C., Y., Kimura, K., Wang, Q. ve Han, X., (2014). "Membrane Cleaning in Membrane Bioreactors: A Review", Journal of Membrane Science, 468: 276-307.

[39] Meng, F., Chae, S., Drews, A., Kraume, M., Shin, H.ve Yang, F., (2009). “Recent Advances in Membrane Bioreactors (MBRs): Membrane Fouling and Membrane Material”, Water Research, 43: 1489-1512.

[40] Santos, A., Ma, W. ve Judd, S. J., (2011). “Membrane Bioreactors: Two Decades of Research and İmplementation”, Desalination, 273: 148-154.

[41] Le-Clech, P., Chen, V. ve Fane, T. A. G., (2006). “Fouling in Membrane Bioreactors Used in Wastewater Treatment”, Journal of Membrane Science, 284: 17-53.

[42] Mutamim, N. S. A., Noor, Z. Z., Hassan, M. A. A., Yuniarto, A. ve Olsson, G., (2013). “Membrane Bioreactor: Applications and Limitations in Treating High Strength İndustrial Wastewater”, Chemical Engineering Journal, 225: 109-119.

[43] Yazıcı, S., (2012). Elektrodiyaliz Bipolar Membran Proseslerin Tıkanma Mekanizması ve Önleme Çalışmalarının Analizi: Sızıntı Suyu Örneği, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[44] Baştürk, İ., (2013). Zeytin Karasularının Membran Prosesleri ile Arıtımında Çözünmüş Madde, Basınç ve Akı İlişkisinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[45] Sabia, G., Ferraris, M. ve Spagni, A., (2013). “Effect of Solid Retention Time on Sludge Filterability and Biomass Activity: Long-Term Experiment on A Pilot-Scale Membrane Bioreactor Treating Municipal Wastewater”, Chemical Engineering Journal, 221: 176-184.

[46] Ye, F., Ye, Y. ve Li, Y., (2011). “Effect of C/N Ratio on Extracellular Polymeric Substances (EPS) and Physicochemical Properties of Activated Sludge Flocs”, Journal of Hazardous Materials, 188: 37-43.

[47] Nguyen, T. P., Hilal, N., Hankins, N. P. ve Novak, J. T., (2008). “The Relationship Between Cation İons And Polysaccharide On The Floc Formation Of Synthetic And Activated Sludge”, Desalination, 227: 94-102.

[48] Ayol, A., (2007). ”Arıtma Çamuru Flok Ayrıştırma Mekanizmalarının Çamur Su Verme Özellikleri Üzerine Etkisi: Enzimlerle Arıtım Yöntemi”, İTÜ Dergisi/e: Su Kirlenmesi Kontrolü, c.17 s.3: 15-24.

[49] Menniti, A. ve Morgenroth, E., (2010). “The İnfluence of Aeration İntensity on Predation and EPS Production in Membrane Bioreactors”, Water Research, 44: 2541-2553.

[50] Faust, L., Temmink, H., Zwijnenburg, A., Kemperman, A. J. B. ve Rijnaarts, H. H. M., (2014). “Effect of Dissolved Oxygen Concentration on The Bioflocculation Process in High Loaded MBRs”, Water Research, 66 : 199-207.

[51] Arabi, S. ve Nakhla, G., (2008). “Impact of Protein/Carbohydrate Ratio in The Feed Wastewater on The Membrane Fouling in Membrane Bioreactors”, Journal of Membrane Science, 324: 142-150.

[52] Ahmed, Z., Cho, J., Lim, B., Song, K. ve Ahn, K., (2007). “Effects of Sludge Retention Time on Membrane Fouling and Microbial Community Structure in A Membrane Bioreactor”, Journal of Membrane Science, 287: 211-218.

[53] Huang, X., Gui, P. ve Qian, Y., (2001). “Effect of Sludge Retention Time on Microbial Behaviour in A Submerged Membrane Bioreactor”, Process Biochemistry, 36 : 1001-1006.

