

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KÖMÜR KOKLAŞTIRMA ATIK SUYUNUN ANOKSİK-OKSİK
MEMBRAN BİYOREAKTÖR SİSTEMİ İLE ARITIMI

HANDENUR YAŞAR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2020

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KÖMÜR KOKLAŞTIRMA ATIK SUYUNUN
ANOKSİK-OKSİK MEMBRAN BİYOREAKTÖR
SİSTEMİ İLE ARITIMI

HANDENUR YAŞAR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ. DR. ELİF İNCE

GEBZE
2020

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**TREATMENT OF COAL COALIZATION WASTE
WATER WITH ANOXIC-OXIC MEMBRANE
BIOREACTOR SYSTEM**

HANDENUR YAŞAR
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
ASSOC. PROF. DR. ELİF İNCE

GEBZE
2020

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 03/01/2020 tarih ve 2020/02 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 13/01/2020 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Handenur YAŞAR'ın tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Elif İNCE



ÜYE

: Prof. Dr. Mehmet KOBYA



ÜYE

: Doç Dr. Derya Yüksel İMER



ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

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

ÖZET

Demir çelik üretim endüstrisi toksik organik ve inorganik bileşik içeren yüksek debilerde çeşitli endüstriyel atıksular oluşturur. Bunlar arasında koklaştırma atıksuyu en toksik olanıdır ve deşarj edilmeden önce arıtılması gerekmektedir. Koklaştırma atıksuyu yüksek konsantrasyonlarda fenol gibi organik kirletici ve amonyak, tiyosiyanat ve siyanür gibi inorganik kirleticiler içermektedir. Fenol ve serbest siyanür çeşitli biyolojik reaksiyonları özellikle de nitrifikasyonu inhibe ettiğinden koklaştırma atıksuyunun biyolojik arıtımı zordur. Koklaştırma atıksuları, içerdikleri refrakter ile inhibitör ve toksik organiklerden dolayı klasik aktif çamur sistemi ile KOİ ve azot giderimini deşarj standartlarını sağlayacak kadar verimli arıtamamaktadır. Organik kirleticiyi ve azotu gideren pre-denitrifikasyon prosesi (A_2-O) anoksik ve aerobik olmak üzere iki farklı sistemden oluşmaktadır. Anoksik şartlarda, heterotrof denitrifikasyon mikroorganizmaları organik karbonu enerji ve elektron verici olarak kullanarak nitrit ve nitrata azot gazına dönüştürürler. Ayrıca çok toksik olan serbest siyanür de kısmen anaeroblar tarafından degrade edilebilir. Aerobik şartlarda ise ototrofik nitrifikasyon bakterileri amonyağı nitrit veya nitrata dönüştürürken ototrofik tiyosiyanat oksidasyonu yapan bakteriler tiyosiyanatı amonyağa ve sülfata dönüştürürler. Bu ardışık anoksik ve aerobik sistem kömür koklaştırma atıksuyundaki kirleticilerin çoğunu gidermektedir.

Bu çalışmada koklaştırma atıksuyu 50 günlük çamur yaşı ve $35\pm 2^\circ C$ 'de işletilen A_2-O MBR'ye verilmektedir. Anoksik reaktörün etkin çalışma hacmi 8 L ve oksik reaktörün etkin çalışma hacmi 16 L'dir. Oksik reaktörde hollow fiber 0.2 μm gözenek çapına sahip PES membran kullanılmakta ve membran sabit akıda çalıştırılmaktadır. Çıkış suyunda KOİ, BOİ, TKN, TOK, fenol, tiyosiyanat, toplam siyanür analizleri yapılarak sistemin arıtma verimi takip edilmektedir. Reaktör çıkışından alınan örneklerde KOİ %82, siyanür %98, tiyosiyanat %97, fenol >%99, TOK %86, TN %95 ve BOİ'nin tamamen giderildiği gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Koklaştırma, A_2O , Biyolojik Arıtma, Atıksu, Membran Biyoreaktör.

SUMMARY

The iron and steel manufacturing industry produces a variety of industrial wastewater at high flow rates containing toxic organic and inorganic compounds. Of these, coking wastewater is the most toxic and needs to be treated before being discharged. Coking wastewater contains high concentrations of organic pollutants such as phenol and inorganic pollutants such as ammonia, thiocyanate and cyanide. As phenol and free cyanide inhibit various biological reactions, especially nitrification, the biological treatment of coking wastewater is difficult. Coking wastewater cannot be treated efficiently with conventional activated sludge system due to the refractory and inhibitory and toxic organics they contain, in order to meet COD and nitrogen removal and discharge standards. The pre-denitrification process (A₂-O), which removes organic pollutants and nitrogen, consists of two different systems, anoxic and aerobic. In anoxic conditions, heterotrophic denitrification microorganisms convert nitrite and nitrate into nitrogen gas using organic carbon as energy and electron donor. Free cyanide, which is also very toxic, can also be partially degraded by anaerobes. In aerobic conditions, autotrophic nitrification bacteria convert ammonia to nitrite or nitrate, while autotrophic thiocyanate oxidizing bacteria convert thiocyanate to ammonia and sulfate. This sequential anoxic and aerobic system removes most of the pollutants in coal coking wastewater.

In this study, coking wastewater is supplied to the A₂-O MBR operated at 35 ± 2° C for 50 days sludge age. The effective working volume of the anoxic reactor is 8 L and the active working volume of the oxic reactor is 16 L. Oxic reactor uses hollow fiber PES membrane with a pore diameter of 0.2 µm and the membrane is operated at constant flux. COD, BOD, TKN, TOC, phenol, thiocyanate, total cyanide analyzes are performed in the effluent water to monitor the purification efficiency of the system. It was observed that COD 82%, cyanide 98%, thiocyanate 97%, phenol > 99%, TOC 86%, TN 95% and BOD completely removed from the reactor effluent samples.

Key words: Coking, A₂O, Biological Treatment, Wastewater, Membrane Bioreactor.

TEŞEKKÜR

Tüm yüksek lisans eğitimim boyunca, her zaman her konuda gösterdiği desteğiyle hep yanımda olan ve her zaman beni motive eden değerli danışman hocam Doç. Dr. Elif İNCE'ye,

Tez çalışmalarım sırasında yardım ve destekleri için Prof. Dr. Mahir İNCE'ye,
Gücüme güç katan, hayattaki en büyük şansım olarak gördüğüm canım anneme, babama ve kardeşime,

Laboratuvar çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Yasin Abdullah USLU'ya, Nazlı AĞBULUT'a ve Özgü KIRKAYAK'a,

Tezimin gerçekleşmesinde 115Y609 numaralı 'Kömür Koklaştırma Atık Suyunun Gama Işınlaması ve Anoksik-Oksik Membran Biyoreaktör Hibrit Sistemi ile Arıtımı' projesi ile maddi destek sağlayan ve proje asistanı olarak çalışmama imkan veren TÜBİTAK'a,

Sonsuz teşekkürlerimi, sevgilerimi ve saygılarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
TABLolar DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR	2
2.1. Demir-Çelik Sektörü	2
2.2. Kömür Koklaştırma	4
2.2.1. Koklaşma	6
2.2.2. Kok Üretimi	7
2.2.3. Kokun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	8
2.2.4. Koklaştırma Atıksuyu	9
2.2.4.1. Kaynağı ve Kompozisyonu	9
2.2.4.2. Fizikokimyasal Yöntemler ile Arıtma	10
2.2.4.3. Biyolojik Arıtma	15
2.2.4.4. Hibrit Arıtma Prosesleri	21
2.2.4.5. Kok Fabrikaları Atıksuları Deşarj Limitleri ve Canlılar Üzerine Etkileri	31
2.3. Membranlar ve Membran Biyoreaktörler	34
2.3.1. Membran Ayırma Prosesleri	34
2.3.2. Atıksu Arıtımında Membran Prosesler	36
2.3.3. Membran Türleri	41
2.3.4. Membran Konfigürasyonu	42
2.3.5. Membran Biyoreaktörler	44
2.3.5.1. Membran Biyoreaktör Teknolojisi	44
2.3.5.2. Membran Biyoreaktör Konfigürasyonu	45

2.3.5.3. Membran Karakteristiği	46
2.3.5.4. Besleme ve Biyokütle Karakteristiği	49
2.3.5.5. Biyokütle Parametreleri	52
2.3.5.6. Flok Karakteristiği	61
2.3.5.7. İşletme Şartlarının Membran Kirlenmesine Etkisi	62
2.3.6. Membran Biyoreaktörler İçin Membran Seçimi ve Uygulaması	66
3. MATERYAL VE METOT	67
3.1. Anoksik-Oksik Membran Biyoreaktör (A ₂ O-MBR)	67
3.2. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Analizi	69
3.3. Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ) Analizi	70
3.4. Toplam Organik Karbon (TOK) Analizi	71
3.5. Amonyak Analizi	71
3.6. Toplam Kjeldahl Azotu (TKN) Analizi	73
3.7. NO ₂ ⁻ ve NO ₃ ⁻ Analizi	74
3.8. CN ⁻ Analizi	76
3.9. SCN ⁻ Analizi	77
3.10. Toplam CN Analizi	78
3.11. Fenol Analizi	79
3.12. GC/MS/MS'te Organik Madde İçerik Tayini	80
3.12.1. Ekstraksiyon yöntemi	81
3.12.2. GC-MS parametreleri	83
3.12.3. Standartların analizi	84
3.13. EPS ve SMP Analizi	84
3.13.1. Protein Analizi	86
3.13.2. Karbonhidrat Analizi	87
3.14. Partikül Boyut Dağılımı ve Zeta Potansiyeli Ölçümü	88
3.15. Gravimetrik Olarak MLSS ve MLVSS Ölçümü	88
3.16. Göreceli Hidrofobisite	89
3.17. Membran Kirliliğinin Değerlendirilmesi	89
3.18. Membran Tıkanma Modelleri	90
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	93
4.1. Atıksu Karakterizasyonu	93
4.2. A ₂ O-MBR'nin İşletilmesi	97
4.2.1. Membran Biyoreaktörlerdeki EPS ve SMP	118

4.2.2. Filtrasyon Dirençlerinin Değerlendirilmesi	131
4.2.3. Membran Tıkanma Modelleri	134
4.2.4. Organik Yükleme Hızının Arttırılması	138
5. SONUÇLAR VE YORUMLAR	142
KAYNAKLAR	146
ÖZGEÇMİŞ	176
EKLER	177

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Açıklamalar

Kisaltmalar

Ar	: Membran alanı
E ₀	: Standart redoks potansiyeli
J	: Akı
K	: Direnç katsayısı
K	: Model sabiti
L	: Membran kalınlığı
n	: Tıkanma indeksi
R _m	: Membran direnci
V _p	: Süzüntü hacmi
X	: Birim süzüntü başına tutulan katı partikül hacmi
X ₀	: Partiküllerin kapladığı hacim
X _p	: Birim süzüntü başına tutulan katı partikül hacmi
α	: Spesifik kek direnci
σ	: Birim süzüntü başına tıkanan alan
ϑ	: Akış hızı
AC	: Alternatif akım
AÇ	: Aktif çamur
AFB	: Aerobik Akışkan Yataklı Reaktör
AFM	: Atomik kütle mikroskobu
AKM	: Askıda katı madde
AKR	: Ardışık kesikli reaktör
AnAKR	: Anaerobik ardışık kesikli reaktör
AOX	: Adsorbe edilebilir organik halojenler
AS	: Alıkonma süresi
AVR	: Asidifikasyon, buharlaştırma, re-nötralizasyon
BAC	: Biyolojik aktif karbon
BAF	: Biyolojik havalandırmalı filtre
BINP	: Budker Nükleer Fizik Enstitüsü
BNR	: Biyolojik azot giderimi

BOİ	: Biyokimyasal oksijen ihtiyacı
BSA	: Bovin Serum Albumin
CA	: Selüloz Asetat
CSTR	: Tam karışımli sürekli reaktör
CT	: Kapiler tüp
ÇO	: Çözünmüş oksijen
DC	: Doğru akım
EDTA	: Etilen Diamin Tetra Asetik Asit
EPA	: Çevre Koruma Ajansı
EPS	: Hücre dışı polimerik maddeler
F/M	: Besin/mikroorganizma
FAS	: Demir Amonyum Sülfat
FC	: Filtre kartuş
FS	: Levha/Tabaka
GC/MS	: Gaz kromatografisi kütle spektrometresi
HF	: Hollow fiber
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
HRT	: Hidrolik bekletme süresi
IC	: İyon kromatografi
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
LC ₅₀	: Canlıların %50' sini öldürücü konsantrasyon
MAP	: Magnezyum Amonyum Fosfat
MBBR	: Hareketli yataklı biyofilm reaktörü
MBR	: Membran biyoreaktör
MFI	: Modifiye edilmiş kirlilik endeksi
MLSS	: Karışık sıvıda askıda katı madde
MLVSS	: Karışık sıvıda uçucu askıda katı madde
MT	: Multi Tübüler
MTY	: Moleküler tanımlama yöntemi
MWCO	: Moleküler ağırlık engelleme sınırı
NF	: Nanofiltrasyon
OD	: Optik yoğunluk
OLR	: Organik yükleme hızı
ORP	: Oksidasyon redüksiyon potansiyeli

PAH	: Polisiklik aromatik hidrokarbonlar
PC	: Polikarbonat
PE	: Polietilen
PES	: Polietilsülfon
PFS	: Polimerik demir sülfat
PLC	: Programlanabilir mantıksal denetleyici
PP	: Polipropilen
PS	: Polisülfon
PVDF	: Polivinilidinflorid
R	: Rejeksiyon
RO	: Ters osmoz
RSD	: Bağlı standart sapma
SBR	: Seri bağlı kesikli reaktör
SKKY	: Su kirliliği kontrol yönetmeliği
SMP	: Çözünmüş mikrobiyal ürün
SRT	: Çamur bekletme süresi
SVI	: Çamur hacim indeksi
SW	: Spiral-sargı
TC	: Toplam Karbon
TKN	: Toplam kjehldahl azotu
TMP	: Trans Membran basıncı
TN	: Toplam azot
TOK	: Toplam organik karbon
TP	: Toplam fosfor
TÜİK	: Türkiye İstatistik Kurumu
UAKM	: Uçucu askıda katı madde
UASB	: Yukarı akışlı anaerobik çamur yatağı
UBF	: Yukarı akışlı battaniye filtre
UHF	: Ultra yüksek frekans
UV	: Ultraviyole
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
ZVI	: Sıfır değerlikli demir

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Yıllık üretim kapasitesi 50.000 ton ve üzerinde olan demir-çelik tesisleri.	2
2.2: Türkiye imalat sanayinde su kullanımının dağılımı.	3
2.3: Türkiye imalat sanayinde atık üretiminin dağılımı.	4
2.4: Kok fabrikası işletme ve atık su üretiminin basitleştirilmiş şematik akışı.	10
2.5: Tipik bir klasik kok üretim tesisi diyagramı.	10
2.6: Aktif çamur prosesinin şematik diyagramı.	15
2.7: Yarı yumuşak medyanın konfigürasyonu.	16
2.8: Koklaştırma atıksuyunun arıtılması için sabit biyofilm içeren anaerobik-anoksik-oksik sistemin şematik diyagramı.	17
2.9: Batık biyolojik havalandırmalı filtre.	18
2.10: Tipik bir akışkan yataklı reaktör sistemi.	19
2.11: Kok atıksularının arıtıldığı bir biyolojik arıtma tesisi akış diyagramı.	20
2.12: Anaerobik-anoksik-oksik (A1/A2/O) membran biyoreaktör sisteminin şematik diyagramı.	22
2.13: Koagülasyon ünitesi ile entegre edilmiş anaerobik-anoksik-oksik reaktörlerin şematik diyagramı.	24
2.14: Ayırma proseslerine genel bakış.	35
2.15: Klasik ve çapraz akış filtrasyonda akı azalması ve kek kalınlığı değişimi.	37
2.16: Konsantrasyon polarizasyonu ve jel tabaka oluşumu.	39
2.17: $\ln(CB)$ 'nin fonksiyonu olarak limit akılar.	40
2.18: Konfigürasyonlarına göre membrandaki akışın şematik gösterimi.	44
2.19: MBR kirlenmesinde farklı biyokütle fraksiyonları (%) katkısının ilişkisi.	51
2.20: Sabit sıcaklık ve kesme hızında üç farklı aktif çamurun filtrelenebilmesi.	52
2.21: MBR'de membran yüzeyi ve karışık kültürdeki EPS'nin davranışı.	56
3.1: A ₂ O-MBR sisteminin şematik gösterimi.	68
3.2: BOİ deney düzeneği.	70
3.3: TOK kalibrasyon grafiği ve denklemi.	71
3.4: Kjeldahl azot protein tayin cihazı.	73
3.5: TKN ve Amonyak analizinde elde edilen renk dönüşümü.	74
3.6: IC'deki NO ₂ ⁻ kalibrasyon grafiği ve denklemi.	75

3.7: IC'deki NO_3^- kalibrasyon grafiği ve denklemi.	76
3.8: Siyanür için kalibrasyon grafiği ve denklemi.	77
3.9: Tiyosiyanat için kalibrasyon grafiği ve denklemi.	78
3.10: Toplam siyanür analizi için kullanılan kaynatma sistemi.	79
3.11: Fenol için kalibrasyon grafiği ve denklemi.	80
3.12: pH 7-8'de yapılan ekstraksiyon sonucu bulunan organik bileşenler.	82
3.13: pH 12'de yapılan ekstraksiyon sonucu bulunan organik bileşenler.	82
3.14: pH 1-2'de yapılan ekstraksiyon sonucu bulunan organik bileşenler.	82
3.15: EPS ve SMP'nin basit gösterimi.	84
3.16: Hücre dışı polimerik maddeler ve türleri.	85
3.17: Protein kalibrasyon grafiği.	87
3.18: Karbonhidrat kalibrasyon grafiği.	88
3.19: Membran tıkanma mekanizmaları.	91
4.1: Reaktördeki MLSS konsantrasyonun değışimi.	99
4.2: A_2O -MBR çıkış suyundaki KOİ konsantrasyonu.	100
4.3: A_2O -MBR çıkış suyundaki $\text{NH}_3\text{-N}$ konsantrasyonu.	102
4.4: A_2O -MBR çıkış suyundaki TKN konsantrasyonu.	103
4.5: A_2O -MBR çıkış suyundaki nitrit konsantrasyonu.	105
4.6: A_2O -MBR çıkış suyundaki nitrat konsantrasyonu.	106
4.7: A_2O -MBR çıkış suyundaki TN konsantrasyonu.	106
4.8: A_2O -MBR çıkış TOK konsantrasyonu.	109
4.9: A_2O -MBR çıkış CN^- konsantrasyonu.	109
4.10: A_2O -MBR çıkış suyundaki SCN^- konsantrasyonu.	111
4.11: A_2O -MBR çıkış suyundaki toplam CN^- konsantrasyonu.	111
4.12: A_2O -MBR çıkış suyundaki fenol konsantrasyonu.	112
4.13: SRT 50 gün için A_2O -MBR çıkış suyu GC/MS/MS analiz sonucu.	115
4.14: Çamur yaşı 25 gün için partikül boyut dağılımı ölçüm grafikleri.	126
4.15: Farklı çamur yaşlarına ait direnç % değerleri.	132
4.16: A_2O -MBR'deki tıkanma modellerinin değerlendirilmesi.	137
4.17: Farklı organik yükleme hızlarında A_2O -MBR çıkış suyundaki $\text{NH}_3\text{-N}$ konsantrasyon değışimi.	139
4.18: Farklı organik yükleme hızlarında A_2O -MBR çıkış suyundaki KOİ konsantrasyon değışimi.	140

4.19: Farklı organik yükleme hızlarında A ₂ O-MBR çıkış suyundaki TOK konsantrasyonu değişimi.	140
4.20: Farklı organik yükleme hızlarında A ₂ O-MBR çıkış suyundaki SCN ⁻ konsantrasyon değişimi.	141

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Endüstriyel koklaştırma atık suyunun tipik bileşenleri.	9
2.2: Farklı prosedürlerle koklaştırma atıksuyunun arıtılması.	25
2.3: Çeşitli fenolik bileşiklerin sağlığı etkileyecek sınır konsantrasyonları.	33
2.4: Farklı yaşam formları için siyanür toksisitesi.	34
2.5: Membran proseslerin özellikleri.	35
2.6: Membran konfigürasyonları.	44
2.7: Kirlenmenin tanımları.	50
3.1: Amonyak miktarına bağlı olarak alınması önerilen numune hacmi.	72
3.2: Sabit akıda farklı filtrasyon mekanizmaları için model denklemleri.	91
4.1: Koklaştırma atıksuyu karakterizasyonu.	93
4.2: Koklaştırma atıksuyu organik madde karakterizasyonu.	94
4.3: Kararlı halde sistemlerdeki çıkış suyu kirleticisi konsantrasyonları.	113
4.4: Farklı çamur yaşlarında reaktörlere ait EPS ve SMP konsantrasyonları.	121
4.5: Farklı çamur yaşlarına ait EPS ve SMP'deki P/C oranları.	122
4.6: Farklı çamur yaşlarına ait partikül boyutu, partiküllerin zeta potansiyeli ve göreceli hidrofobisitesi.	127
4.7: Farklı çamur yaşlarına ait MLSS ve MLVSS analiz sonuçları.	129
4.8: Farklı çamur yaşlarında hesaplanan dirençler.	132
4.9: Uygun modeller için elde edilen sabitler ve korelasyon katsayı değerleri.	138

1. GİRİŞ

Hızlı nüfus artışı sebebiyle, pek çok endüstride olduğu gibi demir çelik endüstrisine olan ihtiyaç ve talep de aynı oranda arttığı için bu endüstri hızla gelişmektedir. Entegre Demir Çelik endüstrisi bünyesinde yer alan Kok Üretim Tesisleri, bu endüstriye daha yüksek kalorili koklaşmış kömür üretmek ve kok üretimi sonucunda yan ürünleri elde etmek amacıyla kurulmaktadır. Kok tesislerinde elde edilen ürünlerin başlıcaları; kok, amonyum sülfat, pres naftalin, katran boya, karbol yağı, ham benzol, hafif yağ ve ham katran gibi ticari ürünlerdir [Özyonar, 2012].

2008 verilerine göre ülkemizde imalat sanayinde yıllık yaklaşık 12,5 milyon ton atık oluşmuştur. Ana metal sanayi yaklaşık 7 ton/yıl (%56) ile ilk sırada yer almakla kalmamış kendisine en yakın olan gıda ve içecek sektörünün 5 katından daha fazla atık üretmiştir. 1000 tonluk kok üretiminde yaklaşık 4000 m³ temiz su tüketilmekte ve bu süreç sonunda 1000 m³'den fazla tehlikeli atıksu çıkışı olmaktadır. Sıcak kok kütlelerinin söndürülmesi, amonyak sıyrılması, kok fırını gazlarının soğutulması ve yıkanması veya kok endüstrisinin yan ürünlerinin işlenmesi ve saflaştırılması sebebiyle yüksek miktarlarda temiz suya ihtiyaç vardır ve sonuç olarak kömür türüne ve kok fırınlarındaki işletme koşullarına bağlı olarak farklı oranlarda siyanür, tiyosiyanat, fenol, yağ ve gres konsantrasyonu içeren kirleticiler oluşmaktadır [Staib and Lant, 2007]. Hem yüzey suyu hem de yeraltı suyu, nehre ve alçak bölgelere gerçekleştirilen atıksu deşarjı ile kirletilmektedir [Ghose and Roy, 1996]. Özellikle, fenolik bileşikler, sudaki yüksek çözünürlüklerinden ötürü farklı sulu ortamlarda kolayca yer değiştirebilir ve yüksek çözünürlüklerinden dolayı yeraltı suyunu kirletebilirler [Chang et al., 1995].

