T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NİTRO-AROMATİK VE NİTRO-HETEROSİKLİK ORGANİK KİRLETİCİLERİN ULTRASES DESTEKLİ ANAEROBİK MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE ARITIMI

ENDER KARA
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2015

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NİTRO-AROMATİK VE NİTRO-HETEROSİKLİK ORGANİK KİRLETİCİLERİN ULTRASES DESTEKLİ ANAEROBİK MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE ARITIMI

ENDER KARA
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOC. DR. EBUBEKİR YÜKSEL

GEBZE
2015

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

TREATMENT OF NITRO-AROMATIC AND NITRO HETEROCYCLIC ORGANIC POLLUTANS IN ULTRASOUND ASSISTED ANAEOROBIC MEMBRANE BIOREACTOR

ENDER KARA

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF

MASTER OF SCIENCE

DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR

DOÇ. DR. EBUBEKİR YÜKSEL

GEBZE

2015

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 14/01/2015 tarih ve 2015/03 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 27/01/2015 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Ender KARA'ın tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Doç.Dr. Ebubekir YÜKSEL

ÜYE : Doç.Dr. Coşkun AYDINER

ÜYE : Doç.Dr. Mahir İNCE

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Nitro-aromatik, nitro-heterosiklik bileşikler ve diğer bazı azot içeren yapılar mühimmat (patlayıcı), pestisit, plastik, boya, ilaç ve petrol endüstrisinde hammadde olarak kullanılmakta veya ürün olarak ortaya çıkmaktadır. Bu bileşiklerin üretimi, taşınması ve kullanımı sonucunda ciddi çevresel problemler oluşmaktadır. Dolayısıyla, bu bileşikleri içeren atık suların arıtılması oldukça önemlidir. Bu çalışma kapsamında ultrases destekli anaerobik membran biyoreaktör ile mühimmat endüstrisi atıksularının arıtılması araştırılmıştır. Sistem performansını etkileyecek çok sayıda değişken olduğu için değişkenlerin sistem üzerinde etkilerinin ortaya konabilmesi için güvenilir kantitatif sonuçlar çıkararak yorumlar yapabilmek ve sistemi optimize edebilmek için "istatistiksel deney planlama" metodu uygulanmıştır. Seçilen ultrases frekansına (20 kHz) sahip anaerobik membran biyoreaktörler farklı güç yoğunluğunda (0.8, 5.4 ve10.0 W/L), farklı uygulama süresinde (5.0, 12.5 ve 20.0 dakika) ve farklı periyotlarda (8, 16 ve 24 saat) çalıştırılmıştır. Her bir çalışma koşulları için reaktörlerin mühimmat endüstrisi atıksuyunda bulunan TNT, RDX ve HMX giderme performansları değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre sistem modellemesi ve optimizasyonu yapılmıştır. Ayrıca ultrases uygulamasının EPS ve SMP konsantrasyon değişimleri ile granül boyut dağılımı üzerine etkisi incelenmiştir. Son olarak sessiz anaerobik membran biyoreaktör ve sono anaerobik membran biyoreaktör (20 kHz)'de TNT'nin, RDX'in ve HMX'in biyodegredasyonu için "Haldane kinetik model" uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Batık anaerobik membran biyoreaktörler, Mühimmat endüstrisi atıksuyu, TNT, RDX, HMX.

SUMMARY

Nitro-aromatic, nitro-heterocyclic compouds and some other nitrogen-containing structures are used as raw materials or manufatured as products in explosives, pesticides, plastics, dyes, pharmaceuticals and petroleum industries. During manufacturing, transportation and usage of these compounds serious environmental problem are caused. Thus, treatment of wastewaters containing these compounds is quite important. In this study, treatment of munition wastewater was investigated using an ultrasound supported anaerobic membrane bioreactor. Since there are a number of different variables, the “statistical experimental plan” was applied so that the effects of the variables on the system performance can be determined and, therefore,reliable quantitative results can be obtained and system optimization can be carried out. This initial steps, the anaerobic membrane bioreactors having at frequenc (20 kHz) were operated under different power densities (0.8, 5.4 and 10 W/L)), different application durations (5.0, 12.5 and 20.0 min.), and different periods (8, 16, and 24 hour). The TNT, RDX, and HMX treatment performance of the reactors were evaluated for each application. Considering the obtained results, system modelling and optimization were carried out. Additionally, the effects of ultrasound on EPS and SMP concentration and on the granul size range were investigated. Finally, to evaluate the kinetic of biodegredation of TNT, RDX, and HMX, the Haldane kinetic model was applied bath anaerobic membran bioreactor without ultrasound and sono-anaerobic membran bioreactor (20 kHz).

KeyWords: Submerged Anaerobic Membrane Bioreactor, Munition Industry Wastewater, TNT, RDX, HMX.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimimde ve akademik hayatımda desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyip bilgisi ile bu çalışmanın oluşmasının yolunu açan danışmanım Doç. Dr. Ebubekir YÜKSEL'e,

Bütün çalışmam boyunca yanımda olan, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan çok değerli hocalarım Dr. Elif İNCE ve Doç. Dr. Mahir İNCE 'ye,

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü laboratuar imkanlarını bize sundukları için Bölüm Başkanımız Sayın Prof. Dr. Bülent KESKİNLER'e,

Bu tez 110Y299 nolu proje kapsamında oluşturulduğu için– Çevre, Atmosfer, Yer ve Deniz Bilimleri Araştırma Grubu'na (ÇAYDAG) projeyi onayladıkları ve destekledikleri için Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu 'na,

Projeye TNT, RDX ve HMX ile çalışmamıza yasal izin verdikleri için Milli Savunma Bakanlığı Teknik Hizmetler Dairesi Başkanlığı'na,

Projeye TNT, RDX ve HMX'yi temin ettikleri için Makina ve Kimya Endüstrisi Kurumu'na ve Tübitak-Mam Kimya Enstitüsü'ne

Söz konusu kirletici maddelerin korunmasında güvenlikli bölgeyi kullanımımıza açtıkları için Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Rektörlüğü'ne ve Elektronik Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. A. Arif ERGİN'e

Bütün çalışmam boyunca yanımda olan, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan çok değerli arkadaşım Yük. Çevre Müh. Mehmet OKTA' ya manevi desteklerini esirgemeyen Yağmur GÖREN ve Tuğba YILMAZ 'a

Desteklerini esirgemeyen değerli hocalarım ve arkadaşlarım,

Hayatımın her evresinde maddi ve manevi desteklerini eksik etmeyen sevgili anne ve babama

Teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xvi
TABLOLAR DİZİNİ	xiii
1.GİRİŞ	1
2.GENEL BİLGİLER	3
2.1. Nitro-Aromatik Bileşikler	3
2.1.1. Nitro-Aromatik Bileşiklerin Kimyasal Yapıları	3
2.1.2. Nitro-Aromatik Bileşiklerin Toksisitesi ve Kararlılıkları	4
2.1.3. Nitro-Aromatik Bileşiklerin Kullanım Alanları	5
2.1.4. Nitro-Aromatik Bileşiklerin Biyolojik Olarak Parçalanması	5
2.2. Nitro-Heterosiklik Bileşikler	7
2.2.1. Nitro-Heterosiklik Bileşiklerin Özellikleri	8
2.2.1.1. Heterosiklik Bileşiklerin Fiziksel Özellikleri	8
2.2.1.2 Halka Sistemi	9
2.2.1.3 Karboksilik Bileşikler ile Karşılaştırılması	11
2.3. Mühimmat Endüstrisi Atıksularda Bulunan Önemli Kirleticiler	11
2.3.1. Mühimmat Endüstrisi Atıksularının Arıtma Teknolojileri	17
2.3.1.1. Karbon Adsorpsiyonu	17
2.3.1.2. UV Oksidasyonu	17
2.3.1.3. Alaki Hidroliz	19
2.3.1.4. Biyodegradasyon	19
2.3.1.5. Ultrases ile Giderim	20
2.4. Ultrases	20
2.4.1. Ultrasonik Dalgaların Fiziği	21
2.4.2. Ultrasonik Dalgaların Üretimi	22

2.4.3. Ultrasonik Dalgaların Kimyasal Tepkimelere Etkileri 23
2.4.3.1. Fiziksel Etkileri 25
2.4.3.2. Kimyasal Etkileri 25
2.4.3.3. Biyolojik Etkileri 25
2.4.4. Kavitasyon ve Çeşitleri 26
2.4.4.1. Kavitasyonu Etkileyen Faktörler 29
2.4.5. Ultrasonik Radyasyon İle Kirleticilerin Giderim Mekanizması 30
2.4.6. Ultrasonik Radyasyonun Pratik Uygulamaları 31
2.4.6.1. Ultrasonik Radyasyon ile Giderilen Kirleticiler 31
2.4.7. Ultrasonik Radyasyona Etki Eden Faktörler 33
2.4.8. Ultrasesin Biyolojik Arıtma ile Birlikte Kullanılması 34
2.5. Membranlar Ve Membran Biyoreaktörler 36
2.5.1. Membran Ayırma Prosesleri 36
2.5.2. Atıksu Arıtımında Membran Prosesler 38
2.5.3. Membran Türleri 41
2.5.4. Membran Konfigürasyonu 41
2.5.5. Membran Biyoreaktörler 43
2.5.5.1. Membran Biyoreaktör Teknolojisi 43
2.5.5.2. Membran Biyoreaktör Konfigürasyon 44
2.5.5.3. Membran Biyoreaktör Karakteristiği 45
2.5.6. Anaerobik Membran Biyoreaktörler 50
2.5.6.1. Anaerobik Membran Biyoreaktörlerin Performansı 50
2.5.6.2. AnMBR'lerin Diğer Atıksu Arıtma Teknolojileri ile Karşılaştırılması 55
2.5.6.3. Enerji Kazanımı 55
2.5.6.4. AnMBR'lerde Atıksuların Arıtımı 56
2.5.6.5. İşletme Şartları 56
2.5.6.6. Giderme Verimleri 57
2.5.6.6. Enerji Tüketimi ve Maliyet 58
2.5.6.8. AnMBR'lerde Membran Kirliliği 59
2.5.6.9. AnMBR'lerde Membran Kirliliğinin Azaltılması 64
3. MATERYAL-METOT 66
3.1. Mühimmat Endüstrisi Atıksuyu 66
3.2. Ekipman, Enstrümantasyon ve İşletim Prosedürü 67

3.2.1. Anaerobik Aklimizasyon Reaktörü 67
3.2.2. Güç Ölçümü 68
3.2.2.1. TNT, RDX ve HMX Analizi 70
3.2.2.2. Kolorimetrik ve Gravimetrik Olarak MLSS Ölçümü 71
3.2.3. Anaerobik Membran Biyoreaktörler 72
3.2.3.1. Anaeorbik Degradasyon Ara Ürünleri 76
3.2.3.2. EPS ve SMP Analizi 77
3.2.3.3. Granül Boyut Dağılımı Ölçümü 81
3.2.3.4. Membran Kirliliğinin Deperlendirimesi 81
4.. BULGULAR 83
4.1. An-MBR'lerde Kullanılacak Ultrases Özelliklerinin Belirlenmesi 83
4.1.1. Ultrases Güç Ölçümü 83
4.2. Sono-AnMBR'lerin İşletme Şartlarının Belirlenmesi 86
4.2.1. Sesli AnMBR'lerin ve Sessiz AnMBR'nin Sürekli İşletilmesi 86
4.2.2. Reaktörlerin Çıkış Suyundaki Kirletici Konsantrasyonları 88
4.2.3. AnMBR'lerde Bulunan Ara Ürünler 98
4.3. Membran Tıkanma Mekanizmasının İncelenmesi 101
4.3.1. Anaerobik Membran Biyoreaktörlerdeki EPS ve SMP 101
4.3.2. Granül Boyut Dağılımının Değerlendirilmesi 105
4.3.3. Filtrasyon Direncinin Değerlendirilmesi 107
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER 112

KAYNAKLAR 117
ÖZGEÇMİŞ 129

SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar		**Açıklamalar**
a	:	Distilatta toplanan uçucu yağ asidi konsantrasyonu
A	:	US güç yoğunluğu
A'	:	Filtre kağıdı +Kalıntı ağırlığı
ADNT	:	Amino-dinitro toluen
AFM	:	Atomik kütle mikroskobu
AKM	:	Askıda katı madde
AnMBR	:	Anaerobik mebran biyoreaktör
Ar	:	Membran alanı
ATP	:	Adenozin trifosfat
B	:	US uygulama süresi
b	:	Standart çözeltideki uçucu yağ asidi konsantrasyonu
B'	:	Filtre kağıdı ağırlığı
BOİ	:	Biyokimyasal oksijen ihtiyacı
BOİ5	:	Beş günlük biyokimyasal oksijen ihtiyacı
BPC	:	Biyopolimer floklar
BSA	:	Bovin Serum Albumin
C	:	Sessiz süre
C1	:	TNT giderme verimi
C2	:	RDX giderme verimi
C3	:	HMX giderme verimi
C4	:	Toplam kirletici giderme verimi
C5	:	TNT için harcanan enerji
C6	:	RDX için harcanan enerji
C7	:	HMX için harcanan enerji
C8	:	Toplam kirletici için harcanan enerji
C9	:	TNT için sistem kapasitesi
C10	:	RDX için sistem kapasitesi
C11	:	HMX için sistem kapasitesi
C12	:	Toplam kirletici için sistem kapasitesi
CF	:	Besleme fazındaki çözünen madde konsantrasyonu

CP	:	Membrandan geçen çözünen madde konsantrasyonu
Cs	:	Suyun ısı kapasitesi
CA	:	Selüloz asetat
CoA	:	Koenzim A
CT	:	Kapiler tüp
ÇO	:	Çözünmüş oksijen
ÇOK	:	Çözünmüş organik karbon
D	:	US frekansı
Da	:	Dalton
DANT	:	Diamino nitro toluen
DHB	:	Dihidroksi benzoik asit
DNA	:	Deoksiribo nükleik asit
DNB	:	Dinitro benzen
DNT	:	Dinitro toluen
DNX	:	Dinitroso
dT/dt	:	Birim zamandaki sıcaklık artışı
ē	:	Elektron
ED	:	Elektrodiyaliz
eEPS	:	Ayrılmış hücre dışı polimerik maddeler
EPS	:	Hücre dışı polimerik maddeler
f	:	Geri kazanım faktörü
F1	:	Faktör 1 (US gücü)
F2	:	Faktör 2 (US uygulama süresi)
F3	:	Faktör 3 (Sessiz süre)
F4	:	Faktör 4 (US frekansı)
FAD	:	Flavin adenin dinükleotid
FC	:	Filtre kartuş
FID	:	Alev iyonizasyon
FMN	:	Flavin adenin mononükleotid
FS	:	Levha/Tabaka
F/M	:	Besin/Mikroorganizma
GS	:	Gaz kromatograf
HF	:	Hollow fiber

HMX	:	1,3,5,7- tetranitro-1,3,5,7- tetra azo etan
HPLC	:	Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisi
HRT	:	Hidrolik kalış süresi
J	:	Akı
KS	:	Yarı doygunluk sabiti
KOİ	:	Kimyasal oksijen ihtiyacı
L	:	Membran kalınlığı
M	:	Suyun ağırlığı
MBR	:	Membran biyoreatör
MDNA	:	Metilen dinitroamin
MF	:	Mikrofiltrasyon
MLSS	:	Biyokütle konsantrasyonu
MNX	:	Mononitroso
MS	:	Kütle spektrometre
MSA	:	Membran süzüntü akısı
MT	:	Multi tübular
MWCO	:	Moleküler ağırlık engelleme sınırı
N'	:	Standart titrasyon çözeltisi normalitesi
NAD+	:	Nikotinamit adenin dinükleotid
NADP+	:	Nikotinamit adenin dinükleotid fosfat
NF	:	Nanofiltrasyon
OD	:	Optik yoğunluk
ORP	:	Oksidasyon indirgeme potansiyeli
P	:	Pilot
p	:	Olabilirlik (katsayı)
PAH	:	Poli aromatik hidrokarbon
PC	:	Polikarbonat
PE	:	Polietilen
PES	:	Polietilsülfon
PLC	:	Programlanabilir lojik kontrolör
PP	:	Polipropilen
PS	:	Polisülfon
PVDF	:	Polivinildiflorid

P/C	:	Protein/karbonhidrat
RDX	:	Hekzahidro-1,3,5 trinitro-1,3,5 triazin
R	:	Rejeksiyon
Rc	:	Kek direnci
Rf	:	Por tıkanma direnci
Rm	:	Membran direnci
Rt	:	Toplam direnç
R2	:	Standart korelasyon katsayısı
R2adj	:	Ayarlanmış korelasyon katsayısı
R2pred	:	Tahmini korelasyon katsayısı
RO	:	Ters ozmoz
R-1	:	20 kHz'lik trasdüserin bağlı olduğu AnMBR (Sesli)
R-2	:	Kontrol (Sessiz) AnMBR
S	:	Kirletici konsantrasyonu
SMA	:	Spesifik metan üretimi
SMP	:	Çözünmüş mikrobiyal ürün
Sono-AnMBR	:	Ultrasesli anaerobik membran biyoreaktör
SRT	:	Çamur yaşı
ST	:	Standart titrasyon çözeltisi sarfiyatı
SW	:	Spiral-sargı
T	:	Sıcaklık
TAT	:	triamino toluen
TBX	:	Tryptone bile X glukuronid
TÇK	:	Toplam çözünmüş katı
TMP	:	Trans membran basıncı
TNB	:	Trinitro benzen
TNT	:	Trinitrotoluen
TNX	:	Trinitroso
TOF	:	Uçuş zamanı
TPP	:	Tiyamin pirofosfat
UASB	:	Yukarı akışlı anaerobik reaktör
UF	:	Ultrafiltrasyon

UV	:	Ultraviyole
UYA	:	Uçucu yağ asidi
W	:	Güç
X_0	:	Partiküllerin kapladığı hacim
X_p	:	Birim süzüntü başına tutulan katı partikül hacmi
V'	:	Numune hacmi
Vp	:	Süzüntü hacmi
α	:	Spesifik kek direnci
ϑ_0	:	Akış hızı, t=0
σ	:	Birim süzüntü başına tıkanan alan
β0	:	Sabit terim
μ	:	Spesifik büyüme hızı
μm	:	Maksimum spesifik büyüme hızı
θc	:	Kritik çamur yaşı
ŋ	:	Çözeltinin viskozitesi
ΔP	:	Membrandaki basınç farkı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:		Sayfa
2.1:	Nitro - Aromatik bileşiklerin oluşumu.	3
2.2:	Heterosiklik Yapı.	7
2.3 :	TNT yapısı.	12
2.4 :	RDX yapısı.	14
2.5 :	HMX yapısı.	15
2.6 :	Ultrason frekans aralıkları ve temel prosesler.	22
2.7 :	Ultrases dalganın piezoelektrik madde ile oluşturulması.	23
2.8.:	Bir kavitasyon kabarcığı üzerinde sonokimyasal tepkimelerin oluştuğu bölgeler.	27
2.9 :	Kavitasyon kabarcıklarının oluşma ve sönme süreci.	28
2.10 :	Ayırma proseslerine genel bakış.	37
2.11 :	Klasik ve çapraz akış filtrasyonda akı azalması ve kek kalınlığı değişimi.	40
2.12:	Anaerobik MBR (AnMBR) konfigürasyonlarının şematik gösterimi (1: harici AnMBR, 2: batık AnMBR).	44
2.13:	MBR'de membran yüzeyi ve karışık kültürdeki EPS'nin davranışı.	47
3.1:	Aklimizasyonun gerçekleştirildiği tam karışımlı anaerobik reaktör.	68
3.2:	Çalışmada kullanılan jeneratörler ve transdüserler.	69
3.3:	TNT, RDX ve HMX için kalibrasyon grafikleri.	70
3.4:	MLSS için elde edilen kalibrasyon grafiği.	71
3.5:	Anaerobik membran biyoreaktörlerin şematik gösterimi (b: Sessiz MBR, c: Sesli MBR, d: havalandırma şekli).	73
3.6:	Ultrasesli AnMBR akış diyagramı.	74
3.7:	Batık sono-AnMBR (sesli (1)) ve batık AnMBR (sessiz (2)).	74
3.8:	Hücredışı polimerik maddeler ve türleri.	79
3.9:	Protein kalibrasyon grafiği.	80
3.10:	Karbonhidrat kalibrasyon eğrisi.	81
4.1:	20 kHz frekans için sıcaklık-zaman grafikleri ve elde edilen denklemler.	85
4.2:	Ultrasesin mikroorganizma üzerindeki etkisi.	87

4.3: sesli ve sessiz batık AnMBR'lerin çıkış suyundaki TNT konsantrasyonları. 90
4.4: sesli ve sessiz batık AnMBR'lerin çıkış suyundaki RDX konsantrasyonları. 92
4.5: sesli ve sessiz Batık AnMBR'lerin çıkış suyundaki HMX konsantrasyonları. 97
4.6: Ara ürün belirlemesinde elde edilen bir spektrum. 99
4.7: An-MBR'lerde minimum ve maksimum partikül boyut dağılımı. 106
4.8: Tüm etapların sonunda R-1 Reaktöründe TMP-Zaman grafiği. 111
4.9: R-2 reaktöründe TMP-Zaman grafiği (v. etap). 111

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No:		Sayfa
2.1:	Doymuş heterosiklik bileşikler ve ilgili karboksillerin. kaynama noktaları (°c).	8
2.2:	TNT'nin kimyasal ve fiziksel özellikleri.	13
2.3:	RDX'in kimyasal ve fiziksel özellikleri.	14
2.4:	HMX'in kimyasal ve fiziksel özellikleri.	16
2.5:	Ultrason teknolojisinin çevre mühendisliği alanındaki uygulamaları.	24
2.6:	Membran proseslerin özellikleri.	37
2.7:	Evsel atıksu arıtımında AnMBR performans değerlendirmesi.	52
2.8:	Sentetik atıksu arıtımında AnMBR performans değerlendirmesi.	53
2.9:	Evsel ve sentetik atıksu haricindeki atıksuların arıtımında AnMBR performansının değerlendirilmesi.	54
2.10:	Düz levha membran özellikleri.	60
2.11:	Halow fiber membran özellikleri.	61
2.12:	Tübüler membran özellikleri.	61
4.1:	20 kHZ Frekansı için sıcaklığın zamanla değişimi.	84
4.2:	Hesaplanan güç değerleri.	86
4.3:	Uygulanan etaplar ve detayları.	87
4.4:	Ultrasesin mikroorganizmalar üzerindeki etkileri.	88
4.5:	Herbir reaktörde sistem kararlı hale ulaştığında tespit edilen ara ürünler.	100
4.6:	Sistemler kararlı hale ulaştığında EPS ve SMP sonuçları.	103
4.7:	Sistemler kararlı hale ulaştığında membran yüzeyindeki çamura (kek tabakası) Ait EPS sonuçları.	104
4.8:	Reaktörlerdeki granül boyutu ölçüm sonuçları.	106
4.9:	Herbir etapta filtrasyon direncinin dağılımı ($\times 10^{11}$ 1/m).	108

1. GİRİŞ

Günlük hayatta kullandığımız kimyasal maddelerin çoğunun organik bileşikler olması, bu bileşiklerin doğrudan ya da dolaylı olarak sanayideki üretimde ve analizlerde kullanılması organik bileşiklerin önemini artırmaktadır

Nitro-heterosiklik ve nitro-aromatik, bileşikler ve diğer bazı azot içeren yapılar mühimmat (patlayıcı), pestisit, plastik, boya, ilaç ve petrol endüstrisinde hammadde olarak kullanılmakta veya ürün olarak ortaya çıkmaktadır. Mühimmat endüstrisi atıksuları TNT, RDX ve HMX gibi toksik nitro bileşikler içermektedir. Bu bileşiklerin üretimi, taşınması ve kullanımı sonucunda ciddi çevresel problemler oluşmaktadır. Bu maddeler ile bu maddelerin yan ve ara ürünleri oldukça toksik, mutajenik ve karsinojenik olduğundan çevre ve insan sağlığı için tehdit teşkil etmektedirler. Çevre bilincinin artması ile bu atıksular nehir ve göl gibi alıcı ortamlara verilmeden önce içerisinde bulundurduğu toksik maddelerin giderilmesi şartı getirilmiştir. Dolayısıyla, bu bileşikleri içeren atıksuların arıtılması oldukça önemlidir.

Nitro-aromatik ve nitro-heterosiklik yapıdaki bileşiklerin biyolojik olarak degredasyonu oldukça güçtür. Bu nedenle bu inatçı kirleticilerin fizikokimyasal metotlarla degredasyonu alternatif yöntemdir. Rekalsitrant kirleticiler dikkate alındığında ise fizikokimyasal metotların biyodegradasyon ile kombinasyonu, söz konusu atığın sadece fizikokimyasal metotlarla mineralizasyonundan daha ekonomiktir. Böyle durumlarda söz konusu metotların kapasitelerini ve sınır şartlarını bilmek daha etkili ve ekonomik bir proses oluşturmak için oldukça önemlidir. Geçmişte ileri oksidasyon prosesleri, rekalsitrant kirleticileri daha kolay biyodegrade olabilen ürünlere dönüştürmek için biyolojik arıtma öncesi kullanılmıştır. Ancak son yıllarda biyokütlenin aktivitesini arttırmak için direkt olarak biyoreaktöre düşük frekans ve düşük güç yoğunluğunda ultrases uygulayan araştırmalar da yapılmaktadır.

Mühimmat endüstrisi atıksuyunun içeriği proses materyali ve işletmeye bağlı olarak oldukça değişkenlik göstermektedir. Genellikle mühimmat atıksuyu 2, 4, 6 – trinitrotoluen (TNT) hekzahidro – 1, 3, 5 trinitro - 1, 3, 5 triazin (RDX), 1, 3, 5, 7 – tetranitro – 1, 3, 5, 7 – tetra azo etan (HMX), 2, 4 – dinitro toluen (2, 4 – DNT), 2, 6 – dinotro toluen (2, 6 – DNT), 1, 3 – dinitro benzen (1, 3 – DNB), 1, 3, 5 – trinitro

benzen (1, 3, 5 – TNB) ve nitro benzen içermektedir. Bu enerjik bileşiklerden mühimmat atıksuyunun içerisinde en çok nitro-aromatik olan TNT ve nitro-heterosiklik yapıda olan RDX ve HMX bulunmaktadır.

Bilindiği üzere mikroorganizmaların yapısı ve özellikleri, ultrasese olan duyarlılığını, hassasiyetini etkiler. Saf kültürlerle yapılan çalışmalar hücre büyüklüğü, mikroorganizma şekli, hücre duvarının kompozisyonu ve fizyolojik durum gibi faktörlerin mikroorganizmaların ultrasese karşı duyarlılığını etkilediğini ortaya koymuştur.

"Ultrases destekli anaerobik batık membran biyoreaktörde", atıksu unsurunun yanında değişik fazların (biyogaz, biyokütle) bulunması, değişik karakterde (biyolojik,kimyasal ve fiziksel) olayların bir arada meydana gelmesi, sistemi oldukça kompleks bir hale getirmektedir. Bu nedenle, sistem performansını etkileyecek çok sayıda değişken mevcuttur.

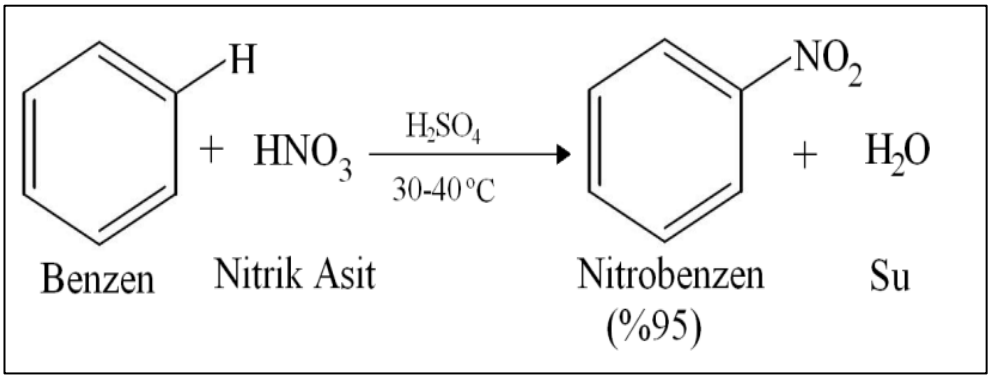
Bu değişkenlerin sistem üzerinde etkilerinin ortaya konabilmesi, güvenilir ölçülebilir sonuçlar çıkarmak, yorumlar yapabilmek ve sistemi optimize edebilmek için "istatistiksel deney planlama" metotlarından yararlanılabilir.

Membran biyoreaktörlerin kullanımının yaygınlaşmasının önündeki en önemli engel membran kirliliğidir. Membran kirliliği, üzerinde mikroorganizma konsantrasyonu, hidrofobisite, flok çapı, mikroorganizmanın yüzey yükü, supernatant vizkozitesi, mikroorganizma floklarının yüzeyinde ve içinde tuttukları farklı özelliklere sahip su türleri, membran yüzeyindeki havalandırma gibi parametrelerin etkilemesinden ötürü, membran kirliliği oldukça kompleks bir mekanizmadır.Yukarıda sayılan parametrelerin hepsinin üzerine ayrı ayrı etkili olan ve özelliklerini belirleyen en önemli parametre ise hücre dışı polimerik salgılardır (EPS). Çözünmüş EPS, çözünmüş mikrobiyal ürünler (SMP) olarakta bilinmektedir ve bakterinin gelişimi ya da ölümü sırasında çözelti içerisine salgılanan organik maddeleri tanımlamaktadır. SMP'nin kirlenme üzerine etkilerinin incelendiği çalışmalarda ise EPS'nin kirlilik üzerine doğrudan bir etkisinin olmadığı SMP'nin membran yüzeyinde kolaylıkla adsorbe olduğu için ana kirletici bileşen olduğu belirtilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Nitro-Aromatik Bileşikler

Nitro-aromatik bileşikler; benzen ve türevlerinin sülfürik asit katalizörlüğünde nitrik asit ile tepkimesinden oluşan aromatik bileşiklerdir. Nitro aromatik bileşikler olarak bilinen nitroarenler '-NO2' nitro grubunun doğrudan aromatik halkaya bağlı olduğu bileşiklerdir. Endüstride kullanılan bu önemli bileşikler genellikle değişik oranlı nitrik asit ve sülfirik asit karışımıyla gerçekleştirilen doğrudan nitrolama reaksiyonlarıyla elde edilirler. Şekil 2.1'de nitro aromatik bileşiklerin oluşumu gösterilmektedir. Aromatik nitrolama reaksiyonunda kullanılan nitronyum katyonu elektrofil olarak etkir. Nitronyum katyonu (-NO2) nitrolama reaksiyonunun temel öğesidir.



Şekil 2.1: Nitro - Aromatik bileşiklerin oluşumu.

2.1.1. Nitro-Aromatik Bileşiklerin Kimyasal Yapıları

Nitro grubunun polarize etkisi ve suyla beraber H bağı oluşturabilmesinden dolayı, nitro aromatik bileşikler suya yüksek ilgi gösterirler. Polar ortamda diğer klasik organik kirleticilerin yani halojenik ya da alkali aromatik bileşikler gibi kirleticilerin aksine bir durum sergilerler.

Nitro gruplarıyla aromatik halka arasındaki güçlü etkileşim nitroaromatik bileşiklerin reaktifliğini belirler. Nitro gruplarının azot ve karbon bağları üzerinde, kuvvetli negatif indükleyici etkisi vardır. Diğer elektron yakalayıcı yapılara karşın, nitro grupları aromatik sistemle etkileştiğinden dolayı oldukça güçlü π akseptörü haline gelirler. İndükleyici ve yer değiştirici etkisi ile nitro grubunun oksijen atomunda negatif yük birikimi meydana gelir. Aromatik halkanın elektronunun yetersiz olmasından dolayı, nitroaromatik bileşikler oldukça iyi bir π akseptörüdür ve uygun elektron vericilerle eş düzlemli kompleksler oluşturabilirler. Bu ortaklık yük transferi ya da elektron alıcı verici kompleksini meydana getirir ve π-π ve n-π etkileşimlerini içerirler. Doğal toprak bileşenleri ve akifer ile nitro aromatik bileşiklerin arasındaki elektron alıcı verici kompleks formasyonu, diğer kontaminantlardan farklı bir biçimde nitro aromatik bileşiklerin hareket yeteneği, biyolojik yararlılığı ve reaktivitesini etkilemektedir [Küce, 2010].

Nitro-aromatik bileşiklerin aromatik sistemlerindeki elektron eksiklikleri halka karbonlarına elektrofilik saldırıları engeller. Böylece kimyasal ya da mikrobiyal halka oksidasyonuna karşı direnç gösterirler. Fakat aromatik nitro grubu, mikroorganizmalar tarafından ya da abiyotik reaksiyonlarla gerçekleşen redüktif transformasyonlara karşı oldukça duyarlıdır. Nitro-aromatik bileşiklerin yer değiştiren yapılarının sterik ve elektronik etkisi nitroaril radikallerinin kararlı yapılarını önemli ölçüde etkiler. Bu sebeple nitro aromatik bileşikler redüktif transformasyonlara duyarlıdırlar. Nitro grubunun amino grubuna redüksiyonu esnasında, ilk elektronun geri dönüşümlü transferi genellikle yüksek enerji içerir ve bu yüzden, bu basamak reaksiyonun kontrol basamağıdır.

2.1.2. Nitro-Aromatik Bileşiklerin Toksisitesi ve Kararlılıkları

Aromatik nitrobileşikleri, nitro grubunun elektron (ē) çekici özelliğinden dolayı kimyasal oksidasyon, hidroliz ve biyolojik olarak parçalanmaya karşı direnç gösteren ve biyolojik parçalanma olsa dahi, oluşan ürünleri daha toksik olabilen bileşiklerdir. Nitro aromatik bileşikler kararlı yapıda olduklarından dolayı kolay bozunmazlar. Bu bileşikler endüstriyel alanda değerli olsalar da, çevre açısından

oldukça tehlikelidir. Aromatik bileşiklerde nitro grubu arttıkça, bu grupların uzaklaştırılması da zorlaşmaktadır.

Epidemiyolojik çalışmalar, amino ve nitroaromatik bileşiklerin ikisinin de güçlü karsinojen olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak, nitrobenzenler, dinitrotoluenler, mono- ve di-nitrofenolleri kapsayan çok sayıdaki nitroaromatik bileşikler öncelikli kirleticilerdendir.

Yapılan çalışmalarda nitro aromatik bileşiklerin yüksek ekotoksik, mutajenik, kanserojenik, immünotoksik, üreme açısından toksik olduğu ve üreme sistemi tümörlerine neden olduğu saptanmıştır.

2.1.3. Nitro-Aromatik Bileşiklerin Kullanım Alanları

Nitro-aromatiklerin kirlilik yaratacak düzeyde birikimi, endüstriyel aktiviteler nedeniyle oluşmaktadır. Nitrobenzen ve mono- di- nitrotoluen gibi nitroarenler boya, pigment, patlayıcı, pestisit, herbisit ve polimer yapımında solvent, ara ürün ya da poliüretan ve kauçuk üretiminin ise başlangıç maddesi olarak hammadde şeklinde kullanılırlar ve büyük çaplarda üretilirler. Aromatik nitro bileşikler her çeşit suda özellikle yüzey sularında ve endüstriyel atıksularda kirletici madde olarak bulunabilmektedirler.

Nitro-aromatik bileşikler nadir olarak biyolojik prosesler sonucu da üretilirler. Yapılan çalışmalardaki istatistiklere göre bu bileşiklerin büyük bir bölümü yeraltı sularına karışmaktadır. Bunun yanında önemli bir kısmı yüzeysel suları ve havayı kirletmektedir

2.1.4. Nitro-Aromatik Bileşiklerin Biyolojik Olarak Parçalanması

Kontamine topraklar, kazı çalışmaları ve yakma işlemleriyle temizlenmeye çalışılmaktadır. Yeni arıtma teknikleri arasında ultraviyole (UV) radyasyonu, yıkama/kazıma, yardımcı solvent kullanımı ve kimyasal oksidasyon kullanılmaktadır. Sürdürülebilir stratejiler geliştirilebilirse, nitroaromatik bileşiklerin mineralizasyonu gerçekleştirilebilir. Buna bağlı olarak arıtma maliyeti de düşebilir.

Çevrede nitro-aromatik bileşiklerin yarattığı seleksiyon baskısının bir sonucu olarak, bu bileşikleri degrade etme yeteneği olan bakterilerin evrimi gelişmiştir [Reıneke and Kaschabek, 2001].

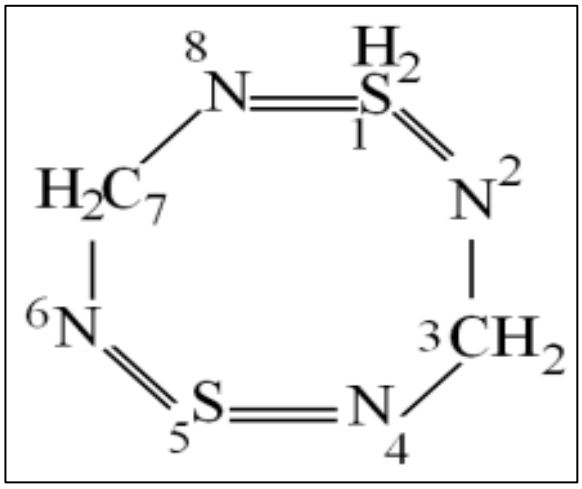
Mikroorganizmalar doğadaki karbon döngüsünün temel bileşenini oluşturmaktadırlar. Bununla beraber, substrat olarak birçok ksenobiyotik kimyasalı da, kometabolik basamaklarla, kısmi degradasyonla ya da molekülü mineralize ederek degrade etmektedirler. [Reıneke and Kaschabek, 2001].

Biyolojik remediasyon, tehlikeli atıkların uzaklaştırılması için genellikle mikroorganzimaların ve bitkilerin kullanıldığı, geleneksel yöntemlere göre daha ucuz ve güvenli bir metottur. Biyoremediasyon teknikleri, yakma gibi geleneksel yöntemlere göre maliyeti yaklaşık % 65 - 85 oranında düşürmektedir. Biyoremediasyonu sınırlayan etmenler arasında, her türlü materyale uygulanamaması, uygulama alanlarının şartları sağlayamaması ya da uyarlamak için ön işlemler gerektirmesi ve uygulamanın çok uzun zaman alabilmesi sayılabilir. Toprak biyoremediasyon proseslerinde mikroorganizmalar katalitik olarak birincil role sahiptirler. Bitkilerin bazı ksenobiyotikleri bünyesine alıp detoksifiye etme yeteneği vardır. Fitoremediasyon, rizosferik mikroorganizmalarla ortak olarak yürütüldüğünde biyoremediasyon açısından önemli bir araçtır. Biyositümülasyon ise, doğal degradatif mikrofloranın besin maddesi veya sınırlayıcı diğer faktörler açısından desteklenmesine dayanan bir biyoremediasyon tekniğidir. Bu alanlardaki fiziksel ve kimyasal kritik faktörler belirlenir ve mikroorganizmaların degradasyon performansı artırılır [Sıngh, 2009].

Kirlenmiş alanlarda varolan mikroorganizmalar kirleticileri degrade edecek yeterlilikte değilse, degradatif yeteneği bilinen bakteri suşlarının toprağa inokülasyonu ile gerçekleştirilen biyoremediasyon prosesi ise biyozenginleştirme olarak nitelendirilmektedir. Kontamine alanda varolan bakterinin degradatif yeteneğini artırmak için de biyozenginleştirme uygulanabilir ve biyoremediasyon prosesi bu yolla hızlandırılabilir.

2.2. Nitro-Heterosiklik Bileşikler

Heterosiklik kelimesinin ön eki hetero yani diğer ya da farklı anlamına gelirken siklik parçası daire anlamına gelmektedir. Heterosiklik bileşikler, halkaya bağlı olarak en az iki farklı element içeren siklik bileşiklerdir. Nitro-heterosiklik bileşikler ise '-NO2' nitro grubunun heterosiklik halkaya bağlı olduğu bileşiklerdir. Şekil 2.2'de heterosiklik yapıya ait şematik gösterim bulunmaktadır [Web 1, 2012].



Şekil 2.2: Heterosiklik yapı.

Heterosiklik bileşikler, yaşam için gerekli olan birçok biyokimyasal madde içerir. Örneğin; nükleik asitler, genetik bilgi taşıyan kimyasal maddeler ve uzun zincirli heterosiklik birimler taşıyan diğer maddeleri içerirler. Doğal olarak oluşan pigmentler, vitaminler ve antibiyotikler heterosiklik bileşikler olarak bilinirler ve bu bileşikler oldukça halüsinojendirler. Günümüzde heterosiklik maddeler ilaç, böcek ilacı, boya ve plastik olarak kullanılırlar.

2.2.1. Nitro-Heterosiklik Bileşiklerin Özellikleri

2.2.1.1. Heterosiklik Bileşiklerin Fiziksel Özellikleri

Fiziksel özellikler, diğer organik bileşiklerle heterosiklik bileşiklerin saflıklarının karşılaştırılmasında önemlidir. Organik bileşiklerin fiziksel özellikleri genellikle büyük düzenlilik gösterir fakat heterosiklik bileşiklerde bir istisna vardır. Erime noktası bir zamanlar yaygın olarak kullanılan ölçüttü ama giderek ışık absorpsiyonuna göre optik spektrumları, molekül parçalarının göreceli kütlelerine dayalı kütle spektrumları, atom özelliklerine göre manyetik rezonans spektrumları yerini almıştır. Bununla birlik erime ve kaynama noktaları hala bir bileşiğin saflığı değerlendirmek için yararlıdır.

Doymuş heterosiklik bileşikler ile ilgili sikloalkanların kaynama noktaları karşılaştırılmıştır ve Tablo 2.1'de gösterilmektedir.

Tablo 2.1: Doymuş heterosiklik bileşikler ve ilgili karboksillerin kaynama noktaları (°c).

		Heteroatom Türü			
Halka Boyutu	Heteroatom Sayı ve Konumu	N (NH gibi)	O	S	Doymuş Sikloalkan
3	1	56	11	55	-33
4	1	63	48	94	13
5	1	87	65	121	49
6	1	106	88	141	80
6	2 (1.2)	150	116	190	80
6	2 (1.3)	150	106	207	80
6	2 (1.4)	145	101	200	80
7	1	138	120	174	119
* Deneysel elde edilen kaynama noktası düşük basınç altında kullanılarak hesaplanmıştır.					

Diğer organik bileşikler gibi heterosiklik bileşiklerin kimliklerini belirlemek, gireceği tepkimeleri tahmin etmek ve açıklamak için saflık kriterlerini, moleküllerin elektriksel yapılarını belirten spektroskobik çalışmalar vardır. Bir organik bileşiğin ultraviyole spektrumu (spektrumun ultraviyole bölgesindeki ışık absorplama modeli), yapısındaki π elektron sisteminin bir özelliğidir. Heteroaromatik bileşiklerin ultraviyole spektrumu benzenoid (bir ya da daha fazla benzen halkası içeren bileşikler) bileşiklerine benzermektedir.

Organik bileşiklerin karmaşıklığını infrared spektrumu, erime noktasına göre daha iyi açıklayıp karakterize eder. Karbonil (C=O) ve amine gibi çeşitli heterosiklik halka sistemlerinde belirli grupları tanımlama da kullanılabilir. Heterosiklik kimyada manyetik rezonans spektrumu vazgeçilmezdir. Proton rezonans spektrumu, en yaygın türüdür ve moleküldeki hidrojen atomlarının sayısıyla, kimyasal çevresiyle ve onların uzaydaki dizilişleriyle ilgili bilgiyi sağlar. Kütle spektrumu bileşiklerin sadece tam molekül formüllerini belirlemek için değil molekül yapısını belirlemek için de kullanılır.

2.2.1.2. Halka Sistemi

Heterosiklik bileşikler, 3'lü, 4'lü, 5'li, 6'lı veya daha büyük halkalı yapıda olabilir. Üçlü ve dörtlü halkalı heterosiklik bileşikler, açı gerginliğinden dolayı fazla kararlı yapıya sahip değillerdir.

En yaygın heterosiklikler beşli veya altılı halkalara sahip olan ve bir heteroatom içeren bileşiklerdir. Piridin bir molekülü altılı halkaya sahiptir ve beş tane karbon atomu ile bir azot atomu içerir. Pirol, furan ve tiyofen ise beşli halkaya sahiptir ve dört tane karbon atomu ile sırasıyla birer tane azot, oksijen ya da kükürt atomlarından oluşmaktadır. Piridin ve pirol nitrojen heterosiklik bileşikleri, halkalarda karbon atomlarının yanı sıra azot molekülü de içermektedir. Birçok biyolojik madde kısmen piridin, pirol halkasından oluşmaktadır. Aslında bu maddelerin 1850'lerde kemiklerin kuvvetli ısıtılması sonucunda yağlı bir karışım içerisinde oluştuğu keşfedilmiştir. Pirol halka sistemi, doğal bir halkadır. Birçok doğal bileşikte bulunur. Bugün, piridin ve pirol sentetik reaksiyonlarla hazırlanmaktadır. Başta boya ve ilaç sanayisinde kullanılmaktadır. Piridin, çözücü,

kauçuk katkı maddesi, alkol denatürantı, ve bir boya katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.

