T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ANAEROBİK MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE (AnMBR) İLAÇ ENDÜSTRİSİ KİMYASAL SENTEZ ATIKSULARININ ARITILABİLİRLİĞİNE OZONLAMANIN ETKİSİ

Hasan BAYRAK

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Mühendisliği Programı

DANIŞMAN

Doç. Dr. Yasemin KAYA

Haziran, 2017

İSTANBUL

T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ANAEROBİK MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE (AnMBR) İLAÇ ENDÜSTRİSİ KİMYASAL SENTEZ ATIKSULARININ ARITILABİLİRLİĞİNE OZONLAMANIN ETKİSİ

Hasan BAYRAK

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Mühendisliği Programı

DANIŞMAN

Doç. Dr. Yasemin KAYA

Haziran, 2017

İSTANBUL

Bu çalışma 16.06.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Mühendisliği Programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi:

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

Prof. Dr. Neşe TÜFEKÇİ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Bülent ARMAĞAN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAKÇI
Yıldız Teknik Üniversitesi
İnşaat Fakültesi

Doç. Dr. Burcu ONAT
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

20.04.2016 tarihli resmi gazetede yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi'nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin FYL-2016-22492 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

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

ÖNSÖZ

Yüksel lisans eğitimim boyunca, eğitimime ve çalışmalarıma desteğini bir an olsun eksik etmeyen, yurt dışı çalışmalarım sebebiyle tezimin bitmesini sabırla bekleyen, beni teşvik eden değerli hocam Doç. Dr. Yasemin KAYA'ya;

Bu bilimsel çalışmayı bana öneren sayın hocam Prof. Dr. Neşe TÜFEKÇİ'ye, çalışmalarıma yol gösteren Doç. Dr. İlda VERGİLİ'ye, Doç.Dr. Gülsüm YILMAZ'a ve Doç. Dr. Z. Beril ÖZÇELEP'e;

Gerek laboratuvar çalışmalarım boyunca tecrübeleriyle bana yardımcı olan gerekse de eğitim sürecinde ve sonrasında arkadaşlıklarını benimle paylaşan A. Murat BACAKSIZ, Gökhan BALCIOĞLU, Uğur GÖLEBATMAZ, Emre KARAKAŞ ve İnci KAHRAMAN'a;

Eğitim hayatım boyunca bana nefes olan kıymetli aileme....

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran, 2017 Hasan BAYRAK

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ..... **i**
İÇİNDEKİLER ..... **ii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **v**
TABLO LİSTESİ ..... **vii**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **ix**
ÖZET ..... **xii**
SUMMARY ..... **xiv**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **4**
2.1. ANAEROBİK ARITMA 4
2.1.1. Anaerobik Arıtmanın Esasları 4
2.1.2. Anaerobik Arıtmanın Biyokimyası ve Mikrobiyoloji 4
2.1.3. Anaerobik Arıtmanın Aşamaları 6
2.1.3.1.Hidroliz 6
2.1.3.2. Asit Fazı 7
2.1.3.3. Metan Fazı 7
2.1.4. Anaerobik Arıtmada Etkili Olan Faktörler 8
2.1.4.1. Sıcaklık 8
2.1.4.2. pH ve Alkalinite 9
2.1.4.3. Besi Maddeleri İhtiyacı ve İz Elementler 9
2.1.4.4. Hidrolik Bekletme Süresi (HRT) 11
2.1.4.6. Toplam Katı Miktarının Yükleme Hızına Oranı 11
2.1.5. Asit Üretimi İle Metan Üretiminin Ayrı Reaktörlerde Gerçekleşmesi 12
2.1.6. İnhibisyon ve Toksisite 12
2.1.6.1. Ağır Metal İnhibisyonu 13
2.1.6.2. Amonyak İnhibisyonu 14

2.1.6.3. Sülfür İnhibisyonu 14
2.1.6.4. Uçucu Yağ Asitleri 15
2.2. İLAÇ ENDÜSTRİSİ 15
2.2.1. İlaç Endüstrisi Profili 15
2.2.2. İlaç Endüstrisi Atıksularının Karakterizasyonu 19
2.2.3 İlaç Endüstrisi Atıksularının Arıtılması 20
2.3. MEMBRAN BİYOREAKTÖRLER (MBR) 21
2.4. ANAEROBİK MEMBRAN BİYOREAKÖRLER (AnMBR) 25
2.4.1. AnMBR'lerin Gelişimi 25
2.4.2. AnMBR'lerde Kirlenme 27
2.5. İLAÇ ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ AnMBR İLE ARITILMASI 30
2.6. OZONLAMA 33
2.6.1. Ozonun Tarihçesi ve Kimyası 33
2.6.2. Ozonun Avantaj ve Dezavantajları 38
2.6.3. Hibrit Ozonlama ve Biyolojik Arıtma Prosesleri 39
3. MALZEME VE YÖNTEM 41
3.1. LABORATUVAR ÖLÇEKLİ AnMBR SİSTEMİ 41
3.2. ÇALIŞMADA KULLANILAN MEMBRAN MODÜLÜ 43
3.3. ÇALIŞMADA KULLANILAN ATIKSU VE ÇAMURUN KARAKTERİZASYONU 44
3.4. DENEYSEL YÖNTEMLER 47
3.4.1. Etodolak ve Metabolitleri 47
3.4.2. Biyolojik Metan Potansiyeli (BMP) Analizi 47
3.4.3. Zeta Potansiyeli 48
3.4.4. Boyut Dağılımı 48
3.4.5. Göreceli Hidrofobisite 48
3.4.6. Viskozite 49
3.4.7. EPS Ekstraksiyonu 49
3.4.8. Protein Analizi 51
3.4.9. Karbonhidrat Analizi 52
3.4.10. Membran Üzerindeki Biyofilm Tabakasından EPS Ekstraksiyonu 52
3.4.11. Temas Açısı Analizi 53

3.4.12. Taramalı Elektron Mikroskopu Analizi (SEM) 53
3.4.13. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT–IR) Analizi 54
3.4.14. Membran Yüzeyindeki Biyofilm Tabakasında Ağır Metal Analizi ve Numunelerin Hazırlanması 54
3.4.15. Membran Yüzeyindeki Biyofilm Tabakasında Toplam Organik Karbon (TOK) Analizi 54
3.4.16. Elektrokinetik Analiz Deneyi 54
3.4.17. Membran Yüzeyindeki Biyofilm Tabakasında Konfokal Mikroskop Görüntüleme 55
3.4.18. Membranın Yüzey Pürüzlülüğü Tayini 55
3.5. AKI MODELLEME ÇALIŞMASI 55
3.6. POLİMERAZ ZİNCİR REAKSİYONU-REAL TIME PCR ANALİZİ 57
3.7. FISH ANALİZİ 60
3.8. OZONLAMA PROSESİ 60
4. BULGULAR 63
4.1. BMP DENEYİ 63
4.2. AnMBR DENEYLERİ 65
4.2.1. AnMBR'de TKM ve TUKM Değişimi 66
4.2.2. AnMBR'de KOİ Değişimi 67
4.2.3. AnMBR'de Sülfat ve Sülfit Değişimi 68
4.2.4. AnMBR'de Etodolak İlaç Aktif Madde Giderimi 69
4.2.5. AnMBR'de Hidrofobisite, Viskozite, Zeta Potansiyeli ve Boyut Dağılımı Değişimi 71
4.2.6. AnAMBR'de EPS ve SMP Değişimi 73
4.3. MODELLEME VE OTOPSİ ÇALIŞMASI 75
4.3.1. Modelleme Sonuçları 75
4.3.2. AnMBR'de Hollow-Fiber Membranına Ait Otopsi Sonuçları 81
4.4. AnMBR'DE REAL TIME PCR VE FISH ANALİZLERİ 95
4.4.1. Real-Time PCR Sonuçları 95
4.4.2. FISH Analizi Sonuçları 98
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 103
KAYNAKLAR 107
ÖZGEÇMİŞ 116

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Havasız arıtma sürecinin safhaları (Öztürk, 2007). 6

Şekil 2.2: Anaerobik parçalanma prosesi için sıcaklık aralıkları (Arsand, 2008) 8

Şekil 2.3: İlaç hammadde genel üretim akım şeması (USEPA, 1982). 16

Şekil 2.4: Membran biyoreaktörlerin konfigürasyonları. 21

Şekil 2.5: MBR 'lerde membran kirlenme oluşumu, (a) gözenek tıkanması, (b) kek tabakası (Meng ve ark., 2009). 24

Şekil 2.6: AnMBR'nin farklı özelliğe sahip atıksulara uygulanabilirliği (Liao ve diğ., 2006). 27

Şekil 2.7: Ozon üretimi (USEPA, 1999). 35

Şekil 2.8: Ozonun sulu çözeltide gerçekleşen iki tip reaksiyonu (Ünal, 2011). 38

Şekil 3.1: AnMBR sistemi. 42

Şekil 3.2: Azot jeneratörü. . 43

Şekil 3.3: Hollow-fiber membran modülü. 44

Şekil 3.4: Shaker içerisinde BMP deney düzeneği. 48

Şekil 3.5: EPS ve SMP numunelerinin hazırlanması. 51

Şekil 3.6: Ozon reaktörü ve soğutma ünitesi. 61

Şekil 4.1: BMP deneyinde elde edilen gaz hacmi. 64

Şekil 4.2: AnMBR'de TKM ve TUKM konsantrasyonu değişimi. 66

Şekil 4.3: AnMBR'de KOİ konsantrasyonu değişimi. 67

Şekil 4.4: AnMBR'de giriş KOİ'si **(a)** ve OLR'ye **(b)** bağlı olarak spesifik KOİ giderim hızları 68

Şekil 4.5: AnMBR'de sülfat ve sülfit konsantrasyonu değişimi. 69

Şekil 4.6: AnMBR'de Hidrofobisite ve Viskozite değişimi. 72

Şekil 4.7: AnMBR'de EPS ve SMP değişimi **(a)**0-390 gün, **(b)**390-557 gün, **(c)**557-725 gün.. 73
Şekil 4.8: AnMBR'de akı değişimi. 75
Şekil 4.9: Temiz, kirli ve yüzeyi sıyrılmış hollow-fiber membranın görüntüleri..... 81
Şekil 4.10: Temiz hollow-fiber membranın yüzey ve kesit görüntüleri..... 82
Şekil 4.11: Kirli hollow-fiber membranın yüzey ve kesit görüntüleri. 82
Şekil 4.12: Yüzeyi sıyrılmış hollow-fiber membranın yüzey ve kesit görüntüleri..... 83
Şekil 4.13: Kirli hollow-fiber membranın EDS spektrumu..... 83
Şekil 4.14: Yüzeyi sıyrılmış hollow-fiber membranın EDS spektrumu..... 84
Şekil 4.15: Kirli hollow-fiber membranda seçilen elementler için haritalama..... 85
Şekil 4.16: Yüzeyi sıyrılmış hollow-fiber membran için karbon (C) haritalaması. 85
Şekil 4.17: Temiz **(a)**, kirli **(b)** ve yüzeyi sıyrılmış **(c)** hollow-fiber membranın FT-IR spektrumu. 86
Şekil 4.18: Temiz hollow-fiber membranın optikprofilometre görüntüleri..... 87
Şekil 4.19: Kirli hollow-fiber membranın optikprofilometre görüntüleri. 88
Şekil 4.20: Yüzeyi sıyrılmış hollow-fiber membranın optikprofilometre görüntüleri. 88
Şekil 4.21: a) Temiz hollow-fiber membranın yüzey görüntüsü, **b)** Temiz hollow-fiber membranın kesit görüntüsü..... 91
Şekil 4.22: a) Kirli hollow-fiber membranın yüzey görüntüsü, **b)** Kirli hollow-fiber membran üzerindeki biyofilmin kesit görüntüsü..... 91
Şekil 4.23: a) Yüzeyi sıyrılmış hollow-fiber membranın yüzey görüntüsü, **b)** Yüzeyi sıyrılmış hollow-fiber membran üzerindeki biyofilmin kesit görüntüsü..... 92
Şekil 4.24: AnMBR'de FISH görüntüleri 98

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Başlıca anaerobik mikroorganizma grupları (Öztürk, 2007). 5

Tablo 2.2: İz elementlerin anaerobik arıtımda istenilen konsantrasyonları. 10

Tablo 2.3: Anaerobik reaktörlerde tek ve iki kademeli işletmenin mukayesesi (Öztürk, 2007)..... 12

Tablo 2.4: Bazı maddelerin anaerobik arıtımı inhibe edici konsantrasyonları (Filibeli, 2006)..... 13

Tablo 2.5: İlaç endüstrisi atıksularının karakterizasyonu..... 19

Tablo 2.6: AnMBR sistemlerinde membran kirlenmesinin araştırıldığı çalışmalar. 29

Tablo 2.7: İlaç endüstrisi atıksularının arıtımında AnMBR'nin kullanıldığı çalışmalar. 31

Tablo 3.1: Hollow-fiber membranının teknik özellikleri. 44

Tablo 3.2: İlaç atıksuyunun karakterizasyonu..... 45

Tablo 3.3: Etodolak ilaç aktif maddesinin kimyasal ve fiziksel özellikleri. 46

Tablo 3.4: Aşı çamuru karakterizasyonu..... 46

Tablo 3.5: Çalışmada kullanılan PBS çözeltisi içeriği..... 50

Tablo 3.6: Akı azalması analizindeki amprik membran gözenek tıkanması modelleri. 56

Tablo 3.7: Akı azalması analizindeki adsorpsiyon ve adsorpsiyon–membran gözenek tıkanması modelleri. 57

Tablo 4.1: BMP deneyinde 30. günde numunelerin KOİ değerleri. 65

Tablo 4.2: AnMBR'de etodolak ilaç aktif maddesi giderimi..... 70

Tablo 4.3: AnMBR'de zeta potansiyeli ve boyut dağılımı değişimi. 72

Tablo 4.4: Hollow-fiber membranda akı modelleme sonuçları. 77

Tablo 4.5: Hollow-fiber membranda kek filtrasyon gözenek tıkanması modeli sonuçları..77

Tablo 4.6: Hollow-fiber membranda ara seviye gözenek tıkanması modeli sonuçları..... 78

Tablo 4.7: Hollow-fiber membranda standart gözenek tıkanması modeli sonuçları. 78

Tablo 4.8: Hollow-fiber membranda tam gözenek tıkanması modeli sonuçları. 78

Tablo 4.9: Hollow-fiber membranda adsorpsiyona dayalı ikili gözenek tıkanması modellerine ait sonuçlar. 80

Tablo 4.10: Hollow-fiber membranda adsorpsiyona dayalı ikili gözenek tıkanması modellerinin normalize kütle transfer katsayıları. 80

Tablo 4.11: Hollow-fiber membranların yüzey pürüzlülüğü sonuçları. 89

Tablo 4.12: Hollow-fiber membranların pH 7'deki yüzey yükü değerleri 90

Tablo 4.13: Hollow-fiber membranların temas açısı sonuçları. 90

Tablo 4.14: Hollow-fiber membranda ICP ve TOK analizi sonuçları. 93

Tablo 4.15: Anaerobik arıtmada metan üretimi ve sülfat giderimi……96

Tablo 4.16: Aşı çamuru ve AnMBR'de metanojen, asidojen ve SRB türlerinin işletme süresince yüzdelik değişimleri……..…….....…..…..……..97

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Kısaltmalar **Açıklama**

AFM **:** Atomik Kuvvet Mikroskobu

AKM **:** Askıda Katı Madde (mg/L)

AnMBR **:** Anaerobik Membran Biyoreaktör

BMP **:** Biyolojik Metan Potansiyeli

BOİ **:** Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (mg/L)

EPS **:** Hücre Dışı Polimerik Madde (mg/L)

FISH **:** Floresan In Situ Hibridleme

FT−IR **:** Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

GAC **:** Granül Aktif Karbon

HRT **:** Hidrolik Bekletme süresi (saat)

ICP–MS **:** İndüktif Eşleşmiş Plazma – Kütle Spektrometresi

ICP-OES **:** İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi

KOİ **:** Kimyasal Oksijen İhtiyacı (mg/L)

MBR **:** Membran Biyoreaktör

MF **:** Mikrofiltrasyon

MFI **:** Modifiye Kirlenme İndeksi (s/m^2)

MLSS **:** Karışık sıvıda askıda katı madde (mg/L)

NO_3-N **:** Nitrat Azotu (mg/L)

NO_2-N **:** Nitrit Azotu (mg/L)

OLR **:** Organik Yükleme Hızı ($kgKOİ/m^3.gün$)

OD **:** Optical Density

PBS **:** Phosphate Buffer Saline

PCR **:** Polimeraz Zincir Reaksiyonu

PE **:** Polietilen

PES **:** Polietilensülfon

PVDF **:** Poliviniliden diflorür

PP **:** Polipropilen

PS **:** Polisülfon

SEM **:** Taramalı Elektron Mikroskobu

SMP **:** Çözünmüş Mikrobiyal Ürün (mg/L)

SRB **:** Sülfat İndirgeyen Bakteri

SRT **:** Çamur yaşı (gün)

TDS **:** Toplam Çözünmüş Katı Madde (mg/L)

TKM **:** Toplam Katı Madde (g/L)

TKN **:** Toplam Kjeldahl Azotu (mg/L)

TOK **:** Toplam Organik *Karbon* (mg/L)

TUKM **:** Toplam Uçucu Katı Madde (g/L)

UAKM **:** Uçucu Askıda Katı Madde (g/L)

USEPA **:** Amerikan Çevre Koruma Teşkilatı

UYA **:** Uçucu Yağ Asiti (mg/L)

ARCH **:** Archoea

MCC **:** Methanococcales

MSL **:** Methanosarcinoles

MMB **:** Methanomicrobiales

MSC **:** Methanosarcinaceae

MST **:** Methanosaetaceae

MBT **:** Methanobacteriales

Semboller **Açıklama**

A_m **:** Membran alanı (m^2)

C_b **:** Besleme suyu konsantrasyonu (mg/L)

dV/dt **:** Süzüntü akış hızı (m/s^2)

J **:** Akı (L/m^2.saat)

$\mathbf{K_a}$ **:** Adsorpsiyon modeli için kütle transfer katsayısı

$\mathbf{K_b}$ **:** Tam–Adsorpsiyon modeli için kütle transfer katsayısı

$\mathbf{K_c}$ **:** Kek–Adsorpsiyon modeli için kütle transfer katsayısı

$\mathbf{K_i}$ **:** Ara Seviye–Adsorpsiyon modeli için kütle transfer katsayısı

$\mathbf{K_k}$ **:** Kek Filtrasyonu modeli için kütle transfer katsayısı

$\mathbf{K_{as}}$ **:** Ara seviye tıkanma modeli için kütle transfer katsayısı

$\mathbf{K_s}$ **:** Standart gözenek tıkanması modeli için kütle transfer katsayısı

$\mathbf{K_t}$ **:** Tam gözenek tıkanması modeli için kütle transfer katsayısı

$\mathbf{R_a}$ **:** Membran yüzeyindeki ortalama pürüzlülük değeri (nm^{-1})

$\mathbf{R_m}$ **:** Membran direnci (m^{-1})

$\mathbf{R_{rms}}$ **:** Membran yüzeyindeki ortalama pürüzlülğün standart sapması (nm^{-1})

α **:** Spesifik kek direnci

$\Delta\mathbf{P}$ **:** Membran basınç farkı (bar)

$\boldsymbol{\mu}$ **:** Akışkanın dinamik viskositesi (cp)

$\boldsymbol{\theta^o}$ **:** Membranın temas açısı

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ANAEROBİK MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE (AnMBR) İLAÇ ENDÜSTRİSİ KİMYASAL SENTEZ ATIKSULARININ ARITILABİLİRLİĞİNE OZONLAMANIN ETKİSİ

Hasan BAYRAK

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Yasemin KAYA

İlaç endüstrisinin hızla gelişmesi ile ilaç atıksuları ciddi bir su kirliliği kaynağı haline gelmiştir. İlaç endüstrisi atıksuları kompleks yapıda olup, yüksek KOİ değerine sahiptirler. Avrupa Birliği Su Çerçeve Direktifi'ne 2014 yılında yapılan revizyonda izleme listesine bazı ilaç aktif maddeleri eklenmiştir. Bu kapsamda gelecekte ilaç atıksularının arıtımının sadece organik madde giderimi göz önüne alınarak yapılamayacağı açıkça ortadadır. Yüksek çıkış suyu kalitesi sağlaması ve biyokütle bekletme süresinin çökelme ve granülasyon özelliklerinden bağımsız olarak istenildiği gibi ayarlanabilmesi nedeniyle Anaerobik Membran Biyoreaktör (AnMBR)'ler kuvvetli atıksular için tercih edilmektedirler.

Bu tez çalışmasının amacı, kimyasal sentez prosesi ile etodolak ilaç aktif madde üretimine ait yüksek kirliliğe sahip ilaç endüstrisi atıksuyunun hibrit ozonlama-AnMBR sistemi ile arıtılabilirliğini araştırmak ve uygun arıtım teknolojisi önermektir. 66 cm^2 flat−sheet membran (0.05 μm, Polietersülfon-PES) modülünün takılı olduğu AnMBR sistemi 2500 mg/L, 5000 mg/L, 7500 mg/L, 10000 mg/L ve 15000 mg/L giriş KOİ değerlerinde pH: 7 ve

sıcaklık: 35ºC'de toplam 390 gün işletilmiştir. AnMBR'de 2500-10000 mg/L KOİ ile besleme süresince, %85-90 arasında KOİ giderim verimi elde edilmiştir. 15000 mg/L KOİ ile yapılan besleme sürecinde ise KOİ giderim verimi sürekli olarak azalmış ve tüm işletme süresince en düşük giderim verimleri elde edilmiştir (%60). İnhibisyon nedeniyle atıksuyun giriş KOİ değeri olan 20000-23000 mg/L'ye kadar çıkılamamıştır. KOİ 7500 mg/L'de başlayan sülfit inhibisyonunu engellemek amacıyla reaktör 167 gün ön ozonlanmış ham ilaç atıksuyu ile beslenmiştir. Ozonlama sonrası KOİ giderim verimi tekrar artış göstermiş ve %85'e kadar çıkmıştır. 557. günden sonra aynı deney şartlarında (ön ozonlama+AnMBR) AnMBR sistemine hollow−fiber modül takılmış (0.05 μm-Polipropilen-PP) ve modül tipinin sistem performansına etkisi incelenmiştir. Sistem hollow-fiber membran modülü ile 168 gün işletilmiştir. Hollow−fiber membranın işletime alındığı ilk günlerde KOİ giderimi %85-86 civarında olup daha sonra %90-94'lere kadar çıkmıştır. Sonuç olarak, hibrit ozonlama ve AnMBR ile verimli işletme koşulları sağlanabilmiştir. %90'ın üzerinde KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Ozonlama aynı zamanda %99'lara varan etodolak gideriminde etkin rol oynamıştır. Real-time PCR ve FISH analizi ile mikrobiyal türler belirlenerek inhibisyona açıklık getirilmiştir. AnMBR'nin işletim performansını göstermek ve membran tıkanmasına yol açan temel nedenleri belirlemek amacıyla modelleme çalışmaları yapılmıştır. Membran otopsi çalışmaları ile membran kirlenme mekanizmaları incelenmiş ve membranlardaki kirlenme mekanizmalarına açıklık getirilmiştir.

Haziran 2017, 135 Sayfa.

Anahtar Kelimeler: Anaerobik membran biyoreaktör (AnMBR), ilaç atıksuyu, membran kirlenmesi, akı modelleme, ozonlama.

SUMMARY

M.Sc. THESIS

OZONATION EFFECT ON TREATIBILITY OF PHARMACEUTICAL INDUSTRY CHEMICAL SYNTHESIS WASTEWATER WITH ANAEROBIC MEMBRANE BIOREACTOR (AnMBR)

Hasan BAYRAK

Istanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Environmental Engineering

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Yasemin KAYA

In recent years, pharmaceutical wastewater has become a serious source of water pollution with the rapid development of the pharmaceutical industry. Pharmaceutical wastewaters comprise complex components and have high COD values. Some pharmaceutical active compounds were added to watch liste of European Union Water Framework Directive in 2014. In this context, the treatment of pharmaceutical wastewater has not focussed mainly on the organic matter removal in the future. Anaerobic Membrane Bioreactors (AnMBRs) have been preferred for the treatment of wastewater having highly concentreated pollution in recent years, which offer high quality effluent and have no retention time for biomass and granulation properties.

The aim of the thesis is to scrutinise both the treatability of etodolac chemical synthesis wastewater resulted from pharmaceutical industry and it's removal, by using a hybrid ozonation-Anaerobic Membrane Bioreactor (AnMBR) system, and after an appropriate treatment method will be recommended. An AnMBR system in which 66 cm^2 flat-sheet

membrane (0.05 μm, Polyethersulfone-PES) module had been installed was operated by supplied with feed water during 390 days, the concentration of 2500 mg/L, 5000 mg/L, 7500 mg/L, 10000 mg/L and 15000 mg/L of COD, respectively. The boundary conditions of the system were 35°C and pH:7. When the system had been fed with the concentration of 2500-10000 mg/L of COD, the removal efficiency of COD was between 85% and 90%. However, when the system had been fed with the concentration of 15000 mg/L of COD, the removal efficiency of 60% of COD was reached by decreasing gradually. Furthermore, because of sulfite inhibition, the system was not able to be fed with the high concentration of COD (20000-23000 mg/L). Thus, to prevent the sulfite inhibition, once the wastewater had been processed with ozone called pre-ozonation, the wastewater was added into the system during 167 days. After the pre-ozonation process, the removal efficiency of the system increased by reaching the level of 85%.

As from 557th day, before the flat-sheet membrane uninstalled from the system, an hollow-fiber membrane (0.05 μm, Polypropylene-PP) module introduced into the system by keeping the system boundaries identically. This system was operated during 168 days. In the first of the days of this process, the removal efficiency of COD was about 85%, and afterwards the ratio reached the level of 90%-95%. Consequently, as a result of the hybrid ozonation – AnMBR, the desired efficient operation conditions was provided. Pre-ozonation was also effective to obtain the high etodolac removal efficiency up to 99%. Membrane fouling mechanisms were examined and membrane fouling mechanism was observed with flux modelling and membrane autopsy investigations. The AnMBR reactor was operated with the flat-sheet membrane for longer period than the hollow-fiber membrane. PCR and FISH analysis were performed to determine the microbial population.

June 2017, 135 pages.

Key words: Anaerobic membrane bioreactor (AnMBR), pharmaceutical wastewater, membrane fouling, flux modelling, ozonation.

1. GİRİŞ

Günümüzde, gelişen teknoloji ve hızla artan nüfus ile endüstriyel faaliyetlerin artışı yeraltı ve yerüstü ekosistemlerini etkileyerek kullanılabilir su kaynaklarını azaltmıştır. İlaç ve kozmetik ürünlerinin üretimi dünya çapında büyük miktarlara ulaşmıştır. İlaç endüstrisinden kaynaklanabilecek kirleticilerin, çevreye büyük zararlar vermeden erken tanımlanması ve araştırılması ekoloji ve insan sağlığı açısından son derece önem taşımaktadır. İlaç endüstrisi atıksularında bulunan toksik ve kalıcı özellikteki organik maddelerin birikimi çevresel açıdan önemli bir sorun haline gelmektedir. İlaç aktif maddelerinin çevreye girişi çeşitli yollarla olmaktadır. İnsanlar ve hayvanlardan başlayan bu çevrimde ilaç aktif maddeleri atıksulara, toprağa, yeraltı sularına ve yeterli arıtım yapılmadığı takdirde içme sularımıza kadar ulaşırlar (Halling-Sorensen ve diğ., 1998; Ternes ve diğ., 1998; Daughton ve Ternes, 1999). Çevrenin ilaç kalıntılarıyla kirlenmesinin önlenmesi için ilaç üretiminin ve tüketiminin kontrolü şarttır. İlaç üretiminde optimizasyon, madde çeşitliliğinde azalma, parçalanmayan maddelerin yasaklanması veya kısıtlanması, atık miktarlarının azaltılması ve optimum depolama, alınması gereken önlemlerdir. Riski en aza indirebilmek için çevreye bırakılan ilaç miktarı azaltılmalıdır. Kaynakta ve tüketicide (ilaç tüketiminin azaltılması) alınabilecek önlemlerin yanı sıra atıksu arıtımı da iyileştirilmeli ve mevcut sistemlerden daha ileri arıtma sistemleri ile çalışılmalıdır (Değirmentaş ve diğ., 2004; Vergili ve diğ., 2005).

İlaç endüstrisinde, proses boyunca oldukça farklı kimyasal hammadde ve katkı maddeleri kullanılmaktadır. Çeşitli ve çok sayıda hammadde kesikli, yarı kesikli ve sürekli proseslerden geçirilerek üretime hazır hale getirilir. Bu prosesler fermantasyon, kimyasal sentez, ekstraksiyon ve formülasyon aşamalarından oluşmaktadır. Bu nedenle oluşan atıksular; ürün türüne, üretim prosesine, tesis içi kazanım uygulamalarına bağlı olarak miktar ve karakter bakımından önemli değişiklikler göstermektedir (Amerikan Çevre Koruma Teşkilatı (USEPA,1982). İlaç atıksularının genel özellikleri; organik madde ve organik azot içeriğinin zengin, renginin yoğun ve Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) değerinin yüksek olmasıdır.

Atıksu yapısındaki organik maddelerin çoğu ise biyolojik olarak zor ayrışan formlardadır. Bu nedenle biyolojik, kimyasal ve fiziko-kimyasal arıtma proseslerinin ilaç atıksularının arıtımında uygulanması her zaman yüksek verim sağlamayabilir. Atıksu arıtma tesisi çıkışlarında ve sucul ortamlarda eser miktarlarda ilaç aktif maddelere rastlanmaktadır. Bu sebepten dolayı, atıksu arıtma tesisi dizaynlarına yeni yaklaşımlara ihtiyaç duyulmakatdır. Konvansiyonel atıksu arıtma tesislerinde ilaç aktif maddelerin etkin giderimi sağlanamamaktadır ve olumsuz etkiler yapacak konsantrasyonlarda sucul ortamlara deşarj edilmektedirler (USEPA, 1982; Kabak, 2008). Klasik arıtma yöntemleri ile deşarj standartlarının sağlanması veya ilaç aktif maddelerin giderimi tam mümkün olamamaktadır. Bu tip suların arıtılmasında, atıksuyun içerisindeki kompleks yapılı organik maddelerin biyolojik ya da kimyasal olarak tamamen parçalanmaması, birden fazla arıtım aşamasına ihtiyaç duyulmasına neden olmaktadır. Özellikle güçlü endüstriyel atıksuların arıtımında anaerobik arıtma teknolojilerinin yaygın olarak kullanılması kimyasal sentez atıksuyunun arıtımında da anaerobik arıtma sistemlerini avantajlı kılmaktadır. İşletmeler, özellikle alan ve uzmanlık gerektirmesi nedeniyle öncelikle mevcut biyolojik arıtma sistemleri ile daha verimli ve yeterli sonuçlar elde etmeyi tercih etmektedirler. Bu noktada biyolojik sistemlerin eksikliklerini tamamlayan membran biyoreaktörler (MBR) öne çıkmaktadır. İlaç endüstrisi atıksularının anaerobik arıtımı konusunda yapılmış çalışmalar sınırlı sayıdadır (İnce ve diğ., 2002; Öktem ve diğ., 2006; Chelliapan ve diğ., 2006; Chen ve diğ., 2009; Liu ve diğ.,2009; Sreekanth ve diğ., 2009; Tang ve diğ., 2011). Bu atıksuların arıtımında Anaerobik MBR'lerin (AnMBR) kullanımı ise son yıllarda araştırılmaya başlanmış olup sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır (Dutta ve diğ., 2014; Ng ve diğ., 2014; Monsalvo ve diğ., 2014; McCurry ve diğ., 2014). AnMBR ile yapılan bu çalışmalarda membran kirlenmesinin araştırılmadığı da dikkati çekmektedir. Ülkemizde AnMBR prosesleri ile gerçek ilaç endüstrisi atıksularının arıtılması üzerine yapılmış bir başka çalışma bulunmamaktadır.

Bu tez çalışmasının amacı bir ilaç fabrikasının kimyasal sentez prosesi ile etodolak ilaç aktif madde üretimine ait yüksek kirliliğe sahip ilaç endüstrisi atıksuyunun hibrit ozonlama-AnMBR sistemi ile biyolojik arıtılabilirliğini incelemek ve uygun arıtım teknolojisi önermektir. Bu amaç doğrultusunda tez çalışması süresince yapılan çalışmalar şu kapsamda yürütülmüştür:

- Kimyasal sentez yoluyla etodolak ilaç aktif maddesi üretimine ait atıksuyun karakterizasyonu yapılmıştır.
- Tam ölçekli bir anaerobik arıtma tesisinden temin edilen aşı çamurunun karakterizasyonu yapılarak ilaç endüstrisi atıksuyu ile biyolojik metan potansiyeli testi (BMP) deneyleri yapılmıştır.
- 66 cm^2 flat-sheet membran (0.05 μm, Polietersülfon-PES) modülünün takılı olduğu AnMBR sistemi 2500 mg/L, 5000 mg/L, 7500 mg/L, 10000 mg/L ve 15000 mg/L giriş KOİ değerlerinde pH: 7 ve Sıcaklık: 35^oC'de toplam 557 gün işletilmiştir. 557 günlük çalışmaya ait deneylerden elde edilen veriler farklı bir yüksek lisans tez çalışması kapsamında değerlendirilmiştir.
- 557 gün süren işletmenin son 167 gününde KOİ 15000 mg/L'de başlayan sülfit inhibisyonunu engellemek amaçlı reaktör ön ozonlanmış ham ilaç atıksuyu ile beslenmiştir.
- 557. günden sonra aynı deney şartlarında (ön ozonlama+AnMBR) AnMBR sistemine hollow-fiber modül takılmış (0.05 μm-Polipropilen-PP) ve modül tipinin sistem performansına etkisi incelenmiştir. Sistem hollow-fiber membran modülü ile 168 gün işletilmiştir.
- AnMBR'nin işletim performansını göstermek ve bu performansı etkileyen, membran tıkanmasına yol açan temel nedenleri belirlemek amacıyla modelleme çalışmaları yapılmıştır.
- Membranlarda kirlenmenin yorumlanması amacıyla temiz, kirli ve yüzeyden çamurun sıyrıldığı hollow fiber membranlarda otopsi çalışması yapılmıştır. Membran yüzeyinde biriken çamurlarda yapılan analizler ile de çamurun karakterizasyonu belirlenmiştir. Membranda ve çamurda yapılan analizler ile tıkanma nedenlerinin araştırılması amaçlanmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. ANAEROBİK ARITMA

2.1.1. Anaerobik Arıtmanın Esasları

Anaerobik arıtma, organik atıkların oksijensiz ortamda biyolojik süreçlerle parçalanmak suretiyle, CH_4, CO_2, NH_3 ve H_2S gibi son ürünlere dönüştürülmesi olarak tanımlanmaktadır. Organik çökeltilerin çürümesi sonucu metan oluştuğu 18. Yüzyıldan beri bilinmektedir. 19. Yüzyılın ortalarında bu ayrışmada bakterilerin rol oynadığı anlaşılmıştır. Bununla birlikte havasız arıtmanın evsel atıksu arıtma çamurlarının çürütülmesinde kullanılabileceği 1881 yılında ortaya konmuştur (Öztürk, 2007). Anaerobik arıtma bir çok avantajından dolayı atıksu arıtımında da yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle enerji maliyetlerinin önemli bir problem olduğu günümüzde, aerobik arıtmaya nazaran daha az enerji gerektirmesi ve ortaya çıkan metan gazının enerjiye dönüştürülebilmesi anaerobik arıtmanın daha da cazip hale getirmiştir (Korkut, 2012). Anaerobik arıtma işleminde ilk aşama, büyük çoğunluğu kompleks ve/veya suda çözünmeyen organik bileşiklerin enerji ve besi maddesi olarak kullanılması için bakterilerin hücre dışı enzim salgılarıyla meydana getirdikleri hidroliz safhasıdır. Hidroliz safhasında selüloz ve nişasta basit şekere, proteinler ise amino asitlere dönüşürler. Sadece yağ asitleri hücre dışı enzimlerden etkilenmezler. Metan oluşumu olarak adlandırılan ikinci aşamada ise asit bakterilerinin parçalama reaksiyonları sonucunda oluşan ürünlerin, metanojenler tarafından metan, CO_2 ve suya dönüştürülmesini içermektedir. Bu prosesler sonucu oluşan metan gazının kalori değeri yüksektir ve enerji kaynağı olarak kullanılabilmektedir (Filibeli, 2006; Korkut, 2012).

2.1.2. Anaerobik Arıtmanın Biyokimyası ve Mikrobiyoloji

Anaerobik arıtma farklı mikroorganizma gruplarının birlikte rol aldığı oldukça kompleks bir biyokimyasal süreçtir. Bununla birlikte genelde başlıca 2 grup mikroorganizmanın, asit

bakterileri ve metan arkeleri, esas görevi üstlendiği bilinmektedir. Bu iki grupta kendi arasında her biri ikişer alt gruba ayrılmaktadır (Tablo 2.1).

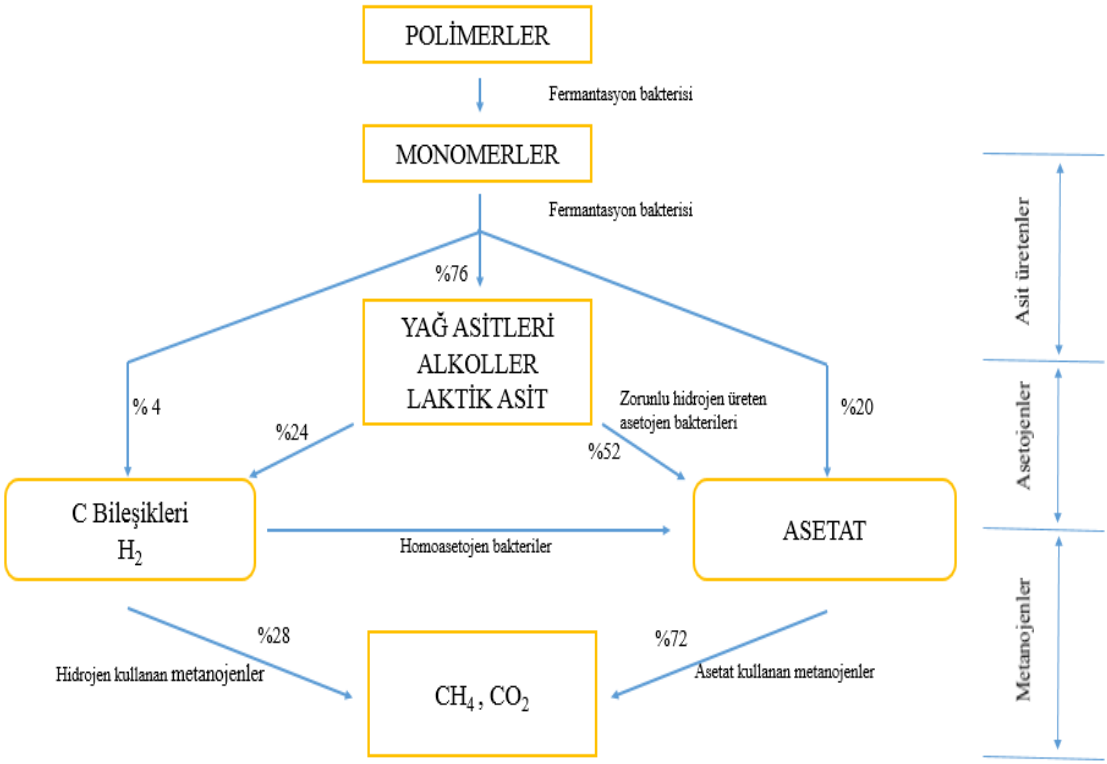
Tablo 2.1: Başlıca anaerobik mikroorganizma grupları (Öztürk, 2007).

Asit Bakterileri	Bütirik ve propiyonik asit üretenler
	Asetik asit üretenler
Metan Bakterileri	Asetik asit kullananlar
	Hidrojen kullananlar

Kompleks organik maddelerin havasız ayrışması en genel halde üç safhalı bir proses halinde ele alınabilir.

1. Yüksek molekül ağırlıklı katı ve çözünmüş organik maddelerin hidrolizi,
2. Düşük molekül ağırlıklı organik maddelerin asit bakterilerince muhtelif uçucu yağ asitleri ve akabinde de asetik asite dönüştürülmesi,
3. Asetik asit ve H_2 ile CO_2'den metan üretimi.

Anaerobik reaktörlere beslenen atıksuyun yapısında sülfatın mevcut olması halinde metan üretimi ile birlikte sülfatın indirgenmesiyle oluşan sülfür de gözlenmektedir. Anaerobik arıtma süreci esnasında açığa çıkan enerji mikroorganizmalarca hücre yenilenmesi ve biyokütle sentezinde kullanılır. Havasız reaktörlerde arıtılan organik maddelerin çoğu bitkisel kökenlidir. Bu katı organik maddelerin başlıcaları polisakkaritler, lignin, proteinler, azotlu bileşikler ve lipidlerdir. Parçalanma reaksiyonlarındaki adımlar Şekil 2.1'de verilmektedir. Bu reaksiyonları sağlayan mikroorganizma popülasyonlarının dağılımı substrat yapısına, proses süresince oluşan ara ürünlerin konsantrasyonlarına ve pH, sıcaklık gibi çevresel şartlara bağlıdır (Korkut, 2012).



Şekil 2.1: Havasız arıtma sürecinin safhaları (Öztürk, 2007).

2.1.3. Anaerobik Arıtmanın Aşamaları

2.1.3.1.Hidroliz

Hidroliz, çoğu çözünmeyen organik atıkların anaerobik parçalanmasının ilk adımıdır ve kompleks organik bileşenleri (karbonhidrat, yağ ve protein gibi), bu bileşenlerin monomerlerine (glikoz gibi basit şekerler) dönüştürür. Organik polimerler, fakültatif ve zorunlu anaerob bakteriler tarafından üretilmiş olan hücre dışı enzimler ile parçalanırlar. Hidrolitik bakteriler tarafından oluşturulan monomerler, asetik, propiyonik ve bütirik asit gibi uçucu yağ asitlerine ve alkollere, karbondioksit, hidrojen ve bazen laktik asite fermente edilirler. Hidroliz safhası hücre dışı enzimlerin gerçekleştirdiği bir proses olduğundan enzimlerin çalışma şartlarını etkileyen faktörler bu safhanın hızını da etkiler. Hidroliz safhasının hızını etkileyen faktörler ortam pH'ı, sıcaklığı ve en önemlisi hidrolik bekletme süresidir. Hidrolik bekletme süresi yeterli olmadığında organik maddeler tam olarak hidroliz olamaz. Bu durum, asit bakterilerinin uçucu asitlere dönüştürmek üzere ihtiyaç duyduğu basit yapılı organik maddelerin miktarınız az olmasına neden olur. Sonuçta zincirleme olarak daha az organik madde giderimi sağlanır ve daha az metan üretimi gerçekleşir. Hidroliz safhası

anaerobik arıtma için sınırlayıcı adım olmamakla birlikte, hidrolizi yavaş olan organik maddelerin arıtıldığı anaerobik arıtma proseslerinde sınırlayıcı adım olabilmektedir. Yağlar yavaş hidrolize olan organik maddelere örnek olarak gösterilebilir. Selüloz için hız sınırlayıcı basamak hidroliz olmasına karşın yine bir karbonhidrat türü olan nişasta için hız sınırlayıcı değildir (Şentürk, 2010; Korkut, 2012).