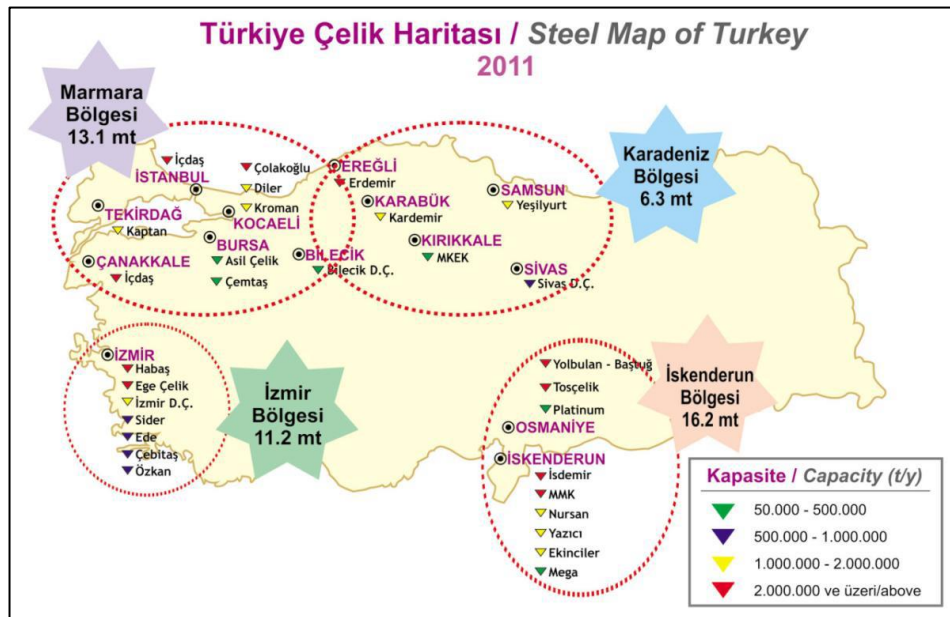
A₂O sistemi atıksu arıtımında en yaygın kullanılan sistemlerden biridir. Membran teknolojisi ise günümüzde popülaritesi hızla artmakta ve verimliliği gelişmektedir. Ekonomik, alan ihtiyacını azaltması gibi pek çok avantajları vardır. Bu tez kapsamında arıtılması zor bir atıksu olan koklaştırma endüstrisi atıksuyunun A₂O-Membran biyoreaktörle arıtımı denenmiş ve sonuçlar raporlanmıştır.

2. LİTERATÜR

2.1. Demir-Çelik Sektörü

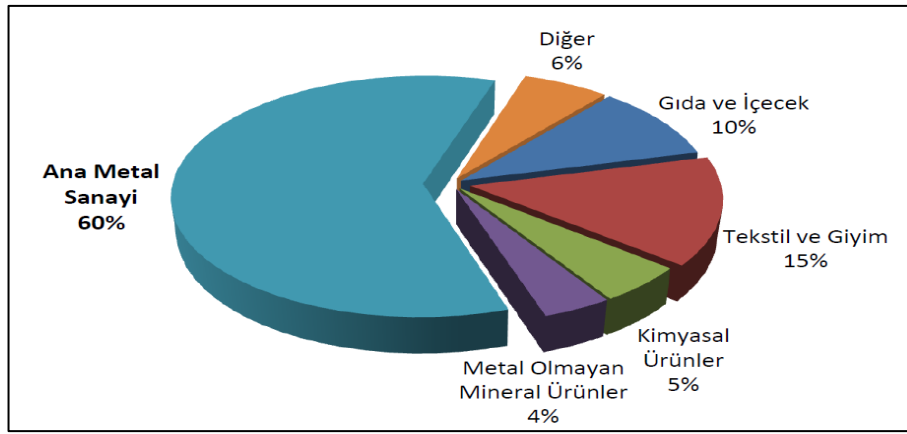
Türkiye, dünyadaki 66 çelik üreten ülke arasında 10. sırada, Avrupa'daki çelik üreticileri arasında ise Almanya'dan sonra 2. sırada yer almaktadır. Bu sıralamalar, Türkiye'nin demir çelik üretiminde belli bir seviyeye geldiğini göstermesi açısından büyük önem taşımaktadır. Türk demir-çelik sektörü, son yıllarda %87 oranında büyüme ile Çin'den sonra üretimini en fazla arttıran ülke konumunu elde etmiş, Çin hariç toplam dünya üretimindeki büyümenin 6 misli daha yüksek bir performans sergilemiştir [TTGV, 2012].

Ülkemizde ham çelikten nihai mamul üreten üreticiler Marmara, Ege, Akdeniz, Karadeniz ve İç Anadolu bölgesinde faaliyet göstermekte olup, üreticilerin çoğunluğu Marmara, Ege, Akdeniz sahil şeridinde yer almaktadır. Demir çelik sektöründe yaklaşık 150'ye yakın firma faaliyet göstermektedir. Bunların içerisinde kapasiteleri 50.000 ton ile 3.500.000 ton arasında değişen Elektrik Ark Ocaklı tesisler ile toplam kapasiteleri 8.500.000 ton olan entegre tesisler bulunmaktadır (Şekil 2.1). Diğer tesisler ise sadece haddehane hüviyetinde olup, dışarıdan satın almış oldukları kütükten profil, filmaşın, nervüllu ve yuvarlak inşaat demiri üreten tesislerdir [TTGV, 2012], [TOBB, 2016].



Şekil 2.1: Yıllık üretim kapasitesi 50.000 ton ve üzerinde olan demir-çelik tesisleri.

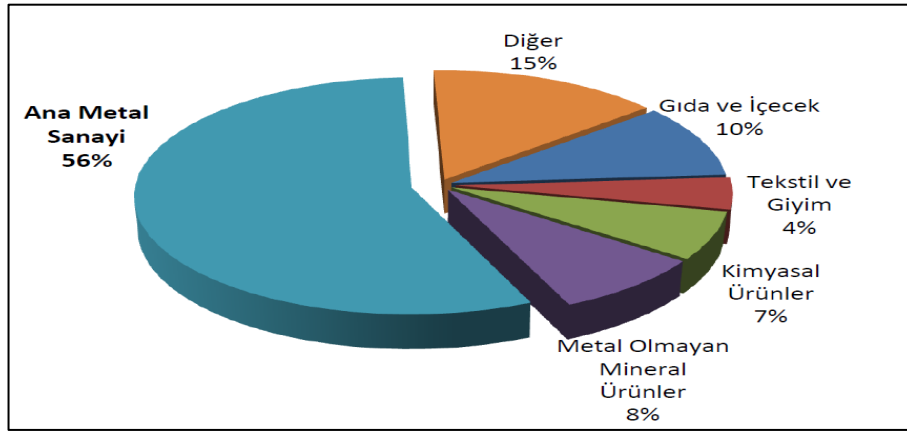
Türkiye imalat sanayi içerisinde bu derece yüksek üretim kapasiteleri ile ön plana çıkan demir-çelik sektörü bu durumun doğal bir sonucu olarak önemli oranda da doğal kaynak tüketimine ve atık oluşumuna neden olmaktadır. Bu durumun yansımaları Türkiye imalat sektörü kaynaklı su tüketim ve atık üretim verilerinde görmek mümkündür. Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) tarafından yayınlanan 2008 verilerine göre ülkemizde imalat sanayinde kullanılan toplam su miktarı 1,3 milyar m³/yıl seviyelerindedir. Yıllık 787.878 milyon m³ (%60) ile demir-çelik sektörünün ağırlıklı olarak temsil edildiği ana metal sanayii en fazla su tüketiminin gerçekleştiği sektör konumundadır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2: Türkiye imalat sanayinde su kullanımının dağılımı.

Öte yandan ülkemizde endüstriyel atık üretimi ile ilgili veriler değerlendirildiğinde de demir-çelik sektörü ön plana çıkmaktadır. 2008 verilerine göre ülkemizde imalat sanayinde yıllık yaklaşık 12,5 milyon ton atık oluşmuştur. Ana metal sanayi 6.998.414 ton/yıl (%56) ile ilk sırada yer almakla kalmamış kendisine en yakın olan gıda ve içecek sektörünün 5 katından daha fazla atık üretmiştir (Şekil 2.3). Ana metal sanayi içerisinde başı çeken demir-çelik sektörünün en önemli atığı olan cürufun yaklaşık yarısını oluşturan yüksek fırın cürufu klinker üretiminde kullanılmak üzere çimento fabrikalarına verilebilmektedir. Geriye kalan 3 milyon ton civarındaki çelikhane cürufu ise henüz ekonomiye kazandırılmamaktadır. 2009 verilerine göre ülkemizde demir-çelik üretiminden kaynaklanan ve büyük oranda elektrikli ark ocağına sahip tesislerden çıkan bu 3 milyon ton civarındaki cürufun yaklaşık %87'si tesislerde bekletilmekte, %12'si düzenli depolanmakta ve yalnızca %1'i geri kazanılabilmektedir [Recycling Industry, 2011]. Avrupa Birliğinde ise durum oldukça farklıdır. Avrupa Cüruf Birliği (Euroslag) tarafından 2008 tarafında yayınlanan bir

çalışmaya göre Avrupa’da yüksek fırın cürufu dışında kalan ve elektrikli ark ocağı cüruflarını da içeren toplam çelik cürufu (steel slag) üretimi 21,4 milyon civarındadır. Ülkemizde olduğu gibi büyük bir çoğunluğu çimento hammaddesi olarak kullanılan yüksek fırın cüruflarının aksine geri kalan çelik cüruflarının kullanım alanları daha çeşitlidir. Avrupa’da çelik cüruflarının yaklaşık %55’i yol yapımında, %12’si metalurjik proseslerde kullanılırken %26’sı hidrolik mühendislik ve gübre üretimini de içeren çeşitli alanlarda kullanılmaktadır ve yalnızca geriye kalan %7’lik bölüm düzenli depolama alanlarında bertaraf edilmektedir.



Şekil 2.3: Türkiye imalat sanayinde atık üretiminin dağılımı.

2.2. Kömür Koklaştırma

Doğal olarak bulunan kömür, tüm dünyadaki çelik üretim tesislerinde yüksek fırınlarda metalurjik kok haline dönüştürülür. Gelişmekte olan dünyada hızlı kentleşme ile çelik talebi artmakta ve böylece artan metalurjik kok ihtiyacını karşılamak için milyonlarca tonluk kok üretilmektedir. Kok kömürü başlıca dökümhanelerde ve evsel amaçlar için kullanılmaktadır. Kömür karbonizasyonu ile başta gaz olmak üzere benzen, toluen, antrasen, naftalin ve kömür katranı gibi pek çok sentetik boyanın, uyuşturucu maddenin ve patlayıcı maddenin üretiminde kullanılan diğer yan ürünleri üretilmektedir [Bone, 1980], [Ghose, 1994].

1000 tonluk kok üretiminde yaklaşık 4000 m³ temiz su tüketilmekte ve bu süreç sonunda 1000 m³’den fazla tehlikeli atıksu çıkışı olmaktadır. Sıcak kok kütlelerinin söndürülmesi, amonyak yıkanması, kok fırını gazlarının soğutulması ve yıkanması ile kok endüstrisinin yan ürünlerinin işlenmesi ve saflaştırılması yüksek miktarda temiz su tüketir ve sonuç olarak kömür türüne ve kok fırınlarındaki işletme koşullarına bağlı

olarak farklı oranlarda siyanür, tiyosiyanat, fenol, yağ ve gres konsantrasyonu içeren kirleticiler oluşmaktadır [Minhalma and Pinho, 2002], [Papadimitriou et al., 2006], [Vázquez et al., 2006a], [Staib and Lant, 2007], [Kim et al., 2007]. Atıksuyla kok kütlesinin söndürülmesi, kanserojen organik bileşikler, siyanür ve amonyanın havaya emisyonuna neden olur ve ciddi hava kirliliğine neden olarak kirleticileri kısmen sudan havaya taşımaktadır. Hem yüzey suyu hem de yeraltı suyu, nehre ve alçak bölgelere gerçekleştirilen atıksu deşarjı ile kirlenmektedir [Ghose and Roy, 1996]. Özellikle, fenolik bileşikler, sudaki yüksek çözünürlüklerinden ötürü farklı sulu ortamlarda kolayca yer değiştirebilir ve yüksek çözünürlüklerinden dolayı yeraltı suyunu kirlitebilirler [Chang et al., 1995].

Endüstriyel atıksular uzun zamandır biyolojik yöntemlerle arıtılmaktadır. Birçok çalışmada [Fang et al., 1993], [Gupta and Sharma, 1996], [Ballinger et al., 1998], [González et al., 2001b], [Hirata et al., 2001], biyolojik arıtmanın organik kirleticileri atıksudan düşük maliyetle giderilebileceği gösterilmiştir [Ballinger et al., 1998], [González et al., 2001b], [Hirata et al., 2001]. Bununla birlikte, biyolojik bozunmanın çok yavaş olması nedeniyle uzun bekletme süreleri gereklidir. Biyolojik nitrifikasyon işlemi sırasında amonyak oksitleyen ototrofik bakteri ve diğer heterotrofik oksitleyici bakteriler normalde fenol, siyanür ve yüksek amonyak konsantrasyonu gibi toksik bileşiklerin atıksuda bulunmasına duyarlıdır.

Buharlı sıyırma, çöktürme, havalandırma, kimyasal koagülasyon, çamur konsantrasyonu ve bazen farklı koşullardaki (anaerobik, anoksik ve aerobik) seyreltme gibi biyolojik arıtmanın çevre koşullarına olan olumsuz etkilerini en aza indirgeyen ön işlemler birçok çalışmada denenmiştir [Chakraborty and Veeramani, 2002], [Chakraborty and Veeramani, 2005], [Chakraborty and Veeramani, 2006]. Fenol, siyanür (CN^-), tiyosiyanat (SCN^-) ve amonyak azotu (NH_4^+-N) için ayrı biyolojik bozunma yöntemleri bilinmekle birlikte tüm bu bileşiklerin farklı kombinasyonlarını içeren atıksuyun başarılı bir şekilde işlenmesi çok zor olmaktadır. Bunlardan siyanür en zorlu toksik maddelerden biridir.

Koklaşabilir atık suda bulunan bileşikler INCO prosesi (Uluslararası Nikel Şirketinin SO_2 /hava içeren süreci), Caro asit yöntemi, ozonlama, elektrolitik oksidasyon, iyon değişimi, AVR (asitleştirme, buharlaşma ve yeniden nötralizasyon) prosesi, ters osmoz, aktif karbon adsorpsiyonu, biyolojik arıtma, fotokatalitik ve katalitik oksidasyon gibi siyanür giderme işlemlerine ayrılmış birçok yeni proses ve

metodun geliştirilmesinde etkilidir [Young and Jordan, 1995], [Banerjee, 1996], [Pak and Chang, 1997], [Gallerani and Drake, 1998], [Desai and Ramakrishna, 1998], [Sexsena et al., 2001], [Akcil, 2003], [Dash et al., 2008].

Membran filtrasyonu, kömür esaslı elektrik santrallerinden ve çelik endüstrilerinden gelen atıksulardaki biyolojik arıtmanın alternatifi olabilir. Son yıllarda az sayıda çalışma [Zhang et al., 1998], [Wilf and Alt, 2000], siyanür, fenol, amonyak ve askıda katı maddeler gibi atıksudaki kirleticilerin etkin bir şekilde giderilebileceğini göstermektedir. Bununla birlikte, ters osmoz membranların kısıtlamaları vardır: yüksek membran basıncına, yüksek membran maliyeti, bakım maliyeti ve atıksuyu kapsamlı ön işleme tabi tutmak gerekebilir. Son zamanlarda, yeni nesil düşük basınçlı nanofiltrasyon (NF) membranları geliştirilmiş ve düşük moleküllü inorganik bileşiklerin ayrılması için çalışılmıştır [Pal and Kumar, 2014].

Atıksu, kullanılmış bir kaynaktır ve başka amaçlarla yeniden kullanılabilir ya da amaca uygun şekilde yönetilmesi yoluyla geri dönüştürülebilir. Artan nüfus, sanayileşme ve kentleşme ile birlikte kişi başına düşen temiz su miktarında kademeli bir düşüş göz önüne alındığında, atıksu yönetimi yaklaşımı kesinlikle gereklidir. Yeni yaklaşımlar, sürdürülebilir arıtma teknikleri geliştirmeye yönelik olmalıdır ve atık hacmindeki azalma ile atık toksisitesindeki azalmayla ilişkili olarak geri dönüşüm, kaynak geri kazanımı ve yeniden kullanım kavramlarını da içermelidir. Atık maddeye katma değer, ekonomik geçerliliği artıracaktır. Bu çalışmada böyle sürdürülebilir bir arıtma stratejisinin geliştirilmesini teşvik etmek amacıyla mevcut teknolojileri eleştirel olarak gözden geçirmektedir.

2.2.1. Koklaşma

Karbonizasyon, inert bir ortamda, yan ürün olarak sıvı ve gaz ürünler elde edilirken, karbon içerikli katı yakıt üretilmesi amacı ile organik maddelerin parçalanması prosesidir. Kok haricindeki diğer ürünler kömür kimyasalları veya yan ürünler olarak adlandırılır [Austin et al., 1985].

Yüksek sıcaklıkta kompleks kömür molekülü kapalı ve havasız bir ortamda ısıtılırsa kömür molekülü parçalanır. Böylece oluşan uçucu maddeler kömür bünyesinden çıktıktan sonra ortamda kalan sert, gözenekli, sünger yapılı karbon yüzdesi fazla yapıya kok, bu işleme de koklaşma denir.

Karbonizasyon, yıllardır, yüksek ve orta uçuculu bitümlü kömürlere metalurjik kok üretimi için uygulanmaktadır. Linyitler kısmen kullanılırken, antrasit ve alt bitümlü kömürler ticari amaçlı olarak karbonizasyonda kullanılmazlar [Rhodes, 1945]. Piroliz sırasında, kömür moleküllerinin parçalanması derece derece olur. Kömür moleküllerinden kopan ilk ürünler, ortamın devamlı sıcak olmasından dolayı çeşitli reaksiyonların etkisinde yan ürünleri meydana getirirler. Kömür karbonizasyonunda karşılaşılan ilk problem koklaşma özelliğine sahip bir kömürün seçimidir. Pişme esnasında kömür yumuşar ve bundan çok veya az sert bir kütle haline geçerse, bu kömür koklaşabilen bir kömür olarak sınıflandırılır. Pişme esnasında kömür dağılma yapar veya dayanıklılığı zayıf bir kütle meydana getirirse, kömür koklaşmayan kömür olarak sınıflandırılır. Bununla beraber koklaşabilen kömür olarak sınıflandırılan her kömür iyi kalite kok vermeyebilir. Arzulanan bütün koklaşma özelliklerine sahip bir kömürü hemen hemen mümkün değildir. Bu sebeple iki veya daha fazla bitümlü kömürden hazırlanan harmanı koklaşmaya tabi tutmak usul haline gelmiştir.

2.2.2. Kok Üretimi

Entegre demir ve çelik fabrikalarında kok fabrikasının ana görevi yüksek fırının kok ihtiyacını karşılamaktır. Kok, yüksek fırın operasyonu ve sıcak maden kalitesine etki etme açısından yüksek fırına beslenen en önemli ham maddedir. Kok, yüksek fırın toplam hacminin %55'ini reaksiyon bölgesinin ise %75'ini oluşturmaktadır. Koklaştırma prosesi, havasız ortamda yüksek sıcaklıkta (1100 °C) kömürün karbonizasyonunu içerir. Kok fırınları, silika tuğlalarla yapılmış dar ve uzun kamaralardır.

Kamaralara doldurulan maden kömürü kamaraların iki tarafında bulunan yanma kamaralarında yanan gazın (kok gazı, yüksek fırın gazı veya zenginleştirilmiş gaz olarak adlandırılan kok gazı ve yüksek fırın gazı karışımı) verdiği ısı ile koklaşır. Bir kok bataryası 10-100 kamaradan yapılmış olabilir. Kok fırınları değişik kapasitede olabilirler. Her bir kamara 10-35 ton kömür alabilir. Kömür kamaralara şarj edilmeden önce bir seri işlemten geçer. Kok fabrikasının bir parçası olan kömür hazırlama tesisi kömürlerin alınması, depolanması, oranlanması, kırılması, karıştırılması ve kok bataryalarına gönderilmesi işlemlerini yapar. Kok fırınlarına şarj edilecek kömürün %85-90'ı 0-3 mm çaplı olacak şekilde hazırlanması için kömür hazırlama tesisi tarafından kırılır ve harmanlanır. Bataryalar kömür şarj arabaları tarafından şarj edilir.

Kömürün kamara içerisindeki sıcaklığı yavaş yavaş yükselir. 14-36 saat sonra kömür tamamen koklaşır. Bu süre boyunca uçucu bileşikler kömürün bünyesinden ayrılır. Bu fırından çıkan uçucu bileşikler daha sonra arıtmak üzere yan ürünler fabrikasına gönderilir. Fırın içerisindeki geride kalan katı karbon yapı koktur.

2.2.3. Kokun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Yüksek kalitede kok dar sınırlar içerisinde değişen fiziksel ve kimyasal özelliklerin bir tarifi olarak karakterize edilir. Kok özelliklerini iki grup olarak fiziksel ve kimyasal özellikler şeklinde gruplandırabiliriz. Fiziksel özellikler; kokun mukavemeti, stabilitesi, sıcak mukavemet (CSR-reaksiyondan sonra kok mukavemeti) ve kok reaktivite indeks (CRI) değeri en önemli parametrelerdir. Kokun reaktivitesi; kok içerisindeki karbonun, hava, karbondioksit, oksijen ve buhar gibi tipik oksitleyici gazlarla reaksiyona girme hızı olarak tanımlanır.