Furan oksijen içeren bir heterosiklik bileşiktir ve pirol içeren diğer maddelere dönüştürülebilir. Furfural furana çok yakın bir kimyasaldır ve yulaf gövdeleri ile mısır koçanlarından elde edilirler. Naylon üretiminde kullanılmaktadır. Tiyofen bir sülfür heterosiklik bileşiktir. Benzenle kimyasal ve fiziksel özellikleri benzemektedir. Bu madde sık rastlanan bir kirletici olup doğal kaynaklardan elde edilmiş ve birinci benzen saflaştırılması sırasında keşfedilmiştir. Diğer bileşikler gibi, diğer maddeler ile dönüşüm için esas olarak kullanılmaktadır. Furan ve tiyofen ondokuzuncu yüzyılın ikinci yarısında keşfedilmiştir.

Pentozlara sıcakta seyreltik mineral asitlerin etkisiyle oluşan furfural ve bundan elde edilen tetrahidrofuran ile heksozlara sıcakta seyreltik mineral asitlerin etkisiyle oluşan 5-hidroksi metil furfural gibi bazı furan türevleri önemlidir.

Beşli halkada hetero-atom olarak azotla birlikte oksijen içeren diazollere oksazol, kükürt içerenlere ise tiyazol denir. Tiyazol doğal halkadır. Doğada bulunan birçok bileşikte tiyazol halkası bulunur. Tiyazol halkası içeren birçok sentetik ilaç da yapılmıştır. Tiyazol halkası, vitamin B1 (tiyamin)'in etkin halkasını oluşturur. Tiyamin pirofosfat (TPP), pirüvik asidi asetil CoA'ya dönüştüren pirüvat dehidrojenaz enzim kompleksinin dekarboksilaz kısmının bir koenzimidir. Bir sülfonamid olan sülfatiyazol ile antibiyotik olan penisilinin yapısında da tiyazol halkası bulunmaktadır.

Altı halkalı heterosiklik bileşiklerde, halkada tek veya daha çok hetero-atom bulunabilir. Altı halkalı heterosiklik bileşiklerden "S" içerenler kararsız olduğundan önemli değildir. Altılı halkada tek hetero-atom olarak "N" içeren piridin, "O" içeren pirilyum katyonudur. Piridin, suda ve organik çözücülerde çözünen kötü kokulu bir sıvıdır.

Piridin organik kimyada ve endüstride çözücü olarak, bazik katalizör olarak ve bazı piridin türevlerini sentezlemek için kullanılır. Önemli piridin türevlerinden bazıları: Piridoksin (vitamin B6), nikotinik asit (niasin), nikotinamit adenin dinükleotid (NAD+).

Yaşamın özünü oluşturan nükleik asitlerde bulunan adenin ve guanin, pürin türevleridirler. Kahve ve çayın etkin bileşiği olan kafein, çayda bulunan teofilin ve teobromin de pürin türevidirler. Yükseltgenme-indirgenme tepkimelerinde görevli enzimler için gerekli koenzimler olan NAD+ ve NADP+, flavin adenin dinükleotid

(FAD), canlılarda enerjinin moleküler taşıyıcısı olan adenozin trifosfat (ATP) yapısında pürin halka sistemi bulunmaktadır.

2.2.1.3. Karboksilik Bileşikler ile Karşılaştırılması

Organik kimyasal bileşiklerin molekülleri bağlı oldukları karbon atomlarının omurgasından inşa edilmiştir ve çevresinde hidrojen, oksijen ya da diğer heteroatomları içerir. Karbon atomu, zincirleri oluşturmak üzere birbirine bağlamak için mümkün olan benzersiz özelliğe sahiptir. Halkanın zincirlerinin uçlarında birleştiğinde oluşan siklik bileşikleri sonucunda, bu tür maddeler karbosiklik veya alisiklik bileşikleri olarak adlandırılır. Halkadaki karbon atomlarının bir ya da daha fazla heteroatom içeren karbosiklik bileşiği bir heterosiklik bileşimi verir. Siklopentan (C5H10) tipik bir karbosiklik bileşiği olup, moleküler yapıda bir formülle gösterilir. Siklopentan yapısındaki karbon atomu bir nitrojen atomu ile yer değiştirdiği zaman bileşik, pirolidin, pirol yapısına dönüşür.

Bileşiminde yalnızca karbon ve hidrojen bulunduran bileşiklere ise hidrokarbon denir. Tüm karbon-karbon bağları arası tek bağ içeren yapılara doymuş hidrokarbonlar denir. Bu yapılarda karbonların diğer bağları hidrojenle doymuştur. Karbon atomları arasında ikili ya da üçlü bağ içeren yapılara ise doymamış hidrokarbonlar denir. Bu sınıflandırma genellikle doğrudan heterosiklik bileşiklerin kimyası ile ilgilidir.

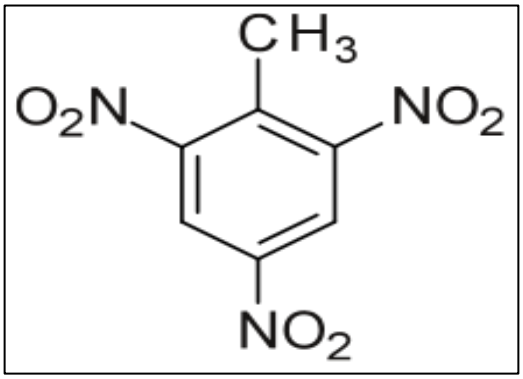
2.3. Mühimmat Endüstrisi Atıksularda Bulunan Önemli Kirleticiler

Önemli nitro-aromatik ve nitro-heterosiklik kirletici oluşturan endüstrilerden bir de mühimmat endüstrisidir. Genellikle mühimmat endüstrisi atıksuları 2,4,6 trinitrotoluen (TNT); hekzahidro-1,3,5 trinitro-1,3,5 triazin (RDX); 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7- tetra azo etan (HMX); 2,4 dinitro toluen (2,4-DNT); 2,6- dinitro toluen (2,6-DNT); 1,3-dinitro benzen (1,3-DNB); 1,3,5- trinitro benzen (1,3,5- TNB) ve nitrobenzenden oluşmaktadır. Bu enerjik bileşiklerden en çok TNT, RDX, HMX bulunmaktadır. Bu bileşikler degregasyona dayanıklı ve toksiktirler. Bu atıksuların

direkt olarak drenaj çukurlarına, yerel derelere ve çökelme lagünlerine deşarj edilmesi sonucunda civardaki topraklar, sedimentler, yüzey ve yer altı suları TNT, RDX, HMX gibi kirleticilerle kirlenmektedir. Kirlenen bölgelerde kirliliğin geniş bir şekilde yayılmasından dolayı kirleticilerin arıtımı ve arıtma dizaynları oldukça önemlidir [EPA, 1988].

- TNT

Trinitrotoluen; bir benzen halkasıdır ve bu halkanın 2,4,6, karbonuna bağlanmış olan üç nitro subtituenten oluşmaktadır. Şekil 2.3'te TNT'nin yapısı gösterilmektedir [Mıller and Garroway, 2001].



Şekil 2.3:TNT yapısı.

TNT askeri amaçlı kullanılan ana patlayıcı bileşiktir. Düşük üretim maliyeti, kısmen güvenli işlenebilmesi ve yüksek patlama gücüne sahip olmasından dolayı avantajlı bir hale gelmektedir. TNT atıksuyu; toksik ve patlayıcı olan nitro bileşikler içermektedir. TNT'nin yapısı, önemli kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 2.2'te gösterilmektedir [EPA, 1988].

Tablo 2.2: TNT'nin kimyasal ve fiziksel özellikleri.

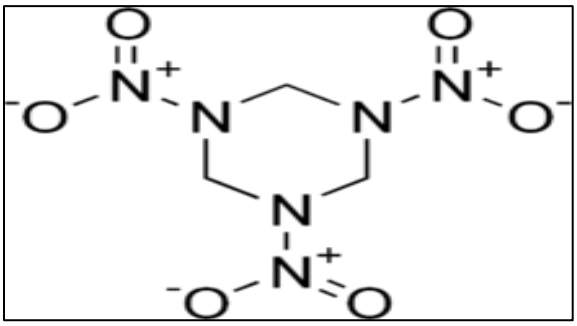
Özellik	Değer
Amprik Formülü	$C_7H_5N_3O_6$
Molekül Ağırlığı, (g/mol)	227.15
Erime Noktası, (°C)	80.1
CAS No.	118-96-7
Yoğunluk, (g/cm^3)	1.654
Henry Kanunu Sabiti, (atm.m^3/mol)	1.1×10^{-8} (25°C)
Buhar Basıncı, (mmHg)	0.0028-0.0061 (25°C) 0.046 (82°C)
Formasyon Isısı, (kJ/g)	0.293
Patlama Isısı, (kJ/g)	15.02
Çözünürlük, (mg/L)	100 (20°C)
	86 (21°C)
	104 (20°C)

TNT'nin üretim prosesinde farklı karakterde atıksu oluşmaktadır. Demineralizasyon aşamasında en çok bulunan kirletici TNT'dir [Layton et al., 1987].

2 µg/L'nin üzerindeki konsantrasyonlararın bazı balıklar, fareler, sıçanlar, yeşil algler, kabuklular ve istiridyeler için toksik olduğu belirlenmiştir.

- RDX

Hekzahidro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin, hekzagen ya da cyclonite olarak bilinen RDX askeri amaç için kullanılan en etkili patlayıcılardan birisidir. Şekil 2.4'te RDX'in nitro-heterosiklik yapısı gösterilmektedir [Mıller and Garroway, 2001].



Şekil 2.4 RDX yapısı.

Ayrıca 85°C'de 10 ay boyunca bozunmadan saklanabildiği için oldukça avantajlıdır. İkinci Dünya savaşı boyunca önemli bir patlayıcı olarak kullanılan RDX günümüzde TNT gibi diğer patlayıcılara karışım olarak kullanılır. RDX'in önemli kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 2.3'te gösterilmektedir [Rosenblatt, 1991].

Tablo 2.3: RDX'in kimyasal ve fiziksel özellikleri.

Özellik	Değer
Amprik Formülü	$C_3H_6N_6O_6$
Molekül Ağırlığı, (g/mol)	222.15
Erime Noktası, (°C)	205-207
CAS No.	121-82-4
Yoğunluk, (g/cm^3)	1.816
Henry Kanunu Sabiti, (atm.m^3/mol)	1.96×10^{-11} (25°C)
Buhar Basıncı, (mmHg)	0.0031 (25°C)
Çözünürlük, (mg/L)	40 (20°C)
	22.6 (21°C)
	38.4 (20°C)

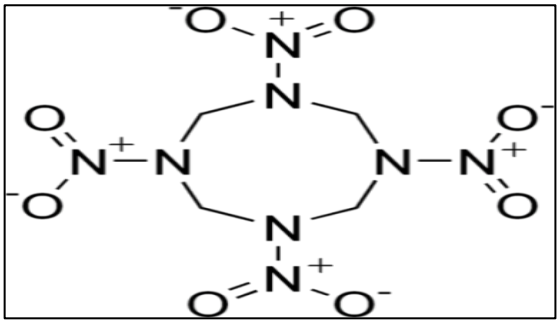
RDX, TNT gibi kararlı bir aromatik halkaya sahip olmadığından küçük molekül ağırlıklı bileşiklere ve nihai olarak CO2 ve H2O'ye parçalanabilir [Layton et al., 1987]. Bununla birlikte RDX fare zehiri olarak da kullanılmaktadır.

RDX'in çevresel taşınımında uçuculuğunun önemli bir etkisi ise yoktur. Çünkü düşük buhar basıncı ve düşük Henry sabitine sahiptir. Spalding ve arkadaşlarının 1988'de, yaptığı bir çalışmada mühimmat tesislerinin atık kalıntılarının yeraltı suyunu 6-7 km2'lik alana kadar kirlettiğini rapor etmişlerdir. Bu saha çalışmasına göre RDX'in TNT'ye göre çok daha dirençli olduğu belirlenmiştir. Ayrıca RDX'in su içinde yaşayan bitkilerde birikebildiği ve bu durum sonucunda da besin zincirine girebileceği gözlemlenmiştir [Harvey, 1991].

RDX, insan üzerindeki etkisi değerlendirildiğinde direkt olarak sinir sistemine zarar vermektedir. Ayrıca sindirim sistemi ve böbreklere de oldukça zararlıdır. İçme sularındaki sınır değeri USEPA raporuna göre 2 µg/L'dir.

- HMX

Cyclotetrametiltetranitroamin, 1,3,5,7-tetranitro, 1,3,5,7-tetrazacy clooctane, oktojen olarak bilinen HMX kimyasal olarak RDX'e benzemektedir. HMX, askeri özellikteki RDX'in ağırlıkça % 8 - 12 arasında bulunur ve yan ürün olarak da ortaya çıkmaktadır. Fakat kimyasal olarak RDX yapısına benzese de çok daha fazla patlama gücüne sahiptir. Şekil 2.5'te HMX'in yapısı gösterilmektedir [Mıller and Garroway, 2001].



Şekil 2.5 HMX Yapısı.

HMX, RDX'e göre daha yüksek yoğunluk ve daha yüksek erime noktasına sahiptir. HMX'in önemli kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 2.4'te gösterilmektedir [Rosenblatt, 1991].

Tablo 2.4: HMX'in kimyasal ve fiziksel özellikleri.

Özellik	Değer
Amprik Formülü	$C_4H_8N_8O_8$
Molekül Ağırlığı, (g/mol)	296.20
Erime Noktası, (°C)	286
CAS No.	269- 41- 0
Yoğunluk, (g/cm^3)	1.91 (katı)
Henry Kanunu Sabiti, ($atm.m^3/mol$)	2.6×10^{-15} (25°C)
Buhar Basıncı, (mmHg)	1.9×10^{-8} (25°C)
Çözünürlük, (mg/L)	3.8 (20°C)

HMX'in çevreye karışma ve yayılma yolları TNT ve RDX'inkine benzemektedir. Yapılan bir çalışmaya göre mühimmat tesisinin üretim safhasında ve üretilen çamur ile yakma küllerinin depolandığı alanlarda özellikle HMX ve RDX kirliliğinin varlığı gözlemlenmiştir. Kirliliğin ana kaynağı patlayıcıların susuzlaştırılma ve ekipmanların yıkanması olarak belirlenmiştir. Söz konusu depolama yapılan alandaki suların çekilmesiyle oluşan çukur sebebiyle yeraltı suyunun da kirlenme ihtimalinin olduğu belirlenmiştir. HMX genel itibariyle toprak altı ve yeraltı suyunda kalma eğilimindedir. Toprak altında kirletici taşınımı, ayrılma katsayına bağlı olduğu tahmin edilmektedir. Toprak, su ayrılma katsayısı toprağın organik içeriğinin bir fonksiyonudur. HMX ve TNT, RDX'ten daha yüksek ayrılma katsayısına sahiptir. Yüksek toprak ve su ayrışma katsayısına sahip olan bir kirletici daha az taşınım problemine sahiptir. Dolayısıyla HMX daha az taşınabilir özelliktedir. [Rosenblatt et al., 1991].

USEPA raporuna göre HMX yapılan testlerde mutajenik bir özellik göstermemiştir. Dolayısıyla kanserojen bileşik sınıfında yer almamaktadır. HMX'in havadaki maksimum konsatrasyonunun 1.5 mg/m3 olması uygun görülmektedir [Gıbbs and Popolato, 1980].

2.3.1. Mühimmat Endüstrisi Atıksularının Arıtma Teknolojileri

Son on yıl içerisinde patlayıcı içeren atıksularda bulunan kirleticilerin özellikle TNT, RDX ve HMX ile kirlenmiş toprak ve suyun arıtım teknolojilerini geliştirmek amacıyla oldukça yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Çalışmaların genelinde mühimmat üretim tesislerindeki atıksuların arıtımı üzerine yoğunlaşılmıştır. Söz konusu tesislerde kirleticilerin oluşumu sonucunda toprak, yüzey suları ve yeraltı suyu verileri ayrıntılı olarak incelenmektedir. TNT, RDX, HMX gibi zor parçalanan organik kirleticilerin arıtım yöntemleri adsorpsiyon, oksidasyon, UV oksidasyon, biyodegredasyon, alkali hidroliz ve sıfır değerlikli demir metotlarını kapsamaktadır.

2.3.1.1. Karbon Adsorpsiyonu

Mühimmat endüstrisi atıksularının arıtımında aktif karbon prosesi yaygın olarak kullanılmaktadır. Aktif karbon prosesi bir faz transfer teknolojisidir. Karbon adsorpsiyonunda arıtma verimi %99.5'ten daha fazla olduğu tespit edilmiştir [Sublette et al., 1992]. Büyük ölçekli patlayıcı endüstrisi atıksularının arıtımında daha çok granüler aktif çamur kullanılmaktadır. RDX ve HMX gideriminde aktif karbon kullanımı oldukça verimlidir. TNT giderimi için kullanılan bazı reçinelerin verimi ise aktif karbonun veriminden daha yüksektir.

Kirlenen aktif karbonların bertarafı için yaygın olarak kullanılan metot açık yakmadır. Yakma sonucu oluşan küller birinci sınıf tehlikeli atık olarak kabul edilmektedir. Kirlenen aktif karbonların katı atık depolarında depolanması başka bir yöntem olsa da problem yaratmaktadır.

2.3.1.2 UV Oksidasyonu

TNT'yi tamamen okside edebilecek ve ileride potansiyel bir kirlilik yaratacak yan ürün bırakmayan teknolojiler aranmaktadır. Bunun için özellikle oksidasyon ve UV radyasyon konusu gündeme gelmektedir. UV'ye dayalı oksidasyon prosesleri ileri oksidasyon prosesleri olarak tanımlanmaktadır [Glover and Hoffsommer, 1979].

İleri oksidasyon prosesleri oldukça etkili hidroksil radikallerinin oluşumuna dayalı bir yöntem olup, toksik ve kalıcı özellikteki organik maddeleri zararsız son ürünlere dönüştürebilmektedir.

İleri oksidasyon prosesleri UV, UV/H2O2, O3/H2O2, O3/H2O2/UV, H2O2/Fe2+ (Fenton prosesi) ve UV/H2O2/Fe2+ (Foto/Fenton prosesi) gibi çeşitli kombinasyonlarda bulunmaktadır.

UV/H2O2 Prosesi: Bu proses ile kirleticilerin arıtımında, H2O2/kirletici oranı oldukça etkili olmaktadır. pH değişiminin ise verime önemli bir etkisi bulunmamaktadır. Hidrojen peroksitin hidroksil radikallerinin oluşumunu inhibe etmesi 2.1 ve 2.2 nolu eşitliklerde belirtilmektedir.

$$OH + H_2O_2 - \rightarrow H_2O + HO_2 \quad (2.1)$$

$$OH + HO_2 - \rightarrow H_2O + O_2 \quad (2.2)$$

H2O2/Fe 2+ ve UV/H2O2/Fe2+ (Fenton – Foto/Fenton Prosesi): Fenton prosesinin esası, Fe2+ ve H2O2'nin reaksiyona girmesi sonucu oluşan hidroksil radikallerin oluşumuna dayanmaktadır.

Arıtma esnasında biyolojik arıtma öncesi Fenton- Foto Fenton prosesinin ön arıtma olarak kullanılması önerilmektedir. Foto-Fenton prosesinin reaksiyonu ise eşitlik 2.3 ve 2.4'te verilmektedir.

$$Fe_2+ + H_2O_2 \rightarrow Fe_3+ + OH- + \cdot OH \quad (2.3)$$

$$Fe_3+ + H_2O + UV \rightarrow Fe_2+ + H+ + \cdot OH \quad (2.4)$$

Bu teknolojinin TNT ile kirlenmiş atıksuların arıtımında kullanılmamasının sebebi TNB oluşmasıdır. USEPA, TNT kadar TNB'nin de toksik olduğunu belirlemektedir. [Glover and Hoffsommer, 1979].

RDX içeren atıksuların UV ile degredasyonu sağlanmaktadır. Ayrıca ön arıtma olarak ozon tarafından okside edilmektedir. [Glover and Hoffsommer, 1979]. Fakat UV radyasyonu sonucu oluşan bu maddelerden özellikle formaldehit, formamit ve N-nitroso-metilendiamin tehlikeli ara üründür, karsinojendir. Bu oluşumdan dolayı UV kullanımı dezavantajlıdır.

2.3.1.3. Alkali Hidroliz

TNT'nin deniz suyunda hidrolizi yaklaşık pH 8'de 108 günlük süre içerisinde olmaktadır. Buna göre doğal sularda önemli bir hidroliz beklenmemektedir [Layton et al., 1987]. Yüksek pH ve yüksek sıcaklık değerlerinde TNT hidrolizi sonucunda oluşan ürünler tanımlanamasa da yüksek pH'ta TNT'nin çöktürülmesinde iki tip sürfektan etkilidir. Bunlardan biri primer amin iken diğeri kuarterner amindir. Artan reaksiyon sıcaklığı (50°C), reaksiyon verimini artırırken daha düşük reaksiyon sıcaklığına göre (25°C, pH = 12), daha düşük pH (11 - 11.5) kullanılmasına imkan vermektedir. [Freeman, 1985].

2.3.1.4. Biyodegradasyon

Mikroorganizmalar organik ya da inorganik bileşikleri besin olarak kullanırlar. Çok çeşitli ekolojik şartlar altında yaşayabilirler. [Kulkarnı and Chaudharı, 2007]. Mikroorganizmaların adapte olmadığı bileşikler olsa bile metabolizmalarına uygun değişiklikler yaparak toksik maddeleri degrade edebilirler. Oluşan ara ürünler de enzim faaliyetlerini inhibe ederek yavaşlatabilmektedir. Buna rağmen; zararlı ara ürün oluşturmaması, proses olarak daha ekonomik olması gibi avantajlara sahiptir [Soccol et al., 2003].

Nitro-aromatiklerin biyolojik olarak degradasyonu, nitrat içermeyenlere göre daha rekalsitranttır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda nitro-aromatik bileşikleri degrade edebilen çok sayıda mikroorganizma izolasyonu yapılmıştır. Fakat bu

organizmalardan karbon ve azot kaynağı olarak sadece nitro aromatik bileşiği kullananların sayısı çok düşüktür. [Kulkarnı and Chaudharı, 2007].

Atıksu karakteri biyolojik arıtıma uygunsa, maliyet açısından en verimli ve en avantajlı yol biyodegradasyondur. Mikroorganizmaların atıksuya adaptasyonu ve türlerin sürekliliğine bağlı olarak verimlilik değişmektedir.

Aerobik ortamda rekalsitrant kirleticilere nazaran RDX'in yanında yardımcı bir substratın bulunması halinde anaerobik koşullarda kolayca parçalanabilmektedir. Böylece hidrolitik halka yarılanması gerçekleşmektedir. [Hawarı et al., 2000].

HMX'in biyodegradasyonu aerobik ve anaerobik şartlarda nütrient ilavesi ile gerçekleşmektedir. Fakat HMX'in tek karbon kaynağı olarak kullanıldığı anaerobik sistemlerde okside olmamaktadır. Ayrıca HMX ile kirletilmiş bölgelerdeki yüzey sularındaki mikroorganizmalar aerobik olarak HMX'i parçalayamamaktadırlar. [Layton et al., 1987].

2.3.1.5. Ultrases ile Giderim

Yapılan bir çalışmada DNB, NB gibi organik maddelere 20 kHz'lik frekansa sahip ultrases ile oksidasyon prosesi uygulanmıştır. 660 kHz frekansında çok daha iyi sonuçlar alınmış olup, toksik organik maddelerin daha az zararlı son ürünlere dönüştüğü gözlemlenmiştir [Çatalkaya ve Şengül, 2001], [Öztürk, 2010].

2.4. Ultrases

Mühendislik biliminin tıp alanındaki yansımalarından en önemlilerinden birisi de ultrason teknolojisindeki gelişimdir. Sesin yankılanmasından yararlanmayı ilk kez gündeme getiren 1880 yılında Pierre Curie olmuştur. Bunun sonucunda sesin bir ortam içinde ilerlemesi, kırılması, yansıması ve emilmesi ile elde edilen veriler Sonar cihazlarında kullanılmıştır.

Bu ilk adımların ardından benzer bir teknoloji tıp alanında kullanılmaya başlamış ve ilk kez 1942 yılında Avusturyalı Thedore Dussik tıbbi ultrasonu tanımlamıştır. Bunu daha sonra diğerleri izlemiş ve 2 boyutlu ultrason icat edilmiştir. Modern ultrason teknolojisi ise II. Dünya Savaşı'ndan sonra gelişmeye başlamıştır.

Ludwig ve Struthers ilk kez safra kesesi içindeki taşları kulağın duyamayacağı ses dalgalarının yardımı ile göstermişlerdir [Günaydın, 2010]. Ultrason teknolojisinin çevre mühendisliğinde kullanımı gün geçtikçe yaygınlaşmaktadır.

2.4.1. Ultrasonik Dalgaların Fiziği

Ses bir enerji türüdür. Ses, cisimlerin titreşimi sonucunda meydana gelir. X–ray ısınlarının tersine ses elektromanyetik değildir. Ultrases (ultrason) akustik bir karaktere sahip olup, gaz, sıvı veya katı ortamdaki mekanik bir dalgadır. Sesin iletilebilmesi için bir ortam (madde) gereklidir. Sesin yayılımı bir yerden başka bir yere enerji taşınımı şeklindedir [Hallıday and Resnıck, 1992].

Ses frekansları birimi olarak hertz kullanılmaktadır (1 Hertz = her saniyedeki 1 seri). Genç insanlar için kişinin duyma sınırı 20 Hz ile 20 kHz arasındadır (üst limit yaşla birlikte azalmaktadır). Ultrasonun sahip olduğu frekans insanın duyabileceği frekanstan çok daha yüksektir. Ultrasonik frekansın üst limiti kesin olarak tanımlanamamaktadır. Fakat genellikle gazlar için 5 MHz, sıvı ve katılar için 500 MHz olarak kabul edilmektedir [Neıs, 1999].

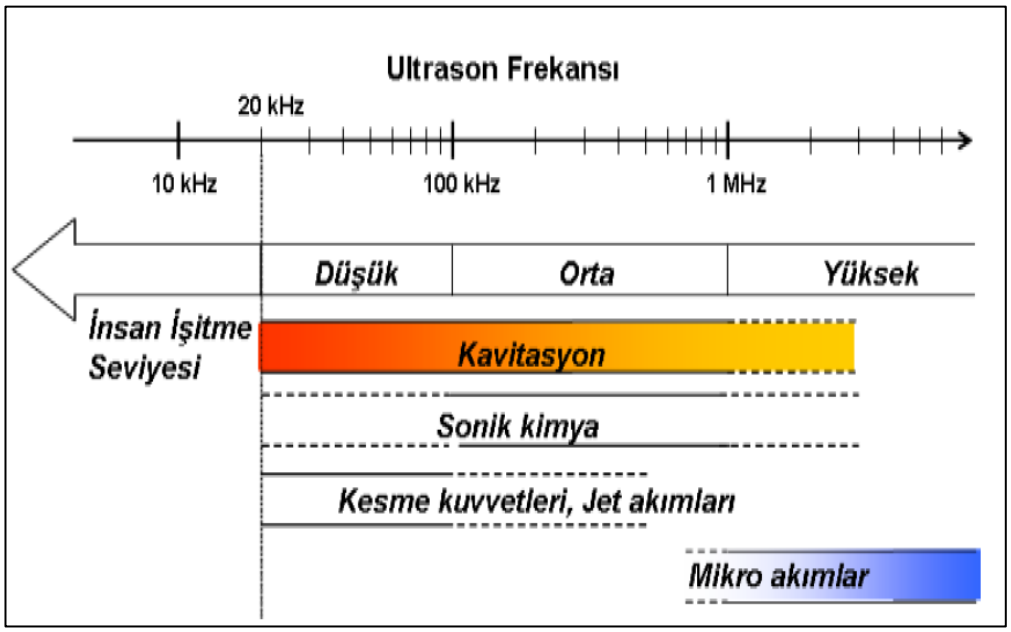
Ses dalgaları, değişik ortamlar içinde yayılan boyuna dalgalardır. Bu dalgalar herhangi bir katı sıvı ve gaz ortamında, ortamın özelliklerine bağlı olan bir hızla yayılırlar. Ses dalgası bir ortamda yayılırken; ortamın parçacıkları, dalganın hareket doğrultusu boyunca yoğunluk ve hacim değişiklikleri üreterek titreşirler. Bu parçacık hareketi, dalga hareketinin yönüne dik olan enine dalga hareketindeki durumun tersidir. Frekanslarına göre, boyuna mekanik dalgalar üç gruba ayrılır (Şekil 2.6) [Hallıday and Resnıck, 1992].

İşitilebilir Ses Dalgaları; insan kulağının duyma sınırı içinde olan ses dalgalarıdır. Bu dalgalar 20 Hz ile 20.000 Hz frekansları arasındadır. Bu sesler müzik aletleri, boğazdaki ses telleri ve hoparlörler gibi değişik yollarla oluşturulabilir.

Ses altı (infrasonik) dalgalar; işitilebilir mertebenin altındaki frekansta olan boyuna dalgalardır. Deprem dalgaları bu dalgalara örnektir.

Ultrases (ultrasonik) dalgalar; işitilebilir mertebenin üstündeki frekansları olan boyuna dalgalardır. Örneğin, bu dalgalar, bir kuartz kristaline alternatif elektrik alanın uygulanmasıyla elde edilebilirler. Bu yol ile 6×108 Hz (= 600 MHz) kadar

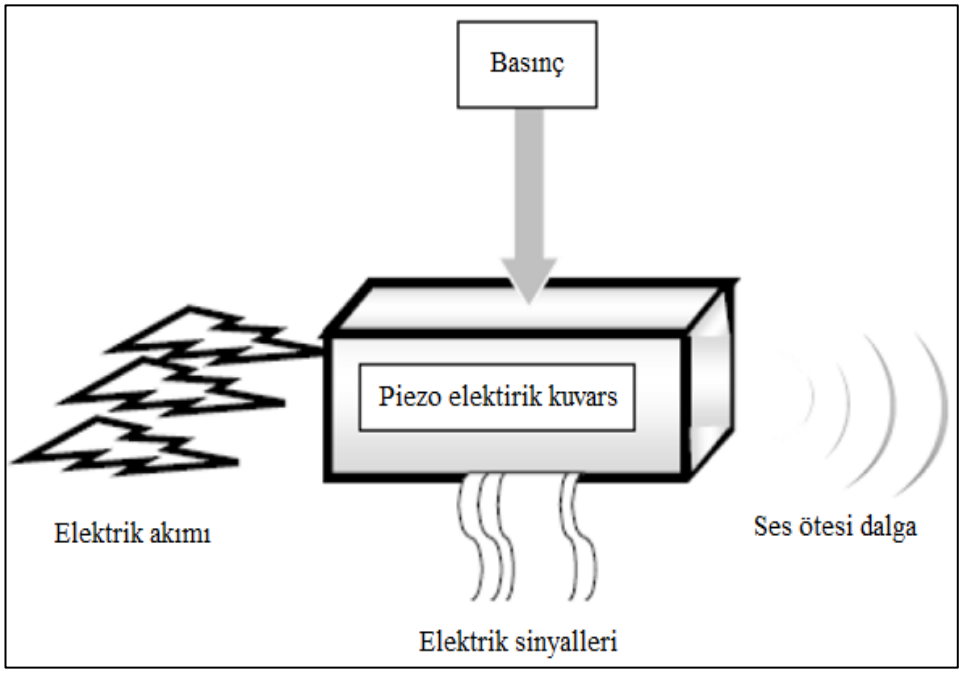
yüksek ultrasonik frekanslar elde etmek mümkündür. Hava içinde bu frekansa karşılık gelen dalga boyu 5×10^{-5} cm'dir. Bu değer görünür ışık dalgalarının boyu ile aynı büyüklüktedir [Hallıday and Resnıck, 1992].



Şekil 2.6: Ultrason frekans aralıkları ve temel prosesler.

2.4.2. Ultrasonik Dalgaların Üretimi

Fransız fizikçi Langevin 1917 yılında, frekansı işitme eşiğinin üzerinde olan bir ses kullanarak böyle bir sesin geminin motorlarından kaynaklanan parazitlerden ve denizdeki çeşitli gürültülerden etkilenmeyeceğini düşünmüştür. Bu amaçla kullandığı ses kaynağı, bol miktarda bulunan bir kristalden elde edilen bir kuvars parçası olmuştur. Uygun şekilde kesilmiş bir kuvars parçası piezoelektrik özelliği göstermektedir. Yani, kristale belli bir doğrultuda basınç uygulandığında, buna dik bir doğrultuda bir elektrik sinyali oluşur. Bunun tersi de geçerlidir, kristale alternatif bir gerilim uygulandığında kristal titreşmeye baslar. Kristalin büyüklüğü, doğal titreşim frekansı uygulanan elektrik sinyalinin frekansına eşit olacak şekilde ayarlanırsa, titreşimler çok büyük olabilmekte ve yoğun bir ses dalgası üretmektedir (Şekil 2.7). Kuvars ve benzeri birkaç madde, günümüzde de ultrases dalga üretmek için kullanılmaktadır. [Hallıday and Resnıck, 1992].



Şekil 2.7: Ultrases dalganın piezoelektrik madde ile oluşturulması.

Gücü, bir halden diğerine dönüştüren herhangi bir aygıt "dönüştürücü" (transduser) olarak adlandırılır. Mikrofon ve kuvars kristal gibi, seramik ve manyetik fonograf pikaplar da ses dönüştürücülerine ait genel örneklerdir. Bazı dönüştürücüler ultrases dalgalar yaratabilirler [Hallıday and Resnıck, 1992].

2.4.3. Ultrasonik Dalgaların Kimyasal Tepkimelere Etkileri

Ultrases dalgalarının kullanıldığı tepkimelere sonokimyasal tepkimeler denmektedir. Sonokimya, "ultrases dalgalar"ı ile kimyasal tepkimenin gerekleştiği koşulların iyileştirilmesini, tepkime mekanizmasının değiştirilmesini ve tepkimeyi hızlandıracak radikal oluşumunu arttırmayı amaçlamaktadır.

Ultrases dalgalarının kimyasal tepkimelere etkileri çok çeşitlidir. Bunlar aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Tepkime hızını artırır.

- Serbest radikal oluşumunu sağlayarak başlatıcı veya katalizör olarak görev yapar.
- Mekanik etkileri sayesinde yüzey alanını artırarak, kütle transferini hızlandırır.
- Yan ürünlerin oluşmasını engeller.
- Tepkimenin verimini arttırmakla birlikte tepkime süresini kısaltır.
- Tepkime yol izini değiştirir.
- Yüksek sıcaklık ve basınçta gerçeklesen tepkimenin koşullarını değiştirerek, elverişli koşullarda gerçekleşmesini sağlar [Suslıck, 1988], [Adewuyı, 2001].

Çevre Mühendisliği alanındaki uygulama alanları ise aşağıdaki tabloda verilmiştir [Civelekoğlu vd., 2007].

Tablo 2.5: Ultrason teknolojisinin çevre mühendisliği alanındaki uygulamaları.

Kullanım Alanı	Amaç/Etki
İçme suyu arıtımı	Dezenfeksiyon/bakteri inaktivasyonu Katı madde ayırımı/Partikül boyutunda azalma-çökelme veriminde artış Membran ve filtre rejenerasyonu/Verim artışı Boru ve kuyu temizliği/biyofilm oluşumunda azalma Oksidasyon prosesleri/oluşan radikaller ile verim artışı
Atıksu arıtımı	Toksisite giderimi/Sonokimyasal reaksiyonlar ile verim artışı Biyolojik degredasyon/Reaksiyon kinetiği ve enzim aktivitesinde artış
Çamur yönetimi	Çamur kabarmasının engellenmesi/Flamentli yapıda bozundurma Çamur yoğunlaştırma/Çökelmede iyileşme Çamur çürütme/Çamurun dezentegrasyonu ve çürütücü verimi ve gaz oluşumunda artış Çamur susuzlaştırma/Katı (kuru] madde miktarında artış

Ultrasonun uygulandığı yerlere göre üç çeşit etkisi bulunmaktadır. Bunlar fiziksel, kimyasal ve biyolojik etkilerdir.

2.4.3.1. Fiziksel Etkileri

i) Kabarcık oluşumu: Yeterince büyük şiddetli ultrason dalgaları sıvılarda kabarcıklanma yaratır. Bu yol ile sıvı içinde bulunan katı cisimlerin ve bakterilerin parçalanması sağlanır.

ii) Isı etkisi: Farklı ortamlarda ve farklı ultrason dalgaları ile yapılan deneyler, ses titreşim enerjisinin ısı enerjisine dönüştüğünü ve ortamın ısındığını göstermiştir.

iii) Sis oluşumu: Bir sıvı içinde ilerleyen şiddetli bir ultrason dalgası hava-sıvı sınırında yansıdığı zaman sıvı molekülleri püskürür ve sıvı yüzeyinde bir sis tabakası gözlenir.

iv) Gazdan arıtma: Bazı durumlarda katı ve sıvı içinde çözünmüş bulunan gazların arıtılması gerekebilir. Bu amaçla gazdan arıtılmak istenen madde ultrasona tabi tutulur.

2.4.3.2. Kimyasal Etkileri

- Reaksiyon hızının artması,
- Oksitlenme,
- Bileşim bozulması,
- Kristallenme,
- Kaynama sıcaklığının değişmesi,
- Molekül zincirlerinin parçalanması gibi kimyasal etkileri vardır.

2.4.3.3. Biyolojik Etkileri

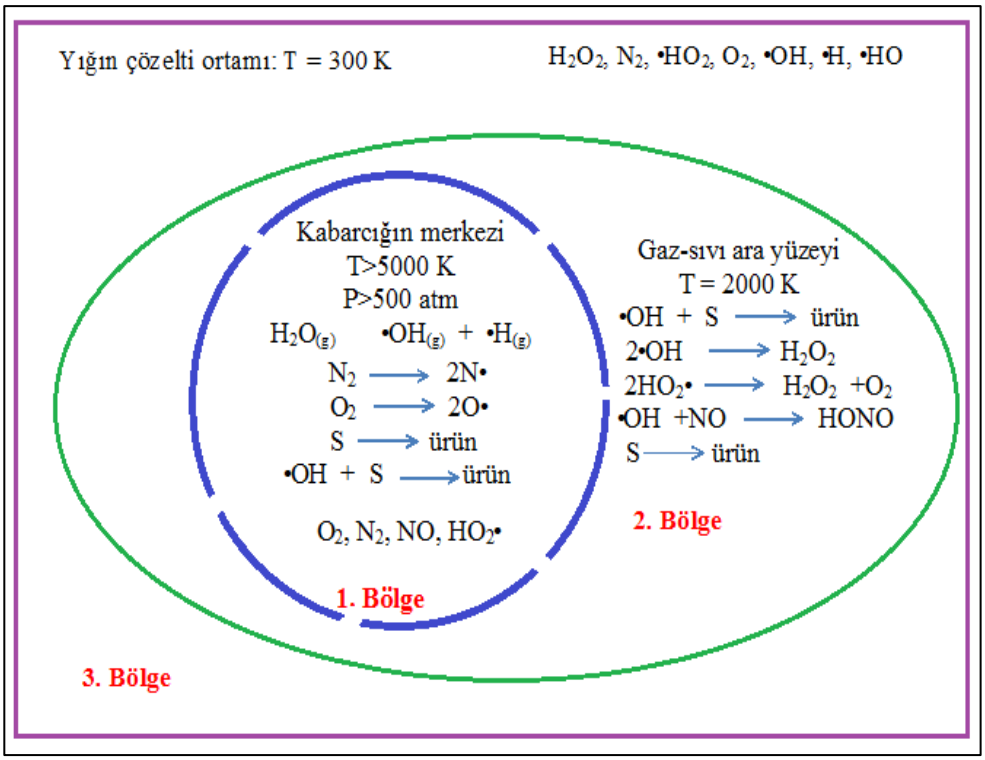
- Isı etkisi: Ultrasona maruz kalmış bir organın sıcaklığının arttığı gözlemlenir.
- Mikro masaj etkisi: Ultrason bir organda yayılırken hücre grupları periyodik basınç değişimine maruz kalır. Bu olaya sesin mikro masaj etkisi denir.

- Elektriksel etkisi: Bazı protein veya selüloz molekülleri gibi iri biyolojik moleküller piezoelektriksel özellik gösterirler. Ultrasonun oluşturduğu basınç değişimi iri biyolojik parçacıkların elektriksel olarak kutuplaşmasına yol açar.
- İvme etkisi: Ultrason titreşimini alan bir ortam parçacığı oldukça büyük mekanik ivme ile titreşir [Günaydın, 2010].

2.4.4. Kavitasyon ve Çeşitleri

Kavitasyon milisaniye gibi çok sınırlı zaman aralığında mikro kabarcıkların oluşması, büyümesi ve parçalanmasıyla, büyük miktarda enerji açığa çıkması olarak bilinir [Gogate and Pandıt, 2004a]. Ultrases dalgaların kimyasal ve mekanik etkileri, kavitasyon kabarcıkları tarafından meydana gelmektedir (Şekil 2.8) [Adewuyı, 2001].

Kavitasyon kabarcıklarının genleşme sırasında büyümeleri, büzüşme sırasındaki daralmalarına göre daha fazladır. Bu durum sıvı fazda oluşan kabarcıkların gaz ya da buhar olarak eşit olmayan dağılımına bağlıdır. Sıvıda yer alan bu kabarcıklar içinde yüksek sıcaklık ve basınç meydana gelmektedir [Suslıck, 1988].



Şekil 2.8: Bir kavitasyon kabarcığı üzerinde sonokimyasal tepkimelerin oluştuğu bölgeler.

Birinci Bölge (Gaz Bölge) Buharlaşmış reaksiyon karışımı ve gazlar bulunur. Bu bölgede yüksek sıcaklık ve basınç değerlerine ulaşılmıştır. Böylece serbest radikaller oluşur ki bunlar ya kendi aralarında reaksiyona girerler ya da sıvı bölgeye geçerler.

İkinci Bölge (Ara Bölge) Daha az uçucu reaksiyon bileşenleri ve sürfaktanlar bulunur.

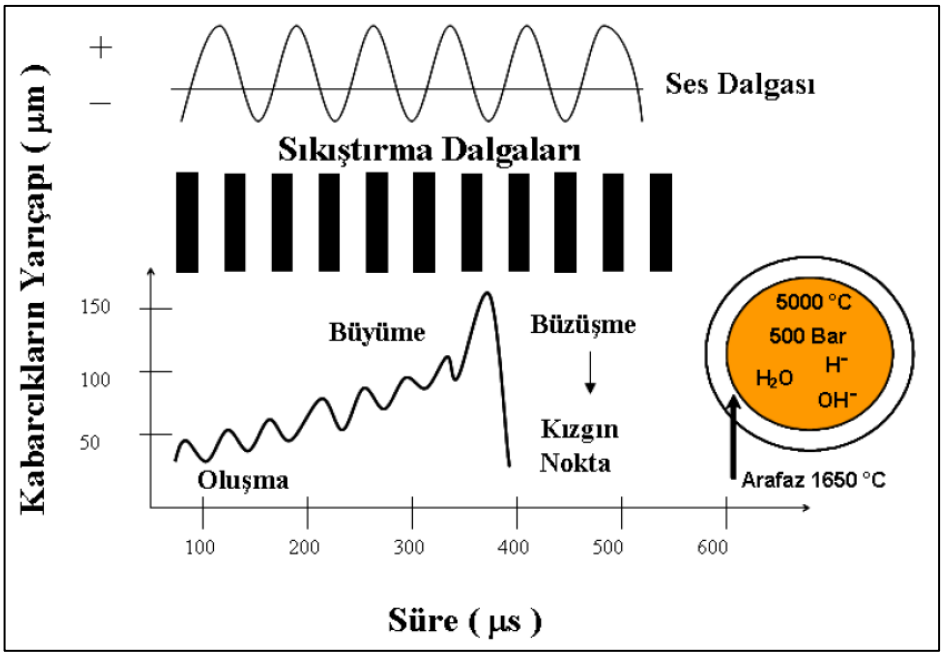
Üçüncü Bölge (Yığın Çözelti ortamı) Sadece sıvı bulunur.