[54] Al-Halbouni, D., Traber, J., Lyko, S., Wintgens, T., Melin, T., Tacke, D., Janot, A., Dott, W. ve Hollender, J., (2007). “Correlation of EPS Content in Activated Sludge at Different Sludge Retention Times with Membrane Fouling Phenomena”, Water Research, 42: 1475-1488.

[55] Sweity, A., Ying, W., Ali-Shtayeh, M. S., Yang, F., Bick, A., Oron, G. ve Herzberg, M., (2011). “Relation Between EPS Adherence, Viscoelastic Properties, and MBR Operation: Biofouling Study with QCM-D”, Water Research, 45: 6430-6440.

[56] Kim, I. S. ve Jang, N., (2006). ”The Effect of Calcium on The Membrane Biofouling in The Membrane Bioreactor (MBR)”, Water Research, 40: 2756-2764.

[57] Luo, G., Liang, W., Tan, H., Yao, C., Zhang, N. ve Lu, L., (2013). “Effects of Calcium and Magnesium Addition on The Start-Up of Sequencing Batch Reactor Using Biofloc Technology Treating Solid Aquaculture Waste”, Aquacultural Engineering, 57: 32-37.

[58] Li, T., Bai, R. ve Liu, J., (2008). “Distribution and Composition of Extracellular Polymeric Substances in Membrane-Aerated Biofilm”, Journal of Biotechnology, 135: 52-57.

[59] İnce, M. ve Engin, G., (2012). Termofilik Püskürtme Çevrimli Membran Biyoreaktörlerde EPS Tür ve Konsantrasyonlarının Membran Kirlenmesi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi, TÜBİTAK ÇAYDAG, Proje Final Raporu 110Y134.

[60] Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Rebers, P.A. ve Smith, F., (1956). “Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances”, Analytical Chemistry, 28: 350 –356.

[61] Sanin, F.D., (2002). “Effect of Solution Physical Chemistry on The Rheological Properties of Activated Sludges”, Water SA, 28 (2), 207-210.

[62] Chang, I. S. ve Lee, C.H., (1998). “Membrane Filtration Characteristic in Membrane-Coupled Activated Sludge System-The Effect of Physiological States of Activated Sludge on Membrane Fouling”, Desalination, 120: 221-233.

[63] Siyasal H., (2007). Evsel ve Endüstriyel Atıksu Arıtma Tesislerinde Oluşan Çamurların Çökelme Özellikleri ve Susuzlaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

[64] Durmaz, B. ve Sanin, F.D., (2003). “Effect of carbon to nitrogen ratio on the physical and chemical properties of activated sludge”, Environmental Technology, 24: 1331-1340.

[65] Xie, B., Gu, J. ve Lu, J., (2010). “Surface Properties of Bacteria from Activated Sludge in Relation to Bioflocculation”, Journal of Environmental Sciences, 22: 1840-1845.

[66] Liao, B.Q., Allen, D.G., Droppo, I.G., Leppard, G.G. ve Liss, S.N., (2001). “Surface Properties of Sludge and Their Role in Bioflocculation and Settleability”, Water Resaerch, 35: 339-350.

[67] Zita, A. ve Hermansson, M., (1997). “Determination of bacterial cell surface hydrophobicity of single cells in cultures and in wastewater in situ”, FEMS Microbiology Letter, 152: 299–306.

[68] Zita, A. ve Hermansson, M., (1997). “Effect of bacterial cell surface structures and hydrophobicity on attachment to activated sludge flocs”, Applied Environmental Microbiology, 63, 1168–70.

[69] Overmann, J. ve Pfennig, N., (1992). “Buoyancy regulation and aggregate formation in Amoebacter Purpureus from Mahony Lake”, FEMS Microbiology Ecology, 101: 67–79.