2.1.3.2. Asit Fazı

Organik asit oluşumu (fermentasyon), dışarıdan herhangi bir elektron alıcı veya vericiye ihtiyaç duyulmadan gerçekleşen bir prosestir. Bu proses monosakkaritlerin ve aminoasitlerin daha basit yapıdaki bazı ara ürünlere (uçucu yağ asitleri) dönüşümünü sağlamaktadır. Fermantasyon bakterileri basit şekerleri (monosakkaritler) ve aminoasitleri, uçucu yağ asitleri (valerat, propiyonat, bütirat ve asetat), H_2 ve CO_2'ye dönüştürür. Basit şekerler ve aminoasitler bu reaksiyonlarda hem elektron alıcısı hem de elektron vericisi olarak kullanılırlar. Asit üretim hızı metan üretim hızına göre daha yüksek olması, çözünmüş organik madde konsantrasyonunda ani artışan neden olmaktadır. Bu durumda sistemde asit üretiminin artmakta ve sistemde asit birikimi gerçekleşmekte ve sonraki adım olan metan üretimi aşamasında inhibisyona neden olmaktadır. (Sezer, 2010).

2.1.3.3. Metan Fazı

Metan üretimi yavaş bir süreçtir ve anaerobik arıtmada genellikle hız sınırlayıcı kademe olarak kabul edilmektedir. Metan, asetik asitin parçalanması ve/veya H_2 ile CO_2'nin sentezi sonucu üretilmektedir. Anaerobik arıtmada üretilen metanın yaklaşık olarak %30'u H_2 ve CO_2'den, %70'i ise asetik asitin parçalanmasından oluşmaktadır. H_2 ve CO_2'den metan üreten arkeler, asetik asit kullanan arkelere oranla çok daha hızlı çoğalabilmekte ve ortamda yeterli H_2 ve CO_2 bulunduğu sürece, bu yolla CH_4 üretimi devam etmektedir.

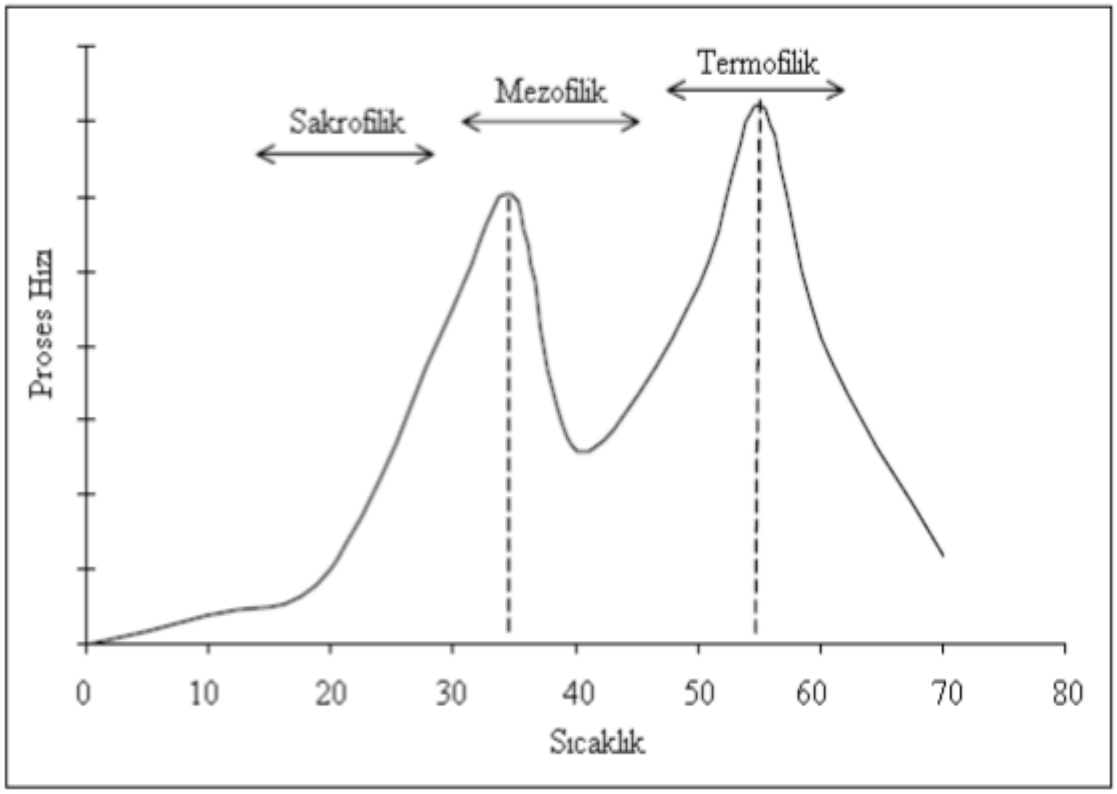
Metan arkeleri, fizyolojik yapıları gereği en etkili şekilde pH 6,7-8,0 aralığında faaliyet göstermektedir. Asetatın metana doğrudan dönüşümünü sağlayan arkelerden Methanosaeta ve Methanosarcina cinslerinin sorumlu olduğu bilinmektedir. Methanosaeta cinsleri çubuksu mikroorganizmalar olup sadece karbon ve enerji kaynağı olarak asetik asiti kullanmaktadır. Methanosarcina cinsleri yuvarlak şekilli olup asetat, metanol, metilaminler ve bazen hidrojeni kullanarak kümeler halinde çoğalabilmektedirler. Asetat konsantrasyonunun 60

mg/L'nin üzerinde olması durumunda Methanosarcina cinsleri, altında olması durumunda ise Methanosaeta cinsleri asetat kullanımında faaliyet göstermektedir (Öztürk, 2007).

2.1.4. Anaerobik Arıtmada Etkili Olan Faktörler

2.1.4.1. Sıcaklık

Sıcaklık, anaerobik arıtmanın metabolik hızını, substratların çözünürlüğünü ve iyonizasyon denkliklerini termodinamik açıdan etkileyen önemli bir faktördür. Sıcaklık arttıkça parçalanma da artmakta ve optimum değeri aştığında reaksiyon hızı ile beraber metabolik aktivite de değişmektedir. Şekil 2.2'de anaerobik parçalama proses hızının sıcaklık ile değişimi gösterilmektedir. Şekilde, sıcaklığın 35°C ve 55°C olduğu durumlarda pik noktalarda anaerobik aktivitenin en yüksek değerde olduğu gözlenmektedir.



Şekil 2.2: Anaerobik parçalanma prosesi için sıcaklık aralıkları (Arsand, 2008).

Anaerobik sistemler sakrofilik (>20°C), mezofilik (35°C) ve termofilik (>55°C) sıcaklıklarda işletilebilir. Isıtılmayan sistemlerin çoğu sakrofiliktir. Termofilik sıcaklık, biyolojik ayrışabilirliği yüksek olan atıksuların arıtımında bazı problemlere neden olabilmektedir.

Sıcaklık artışı kinetik aktivite ve çoğalma hızında artışa neden olmakta ve buna bağlı olarak da ortamda asit birikebilmektedir (Arsand, 2008).

Anaerobik sistemlerin çoğu mezofilik olarak işletilmektedir. Ekonomik açıdan, bu sıcaklıkların seçimi, atığın organik yükü ve dolayısıyla üretilecek metan miktarına bağlıdır. Anaerobik sistemlerde 50-60°C sıcaklıkta üretilen metan gazı miktarı, 35°C sıcaklıkta üretilenden % 25 ile % 50 daha fazla olmaktadır (Arsand, 2008).

2.1.4.2. pH ve Alkalinite

Anaerobik sistemler pH 6,5-8,2 arasında başarılı işletilebilmektedir, en uygun pH ise 7,0-7,2'dir. Anaerobik sistemlerde, pH, alkalinite ve uçucu asit konsantrasyonları arasında bir ilişki bulunmaktadır. İz element eksikliği, aşırı organik yükleme, N ve P yetersizliği, zehirlilik etkisi gibi nedenlerden dolayı anaerobik sistemlerde asit birikimi görülebilmektedir. Uçucu asitlerin birikmesi sonucu sistemde pH'ın 6,5'in altına düşmesi, bir bozulma olduğunun göstergesidir. Metanın üretildiği aşamada oluşacak bir aksaklık, geçiş ürünleri olan organik asitlerin sistemde artmasına ve pH'ın düşmesine (4,5-5,0) neden olmaktadır. pH 8,2'nin üstüne çıktığında veya 6,5 altına indiğinde etkili bakteriler ölür ve sistemde toksik şartlar oluşmaya başlar. Azalan pH'ı dengelemek için genellikle alkalinite ilavesi gerekebilir, bunun için kireç yaygın olarak kullanılmaktadır. Alkalinite 1000-4000 mg/L CaCO3 aralığında olmalıdır. Kireç ucuz ve kolay temin edilebilmesine rağmen pH değişimlerine karşı düşük tamponlama kapasitesinin yanı sıra, ortamdaki fosforu, kalsiyum orta fosfat halinde kendine bağlayarak nutrient eksikliğine sebep olmaktadır. Tampon olarak kullanılacak en iyi seçim, sodyum veya potasyum bikarbonatlarıdır (Şentürk, 2010).

2.1.4.3. Besi Maddeleri İhtiyacı ve İz Elementler

Anaerobik arıtmada atıksuyun KOİ/N/P bakımından dengeli olması gerekmektedir. Bu oran 300/5/1 veya 500/5/1 olacak şekilde ayarlanmalıdır. Reaktöre üre, H_3PO_4 veya amonyum dibazik fosfat gibi kimyasal maddelerle destek verilerek bu oran sağlanabilmektedir. Çamur yaşının çok uzun oldu sistemlerde de C/N/P oranı (nütrient ilavesi) uygun şekilde düşürülmelidir. İşletmeye alma döneminde bu oran 300/5/1-500/5/1 aralığında uygulanırken kararlı işletme hallerinde 700/5/1 oranı seçilebilir (Speece, 1995; Ekinci, 2007). Anaerobik arıtmada bütün şartlar sağlandığı halde beklenen arıtma performansı gerçekleşmiyor ise Na, K, Mg, Fe, S, Ni, Co, Mo, Se ve W gibi iz elementlerin yeterli miktarda olup olmadığı kontrol

edilmelidir. Çünkü anaerobik arıtma için iz elementler, azot ve fosfor gibi makro nütrientler kadar önemlidir. Tablo 2.2'de anaerobik arıtmada önemli bazı iz elementlerin konsantrasyonları verilmiştir. İz element eksikliği söz konusu ise bu durumda Fe, Co ve Ni gibi üç önemli iz elementin reaktörde 0,1 mg/L seviyesi elde edilecek miktarda özel bir formül (1 mg $FeCl_2$/L-reaktör, 0,1 mg $CoCl_2$/L-reaktör, 0,1 mg $NiCl_2$/Lreaktör) ile dozlanması gerekebilir. İz elementlerin mikroorganizmalar tarafından daha etkin kullanımı için, yüksek seviyelerde kesikli olarak beslenmesi tercih edilmelidir (Öztürk, 2007).

Tablo 2.2: İz elementlerin anaerobik arıtımda istenilen konsantrasyonları.

Elementler	**İhtiyaç (mg/gKOİ)**	**Maksimum Konsantrasyonlar (mg/L)**	**Eklenen Formları**
Makro besi maddeleri			
Azot	5-15	50	NH_3, NH_4Cl,NH_4HCO_3
Fosfor	0.8-2.5	10	NaH_2PO_4,H_3PO_4
Sülfür	1-3	5	$MgSO_4.7H_2O$
Mikro besi maddeleri			
Demir (Fe)	0.03	10	$FeCl_2.4H_2O$
Kobalt (Co)	0.003	0.02	$CoCl_2.2H_2O$
Nikel (Ni)	0.004	0.02	$NiCl_2.6H_2O$
Çinko (Zn)	0.02	0.02	$ZnCl_2$
Bakır (Cu)	0.004	0.02	$CuCl_2.2H_2O$
Mangan (Mn)	0.004	0.02	$MnCl_2.4H_2O$
Molibdat (Mo)	0.004	0.05	$NaMoO_4.2H_2O$
Selenyum (Se)	0.004	0.08	Na_2SeO_3
Tungsten (W)	0.004	0.02	$NaWO_4.2H_2O$
Bor (B)	0.004	0.02	H_3BO_3
Genel Katyonlar			
Sodyum (Na)		100–200	NaCl,$NaHCO_3$
Potasyum (K)		200–400	KCl
Kalsiyum (Ca)		100–200	$CaCl_2.2H_2O$
Magnezyum (Mg)		75–250	$MgCl_2$

2.1.4.4. Hidrolik Bekletme Süresi (HRT)

Bekleme süresi, atık içindeki organik maddelerin bakteriler tarafından çürütülmesi sonucu biyogaz üretmesi için gerekli olan süre olarak tarif edilmektedir. Bu aşağıdaki denklemle ifade edilmektedir (Verma, 2002);

$$Hidrolik\ Bekletme\ Süresi = \frac{reaktör\ hacmi}{günlük\ debi} = \frac{m^3}{m^3/gün} \quad (2.1)$$

Reaktörün içerisindeki atığın parçalanması için uygun koşullarda bekletilmesi gerekmektedir ve reaksiyonun hızı, HRT'nin artmasıyla azalmaktadır. Organik maddenin bozunması için gerekli ortalama süre giriş ve çıkıştaki KOİ ve Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ) değişimlerine göre hesaplanır. Seçilen bekleme süresi içinde besi maddelerinin % 70-80 oranında biyokimyasal reaksiyona girerek bertaraf olduğu kabul edilir. Birçok kuru proses için bekleme zamanı 14–30 gün arasındadır. HRT'nin azaltılması reaktör hacimlerini de azalttığından tesisin ilk yatırım ve işletme masraflarını da düşürmektedir (Öztürk, 2007).

2.1.4.5. Organik Yükleme Hızı (OLR)

Organik yükleme hızı (OLR), anaerobik arıtma sistemlerinin biyolojik dönüşüm kapasitesinin ölçümüdür (Verma, 2002).

$$\text{Organik Yükleme Hızı} = \frac{\text{Organik Madde Miktarı } X \text{ Günlük Debi}}{\text{Reaktör Hacmi}} = \frac{\text{kgKOİ}}{\text{m}^3\text{.gün}} \quad (2.2)$$

Aşırı OLR'lerde sistemde yağ asitlerinin birikimi gerçekleşecek ve toksik etki yaratacaktır. Yüksek organik yükleme öncelikle asidojenleri baskın hale getirecek, uçucu yağ asidi (UYA) birikimi gerçekleşmekte ve sonrasında pH düşmektedir. Bu durum metanojenik bakterilerin inhibe olmasına neden olmakta ve sistem performansı azalmaktadır (Gölebatmaz, 2014).

2.1.4.6. Toplam Katı Miktarının Yükleme Hızına Oranı

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

2.1.5. Asit Üretimi İle Metan Üretiminin Ayrı Reaktörlerde Gerçekleşmesi

Klasik anaerobik arıtma sistemlerinde genel olarak asit üretim ve metan üretim safhaları aynı reaktörde gerçekleşir. Bu iki safhanın ayrı ayrı gerçekleştirildiği prosesler de mevcuttur. Özellikle birbirinden farklı hızlarda çalışan asit ve metan üretim bakterilerinin birbirleriyle daha iyi bir uyum içerisinde çalışmalarına imkân veren bu sistemin kullanımı son yıllarda hızlı bir şekilde artmıştır. Asit bakterilerinin çalışma hızı ile metan bakterilerinin çalışma hızları birbirinden farklıdır. Metan bakterilerinin asit bakterilerine göre oldukça yavaş çoğalması sebebiyle metan üretim safhası anaerobik arıtmada hız kısıtlayıcıdır. Sistem yükü metan bakterilerinin çalışma hızına göre tasarlandığı için, aslında daha hızlı çalışabilecek asit bakterilerinin çalışma performanslarından tam olarak fayda sağlanamamaktadır. Asit üretim ve metan üretim safhalarının ayrı reaktörlerde gerçekleştirildiği reaktörlerde ise aynı reaktör hacminde çalışma zorunluluğu bulunmamaktadır. Asit üretim ve metan üretim safhalarının bir arada ve ayrı bulunduğu sistemlerin birbirlerine göre avantaj ve dezavantajları Tablo 2.3'te verilmiştir. (Korkut, 2012).

Tablo 2.3: Anaerobik reaktörlerde tek ve iki kademeli işletmenin karşılaştırılması (Öztürk, 2007).

	Tek Kademeli İşletme	**İki Kademeli İşletme**
Avantajları	• Daha az yatırım maliyeti • İşletme ve kontrol kolaylığı	• Daha hızlı işletmeye alma • Prosesin daha kararlı olması • Arıtma veriminin daha yüksek oluşu • Katı organik maddelerin daha iyi parçalanması
Dezavantajları	• Daha uzun sürede işletmeye alma • Daha kararsız proses • Organik yük değişimlerine daha hassas oluşu	• Daha yüksek yatırım maliyeti • Kontrolün daha zor oluşu • Dikkatli pH kontrolü gerekliliği

2.1.6. İnhibisyon ve Toksisite

Anaerobik parçalanmada ağır metaller, oksijen, mineral iyonlar, sülfat, sülfit, kloroform, klorür, fenol, siyanür, amonyum, kısa zincirli organik asitler ve diğer organik asitler

mikroorganizmaların büyümelerini engelleyerek toksik etki yapabilir (Speece, 1996). Anaerobik ayrışma prosesini etkileyen bazı maddelerin inhibe edici konsantrasyonları Tablo 2.4'te verilmektedir.

Tablo 2.4: Bazı maddelerin anaerobik arıtımı inhibe edici konsantrasyonları (Filibeli, 2006).

Madde	Zararlı Konsantrasyon Seviyesi (mg/L)
NH_4^+, NH_3	1500 – 2000 *
H_2S, HS^-, S^{-2}	100 – 150
Na^+	3500 – 6000
K^+	2500 – 5000
Ca^+	2500 – 5000
CN^-	0,5 – 1
Alkil Benzen Sülfonat	500 – 700
Mg^{+2}	1000 – 1500
Cr^{+3}	150 – 400
Cr^{+6}	3
Zn^{+2}	1
Ni^+	2
Cu^{+2}	0,5
SO_3^{-2}	200
* özellikle pH > 7,5' de zararlı	

2.1.6.1. Ağır Metal İnhibisyonu

Ağır metaller anaerobik sistemlerde inhibisyona sebep olabilirler. Bakır, nikel, çinko, kadmiyum ve civa 1 mg/L'den düşük konsantrasyonlarda bile anaerobik mikroorganizmalar için inhibe edici olmaktadır. Ağır metal toksisitesinin önlenmesinin en etkin yolu, kaynakta kontrol uygulayarak bu maddelerin atıksu akımı içerisine karışımının önlenmesidir. Anaerobik sistemin karmaşık yapısından dolayı ağır metaller bir çok fiziko-kimyasal prosese katılırlar;

1. Karbonat ve hidroksit formlarında çökelti oluştururlar
2. Biyokütle veya inert partiküler maddeler gibi katı parçalarına sorplanırlar
3. Çözeltilerde ara ürün veya son ürün bileşikleriyle kompleks oluştururlar

Yukarıda sıralanan metal formlarından çözünmüş serbest formdaki metaller mikroorganizmalara toksik etki gösterirler (Erkuş, 2012).

2.1.6.2. Amonyak İnhibisyonu

Zayıf bir asit olan amonyak sularda genelde amonyum iyonu (NH_4^+) şeklinde bulunur. Serbest amonyak (NH_3–N) ile amonyum azotu arasındaki oran pH'a bağlı olarak değişir. pH arttıkça amonyum iyonunun serbest amonyağa (NH_3–N) dönüşüm oranı artar. Serbest amonyak (NH_3–N) metan bakterileri toksik etkiye neden olabilmektedir. Bu yüzden amonyağın inhibisyonu özellikle yüksek pH'larda daha tehlikelidir (Korkut, 2012). NH_3–N konsantrasyonunun 150 mg/L'nin üzerinde olduğunda toksik etki göstermektedir. Toplam amonyak azotunun 50-200 mg/L seviyelerinde anaerobik mikroorganizmalar için yararlı bir makro besi maddesi, 1500-3000 mg/L seviyelerinde pH > 7,4 için inhibitör, 3000 mg/L'den yüksek konsantrasyonlarda ise pH'dan bağımsız olarak toksik etki gösterdiği bilinmektedir (Öztürk, 2007).

2.1.6.3. Sülfür İnhibisyonu

Sülfat ve sülfit gibi oksitleyiciler sanayi atıksularında bol miktarda bulunurken, evsel atıksularda daha az miktarda bulunurlar. Atıksuda sülfat, sülfit ve tiyosülfat bulunması anaerobik arıtma için oldukça önemlidir. Sülfürün anaerobik arıtımdaki önemi, sülfatlı atıksularla çalışırken sülfat indirgeyen bakterilerin aktivitesidir. Sülfat indirgeyen bakteriler aynen metanojik mikroorganizmalar gibi asetik asit ve hidrojeni kullanarak sülfatı hidrojen sülfüre (H_2S) çevirirler. Sülfat indirgeyen bakterilerin en iyi yaşam aralığı pH 5-9'dur. Ancak çok düşük pH'larda bile yaşamını sürdürebilmektedir. Sülfat indirgenmesinden dolayı iki tür inhibisyon olur.

1) Substrat için rekabetten dolayı,
2) Çözünmüş sülfür iyonlarının metanojenlerin hücre fonksiyonlarını etkilemesinden dolayı.

Substrat için rekabette sülfat indirgeyen bakteriler oksidasyonda enerji ve afinite açısından metanojenlere göre daha avantajlı olduklarından yüksek organik yüklemelerde ve KOİ/SO_4 oranlarında sülfat indirgeyen bakterilerin dirençleri yüksek olmaktadır ve metan üretiminin düşmesine neden olurlar. Atıksudaki KOİ/SO_4 > 10 ise oluşan sülfürün büyük bölümü H_2S halindedir. KOİ/SO_4 < 10'da ise oluşan sülfürün büyük kısmı S° ve sıvı halde bulunur. KOİ/SO_4 < 4'te ise bazı komplikasyonlar ve demir tuzlarının oluşumu gözlenebilmektedir. 200 mg/L'nin üstündeki çözünmüş sülfür konsantrasyonlarında inhibisyon gerçekleşir.

Ortamdaki H_2S konsantrasyonunun 250 mg/L'ye ulaşması asetattan CH_4 üretimini tamamen inhibe eder (Gölebatmaz, 2014).

2.1.6.4. Uçucu Yağ Asitleri

Proses kontrolünün en önemli parametrelerinden biri, anaerobik arıtmada ara ürün olarak olşan toplam uçucu asitlerdir. Bu asitlerin sisteme olan etkileri pH ve alkalinitedeki değişimle gözlenebilir. İşletmeye alınan bir sistemde uçucu yağ asiti konsantrasyonu bu süreç boyunca 1000-1500 mg/L'yi aşması istenmez. Ayrıca iyi işleyen bir sistemde, toplam uçucu asitlerinin konsantrasyonu 500 mg/L'yi aşmamalı ve normalde 250 mg/L'den daha az olmalıdır (Şentürk, 2010).

Anaerobik reaktörlerde uçucu asitlerin birikiminin muhtemel sebepleri aşağıda sıralanmıştır:

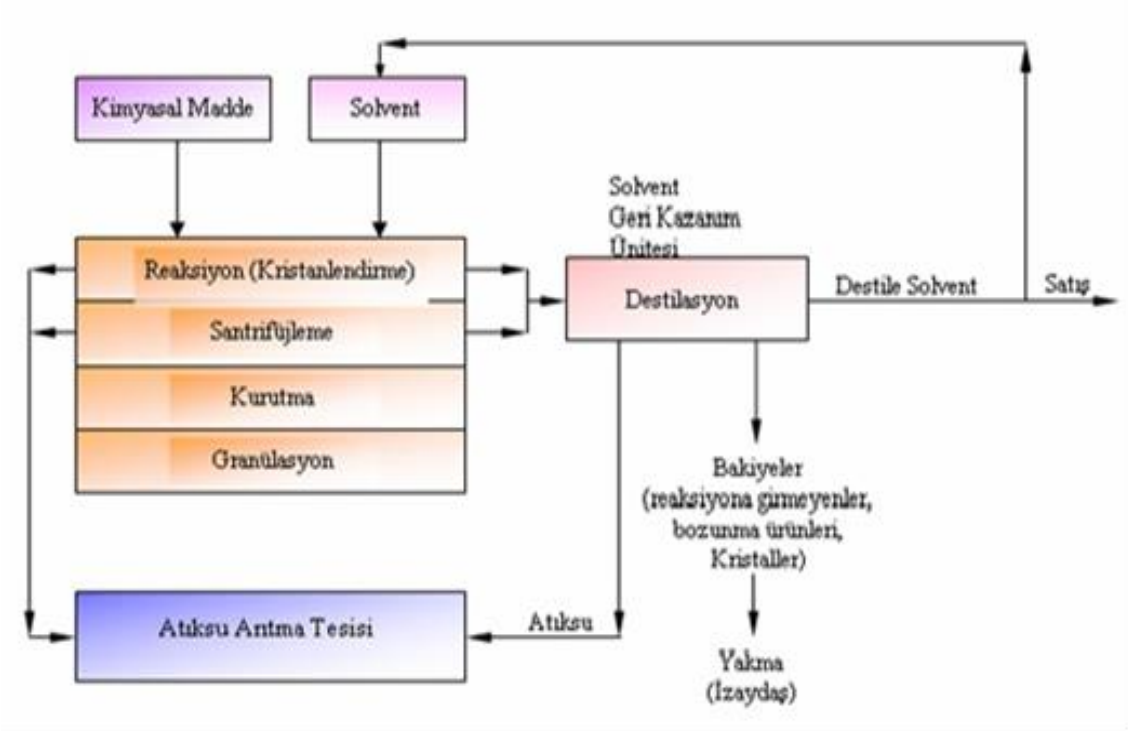
- Ani ve/veya sürekli sıcaklık değişimleri, asitojenleri baskın hale getirir.
- Ani pH değişimleri ve düşüşü, asitojenleri baskın hale getirir.
- N ve P yetersizliği, metabolik aktiviteleri yavaşlatır ve amonyak oluşumu ile asit tamponlama kapasitesini dolayısıyla da pH'ı düşürür.
- İz element eksikliği, sistem performansını düşürür.
- Aşırı organik yükleme, metanojenlerin uçucu yağ asitlerini yeterince parçalayamamasına sebep olur.
- H_2 kısmi basıncının yüksek oluşu, metan arkelerini inhibe eder.
- Reaktör iç basıncının yüksek oluşu, CO_2 nin karışımdaki artışı ve pH düşüşüne sebep olur.

2.2. İLAÇ ENDÜSTRİSİ

2.2.1. İlaç Endüstrisi Profili

İlaç sektörü, beşeri ve veteriner hekimlikte tedavi edici ve koruyucu olarak kullanılan sentetik, biyolojik, bitkisel ve hayvansal kaynaklı ilaç aktif madde ve yardımcı maddelerin üretilerek sağlık hizmetlerine sunulmasını sağlayan bir endüstri dalıdır. Bu endüstrinin en önemli özelliği ürün/hammadde oranının düşük olması ve ilaç üretiminde kullanılan proseslerin çeşitliliğidir. Kirlilik yükü açısından önemli ve arıtımı zor olan endüstrilerdendir.

İlaç endüstrisinde çeşitli ve çok sayıda hammadde kesikli, yarı kesikli ve sürekli proseslerden geçirilerek üretime hazır hale getirilir. Endüstride %87 oranında kesikli prosesler kullanılmaktadır. Bu nedenle oluşan atıksular ürün türüne, üretim prosesine, tesis içi kazanım uygulamalarına bağlı olarak miktar ve karakter bakımından önemli değişiklikler göstermektedir (USEPA, 1982). Şekil 2.3'te ilaç hammadde genel üretim akım şemasında temel olarak ilaç üretim adımları ve atıksu kaynakları belirtilmiştir. İlaç endüstrisinde genel olarak atıksu oluşturan işlemler üçe ayrılır; Proses atıksuları, yardımcı tesis atıksuları ve evsel nitelikli atıksular.



Şekil 2.3: İlaç hammadde genel üretim akım şeması (USEPA, 1982).

İlaç endüstrisi, hammadde, proses, ürün ve atıksu özellikleri ile arıtılabilirlik özellikleri göz önüne alınarak 5 kategoriye ayrılmıştır (USEPA,1982). Bu alt kategoriler;

a. Fermantasyon

b. Biyolojik ve Doğal Ekstraksiyon

c. Kimyasal Sentez

d. Formülasyon

e. Araştırma-Geliştirme

a) Fermantasyon:

Fermantasyon, antibiyotiklerin ve steroidlerin üretiminde kullanılan temel işlemdir. Fermantasyon prseslerine ait atıksularda genellikle BOİ, KOİ, Askıda Katı Madde (AKM), parametre değerleri yüksektir ve pH 4-8 arasında değişmektedir. Fermantasyon prosesi üç aşamadan oluşmaktadır: aşı mikroorganizmanın hazırlanması, fermantasyon ve ürünün eldesi.

b) Biyolojik ve doğal ekstraksiyon yöntemi:

Ekstraksiyon işlemi diğer işlemlere nazaran oldukça pahalıdır. Hammadde kullanımı fazla ürün eldesi küçük miktarlardadır. Atıksu esas olarak biyolojik ve doğal ekstraksiyon adımlarında kullanılan ham maddeler (bitki ya da hayvan dokusu), zeminin ve ekipmanların yıkanması ile ortaya çıkan atıksular, saflaştırma ve ekstraksiyon işlemlerinde kullanılan solventlerden (metilen klorid, toluen, kloroform, 1,2 dikloretan, etanol, metanol, namil asetat, isopropanol ve aseton) oluşmaktadır. Bu atıksular genellikle düşük BOİ, KOİ ve AKM içeriğine sahiptir (Duman, 2006; Sert, 2006).

c) Kimyasal Sentez:

İlaçların çoğu kimyasal sentez ile üretilmektedir. Kimyasal sentez prosesini kesikli reaktörler oluşturmaktadır. Bu reaktörler solvent ekstraksiyonu ve kristalizasyon işlemleri amacıyla kullanıldığı gibi çözeltilerin karıştırılması, kaynatılması ve soğutulması amacıyla da kullanılır. Kimyasal sentez atıksuları, kompleks yapıda ve arıtımı son derece zor olan atıksulardır. Kimyasal sentez yöntemi, pek çok farklı proses ve kimyasal reaksiyondan oluşmaktadır. Kimyasal sentez işleminden oluşan atıksu kaynakları şunlardır:

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

Kimyasal sentez atıksuları, yüksek BOİ, KOİ ve AKM değerleri ile karakterize edilebilir. Atıklar kompleks bir yapıya sahip oldukları için biyolojik arıtma sistemlerinde inhibitör etkisi gösterebilir (Duman, 2006; Sert 2006; Gadipelly ve diğ., 2014).

d) Formülasyon:

Bu alt kategori, ilacın üretilmesine yönelik yapılan kimyasal, mikrobiyolojik ve farmakolojik araştırmaları içermektedir ve ilaçların, aktif bileşikleri kimyasal sentez ile üretildikten sonra, kullanıcıya sunulmak üzere uygun dozajlarda kapsül, tablet, sıvı veya merhem şeklinde formüle edilmesi işlemidir. Su en çok soğutma ünitesinde ve tesis içi temizlikte kullanılır. Formülasyon tesisi atıksuları düşük BOİ, KOİ ve AKM konsantrasyonlarına sahiptir. pH ise 6.0-8.0 arası değerler almaktadır (Öktem, 2003).

d) Araştırma–Geliştirme:

İlaç kökenli kimyasal maddelerin veya atıkların biyolojik veya kimyasal olarak parçalanabilirliği uzun zamandan beri çalışılmaktadır. Ancak bunlara ek olarak sucul ortamdaki canlıların biyolojik direnç kapasiteleri de literatüre eklenmeye başlanmıştır. Ayrıca biyoakümülasyon ve modelleme gittikçe önem kazanmaktadır. Ancak çok fazla kompleks durum söz konusu olduğundan doğru korelasyonlar bulunamamaktadır. İlaç aktif maddelerinin aktif taşınımı, sedimentte birikimi, canlıların ne kadar zamanda ne konsantrasyonlarda hangi maddelere maruz kaldığının tam olarak bilinememesi bu anlamda büyük bir sıkıntıyı doğurmaktadır. Bu kapsamda öne çıkan maddeler şunlardır (Duman, 2006; Sert, 2006):

–SSRIs/SNRIs (seçici serotonin ve serotonin–norepinefrin bünyeye alma inhibitörleri)
–NSAIDS (Steroid olmayan ateş düşürücü ilaçlar)
–Lipid Düzenleyiciler
–Beta bloklayıcılar
–Fungisidler
–Makrosilik Laktonlar
–Steroidler
–Antibiyotikler
–Karbamazepin
–Triklosan ve Triklorkarbon

2.2.2. İlaç Endüstrisi Atıksularının Karakterizasyonu

Farklı çalışmalar esas alınarak ilaç endüstrisine ait atıksu karakterizasyonu Tablo 2.5'te verilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi, ilaç endüstrisi atıksularının karakterizasyonu, kullanılan üretim proseslerine bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Bu endüstriyel atıksuyun genel özelliği, yüksek (>5000 mgKOİ/L) ve zamanla değişen kirlilik konsantrasyonuna sahip olmasıdır.

Tablo 2.5: İlaç endüstrisi atıksularının karakterizasyonu.

Üretim Prosesi	KOİ (mg/L)	$BOİ_5$ (mg/L)	AKM (mg/L)	TDS (mg/L)	TKN (mg/L)	TP (mg/L)	$O\text{-}PO_4^{3-}$ (mg/L)	pH	Kaynak
Kimyasal sentez	56000-64000	-	5515-5815	-	8-116	-	-	1.9-2.1	Li ve diğ., 2015
Kimyasal sentez	15365	-	433	22168	1422	-	173.6	7-8	Ng ve diğ., 2014
Fermantasyon	6800	-	-	-				6-7	Xing ve diğ.,2014
Ekstraksiyon	21960-26000	11200-15660	5460-7370	2564	389-498	260-280	-	3-4	Vanerkar ve diğ., 2013
Kimyasal sentez	6080	810	188	16500	251.8	-	-	7.4	Krishna ve diğ., 2013
Kimyasal sentez	11000	-	-	-	464	-	-	5-8	Chelliapan ve diğ., 2011
Kimyasal sentez	10900	-	-	7705	405	-	-	6.3	Mascolo ve diğ., 2010
Kimyasal sentez	5000–60000	750–10800	600–2000	-	560–980	51.4–120.4	-	6–7	Chen ve diğ., 2008
Kimyasal sentez	39000–60000	-	-	-	1010–1575	-	3–6	7–8	İnce ve diğ., 2002
Fermantasyon	12500	9400	871	-	1120	38	-	7.5	Martinez ve diğ., 2005
Fermantasyon	11825–12931	5850–6135	6527–7749	-	-	-	-	7.9	Raj ve diğ., 2005
Ekstraksiyon	5000–80000	-	900–18800	580-12400	135–1250	30–120	-	4.2-4.5	Nandy ve Kaul, 2001

2.2.3 İlaç Endüstrisi Atıksularının Arıtılması

İlaç endüstrisi atıksuların arıtımında tesis içi düzenlemeler, ön arıtma ve arıtma kademesi olmak üzere üç temel safha uygulanmaktadır. Tesis içi düzenlemeler ile proseslerden oluşan kirlilik yüklerinin azaltılması hedeflenir. Bu kapsamda alınacak çok sayıda tedbir söz konusudur. Atık kaynaklarının azaltma yöntemlerinden bir tanesi var olan prosesinin modernizasyonudur. Tesis içi düzenlemeler de ikinci bir adım ise materyal değişimidir. Bu yöntem ilaç endüstrisi tablet kaplama işlemlerinde tehlikeli atık oluşumunu azaltmak amacıyla başarıyla uygulanmaktadır. Materyal değişimi arasında temizlik işlerinde solvent bazlı bileşikler yerine su bazlı kullanılması veya kuru temizleme yapılması da kirliliği önlemeye yönelik düzenlemeler arasında sayılabilir. Bakım programlarının geliştirilmesi de atık minimizasyonunda önemli bir adım oluşturur. İlaç endüstrisi atıksularının arıtımında kullanılan başlıca arıtıma prosesleri:

(i) Fizikokimyasal arıtma-koagülasyon-flokülasyon, flotasyon,
(ii) Aerobik/anaerobik arıtma,
(iii) İleri oksidasyon prosesleri-O_3, H_2O_2, UV kombinasyonları, fenton, fotokataliz, elektrokimyasal oksidasyon, ıslak hava oksidasyonu,
(iv) İleri arıtma teknolojileri- membran prosesi, aktif karbon, membran distilasyonu,
(v) Yeni hibrit teknolojiler (Gadipelly ve diğ., 2014).

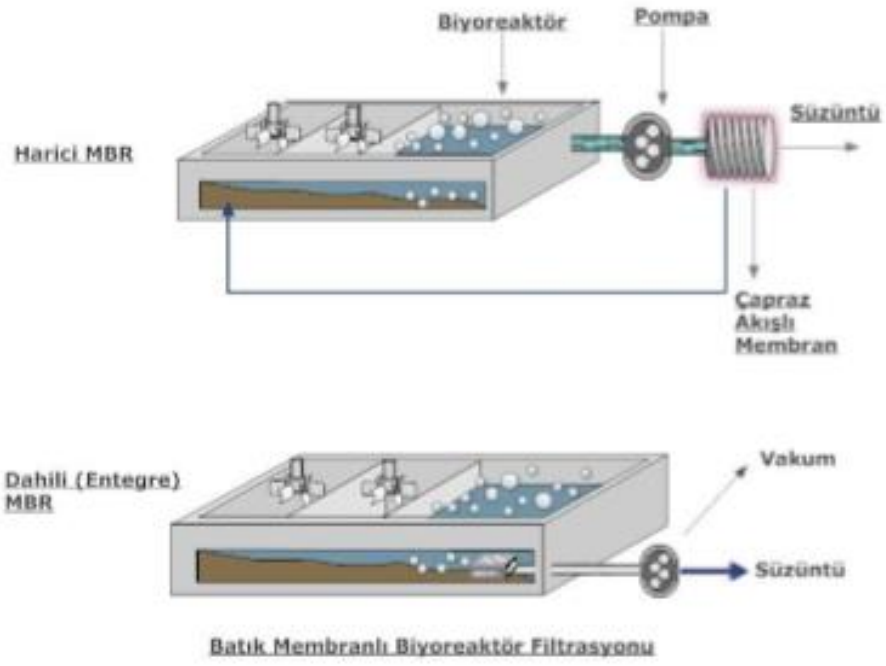
Oksidasyon ve fizikokimyasal arıtma prosesleri genelde biyolojik arıtma öncesi bir ön işlem olarak kullanılmaktadır. Sebebi ise biyolojik arıtma sisteminin aşırı yüklenmesini önlemek ve atıksuyun yapısında bulunan ve biyolojik arıtmaya direnç gösteren bazı maddelerin biyolojik olarak ayrışabilir forma getirilmesini sağlamaktır. Bu prosesler tek başına kullanıldıklarında ilaç aktif madde giderimi tam olarak sağlanamamakta ve alıcı ortamda tehlike oluşturmaktadır.

Biyolojik arıtma ilaç endüstrisinde kullanılan en uygun arıtma alternatifidir. Biyolojik arıtma olarak, anaerobik ve aerobik prosesler kullanılmaktadır. Bazı ilaç aktif maddelerin biyolojik arıtma ile giderimi tam olarak gerçekleşememektedir. Bu sebepten biyolojik arıtma prosesleri ile ön arıtma ya da ileri arıtma proseslerinin birlikte kullanımı tercih edilebilmektedir. Son yıllarda ilaç endüstrisi atıksularının arıtımında MBR'lerin kullanımı ön plana çıkmıştır.

MBR'lerde mikroorganizmanın klasik aktif çamur sistemlerine göre daha kararlı olmasına bağlı olarak ilaç aktif madde gideriminde daha etkili bir proses olduğuna da dikkat çekilmiştir (Kimura ve diğ., 2005; Radjenovic ve diğ., 2007; Gadipelly ve diğ., 2014). Literatürde ilaç aktif maddelerin gideriminde aerobik MBR ve ozonlama prosesinin birlikte kullanıldığı çalışmalar mevcuttur (Mascolo ve diğ., 2010; Pollice ve diğ., 2012; Lee ve diğ., 2012, Lee ve diğ., 2014). Anaerobik arıtma ve ozonlamanın birlikte kullanıldığı çalışma sayısı ise sınırlıdır (Chelliapan, 2013; Xing ve diğ., 2013). AnMBR prosesi ve ozonlamanın birlikte kullanıldığı bir çalışmaya ise rastlanılmamıştır.

2.3. MEMBRAN BİYOREAKTÖRLER (MBR)

Membranların biyoreaktörde iki proses konfigürasyonu vardır. Bunlar ya reaktöre dışarıdan (sıvı/biyokütle ayrımının çapraz akışlı membran filtrasyonu ile ayrı bir ünitede gerçekleştiği) harici ya da (sıvı/biyokütle ayrımının biyoreaktör içinde batık membranlar ile gerçekleştiği) dahili şekilde entegre edilmektedir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4: Membran biyoreaktörlerin konfigürasyonları.

Harici MBR sistemlerinde, membran reaktörün dışında yer almakta ve oluşan konsantre akım biyoreaktöre geri devir ettirilmektedir. Dahili MBR sistemlerinde ise membran modülleri ise batık olarak reakörün içine yerleştirilir. Harici MBR'lerde, daha yüksek işletme Transmembran Basıncı (TMP) ve çapraz akış hızı ile işletildiklerinden dolayı, daha yüksek enerji ihtiyacı ortaya çıkmaktadır. Ayrıca harici aerobik MBR'ler için pompa enerji gereksinimleri, % 20-40 sadece havalandırma olmak üzere toplam enerji tüketiminin % 60-80'den oluşmaktadır. Harici MBR'lerde membran modüllerinin temizleme işlemi daha kolay gerçekleştirilir. Dahili MBR'ler daha az enerjiye ihtiyaç duyarlar ve düşük akı değerlerinde işletilirler. Günümüzde ticari uygulamaların çoğu düşük enerji gereksinimlerinden dolayı dahili konfigürasyonlara dayanmaktadır (Judd, 2006).

MBR'lerde biyolojik askıda katı madde (mixed liquor suspended solids, MLSS) konsantrasyonları 12000-15000 mg/L değerlerine kadar ulaştırılabildiği için (konvansiyonel aktif çamurda MLSS yaklaşık 2000-4000 mg/L) arıtma için gerekli HRT değeri konvansiyonel sistemlere göre daha küçüktür. Bu da, havalandırma havuzlarının hacim dizaynında HRT temel parametre olduğu için düşük HRT değeri gerekli havuz hacmini düşürüp, ilk yatırım maliyetini azaltmakta ve işletme kolaylığı sağlamaktadır (Judd, 2001). MBR'lerde son çökeltme tankına ihtiyaç olmaması ilk yatırım ve işletme maliyetini azaltmaktadır.