Kavitasyon oluşumuna göre 4 gruba ayrılır [Gogate and Pandıt, 2004a]:

- Akustik kavitasyon
- Hidrodinamik kavitasyon
- Optik kavitasyon
- Tanecik kavitasyon

Ultrason, çok büyük miktardaki enerjinin yayılması ile oluşan bir basınç dalgasıdır. Bu basınç ile gaz ve buhar kabarcıkları oluşur, büyür ve yüksek hızla çöker. Bu olay akustik kavitasyon olarak adlandırılır [Chu et al., 2001]. Su ortamına uygulanan yüksek ses enerjisi, ortamda çözünmüş ve partiküler formda bulunan maddelerin karakteristiklerini önemli ölçüde farklılaştıran fiziksel ve kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesini sağlamaktadır. Bu reaksiyonlar ses dalgaları sonucu kavitasyon kabarcıklarının oluşması ve bu kabarcıkların sönmesi (büzüşmesi) sürecinde gerçekleşmektedir [Neıs, 2000].

Kavitasyon sıvı fazda mikron boyutundaki kabarcıkların oluşması, kararsız boyutlarda yayılması ve hızla çökmesidir (Şekil 2.9) [Neıs, 2000]. Aniden ve hızla çöken çok sayıdaki mikro kabarcıklar kendilerini çevreleyen sıvı içerisinde çok güçlü hidromekanik kesme kuvveti meydana getirirler [Kuttruff, 1991].



Şekil 2.9: Kavitasyon kabarcıklarının oluşma ve sönme süreci.

Kavitasyon mekanizması ile oluşan yüksek kesme kuvvetleri ve jet akımları su ortamındaki bileşenleri fiziksel olarak etkilemekte ve kimyasal (sonokimyasal) reaksiyonları tetiklemektedir [Neıs, 1999]. Bu reaksiyonlar, yüksek derecede reaktif radikallerin (·H,·OH) oluşması ve bileşenlerin termal olarak bozunması (piroliz) ile gerçekleşmektedir. Gaz formundaki kavitasyon kabarcıklarının içi buhar, dış kısmı ise hidrofobik bir sınır tabakası ile kaplıdır. Böylece uçucu ve hidrofobik özelliğe

sahip maddeler gaz kabarcıkları içerisinde kalarak, termal ya da radikal reaksiyonlara maruz kalmaktadır. Yapılan çalışmalar sonokimyasal reaksiyonların özellikle 100 kHz ve 1000 kHz (1 MHz) frekansları arasında gerçekleştiğini göstermektedir. 1 MHz'den yüksek frekanslarda ise ses dalgaları, gaz kabarcıklarının daha stabil halde kalmasına neden olarak sönmesini güçleştirmekte ve kavitasyon olayını engelleyerek, su hacminin kabarmasına yol açmaktadır [Neıs, 2000].

Hidrodinamik kavitasyon, orifis, vana, ventüri gibi hidrolik aygıtların kullanılmasıyla sıvının geçtiği yerlerin sıkıştırılmasıyla oluşan kavitasyondur. Yığın çözelti içerisinde kimyasal değişimlere yol açmaktadır [Gogate and Pandıt, 2004b]. Optik ve tanecik kavitasyon, çözeltide kimyasal değişim meydana getiremeyen ve tek kabarcıktan ibaret olan kavitasyondur. [Gogate and Pandıt, 2004a].

2.4.4.1. Kavitasyonu Etkileyen Faktörler

Kavitasyon yoğunluğu tepkime sistemlerini direkt olarak etkileyebilmektedir. Örneğin tepkime sıcaklığı, hidrostatik basınç, akustik güç kavitasyon yoğunluğundan etkilenmektedirler. Bununla birlikte kavitasyon yoğunluğunu etkileyen parametreler ise çözünmüş gazlar ve çözücü cinsi gibi faktörlerdir. Kavitasyon kabarcıklarının patlamasıyla gazlar tepkime karışımından ayrılarak, yeni kavitasyonel olayların başlamasını zorlaştırır.

Gaz karışımında kabarcıkların olması, kavitasyon kabarcıklarının oluşmasını hızlandırmaktadır. Ayrıca kullanılan gazın cinsi de kavitasyon kabarcıklarının meydana gelmesini etkiler. Sıcaklık, genellikle sonokimyasal reaksiyonların hızını azaltmaktadır. Bu azalış bir dizi olayın sonucunda gerçekleşmektedir. Tepkime sıcaklığının artması denge buhar basıncını arttırmaktadır. Sonuç olarak sonokimyasal tepkimeler en iyi düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. Basınç artışı ise sonokimyasal etki ile doğru orantılıdır. Çünkü basınç ile kavitasyon sırasında oluşan ultrases enerjisi artmaktadır. Kavitasyon, yoğunluğu yüksek viskoziteli sıvılarda daha yüksektir [Öztürk, 2010].

2.4.5. Ultrasonik Radyasyon İle Kirleticilerin Giderim Mekanizması

Ultrason prosesi ses ile gerçekleşen ve geliştirilen bir kimyasal oksidasyon yöntemidir. Ultrason dalgalarının (15 kHz ve 10 MHz frekans aralığında) atıksuya verilmesinin hemen ardından sucul ortamda genleşme dalgaları (negatif basınç) ve sıkışma dalgaları (pozitif basınç) meydana gelir. Ultrason dalga boylarının sıklığına bağlı olarak kabarcıkların yüzeyinde oluşan basınç etrafındaki çözelti basınca dayanamaz duruma gelir ve kabarcıkların boyutları kritik genişliğe ulaşır ve çok yüksek bir hızda sönümleşir. Bu sönümleşme prosesi akustik kavitasyon olarak adlandırılır [Çatalkaya ve Şengül, 2001].

Akustik kavitasyon, dayanıklı kavitasyon ve geçici kavitasyon olmak üzere iki şekilde gerçekleşir [Çatalkaya ve Şengül, 2001]. Geçici kavitasyon bir sıvıda kısa ömürlü düşük basınçlı içi boş kabarcıkların oluşumu, birkaç akustik çevrim ile boyutlarının büyümesi ve daha sonra kabarcıkların şiddetli bir çarpışması ile içe doğru sönümlenerek kaybolmasıdır. Dayanıklı kavitasyon ise aynı yarıçapa sahip ve sınırlı değişimi ile birçok kez salınım yapan kabarcıkların oluşmasıdır. Pratikte geçici ve kalıcı kavitasyonu ayırmak zordur. Çözeltide her ikisi de aynı anda oluşabilir. Dayanıklı kavitasyon görünümündeki birçok kabarcık geçici kavitasyona dönüşebilir [Çatalkaya ve Şengül, 2001].

Akustik kavitasyon da kabarcıkların yeterli olgunluğa gelebilmesi, kalıcılığı ve kabarcıkların patlama sınırına gelebilmesi çeşitli faktörlere bağlıdır. Bu faktörler sesin frekansı, akustik basınç, atıksudaki solvent içeriği, gaz kabarcıkları ve dış faktörler (sıcaklık, basınç) biçiminde sıralanabilir [Çatalkaya ve Şengül, 2001]. Patlama esnasında kabarcığın içerisindeki gazın sıcaklığı 5000 °K sıcaklığına basıncı 1000 atm [Öztürk, 2010] değerlerine ulaşmaktadır. Sonuç olarak atıksuda akustik kavitasyonun fiziksel ve kimyasal etkileri ile zararlı organik maddeler, kararlı ve zararsız ürünlere dönüştürülmektedir [Suslıck, 1990].

Piroliz ve gazlaşma reaksiyonları sonucu ·OH, ·HO2 ve ·H radikalleri kabarcık ve sıvı ara yüzeyinden ana çözeltiye transfer olur. Sonuçta çözeltiye transfer olan radikaller vasıtasıyla çözeltideki kirleticilerin oksidasyonu gerçekleşir.

2.4.6. Ultrasonik Radyasyonun Pratik Uygulamaları

Ultrason prosesinin kullanım alanları biyolojik üretimdeki homojenleştirme ve hücre bozunması, kimyada karıştırma ve partiküllerin ve kimyasal maddelerin çözünmesi, metal işleme, polimerizasyon ve depolimerizasyon, temizleme, kapama, uçurma ve gazsızlaştırma, filtrasyon, plastiklerin delme ve kaynak işlemleri, emülsifikasyon, tıbbi teşhis, organik, anorganik ve organometalik sentezler biçiminde sıralanabilir [Contamıne et al., 1994], [Mason 2000], [Çatalkaya ve Şengül, 2001]. Ayrıca ultrason prosesi gıda endüstrisinde süt, yoğurt ve mayonezin içindeki yağın homojenleştirilmesinde de kullanılır. Bu işlemlerde yüksek frekanslı düşük enerjili, diagnostik ultrason prosesi kullanılırken, son zamanlarda düşük frekanslı, yüksek enerjili, güçlü ultrases prosesinin kullanımı da söz konusudur [Mason and Cordemans, 1996], [Çatalkaya ve Şengül, 2001]. Bir çalışma da ultrason prosesi deri işleme endüstrisinde tabaklama, yıkama, kireçleme, gazlaştırma gibi proseslerde test edilmiştir. Böylece kullanılan kimyasal madde dozunun proses için gerekli olan zamanın, kullanılan solventlerin, atıksudaki tuz konsantrasyonunun, BOİ (biyokimyasal oksijen ihtiyacı), KOİ, TÇK, toksik organik solventlerin azaltılabileceği ve derinin kalitesinin arttırılabileceği belirtilmiştir [Çatalkaya ve Şengül, 2001].

Ultrason prosesi üretim aşamalarındaki kullanımlarının dışında su ve atıksudaki kimyasal veya mikrobiyolojik kirleticilerin arıtılmasında ve oksitlenmesinde de kullanılmaktadır. Son yıllarda, su ve atıksuların arıtımında ultrasonun olumlu etkileri ve kullanımı yaygınlaşmıştır. Sulu çözeltilerden ve atıksulardan toksik organik maddelerin okside edilmesi konusunda birçok çalışma bulunmaktadır.

2.4.6.1. Ultrasonik Radyasyon ile Giderilen Kirleticiler

Petrier ve Francony, yaptıkları çalışmada 20, 200, 500 ve 800 kHz ultrasonik frekanslarda fenol ve karbon tetraklorid giderimi üzerinde çalışmışlar ve bu frekanslarada CCl4'ün fenolden daha fazla ayrışmaya uğradığını gözlemlemişlerdir. 300 mL hacimde numuneye 30 W güçte, 20°C'de, 120 dakakika ultrason süresi

sonunda en iyi giderim veriminin 200 kHz frekansta gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir [Petrıer and Francony, 1997].

Sangave ve arkadaşları yaptıkları çalışmada biyolojik bozunmada ve termal ön arıtmada ultrason ve ozon proseslerini yardımcı proses olarak kullanılmasını araştırmışlardır. Çalışmalarında US yalnız başına KOİ gideriminde %13, ozonun ise maksimum %45,6'lık bir giderim sağladığını görmüşlerdir. Sonuçta bu proseslerin ön arıtmada bir alternatif sistem olabileceği sonucuna varmışlardır [Sangave et al., 2007].

Naddeo ve arkadaşlarıda UV ve US prosesi kullanarak sularda dezenfeksiyon işlemi gerçekleştirmeye çalışmışlardır. Yapılan çalışmada hazırlanan US-UV sisteminin sulardan E.coli ve T.coliform gideriminde geleneksel sistemlere bir alternatif olabileceğini belirlemişlerdir [Naddeo et al., 2009].

Sucul ortamda ve atıksularda tehlikeli ve kirletici organik maddelerin ultrason kullanımı ile oksidasyonu konusunda birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalara göre ses ile oksidasyon genellikle radikal ve piroliz mekanizması ile gerçekleşmektedir. Ultrason ile oksidasyon klorlu organik maddelerin gideriminde de kullanılmaktadır. Bir çalışmaya göre klorlu organik madde içeren atıksuya ultrason ile kimyasal oksidasyon uygulandığında 6-8 saatlik alıkonma süresi sonucunda atıksudaki klorlu kimyasal maddelerin daha az zararlı organik maddelere dönüştüğü ifade edilmektedir [Çatalkaya ve Şengül, 2001].

Yapılmış çalışmalarda; klorlu organik maddelerin ultrason ile oksidasyonunda pirolizin etkisinin radikallerin etkisinden daha fazla olduğu görülmüştür. Bunun nedeni ise, klorlu organik maddelerin yüksek buhar basıncına sahip olmalarıdır.

Fenol içeren organik maddelere de ultrason ile oksidasyon prosesi uygulanmıştır. Fenol içeren organik maddeler, klorlu organik maddelerden daha az uçucu özelliğe sahip olup suda daha çabuk çözünmektedirler. Bu özelliği nedeni ile daha iyi bir sonuç verebilmektedir [Petrıer et al., 1994]. Fenolün, oksidasyon sonucu benzoquinone, hidroquinone, katekhol gibi organik maddelere ve oksalik, maleik, asetik, formik, propanik asitlere dönüşmektedir [Bertan et al., 1994], [Çatalkaya ve Şengül, 2001].

Nitrat içeren organik maddelere de ultrason ile oksidasyon prosesi uygulanmıştır. Bu proses en çok atıksulardan nitratlı organik maddelerin (TNT, DNT, TNB, DNB) gideriminde kullanılmaktadır. Yapılan bir çalışmaya göre DNB, NB gibi organik maddelere 660 kHz ve 20 kHz'de ses ile oksidasyon prosesi

uygulanmıştır. 660 kHz frekansında çok daha iyi sonuçlar alınmış olup, toksik organik maddelerin daha az zararlı son ürünlere dönüştüğü gözlemlenmiştir [Çatalkaya ve Şengül, 2001], [Öztürk, 2010]. Nitrophenol'ün sonolisisinde ise piroliz mekanizmasının daha çok etkili olması ile nitrit, nitrat, benzoquinone, hydroquinone, 4-nitrocatechol, formate ve oksalat gibi son ürünlere dönüşmektedir [Çatalkaya ve Şengül, 2001].

Bu çalışmalardan başka ultrason prosesi reaktif azo boyası ve black B boyalarını içeren tekstil atıksularında 640 kHz gibi yüksek frekansta 10.000°K sıcaklıkta ve 10.000 atm basınçta uygulanmıştır. Bu şartlarda 90 dakika reaksiyon süresinde akustik kavitasyonun oldukça etkili olduğu; OH radikalleri sayesinde reaktif azo boyası ve black B boyalarının parçalanabildiği ve okzalat, sülfat ve nitrat iyonlarına dönüştüğü saptanmıştır. Sonolosis sırasında TOK (toplam organik karbon] ve boya konsantrasyonları düşerken, okzalat konsantrasyonunda atış olduğu gözlemlenmiştir [Öztürk, 2010].

2.4.7. Ultrasonik Radyasyona Etki Eden Faktörler

Ultrason ile ilgili yapılan çalışmaların büyük bir kısmında ultrason giderimini etkileyen parametreler araştırılmıştır. Çalışmaların çoğunda farklı ultrason güçlerinde kirleticilerin konsantrasyonlarındaki değişimler ve ultrasonun etkinliği belirlenmeye çalışılmıştır. Kavitasyon mekanizmasına dayanan ultrason prosesinde güç girişinin artması, hidroksil radikallerinin artmasına (sonokimyasal ayrışmaya) ve aynı zamanda giderilecek kirleticiye bağlı olarak bozunma hızlarının artmasına neden olmaktadır.

Yapılan bir çalışmada 10-50 mL atıksu 4°C'de, 15 dakika ve 100 watt, 50 kHz frekansta ultrasonik radyasyonla muamele edilmiş ve epiflorans mikroskobu ve elektron mikroskobu ile yapılan incelemede çamur içerisindeki virüslerin %62'lik bir verimde giderildiği gözlenmiştir [Günaydın, 2010].

Proseslerde kullanılan boyar maddeler atık sularla beraber alıcı ortamlara verilmekte ve bu alanlarda su kalitesi başta olmak üzere mikrocanlılar, hayvan ve insan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir [Vınu and Madras, 2008]. Bu boyar maddelerin arıtımında anaerobik ve aerobik biyolojik metodlar, UV, fenton prosesi,

nötralizasyon, oksidasyon, UV/H_2O_2, UV/O_3 ve fotokatalitik yöntemlerin kullanıldığı bilinmektedir. Yapılan bir çalışmada bunların yanında ultrasonik radyasyonun boyar maddelerin arıtımındaki etkisi araştırılmıştır. Yapılan deney düzeneğinde bir reaktör hazırlanmış ve su debisi 30 ml/dak olarak belirlenmiştir. Bu deneyde 120 dakikada 1,6 W/cm2'de sadece ultrason ile yapılan denemede 45 mg/L konsantrasyonun yaklaşık 40 mg/L konsantrasyona düştüğü gözlemlenmiştir. 45 mg/L konsantrasyondaki örneğe UV ve ultrasonun 1,2-1,6 W/cm2 güç uygulanmasıyla sırasıyla 3 mg/L ve <1 mg/L değerlerine kadar düşüş elde edilmiştir [Vınu and Madras, 2008].

Yapılan bir çalışmada ultrasonik radyasyon ile atık sulardan partikül madde giderimi çalışılmıştır. Partikül boyutları 90-250 μm olan askıda maddelerin arasındaki bağlar 20 kHz ultrasonik frekans uygulanarak kırılmış ve akustik kavitasyon neticesinde çökeltilmesi başarılmıştır [Gıbson et al., 2009].

2.4.8. Ultrasesin Biyolojik Arıtma ile Birlikte Kullanılması

Ultrases ve biyolojik arıtmanın kombinasyonu çevre mühendisliği alanında gelecek vaadeden yeni bir tekniktir. Biyodegradasyonu sınırlandıran faktörler sonikasyon ile ortadan kaldırılabilir. Ayrıca ultrases uygulaması sonucu ortamda kalan kirleticilerin biyodegradasyonla giderimi ultrases ile tamamen giderimden daha ekonomik olmaktadır [Tıehm, 2001].

Ultrases ile biyolojik arıtmanın birleştirilmesi için iki tip strateji izlenir: ultrases ve biyolojik arıtmanın aynı anda uygulanması ve ultrasonik ön arıtmadan sonra biyolojik arıtmanın uygulanmasıdır [Tıehm, 2001]. Ultrases ve biyolojik arıtmanın aynı anda uygulandığı metotta mikroorganizmaların büyüme hızı ultrasesten dolayı oluşan mikroorganizma inaktivasyonundan fazla ya da en azından eşit olmalıdır.

Bu yüzden, mikroorganizmaların inaktivasyonuna sebep olan ultrases parametrelerinin bilinmesi sono-biyoreaktörlerin dizaynında ön gereklilik arz etmektedir.

Literatürde ultrases frekansının mikroorganizma aktivitesi üzerine etkisi karışık kültürden oluşan aktif çamurun sonikasyonu ile araştırılmıştır.

Bu çalışmada 41 - 3217 kHz arasındaki frekanslarda çalışılmıştır. Mikrobiyal aktivite, basit bir substrat olan asetatın oksidasyonu sırasında oksijen kullanım hızının (OKH) tespiti ile ölçülmüştür. En düşük OKH değeri en küçük frekans olan 41 kHz 'de ve OKH değerindeki en az düşüş ise en yüksek frekans olan 3217 kHz'de gözlenmiştir. Bu sonuçtan da görülebileceği gibi sonikasyonun mikroorganizmalara zarar verici etkisi frekansın artması ile azalmaktadır. Artan frekans ile mikroorganizma tahribinin azaldığını gösteren başka çalışmalara örnek olarak ultrases ile zooplanktonun inaktivasyonu [Clasen and Sobotta, 1994] ve arıtma çamurlarının disintegrasyonu [Theım et al., 2000] verilebilir.

Düşük frekanstaki kavitasyon kabarcıklarının, yüksek frekanstaki kavitasyon kabarcıklarından büyük olduğu bilinmektedir [Hua and Huffmann, 1997], [Theım et al., 2000]. Bu yüzden düşük frekanslarda, 20 kHz vb., kabarcık sönmeleri en güçlü hidromekaniksel kesme kuvvetlerini oluşturur. Sonokimyasal etkilerin ise 200 - 1000 kHz arasında meydana geldiği rapor edilmiştir [Hua and Huffmann, 1997; Pétrıer et al., 1994]. Bu durum mikroorganizmaların sonokimyasal prosesten ziyade hidromekaniksel kesme kuvvetinden zarar gördüğünü göstermektedir. Hidromekaniksel kesme kuvveti yüksek frekanslarda sönen kavitasyon kabarcığının çapının azalması ile azalır. Sonuç olarak artan ultrases frekansı ile parçalanan hücre sayısı azalır.

Literatürdeki incelemeler düşük frekanstaki ultrasesin ancak kısa süreli ve oldukça düşük şiddette uygulandığı zaman mikroorganizmalara zarar vermeme ihtimalinin olduğunu belirtmektedir [Tıehm, 2001]. Frekansın yükseltilmesi veya şiddetin düşürülmesi ile aktif mikroorganizmaların daha uzun süre ultrasese maruz kalması mümkün olabilmektedir.

Bazı mikroorganizmaların yapısı ve özellikleri ultrasese karşı hassaslığını etkiler. Saf kültürlerle yapılan çalışmalar aşağıdaki faktörlerin mikroorganizmaların ultrasese karşı duyarlılığını etkilediğini ortaya koymuştur.

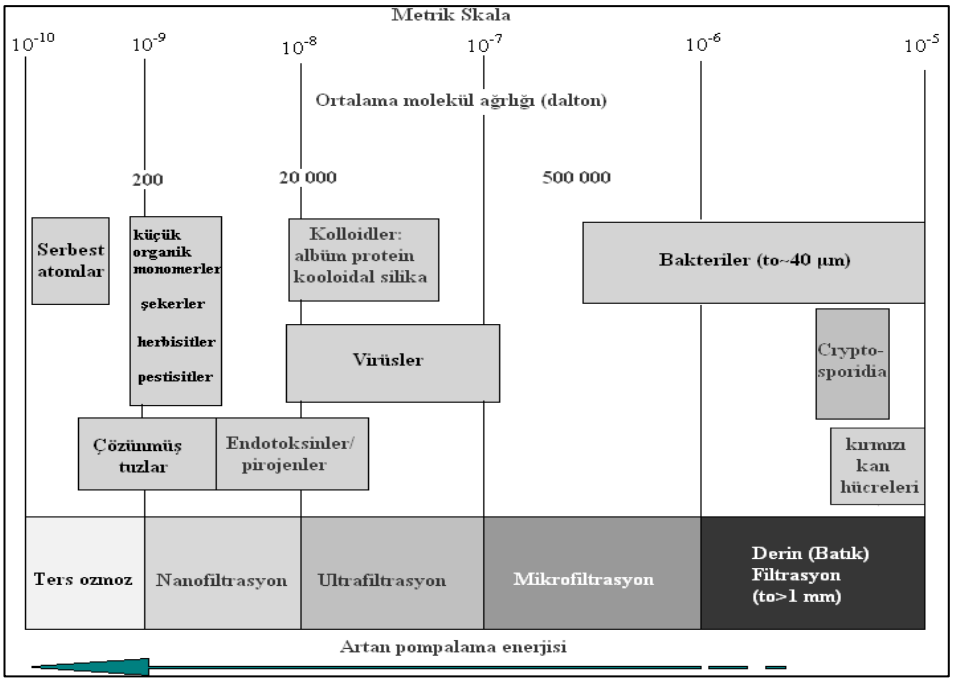
Hücre büyüklüğü arttıkça ultrases ile tahribat da artmaktadır. Ayrıca zooplanktonların inaktivasyonlarının bakterilerden daha fazla olduğu rapor edilmiştir [Clasen and Sobotta, 1994], [Tıehm, 2001].

Çok sayıda kimyasal çapraz bağlarla kalınlaşmış olan hücre duvarının ultrasesle oluşturulmuş olan mekaniksel kuvvetlere karşı en yüksek dirence sahip olduğunu belirten makaleler mevcuttur [Tıehm, 2001].

2.5. Membranlar Ve Membran Biyoreaktörler

2.5.1. Membran Ayırma Prosesleri

Membran, su ve atıksudaki fiziksel ya da kimyasal bileşenlerin bir kısmını geçiren yarı seçici bir malzemedir. Süzüntü üretiminde kullanılan 4 ana membran ayırma prosesi vardır. Bunlar: Ters ozmoz (RO), nanofiltrasyon (NF), ultrafiltrasyon (UF) ve mikrofiltrasyondur (MF) (Şekil 2.10) [Judd and Jefferson, 2003], (Tablo 2.6) [Scott,1995]. Membranın seçiciliği membranın por çapına bağlıdır. En geniş por çaplı olan mikrofiltrasyon, partiküler maddeleri ayırmak için kullanılır. En seçici membran ise ters ozmoz olup Na+ ve Cl- gibi tek yüklü iyonları tutmak için kullanılır. Membranlar ayırma tipine göre tanımlanırlar ve bu ayırma tipleri membranın por çapını belirler. Bazı membranlar ilk olarak por çapı ile tanımlanırlar. Por çapı mikrometre (µm) ile ifade edilmektedir. Bir diğer yöntem ise membran tarafından tutulan en küçük molekülün eşdeğer kütlesi Dalton (Da) ile ifade edilmesidir. 1 Da 1 hidrojen atomunun kütlesini ifade etmektedir. Benzer şekilde, ultrafiltrasyon membranların seçiciliği MWCO (moleküler ağırlık engelleme sınırı) olarak ifade edilir ve birimi Dalton'dur.



Şekil 2.10: Ayırma proseslerine genel bakış.

Tablo 2.6: Membran proseslerin özellikleri.

Membran Proses	Membran Tipi	Uygulanan Basınç Türü	Uygulamalar	Membran Kalınlığı
Mikrofiltrasyon	Simetrik ve asimetrik, mikroporoz	Hidrostatik basınç (< 2 bar)	Partikül ayırımı, steril filtrasyonu	10-150 µm
Ultrafiltrasyon	Asimetrik mikroporoz	Hidrostatik basınç (1-8 bar)	Makro moleküllerin ayırımı	0.1-1 µm
Nanofiltrasyon	Asimetrik	Hidrostatik basınç (10-30 bar)	Küçük organik bileşiklerin ve seçilmiş tuzların ayırımı	0.1-1 µm
Ters Osmoz	Asimetrik, kompozit	Hidrostatik basınç (10-100 bar)	Küçük moleküler ağırlıklı çözünmüş maddelerin ayırımı	0.1-1 µm

Rejeksiyon sonucunda membran yüzeyinde biriken kirleticiler bütün membran prosesleri için önemli bir problemdir. Söz konusu kirleticiler, çeşitli etkileşimlerle sabit basınçta işletilen sistemde akının azalmasına sebep olurlar veya sabit akıda çalışan sistemlerde basıncı artırırlar. Bunlara sebep olan etkileşimlerin tümüne tıkanma denilmektedir. Bu tıkanma probleminden dolayı, membran materyalleri ve tıkanmanın karakteristiği üzerine yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Tıkanma, membranın yapısıyla ve membran üzerinde biriken maddelerin fizikokimyasal ve biyolojik etkileşimlerinden büyük oranda etkilenmektedir. Membran direnci sabit olduğundan, tıkanma, akı azalmasına ve kirletici bileşenlerin membran yüzeyine ya da por içine adsorplanmalarına neden olur. Dolayısıyla, proses performansı besleme suyunun karakterine ve işletme şartlarına bağlıdır.

2.5.2. Atıksu Arıtımında Membran Prosesler

- Membran Proseslerin Tanımı

Farklı ayırma prensipleri ve mekanizmalarına sahip çok sayıda membran prosesinin geliştirilmesi ve bunların partiküllerden moleküllere kadar çok sayıda maddenin sıvı ortamlardan ayrılmasında karşılaşılan problemlere etkili çözümler getirmesi nedeniyle, günümüzde bu prosesler su ve atıksu arıtımında çok önemli bir kullanım alanı bulmaktadır [Judd, 2006].

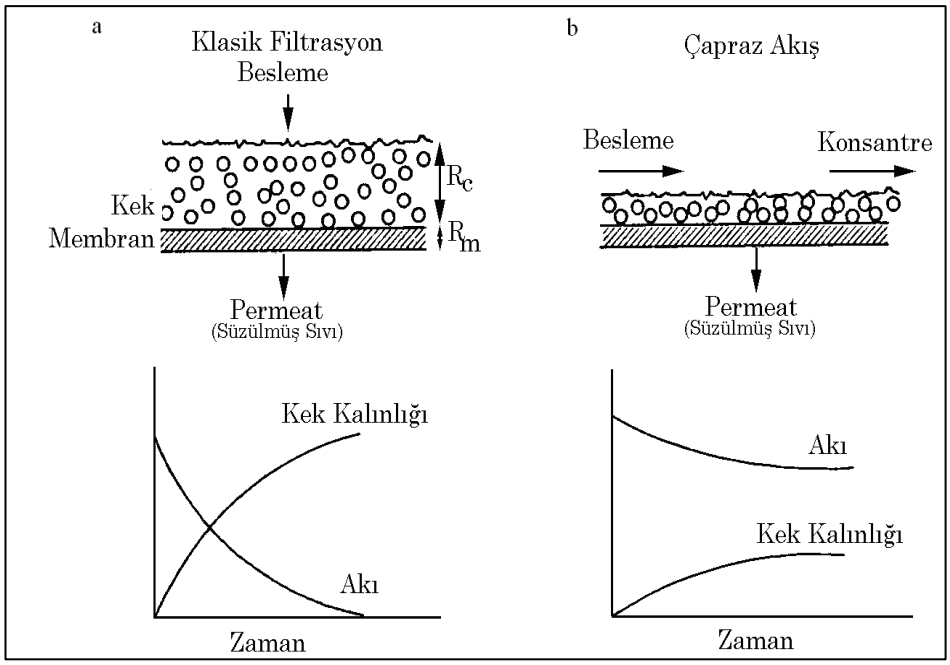
Membran proseslerde membranın her iki tarafında yer alan ve besleme ve süzüntü fazı olarak isimlendirilen fazlar arasındaki kütle transferi için gerekli sürücü kuvvetler, bu iki faz arasındaki basınç, konsantrasyon, sıcaklık veya elektriksel potansiyel farkı olabilir. Membranlar yapılarına ve morfolojilerine göre, doğal veya sentetik, organik veya inorganik, poroz veya nonporoz, simetrik veya asimetrik gibi çeşitli şekillerde olabilirler. Membran prosesin performansı büyük ölçüde kullanılan membranın bu özellikleri ile ilgilidir [Yıldız, 1999]. Belli bir membranın verimi ve performansı iki parametre ile belirlenir. Bunlardan birincisi membranın seçiciliği, ikincisi ise kullanılan membranın birim alanından birim zamanda geçen sıvı miktarı olarak tanımlanan akıdır. Bir karışımdaki maddelere karşı membranın seçiciliği, membranın karışımdaki bir veya daha fazla maddeyi geçirmeyi reddetmesi veya rejeksiyonu (R) olarak tanımlanır. İçerisinde çok sayıda çözünen bulunan bir sıvının

membrandan geçen miktarı yerine, çözünen maddelerin tutulması olayını açıklamak daha kolaydır. Bir membran proseste rejeksiyon aşağıdaki şekilde tanımlanabilir.

$$R = 1 - \frac{C_P}{C_F} \tag{2.5}$$

C_P ve C_F sırasıyla membrandan geçen ve besleme fazındaki çözünen madde konsantrasyonları olarak tanımlanır. R değeri 1 ise, çözünen membran tarafından tamamen tutulmuş, R değeri 0 olduğunda ise membran çözüneni hiç tutamamış demektir.

Membran proseslerin kullanılması klasik katı sıvı ayırma sistemlerindeki ayırma verimlerinin ötesinde sonuçlar vermektedir. Ancak tüm proseslerde olduğu gibi membran proseslerde de istenmeyen bazı durumlar vardır. Özellikle membran kirlenmesi ve beraberinde getirdiği akı azalması önemli bir sorundur. Membran kirlenmesi sıvıdan ayrılması istenen çözünmüş veya katı haldeki maddelerin membran yüzeyine doğru, sürücü kuvvet ve akı ile sürüklenmesi nedeniyle birikmeleri sonucu oluşur. Jel veya kek tabakası olarak adlandırılan bu kirlenme ikincil membran olarak görev görür. Oluşan bu yapıya dinamik membran adı da verilmektedir. İkincil membranın akıyı azaltıcı etkisi yanında, rejeksiyonları arttırıcı etkisi de bulunmaktadır. Membran üzerinde oluşan ikincil membranın kalınlığı, klasik filtrasyonda sürekli artarken, çapraz akışlı filtrasyonda belli bir süre sonra sabit bir kalınlığa ulaşmaktadır. Bu iki filtrasyon türüne ait şematik gösterimler Şekil 2.12'de verilmektedir. Şekil 2.11'deki (a) klasik filtrasyonu, (b) ise çapraz akış filtrasyonu temsil etmektedir [Yıldız, 1999].



Şekil 2.11: Klasik ve çapraz akış filtrasyonda akı azalması ve kek kalınlığı değişimi.

Membranların ekonomik olarak etkinlikleri membran üzerinde akıları azaltıcı yönde tesirleri olan bu dirençlerin en az düzeyde tutulmaları ile yakından ilgilidir. Dolayısıyla Şekil 2.12'den de görülebildiği gibi çapraz akış filtrasyonunda sıvının membran üzerindeki sürükleme kuvveti nedeniyle kirletici maddelerin uzaklaştırılması bir ölçüde de olsa mümkün olmaktadır. Bu oluşan kek tabakasının kalınlığının belli bir süre sonra sabitlenmesine yol açar. Bu nedenle, endüstriyel uygulamalarda çapraz akış tekniği kullanılmaktadır.

Bütün bu ifadelerin ışığı altında membrandan geçen sıvı miktarı, basınçlı membran prosesler için, basınç farkı, membran por boyutu ve dağılımı, hedef kirleticinin moleküler büyüklüğü, membranın ve sıvının fizikokimyasal yapısı, prosesin işletme koşulları gibi pek çok değişkene bağlıdır. Genel olarak bir membrandan geçen akı;

$$J = \frac{\Delta P}{\eta R_t} \tag{2.6}$$

ile ifade edilir. Denklem 2.15 ifadesinden basınç farkının artışıyla akıların arttığı, ancak basınç farkının artışıyla oluşan daha yoğun kek tabakası nedeniyle

dirençlerin de yükselmesi sebebiyle de belli bir basınç artışından sonra akıların azaldığı görülebilir. Porların ve kirleticilerin boyutları arasındaki farklar ile söz konusu partiküllerin sıkışabilir olup olmadıkları da membran prosesin akısı ve rejeksiyonu üzerinde etkili olan diğer faktörler arasındadır.

2.5.3. Membran Türleri

- Membran Materyaller

Yaygın olarak kullanılan iki tip membran materyali vardır: (i) polimer ve (ii) seramik membran. Çok özel uygulamalarda kullanılan metalik membranlar da bulunmaktadır. Metalik membranların membran biyoreaktör (MBR) teknolojisinde herhangi bir kullanım alanı yoktur. Genellikle membran materyalleri suyun geçmesine izin verecek şekilde dizayn edilmektedir.

Membranlar mekanik olarak güçlü olmalıdır. Polimerik membranlar genellikle yüksek porozitede ve mümkün olan en iyi rejeksiyon derecesini sağlayabilecek por çapında imal edilmektedir. Membran materyallerinin termal ve kimyasal dirençleri de yeterli derecede olmalıdır. Yüksek sıcaklıklara ve pH değişmelerine ya da oksidant konsantrasyonlarına karşı rejeksiyon özelliğini koruyabilmelidir. Prensip olarak bütün polimerler membran yapımı için kullanılabilir. Fakat sınırlı sayıda materyal membranın ayırma amacı için uygundur:

2.5.4. Membran Konfigürasyonu

Membran konfigürasyonu (membranın üniteye yerleşme şekli suyun akışını etkilediğinden) bütün prosesin performansını belirlediğinden çok önemlidir. Diğer dikkate alınması gereken özellikler ise membranın kendisine ait olan kartuş ve membran içerisinde suyun aktığı kanalların karakteridir. Bunlarda;

- İdeal membran konfigürasyonu aşağıdaki özellikleri içermelidir.
- Yüksek membran alanı/modül hacmi oranı,

- Besleme tarafında kütle transferini arttırmak için yüksek türbülans,
- Üretilen birim su başına düşük enerji tüketimi,
- Birim membran alanı başına düşük maliyet,
- Verimli yıkama yapılabilecek şekilde dizayn edilmesi,
- Modifikasyona imkan verecek şekilde dizayn edilmiş olması.
- Bütün membran dizaynları, ileri sürelerde modifikasyona imkan vermeleri bakımından membran proseslerin avantajlarından birisidir.

Membran proseslerde yaygın olarak kullanılan 6 konfigürasyon aşağıda verilmektedir. Her bir türün farklı avantaj ve dezavantajları vardır. Bu konfigürasyonlar düzlemsel veya silindirik geometriye sahiptirler.

- Levha/Tabaka (FS)
- Hollow fiber (HF)
- (Multi) Tübular (MT)
- Kapiler tüp (CT)
- Filtre kartuş (FC)
- Spiral-sargı (SW)

Yukarıdaki konfigürasyonların sadece ilk üçü membran biyoreaktörler için uygundur [Judd, 2006]. Çünkü membran modüllerinin türbülansı arttırmaya ve geri yıkamaya imkan vermesi gerekir. Türbülansı arttırma, membrandan geçen besleme suyunun arttırılması veya hava/su karışımının sağlanması ile gerçekleştirilebilir. Bu çapraz akış operasyonu çoğu membran teknolojisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu akışın etkinliği dokular arasındaki mesafenin artmasıyla artmaktadır.

MT modül işletmesinde akış, tüpün içinden dışa doğrudur. HF modüllerde ise dıştan içe doğrudur. Bu yüzden membranlarda boşluklar arası etkileşim önemlidir.

- MT için tüp çapı,
- HF için kanalcıklar arasındaki mesafe,
- FS için kanal genişliği dikkate alınmalıdır.

HF membranlarda bu yüzden paket yoğunluğu çok önemlidir. Çünkü paket yoğunluğu arttığında dokular arası boşluk azalacak ve daha hızlı tıkanmaya sebep olacaktır.

2.5.5. Membran Biyoreaktörler

2.5.5.1. Membran Biyoreaktör Teknolojisi

MBR biyoteknolojisi hızlı bir gelişim sürecindedir. Ancak, aktif çamur gibi klasik teknolojiler ile karşılaştırıldığında yüksek riski ve maliyeti göze çarpmaktadır [Frost and Sullıvan, 2003]. Maliyet/verim açısından aktif çamur tesisi orta, biyolojik havalandırma filtreleri düşük kabul edilirken MBR'ler oldukça yüksek maliyet/verim oranına sahiptir. Günümüzde çevre kirliliğin ve bilincinin artmasından dolayı deşarj kalite standartları yasalarla arttırılmaktadır. Kanunların ön gördüğü bu standartları klasik arıtma tesisleriyle elde etmek oldukça güçtür. Bundan dolayı MBR'ler dikkate değer bir alternatif olarak ortaya çıkmıştır. Buna rağmen yüksek maliyetinden dolayı yaygınlık kazanmamıştır.

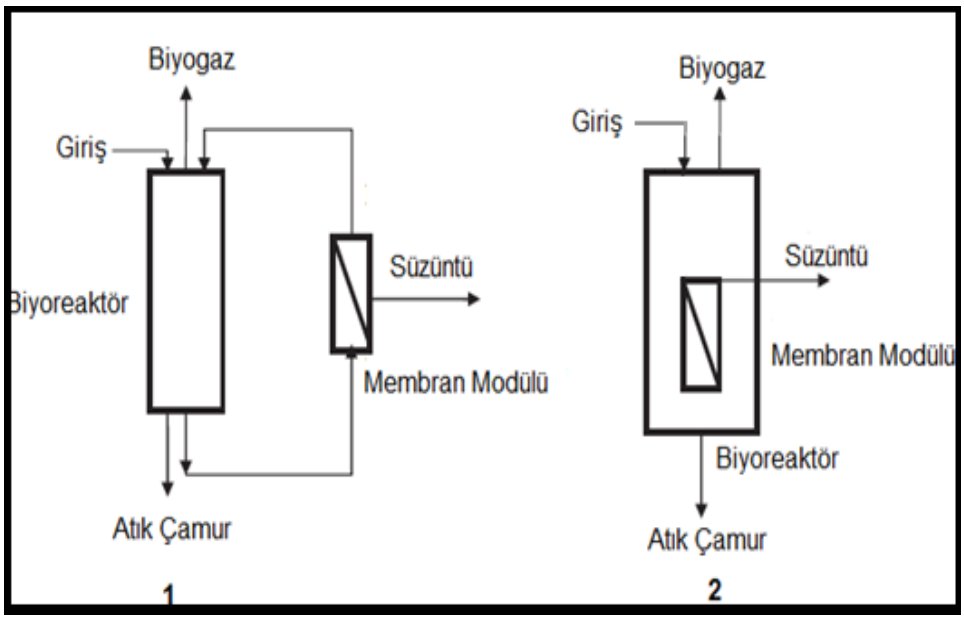
MBR'lerin çıkış suyu kalitesi yüklemelerindeki değişimlere karşı dirençli olmasına rağmen işletilmeleri ve bakımları oldukça hassastır. Çünkü membran hidroliği bu değişimlerden etkilenmektedir. Oldukça verimli çalışan MBR örnekleri verilebileceği gibi başarısız ve verimsiz çalışan MBR örnekleri de verilmektedir [Judd, 2006]. Verimsiz MBR tesislerin ana sebebi bilgi ve tecrübe eksikliğinden kaynaklanmaktadır.

Klasik MBR bir membran ünitesinden ve bir konvansiyonel aktif çamur sisteminden oluşmaktadır. Kullanılan membranın etkin por çapı 0.1 μm'nin altında bile olabileceğinden çıkış suyunun kalitesi oldukça iyidir. Ayrıca sistemdeki biyokütle konsantrasyonunu arttırılabileceğinden hem gerekli olan tank hacmi azalmakta hem de proses verimi artmaktadır. Bu yüzden MBR'ler atıksu içerisindeki organik madde ve amonyak gibi çözünmüş bileşenler dikkate alındığında yüksek kalitede arıtma sağlamaktadır. MBR'lerde aktif çamur sisteminden farklı olarak atıksuyun membran içindeki akış hızı, çıkış suyu kalitesini etkilememektedir. Öte

yandan şok hidrolik organik yüklemeler MBR işletilmesinde başka sorunlar çıkarabilmektedir.

2.5.5.2. Membran Biyoreaktör Konfigürasyonu

Batık ve harici membran biyoreaktör olmak üzere iki ana membran biyoreaktör konfigürasyonu mevcuttur (Şekil 2.12) [Skouterıs et al., 2012]. İkisi arasında tercih sebebi daha çok havalandırma ile tıkanmanın azalmasından kaynaklanmaktadır. HF modüller genellikle daha ucuzdur, ayrıca yüksek membran yoğunluğu ve daha şiddetli geri yıkama imkanı verir. Fakat HF membranların kontrolü kanal genişliği iyi belirlenmiş ya da üniform olan FS ve MT membranlardan daha zordur.



Şekil 2.12 Anaerobik MBR (AnMBR) konfigürasyonlarının şematik gösterimi (1: harici AnMBR, 2: batık AnMBR).

Harici MBR'lerin batık MBR'lere göre daha çok kirlenme özelliği vardır. Yüksek akı elde edilen işletmelerde membran kirlenmesi daha fazladır. Özellikle kritik akının üzerindeki akı değerlerinde artan akı değerleri ile tıkanma hızlanır. Yüksek basınç ile meydana gelen akış hızlarında partiküllerin kesme kuvvetlerinden dolayı parçalanarak daha küçük partiküller oluşturmaktadır [Tardıeu et al., 1999]. Sirkülasyon olmayan reaktörlerdeki partikül boyutu 20 µm ile 50 µm arasındadır.

Sadece % 15'lik kısım 100 μm'nin altındadır. Sirkülasyonlu ortamlarda ise partikül boyutu direkt olarak kesme kuvveti ve deney süresi ile orantılıdır.

Batık MBR'ler üretilen birim süzüntü başına harcanan enerji açından harici MBR'lere göre daha avantajlıdır. Ancak birim akı başına kullanılan membran alanı açısından harici MBR'ler avantajlıdır.

2.5.5.3. Membran Karakteristiği

Önemli membran dizayn parametreleri, konfigürasyon (geometri), akış yönü, yüzey karakteristiği (yüzey yükü, hidrofobiklik, porozite, por şekli, eğriliği ve kristalleşme) ile ayırma mekanizmaları arasındaki etkileşimdir. Ticari MBR'lerin por çapları UF ve MF bölgesinde kalmaktadır. Çünkü çalışmalar yeterli akının ve tıkanma kontrolünün bu bölgelerde uygun olduğunu göstermiştir. Bu amaçla kullanılan organik membran materyalleri aşağıdaki özelliklere sahip polimerle kısıtlıdır:

i) Çalıştırma süresince maruz kalacakları mekanik ve kimyasal etkisi yeterli dere-direnç göstermelidir.
ii) Kolaylıkla yüzeyi hidrofilik yapılabilmeli, çünkü hidrofilik yüzeyler tıkanmaya karşı daha dayanıklıdır. Özellikle hücre dışı polimerik maddelere karşı dayanıklı olmalıdır.
iii) Gerekli mekanik entegrasyonu sağlayabilmek için substratı kolaylıkla yakala-yabilmelidirler.
iv) Üretim maliyeti düşük olmalıdır.