Belli gaz akışı ve sıcaklık şartları, CO₂ gazı ile reaksiyona giren karbonun, karbonmonoksit dönüşme oranını belirtir. Kok reaktivitesinin artışı, yüksek fırında kokun fazla tüketilmesine, böylelikle tüketim hızının artmasına ve dolayısıyla yüksek fırın performansının düşmesine yol açar. Reaktivite ölçümleri küçük kok parçaları kullanılarak ideal şartlarda gerçekleştirilmektedir. Pratikte ise karbon tüketim hızı aynı zamanda kokun yapısal mukavemetinin de bir göstergesidir. Yüksek fırındaki reaksiyonlar esnasında kokun oksitleyici gazlarla gireceği reaksiyonların hızlı olması, mukavemet kaybının da hızlı olması anlamına gelmektedir. Mukavemet kaybının hızlanması kokun çok çabuk parçalanmasına yol açacağından, yüksek fırında geçirgenlik ve performansı azalacaktır. Karbondioksit (CO₂) ile çok fazla derecede reaksiyona giren koklar, yüksek fırın üst seviyelerinde kırılıp ergidikleri için tüyer (turbo körüklerden gelip sobalarda ısınan yaklaşık 400-4.500 m³/dk 1.100-1.200°C sıcaklıktaki havanın yüksek fırına giriş yaptığı nozul) seviyesinde ve diğer malzemeyi ısıtıp eritmeleri gereken seviyede, özelliğini kaybettiğinden kok tüketim hızı artmaktadır. Stabilitate; oda sıcaklığında kokun kırılmaya karşı dayanım kabiliyetini ölçer ve yüksek fırının üst bölgelerindeki kokun davranışını yansıtır. CSR testinin amacı, kokun CO₂ ile reaksiyonu sonucunda uğradığı ağırlık kaybını % olarak ifadesidir.

En önemli kimyasal özellikler; nem, bağlı karbon, kül, sülfür, fosfor ve alkalilerdir. Bağlı karbon, kokun yakıt kısmıdır. Bağlı karbon ne kadar yüksek olursa, kokun termal değeri de o kadar yüksek olur. Nem, kül, fosfor, alkali gibi öteki komponentler, yüksek fırın operasyonu, sıcak maden kalitesi ve refrakter hattındaki enerji gereksinimlerine olumsuz etki yaptıklarından dolayı arzu edilmezler.

2.2.4. Koklaştırma Atıksuyu

2.2.4.1. Kaynağı ve Kompozisyonu

Kömürün anaerobik olarak karbonize edilmesi ile kok üretilirken büyük miktarda gaz üretilir. Bu gaz, yoğunlaştırılabilir, aşındırıcı veya ekonomik açıdan değerli bileşenleri ayrıldıktan sonra temiz bir yakıt gazı üretmek için yan ürün fabrikasında arıtılır. Kömür kimyasalları genel olarak oldukça ekonomik değere sahiptir. Kok gazının yikanması sırasında oluşan koklaştırma atıksuyunda amonyak, fenol, siyanür ve sülfür gibi önemli kimyasal ve tehlikeli kirleticiler bulunurken, yağ, gres ve katran gibi malzemeler havadaki oksijeni engelleyen çözünmeyen bir tabaka oluşturmaktadır. Tablo 2.1, farklı ülkelerdeki kok fabrikasından üretilen koklaştırma atıksuyunun bileşenlerini vermektedir.

Tablo 2.1: Endüstriyel koklaştırma atık suyunun tipik bileşenleri.

Kirletici	Avusturalya	Almanya	Çin	İspanya	Hindistan
BOİ	450–720	1600–2600	200–380	500–1000	64–94
KOİ	1800–2200	4000–6500	630–860	800–1900	525–81
AKM	40–50	2–10	–	25–50	–
TKN	200–270	50–150	220–280	200–1100	336–562
TP	>1	>1	–	>1	–
Fenoller	60–330	400–1200	50–80	110–375	82–123
CN ⁻	70–95	4–15	–	15–40	8,2–21
SCN ⁻	180–200	200–500		130–375	–
BOİ: Biyokimyasal oksijen ihtiyacı; KOİ: kimyasal oksijen ihtiyacı; AKM: askıda katı madde; TKN: toplam kjehldahl azotu; TP: toplam fosfor					

Kok fabrikasının, proses atıksu kaynaklarını belirleyen basit akış tablosu Şekil 2.4'te gösterilmektedir. Şekil 2.5, kömür, kireç, nitrik asit ve kok gibi içeriği olan giriş akımları ile katran, sülfürik asit, benzol, gübre ve amonyaklı sıvı gibi içeriğe sahip çıkış akım ürünlerini göstermektedir [Pal and Kumar, 2014].

2.2.4.2.1. Çöktürme/Yüzdürme

Koklaştırma atıksuyunda bulunan askıda katı maddeler arasında başlıca kok parçacıkları, yağ ve gres bulunmaktadır. Çökeltme tankları toplam askıda katı maddelerin ayrılması için kullanılır. Ancak, çökeltme sürecinin başarısızlığından dolayı, atıksu ile birlikte çok miktarda kok parçaları bulunur ve koklaştırma atıksuyunun biyolojik olarak işlenmesi sırasında sorun yaratır. Boşaltma noktasında, nehir suyunun rengi, atıksuların düzgün bir şekilde arıtılmamış olması sonucu içeriğinde bulunan kok parçacıkları ve yağ ve gres nedeniyle siyah renkte olur. İkincil sedimentasyon tankında kireç bulamacının eklenmesiyle koklaştırma fabrikası atıkları için fizikokimyasal bir yöntem önerilmiştir ama etkili amonyak giderme, sentetik zeolit kolonları ile sağlanabilir [Ghose, 2002].

2.2.4.2.2. Adsorpsiyon

Tehlikeli bileşenlerin koklaştırma atıksuyundan uzaklaştırılmasında, farklı adsorbanlar (aktif karbonun dominant olduğu) kullanarak adsorpsiyon işlemi birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir [Marr and Koucar, 1993], [Ahmaruzzaman and Sharma, 2005], [Zhang et al., 2010a], [Moussavi and Khosravi, 2010]. Çoğunlukla bu çalışmalarda, kirleticilerin bazılarının kesikli işletmede %90-95 oranında giderildiğini bildirmiştir. Bununla birlikte, entegre bir arıtma tesisinde bütün kirleticilerin kontrol edilebildiği herhangi bir çalışma rapor edilmemiştir. Adsorpsiyon esaslı prosesleri pahalıya mal olan adsorpsiyon yatağı materyalinin sık sık değiştirilmesini/yenilenmesini gerektirir.

2.2.4.2.3. Islak Hava Oksidasyonu

Islak hava oksidasyonu, birçok çalışmada [Kang and Hwang, 2000], [Oshima et al., 2001], [Kritzer and Dinjus, 2001], [Marrone et al., 2004], [Du et al., 2010], organik kirleticilerin, azaltılmış kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) formunda giderilmesinde etkili olduğu gösterilmiştir. Bu yöntemle %90'ın üstünde bir giderim bildirilmiştir. Benzer şekilde süperkritik ıslak hava oksidasyonu da vardır. Bununla birlikte, böyle bir işlemin asıl problemi, genellikle tuz çökeltmesidir ve buna bağlı tıkanmalardır. Yeni bir tuz ayırıcı tasarım kullanılarak bu sorunun üstesinden gelmeye çalışılmıştır

[Du et al., 2010]. Bu işlemin bir diğer kritik sorunu ise fenol ve diğer bileşiklerin varlığı sonucu amonyak parçalanmasının engellenmesidir. Karmaşık reaktör tasarımı ve işletme genellikle başarısızlığa neden olur.

2.2.4.2.4. Kimyasal Oksidasyon

Kimyasal oksidasyon çoğunlukla tüm organik bileşiklerle hızlı ve seçici olmayan şekilde reaksiyon verebilen hidroksil radikalleriyle gerçekleştirilebilir [Jiang et al., 2011]. Fenton reaktifi (H_2O_2 ve $FeSO_4 \cdot 7H_2O$) ile yapılan kimyasal oksidasyon ile kalıcı organik kirleticilerin ve kompleks siyanür bileşiklerinin parçalanması sağlanabilir [Robinson et al., 2001], [Park et al., 2008a]. Fenton reaktifi ile oksidasyon sırasında atıksuyun pH'sını ayarlanması ve deşarj öncesi pH ayarlaması ve büyük çamur atma problemine neden olmaktadır [Chen et al., 2009].

2.2.4.2.5. Koagülasyon ve Çöktürme

Koagülasyon ve çöktürme genellikle adsorbe edilebilir organik halojenleri (AOX), toplam organik karbonu (TOK) ve renklendirici maddeleri gidermek için kullanılır, böylece biyolojik arıtma daha efektif olmaktadır.

Koklaştırma atıksuyunun arıtılması için nispeten ucuz ve kullanımı kolay, sıfır değerlikli demir prosesini ve koagülasyonu kullanılmıştır [Lai et al., 2007]. Mangan (oksidasyon) ve magnezyum (çökelti) cevheri kullanılarak, fenol, KOİ ve amonyak oranları sırasıyla %99,2, %69,5 ve %98'e olacak şekilde koklaştırma atıksuyunun arıtımı gerçekleştirilebilir [Li and Zhao, 2001], [Arslan and Balcioglu, 2001].

2.2.4.2.6. Ozonlama

Ozon, yüksek oksidasyon kabiliyetine sahiptir ve renkleri gidermek ve petrokimya, kok atıksu, tekstil, deri bronzlaştırma ve kağıt ve kağıt hamuru endüstrisi gibi çeşitli endüstrilerden üretilen kimyasal oksijen ihtiyacını (KOİ), toplam organik karbon (TOK) [Soto et al., 1995], [Wang et al., 2003], CN^- , SCN^- [Karageorgos et al., 2006] ve fenolik bileşikleri [Chang et al., 2008] gidermek için su ve atıksu arıtımında başarıyla uygulanmıştır. Kabarcıklı kolon reaktöründe nötr koşullar altında 60 dakika ozonlama sonrasında sırasıyla renk, TOK, biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ), SCN^-

ve CN için %70, 45, 88, 99 ve 97'lik giderim verimi elde edilmiştir [Chang et al., 2008]. Yüksek ozon üretimi maliyeti ve potasyum iyodür gibi kimyasalların gereksinimi çoğu zaman işlemi ekonomik açıdan dezavantajlı hale getirmektedir.

2.2.4.2.7. Elektrokimyasal Oksidasyon

Elektrokimyasal oksidasyon, geleneksel biyolojik arıtma proseslerinden sonra deşarj standartlarını karşılamak için biyolojik refrakter ve toksik bileşiklerin giderilmesi için çevre dostu ve umut verici bir teknolojidir [Mollah et al., 2001], [Mollah et al., 2004]. Fenol [Feng and Li, 2003], klorofenoller [Rodgers et al., 1999], nitrofenoller [Canizares et al., 2004], boyalar [Chen et al., 2003], yüzey aktif maddeler [Panizza and Cerisola, 2005] ve düzenli depolama suyu sızıntısı [Cabeza et al., 2007] gibi çeşitli refrakter kirleticilerin elektrokimyasal oksidasyonu kapsamlı olarak incelenmiştir. Bir elektrokimyasal oksidasyon prosesinin mevcut verimliliğinin anot materyaline bağlı olduğu bilinmektedir. Son yıllarda, grafit [Awad and Abuzaid, 1999], platin [Torres et al., 2003], IrO₂ [Foti et al., 1999], RuO₂ [Li et al., 2005] ve PbO₂ [Zhu et al., 2009] gibi elektrot malzemeleri, organik maddenin mineralize edilmesi için oksidasyon verimini arttırmak üzere incelenmiştir [Strathmann et al., 1992]. Bununla birlikte, elektrokimyasal oksidasyon için yüksek enerji gereksinimi en önemli dezavantajlarından birini oluşturmaktadır.

2.2.4.2.8. Membran Teknolojisi

Membran teknolojisi, içilebilir suların ve endüstriyel atıksuların arıtımında ve çeşitli endüstriyel atıksulardan yeniden kullanılabilir su elde edilmesinde giderek önem kazanmaktadır. Düşük işletme basıncı, yüksek akış, çok değerlikli anyon tuzlarının ve organik maddenin yüksek tutunumu, nispeten düşük yatırım ve düşük işletme ve bakım maliyetleri nanofiltrasyon membranlarının temel özelliklerinden bazılarıdır. Nanofiltrasyon (NF) membranları, ultrafiltrasyon ve ters osmoz membranlar arasındadır ve hem sterik (eleme) hem de Donnan (elektrostatik) mekanizmalarına bağlı olarak çözeltilerden ayırım gerçekleştirir [Ferry, 1936], [Pal and Kumar, 2014].

Yüklü NF membranlar tarafından iyonların giderilmesi, hidrasyon derecesi, sürekli hidrodinamik modeller, yük itme, Donnan etkisi ve genişletilmiş Nernst-Planck ilkeleri gibi birkaç teoremin kombinasyonu ile açıklanabilir. Yüklü membranlar hakkında oldukça az çalışma bildirilmiştir [Bowen and Mukhtar, 1996], [Peeters et al., 1998]. 7.0'dan yüksek pH değerlerinde, poliamit kompozit NF membranlarının çoğu negatif bir zeta potansiyeline sahiptir [Diawara, 2008]. Gözenek boyutu, boyut eleme mekanizması ile nötr çözeltilerin tutunmasında önemli bir rol oynamaktadır. Boyut eleme, gözenek yarıçapı, kalınlık-gözeneklilik oranı ve ayrıca çözünen maddenin Stoke yarıçapına bağlıdır. Yüklü çözünen maddelerin rejeksiyonu esas olarak Donnan etkisine ve üç parametreye (etkin gözenek yarıçapı, kalınlık gözeneklilik oranı ve membranın etkili yük yoğunluğu) bağlı olarak eleme gerçekleşir.

Bu yönde yapılmış çalışmalarda literatürde mevcuttur [Hippen et al., 1997], [Minhalma and Pinho, 2004]. Ancak RO'da, yüksek osmotik basınç birikimi nedeniyle akı düşüşü problemi gözlenmektedir. Bu duruma bağlı olarak da, RO çok hızlı etkisiz hale gelmektedir.

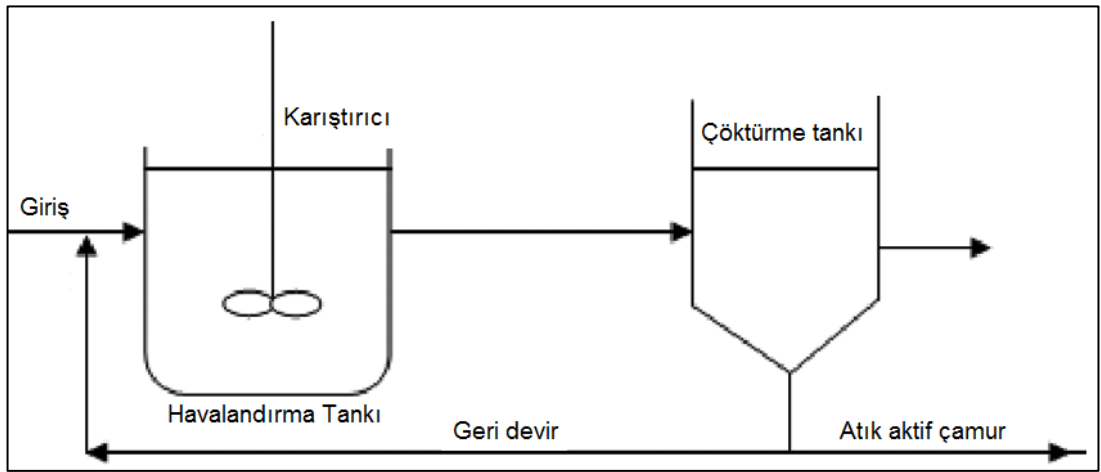
Dahası, RO pahalı membranlar ve yüksek işletme basınçları içermektedir. RO membranları ile ilişkili bu problemleri aşmak için, nanofiltrasyonu (NF) buharlı sıyırma ile olabilecek entegrasyonunu denenmiştir [Minhalma and Pinho, 2004]. Optimize edilmiş buhar tüketimi altında amonyak oranını makul miktarda akı ile siyanürden etkili bir şekilde ayrılıp konsantre hale getirilerek %40 verim sağlanmıştır. Uygulanan basınç hala yüksek (30 bar veya 400 p.s.i.) ve kullanılan NF membran modülü sık kirlenmeye eğilimlidir. Prosese ekonomi katmak için, iki bileşenli amonyum çözeltilisinin amonyum tiyosülfat ve amonyum tiyosiyanat formunu koklaştırma atıksuyundan gidermek için membranları kullanan çalışmalar mevcuttur [Yin et al., 2011].

Membranların kirlenmesi sıklıkla membran seperasyonunun uygulanmasını engellediğinden, membran yüzey alanı ve istenilen çözücünün farklı pH altındaki ilişkisini amonyum ve siyanürün ikili çözeltisi ve amonyum ve siyanürün üçlü çözeltisinin modelini (amonyum/siyanür/su) kullanarak bu tür kirlenme olayları araştırılmıştır [Korzenowski et al., 2011]. Gerçek koklaştırma atıksuyunun arıtılması sırasında, diğer kirleticiler tarafından membranın kirlenme ihtimali büyük sorundur.

2.2.4.3. Biyolojik Arıtma

2.2.4.3.1. Askıda Büyüme Prosesi: Aktif Çamur

Bir tesiste üretilen koklaştırma atıksu miktarı göz önüne alındığında, biyolojik arıtmanın ekonomik açıdan en uygulanabilir seçenek olduğu görünmektedir. Aktif çamur prosesi, yoğun mikrobiyal popülasyonda aerobik koşullar altında atıksu ile mikroorganizmaların süspansiyon halinde tutularak organik kirleticileri parçalayıp mineralize eden bir prosestir.



Şekil 2.6: Aktif çamur prosesinin şematik diyagramı (askıda).

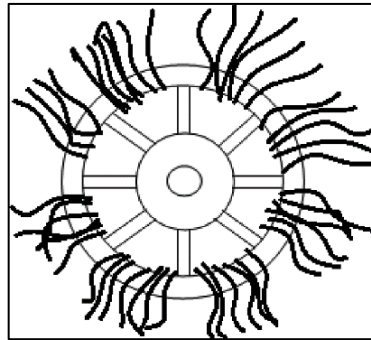
Reaktörde sınırsız besin ve oksijen varlığında çoğalan mikroorganizmalarla dolu çamurun geri devrinin sağlanması, yüksek oranda mikrobiyal büyüme, solunum ve organik bileşiklerin çoğunun biyobozunması ile sonuçlanır. Şekil 2.6, havalandırma tankı ve çöktürme tankından oluşan aktif çamur prosesinin şematik diyagramını göstermektedir [İnce vd., 2019]. Bununla birlikte, çok çeşitli kirleticilerin varlığı, kirleticilerin konsantrasyonundaki dalgalanma ve siyanür ve tiyosiyanatlar gibi belirli inorganik kirleticilerin yüksek dozlarının varlığı sonucunda ortaya çıkan koklaştırma atıksuyunun karmaşık yapısı genellikle biyolojik arıtmayı verimsiz hale getirir. İlişkili problemlerin, konvansiyonel tek adımlı aktif çamur prosesinde yapılan çeşitli değişikliklerle aşılmaya çalışıldığı bilinmektedir.

2.2.4.3.2. Ardışık Kesikli Reaktör (AKR)

Ardışık Kesikli Reaktör (AKR) prosesi, durağan halde çalışmak üzere dizayn edilmiş ardışık süspansiyonlu bir büyüme (aktif çamur) işlemidir. AKR, havalandırma ve çamur çökmesinin aynı tankta gerçekleştiği kesikli bir modda çalışır. Reaksiyon süresi boyunca, dinamik veriler sağlanırken giderim verimleri ile ilgili önemli bilgiler elde edilir. Tiyosiyanatın koklaştırma atıksuyu arıtımındaki bozunmasına ilişkin reaksiyon yolu ve kinetiği araştırılmıştır [Staib and Lant, 2007]. Siyanürün 1 mg/L'den fazla olduğu durumda tiyosiyanatın giderilmesinin tamamen inhibe edildiği ve bu inhibisyonun fenolün tiyosiyanattan daha önce bozunması sebebiyle kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca, bir sıyırma ünitesi, bir dengeleme ünitesi ve AKR modunda çalıştırılan biyolojik bir reaktörden oluşan bir pilot tesiste koklaştırma atıksuyunun arıtılması üzerinde çalışılmıştır [Maranon, et al., 2008a]. AKR'deki kirleticilerin biyolojik olarak parçalanması, daha düşük HRT'lerde (58 saat) bile KOİ, fenoller ve SCN için sırasıyla %69, %98 ve %90'lık giderim verimliliğine yol açmıştır.

2.2.4.3.3. Sabit Yataklı Biyofilm Sistemiyle Arıtma

Sabit filmli reaktörlerde, mikrobiyal biyokütle taşıyıcı olarak adlandırılan inert ve katı ortamın yüzeyinde gelişen film olarak bulunur. Bu taşıyıcılar özel olarak plastik halka ya da sentetik elyaf tellerden oluşarak kolaylıkla tıkanmayan ve mikroorganizmaların büyümesi için geniş yüzey alanı sağlayan yarı yumuşak bir ortam oluştururlar (Şekil 2.7) [Zhang et al., 1998]. Taşıyıcı seçimi, biyofilm prosesinin başarısı için önemli bir faktördür. Bu mikrobiyal film ile temas halindeyken bozunma gerçekleştirilir.

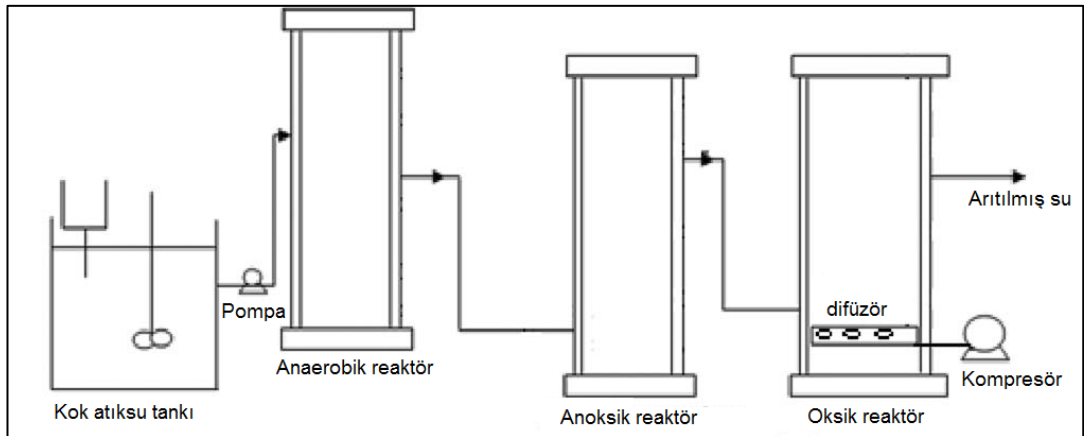


Şekil 2.7: Yarı yumuşak medyanın konfigürasyonu.

Aktif biyokütle reaktör içinde büyük oranda tutulduğundan, tam karışık kültür durumunda olduğu gibi, yeterli miktarda mikroorganizma yoğunluğuna ulaşmak için biyokütlenin devridaim ettirilmesine gerek yoktur. Oksijen, filmin daha derin bölgelerini anoksik veya anaerobik bırakabildiğinden film kalınlığı kritik bir parametredir.