MBR, yüksek MLSS konsantrasyonlarından dolayı yüksek çamur yaşı (SRT) değerlerinde işletilebilirler. 20 günden fazla SRT değerlerinde çeşitli avantajlar ortaya çıkmaktadır. Bunlardan ilki artırılmış iç solunumdan dolayı oluşan yeni biyokütle azalır ve bertaraf edilmesi gereken atık biyokütle miktarının azalması maliyeti düşürür. İkinci olarak, yüksek SRT değerlerinde nitrifikasyon daha verimli gerçekleşir ve nitrifikasyonun çeşitli ortam şartlarından olumsuz etkilenme şansı azalır. Üçüncü avantajı ise, sentetik toksik organik maddelerin biyolojik ayrışmasını sağlayan özel mikroorganizmaların yüksek SRT değerlerinde daha etkin çalışmalarıdır. Ayrıca yüksek MLSS konsantrasyonları, sisteme fazla organik yükleme yapılmasına olanak sağlayabilmektedir. Yüksek biyokütle konsantrasyonu aynı zamanda şok toksik yüklemelere karşı da daha dayanıklı olabilmektedir.

MBR'lerin en önemli avantajlarından birisi de biyokütle/su ayrımı biyokütlenin çökelebilme özelliğinden bağımsızdır. Bunun nedeni bu ayrım prosesinin çökeltim prensibi ile değil fiziksel filtrasyon ile yapılmasıdır. Dolayısıyla, konvansiyonel sistemlerin son çökeltme havuzu işletiminde çok problem arz eden çökelemeyen biyokütle (filamentli flokların veya Nocardia türü mikroorganizmaların oluşmasından dolayı) durumu MBR'lerde yoktur. Aynı zamanda, MBR'larda mikrofiltrasyon veya ultrafiltrasyon ile çok küçük gözeneklerle ayırma yapıldığı için biyokütlenin tamamı tutulmaktadır (Gürel, 2011).

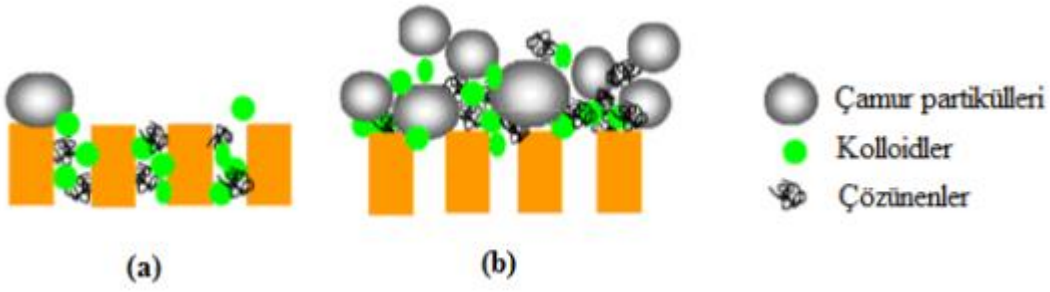
MBR sistemlerin bazı dezavantajları da bulunmaktadır. MBR'lerde arıtma süreci tek bir havuzda gerçekleştiği için sistemin mekanik kontrolleri konvansiyonel sistemlere göre daha karmaşıktır. MBR uygulamalarında membran gözeneklerinin kirlenmeside bir dezavantajdır. Bu problem akı da azalmaya sebep olabilmektedir. Bunu engellemek amacıyla belirli aralıklarla geri yıkama ile veya basınçlı hava/su ve kimyasal solüsyonlar ile gözeneklerde temizleme işlemi yapılmaktadır. Yapılan bu tür membran temizliği ise sisteme ek işletme maliyeti olarak yansımaktadır. Biyokütle, kolloidler, çözünebilir organik maddeler, inorganik çökeltiler ve hücre dışı polimerik maddeler (EPS) gibi çeşitli faktörler membranların çalışmalarını sınırlayabilmektedir (Bacaksız, 2014).

MBR sistemlerinin uygulanmasına özgü kısıtlamalar, tesislerin ilk yatırım maliyetleriyle ve değişken maliyetleriyle (elektrik tüketimi ve membranların işletme süresi gibi) ilişkilidir. Bu durum, bu teknolojinin özellikle büyük miktarlardaki atıksuların arıtımı için uygulanması hususunda bir dezavantaj oluşturmaktadır. Diğer taraftan, MBR'lerin kullanımı, daha sıkı deşarj kuralları söz konusu olduğunda veya arıtılan atıksuyun iyileştirilmesi gerektiğinde tercih edilmektedir (Artiga ve diğ., 2005). Özellikle bu teknoloji, membran ve membran prosesi maliyetleri düşmeye devam ettiği sürece daha da uygun maliyetli bir hal alacaktır.

MBR'ler konvansiyonel prosesler ile kıyaslandığında, tesisin yatırım ve işletme maliyetlerini azaltmasına ve yüksek kalitede çıkış suyu sağlamalarına rağmen yaygın olarak kullanılamamaktadırlar. Bunun en önemli sebeplerinden birisi membranların kirlenmesidir. Kirlenme membran akısını düşürür, temizleme ve kimyasal geri yıkama ihtiyacından dolayı

işletme ve bakım maliyetlerini arttırır. Kirlenme, membran yüzeyinde veya membran gözeneklerinin içinde meydana gelebilir (Dizge, 2011).

MBR'lerde biyokirlenme ile kek tabakasının oluşumu filtrasyon verimini etkileyen bir faktördür. Membran yüzeyinde çamur kekinin meydana gelmesi membran kirlenmesinin baskın mekanizmasını oluşturmaktadır. Kek tabakası çamuru; EPS, organik ve inorganik partiküller gibi farklı kirleticilerin adsorpsiyonu, depolanması ve birikmesinden dolayı membran yüzeyinde gözenekli bir tabaka olarak tanımlanabilir. Hücre kalıntıları ve kolloidal partiküller por tıkanmasına neden olmaktadırlar. Por çapına yakın büyüklükteki partiküller süzme işlemi sırasında porlarda birikir ve membran yüzey alanını azaltırlar. EPS ve Çözünmüş Mikrobiyal Ürün (SMP)'nin membran yüzeyinde ve porlarında birikmesi ve adsorpsiyonu da kirlenmeye neden olmakta ve akıyı azalmaktadır (Liao ve diğ., 2006; Ho ve Sung, 2010; Lin ve diğ., 2011; Dagnew ve diğ., 2012). Membran özellikleri açısından değerlendirildiğinde porozite, yüzey yükü, gözenek boyutu, elektriksel yük, hidrofilik/hidrofobik özellikler tıkanmaya etki eden temel parametrelerdir. İşletim parametreleri ise pH, sıcaklık, çapraz akış hızı, havalandırma hızı, hidrolik kalış süresi, çamur yaşı, işletim akısı, kritik akı, ön arıtma, geri yıkama ve kimyasal temizleme türü ve sıklığıdır. Tüm bu parametreler ve aralarındaki potansiyel etkileşimler bir bütün olarak dikkate alındığında, membran kirlenme olayının ne kadar kompleks ve tahmini zor bir süreç olduğu ortadadır (Dizge, 2011). Şekil 2.5'te MBR'lerdeki membran kirlenme oluşumu şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.5: MBR'lerde membran kirlenme oluşumu, (a) gözenek tıkanması, (b) kek tabakası (Meng ve diğ., 2009).

2.4. ANAEROBİK MEMBRAN BİYOREAKÖRLER (AnMBR)

2.4.1. AnMBR'lerin Gelişimi

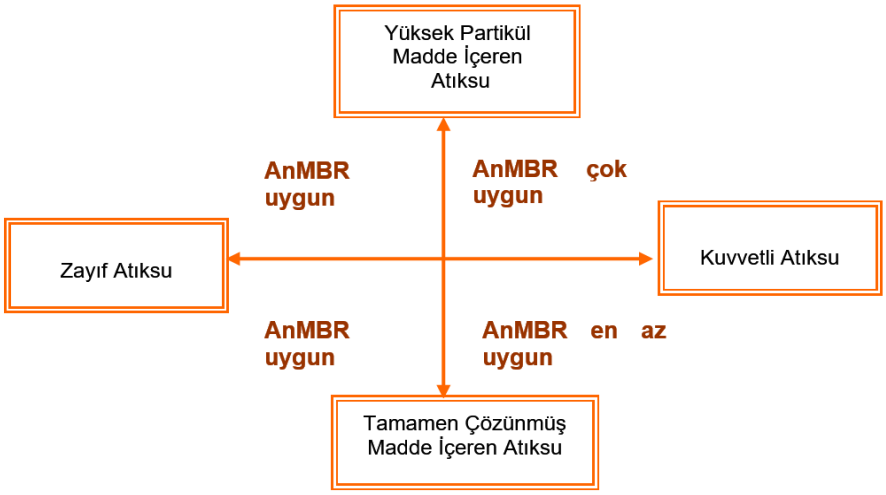
Atıksuların arıtımında anaerobik sistemler, düşük enerji tüketimi, daha az çamur üretimi, atık stabilizasyonu ve biyogaz eldesi gibi önemli avantajlara sahiptir. Anaerobik sistemlerin bu olumlu yönlerinin yanı sıra, çıkış sularının alıcı ortam standartlarını sağlayamaması ve reaktörden mikroorganizma kaçışı gibi olumsuz yönleri de bulunmaktadır. Metan bakterilerinin yavaş büyüme hızlarını biyokütle konsantrasyonundan bağımsız hale getirmek amacıyla SRT'yi artırmak, anaerobik biyoreaktörlerde önemlidir. AnMBR'ler anaerobik sistemler ile membran sistemleri (harici veya sistem içerisinde batık şekilde) birleştirerek oluşturulan hibrit sistemlerdir. Bu hibrit sistemler ile ön arıtma ihtiyacı ortadan kalkar, biyogaz eldesi artar, atık çamur üretimi ve dolayısıyla arıtım ve bertaraf maliyetleri azalır. AnMBR'ler yüksek OLR (30 kgKOİ/m^3.gün), yüksek biyokütle (AKM>15-30 g/L) ve yüksek SRT değerlerinde işletilebilmektedirler. Yüksek OLR'den dolayı düşük HRT'lerde işletilebilmekte ve buna bağlı olarak reaktör hacmi de küçülebilmektedir. AnMBR ile yüksek organik madde giderimi (>%90) ve patojen ve AKM içermeyen yüksek çıkış suyu kalitesi elde edilmektedir. Çıkış suyu zirai uygulamalar için uygundur. Biyokütle kaybı olmadığından stabilite mükemmeldir. Yüksek tuzluluk, yüksek sıcaklık, yüksek miktarda AKM ve yükek toksisite içeren biyolojik aktiviteyi azaltan veya biyokütle tutulmasını ve granülasyonu engelleyen aşırı kuvvetli atıksu ve çamur arıtımında iyi bir alternatif teknolojidir. Aerobik MBR'ler ile kıyaslandığında, AnMBR'lerde enerji maliyeti daha düşük olmakla birlikte oluşan biyogazın geri devri ile membran yüzeyinin temizlenmesi sağlanabilmektedir (Meng ve diğ., 2009; Ho ve Sung, 2010).

AnMBR sistemleri özellikle gıda ve alkol endüstrisinde kendilerine geniş kullanım alanı bulmaktadırlar. Gıda, yiyecek, kimyasal, rafine ve petrokimya, tekstil, maden, kağıt, süt ve peynir, mezbaha ve et üretimi, alkol imalatı gibi bir çok endüstride kullanılmaktadırlar. Bunlara ek olarak yemek artıkları, etanol üretimi, ilaç ve gıda kökenli evsel katı atıkların arıtılması gibi farklı alanlarda ve farklı amaçlarla da uygulamaları mevcuttur. Şekil 2.6'da farklı özelliklere sahip atıksuların AnMBR'de uygulanabilirliği ile ilgili bilgi verilmektedir. Kuvvetli ve çözünmüş madde içeriği yüksek atıksuların AnMBR'de arıtımında çıkış suyunda

düşük miktarda çözünmüş madde sağlanabilmektedir. Kuvvetli ve yüksek partikül madde içeriğine sahip sularda SRT'nin HRT'den ayrılması ile düşük maliyet sağlanabilmektedir. Membran, düşük miktarda çözünmüş madde ve partiküler madde içeren atıksularda biyokütle kaybını önleyebilmektedir. Fakat bu özelliğe sahip atıksularda aerobik arıtma daha yaygın olarak kullanılmaktadır.

AnMBR'de önemli işletme koşulları; pH, alkalinite, sıcaklık, SRT ve biyokütle konsantrasyonudur. Reaktör içerisindeki pH değeri anaerobik prosesten maksimum verimin elde edilmesi bakımından oldukça önemlidir. Metanojen bakterileri pH'ya karşı duyarlı olduklarından sistemin nötr pH'da çalıştırılması önemlidir. Düşük pH'da işletilmesi halinde uçucu yağ asidi üretimi artmakta ve bu asitlerin sadece bir kısmı metana dönüştürülmektedir. Kalan kısmı ise sistemde birikerek pH'ın daha düşük seviyelere inmesine neden olarak, metan bakterilerini inhibe etmektedir. Anaerobik arıtma verimini etkileyen en önemli parametrelerden biri sıcaklıktır. Anaerobik sistemler mezofilik (35°C) ve termofilik (55°C) koşullarda işletilmektedir. Aynı durum AnMBR'ler için de geçerlidir. Her iki sıcaklıkta verimlerin farklı olmasına karşın, sıcaklık seçimini etkileyen en önemli faktör sistemin ısıtma maliyetidir. Kuvvetli atıksularda ısıtma ihtiyacı üretilen biyogazdan karşılanabilir, ancak düşük organik madde konsantrasyonuna sahip atıksularda bu mümkün değildir.

Yüksek SRT değerlerinde sistem içerisindeki karışımın viskozitesinde artış görülmektedir. Buna bağlı olarak membran yüzeyinde kesme kuvveti azalmakta ve akı düşmektedir. Bu sebepten dolayı AnMBR'lerde akı (10-40 $L/m^2.h$'dir) aerobik MBR'lerden (50-100 $L/m^2.saat$) daha düşüktür. AnMBR'lerde verimi etkileyen bir diğer parametre de reaktör içerisindeki biyokütle konsantrasyonudur. Anaerobik mikroorganizmaların büyüme hızları düşük olduğundan sistemde yüksek miktarda biyokütle tutmaya ihtiyaç vardır. Membran kullanılarak yüksek biyokütle konsantrasyonlarına ulaşmak mümkündür. Sistemdeki biyokütle konsantrasyonunu etkileyen faktörlerin başında sıcaklık yer almaktadır. Değişik sıcaklıklara göre mikroorganizma konsantrasyonu da değişmektedir (Jude, 2006; Liao ve diğ., 2006; Yıldız, 2013).



Şekil 2.6: AnMBR'nin farklı özelliğe sahip atıksulara uygulanabilirliği (Liao ve diğ., 2006).

2.4.2. AnMBR'lerde Kirlenme

AnMBR, düşük alan ihtiyacı, yüksek kalitede çıkış suyu ve biyokütlenin yıkanma olmaksızın kararlı performans sağlayan membran modülün içerisinde alıkonmasını sağlayabildikleri için anaerobik biyoteknolojinin uygulanmasında önemli bir alternatif teşkil etmektedir. Bu avantajlara rağmen AnMBR'ler, membran kirlenmesine bağlı olarak membran performansının olumsuz etkilenmesi, azalan verimlilik ve yüksek temizleme maliyeti, membranların yenilenmesi ve giderilemeyen kek yapısının oluşması gibi önemli dezavantajlara sahiptir. Membranın kirlenmesi; atıksu karakteristiği, reaktörün işletimi, membran özellikleri ve biyokütle özelliklerine (partikül boyutu, hidrofobisite, Hücre Dışı Polimerik Madde (EPS), yüzey yükü) bağlıdır (Choo ve Lee, 1996a; Zhang ve diğ., 2007)

MBR'lerde biyokirlenme ile kek tabakasının oluşumu filtrasyon verimini etkileyen bir faktördür. Membran yüzeyinde çamur kekinin meydana gelmesi membran kirlenmesinin baskın mekanizmasını oluşturmaktadır. Kek tabakası çamuru; EPS, organik ve inorganik partiküller gibi farklı kirleticilerin adsorpsiyonu, depolanması ve birikmesinden dolayı membran yüzeyinde gözenekli bir tabaka olarak tanımlanabilir. Hücre kalıntıları ve kolloidal partiküller por tıkanmasına neden olmaktadırlar. Por çapına yakın büyüklükteki partiküller süzme işlemi sırasında porlarda birikir ve membran yüzey alanını azaltırlar. EPS ve

Çözünmüş Mikrobiyal Ürün (SMP)'nin membran yüzeyinde ve porlarında birikmesi ve adsorpsiyonu da kirlenmeye neden olmakta ve akıyı azalmaktadır (Liao ve diğ., 2006; Ho ve Sung, 2010; Lin ve diğ., 2011; Dagnew ve diğ., 2012).

AnMBR'de aerobik MBR'lere göre daha fazla inorganik kirlenme meydana gelmektedir. Bunun nedeni olarak karbondioksitin kısmi basıncındaki değişimlerden dolayı pH'da meydana gelen salınımlar gösterilmektedir.

Aerobik MBR'ler ile karşılaştırıldığında AnMBR'lerde çıkış suyunun daha yüksek KOİ değerlerine sahip olması organik kirlenmenin de daha fazla olmasına neden olmaktadır. Yüksek OLR değerleri yüksek kalıntı KOİ'ye neden olmakta ve akı değerinin düşmesine neden olmaktadır. Yüksek SRT değerlerinde işletilen sistemlerde çıkış suyu KOİ değerinin daha düşük olmasına bağlı olarak organik kirlenmenin önüne geçilebilmektedir.

Kirlenme kontrolü; kirlenmeyi azaltarak, kirlenmiş membranı temizleyerek ve sistemin kritik akının altında işletilmesi ile yapılır. Membran yüzeyinde yüksek kesme kuvveti uygulayarak (hız ayarı veya gaz sirkülasyonu) kirlenmenin önüne geçilebilir. Kritik akının altında işletme ile sabit bir basınç elde edilir. Tipik bir AnMBR'de akı 10-40 $L/m^2.h$'dir. Akı membranın özelliklerine bağlı olduğu kadar anaerobik çamurun özelliklerine, işletme ve çevresel şartlara da bağlıdır. Akı azalması çeşitli işletme kontrol vasıtalarıyla önlenebilir (Liao ve diğ., 2006).

AnMBR sistemlerinde membran kirlenmesinin araştırıldığı az sayıda literatür çalışmasına rastlanmıştır. Literatürde ilaç endüstrisi atıksularının AnMBR'de arıtılmasında membranda oluşan kirlenmenin araştırıldığı tek bir çalışmaya rastlanılmıştır (McCurry ve diğ., 2014). Bu çalışmada membran kirlenmesini önlemek amaçlı Granül Aktif Karbon (GAC) kullanılmıştır. Fakat bu çalışmada kirlenme detaylı bir şekilde araştırılmamış ve kirlenme mekanizmaları ortaya konulmamıştır. Bu çalışmalardan belli başlıları aşağıda Tablo 2.6'da özetlenmiştir.

Tablo 2.6: AnMBR sistemlerinde membran kirlenmesinin araştırıldığı çalışmalar.

Membran Tipi	Atıksu tipi	Yapılan analizler	Kaynak
Polivinliden florid (PVDF) MF, 0.3 μm	Sentetik evsel atıksu	Zeta potansiyeli, temas açısı, AKM, SMP	Wang ve diğ., 2014
PVDF, 30 nm	Evsel atıksu	İlaç aktif madde	McCurry ve diğ., 2014
UF 0.085 μm	Evsel atıksu	EPS, SMP, partikül boyut dağılımı, AKM, flok yapısı, mikrobiyal analizler	Robles ve diğ., 2013
Polietersülfon (PES) MF, 0.45 μm	Evsel atıksu	EPS, SMP, UYA, AKM, SEM, partikül boyut dağılımı,	Huang ve diğ., 2013
	Literatürden veriler alınmış	Akı modellemesi ile kek oluşumu, tam ve ara tıkanma seviyeleri belirlenmiş	Charfi ve diğ., 2012
PVDF UF, 0.04-0.08 μm	Evsel atıksu	Partikül boyut dağılımı, SMP, AKM,	Martin-Garcia ve diğ., 2011
PVDF UF, 10 kDa	Yüksek partküler madde içeren atıksu	Katyonik polimer ilavesi ile kirlenmenin önlenmesi, AKM, kirlenmeye bağlı kek direnci hesabı	Dagnew ve diğ., 2012
PVDF UF, 70 kDa	Kağıt endüstrisi beyaz su	SEM-EDX, FT−IR, EPS, PCR, partikül boyut dağılımı, Yüzeyindeki Biyofilm Tabakasında Konfokal Mikroskop Görüntüleme	Gao ve diğ., 2011
PVDF UF, 70 kDa	Termomekanik kağıt hamuru beyaz suyu	Partikül boyut dağılımı, SEM-EDX, EPS, FT−IR, PCR, KOİ, AKM, UYA	Lin ve diğ., 2011
PES MF, 0.45 μm	Sentetik atıksu (glikoz-NH_4Cl-K_2HPO_4-iz elementler)	SMP, EPS, Partikül boyut dağılımı, KOİ, AKM, UAKM, UYA	Huang ve diğ., 2011
Polisülfon (PS) MF, 0.2 μm)	Sentetik atıksu (asetat,propiyonat,bütirat)	Partikül boyut dağılımı, ESEM-EDX, TKM, UYA	Jeison ve Van Lier, 2007
PES UF, 20 kDa; 30 kDa; 50 kDa; 70 kDa	Gıda endüstrisi atıksuyu	Temas açısı AFM, SEM, KOİ, AKM, UYA	He ve diğ., 2005

Akıda sürekli bir azalmaya neden olan membran kirlenmesi, MBR sistemlerinin yaygın olarak kullanımını kısıtlamaktadır. Kirlenme, membran ve çamur arasındaki etkileşim sonucunda meydana gelmektedir. Hidrodinamik şartlar, membran malzemesi, modül dizaynı ve çamur özellikleri (EPS, hidrofobisite, yüzey yükü) membran kirlenmesini etkileyen faktörlerdir. SMP ve EPS membran yüzeyinde ve/veya porlarında birikerek membranda kirlenmeye neden olmaktadır. Organik madde varlığında mikroorganizmalar tarafından üretilen EPS'ler ve SMP'ler anaerobik MBR sistemlerindeki birincil membran

kirleticileridir. Uzun çamur yaşları yüksek SMP üretimine neden olabilmektedir. Bu durum da membran por tıkanmasına ve biyofilm tabakası oluşumuna sebebiyet vermektedir. ESEM-EDX ölçümleri nano/mikro ölçekte kirlenme tabakasının yapısını analiz etmek için kullanılmaktadır. ESEM-EDX ölçümleri ile EPS floklarını içeren biyofilm tabakası gözlenebilmektedir. ESEM-EDX analizleri kirletici tabakasındaki inorganik elementlerin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Kek tabakasında belirlenen inorganik elementlerin atıksu kaynaklı olduğu belirtilmiştir. Mg, Al, Si, Ca, Fe vb. elementlerin düşük miktarda bile olsa birikime uğrayan mikroorganizma ve biyopolimerlerle köprü kurarak sıkı bir kek tabakasına dönüştükleri belirlenmiştir. Membranlarda yapılan AFM ölçümleri ile membran yüzeyinin pürüzlülüğü hakkında bilgi edinilmektedir. Pürüzlü yüzeye sahip membranlarda kirleticilerin birikmesi sonucu meydana gelen kirlenme ile daha yüksek akı kayıplarının meydana geldiği belirtilmektedir. Temas açısı ölçümü, membranların hidrofilik/hidrofobik yapısı hakkında bilgi vermektedir. Hidrofilik membranların mikroorganizmalar, metabolitler, organik-inorganik kolloidler ile kirlenme potansiyelleri daha düşüktür. Atıksuda ve çamurda yapılan partikül boyut dağılımı analizi ile küçük flokların membran yüzeyine tutunarak kek tabakası oluşumunda önemli rol oynadığı belirlenmiştir. FT−IR analizi ile spektrumlar incelendiğinde EPS (protein, polisakkarit, humik asit) ve inorganik maddelerin kirlenmede önemli rol oynadığı belirtilmiştir. Real-time PCR ve FISH analizleri mikrobiyal türün belirlenmesi için kullanılmaktadır. Membran yüzeyine çamurun tutunmasına neden olan spesifik bakteri türünün tespit edilmesi membran kirlenmesinin kontrol edilmesine yardımcı olmaktadır.

2.5. İLAÇ ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ AnMBR İLE ARITILMASI

Son yıllarda ilaç ve kişisel bakım ürünlerinin kullanımındaki ciddi artış ve analitik kimya metotlarındaki bilimsel yenilikler, bu ürünlerin doğada, özellikle sucul ortamlarda, tespitini kolay hale getirmiştir. Literatürde, ilaç aktif maddelerinin giderimi için aerobik arıtma, anaerobik arıtma, ileri oksidayon teknikleri ve son yıllarda kullanımı yaygınlaşan membran arıtma teknikleri gibi prosesler kullanılarak çözüm aranmaya çalışılmıştır. Fakat, önceki çalışmalar yoğun olarak ileri oksidasyon teknikleri ve aerobik MBR üzerine olmuştur. İlaç endüstrisi atıksularının arıtımında AnMBR prosesinin kullanıldığı çalışmalar literatürde sınırlı sayıda olup Tablo 2.7'de özetlenmiştir.

Tablo 2.7: İlaç endüstrisi atıksularının arıtımında AnMBR'nin kullanıldığı çalışmalar.

Proses tipi	Atıksu Özellikleri	Membran tipi	İşletme süresi (gün)	SRT (gün)	HRT (saat)	OLR (kgKOI/m^3.gün)	Giderim verimi (%)	Kaynak
2 adımlı anaerobik akışkan yataklı MBR (MBR reaktörü Toz Aktif Karbon İlaveli)	Evsel atıksudan ilaç aktif madde giderimi Akışkan yataklı anaerobik reaktör: KOİ: 38-1000 Akışkan yataklı AnMBR: KOİ: 25-80	MF Hollow-Fiber Modül	299		Akışkan yataklı anaerobik reaktör: 0.45-8 Akışkan yataklı AnMBR: 1.55-5.83	Akışkan yataklı anaerobik reaktör: 0.1-7 Akışkan yataklı AnMBR: 0.16-1.44	Toplam Sistem: KOİ:95 Toplam Diklofenak :78 Naproxen: 96 Ketoprofen :100 Ibuprofen: 90.9 Sulfadiazene:93.7 Ofloxacin: 100 Carbamazepin:96 Sulfamethazine:0 Tylosin:0	Dutta ve diğ ., 2014
Anaerobik arıtma+ Harici membran (AnMBR) Anaerobik bio-entrapped arıtma+ Harici membran (AnBEMR)	Kimyasal sentez atıksuyu KOİ: 15365 mg/L TN: 1422 mg/L TP: 5-9 mg/L AKM: 388 mg/L Klorür: 16134 mg/L TDS: 22168 mg/L TOC: 7624 mg/L Sülfat: 54 mg/L	UF Hollow-Fiber Modül		700	10.6-42.6	8.7-34	AnMBR'de KOİ: 14.7-42.5 AnBEMR'de KOİ: 36.7-50.8	Ng ve diğ., 2014

Tablo 2.7 (devam): İlaç endüstrisi atıksularının arıtımında AnMBR'nin kullanıldığı çalışmalar.

Proses tipi	Atıksu Özellikleri	Membran tipi	İşletme süresi (gün)	SRT (gün)	HRT (saat)	OLR (kgKOI/m^3.gün)	Giderim verimi (%)	Kaynak
AnMBR	KOİ:240 mg/L 38 adet seçilmiş ilaç aktif madde, pestisit, endokrin bozucu, kişisel bakım ürünü içeren sentetik atıksu	MF Hollow-Fiber Modül		30	6		23 adet madde: <50 9 adet madde: >90	Monsalvo ve diğ., 2014
Yukarı akışlı AnMBR	Evsel atıksudan ilaç aktif madde giderimi	MF	365	24.2-27.7	9.9–11.4		Abacavir Acyclovir Emtricitabine Lamivudine Carbamazepine Atenolol Metoprolol Propranolol Metoprolol acid : 88–100	McCurry ve diğ., 2014

Tablo 2.7'de verilen literatür araştırmalarını kısaca özetlersek: Dutta ve diğ. (2014) tarafından yapılan çalışmada AnMBR, iki fazlı anaerobik arıtmanın 2. adımı olarak kullanılmış ve evsel atıksudan ilaç aktif madde giderimi araştırılmıştır. AnMBR'ye membran kirlenmesini önleme amacıyla Toz Aktif Karbon (PAC) ilavesi yapılmıştır. İlaç aktif maddelerin çoğunun giderimi arıtımın 2. kademesinde artış göstermiştir. Bazı ilaç aktif maddelerinde ise 2 kademeli arıtma sonrasında giderim sağlanamamıştır. AnMBR'ye ilave edilen PAC'ın ilaç aktif madde giderimi üzerinde etkili olabileceği belirtilmiştir. Ng ve diğ. (2104) tarafından yapılan çalışmada anaerobik arıtmadan sonra harici membran sistemi

kullanılmıştır. AnMBR ve AnBMER sistemlerinde membran kirlenmesi izlenmiştir. Her iki sistemin performansı KOİ giderimi ile belirlenerek atıksuda bulunan ilaç aktif maddelerin giderimi değerlendirilmemiştir. Monsolvo ve diğ. (2014) tarafından yapılan çalışmada ise ilaç aktif madde, pestisit, endoksrin bozucu, kişisel bakım ürünü içeren sentetik atıksudan bu maddelerin AnMBR'de giderimleri izlenmiştir. Bazı ilaç aktif maddeleri yüksek oranda giderilirken (%95.2 Sulfamethoxazole; Metformin >%99) bazılarında ise hemen hemen hiç giderim elde edilememiştir (Carbamazepine %4.8; Diklofenak <%1). McCurry ve diğ. (2014) tarafından yapılan çalışmada yukarı akışlı AnMBR'de evsel atıksudan ilaç aktif madde giderimi araştırılmıştır. Anaerobik reaktörde membran kirlenmesini önlemek amaçlı GAC kullanılmıştır. Aktif karbonun ilaç aktif madde giderimine etkisi ise araştırılmamıştır.

Yapılan literatür araştırmalarından görüldüğü gibi ilaç aktif maddelerin AnMBR'de giderimi konusunda yapılmış 4 adet çalışma mevcuttur. Bu çalışmalara ait yayınların hepsi son 1 yılda yapılmıştır. Çalışmalardan yalnızca bir tanesi (Ng ve diğ., 2014) gerçek kimyasal sentez atıksuyu ile yapılmış olup sistem verimi KOİ ile izlenmiş ilaç aktif madde giderimi ise izlenmemiştir. Dikkat çeken diğer bir nokta da bu çalışmalarda membran kirlenme mekanizmalarının gerek modelleme çalışmaları gerek ise membranlarda kirlenmenin karakterize edildiği analizler ile açıklanmamış olmasıdır.

2.6. OZONLAMA

2.6.1. Ozonun Tarihçesi ve Kimyası

Ozon, kimyasal oksidasyon prosesleri arasında su arıtımında kullanılan en kuvvetli oksidandır. Suda çözündüğü takdirde, ozon çok sayıda organik bileşikle moleküler ozon şeklinde direkt reaksiyon ya da serbest radikal öğeleri gibi ikincil oksidanların formasyonuna dayalı direkt olmayan reaksiyon yoluyla tepkime verebilmektedir.

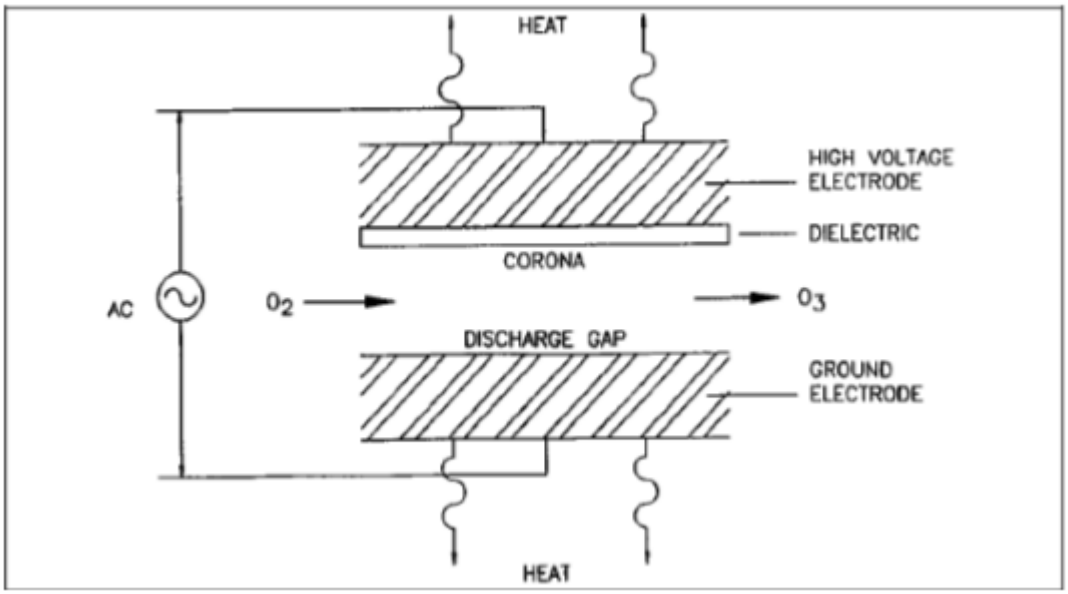
Ozonlama uygulaması, 1990'lı yılların başında içme suyu arıtımıyla başlamış; daha sonra da giderek yayılarak endüstriyel atıksu arıtımında da kullanılmaya başlanmıştır. Endüstriyel atıksu arıtımı alanında, büyük ölçekli tesisler ozonu marina sularının geri devrettirilmesi, metal son işlemleri endüstrisinde siyanür giderimi, elektronik maddelerin üretiminde yıkama

sularının yeniden kullanılması, tekstil boyama tesislerinden kaynaklanan atıksulardan renk ve yüzey madde giderimi, petrol rafinerisi atıksularından fenollerin veya hidrokarbonların parçalanması, çöp sızıntı sularından ve kimya endüstrisi atıksularından KOİ'nin giderilmesi amacıyla kullanmaktadır.

Ozon, oksijenin O_3 formundaki allotropudur. Redoks potansiyeli birçok maddeye göre yüksektir. Bu nedenden dolayı kuvvetli bir oksidan olarak aynı zamanda içme suyunda dezenfeksiyon amacıyla, organik madde kontrolünde etkin olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Normal sıcaklıkta kendine has bir kokusu ve mavimsi bir rengi vardır. Ancak düşük konsantrasyonlarda ve belli bir tabaka kalınlığının altında rengi fark edilmez (Balcıoğlu, 2013).

Ozonun kararsız bir madde olması nedeniyle taşınması ve depolanması mümkün olmamakta,bu yüzden ozonun kullanılacağı yerde üretilmesi gerekmektedir. Ozon üretiminde en çok elektrik akımı ile çalışan ozon jeneratörleri ve elektrolitik ozon jeneratörleri kullanılmaktadır. Bunlardan en çok kullanılan yöntem olan elektrik akımı ile çalışan ozon jeneratörleridir. Bunların çalışma prensibi, kuvvetli bir elektriksel alandan oksijence zengin bir gaz geçirilerek gerçekleştirilmesine dayanır. Yoğun enerji nedeniyle bazı oksijen molekülleri parçalanır ve oluşan oksijen atomları diğer oksijen molekülleriyle birleşerek 3 oksijen atomlu ozon molekülünü oluşturur (Balcıoğlu, 2013).

Ozon stabil bir molekül olmadığı için kullanılacağı sırada üretilmelidir. En yaygın ozon üretim yöntemi korona deşarjı olmakla birlikte, oksijen içeren gazın UV radyasyonuna maruz bırakılması ve elektrolitik reaksiyonla da üretilebilmektedir. Durgun elektrik deşarjı olarak bilinen korona deşarjı, dielektrik ve deşarj boşluğuyla ayrılmış iki elektrot arasından oksijen içeren gazın geçirilmesi esasına dayanır (Şekil 2.7). Elektrotlara voltaj uygulanarak elektron akımı sağlanmaktadır. Bu elektronlar oksijen moleküllerinin birleşerek ozonu oluşturması için gerekli enerjiyi sağlamaktadır (Teksoy, 2006).



Şekil 2.7: Ozon üretimi (USEPA, 1999).

Aşağıda saf ozonun ozonun özellikleri sıralanmıştır:

- Kimyasal formül O_3
- Molar ağırlığı 48 g/mol
- Kaynama noktası: -111,9 °C
- Ergime noktası: -192,7 °C
- Molar buharlaşma ısısı: 15,19 kJ/mol
- Kritik sıcaklık: -12,1 °C
- Kritik basınç: 55,73 bar
- Molar ısı kapasitesi (25 °C; 1,013 bar): 39,39 J/mol °C
- Yoğunluk (0 °C; 1,013 bar): 2,141 g/l
- Yoğunluk oranı (Hava=1): 1,66
- Suda çözünürlük (20 °C): 0,57 g/kg
- Redoks potansiyeli : +2,07 V
- Ozon suda ve organik çözücüler içinde çözünebilen, son derece reaktif bir oksitleyicidir.
- Ozon, endotermik bir reaksiyon ile oksijenden oluşur: $3\ O_2 \rightarrow 2\ O_3 + 142{,}3$ kJ/mol
- Ozon yanıcı değildir, ancak yüksek miktarlarda yanmayı teşvik edici özelliktedir.

- Ozon dayanıklı değildir ve oksijene parçalanmaya meyillidir. Bu parçalanma hızı; konsantrasyon, sıcaklık ve katalitik etki eden maddelere (azot oksitler, klor, metaller ve metaloksitler) bağlıdır. Oda sıcaklığında yarılanma süresi 20 ila 100 saat arasındadır, 300 °C'de ise saniyeler içinde oksijene dönüşmektedir.
- Hacimsel olarak %9,5'ten daha büyük ozon/oksijen veya ozon/hava karışımlarında ozon patlama şeklinde şiddetli reaksiyonlarla oksijene dönüşmektedir (Yılmaz, 2012).

Pratikte doğrudan ve dolaylı oksidasyon reaksiyonları bir arada oluşmakla birlikte sıcaklık, pH ve oksitlenen materyalin tipi gibi bazı faktörlere bağlı olarak bir çeşit reaksiyon daha baskın olarak gerçekleşmektedir. Ozonun parçalanma zincir mekanizması aşağıda verilmiştir (Karaalp, 2010);

- Başlatma adımı
  - $O_3 + OH^- \rightarrow O_2^{-\bullet} + HO_2^\bullet$ $k_1 = 70\ M^{-1}s^{-1}$
  - $HO_2^\bullet \leftrightarrow O_2^{-\bullet} + H^+$ pKa = 4,8

- Radikal zinciri
  - $O_3 + O_2^{-\bullet} \rightarrow O_3^{-\bullet} + O_2$ $k_2 = 1{,}6x109\ M^{-1}s^{-1}$

Ozon ve $O_2^{-\bullet}$ reaksiyonu sonucu ozonür anyon radikali ($O_3^{-\bullet}$) oluşur ve bu radikal hızlıca hidroksit radikaline bozunur.

- $O_3^{-\bullet} + H^+ \leftrightarrow HO_3^\bullet$ pKa = 6,2
- $HO_3^\bullet \rightarrow OH^\bullet + O_2$ $k3 = 1{,}1x108\ M^{-1}s^{-1}$
- $OH^\bullet + O_3 \rightarrow HO_4^\bullet$ $k4 = 2{,}0x109\ M^{-1}s^{-1}$
- $HO_4^\bullet \rightarrow O_2 + HO_2^\bullet$ $k5 = 2{,}8x104\ M^{-1}s^{-1}$

$HO_4^{\bullet}$ radikalinin oksijen ve perhidroksil radikaline bozunmasıyla zincir reaksiyonu yenide fonksiyonel gruplara sahip bazı organik maddeler $OH^{\bullet}$ radikali ile reaksiyona girerek organik radikaller oluşturabilmektedir.

- $H_2R + OH^{\bullet} \rightarrow HR^{\bullet} + H_2O$

Eğer ortamda oksijen varsa,

- $HR^{\bullet} + O_2 \rightarrow HRO_2^{\bullet}$
- $HRO_2^{\bullet} \rightarrow R + HO_2^{\bullet}$
- $HRO_2^{\bullet} \rightarrow RO + OH^{\bullet}$

OH^- iyonları tarafından başlatılan O_3'ün bozunması bir zincir reaksiyonuna yol verir ve sonuçta seçici olmayan $OH^{\bullet}$ radikalleri üretilir.

- Bitirme – son adım

- $OH^{\bullet} + CO_3^{-2} \rightarrow OH^- + CO_3^{-\bullet}$ $k6 = 4{,}2x108\ M^{-1}s^{-1}$
- $OH^{\bullet} + HCO_3^- \rightarrow OH^- + HCO_3^{\bullet}$ $k7 = 1{,}5x107\ M^{-1}s^{-1}$

Zincir reaksiyonunu sonlandıran bir başka reaksiyon ise iki radikalin reaksiyonudur.

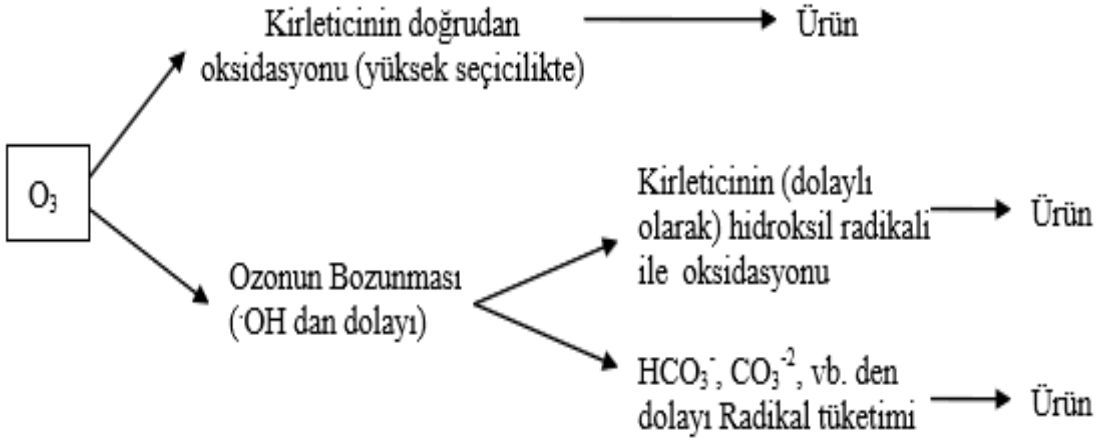
- $OH^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow O_2 + H_2O$ $k8 = 3{,}7x1010\ M^{-1}s^{-1}$

Gerçekleşen radikalik mekanizmanın net reaksiyonu aşağıdaki denklemle verebiliriz.