Membran özellikleri, partikül-membran arasındaki etkileşimi ve dolayısıyla membranın kirlenme eğilimini belirler. Filtre edilecek bakteri ortamı ile membran temas ettirildiğinde, ilk olarak mikroorganizmalar membran yüzeyine tutunacaktır. Mikroorganizmaların buradaki ilk çoğalmaları su ortamındaki konsantrasyonlarına bağlıdır.

Bunun yanında, membran malzemesinin türünün de çoğalmanın verimini etkilediği bulunmuştur. Örneğin, membran materyali ile mikroorganizma türleri arasında yapılan bir çalışmada, bakteri türlerinin hangi membranda en iyi çoğalmaya sahip oldukları araştırılmıştır. Bu gözlem, bakterinin ilk bağlanmada hangi membran materyalini daha fazla tercih ettiğiyle ilgilidir.

Daha sonraki birikme ilk bağlanan bakterilerin üzerine olacağı ve ikincil membran tabakası denilen tabaka oluşacağı için filtrasyon ilerledikçe membran materyalinin bir önemi kalmayacaktır.

Membranın biyolojik olarak kirlenmesi, membranın yapısal özellikleri ile ilişkilidir. Bu özellikler şu şekilde sıralanabilir [Le-Clech et al., 2006];

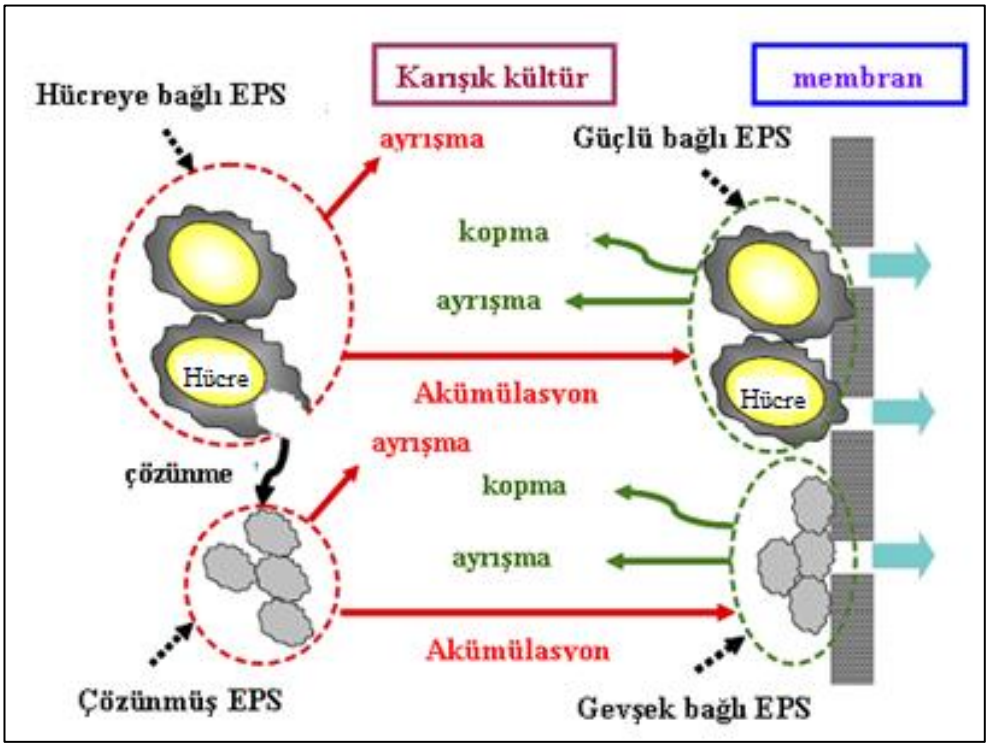
- Gözenek boyutu ve dağılımı,
- Pürüzlülük/Porozite,
- Hidrofobisite,
- Membran malzemesi.

- SMP ve EPS konsantrasyonu

SMP ve EPS'nin membran kirlenmesinde en önemli bileşenler olduğu bilinmektedir. Bu polimerik materyaller sadece bakterilerin metabolik faaliyetleri sırasında değil, ölümleri sırasında da ortama karışırlar. Ölü bakteri ile canlı bakterinin EPS üretimlerinin karşılaştırıldığı bir çalışmada, ölü hücrelerinde EPS konsantrasyonunun artmasına neden olduğu görülmüştür. EPS yapışkan bir yapıya sahip olduğu için hücreleri bir arada tutar ve membran yüzeyinde oluşan biyofilm yapısının bütünlüğünü korur. Membranın herhangi bir şekilde temizlenmesi Bu nedenlerle, membranların temizlemeleri sırasında bu bağların stabilitelerini bozan kimyasalların kullanılmaları gerekir [Hıllıs, 2000].

EPS ve SMP'nin çamur ortamında ölçümü için, ilk olarak bu maddeleri bakteri ortamından ayırmak gerekir. Bunun için kullanılan standart bir yöntem yoktur. Literatürde kullanılan yöntemler, fiziksel veya kimyasal ekstraksiyon ile bu maddeleri ortamdan ayırarak ölçmeyi içerir. Fiziksel ekstraksiyon yöntemleri; ultrasonikasyon, santrifüj, katyon değiştirici reçine ve ısıtma, kimyasal ekstraksiyon yöntemleri ise alkali ajanlar, EDTA ve aldehit çözeltileri gibi kimyasallarla ekstraksiyondur [Comte et al., 2006a].

Bağlı EPS'nin hem flokları üç boyutlu matriks olarak bir arada tutan temel flok komponentlerini içerdiği hem de MBR sistemlerinde anahtar membran kirleticisi olarak rol oynadığı rapor edilmektedir. Cho bağlı EPS ve spesifik kek direnci arasında yakın bir ilişki olduğunu bulmuş ve fonksiyonel bir eşitlik geliştirmiştir [Cho et al. 2005a]. Bağlı EPS konsantrasyonu çamur hacim indeksi, floklaşma kabiliyeti, hidrofobisite, yüzey yükü ve çamur viskozitesi gibi çamur özelliklerine yakından bağlıdır. Bu nedenle, bağlı EPS ve membran kirlenmesi göz önünde bulundurulurken bağlı EPS'nin etkisini hafifletmek için çamur özellikleri kontrol edilmelidir. Şekil 2.13'de membran yüzeyi ve karışık kültürdeki EPS'nin davranışı şematik olarak gösterilmiştir [Nagaoka and Akoh, 2008].



Şekil 2.13: MBR'de membran yüzeyi ve karışık kültürdeki EPS'nin davranışı.

Literatüre göre MBR'ler canlı mikroorganizmalar ve metabolitlerini içerdiği için, bağlı EPS'nin sistem içerisinde direk olarak kontrolünü sağlayan etkili bir yöntem henüz geliştirilememiştir. Bu nedenle, özellikle son zamanlarda yapılan çalışmaların çoğu çamur süspansiyonunu modifiye etmek için uygun işletme parametreleri bulmaya odaklanmıştır. Çamur yaşı (SRT), MBR performansını etkileyen en önemli işletme parametrelerinden bir tanesidir [Grelıer et al., 2006].

Çamur yaşı, hidrolik kalış süresi ve organik yükleme hızı (OLR); biyokütle büyümesi ve parçalanmasını yönettiği için bağlı EPS'nin üretimini etkileyen temel işletme parametreleridir. Ayrıca HRT hem biyoreaktörün F/M oranını hem de MLSS konsantrasyonunu etkiler.

Filamentli bakterilerin fazla büyümesi, bağlı EPS konsantrasyonunun artmasına öncülük eder ve daha sonra çamurun viskozitesinin ve hidrofobisitesinin artmasına neden olur. Ayrıca filamentli bakteriler birbirine dolanabilir ve kirleticileri membran yüzeyine sabitleyebilir. Sun ve arkadaşları tarafından filamentler nedeniyle çamur hacim indeksinin arttığı ve buna bağlı olarak TMP'nin ortalama artış hızının da arttığı ve stabil filtrasyon periyodunun azaldığı gözlenmiştir [Sun at. al.,2007].

Kirlenme davranışı, çamur süspansiyonunun kompleks doğasından dolayı sadece bağlı EPS'den kaynaklanmamaktadır. Son zamanlarda, MBR kirlenmesinde SMP'nin etkisi daha çok önem kazanmıştır [Rosenberger et al., 2005], [Drews et al., 2010]. Membran rejeksiyonu nedeniyle SMP, MBR'lerde çok daha kolay biriktirilir ki bu olay çamur süspansiyonunun filtrelenebilirlik kabiliyetinin kötüleşmesine neden olur. Geng ve Hall karışık kültürde SMP miktarı ve flok boyut dağılımının kirlenmeyi önemli derecede etkileyen en önemli özellikler olduğunu fakat membran kirlenmesiyle bağlı EPS içeriği arasında direk bir ilişki olmadığını belirtmiştir. Çoğu çalışma, membran kirlenmesine SMP'deki polisakkaritlerin proteinlerden daha çok katkıda bulunduğunu göstermiştir [Rosenberger et al., 2006], [Geng and Hall 2007], [Yıgıt vd., 2008].

SMP membranlar üzerinde birikebileceği gibi membran gözeneklerinin içine de nüfuz edebilir. Membran kirleticilerinin membran yüzeyinde birikmesi veya ayrılması, membran yüzeyine doğru partikül konveksiyonu ve membran yüzeyinden bulk çözeltiye doğru depolanan partiküllerin geri taşınım hızı ile hesaplanır.

Düşük çözünmüş oksijen konsantrasyonu, aktif çamur hücrelerinin flokülasyonunun zayıflamasına neden olur ki bu yüzden çözünmüş oksijen konsantrasyonunun azalması, çamur üst sıvısındaki küçük partiküllerin sayısının ve çözünmüş KOİ'nin artmasına neden olur [Kang et al., 2003], [Jın et al., 2006]. Sonuç olarak, çözünmüş oksijen konsantrasyonunun yüksek olması çamur süspansiyonunun filtrelenebilirliğinin artmasına neden olur [Kang et al., 2003].

MorganSagastume ve Allen sıcaklığın 30°C'den 45°C'ye yükseltilmesinde çamur floklarının flokülasyonunda bozulma meydana geldiği ve bunun da SMP

konsantrasyonunda ve bulanıklıkta bir artışa neden olduğu bulunmuştur. Bilindiği gibi viskozite sıcaklıktan etkilenir ve sıvının viskozitesi sıcaklığın artmasıyla azalır. Bu nedenle, düşük sıcaklıklarda viskozite arttığı için membran direncinde bir artış gözlenir. Sıcaklığa bağlı olarak direnç artışının başlıca nedenleri aşağıdaki gibi sayılabilir [Morgan–Sagastume and Allen, 2005];

- Düşük sıcaklıklarda biyokütlenin flok boyutunun azalmasının porları tıkanmasına sebep olması,
- Brownian difüzyon katsayısından hesaplanan partiküllerin geri taşınım hızının düşük sıcaklıklarda azalması ve bu olayın kirleticilerin membran üzerindeki kalış sürelerinin artmasına sebep olması,
- Sıcaklığın azalması ile KOİ giderim veriminin azalması ve buna bağlı olarak reaktörde çözünmüş ve partiküler KOİ konsantrasyonunun artmasına sebep olması.

Yukarıda sözü edilen tüm bu faktörlerden dolayı düşük sıcaklıklarda, kirletici maddelerin membran yüzeyinde depolanması artar ve membran filtrasyonu olumsuz etkilenir. Ayrıca substrat tipi ve giriş suyunun kompozisyonu, SMP oluşumunu ve eliminasyonunu etkiler. McAdam ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada karbonlu substratın, floklaşma stabilitesi üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğu gözlenmiştir. Örneğin asetik asit zayıf floklaşma oluşumuna neden olduğu için yüksek konsantrasyonda küçük partiküllerin (kolloidler ve çözünmüş maddeler gibi) artmasına neden olduğu ve diğer taraftan etanolün güçlü flokların büyümesini teşvik ettiği bulunmuştur [McAdam et al., 2007].

2.5.6. Anaerobik Membran Biyoreaktörler

2.5.6.1. Anaerobik Membran Biyoreaktörlerin Performansı

Atıksu arıtımı için kullanılan prosesler arasında anaerobik arıtma evsel ve endüstriyel atıksulardaki organik maddelerin giderilmesinde önemli bir avantaja sahiptir ve aynı zamanda enerji de üretmektedir. Ancak evsel atıksu arıtım uygulamalarında üretilen metan gazının ısıtma ihtiyacını karşılayamamasından dolayı sınırlı kullanılabilirliğe sahiptir [An et al., 2009].

Kompleks organik maddelerin metan ve karbondioksite anaerobik degredasyonunda dört faklı metabolik bakteri grubu yer almaktadır. Bunlar sırasıyla; hidrolitik, asidojenik, asetojenik ve metanojenik bakterilerdir. Bu durum anaerobik arıtmayı aerobik arıtma ile kıyaslayınca, anaerobik arıtma daha az çamur üretimi, düşük nütrient ihtiyacı, yüksek organik yükleme hızlarına cevap verebilme, düşük maliyet ve biyogaz (özellikle metan) üretimi gibi bazı önemli avantajlar sağlamaktadır [Saddoud et al., 2007], [LE-Clech, 2010]. Ancak yüksek yatırım maliyeti ve kompleks işletim yönteminden dolayı her zaman uygulanması mümkün değildir. Atıksu karakteri, atıksu tipi, organik kirleticilerin tipi ve pH gibi bir çok faktör bu prosesleri önemli derecede etkilemektedir [Gao et al., 2010b].

Aerobik membran biyoteknolojisi 1990'lı yılların başından beri endüstriyel uygulamalarda oldukça yaygın şekilde kullanılmaktadır. Aerobik MBR'ler klasik aktif çamur sistemleri ile karşılaştırıldığında birçok avantajlarının olduğu görülmektedir. Bunlar; reaktörlerin daha kısa sürede devreye alınması, alan ihtiyacı düşük olması [Dı Bella et al, 2010] olarak sayılabilir,

MBR'lerin avantajları anaerobik koşullar altında çalıştırılarak da geliştirilmesi mümkündür [Lıao et al., 2006], [Chan et al., 2009]. Bu nedenle bu teknoloji hem araştırmacılar hem de sanayiciler tarafından büyük ilgi ve alaka görmektedir. Aerobik ve anaerobik MBR'lerin en önemli dezavantajları membran kirlenmesidir ve bu durum akı azalmasına sebep olmaktadır. Ayrıca maliyetin artmasına sebep olmasından dolayı da hızlı yayılmasını engellemektedir [Aquıno et al., 2006].

Her ne kadar son yıllarda membran fiyatları önemli derecede düşmüş olsa da hala anaerobik MBR'lerin tam ölçekli uygulamalarında maliyet oldukça önemlidir [Jeıson et al., 2008a].

İlk ticari AnMBR uzun yıllar önce 1980'li yılların başlarında Dorr-Oliver tarafından yüksek kuvvetli peynir altı suyu işleme atıksularının arıtımı için kurulmuştur [Lıao et al., 2006]. O zamandan beri de AnMBR'ler oldukça farklı kirlilik yüklerine (düşük, orta ve yüksek) sahip evsel ve endüstriyel atıksuların arıtımında çalıştırılmıştır [Aquıno et al., 2006], [Huang et al., 2008], [Akram and Stuckey, 2008b], [Van Zyl et al., 2008]. Bu çalışmalar ile ilgili özetler Tablo 2.7-2.9'de sunulmaktadır.

Tablo 2.7: Evsel atıksu arıtımında AnMBR performans değerlendirmesi.

Atıksu	Ölçek	Çalışma hacmi (L)	MLSS (g/L)	OLR (kg/m^3/gün)	HRT (saat)	SRT (gün)	Sıcaklık (°C)	Giriş KOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	Maks. KOİ giderimi (%)	Referans
Gerçek	L	12.9	-	2.36	2.6	-	15-20	162.3-603.2	48-107	-	An et.al., 2009
Tam ölçekli AAT çıkışı	L	10	7.3 (mak)	0.02-2.11	12-48	18-233	32	23-118 (çözünmüş)	24-38	76	Baek and Pagılla, 2006
Ham ve UASB çıkışı	P	849	-	-	6	-	-	287-563	25-41	90	Calderon et al., 2011
Organik atık karışımı	L	0.5-0.6	-	-	48-480	-	35	-	44.599	99	Jeong et. al., 2010
Gerçek	L	5-15	1.05-2.4	-	-	-	33-37	480	30-50	~98	Kocadagıstan ve Topcu, 2007
Nitrat içeren atıksu	L	5.6	1.32-1.97	-	3	20	25-28	48-76 (çözünmüş organik karbon)	13-21	72	Rezanıa et.al 2006
Gerçek	L	50	-	0.8-1.2	-	-	37	419-900	-	76	Saddoud et al., 2006
Evsel atık karışımı	L	3	8.3-21	-	4.4	300	34-36	-	15-20	-	Trzcınskı and Stuckey, 2009
AAT ikincil çıkış	L	2.4	-	1.1-3.7	72-192	-	33-37	-	-	-	Xu et.al., 2011
UASB: Yukarı Akışlı Anaerobik Reaktör, L: laboratuvar, P: Pilot											

Tablo 2.8: Sentetik atıksu arıtımında AnMBR performans değerlendirmesi.

Atıksu	**Çalışma hacmi (L)**	**MLSS (g/L)**	**OLR (kg/m^3/gün)**	**HRT (saat)**	**SRT (gün)**	**Sıcaklık (°C)**	**Giriş KOİ (mg/L)**	**Çıkış KOİ (mg/L)**	**Maks. KOİ giderimi (%)**	**Referans**
Sukroz kökenli	3	11.45-16.12	6-16	6-40	~250	34-36	4000	31-484	98	Akram and Stuckey, 2008a
Sukroz kökenli	3	1.68-9.69	4-4.8	15-80	~150	34-36	4000	160-240	96	Akram And Stuckey, 2008b
Et özütü/Pepton kökenli	3	2.5-3.9	-	6	150	34-36	430-470	7-29 (çözünmüş)	96	Aquıno et al.., 2006
analizasyon	10	-	~5	24	50	30	500	20	>96	GAO et al., 2010a
Evsel	4	6-14	1	12	-	14-26	500	~40-~200	95	Ho and Sung, 2010
Evsel	5	5-11.24	1.1-1.65	8-12	30-sonsuz	25-30	550	-	97	Huang et al., 2011
Glukoz kökenli	3	3.5-5.5	-	3-48	-	35	150-920	21.76-50.38	95	Hu and Stuckey, 2006
Evsel	3	4.3-5.02	-	3-24	-	35	460	27.1-47.9	95	Hu and Stuckey, 2007
Düşük şiddetli	5 (toplam)	4.3-5.72	1.1	12	30-60	25-30	550	5	99	Huang et al., 2008
UYA karışımı	3.7	37-43	-	-	-	30-55	-	-	-	Jeıson and Van Lıer, 2006
UYA karışımı	3.7	35-40	10-70	-	-	30	5000-10000	-	-	Jeıson And Van Lıer, 2007a
UYA karışımı	3.7	35-40	10-40	-	-	55	5000-10000	-	-	Jeıson And Van Lıer, 2007b
UYA karışımı	3.8	13-35	<15	-	-	30-55	10000	-	-	Jeıson at al., 2008b
Alkol fabrikası atıksuyu	4.5	1.3-1.9	4	156	-	54-56	4200-5800	3-11	99	Kım et al., 2007
Sodyum asetat/sodyum propiyonat kökenli	2	-	4.1-6.2	1.8-3	-	35	513	-	-	Kım et al., 2011
Formik asit içeren	10.9	1.03-1.81	-	8	-	31-35	-	-	-	Pavere et al., 2007
Evsel	50	~0.5-~4	1	-	-	37	800-1200	-	-	Saddoud et al., 2009
Peynir altı suyu kökenli	11	5.5-20.4	1.5-13	-	30-40	34-36	-	-	85	Spagnı et al., 2010
Evsel	25 (toplam)	4-10	0.46-5.76	10.4	Sonsuz	-	800-2500	-	98.8	Suı et al., 2008
Kanalizasyon	3	-	2	20	250	34-36	445-485	-	-	Vyrıdes ve Stuckey, 2009
Nitratlı	4.8	2.23	-	48	35	-	87-191	81	-	Wang et al., 2009
Melas kökenli	9	1.6-10	5-12.2	-	-	37-33	700-24200	51.2-63.4	-	Wıjekoon et al., 2011
Evsel	45	5.9-19.8	-	8	-	10-15	87-154.8			Zhang et al., 2010

Tablo 2.9: Evsel ve sentetik atıksu haricindeki atıksuların arıtımında AnMBR performansının değerlendirilmesi.

Atıksu	Ölçek	Çalışma hacmi (L)	MLSS (g/L)	OLR ($kg/m^3/gün$)	HRT (saat)	SRT (gün)	Sıcaklık (°C)	Giriş KOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	Maks. KOİ giderimi (%)	Referans
Sızıntı suyu	L	29 (toplam)	-	0.7-4.9	24-168	-	35	5000	417	95	Bohdzıewıcz et al., 2008
Termo-kimyasal beyazsu	L	10 (toplam)	4.9-10.7	2-2.8	-	~280	36-38	2782-3350	300	90	Gao et al., 2010b
Termo-kimyasal beyazsu	L	10	8.3-9	1.66-1.94	-	-	36-38	1823-3504	217.5-421.1	87	Gao et al., 2011
Evaporasyon konsantresi	L	10 (toplam)	3.5-8.5	1-7	-	200-260	37-56	2400-2600	20-500	95	Lıao et al., 2010
Evoparasyon konsantresi	L	10 (toplam)	-	2.3-13.3	-	-	36-56	9500-10500	74-276	99	Lın et al., 2009
Evaporasyon konsantresi	L	10	3.7-5.7	-	-	-	36-38	5500-10000	63-192	-	Lın et al., 2010
Termo-kimyasal beyazsu	L	10	6.7-11.3	2.6-4.8	-	280	36-38	2782-3460	280-425	90	Lın et al., 2011
Domuz gübresi	L	6	-	1-3	-	-	36-38	-	200-250	>96	Padmasırı et al., 2007
Peyniraltı suyu kökenli	L	20	-	3-19.78	24-96	-	35-39	-	-	~98.5	Saddoud et al., 2007
Tavuk kesimhane atıksuyu	L	50	10.1	1.59-16.32	30-80	-	37	15880	-	>99	Saddoud and Sayadı, 2007
Bira üretimi atıksuyu	L	4.5	12-25	12	-	-	30	2300	190	99	Torres et al., 2011
Sızıntı suyu	L	3	7.2-10.8	8-11.8	26.4-456	30-300	10-35	-	-	>95	Trzcınskı and Stuckey, 2010
Fischer-tropsch asit suyu	L	3	30	25 (maks.)	31.5	175	37	19101	612	-	Van Zyl et al., 2008
Hayvansal gübre kökenli	P	200	-	2.4	216	28	-	-	-	92	Wong et al., 2009
Evaporasyon konsantresi	L	3.5	2.1-24	1-24	-	-	36-38	5600-10000	5-200	99	Xıe et al., 2010
Sızıntı suyu	L	50	<3	1-6.27	168		37	15000-41000	960-4100	>92	Zayen et al., 2010
Domuz Gübresi	L	5	-	1-2	6	118-211	-	-	-	>95	Zhang et al., 2007

2.5.6.2. AnMBR'lerin Diğer Atıksu Arıtma Teknolojileri ile Karşılaştırılması

Anaerobik mikroorganizmalar aerobik olanlara göre bilindiği gibi daha yavaş büyür ve çoğalırlar [Chan et al., 2009]. Düşük büyüme hızından dolayı biyokütlenin reaktörde kalışı yüksektir. Granül ve biyofilm teknolojileri yüksek biyokütle konsantrasyonlarında biyoreaktörlerin uzun biyokütle alıkonmasıyla işletilebilmesini başarmak için klasik bir yol sunmaktadır. Hatta bunu yüksek organik yükleme hızlarında da sağlamaktadır [Jeıson et al., 2008a]. Ancak yüksek tuzluluk ve termofilik sıcaklıklar gibi spesifik şartlar altında biyofilm ve granül formları negatif etkilenmektedir. AnMBR'ler klasik olmayan şartlarda [Jeıson et al., 2008a] gerekli biyokütle alıkonmasını sağlamak için kullanılabilmektedir. Böylece anaerobik arıtmayı önemli bir derecede iyileştirmiş olmaktadır.

Cornelissen ve arkadaşları 2001 yılında AnMBR'lerin gelecek vaat eden bir teknoloji olduğunu bildirmiştir. Ancak günümüzde tam ölçekli atıksu arıtma sistemlerinde oldukça yaygın bir şekilde kullanılan aerobik MBR'ler ile karşılaştırıldığında hala gelişme aşamasında olduğunu söyleyebiliriz [Gao et al., 2010a]. AnMBR'lerin bu gelişimi ve kullanımının da kısıtlı olması anarobik arıtmanın kompleks bir proses olmasının sonucudur [Spagnı et al., 2010],[Gao et al., 2010b]. Geçmişte anaerobik arıtmanın en büyük güçlüğünün yavaş büyüyen mikroorganizmalar olması nedeniyle kullanımlarından kaçınılırdı. Bu mikroorganizmaların ikilenme süreleri 12 saat ile 1 hafta arasında değişmektedir [Spagnı et al., 2010].

Aerobik sistemler daha esnek oldukları ve düşük SRT'lerde net bakteriyel büyümeleri sağlayabildikleri ve düşük sıcaklıklarda da etkili bir şekilde işletilebildikleri için anaerobik arıtmaya kıyasla daha kolay ve hızlı geliştirilirler [Santos et al., 2011], [Chang, 2011].

2.5.6.3. Enerji Kazanımı

AnMBR atıksulardaki organiklerin büyük bir bölümünü kullanarak CH4 üretme kapasitelerinden dolayı enerji kazanımında önemli bir rol de oynamaktadır [Sutton et al., 2010].

AnMBR'ler giriş KOİ'sinin %98'ini biyogaza dönüştürebilmektedir [Van Zyl et al., 2008]. Hatta anaerobik mikroorganizmaların düşük büyüme hızlarından dolayı da bu sistemlerde çok az çamur üretilmektedir. Genellikle AnMBR'lerde üretilen biyogaz oldukça iyi kalitede yakıt özelliğine sahiptir, bazı durumlarda üretilen biyogazın %80'i hatta %90'ı metan gazıdır [Hu and Stuckey, 2006], [Lıao et al., 2010], [Xıe et al., 2010]. Bu gaz yakılarak elektrik enerjisi üretilebilmektedir ve bazı durumlarda da üretilen elektrik enerjisi membran filtrasyonu ve atıksu arıtma tesisi için gerekli net enerjiyi sağlayabilmektedir [Van Zyl et al., 2008]. Klasik anaerobik arıtma sistemleri ile karşılaştırıldığında AnMBR'lerde daha yüksek metan içeriği elde edilebilir. Çamur ayırımı için membran uygulanarak daha düşük HRT'lerde çalıştırılabilir ve bu yolla Henry kanununa göre çıkışta daha fazla CO2 giderilmiş olur (10 kat) [Skouterıs et al., 2012].

2.5.6.4. AnMBR'lerde Atıksuların Arıtımı

AnMBR ile ilgili pilot ölçekte çok az bilimsel çalışma yapılmıştır [Saddoud et al., 2006] ve aynı zamanda da literatürde tam ölçekli herhangi bir AnMBR çalışması bulunamamıştır. Özellikle evsel atıksuların arıtımı dikkate alındığında klasik MBR ve AnMBR sistemlerinin her ikisi de benzer şartlar altında işletilmiş ve en sonunda da çözünmüş KOİ gideriminde her iki sistemde de benzer arıtma verimleri elde edilmiş olmakla birlikte klasik sistemde havalandırma için ekstra bir maliyetin olduğu vurgulanmıştır [Baek and Pagılla, 2006]. Ancak AnMBR'lerde girişte meydana gelen atıksuyun karakterindeki salınımlara düzgün cevaplar alınamamaktadır.

2.5.6.5. İşletme Şartları

Oldukça çok sayıda çalışmada farklı kombinasyonlarda işletme şartlarının denendiği rapor edilmektedir [Skouterıs et al., 2012]. HRT değeri birkaç saat (örneğin yaklaşık 2 saat) [Kım et al., 2011] ile birkaç gün (örneğin 20 gün) [Jeong et al., 2010] arasında değişmektedir. Buna karşın SRT ise birkaç gün örneğin 18 gün [Baek and Pagılla, 2006] ya da 30 gün [Huang et al., 2008] ile yaklaşık bir yıla (300

gün [Trzcınskı and Stuckey, 2009]) hatta daha aşkın süre arasında olabilmektedir. Öyleki bazı çalışmalarda sistemden işletme boyunca hiç çamur uzaklaştırması yapılmamıştır [Huang et al., 2011]. Genel kural olarak uzun SRT'lerde işletilen AnMBR çalışmalarında daha kaliteli biyogaz üretilmiştir [Zhou et al., 2012].

Çoğu AnMBR 35°C civarinda mezofilik [Jeıson et al., 2008b], [Lın et al., 2009] olarak ya da 55°C civarında termofilik [Kım et al., 2007], [Jeıson and Van Ler, 2007a], [Lın et al., 2009] olarak işletilmiştir. Hatta psikofilik olarak yaklaşık 20°C'de test edilen AnMBR çalışması da mevcuttur [Trzcınskı and Stuckey, 2010]. Sıcaklık mikroorganizmaların aktivasyonunu etkilemekte ve KOİ giderme verimini değiştirmektedir. Bilindiği gibi yüksek sıcaklıklarda KOİ giderme verimi daha iyidir. Örneğin Ho ve Sung biri 15°C'de diğeri 25°C'de iki AnMBR çalıştırmışlar ve çalışma sonunda toplam KOİ giderme veriminin birinci reaktörde %85 iken ikinci reaktörde %95 olduğunu rapor etmişlerdir. Ayrıca termofilik olarak işletilen AnMBR'lerin mezofilik şartlar altında işletin AnMBR'lere göre yüksek volumetrik yükleme hızlarına daha iyi yanıt verdiği de gözlenmiştir [Ho and Sung, 2010]. Genel olarak yüksek organik yükleme hızlarında sistemde UYA'nın birikmesi sonucu sistem performansı kötüleşmekte ve mikrobiyal aktivitenin inhibisyona uğramasından dolayı daha az KOİ giderme verimi sağlanmaktadır [Wıjekoon et al., 2011].

2.5.6.6. Giderme Verimleri

AnMBR'lerin işletilmesi boyunca en önemli amaç atıksu içerisinde bulunan organik karbon bileşiklerinin çıkış suyunda deşarjdan önce ya da tekrar kullanımdan önce giderilmesi ya da azaltılmasıdır. Literatürde yapılan çalışmalarda giriş atıksu KOİ konsantrasyonunun küçük değerlerden (162 mg/L) [Santos et al., 2011] yüksek değerlere (10000 mg/L) kadar hatta yüksek kuvvetli atıksular (genellikle kısa zincirli yağ asitleri (C2-C6 arası) içeren petrokimya atıksuyu gibi) için çok daha yüksek değerlere (18000 mg/L) kadar değişmektedir. Giderme verimi ise %76 [Saddoud et al., 2006] ile %99 [Huang et al., 2008], [Lın et al., 2009] arasında değişmektedir. BOİ5 bakımından giderme verimi değerlendirildiğinde %99'dan daha fazla olduğu rapor edilmiştir [Saddoud et al., 2007], [Lın et al., 2009]. TAKM giderme verimi içinse literatürde oldukça yüksek değerler rapor edilmektedir. Özellikle giderme

verimlerinin %99'dan daha iyi olduğu bildirilmiştir [Saddoud et al., 2007], [Kocadagıstan ve Topcu, 2007].

Patojenler açısından bakıldığında ise AnMBR çıkışında herhangi bir patojene rastlanmadığını sulama için kullanılabilir özelliğe sahip arıtılmış suyun elde edildiğini söyleyen çalışmalar bulunmaktadır [Saddoud et al., 2006]. Son olarak pH şoklarının KOİ giderimi üzerinde uzun süren negatif bir etki yarattığı da dikkate alınmalıdır. Gao ve arkadaşları yaptıkları AnMBR çalışmasında pH şoklarının biyogaz üretimini ve membran filtrasyon performansını değiştirdiği gözlemlemişlerdir. pH = 8 şokunda KOİ giderme verimi üzerinde az etkili olduğu ancak pH = 9.1 ve pH = 10 şoklarının ise oldukça negatif bir etki yarattığı gözlenmiştir. pH = 9.1 şoku boyunca KOİ giderme verimi yaklaşık %90'lardan %75'in altına düşmüştür. pH = 10 şokunda ise giderme veriminin %30'un bile altına düştüğü rapor edilmiştir [Gao et al., 2010b].

2.5.6.7. Enerji Tüketimi ve Maliyet

Araştırmacılar enerji tüketimi açısından AnMBR'lerin avantajlı olabileceğini bildirmişlerdir. AnMBR'lerin enerji açısından değerlendirildiği bir çalışmada klasik anaerobik ile AnMBR karşılaştırılmıştır [Kım et al., 2011]. Bu çalışmada gerekli olan enerjinin her iki reaktör için de eşit olduğu (0,058 kWsaat/m^3) bildirilmiştir. Enerji miktarının metan üretiminden elde edilen enerjinin %30'u ile karşılandığı ve AnMBR'in 0,028 kWsaat/m^3 enerji harcadığı da rapor edilmektedir.

Jeison ve van Lier de birçok rasyonel yaklaşım yaptıktan sonra AnMBR'lerde membran maliyetinin (0,5 €/ m3 arıtılmış su) enerji tüketim maliyetinden (0,05 €/ m3 arıtılmış su) daha fazla olduğu kanaatine varmışlardır. Membran maliyetinin geçen zaman içerisinde büyük bir şekilde azalmasına karşın AnMBR uygulamalarının hala kısıtlı olduğu bir gerçektir [Jeıson and Vanlıer, 2007].

AnMBR teknolojisinin diğer arıtma teknolojileri ile birlikte çalıştırılma potansiyeli de vardır. AnMBR'ler atıksulardaki organik maddeleri hidroliz etmek amacıyla hidrolitik reaktör [Trzcınskı and Stuckey, 2009], evsel atıksuların denitrifikasyonu için hidrojen dağıtma sistemi ile birleştirilebilir. Ayrıca klasik anaerobik arıtma sistemi ile birlikte de işletilebilmektedir [Kım et al., 2011].

2.5.6.8. AnMBR'lerde Membran Kirliliği

Membran kirliliği sistemin kararlı ve güvenilir bir şekilde işletilebilmesini engellediği için MBR'lerin ana dezavantajlarından bir tanesidir. AnMBR'lerde membran yüzeyinde katı birikmesine rağmen aerobik MBR'lere kıyasla bu birikme daha azdır. Bunun nedeni AnMBR'lerin genellikle daha düşük membran süzüntü akılarında işletilmeleridir [Baek and Pagılla, 2006]. AnMBR'ler daha düşük filtreedilebilirliği ile karakterize edilirler bu da membran kirliliğini etkilemektedir [Spagnı et al., 2010].

Literatürde genellikle laboratuvar ölçekli AnMBR'lerle yapılmış çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmalardaki reaktörler 0.6 L [Jeong et al., 2010] ve 3 L [Akram and STUCKEY, 2008a] gibi küçük hacimler ile 45 L [Zhang et al., 2010] ve 50 L [Kocadagıstan ve Topcu, 2007] gibi büyük hacimlerdedir. Bu çalışmaların çoğunda reaktörler 5 ila 10 L arasındaki hacimlerde işletilmişlerdir (Tablo 2.10-2.12).

Aynı zamanda 850 L hacme sahip pilot ölçekli sistemler de rapor edilmiştir [Calderon et al., 2011]. AnMBR'ler harici [Akram and Stuckey, 2008a], [Huang et al., 2008], [Jeıson et al., 2009b] ya da batık [Padmasırı et al., 2007], [Trzcınskı and Stuckey, 2009], [Lın et al., 2009] membran kullanılarak çalıştırılmıştır.

Bu çalışmalarda kullanılan membran modülleri genellikle düz levha (Tablo 2.10), [Hu and Stuckey, 2006], [Spagnı et al., 2010], hallow fiber (Tablo 2.11) [Hu and Stuckey, 2006] ya da tübülerdir (Tablo 2.12) [Zhang et al., 2007], [Padmasırı et al., 2007].

Tübüler membranlar genellikle harici olarak kullanılmaktadırlar. Membranlar için kullanılan materyaller polietersulfon [Zhang et al., 2007], polietilen [Akram and Stuckey, 2008a], polivinilflorid [Gao et al., 2010a], politetrafloroetilen [Ho and Sung, 2010] gibi çoğonlukla polimerdir.

Ancak seramik gibi polimer olmayan materyaller de [Kım et al., 2007] polimerler gibi yaygın olmasa da kullanılmaktadır. AnMBR'ler için seramik membran kullanımının daha iyi bir tercih olabileceğini belirten çalışmalar da vardır [Skouters et al, 2012].

Tablo 2.10: Düz levha membran özellikleri.

Filtrasyon	Por boyutu (µm)	Alan (m^2)	MSA (L/m^2/saat)	TMP (kPa)	Gaz akış hızı (L/dak.)	Referans
MF	0.4	0.1	2-10	23	5	AKRAM ve STUCKEY, 2008a
MF	0.4	0.1	1.5-2 (maks.)	-	2-5	AKRAM ve STUCKEY, 2008b
MF	0.4	0.1	10-20	0-30	5	AQUINO et al., 2006
MF	70000 Da	0.03	4.7-5.7	<30	0.75	GAO et al., 2010b
MF ve UF	MF: 10000 Da. UF: 30000 Da	0.003	4-12	-	-	GAO et al., 2010a
UF	70000 Da	0.03	4.35-4.85	43.5	-	GAO et al., 2011
MF	0.4	0.1	10-20	10-30	5	HU ve STUCKEY, 2007
-	0.45	0.236	5.3	-	-	HUANG et al., 2008
MF	0.45	0.118	4.3-7.9	<30	-	HUANG et al., 2011
-	0.2	0.003	80-450	0-125	-	KOCADAGISTAN ve TOPCU, 2007
MF	0.3	0.03	1.6-6.3	30	0.25-0.75	LIAO et al., 2010
MF	70000 Da	0.03	1.8-8.1	<30	0.75	LIN et al., 2009
MF	70000 Da	0.03	5.3-9.2	35	0.15-0.75	LIN et al., 2010
-	70000 Da	0.03	4.8-9.1	<40	0.75	LIN et al., 2011
MF	0.4	0.12	2-12	<50	-	SPAGNI et al., 2010
MF	0.4	0.1	3-7.2	17.5	5	TRZCINSKI ve STUCKEY, 2009
MF	0.4	0.1	-	-	5	TRZCINSKI ve STUCKEY, 2010
-	-	0.351	20-30	-	-	VAN ZYL et al., 2008
-	0.4	0.1	5-8	33-41	5.5	VYRIDES ve STUCKEY, 2009
MF	0.4	0.03	4.6-10.1	<30	0.30-0.75	XIE et al., 2010
MSA: Membran Süzüntü Akısı, TMP: Trans Membran Basıncı						

Tablo 2.11: Halow fiber membran özellikleri.

Filtrasyon	Por boyutu (µm)	Alan (m^2)	MSA (L/m^2/saat)	TMP (kPa)	Referans
UF	0.1	0.46	-	-	BOHDZIEWICZ et al., 2008
UF	100000	5.02	-	-	CALDERON et al., 2011
-	0.1	0.091	7-10	10-35	KIM et al., 2011
-	0.04	0.094	-	-	REZANIA et al., 2006
-	0.4	0.05	24 (başlangıç)	-	SUI et al., 2008
-	0.4	0.1	-	45	WANG et al., 2009
-	0.4	0.12	1.3-3.5	-	XU et al., 2011

Tablo 2.12: Tübüler membran özellikleri.

Filtrasyon	Por boyutu (µm)	Alan (m^2)	MSA (L/m^2/saat)	TMP (kPa)	Gaz akış hızı (L/dak.)	Referans
-	0.64	0.98	5	<30	-	AN et al., 2009
-	0.1	0.1	-	<0.69-103.43	-	BAEK ve PAGILLA, 2006
MF	1	0.9	5	6.9-55.2	-	HO ve SUNG, 2010
-	-	0.042	6-17 (kritik)	<2.5	-	JEISON ve VAN LIER, 2006
MF	0.2	0.042	15-25	<40	60-65	JEISON ve VAN LIER, 2007a
MF	0.2	0.042	<10 (kritik)	-	70	JEISON ve VAN LIER, 2007b
MF	-	0.042	4-20	20	70-75	JEISON et al., 2008
-	0.2	0.013	20-50	-	-	JEISON et al., 2009b
-	0.2	0.013	6.5-20	-	-	JEISON et al., 2009a
-	0.14-0.4	1	-	100	-	KIM et al., 2007
UF	20000 Da	0.0377	5-10	30-70	-	PADMASIRI et al., 2007
-	230	-	4->20	-	-	TORRES et al., 2011
-	-	0.126	-	-	-	WONG et al., 2009
UF	20000 Da	-	5->100	20-70	-	ZHANG et al., 2007

Jeison ve arkadaşları kendiliğinden oluşan dinamik membran kullanarak AnMBR sistemi işletmeyi denemişlerdir. Burada taşıyıcı olarak örgü ya da örgü olmayan materyal kullanmışlardır. Genellikle örgü olmayan materyaller dinamik bir membran gibi davranmaktadırlar ve düşük maliyetlidirler [Ho et al., 2007], [An et al., 2009]. Ancak dinamik membran işletimi stabil değildir, filtrasyon direnci birden artabilir ve düşük membran filtrasyon akısı elde edilir. Bu kek tabakasının formunun düzgün bir şekilde kontrol edilmesinin güç olmasından kaynaklanmaktadır [Jeıson et al., 2008a].

Membran konfigürasyonu bakımından harici AnMBR'lerde membran süzüntü akısı batık AnMBR'lerden farklı olarak TMP ve çapraz akış hızından etkilenmektedir. Batık AnMBR'lerde ise TMP, gaz dağılım şiddeti ve membran relaksiyon süresinden etkilenmektedir. Tübüler membranın olduğu harici konfigürasyonlarda gaz dağıtımı membran süzüntü akısını arttırır ve böylece gaz-sıvı karşılaşması ikili faz akışı tübüler membran içerisinde olur. Bu tür uygulama da kirlenme kontrolünün bir yoludur [Torres et al., 2011].

Genellikle harici AnMBR'lerde daha yüksek bir kesme kuvveti olduğu için batık AnMBR'lerden farklı performanslarıda olması beklenmektedir. Bu sistemlerde biyokütle daha yüksek kesme kuvvetlerine de maruz kalmaktadır. Kesme kuvvetleri membran kirlenmesinde hem negatif hem de pozitif olarak önemli bir rol oynamaktadır. Yüksek kesme kuvveti hem mikrobiyal aktiviteyi düşürür hem de flok boyutunu düşürür. Bu aynı zamanda reaktördeki çözünmüş mikrobiyal ürünlerin açığa çıkmasını arttırır [Lın et al., 2009;], [Jeıson et al., 2009b] ve bu nedenle membran kirlenmesi de daha fazla olmaktadır. Aynı zamanda yüksek kesme kuvveti membran yüzeyindeki partiküllerin geri transferini arttırır bu da membran kirlenmesinin kontrolünde pozitif etki yapar [Calderon et al., 2011].

Toksik yükleme çamur floklarının ayrılmasına sebep olarak membran performansında azalmaya sebep olmaktadır [Lıao et al., 2010]. Membran materyal tipi de membran kirlenmesini etkileyebilmektedir [Gao et al., 2010]. Son olarak membran kirlenmesi ile membran por büyüklüğü arasında bir ilişkinin var olduğunu da söylemek gerekir. Optimum membran por boyutu filtre edilebilen karışık kültürle ilişkilidir. Başlangıçta membran süzüntü akısı genellikle daha hızlıdır ancak zamanla kirlenme hızı da artmaktadır. Burada önemli olan por tıkanmasının boyuta bağlı olduğu ancak kek formunun por boyutundan bağımsız olduğudur [Skouterıs et al., 2012].