2.2.4.3.4. Sabit Biyofilm Sistemi ile Çok Basamaklı Arıtma

Biyofilm işlemlerinin koklaştırma atıksuyunun şok yüklenmesi gibi aktif çamur proseslerinin bazı problemleri olmaksızın, organik karbon ve azot giderme için güvenilir olduğu kanıtlanmıştır [Yang et al., 2009]. Çok basamaklı biyofilm sistemi, koklaştırma atıksuyunun arıtımı için anaerobik-anoksik-aerobik (A1-A2-O) veya anoksik-aerobik (A/O) süreçleri içermektedir [Ning et al., 2005]. A1-A2-O sistemindeki toplam organik azotun giderilmesi, ek bir asidojenik evreye bağlı olarak koklaştırma atıksuyunun arıtılmasında A/O sabit biyofilm ile elde edilen giderim veriminden daha iyidir. Yüksek konsantrasyonda amonyak ve organik bileşikler, özellikle de refrakter ve inhibitör organik maddeleri A1-A2-O sabit biyofilm sistemi ile arıtılmış ve sırasıyla %98,8 ve %92,4 $\text{NH}_3\text{-N}$ ve KOl 'nin giderim verimi elde edilmiştir [Zhang et al., 1998]. Şekil 2.8, yarı yumuşak medya ile paketlenmiş farklı çevre koşullarında çalışan çok basamaklı reaktörün şematik bir diyagramını göstermektedir. Hepsi özel taşıyıcılar ile doldurulmuş A-O1-O2 (anaerobik-oksik-oksik) birleşimi ile biyofilm sistemi geliştirilmiştir [Lai et al., 2009], [Zhang et al., 1998].

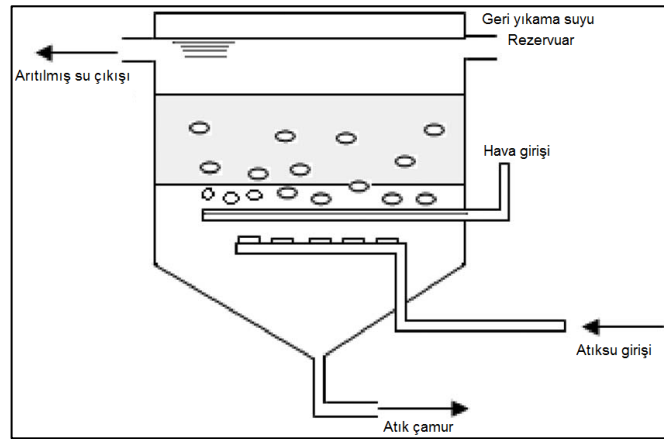


Şekil 2.8: Koklaştırma atıksuyunun arıtılması için sabit biyofilm içeren anaerobik-anoksik-oksik sistemin şematik diyagramı.

Mikro ve makro gözenekleri olan ve yüksek su içeriği kapasitesine sahip ve gözenekliliği olan küp yapılı fonksiyonel poliüretan köpükler, sırasıyla, KOİ ve NH_4^+-N 'nin %91,0 ve %96,8'lik arıtma verimliliğini sağlamaktadır. Düşük çözünürlüklü taşıyıcı madde (polietilenden üretilmiş) biyofilmin %50 doluluk oranına (boş reaktördeki hacimsel doluluk) sahip hareketli yataklı biyoreaktör (MBBR) üretilmiş ve koklaştırma atıksuyunun arıtımı için reaktörün altına konan hava ile sirkülasyon sağlanmıştır [Li et al., 2011]. Bununla birlikte, taşıyıcılardaki biyofilm oluşumu için gerekli uzun başlangıç zamanı, biyofilm kalınlığının kontrolünü zorlaştırır ve biyofilmin aşırı büyümesi, taşıyıcının elütrasyonuna yol açarak biyofilm merkezli atıksu arıtmalarında sınırlamalar gözlenmesine neden olur.

2.2.4.3.5. Biyolojik Havalandırılmalı Filtreler (BAF)

Biyolojik havalandırılmalı filtrelerde (BAF'larda) aktif film, atıksuda batık durumda bulunan reaktör tabanındaki difüzörlerden sağlanan oksijen ile desteklenmektedir (Şekil 2.9). Medyanın yüksek spesifik yüzey alanı nedeniyle, önemli kalınlıktaki mikrobiyal filmler bu filtreleri çok verimli hale getirebilir. Biyolojik aktif karbonun (BAC) fenton ile arıtmayla kombinasyonu çalışmasında BAC adsorbe edici özellik göstererek aktif karbon ihtiyacını azaltarak daha düşük maliyetli çıkış atıksuyunun geri dönüşümü sağlanmıştır [Jiang et al., 2011]. Kalıcı bileşiklerin koklaştırma atıksuyundan giderilmesi için aklimizasyon için uzun süre ve yüksek kapasiteli karbon gerekmektedir [Pal and Kumar, 2014], [İnce vd., 2019].

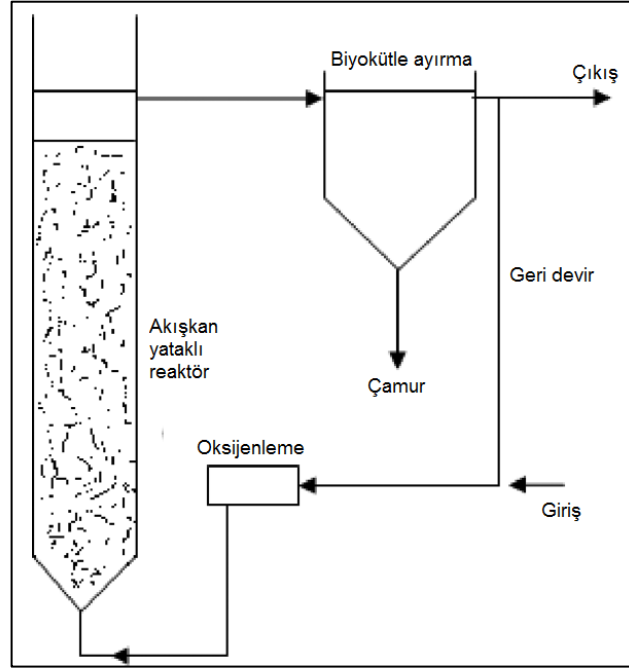


Şekil 2.9: Batık biyolojik havalandırılmalı filtre.

2.2.4.3.6. Aerobik Akışkan Yataklı Reaktör (AFB)

Akışkan yataklı proseslerde kum (0,2-2,0 mm çaplı), cam veya antrasit gibi yüksek bir spesifik yüzey alanı sağlayan daha küçük ortamlar kullanır ve diğer medyalarla karşılaştırıldığında 40.000 mg/L'ye kadar MLSS konsantrasyonu elde edilebilir. AFB ile koklaştırılmış atıksu arıtımı değerlendirilmiş ve ekstraksiyon-geri kazanım sistemine kıyasla fenolün düşük maliyetle elde edilebileceğini bilgisini ortaya atılmıştır [Marvan et al., 1992].

AFB'de, koklaştırma atıksuyu yatağı genişletmek için yeterli bir hızda bir kum veya granüler aktif karbon içeren dikdörtgen bir reaktörden yukarı doğru geçerek akışkan durum meydana getirilir. Akışkanlaştırdıktan sonra, ortam partikülleri biyolojik büyüme için geniş bir yüzey alanı sağlayarak konvansiyonel biyoreaktörlere göre yaklaşık 5-10 kat daha fazla biyokütle konsantrasyonunun geliştirilmesine yol açar. Film kaplı ortam düzenli olarak çıkarılarak hidro-siklondan geçirilerek bağlı mikrobiyal büyümenin sıyrıldığı kuvvet ile temizlenmektedir. Temizlenen ortam daha sonra geri gönderilirken ve çamur atılmadan arıtılmalıdır (Şekil 2.10). Akışkan yataklar oldukça kompakt bir sistemdir, ancak saf oksijen ve yüksek pompalama basıncı ihtiyacı nedeniyle işletilmesi çok pahalıdır [İnce vd., 2019].



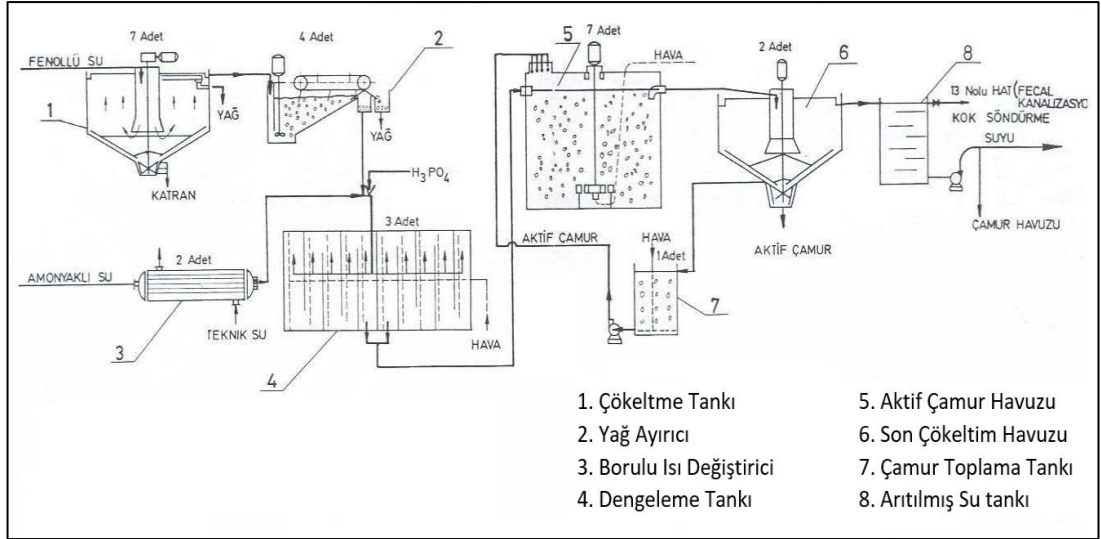
Şekil 2.10: Tipik bir akışkan yataklı reaktör sistemi.

2.2.4.3.7. Biyozenginleştirme

Aktif çamur sistemlerinin özelleştirilmiş mikroorganizmalarla biyozenginleştirilmesi, geliştirilmiş flokülasyon ve aktif çamur çökeltisi ile atıksu arıtım sürecini iyileştirmek için güçlü bir araç olabilir. Anaerobik-anoksik-oksik (A1-A2-O) sisteminde *Burkholderia picketti* olarak tanımlanan özel mikroorganizmalarla biyolojik arttırma yoluyla koklaştırma atık suyu arıtılmıştır [Jianlong et al., 2002]. A1-A2-O sisteminin farklı yerlerinde eklenen özelleştirilmiş mikroorganizmalar, biyozenginleştirme biyokütlesinin koklaştırma atık suyunda mevcut olan farklı zehirli bileşik türlerine eklenme noktalarını optimize etmeye yardım etmiştir.

Siyanürün metal kompleksinin akışkan yataklı tip proste laboratuvarda yetiştirilen mikroorganizma ve siyanürü parçalayan maya (*Cryptococcus humicolus*) muamele etmek için biyozenginleştirme prensibi uygulanmıştır [Park et al., 2008b].

Kok atıksularının arıtıldığı bir biyolojik arıtma tesisi akım diyagramı Şekil 2.11'te sunulmuştur [Özyonar, 2012].



Şekil 2.11: Kok atıksularının arıtıldığı bir biyolojik arıtma tesisi akış diyagramı.

2.2.4.4. Hibrit Arıtma Prosesleri

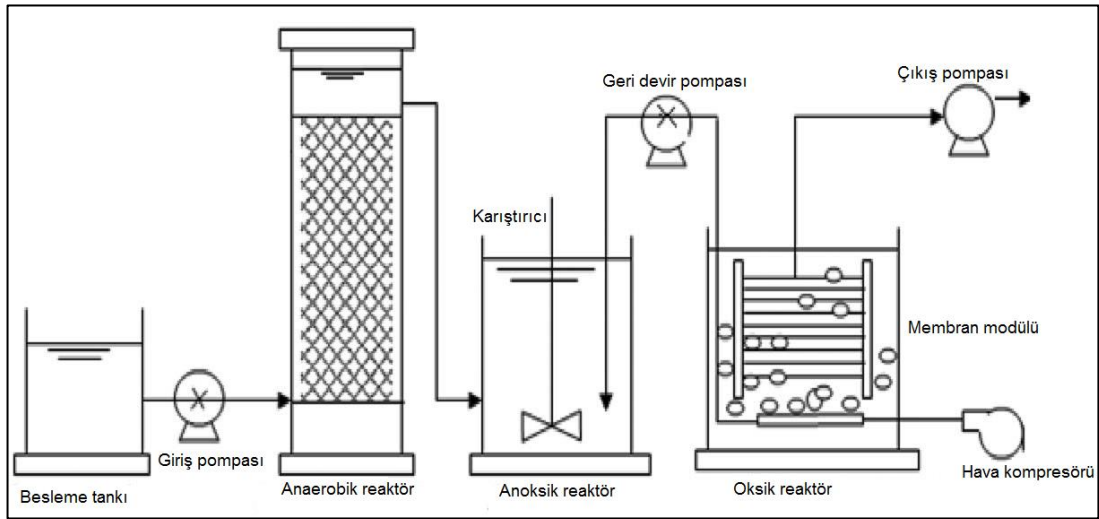
2.2.4.4.1. Membran Biyoreaktör ile Entegre Biyolojik Arıtma

Endüstriyel atıksu arıtımında, deşarj standartları, artan çevre bilinci ile sıkılaşmaktadır. Ayrıca tatlı su kaynaklarını azalması ile suyun geri kazanılması gerekliliği de artmaktadır. Bu nedenle, tüm organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırılmasına ilaveten, atığın geri dönüştürülmesi için bakteri ve virüslerin giderilmesi de sağlanmalıdır [Lubello et al., 2007]. Dahası, ağır metal içeren çamurun bertaraf edilmesi giderek zorlaşmakta ve maliyeti artmaktadır. Bertaraf için tarım arazileri artık kullanılamaz durumdadır. Son yıllarda, özel olarak geliştirilmiş membranlar, atıksu arıtımında bilinen aerobik proseslere umut verici bir alternatif olarak membran biyoreaktörünün geliştirilmesinde etkili olmuştur [Xing et al., 2003], [Marrot et al., 2004], [Liu et al., 2005], [Lubello et al., 2007]. Batık membranların kullanılması, membran biyoreaktörlerinin enerji tüketimini önemli ölçüde azaltmış ve dolayısıyla atıksu arıtımında membranların uygulanma potansiyelini arttırmıştır.

Üstelik gözenek boyutu 0,2 µm veya daha düşük ultra ve mikrofiltrasyon membranları sadece bakteri değil aynı zamanda virüsleri de tutmaktadır [Chiemchaisri et al., 1992]. Çamurun tamamen tutulması çok daha yüksek biyokütle konsantrasyonlarında çalışmayı sağlar. Biyokütle konsantrasyonu ne kadar yüksekse, F/M oranı o kadar düşüktür ve dolayısıyla birim mikroorganizma başına daha az kirletici düşeceğinden arıtılma daha hızlı gerçekleşir.

Yüksek yükleme hızı ve akışkanın ham atık suyundaki önemli dalgalanma, konvansiyonel aktif çamur sisteminin kararlılığını olumsuz şekilde etkileyebilir ve bu da istenmeyen çıkış kalitesine neden olabilir. Gittikçe katılan çevresel düzenlemelere uymak için, bu çok toksik atıksuyun arıtılmasında etkin ve güvenilir bir arıtma prosesi istenmektedir. Etkin bir atıksu arıtma süreci olarak görülen membran biyoreaktörler hem belediye hem de endüstriyel atıksu arıtımlarında yaygın olarak uygulanmaktadır [Visvanathan et al., 2000], [Reemtsma et al., 2002], [Glen et al., 2005], [Yang et al., 2006], [Qin et al., 2007]. MBR'nin konvansiyonel aktif çamur reaktörlere kıyasla sağladığı avantajlar; yüksek ve dalgalanan yükleme oranları, dayanıklı organik kirleticilerin iyileştirilmiş arıtma verimliliği ve yeniden kullanım için daha sonraki RO/NF aşamalarında yüksek kaliteli atıksu çıkışları elde edilmesi olarak sayılabilir [Visvanathan et al., 2000].

A1/A2/O batık MBR sisteminin uzun vadeli organik ve azot giderme performansı incelendi [Zhao et al., 2009a,b]. Karşılaştırmalı bir çalışmada, A1/A2/O-MBR sisteminin özellikle yüksek ve değişken yükleme hızlarında A1/A2/O-konvansiyonel aktif çamur sistemine göre kirletici ve akut toksisite gideriminde daha verimli ve güvenilir olduğu gösterilmiştir. Bu durumda elde edilen giderim, sırasıyla KOİ, bulanıklık ve $\text{NH}_4\text{-N}$ için %88, %100 ve %100'dür. Şekil 2.12, batık MBR ile entegre laboratuvar ölçekli A1/A2/O reaktörünü göstermektedir. MBR işletme sırasında membran kirlenmesi çoğunlukla polisakkaritler ve 100 kDa'nın üzerindeki moleküler ağırlıklı protein fraksiyonları gibi süspansiyon halindeki süpernatantın kolloidal fraksiyonlarına atfedilebilir. Bunlar süpernatantta birikebilirler ve ölü sonlu filtrasyon testleri sırasında akı bozulmalarından sorumlu tutulurlar [Zhao et al., 2010]. Parçacıkların başlangıçtaki birikimi fiziksel temizlik ile kolaylıkla giderilebilir. Kirli membran, fiziksel temizlik (uygun basınçta musluk suyunun modüle püskürtülmesi) ve kimyasal temizleme (modülün %0,05 NaClO çözeltisinde 24 saat süreyle bekletilmesi) ile ex-situ olarak temizlenebilir. Kirlenme etkisini azaltmak için çapraz akışlı MBR bazı durumlarda kullanılabilir [Rahman and Al-Malack, 2006], [Zhao et al., 2009].



Şekil 2.12: Anaerobik-anoksik-oksik (A1/A2/O) membran biyoreaktör sisteminin şematik diyagramı.

2.2.4.4.2. Ultrasonik Uygulama ile Birleştirilmiş Yöntem

Son yıllarda özellikle kirli sulardaki toksik organik bileşiklerin uzaklaştırılmasında ultrasonik enerjinin uygulanması yöntemi dikkat çekmiştir [Mason, 1990], [Cheung et al., 1991], [Okouchi et al., 1992]. Atıksuyun içinde bulunan organik kirleticilerin ultrases ile arıtımı üzerinde kirletici konsantrasyonu, ultrasonik güç yoğunluğu ve katalizör kullanımı etkili olmaktadır.

Mikro kabarcıkların çökmesi ile yüksek basınç ve sıcaklıkta kavitasyon eğrisi ve OH⁻ radikali oluşur. Bazen, metalik iyonlar atıksuyun organik kirleticilerin ultrases ile bozunma etkilerini arttırmak için katalizör olarak görev yapar [Pal and Kumar, 2014]. Tek basamaklı aktif çamur prosesi ile karşılaştırıldığında, ultrasonik ışınlama, katalitik oksidasyon ve aktif çamurun birlikte yaklaşımı, KOİ bozunma verimliliği % 48-95 oranlarında artırılabilir [Ning et al., 2005].

2.2.4.4.3. Kimyasal Ön İşleme Birleştirilmiş Biyolojik Prosesler

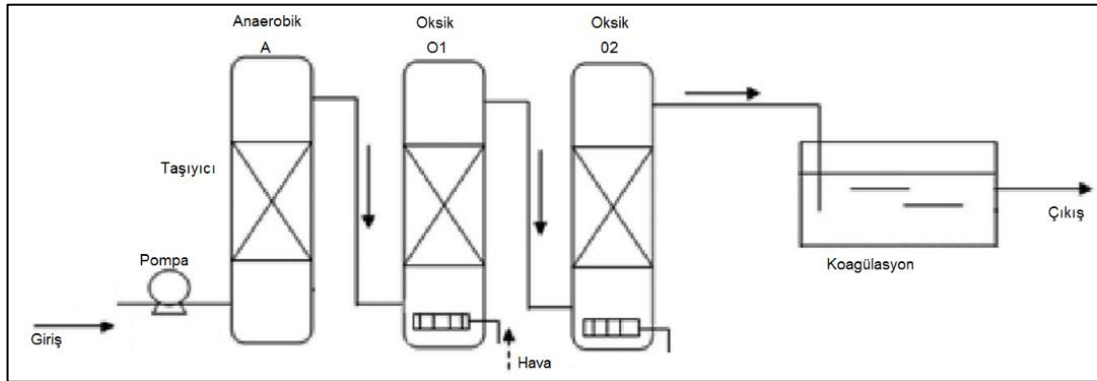
Biyolojik reaktörlerde amonyum, siyanür, tiyosiyanatların neden olduğu mikrobiyal inhibisyonun ortadan kaldırılması için düşük toksik konsantrasyona sahip çıkış suyunun (özellikle amonyum konsantrasyonunun) %300-400'e kadar çıkan sirkülasyonunun uygulanması gerekmektedir [Pal and Kumar, 2014]. Bu yüksek geri devir oranının teknik olarak problemleri çözebilmesine rağmen, reaktörlerin hacimsel yükünü önemli ölçüde azaltacak ve yüksek bir arıtım maliyeti ile sonuçlanacaktır [Arslan and Balcioglu, 2001]. Dahası, bu biyoreaktörlerin inşası için büyük bir alana ihtiyaç duyulmaktadır. Kimyasal ön işlem, toksik bileşiklerin konsantrasyonunu azaltmak için iyi bir seçenek olabilir ve böylece son çıkış suyunun geri devrini önleyebilir.

Koagülasyon hem katı-sıvı ayırımında hem de sulu çözeltiden çözünebilir içeriklerin uzaklaştırılmasında önemli bir prostestir. Alüminyum tuzları, demir tozu (sıfır değerli demir, ZVI) veya tuzları ve bazı inorganik/organik polimerler gibi farklı türlerde koagülant çeşitleri mevcuttur [Ghose, 2002]. ZVI'nin reaksiyonu standart redüksiyon potansiyeli -0.440V olan bir oksidasyon-redüksiyon çifti ile gerçekleştirilir [Jain et al., 2010]. Güçlü indirgeme kapasitesi nedeniyle, ZVI yapıları dönüştürülerek tehlikeli kirleticilerin toksisitesi en aza indirilebilir. Fenton

oksidasyonunun ve koagülasyon-flokülasyon-sedimentasyonunun, etkinleştirilmiş karbon absorbe edicide son işleme başlamadan önce biyolojik olarak işlenmiş koklaştırma fabrikasının atığının birçok organik bileşeninin giderilmesinde etkili olduğu rapor edilmiştir [Park et al., 2008a].

Koklaştırma atık suyunda bulunan poliaromatik hidrokarbonlar, Fenton reaktifi kullanılarak etkili bir şekilde mineralize edilebilirken ozon ile mineralize edilemez [Jiang et al., 2011]. Biyolojik arıtma sürecinin çıkışında ferrisiyanid şeklinde ciddi miktarda siyanürlerin kaldığı bulunmuştur [Park et al., 2008a]. Kalıntı ferrisiyanidi gidermek için demir iyonu ile kimyasal çöktürme yöntemini kullanmışlardır.