- $3O_3 + OH^- + H^+ \rightarrow 2OH^{\bullet} + 4O_2$ (Net reaksiyon)

Ozon gazı teorik olarak, organik ve inorganik maddeleri en üst oksidasyon kademesine okside edebilmesine rağmen moleküler seçicilik ve bozunma hızları önem taşımaktadır.

Ozon su içerisinde çözündüğü zaman iki yolla organik bileşiklerle reaksiyona girer: doğrudan moleküler ozon şeklinde veya dolaylı olarak serbest OH radikalleri olarak (Şekil 2.8) (Ünal, 2011).



Şekil 2.8: Ozonun sulu çözeltide gerçekleşen iki tip reaksiyonu (Ünal, 2011).

2.6.2. Ozonun Avantaj ve Dezavantajları

Ozon Kullanımının Avantajları

- Suda koku ve renk oluşturmaz.
- Yüksek oksidasyon gücü nedeniyle birkaç saniye gibi kısa bir sürede jermleri ve virüsleri öldürür.
- Sudaki rengi giderir, kötü tad ve kokuyu yok eder.
- Dezenfeksiyon sonrası sudaki oksijen miktarını arttırır.
- Kimyasal madde ilavesi gerektirmez.
- Demiri ve manganı yükseltgeyerek ortamdan uzaklaştırır.
- Organik maddelerle reaksiyon vererek ortamdan uzaklaştırır.
- Suda hızlı bozunarak uzaklaşır, böylece istenmeyen kalıntı oluşumuna neden olmaz.
- Koagülasyona yardımcı olur.
- Pek çok ham su üzerinde ön ozonlama ve/veya dahili ozonlama daha sonra kullanılacak klor ihtiyacını azaltır ve kararlı klor bileşikleri oluşmasını sağlar (Uzun, 2011).

Ozon Kullanımının Sınırlamaları

- Toksik etkiye neden olabilir.
- Ozonlama işlemi klorlama ile karşılaştırıldığında yüksek maliyetli bir işlemdir.
- Ozonlama sisteminin kurulumu nispeten zordur.
- Ozonun bazı organik maddelerle reaksiyonu sonucu istenmeyen aldehit ve ketonlar oluşabilir.
- Karasız olduğundan dağıtım sisteminde klorlama işlemi gerekebilir.
- Çözünürlüğü klordan daha az olduğundan özel karıştırıcılar gerekir.
- Bazı organik türler üzerinde etkili olmayabilir.
- Ozon kullanımı sonucu açığa çıkan organik maddeler mikroorganizma gelişmesine neden olabilir. Bu ise biyolojik aktif filtrasyon işlemi uygulanmazsa dağıtım sisteminde korozyon hızının artmasına neden olur.
- Kullanılan ozon, klor, monokloramin, klordioksit gibi diğer oksidantlarla reaksiyona girebilir.
- Ozon oksidasyonu sonucu demir ve mangan suda çözünmeyen bileşiklerine dönüşebilmekte ve bu bileşikleri gidermek için çöktürme veya filtrasyon gerekebilmektedir (Uzun, 2011).

2.6.3. Hibrit Ozonlama ve Biyolojik Arıtma Prosesleri

Biyolojik prosesler, farklı organik madde içeriğine sahip evsel veya endüstriyel atıksuların arıtımında kullanılan en yaygın yöntemlerdendir. Ancak, çok sayıda endüstriyel atıksu biyolojik olarak zor ayrışabilen ya da hiç ayrışamayan dayanıklı organik bileşikleri içermekte ve biyolojik arıtma kuvvetli atıksular için genellikle yetersiz kalabilmektedir. Çoğu zaman da biyolojik arıtma çıkışında deşarj limitlerinin üzerine çıkan organik madde içerikleri gözlemlenmektedir. Bu tür durumlarda, deşarj standartlarını sağlayabilmek amacıyla bazı önlemlerin alınması gerekebilmektedir. Biyolojik arıtmanın ileri oksidasyon prosesleri veya kimyasal arıtma gibi diğer proseslerle kombinasyonu ile deşarj standartları sağlanabilmektedir (Doğruel, 2006).

Ozonlama, kâğıt, kimya, ilaç, tekstil, gıda ve boya endüstrilerinden kaynaklanan kuvvetli atıksuların arıtımı için iyi bir alternatiftir. Ozonlama, genellikle biyolojik olarak ayrışamayan bileşiklerin (kısmi) oksidasyonu için uygun olmaktadır. Oksidasyon prosesi, biyolojik arıtma öncesi ön arıtma adımı olarak ya da inert KOİ'nin giderilmesi için bir son arıtma adımı olarak uygulanmaktadır. Kısmi oksidasyon sonucunda meydana gelen ürünlerin biyolojik olarak ayrışabilirliği artmakta ve biyolojik arıtma etkili hale gelmektedir (Doğruel, 2006).

Genellikle biyolojik parçalanabilirliği düşük olan maddeleri içeren kimya ve ilaç endüstrisi kaynaklı atıksular, alışılageldik bekletme süreleri içerisinde konvansiyonel biyolojik arıtma tesislerinde giderilememektedir. Seyreltme işlemi yönetmelikler çerçevesinde yasak olduğundan dolayı kanalizasyona ya da alıcı ortama deşarj öncesinde söz konusu bileşiklerin parçalanması gerekmektedir. Ozonlama ve peşinden uygulanacak biyolojik arıtma, bu tür atıksulara başarıyla uygulanabilmektedir (Chiron ve diğ., 2000).

3. MALZEME VE YÖNTEM

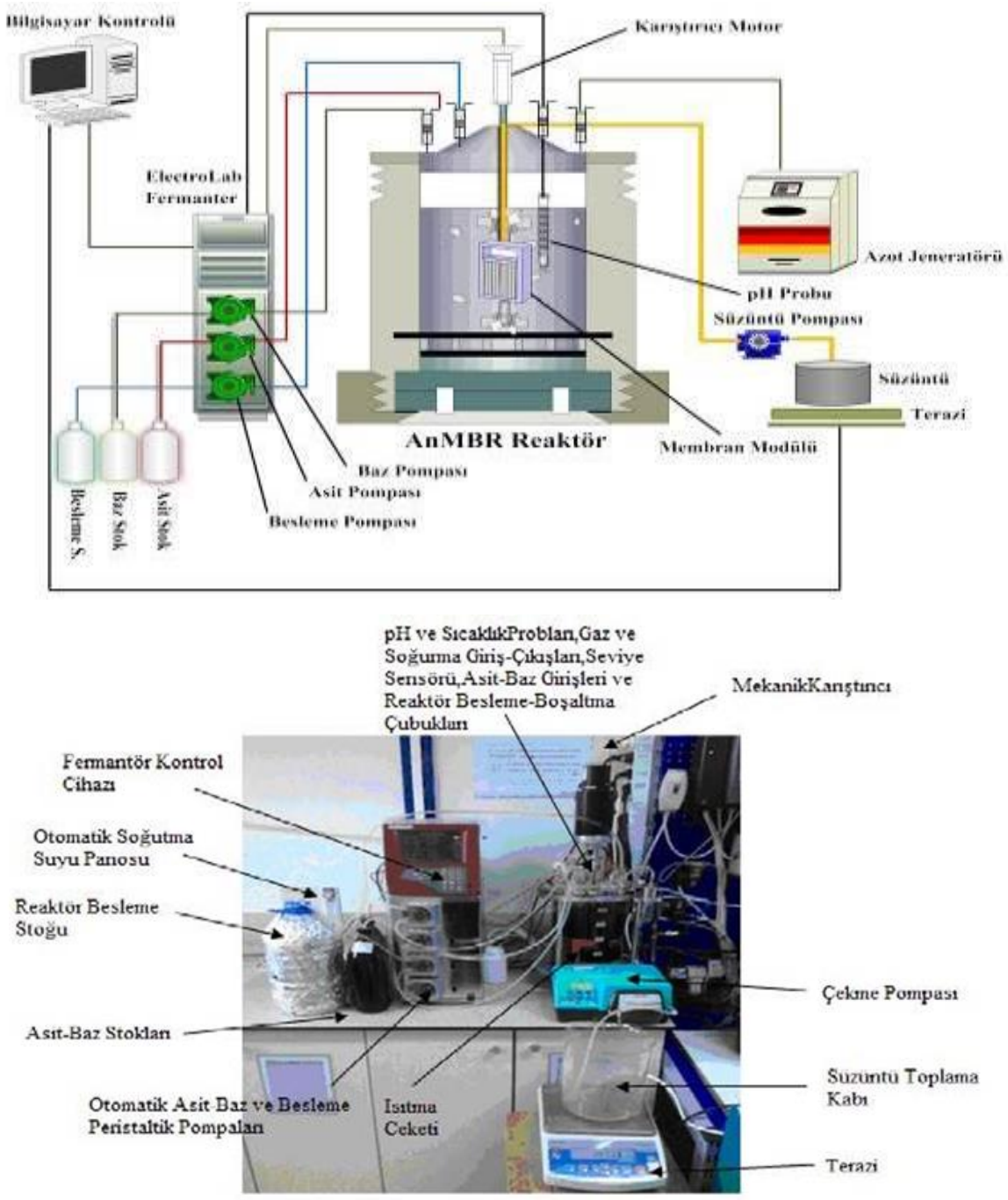
3.1. LABORATUVAR ÖLÇEKLİ AnMBR SİSTEMİ

Çalışmada kullanılan AnMBR sistemi İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Laboratuvarı'nda kurulmuş ve işletilmiştir. Sistem, otomatik zamanlayıcılar ve izleme sistemleri ile işletilmiştir.

AnMBR sistemi ELECTROLAB FERMAC 32O fermantörüdür. Şekil 3.1'de AnMBR sisteminin şematik şekli ve fotoğrafı verilmiştir. Reaktörün gövdesi kuvars camdır. Reaktörün üst kapak kısmı tamamen sızdırmazdır. Sistemde 1 adet pH probu, 1 adet termometre, 1 adet seviye sensörü, 4 adet dâhili peristaltik pompa, sıcaklık ceketi, soğutma kanalları ve karıştırıcı bulunmaktadır. Pompalar atıksuyun reaktöre beslenmesi, reaktörde pH değerini sabit tutmak (asit ve baz dozajı) ve reaktörden numune alınması amaçlı kullanılabilmektedir. Ölçülen tüm parametreler ekranda görülerek sistemin düzgün ve pratik şekilde kulanımı sağlanabilmektedir. Bir tuşla parametrelerin bütün fonksiyonlarına erişebilmektedir, çalışılması istenilen değerler ayarlanabilmektedir, elektrod kalibrasyonu yapabilmektedir, kontrol elementlerine ve alarma ulaşılabilmektedir. Reaktör 6.5 L iç hacme sahip olup deneylerde 4 L hacmi aktif olarak kullanılmıştır.

AnMBR sistemi, cam reaktör ve kontrol ünitesinden oluşmaktadır. Reaktör bakteriyolojik ve hücre kültürleri için uygundur. Sistemde mevcut kilitleme sistemi ile oluşabilecek titreşimler engellenebilmektedir. Reaktörde karıştırma işlemi, motor ve ucuna takılan pervaneler yardımı ile yapılmaktadır. Pervaneler ile kabın içindeki sıvı hızlı ve titreşimsiz bir şekilde karıştırılabilmektedir. İdeal karıştırma ortamını hazırlamak ve maksimum esnekliği sağlamak için pervanelerin yükseklikleri kolaylıkla ayarlanabilir veya pervaneler kolayca değiştirilebilmektedir. Karıştırma işlemini sağlayan pervane bir motor sürücü dahilince üretilmiştir ve harici bir sürücüye gerek duymamaktadır. Pervanelerin boyutları, türleri ve

yapılandırılmaları geniş yelpazeye sahiptir. Membran modülünün reaktöre yerleştirilmesi ve sabitlenmesi reaktör kapağına yaptırılan bir destek sistemi ile sağlanmıştır. Motor gücü düşük seviyelerde kullanılmaya da uygundur.



Şekil 3.1: Deneylerde kullanılan AnMBR sistemi.

Sistemlerde kullanılan Azot Jeneratörü (*Model:NG2081 Claind*) tedarikçi firma tarafından kurulumu yapılarak deneylerde kullanıma hazır hale getirilmiştir (Şekil 3.2). Cihaz PSA (azotu ayrılmış hava) kullanarak her türlü kullanım ve gereksinim için azot üretmektedir. Yüksek saflıktaki azot için ortam havası CMS (Carbon Moleclar Sieve) filtrelerinden geçirilerek içindeki oksijen, nem, karbondioksit ve diğer kirleticilerinden ayrılarak elde edilir. Sistem için gereken hava dahili yağsız kompresör tarafından üretilmektedir. Cihazın maksimum çıkış oranı: 800 mL/dak; Saflık oranı: % 99,999; Çıkış basınç (dahili kompresör ile): 4 bar olarak verilmiştir.



Şekil 3.2: Azot jeneratörü.

3.2. ÇALIŞMADA KULLANILAN MEMBRAN MODÜLÜ

Hollow-fiber modülünde kullanılan membran, toplam 36 adet fiber kullanılarak yüzey alanı 66 cm^2 olacak şekilde hazırlanmıştır. Membranlar U oluşturacak şekilde şekilde ikiye katlanmış ve uç kısımları birleştirilmiştir. Her fiberin uzunluğu yaklaşık 19,5 cm ve yarı çapı 0,0155 cm'dir. Mikrofiltrasyon (MF) membranı kullanılmıştır. Hollow fiber membran modülü Şekil 3.3'de gösterilmiştir. Membrana ait özellikler Tablo 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.3: Hollow-fiber membran modülü.

Tablo 3.1: Hollow-fiber membranının teknik özellikleri.

Ticari İsmi	P5S
Membran malzemesi	Polipropilen (PP)
Saf su akısı*	145 L/m^2.saat
Nominal por çapı	0.05 µm
Fiber dış çap/iç çap	310/240 µm
pH aralığı	2–11
Maks. sıcaklık	40°C

*Membranı hidrofilik duruma getirmek için membrandan etanol içeren (alkol/su: 1:1) su geçirilmiştir (30 dak). Membrandan tekrar saf su geçirilmesi ile (30 dak.) akı değeri bulunmuştur. 66 cm^2 membran yüzey alanına sahip membranda saf su akısı 35 ^{o}C'de tespit edilmiştir.

3.3. ÇALIŞMADA KULLANILAN ATIKSU VE ÇAMURUN KARAKTERİZASYONU

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

Tablo 3.2: İlaç atıksuyunun karakterizasyonu.

Parametre	**Atıksu 1***	**Atıksu 2** (Ozonlanmış)**
	1–390. gün	390–725. gün
pH	3.7-11.3	3.3-3.7
KOİ (mg/L)	20000-23000	16000
Cl^- (mg/L)	26000-27500	
NO_3-N (mg/L)	30-34	40
Orto–fosfat (mg/L)	0.5-2.2	1.2
SO_4^{-2} (mg/L)	4250-5600	6500-9600
SO_3^{-2} (mg/L)	3000-5250	20-125
Etodolak (mg/L)	50-215	17-85
Uçucu Yağ Asidi (UYA) (mg/L)	30-37	25
S (mg/L)	<1	<1
Na (mg/L)	1028-3354	6941
Ca (mg/L)	1.5-1.7	2.319
Ni (mg/L)	0.0065	1.804
Cu (mg/L)	0.15-0.6	11.3
Mg (mg/L)	0.1-0.26	0.184
Mn (mg/L)	0.012-0.15	0.205
Zn (mg/L)	0.02-0.15	0.294
Fe (mg/L)	0.002-0.65	2.551
Co (mg/L)	<1	<1

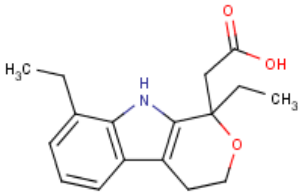
*Flat-sheet membran kullanıldı

**167 gün flat-sheet membran, 168 gün hollow-fiber membran kullanıldı

Ortamdaki ışık varlığında fotokimyasal reaksiyonlarla atıksu karakterizasyonu değişebileceğinden hava ve ışık almayan bir varilde +4ºC'de saklanarak deneylerde kullanılan atıksuyun karakteri korunmuştur. 300:5:1 (C:N:P) oranı için atıksuya NH_4Cl (N

kaynağı), KH_2PO_4 (P kaynağı) ve iz element (S, Ca, Zn, Mg, Co, Ni, Fe, Mn ve Cu) ilavesi yapılmıştır. Çalışmada kullanılan proses atıksuyu etodolak ilaç aktif maddesi üretimine ait olup çalışmalarda etodolak giderimi izlenmiştir. Etodolak ilaç aktif maddesinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 3.3'te verilmiştir.

Tablo 3.3: Etodolak ilaç aktif maddesinin kimyasal ve fiziksel özellikleri.

Molekül yapısı	
Kimyasal förmülü	$C_{17}H_{21}NO_3$
Kimyasal adı	1,8–Diethyl–1,3,4,9–tetrahydropyrano[3,4–b]indole–1–acetic acid
Molekül ağırlığı	287.36 g/mol
Suda çözünürlüğü	0.0392 mg/mL (20°C)
Kullanım amacı	antienflamatuvar, analjezik ve antipiretik

Deneysel çalışmalarda kullanılan granül yapıdaki aşı çamuru, İstanbul il sınırlarında bulunan bir bira fabrikasına ait tam ölçekli bir anaerobik arıtma tesisinden temin edilmiştir. BMP deneylerinde ve reaktörlerde bu aşı çamuru kullanılmıştır. Granül çamurda yapılan zeta potansiyeli, hidrofobisite, viskozite ve boyut dağılımı analiz sonuçları Tablo 3.4'te verilmiştir.

Tablo 3.4: Aşı çamurunun karakterizasyonu.

Parametre	**Değer**		
TKM (g/L)	175		
TUKM (g/L)	105		
Zeta Potansiyeli (mV)	–22.4		
Hidrofobisite (%)	36		
Viskozite (cP)	40		
Boyut Dağılımı (µm)	d_{10} =162.8	d_{50}=894	d_{90}=1488.2

3.4. DENEYSEL YÖNTEMLER

KOİ, Nitrat Azotu (NO_3-N), orto-fosfat, Toplam Katı Madde (TKM), Toplam Uçucu Katı Madde (TUKM), Sülfat, Sülfit ve Klorür Standard Metodlara göre yapılmıştır (APHA, 1998). KOİ tayini bölüm 5220 D' de belirtilen kolorimetrik closed reflux metoduyla, orto-fosfat tayini bölüm 4500-P B'de belirtilen kalay klorür metotla, TKM Metot 2540–B'de belirtilen gravimetrik metotla, TUKM 2540–E'de belirtilen gravimetrik metotla, sülfat 4500-SO_4^{2-}E'de belirtilen türbidimetrik metotla, sülfit 4500-SO_3^{-}(B)'de belirtilen iyodimetrik metotla ve klorür 4500-Cl^-B'de belirtilen titrimetrik metotla yapılmıştır. Nitrat azotu (NO_3-N) tayini Fotometrik olarak 1097130001 ürün kodlu Merck kiti ile yapılmıştır. UYA analizi, Agilent marka 6890 Model Gaz Kromatografi cihazıyla yapılmıştır. 0,22 mm por çaplı şırınga ucu filtre (millipore SLGV033NK) kullanılarak süzülmüş numuneler 1:9 oranında (numune:asit) %10'luk H_3PO_4 ile seyreltilerek cihaza enjekte edilmiştir. Atıksuda ağır metal analizleri, İ.Ü. İleri Analizler Laboratuvarı'nda ICP-MS cihazında yaptırılmıştır. Tüm kolorimetrik analizlerde PG Instruments T80 UV/VIS Model spektrofotometre kullanılmıştır.

3.4.1. Etodolak ve Metabolitleri

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

3.4.2. Biyolojik Metan Potansiyeli (BMP) Analizi

BMP analizi, aşı çamurunda karakterizasyonla birlikte sisteme verilecek OLR'yi tahmin etmek amacıyla yapılmıştır (Environment Agency, MBT Monitoring Guidelines, 2009). Deneyler 250 mL'lik BMP şişeleri ile çalkalamalı inkübatörde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.4). Deney şişelerine 50 mL anaerobik çamur ve 100 mL atıksu konulmuştur. Oluşacak biyogaz geriye kalan boşluk alanında toplanmıştır. Şişelere çamur ve atıksu numuneleri konulduktan sonra üst boşluk hacmindeki havayı uzaklaştırmak ve anaerobik koşulları sağlamak için şişe 10 dakika süreyle azot gazı ile havalandırılmıştır. Havalandırma sonrasında şişeler ağzı delikli kapak ve tıpa ile kapandıktan sonra 35°C sıcaklıkta çalkalamalı inkübatörde bekletilmiştir. Deney sırasında oluşan ve şişe boşluk hacminde biriken biyogazın

hacmi 5 gün aralıklarla ölçülmüştür. Ölçüm için şırınga iğnesi ile şişe boşluk hacmindeki biyogaz şırınga içerisinde aktarılmış ve oluşan biyogazın hacmi belirlenmiştir. Biyogaz ölçümü bitene kadar yapılacak ölçümlerden elde edilen her bir hacim değerlerinin toplanması ile oluşan toplam biyogaz hacmi hesaplanmıştır.



Şekil 3.4: Shaker içerisinde BMP deney düzeneği.

3.4.3. Zeta Potansiyeli

Zeta potansiyeli ölçümleri İstanbul Teknik Üniversitesi Ulusal Membran Teknolojileri Araştırma Merkezi'nde (MEM-TEK) yaptırılmıştır. Malvern Zeta Sizer Nano–ZS90 cihazı kullanılmıştır.

3.4.4. Boyut Dağılımı

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

3.4.5. Göreceli Hidrofobisite

Göreceli hidrofobisite analizi için MATH (Microbial Adhesion To Hydrocarbons) yöntemi kullanılmıştır (Rosenberg ve diğ., 1991). Bu yöntemde mikroorganizmaların yüzey

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

$$\text{Hidrofobisite (\%)} = (1 - OD_{son}/OD_{ilk}) \times 100 \qquad (3.1)$$

3.4.6. Viskozite

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

3.4.7. EPS Ekstraksiyonu

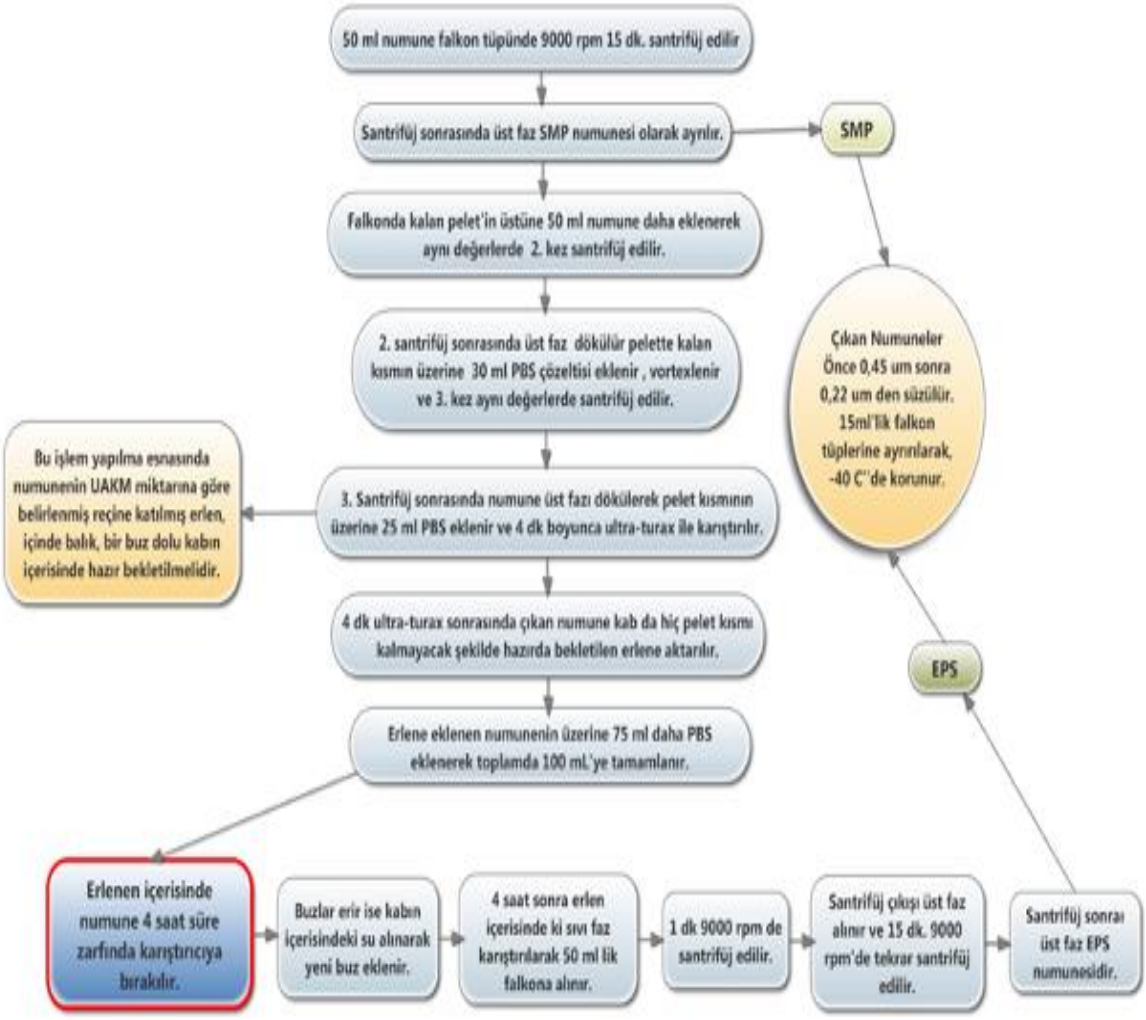
EPS ekstraksiyonunda Frolund ve diğ. (1996) tarafından önerilen, anaerobik granül çamur ile yapılan çalışmalarda en yaygın olarak kullanılan protokol kullanılmıştır. Prosedürde EPS'i ekstrakte edebilmek için DOWEX 50x8 katyon değiştirici reçine (Sigma Aldrich, kuvvetli asidik, Na^+ form, 20-50 mesh size) kullanılmıştır. Deney sonuçlarının karşılaştırılabilir olması için tüm deneylerde aynı ekipman kullanılmıştır. Tüm deneyler soğukta (erlen ve tüpler buz dolu bir kapta bekletilerek) gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon için gerekli numune aerobik periyot sonrası reaktörden toplanmıştır. 0.5 g UAKM'ye karşılık gelecek numune hacmi aynı gün anaerobik periyot sonrası reaktörde yapılan UAKM analizi sonucuna göre hesaplanmıştır. 0.5 g UAKM sağlayacak gerekli hacimdeki numune 50 ml falkon tübünde 9000 rpm'de santrifüj edilmiştir. Süpernatant, SMP olarak ayrılmıştır. Numune protein ve polisakkarid analizleri yapılana kadar -20°C'de saklanmıştır. Pelet, 30

mL Phosphate Buffer Saline (PBS) çözeltisinde vorteks kullanılarak süspanse edilmiştir. Kullanılan PBS çözeltisi Tablo 3.5'te verilmiştir. Bu adım yıkama adımıdır. Pelet süspanse edildikten sonra 9000 rpm'de 15 dakika santrifüj edilmiştir. Süpernatant dökülmüş hacim PBS ile 25 mL'ye tamamlanmıştır. 25 mL'ye tamamlanan numune ultra–turrax kullanılarak homojenize edilmiştir. Ultra–turrax hızı 1.seviyede tutulmuş homojenizasyon süresi 4 dakika seçilmiştir. Homojenizasyon sonrası numune içinde 35 gram yıkanmış, filtre edilmiş katyon değiştirici reçine bulunan 250 mL hacmindeki erlene aktarılmıştır. Ultra–turrax'ın mili üzerinde kalan biyokütlede toplanarak erlene aktarılmıştır. Erlendeki son hacim PBS ile 100 mL'ye tamamlanmış ve erlen alüminyum folyo ile kaplanarak magnetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiş ekstraksiyon başlatılmıştır. Ekstraksiyon süresi 4 saattir. Manyetik karıştırıcı 750 rpm'e ayarlanmıştır. 4 saat süresince buz miktarı kontrol edilmiş ve eridikçe takviye yapılmıştır. 4 saat sonunda erlen muhtevası 50 mL hacminde falkonlara aktarılmış 1 dakika 9000 rpm'de santrifüj edilmiştir. Bu santrifüj işlemi reçinenin uzaklaştırılması içindir. Toplanan süpernatant kalan biyokütleyi ayırmak için 9000 rpm'de 15 dakika santrifüj edilmiştir. Bu santrifüj sonrası protein ve polisakkarid analizleri için gerekli miktarda süpernatant toplanmış; örnekler protein ve karbonhidrat analizine kadar -20°C'de saklanmıştır. Şekil 3.5'te EPS ve SMP numunelerinin hazırlanma prosedürleri özetlenmiştir.

Tablo 3.5: Çalışmada kullanılan PBS çözeltisi içeriği.

Bileşen	**Konsantrasyon (g/L)**
$Na_3PO_4.12H_2O$	0.328
$NaH_2PO_4.H_2O$	0.552
NaCl	0.526
KCl	0.0746

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



Şekil 3.5: EPS ve SMP numunelerinin hazırlanması.

3.4.8. Protein Analizi

Protein konsantrasyonu, en yaygın olarak kullanılan Lowry yöntemiyle ölçülmüştür. Standart olarak sığır serum albumini kullanılmıştır (Lowry, 1951). Analiz öncesi gerekli reaktifler olan solüsyon A, B ve C, 2 N NaOH, 1 N Folin reaktifleri hazırlanır. Solüsyon A, B ve C destile suda sırasıyla %2 (w/v) Na_2CO_3, %1 (w/v) $CuSO_4.5H_2O$ ve %2 (w/v) sodyum potasyum tartarat içerir. Analiz esnasında solüsyon A, B ve C 100:1:1 (A:B:C) oranında karıştırılarak taze olarak kompleks reaktif hazırlanır. 1 N Folin reaktifi 1:1 oranında destile su ile hazırlanır. Standart eğri çiziminde kullanılmak üzere destile su ile 2 mg/mL protein (BSA, sığır serum albumini) içeren stok çözelti hazırlanır. Stok çözelti -20ºC'de saklanabilir. Standartlar, stok çözeltiyi destile suyla seyrelterek hazırlanır.

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

3.4.9. Karbonhidrat Analizi

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

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

3.4.10. Membran Üzerindeki Biyofilm Tabakasından EPS Ekstraksiyonu

Batık membran yüzeyindeki biyofilm tabakasında analiz yapılırken kek tabakasından belli miktarda su içeriği bilinen çamur tartılarak çözelti şişesine alınır ve üzerine 5 mL saf su eklenerek analize hazırlanır. 5 mL'lik çamur örnekleri ependorf tüplerine konularak askıda katıların giderilmesini sağlamak amacıyla 4000×g'de 4°C'de 10 dakika santrifüjlenir.

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

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

3.4.11. Temas Açısı Analizi

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

3.4.12. Taramalı Elektron Mikroskopu Analizi (SEM)

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

3.4.13. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT–IR) Analizi

Temiz ve kirli membranlarda FT−IR çalışmaları, Perkin Elmer Universal ATR Sampling Accessory FT–IR spektrometresinde gerçekleştirilmiştir.

3.4.14. Membran Yüzeyindeki Biyofilm Tabakasında Ağır Metal Analizi ve Numunelerin Hazırlanması

Ana (sodyum, kalsiyum, magnezyum) ve eser (baryum, stronsiyum, krom, bakır, kurşun, demir, nikel, çinko, kadmiyum, civa, kükürt) miktardaki katyonların analizleri İndüktif Eşlenmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizler için İTÜ Çevre Mühendisliği Bölümünde bulunan Perkin Elmer Optima DV 3000 ICP-OES cihazı kullanılmıştır. ICP analizlerinde kullanılmak üzere membran numunelerinden 1 cm^2'lik parçalar kesilmiştir. Kirli ve yüzeyi sıyrılmış membranların her birinden toplamda 1 cm^2'lik membran alınıp ekstraksiyon işlemi için hazırlanan 100'er mL'lik 0.8 M HNO_3 ve 0.1 M NaOH çözeltiler içerisine konulmuştur. Ekstraksiyonun daha verimli olması için membran parçaları ve çözeltiler 210 dakika boyunca ultrasonik banyo içerisinde bekletilmiştir. ICP analizinden önce kostik çözelti HNO_3 kullanılarak nötrlenmiştir. Numuneler 0.45 mikronluk filtrelerden süzülmüş ve ICP cihazında analiz edilmiştir.

3.4.15. Membran Yüzeyindeki Biyofilm Tabakasında Toplam Organik Karbon (TOK) Analizi

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

3.4.16. Elektrokinetik Analiz Deneyi

MEM-TEK bünyesinde yüzey karakterizasyonu amacıyla elektrokinetik analiz cihazı ile membranların zeta potansiyelleri ölçülmüştür. Ölçümler Anton Paar Surpaas cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.4.17. Membran Yüzeyindeki Biyofilm Tabakasında Konfokal Mikroskop Görüntüleme

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

3.4.18. Membranın Yüzey Pürüzlülüğü Tayini

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

3.5. AKI MODELLEME ÇALIŞMASI

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

$$J = \frac{1}{A}\frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P}{\mu . R_m} \tag{3.2}$$

Bu denklemde, *A* etkili membran alanı, dV/dt süzüntü akış hızı, Δ*P* membrandaki basınç farkı, μ süzüntü viskozitesi ve R_m membran direncidir. Proje kapsamında yürütülecek çalışmalardan elde edilen akılar, aşağıda verilen akı denklemi kullanılarak modellenmiştir.

$$J = \left[\left(\mu \cdot R_M / \Delta P \right)^2 + \left(2 \cdot C_b \cdot \alpha \cdot \mu / \Delta P \right) \cdot t \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.3)$$

Yukarıdaki denklemde, R_M membran direnci, C_b besleme konsantrasyonu ve α spesifik kek direncidir. Bu denklem, $J = (a + b \cdot t)^{-(1/2)}$ yapısında olup, model katsayıları (*a* ve *b*), zamana karşı deneysel *J* verilerinin lineer olmayan eğriye uyarlaması yapılarak belirlenmiştir. Regresyon hesaplamaları, *SIGMAPLOT (Systat Software, Inc.)* yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deney ve model sonuçları arasındaki uyumluluk, korelasyon (r^2) ve hata (RMSE, root mean squared error) değerleri üzerinden ilişkilendirilmiştir. Membran kirlenmesi için temel gösterge olarak, Uyarlanmış Kirlenme Endeksi (MFI, modified fouling index) terimi kullanılmış olup MFI, denklemden elde edilen *b* katsayısının çeyrek değerine eşittir. Membran üzerinde oluşan jel tabakası için kirlenme göstergesi olarak da, akış sebebiyle jel tabakasının hidrodinamik direnci (α, spesifik kek direnci) değerleri dikkate alınmıştır. Akı azalması analizlerin kullanılan membran gözenek tıkanması ve adsorpsiyon ve adsorpsiyon–membran gözenek tıkanması modellerine ait denklemler aşağıda Tablo 3.6 ve 3.7 de verilmiştir.

Tablo 3.6: Akı azalması analizindeki amprik membran gözenek tıkanması modelleri.

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

Tablo 3.7: Akı azalması analizindeki adsorpsiyon ve adsorpsiyon–membran gözenek tıkanması modelleri.

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

3.6. POLİMERAZ ZİNCİR REAKSİYONU-REAL TIME PCR ANALİZİ

Tez kapsamında Real-time PCR ile sistemdeki spesifik bakteri türlerinin belirlenmesi hedeflenmektedir. Numunelerin DNA ekstraksiyonları gerçekleştirilerek, PicoGreen yöntemi ile DNA konsantrasyonları belirlenmiş, Real-time PCR çalışmaları optimize edilmiş ve miktarsal tayin için örnek kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur.

Alınan numunelerden ilk olarak nükleik asitler ekstre edilmiştir. Numuneler santrifüj edilip konsantre hale getirildikten sonra FASTPREP-24 cihazı ile seramik boncuklar kullanılarak 20 sn süreyle 4 m/s hızla mekanik olarak dağıtılmıştır. Mekanik parçalamadan sonra ortaya çıkan DNA, FastDNA SPIN Kit (Q-BIOgene) prosedürüne uygun olarak saflaştırılmıştır. Saflaştırma prosedürü üretici tavsiyelerinde yapılan birkaç değişiklik ile uygulanmıştır (Mertoğlu ve diğ., 2008). Ekstre edilen DNA'lar daha sonraki analizlerde kullanılmak üzere -20°C'de saklanmıştır. Alınan numunelerdeki DNA konsantrasyonları Quant-iT™ PicoGreen dsDNA Reagent Kit (Moleküler Problar) kullanılarak üreticinin talimatlarında yapılan bir kaç değişiklik ile gerçekleştirilmiştir (Yapsaklı ve diğ., 2011). Stok PicoGreen boyası 1/80 yerine 1/200 oranında 1xTE solüsyonu içinde seyreltilmiştir. LightCycler kapiler tüpler içinde ekstre edilmiş 10 µL DNA ile seyreltilen 10 µL PicoGreen boyası karıştırılmıştır. PicoGreen yöntemi floresan bir boya olan PicoGreen'in seçici olarak çift zincirli DNA'ya bağlanması esasına dayanır. Bu yöntemin klasik UV-Spektrofotometrik

ölçümüne göre en önemli avantajı RNA gibi tek sarmal yapıların yapabileceği girişimin bertaraf edilmesidir. PicoGreen yönteminde önceden hazırlanmış kontrol DNA standartları ile DNA konsantrasyonu tespit edilmiştir. Çalışmamızda DNA konsantrasyonları PicoGreen yöntemi ile Real-time PCR (Lightcycler, Roche) cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Kalibrasyon için TE tampon solüsyonu kullanılarak 50 ile 2000 ng/mL arasında değişen lambda DNA standartları hazırlanmıştır. Her numune için miktar tespiti 3'er defa tekrarlanmıştır.

PCR, nükleik asitin çoğaltılması amacıyla kullanılan bir yöntemdir. PCR ile çok az miktardaki nükleik asidin hücre dışında birkaç saat gibi kısa bir sürede çoğaltılması sağlanmaktadır. PCR sırasında primer spesifik hedef dizileri kullanılarak nükleik asitin sadece istenilen bölgeleri kopyalanabilmektedir. Böylece türe özgü primerler kullanılarak numunenin içersindeki sadece o türe ait DNA parçaları çoğaltılabilmektedir. Sonuçta ekstre edilen az miktardaki DNA takip eden deneylerde kullanılabilecek miktara ulaşacaktır. PCR üç ana aşamadan oluşmaktadır. İlk aşama olan denatürasyonda DNA'nın çift sarmalı 92–95°C'de birbirinden ayrılmaktadır. Daha sonra annealing (bağlanma) aşamasında ise 45–65°C'de primerin DNA'nın tek sarmalındaki hedef bölgelere bağlanması sağlanmaktadır. Son aşama extension (uzama) aşamasıdır. Bu aşamada Taq-DNA-Polimeraz enzimi yardımıyla DNA'nın tek sarmalına bağlanan primerlerin DNA'nın nükleotit dizisinin tamamlayıcısı olarak uzatılmasıdır. Bu işlem optimum 72°C'de gerçekleşir. Bir PCR bu üç aşamanın yaklaşık 30–45 kez tekrarlanmasından oluşmaktadır. PCR'ın kaç döngüden oluşacağı, her bir aşamanın hangi sıcaklıkta ve ne kadar sürede gerçekleşeceği çoğaltılacak olan numune ve çoğaltılmak istenen DNA bölgesi için optimize edilmektedir. Klasik PCR deneyleri, Real-time PCR için gerekli standart DNA parçalarını oluşturmak için kullanılmıştır. Tüm PCR amplifikasyonları Progene thermocycler (Techne, Cambridge, UK) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Standart DNA parçalarının hazırlanmasında literatürde genelde saf kültürler veya klonlama numuneleri kullanılmaktadır. Projemiz kapsamında klasik PCR sonrası agaroz jelden kesip alınan DNA parçaları standart DNA eğrilerinin oluşturulmasında kullanılmıştır.

Mikroorganizmaların standart PCR yöntemiyle yapılan tanılarıyla, kesin sonuçlar elde edilebilir olmasına rağmen, gerek PCR programının uzun sürede gerçekleşmesi gerekse işlem bitiminde örneklerin agaroz jelde yürütülmesi ve ethidium bromürle boyanıp UV altında görüntülenmesi problemler yaratmaktadır. Diğer klasik testlere göre daha kısa sürede kesin sonuçlar elde edilebilen gelişmiş PCR yöntemi, real-time PCR, DNA amplifikasyon sonuçlarının gerçek zamanlı olarak monitörden izlenebilmesini sağlamaktadır. Ayrıca deney sırasında DNA çoğalırken oluşabilecek bir kontaminasyon veya deneyin başarısızlığı halinde uzun süre beklemek yerine program hemen durdurulabilmektedir. Bu sayede başarısız deneyler için gereksiz zaman kaybından tasarruf edilir.

Real-time PCR deneyinin prosedürü üreticinin talimatları doğrultusunda, LightCycler (Roche, Almanya) cihazında FastStart DNA Master SYBR Green I kit (Roche) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. PCR reaksiyonu için aşağıdaki program kullanılmıştır: İlk aşama olan denatürasyonda DNA'nın çift sarmalı 10 dakika boyunca 95°C'de birbirinden ayrılır ve daha sonra 40 döngülük amplifikasyon; denatürasyon (10 s boyunca 95°C), annealing (bağlanma) (10 s boyunca 57°C) ve ekstensiyon (uzama) (45 s boyunca 72°C) gerçekleşir. Sıcaklık geçiş oranları 20°C/saniye olarak ayarlanmıştır. Tüplere konan 20 µl PCR solüsyonu; 2 µL 10x Mastermix (Roche); 2 µL 25 mM $MgCl_2$; 1,25'er µM reverse ve forward primerleri saf sudan (dH_2O) ve 2 µL 10 kat seyreltilmiş DNA'dan oluşmaktadır. Tüm PCR çalışmalarında, mümkün olabilecek spesifik olmayan amplifikasyon oluşumlarını tespit etmek için kontrol grupları kullanılmıştır. SYBR-Green I boyası kullanılarak gerçekleşen amplifikasyonu takiben, erime eğrisi, sıcaklığın 65°C'den 95°C'ye kadar kademeli olarak 0.1°C/saniye artırılmasıyla elde edilmiştir. Çalışmanın her bir aşaması bilgisayar yoluyla takip edilmiş ve elde edilen veriler LightCycler Software 4 programı ile analiz edilmiştir.

Real-time çalışmalarının en önemli özelliği olan miktarsal tayin için öncelikle spesifik genlerin kalibrasyon eğrilerinin bilinmesi gerekmektedir. Önceden saflaştırılıp miktarı bilinen bir genin bir seri seyreltme ile real time PCR'da çoğaltılarak uygulanması sonucunda her bir gen için kalibrasyon eğrileri. Bu eğrilerin hazırlanmasında literatürde genelde saf kültürler veya klonlama numuneleri kullanılmaktadır.