[70] Meng, F., Zhang, H., Yang, F., Zhang, S., Li, Y. ve Zhang, X., (2006). ”Identification of Activated Sludge Properties Affecting Membrane Fouling in Submerged Membrane Bioreactors”, Separation and Purification Technology, 51: 95-103.

[71] Meng, F. ve Yang, F., (2007). “Fouling Mechanisms of Deflocculated Sludge, Normal Sludge, and Bulking Sludge in Membrane Bioreactor”, Journal of Membrane Science, 305: 48-56.

[72] Wu, Z., Wang, Z., Huang, S., Mai, S., Yang, C., Wang, X. ve Zhou, Z., (2008). “Effects Of Various Factors On Critical Flux İn Submerged Membrane Bioreactors For Municipal Wastewater Treatment”, Separation and Purification Technology, 62: 56-63.

[73] Wang, Z., Wu, Z., Yu, G., Liu, J. ve Zhou, Z., (2006). “Relationship Between Sludge Characteristics and Membrane Flux Determination in Submerged Membrane Bioreactors”, Journal of Membrane Science, 284: 87-94.

[74] Wei, C.-H., Huang , X., Aim, R. B., Yamamoto, K. ve Amy, G., (2011). “Critical Flux and Chemical Cleaning-in-Place During The Long-Term Operation of A Pilot-Scale Submerged Membrane Bioreactor For Municipal Wastewater Treatment”, Water Research, 45: 863-871.

[75] Field, R.W., Wu, D., Howell, J.A. ve Gupta, B.B., (1995). “Critical Flux Concept for Microfiltration Fouling”, Journal of Membrane Science, 100: 259-272.

[76] Vera, L., Gonzalez, E., Diaz, O. ve Delgado, S., (2014). “Performance of A Tertiary Submerged Membrane Bioreactor Operated at Supra-Critical Fluxes”, Journal of Membrane Science, 457: 1-8.

[77] Ross, W.R., Barnard, J.P., Roux Le, J. ve Villiers De, H.A., (1990). “Application of Ultrafiltration Membranes For Solids- Liquid Separation in Anaerobic Digester Systems: The ADUF Process”, Water SA, 16: 85–91.

[78] Liu, Y. ve Tay, J.H., (2002). “The Essential Role of Hydrodinamic Shear Force in The Formation of Biofilm and Granular Sludge”, Water Research, 36: 1653-1665.

[79] Xiu-Fen, L., Yan-Jun, L., He, L., Zhao-Zhe, H., Guo-Cheng, D. ve Jian, C., (2008). “Correlation Between Extracellular Polymeric Substances And Aerobic Biogranulation İn Membrane Bioreactor”, Separation and Purification Technology, 59: 26-33.

[80] Sutherland, I.W., (2001). “Exoplysaccharides in Biofilms Flocs and Related Structures”, Water Science and Technology, 43: 77-86.

[81] Ouyang, K. ve Liu, J., (2009). “Effect of Sludge Retention Time on Sludge Characteristics and Membrane Fouling of Membrane Bioreactor”, Journal of Environmental Sciences, 21: 1329-1335.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Burcu KULİL

Doğum Tarihi ve Yeri : 03/06/1990, İstanbul

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : burcukulil@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	**Alan**	**Okul/Üniversite**	**Mezuniyet Yılı**
Lisans	Çevre Mühendisliği Bölümü	Çanakkale Onsekiz Mart Üniv.	2012
Lise	Fen Bilimleri	Yahya Kemal Beyatlı Lisesi	2008

YAYINLARI

Bildiri

1. Kulil, B., Engin, G.O., İnce, M., Erkan, H.S., Şentürk, E., Bilgili, M.S., Çağlak, A., (2014). "Membrane Fouling in Submerged Membrane Bioreactors - Effect of Activated Sludge Rheology, Euraisa Waste Management Symposium, Nisan, 2014, İstanbul.