Ekstraksiyon değiştirme ile biyolojik bozunma tekniği, koklaştırma atıksuyundan %88,63'e kadar KOİ'nin giderilmesinde başarılı olmuştur. n-oktan ve siklohekzan ekstraktları, piridinler ve kinolonlar gibi nitrojen içeren heterosiklik bileşiklerin giderimi için 5 dakika süreyle 1:1 oranında kullanılır ve koklaştırma atıksuyunun biyolojik parçalanabilirliğini artırır. Şekil 2.13, çok kademeli biyofilm reaktör sistemi ve koagülasyon reaktörlerinden oluşan entegre arıtma sistemini göstermektedir. Tablo 2.2, koklaştırma atıksuyunun arıtılması sırasındaki farklı proses türlerinin giderim verimini ve sırasıyla farklı araştırmacıların araştırma bulgularının bir özetini göstermektedir [Zhao et al., 2009a].



Şekil 2.13: Koagülasyon ünitesi ile entegre edilmiş anaerobik-anoksik-oksik reaktörlerin şematik diyagramı.

1997 yılında yapılan bir çalışmada anaerobik, anoksik ve oksijenli kombine edilmiş biyofilm prosesinde 31,6 saatlik hidrolik bekletme süresinde amonyak azotunu 3,1 mg/L'ye, KOİ konsantrasyonunu ise 114 mg/L'ye düşürülmüştür [Zhang et al., 1997]. Bu koşullarda amonyak azotu ve KOİ giderme verimleri %98,8 ve %92,4 olarak elde edilmiştir.

Tablo 2.2: Farklı prosedürlerle koklaşırma atıksuyunun arıtılması.

		Giriş						Çıkış (% giderim)					
Tip	Atıksu Tipi	KOİ	CN ⁻	SCN ⁻	Fenol	NH ₄ ⁺	KOİ	CN ⁻	SCN ⁻	Fenol	NH ₄ ⁺	HRT	Kaynak
Tek kademeli AÇ	Sentetik	2041	-	277	230	1422	75	-	90	98	71	167	Vázquez et al., 2006a
2-, 3-basamaklı AÇ	Gerçek	1451	-	269	213	209	90,7	-	98,6	98,9	99,9	98	Vázquez et al., 2006b
Ultrasonik radyasyon + katalitik oksidasyon+AÇ	Gerçek	807	-	-	-	-	95,7	-	-	-	-	-	Cheung et al., 1991
AKR	Gerçek	1900	-	315	240	300	85	-	98	99	96	115	Yang et al., 2007
3 basamaklı AÇ	Sentetik	2500	27	400	1000	712	90	96	100	100	50	158	Chakraborty and
2 basamaklı AÇ	Gerçek	2050	15	490	217	240	85	100	100	100	97	16,7	Yang et al., 2009
3 basamaklı AÇ A/O1/O2	Gerçek	1335	26	312	160	481	63	99	97	99	98	98	Kim et al., 2008a
A1/A2/O-MBR	Gerçek	2372	-	-	566	266	90	-	-	99,9	99,5	20	Zhao et al., 2010
Nanofiltrasyon/Buhar sıyırma	Gerçek	-	176	-	151	8700	-	88	-	90	99	-	Minhalma and Pinho, 2002
Ozonlama	Gerçek	1950	32	618	320	1118	-	97	99	-	-	1	Mollah et al., 2001
2 basamaklı Mn Mg cevheri	Gerçek	3890	-	-	475	2213	70	-	-	99	94	1	Li and Zhao, 2001
A1-A2-O	Gerçek biyofilim	860	-	-	-	232	85	-	-	-	98	19,7	Lai et al., 2009
İki basamaklı UASB	Gerçek	2500	5	-	550	150	60	-	-	63	-	48	Mao et al., 2010
Biyooaugmentasyon	Gerçek	300	14	-	-	-	73	-	-	-	-	-	Lubello et al., 2007

AÇ = aktif çamur prosesi; AKR = ardışık kesikli reaktör; MBR = membran biyoreaktör; A1/A2/O = anaerobik-anoksik-oksik A/O1/O2 = anoksik, oksik 1., oksik 2.; UASB = yukarı akışlı anaerobik çamur reaktörü; MBBR = hareketli yataklı biyofilim reaktörü; KOİ = kimyasal oksijen ihtiyacı; CN⁻ = siyanür; SCN⁻ = tiyosiyanat; NH4⁺ = amonyum azotu; mg/L = miligram/litre. HRT = hidrolik bekleme süresi (saat), ZVİ = sıfır değerlikli demir; NF = nanofiltrasyon

Tablo 2.2: Devam.

Çıkış (% giderim)													
Giriş													
Tip	Atıksu Tipi	KOİ	CN ⁻	SCN ⁻	Fenol	NH ₄ ⁺	KOİ	CN ⁻	SCN ⁻	Fenol	NH ₄ ⁺	HRT	Kaynak
Süperkritik su oksidasyonu	Gerçek (kuvvetli)	24354			1490	1879	>99	-	-	>99	>99	-	Zhang et al., 2009
A1-A2-O biyofilm sistemi	Gerçek	860	-	-	-	232	85	-	-	-	98	19,7	Wang et al., 2011
Kesikli metanojenik fermentasyon	Gerçek	9100	-	-	30	800	72	-	-	-	-	-	Lai et al., 2008
Kesikli vakum distilasyonu	Gerçek	17110	7,8		1230	408	99,7			100	100	3	Veriansyah et al., 2005
Anaerobik ve iki aerobik biyofilm	Gerçek	1802	-	-	496	263	91,0	-	-	100	96,8	60	Shao et al., 2004
MBBR hareketli yataklı biyofilm reaktör	Gerçek	2026	-	120	414	220	81	-	94	89	93	48	Jianlong et al., 2002
İki basamaklı AÇ	Gerçek (seyreltilmiş)	22	18,8	175	12,375	5,597	78	15	73	99	-	52	Wilson et al., 1998
A1-A1-O sabit yataklı biyofilm	Gerçek	1496	-	-	-	251	92,4	-	-	-	98,8	31	Kim et al., 2009
Kimyasal çöktürme döngüsü	Gerçek	200	-	-	-	520	-	-	-	-	89	0,5	Kuschik et al., 2010
Darbeli korona deşarjı	Gerçek	-	8	-	528	-	-	91,5	-	66,8	-	-	Hoorn, 1992
ZVI ile entegre edilmiş biyofilm reaktörü	Gerçek	1847	-	-	-	260	96,1	-	-	-	99,2	-	Li et al., 2011
Membran teknolojisi (NF)	Gerçek	2468	108		139	2620	94,2	94		85	75	-	Melcer and Nutt, 1985
AÇ = aktif çamur prosesi; AKR = arızalı kesikli reaktör; MBR = membran biyoreaktör; A1/A2/O = anaerobik-anoksik-oksik A/O1/O2 = anoksik, oksik1., oksik2.; UASB = yukarı akışlı anaerobik çamur reaktörü; MBBR = hareketli yataklı biyofilm reaktörü; KOİ = kimyasal oksijen ihtiyacı; CN ⁻ = siyanür; SCN ⁻ = tiyosiyanat; NH4 ⁺ = amonyum azotu; mg/L = miligram/litre. HRT = hidrolik bekleme süresi (saat), ZVI = sıfır değerlikli demir; NF = nanofiltrasyon													

Anaerobik-anoksik-aerobik sürekli proseste amonyak, tiyosiyanat, fenol ve siyanür giderimi üzerine geri devir oranı ve hidrolik bekletme süresinin etkisi incelenmiştir [Chakraborty and Veeramani, 2006]. Bu çalışmada 6 gün hidrolik bekletme süresi ve geri devir oranı 1 olduğu koşullarda %90 KOİ, %96 siyanür, %50 toplam azot ve %100 fenol ve tiyosiyanat giderimi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan kok atık suyunun başlangıç kirletici konsantrasyonu 2500 mg/L KOİ, 27 mg/L siyanür, 712 mg/L toplam azot, 1000 mg/L fenol ve 400 mg/L tiyosiyanat olarak belirlenmiştir.

Yapılan başka bir çalışmada seri bağlı kesikli reaktör (SBR) ve tam karışımli sürekli reaktör (CSTR) prosesleri karşılaştırılmıştır [Papadimitriou et al., 2006]. Çalışmada SBR prosesinde CSTR prosesine göre nütrient, fenol ve siyanür gideriminde daha yüksek giderme verimleri elde edilmiştir. SBR reaktöründe %85 nütrient, %90 fenol ve siyanür giderimi gerçekleşirken, CSTR reaktöründe ise %75 nütrient, %65 fenol ve %80 siyanür giderimi gerçekleştirilmiştir.

Başka bir çalışmada ise kok atıksularından aerobik koşullarda fenol, tiyosiyanat ve amonyak giderimi araştırılmıştır [Vázquez et al., 2006a]. Maksimum arıtma verimini karbon kaynağı olarak bikarbonatın eklenmediği koşullarda %75 KOİ, %98 fenol ve %90 tiyosiyanat giderme verimi olarak elde etmişlerdir. Reaktörde nitrifikasyon ile $\text{NH}_4\text{-N}$ azotunun giderimini sağlamak için gerekli alkalinite miktarını 6,5 kg $\text{CaCO}_3/\text{kg NH}_4\text{-N}$ olarak bulmuşlardır. Bu koşullarda $\text{NH}_4\text{-N}$ giderme verimi %90 olarak gerçekleşmiştir.

Kok atıksularının arıtımının yapıldığı başka bir çalışmada ise akışkan biyofilm prosesinde; KOİ, tiyosiyanat, siyanür, $\text{NH}_4\text{-N}$ ve toplam azot giderimi incelenmiştir. 3,4 kg KOİ/ $\text{m}^3\cdot\text{gün}$ organik madde yüklemesinde ve bir günlük hidrolik bekleme süresinde kirletici giderme verimlerinde KOİ, tiyosiyanat, siyanür, amonyak azotu ve toplam azot için sırasıyla, %97, %99, %99, %99 ve %93 giderme verimleri elde edilmiştir [Jeong and Chung, 2006].

Diğer bir biyolojik çalışmada, anaerobik- anoksik-oksik (A1-A2-O) sabit biyofilm prosesiyle kömür gazifikasyon prosesinin atıksularının biyolojik olarak arıtılabilirliğini incelemişlerdir. Yapılan çalışma sonucunda, $\text{NH}_3\text{-N}$ ve KOİ çıkış konsantrasyonunu sırasıyla 3,1 mg/L ve 114 mg/L olarak, giderme verimlerini de sırasıyla, % 98,8 ve % 92,4 olarak bulmuşlardır. Bu koşullardaki hidrolik bekletme süresi ise 31,6 saattir. Ayrıca çalışmada kesikli olarak anaerobik prosesler kullanarak

bu atıksuların arıtımı yapılmış ve birbirlerine göre fenol giderimi açısından incelenmiştir. Fenol giderimi oksik arıtma ile karşılaştırıldığında anaerobik proses ile daha yüksek giderme verimi elde edilmiştir [Zhang et al., 1997].

Yapılan bir çalışmada, sabit hale getirilmiş mikrobiyal hücre ile anaerobik ve aerobik proseslerin birlikte kullanıldığı arıtma yöntemi ile kok atıksularının arıtımı aktif çamur prosesiyle karşılaştırılmıştır. Mikrobiyal hücreyi oluşturmak için toz aktif karbon (%4,8), konsantre aktif çamur, polivinilalkol ve sodyum aljinat ile sabitleştirme işlemini gerçekleştirmişlerdir. Çalışma sonucunda klasik aktif çamur prosesine göre daha yüksek giderme verimleri elde edilmiştir. $\text{NH}_3\text{-N}$ ve KOİ giderme verimleri %91,6 ve %90,2 olarak bulunmuştur. Ayrıca elde edilen sonuçların Çin deşarj standartlarını sağladığı vurgulanmıştır [Li et al., 2009].

Kok atıksularının biyolojik olarak arıtımının yapıldığı başka bir çalışmada ise tiyosiyanatın seri kesikli reaktörde giderimi incelenmiştir. Bu amaçla karışık kültürlü aktif çamur 12 aylık periyot süresince kesikli olarak işletilmiştir. Ayrıca çalışmada fenol ve siyanürün tiyosiyanat giderimi üzerine inhibisyon etkisi incelenmiştir. Özellikle siyanür konsantrasyonunun 1 mg/L'nin üzerinde olduğu durumlarda sistemin tamamıyla inhibe olduğu ve tiyosiyanatın giderilmediği ifade edilmiştir [Staib, 2007].

Bir başka çalışmada, üç basamaklı aktif çamur prosesinde kok atıksularının arıtılabilirliği incelenmiştir. Aktif çamur prosesi; denitrifikasyon, aktif çamur ve nitrifikasyon proseslerinden oluşmaktadır. İlk olarak anoksik koşullarda nitrat giderimi, daha sonra oksik koşullarda fenol ve tiyosiyanatın biyolojik bozunması gerçekleştirilmiş ve aynı ortamda amonyum azotu nitrata dönüştürülmüştür. Bu proses ile kirleticilerin gideriminde yüksek giderme verimleri (%99 fenol, %97 SCN^- , %63 KOİ , %98 $\text{NH}_4\text{-N}$, %90 toplam azot ve %99 CN) elde edilmiştir. Fakat prosesin hidrolik bekletme süresi oldukça yüksektir. Denitrifikasyon prosesi için 15,4 saat, fenol ve tiyosiyanatın biyolojik bozunması için 98 saat ve nitrifikasyon prosesi için 86 saat olarak bulunmuştur [Maranon et al., 2008].

Yapılan çalışmada, yaz aylarında (38°C) aktif çamur prosesiyle biyolojik azot gideriminin kararlılığı incelenmiştir. Bu çalışmada özellikle yaz aylarında sıcaklığın yükselmesi ile nitrifikasyon hızının arttığı ve sistemde fenol ve siyanürden kaynaklı inhibisyonun düştüğünü bulmuşlardır. Özellikle çalışmada 38°C'de 29°C'ye göre mikroorganizmaların büyüme hızının arttığı ortaya konulmuştur [Kim et al., 2007].

Aktif çamur prosesi ile kömür koklaştırma atıksularından fenol 6,5-890 mg/L değerlerinden 0,0-11 mg/L değerlerine ve 3350-3390 mg/L'den 0,20-0,80 mg/L değerlerine azaltılmıştır [Patterson, 1985]. Aktif çamur prosesi ile fenol gideriminin yapıldığı diğer bir çalışmada giriş fenol konsantrasyonu 1400 mg/L'den 15 mg/L'ye düşürülmüştür [Patterson, 1985].

Yapılan başka bir çalışmada kok atıksularının arıtımında nitrifikasyon prosesi üzerine toksik bileşiklerin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla amonyak, tiyosiyanat, serbest siyanür, demir siyanür, fenol ve p-kresol toksik parametrelerinin nitrifikasyon prosesi için inhibisyon konsantrasyonunu bulmuşlardır. Amonyakın 350 mg/L, tiyosiyanatın 200 mg/L, serbest siyanürün 0,2 mg/L, demir siyanürün 100 mg/L, fenolün 200 mg/L ve p-kresolün 100 mg/L konsantrasyon değerleri üzerinde olduğunda nitrifikasyon bakterilerini inhibe ettiği gözlenmiştir [Kim et al., 2008a].

2003 yılında yapılan çalışmada anaerobik-anoksik-aerobik biyofilm prosesi ile anoksik-aerobik biyofilm prosesi karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada iki biyofilm prosesinde KOİ ve NH₃ giderimi açısından benzer verimler elde edilmişse de organik azot giderimi açısından anaerobik-anoksik-aerobik biyofilm prosesinin daha yararlı olduğunu saptamışlardır [Li et al., 2003].

Yapılan çalışmada, kok atıksularının arıtımında biyolojik amonyum azotu giderimi üzerine demir iyonlarının etkisi incelenmiştir [Ryu et al., 2009]. Demir iyonları ile koagülasyon prosesi özellikle serbest siyanürün giderimi için oldukça etkili bir yöntemdir. 242 mg/L Fe²⁺ dozajı ile %98 serbest siyanür giderme verimi elde edilmiştir. Bu demir dozajında en yüksek bulanıklık giderme verimi ise (%88) olarak elde edilmiştir. Ancak çalışmada demir iyonlarının alkaliniteyi düşürdüğü fakat bu düşmeden nitrifikasyonun etkilenmediği görülmüştür. Nitrifikasyon prosesinde en iyi amonyum azotu giderme verimini 16,43 mg NH₄-N/L·saat olarak bulmuşlardır. Sonuç olarak çalışmalarında, demir iyonlarının nitrifikasyon prosesinin verimini %35 oranında arttırdığını ifade etmişlerdir [Ryu et al., 2009].

Kok tesisi atıksularının arıtımı için destekleyicilerle birlikte kesikli vakum distilasyon (VDp) prosesinin performansı incelenmiştir [Mao et al., 2010]. Sistemde değişken parametre olarak, vakum, destekleyici türü (NaOH, Ca(OH)₂) ve miktarı, sıcaklık gibi prosese etki eden parametreleri incelenmiştir. Sonuç olarak, 180 dakika işletme süresinde 2,0 g NaOH miktarı, - 85 kPa vakum derecesi ve 11°C'de KOİ giderme verimini %99,7 olarak, NH₃-N giderme verimini ise %100 olarak

bulmuşlardır. Ancak VDP prosesinin yüksek enerjiye ihtiyaç duyması bu prosesin kullanımını sınırladığı sonucuna varmışlardır.

Başka bir çalışmada, aktive edilmiş kok ile koklaştırma atıksularından organik maddelerin adsorpsiyonu çalışılmıştır [Zhang et al., 2010c]. Çalışmada aktifleştirilmiş kokun 200 g/L adsorbent madde olarak kullanıldığı işletme şartlarında, %91,6 KOİ ve %90 oranında renk gideriminin olduğunu tespit etmişlerdir.

Uçucu kül kullanılarak kok ve kağıt atıksularından KOİ giderimi çalışılmıştır [Sun et al., 2008]. Çalışmada adsorbent partikül boyutu ve dozajı incelenmiştir. Kok atıksuları için 10 g/100 mL uçucu kül dozajında ve <0,074 mm partikül boyutunda %45 KOİ giderimi ve %76 oranında renk giderimi elde edilirken kağıt atıksuları için ise aynı koşullarda, %40,6 KOİ ve %79 UV₂₇₅ giderme verimi elde etmişlerdir.

Kok atıksularının biyolojik olarak arıtımının yapıldığı proseste çıkış suyundaki kalıntı siyanürün çeşitli kimyasal maddeler kullanarak koagülasyonu prosesi ile giderimi araştırılmıştır [Park et al., 2008a]. Bu amaçla koagülant olarak demir klorür ve demir sülfat kullanılırken, koagülant yardımcı maddesi olarak ise çalışmada polialüminyumklorit kullanmışlardır. Sonuçta, FeSO₄ ile 0,1 mmol/mL dozajında 1 mg/L'nin altında siyanür çıkışı elde edilmiştir. Bu çıkış konsantrasyonunu FeCl₃ ile sağlamak için 6,0 mmol/mL kullanmak gerektiğini bulmuşlardır. Ayrıca çalışmada ekonomik bir değerlendirme yapılarak kimyasal arıtma ile kalıntı siyanürün gideriminde FeSO₄'ın kullanılmasının daha uygun olacağını ifade etmişlerdir.

Yapılan başka bir çalışmada, adsorpsiyon prosesi ile biyolojik arıtma çıkışındaki kalıntı fenolün arıtımı araştırılmıştır [Vázquez et al., 2007]. Çalışmada adsorbent madde olarak granüler aktif karbon ve XAD-2, AP-246 avd OC-1074 reçineleri kullanılmıştır. Sonuç olarak en iyi adsorpsiyon kapasitesinin 1,48 mg/g ile granüler aktif karbon ile elde edildiği saptamışlardır.

Kok atıksularının arıtımının çalışıldığı başka bir çalışmada ise aktif çamur, katalitik oksidasyon ve ultrasonik bozundurma prosesleri ile organik kirleticilerin arıtımı incelenmiştir. Çalışmada 240 dakika ultrasonik bozunma prosesi ve ardından 240 dakikalık aktif çamur prosesinden sonra toplam KOİ giderimi %80,54 ultrasonik bozundurma prosesine 3,0 mmol/L demir sülfat eklendiğinde bozunmanın arttığını ve %95,74 olduğunu ifade etmişlerdir. Karşılaştırma açısından sadece aktif çamur prosesinin verimini KOİ açısından %32,25 olduğunu bulmuşlardır. Sistemde sadece

ultrasonik bozunma ve katalitik oksidasyon yaptıklarında KOİ giderme verimini %63,49 olarak elde etmişlerdir [Ning et al., 2005].

Biyolojik ve kimyasal oksidasyon prosesleri ile kok atıksularının arıtımı araştırılmıştır. Çalışmada, kesikli olarak işletildiğinde biyolojik arıtma ile bu atıksuların arıtılabileceğini fakat sürekli sistemlerde arıtlamayacağını ifade etmişlerdir. Ayrıca *Pseudomonas putida*'nın biyolojik arıtmada bu tür sular için organik kirlilik gideriminde kullanılabileceğini bulmuşlardır. Kimyasal oksidasyon prosesinde ise ozon kullanımının yetersiz kaldığını ve fentonun organik kirlilik gideriminde daha faydalı olduğunu ifade etmişlerdir [Lim et al., 2003].

Yapılan başka bir çalışmada, koagülasyon prosesinde sıfır değerlikli demir (ZVI) kullanarak kok atıksularının ileri arıtımı araştırılmıştır. Çalışmada koagülant dozajı ve pH üzerine KOİ giderme verimini incelemişlerdir. pH 3-5, 400 mg/L $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ dozajında KOİ giderim veriminin %27,5-31,8 aralığında olduğunu, pH 4'te ise 30 g/L sıfır değerlikli demir ve 10 g/L aktif karbon kullanıldığında KOİ giderme veriminin %43,6 olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca atıksuyun sıfır değerlikli demir ile artımıyla biyolojik bozunabilirliğinin (BOİ/KOİ) 0,07'den 0,53'e yükseldiğini ifade etmişlerdir [Lai et al., 2007].

Oksidasyon hendekleri, stabilizasyon havuzları ve havalandırmalı lagünlerle kok atıksularının arıtımının araştırıldığı çalışmada [Patterson, 1985], fenolü oksidasyon hendekleri ile 990 mg/L'den 8,5 mg/L'ye; fenol ve fenolik asitlerin giderimini stabilizasyon havuzları ile 0,2-1,73 mg/L değerlerinden 0,06-1,48 mg/L değerlerine ve kentsel ve herbisit üreten atıksuların birlikte havalandırmalı lagünler ile arıtımında ise 0,80-4,14 mg/L değerlerinden 0,2-1,73 mg/L konsantrasyon değerlerine indirildiğini vurgulamışlardır [Patterson, 1985].

2.2.4.5. Kok Fabrikaları Atıksuları Deşarj Limitleri ve Canlılar Üzerine Etkileri

Kok endüstrisi atıksularının alıcı ortama deşarj edilmesinde sınırlayıcı parametreler Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde belirtilmiştir. 25687 sayılı ve 31 Aralık 2004 tarihli resmi gazetede yayınlanarak yürürlüğe giren Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliğine göre "Kömür Hazırlama, İşleme ve Enerji Üretme Tesisleri Atık Sularının" alıcı ortama deşarj standartlarının alt çizelgesinde belirtilen "Kömür Hazırlama, İşleme ve Enerji Üretme Tesisleri (Kok ve Havagazı Üretimi ve

Benzerleri) alıcı ortama deşarj standartları” belirtilmiştir (SKKY, 2004). Özellikle toksik parametrelerin atıksudan tamamıyla ya da tamamına yakının giderilmesi gerektiği belirtilmektedir. Mevcut arıtma yöntemleriyle bu atıksuların arıtımı oldukça güç ve pahalıdır.