3.7. FISH ANALİZİ

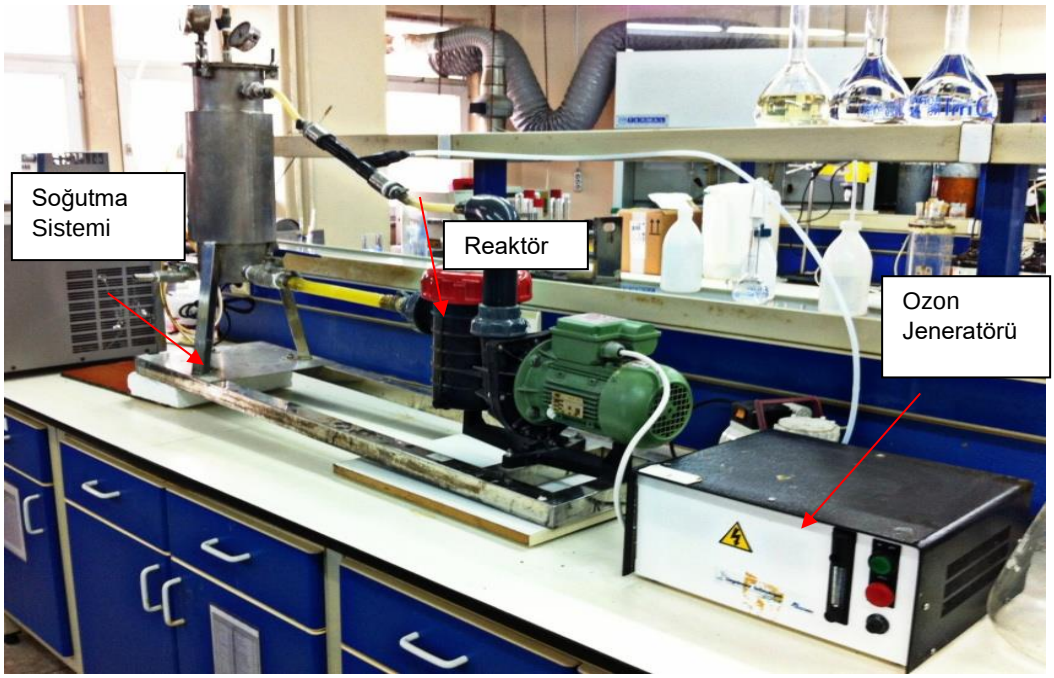
Analizler, Marmara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Biyomühendislik Bölümü Moleküler Ekoloji Laboratuarı'nda yapılmıştır. FISH analizinde Cy3 boyaları ile bağlanmış, 16S-rRNA genleri her bir numune için dizayn edilmiş oligonükleotit problar kullanılmıştır.

Farklı tarihlerde alınan çamur numunelerinde önce DAPI boyama ile mikroorganizmaların tümü görüntülenmiş, daha sonra oligonükleotit sülfat indirgeyen bakteriler (SRB) 385 probu (dizisi: CGG CGT CGC TGC GTC AGG) kullanılarak SRB türleri ait bakteri ve alt türlere ait görüntüler elde edilmiştir. Alınan numuneler deney aşamalarına kadar derin dondurucuda (-20°C) muhafaza edilmiştir. FISH çalışmalarında, reaktörlerden alınan numuneler bir gece boyunca 4°C'de, %4 paraformaldehit ile fikse edilmiştir. Fikse edilip bekletilen numuneler, hibridizasyon aşamasında kullanılmak üzere jelatin kaplı 10 gözlü teflon lamlara transfer edilmiştir. Daha sonra lamlar sırayla %50, 80, 100'lük etanol içinde 3'er dakikalık susuzlaştırma işlemine tabi tutulmuş ve kurumaya bırakılmıştır. Hibridizasyon, fikse edilmiş numunelerin transfer edildiği lamlar ile hibridizasyon solüsyonu (0.9 M NaCl, 20 mM Tris/HCl pH 8.0, %0.01 SDS ve farklı konsantrasyonlarda formamide) içinde bulunan floresan boyalı oligonükleotit prob kullanılarak, 46°C'lik inkübatörde gerçekleştirilmiştir. Hedef hücrelerdeki RNA dizinleriyle uyuşmayan fazla problar, yıkama aşamasında hücre içinden temizlenmiştir. Bütün DNA'ları tespit etmek amacıyla, yıkama işlemi sonrasında lamlar DAPI (4,6-diamidino-2-phenylindole) kimyasalı ile boyanmış, böylece bütün mikroorganizmalar floresan mikroskop altında görüntülenebilmiştir. Floresan boyanın şiddetini korumak amacıyla, görüntülenme öncesinde lamlar Vectashield (Vector Laboratories) ile kaplanmıştır. Mikroorganizmalar Leica DM-LB floresan mikroskop kullanılarak görüntülenmiş ve görüntüler Leica DC350F dijital fotoğraf makinesiyle kaydedilerek incelenmiştir

3.8. OZONLAMA PROSESİ

Ozonun atıksu ile temas ettiği paslanmaz çelik reaktör 5 L'lik hacimde tasarlanmış olup efektif su hacmi seviyesinden pompa basıncı ile yukarıdan emilip aşağıdan reaktore sirküle edilen borulama sistemine sahiptir. Reaktör üzerinde oluşacak boş gazların tahliye edildiği

bir delik ve kapalı klepsler mevcuttur. Atıksu için bir filtre düzeneği ve teflon–PVC karışımlı reaktör bağlantıları ile ozon jeneratöründen gelen ozonun suya enjeksiyonunu sağlayan bir enjektor memesi bulunmaktadır. Bu nedenle ozon enjeksiyonlu reaktör olarak adlandırılmaktadır (Şekil 3.6). Borulama düzeninde sudan örnek almak icin örnekleme musluğu ve gerek yıkama gerekse tahliye için boşaltım musluğu bulunmaktadır.



Şekil 3.6: Ozon reaktörü ve soğutma ünitesi.

Bir atıksuyun ozonlanmasında aşağıdaki hesaplama yöntemleri ile değerlendirmeye ulaşılabilir. Giriş akımındaki O_3 gazının miktarı, atıksuya temas etmeden önce jeneratörden gelen O_3 akım hızının geçirildiği yıkama şişelerinden elde edilen ölçüm sonucu ile hesaplanır.

1. Giriş O_3 gazı miktarı: 0.1 N Na2S2O3 ml/0.417 = mg O_3 (1 ml 0.1N $Na_2S_2O_3$ 2,4 mg O_3 a eşdeğerdir)

2. Giriş gaz akımındaki O_3 konsantrasyonu = giriş O_3 gazı miktarı mg / Σ gaz hacmi, (L)

3. Uygulanan ΣO_3 miktarı, mg O_3 miktarı = ΣO_3 konsantrasyonu, (mg O_3/L) x Σ gaz hacmi, (L)

4. Harcanan O_3 icin verim hesabı:

a) kalan ΣO_3, mg = yıkama şişesi 1, (mg) + yıkama şişesi 2, (mg)

b) uygulanan ΣO_3, mg = 3. adımda hesaplanan

c) Harcanan O_3 verimi : Harcanan O_3 yüzdesi = (Uygulanan ΣO_3 – kalan ΣO3) / Uygulanan ΣO3

5. Atıksuya kullanılan O_3 konsantrasyonu :

a) Kullanılan O_3 miktarı, (mg) = uygulanan ΣO_3 - kalan ΣO_3

b) Toplam atıksu hacmi, (L)

c) Kullanılan O_3 konsantrasyonu, (mg/L) = kullanılan O_3, (mg) / atıksu hacmi, (L)

6. Ozon dozu :

a) Toplam kullanılan titrant miktarı, (mL) = 1. Yıkama şişesi icin titrant miktarı, (mL) + 2. Yıkama şişesi icin titrant miktarı, (mL)

b) 1 ml’ lik 0.1 N $Na_2S_2O_3$, 2.4 mg ozona eşdeğerdir.

c) Ozon dozu, mg/dk = Σ kullanılan titrant miktarı, ml x $Na_2S_2O_3$ normalitesi x 2400 / ozonlama suresi, dk.

Ham atıksu, 2 g/h ozon dozunda 50–60 dakika süre ile ozonlanmıştır. Ozonlama sonrası KOİ değeri atıksularda 16000 mg/L ye düşmüştür. Ozonlanmış atıksu hiçbir seyreltme yapılmadan reaktöre verilmiştir.

4. BULGULAR

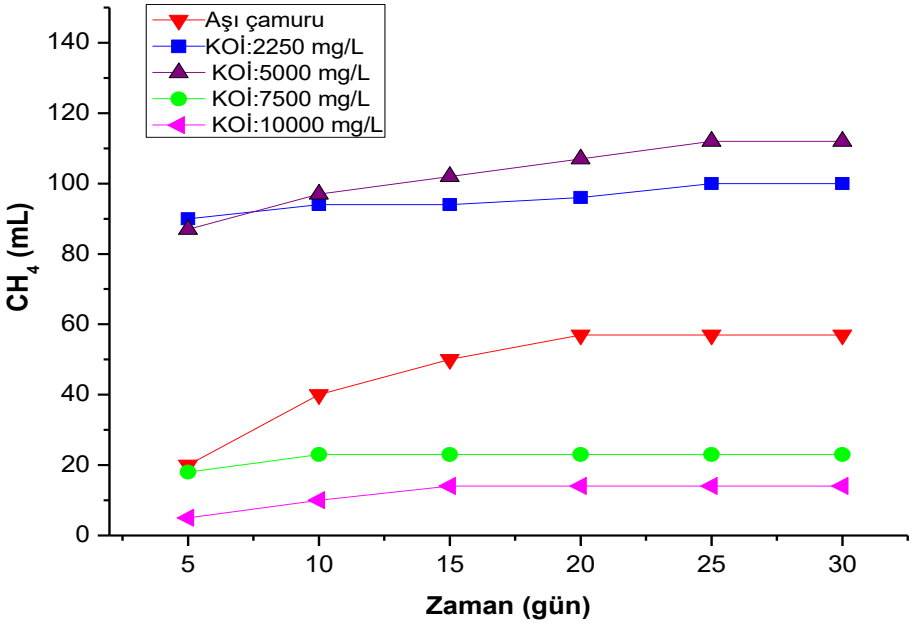
4.1. BMP DENEYİ

AnMBR'de kullanılan anaerobik aşı çamurları ile BMP deneyleri yapılmıştır. BMP deneyleri 250 mL'lik şişelerde gerçekleştirilmiştir. Deney şişelerine 50 mL anaerobik çamur ve 100 mL atıksu konulmuştur. Oluşan biyogaz, geriye kalan boşluk alanında toplanmıştır. Deneyde izlenen hesaplamalar aşağıda ayrıca verilmiştir.

Şişelere çamur ve atıksu numuneleri konulduktan sonra üst boşluk hacmindeki havayı uzaklaştırmak ve anaerobik koşulları sağlamak için şişe 10 dakika süreyle azot gazı ile havalandırılmıştır. Havalandırma sonrasında şişeler ağzı delikli kapak ve tıpa ile kapatıldıktan sonra 35°C sıcaklıkta sabit hızlı karıştırıcıda (100 rpm) bekletilmiştir. Deney sırasında oluşan ve şişe boşluk hacminde biriken biyogazın hacmi 5 gün aralıklarla şırınga yöntemi ile ölçülmüştür. Ölçüm sırasında şişe ağzındaki tıpa, şırınga iğnesi ile delinerek şişe boşluk hacmindeki biyogaz şırınga içerisine aktarılmış ve oluşan biyogazın hacmi belirlenmiştir. Biyogaz ölçümü bitene kadar yapılacak ölçümlerden elde edilen her bir hacim değerlerinin kümülatif toplanması ile oluşan toplam biyogaz hacmi bulunmuştur.

BMP Deneyi Hesaplamaları: BMP deneyi için anaerobik çamurun temin edildiği bira fabrikasından ham atıksu alınmış ve KOİ değeri 2250 mg/L olarak bulunmuştur. Bu değerden yola çıkılarak ilaç atıksuyu ile KOİ: 2250 mg/L, 5000 mg/L, 7500 mg/L ve 10000 mg/L değerlerinde 50 mL numuneler hazırlanmıştır. 50 mL anaerobik çamur ve toplamda 100 mL olacak şekilde, belirlenen KOİ değerlerini elde etmek için uygun miktarda atıksu ve seyreltme suyu 250 mL lik şişelere konulmuştur. Seyreltme suları 300:5:1 (C:N:P) oranına göre çalışılan KOİ değerine uygun olacak şekilde NH_4Cl ve KH_2PO_4 ilave edilerek hazırlanmıştır. Seyreltme sularına ayrıca tampon amaçlı Na_2CO_3 ve iz elementler (S, Ca, Zn, Mg, Co, Ni, Fe, Mn ve Cu) ilave edilmiştir.

Anaerobik aşı çamurunda mevcut substratın neden olduğu gaz üretimini belirlemek amacıyla kontrol deneyleri yapılmıştır (KOİ: 5000 mg/L için hazırlanan seyreltme suyu ile atıksu ilavesiz). Ayrıca bira atıksuyu ile de BMP deneyi yapılarak aşı çamurunun iki farklı atıksuda (KOİ: 2250 mg/L) gaz üretimi izlenmiştir. Tüm deneyler 30 gün yürütülmüştür. Şekil 4.1'de zamana karşı gaz üretim değerleri ve Tablo 4.1'de 30 gün sonunda numunelerde ölçülen KOİ değerleri verilmiştir.



Şekil 4.1: BMP deneyinde elde edilen gaz hacmi.

Şekil 4.1'de görüldüğü gibi en yüksek gaz üretimi bira atıksuyu ile sağlanmıştır. Farklı KOİ değerlerinde hazırlanan ilaç atıksularında ise 5000 mg/L KOİ değerinde gaz hacmi en yüksek olarak belirlenmiştir. 2250 mg/L KOİ'ye sahip numunede ilk 10 günde gaz üretimi meydana gelmiş daha sonraki günlerde üretim olmamıştır. Aşı çamurunda üretilen gaz hacmi dikkate alındığında 7500 mg/L ve 10000 mg/L KOİ'ye sahip ilaç atıksularında gaz üretimi elde edilememiştir.

BMP deneyinde sonuç olarak; 2250 mg/L KOİ ile başlanan bira atıksuyu, 2250 mg/L KOİ ile başlanan ilaç atıksuyu ve 5000 mg/L KOİ ile başlanan ilaç atıksuyunda 5. gün sonunda ölçülen gaz debilerinin yakın olması ve deney süresince gaz üretiminin benzer olması; ilaç atıksuyunun 5000 mg/L KOİ ya da buna karşılık gelen OLR değerine kadar arıtılabileceği

sonucuna varılmıştır. İkinci önemli bulgu, 7500 ve 10000 mg/L KOİ ile işletilen BMP deneylerinde gaz üretiminin az olması, bu KOİ oranlarına tek kademeli anaerobik sistemlerde çıkılamayacağını göstermiştir.

Tablo 4.1: BMP deneyinde 30. günde numunelerin KOİ değerleri.

Numune	**30. günde KOİ değerleri**
Anaerobik aşı çamuru	310
KOİ: 2250 mg/L	660
KOİ: 5000 mg/L	800
KOİ: 7500 mg/L	5650
KOİ: 10000 mg/L	7450

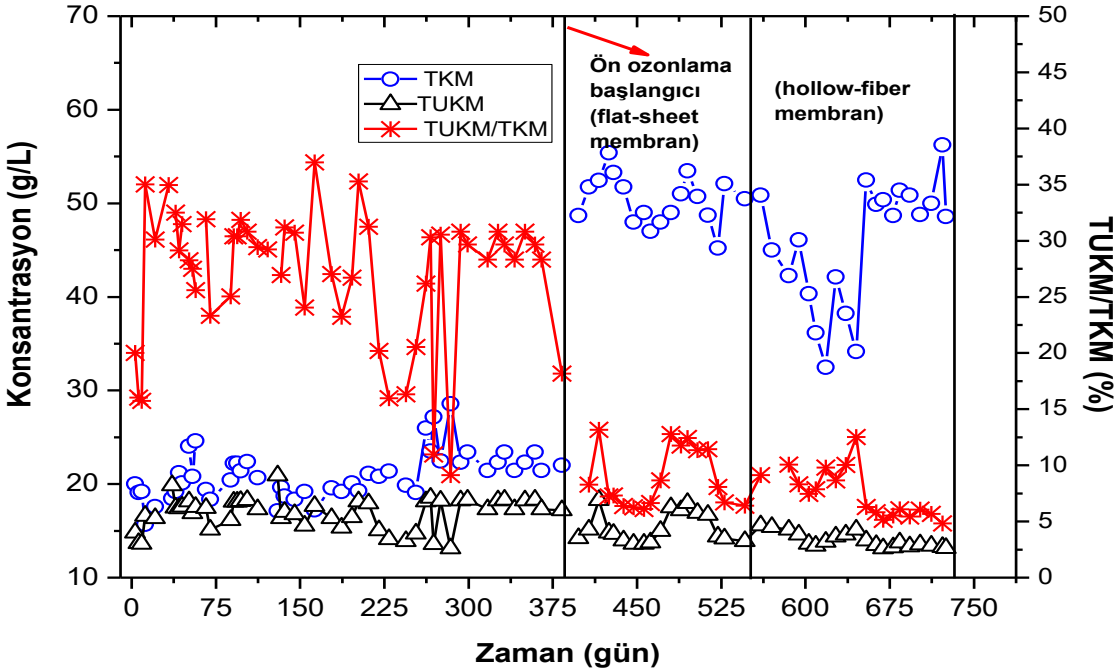
4.2. AnMBR DENEYLERİ

AnMBR sistemi 6.5 L iç hacme sahip olup deneylerde 4 L hacmi aktif olarak kullanılmıştır. AnMBR'de literatürdeki TKM konsantrasyonlarına uygun bir değer seçilmiştir (TKM: 20 g/L). Deneyler, pH:7-7.5, Sıcaklık: 35°C'de yürütülmüştür. AnMBR sistemi toplam 725 gün süre ile işletilmiştir.

AnMBR sistemi 2500 mg/L (39 gün), 5000 mg/L (115 gün), 7500 mg/L (84gün), 10000 mg/L (67 gün) ve 15000 mg/L (85 gün) giriş KOİ değerlerinde toplam 390 gün işletilmiştir. 390. günde KOİ 15000 mg/L'de başlayan sülfit inhibisyonunu engellemek amaçlı reaktör ön ozonlanmış ilaç atıksuyu ile beslenmiştir. 557. günden sonra aynı deney şartlarında (ön ozonlama+AnMBR) AnMBR sistemine hollow-fiber modül takılmış ve modül tipinin sistem performansına etkisi incelenmiştir. Sistem hollow-fiber membran modülü ile 168 gün işletilmiştir.

4.2.1. AnMBR'de TKM ve TUKM Değişimi

AnMBR'de TKM ve TUKM konsantrasyonları değişimi Şekil 4.2'de verilmiştir.



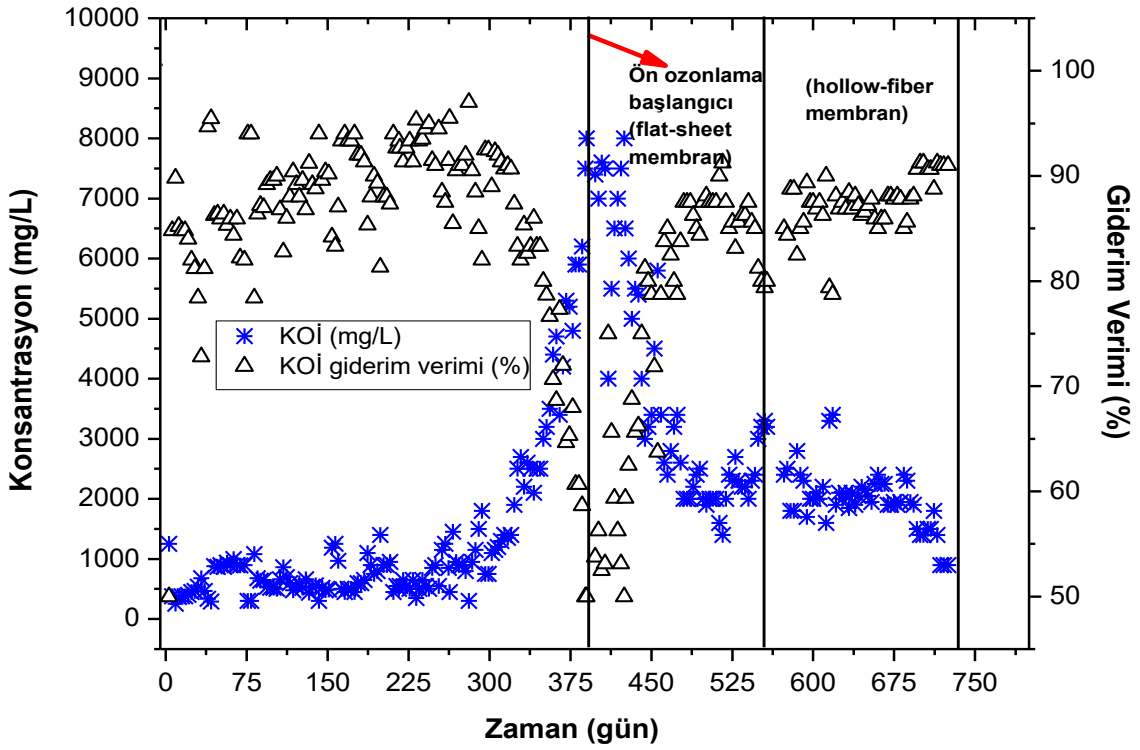
Şekil 4.2: AnMBR'de TKM ve TUKM konsantrasyonu değişimi.

Şekilde görüldüğü üzere 2500 mg/L KOİ'de yüklemenin yapıldığı ilk 36 gün TKM konsantrasyonu fazla bir değişim göstermemiştir. TUKM/TKM oranı ise %20'lerden % 40'a kadar çıkmıştır. KOİ 5000 mg/L ve 7500 mg/L ile yapılan işletme sürelerinde de TKM 19-21 g/L ve TUKM 5.5-7 g/L arasında değişim göstermiştir. TUKM/TKM oranı tüm işletim boyunca yaklaşık olarak %30-35 arasında olmuştur. KOİ 10000 mg/L ile yapılan yüklemeye kadar TUKM/TKM oranı ortalama %30 civarında kalmıştır. KOİ 10000 mg/L ile besleme başlangıcında TUKM/TKM oranında azalma gözlenmiş, bu organik yüklemenin bittiği 305. gün sonunda bu oran tekrar %30'da sabitlenmiştir. 15000 mg/L KOİ ile başlanan besleme süresince ise TKM hemen hemen sabit kalmıştır (22-23 g/L). 15000 mg/L KOİ ile besleme süresince çamurun granül yapısında da bozulmalar gözlenmiştir. Ozonlama sonrası KOİ 16000 mg/L ile yapılan yükleme süresince TUKM/TKM oranı %6-12 arasında kalmıştır. TKM değeri 47-50 g/L seviyelerine çıkmıştır. TUKM/TKM oranı zamanla azalmış ve işletmenin sonlarında %4.5'da sabitlenmiştir. Ozonlamanın TUKM artışı üzerinde bir etkisi olmamıştır. Hollow-fiber membran ile işletime alındığı ilk bir ay içerisinde TKM değeri 38

g/L'ye kadar düşmüştür. İşletmenin sonlarında tekrar 50 g/L'ye kadar çıkmıştır. TUKM/TKM oranı da %5-6'da sabitlenmiştir.

4.2.2. AnMBR'de KOİ Değişimi

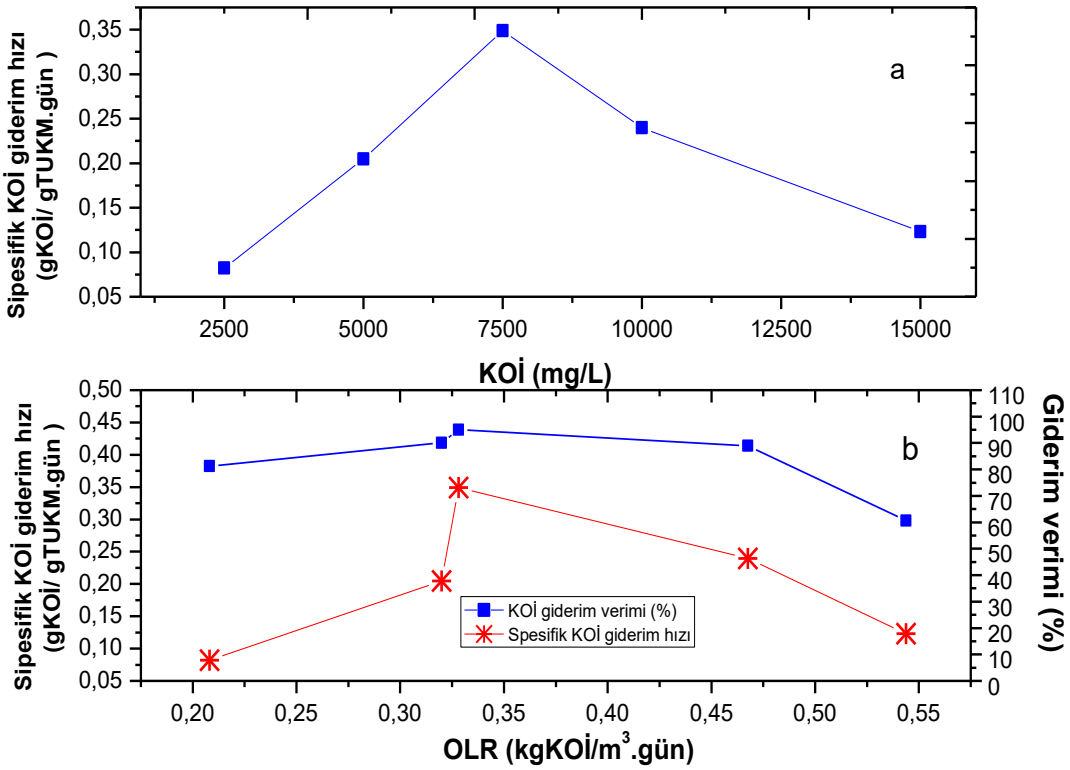
AnMBR'de çalışma boyunca çıkış KOİ ve KOİ giderim verimindeki değişim Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3: AnMBR'de KOİ konsantrasyonu değişimi.

AnMBR'de 2500 mg/L'de %80 KOİ giderim verimi sağlanmıştır. 5000 mg/L ile yapılan yükleme süresince KOİ giderim veriminde zamanla artış görülmüştür (%85-90). 7500 mg/L'de ise KOİ giderim veriminde ilk 30 gün artış görülmüştür (%84-90). Yaklaşık 25 gün KOİ gideriminde %94'den %88'e bir azalma olmuştur. KOİ giderimi tekrar %94 seviyelerine çıkmıştır. AnMBR'de 2500 mg/L, 5000, 7500 ve 10000 mg/L KOİ besleme süresince, KOİ'de %85-90 arasında giderim verimi elde edilmiştir. 15000 mg/L KOİ ile besleme sonrasında ise KOİ giderim verimi sürekli olarak azalmış ve tüm işletme süresince en düşük giderim verimleri elde edilmiştir (%60). Şekil 4.4 a ve b'de giriş KOİ'si ve OLR'ye bağlı

olarak spesifik KOİ giderim hızları verilmiştir. Şekil 4.4'e göre 7500 mg/L giriş KOİ değerinden itibaren sistemde inhibisyonun oluştuğu görülmektedir. İnhibisyona bağlı KOİ'deki azalmayı ortadan kaldırmak üzere atıksu ozonlanmış, KOİ 16000 mg/L ile sistem beslenmeye devam edilmiştir. Ozonlama sonrası KOİ giderim verimi tekrar artış göstermiştir. KOİ giderim verimi tekrar ortalama %85'e kadar çıkmıştır. Ozonlamanın KOİ giderim verimi üzerinde olumlu etkisi açıkça görülmektedir. Hollow-fiber membran ile işletime alındığı ilk günlerde KOİ giderimi %85-86 oranındadır. Daha sonra KOİ giderimi %90−94'lere kadar çıkmıştır. Süzüntüde 900 mg/L KOİ değerine ulaşılmıştır. Sonuçlara göre, hollow-fiber membranının KOİ giderimi üzerinde etkili olduğunu söyleyebiliriz.

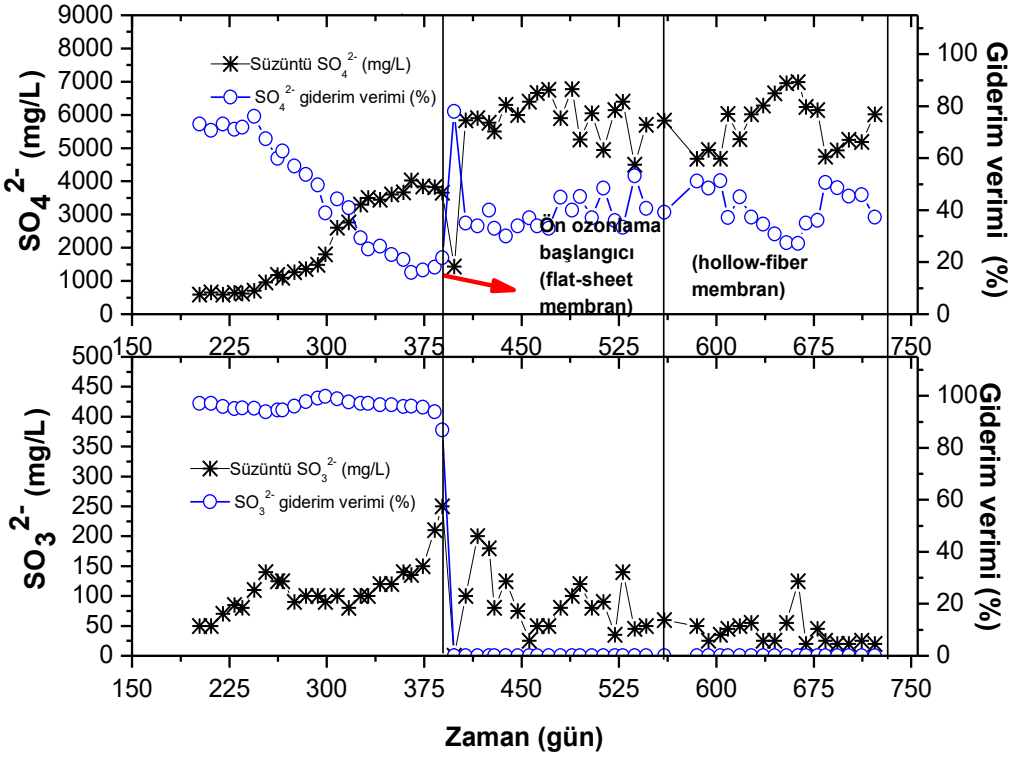


Şekil 4.4: AnMBR'de giriş KOİ değerine (a) ve OLR'ye (b) bağlı olarak spesifik KOİ giderim hızları.

4.2.3. AnMBR'de Sülfat ve Sülfit Değişimi

Reaktör çıkışında sülfat ve sülfit 202. günden itibaren (KOİ 7500 mg/L ile beslemenin ortaları ile KOİ 10000 mg/L ve KOİ 15000 mg/L'de) izlenmiştir (Şekil 4.5). Ozonlama ile atıksuda sülfit konsantrasyonu 4200-5250 mg/L'den 20-125 mg/L'ye kadar düşürülmüştür.

Ozonlanmış atıksu ile besleme süresince çıkışta sülfit konsantrasyonu 25-200 mg/L seviyelerinde kalmıştır. Ozonlama ile sülfat konsantrasyonu artmıştır (6500 mg/L ve 9600 mg/L). Çıkışta sülfat konsantrasyonu 4500-7000 mg/L arasında değişmiştir. Hollow-fiber membran ile işletim süresncede sülfit ve sülfat değerlerinde çok fazla bir değişim gözlenmemiştir.



Şekil 4.5: AnMBR'de sülfat ve sülfit konsantrasyonu değişimi.

4.2.4. AnMBR'de Etodolak İlaç Aktif Madde Giderimi

AnMBR'de farklı KOİ değerlerinde etodolak ilaç aktif madde giderimi ve 6-OH- Etodolak Metaboliti oluşumu aşağıda Tablo 4.2'de verilmiştir.

2500 mg/L KOİ ile işletmeye alınan AnMBR'de etodolak ilaç aktif maddesi giderimi %35 seviyelerindedir. 5000 mg/L KOİ ile işletim süresince, KOİ giderim veriminde olduğu gibi etodolak ilaç aktif madde gideriminde de zamanla artış görülmüştür. 7500 mg/L'de, %93 KOİ gideriminin elde edildiği 158. gün de etodolak ilaç aktif madde giderimi %31.6 iken KOİ giderim veriminin %85 olduğu 182. günde etodolak giderimi %20.2 seviyelerine

düşmüştür. KOİ giderim veriminin artması ile tekrar etodolak giderim verimi %29 değerlerine yükselmiştir. 10000 mg/L'de etodalak giderimi işletme sonundan %33.8'e yükselmiştir. 15000 mg/L KOİ ile işletim süresince ise etodolak giderimi oldukça düşüktür (%4-5) AnMBR'nin işletimi süresince etodolak giderim verimi farklı değişimler gösterse de, 6-OH etodolak metaboliti oluşumu 0-0.5 mg/L arasında değişim göstermiştir. Ozonlama sonrası AnMBR'de etodolak ilaç aktif maddesi giderim verimi ozonlanmamış atıksu ile elde edilen değerlerden daha yüksek bulunmuştur. Ozonlama ve AnMBR arıtma ile etodolak giderimi %84.1–90.7 seviyelerine kadar çıkmıştır. Özellikle 7-OH etodolak metaboliti ilk kez µg/L seviyelerinde ozonlama sonrası elde edilmiştir. 6-OH etodolak metaboliti oluşumu da düşük seviyelerde kalmıştır. Hollow-fiber ile işletim süresince etodolak giderimi >%99 seviyelerine kadar çıkmıştır. KOİ gideriminde olduğu gibi etodolak gideriminde de hollow-fiber membranın etkili olduğu görülmektedir.

Tablo 4.2: AnMBR'de etodolak ilaç aktif maddesi giderimi.

Zaman (gün)	**KOİ (mg/L)**	***Giriş etodolak (mg/L)**	**Çıkış etodolak (mg/L)**	**6-0H-Etodolak metaboliti (mg/L)**	**7-OH Etodolak metaboliti (µg/L)**	**8-(1'-hydroxyethyl) etodolak metaboliti (µg/L)**	**Etodolak giderim verimi (%)**
5	2500	23.4	15	0.1	< 10	< 10	35.9
36	2500	23.4	15.7	0.5	< 10	< 10	33
66	5000	46.7	28	<0.01	< 10	< 10	39.1
99	5000	46.7	23,7	<0.01	< 10	< 10	49.2
137	5000	46.7	18,9	0.3	< 10	< 10	59.5
158	7500	70.2	48	<0.01	< 10	< 10	31.6
182	7500	70.2	56	<0.01	< 10	< 10	20.2
197	7500	70.2	54	<0.01	< 10	< 10	23
215	7500	70.2	50	<0.01	< 10	< 10	28.7
235	7500	70.2	42	0.013	< 10	< 10	40
262	10000	93.4	75	<0.01	< 10	< 10	19.7
299	10000	93.4	61.8	<0.01	< 10	< 10	33.8
383	15000	38.5	36.4	0.046	< 10	< 10	5.4
392	15000	38.5	36.9	0.013	< 10	< 10	4.1
456	16000	17	2.7	0.083	27	< 10	84.1
495	16000	85	11.8	0.048	27	< 10	86.1
546	16000	85	11.3	<0,01	45	< 10	86.7
560	16000	85	7.9	<0,01	37	< 10	90.7
609	16000	85	0.81	<0.01	< 10	< 10	> 99

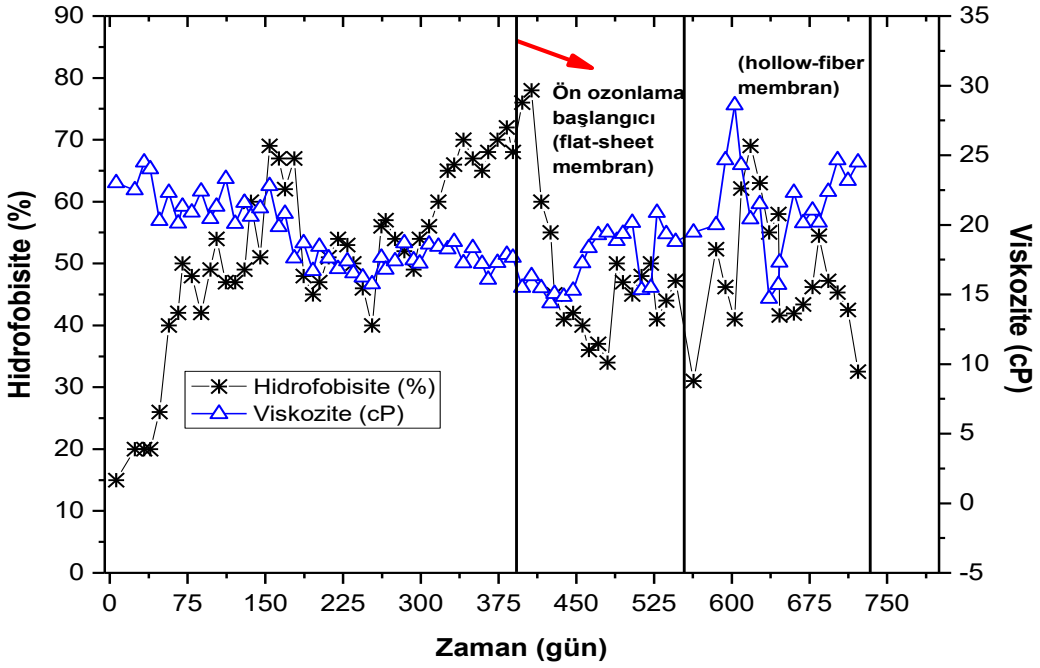
Tablo 4.2 (devam): AnMBR'de etodolak ilaç aktif maddesi giderimi.

Zaman (gün)	KOİ (mg/L)	*Giriş etodolak (mg/L)	Çıkış etodolak (mg/L)	6-0H-Etodolak metaboliti (mg/L)	7-OH Etodolak metaboliti (µg/L)	8-(1'-hydroxyethyl) etodolak metaboliti (µg/L)	Etodolak giderim verimi (%)
645	16000	85	0.83	<0.01	< 10	< 10	> 99
684	16000	85	0.71	<0.01	< 10	< 10	> 99
658	16000	85	0.67	<0.01	< 10	< 10	> 99
705	16000	85	0.74	<0.01	< 10	< 10	> 99

*Tablo 3.2'de verilen atıksuların (ozonlanmamış ve ozonlanmış) giriş etodolak konsantrasyonu değerlerine göre hesaplanmıştır.

4.2.5. AnMBR'de Hidrofobisite, Viskozite, Zeta Potansiyeli ve Boyut Dağılımı Değişimi

Şekil 4.6'da AnMBR'de hidrofobisite ve viskozite değişimi verilmiştir. 2500 mg/L ile 36 günlük işletme süresince viskozite 23-24 cP arasındadır. KOİ'nin 5000 mg/L'ye yükselmesiyle viskozite azalma görülmüş ve 20 cPseviyelerine düşmüştür. Aynı şekilde 7500 mg/L'de işletme süresince de viskozite zamanla azalmıştır (17-18 cP). Hidrofobisite de 173 gün boyunca sürekli bir artış göstermiştir (%15'den %67'ye). 173. günden sonra hidrofobisite %47-55 arasında değişim göstermiştir. 10000 mg/L KOİ ile beslemede hidrofobisite %50-54 arasında kalırken, 15000 mg/L beslemede ise hidrofobisite de sürekli bir artış gözlenmiştir (%60'dan %70'e). 10000 ve 15000 mg/L KOİ ile beslemede viskozite 16.5-17.5 cP arasında değişim göstermiştir. Ön ozonlanmış atıksu ile KOİ 16000 mg/L ile 167 gün boyunca işletim süresince viskozite 16–20 cP arasında değişim göstermiştir. Özellikle son 87 gün viskozite de artış gözlenmiş, KOİ 5000 mg/L'de elde edilen viskozite değerlerine kadar çıkmıştır (20 cP). Ön ozonlama sonrası hidrofobisite %40-50'ye kadar düşmüştür. Hollow-fiber membran ile işletim süresince de hidrofobisite ve viskozite ön ozonlama sonrası elde edilen değerlere yakın bulunmuştur.



Şekil 4.6: AnMBR'de Hidrofobisite ve Viskozite değişimi.

Tablo 4.3'te AnMBR'de zeta potansiyeli ve boyut dağılımı değişimi verilmiştir. Sistemde boyut dağılımı 40. günden sonra (5000 mg/L KOİ ile beslemeye başlandıktan sonra) hızlı bir azalma göstermiştir. Özellikle boyut dağılımdaki bu azalma 10000 mg/L ve 15000 mg/L KOİ ile beslemede daha belirgin bir durum almıştır. Ön ozonlama sonrası sistemde boyut dağılımı hızlı bir azalma göstermiştir. Özellikle boyut dağılımdaki bu azalma 560. gün sonunda daha belirgin bir durum almıştır. Zeta potansiyelinde sistemde genel olarak fazla bir değişme olmadığı görülmektedir.

Tablo 4.3: AnMBR'de zeta potansiyeli ve boyut dağılımı değişimi.

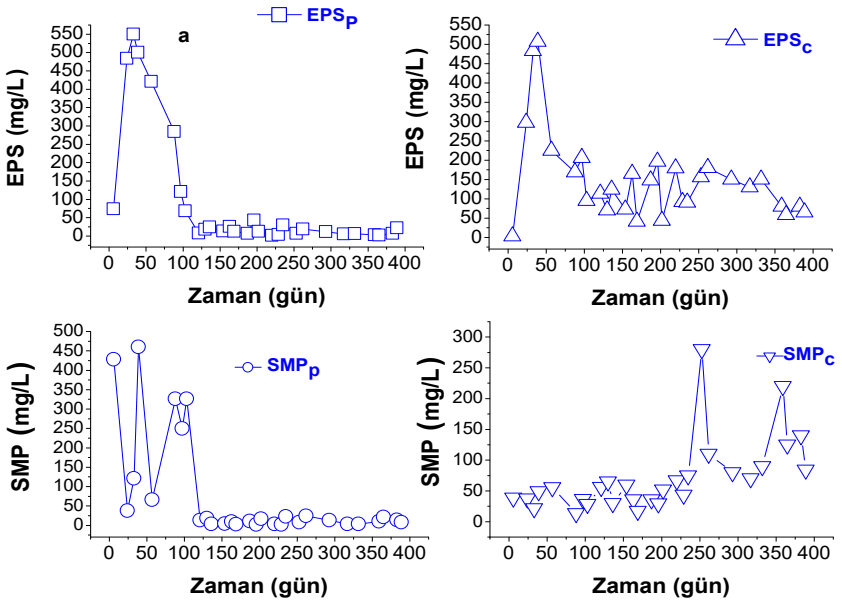
Zaman (gün)	Zeta Potansiyeli (mV)	Boyut Dağılımı (µm)		
		d10	d50	d90
6	-28.3	461.65	894.61	1473.27
18	-28.9	19.73	524.89	1246.29
40	-23.9	12.49	545.6	1265.75
67	-26.0	9.938	38.365	296.946
93	-29.3	10.177	48.048	478.684
126	-23.9	10.177	48.048	478.684
158	-20.8	8.378	25.692	179.295
191	-18.9	8.528	21.101	56.419

Tablo 4.3 (devam): AnMBR'de zeta potansiyeli ve boyut dağılımı değişimi.