AnMBR sistemlerinde potansiyel kirleticiler inorganik çökeltiler, SMP gibi biyolojik-organik materyaller (özellikle anaerobik SMP'nin aerobiğe göre daha kompleks olduğu bulunmuştur), hücre dışı polimerik maddeler (özellikle bağlı EPS), biyopolimer floklar (BPC) ve mikrobiyal hücrelerdir. Membran kirlenmesinde biyokütlenin kompozisyonu oldukça önemli bir rol oynamaktadır [Huang et al., 2008], [Lın et al., 2009], [An et al., 2009], [Gao et al., 2010b]. EPS genellikle hücre yüzeyine bağlı polimerik materyaller olarak tanımlanırlar ve farklı kimyasal ve fiziksel metotlar kullanılarak ekstrakte edilirler. SMP ise reaktörde açığa çıkan mikrobiyal ürün olarak tanımlanır ve hücrelerin lizi ve EPS'nin hidrolizi ile mikroorganizmaların çevresindeki etkileşimleri sonucu meydana gelmektedir. Bu nedenle de EPS hücre dışı orjinli olarak tanımlanırken SMP hücre lizi ve bozunması ile oluşmaktadır [Aquıno et al., 2006]. BPC biyokütleden bağımsızdır ve çamurda SMP'den daha fazla bulunmaktadır [Wang and LI, 2008]. Membran kirlenmesine sebep olan organik maddelerin ana bileşenleri proteinler, karbonhidratlar ve humik asitlerdir [Gao et al., 2010b].

Membran kirlenmesi membran porlarının tıkanmasından kaynaklanan içsel olarak ya da membran yüzeyinde oluşan kek tabakasından dolayı dışsal olarak da adlandırılabilir [Meng et al., 2007]. İçsel tıkanma genellikle dönüşümlü olan kek formundan kaynaklanan dışsal tıkanma ile kıyaslandığında genellikle geri dönüşümsüz bir tıkanmadır [Jeıson et al., 2009a]. Ancak geri dönüşümlü bir tıkanma da tamamen ortadan kaldırılamaz [Calderon et al., 2011]. Yüksek molekül ağırlığındaki protein ve karbonhidrat bileşikleri ve EPS içsel membran kirlenmesine sebep olsalar bile membran porlarının daha derinlerinde yalnızca inorganik materyallerin biriktiği tespit edilmiştir [Aquıno et al., 2006], [Zhang et al., 2007], [Vyrıdes and Stuckey, 2009]

Uygulanan SRT geri dönüşümsüz membran kirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Uzun SRT'lerde işletilen MBR'lerde içsel por tıkanmalarının daha fazla olduğu gözlenmiştir [Huang et al., 2008]. Bunun nedeni kirliliğe sebep olan maddelerin konsantrasyonu daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Uzun SRT'ler SMP'deki karbonhidrat ve protein miktarının artmasına sebep olmaktadır. Bu durum floklaşmanın azalmasına, daha küçük partikül boyutuna yol açtığı için membran kirliliğinin hızlanmasına da neden olmaktadır [Huang et al., 2011]. HRT düşürüldüğünde ise SMP birikiminin hızlanarak artmasından dolayı MBR'deki membranın kirliliği de artmaktadır [Huang et al., 2011]. Uzun SRT ve düşük HRT ile

işletilen MBR'lerde MLSS ve SMP konsantrasyonu artar ve kek formunun oluşması ile partikül birikimi hızlanır [Skouterıs et al., 2012].

Küçük floklar, bağlı EPS ve inorganik materyaller kek oluşum prosesinde önemli bir rol oynamaktadırlar. Membran yüzeyinde oluşan kek tabakası oldukça heterojen bir yapıya sahiptir [Lın et al., 2011]. Kek tabakasının daha küçük partikül boyutuna ve daha yüksek spesifik filtrasyon direncine sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca EPS, kek tabakasında çamura göre 1.5 kattan daha fazla bulunduğu rapor edilmiştir. Kek tabakasındaki mikrobiyal çeşitliliğin de çamurdan farklı olduğu bulunmuştur [Lın et al., 2011].

Kek oluşumunun, kritik akı [Jeıson and Van Lıer, 2007b] ve uygulanan membran filtrasyon akısına [Jeıson and Van Lıer, 2007a] bağlı olduğu belirlenmiştir. Aktif çamurun ihtiva ettiği küçük boyutlu partiküller kritik akı için akı değerlerini düşürmelerinden dolayı ana parametre olarak düşünülmektedir [Jeıson and Van Lıer, 2007b]. AnMBR kritik değere yakın membran süzüntü akısında kısa süreli çalıştırılırsa geri dönüşümlü kek oluşumuna [Jeıson and Van Lıer, 2007a] sebep olur ve bu kolaylıkla membran yıkanmasıyla giderilebilir [Zhang et al., 2007]. Uzun süreli çalıştırılırsa sert bir kek tabakası meydana gelir ve bu tabakanın geri yıkama ile giderilmesi mümkün olmamaktadır. Küçük floklar membran yüzeyinde birikmede daha eğilimli olmasına rağmen sert kek genellikle büyük floklardan kaynaklanmaktadır ve kek tabakasının alt kısımlarında daha yoğundur. Ayrıca bağlı EPS yoğunluğu kek tabakasının üst kısmından alt kısmına doğru artmaktadır [Gao et al., 2011]. Eğer membran süzüntü akısı kritik akı değerinden daha yüksek çalıştırılırsa kek oluşumu daha hızlı olmaktadır [Jeıson and Van Lıer, 2007b].

2.5.6.9. AnMBR'lerde Membran Kirliliğinin Azaltılması

Membran kirliliğini azaltmak için bazı değişik yöntemler uygulanabilmektedir. Örneğin işletmeye alma sürecinde kısa süreli olarak klasik anaerobik reaktör gibi çalıştırılabilir [Lıao et al., 2010]. Çapraz akışlı işletilen AnMBR'lerde membranda partikül birikimi çapraz akış hızı arttırılarak da azaltılabilmektedir [Jeıson and Van Lıer, 2007a], [Padmasırı et al., 2007].

Diğer bir yöntemde sisteme ultrases uygulanarak membran kirliliğinin kontrol edilmesidir [Suı et al., 2008], [Xu et al., 2011]. Ultrases uygulanarak sistemdeki

membran direnci %30 azaltılabilir [Suı et al., 2008]. Yüksek çamur konsantrasyonlarında daha uzun süre ultrases uygulamak gerekir ya da ultrasesin şiddeti arttırılarak membran kirlenmesi azaltılabilir [Suı et al., 2008], [Xu et al., 2011].

Üretilen biyogazın MBR'ye geri verilmesi ile yapılan gaz sıyırma membranın yerinde temizlenmesi için bir yoldur. Bu tekniğin verimi uygulanan biyogaz sıyırma hızına bağlıdır. Biyogaz sıyırma hızı artarsa membran tıkanma hızı azalır ve kritik akı artar [Xıe et al., 2010]. Ancak membran süzüntü akısı düşük olduğu durumlarda daha çok tercih edilebilir, yüksek değerlerde olduğunda ise gaz ile membran temizliği etkili olmayabilir [Jeıson et al., 2008b]. Ayrıca sürekli olarak gaz geri devri membran kirliliğini arttırabilir. Vryrides ve Stuckey biyogaz sıyırma işlemini 10 dakika ve 5 dakika aralıklı olarak sürekli yaptıklarında TMP basıncının çok az arttığını belirlemişlerdir.

Aktif karbon kullanımı da AnMBR sistemlerde membran kirliliği kontrolüne pozitif etki yapmaktadır. Daha düşük TMP basıncında çalıştığında daha az membran kirlenmesiyle karşılaşılmaktadır [Skouterıs et al., 2012]. Vryrides ve Stuckey toz aktif karbon ilavesinin MBR sonuçlarını etkilediği ve TMP basıncının 0.07 bar düştüğünü göstermişlerdir. Toz ve granül aktif karbon kullanımı biyokütle için aynı zamanda destek görevi de görmektedir. Bu nedenle de flok parçalanmasını da önlemektedir [Vryrıdes and Stuckey, 2009]. Yapılan çalışmalar sonucunda toz aktif karbonun granül aktif karbona göre daha etkili olduğu bulunmuştur [Aquıno et al., 2006], [Akram and Stuckey, 2008a], [Hu and Stuckey, 2007]. Ayrıca aktif karbon membran yüzeyindeki biyokütlenin ve SMP'nin önemli derecede azalmasını sağlamaktadır [Vryrıdes and Stuckey, 2009]. Bu durumda daha düşük TMP ya da daha yüksek membran süzüntü akısı elde edilir [Aquıno et al., 2006], [Hu and Stuckey, 2006]. Böyle bir sonucun elde edilmesinde toz aktif karbonun yüksek geri taşınım hızına sahip olmasının da katkısı vardır [Akram and Stuckey, 2008a].

3. MATERYAL-METOT

3.1. Mühimmat Endüstrisi Atıksuyu

Mühimmat endüstrisi atıksuları TNT, RDX ve HMX gibi toksik nitro bileşikler içermektedir. Ancak TNT'nin fotokimyasal aktivitesinden dolayı mühimmat endüstrisi atıksuyunun rengi farklı kaynaklar için benzerlik göstermektedir. Su ışığa maruz kaldığında renkli bileşiklere dönüşmektedir. Çevre bilincinin artması ile bu atıksular nehir ve göl gibi alıcı ortamlara verilmeden önce içerisinde bulundurduğu toksik maddelerin giderilmesi şartı getirilmiştir.

Giriş atıksuyunun değişkenliğini önlemek ve elde edilecek sonuçların birbiriyle karşılaştırılmasını kolaylaştırmak amacıyla çalışmada kullanılan mühimmat endüstrisi atıksuyu laboratuvarda sentetik olarak hazırlanmıştır. Hazırlanan sentetik atıksu mikroorganizmaların uygun yaşam ortamı sağlaması için 0.4 g/L MgSO4, 0.4 g/L NH4Cl, 0.4 g/L KCl, 0.3 g/L Na2S, 0.08 g/L (NH4)2HPO4, 0.05 g/L CaCl2, 0.04 g/L FeCl2, 0.01 g/L CoCl2, 0.01 g/L KI, 0.01 g/L Na(PO3)6, 0.5 mg/L AlCl3, 0.5 mg/L MnCl2, 0.5 mg/L CuCl2, 0.5 mg/L ZnCl2, 0.5 mg/L NH4VO3, 0.5 mg/L NaMoO4, 0.5 mg/L H3BO3, 0.5 mg/L NiCl2, 0.5 mg/L NaWO4, 0.5 mg/L Na2SeO ve 0.01 g/L sistein içermektedir. Ayrıca sentetik atıksu içerisinde TNT, RDX ve HMX konsantrasyunu literatür ve sözkonusu atıksu içerisinde diğer çözünenler dikkate alınarak sırası ile 55, 25 ve 2 mg/L olarak ayarlanmıştır. 3.1, 3.2 ve 3.3 nolu denklemlere göre sentetik olarak hazırlanan atıksu içerisindeki TNT, RDX ve HMX'in konsantrasyonlarının düşük olması sebebiyle sentetik atıksuyun toplam KOİ değeri (46,51 mg/L) de oldukça düşüktür.

$$4C_7H_5N_3O_6 + 21O_2 \rightarrow 28CO_2 + 10H_2O + 6N_2 \quad (3.1)$$

$$2C_3H_6N_6O_6 + 3O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O + 6N_2 \quad (3.2)$$

$$C_4H_8N_8O_8 + 2O_2 \rightarrow 4CO_2 + 4H_2O + 4N_2 \quad (3.3)$$

Bu çalışmada kullanılan sentetik atıksu gibi organik madde içeriği düşük atıksuların anaerobik arıtımı çalışmalarında kültürün sürekliliğinin sağlanması için karbon kaynağı olarak etanol ve glikoz gibi farklı maddeler atıksuya ilave edilmektedir [Hwang et al., 1998]. Hwang ve arkadaşları TNT'nin anaerobik arıtımında kosubstrat olarak glikozu kullandıklarında TNT giderim hızının oldukça yüksek olduğunu gözlemişlerdir. Ayrıca etanol ve asetatı da denemişler ve etanol kullandıklarında TNT giderimi artmasına karşın glikoz kadar başarılı olmamıştır. Asetat ilave ettiklerinde ise giderme veriminde pozitif bir etki gözlemediklerini bildirmişlerdir. Yapılan literatür taramasına göre sentetik atıksuya KOİ konsantrasyonu 3000 mg/L olacak şekilde kosubstrat olarak glikoz ilavesi yapılmıştır. Kosubstrat olarak kullanılan glikoz anaerobik degredasyonda Denklem 3.4 uyarınca H2 oluşmasını sağlamaktadır [Adrıan et al., 2003].

$$C_6H_{12}O_6 + 4H_2O \leftrightarrow 2\,CH_3COO^- + 2HCO_3^- + 4H^+ + 4H_2 \quad (3.4)$$

Kosubstratın TNT, RDX ve HMX'in degredasyonu üzerindeki etkisi H2 kaynağı olmalarından ileri gelmektedir [Hwang et al., 1998]. H_2'nin kuvvetli bir indirgen olarak davrandığını ve patlayıcı madde gideriminde önemli bir rol üstlendiğini bildiren çalışmalar da mevcuttur [Wang et al., 2010].

3.2. Ekipman, Enstrümantasyon ve İşletim Prosedürü

3.2.1. Anaerobik Aklimizasyon Reaktörü

Anaerobik reaktörde sistemin kararlı hale gelmesi ve aşı çamurunda kullanılan mikroorganizmaların ortam koşullarına uyum sağlamaları için aklimasyon devresine gerek vardır. Bu nedenle bir endüstriyel anaerobik atıksu arıtma tesisinden temin

edilen anaerobik kültür anaerobik şartlara sahip ve 35±2°C'de sabit sıcaklıktaki aklimizasyon reaktörüne koyulup kesikli olarak sentetik atıksu ile beslenmiştir. Aklimasyon süresince kirletici (TNT, RDX ve HMX) miktarı düşük konsantrasyondan yüksek konsantrasyona doğru arttırılmıştır. Aklimizasyon evresinde ultrases uygulanacak reaktörler ile kontrol reaktöründeki mikroorganizma içeriğinde farklılık olmaması için bu süreç tek bir reaktörde yapılmıştır. Aklimizasyon sürecinde kullanılan reaktör Şekil 3.1'de sunulmaktadır. Ayrıca aklimizasyon sırasında reaktörde batık membran modülü bulunmamaktadır. Aklimizasyon reaktöründe pH ve redoks ölçümü de online olarak yapılmıştır.

Şekil 3.1: Aklimasayonun gerçekleştirildiği tam karışımlı anaerobik reaktör.

3.2.2. Güç Ölçümü

Hidrofon ile ses ölçmek reaksiyon kabındaki ultrasonik şiddetin dağılımını belirlemek (ölçmek) için kullanılmaktadır. Ancak üretilen ses sistemde üniform olarak dağılmadığı için reaksiyon sisteminde dağılan ultrasonik gücü spesifiye etmek için uygun değildir. Kalorimetre, solusyona dağılan spesifik ultrasonik gücü ölçmek için yaygın olarak kullanılmaktadır [Contamıne et al., 1995], [Koda et al., 2003].

Letaratürdeki farklı grupların ultrasonik çalışma sonuçlarını tam anlamıyla karşılaştırmak halen mümkün değildir. Bunun temel nedeni araştırmacıların sisteme verilen ultrasonik enerjinin belirlenmesinde farklı metotları tercih etmesidir. Farklı sonobiyoreaktörler ultrases enerjisinin eşit spesifik absorpsiyonu (W/m3) açısından karşılaştırılması daha uygundur. Bazı çalışmalarda ultrases cihazının sadece elektriksel güç (W) değeri verilir [Radel et al., 2000] fakat bu biyoreaktör tarafından absorplanan gerçek güçten daha büyüktür. Biyoreaktör tarafından absorplanan gücün deneysel olarak belirlenmesinde kalorimetrik metot en uygun olanıdır [Chıstı, 2003].

Bu çalışmada 20kHz'lik frekansa sahip transdüserlerin güç ölçümü yapılmıştır. Söz konusu transdüser farklı iki yüzey alanına sahip oldukları paslanmaz çelikten yapılan reaktör kullanılmıştır. Kalorimetrik ölçüme başlamadan önce reaktörlerin dışı 3 cm kalınlığında cam yünü ve 3 cm kalınlığında strafor ile sarılarak ısı izolasyonu gerçekleştirilmiştir. Deneylerde 20 kHz için 400 mL musluk suyu kullanılmıştır. Uygulamada su sıcaklığının zamanla değişimi takip edilmiştir.

Sıvı içerisinde yayılan ultrasonik gücü hesaplamak için aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır:

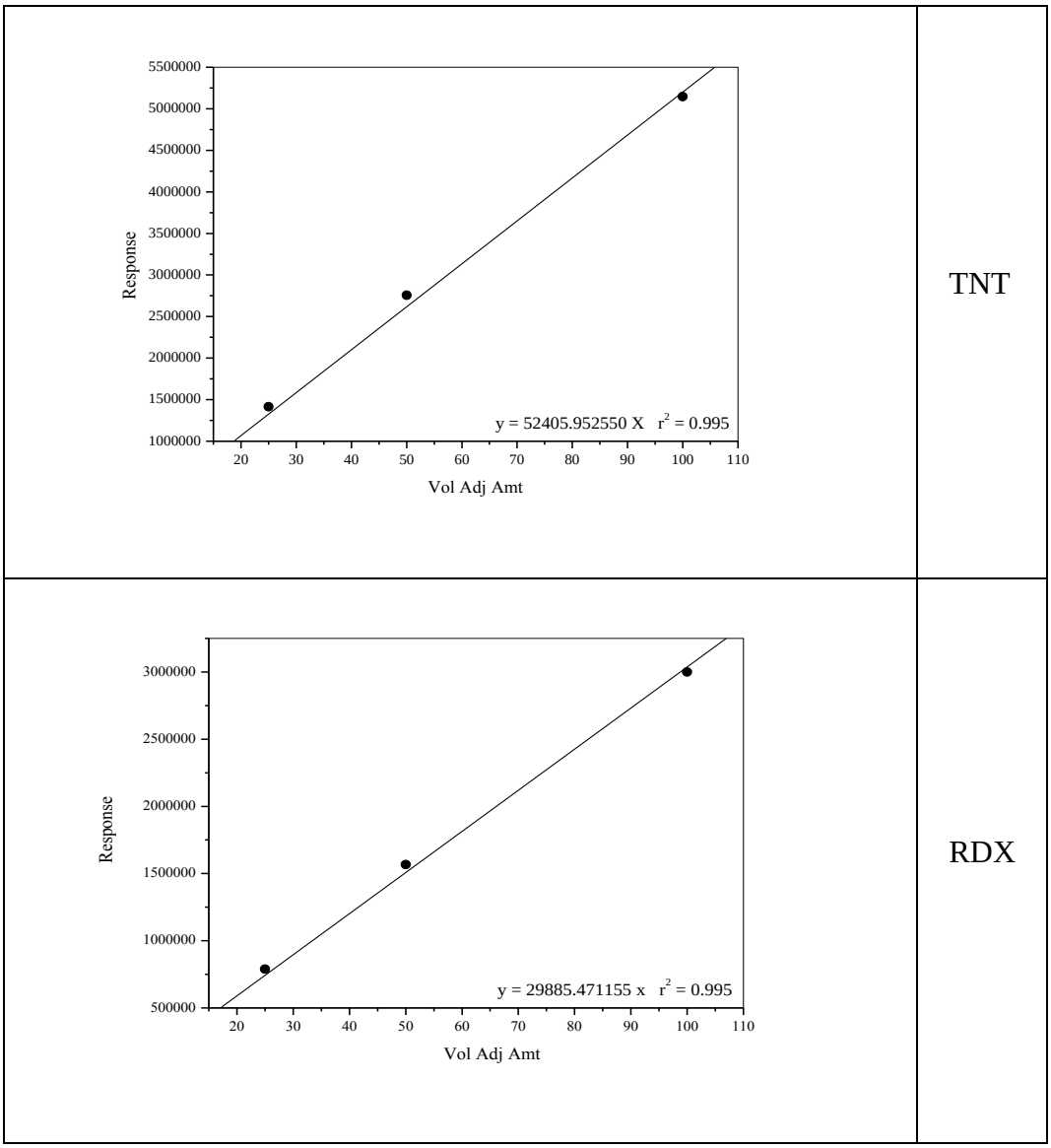
$$\text{Güç (W)} = (dT/dt)\ Cs \cdot M \qquad (3.5)$$

Burada Cs Suyun ısı kapasitesi (4.2 J/g), ve M suyun ağırlığıdır (g). dT/dt ise birim zamandaki sıcaklık artışıdır.

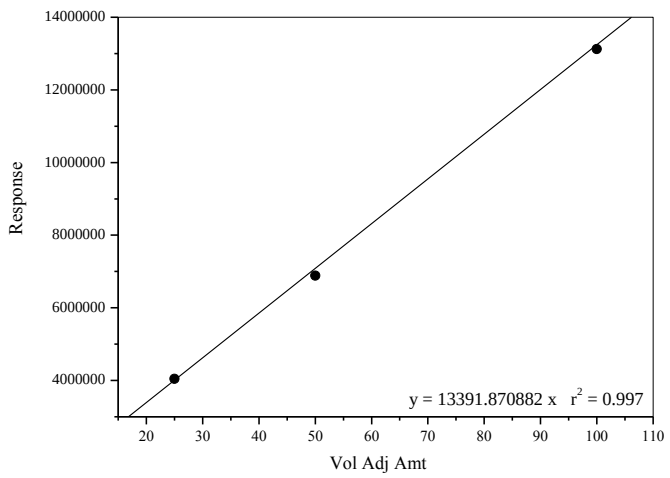
Şekil 3.2: Çalışmada kullanılan jeneratörler ve transdüserler.

3.2.2.1. TNT, RDX ve HMX Analizi

TNT, RDX ve HMX ölçümü Perkin Elmer marka HPLC (Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisi) kullanılarak, C18 kolonunda (5µm, 25 cm × 4.6 mm), 25°C kolon sıcaklığında yapılmıştır. Taşıyıcı faz olarak %50 metanol ve %50 saf su karışımı kullanılmıştır. Taşıyıcı kolona 1 mL/dak. akış hızında verilmiştir. Dalga boyu UV-vis dedektörde 254 ηm olarak ayarlanmıştır [Kellner, 2011]. Her bir bileşik için elde edilen kalibrasyon grafikleri Şekil 3.3'te sunulmuştur.



Şekil 3.3: TNT, RDX ve HMX için kalibrasyon grafikleri.

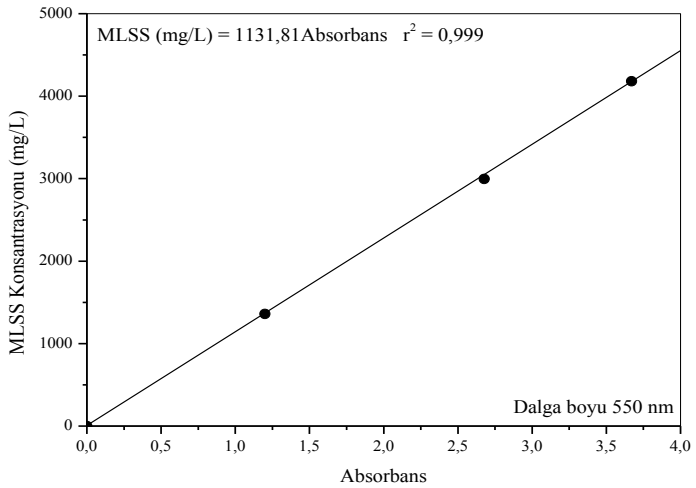


HMX

Şekil 3.3: Devam.

3.2.2.2. Kolorimetrik ve Gravimetrik Olarak MLSS Ölçümü

Kolorimetrik: 550 nm dalga boyunda belirli konsantrasyonlardaki MLSS ile absorbans değerleri okunarak kalibrasyon grafiği elde edilmiştir (Şekil 3.4) [Dilek vd., 1991], [Schläfer et al., 2000].



Şekil 3.4: MLSS için elde edilen kalibrasyon grafiği.

Gravimetrik: Filtre kağıdı filtrasyon aparatına yerleştirilip vakum uygulanarak 20 mL saf su ile 3 kez yıkanmıştır. Tüm su gidene kadar vakum uygulamaya devam edilmiştir. Filtrasyon aparatından filtre kağıdı alınarak alüminyum tartım kabı ile etüvde 103 - 105°C'de 1 saat kurutulduktan sonra desikatörde dengeye gelinceye kadar (yaklaşık 20 dakika) soğutulmuştur. Bu işleme ağırlıktaki değişim önceki tartımdan % 4'ten az olana kadar devam edilmiştir.

Numunenin hacmi 2.5 – 200 mg arasında katı madde birikecek şekilde seçilmiştir. Filtre düzeneğinde filtreleme tamamlandıktan sonra filtre kağıdı 1 saat 103 - 105°C'de kurutulup desikatörde dengeye gelinceye kadar soğutulmuş ve tartım işlemi gerçekleştirilmiştir. Filtre kalıntısı ağırlık farkından MLSS hesaplanmıştır.

Hesaplama;

$$MLSS\ (mg/L) = ((A'-B')*1000/\ mL(numune)) \tag{3.6}$$

- A': Filtre kağıdı +Kalıntı ağırlığı, mg
- B': Filtre kağıdı ağırlığı, mg

3.2.3. Anaerobik Membran Biyoreaktörler

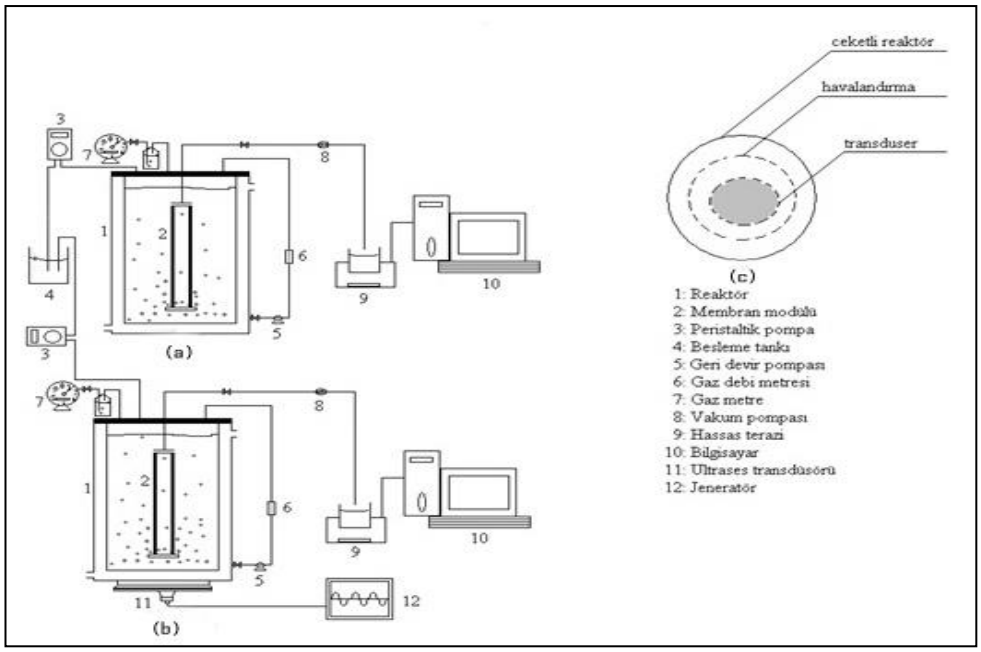
Çalışmada kullanılan anaerobik membran biyoreaktörlerin şematik gösterimi Şekil 3.5'te sunulmuştur. Bu çalışma kapsamında ön deneyler sonucunda karşılaştırma yapabilmek amacıyla iki farklı reaktör kurulmuştur. Birincisi ultrases bağlantısı olmayan kontrol amaçlı kullanılan anaerobik membran biyoreaktör (AnMBR) (Şekil 3.5a) ve ikincisi ultrases 20 kHz ultrases uygulanan sono-anaerobik membran biyoreaktördür (Şekil 3.5b).

Sono-AnMBR'lere ultrases reaktörlerin tabanına flanşlı olarak yerleştirilmiş olan transdüserler ile uygulanmıştır. Reaktörler TNT, RDX ve HMX'in ışıkla bozunmasını önlemek için paslanmaz çelikten yapılmıştır. Sistem ana biyoreaktör, batık membran, besleme tankı, süzüntü toplama tankı, programlanabilir lojik kontrolör (PLC), gazmetre ve biyogaz resirkülatör sisteminden oluşmaktadır. Batık

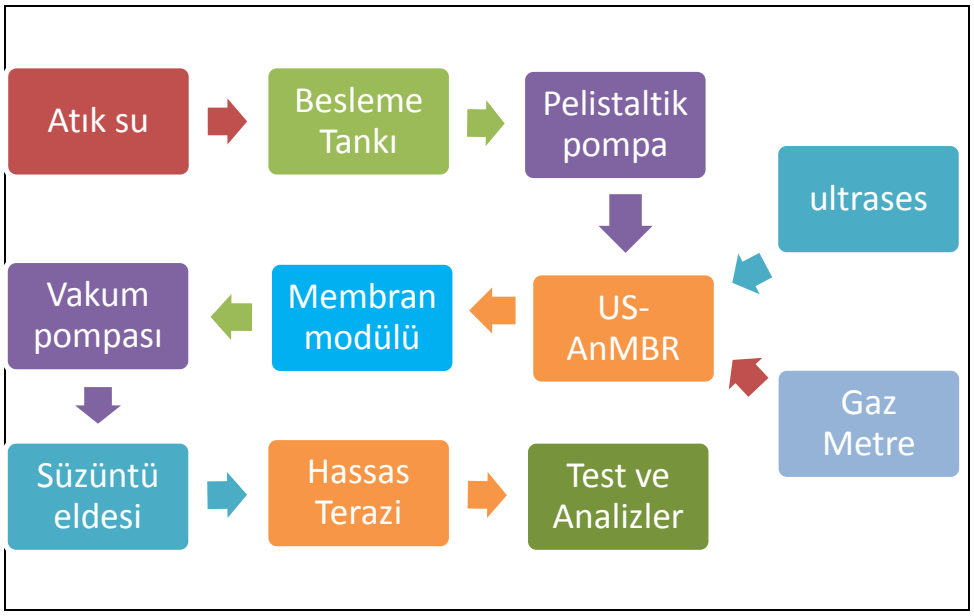
membran modülleri aklimizasyondan sonra sistemlere dahil edilerek sabit akıda ve sürekli olarak çalıştırılmaya başlanmıştır.

Reaktör içerisindeki anaerobik kültürün askıda tutulabilmesi ve batık membran yüzeyindeki oluşacak kirliliğin kontrolü için mikroorganizmalar tarafından üretilen biyogaz reaktörün üst kısmından alınarak alt kısmından sisteme verilecek şekilde tasarlanmıştır. Sistemde ilk sirkülasyon inert bir gaz (azot) ile sağlanmıştır. Ayrıca tüm reaktörlerde sirküle edilen gaz hacmi eşit ve sabit tutulmuştur Reaktörlerdeki ayrı bir gaz hattı da gaz metreye bağlanarak biyogaz üretimi takip edilmiştir. Membran akısı hassas terazi yardımıyla hesaplanmıştır. Hassas terazide elde edilen veriler otomasyon sistemi ile 24 saat boyunca takip edilmektedir. Sono-AnMBR'lerde polipropilen destek halkasına sahip Al_2O_3 seramik silindirik membran kullanılmıştır. Membran kalınlığı yaklaşık 60 mm'dir. Membran kesiti boyunca por çapı 0.2 µm ve silindirik seramik membranın alanı 0.060 m^2'dir.

Uygulanan ultrasesin yoğunluğunu etkilememesi için biyogaz transdüseri çevreleyen daire biçiminde reaktör tabanına yapılan difüzörlerden verilmiştir (Şekil 3.5c). Şekil 3.7'de de sürekli olarak işletilmekte olan batık AnMBR'lerin görüntüsü sunulmaktadır.



Şekil 3.5: Anaerobik membran biyoreaktörlerin şematik gösterimi
(b: sessiz-mbr, c: sesli-mbr, d: havalandırma şekli).



Şekil 3.6: Ultrasesli AnMBR akış diyagramı.

Şekil 3.7: Batık sono-AnMBR (sesli (1)) ve batık AnMBR (sessiz (2)).

Tüm reaktörlerde etkin hacim 5 L olup herbiri için toplam hacim 7 L'dir. Mezofilik olarak işletilen reaktörlerin sıcaklığı (35±2ºC) sabit sıcaklık su sirkülatörü ile sabit tutulmuştur. Sentetik atıksu reaktörlere peristaltik pompa yardımıyla beslenmiştir. Reaktörlerde sistem pH'sı anaerobik arıtmanın etkin yapılabilmesi için otomasyon sistemi ile takip edilerek sabit tutulmuştur (ortalama pH = 7.0±0.2).

Ayrıca, her iki reaktörde anaerobik koşulların sağlanıp sağlanmadığı on-line olarak ORP cihazı ile takip edilmiştir.

Anaerobik membran biyoreaktörler sabit akıda çalıştırılmış ve otomatik membran geri yıkama sistemine sahiptir. Bu nedenle akı ve TMP, bir bilgisayar yardımı ile otomatik olarak kontrol edilmektedir (5.5 dakika süzüntü eldesi ve 0.5 dakika geri yıkama). Membranların kimyasal yıkanması reaktörlerden çıkarılarak yapılmıştır.

- Kimyasal yıkama;
  - 20 dakika musluk suyunda bekletme,
  - 1000 mg/L sodyumhipokloritte (pH = 10.5) bekleterek 10 dakika havalandırma,
  - 5 dakika musluk suyunda bekletme sonra pH yaklaşık 7 oluncaya kadar musluk suyu filtre etme,
  - 2000 mg/L sitrik asitte (pH = 2) bekleterek 10 dakika havalandırma,
  - 10 dakika musluk suyunda bekletme sonra pH yaklaşık 7 oluncaya kadar musluk suyu filtre etme adımlarda gerçekleştirilmiştir.

Çamur yaşı atıksu arıtma tesisleri için önemli bir dizayn parametresidir ve biyokütlenin sistemde kalış süresi olarak tanımlanır. Yüksek çamur yaşları, yavaş büyüyen mikroorganizmaların sistemde uzun süre kalmalarını sağlar. Rekalsitrant maddelerin biyodegredasyonu için membran biyoreaktörler daha yüksek çamur yaşlarında işletilmelidir [Lıpp et al., 2009]. Bu proje kapsamında arıtımı çalışılan TNT, RDX ve HMX'in biyodegredasyona dirençli olmasından dolayı anaerobik kültürün sözkonusu kirleticilere daha iyi aklimize olmaları için SRT 60 gün olarak belirlenmiştir. Reaktörlerdeki MLSS konsantrasyonu da 3500 mg/L olacak şekilde ayarlanmıştır. Ayrıca her bir reaktöre yapılan nitroaromatik ve heterosiklik yüklemesi 13.75 g TNT/m3·gün, 6.25 g RDX/m3·gün ve 0.5 g HMX/m3·gün'dür.

Ultrasesin TNT, RDX ve HMX'in anaerobik arıtmadaki etkisinin gözlenebilmesi amacıyla her bir deney adımından sonra sono-AnMBR'lerdeki çamur boşaltılarak aklimizasyon reaktöründen alınan yeni çamur (TNT, RDX ve HMX'e aklimize edilmiş) sono-AnMBR'lere koyulmuştur. Böylece yapılacak olan deney

adımına bir önceki deney şartlarının olası etkisi (mikroorganizma türü, partikül boyutu, EPS ve SMP vs) elimine edilmiştir.

3.2.3.1. Anaerobik Degredasyon Ara Ürünleri

TNT'nin biyotransformasyonu tipik olarak nitro gruplarının ardışık indirgenmesiyle aromatik amino türevlerine dönüşmesidir [Lenke et al., 2000], [Nıshıno et al., 2000], [Van Aken et al., 2004]. TNT'nin nitroso gruplarının biyodegradasyonu anaerobik arıtımla sağlanmaktadır. Biyolojik transformasyon özelliğine bağlı olarak bir, iki ya da üç nitroso grup amino grubuna dönüşebilmektedir. Böylece aromatik halka kırılarak kararsız hale dönüşmekte ve anaerobik arıtımı sağlanmaktadır. Sınırlı degredasyon adımına sahip TNT'nin aksine RDX ve HMX nitroaminler moleküler yapılarındaki halka kırılır ve küçük alifatik metabolitler meydana gelir [Hawarı, 2000], [Van Aken and Agathos, 2001], [Van Aken et al., 2004].

Birlikte bozunma, bimoleküler giderme ve hidroliz gibi başka bozunma mekanizmaları da rapor edilmiştir. [Hawarı 2000], Farklı yapılarından dolayı da HMX (taç şeklinde) kimyasal olarak daha stabildir ve RDX (ray şeklinde)'e göre biyodegredasyonu daha zordur [Van Aken et al., 2004]. HMX de anaerobik şartlarda parçalanarak ara ürünler oluşturmaktadır. Bunlar HMX biyotransformasyonunun kütle spektral analizinde mono, di, tri, tetranitroso HMX türevleri olarak tanımlanır. RDX, ortamda kendisinden başka karbon kaynaklarının olduğu anaerobik sistemlerde biyodegrade olmaktadır. Nitroso grubunun, hidroksilamin grubuna indirgenmesiyle halka yapısı kararsız duruma geçmekte ve böylece arıtımı sağlanmaktadır. RDX'in triazin halkası hidroliz ile metilen dinitroamin (MDNA) oluşturarak yarılanır. MDNA, formaldehit, metanol gibi ara ürünlere dönüşür.

Mühimmat endüstrisi atıksularının anaerobik arıtımında karşılaşılabilecek belli başlı ara ürünler sırasıyla; amino-dinitro toluen (ADNT), 2, 4, 6-triamino toluen, 1, 3, 5-trinitro benzen, 2-amino-4, 6-dinitro toluen (2A-DNT), 4-amino-2, 6-dinitro toluen (4A-DNT), 2,4-diamino-6-nitrotoluen (2,4-DANT), 2, 6-diamino-4-nitrotoluen (2,6-DANT), triamino toluen (TAT), hekzahidro-1-nitroso-3, 5-dinitro-1, 3, 5-triazin (MNX), hekzahidro-1, 3-dinitroso-5-nitro-3, 5-dinitro-1, 3, 5-triazin (DNX), mononitroso-HMX, trinitroso-HMX, metilendinitramin (MEDİNA), 4-nitro-

2, 4-diazabütanol (NDAB) olarak özetlenebilir [Hawarı et al., 2000], [Van Aken et al. 2004], [Cho et al., 2012].

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'ndeki Bruker Daltonics marka Maldi MS cihazı ara ürünleri belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Bu çalışmada Maldi MS cihazında ölçüm yapmak üzere tarayıcı faz olarak karboksilik, antra, sinapinik, siyanid ve DHB (2,5 - dihidroksi benzoik asit) maldi matriksleri kullanılmıştır. Maldi MS cihazında, kirleticiler elektro-sprey ve lazer uygulaması ile buharlaştırılarak kirleticinin içerdiği iyon miktarı iyon kapanı ve uçuş zamanı (TOF-Time of flight) ile belirlenmektedir. Bu cihaz moleküler ağırlığın iyon yüküne oranını (m/z) ölçmektedir. Cihaz polarize ettiği maddelerin molekül ağırlıklarını vermektedir. Elde edilen sonuçlar literatürdeki sonuçlar ile karşılaştırılarak aynı molekül ağırlıklarına sahip olanlar eşleştirilmiş ve "Bulgular" bölümünde sunulmuştur.

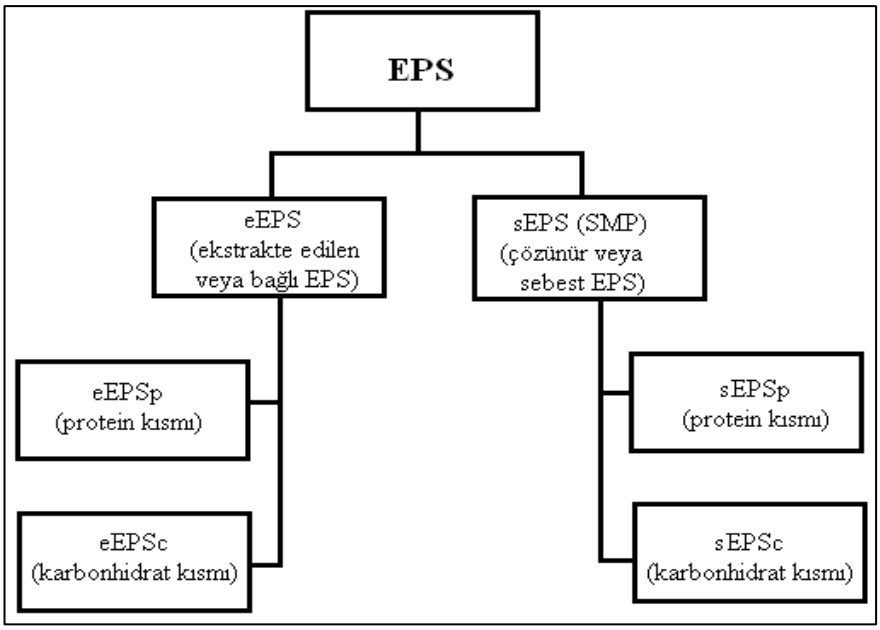
3.2.3.2. EPS ve SMP Analizi

EPS analizi için kesin kabul görmüş standart bir metot yoktur. Literatürde kullanılan EPS analiz yöntemleri incelenmiştir. Ayrıca literatürde ısıtma yönteminde bakteriyel kısmın verimli çöktürülemediği ve dolayısıyla bunun özellikle SMP'nin tespitinde hata getirebileceği belirtilmiştir. Bu nedenle deney sistemimizde EPS içerikleri literatürde şu anda en çok kullanılan formaldehit ekstraksiyon yöntemi ile tespit edilmiştir [Tınggang et al., 2008]. Şekil 3.10'da görüldüğü gibi EPS serbest ve bağlı olarak iki gruba ve daha sonra her iki grupta kendi içinde protein ve karbonhidrat içerikli EPS olmak üzere tekrar ikiye ayrılabilir [İnce ve Engin, 2012]. EPS ve SMP analizindeki en önemli nokta bu iki bileşeni hücreyi parçalamadan birbirinden ayırabilmektir. Bunun için fiziksel-kimyasal (sodyum hidroksiformaldehit) ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır [Tınggang et al., 2008]. Bu metotta kullanılan formaldehit, hücre zarında bulunan nükleik asit ve proteinlerin amino, hidroksil, karboksil ve sülfit grupları ile reaksiyona girerek hücrelerin parçalanmasına engel olmaktadır. Böylece hücrelerin formlarının korunması sağlanmış olur. NaOH ise pH'yı arttırarak EPS'nin suda çözünürlüğünü arttırır böylece hücreden daha fazla EPS ekstrakte edilmiş olur [Lıu and Fang, 2002]. Analizin ilk aşamasında çamur düşük hızda santrifüjlenir, böylelikle bakteri

hücrelerinin ortamdan uzaklaşması sağlanır. Bu işlem sonunda elde edilen üst sıvı yüksek hızda santrifüjlenir ve hücre tarafından ortama salgılanmış olan SMP fiziksel olarak sudan ayrılmış olur. Bakteri hücrelerine yapışık olarak bulunan EPS'nin ayırımı ise yukarıda anlatılmış olan kimyasalların ilavesi ile mümkün olmaktadır. SMP ve EPS'nin ayrımından sonra protein ve karbonhidrat analizleri ile bu bileşenler mL olarak bulunmuş olur.

Her bir reaktör içinden alınan 5 mL'lik örnekler ependorf tüplerine konularak askıda katıların giderilmesini sağlamak amacıyla 4000 rpm'de, 4°C'de, 10 dakika santrifüjlenmiştir. Daha sonra üst fazlar steril tüplere alınmış ve 13200 rpm ile 4°C'de 20 dakika tekrar santrifüjlenmiştir. Fiziksel ekstraksiyon ile elde edilmiş bu üst fazlarda çözünmüş protein ve karbonhidrat analizleri yapılmışır. Çözünmüş protein ve karbonhidratın toplamı bize ortamdaki SMP (serbest EPS)'nin değerini vermektedir. Bağlı EPS'yi tespit edebilmek için ilk santrifüjden kalan çökeltiler steril distile su ile tekrar 5 mL'ye tamamlanmıştır. 6 µL formaldehit (%37'lik) eklenerek, karışımlar 4°C'de 1 saat bekletilmiştir. Daha sonra 500 µL NaOH (1N) eklenerek 4°C'de 3 saat bekletilmiştir. Bu süspansiyonlar 13200 rpm, 20 dakika 4°C'de santrifüjlenmiştir. Kimyasal ekstraksiyon ile elde edilmiş üst fazlarda yine protein ve karbonhidrat analizi yapılmıştır. Bu değerlerin toplamı da bağlı veya ekstrakte edilmiş EPS'nin değerini vermektedir.

Ayrıca membran biyoreaktör çıkışlarından numune alınarak SMP analizi de yapılmıştır.