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından fenoller için sularda izin verilebilir konsantrasyon 0,001 mg/L iken izin verilebilecek maksimum konsantrasyon ise 0,002 mg/L olarak belirlenmiştir. Yaklaşık 2 mg/L’lik fenol konsantrasyonları, organları etkileyen özelliğinden dolayı deniz faunası üzerinde toksik etki göstermektedir ve 10 ile 100 mg/L arasındaki konsantrasyonlar 96 saat içinde sucul yaşamın ölümüyle sonuçlanmaktadır. Balıklar için öldürücü derişim değerleri, canlı türüne, sıcaklığa, suda kalma süresine, suda çözünmüş oksijen ve mineral miktarına göre geniş aralıkta değişmektedir [Gattrell and Kirk, 1990], [Körbahti and Tanyolaç, 2003]. Çeşitli fenolik bileşiklerin sağlığı etkileyecek sınır konsantrasyonları Tablo 2.3’te verilmiştir [Ozyonar, 2012].

Siyanürün pek çok formu insanlar için toksiktir [Sax and Lewis, 1989]. Siyanüre maruz kalma, doğrudan deri yoluyla veya toz ve gaz ile solunumla meydana gelebilir. İnsanlarda toksisiteye maruz kalma, tipik olarak kronikten daha çok akutur. Maruz kalma seviyesinin artmasıyla, baş dönmesi, bulantı, göz kararması olabilir. Siyanür zehirlenmesi, kana oksijen transferinin bloke olması sonucu soluk kesilmesiyle (asfiksi) ve ölümle sonuçlanır [EPA, 2000]. İnsanlarda kronik siyanür toksisitesine ilişkin çok az veri vardır. Başlıca etkiler, baş ağrısı, sersemlik, uykusuzluk, işitme bozuklukları, tiroit fonksiyonlarında baskılanma, tiroit bezinde büyüme, anormal fizyolojik etkiler, B12 vitamin düzeyi anormalitesidir [Blanc et al.,1985], [Krieg et al., 1987], [Burgaz, 1997]. Ülkemizde siyanürün içme suyunda bulunma konsantrasyonu üst limiti 0,05 mg/L olarak belirlenmiştir. Tablo 2.4’te farklı yaşam formları için siyanür toksisite değerleri verilmiştir [Jorgensen, 1979].

Tablo 2.3: Çeşitli fenolik bileşiklerin sağlığı etkileyecek sınır konsantrasyonları.

Bileşikler	İzlenen Maksimum Konsantrasyon		Koku Başlangıç Kons. (µg/L)*	Tat Başlangıç Kons. (µg/L)*	Tipik Limitler	
	Ham Suda (µg/L)	İçme Suyunda (µg/L)			Zehir Kons. (µg/L)	Kanser Yapıcı Kons. (µg/L)
Fenol	100	1	1000	100	3000	-
2-Klorofenol	10	1	1	1	-	-
4-Klorofenol	10	1	1	1	-	-
2,4 Diklorofenol	10	10	1	1	3000	-
2,6 Diklorofenol	10	1	10	1	-	(x)
2,4,5 Triklorofenol	1	0,1	100	1	2600	12
2,4,6 Triklorofenol	1	1	100	1	-	-
Pentaklorofenol	1	1	1000	100	21	
Pentaklorofenol istisna kabul edilerek zehirlilik limitleri hesaplanmıştır. (x) : Çevrede bu bileşiğin davranışı farklıdır. Ayrı tasfiye edilmelidir. *: Literatürde başlangıç değerleri değişiklik göstermektedir.						

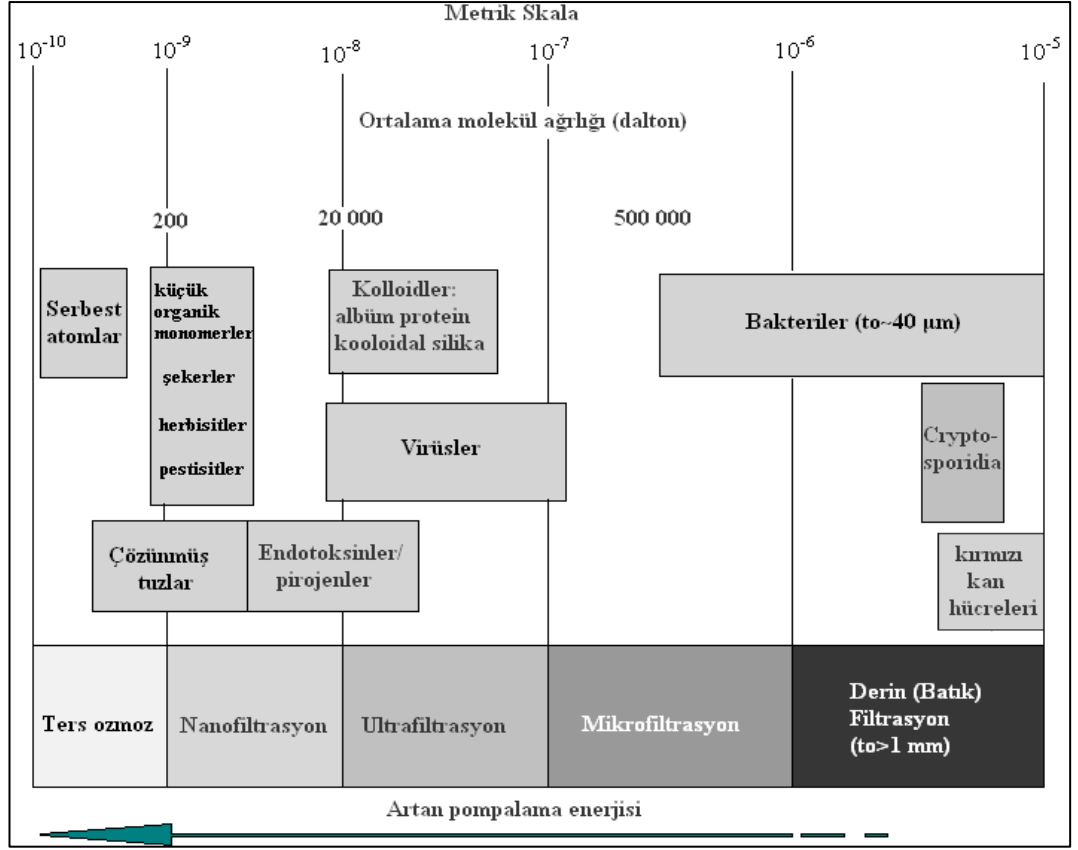
Tablo 2.4: Farklı yaşam formları için siyanür toksisitesi.

Yaşam Form	Toksik Siyanür Konsantrasyonu (mg/L)
Daphnia	1.8 (LC ₅₀ 48 saat)*
Balık	0.1 1.0 (LC ₅₀ 24 saat)**
Biyolojik Arıtma	~30 (%50 oranında giderilir ve giderim verimi sistemdeki mikroorganizma kültürü ile değişmektedir.)
Anaerobik Çamur Arıtımı	50 (%10 oranında giderilir)
* LC50 48 saat:48 saatte canlıların %50' sini öldürücü konsantrasyon	
** LC50 24 saat:24 saatte canlıların %50' sini öldürücü konsantrasyon	

2.3. Membranlar ve Membran Biyoreaktörler

2.3.1. 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 osmoz (RO), nanofiltrasyon (NF), ultrafiltrasyon (NF) ve mikrofiltrasyondur (MF) (Şekil 2.14; Tablo 2.5) [Judd and Jefferson, 2003], [Scott,1995]. Membranın seçiciliği membranın gözenek çapına bağlıdır. En geniş gözenek çaplı olan mikrofiltrasyon, partiküler maddeleri ayırmak için kullanılır. En seçici membran ise ters osmoz olup Na⁺ ve Cl⁻ gibi tek yüklü iyonları tutmak için kullanılır. Membranlar ayırma tipine göre tanımlanırlar ve bu ayırma tipleri membranın gözenek çapını belirler. Bazı membranlar ilk olarak gözenek çapı ile tanımlanırlar. Gözenek çapı mikrometre (µm) ile ifade edilmektedir. Bir diğer yöntem ise membran tarafından tutulan en küçük molekülün eşdeğer kütlesi ile Dalton (Da) ifade edilmesidir. 1 Dalton 1 Hidrojen atomunun kütlesini ifade etmektedir. Benzer şekilde, ultrafiltrasyon membranların seçiciliği MWCO (moleküler ağırlık engelleme sınırı) olarak ifade edilir ve birimi Dalton' dur.



Şekil 2.14: Ayırma proseslerine genel bakış.

Tablo 2.5: 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 çözülmüş 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 artırırılar. 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 gözenek içine adsorplanmalarına neden olur. Ara yüzeydeki direncin etkisini ara yüzeyde biriken toplam materyal miktarı belirlemektedir. Dolayısıyla, proses performansı besleme suyunun karakterine ve işletme şartlarına bağlıdır.

2.3.2. Atıksu Arıtımında Membran Prosesler

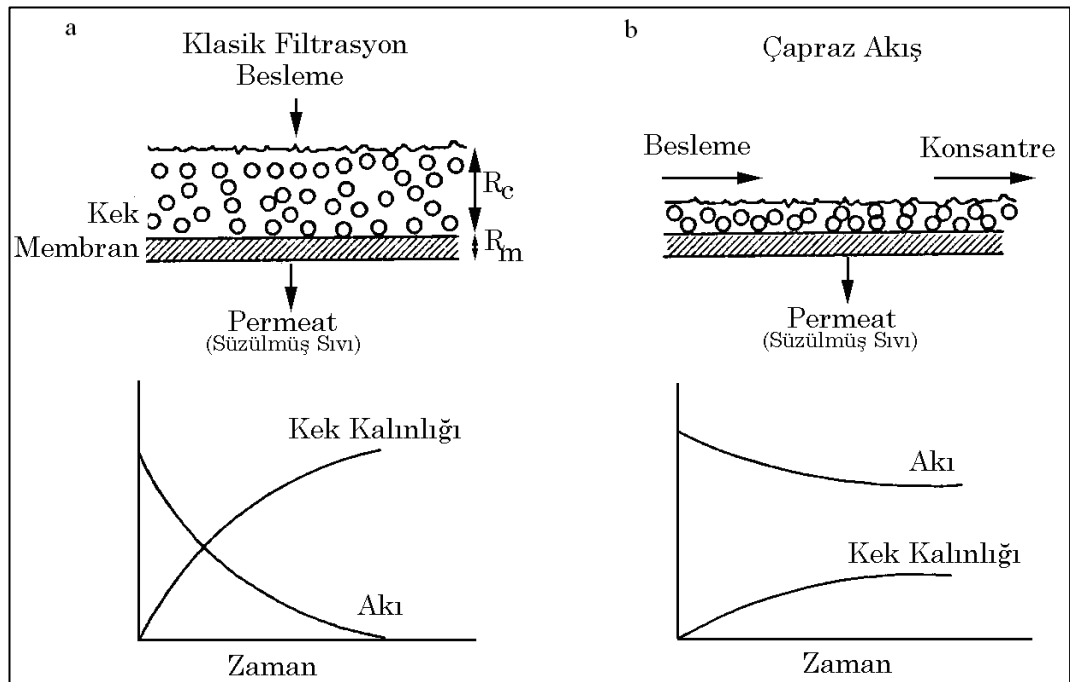
Farklı ayırma prensipleri ve mekanizmalarına sahip çok sayıda membran prosesinin geliştirilmesi ve bunların partiküllerden moleküllere kadar çok sayıda maddenin sıvı ortamlardan ayrılmasında karşılaşılan problemlere etkili çözümler getirmesi nedeniyle, günümüzde bu prosesler su ve atıksu arıtımında çok 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 proste rejeksiyon aşağıdaki şekilde tanımlanabilir.

$$R = 1 - \frac{C_P}{C_F} \quad (2.1)$$

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 artırıcı etkisi de bulunmaktadır. Membran üzerinde oluşan ikincil membranın kalınlığı, klasik filtrasyonda sürekli artarken, çapraz akış filtrasyonda belli bir süre sonra sabit bir kalınlığa ulaşmaktadır. Bu iki filtrasyon türüne ait şematik gösterimler Şekil 2.15’de verilmektedir [Yıldız, 1999].



Şekil 2.15: Klasik ve çapraz akış filtrasyonda akı azalması ve kek kalınlığı değişimi
a) klasik filtrasyon, b) çapraz akış filtrasyon.

MF ve UF gibi basınç sürücülü membran proseslerde ağ gibi bir yapıya sahip olan gözenekler arasından sıvının geçişi sırasında besleme çözeltisindeki çözünmüş veya katı haldeki maddeler membrana doğru sürüklenir ve bir süre sonra membran ve bu maddeler arasındaki karşılıklı etkileşimler nedeniyle membranın iç kesimlerinde ve yüzeyinde bu kirleticilerin yoğun bir şekilde birikmesinden dolayı konsantrasyon polarizasyonu gerçekleşir. Konsantrasyon polarizasyonu, filtrasyonun ilerleyen aşamalarında daha da yoğunlaşarak adeta bir kek tabakası gibi davranmaya başlar ve membranın bir parçası gibi ayırma prosesine önemli oranda katkıda bulunur. Kirletici maddelerin membran yüzeyine tutulmaları çeşitli mekanizmaların bir sonucu olarak ortaya çıkar. Gözenekler arasında fiziksel tıkanma, fizikokimyasal adsorpsiyon ve konsantrasyon polarizasyonu gibi etkenlerden dolayı biriken kirletici maddeler akı azalmasına yol açar. Konsantrasyon polarizasyonu ve membran kirlenmesini birbirinden ayırmak zordur. Konsantrasyon polarizasyonunun şematik bir gösterimi ise Şekil 2.16’de verilmektedir. Sonuç olarak membran yüzeyindeki bu olay, kimyasal veya fiziksel yollarla temizlenebilir. Ancak bu kirlenmenin belli bir kısmı temizlenemez denilen kalıcı kirlenmeler olarak ortaya çıkmaktadır.

Membranların ekonomik olarak etkinlikleri membran üzerinde akıları azaltıcı yönde tesirleri olan bu dirençlerin en az düzeyde tutulmaları ile yakından ilgilidir. Dolayısıyla Şekil 2.16’dan da görülebildiği gibi çapraz akış filtrasyonunda sıvının membran üzerindeki sürüklenme 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.

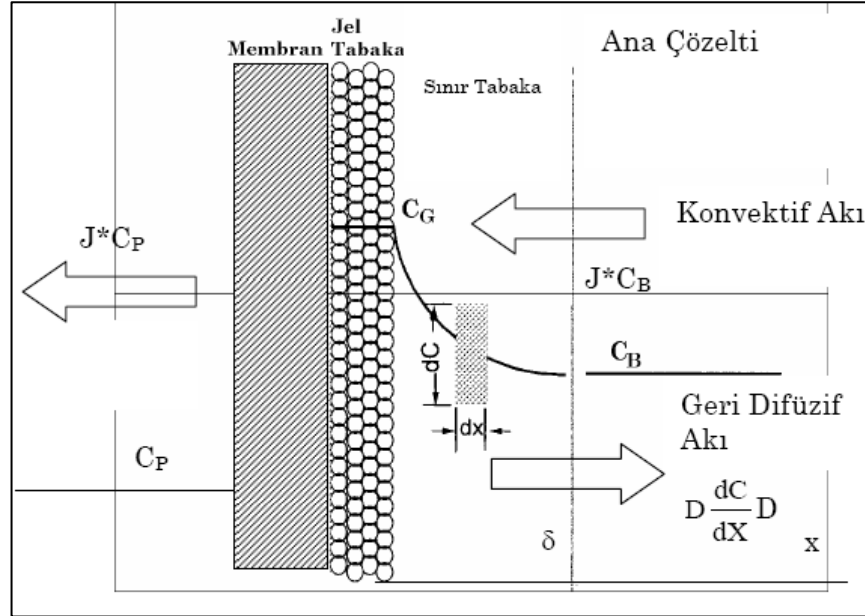
Bütün bu ifadelerin ışığı altında membrandan geçen sıvı miktarı, basınçlı membran prosesler için, basınç farkı, membran gözenek boyutu ve dağılımı, hedef kirleticinin moleküler büyüklüğü, membranın ve sıvının fizikokimyasal yapısı, prosesin işletme koşulları gibi pek çok değişkene bağlıdır. Genel olarak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

$$J = \frac{\Delta P}{\eta R_t} \quad (2.2)$$

ile ifade edilir. Eşitlik 2.2 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. Gözeneklerin ve kirleticilerin boyutları arasındaki farklar ile söz konusu partiküllerin sıkışabilir olup olmadıkları da membran prosesin akısı ve rejeksiyonu üzerinde etkili olan diğer faktörler arasındadır.

Membran filtrasyonunu tanımlamak amacıyla çok sayıda model geliştirilmiştir. Bunlardan yaygın olarak kullanılanı jel tabaka modelidir (Şekil 2.16) [Yıldız, 1999].



Şekil 2.16: Konsantrasyon polarizasyonu ve jel tabaka oluşumu.

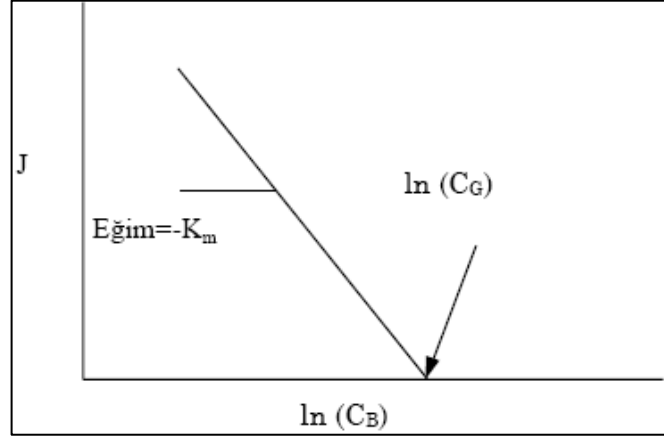
Jel tabaka modelinde membrandan δ kadar mesafe öncesinde besleme şartlarının değişmediği kabul edilmektedir. Ana çözeltideki konsantrasyon C_B iken, bu değer membranın üzerinde C_G değerine doğru tedricen yükselmektedir. Çözünenlerin, membrana doğru konvektif akısı $J \cdot C_B$ olarak yazılır. Eğer çözünenlerin bir kısmı membrandan geçebilmişse, membrandan $J \cdot C_P$ kadar bir çözünen akısı geçer. Denge halinde aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$J(C_B - C_P) = -D \frac{dC}{dx} \quad (2.3)$$

Membrandan geçen sıvıdaki konsantrasyonun $C_P=0$ olduğu kabulü ile, Eşitlik 2.3'ün integrali alınır elde edilir.

$$J = -K_m \cdot \ln \frac{C_G}{C_B} \quad (2.4)$$

Limit akı durumunda geçerli olan jel tabaka modeli için, $\ln(C_B)$ değerleri J değerlerine karşı grafiğe aktarıldığında, çizilen doğrunun eğiminden K_m , x ekseninin kesim noktasından ise jel konsantrasyonu (C_G) bulunabilir (Şekil 2.17) [Yıldız, 1999].



Şekil 2.17: $\ln(C_B)$ 'nin fonksiyonu olarak limit akılar.

Membran kirlenmesinin incelenmesi için birkaç model bulunmaktadır. Bunlardan en basiti, kek filtrasyonu modeline dayanır. Basınç, çapraz akış hızı ve kirlenici tabaka kalınlığı ile süzüntü akısını ilişkilendiren teorik bir model Darcy eşitliğine dayanılarak türetilmiştir. Membranların kirlenme durumlarının ortaya konabilmesi için öncelikle klasik filtrasyon teorisine göre hacimsel limit akının tanımlanması gerekir. Eşitlik 2.2 yeniden düzenlenirse;

$$J = \frac{1}{A_m} \frac{d\theta}{dt} = \frac{\Delta P}{\eta(R_m + R_c)} \quad (2.5)$$

$$R_c = \alpha \omega \quad (2.6)$$

şeklinde yazılabilir. α , kekin özgül direncini, ω ise birim alandaki ıslak kek miktarını ifade etmektedir. Kekin direnci ω ;

$$\omega = \frac{C_B \theta}{A_m} \quad (2.7)$$

ile verilmektedir. Eşitlik 2.6 ve 2.7, Eşitlik 2.5'te yerine yazılır ve gerekli düzenlemeler yapılırsa;

$$\frac{t}{\vartheta} = \frac{\eta R_m}{\Delta P A_m} + \frac{\eta \cdot \alpha' \cdot C_B \cdot \vartheta}{2 \Delta P \cdot A_m^2} \quad (2.8)$$

elde edilir. $V_f = \vartheta/A$ ifadesi birim alandan geçen sıvı (süzüntü) miktarı olarak alınır,

$$\frac{t}{V_f} = \frac{\eta R_m}{\Delta P} + \frac{\eta \cdot \alpha' \cdot C_B \cdot V_f}{2 \Delta P} \quad (2.9)$$

elde edilir. V_f ile t/V_f arasındaki grafiğin eğimi $\frac{\eta \alpha' C_B}{2 \Delta P}$ değerine eşittir. Buradan α' değerleri hesaplanabilir. Eğer membran tıkanmasına sebep olan partikül ve kolloid konsantrasyonunun (C_B) kesin değeri bilinmiyorsa tıkanma indeksi ($I = \alpha' C_B$) hesaplanarak kullanılır. Keki kirlenme durumu ise uyarlanmış kirlenme indeksi (Modified Fouling Index, MFI) ile belirlenmektedir. MFI değerleri Eşitlik 2.9 ifadesinin eğimine eşittir [Yıldız, 1999].

$$MFI = \frac{\eta \alpha' C_B}{2 \Delta P} \quad (2.10)$$

Sonuç olarak, bir membran prosesinin bir bütün olarak etkinliği birbiri içerisine girmiş çok sayıda değişkenin uyumluluğuna bağlıdır. Basit ve etkili bir ayırma prosesi olan membran proseslerin, çok farklı alanlarda hizmet etmelerinden dolayı tüm bu değişkenlerin prosten prosese farklılık göstermesi doğaldır. Bu çeşitlilik, membran proseslerin daha etkin ve yaygın kullanımının sağlanması için çok çeşitli araştırmaların yapılması gereğini ortaya koymaktadır [Yıldız, 1999].

2.3.3. Membran Türleri

Yaygın olarak kullanılan membran materyalleri polimer ve seramik membranlardır. Bazı uygulamalarda kullanılan metalik membranlar da bulunmaktadır, ancak bunların 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 gözenek çapında imal edilmektedir. Membran materyallerinin termal ve kimyasal dirençleri de yeterli derecede olmalıdır. Yüksek sıcaklıklara ve pH değişimlerine 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:

- polivinilidinflorid (PVDF)
- polietilsülfon (PES)
- polietilen (PE)
- polipropilen (PP)

Adı geçen polimerler belirli tekniklerle istenilen fiziksel ve kimyasal dirençlere sahip membran üretiminde kullanılabilir. Ancak bu materyaller hidrofobik olduğundan, aktif çamur membranlardan filtre edilirken tıkanmaya karşı çok hassas olabilmektedir. Bu bakımdan hidrofobik yüzey, kimyasal oksidasyon, organik kimyasal reaksiyon gibi tekniklerle hidrofilik yapılmalıdır. Bu tür modifikasyonlar, MBR'lerde de çok kullanılan PVDF membranlar için yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.3.4. 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. 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.