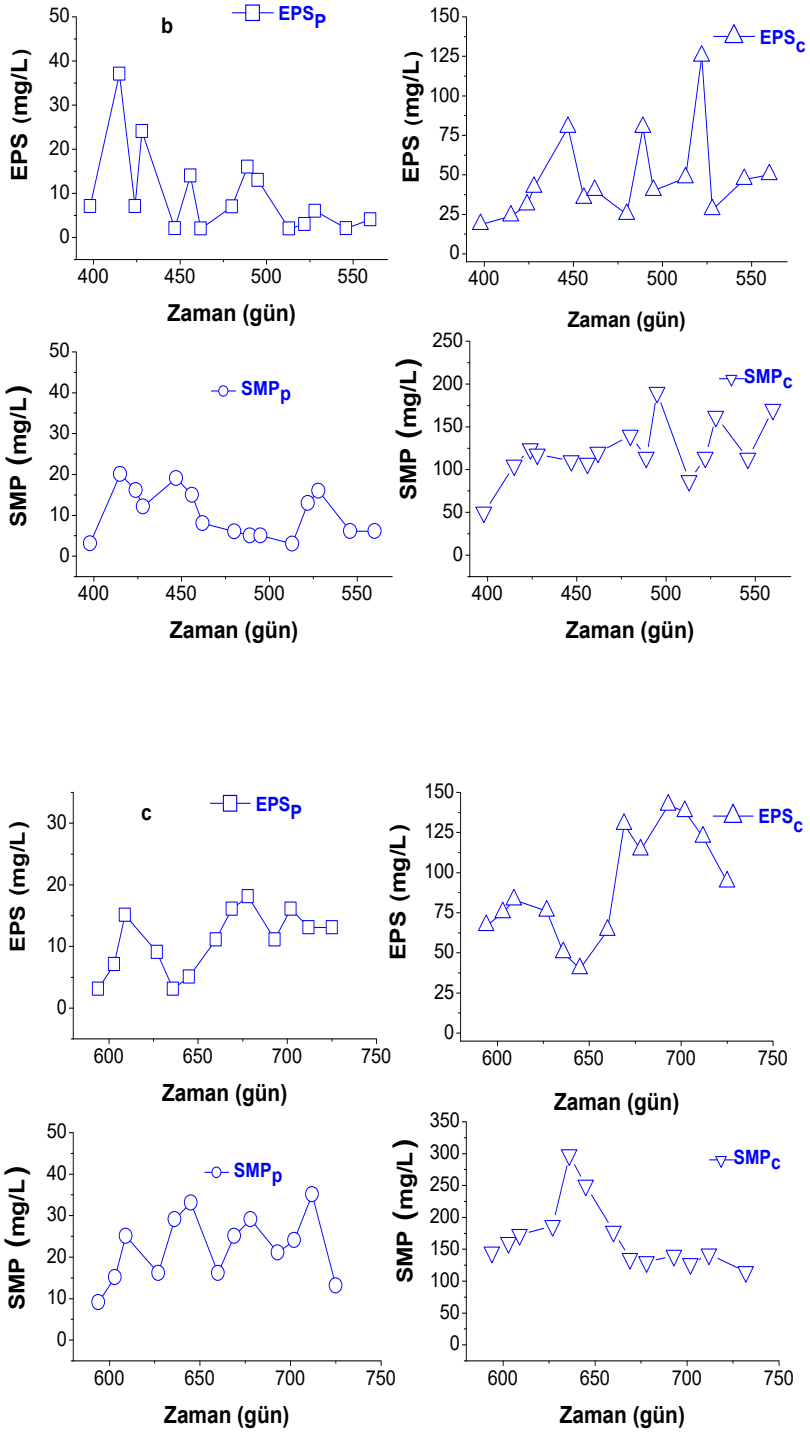
211	-19.9	10.114	24.086	72.468
299	-21.4	8.335	26.299	138.808
359	-28.4	9.83	28.923	111.146
392	-23.8	7.402	21.104	80.891
425	-25.8	7.052	17.865	47.69
456	-29.3	5.52	17.713	59.684
489	-33.7	6.258	18.082	54.644
546	-23.5	7.1	16.821	43.8
560	-33.3	3.912	11.604	23.734
627	-32.4	7.117	20.784	70.509
669	-32.6	5.557	20.196	80.514
727	-32.1	4.936	19.883	71.392
763	-34.1	6.804	22.776	67.564

4.2.6. AnAMBR'de EPS ve SMP Değişimi

Aşağıda Şekil 4.7'de AnMBR'de EPS ve SMP değişimi verilmiştir.



Şekil 4.7: AnMBR'de EPS ve SMP değişimi (a) 0-390 gün (b) 390-557 gün (c) 557-725 gün.



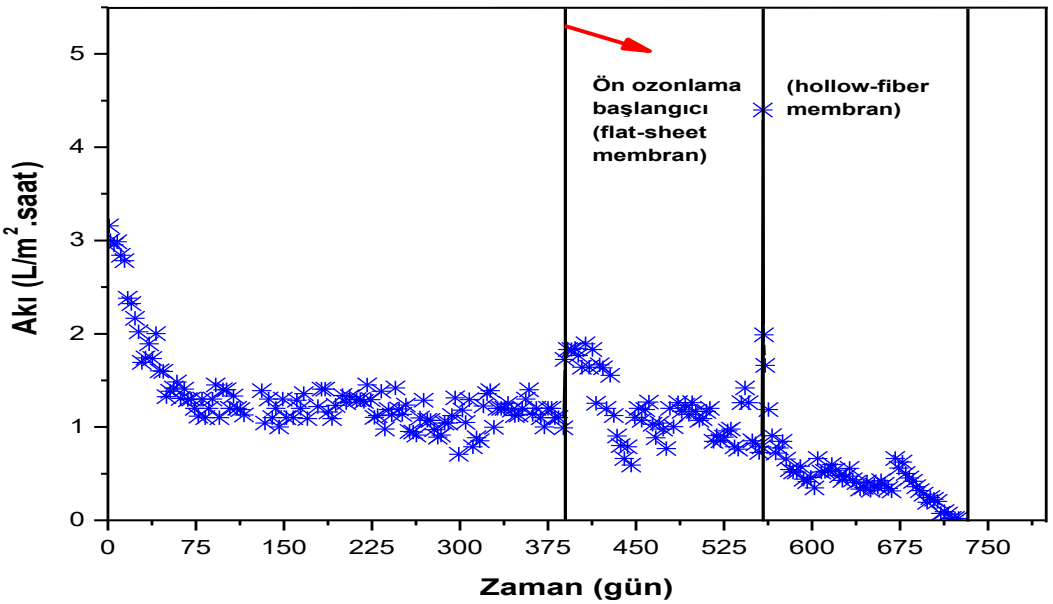
Şekil 4.7 (devam): AnMBR'de EPS ve SMP değişimi (a) 0-390 gün (b) 390-557 gün (c) 557-725 gün.

Sistemde boyut dağılımının azalması ve EPS ve SMP fraksiyonlarının azalması mikroorganizmaların açlıktan ölme ”starvation” modunda olduğunu düşündürmektedir. AnMBR’de ön ozonlama sonrası reaktörde EPS ve SMP fraksiyonlarında belirgin bir değişim gözlenmemiştir. Ozonlama öncesi diğer KOİ değerlerinde olduğu gibi EPSc işletim süresince EPSp den daha yüksek değerlerdedir. AnMBR nin ilk işletmeye alındığı ilk 103 gün süresince SMPp fraksiyonu SMPc’den daha yüksek bulunurken daha sonra tersi bir durum gözlenmiştir. Hollow-fiber membran ile işletim süresince de ön ozonlama sonrası elde edilen sonuçlar ile paralellik göstermiştir.

4.3. MODELLEME VE OTOPSİ ÇALIŞMASI

4.3.1. Modelleme Sonuçları

AnMBR’nin işletim performansını göstermek ve bu performansı etkileyen, membran tıkanmasına yol açan temel nedenleri belirlemek amacıyla modelleme çalışmaları yapılmıştır. Şekil 4.8’de AnMBR’de elde edilen akı değişimi verilmiştir.



Şekil 4.8: AnMBR’de akı değişimi.

Akı, sistem işletmeye alındıktan sonra yaklaşık 15 gün süresince 3 L/m^2.saat’de hemen hemen sabit kalmıştır. 15. günden sonra akı azalmaya başlamış ve 1.8–2 L/m^2.saat arasında değişim göstermiştir. Akıda meydana gelen azalmaya bağlı olarak başlangıçta 10 L/m^2.saat’e

göre yapılan HRT ve OLR değerlerinde değişim görülmüştür. İlk 15 gün HRT: 8 gün ve OLR: 0.3 kgKOİ/m^3.gün, 15. günden sonra ise yaklaşık HRT: 13 gün ve OLR: 0.19 kgKOİ/m^3.gün'e kadar değişmiştir. KOİ nin 5000 mg/L'ye çıkarıldığı 36. günden sonra ise akı da hızlı bir azalma meydana gelmiş ve 54. günde akı 1.2 L/m^2.saat'e kadar düşmüştür. 54. günden sonra azot gazı ile yapılan geri yıkamalara bağlı olarak akı belli günlerde 1.8 L/m^2.saat e kadar yükselmiştir. Fakat 54. günden sonra akı ortalama 1.2–1.7 L/m^2.saat arasında değişim göstermiştir. Akının 1.2 L/m^2.saat'e kadar düştüğü ilk 54 gün, HRT:21 gün ve OLR: 0.11 kgKOİ/m^3.gün'e kadar düşmüştür. Membranda yapılan geri yıkama ve belli zaman aralıklarında yapılan fiziksel temizliğe bağlı olarak HRT en düşük 14 gün ve besleme KOİ değerine bağlı olarak (7500 mg/L'de) OLR de en fazla 0.53 kgKOİ/m^3.gün'e kadar çıkmıştır. KOİ 10000 mg/L KOİ'de de akı ortalama 1.1–0.9 L/m^2.saat arasında değişim göstermiştir. KOİ 15000 mg/L'de yapılan yükleme sırasında süzüntü hattında meydana gelen teknik arıza sonucu membran modülü reaktörden çıkartılmış ve gerekli işlemlerin ardından sorun çözülmüştür. Bu esnada membran ve modül arasına kaçan çamurun modülden alınması esnasında zorunlu olarak membranda fiziksel bir temizleme gerçekleştirilmiştir. Akı 1.7–1.8 L/m^2.saat'e kadar çıkmıştır.

Ozonlama sonrası akı 50 gün sonunda 1.8 L/m^2.saat'den 0.6 L/m^2.saat'e kadar düşmüştür. Sistemde akının daha fazla azalmasını engellemek amaçlı 1–2 gün süresince azot gazı ile geri yıkama süresi sıklığı arttırılmış ve akının tekrar yükselmesi sağlanmıştır. Fakat 50. günden sonra akı değeri ortalama 0.8–1.2 L/m^2.saat arasında değişim göstermiştir. Sisteme hollow-fiber modülünün takılması ilk 5 gün içinde başlangıçta akı değeri 5 L/m^2.saat'den 1 L/m^2.saat'e kadar düşmüştür. 5. günden sonra akı hızlı bir azalma göstermiştir. 168. gün sonunda akı 0.2 L/m^2.saat'e kadar düşmüştür. Azot gazı ile geri yıkama akı üzerinde etkili olmamaıştır. 168. gün sonunda sistemden çıkartılan hollow-fiber membran modülübe kimyasal temizleme işlemi uygulanmıştır (%0.4'lük hipoklorit asit ile1 saat ultrasonik banyoda bekletme ve sonrasında saf su ile yıkama) Kimyasal temizleme sonrasında da akıda bir iyileşme gözlenmemiştir. Bu da membranın geri dönüşümsüz kirlendiğini göstermektedir.

Hollow-fiber membranda tüm modellemeler belli zaman aralıkları esas alınarak yapılmıştır. Sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Gözenek Tıkanması Modelleri Sonuçları:

Tablo 4.4: Hollow-fiber membranda akı modelleme sonuçları.

Akı Modelleri				
Süre (gün)	**a (s^2/m^2)**	**b (s/m^2)**	**r^2**	**MFI (s/m^2)**
0 – 40	0.28477	0.00143	0.9397	0.0003575
41 – 80	1.05E-10	0.0001	0.8926	0.0004001
81 – 120	8.74403	0.00198208	0.91323	0.00049552
121 – 168	-17.50507	0.010954	0.926	0.0027385

Tablo 4.4'te görüldüğü üzere, farklı zaman aralıkları için gerçekleştirilen akı modelleme işlemleri neticesinde, AnMBR'de işletme akısı, anlamlı korelasyon seviyelerinde modellenmiştir (r^2>0.89). Zamanla membran kirlenme indeksi (MFI) parametresinin artma eğiliminde olduğu belirlenmiştir. Akının hızlı bir şekilde azalması ve 168. gün sonunda neredeyse hiç akı elde edilememiş olması (Şekil 4.8), atıksudaki çözünmüş organik ve inorganik kirleticilerin membranda geri dönüşümsüz bir kirlenmeye sebep olduğu açıktır.

Aşağıda tekli membran tıkanma modellerinin tüm işletme süresince hesaplanan değerleri tablolar halinde verilmiştir.

Tablo 4.5: Hollow-fiber membranda kek filtrasyon gözenek tıkanması modeli sonuçları.

	Kek Filtrasyonu Modeli				
Süre (gün)	**r^2**	**r^2_{adj}**	**Standard tahmin hatası**	**u**	**Kk**
0 – 40	0,9286	0,9267	169157,8	4518,87	2146,8
41 – 80	0,6872	0,679	1796314	0,00585	5130,1
81 – 120	0,9077	0,9053	184957,5	8602313	2041,8
121 – 168	0,9227	0,9205	935739	21826158	12273,7

Tablo 4.6: Hollow-fiber membranda ara seviye gözenek tıkanması modeli sonuçları.

	Ara Seviye Tıkanma Modeli				
Süre (gün)	**r^2**	**r^2_{adj}**	**Standard tahmin hatası**	**u**	**Kas**
0 – 40	0.9786	0.9781	43.921	472.616	1.046
41 – 80	0.97	0.9692	106.674	0.0000036	1.805
81 – 120	0.91377	0.9115	24.113	3010.93	0.276
121 – 168	0.9365	0.9347	94.718	0.00000066	1.306

Tablo 4.7: Hollow-fiber membranda standart gözenek tıkanması modeli sonuçları.

	Standart Gözenek Tıkanması Modeli				
Süre (gün)	**r^2**	**r^2_{adj}**	**Standard tahmin hatası**	**u**	**ks**
0 – 40	0.9933	0.9931	0.28778	22.887	0.0166
41 – 80	0.9957	0.9956	0.397	19.425	0.0215
81 – 120	0.9166	0.9144	0.1946	55.156	0.0227
121 – 168	0.9472	0.9457	0.6471	31.231	0.010407

Tablo 4.8: Hollow-fiber membranda tam gözenek tıkanması modeli sonuçları.

	Tam Gözenek Tıkanması Modeli				
Süre (gün)	**r^2**	**r^2_{adj}**	**Standard tahmin hatası**	**u**	**kt**
0 – 40	0.99973	0.99972	0.00495	6.3225	0.00107
41 – 80	0.98785	0.98754	0.02714	6.58849	0.00861
81 – 120	0.91949	0.91738	0.00628	8.02937	0.00007473
121 – 168	0.95439	0.95309	0.018049	7.33062	0.0003134

Tablo 4.5-4.8'de verilen tek bileşenli gözenek tıkanması modellerine ilişkin hesaplama sonuçlarına göre, tüm tekli akı modellerinin korelasyonları 41-80. günde kek filtrasyon modeli hariç anlamlı bir ilişki düzeyi sunmuştur. Membranda kirlenme 81.güne kadar eş zamanlı olarak devam etmiştir. 81-120 gün arasında standart gözenek tıkanması etkili hale gelirken, bu tarihten itibaren kirlenme kek filtrasyonu ve tam gözenek tıkanması oluşumu yönündedir. Kirlenmenin yüzeydeki gelişimini ve membran por tıkanmasını tüm işletme

süresince değerlendirmek amacıyla belli zaman aralıklarındaki işletme verileri ile ikili adsorpsiyon modelleri aşağıda değerlendirilmiştir.

Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon-Membran Gözenek Tıkanması Modelleri Sonuçları:

Tablo 4.9'a göre, membran kirlenmesinde adsorpsiyon prosesinin de diğer tıkanma mekanizmalarıyla eşzamanlı olarak gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Kirlenme mekanizmalarının birbirleri ile kıyaslanması Tablo 4.10'da verilen normalize edilmiş kütle transfer katsayıları ile değerlendirilmiştir. İkili model sonuçlarına göre; sistemin hollow-fiber membran ile işletilmeye başladığı ilk 40 gün kek tabakası oluşumu baskındır. 41. günden 168. gün sonuna kadar ara seviye kirlenme etkili olmaya başlamıştır. Buna göre, atıksudaki organik ve inorganik kirleticilerin membran kek-membran arayüzeyinde gözenek girişlerini köprüleme ile tıkadığı sonucu çıkmaktadır. Sonuç olarak, adsoprsiyonun membran yüzeyinde artarak gerçekleştiği ve ara seviye tıkanmanın bunun ile birlikte eş zamanlı olarak devam ettiği söylenebilir. Atıksuda tıkanmaya sebep olan kirleticilerin tam bir tıkanmaya sebep olmasa da, membran yüzeyinin belirli bir alanını ve porları tıkayarak zamanla gözenek çaplarının küçülmesine ve akı azalmasına sebep olmaktadır.

Tablo 4.9: Hollow-fiber membranda adsorpsiyona dayalı ikili gözenek tıkanması modellerine ait sonuçlar.

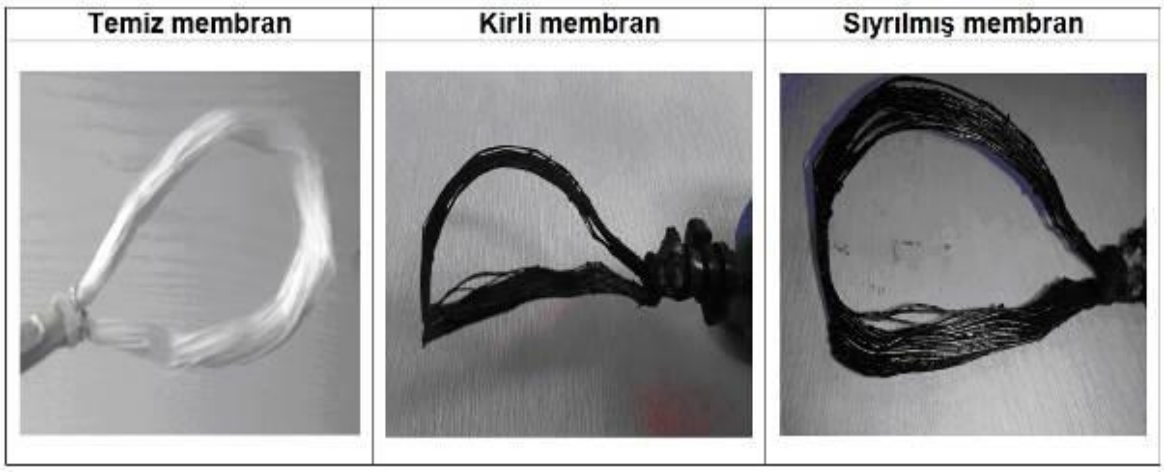
Süre (gün)	Kirlenme Modelleri														
	Adsorpsiyon			Kek-Adsorpsiyon				Ara seviye Adsorpsiyon				Tam Adsorpsiyon			
	K_a	r^2	Standart tahmin hatası	K_c	K_a	r^2	Standart tahmin hatası	K_i	K_a	r^2	Standart tahmin hatası	K_b	K_a	r^2	Standart tahmin hatası
0-40	0,000238	0,9997	0,00005518	4811,06	0,0023347	0,9999	0,000002	11,370505	0,0002208	0,9999	0,0000015	0,020666	0,0002197	0,9999	0,0000014
41-80	0,00017	0,9839	0,0000129	330563,57	0,544222	0,9161	0,000029	1719,3205	0,0033391	0,9993	0,0000025	0,133276	0,00008055	0,9936	0,0000081
81-120	0,000017	0,9200	0,00000167	332286,63	0,9459974	0,9416	0,000001	530,16452	0,0004649	0,9882	0,0000012	0,025483	0,00009423	0,9690	0,0000010
121-167	0,000006	0,9569	0,0000391	4071,081	0,0006126	0,9569	0,000014	114,53393	0,0000115	0,9999	0,0000012	0,011485	0,00025016	0,9916	0,0000017

Tablo 4.10: Hollow-fiber membranda adsorpsiyona dayalı ikili gözenek tıkanması modellerinin normalize kütle transfer katsayıları.

	Normalize Edilmiş Kütle Transfer Katsayıları		
Süre (gün)	$K_c*J_o^2/K_a$	K_i*J_o/K_a	K_b/K_a
0−40	43325,71211	7464,001397	94,0646336
41− 80	12770,70585	74659,93792	1654,5748
81−120	7385,143181	165334,3443	270,434044
121−168	139723,2883	1444123,465	45,9106172

4.3.2. AnMBR'de Hollow-Fiber Membranına Ait Otopsi Sonuçları

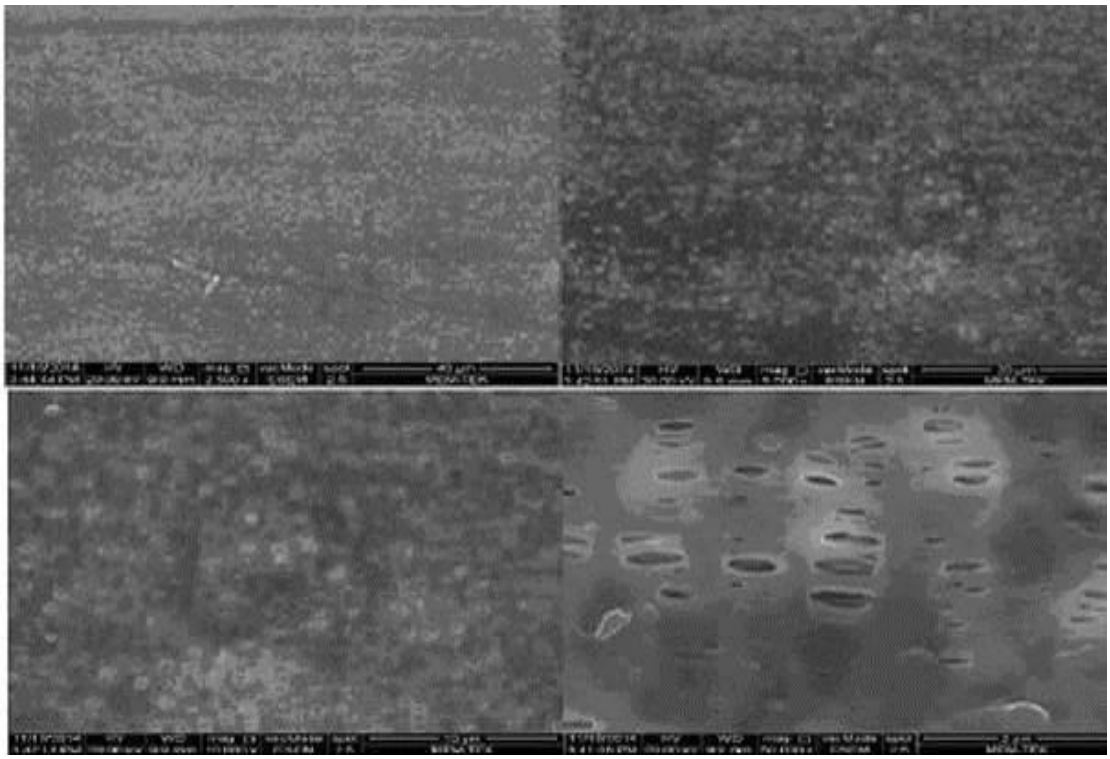
Temiz membranda, 168. gün sonunda sistemden çıkartılan membranda ve üzerinden çamur sıyrılarak alınan membranda SEM−EDS, FT−IR, zeta potansiyeli, temas açısı, konfokal mikroskop görüntüleme, optikprofilometre ile yüzey pürüzlülüğü ölçümleri yapılmıştır. Membran yüzeyinde biriken çamurda ICP, TOK, EPS ve SMP analizleri gerçekleştirilmiştir. Membranlar üzerinde otopsi çalışmasının yapılarak muhtemel tıkanma nedenlerinin araştırılması ve sistem optimizasyonu için gerekli bilgilerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Şekil 4.9'da temiz ve kirli membranlara ait görüntüler verilmiştir.



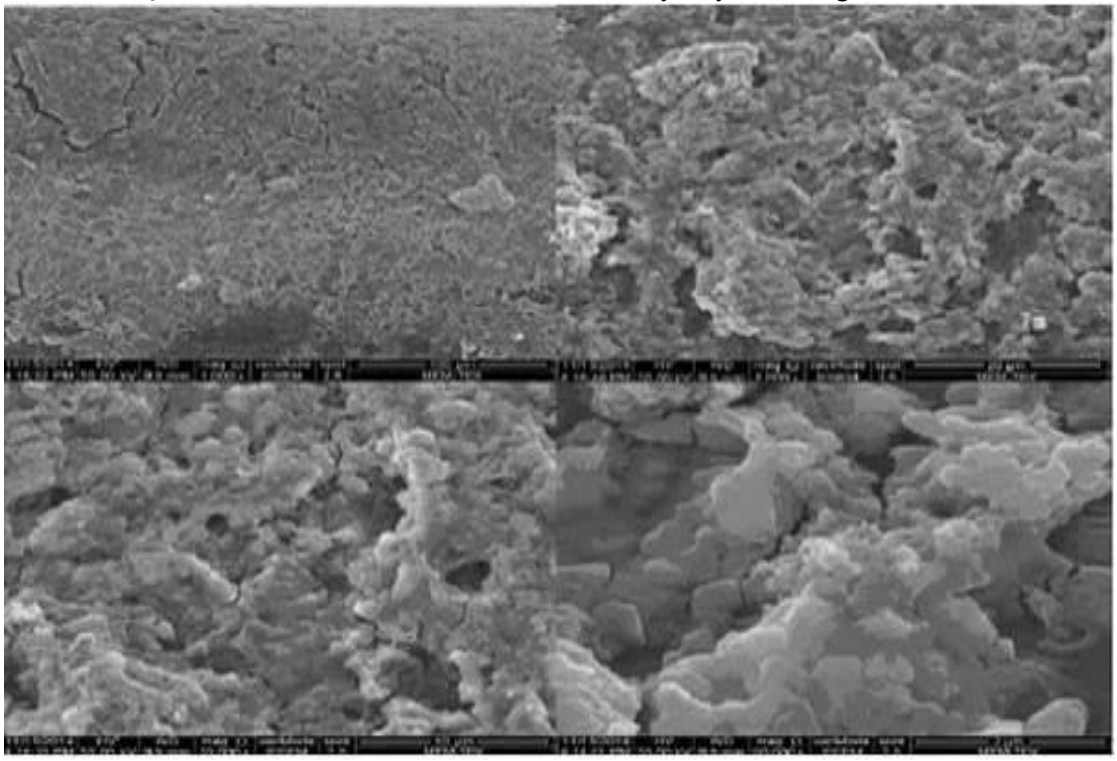
Şekil 4.9: Temiz, kirli ve yüzeyi sıyrılmış hollow-fiber membranın görüntüleri.

SEM−EDS Analizi

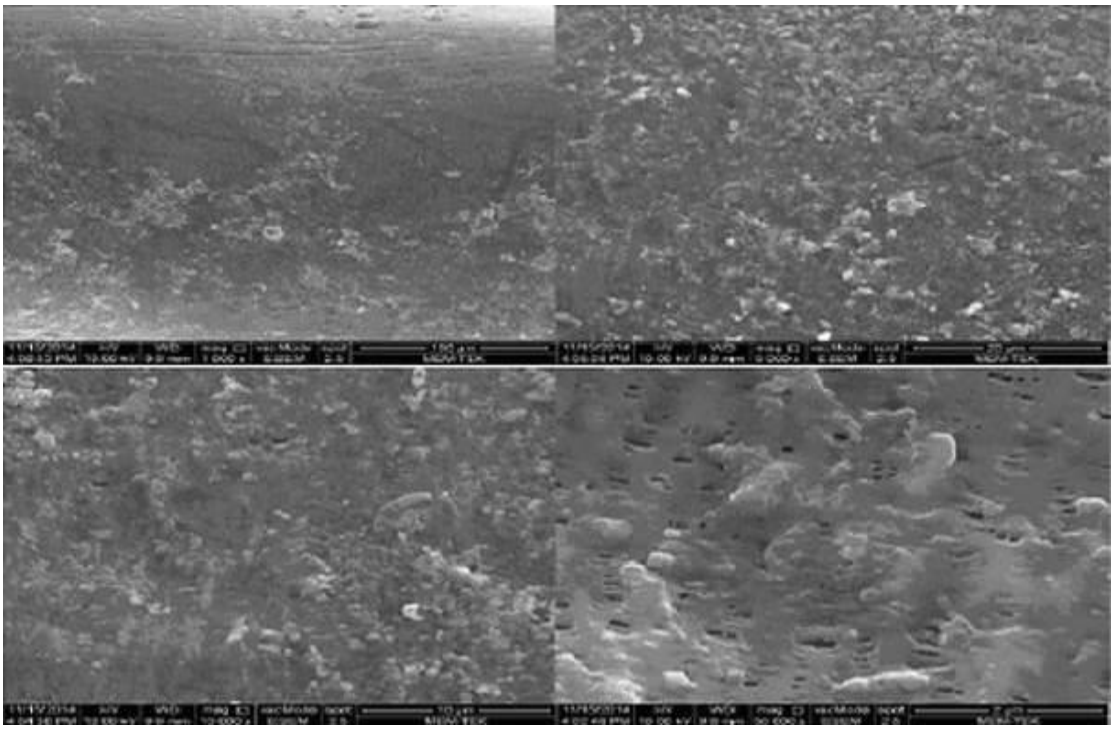
Şekil 4.10'da temiz membranlara ait SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerde görüldüğü üzere membran yüzey gözenek yapısı görülmekte ve herhangi bir kirlilik bulunmamaktadır. Şekil 4.11'de kirli membranların yüzey görüntüleri verilmiştir. Görüntülerden görüldüğü üzere membran yüzeyi yoğun olarak biyofilm tabakası ve çökeltiler ile kaplanmıştır. Yoğun kek tabakası üzerinde çökeltilerin oluştuğu gözlemlenmiştir. Çökeleklerin yapısı EDS analizi sonuçlarında detayları ile verilmiştir. Şekil 4.12'de mekanik olarak yüzeyi sıyrılmış membranın yüzey görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.10: Temiz hollow-fiber membranın yüzey ve kesit görüntüleri.

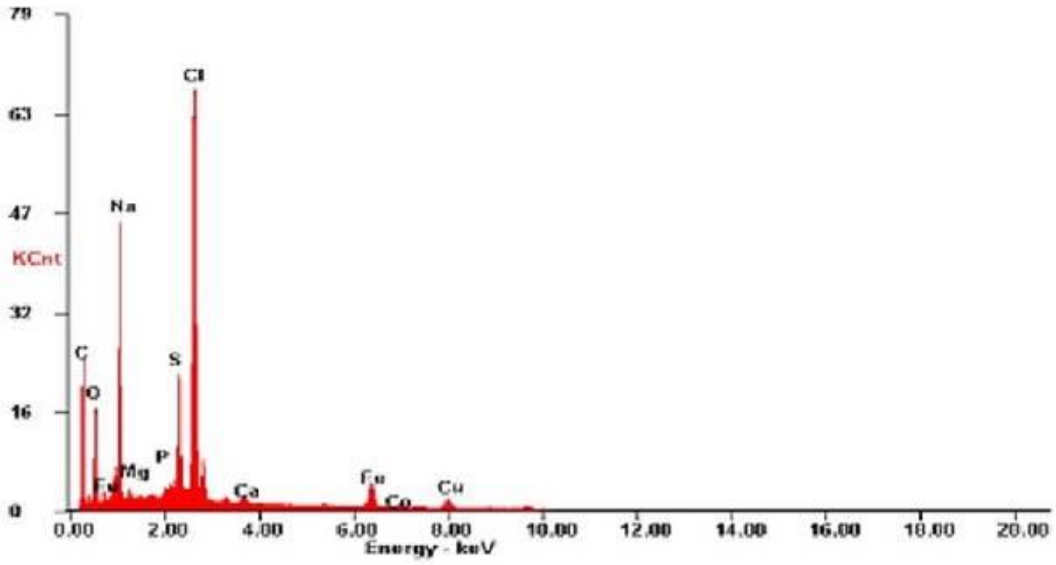


Şekil 4.11: Kirli hollow-fiber membranın yüzeyi ve kesit görüntüleri.

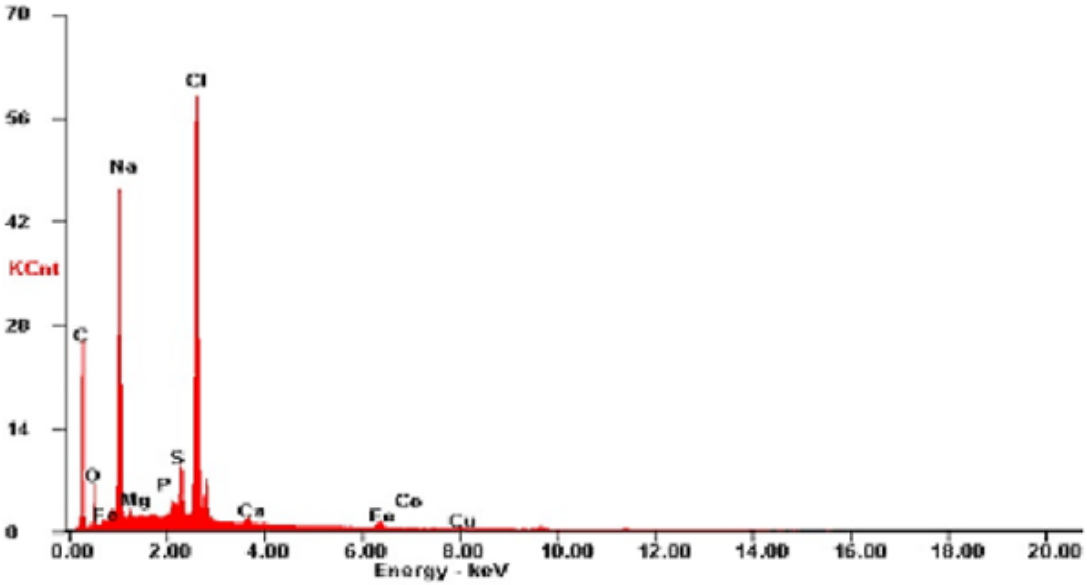


Şekil 4.12: Yüzeyi sıyrılmış hollow-fiber membranın yüzey ve kesit görüntüleri.

SEM numuneleri yüzeylerinde EDS analizi ve haritalama gerçekleştirilmiştir. Kirli ve sıyrılmış membranlar için gerçekleştirilen bu analiz için EDS spektrumları Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'te verilmiştir.



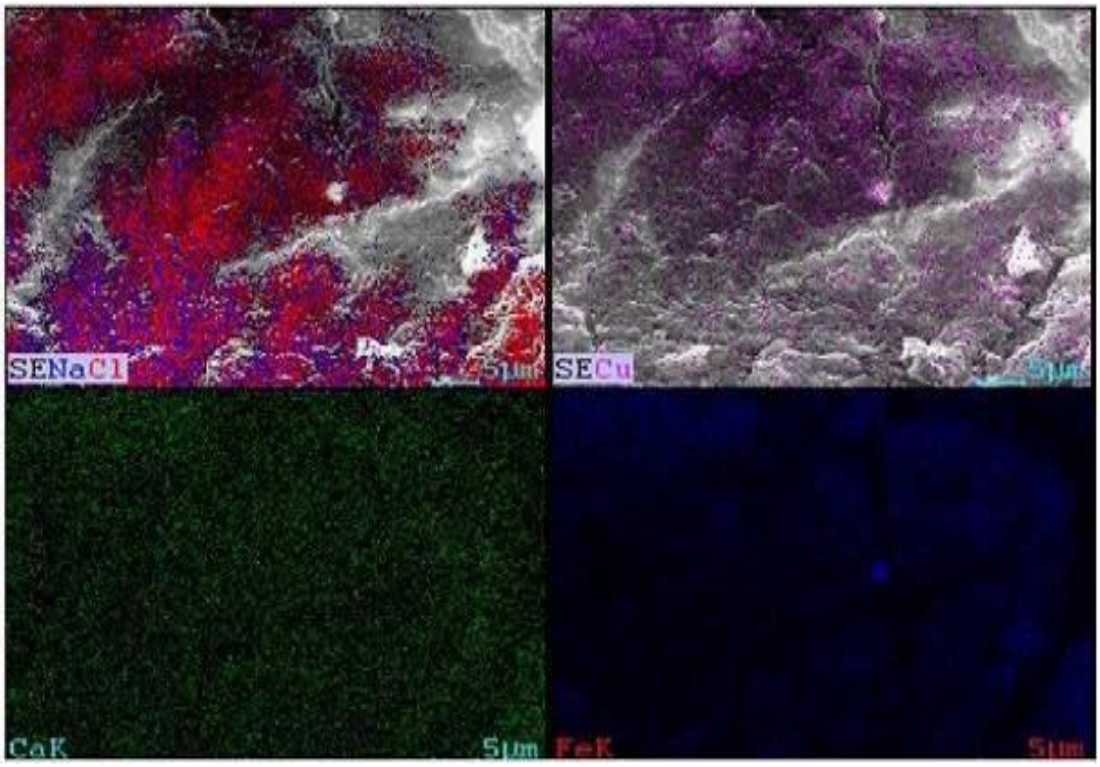
Şekil 4.13: Kirli hollow-fiber membranın EDS spektrumu.



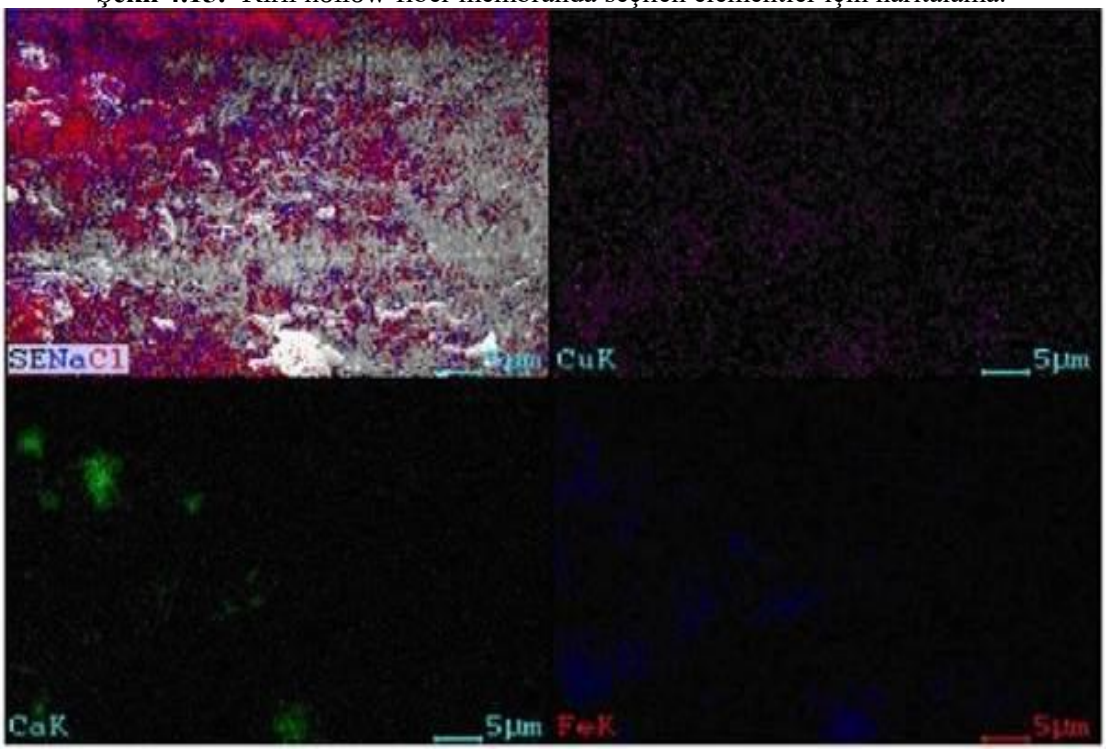
Şekil 4.14: Yüzeyi sıyrılmış hollow-fiber membranın EDS spektrumu.

Numunelerde taranan alan yaklaşık olarak 2.25 mm^2'dir. EDS 150X büyütmede gerçekleştirilmiştir. EDS tarama sonuçlarına göre kirli membran yüzeyinde karbon (C), oksijen (O), sodyum (Na), Magnezyum (Mg), Alüminyum (Al), Fosfor (P), Kükürt (S), Klorür (Cl), kalsiyum (Ca) ve demir (Fe) elementlerine rastlanılmıştır. EDS analizlerinde de görüldüğü üzere yüksek Cl ve Ca varlığı çökelek oluşumunu temsil etmektedir. Aynı zamanda oluşan çökeleklerin cinsi haritalama analizleri ile teyit edilmiştir.

Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da kirli ve sıyrılmış membranlar için haritalama görüntüleri verilmiştir. Haritalama üzerinde yoğun tuz çökeleği gözlemlenmiştir. Aynı zamanda Fe ve Cu gibi metalik bileşenlerde membranlar yüzeyinde çökelek oluşturduğu görülmüştür. Klorür (Cl) için yapılan haritalamada ise yüzeyin tamamının klorür ile kaplandığı görülmektedir. Bu durum yüksek tuz içeriğinden dolayı çökeleklerin oluştuğunu göstermektedir. Yüzeyi sıyrılmış membranlarda yoğun tuz birikintilerine rastlanmaktadır. Kirli membranlarda gözlemlenen çökelti ve kalıntılar sıyrılmış membranlarda da rastlanmış ancak yoğunluklarının azaldığı belirlenmiştir.