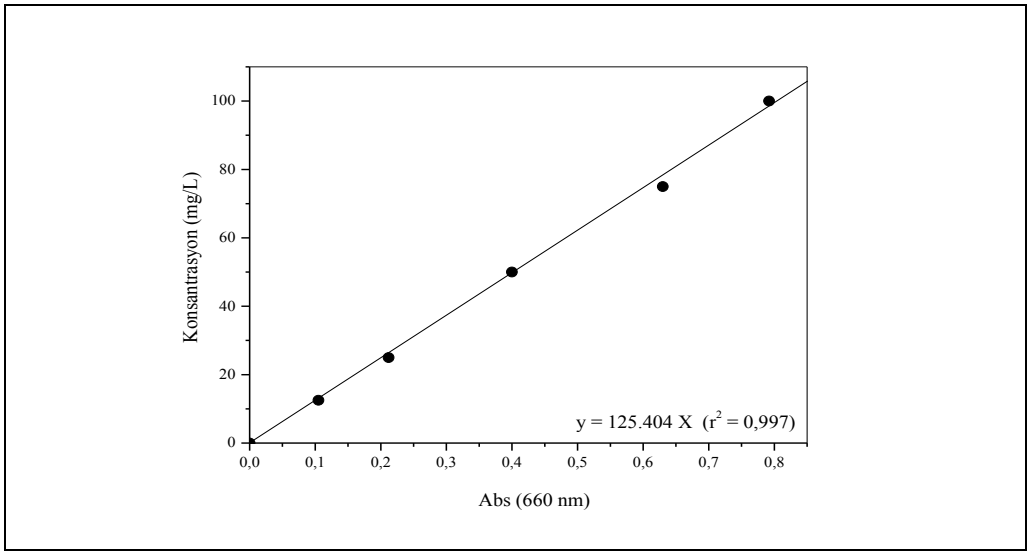
Şekil 3.8: Hücredışı polimerik maddeler ve türleri.

i) Protein Analizi

Metotta esas olarak Coomassie Brilliant Blue boyası kullanılmaktadır. Bu boya, ortamda bulunan proteinlerle kompleks oluşturarak ortamdaki proteinin yoğunluğuna göre açık veya koyu mavi renk verir. Lowry metotunda, analizde kullanmak üzere üç ana çözelti hazırlanmıştır (A, B ve C çözeltileri). Çözelti A için, 2.86 g NaOH ve 14.31 g Na2CO3 saf suda çözülmüş ve 500 mL'ye tamamlanmıştır. Çözelti B için, 1.42 g CuSO4·5H2O 100 mL saf suda çözülmüştür. Çözelti C için ise, 2.85 g Na2tartarate·2H2O 100 mL saf suda hazırlanmıştır. Lowry solüsyonu, bu üç çözeltinin 100:1:1 (A:B:C) oranı ile karıştırılarak ve analizin yapılacağı gün hazırlanmıştır. 0.5 mL örneklere 0.7 mL Lowry çözeltisi eklenerek hızlıca karıştırıldıktan sonra 20 dakika oda sıcaklığında ve karanlıkta bekletilmiştir. Bu sırada folin çözeltisi hazırlanmıştır. 5 mL 2 N Folin 6 mL saf su ile karıştırılmıştır. 0.5 mL örneklere 0.1 mL folin çözeltisi eklenmiştir. Hızlıca karıştırdıktan sonra oda sıcaklığında ve karanlıkta 30 dakika bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda numuneler, protein içeriklerine bağlı olarak açık maviden koyu maviye doğru renklenmektedir.

Ölçümler PG INST. T80 + UV VIS marka UV spektrofotomerede, 660 nm dalga boyunda aynı koşullarda hazırlanan şahide karşı okunmuştur. Ölçümlerin güvenilirliği açısından her numuneden iki adet hazırlanıp okumaları gerçekleştirilmiştir.

Protein kalibrasyonunda standart protein çözelti olarak Bovin Serum Albumin (BSA) kullanılmıştır. Standart proteinden 0-100 mg/L aralığındaki konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanmıştır. UV Spektrofotometre'de 660 nm'de okunan absorbans değerlerine karşı konsantrasyon grafiği çizilmiştir. Kalibrasyon grafiği ve denklemi Şekil 3.9'de verilmiştir.

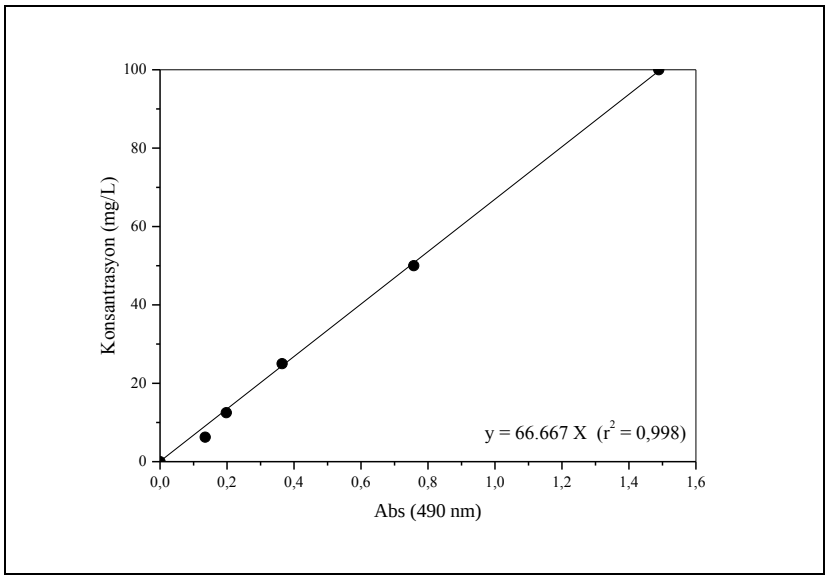


Şekil 3.9: Protein kalibrasyon grafiği.

ii) Karbonhidrat Analizi

Karbonhidrat analizi için "fenol-sülfürik asit metotu" (Dubois) modifiye edilerek kullanılmıştır. Analizde %80'lik fenol çözeltisi ve derişik %95-97'lik H2SO4 kullanılmıştır. 1 mL numuneye 25 µL %80'lik fenol ve 2.5 mL H2SO4 ekleyip 30°C'de 15 dakika su banyosunda bekletilmiştir. Numunelerin rengi içerdikleri karbonhidrat miktarına bağlı olarak açık sarıdan koyu sarıya doğru değişmiştir. Oluşan renk UV Spektrofotometre'de 490 nm dalga boyunda okunmuştur.

Kalibrasyonda standart çözelti olarak glikoz kullanılmıştır. Standart glikozdan 0-100 mg/L aralığındaki konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanmıştır. Şekil 3.10'de karbonhidrat kalibrasyonu ve elde edilen denklemi gösterilmektedir.



Şekil 3.10: Karbonhidrat kalibrasyon eğrisi

3.2.3.3. Granül Boyut Dağılımı Ölçümü

Farklı ultrases güç yoğunluğu ve uygulama sürelerinde sistemler kararlı hale ulaşınca her bir anaerobik membran biyoreaktörden alınan numunelerde granül boyut dağılımı ölçümü yapılmıştır. Ölçümler için Malvern marka Mastersizer 2000 model cihaz kullanılmıştır. Her numunenin üç kere okuması yapılmıştır.

3.2.3.4. Membran Kirliliğinin Değerlendirilmesi

Darcy's kanunu esas alınarak membran tıkanma derecesi aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır [Ouyang and Lıu, 2009].

$$R = \frac{TMP}{\eta J} \tag{3.7}$$

Bu denklemde R (1/m) filtrasyon direnci, TMP (Pa) membran basıncı, η (Pa·saniye) süzüntünün işletme sıcaklığındaki viskozitesi ve J (m^3/m^2·saniye) süzüntü akısıdır.

Denklem 3.8 ile toplam direnç hesaplanmıştır.

$$R_t = R_m + R_c + R_f \tag{3.8}$$

Burada R_t toplam direnç, Rm membran direnci, R_c membran yüzeyinde biriken maddeler ile oluşan kek tabakasının direnci, R_f ise por tıkanmasının ve çözünmüş maddelerin adsorpsiyonunun neden olduğu tıkanma direncidir.

R_t, reaktörler kararlı hale ulaşınca sisteme takılan temiz membranlar ile yapılan filtrasyon değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. R_t deneyinde reaktörden alınan akı yükseltilmiş bu nedenle reaktöre beslenen yükün aynı kalması için atıksu gereken ölçüde seyreltilmiştir. R_m ise kullanılmamış membran saf suya daldırılarak elde edilen filtrasyon değerlerinden hesaplanmıştır. R_f ise R_t deneyi sonunda reaktörden çıkarılan kirli membran yüzeyindeki kek tabakası musluk suyu ile yıkanıp saf suya daldırılarak elde edilen filtrasyon değerleri ile hesaplanan direnç değerinden R_m çıkartılarak hesaplanmıştır.

4. BULGULAR

4.1. An-MBR'lerde Kullanılacak Ultrases Özelliklerinin Belirlenmesi

4.1.1. Ultrases Güç Ölçümü

Sonokimyasal reaksiyonların hızı ve verimi üzerinde ultrasesin frekans ve şiddeti, reaktör şekli, numune hacmi, çözünmüş gaz konsantrasyonu ve sistem sıcaklığı gibi pek çok faktör etkilidir. Bunlardan ultrasesin gücü en önemli faktörlerden biri olarak düşünülmektedir [Berlan and Mason, 1996]. Literatürde bulunan birçok çalışmada yalnız giriş elektrik gücü ölçülerek ultrasonik güç olarak verilmiştir. Ancak uygulanan elektrik gücü her zaman sonokimyasal ultrasonik gücü belirtmek için doğru bir parametre olmaz. Çünkü ultrasesin enerji dönüşümü transdüsere bağlıdır [Koda et al., 2003].

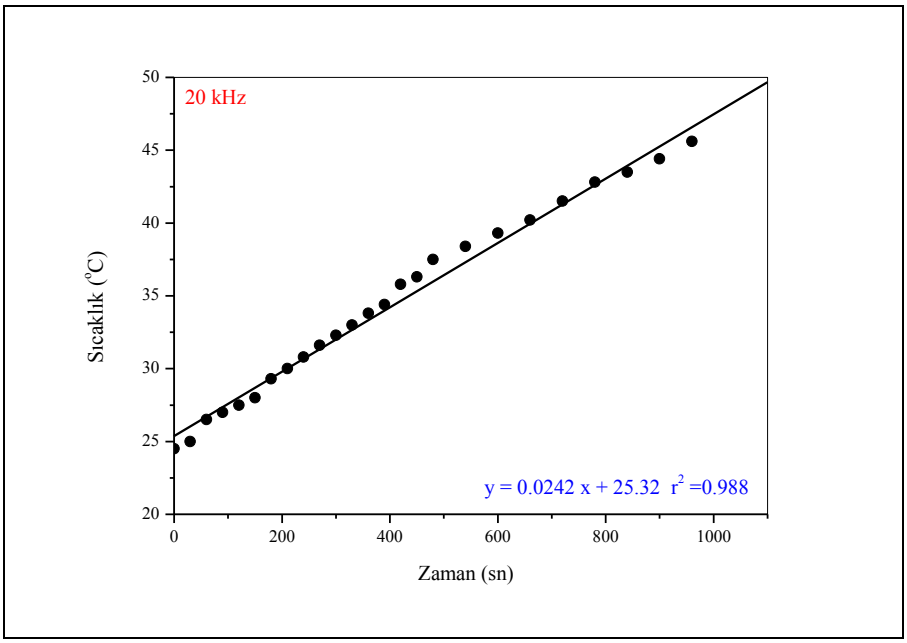
İğne hidrofon ile ses ölçmek reaksiyon kabındaki ultrasonik şiddetin dağılımını belirlemek (ölçmek) için kullanılmaktadır. Ancak üretilen ses sistemde üniform olarak dağılmadığı için reaksiyon sisteminde dağılan ultrasonik gücü spesifiye etmek için uygun değildir. Kalorimetre, solusyona dağılan spesifik ultrasonik gücü ölçmek için yaygın olarak kullanılmaktadır [Contamıne et al., 1995], [Koda et al., 2003]. Çoğu araştırmacı sonokimyasal etkiler ve oluşan termal enerji arasındaki korelasyonu açıklamıştır [Sato et al., 2000], [Gogate et al., 2001], [Koda et al., 2003].

Bu çalışmada 20, kHz'lik frekansa sahip transdüserin güç ölçümü kalorimetrik olarak yapılmıştır. Deneylerde 20 kHz için ise 400 mL musluk suyu kullanılmıştır. 20 kHz frekans için yapılan uygulamada suyun sıcaklığının zamanla değişimi takip edilmiş elde edilen değerler Tablo 4.1'de sunulmuştur.

Tablo 4.1: 20 kHZ frekansı için sıcaklığın zamanla değişimi.

Zaman (sn)	Sıcaklık (^oC)
	20 kHz
0	24.5
30	25
60	26.5
90	27
120	27.5
150	28
180	29.3
210	30
240	31.2
270	32
300	33.1
330	34
360	34.9
390	35.5
420	36.4
450	37
480	38.5
540	39.5
600	40.7
660	41.6
720	42.3
780	43.5
840	44.8
900	46
960	47.5

20 kHz frekans için sıcaklığın zamanla değişim grafikleri çizilerek elde edilen doğru denklemleri hesaplanmıştır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1: 20 kHz frekans için sıcaklık - zaman grafikleri ve elde edilen denklemler.

Denklemi hesaplanan bu doğruların eğimi $\Delta T/d_t$ değerini vermektedir. Herbir deneyde suya verilen güç aşağıdaki eşitlik kullanılarak bulunmuştur;

$$QCal = (Msu \times Csu + Mreaktör \times Creaktör) \times \Delta T/d_t \quad (4.1)$$

Burada;

- Msu: Su miktarı (g),
-Mreaktör: Reaktör ağırlığı (g),
- Csu: Suyun özgül ısısı (j/g·°C),
- Creaktör: Reaktörün özgül ısısı (j/g·°C),

Suyun özgül ısısı 4.18 j/g·°C, reaktörlerde kullanılan paslanmaz çeliğin özgül ısısı ise 0.5 j/g·°C'dir. Herbir frekans için sisteme verilen güç (Qelektrik) 100 W'tır. Ayrıca 20 kHz frekanslı reaktörün kullanıldığı reaktörün ağırlığı ise 3686 g'dır. Tablo 4.2'de gerekli ve hesaplanan tüm değerler toplu halde verilmektedir.. Tablo

4.2'den de görülebileceği gibi 20kHz frekansda verilen elektrik enerjisinin %75'ten fazlası ısı enerjisine dönüşmüştür.

Tablo 4.2: Hesaplanan güç değerleri.

Frekans (kHz)	M_{su} (g)	C_{su} (j/g^{o}C)	M_{su}* C_{su}	$M_{reaktör}$ (g)	$C_{reaktör}$ (j/g^{o}C)	M_{re}*C_{re}	Toplam M*C	Eğim	Q_{Cal} (W)
20	400	4.18	1672	3686	0.5	1843	3515	0.024	85.06

4.2.Sono-AnMBR'lerin İşletme Şartlarının Belirlenmesi

Deney sayısının kısıtlı ve parametre sayısının çok olduğu durumlarda istatistiksel olarak değerlendirme önem kazanmaktadır.

Sono-AnMBR'de kullanılacak olan 20 kHz'lik US'lerin güç yoğunluğunun (W/L), periyodunun ve uygulama süresinin maksimum ve minimum değerlerinin tespiti için ayrıntılı bir literatür taraması yapılmıştır.

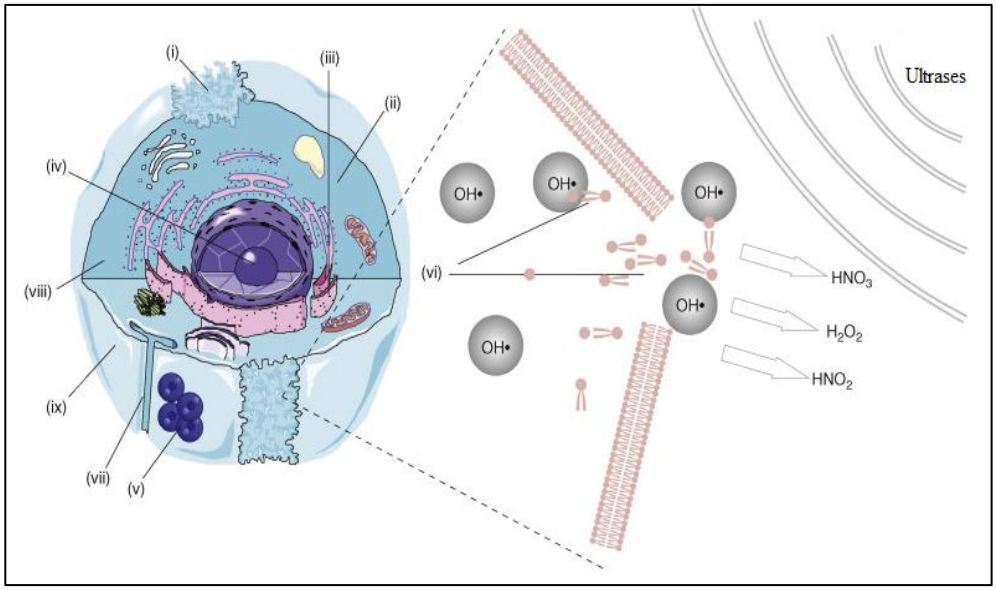
4.2.1. Sesli AnMBR'lerin ve Sessiz An-MBR'nin Sürekli İşletilmesi

Sürekli olarak işletilecek olan sono-AnMBR'ler için Tablo 4.4'te verilen zaman aralıkları, uygulama süresi ve güç yoğunluğu esas alınmıştır. Uygulanacak US'in TNT, RDX ve HMX'in anaerobik arıtımı üzerine etkisinin herbir adım için gözlenebilmesi amacıyla yeni adıma başlanmadan önce 1 nolu reaktördeki çamur boşaltılarak TNT, RDX ve HMX'e aklimize edilmiş olan anaerobik reaktörden yeni çamur koyulmuştur. Böylece bir önceki çalışma şartlarının etkisi (mikroorganizma türü, partikül boyutu, EPS ve SMP vs) tamamen elimine edilmiştir. Reaktörler eş zamanlı çalıştırılmış ve herbir etapta farklı iki adım denenmiştir. Aşağıda hangi adımların hangi etapta yapıldığı listelenmiştir (Tablo 4.3).

Tablo 4.3: Uygulanan etaplar ve detayları.

Etap	Adım	Tip	Faktör 1 A:US Gücü (W/L)	Faktör 2 B:Uygulama Süresi (dakika)	Faktör 3 C:Sessiz Süre (saat)	Faktör 4 D:US Frekans Hızı (kHz)
1	4	Vertex	0.80	5	8	20
2	6	Vertex	0.80	20	24	20
3	3	CentEdge	10.0	12.5	24	20
4	1	Vertex	10.0	20	8	20
5	5	CentEdge	10.0	5	16	20
6	2	CentEdge	5.40	5	24	20

Anaerobik arıtma ile birlikte kullanılacak olan US anaerobik kültür üzerinde farklı (fiziksel, kimyasal ve akustik) etkilere sebep olmaktadır. Uygulanacak US'in frekansı, güç yoğunluğu ve süresi bu etkinin şiddetini belirlemektedir. Şekil 4.5'te ultrasesin mikroorganizmalar üzerindeki etkisini şematik olarak sunulmuştur.



Şekil 4.2: Ultrasesin mikroorganizma üzerindeki etkisi.

US'in mikroorganizmalar üzerindeki etkisini aşağıdaki gibi özetleyebiliriz:

Tablo 4.4: Ultrasesin mikroorganizmalar üzerindeki etkileri.

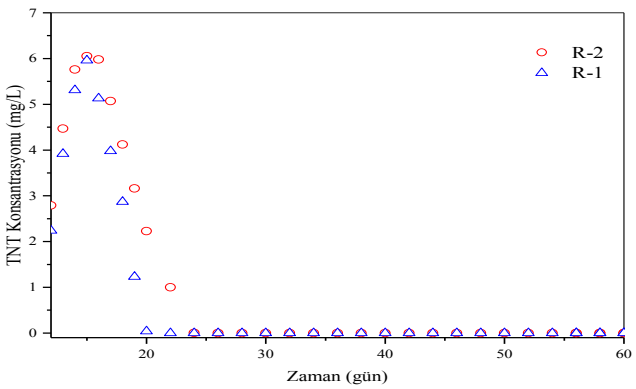
Fiziksel değişiklikler	Kimyasal değişiklikler
Termal: proliz ve patlama Önemli bir zarara sebep olmaz. Ancak bazı hücreler US'e maruz kalma süresinde absorpladıkları enerjiye bağlı olarak zarar görebilir. Hücrede gözlenen zarar kısmi ya da tamamen liz şeklinde olmaktadır.	Kavitasyon-Radikallerin oluşumu US uygulaması sonucu oluşan radikallerin hücre ile etkileşmesiyle HNO_2, HNO_3 ve H_2O_2 gibi bileşiklerin oluşması, Hücresel stabilitede azalma.
Termal olmayan kavitasyon ve kesme Hücre yapısında değişme, Enzim stabilitesinde değişme, Büyüme özelliğindeki değişim nedeniyle hücre lizleri, Çekirdeğin bozulması ve DNA'nın açığa çıkması, Hücre dışı polimer yapıların bozulması.	Stres değişiklikleri Membran geçirgenliğinin değişmesinden dolayı hücre içine ve dışına madde transferinin hızlanması, Hücre yüzey yükünün değişmesi, Hücre membranının bozulması.

4.2.1. Reaktörlerin Çıkış Suyundaki Kirletici Konsantrasyonları

Reaktör çıkışlarından alınan numunelerde günlük olarak TNT, RDX ve HMX'in konsantrasyon değişimi takip edilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.6-4.8'de sunulmuştur. Şekil 4.3'da görüldüğü üzere sistemler kararlı hale ulaşınca TNT çıkış konsantrasyonları dördüncü etap haricindeki diğer etaplarda herbir reaktör için hemen hemen aynı olmuştur. Ancak birinci etapta ultrases ile desteklenmiş AnMBR'in (R-1) kararlı hale ulaşması daha kısa sürmüştür. TNT'nin arıtım verimi

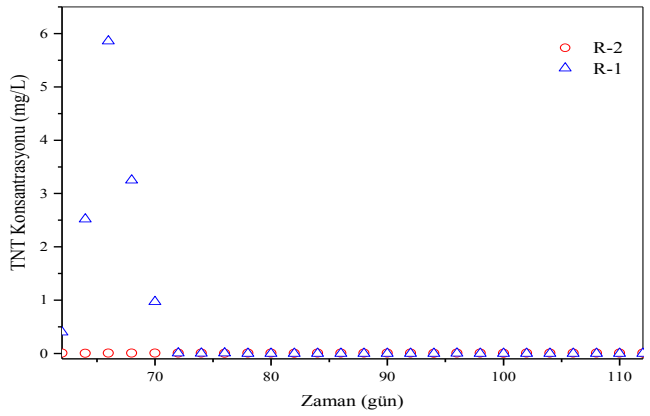
üç reaktör için de hemen hemen aynıdır ve sırasıyla % 99, % 98 ve % 99'dur. İlk etapta deney tasarım adımlarından en düşük ultrases yoğunluğu 0.8 W/L olan 4 ve 9 nolu adımlar yapılmıştır. Ultrases güç yoğunluğu çok düşük olduğundan sesli ve sessiz reaktörlerin arıtım verimleri arasında fazla fark gözlenmemiştir [Schlafer et al., 2002].

Ultrases güç yoğunluğunun 10 W/L'ye çıkarıldığı üçüncü etap çalışmasında sono-AnMBR (R-1) reaktöründe TNT'nin tamamen giderimi sağlanmıştır. Ancak güç yoğunluğunun 10 W/L olduğu dördüncü etapta R-1 reaktöründe ise % 80.20'dir. Bunun nedeni 8 saatte bir 20 dakika uygulanan US'in hem uygulama peryodunun kısa olması hem de uygulama süresinin fazla olmasından dolayı mikroorganizmalar üzerindeki olumsuz etkisidir. R-1 reaktöründe uygulanan US mikroorganizmaların hücre zarlarının geçirgenliğini arttırır ancak US uygulama aralığının kısa ve uygulama süresininde uzun oluşuna bağlı olarak mikroorganizmalar yapısı zarar görür ve bu olumsuz etkiyi tolere edemezler. Bu nedenle de R-1 reaktöründeki giderim sessiz-AnMBR R-2 reaktörüne göre çok daha düşük olmuştur. Bu da uygulanan ultrases sıklığının ve süresinin arıtma verimini olumsuz yönde etkilediğinin bir göstergesidir. R-1 reaktöründe ise uygulanan farklı ultrases güç yoğunluğu (5.4 ve 10 W/L) ve farklı sürelerde TNT'nin tamamen giderimi sağlanmıştır. Sonuç olarak TNT giderimi için ultrasesin çok az da olsa pozitif bir etkisi olduğu gözlenmiştir. Ancak, TNT giderme verimi sessiz batık An-MBR'de de oldukça yüksektir.

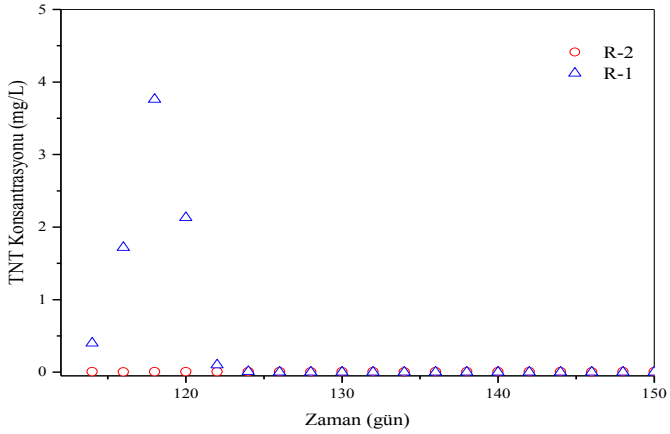


I.Etap

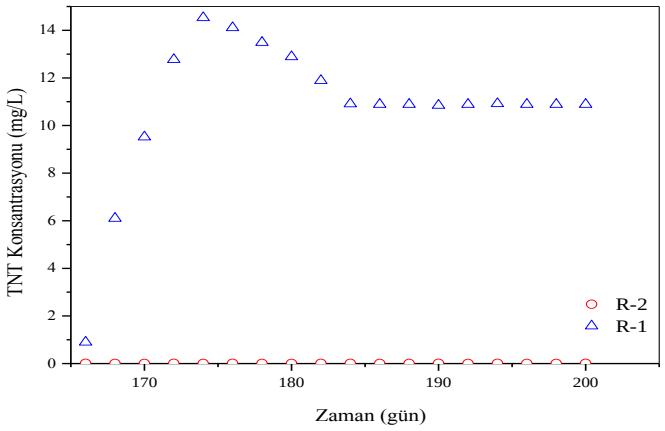
Şekil 4.3: Sesli ve sessiz batık AnMBR'lerin çıkış suyundaki TNT konsantrasyonları.



II. Etap

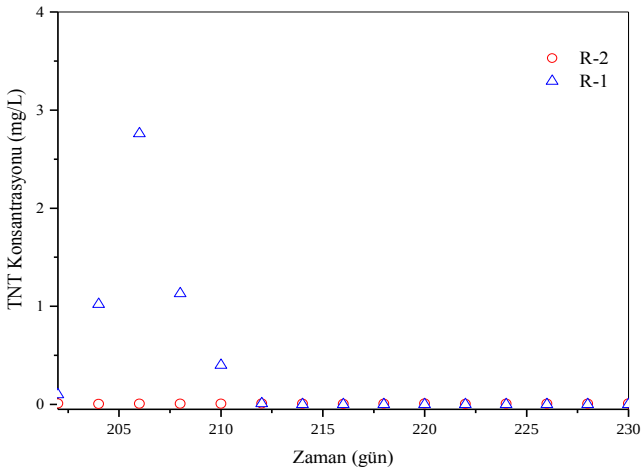


III. Etap

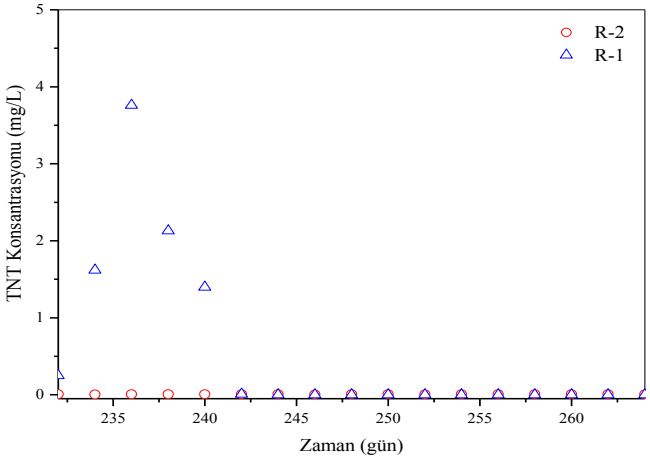


IV. Etap

Şekil 4.3: Devam.



V. Etap

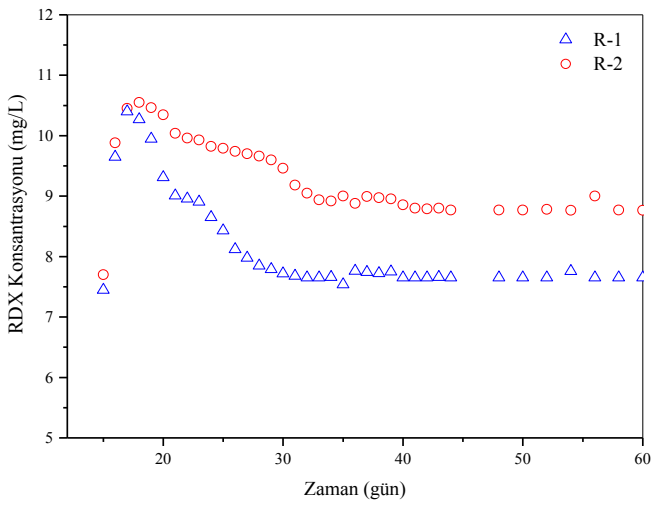


VI. Etap

Şekil 4.3: Devam.

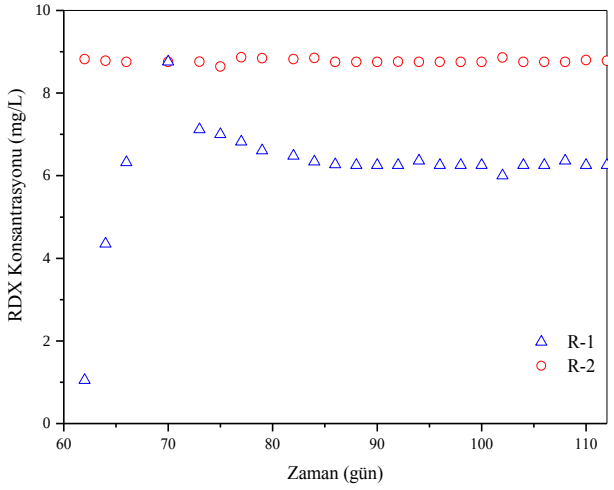
Şekil 4.4'de AnMBR'lerin çıkış suyundaki RDX konsantrasyonunun zamanla değişimi sunulmuştur. Şekilden de açıkça görüldüğü üzere sistemler kararlı hale ulaşınca dördüncü etap haricinde RDX'in 2 nolu reaktördeki giderimi sono- AnMBR (R-1) 'w göre daha azdır. RDX giderme verimi herbir reaktörde birinci etap için sırasıyla % 64,80 ve % 69.20 iken ikinci etap için % 64.80 ve % 75.00'tir. Üçüncü etapta ise reaktörlere uygulanan ultrasesin gücü (10 W/L) daha fazla olduğu için RDX biyodegredasyonunu hızlandırmıştır. Bu nedenle üçüncü etap için RDX

giderimi R-1 reaktörlerinde beklenildiği gibi artmış ve sırasıyla % 85.00 ve % 91.00 olarak bulunmuştur. R-1 reaktöründe ise uygulama süresinin çok uzun olmasından dolayı mikroorganizmalar kavitasyona çok fazla maruz kalmışlardır. Bu nedenle mikroorganizmaların bir kısmı liz olmuş bu da verimin düşmesine sebep olmuştur (% 50.55). R-1 reaktöründeki giderme veriminin düşmesine güç yoğunluğu değil uygulama süresinin fazla olması neden olmuştur. Beşinci etapta sesli-AnMBR R-1 reaktöründe uygulanan güç yoğunluğu 10 W/L iken RDX giderme verimi % 98.95, altıncı etapta güç yoğunluğu 5.4 W/L uygulandığında ise verim düşmüş ve % 90.00 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar dikkate alındığında US'in RDX'in anaerobik degredasyonunda önemli bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Yapılan çalışmada üçüncü, beşinci ve altıncı etaplarda RDX giderimi oldukça yüksek olup en iyi RDX giderimi R-1 reaktörü için beşinci etapta elde edilmiştir.

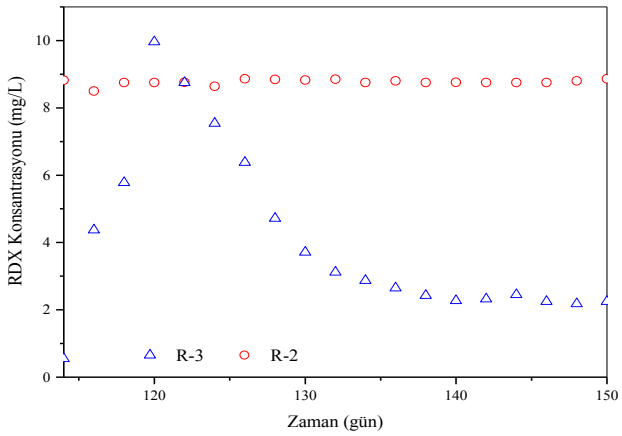


I. Etap

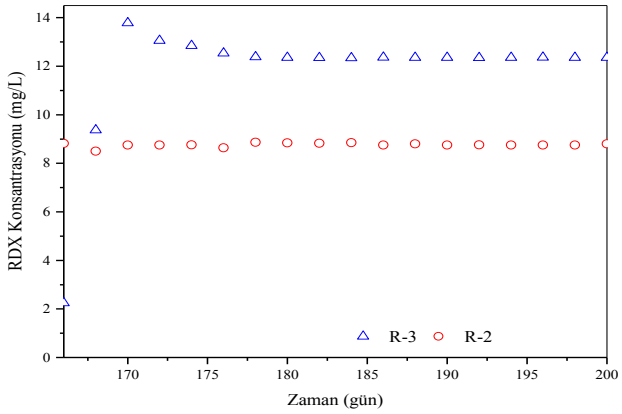
Şekil 4.4 Sesli ve sessiz batık AnMBR'lerin çıkış suyundaki RDX konsantrasyonları.



II. Etap

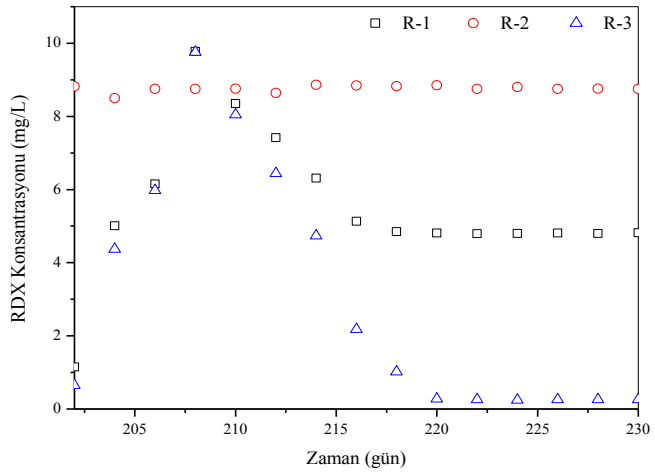


III. Etap

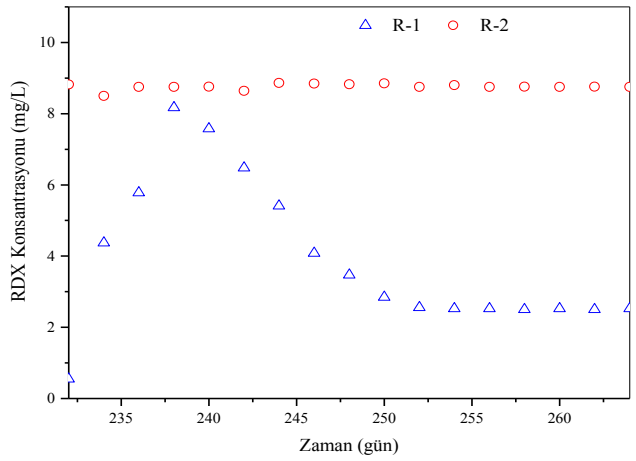


IV. Etap

Şekil 4.4: Devam.



V. Etap

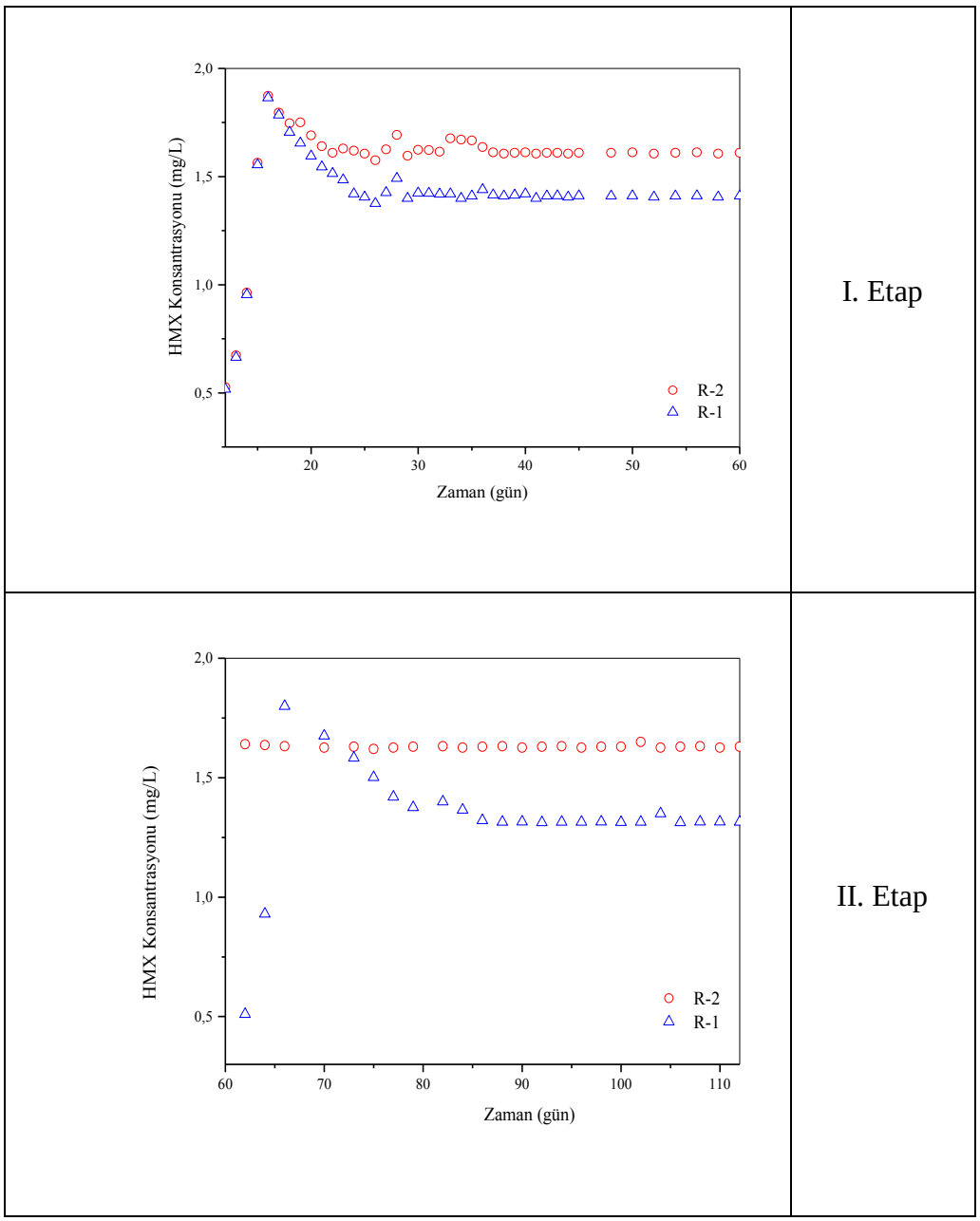


VI. Etap

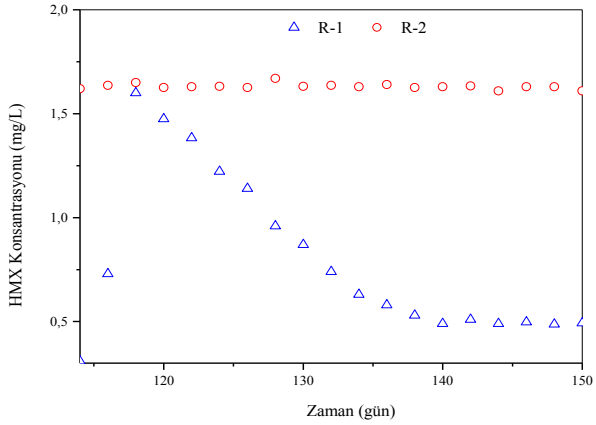
Şekil 4.4: Devam.

R-2 reaktöründe RDX giderimi tam gerçekleşmemesinden dolayı HMX'in giderimine de engel olmaktadır [Moshe et al., 2009]. Bu nedenle de reaktörlerin çıkışında HMX tespit edilmiştir (Şekil 4.5). Yine de R-1 (dördüncü etap hariç) reaktörlerinde HMX giderimi R-2 reaktörüne göre daha iyidir. R-1 ve R-2 reaktörü için birinci etapta HMX giderme verimi % 28.50 ve % 18.50 olarak bulunmuştur. İkinci etap sonunda ise % 34.25 ve % 18.50 HMX giderme verimi elde edilmiştir. HMX giderimi için de yine beklenildiği gibi üçüncü etap sonuçları daha iyidir.. Bu etapta R-1 reaktöründe elde edilen HMX giderme verimi sırasıyla % 75.50'dir. Dördüncü etapta. R-1 reaktöründe ise mikroorganizmaların ultrasesten olumsuz

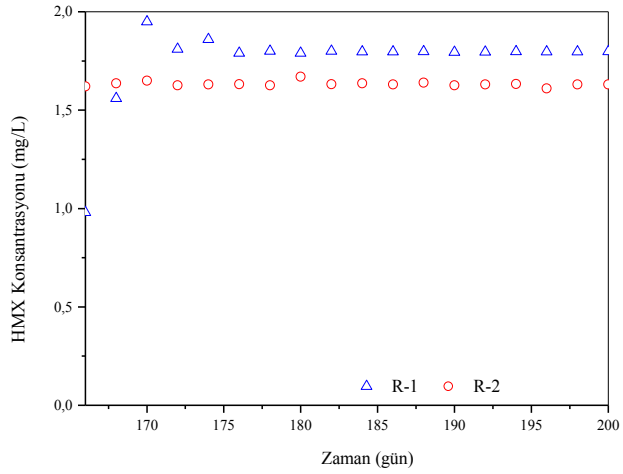
etkilenmesinden dolayı HMX giderme verimi R-2 reaktöründekine kıyasla çok daha düşük bulunmuştur (% 10.15). Beşinci ve altıncı etapta R-1 reaktöründe sırasıyla % 90.68 ve % 73.00 olarak hesaplanmıştır. HMX gideriminde de RDX gideriminde olduğu gibi en iyi sonuç R-1 reaktörü için beşinci etapta elde edilmiştir.