Membran proseslerde yaygın olarak kullanılan 6 konfigürasyon aşağıda verilmektedir. Her bir türün farklı avantaj ve dezavantajları vardır. Bu

konfigürasyonlar düzlemsel veya silindirik geometriye sahiptirler (Tablo 2.6) [Judd, 2006].

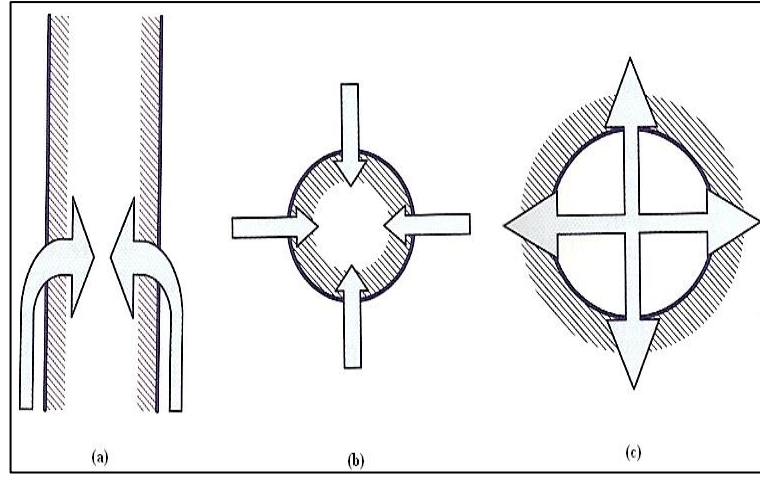
- Levha/Tabaka (FS)
- Hollow fiber (HF)
- (Multi) Tübüler (MT)
- Kapiler tüp (CT)
- Filtre kartuş (FC)
- Spiral-sargı (SW)

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. Dolayısıyla

- 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. CT modüllerde (akış yönü HF'nin tersidir) tüp çapları çok küçük olduğundan tıkanmalara karşı oldukça hassastır (Şekil 2.18) [Judd, 2006]. Bu nedenle MBR'lerde kullanılması uygun değildir.



Şekil 2.18: Konfigürasyonlarına göre membrandaki akışın şematik gösterimi a) FS, b) CT veya MT, c) HF.

Tablo 2.6: Membran konfigürasyonları.

Konfigürasyon	Fiyat	Türbülans Artışı	Uygulama
FC	Çok düşük	Çok az	Klasik akış MF, düşük AKM'ye sahip sular
FS	<i>Yüksek</i>	<i>İyi</i>	ED, UF, RO
SW	Düşük	Az	RO/NF, UF
MT	<i>Çok yüksek</i>	<i>Çok iyi</i>	Çapraz Akış MF/UF, yüksek AKM'ye sahip sular, UF
CT	Düşük	İyi	UF
HF	<i>Çok düşük</i>	<i>Çok az</i>	MF/UF, RO
Koyu yazılanlar: En önemli alternatif uygulamalar <i>İtalik yazılanlar:</i> MBR konfigürasyonları			

2.3.5. Membran Biyoreaktörler

2.3.5.1. 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 Sullivan, 2003]. Maliyet/verim açısından aktif çamur tesisi orta, biyolojik havalandırma filtreleri düşük kabul edilirken MBR'ler oldukça yüksek maliyet/verim oranına sahiptir. Günümüzde çevre kirliliğinin 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 15 yıldan beri kullanılmaları yaygınlık kazanmamıştır.

MBR'lerin çıkış suyu kalitesi yüklemelerindeki değişimlere karşı dirençli olmasına rağmen işletilmeleri ve bakımları oldukça hassastır. Çünkü membran hidroligi 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.

Kurulan MBR sayısındaki üstel artış, MBR'lere olan güvenin arttığının açık bir göstergesidir. Konvansiyonel arıtma tesislerinin kapasitesinin ve/veya çıkış suyu kalitesinin arttırılması için değişiklik yapılması durumunda, MBR'lerin uygulama fırsatının büyük ölçüde artacağı beklenmektedir. MBR'lerin sayısındaki ve kapasitesindeki yıldan yıla artış bunun bir kanıtıdır.

Klasik MBR'de biyokütle tutmak için bir membran ünitesinden ve bir konvansiyonel aktif çamur sisteminden oluşmaktadır. Etkin gözenek çapı 0,1 μm 'nin altında bile olabileceğinden çıkış suyunun kalitesi oldukça iyidir. Ayrıca sistemdeki biyokütle konsantrasyonu 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.

2.3.5.2. Membran Biyoreaktör Konfigürasyonu

Batık ve harici membran biyoreaktör olmak üzere iki ana membran biyoreaktör konfigürasyonu mevcuttur. Batık MBR'ler, orta ve büyük ölçekli evsel atıksu arıtma tesislerinde harici MBR'lere göre daha çok tercih edilmektedir [Gunder and Krauth, 1999], [Fane et al., 2002], [Judd, 2005], [Le-Clech et al., 2005]. Bu tercih 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.

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 [Tardieu et al., 1999]. Bu, partikül boyutunun azalmasını ve sayısı artan kirletici partiküllerin floklar ile bağlanmasını da artırır. 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 açısından harici MBR'lere göre daha avantajlıdır. Ancak birim akı başına kullanılan membran alanı açısından harici MBR'ler avantajlıdır.

2.3.5.3. Membran Karakteristiği

Önemli membran dizayn parametreleri, konfigürasyon (geometri), akış yönü, yüzey karakteristiği (yüzey yükü, hidrofobiklik, porozite, gözenek şekli, eğriliği ve kristalleşme) ile ayırma mekanizmaları arasındaki etkileşimdir. Ticari MBR'lerin gözenek 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:

- Çalıştırma süresince maruz kalacakları mekanik ve kimyasal etkisi yeterli derecede direnç göstermelidir.
- Kolaylıkla hidrofilik yapılabilmelidir, çünkü hidrofilik yüzeyler tıkanmaya daha dayanıklıdır. Özellikle hücre dışı polimerik maddelere karşı dayanıklı olmalıdır.
- Gerekli mekanik entegrasyonu sağlayabilmek için substratı kolaylıkla yakalayabilmelidir.
- Üretim maliyeti düşük olmalıdır.

Membran özellikleri, partikül-membran etkileşimini 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. Membran materyali ile mikroorganizma türleri arasında yapılan bir çalışmada, bakteri türlerinin en iyi hangi membranda çoğaldıkları araştırılmıştır. Farklı membran materyalleri, bakteri çözeltilerine daldırılmış ve adhezyon kinetikleri ölçülmüştür. Belirli bir filtrasyon süresi sonunda, membran malzemesinin yüzeyindeki biyofilm tabakasının farklı kalınlıklarından örnekler alınmıştır. Deney sonucunda, membrana yakın olan kısımdaki bakteri türlerinin tek tip olduğu fakat biyofilm tabakasının üstlerine doğru gidildikçe türlerin farklı olduğu bulunmuştur. 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. Bu sonuçlara göre, uygun membran materyalini seçerek ya da membran yüzeyini bazı materyaller ile kaplayarak, ilk mikrobiyal bağlanma azaltılabilir [Flemming, 2000].

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.

- Gözenek boyutu ve dağılımı

Katı-sıvı ayırımında katıların ayırım performansı kullanılan membranın gözenek boyutuna bağlıdır. Genel olarak büyük gözenekli membranlarda kirlenmenin daha fazla olduğu bilinmektedir. Mikrofiltrasyon membranlarında konsantrasyon polarizasyonu ve gözenek kirlenmesi daha fazla gözlemlendiği için, mikrofiltrasyonda kullanılan membranlarda ultrafiltrasyon membranlarına göre kirlenme daha ciddi bir problemdir [Musale and Kulkarni, 1998]. Membranların gözenek boyutu ve dağılımı özellikle membran yüzeyindeki bölgesel akı değerlerini etkiler [Li et al., 1998]. Bunun yanında akı azalma oranları ve filtrasyon sonundaki toplam süzüntü hacimleri de gözenek boyutlarına göre değişir [Nataraj et al., 2008]. Membran gözenek boyutunun

seçimi, çalışılacak olan biyolojik ortamın partikül boyut dağılımına bağlıdır çünkü membranın gözenek boyutu kirlenme dirençlerini (kek veya gözenek dirençli sistemler) belirler.

- Pürüzlülük/porozite

AFM (atomik kütle mikroskobu) cihazı ile ölçülebilen membranların pürüzlülüğü, partiküllerin tutunabileceği membran yüzeyindeki girinti ve çıkıntıların bir göstergesidir. Pürüzlülüğü yüksek bir membran, partiküllerin tutunabileceği derin (valley) ve yüksek (peak) noktalar içerir. Bu noktalar, bakteri tarafından salgılanan biyolojik materyalin veya bakterinin kendisinin kolayca yapışabileceği bölgelerdir. Dolayısıyla pürüzlülüğü yüksek membranlarda kirliliğin göstergesi olan basınç artışları daha yüksek olmaktadır [Jin et al., 2010].

Pürüzlülük arttıkça yüzeyin serbest enerjisi de artar, bu da moleküllerin yapışmasını artırır [Musale and Kulkarni, 1998]. Membran porozitesi ise özellikle partiküllerin adsorpsiyon mekanizmasını etkiler. Porozitesi yüksek veya gözenek boyutu küçük membranlarda yüzeyde tutunan partikül konsantrasyonu homojen olur. Çünkü yüksek poroziteye sahip membranlarda kütle transferinin etkisi daha düşüktür [Zhang et al., 2010b].

- Hidrofobisite

Membran yüzeyindeki aktif gruplar, membran materyalinin su veya diğer maddelere bağlanma verimlerini etkiler. Bu grupların hidrojen bağı ile suya bağlanma özelliği, membrana hidrofilik özellik kazandırır. Hidrofilik membranlar, hidrofobik membranlara göre daha yüksek su akılarına sahiptir. Genellikle atıksu arıtımında hidrofilik membranlar tercih edilmektedir.

Membranların hidrofilik yapısı, membranın ıslanabilirliğini ve partiküllerin membrana bağlanma özelliklerini etkiler. Hidrofobik partiküller, genellikle membran yüzeyinde kümelenmiş gruplar yaparak birikme eğilimindedirler. Hidrofilik partiküller ise kendilerini çevreleyen bir su tabakasıyla hareket ederler ve genellikle hidrofilik membranların yüzeyinde jel tabakası halinde birikirler [Tansel et al., 2006]. Membranların hidrofobisitesi genellikle temas açısı cihazı ile ölçülür.

Filtre edilecek partiküllere göre membran seçimi kirlenme problemini azaltabilir. Örneğin hidrofobik yüzeylere adsorbe olma eğilimine sahip protein için, hidrofilik membranların (selüloz ester, poliamid gibi membranlar) kullanılması

kirlenmeyi azaltabilir. Hidrofobik membranlara, bazı metotlar ile hidrofilik özellikler kazandırılması da bu membranlarda kirlenmeyi önleyebilir [Mulder, 1995].

- Membran malzemesi

Kimyasal ve termal dayanımlarının yüksek olması nedeniyle, seramik membranlar en yüksek performansa sahip membranlardır. Fakat yüksek maliyeti nedeniyle tercih edilmemektedirler. MBR’lerde tercih edilen membranlar genellikle polimerik yapıdadırlar. En çok kullanılan polimerik membran tipleri, polisülfon (PS), polietilen (PE), polivinilidinflorid (PVDF), selüloz asetat (CA) ve polikarbonattır (PC). Membran tipinin filtre edilecek çözeltiye uygun seçilmesi gerekir. Hangi membranın daha verimli olduğunu bulmak için aynı koşullarda farklı tipte membranlar denenmelidir. Yapılan bir çalışmada, PE ve PVDF membranlar aynı ortamda denenmiş, PVDF membran PE membrana göre daha az kirlenmiştir [Yamato et al., 2006]. PC, PES ve PVDF’nin denendiği bir çalışmada ise PES membranın diğer membranlara göre daha yüksek gözenek kirlenmesine sahip olduğu bulunmuştur [Fang and Shi, 2005]. Görüldüğü gibi seçilecek olan membran tipi, sahip olduğu yüzey özelliklerine göre MBR sistemlerindeki kirlenmede farklı davranışlar göstermektedir.

2.3.5.4. Besleme ve Biyokütle Karakteristiği

Atıksuyun fiziksel filtrasyonunda membran tıkanması suyun kalitesine bağlı olmasına rağmen [Judd and Jefferson, 2003], [Fuchs et al., 2005], [Schrader et al., 2005] MBR membranlarında meydana gelen kirlenme daha çok membran materyali ile biyolojik süspansiyon arasındaki etkileşime bağlıdır. Yaşlı deponi sahalarından kaynaklanan sızıntı suları gibi inert kısmı fazla olan atıksuların arıtıldığı MBR’lerde membranlar, biyolojik dönüşüm oranı düşük olduğundan, atıksu ile daha fazla temas ederler. Biyolojik dönüşüm hem çalışma şartlarına hem de atıksu kalitesine bağlıdır [Le-Clech et al., 2003], [Jefferson et al., 2004].

MBR’lerle ilgili literatürde, karakterizasyon ve tanımlama olmak üzere iki tip tıkanma çalışmasına rastlanmaktadır. Karakterizasyon, membranın geçirgenliği ile ilgili özellikleri ifade eder. Tanımlama ise tıkanmayı kimyasal ve/veya fiziksel olarak sınıflandırmaktadır (Tablo 2.7) [Judd, 2006]. Genellikle tıkanmalar üç farklı yolla tanımlanmaktadır:

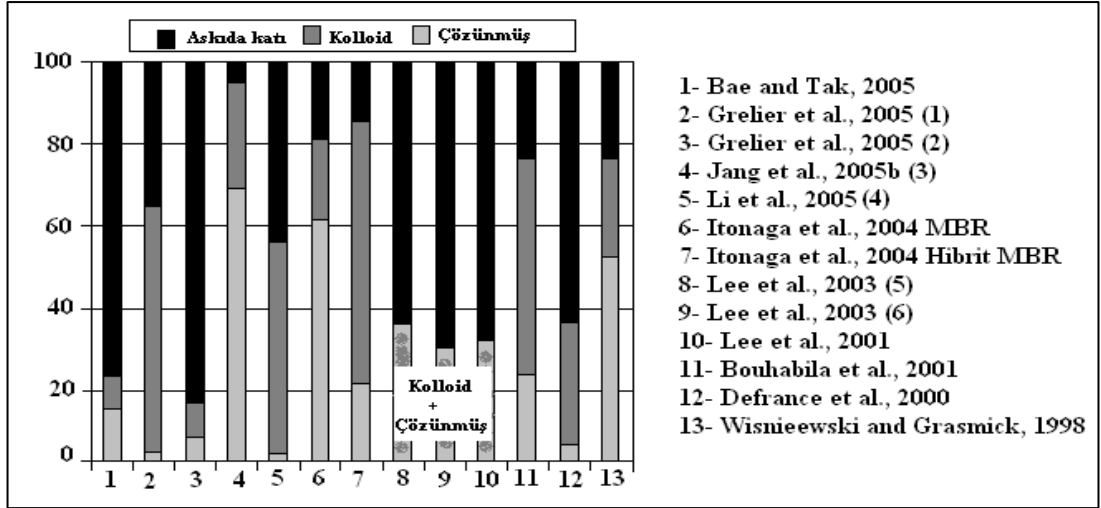
- Pratik olarak: Permeabilitenin geri kazanılmasına dayanan,
- Mekanik olarak: Tıkanma mekanizmasına dayanan,
- Materyal tipi ile kimyasal ya da fiziksel özelliklerine veya orijinine göre

Tablo 2.7: Kirlenmenin tanımları.

Uygulama	Mekanizma	Kirlenmeye Neden Olan Materyal Tipi
Dönüşümlü/Geçici: • Fiziksel yıkama ile giderme	Gözenek Tıkanması / Filtrasyon modeli • Tam tıkanma • Standart tıkanma	Büyüklik: • Moleküler, makro-moleküler, kolloidal ya da partiküler
Dönüşümsüz/Kalıcı: • Kimyasal yıkama ile giderme	• Orta tıkanma • Kek filtrasyonu	Yüzey yükleme/Kimya: • Pozitif ya da negatif (katyonik ya da anyonik)
Dönüşümsüz/Kesin ^a : • Herhangi bir yıkama ile giderilemez		Kimyasal Tip: • İnorganik (tortu) ya da organik (hümk materyaller, EPS) • Karbonhidrat ya da protein (EPS fraksiyonları)
		Kaynak: • Mikrobiyal ya da insan kaynaklı • Ayrılmış EPS (eEPS) ya da çözünmüş mikrobiyal ürün (SMP) ^b
^a Dönüşümsüz kirlenme uzun zamanda meydana gelir ve fark edilmez. ^b eEPS mikrobiyal ürünlerin hücre duvarı ile direkt birleştiğini, EPS mikrobiyal ürünlerin hücre ile birleşmediğini belirtir.		

Deneyler, bunlar arasında fiziksel özelliklerin, özellikle çap tıkanma özelliklerinin en büyük etkiye sahip olduğunu ortaya koymuştur. Bu yüzden aktif çamur biyokütlesi üç farklı sınıfa ayrılmıştır. Bunlar askıda katılar, kolloidler ve parçacıklardır. Bu sınıflandırma yapılan ölçümleri kritik bir şekilde etkilemektedir.

Sınıflandırma metodu çalışmanın türüne göre bazı farklılıklar göstermesine rağmen elde edilen sonuçlar askıda katıların, kolloidlerin ve çözünmüş maddelerin direnci olarak rapor edilmektedir. Hepsinin toplamı da aktif çamur direncini verir. MBR’de meydana gelen membran tıkanmaları üzerine yapılan çalışmalarda farklı biyokütle bileşenlerinin sinerjik etkilerini gösteren kısımlar ihmal edilmiştir. Bu tür etkileşimler besleme suyu kalitesi [Li et al., 2005], membran permeabilitesi, gözenek çapına bağlıdır ve elde edilen sonuçlar Şekil 2.19’da verilmiştir[Judd, 2006].

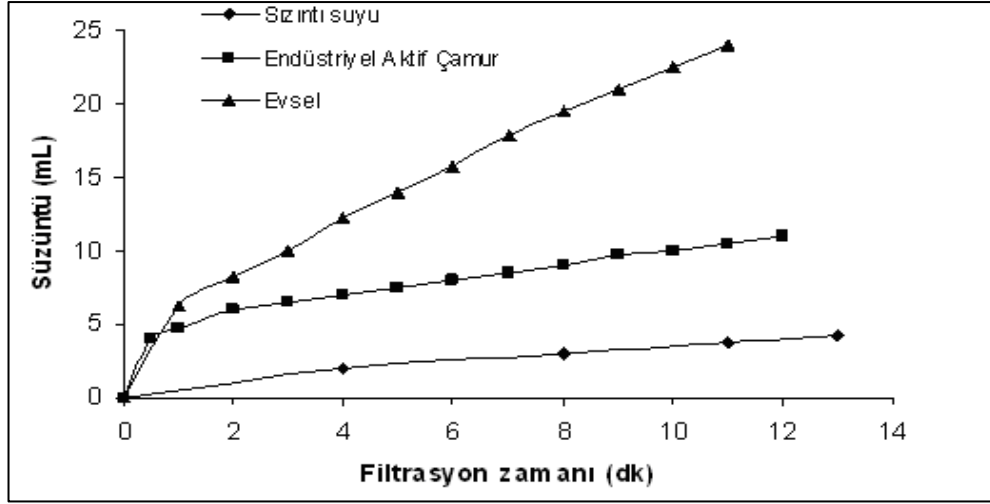


Şekil 2.19: MBR kirlenmesinde farklı biyokütle fraksiyonları (%) katkısının ilişkisi (1-2): θ_c için 8’den (1) 40 güne (2) artış, (3): F/M oranı 0,5 sonuçlar modifiye edilmiş tıkanma indeksine dayanır, (4): Her filtrasyon fraksiyonu 600 dakikadan sonra akış azalmasına dayanır, (5-6): θ_c için 20’den (5) 60 güne (6) artış.

Yapılan çalışmalara göre askıdaki katı maddelerden oluşan tıkanma, askıda katı madde içermeyen aktif çamurdan oluşan tıkanmadan daha azdır. Askıda katı madde içermeyen aktif çamurun tıkanma özelliğinin temelinde çözünebilir mikrobiyal ürünler ve kolloidler yatmaktadır. Bunlar da biyokütleden kaynaklanmaktadır.

Askıda katı maddelerin tıkanma özelliği kek tabakası direnci ile açıklanırken, çözünür ve kolloidal materyallerin membran tıkanmasında, membran gözeneklerinin bloklanmasının etkili olduğu tahmin edilmektedir [Judd, 2006]. Ancak batık MBR’lerde akı düşük olduğundan kek tabakasının oluşmasından ziyade küçük parçacıkların fiziksel olarak depolanması söz konusudur.

Membran tıkanması MBR işletiminin en önemli konularından birini teşkil etmektedir. Şekil 2.20’de bir membran hücresinden geçirilen 3 farklı atıksuyun sabit sıcaklık ve kesme kuvvetindeki filtrelenebilirliği verilmiştir [Robinson, 2005]. Filtrelenebilirliği etkileyen faktörlerden birisi membran yüzeyindeki çamur tıkanmasıdır. Burada kritik olan üç farklı karakterdeki atıksuyun filtrelenebilirlik çizgisi arasındaki ilişkidir. Evsel atıksu çamurunun en kolay, sızıntı suyu MBR çamurunun ise en zor filtrelenebildiği açıkça görülmektedir.



Şekil 2.20: Sabit sıcaklık ve kesme hızında üç farklı aktif çamurun filtrelenebilmesi.

Evsel çamurlar daha az kirlenme faktörüne sahip olduklarından batık MBR'lerle artırılması uygundur. Ancak endüstriyel atıksu ve sızıntı suları için MBR'nin aynı verimlilikte uygulanması mümkün değildir. Protein, karbonhidrat ve yağ gibi yüksek moleküllü organik maddelerin membran performansı üzerine etkileri bilinmektedir.

MBR'ler aktif çamur prosesinin gelişmiş hali olarak tanımlanmaktadır. Bu tanım, bir nokta hariç kabul edilebilir. Aktif çamur sisteminde flok oluşturma zorunluluğu işletme şartlarını sınırlandırmaktadır. Oysa MBR'de çökebilir çamur oluşturmaya gerek kalmadığından aktif çamur sisteminde flok oluşturma zorunluluğuna dair işletme sınırı kaldırılabilir. Fakat bazı faktörler (organik yükleme gibi) membran performansı üzerinde aktif çamur sistemlerine nazaran daha olumsuz etki yapabilir.