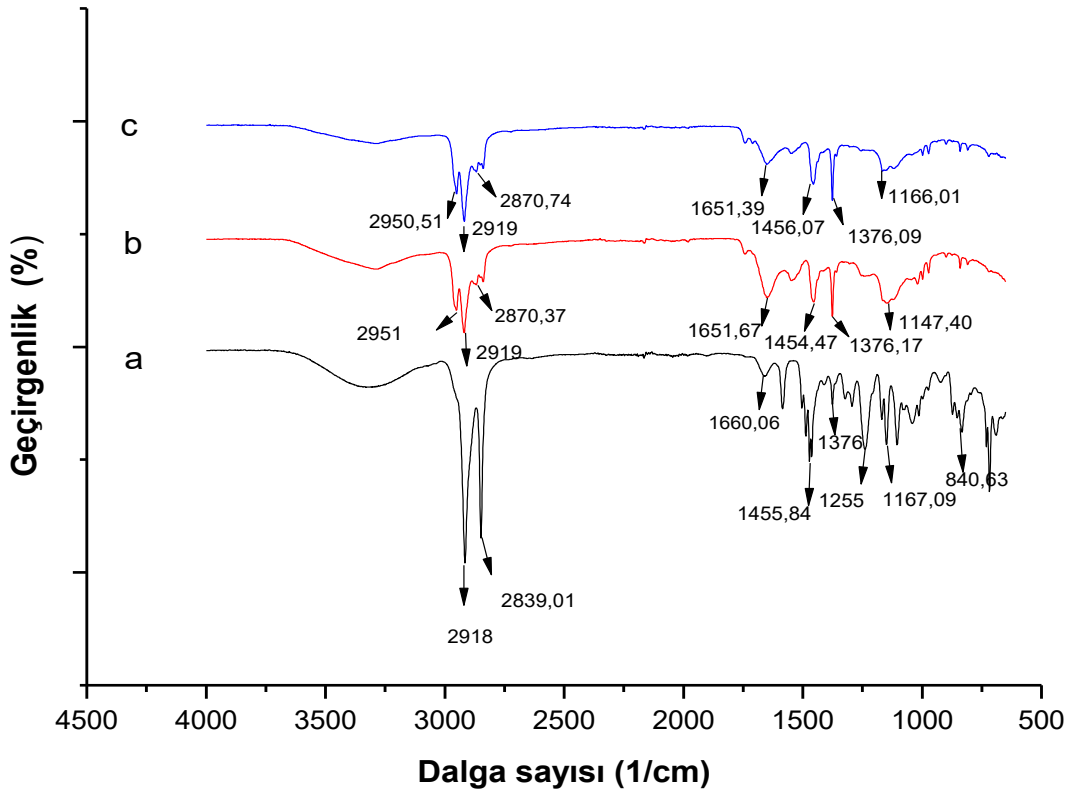
Şekil 4.15: Kirli hollow-fiber membranda seçilen elementler için haritalama.



Şekil 4.16: Yüzeyi sıyrılmış hollow-fiber membran için karbon (C) haritalaması.

FT−IR Analizi

Temiz, kirli ve yüzeyi sıyrılmış membranlara ait FT−IR spektrumları Şekil 4.17'de verilmiştir.



Şekil 4.17: Temiz (a), kirli (b) ve yüzeyi sıyrılmış (c) hollow-fiber membranın FT−IR spektrumu.

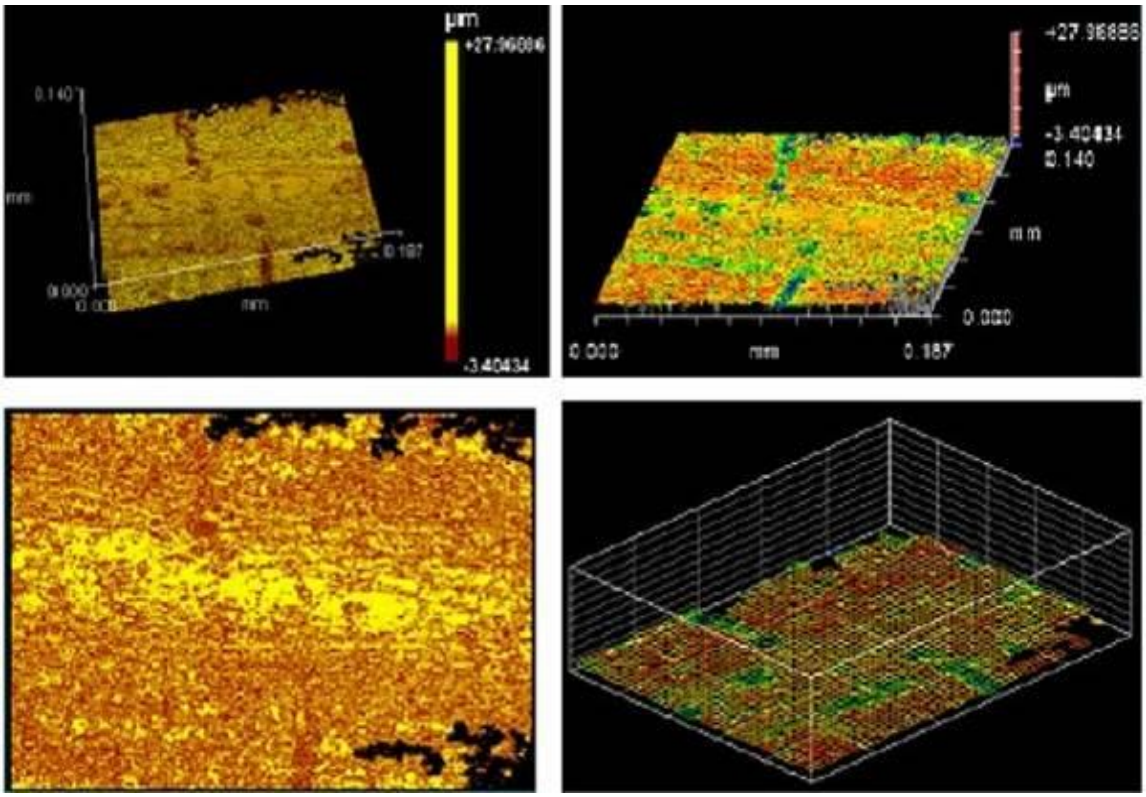
Temiz membranın FT−IR spektrasına bakıldığında farklı dalga boylarında birçok pikin olduğu görülmektedir. Herbir dalga boyu membrandaki organik bağları ve grupları göstermektedir. Literatür bilgilerine bakıldığında PP üç ana karbon zincirinden (CH_2-;>CH-ve–CH_3) meydana geldiği görülür. Bu karbon zincirleri karbonil, alkil ve metil gruplarını belirtmektedir. PP için verilen başlıca dalga boyları 2916 cm^{-1} CH_2, 2959 cm^{-1} CH_3, 1460 cm^{-1} CH3, 1302, 1224, 941 cm^{-1} karbon lattice bağlarıdır. Bu bağlar PP için parmak izi bağları kabul edilmekte ve Şekil 4.17'de verilen dalga boyları ile uyumluluk göstermektedir.

Kirli membran yüzeyindeki dalga boyları 1651, 1546 ve 1019 cm^{-1} olarak ölçülmüştür. Bunlardan 1651 cm^{-1} dalga boyu saf membrandaki dalga boylarından farklıdır. Bu dalga boyu

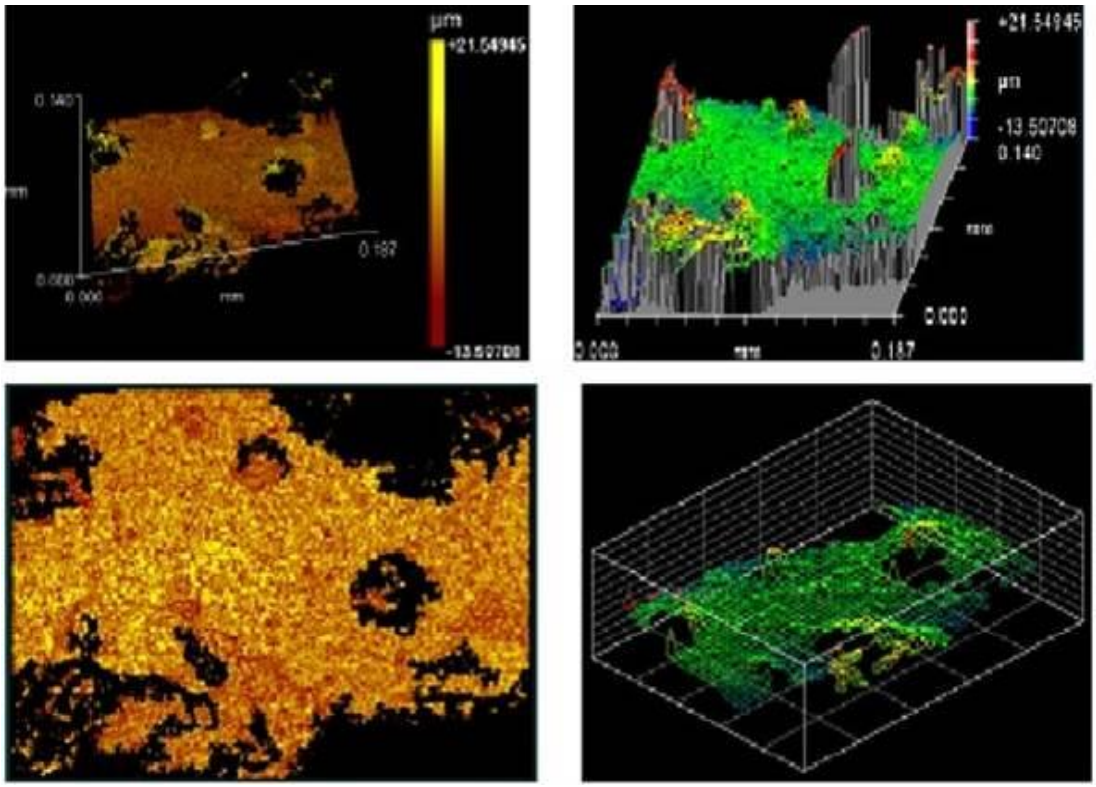
değeri C=C stretch bağını göstermektedir ve kirlilik tabakasındaki karbonhidrat benzeri maddeleri göstermektedir. 1546 cm^{-1} bağı ise amidlerdeki NH bağını göstermektedir ve kirlilik tabakasındaki protein yapısından kaynaklanmaktadır. Yüzeyi sıyrılmış membranda da kirli membrana benzer dalga boyları elde edilmiştir. Yeni bağların oluşması da çok olası görülmemektedir. Bu bakterilerin ve metabolik ürünlerinin membran yüzeyine ağırlıklı olarak adsorbsiyon mekanizması ile bağlandığını göstermektedir.

Optikprofilometre ile Yüzey Pürüzlülüğü Tayini

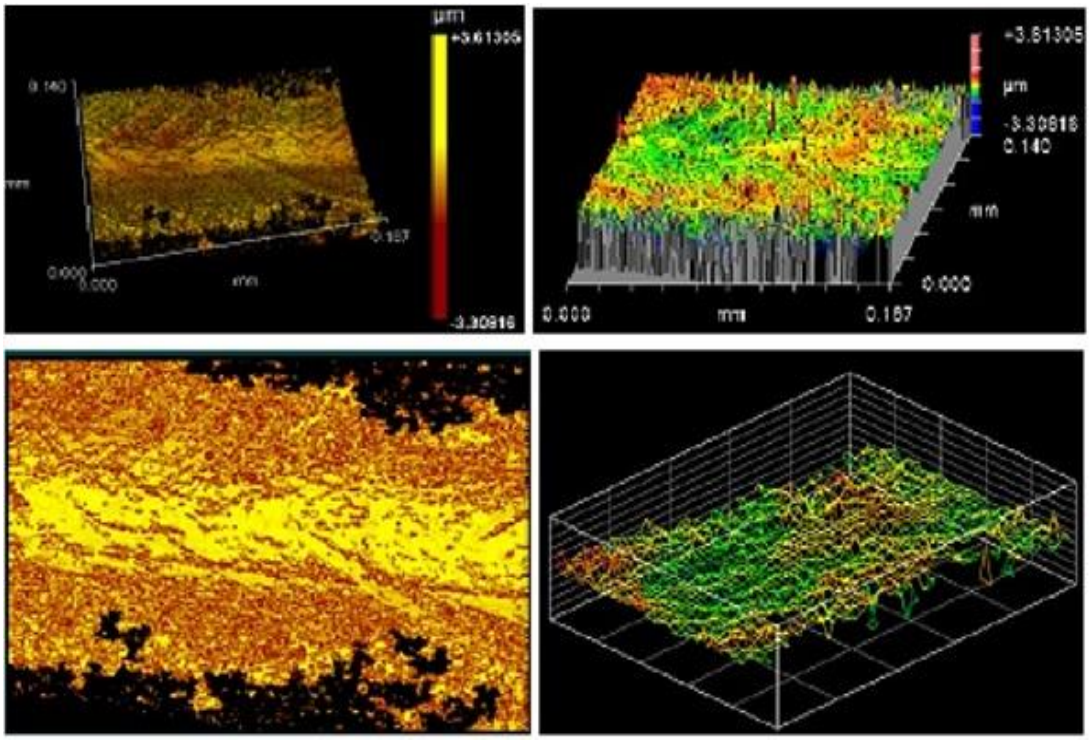
Temiz, sıyrılmış ve kirli membran için elde edilen görüntüler Şekil 4.18, Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de ve görüntülerden elde edilen yüzey pürüzlülüğü sonuçları Tablo 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.18: Temiz hollow-fiber membranın optikprofilometre görüntüleri.



Şekil 4.19: Kirli hollow-fiber membranın optikprofilometre görüntüleri.



Şekil 4.20: Yüzeyi sıyrılmış hollow-fiber membranın optikprofilometre görüntüleri.

Tablo 4.11: Hollow-fiber membranların yüzey pürüzlülüğü sonuçları.

Membran	Temiz membran	Kirli membran	Yüzeyi sıyrılmış membran
Tepe değer (µm)	6.981	35.057	31.373
R_{rms} (µm)	0.339	3.014	0.365
R_a (µm)	0.238	1.886	0.250

Sonuçlara göre yüzey pürüzlülüğü değerleri, ortalama pürüzlülük ve elde edilen tepe değerler beklenildiği gibi temiz membranlarda en düşükken membran kirlendikçe bu değer yükselmektedir. Membran yüzeyinde meydana gelen çökeltiler yüzey pürüzlülüğünü arttırdığı görülmüştür. Yüzey pürüzlülüğündeki artış çökeltiler ve biofilm tabakası için tutunma yüzeyi meydana getirerek tıkanmayı arttırmaktadır. Mekanik sıyrılma yapılıp temizlenen membranlarda kek tabakasında düşüş sağlanmıştır. Yine de temiz membranlara kıyasla bu değer yüksektir. Şekillerden topografik görüntülere bakıldığında meydana gelen pürüzlü yapı dikkat çekmektedir. Topografik görüntüler incelendiğinde en fazla yükseltinin kirli membranda olduğu görülmektedir. Bu da görüntü üzerinde kırmızı bölgeler ile belirlenmektedir. Temiz ve yüzeyi sıyrılmış membran incelendiğinde topografik haritasında kırmızı bölgelerin az olduğu yani biyofilm tabakasının ince veya hiç olmadığı görülmüştür.

Zeta Potansiyeli Analizi

Membranların yüzey yükü ölçümleri pH 7'de yapılmıştır. Polimerik membranlar genel olarak negatif değerliklidir. Bu durum su numunesi içerisinde bulunan negatif yüklü iyonlar ve organik maddelerin yüzeye yapışma eğilimini azaltmaktadır. Bu sebeple mebranların mümkün olduğu düzeyde düşük (negatif yönde) yüzey yüküne sahip olması istenir. Tablo 4.12'de görüldüğü gibi en düşük yüzey yükü temiz membranlara aittir. Membran yüzeyinde biyofilm tabakası ve çökelek miktarının artmasıyla yüzey yükü verileri pozitif tarafa doğru hareket etmiştir. Pozitif yönde en yüksek yüzey yükü kirli membrana aittir. Bunun nedeni, membran yüzeyinde biriken + değerlikli iyonların varlığı ve kek tabakasında bu iyonların birikiminden kaynaklanmaktadır. Temiz membranın yüzey yükü değerine bakıldığında ise beklenildiği gibi yüzey yükü negatif tarafta en büyük değerdedir. Yüzeyi sıyrılmış

membranda ise sıyrılan kek tabakasından dolayı yüzey yükünde ki düşüş sınırlı kalmıştır. Bu durumun bir diğer nedeni ise mekanik temizlemenin sadece kek tabakasını uzaklaştırdığı ve membran yüzeyinde çökeltilerin sabit kalmasından kaynaklanmaktadır. Membran yüzeyinde oluşan biyofilm tabakasından dolayı membranların tıkanma verimi artış gösterir. Yüzey yükünün pozitif yöne doğru değişmesi ile membran yüzeyine yapışan organik maddeler ve inorganik çökeltiler zamanla artış göstermiştir.

Tablo 4.12: Hollow-fiber membranların pH 7'deki yüzey yükü değerleri.

Membran	**Temiz membran**	**Kirli membran**	**Yüzeyi sıyrılmış membran**
Zeta Potansiyeli (mV)	-75.8	-33.4	-40.1

Temas Açısı Analizi

Temiz, sıyrılmış ve kirli membran için elde edilen temas açısı sonuçları Tablo 4.13'de verilmiştir.

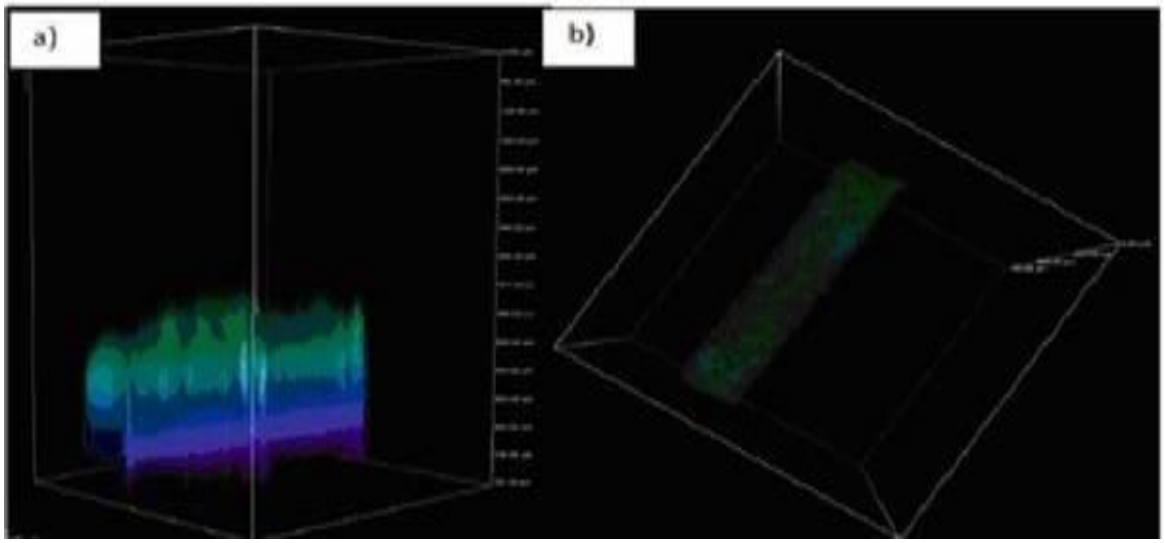
Tablo 4.13: Hollow-fiber membranların temas açısı sonuçları.

Membran	**Temiz membran**	**Kirli membran**	**Yüzeyi sıyrılmış membran**
Temas açısı (θ^0)	37.0	62.4	54.4

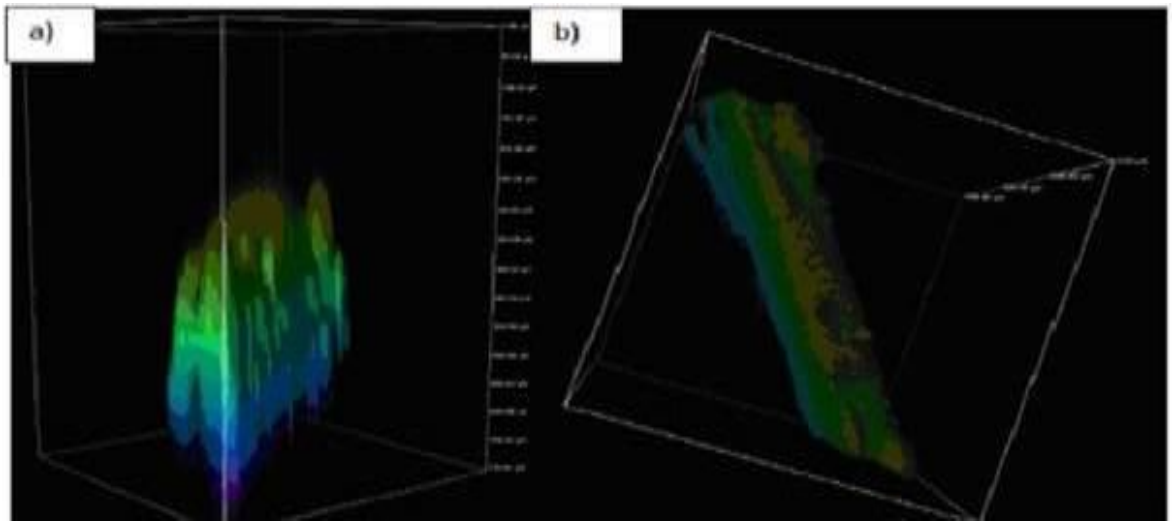
Sonuçlara göre temas açısı değerleri, temiz membranlarda en düşükken membran kirlendikçe bu değer yükselmektedir. Membran üzerindeki biyofilm tabakası arttıkça membranın hidrofobikliği de artmıştır. Mekanik sıyrılma yapılıp temizlenen membranlarda biyofilm tabakasında düşüş sağlanmış ve temas açısı değeri de düşmüştür. Fakat temiz membrana göre bu değer yüksek bulunmuştur.

Konfokal Mikroskop Görüntüleme

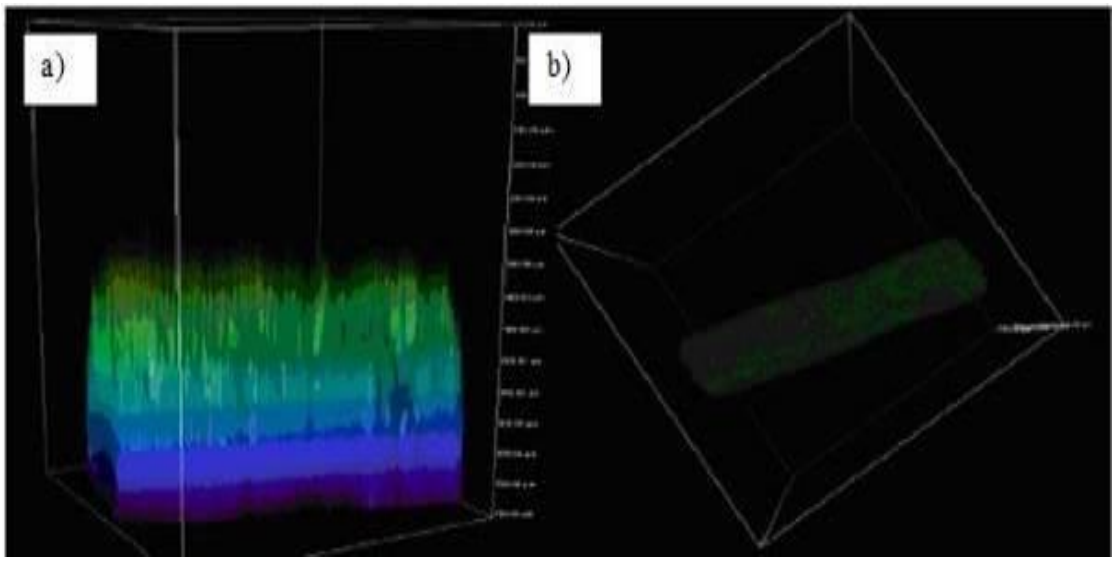
Konfakol mikroskob ile membran yüzeyinde var olan biyofilm tabakasının görüntüsü elde edilmiştir. Elde edilen görüntüler Şekil 4.21, Şekil 4.22 ve Şekil 4.23'te verilmiştir.



Şekil 4.21: a) Temiz hollow-fiber membranın yüzey görüntüsü, **b)**Temiz hollow-fiber membranın kesit görüntüsü.



Şekil 4.22: a) Kirli hollow-fiber membranın yüzey görüntüsü, **b)** Kirli hollow-fiber membran üzerindeki biyofilmin kesit görüntüsü.



Şekil 4.23: a) Yüzeyi sıyrılmış hollow-fiber membranın yüzey görüntüsü, **b)** Yüzeyi sıyrılmış hollow-fiber membran üzerindeki biyofilmin kesit görüntüsü.

Temiz membrana ait görüntülere (Şekil 4.21) bakıldığında membran yüzeyinde film tabakasına rastlanmamıştır. Kirli membrandan elde edilen görüntülere bakıldığında (Şekil 4.22) kalınlığı 200 μm'ye ulaşan biyofilm tabakası görülmüştür. Kesit görüntülerde görülen mavi kısımın membran olduğu düşünülmektedir. Ancak yer yer biyolojik kontaminasyon görülmüştür. Sıyrılmış membranlara ait görüntülere bakıldığında ise (Şekil 4.23) kesit görüntülerinde 100 μm film tabakası kalınlığı görülmüştür. Yapılan mekanik temizleme sonucunda film tabakasında kısmı azalma meydana gelmiştir. Biyofilm tabakasının tamamının uzaklaştırılabilmesi için kimyasal yıkama yapılması gerekmektedir.

ICP ve TOK Analizi

Her bir numuneden 0.3 cm^2 alanında bir kesit örnek alınarak yüzey kek tabakası bazik çözelti ile ekstrakte edilmiştir. Analiz sonuçları Tablo 4.14'de verilmiştir.

Tablo 4.14'de görüldüğü gibi membran yüzeyinde genellikle metalik iyonların varlığına rastlanmıştır. Na elementinin fazla olması tuz çökeleğinin meydana geldiğini göstermektedir. Ca ve Mg elementleri inorganik çökeltilerin varlığını göstermektedir. Aynı zamanda membranda çökelek oluşturabilecek Fe gibi elementler belirlenmiştir. Yüzeyi temizlenmiş

membranlarda yapılan analizlerde ise elde edilen ekstraksiyonda yeterli konsantrasyon sağlanamamıştır. Bu nedenle sonuçların tamamı cihazın ölçüm sınırlarının altında çıkmıştır.

Tablo 4.14: Hollow-fiber membranda ICP ve TOK analizi sonuçları.

	Kirli Membran	Yüzeyi sıyrılmış membran
Sr (mg/cm^2)	30.33	<0.02
Hg (mg/cm^2)	1.06	<0.0007
Pb (mg/cm^2)	30.40	<0.02
Cd (mg/cm^2)	1.52	<0.02
Zn (mg/cm^2)	30.0	<0.001
Ni (mg/cm^2)	12.13	<0.008
Cu (mg/cm^2)	15.17	<0.01
Cr (mg/cm^2)	6.07	<0.004
Fe (mg/cm^2)	45.50	<0.03
S (mg/cm^2)	15.17	<0.01
Ca (mg/cm^2)	121.32	<0.08
Mg (mg/cm^2)	120.5	<0.08
Na (mg/cm^2)	940.49	<6.2
TOK (mg/L)	5.3	<1.1

Hollow-fiber membranına ait otopsi sonuçları genel olarak aşağıda değerlendirilmiştir.

Otopsi çalışmasında 3 farklı membran üzerinde çalışmalar yürütülmüştür. Bu amaçla temiz, kirli ve sıyrılmış membranlar üzerinde SEM, EDS, EDS-Haritalama, yüzey ekstraksiyonu ile ICP analizi ve TOK analizi, FT−IR görüntüleme, yüzey yükü analizi ve konfakol mikroskop ile biyofilm görüntüleme işlemleri gerçekleştirilmiştir.

SEM görüntülerine bakıldığında kirli membranlar üzerinde biriken kek tabakasının yüzeyi tamamıyla kapladığı görülmüştür. Aynı zamanda kek tabakasındaki maddelerin elementel

analizleri için EDS ve haritalama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Yüksek Na ve Cl içeriğinden dolayı membran yüzeyinde tuz birikintileri görülmüştür. Sıyrılmış membranlarda tuz tabakasının temizlenmediği anlaşılmıştır.

Optikprofilometre görüntülerinde bakıldığında kirli membranın pürüzlülük değerinin en yüksek olduğu görülmüştür. Artan pürüzlülük membranın çalışması esnasında organik ve inorganik maddelerin kolayca yüzey üzerine tutunmalarını sağlamaktadır. Bu sebeple işletme sırasında kek tabakasının optimum değerlerde tutulması gerekmektedir.

Konfakol mikroskop görüntülerine bakıldığında kirli membrandaki biyofilm kalınlığını yer yer 200 μm'ye ulaştığı görülmüştür. Ancak bu tabakanın içerisinde canlı hücre bulunamamıştır. Sıyrılmış membranın yüzeyinde ise kek tabakasının maksimum 100 μm'ye ulaştığı görülmüştür.

ICP ve TOK analizlerinde kirli membranlarda yüzey ekstraksiyonu sonucu elde edilen maddeler konsantrasyon cinsinden verilmiştir. Yüzeyi sıyrılmış membranlarda yeterli ekstraksiyon sağlanamadığı için konsantrasyonlar ölçüm sınırlarının altında kalmıştır.

FT−IR analizi sonuçlarına göre kirli membran yüzeyinde karbonhidrat ve benzeri maddelerin dalga boylarına rastlanmıştır. Bunun haricinde temiz membranlar ile kirli membranlar arasında farklı dalga boylarında pikler elde edilmemiştir. Bu durum membran yüzeyinde birikim yapan organik maddelerin (bakteri, mikroorganizm, protein v.b.) adsorpsiyonla yüzeye bağlandığı yorumu yapılabilir.

Yüzey yükü analizlerinde ise en yüksek negatif yüzey yükü temiz membranda elde edilmiştir. Kirli membranlarda ise yüzey yükü değeri pozitif yöne doğru artış göstererek en düşük değere sahip olduğu bulunmuştur. Bu duruma + değerlikli iyonların oluşturduğu inorganik çökeltilerden ve metalik elementlerin yüzey yükünü etkilemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Sıyrılmış membranda yüzey yükü sınırlı düzeyde azalma göstermiştir

4.4. AnMBR'DE REAL TIME PCR VE FISH ANALİZLERİ

4.4.1. Real-Time PCR Sonuçları

AnMBR'de belirli aralıklarla alınan numunelerde metanojen, asitojen ve Anaerobik Sülfat İndirgeyen Bakteriler (SRB) türleri ile ilgili değerlendirme türlerinin belirlenmesi için Real-time PCR yöntemi kullanılmıştır. Numunelerde *Archaea* (ARCH), *Methanococcales* (MCC), *Methanosarcinales* (MSL), *Methanomicrobiales* (MMB), *Methanosarcinaceae* (MSC), *Methanosaetaceae* (MST), *Methanobacteriales* (MBT), *Bacteroidetes*, *Firmicutes*, *Sülfat indirgeyen prokaryotes* (SRB), *dsrA gene ve Desulfovibrio* türlerine bakılmıştır (Tablo 4.16).

AnMBR'den alınan numunelerde anaerobik bakteri türlerinin gelişimleri izlendiğinde, işletme süresince metanojen türlerin artış gösterdiğini görmekteyiz. Bilindiği gibi metanojen bakteriler bu süre zarfınca reaktör içerisindeki asetik asit vb. ürünleri kullanarak sistemdeki asidojenik formların yaşam alanlarını kısıtlamaktadır. Bu sebepten dolayı AnMBR sisteminin proses süresince alınan numunelerine baktığımızda ARCH/BACT oranının son tarihlere doğru arttığını görmekteyiz. Bunun anlamı Arkealerin 'Bacteria' olarak adlandırılan mikroorganizma grubundan (bunlara sistem içerisindeki hidroliz ürünleri, asidojen bakteriler, SRB'ler vb.) proses süresince baskın hale gelip, asitojenlerin reaktörden sıyrıldığıdır. Sistemde Methanococcales, Methanosarcinales, Methanomicrobiales, Methanosarcinaceae, Methanosaetaceae, Methanobacteriales türlerine bakılarak, başlangıç aşamasında %11'lik ARCH/BACT oranını son aylara gelindiğinde %20'lere ulaşmıştır. Bu artış, canlılığın aşı çamurunun ham halinde mevcut mikroorganizma canlılığından çok daha fazla bir hale geldiğini göstermektedir. İşletme süresince sistemde ARCH/BACT oranında bazı aylarda artma-azalma ve tekrar azalma görülmüş fakat genel olarak metanojen formları çoğalmıştır. Tablo 4.16'da görüldüğü üzere, sistem içerisinde başlangıçta en yoğun popülasyona sahip olarak *Methanobacteriales* türü en dominant tür olarak kendini göstermiştir. Yine *Methanosarcinales*, *Methanomicrobiales* ve *Methanosaetaceae* türleri de reaktörde yaygın olarak görüldüğü halde, tüm proses süresince çok yüksek oranlarda görülmemiştir. Çalışmamızda yer alan diğer *Methanococcales* ve *Methanosarcinaceae* metanojen türleri ise tüm numunelerde oldukça düşük yüzdelerde seyretmektedir. Başlangıçta alınan numunelerde yaklaşık %0.8 ile %7 arasında değişim gösteren SRB popülasyonu, KOİ'nin 16000 mg/L'ye kadar arttırılması ve değiştirilen ham atıksuyun

içerisindeki sülfat miktarının 9600 mg/L'ye yükselmesi ile birlikte SRB miktarında tüm bakteri miktarının %19.68 ve %15.40 civarında yüzdelik kısmını kapsamaktadır. Metanojenik fazla işletilen sistemde başlangıçta yoğun olarak bulunsada metanojenik türlerin son numunelerde azaldığı gözlemlenmiştir. Bunun ile bağlantılı olarak son numune tarihlerindeki SRB türlerindeki değişimin metan üretimi ve sülfat gideriminde gerçekleşen reaksiyon hızlarının farklı olmasından kaynaklı olduğunu söyleyebiliriz. Tablo 4.15'de gerçekleşen reaksiyon denklemi ve hızları hakkında bilgi verilmiştir.

Tablo 4.15: Anaerobik arıtmada metan üretimi ve sülfat giderimi.

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

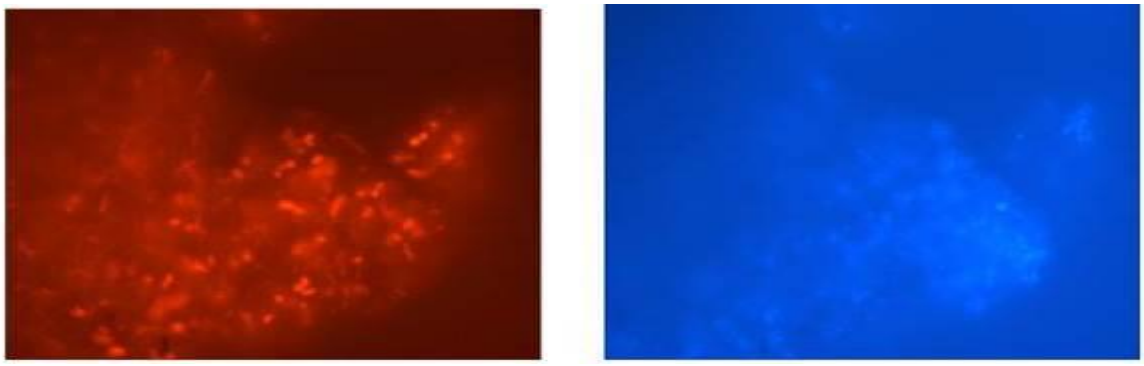
Ozonlama sonucunda sülfitin indirgemesi ile sülfat konsantrasyonunun beslemede artmasıyla birlikte 359. günden sonra alınan numunelerde SRB türlerinin yoğun miktarda bulunduğu gözlemlenmektedir. Yukarıda tabloda da bahsettiğimiz gibi sülfat gideriminde rol oynayan bakterilerin reaksiyon hızlarının metanojen türlerden fazla olmasıyla birlikte ortamda SRB türleri popülasyonunu rahatlıkla arttırmıştır. Tüm işletme süresi boyunca sistemde yer alan SRB türleri, son aylarda KOİ'nin artması ile daha aktif hale geçmiş ve real-time sonuçlarında elde ettiğimiz %19.68'lik bir payda ortaya çıkmıştır. Değerlendirmeye giriş sülfat ve çıkış sülfat değerlerinde görülen değişim ile bakıldığında SRB türlerinin H_2S üretiminde aktif olarak çalıştıklarını 9600 mg/L besleme sülfat değerinin çıkışta ortalama 5000 mg/L'ye kadar düşürüldüğü gözlemlenmiştir. Buna bağlı olarak sistemde fark ettiğimiz değişimlerden biri de son işletme tarihlerine doğru H_2S'in kokusunun AnMBR'de yoğun olarak hissedilmesidir. Bu da bize sistemde aktif olarak rol oynan SRB türlerinin varlığının bir başka göstergesidir.

Tablo 4.16: Aşı çamuru ve AnMBR'de Metanojen, Asidojen ve SRB türlerinin işletme süresince yüzdelik değişimleri

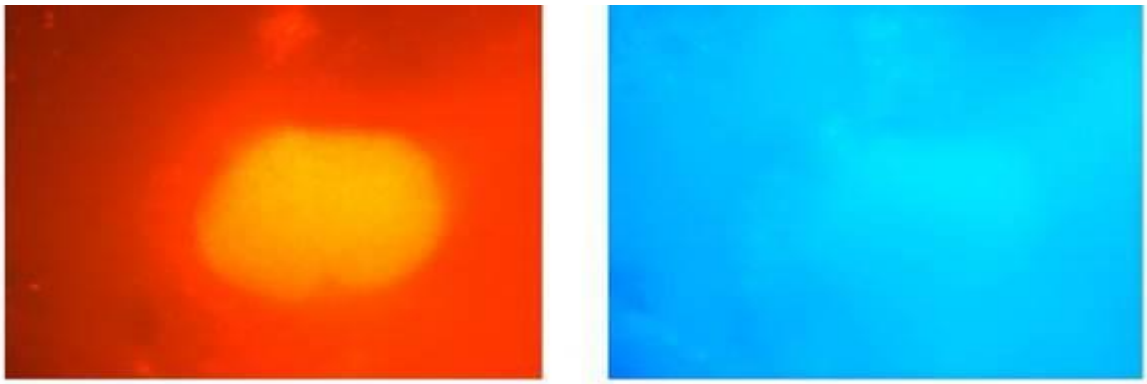
Gün	Metanojen Türleri					Asidojen Türleri		SRB Türleri		
	ARCH/BACT %	MSL/ARCH %	MMB/ARCH %	MST/ARCH %	MBT/ARCH %	Bacteroidetes %	Firmicutes %	SRB %	dsrA gene %	Desulfovibrio %
Aşı çamuru	11.0	0.3	1.0	1.3	8.8	11.6	0.2	0.8	0.4	0.6
33	5.7	1.5	1.1	1.3	17.3	13.6	1.8	0.6	1.5	1.2
69	11.3	4.5	0.9	0.6	7.4	13.1	0.3	0.7	1.4	2.1
130	22.0	6.6	1.5	1.0	5.3	7.1	2.0	1.2	1.6	2.8
235	20.0	0.2	<0.1	<0.1	0.9	3.2	0.2	1.6	2.8	0.9
299	11.3	0.5	<0.1	<0.1	0.4	4.0	0.2	1.1	2.8	1.3
332	21.0	0.3	<0.1	<0.1	0.1	5.6	0.1	7.0	7.4	2.2
359	7.1	0.1	<0.1	<0.1	0.2	6.2	0.1	8.8	9.5	6.2
456	24.3	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	6.6	0.3	19.7	15.4	8.5
546	27.8	0.4	<0.1	<0.1	<0.1	15.3	<0.1	7.12	8.5	6.4
627	19.5	2.4	0.2	<0.1	<0.1	11.5	<0.1	6.7	9.0	3.3
669	21.2	3.4	0.3	<0.1	<0.1	12.0	<0.1	3.4	8.8	6.3
702	22.0	5.1	0.3	<0.1	<0.1	9.6	<0.1	1.9	6.9	4.2
727	22.1	3.1	0.4	<0.1	<0.1	9.2	<0.1	1.5	5.0	5.8

4.4.2. FISH Analizi Sonuçları

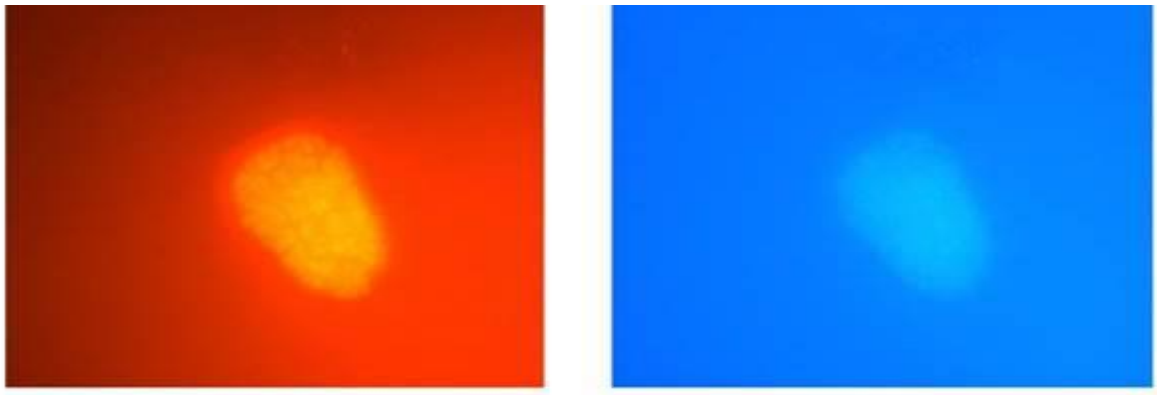
AnMBR'de FISH analizi görüntüleri aşağıda Şekil 4.24'te verilmiştir.