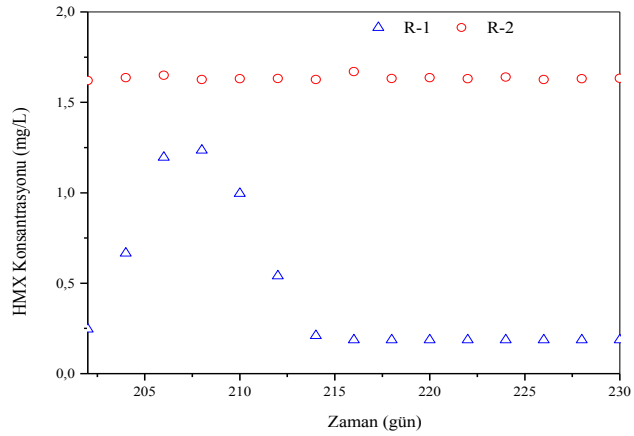
Şekil 4.5: Sesli ve sessiz batık AnMBR'lerin çıkış suyundaki HMX konsantrasyonları



III. Etap

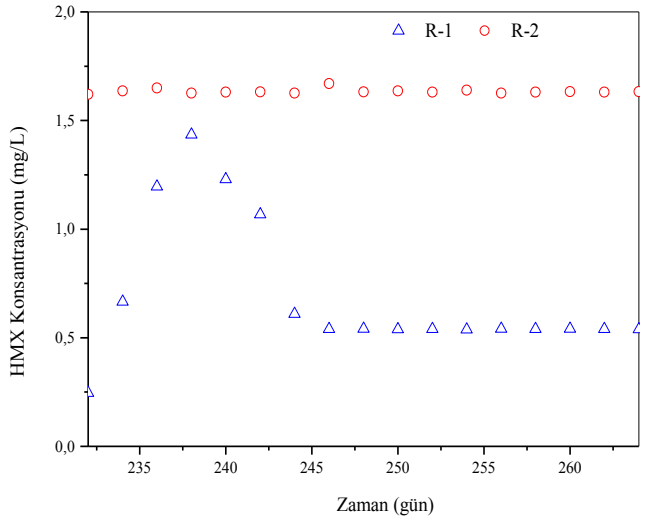


IV. Etap



V. Etap

Şekil 4.5: Devam.



VI. Etap

Şekil 4.5: Devam.

Yapılan denemelerde TNT'nin RDX ve HMX'e göre daha hızlı biyodegrade olduğu görülmüştür. Nitrobileşiklerinin indirgenme hızları elektronegativite kuralı ile açıklanmaktadır [Shıkata and Tachı, 1938]. Bu kurala göre nitrobileşiklerinin indirgenme hızı nitrobileşiklerdeki grupların elektronegativitesinin artması ile artmaktadır. Bu da TNT'nin RDX ve HMX'e göre neden daha hızlı biyodegrade olduğunu açıklamaktadır.

Hong ve arkadaşları aktif çamur üzerinde 35 kHz ultrasesin düşük güç şiddetindeki (W/cm^2) etkisini görmek için 0-1.2 W/cm^2 güç şiddetindeki ultrasesi 70 mL'lik 9962 mg/L mikroorganizma konsantrasyonuna sahip aktif çamura uygulamışlardır. Oksijen kullanım hızını ölçerek yorumladıkları biyoaktivite artışı için SVI'yı (çamur hacim indeksi) da dikkate alınarak 0.3 W/cm$^{2'}$yi uygun bulmuşlardır. Uygulanan ultrases gücü W/cm^2 olarak verilmiş ve 70 mL'ye uygulandığı dikkate alındığında güç yoğunluğunun bu çalışma kapsamında uygulanan güç yoğunluğundan daha fazla olduğu düşünülmektedir. Ayrıca sözkonusu çalışmalarda biyodegredasyon sırasında inhibisyona sebep olabilecek herhangi bir kirletici de bulunmamaktadır [Hong at al., 2007]

Bu çalışmada gerçekleştirilen etaplarda sesli-ANMBR (R-1) reaktörlerinin çıkışındaki TNT, RDX ve HMX konsantrasyonları dikkate alındığında

biyoaktivitenin artan güç yoğunluğu ile önemli derecede arttığı ancak belli bir uygulama sıklığı ve uygulama süresinden sonra azaldığı görülmektedir.

Ayrıca çalışma boyunca sistem kararlı hale ulaşınca reaktör çıkışlarından alınan numunelerde KOİ analizi yapılmıştır. Sistem kararlı hale ulaşınca reaktör çıkışlarında yapılan KOİ konsantrasyonu birinci etapta, R-2 reaktöründe 810 mg KOİ/L ve R-1 reaktöründe ise 675 mg KOİ/L'dir. R-1 reaktöründe ikinci etap sonunda reaktör kararlı hale ulaşınca yapılan analizler sonucu birinci etaptakinden daha düşük KOİ konsantrasyonu ölçülmüştür (667 mg KOİ/L). Üçüncü etapta R-1 reaktöründe ölçülen KOİ konsantrasyonu sırasıyla 410 mg KOİ/L ve 192 mg KOİ/L'dir. Beşinci etapta ise R-1 reaktöründe KOİ konsantrasyonu 90.27 mg KOİ/L olarak tüm etaplara göre en düşük değer ölçülmüştür. Altıncı etapta ise R-1 reaktöründe yaklaşık 125 mg KOİ/L olarak ölçülmüştür. Hidrojen, TNT, RDX ve HMX'in degredasyonunda elektron verici olan bir ara üründür. Glikozun anaerobik parçalanmasından H_2 oluşmaktadır. Oluşan H_2 de TNT, RDX ve HMX'in anaerobik biyodegredasyonunda kullanılmaktadır [Adrıan et al., 2003]. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar da TNT, RDX ve HMX'in anaerobik biyodegradasyonunun azalan KOİ konsantrasyonu ile orantılı olduğunu göstermektedir. Yani çıkış suyundaki KOİ konsantrasyonu ne kadar azalırsa TNT, RDX ve HMX konsantrasyonu da o kadar düşeceği anlamına gelir.

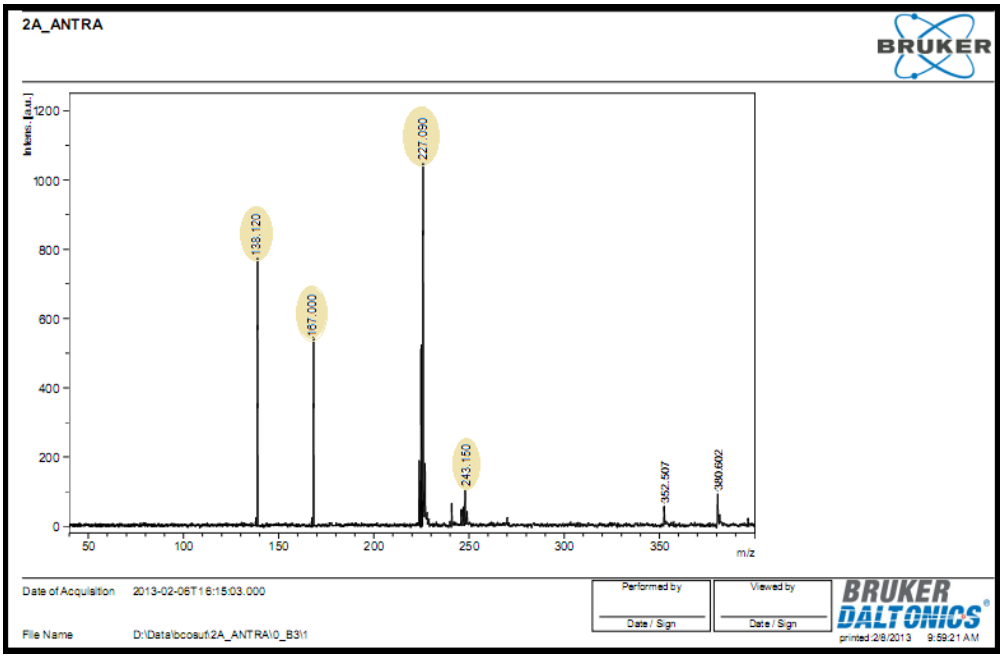
Atıksuda bulunun nitro-aromatik ve heterosiklik kirleticiler metanojenler üzerinde toksik etki yaptıkları için metan üretimini inhibe etmektedir [Wıldman and Alvarez, 2001]. Ayrıca TNT gibi mühimmat endüstrisinde kullanılan kimyasal bileşiklerin anaerobik degredasyonu sırasında oluşan H_2 ve CO_2'nin asetat oluşturmak üzere birleştiği rapor edilmiştir [Adrıan and Arnett, 2004]. Dolayısıyla R-1 ve R-2 reaktörlerinde herhangi bir gaz çıkışı gözlenmemiştir.

4.2.2. AnMBR'lerde Bulunan Ara Ürünler

Mühimmat endüstrisi atıksularının anaerobik arıtımında karşılaşılabilecek belli başlı ara ürünler sırasıyla; amino-dinitro toluen (ADNT), 2, 4, 6-triamino toluen, 1, 3, 5-trinitro benzen, 2-amino-4, 6-dinitro toluen (2A-DNT), 4-amino-2, 6-dinitro toluen (4A-DNT), 2,4-diamino-6-nitrotoluen (2,4-DANT), 2, 6-diamino-4-

nitrotoluen (2,6-DANT), triamino toluen (TAT), hekzahidro-1-nitroso-3, 5-dinitro-1, 3, 5-triazin (MNX), hekzahidro-1, 3-dinitroso-5-nitro-3, 5-dinitro-1, 3, 5-triazin (DNX), mononitroso-HMX, trinitroso-HMX, MDNA, 4-nitro-2, 4-diazabütanol (NDAB) olarak özetlenebilir [Hawarı et al., 2000], [Van Aken et al., 2004], [Cho et al., 2012].

Reaktörlerden alınan numunelerde bulunan ara ürünler Bruker Daltonics markalı Maldi MS cihazı kullanılarak tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara örnek teşkil etmesi açısından bir spektrum Şekil 4.6'da (Spektrumlarda işaretlenmiş olan pikler ara ürünleri göstermektedir.) ve tüm spektrumlarda belirlenen ara ürünler Tablo 4.4'de verilmiştir. Elde edilen spektrumlarda pikler polarizasyon derecesini ifade ettiği için ara ürünlerin konsantrasyonu hakkında herhangi bir bilgi edinilememektedir.



Şekil 4.6: Ara ürün belirlemesinde elde edilen bir spektrum.

Tablo 4.4'den de görülebileceği gibi 2 nolu reaktörde tespit edilen bazı ara ürünler farklı frekanslarda US uygulanan 1 nolu reaktörde tespit edilememiştir. Ayrıca 2 nolu reaktörde aklimizasyon reaktörünün kesikli işletildiği sürede yapılan analizler sonucunda elde edilen ara ürünlerin çoğu sistem sürekli çalıştırıldığında da gözlenmiştir.

Tablo 4.5: Herbir reaktörde sistem kararlı hale ulaştığında tespit edilen ara ürünler.

ETAP	R-1	R-2
I.	1,3,5- TNB o- Nitroaniline Nitrobenzen 1,4- dinitro- piperazine 1,2,4- trinitro butanetriol 1,2,3- trinitro- propantriol Trytophan 1,2,4- dihydro- 5- one	Nitrobenzen (TNT) 1,3,5- TNB (TNT) o- Nitroaniline(TNT) 2,4- DA-6-NT (TNT) 1,4- dinitro- piperazine (HMX) 1,2,4- trinitro butanetriol (TNT) 1,2,3- trinitro- propantriol (HMX) Trytophan (TNT) 1,3-diamino-2,4,6-trinitro benzen (TNT) 2 amino 4,6 dinitro toluen (TNT) 1,3-dinitro-2-midazolidone(HMX) 1,2,4- dihydro- 5- one (RDX) o- Phenylene diamin (TNT) sistein (RDX)
II.	1,3,5- TNB o- Nitroaniline 2,4- DA-6-NT 1,2,4- trinitro butanetriol 1,2,4- dihydro- 5- one Trytophan Benzoik asit	
III.	1,3,5- TNB o- Nitroaniline 2,4- DA-6-NT 1,2,3- trinitro- propantriol Trytophan Benzoik asit	
IV.	1,3,5- TNB o- Nitroaniline 2,4- DA-6-NT 1,2,4- dihydro- 5- one 1,2,3- trinitro- propantriol Trytophan	
V.	1,2,4- dihydro- 5- one 1,3-dinitro-2-midazolidone	
VI.	1,3,5- TNB o- Nitroaniline 1,2,3- trinitro- propantriol Trytophan	

4.3. Membran Tıkanma Mekanizmasının İncelenmesi

4.3.1. Anaerobik Membran Biyoreaktörlerdeki EPS ve SMP

SMP ve EPS'nin membran kirlenmesinde en önemli bileşenler olduğu bilinmektedir. Bu polimerik materyaller sadece bakterilerin metabolik faaliyetleri sırasında değil, ölümleri sırasında da ortama karışırlar. Ölü bakteri ile canlı bakterinin EPS üretimlerinin karşılaştırıldığı bir çalışmada, ölü hücrelerin EPS konsantrasyonunun artmasına neden olduğu görülmüştür. EPS yapışkan bir yapıya sahip olduğu için hücreleri bir arada tutar ve membran yüzeyinde oluşan biyofilm yapısının bütünlüğünü korur [İnce ve Engin, 2012].

Membranların biyokirlenme süreçlerinde, bakteriler tarafından salgılanan hücre dışı polimerik maddelerin aktif rol oynadıgı birçok çalışmada ispatlanmıştır. EPS bağlı ya da çözünmüş olarak ikiye ayrılmaktadır. Bağlı EPS, bakteri tarafından salgılanan ve hücre yüzeyinde yani hücreye bağlı bir şekilde bulunan proteinler, polisakkaritler, nükleik asitler, yağlar, humik asitler vb. metabolik materyallerin hepsini tanımlar. Çözünmüş EPS, çözünmüş mikrobiyal ürünler olarakta bilinmektedir ve bakterinin gelişimi ya da ölümü sırasında çözelti içerisine salgılanan organik maddeleri tanımlamaktadır. Bu bileşenlerin etkisinin incelendiği çalışmalarda, EPS'nin çamur floklarını bir arada tutan ana bileşen olmasının yanında MBR sistemlerindeki membran kirliliği için anahtar parametre olduğu bildirilmiştir [Wang et al., 2009]. SMP'nin kirlenme üzerine etkilerinin incelendiği çalısmalarda EPS'nin kirlilik üzerine doğrudan bir etkisinin olmadığı SMP'nin membran yüzeyinde kolaylıkla adsorbe olduğu için ana kirletici bileşen olduğu belirtilmiştir.

Çoğu çalışma bağlı EPS'nin membran kirlenmesiyle düşük bir korelasyona sahip olduğunu göstermiştir [Rosenberger and Kraume, 2003], [Yamato et al., 2006]. Bağlı EPS konsantrasyonu SVI, floklaşma kabiliyeti, hidrofobisite, yüzey yükü ve çamur viskozitesi gibi çamur özellikleri üzerinde oldukça etkilidir.

SMP membran üzerinde birikebileceği gibi membran gözeneklerinin içine de nüfuz edebilir. Membran kirleticilerinin membran yüzeyinde birikmesi veya ayrılması, membran yüzeyine doğru partikül konveksiyonu ve membran yüzeyinden bulk çözeltiye doğru depolanan partiküllerin geri taşınım hızı ile hesaplanır. SMP'nin

üretimi, birikimi ve gideriminde çeşitli proses parametrelerinin etkisi araştırmacılar ve mühendisler için ilgi odağı olmuştur.

Çamur adhezyonu EPS içeriğinin artmasıyla polimerik etkileşimden dolayı artabilmektedir [Tsuneda et al., 2003]. Lee ve arkadaşları bağlı EPS'nin tıkanma formunu etkileyen mikrobiyal flokların yüzey yükünü ve hidrofobisiteyi de etkilediğini bildirmişlerdir. Bağlı EPS mikrobiyal faaliyetlerden kaynaklanmakta ve bu nedenle de mikrobiyal tür ve kompozisyonuna ve bunların aktivitesine bağlı olarak değişmektedir. Son zamanlarda hem aerobik hem anaerobik MBR'lerde farklı tür mikroorganizmaların membran tıkanması üzerindeki rolü araştırılmaktadır. Lin ve arkadaşları bazı spesifik bakterilerin çamurun membran yüzeyinde tutulmasında önemli bir etkiye sahip olduğunu rapor etmişlerdir. Ancak halen mikrobiyal tür ile membran kirliliği arasındaki ilişki ile ilgili bilgi oldukça sınırlıdır. Ayrıca mikroorganizmaların EPS'ye olan katkısı da henüz açık değildir. EPS çeşitli organik maddeleri içermektedir [Al-Halbaunı et al., 2008].

Bu çalışmada elde edilen EPS ve SMP analiz sonuçları Tablo 4.5'te verilmiştir. Ayrıca membranların yüzeyinden alınan çamurlarda da EPS analizi yapılmıştır (Tablo 4.6). Sonuçlardan da görülebildiği gibi ultrases ile desteklenen reaktörlerde ultrases mikroorganizmaların hücre duvarının geçirgenliğini ve madde transferini arttırarak biyoaktiviteyi hızlandırdığı için EPS ve SMP konsantrasyonu daha fazladır [Hong et al., 2007], [Yu et al., 2012]. (Tablo 4.5).

Jin ve arkadaşları evsel atıksuların batık MBR'de arıtımını taşıyıcı materyal içeren ve içermeyen farklı iki reaktörde incelemişlerdir. Her iki reaktörde de EPS konsantrasyonunu ölçmüşler ve taşıyıcı materyal içeren reaktörde 55 mg EPS/L ve taşıyıcı materyal içermeyen reaktörde 60 mg EPS/L olarak bulmuşlardır. Ayrıca EPS konsantrasyonunun taşıyıcı materyal içeren reaktörde membran yüzeyindeki kek tabakasında yaklaşık 5 mg EPS/L ve taşıyıcı materyal içermeyen reaktörde 7 mg EPS/L olduğunu rapor etmişlerdir [Jın et al., 2013]. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar ile kıyaslandığında EPS konsantrasyonlarının çok düşük olduğu açıktır. Bunun ilk nedeni bu çalışmada işletilen reaktörlerin anaerobik olmasıdır [Lıao et al., 2011]. İkinci neden arıtılan atıksuyun biyolojik olarak zor parçalanabilen TNT, RDX ve HMX içermesinden dolayı mikroorganizmaların fazla EPS salgılamalarıdır. Üçüncü neden ise reaktörlere US uygulanması hem mikroorganizmalarda stres oluşturmakta hem de madde transferini hızlandırdığı için yine EPS salgılanmasını arttırmaktadır.

Tablo 4.6: Sistemler kararlı hale ulaştığında eps ve smp sonuçları.

Etap	Reaktör	EPS (mg/L)		SMP (mg/L)			
		Karbonhidrat	Protein	Karbonhidrat		Protein	
				Reaktör	Çıkış	Reaktör	Çıkış
I.	R-1	287.72	57.87	59.59	21.83	55.64	43.06
	R-2	268.41	53.58	62.53	27.90	56.42	57.26
	R-3	310.70	62.40	63.86	20.00	52.00	51.20
II.	R-1	281.40	54.85	57.19	25.02	58.24	44.30
	R-2	275.40	45.63	64.77	30.00	52.80	55.83
	R-3	325.22	72.80	60.92	26.60	58.90	40.00
III.	R-1	308.71	68.83	70.93	29.55	61.61	47.58
	R-2	270.14	52.16	62.48	28.17	55.90	56.40
	R-3	408.56	88.18	71.48	30.76	65.73	35.72
IV.	R-1	330.12	73.78	76.13	33.54	68.76	52.18
	R-2	269.27	48.75	62.21	28.76	54.53	55.72
	R-3	830.48	195.73	180.54	118.42	193.43	92.13
V.	R-1	310.70	70.80	72.13	30.44	64.68	50.38
	R-2	273.58	47.90	63.00	30.13	53.78	56.48
	R-3	421.57	92.76	83.80	35.77	61.76	34.58
VI.	R-1	311.28	71.18	75.77	31.58	65.75	52.76
	R-2	271.56	52.75	62.18	29.42	52.96	56.13
	R-3	400.43	90.05	61.18	33.48	60.58	38.71

An-MBR'de sukroz, et ekstraktı ve pepton içeren sentetik atıksuyun farklı işletme şartlarında arıtılabilirliliğinin incelendiği bir çalışmada reaktör içerisinde ölçülen SMP konsantrasyonları (1787, 360, 228 mg/L) bu çalışmadaki SMP konsantrasyonlarından daha yüksektir [Akram and Stuckey, 2008]. Bunun nedeni sözkonusu çalışmada SRT'nin (250 gün) bu çalışmaya göre (60 gün) yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca reaktör çıkışında da ölçülen SMP konsantrasyonu ile bu çalışmadaki çıkış suyundaki SMP konsantrasyonu arasında benzer durum vardır. Martin-Garcia ve arkadaşlarının yaptıkları AnMBR çalışmasında reaktör çıkışında ölçülen SMP konsantrasyonu yaklaşık 160 mg/L'dir.

Araştırmacıların AnMBR'de ölçtükleri SMP konsantrasyonu bu çalışmadaki AnMBR çıkış SMP konsantrasyonundan büyüktür.. Sözkonusu çalışmada MLSS konsantrasyonu (7700 mg/L) ve SRT (100 gün) bu çalışmadakine kıyasla daha büyüktür [Martın-Garcıa et al., 2011]. Bilindiği üzere SMP reaktördeki işletme şartlarına biyoaktiviteye ve atıksu karakterine bağlı olarak değiştiğinden farklılığın olması beklenilen bir durumdur.

Sistemler kararlı hale ulaşınca herbir reaktördeki membranların yüzeyinden alınan çamurda da EPS analizi yapılmıştır ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.6'da sunulmuştur. Reaktörde ölçülen EPS konsantrasyon değişimine benzer şekilde membran yüzeyindeki çamurda da EPS konsantrasyonu R-1'de R-2'ye nazaran biraz daha fazladır. Bunun nedeni US uygulaması sonucu granüllerin bozulması olduğu düşünülmektedir. Membran yüzeyindeki kek tabakasında karbonhidrat içeriği protein içeriğine göre daha fazladır. Yu ve arkadaşlarının 2012 yılında yaptıkları çalışmada da kek tabakasındaki karbonhidrat içeriğinin daha fazla olduğu rapor edilmiştir.

Tablo 4.7: Sistemler kararlı hale ulaştığında membran yüzeyindeki çamura (kek tabakası) ait EPS sonuçları.

Etap	**Reaktör**	**EPS (mg/L)**	
		Karbonhidrat	**Protein**
I.	R-1	277.40	150.80
	R-2	261.87	142.84
II.	R-1	280.13	161.42
	R-2	255.87	146.84
III.	R-1	317.48	201.74
	R-2	258.77	143.78
IV.	R-1	213.58	132.16
	R-2	520.76	320.54
V.	R-1	245.76	143.75
	R-2	335.13	230.08
VI.	R-1	245.18	145.13
	R-2	308.75	188.76

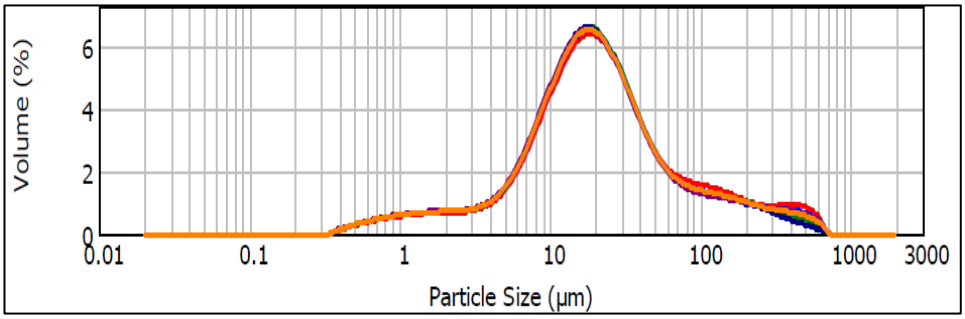
Kek tabakasındaki EPS konsantrasyonu AnMBR'lerdekine kıyasla daha fazladır (Tablo 4.5 ve Tablo 4.6). 2011 yılında yapılmış olan AnMBR çalışmasında da kek tabakasındaki EPS konsantrasyonunun reaktördekinden yaklaşık 1.5 kat daha fazla olduğunu rapor edilmişdir. Benzer şekilde AnMBR ve sono-AnMBR çalışmasında da kek tabakasındaki EPS konsantrasyonunun reaktör içindekine oranla daha fazla olduğu bildirilmiştir [Yu et al., 2012]. Ancak Jin ve arkadaşları aerobik MBR'de reaktör içindeki EPS konsantrasyonunun kek tabakasındakine kıyasla daha fazla olduğunu bildirmişlerdir [Jın et al., 2013].

Jia ve arkadaşları ile Liao ve arkadaşlarının yapmış oldukları aerobik ve anaerobik sistemlerin karşılaştırılmasında anaerobik şartlar altında daha fazla EPS'nin üretildiğini ancak protein/karbonhidrat oranının aerobik sistemlere göre daha düşük olduğu ortaya konmuştur [Jın et al., 2013]. Bunun yanında, literatürdeki değerlerinin analizi, hem toplam EPS'nin hem de protein/karbonhidrat oranının son derece dağınıkta olsa aerobik sistemlerde daha yüksek olduğunu göstermektedir. Toplam VSS'nin yüzdesi, aerobik ve anaerobik çamurların EPS içeriğinin aralığı sırasıyla %2.5-13.3 ve %2-5.7 olarak verilmiştir. Çöktürülmüş kanalizasyon suyu ile beslenmiş anaerobik ve aerobik MBR'lerin karşılaştırılmasında [Baek and Pagılla, 2006] EPS seviyelerinin sırasıyla 27 ve 33 mg/gVSS konsantrasyonunda olduğu rapor edilmiştir. AnMBR'ler ile yapılmış diğer bir çalışmada [Lee et al., 2005] 28 günlük sabit işletmede gözlenen hızlı kirlenme oranı ekstrakte edilmiş EPS'nin 30'dan 235 mg TOK/L'ye hızlı artışına bağlanmıştır. Benzer durum, granüler çamurun EPS içeriği 20'den 130 mg/g VSS'ye çıkarıldığında filtrasyonda spesifik kek direncinde artış gözlemleyen Fawehinmi tarafından da raporlanmıştır.

4.3.2. Granül Boyut Dağılımının Değerlendirilmesi

Herbir etapta sistem kararlı hale ulaşınca reaktörlerden alınan çamur örneklerinde granül boyut analizi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.7'da sunulmuş ve ölçüm sonucunun iki tanesi örnek teşkil etmesi açısından Şekil 4.7'de verilmiştir. İlk iki etapta ultrases uygulanan reaktörlerden R-1'deki granül boyutu sessiz reaktördeki (R-2) granül boyutuna göre daha düşüktür. [Mason and Tıehm, 2001]. Üçüncü ve dördüncü etapta ultrases güç yoğunluğundan ve uygulama

sürelerinden dolayı R-1 reaktörlerinde granül boyutu küçülmüştür. Diğer etaplar için ultrases güç yoğunluğu ve uygulama süresinden dolayı R-1 reaktörlerinde granül boyutundaki değişimler Tablo 4.7'de görülmektedir. Granül boyutunun küçük olması kirleticiler ile mikroorganizmalar arasındaki temas yüzeyini arttırdığından arıtımı olumlu yönde etkileyen diğer parametredir.



Şekil 4.7:An-MBR'lerde minimum ve maksimum partikül boyut dağılımı (adım: V. Etap R-2).

Tablo 4.8: Reaktörlerdeki granül boyutu ölçüm sonuçları.

Granül boyutu (µm)	R-1	R-2
I. Etap	16.368	20.485
II. Etap	13.256	20.465
III. Etap	12.140	20.480
IV. Etap	6.280	20.473
V. Etap	10.180	20.468
VI. Etap	10.460	20.475

Floklu ve granül konfigürasyonlu AnMBR'de evsel atıksuyun arıtıldığı ve klasik aerobik MBR ile kıyaslandığı bir çalışmada granül konfigürasyonlu AnMBR'de granül boyutunun 20 µm ölçüldüğü rapor edilmiş [Martın-Garcıa et al., 2011] olup bu çalışmada işletilen R-2 (sessiz) reaktöründe ölçülen granül boyutuna çok yakındır. Lin ve arkadaşları kağıt endüstrisi atıksularının batık AnMBR'de arıtımı çalışmasında partikül boyut dağılımını da incelemişlerdir. Reaktördeki partükül boyutunun büyük bir kısmı (>%50) 10 ile 50 µm arasında olduğunu rapor

edilmiştir ve bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre oldukça büyüktür. Benzer şekilde 2013 yılında Jin ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada da granül boyut dağılımına göre batık AnMBR'de granül boyutu (%64) 10 ile 50 mμ arasında değişmektedir [JIN et al., 2013]. Bu çalışmada US uygulanmayan R-2 reaktöründe ölçülen partikül boyut dağılımının büyük bir kısmı da 10 ile 50 mμ aralığındadır. Ancak US uygulanan R-1 reaktöründe ise granüller US'ten kaynaklanan kesme kuvvetinden dolayı daha düşüktür. US güç yoğunluğu ve uygulama süresi arttıkça kesme kuvvetinin etkisi artmaktadır. Bu nedenle de granül boyutunda azalma meydana gelmektedir.

4.3.3. Filtrasyon Direncinin Değerlendirilmesi

MBR'lerin kullanımının yaygınlaşmasının önündeki en önemli engel membran kirliliğidir. Membran üzerindeki mikroorganizma konsantrasyonu, hidrofobisite, flok çapı, mikroorganizmanın yüzey yükü, supernatant vizkozitesi, mikroorganizma floklarının yüzeyinde ve içinde tuttukları farklı özelliklere sahip su türleri (serbest su, gözenekler arası su, komşu su ve bağlı su), membran yüzeyindeki havalandırma gibi parametrelerin etkili olmasından dolayı, membran kirliliği oldukça kompleks bir mekanizmadır.

Membran tıkanmasına sadece mikrobiyal flok değil aynı zamanda süpernatant da sebep olmaktadır [Ke and Junxın, 2009]. Membran tıkanmasında çözünmüş EPS konsantrasyonu önemli bir rol oynar. Yüksek çözünmüş EPS konsantrasyonu membran tıkanmasını hızlandırabilir [Ke and Junxın, 2009]. Çözünmüş EPS'nin yanı sıra flok ya da çamur granüllerin oluşturduğu kek tabakası membran tıkanması açısından önemli bir fraksiyondur.

Dinamik tabaka, membran tarafından adsorplanan ve/veya tutulan çamur partiküllerinden oluşan kek tabakası ve çözünmüş organik ve EPS'nin oluşturduğu jel tabakasını içermektedir. Genellikle membran tıkanmasının derecesi süzüntüye karşı gösterilen direnç ile açıklanmaktadır. Bu nedenle bu çalışmada membran tıkanmasının değerlendirilebilmesi için dirençler (R_m, R_c, R_f ve R_t) de hesaplanmıştır (Tablo 4.8). Birinci ve ikinci etapta ultrases, uygulanan US güç yoğunluğunun düşük olması nedeniyle tıkanma dirençleri üzerinde fazla bir etki göstermemiştir. Ancak

ultrases granül formu üzerinde değişikliğe sebep olduğu için hem de EPS miktarında artışa sebep olmasından dolayı R-1 reaktörlerinde hesaplanan Rt değerleri R-2 reaktöründekine nazaran daha fazladır. Üçüncü ve dördüncü etaplarda ise ultrases destekli reaktörlerdeki (R-1) toplam direnç değerleri ultrases güç yoğunluğunun artmasıyla birlikte artmıştır. Uygulanan ultrasesten dolayı granül formun bozulması daha kompakt bir kek tabakasının oluşmasına sebep olmakta bu da hem kek direncinin artmasına hem de toplam direncin artmasına neden olmaktadır. Ayrıca reaktörlerdeki EPS ve SMP konsantrasyonlarındaki artışa bağlı olarak da Rf değerleri de artmaktadır. Beşinci etapta R-1 reaktöründe US uygulama süresinin altıncı etapta ise US güç yoğunluğunun dördüncü etaptakinden daha düşük olmasından dolayı bu etaplardaki toplam direnç dördüncü etaptakinden daha düşüktür. Tablo 4.8'e dikkat edilirse tüm reaktörlerde herbir etapta kek direnci toplam direncin büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Bunun nedeninin membran yüzeyindeki kek tabakasındaki EPS konsantrasyonunun fazla olması ve kekin porozitesinin düşük olması olarak düşünülmektedir.

Tablo 4.9: Herbir etapta filtrasyon direncinin dağılımı ($\times 10^{11}$ 1/m).

Etap	Reaktör	R_m	R_f	R_c	R_t
I	R-1	2.80	16.95	55.40	75.15
	R-2		12.65	51.75	67.20
II	R-1		19.10	56.28	78.18
	R-2		12.65	51.75	67.20
III	R-1		20.32	58.86	81.98
	R-2		20.12	64.82	87.74
IV	R-1		28.43	74.08	105.31
	R-2		12.65	51.75	67.20
V	R-1		25.13	67.15	95.08
	R-2		12.65	51.75	67.20
VI	R-1		20.05	65.02	87.87
	R-2		12.65	51.75	67.20

Bir AnMBR çalışmasında membran direncini 23×10^{11} 1/m olarak bildirmişlerdir. [Zhang at al., 2007]. Başka bir AnMBR'de yapılan çalışmada membran direncinin 4.4×10^{11} 1/m olduğu rapor edilmiştir [Yu et al., 2012]. Lin ve arkadaşları ise AnMBR çalışmalarındaki membran direncinin 1.28 ×1011 1/m olduğunu bildirmişlerdir. Bu çalışmada ise 2.8 ×1011 1/m hesaplanmıştır.[Lin at al., 2013]. Bu da göstermektedir ki membran basıncı membran materyalinin özelliklerine ve işletme şartlarına göre değişmektedir. Bu çalışmada liretatürdeki çalışmalarda kullanılan membranlar ile çalışılmadığı için de membran direncinin farklı olması beklenen bir durumdur. Ancak değerlerden de anlaşılacağı üzere arada çok bariz bir fark da yoktur.

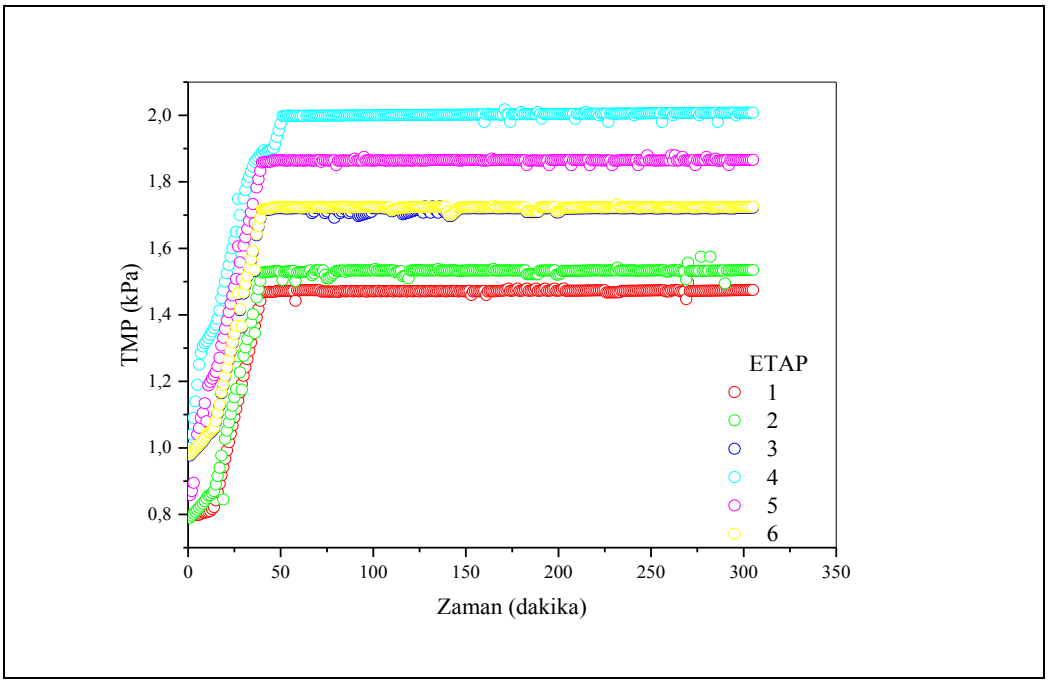
R_f AnMBR'lerin atıksu karakterizasyonu, sıcaklık, TMP, süzüntü akısı gibi işletme şartlarına göre değişiklik göstermektedir [Zhang et al., 2007]. Lin ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada iki farklı AnMBR işletmişler ve her iki reaktördeki membran için de hemen hemen aynı tıkanma direncini hesaplamışlardır (29×10^{11} 1/m). Bu çalışmada Rf değeri ise en fazla 28.43 $\times10^{11}$ 1/m olarak hesaplanmıştır. Zhang ve arkadaşları farklı AnMBR işletme şartları altında ise bu değerin 0 - 350×10^{11} 1/m arasında değiştiğini bildirmişlerdir. 2012 yılında yapılan başka bir çalışmada ise AnMBR'deki Rf 10×10^{11} 1/m iken US destekli AnMBR'de 8×10^{11} 1/m olduğu bildirilmiştir [Yu et al., 2012]. Elde ettikleri sonuçlar bu çalışmada elde edilenden daha düşük olduğu görülmektedir. Ancak bu farkın özellikle R-2 reaktörü için atıksuların farklı olmasından (evsel ve mühimmat endüstrisi) R-1 reaktörü için ise hem atıksuyun farklı olmasından hem de US uygulanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Zira bu çalışmada mikroorganizmalar tarafından reaktörlerde üretilen EPS ve SMP konsantrasyonu oldukça fazladır. R_f değeri üzerinde de EPS ve SMP'nin oldukça etkili olduğu düşünülmektedir [Meng et al., 2008], [Jın et al., 2013].

R_c membran yüzeyinde oluşan kekin miktarı ve özelliği (porozite ve EPS, SMP içeriği) ile yakından ilişkilidir. Membran yüzeyindeki partikül birikimi arttıkça R_c değeri artmaktadır [Jeıson and Van Lıer, 2006]. Jin ve arkadaşları R_c direncini batık AnMBR'de 40.10×10^{11} 1/m olarak bulduklarını rapor etmişlerdir. Bu çalışmada ise herbir etap için R_c 51.75 – 74.08×10^{11} 1/m arasında değişmiştir. Jin ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmaya kıyasla Rc'nin daha yüksek olmasının nedeni, granül boyut dağılımının bu çalışmada daha düşük olması nedeniyle az porozlu kompakt bir kek tabakasının oluşması ve kek tabakasındaki SMP konsantrasyonunun fazla

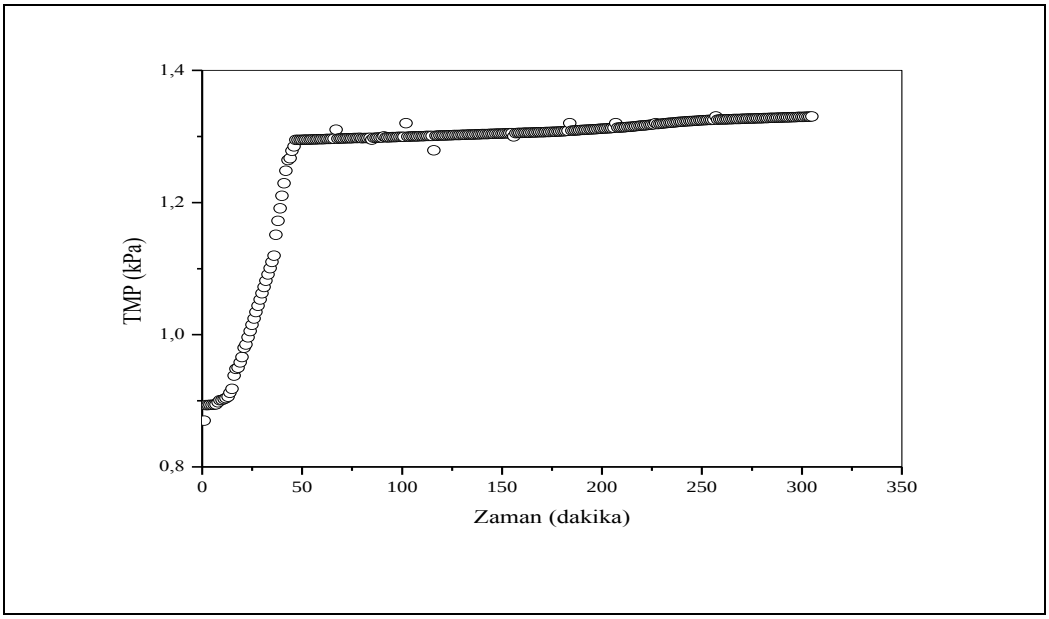
olmasındandır. Daha önceki çalışmalarda da SMP'nin membran tıkanmasını arttırdığı kanıtlanmıştır [Lee et al., 2003], [Lıang et al., 2007], [Lın et al., 2009]. SMP'nin membran geçirgenliğini direkt etkilediği ve membran yüzeyindeki partiküller arasındaki boşluğu doldurarak kekin porozitesini azalttığı [Lee et al., 2003], [Meng et al., 2006] düşünülürse SMP konsantrasyonunun filtrasyon direncindeki artış ile doğru orantılı olduğu sonucuna varılabilir [Meng et al., 2006].

Toplam direnç ele alındığında ise bu çalışmada elde edilen sonuçlar ile benzer sonuçlar bulunan çalışmalar literatürde mevcuttur [Jın et al., 2013]. Ancak literatürde çok farklı sonuçların bulunduğu çalışmalara da rastlanmaktadır [Zhang et al., 2007]. Daha önce de belirtildiği gibi işletme şartlarının, kullanılan membran özelliklerinin, anaerobik kültürün, atıksu karakterizasyonun farklı olmasından ve ayrıca üretilen EPS ve SMP konsantrasyonlarının farklılığından dolayı R_t değerleri tam olarak kıyaslanamamaktadır.

Sabit akıda işletilen reaktörler kararlı hale ulaştığında reaktörlerde yapılan Rt deneyinde elde edilen TMP basınç değişimi herbir reaktör için Şekil 4.8-4.9'te verilmiştir. Reaktöre daldırılan membranlarda TMP basıncı ilk bir saatte hızlı bir artış göstermiş daha sonra dengeye ulaşarak çok yavaş bir şekilde artmıştır. Bunun nedeni membrandan çekilen debinin düşük olması sebebiyle kirlenmenin oldukça yavaş olmasıdır [Zhang et al., 2006]. Bu nedenle deney süresi 5 saat olarak belirlenmiştir. Grafiklerden de açıkça görüldüğü üzere tüm reaktörlerde TMP basıncı denge durumunda hemen hemen birbirlerine yakındır. Tüm etaplar sonucunda minimum TMP basıncı R-2 reaktöründe 1.32 kPa olarak ölçülmüştür. Maksimum TMP basıncı ise R-1 reaktöründe IV. etapta 2.02 kPa olarak tespit edilmiştir. Tüm etaplarda TMP basıncı R-2 reaktöründe diğer iki reaktöre göre daha düşüktür. Ayrıca benzer şekilde R-1 reaktöründeki TMP basıncı da R-1 reaktöründekine göre kısmen daha düşüktür. Bu da R-1 reaktöründeki membranın R-2'dekine kıyasla Rt'lerinin yüksek olmasını açıklamaktadır. Reaktörlere uygulanan ultrasesten dolayı granül boyutu küçülmekte bu da (Tablo 4.7) daha fazla membran tıkanmasına sebep olmaktadır. Ayrıca yine granül parçalanmasından dolayı R-1 reaktörlerinde EPS ve SMP konsantrasyonu artmıştır (Tablo 4.5) ve membran kirlenmesine katkıda bulunduğu için TMP'yi arttırmıştır [Hong et al., 2007].



Şekil 4.8: Tüm etapların sonunda R-1 reaktöründe TMP-Zaman grafiği.



Şekil 4.9: R-2 reaktöründe TMP-Zaman grafiği (V. Etap).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Nitro-aromatik, nitro-heterosiklik bileşikler ve diğer bazı azot içeren yapılar mühimmat (patlayıcı), pestisit, plastik, boya, ilaç ve petrol endüstrisinde hammadde olarak kullanılmakta veya ürün olarak ortaya çıkmaktadır. Bu bileşiklerin üretimi, taşınması ve kullanımı sonucunda ciddi çevresel problemler oluşmaktadır. Dolayısıyla, bu bileşikleri içeren atıksuların arıtılması oldukça önemlidir.

Belirtilen kirleticileri temsilen bu çalışma kapsamında ultrases destekli anaerobik membran biyoreaktör ile mühimmat endüstrisi atıksularının arıtılması araştırılmıştır. Mühimmat edüstrisi atıksuyunun içerisinde en çok nitro-aromatik olan TNT ve nitro-heterosiklik yapıda olan RDX ve HMX bulunmaktadır. Sono-AnMBR'de atıksu fazın yanında biyokütle gibi değişik fazların bulunması, değişik karakterde (biyolojik, kimyasal ve fiziksel) olayların bir arada meydana gelmesi, sistemi oldukça kompleks bir hale getirmektedir. Bu nedenle, sistem performansını etkileyecek çok sayıda değişken mevcuttur. Değişkenlerin sistem üzerinde etkilerinin ortaya konabilmesi çok sayıda deneyi gerektireceğinden, çalışmada gerek deney sayısını makul seviyelerde tutmak, gerekse deney verilerinden güvenilir kantitatif sonuçlar çıkarmak, yorumlar yapabilmek ve sistemi optimize edebilmek için "istatistiksel deney planlama" metodundan yararlanılmıştır.