(1) 19.01.13 (130. GÜN)

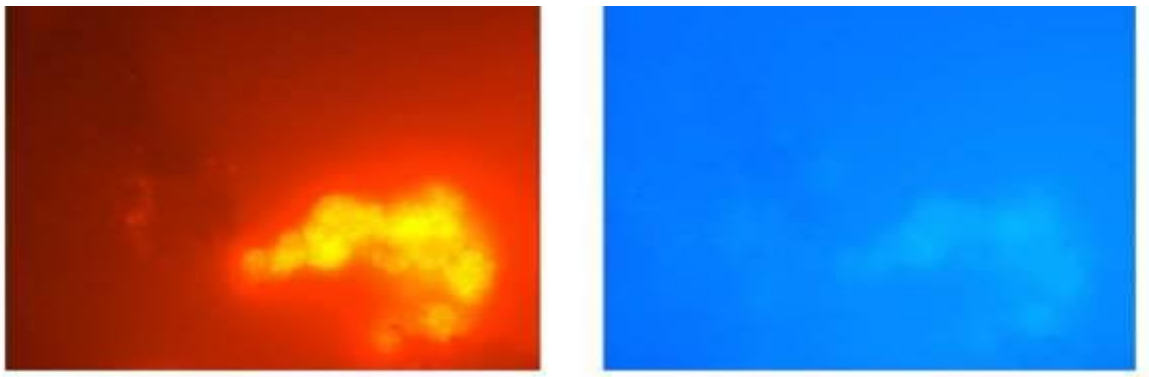


(2) 07.07.13 (299. GÜN)

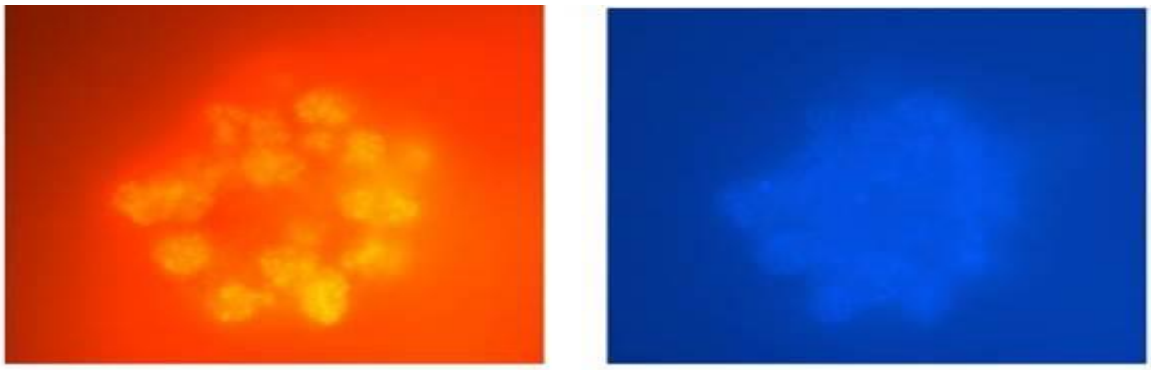


(3) 05.09.13 (359. GÜN)

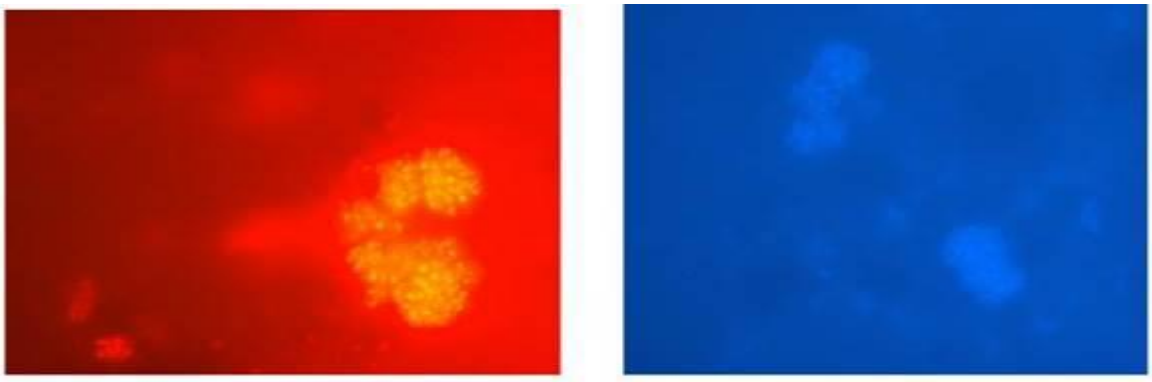
Şekil 4.24: AnMBR'de FISH görüntüleri



(4) 11.12.13 (456. GÜN)

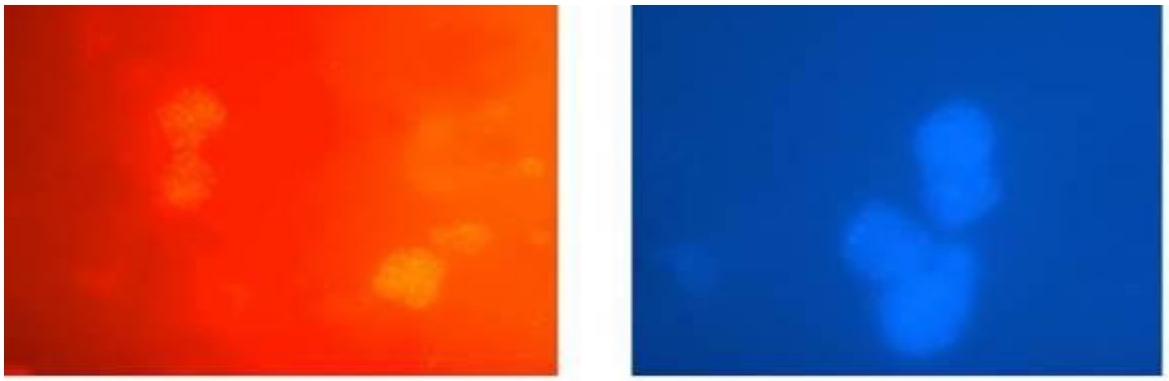


(5) 11.03.14 (546. GÜN)

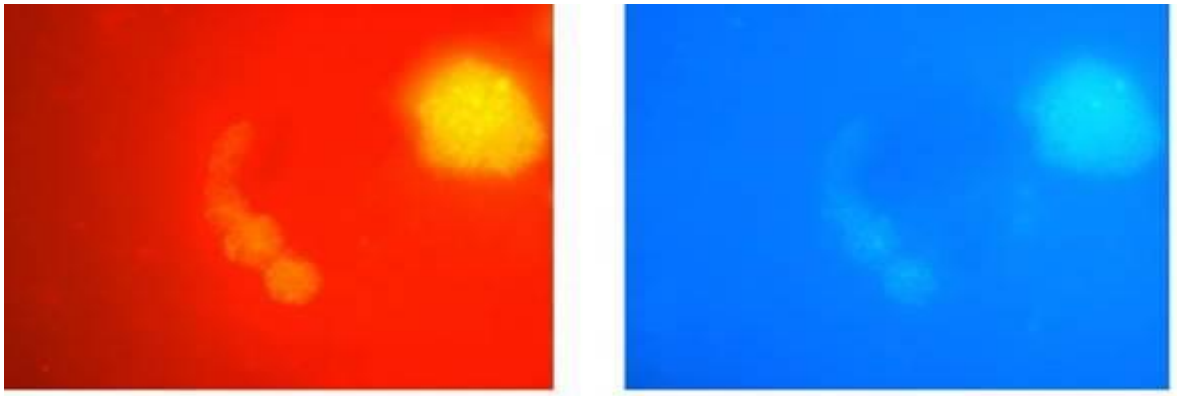


(6) 31.05.14 (627. GÜN)

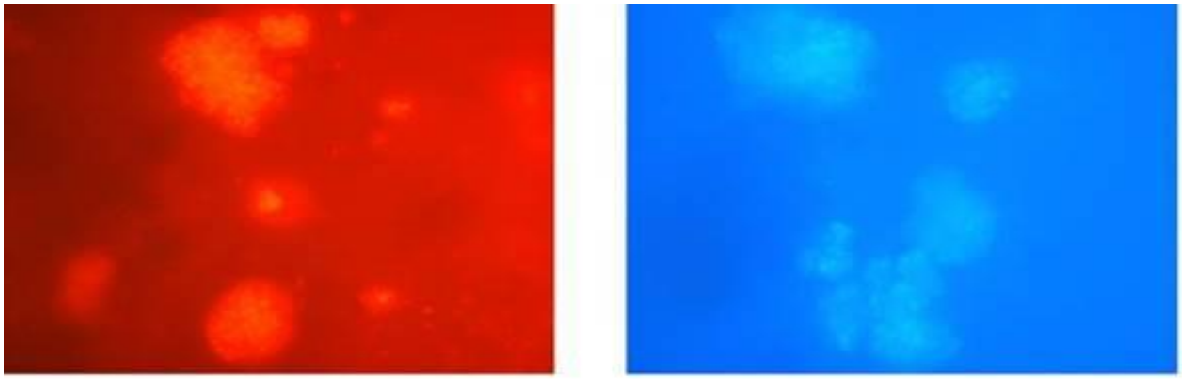
Şekil 4.24 (devam): AnMBR'de FISH görüntüleri



(7) 12.07.14 (669. GÜN)



(8) 14.08.14 (702. GÜN)



(9) 08.09.14 (727. GÜN)

Şekil 4.24 (devam): AnMBR'de FISH görüntüleri

FISH analizi görüntülerine göre AnMBR'de başlangıç sürecinde (1) numaralı numunede bakteriyel populasyonun flok içi bir yapıya büründüğü ve SRB türlerine ait görüntüde de bu flok içi yapıda parçalar halinde tekil SRB popülasyonu görüntülenmektedir. Aynı tarihlerde referans olarak baktığımız Real-time PCR analizi ile kıyasladığımızda, tüm popülasyon içerisinde SRB'nin neredeyse eser miktarda %1.2 ve %1.6 seviyelerinde yer aldığı görülmektedir. (2) numaralı numuneye bakıldığında ise genel popülasyonun yer aldığı flok içi yapının içerisinde yoğun olarak ve dışarısında da belirgin şekilde tekil halde SRB bakterilerinin arttığını görmekteyiz. Bu bize KOİ'yi 5000 mg/L'den 10000 mg/L'ye arttırdığımız zaman aralığında SRB popülasyonunun yapısında gerçekleşen değişimi göstermektedir. Bilindiği üzere SRB popülasyonu ve benzeri bakteriyel popülasyonlar ortam şartları güçleştiği ve yüksek organik yükleme ile karşılaştıkları durumlarda bir flok yapısı oluşturarak, ortama karşı bakteriyel direni arttırmaya çalışırlar. Görüntülerde de bunu net olarak görüntülemekteyiz. 359. günde alınan numunede 15000 mg/L KOİ'de yapılan beslemenin etkisi SRB yapılarındaki değişimi de etkilemiştir. (3) numaralı görüntüye bakıldığında, sistemde yer alan SRB popülasyonun artışının azaldığı ve yaklaşık olarak %10 civarında yer aldığı tahmin edilmektedir. Aynı tarihte yapılan Real-time PCR analizi ile karşılaştırıldığında ise bu değerin yaklaşık olarak %8,8 ve %9,5 civarında olduğu doğrulanmaktadır. Yine aynı numune flok yapısının önceki numunelerde haline benzer bir yapıda devam ettiği görülmektedir. Bu da bize ortamda aktif olarak yer alan SRB türlerinin 15000 mg/L KOI'lik yüklemeye karşın belirgin bir direnç göstermeye çalıştığını göstermektedir. (4) numaralı numuneye bakıldığında genelinde belirgin bir flok yapısının oluştuğu ve popülasyonda bir artışın gerçekleştiği fakat toplam SRB popülasyonunun %20'yi geçmeyeceği tahmin edilmektedir. Yine aynı tarihteki Real-time PCR numunesinde bakıldığında SRB türlerinin %19.68 ve %15.4 civarında bulunduğu gözlemlenmektedir.

Son olarak bakılan (5) numaralı numunede atıksuda yapılan değişim ve ozonlanarak içerisindeki sülfit inhibisyonunu engellemek amacıyla yapılan çalışma ile atıksudaki sülfat miktarının artması nedenlerinden dolayı ortamdaki SRB popülasyonunun beslenebileceğinden daha yüksek konsantrasyonda bir sülfat miktarı ortaya çıkmıştır. Önceki (4) numaralı numunede giriş sülfat değeri 6500 mg/L iken son yapılan beslemede bu değer 9600 mg/L'ye çıkmıştır. Buna bağlı olarak (5) numaralı numuneden elde edilen görüntüde

SRB'ler yuvarlak halde bulunup tekil yapıdan çıkmış ve floklar içerisinde görüntülenmiştir. Görüntüden elde etiğimiz bir başka verisi ise oluşan flok yapılarının 2 farklı türde görüntülenmesidir. (5) numaralı ilk görüntüde flok yapılarının çoklu halde yan yana dizilmiş şekilde yer aldığını görüyoruz. Diğerinde ise tekli ve büyük halde ayrık bir biçimde belirli aralıklarla dağınık olarak gözlemlenmektedir. (6), (7), (8) ve (9) no lu numunelerde flok yapılarındaki dağılma eğilimi belirgindir.

Çalışmada elde edilen genel kanı, artan KOİ miktarına göre zamanla bakteriyel popülasyonda yer alan SRB türlerinin ortam şartları güçleştikçe, kendilerini yenileyip belirgin bir flok yapısı oluşturduğu ve bu şekilde yüksek KOİ ve sülfat içerikli beslemelerde popülasyonunu koruduğu görülmektedir. Tam belirgin olmamak ile birlikte oluşan bu flok yapıları H_2S üretimini arttırarak, sistemdeki metanojenik aktivitenin azalmasına ve bu şekilde AnMBR'de inhibisyona sebep olacağı tahmin edilmektedir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışması kapsamında, bir ilaç fabrikasının kimyasal sentez prosesi ile etodolak ilaç aktif madde üretimine ait yüksek kirliliğe sahip ilaç endüstrisi atıksuyunun hibrit ozonlama-Anaerobik Membran Biyoreaktör (AnMBR) sistemi ile biyolojik arıtılabilirliği incelenmiştir. Çalışmalardan elde edilen sonuçlar ve öneriler aşağıda özetlenmiştir:

- Sistemde TUKM/TKM oranı 15000 mg/L KOİ ile yapılan beslemeye kadar %30–35 arasında yer almıştır. Bu KOİ değerinden sonra ise gerek ozonlanmış gerekse ozonlanmamış atıksu ile yapılan beslemeler süresince TUKM/TKM oranı %4.5'lara kadar düşmüştür. Çamurun granül yapısındaki bozulmalar ve beslemede artan çözünmüş madde miktarı artışı TUKM/TKM oranının değişmesinde etkili olmuştur.

- AnMBR'de 2500-10000 mg/L KOİ ile besleme süresince, KOİ'de %85–90 arasında giderim verimi elde edilmiştir. 15000 mg/L KOİ'de ise KOİ giderim verimi sürekli olarak azalmış ve tüm işletme süresince en düşük giderim verimleri elde edilmiştir (%60). Bu azalma TUKM/TKM oranı ile de paralellik göstermiştir.

- KOİ giderimindeki azalmanın inhibisyon kaynaklı olduğu düşünülmüştür. Şekil 4.4'te görüldüğü üzere akı değişimlerine bağlı olarak spesifik KOİ giderim yükü (gKOİ/gTUKM.gün) fazla değişmemiştir. Buna göre KOİ giderimindeki azalmanın substrat kaynaklı olmadığı sonucuna varılmıştır. Atıksuda bulunan sülfitin metanojen ve SRB türleri üzerinde inhibisyon etkisi bilinmektedir (Wolfe, 1992; Weijma ve diğ., 2000). Real-time PCR sonuçlarına göre, metanojen bakterilerin (özellikle *Methanobacteriales*) azaldığı görülmektedir (Tablo 4.15). Yanısıra asidojen türlerde de azalma gözlenmiştir. Sülfit inhibisyonundan en çok etkilenen bakteri türü ise SRB olmuş ve gelişim gösterememiştir. Weijma ve diğ. (2000) yaptıkları çalışmada 40-80

mg/L gibi düşük sülfit konsantrasyonlarının dahi SRB'ler üzerinde inhibisyon etkisi olduğunu ortaya koymuşlardır. Atıksudaki oldukça yüksek (4200-5250 mg/L) sülfit konsantrasyonu kaynaklı inhibisyona çözüm olarak yapılan ozonlama prosesi ile atıksudaki sülfit sülfata indirgenmiş ve sülfit konsantrasyonu 20 mg/L'ye kadar düşürülmüştür.

- Ozonlama sonrası KOİ giderimi tekrar %85'e kadar yükselmiştir. Sülfit inhibisyonunun önüne geçildiğini Real-time PCR sonuçlarında yer alan SRB türlerindeki artış da desteklemektedir. FISH analizleri de SRB türlerinin belirgin bir flok yapısı oluşturarak sülfit indirgenmesi ile oluşan yüksek sülfat konsantrasyonlarında popülasyonunu koruduğunu ortaya koymuştur. Ancak, işletmenin son günlerinde SRB miktarında azalma görülmüştür. Bu azalmanın nedeni olarak ise bu flok yapılarının aynı zamanda H_2S üretimini arttırarak sistemde SRB bakterilerini inhibe etmesi düşünülmektedir. H_2S üretiminin artışının zamanla metanojenik bakterileri de inhibe edeceği ön görülmektedir.

- Etodolak ilaç aktif maddesi giderimi ozonlama öncesi düşük olup artan konsantrasyonlar ile giderek azalmıştır. Ozonlama sonrası ise daha yüksek konsantrasyonlarda bile neredeyse %100'lere varan giderim elde edilmiştir. Bunun nedeni olarak, atıksudaki etodolak ilaç aktif maddesinin daha kolay parçalanabilir daha küçük moleküllere dönüştüğü düşünülmektedir.

- Tüm işletme süresince sistemde partikül boyutu küçülmüştür. Bu küçülmenin sistemde mevcut bağlı EPS'in azalması sonucunda flokların kırılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Artan HRT ile birlikte EPS miktarındaki önemli ölçüde düşüşte "starvation" koşullarının oluşması da etkilidir.

- Flat sheet ve hollow fiber membranlarda akı azalması tekli ve ikili modeller ile açıklanmıştır. İkili modellere göre yorum yapılacak olursa; flat sheet membranda başlangıçta (2500 ve 5000 mg/L KOİ) kek tabakası oluşumu baskın kirlenme

mekanizması iken artan KOİ ile birlikte işletmenin sonuna kadar ara seviye tıkanma mekanizması etkili olmuştur. Hollow fiber membranda da işletmenin ilk günlerinde kek tabakası oluşumu baskınken daha sonra işletmenin sonuna kadar ara seviye tıkanma mekanizması etkili olmuştur. Her iki membranda da kirleticilerin kek-membran ara yüzeyinde gözenek girişlerini tıkadığı anlaşılmaktadır.

- Membran otopsi sonuçlarına göre hollow-fiber membranında oluşan kirlenmeyi özetlersek; SEM−EDS sonuçlarına göre kirlenme sonrası her iki membran yüzeyinde Cl ve Na iyonları yoğun olmakla birlikte, Na, C, S, Ca ve Fe iyonlarına rastlanılmıştır. FT−IR spektrumları incelendiğinde de temiz membranlardaki piklerin çoğunun kaybolduğu ve kirli membranlarda protein kaynaklı kirlenmeye işaret eden pikler oluştuğu görülmüştür. Temiz hollow-fiber membran daha yüksek negatif yüke sahiptir (-75.8 mV). Kirlenme ile membranın yüzey yükü -40.1 mV'a düşmüştür. Bu sonuçlar, EDS analizlerinde kirli membran yüzeyinde belirlenen metal iyonlarının membran yüzeyinde biriktiğinin bir diğer göstergesidir. Konfokal mikroskop görüntüleme ile kirli membranların yüzeylerinde biyofilm tabakası hollow-fiber membranda 200 μm olarak bulunmuştur. Hollow-fiber membranda işletmenin sonlarına doğru neredeyse akı elde edilememiştir. Kirli membrana uygulanan kimyasal temizleme ile de akı da iyileşme sağlanamamış ve membran geri dönüşümsüz olarak kirlenmiştir. Bu sonuçlar, hollow-fiber membranda oluşan akı kaybına daha çok porlarda meydana gelen kirlenmenin neden olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak; ilaç endüstrisi kimyasal sentez atıksuyunun AnMBR sisteminde arıtılmasında yüksek oranda KOİ (%90) giderimi elde edilmiştir. KOİ 7500 mg/L değerine kadar AnMBR sistemi tek başına başarılı olmuştur. Daha yüksek KOİ değerleri için sülfit inhibisyonunu engellemek amacıyla ön ozonlama prosesi uygulanmıştır. Böylelikle hibrit ozonlama ve AnMBR sistemi ile verimli işletme koşulları sağlanmıştır. Ozonlama aynı zamanda %99'lara varan etodolak gideriminde etkin rol oynamıştır.

AnMBR'lerde sık karşılaşılan kirlenme problemi sistemimizde akı azalması üzerinde etkili olmuştur. Ancak akı azalmasını engellemek amacıyla reaktör kontrol parametrelerinin optimum şekilde kontrol edilmesi gerekmektedir. Özellikle membran yüzeyinde biriken kirlenmeyi sıyırmak amacıyla yapılan azot ile geri yıkama sürelerinin optimize edilmesi önemlidir. Ayrıca belli zaman aralıklarında kimyasal yıkama yapılması akının arttırılması amacıyla önerilmektedir. Bu tez kapsamında gerçekleştirilen hibrit ozonlama-AnMBR sisteminin pilot ölçekli çalışmalar ile desteklenerek ilgili endüstride uygulanması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

Andreozzi, R., Marotta R., Pinto G., Pollio A., 2002, Carbamazepine in water: persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity, *Water Research*, 36, 2869–2877.

Angelidaki, I., Chen X., Cuıa J., Kaparaju, P., Ellagaard, L., 2006, Thermophilic anaerobic digestion of source-sorted organic fraction of household municipal solid waste: start-up procedure for continuously stirred tank reactor, *Water Research*, 40, 2621–2628.

Arıkan, B., 2008, *Evaluation of anaerobic digestion process for derived-MBT organic solid wastes*, Yüksek Lisans Tezi, Cranfield University.

Arsand, M., 2008, *Organik evsel katı atıklardan anaerobik ortamda biyogaz üretiminin verimliliğinin araştırılması*, MSc Research Thesis, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Artiga, P., Ficara, E., Malpei, F., Garrido, J.M., Mendez, R., 2005, Treatment of Two Industrial Wastewaters In A Submerged Membrane Bioreactor, *Desalination*, 179, 161-169.

Aslan, M., 2012, *Anaerobik Batık membran Bioreaktörlerde Membran Modül Geometrisi ve Biyogaz Geri Devrinin Membran Kirlenmesine Etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Bacaksız, A.M., 2014, *Anaerobik membran biyoreaktörde (AnMBR) membran kirlenme mekanizmalarının araştırılması: İlaç endüstrisi uygulaması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Balcıoğlu, G., 2013, *Biyolojik olarak arıtılmış ekmek mayası endüstrisi atıksularının ileri arıtım alternatiflerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Carballa, M., Omil F., Lema J.M., Llompart M., García-Jares C., Rodríguez I., Gómez M., Ternes T., 2004, Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant, *Water Research*, 38, 2918-26.

Charpi, A., Amar N. B., Harmand J., 2012, Analysis of fouling mechanisms in aerobic membrane bioreactors, *Water Research*, 46, 2637–2650.

Chelliapan, S., Wilby T., Sallis P. J., 2006, Performance of an up-flow anaerobic stage reactor (UASR) in the treatment of pharmaceutical wastewater containing macrolide antibiotics, *Water Research*, 40, 507–516.

Chelliapan, S., Yuzir A., Din M. F. M., Sallis P.J., 2011, Anaerobic pre-treatment of pharmaceutical wastewater using packed bed reactor, *International Journal of Chemical Engineering and Applications,* 2(1).

Chelliapan, S., Sallis P. J., 2013, Removal of organic compound from pharmaceutical wastewater using advanced oxidation processes, *Journal of Scientific & Industrial Research*, 72, 248–254.

Chen, Z., Ren N., Wang A., Zhang Z. P., Shi Y., 2008, A novel application of TPAD-MBR system to the pilot treatment of chemical synthesis-based pharmaceutical wastewater, *Water Research,* 42, 338–592.

Chen, Z., Hu, D., Zhang, Z., Ren, N., Zhu, H., 2009, Modeling of two-phase anaerobic process treating traditional chinese medicine wastewater with the ıwa anaerobic digestion, *Bioresource Technology*, 100, 4623-4631.

Chiron, S., Alba, A.F., Rodriquez, A., Calvo, E.G., 2000, Pesticide chemical oxidation: State of the art, *Water Research*, 34 (2), 366-377.

Choo. K., ve Lee, C., 1996, Membrane fouling mehanisms ın the membrane-coupled anaerobic bioreactor, *Water Research*, 30(8), 1771-1780.

Dagnew, M., Parker W., Seto, P., 2012, Anaerobic membrane bioreactors for treating waste activated sludge: Short term membrane fouling characterization and control tests, *Journal of Membrane Science*, 103–110.

Daughton, C. G., Ternes T. A., 1999, Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change, *Environmental Health Perspectives Supplements*, 107 (56), 907–938.

Değirmentaş, I., Deveci N., 2004, Anaerobic treatment of antibiotic production wastewater and kinetic evaluations, *Journal of Biochem*ical, 136, 177–182.

Dizge, N., 2011, *Mikrofiltrasyon Membranların Kirlenme Özelliklerinin Membran Tipine ve Gözenek Boyutuna Bağlı Olarak Klasik Aktif Çamur Sisteminde İncelenmesi,* Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

Doll, T. E., Frimmel F.H., 2003, Fate of pharmaceuticals–photodegradation by simulated solar UV-light, *Chemosphere*, 52 (10), 1757–1769.

Doğruel, S., 2006, *Biyolojik arıtılabilirlik bazlı atıksu karakterizasyonu ve atık aktif çamur üzerinde ozonlamanın etkisi*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Dubois, M., Gilles K.A., Hamilton J.K., Rebers P.A., Smith F., 1956, Calorimetric method for determination of sugar and related substances, *Analytical Chemistry*, 28, 350.

Duman, E., 2006, *İlaç endüstrisi atıksularının fenton oksidasyonu ile arıtılabilirliğinin araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Dutta, K., Lee M-Y., Lai W. W-P., Lee C. H. Lin A. Y-C., 2014, Removal of pharmaceuticals and organic matter from munucipal wastewater using two-stage anaerobic fluidized membrane bioreactor, *Bioresource Technology*, 165, 9-42.

Erkuş, F.Ş., 2012, *Anaerobik arıtma prosesinde ağır metal inhibisyonu/toksisitesi kontrolü*, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Enright, A. M., McHugh S., Collins G., O'Flaherty V., 2005, Low-temperature anaerobic biological treatment of solventcontaining pharmaceuticalwastewater, *Water Research*, 39, 4587–4596.

Filibeli, A., ve Kaynak, G.E., 2006, Arıtma çamuru miktarının azaltılması ve özeliklerinin iyileştirilmesi amacıyla yapılan ön işlemler, *İTÜ Dergisi*, 16 (1-3), 3-12.

Gadipelly, C., Perez-Gonzalez A., Yadav G. G., Ortiz I., Ibanez R., Rathod V. K., Marathe K. M., 2014, Pharmaceutical industry wastewater: Review of the technologies for water treatment and reuse, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 11571–11585.

Gao, C., Liu M M., Lu, Z., Chen, Z., Yu, S., 2011, Comparison of reverse osmosis and nanofiltration membranes in the treatment of biologically treated textile effluent for water reuse, *Desalination*, 281, 372–378.

Gölebatmaz, U., 2014, *İlaç endüstrisi atıksularının iki kademeli anaerobik arıtılabilirliğinin araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Gürel, L., 2011, *Endüstriyel atıksulardaki organik maddelerin biyolojik arıtılabilirlik kinetiğinin incelenmesi*, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Halling – Sorensen, B., Nors Nielsen S., Lanzky P.F., Ingerslev F., Holten Lützhoft H.C., Jorgensen S. E., 1998, Occurence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment – A Review, *Chemosphere*, 36(2), 357–393.

Hasar, H., 2001, *Batık membran-aktif çamur sistemlerinin arıtma kapasitesinin geliştirilmesi ve modellenmesi*, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

He, Y., Xu, P., Li, C., Zhang, B., 2005, High-concentration food wastewater treatment by an anaerobic membrane bioreactor, *Water Research*, 39, 4110-4118.

Heberer, T., Reddersen, K., Mechlinski A., 2002, From municipal sewage to drinking water: fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment in urban areas, *Water Science and Technology*, 46(3), 81–88.

Ho, J., Sung S., 2010, Methanogenic activities in anaerobic membrane bioreactors (AnMBR) treating synthetic municipal wastewater, *Bioresource Technology*, 101, 91–96.

Huang, Z., Ong S. L., Ng H. Y., 2013., Performance of submerged anaerobic membrane bioreactor at different SRTs for domestic wastewater treatment, *Journal of Biotechnology*, 82–90.

Hufschmidt, D., Hidalgo M. C., Scheffler D., Bahnemann D., 2004, Übersicht über photokatalytische Verfahren zur aufbereitung hochreiner wässer, Bremer Colloquium Produktionsintegrierte Wasser-/Abwassertechnik, *Das IUV, Universität Bremen und die GVC/DECHEMA FB "SuPER"*, C–109.

Judd S., 2001, *A Review of Fouling of Membrane Bioreactors in Sewage Treatment*, School of Water Sciences, Cranfield University, UK.

Judd, S., Judd, C., 2015, *Tasarım- İşletme ve Bakım,* MBR Su ve Atıksu Arıtımında Membran Biyoreaktörlerin Esasları ve Uygulamaları, In: Keskinler B. (ed.), Bölüm 3, Nobel Akademik Yayıncılık, ISBN: 978-605-320-184-7.

Kaya, Y., Ersan G., Vergili I., Gönder Z. B., Yilmaz G., Dizge N., Aydiner C., 2013, The treatment of pharmaceutical wastewater using in a submerged membrane bioreactor under different sludge retention time, *Journal of Membrane Science*, 442, 72−82.

Kabak, H., 2008, *Kullanılan bazı tıbbi ilaçların canlı aktif çamur biyokütlesi tarafından adsorplanma özelliğinin incelenmesi*, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Karaalp, D., 2010, *İleri oksidasyon prosesleri ile bazı farmasötüklerin parçalanmasının incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Kang, I., Yoon. S., Lee. C., 2002, Comparison of the filtration characteristics of organic and inorganic membranes in a membrane-coupled anaerobic bioreactor, *Water Research*, 36, 1803-1813.

Kimura, K., Amy G., Drewes G., Heberer T., Kim T., Watanabe Y., 2005, Removal of pharmaceuticasl compounds by submerged membrane bioreactors (MBRs), *Desalination*, 178, 135–140.

Korkut, Ş., 2012. *Anaerobik Arıtım Sistemleri Ders Notu*, Bülent Ecevit Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Zonguldak.

Krishna, R. H., S., Mohan V., Swamy A. V. V. S., 2013, Bio hydrogen production from pharmaceutical waste water treatment by a suspended growth reactor using environmental anaerobic technology, *American Chemical Science Journal*, 3(2), 80–97.

Lapara, T.M., Nakatsu C.H., Pantea L.M., Alleman J.E., 2001, Aerobic biological treatment of a pharmaceutical wastewater: effect of temperature on COD removal and bacterial community development, *Water Research*, 35(18), 4417–25.

Lee, Y., Kovalova L., McArdell C. S., 2014, Urs von gunten, prediction of micropollutant elimination during ozonation of a hospital wastewater effluent, *Water Research*, 64, 134–148.

Lee, C. O., Howe K. J., Thomson B. M., 2012, Ozone and biofiltration as an alternative to reverse osmosis for removing PPCPs and micropollutants from treated wastewater, *Water Research*, 46, 1005–1014.

Li, W., Niu Q., Zhang H., Tian Z., Zhang Y., Gao Y., Li Y., Nishimura O., Yang M., 2015, UASB treatment of chemical synthesis-based pharmaceutical wastewater containing rich organic sulfur compounds and sulfate and associated microbial characteristics, *Chemical Engineering Journal*, 260, 55–63.

Liao, B-Q., Kremer T. J., Bagley D. M., 2006, Anaerobic membrane bioreactors: applications and research directions, *Environmental Science and Technology*, 36, 489–530.

Lin, H., Liao B-Q., Chen J., Gao W, Wang L., Wang F., Lu X., 2011, New insights into membrane fouling in a submerged anaerobic membrane bioreactor based on characterization of cake sludge and bulk sludge, *Bioresource Technology*, 102, 2373–79.

Liu, X., Ren N., Yuan Y., 2009, Performance of a periodic anaerobic baffled reactor fed on chinese traditional medicine industrial wastewater, *Bioresource Technology*, 100, 104–110.

Lowry, O.H., Rosebrough N.J., Farr A.L., Randall R.J., 1951, Protein measurement with the folin phenol reagent, *Journal of Membrane Science*, 193, 265–275.

Lyko, S., Wintgens T., Melin T., 2004, Möglichkeiten der membranbioreaktor – technologie hinsichtlich der eliminierung endokrin wirksamer substanzen aus abwasser, bremer colloquium produktionsintegrierte wasser-/abwassertechnik, Das IUV, Universität Bremen und die GVC/DECHEMA FBSuPER", C–53.

Martinez, R. R., Garcia Y. G., Carbo A. A., Amador S. Y. M., Santillan G. J. S., 2005, Influence of nitrate and sulfate on the anerobic treatment of pharmaceutical wastewater, *Engineering in Life Sciences*, 5 (6), 568–573.

Martin-Garcia, I., Monsalvo V., Le-Clech P., Judd S. J., McAdam E., J., Jefferson B., 2011, Impact of membrane configuration on fouling in anaerobic membrane bioreactor, *Journal of Membrane Science*, 382, 41–9.

Mascolo, G., Laera G., Pollice, A., Cassano D., Pinto A., Salerno A., Lopez A., 2010, Effective organics degradation from pharmaceutical wastewater by an integrated process including membrane bioreactor and ozonation, *Chemosphere*, 78, 1100–09.

McCurry, D. L., Bear S. E., Bae J., Sedlak D. L., McCarty P. L., Mitch W. A., 2014, Superior removal of disinfection byproduct precursors and pharmaceuticals from wastewater in a staged anaerobic fluidized membrane bioreactor compared to activated sludge, *Environmental Science and Technolgy*, 1, 459−464.

Meng, F.G., Chae, S.R., Drews, A., Kraume, M., Shin, H.S., Yang, F.L., 2009, Recent advances in membrane biyoreactors (MBRs): membrane fouling and mem-brane material, *Water Research, 43(6), 1489–1512.*

Mielcke, J., Ried A., Kampmann, M., 2004, Ozonung und kombinierte Oxidationsverfahren – Techniken zur Eliminierung von Pharmaka in Abwässern Bremer Colloquium Produktionsintegrierte Wasser-/Abwassertechnik (13–14 September 2004, Bremen), Das IUV, Universität Bremen und die GVC/DECHEMA FB "SuPER", C–95.

Monsalvo, V. M., McDonald J. A., Khan S. J., Le-Clech P., 2014, Removal of trace organics by anaerobic membrane bioreactors, *Water Research*, 49, 103–112.

Nandy, T., Kaul S. N., 2001, Anerobic pre-treatment of herbal-based pharmaceutical wastewater using fixed-film reactor with recourse to energy recovery, *Water Research*, 35 (2), 351–362.

Ng, K. K., Shi X., Tang M. K. Y., Ng H. Y., 2014, A novel application of anaerobic bio-entrapped membrane reactor fort he treatment of chemical synthesis-based pharmaceutical watewater, *Separation and Purification Technology*, 132, 634–643.

Öktem, Y., 2003, *İlaç atıksularının tek ve iki kademeli anaerobik arıtımında sistem performanslarının karşılaştırılması*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Öztürk, İ., 1999, *Anaerobik Bioteknoloji Ve Atık Arıtımındaki Uygulamaları*, Su Vakfı Yayınları, İstanbul.

Öztürk, İ**.,** 2007, *Anaerobik Arıtma ve Uygulamaları*, Genişletilmiş 2. Baskı., Su Vakfı Yayınları, İstanbul, 978-975-6455-30-2.

Padmasiri, S.I., Zhang, J., Fitch, M., Norddhal, B., Morgenroth, E. and Raskin, L., 2007, Methanogenic population dynamics and performance of an anaerobic membrane biyoreactor (AnMBR) treating swine manure under high shear conditions, *Water Research*, 41, 131-144.

Pollice, A., Laera G., Cassano D., Diomede S., Pinto A., Lopez A., Mascolo G., 2012, Removal of nalidixic acid and its degradation products by an integrated mbr-ozonation system, *Journal of Hazardous Materials*, 46– 52.

Radjenovic, J., Petrovic M., Barcelo D., 2007, Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using membrane bioreactor, *Analytical and Bioanalytical Chemistry Journal*, 387, 1365–1377.

Raj, D. S. S., Anjeneyulu Y., 2005, Evaluation of biokinetic parameters for pharmaceutical wastewaters using aerobic oxidation integrated with chemical treatment, *Water Research*, 40, 165–175.

Ren, N., Chen, Z., Wang, X., Hu, D., Wang, A., 2005, Optimized operational parameters of a pilot scale membrane bioreactor for high-strength organic wastewater treatment, *International Biodeteioration & Biodegradation*, 56, 216-223.

Robles, A., Ruano M. V., Ribes J., Ferrer J., 2013, Performance of indutrial scale hollow-fiber membranes in a submerged anaerobic MBR (HF-SAnMBR) system at mesophilic and psychrophilic conditions, *Separation and Purification Technology*, 104 (290–6).

Rosenberg, M., Barki, M., Bar-Ness, R., Goldberg, S., 1991, *Biofouling: The Journal of Bioadhesion and Biofilm Research*, Volume 4, Issue 1-3, 121-128

Sert, D., 2006, *İlaç endüstrisi atıksularında fenton prosesi ile renk ve KOİ giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Sezer, B., 2010, *Organik katı atıkların aktif çamur ile birlikte iki kademeli anaerobik arıtımının incelenmesi*, Yüksel Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.

Sreekanth, D., Sivaramakrishna D., Himabindu V., Anjaneyulu Y., 2009, Thermophilic treatment of bulk drug pharmaceutical industrial wastewaters by using hybrid up flow anaerobic sludge blanket reactor, *Bioresource Technology*, 100, 2534–39.

Synder, S. A., Adham S., Redding A. M., Cannon F. S., Decarolis J., Oppenheimer J., Wert E. C., Yoon Y., 2007, Role of membrane and activated carbon in the removal of endocrine distruptors and pharmaceuticals, *Desalination*, 202, 156–181.

Stumpf, M., Ternes T.A., Haberer K., Seel P., Baumann W., 1996, Determination of pharmaceutics in sewage plants and river Water, *Vom Wasser*, 86, 291–303.

Şentürk, E., 2010, *Patates işleme endüstrisi atıksularının anaerobik tam karışımlı kontakt reaktörde mezofilik ve termofilik şartlarda arıtılabilirliğinin incelenmesi ve modellenmesi*, Doktora tezi, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü.

Tang, C-J, Zheng P., Chen T-T., Zhang J-Q., Mahmood Q., Ding S., Chen X-G., Chen J.W., Wu D-T., 2011, Enhanced nitrogen removal from pharmaceutical wastewater using SBA-ANAMMOX process, *Water Research*, 45, 201–10.

Teksoy, A., 2006, *İçme sularından organik madde giderimi ve trihalometan oluşumun önlenmesi için arıma proseslerinin optimizasyonu*, Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Ternes, T.A., 1998, Occurence of drugs in german sewage treatment plants and rivers, *Water Research*, 32(11), 3245–3260.

USEPA., 1982, *Development document for effluent limitations guidelines and standarts for pharmaceutical point source category*, 440, 1-82.

Uzun, S., 2011, Su kalitesinin iyileştirilmesinde ozon kullanımı ve kimyasal etkiler, *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 68 (2), 105-113.

Ünal, T., 2011, *Ekmek mayası endüstrisi seperasyon prosesi atıksularında ozon ve ozon/hidrojen peroksit oksidasyonu ile renk giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Vallero, M.V.G., Lettinga, G., Lens, P.N.L., 2005, High rate sulfate reduction in a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBaR) at high salinity, *Journal of Membrane Science*, 253, 217-232.

Vanerkar, A. P., Satyanarayan S., Dharmadhıkarı D. M., 2013, Full scale treatment of herbal pharmaceutical industry wastewater, *Iternational Journal of Chemical and Physical Sciences*, IJCPS Vol. 2, 2319–6602.

Weijma, J., Pol L. W. H., Stams A. J. M., Lettinga G., 2000, Performance of a thermophilic sulfate and sulfite reducing high rate anaerobic reactor fed with methanol, *Biodegradation*, 11, 429–439.

Wolfe R. S., 1992, Biochemistry of methanogenesis, *Biochem Soc Symp*, 58, 41–49.

Vergili, İ., Kaya Y., Gönder Z.B., Barlas H., 2005, İlaç aktif maddelerinin sucul çevrede bulunuşları, davranışları ve etkileri, *Türk Sucul Yaşam Dergisi*, 3-4, 284–291.

Verma, S., 2002, *Anaerobic Digestion Of Biodegradable Organics In Municipal Solid Wastes*, M.Sc Thesis, Columbia University Department Of Earth & Environmental Engineering.

Wang, F., Zhang M., Peng W. H. Y., Lin H., Chen J., Hong H., Wang, A., Yu H., 2014, Effects of ionic strenght on membrane fouling in a membrane bioreactor", *Bioresource Technology*, 156, 35-41.

Xing, Z., Sun D., Yu X., Zou J. Zhou W., 2013, Treatment of antibiotic fermentation-based pharmaceutical wastewater using anaerobic and aerobic moving bed biofilm reactors combined with ozone/hydrogen peroxide process, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 33, No.1, 170–7.

Yapsaklı, K., Aliyazicioglu C., Mertoglu B., 2011, Identification and Quantitative Evaluation of Nitrogen-Converting Organisms in a Full-Scale Leachate Treatment Plant, *Journal of Environmental Management*, 92(3), 714–723.

Yılmaz S., 2012, *Bira endüstrisi atıksularının ileri arıtımı*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Yiğit, N.Ö., 2007, *Membran biyoreaktörü ile (MBR) evsel atıksu arıtımı*, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Zhang, J., Padmasiri, S. I., Fitch, M., Norddahl, B., Raskin, L., & Morgenroth, E., 2007, Influence of cleaning frequency and membrane history on fouling in an anaerobic membrane biyoreactor, *Desalination*, 207(1-3), 153-166.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Hasan BAYRAK
Doğum Yeri	Eskişehir
Doğum Tarihi	03.01.1988
Uyruğu	☑ T.C. ❒ Diğer:
Telefon	0537 600 8868
E-Posta Adresi	cobhasanbayrak@live.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Cumhuriyet Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Çevre Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	2012

Makale ve Bildiriler

Kaya Y., Bacaksız A.M., Bayrak H., Gönder Z.B., Vergili İ., Kasar H., Yılmaz G., "Treatment of Chemical Synthesis-Based Pharmaceutical Wastewater in an Ozonation-Anaerobic Membrane Bioreactor (AnMBR) System", Chemical Engineering Journal, March 2017, 322, 293-301.

Kaya Y., Bayrak H., Bacaksız A.M., Gölebatmaz U., Yilmaz G., Vergili İ., "Membrane Fouling In An Anaerobic Membrane Bioreactor (AnMBR): A Comprasion Between Flat-Sheet And Hollow-Fiber Membranes", syf 20, 1st International Conference on Environmental Science and Technology - ICOEST, Sarajevo, BOSNIA HERZEGOVINA, September 9-13, 2015.

Kaya Y., Bacaksız A.M., Gölebatmaz U., Bayrak H., Vergili İ., Özçelep Z.B., et al., "The performance comparison of an anaerobic sequencing batch reactor and an anaerobic membrane reactor treating chemical synthesis-based pharmaceutical wastewater", syf.48-49, 3rd International Congress on Water, Waste and Energy Management, Rome, ITALY, July 18-20, 2016.