Membran biyoreaktörlerin kullanımının yaygınlaşmasının önündeki en önemli engel membran kirliliğidir. Membran kirliliği, üzerinde mikroorganizma konsantrasyonu, hidrofobisite, flok çapı, mikroorganizmanın yüzey yükü, supernatant vizkozitesi, mikroorganizma floklarının yüzeyinde ve içinde tuttukları farklı özelliklere sahip su türleri, membran yüzeyindeki havalandırma gibi parametrelerin etkilemesinden ötürü, membran kirliliği oldukça kompleks bir mekanizmadır. Yukarıda sayılan parametrelerin hepsinin üzerine ayrı ayrı etkili olan ve özelliklerini belirleyen en önemli parametre ise EPS'dir. Bu sebeple bu çalışma kapsamında kontrol reaktörü ile ultrases kullanılan reaktörlerden elde edilen EPS sonuçları karşılaştırılarak ultrasesin EPS üretimi üzerine etkisi ortaya konmuştur. Bazı mikroorganizmaların yapısı ve özellikleri, ultrasese karşı hassaslığını etkiler. Hücre büyüklüğü, mikroorganizma şekli, hücre duvarının kompozisyonu ve fizyolojik durum gibi faktörlerin mikroorganizmaların ultrasese karşı duyarlılığını etkilediği bilinmektedir.

Belirlenen ideal çalışma şartları altında nitro-aromatik (TNT) ve nitro-heterosiklik (RDX ve HMX) Sonokimyasal reaksiyonların hızı ve verimi üzerinde ultrasesin frekans ve şiddeti, reaktör şekli, numune hacmi, çözünmüş gaz konsantrasyonu ve sistem sıcaklığı gibi pek çok faktör etkilidir. Bunlardan ultrasesin gücü en önemli faktörlerden biri olarak değerlendirilmektedir. Bu nedenle çalışma kapsamında 20 kHz'lik frekanslara sahip transdüserlerin güç ölçümü yapılmıştır.

Sono-AnMBR'lerde kullanılacak olan ultrases frekansının belirlenmesi için anaerobik kültüre ve nitro-aromatik (TNT) ve nitro-heterosiklik kirletici (RDX ve HMX) ile glikoz içeren çözeltilere farklı US frekans uygulamaları yapılmıştır. Uygulanan US'in seçici davranarak sadece nitro-aromatik ve nitro-heterosiklik bileşikleri parçaladıkları ve kolay biyodegrade edilebilir bileşikler üzerinde herhangi bir etkisi neredeyse hiç gözlenmemiştir. Maddelerin anaerobik biyodegredasyonu için kinetik katsayılar hesaplanmıştır.

Deney sayısını kabul edilebilir seviyede tutmak ve daha doğru sonuçlara varabilmek için parametre sayısının çok olduğu durumlarda istatistiksel değerlendirme önem kazanmaktadır. Sono-AnMBR'de kullanılan 20 kHz'lik ultraseslerin uygulama güç yoğunluğunun (W/L), periyodunun ve uygulama süresinin maksimum ve minimum değerleri tespit edilmiştir. Nitro-aromatik ve nitro-heterosiklik kirleticilerin arıtımı için kontrol reaktörü olarak kullanılan AnMBR ve Sono-AnMBR (20 kHz'lik)'de elde edilen sonuçlar birbirleri ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar dikkate alındığında US'in nitro-heterosiklik yapıdaki RDX'in anaerobik degredasyonunda önemli bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Yapılan çalışmada üçüncü, beşinci ve altıncı etapta RDX giderimi oldukça yüksek olup en iyi RDX giderimi R-1 (20 kHz) reaktörü için beşinci etapta elde edilmiştir. Diğer nitro-heterosiklik kirletici olan HMX gideriminde de RDX gideriminde olduğu gibi en iyi sonuç R-1 (20 kHz) reaktörü için beşinci etapta elde edilmiştir. Yapılan denemelerde nitro-aromatik bileşiğin nitro-heterosiklik bileşiklere göre daha hızlı biyodegrade olduğu görülmüştür. Bu çalışmada gerçekleştirilen etaplarda R-1 (20 kHz) reaktörünün çıkışındaki nitro-aromatik ve nitro-heterosiklik bileşiklerinin konsantrasyonları dikkate alındığında biyoaktivitenin artan güç yoğunluğu ile önemli derecede arttığı ancak belli bir uygulama sıklığı ve uygulama süresinden sonra azaldığı görülmüştür. R-1 (20 kHz) reaktöründe 10 W/L güç yoğunluğunda ve 16 saat ara ile 5 dakika US uygulanması sonucu maksimum

giderme veriminin nitro-aromatik olan TNT ve nitro-heterosiklik olan RDX ve HMX için sırasıyla %100, %98.95, %80.68 olduğu bulunmuştur.

Uygulanan kısa süreli ultrasses periyotları tolere edilebilecek seviyede hücreye zarar vermekte ve hücrenin membran geçirgenliğini arttırmaktadır. Ancak ultrases sürekli olarak uygulanırsa hücrenin absorpladığı US enerjisi artacağı için hücre tahribatı artmaktadır. Özellikle yüksek US güç yoğunluklarında US kesikli olarak uygulansa bile hücreler ya kısmi tahribata uğrarlar ya da tamamen liz olurlar. US aynı zamanda kavitasyon etkisiyle hücre dışı polimer yapılarını ve enzim stabilitesini de bozabilmektedir. Ayrıca US'ten dolayı oluşan radikaller hücre ile etkileşerek hücresel stabiliteyi bozmaktadır. Uygulanan US ile hücre zarı membran geçirgenliğinin değişmesinden dolayı hücre içine ve dışına madde transfer hızı artmaktadır. Madde trasferindeki artış hücrenin olumsuz etkilenmeyeceği noktaya kadar biyoaktiviteyi arttırsa da belli bir noktadan sonra nitro-aromatik ve nitro-heterosiklik gibi toksik bileşiklere olan hassasiyetinden dolayı biyoaktivite azalır. Kısa süreli uygulama peryotları ile biyoaktivitenin artmasına mikroorganizmaların ultrasese maruz kaldıkları için savunma mekanizmalarının devreye girmesinin de katkısı vardır. Dolayısıyla farklı mikroorganizmanın farklı savunma mekanizması olacağından aynı frekans ve güçteki ultrases uygulamasına farklı mikroorganizmalar farklı şekilde tepki vermektedir. Artan biyoaktivite hızı ile degrade edilen organik madde miktarı reaktörde R-1 (20 kHz) artmıştır. Bu durumda kuvvetli bir indirgen olan H2 daha fazla üretildiği için de ORP değeri azalmaktadır. ORP'deki azalma ile daha indirgen bir ortam oluştuğu için nitro-aromatik ve nitro-heterosiklik bileşiklerin biyodegredasyonu artmaktadır. Ayrıca toksik nitroaromatik bileşiklerin sistemde birikmemesi için düşük redoks değerlerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Mühimmat endüstrisi atıksularının anaerobik arıtımında karşılaşılabilecek belli başlı ara ürünler sırasıyla; amino-dinitro toluen (ADNT), 2, 4, 6-triamino toluen, 1, 3, 5-trinitro benzen, 2-amino-4, 6-dinitro toluen (2A-DNT), 4-amino-2, 6-dinitro toluen (4A-DNT), 2,4-diamino-6-nitrotoluen (2,4-DANT), 2, 6-diamino-4-nitrotoluen (2,6-DANT), triamino toluen (TAT), hekzahidro-1-nitroso-3, 5-dinitro-1, 3, 5-triazin (MNX), hekzahidro-1, 3-dinitroso-5-nitro-3, 5-dinitro-1, 3, 5-triazin (DNX), mononitroso-HMX, trinitroso-HMX, metilendinitramin (MEDİNA), 4-nitro-2, 4-diazabütanol (NDAB) olarak özetlenebilir. Bu çalışmada yapılan analizler faklı US uygulamaları için reaktörlerde tespit edilen ara ürünlerin çok farklı olmadığını göstermiştir.

Sono-AnMBR'lerde altı etapta gerçekleştirilen nitro-aromatik ve nitro-heterosiklik bileşiklerin biyodegredasyon sonuçları esas alınarak sözkonusu reaktörler için modelleme ve optimizasyon çalışması yapılmıştır. Modelde proses faktörleri US güç yoğunluğu, US uygulama süresi ve sessiz süre olarak belirlenmiştir.

Anaerobik membran biyoreaktörde herbir etap için sistem kararlı hale ulaşınca EPS ve SMP analizleri yapılmıştır. Sonuçlar sesli şartlar altında mikroorganizmaların sessiz şartlara kıyasla daha fazla EPS ve SMP salgıladıklarını göstermektedir. Ayrıca hem reaktörde hem de çıkışta hücre dışı salgılardaki protein ve karbonhidrat miktarı ultrases uygulamasıyla artmaktadır. Reaktörlerin süpernatantında yapılan analizler sonucu EPS ve SMP'deki karbonhidrat içeriğinin protein içeriğinden fazla olduğunu da göstermiştir. Ultrases uygulanan reaktörlerde güç yoğunluğu ve süresi arttıkça kesme kuvveti ve mikroorganizmaların stres altında kalma zamanı arttığından EPS ve SMP salgılanması da artmaktadır. Yüksek güç yoğunluğu ve uzun süre US uygulaması mikroorganizmaların hücre yapısına zarar vermesinden dolayı EPS ve SMP konsantrasyonlarının artmasına sebep olmaktadır.

Sono-AnMBR'lerde US uygulanmasıyla ilk olarak granüler yapı bozulmakta ve daha sonra mikroorganizma yapısında değişiklikler meydana gelmektedir. Bu nedenle, sono-AnMBR'lerde herbir etapta sistem dengeye geldikten sonra granül boyutu değişimi takip edilmiş olup membran kirlenmesi üzerine olan etkisi araştırılmıştır.

Belirtilen kirleticiler için sono-AnMBR'de maksimum sipesifik büyüme hızı uygulanan US'in biyoaktiviteyi arttırmasından dolayı sessiz AnMBR'dekinden daha büyük bulunmuştur. Ayrıca nitro-aromatik bileşiğin anaerobik olarak degredasyonunun nitro-heterosiklik bileşiklere nazaran daha kolay olduğundan dolayı TNT için bulunan maksimum sipesifik büyüme hızı, RDX ve HMX için bulunan maksimum sipesifik büyüme hızlarından daha yüksektir.

Anaerobik membran biyoreaktörde yapılan sabit akı çalışmalarında elde edilen membran basıncı farklı ultrases uygulamalarından dolayı partikül boyutundaki küçülme, salgılanan EPS ve SMP konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak değişmektedir. Sono-AnMBR'ler fazla EPS ürettikleri için membrandaki TMP basıncı sessiz AnMBR'ye kıyasla daha yüksektir. Söz konusu bu EPS'ler zaten küçük partikül boyutuna sahip sono-AnMBR'lerde membran yüzeyinde daha yoğun ve daha az poroziteye sahip bir kek tabakası oluşumuna neden olmaktadır. Dinamik

tabaka, membran tarafından adsorplanan ve/veya tutulan çamur partiküllerinden oluşan kek tabakası ve çözünmüş organik ve EPS'nin oluşturduğu jel tabakasını içermektedir. Genellikle membran tıkanmasının derecesi dinamik tabaka ile açıklanmaktadır.

Bu çalışmada elde edilen sonuçları maddeler halinde sıralamak gerekirse; reaktöre göre daha fazla olduğu belirlenmiştir.

- Biyoaktivitedeki artış hızının 20 kHz'lik ultrasesin uygulandığı reaktörde sessiz Ultrases destekli reaktör çıkışlarındaki nitro-aromatik (TNT) ve nitro-heterosiklik (HMX ve RDX) bileşiklerinin konsantrasyonları ele aldığımızda biyoaktivitenin artan güç yoğunluğu ile önemli derecede arttığı ancak belli bir uygulama sıklığı ve uygulama süresinden sonra azaldığı görülmüştür.
- 20 kHz'lik ultrasesli biyomembran reaktörde 10 W/L güç yoğunluğunda ve 16 saat ara ile 5 dakika US uygulanması sonucunda maksimum giderme veriminin nitro-aromatik olan TNT ve nitro-heterosiklik olan RDX ve HMX için sırasıyla %100, %98.95, %80.68 olduğu bulunmuştur.
- Sono-AnMBR'ler fazla EPS üretimi daha fazla olmaktadır ve bundan dolayı da TMP basıncı sessiz AnMBR'ye kıyasla daha yüksektir.
- Sono-AnMBR'ler artan ultrases güç yoğunluğu ile R_c, R_f ve R_t değerlerinin arttığı gözlenmiştir.
- Nitro-aromatik (TNT) ve nitro-heterosiklik bileşikler (HMX ve RDX) için sono-AnMBR'de maksimum sipesifik büyüme hızı uygulanan US'in biyoaktiviteyi arttırmasından dolayı sessiz AnMBR'dekinden daha büyük olduğu belirlenmiştir.
- Reaktörlerde kullanılan farklı mikroorganizma türleri anaerobik karışık kültür içerisinde baskın olabilir. Söz konusu karışık kültür, farklı çamur yaşlarında uygulanan ultrasese farklı tepki gösterecektir. Dolayısıyla nitro-aromatik ve nitro-heterosiklik bileşiklerin biyodegredasyon hızları farklı olacaktır. Hatta membran kirliliği üzerinde oldukça etkili olan EPS konsantrasyonu da farklı çamur yaşlarına göre değişecektir. Bu nedenle farklı çamur yaşlarında ultrases destekli An-MBR'nin nitro-aromatik ve nitro-heterosiklik bileşiklerin gideriminde sistem performansının incelenmesine yönelik çalışmaların yapılması tavsiye edilmektedir.

KAYNAKLAR

Adewuyı Y. G., (2001), “Sonochemistry, environmental science and engineering applications”, Industry and Engineering Chemistry Research, 40, 4681-4715.

Adrıan N. R., Arnett C. M., (2004), “Anaerobic biodegradation of hexahydro-1,3,5,-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) by Acetobacterium malicum strain HAAP-1 isolated from a methanogenic mixed culture”, Current Microbiology, 48, 332-340.

Akram A., Stuckey D. C., (2008b), “Biomass acclimatisation and adaptation during startup of a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBR)”, Environmental Technology, 29, 1053–1065.

Akram A., Stuckey D. C., (2008a), “Flux and performance improvement in a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBR) using powdered activated carbon (PAC) ”, Process Biochemistry, 43, 93–102.

Al-Halbounı D., Traber J., Lyko S., Wintgens T., Melin T., Tacke D., Janot A., Dott W., Hollender J., (2008), “Correlation of EPS content in activated sludge at different sludge retention times with membrane fouling phenomena”, Water Research, 42, 1475-88.

An, Y., Wang Z., Wu Z., Yang D., Zhou Q., (2009), “Characterization of membrane foulants in an anaerobic non-wooven fabric membrane bioreactor for municipal wastewater treatment”, Chemical Engineering Journal, 155, 709–15.

Aquıno S. F., Hu A. Y., Akram A., Stuckey D. C., (2006), “Characterization of dissolved compounds in submerged anaerobic membrane bioreactors (SAMBRs)”, Journal Chemical Technology Biotechnology, 81, 1894–904.

Baek S. H., Pagilla K. R., (2006), “Aerobic and anaerobic membrane bioreactors for municipal wastewater treatment”, Water Environmental Research, 78, 133–40.

Barker D. J., Stuckey D. C., (1999), “A review of soluble microbial products (SMP) in wastewater treatment systems”, Water Research, 33, 3063–82.

Berlan J., Mason T. J., (1996), “Ultrasound in Synthetic Organic Chemistry,” Chemical Society Reviews, 26, (6),443-451

Bertan J., Trabelsi F., Delmas H., Wilhelm A. M., Petrignani J. F., (1994), “Oxidative degradation of phenol in aqueous media using ultrasound”, Ultrasonics sonochemistry, 1, 97-102.

Calderon K., Rodelas B., Cabirol N., González-López J., Noyola A., (2011), “Analysis of microbial communities developed on the fouling layers of a membranecoupled anaerobic bioreactor applied to wastewater treatment”, Bioresource Technology, 102, 4618–27.

Casu S., Crispino N. A., Farina R., Mattioli D., Ferraris M., Spagni A., (2012), “Wastewater treatment in a submerged anaerobic membrane bioreactor”, Journal Environmental Science Health. Part A Toxic/Hazardous Substance Environmental Engineering, 47, 204-9.

Chan Y. J., Chong M. F., Law C. L., Hasell D. G., (2009), “A review on anaerobic–aerobic treatment of industrial and municipal wastewater”, Chemical Engineering. Journal, 155, 1–18.

Chang S., (2011), “Application of submerged hollow fiber membrane in membrane bioreactors: filtration principles, operation, and membrane fouling”, Desalination, 283, 31–9

Chıstı Y., (2003), “Sonobioreactors: using ultrasound for enhanced microbial productivity”, Trends in Biotechnology, 21, 89-93.

Cho C., Bae S., Lee W., (2012), “Enhanced degradation of TNT and RDX by bio-reduced iron bearing soil minerals”, Advance Environmental Resource., 1, 1-14.

Chu C. P., Chang B. V., Liao G. S., Jean D. S., Lee D. J., (2001), “Observations on change in ultrasonically treated waste-activated sludge”, Water Research, 35 (4), 1038–1046.

Civelekoglu G., Yigit N. O., Kitis M., Nickel K., Neis U. (2007). Su ve atıksu arıtımında ultrason teknolojisi uygulamaları, Ulusal Çevre Sempozyumu, Mersin Üniversitesi, Mersin, Türkiye, 18-21 Nisan.

Clasen J., Sobotta R., (1994), “Inactivation of microorganisms by ultrasound”, Proceedings of the IWSA Zurich Regional Conference, 251-259, Zurich, Switzerland 16-20May.

Comte S., Guibaud G., Baudu M., (2006a), “Relations between extraction protocols for activated sludge extracellular polymeric substances (EPS) and EPS complexation properties Part I. Comparison of the efficiency of eight EPS extraction methods”, Enzyme and Microbial Technology, 38, 237-245.

Contamıne F., Faid F., Wilhelm A. M., Berlan J., Delmas H., (1994), “Chemical reactions under ultrasound: discrimination of chemical and physical effects”, Chem Eng Sci, 49 (24B), 5865-5873.

Çatalkaya E., Şengül F., (2001), “Ses ile kimyasal oksidasyon”, IV. Çevre Mühendisliği Kongresi, 183-193, Mersin, Türkiye, 7-10 Kasım.

Dı Bella G., Durante F., Torregrossa M., Viviani G., (2010), “Start-up with or without inoculum? Analysis of an SMBR pilot plant”, Desalination, 260, 79–90.

Drews A., (2010), “Review: Membrane fouling in membrane bioreactorscharacterisation, contradictions, cause and cures”, Journal of Membrane Science, 363, 1–28.

EPA, (1988), “Environmental Protection Agency, Health advisory for octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine, criteria and standards division”, EPA-815-R-00-028, Environmental Protection Agency.

Freeman D. J., (1985), “Continuous Fixation And Removal Of Explosive Wastes From Pink Water Using Surfactant Technology”, Proceeding Of The 40th Industrial Waste Conference, 659-675, West Lafayette, Indiana, 14-15 May.

Frost Sullivan, (2003), “MBR: A buoyant reaction in Europe”, Report B208-15, Market Research Report.

Gao D. W., Zhang T., Tangm C. Y. Y., Wu W. M., Wong C. Y., Lee Y. H., Yeh D. H., Criddle C. S., (2010a), “Membrane fouling in an anaerobic membrane bioreactor: differences in relative abundance of bacterial species in the membrane foulant layer and in suspension”, Journal Membrane Science, 364, 331–338.

Gao J. W. J., Lin H. J., Leung K. T., Liao B. Q., (2010b), “Influence of elevated pH shocks on the performance of a submerged anaerobic membrane bioreactor”, Process Biochemistry., 45, 1279–1287.

Geng Z., Hall E. R., (2007), “A comparative study of fouling-related properties of sludge from conventional and membrane enhanced biological phosphorus removal processes”, Water Research, 41, 4329–4338.

Gıbbs T. R., Popolato A., (1980), “LASL explosive property data”,15th Edition, University of California Press.

Glover D. J., Hoffsommer J. C., (1979), “Photolysis of RDX . Identification and reactions of products”, Technical Report NSWC TR-79-349, Silver Spring, Naval Surface Weapons Center, USA.

Gogate P. R., Irfan Z., Shirgaonkar M., Sivakumar P., Senthilkumar N., Vichare P., Pandit A. B., (2001), “Cavitation Reactors: efficiency assessment using a model reaction”. AIChE Journal, 47, 2526-2538.

Gogate P. R., Pandit A. B., (2004a), “A review of ımperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions”, Advances in Environmental Research, 8, 501-551.

Gogate P. R., Pandit B. A., (2004b), “A review of imperative tecnologies for wastewater treatment II: hibrit methods”, Elsevier Advances İn Environmental Research, 8, 553-597.

Günaydın M., (2010), “Ultrasonik radyasyon ile sularından doğal organik madde gideriminin araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi.

Hallıday D., Resnick R., (1992), “Fizigin Temelleri-1”, 3. Baskı, 368-3689., Arkadaş Kitabevi

Harvey S. D., (1991), “Fate of the explosive hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5 triazine (RDX) in soil and bioaccumulation in bush bean hydroponic plants”, Environmental Toxicology and Chemistry, 10, 845-855.

Hawarı J., Beaudet S., Haslaz A., Thioutot S., Ampleman G., (2000), “Microbial degradation of explosives: biotransformation vs mineralization”, Applied Microbiology and Biotech, 54, 605–618.

Hawarı J., (2000), “Biodegradation of RDX and HMX: basic research to field application”, In Spain, J.C., Hughes, J.B., Knackmuss, H.J., Editors, “Biodegradation of nitroaromatic compounds and explosives”, Lewis Publishers

Hıllıs P., (2000), “Membrane Technology in Water and Wastewater Treatment”, The Royal Society of Chemistry, 269, 261-275.

Ho J., Sung, S., (2010), “Methanogenic activities in anaerobic membrane bioreactors (AnMBRs) treating synthetic municipal wastewater”, Bioresource Technology, 101, 2191-2196.

Hu A. Y., Stuckey D. C., (2006), “Treatment of dilute wastewaters using a novel submerged anaerobic membrane bioreactor”, Journal Environmental Engineering, 132, 190–198.

Hua I., Hoffman M., (1997), “Optimization of ultrasonic irradiation as an advenced oxidation technology”, Environmental Science and Technology, 31, 2237-2243.

Huang Z., Ong S. L., Ng H. Y., (2008), “Feasibility of submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBR) for treatment of low-strength wastewater”, Water Science Technology, 58, 1925–1931.

Huang Z., Ong S. L., Ng H. Y., (2011), “Submerged anaerobic membrane bioreactor for low-strength wastewater treatment: effect of HRT and SRT on treatment performance and membrane fouling”, Water Resource, 45, 705–713.

Hwang P., Chow T., Adrian N. R., (1998), “Transformation of TNT to trinitrotoluen by mixed cultures incubated under methanogenic conditions”, Technical Report No: 98/116, Construction Engineering Research Laboratory, USA

İnce M., Engin G., (2012), “Termofilik püskürtme çevrimli membran biyoreaktörlerde EPS tür ve konsantrasyonlarının membran kirlenmesi üzerindeki etkisinin incelenmesi”, 11Y134 Nolu Tübitak Projesi.

Jaın M. R., Zinjarde S. S., Deobagkar D. D., Deobagkar D. N., (2004), “2,4,6-Trinitrotoluene transformation by a tropical marine yeast”, Yarrowia lipolytica NCIM 3589, Marine Pollution Bulletin., 49, 783–788.

Jeıson D., Diaz I., Van Lier J. B., (2008a), “Anaerobic membrane bioreactors: are membranes really necessary? ”, Electron Journal Biotechnology, 11, 1-7.

Jeıson D., Van Betuw W., Van Lier J. B., (2008b), “Feasibility of anaerobic membrane bioreactors for the treatment of wastewaters with particulate organic matter”, Seperation Science Technology, 43, 3417–3431.

Jeıson D., Vanlier J. B., (2007a), “Cake formation and consolidation: main factors governing the applicable flux in anaerobic submerged membrane bioreactors (AnSMBRs) treating acidified wastewaters”, Separation Purification Technology, 56, 71–78.

Jeıson D., Vanlier J. B., (2006), “On-line cake-layer management by trans-membrane pressure steady state assessment in anaerobic membrane bioreactors for wastewater treatment”, Biochemical Engineering Journal, 29, 204–209.

Jeıson D., Vanlier J. B., (2007b) “Thermophilic treatment of acidified and partially acidified wastewater using an anaerobic submerged MBR: factors affecting long-term operational flux”, Water Research, 41, 3868–3879.

Jeong E., Kim H. W., Nam J. Y., Shin H. S., (2010), “Enhancement of bioenergy production and effluent quality by integrating optimized acidification with submerged anaerobic membrane bioreactor”, Bioresouce Technology, 101, 7–12.

Jın L., Say L. O., Ng H. Y., (2013), “Fouling control mechanism by suspended biofilm carries addition in submerged ceramic membrane bioreactors”, Journal of Membrane Science, 427, 250-258.

Jın Y. L., Lee W. N., Lee C. H., Chang I. S, Huang X., (2006), “Swaminathan, T, Effect of DO concentration on biofilm structure and membrane filterability in submerged membrane bioreactor”, Water Research, 40, 2829–2836.

Judd S., Jefferson B., (2003), “Membranes for industrial wastewater recovery and re-use”, 1th edition, Elsevier Advanced Technology.

Judd S., (2006), “The MBR book principles and applications of membrane bioreactors in water and wastewater treatment”, 2th Edition, Elsevier Advanced Technology.

Kang I. J., Lee C. H., Kim K. J., (2003), “Characteristics of microfiltration membranes in a membrane coupled sequencing batch reactor system”, Water Research, 37, 1192- 1197.

Ke O., Junxin L., (2009), “Effect of sludge retention time on sludge characteristics and membrane fouling of membrane bioreactor”, Journal of Environmental Sciences, 21, 1329–1335.

Kellner J., Bozek F., Vecera Z., Kahle V., Dvorak J., Moravcova D., (2011), “High performance liquid chromatography application possibilities to determine explosives”, In: Niola, V., Ng, K., Editors, “Recent researches in chemistry, biology, environment and culture” Montreux, Switzerland.

Kım J., Kim K., Ye H., Lee E., Shin C., McCarty P. L., Bae J., (2011), “Anaerobic fluidised bed membrane bioreactor for wastewater treatment”, Environmental Science Technology., 45, 576–581.

Kocadagıstan E., Topcu N., (2007), “Treatment investigation of the Erzurum city municipal wastewaters with anaerobic membrane bioreactors”, Desalination, 216, 367–376.

Koda S., Kimura T., Kondo T., Mitome H., (2003), “A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system”, Ultrasonics Sonochemistry, 10, 149–156.

Kulkarnı M. A., Chaudhari A. B., (2007), “Microbial remediation of nitro aromatic compounds: an overview”, Journal of Environmental Management, 85, 2, 496-512.

Kuttruff H., (1991), “Ultrasonic fundamentals and applications”, 1th Edition, Elsevier Science, Oxford.

Küce P., (2010), “2,4 Dinitrotoluenin bir Arthrobacter cholophlenolicus suşu ile biyodegradasyonu ve ilgili katabolik genlerin fish tekniği ile belirlenmesi”, Y. Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi,.

Layton D., Mallon B., Mitchell W., Hall L., Fish R., Perry L., Snyder G., Bogen K., Malloch W., Ham C., Dowd P., (1987), “Conventional weapons demilitarization: a health and environmental effects data-base assessment”, Lawrance Livermore National Laboratory, Livermore, CA.

Le-Clech P., Chen V., Fane T. A. G., (2006), “Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment”, Journal of Membrane Science, 284, 17–53.

Le-Clech P., (2010), “Membrane bioreactors and their uses in wastewater treatments”, Applied Microbiology Biotechnology, 88, 1253–60.

Lee W., Jeon J. H., Cho Y., Chung K. Y., Min B. R., (2005), “Behavior of tmp according to membrane pore size”. Proceedings of International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM), 22, Seoul, Korea, 25–28 August

Lee W., Kang S., Shin H., (2003), “Sludge characteristics and their contribution to microfiltration in submerged membrane bioreactors”, Journal of Membrane Science, 216, 217-27.

Lıang S., Liu C., Song L., (2007), “Soluble microbial products in membrane bioreactor operation: behaviors”, characteristics, and fouling potential, Water Research, 41, 95–101.

Lıao B. Q., Kraemer J. T., Bagley D. M., (2006), Anaerobic membrane bioreactors: applications and research directions”, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 36, 489–530.

Lıao B. Q., Xie K., Lin H. J., Bertoldo, D., (2010), Treatment of kraft evaporator condensate using a thermophilic submerged anaerobic membrane bioreactor", Water Science Technology, 61, 2177–2183.

Lın 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, 2373–2379.

Lın H. J., Xie K., Mahendran B., Bagley D. M., Leung K. T., Liss S. N., Liao B. Q., (2009), "Sludge properties and their effects on membrane fouling in submerged anaerobic membrane bioreactors (AnMBRs) ", Water Research, 43, 3827–3837.

Lıpp P., Kreibel K., Meuler S., Bischofd F., Tiehm A., (2009), "Influencing parameters for the operation of an MBR with respect to the removal of persistent organic pollutants", Desalination and Water Treatment, 6, 102-107.

Martın-Garcıa I., Monsalvo V., Pidou M., Le-Clech P., Judd S. J., McAdam A. J., Jefferson B., (2011), "Impact of membrane configuration on fouling in anaerobic membrane bioreactors", Journal of Membrane Science, 382, 41-49.

Mason T. J., Tiehm A., (2001) "Ultrasound in environmental protection", Advances in Sonochemistry , 6, 247-268.

Mason T. J., (2000), "Large scale sonochemical prosessing: aspiration and actuality", Ultrasonics Sonochemistry, 7, 145-149.

Mcadam E., Judd S., Cartmell E., Jefferson B., (2007), "Influence of substrate on fouling in anoxic immersed membrane bioreactors", Water Research, 41, 3859-3867.

Meng F. G., Yang F. L., Shi H. M., Zhang A., (2008), "A comprahensive study on membrane fouling in submerged membrane bioreactors operated under differnt aerotion intensitiens", Journal of Membrane Science, 59, 91-100.

Meng F., Shi B., Yang F., Zhang H., (2007), "Effect of hydraulic retention time on membrane fouling and biomass characteristics in submerged membrane bioreactors", Bioprocess and Biosystems Engineering, 30, 359–367.

Meng F., Zhang H., Yang F., Li Y., Xiao J., Zhang X., (2006), "Effect of filamentous bacteria on membrane fouling in submerged membrane bioreactors", Journal of Membrane Science, 285, 159–165.

Mıller G. R., Garroway A. N., (2001), "A Review of the Crystal Structures of Common Explosives Part I: RDX, HMX, TNT, PETN, and Tetryl", Naval Research Laboratory Washington, 33,2320-2375.

Mın K. N., Ergas S. J., Mermelstein A., (2007), "Impact of dissolved oxygen concentration on membrane filtering resistance and soluble organic matter characteristics in membrane bioreactors", in: Fourth IWA International Membranes Conference, Harrogate, 32-37, UK, 15-17 May.

Morgan–Sagastume F., Allen D. G., (2005), “Activated sludge deflocculation under temperature upshifts from 30° to 45°C”, Water Research, 39, 1061–1074.

Naddeo V., Landi M., Belgiorno V., Napoli R. M. A., (2009), “Wastewater disinfection by combination of ultrasound and ultraviolet irradiation”, Journal of Hazardous Materials, 168, 925-929.

Nagaoka H., Akoh H., (2007), “Decomposition of EPS on the membrane surface and its influence on the fouling mechanism in MBRs, 4th IWA Conference on Membranes for Water and Wastewater Treatment”,150-155, Harrogate, UK, 15-17 May.

Neıs U., (1999), “Ultrasound in environmental engineering”, I. TUHH Reports on Sanitary Engineering, 25, Hamburg, Germany, 24-25 August.

Neıs U., (2000), “Ultrasound in water, wastewater and sludge treatment”, Water, 21, 36-39.

Ouyang K., Liu, J., (2009), “Effect of sludge retention time on sludge characteristics and membrane fouling of membrane bioreactor”, Journal of Environmental Sciences, 21, 1329-1335.

Öztürk E., (2010), “Ultrasonik radyasyon ile su ortamından amonyak azotunun uzaklaştırılması”, Yüksek Lisans tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi.

Padmasırı I. S., Zhang J., Fitch M., Norddahl B., Morgenroth E., Raskin L., (2007), “Methanogenic population dynamics and performance of an anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) treating swine manure under high shear conditions”, Water Research, 41, 134–144.

Petrıer C., Francony, A., (1997), “Ultrasonic waste water treatment: incidence of ultrasonic frequency on the rate of fenol and carbon tetracloride degradation”, Ultrasonic Sonochemistry 4, 295-300.

Petrıer, C., Lamy M. F., Francony A., Benahcene A., David B., Renaudin V., Gondrexon N., (1994), “Sonochemical degradation of phenol in dilute aqueous solutions:comparison of the reaction rates at 20 and 487 kHz”, Journal physical chemistry, 98, 10514-10520.

Radel S., McLoughlin A. J., Gherardini L., Doblhoff-Dier O., Benes E., (2000), “Viability of yeast cells in well controlled propagating and standing ultrasonic plane waves”, Ultrasonics, 38, 633–637.

Reıneke W., Kaschabek S. R., (2001), “Chlorinated hydrocarbon metabolism”, In: John Editors “Encyclopedia of Life Sciences”,1th Edition, Wiley & Sons Ltd.

Rosenberger S., Evenblij H., te Poele S., Wintgens T., Laabs C., (2005), “The importance of liquid phase analyses to understand fouling in membrane assisted

activated sludge processes-six case studies od different European research groups", Journal of Membrane Science, 263, 113-126.

Rosenberger S., Kraume M., (2003), "Filterability of activated sludge in membrane bioreactors", Desalination, 151, 195-200.

Rosenblatt D. H., Burrows E. P., Mitchell W. R., Parmer D. L., (1991), "Organic explosives and related compounds", in The Handbook of Environmental Chemistry, 3, 195-234.

Saddoud A., Ellouze M., Dhouib A., Sayadi S., (2006), "A comparative study on the anaerobic membrane bioreactor performance during the treatment of domestic wastewaters of various origins", Environmental Technology, 27, 991–999.

Saddoud A., Hassairi I., Sayadi S., (2007), "Anaerobic membrane reactor with phase separation for the treatment of cheese whey", Bioresource Technology, 98, 2102–2108.

Sangave P. C., Gogate P. R., Pandit A. B., (2007), "Ultrasound and ozone assisted biological degradation of thermally pretreated and anaerobically pretreated distillery wastewater", Chemosphere, 68, 42-50.

Santos A., Ma W., Judd S. J., (2011), "Membrane bioreactors: two decades of research and implementation", Desalination, 273, 148–154.

Sato M., Itoh H., Fujii T., (2000), "Frequency dependence of H_2O_2 generation from distilled water, Ultrasonics, 38, 312–315.

Scherba, G., Weigal, R. M., O'Brien, W. D., (1991), "Quantitative assessment of the germicidal efficacy of ultrasonic energy", Applied and Environmental Microbiology, 57, 2079-2084.

Schlafer O., Onyeche T., Bormann H., Schroder C., Sievers M., (2002), "Ultrasound stimulation of micro-organisms for enhanced biodegradation", Ultrasonics, 40, 25-29.

Scott, J., Ollis, D., (1995), "Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendation", Environmental Progress, 14 (2), 88–103.

Shıkata M., Tachi I., (1938), "Polarographic studies with the dropping mercury cathode", the electronegativity rules of the reduction of organic compounds, Chemical Communications, 10, 368.

Shın H. S., Kang S. T., (2003), "Characteristics and fates of soluble microbial products in ceramic membrane bioreactor at various sludge retention times", Water Research, 37, 121–127.

Sıngh I., (2009), “Psychotropic drugs in childhood: the case of stimulants”, In: Miller G., Editors, “Pediatric Bioethics, Cambridge University Press”, 1th Edition, Bioethics & Society

Skouterıs G., Hermosilla D., Lopez P., Negro C., Blanco Á., (2012), “Anaerobic membrane bioreactors for wastewater treatment”, Chemical Engineering Journal, 198, 138–148.

Soccol C. R., Prado F. C., Vandenberghe L. P. S., Pandey A., (2003), “General aspects in citric acid production by submerged and solid-state fermentation”, In: Pandey, A., Editors, “Concise encyclopedia of bioresource technology”, Haworth Press.

Sublette K. L., Ganapathy E. V., Schwartz S., (1992), “Degradation of munition wastes by phanerochaete chrysosporium”, Applied Biochemistry and Biotechnology, 34, 709-723.

Suı P., Wen X., Huang X., (2008), “Feasibility of employing ultrasound for on-line membrane fouling control in an anaerobic membrane bioreactor”, Desalination, 219, 203–213.

Sun Y., Wang Y., Huang, X., (2007), “Relationship between sludge settleability and membrane fouling in a membrane bioreactor”, Frontiers of Environmental Science and Engineering in China, 1, 221–225.

Suslıck K. S., (1988) “Ultrasound” its chemical, physical and biological effects, VCH Publishers, 1,129-144.

Suslıck, K. S., (1990), “Sonochemistry”, Science, 247, 1439-1445.

Suslıck K.S., (1989), “The chemical effects of ultrasound”, Scientific American, 260 (2), 80-86.

Sutton P. M., Melcer H., Schraa O. J., Tonga A. P., (2010), “Treating municipal wastewater with the goal of resource recovery”, Water Science Technology, 63, 25–31.

Tardıeu E., Grasmick A., Geaugey V., Manem J., (1999), “Influence of hydrodynamics on fouling velocity in a recirculated mbr for wastewater treatment”, Journal of Membrane Science 156, 131-140.

Tıehm A. (2001), “Combination of ultrasonic and biological pollutant degradation”, in: Mason T.J., Tiehm A., Editors, “Ultrasound in environmental protection”, Advances in Sonochemistry, 6, 25-56.

Tıehm A., Kohnagel I., Neis U., (2000), “Removal of chlorinated pollutants by a combination of ultrasound and biodegradation”, In: 1st World Water Congress of the International Water Association (IWA),777-789, Paris, France, 3-7 July

Tınggang L., Renbi B., Junxin L., (2008), “Distribution and composition of extracellular polymeric substances in membrane-aerated biofilm”, Journal of Biotechnology, 135, 52–77.

Torres A., Hemmelmann A., Vergara C., Jeison D., (2011), “Application of two-phase slug-flow regime to control flux reduction on anaerobic membrane bioreactors treating wastewaters with high suspended solids concentration”, Separation and Purification Technology, 79, 20–25.

Trzcınskı A. P., Stuckey D. C., (2009), “Anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste in a two-stage membrane process”, Water Science Technology, 60, 1965–1978.

Tsuneda S., Aikawa H., Hayashi H., Yuasa A., Hirata A., (2003), “Extracellular polymeric substances responsible for bacterial adhesion onto solid surface”, FEMS Microbiology Letters, 223, 287–292.

Van Aken B., Agathos S.N., (2001), “Biodegradation of nitrosubstituted explosives by white-rot fungi: a mechanistical approach”, Advances in Applied Microbiology, 48, 1–70.

Van Aken B., Yoon J. M., Schnoor J. L., (2004), “Biodegradation of nitro-substituted explosives 2,4,6-trinitrotoluene, hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine, and octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5-tetrazocine by a phytosymbiotic Methylobacterium sp. associated with poplar tissues (Populus deltoides x nigra DN34) ”, Applied Environmental Microbiology, 70, 508-517.

Van Zyl P. J., Wentzel M. C., Ekama G. A., Riedel K. J., (2008), “Design and start-up of a high rate anaerobic membrane bioreactor for the treatment of a low pH, highstrength, dissolved organic wastewater”, Water Science Technology., 57, 291–295.

Vınu R., Madras G., (2008), “Kinetics of sonophotocatalytic degradation of anionic dyes with nano-TiO_2”, Environmental Science Technology, 43, 473-479.

Vyrıdes I., Stuckey D. C., (2009), “Saline sewage treatment using a submerged anaerobic membrane reactor (SAMBR): effects of activated carbon addition and biogassparging time”, Water Research, 43, 933–942.

Wang Z., Ye Z., Zhang M., Bai X., (2010), “Degradation of 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) by immobilized microorganism-biological filter”, Process Biochemistry, 45, 993-1001.

Wanı A. H., Davis J. L., (2005), “RDX biodegradation column study: influence of ubiquitous electron acceptors on anaerobic biotransformation of RDX, Journal Chemical Technology ”, Biotechnology, 78, 1082-1092.

Web 1, 2012, http://yunus.hacettepe.edu.tr/~abilgin/11Heterosiklik.pdf, (Erişim Tarihi: 10/05/2012).

Wıjekoon K. C., Visvanathan C., Abeynayaka A., (2011), “Effect of organic loading rate on VFA production, organic matter removal and microbial activity of a two-stage thermophilic anaerobic membrane bioreactor”, Bioresource Technology, 102, 5353–5360.

Wıldman M. J., Alvarez P. J., (2009), “RDX degradation using an integrated Fe(0)-microbial treatment approach”, Water Science and Technology, 43, 25–33.

Wong K., Xagoraraki I., Wallace J., Bickert W., Srinivasan S., Rose J. B., “Removal of viruses and indicators by anaerobic membrane bioreactor treating animal waste”, Journal Environmental Quality, 38, 1694–1694.

Xıe K., Lin H. J., Mahendran B., Bagley D. M., Leung K. T., Liss S. N., Liao B. Q., (2010), “Performance and fouling characteristics of a submerged anaerobic membrane bioreactor for kraft evaporator condensate treatment”, Environmental Technology, 31, 511–521.

Xu M., Wen X., Yu Z., Li Y., Huang X., (2011), “A hybrid anaerobic membrane bioreactor coupled with on-line ultrasonic equipment for digestion of waste activated sludge”, Bioresource Technology, 102, 5617–5625.

Yamato N., Kimura K., Miyoshi T., Watanabe Y., (2006), “Difference in membrane fouling in membrane bioreactors (MBRs) caused by membrane polymer materials”, Journal of Membrane Science, 280, 911-999.

Yıgıt N.O., Harman I, Civelekoglu G., Koseoglu H., Cicek N., Kitis M., (2008), “Membrane fouling in a pilotscale submerged membrane bioreactor operated under various conditions”, Desalination, 231, 124–132.

Yıldız E., Nuhoglu A., Keskinler B., Akay G., Farizoglu B., (2003), “Water softening in a crossflow membrane reactor”, Desalination, 159, 139-152.

Yıldız E., (1999), “Çapraz akıs mikrofiltrasyon sistemli püskürtme çevrimli (jet loop) reaktörlerde biyolojik arıtım”, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi

Yu Z., Wen X., Xu M., Huang X., (2012), “Characteristics of extracellular polymeric substance and bacterial communities in an anaerobic membrane bioreactor coupled with online ultrasound equipment”, Bioresource technology, 117, 333-340.

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 bioreactor”, Desalination, 207, 153–166.

Zhang J. S., Chuan C. H., Zhou J. T., Fane A. G., (2006), “Effect of sludge retention time on membrane biofouling intensity in a submerged membrane bioreactor, Separation Science and Technology”, 41, 1313–1329.

Zhang X., Wang Z., Wu Z., Lu F., Tong T., Zang, L., (2010), “Formation of dynamic membrane in an anaerobic membrane bioreactor for municipal wastewater treatment”, Chemical Engineering Journal, 165, 175–183.

ÖZGEÇMİŞ

Ender KARA 1990 yılında Kocaeli' nin Gebze ilçesinde evin 2. erkek çocuğu olarak dünyaya geldi. 2007 yılında Karadeniz Teknik üniversitesi Orman Fakültesi Orman Mühendisliği bölümüne başlayarak 2011 yılında mezun oldu. 2009-2010 yıllarında Türkiye'de ilk defa uygulanmaya başlayan "Farabi Değişim Programı" katılarak 1 yıl süreyle İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Orman Mühendisliği Bölümünde Eğitim gördü. 2008 yılında Anadolu Üniversitesi Yönetim Ve Organizasyon Bölümü İnsan Kaynakları Yönetimi Programına başlayarak 2011 yılında mezun oldu. 2012 yılında Anadolu Üniversitesi İşletme Fakültesi İşletme Lisans bölümüne Dikey Geçiş programına Başlayarak 2014 yılında mezun oldu. 2012-2013 yılları arasında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü 'Tübitak, CAYDAG 110Y299 ' projesinde yüksek lisans öğrencisi proje asistanı olarak yer almıştır. 2014 yılında ÇSGB C sınıfı işçi sağlığı ve iş güvenliği uzmanı olmuştur.