2.3.5.5. Biyokütle Parametreleri

• MLSS Konsantrasyonu

Askıda katı madde konsantrasyonu, tıkanma özelliği hakkında bazı ipuçları vermektedir. Ancak MLSS konsantrasyonu ve tıkanma özelliği arasındaki ilişki daha komplekstir. Biyokütlenin diğer özellikleri önemszenmez ise MLSS artışının membran geçirgenliği üzerine etkisi negatif [Çiçek et al., 1999], [Chang and Kim, 2005], pozitif (Le-Clech et al., 2003) ya da önemsiz [Judd, 2006] olabilmektedir.

Akı ve MLSS seviyesi arasındaki ilişkiyi belirleyen çok sayıda deneysel çalışma bulunmaktadır [Sato and Ishii, 1991], [Krauth and Staab, 1993], [Shimizu et al., 1996], [Fang and Shi, 2005]. MLSS konsantrasyonu ile spesifik tıkanma karakteristiği

arasında henüz eksik olan korelasyon göstermektedir ki MLSS konsantrasyonu tek başına biyokütle tıkanma özelliğini açıklamak için yetersizdir.

MLSS'in membran kirlenmesine olan etkilerinin incelendiği bazı çalışmalarda yüksek biyokütle konsantrasyonunun membran kirlenmesini arttırdığı, bazılarında ise azalttığı bulunmuştur. Bir çalışmada, $MLSS < 6000 \text{ mg/L}$ olduğunda kirlenmenin azaldığı, $MLSS > 15000 \text{ mg/L}$ olduğunda kirlenmenin arttığı, aradaki değerlerde değişmediği gözlemlenmiştir [Ramesh et al., 2006]. MLSS konsantrasyonundaki artış özellikle çamurun viskozitesini artırır. Bununla ilgili yapılan bir çalışmada, MLSS konsantrasyonu 4200 mg/L 'den 25000 mg/L 'ye çıkarıldığında viskozite değeri $1,30 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 'den $6,0 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 'ye çıkmıştır [Wu et al., 2007]. MLSS konsantrasyonunun kirlenme üzerine etkilerinin araştırıldığı bir MBR sisteminde MLSS konsantrasyonunun artmasıyla kirlenmenin arttığı bulunmuştur [Sombatsompop et al., 2006].

- Viskozite ve Göreceli Hidrofobisite

Klasik aktif çamur sisteminde olduğu gibi biyokütlenin viskozitesi, konsantrasyonu ile yakından ilgilidir ve tıkanma üzerine pozitif etkisi vardır [Yeom et al., 2004]. Viskozite, MLSS konsantrasyonu ile neredeyse üstel olarak artar, ancak kritik MLSS konsantrasyonunun altında viskozite düşük olur ve MLSS konsantrasyonu ile çok yavaş artar. Söz konusu kritik MLSS konsantrasyonunun üzerinde ise viskozite MLSS ile üstel olarak artmaktadır [Itonago et al., 2004]. Bu kritik değer genellikle $10\text{-}17 \text{ g/L}$ arasında değişir ve besleme suyu kalitesi ile proses şartlarına bağlıdır [Brookes et al., 2003].

Yüksek göreceli hidrofobisiteye sahip çamur floklarının membran yüzeyinde daha çabuk biriktikleri belirtilmiştir. Özellikle EPS'nin protein kısmında bulunan hidrofobik aminoasitlerin flokların hidrofobisitesini arttırdığı, karbonhidrat kısmının ise bir etkisinin olmadığı bulunmuştur [Meng et al., 2007b].

- Sıcaklık

Sıcaklık, viskoziteyi değiştirdiğinden membran filtrasyonunu etkilemektedir [Judd, 2006]. Sıcaklıkla akı düzeltmesi aşağıdaki formül ile yapılabilir (k_a sıcaklık düzeltmesinin aynısıdır) [Rautenbach and Albercht, 1989]:

$$J = J_{20} \times 1,025^{(T-20)} \quad (2.11)$$

J , çalışma sıcaklığındaki akıyı göstermektedir. Bu denklem sonucu çıkan akının her zaman sabit olmadığı farklı sıcaklıklarda elde edilen akıların normalizasyonu ile gösterilmiştir [Jiang et al., 2005].

- Çözünmüş Oksijen

Biyoreaktörlerde biyokütlenin ihtiyacı olan oksijen, havalandırma hızı ile kontrol edilmektedir. Ayrıca havalandırma membran tıkanmasının kontrolü için de kullanılmaktadır. Çözünmüş oksijen, membran tıkanması üzerinde, sistem biyolojisi, çözünebilir mikrobiyal ürünler ve flok çapı dağılımı arayıcılığıyla etkili olmaktadır [Lee et al., 2005]. Yüksek çözünmüş oksijen seviyesi, düşük spesifik kek direnci oluşturduğunda daha iyi filtrelenebilirlik sağlamaktadır [Kang et al., 2003].

- Köpüklenme

Aktif çamur sistemlerinde köpüklenme yüksek çamur yaşından, sıcaklık artmasından, düşük F/M oranından, yüksek MLSS seviyesinden veya yağ-gres varlığından kaynaklanabilir. *Nocardia* ya da *Microthrix* gibi aktinomisetlerin çok olması çoğunlukla aktif çamur tesisindeki köpüklenme ile ilgilidir. Tam ölçekli MBR'lerde köpüklenme değişen organik yükleme hızıyla açıklanmıştır [Smith, 2006]. Fakat MBR'lerde aktinomiset olmadığı zaman da köpüklenme olmuştur. Köpüklenme derecesinin hücre dışı polimerik protein konsantrasyonuna bağlı olduğu bildirilmiştir [Judd, 2006]. Köpüren aktif çamurun hidrofobisitesi yüksek olduğundan membran geçirgenliğinin köpüklenme ile azaldığı gözlenmiştir [Chang and Lee, 1998]. Bu yüzden köpüklenme çamurun tıkama özelliğinin bir göstergesi olmaktadır.

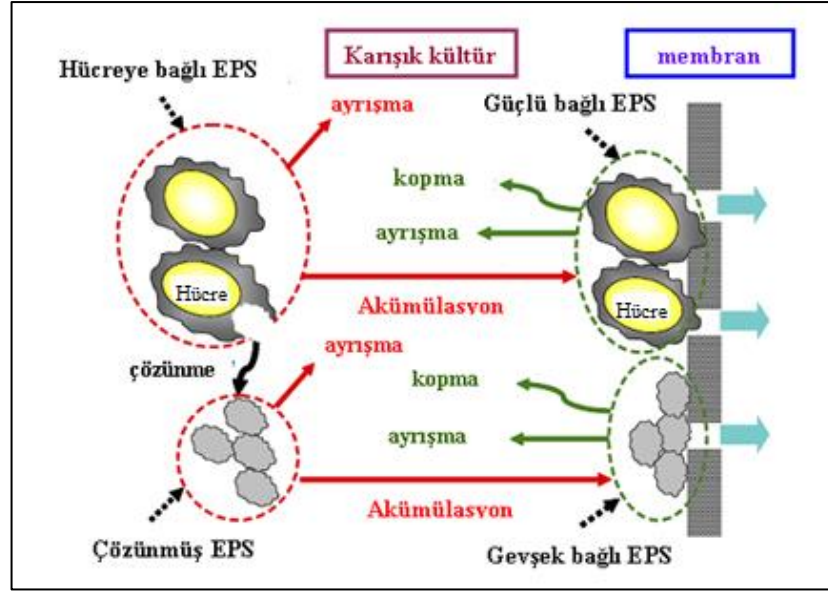
- SMP ve EPS Konsantrasyonu

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 sırasında EPS türlerinin bağlanma enerjilerinin koparılması gerekir. Bu enerji zayıf fizikokimyasal bağlardan oluşmaktadır. Bağlanma enerjisi, EPS moleküllerinin sahip

olduğu fonksiyonel gruplar arttıkça artar. Bu nedenlerle, membranların temizlemeleri sırasında bu bağların stabilitelerini bozan kimyasalların kullanılmaları gerekir [Flemming, 2000]. Bu kimyasallar kirleticilerin yapılarını değiştirerek birbirleri ve membran yüzeyindeki kirletici tabakayla olan etkileşimlerini azaltırlar [Koyuncu et al., 2008].

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]. Çözünmüş EPS ya da diğer bir deyişle SMP, çamurun fiziksel ekstraksiyonu sonucunda ayrılan ilk kısmını oluşturur. Bağlı EPS ise bu ekstraksiyondan sonra, bakteri ortamından ek işlemler uygulanarak ayrılır [Comte et al., 2006b]. EPS protein, karbonhidrat, nükleik asit, yağ ve hümitik asitler içerir. Fakat bunların arasında, en önemli olanları protein ve karbonhidrattır [Jang et al., 2007]. Bu nedenle, çamurun fiziksel-kimyasal ekstraksiyonundan sonra protein ve karbonhidrat ölçümleri yapılarak bu türlerin analizi gerçekleştirilir. Protein analizi için genelde, Lowry ve Bradford metotları, karbonhidrat analizi için ise Dubois yöntemi kullanılmaktadır. Aktif çamurdaki EPS konsantrasyonları, atıksuyun türüne ve organik yükleme oranına, çamur yaşı, MLSS konsantrasyonu, reaktördeki mekanik stres ve F/M oranına göre değişim göstermektedir [Zhang et al., 2008].

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. Çoğu çalışmalar bağlı EPS'nin membran kirlenmesiyle düşük bir korelasyona sahip olduğunu göstermiştir [Rosenberger and Kraume, 2003], [Yamato et al., 2006]. 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 2.21'de membran yüzeyi ve karışık kültürdeki EPS'nin davranışı şematik olarak gösterilmiştir [Nagaoka and Akoh, 2008].



Şekil 2.21: 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 [Grelier et al., 2006].

SRT azaldıkça 5000 mg/L MLSS şartlarında çamur floklarındaki bağlı EPS miktarının arttığı rapor edilmiştir [Cho et al., 2005b]. Yapılan başka bir çalışmada daha uzun SRT’nin membran akısını iyileştirdiği gösterilmiştir (10 gün ve 20 gün SRT’lerdeki akı 3 gün ve 5 gün SRT’lerden daha yüksek) [Ng et al., 2006]. Ayrıca çalışmada membran kirlenme hızının, SRT’nin azalmasıyla artış gösteren SMP ve bağlı EPS konsantrasyonlarının yükselmesiyle arttığı gözlenmiştir. SRT’nin 10 günden 53 güne arttığı zaman bağlı EPS içeriğinin 45–70 mg/g UAKM’dan 20–40 mg/g UAKM’ye azaldığı bulunmuştur [Massé et al., 2006]. Yukarıda bahsedilen sonuçlar, çok kısa SRT’nin membran performansına zararlı olabileceğini, çok uzun SRT’nin ise fazladan membran kirlenmesine neden olabileceğini göstermektedir. SRT’nin artmasıyla (30, 50, 70 ve 100 gün) kirlenme miktarının arttığı ve yüksek çamur viskozitesinden dolayı membran kirlenmesinin de arttığı bulunmuştur [Han et al., 2005]. Rapor edilen bu sonuçlar, bağlı EPS konsantrasyonunu ve membran kirlenmesini kontrol etmek için hidrolik bekletme süresi (HRT) ve giriş suyuna bağlı olarak membranların optimum SRT’de 20–50 gün aralığında kontrol edilmesi

gerektiğini göstermiştir. Fakat bazı araştırmacılar bunun aksine uzun SRT'nin membran geçirgenliğinde faydalı olacağını rapor etmişlerdir. Membran kirlenmesinin, SRT 20 günden 40, 60 ve 100 güne arttığı zaman daha az olduğu durumlar da mevcuttur [Ahmed et al., 2007].

Çamur yaşı, hidrolik bekletme 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. F/M oranının artmasıyla yüksek çamur viskozitesi ve yüksek bağlı EPS konsantrasyonları elde edildiği rapor edilmiştir [Meng et al., 2007a]. Bağlı EPS'nin oluşumu mikroorganizmaların büyümesi ile ilgili olup substrat kullanımına bağlı olarak üretilir [Laspidou and Rittmann, 2002]. Bu nedenle, organik yükleme hızı veya F/M oranının artması daha fazla bağlı EPS'nin oluşmasını teşvik edecektir. Buna ilaveten, havalandırma yoğunluğu, çözünmüş oksijen ve giriş substratları bağlı EPS'yi etkileyen önemli parametreler olarak gösterilmektedir. Örneğin havalandırma hızının artmasıyla, çamur floklarının protein/karbonhidrat oranı azalmıştır [Ji and Zhou, 2006]. Yapılan başka bir çalışmada 5, 10 ve 20 gün SRT'lerde glikoz ve sodyum asetat içeren farklı karbon kaynaklarıyla işletilen altı adet laboratuvar ölçekli aktif çamur biyoreaktörü kullanılmıştır [Yang and Li, 2007]. Glikoz ile beslenen çamurun asetat ile beslenen çamurdan daha fazla EPS ürettiği bulunmuştur. Yapılan bir diğer araştırmada ise besleme suyunun protein/karbonhidrat oranı ile (P/C = 2, 4, 8) bağlı EPS kompozisyonu arasında güçlü bir korelasyon olduğu gösterilmiştir [Arabi and Nakhla, 2008]. Besleme suyunun protein/karbonhidrat (P/C) oranının artmasıyla bağlı EPS'nin P/C oranının da arttığı fakat hem protein hem de karbonhidrat konsantrasyonlarının azaldığı bulunmuştur. Bu sonuçlardan, hem yalnız hem de birbirleriyle kombine olan birçok faktörün bağlı EPS'nin oluşumunda önemli rol oynadıkları görülmektedir. Bu nedenle SRT, HRT, F/M, çözünmüş oksijen (ÇO) gibi faktörlerin bağlı EPS'nin oluşumunda nasıl bir etkiye sahip olduklarının bilinmesi önem taşımaktadır.

Son yıllarda, filamentlerin MBR kirlenmesi üzerine güçlü bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur [Meng and Yang, 2007a], [Su et al., 2007], [Sun et al., 2007]. 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. Filamentler nedeniyle çamur hacim indeksinin arttığı ve buna bağlı olarak TMP'nin ortalama artış hızının da arttığı ve stabil filtrasyon periyodunun azaldığı gözlenmiştir [Sun et al., 2007]. Filamentler sistem içerisinde selektörler, işletme şartlarının optimizasyonu ve koagülant/klor ilavesiyle kontrol edilebilir [Caravelli et al., 2003]. Filamentlerin kontrolü için bir diğer önemli yaklaşım ise çamur için yeterli ÇO ve alkaliniteyi sağlamaktır. Çünkü düşük ÇO veya besleme suyunun düşük pH'sı gibi birçok faktör filamentlerin büyümesine neden olabilir [Liu and Liu, 2005].

Kirlenme kontrolü için ilgi duyulan diğer bir yaklaşım, aerobik granüler çamur membran biyoreaktör (AGMBR) kullanmaktır. Büyük flok boyutu ve yoğun yapısından dolayı aerobik granüler çamur yüksek bağlı EPS konsantrasyonlarına sahip olmalarına rağmen membran üzerinde daha az depolanma özelliğine sahiptir. AGMBR'nin membran geçirgenliğinin konvansiyonel MBR'lerden %50 daha fazla olduğunu fakat AGMBR'nin daha fazla giderilemeyen kirlenmeye sahip olduğu rapor edilmiştir [Li et al., 2005].

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], [Rosenberger et al., 2006], [Drews et al., 2006]. Membran rejeksiyonu nedeniyle SMP, MBR'lerde çok daha kolay biriktirilir ki bu olay çamur süspansiyonunun filtrelenebilirlik kabiliyetinin kötüleşmesine neden olur. 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 olmadığı belirtilmiştir [Geng et al., 2007]. Çoğu çalışma, membran kirlenmesine SMP'deki polisakkaritlerin proteinlerden daha çok katkıda bulunduğunu göstermiştir [Rosenberger et al., 2006].

Tam ölçekli MBR sisteminde kirli membrandan ekstrakte edilen bağlı EPS'de ve süzüntüde SMP'yi analiz edilmiş ve çözünmüş hümik maddelerin, metal katyonlarla kompleks oluşturan karbonhidratların ve çözünmüş organik karbonun membran kirlenmesinde önemli etkilere sahip oldukları bulunmuştur. Bu araştırmalar, MBR'lerde SMP'nin varlığının membran kirlenmesini önemli ölçüde etkilediğini, SMP konsantrasyonunun ve kompozisyonunun da göz önünde bulundurulması gerektiğini göstermiştir. Ayrıca MBR çıkışında SMP varlığı, suyun geri kullanılması

için ilave arıtma basamaklarına (MBR+RO prosesinde RO kirlenmesi gibi) ihtiyaç göstermesi ve SMP açısından zengin suların deşarjında ilave çevresel sorunlar yaratacağı (çözünmüş organik azot bulunması gibi) için istenmemektedir [Lyko et al., 2007], [Lyko et al., 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 yığın 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. Konvansiyonel aktif çamur proseslerinde SMP üretimini etkileyen proses parametrelerini HRT, OTH (oksijen transfer hızı), SRT, substrat türü, sıcaklık, biyokütle konsantrasyonu ve reaktör tipi olarak özetlenmiştir [Barker and Stuckey, 1999]. 20 gün SRT'de, 112 mg/L çözünmüş organik karbon (ÇOK) konsantrasyonunda ve 6 saatlik HRT'de üretilen SMP'nin 4,7 mg ÇOK/L olduğunu ve %57'sinin de membran tarafında tutulduğunu rapor edilmiştir [Shin and Kang, 2003].

Ayrıca uzun SRT'de çalıştırılan MBR reaktörde ve çıkışta SMP konsantrasyonunun biraz arttığı, daha sonra stabil olduğu ve sonunda azaldığı bildirilmiştir. Kubota düz tabaka membranlı batık MBR sistemi 10 günlük kısa SRT ve 30 günlük orta SRT'de işletilmiştir [Zhang et al., 2006]. Kararlı şartlarda işletim boyunca, üst sıvıdan ve floklardan ekstrakte edilen EPS'nin toplam miktarının aynı organik yükleme hızında iki SRT için de aynı olduğu bulunmuştur. Ancak, çamur süspansiyonundaki çözünmüş polisakkarit konsantrasyonunun 10 günlük SRT'de 30 günlük SRT'den %100 daha yüksek olduğu rapor edilmiştir. 8 günlük HRT'de polisakkarit konsantrasyonunun 3–15 mg/L aralığında değişirken 15 günlük SRT'de 3–8 mg/L aralığında değiştiği bulunmuştur [Rosenberger et al., 2006]. Sonuçlardan da görüldüğü gibi birçok çalışmada SRT'nin artmasıyla SMP konsantrasyonunun azaldığı gözlenmiştir. Bu nedenle, uygun işletim parametrelerinin seçilmesiyle MBR'lerde SMP konsantrasyonunun kontrol edilmesi mümkündür.

MBR'lerde SMP biyoparçalanma, adsorpsiyon veya diğer mekanizmalarla büyük ölçüde elimine edilir [Drews et al., 2006]. Değişen çevre koşullarının SMP eliminasyonu üzerine olan kantitatif etkilerini kapsamlı bir çalışma ile araştırılmıştır [Drews et al., 2007]. Çalışmada, çözünmüş oksijen ve nitrat konsantrasyonunun SMP

eliminasyonu üzerinde bir etkiye sahip olduğu ve düşük çözünmüş oksijen konsantrasyonunda SMP eliminasyonunun daha düşük olduğu görülmüştür. Aynı zamanda, sınırlı çözünmüş oksijen şartları altında çamur süspansiyonunun, daha yüksek kek direncine neden olan daha büyük miktarlarda yüksek molekül ağırlıklı bileşikler içerdiği gözlemlenmiştir [Min et al., 2005]. 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], [Jin et al., 2006]. Sonuç olarak, çözünmüş oksijen konsantrasyonunun yüksek olması çamur süspansiyonunun filtrelenebilirliğinin artmasına neden olur [Kang et al., 2003].

Ani sıcaklık değişimleri, SMP'nin serbest kalmasına ve kirlenme hızlarında artışa öncülük eder. Düşük SMP konsantrasyonlarını sağlayabilmek için biyoreaktörde yeterli oksijen sağlanmalı ve ani sıcaklık değişimlerinden kaçınılmalıdır [Drews et al., 2008]. 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 [Morgan Sagastume and Allen, 2005]. 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:

- Düşük sıcaklıklarda biyokütlenin flok boyutunun azalmasının gözeneklerin 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. Karbonlu substratın, flokleşme stabilitesi üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğu gözlenmiştir [McAdam et al., 2007]. Örneğin asetik asit zayıf flokleşme 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.

2.3.5.6. Flok Karakteristiği

•Flok Çapı

Çamurun flok boyutunun küçük olması, çamurun çökmesini engeller, dolayısıyla çamurun çökemeyen kısmında bulanıklık ve kolloidler konsantrasyonu artar. Bu da kirlenme üzerine çok büyük etkiye sahiptir. Özellikle bu kısımdaki kolloidler membranın gözeneklerini tıkayarak gözenek kirlenmesine sebep olurlar. Aktif çamurun askıda katı, kolloid ve çözünen maddeler olarak ayrılıp filtre edildiği bir çalışmada askıda katıların kirlenmeye olan etkisinin %24, kolloidler %50 ve çözünmüş kısmın %26 olduğu bulunmuştur [Meng and Yang, 2007b].

Aktif çamur sisteminde ve MBR'de bulunan flokların çap dağılımları karşılaştırıldığında farklılıklar olduğu görülmüştür (sırası ile 100 µm ve 240 µm). MBR'de partikül çaplarının daha yüksek olmasının sebebi, partiküllerin ve serbest bakterilerin membrandan dolayı sistem içerisinde kalmasıdır. Bir çalışmada MBR'de flok çapı karakteristiği incelenmiş ve gözenek çap aralığının 10-40 µm arasında değiştiği ve ortalama çapın 20 µm olduğu belirtilmiştir [Bae and Tak, 2005]. Farklı çamur yaşlarından üç MBR'de flok çap dağılımının birbirine yakın olduğu bulunmuştur. Başka bir çalışmada çamur yaşı 20 günden 60 güne çıktığı zaman ortalama flok çapı çok az bir artma ile 5,2 µm'den 6,6 µm'ye çıkmıştır [Lee et al., 2003].

Eğer flok çapı membran gözenek çapından büyükse flokların gözenekleri tıkanması mümkün değildir. Flokların membran yüzeyine depolanmaları kısmen çekme kuvveti ve kesme kuvveti gibi kuvvetlerle engellenir.

- Hidrofobiklik ve Yüzey Yüğü

Literatürde yüksek hidrofobik floklar ile membran tıkanmasının arttığı hususunda çok sayıda çalışmaya rastlanmıştır. Bağlı flok hidrofobisitesi, hekzan gibi hidrokarbonlar kullanılarak bakteriyel parçalama metodu [Jang et al., 2005b] ile ya da temas açısının belirlenmesiyle tahmini olarak ölçülebilmektedir [Yu et al., 2005b].

MBR tıkanması üzerine hidrofobisitenin etkisiyle ilgili literatürde yayınlanmış makaleler bulunmaktadır [Jang et al., 2006]. Hücre dışı polimerik madde seviyesi ve filamentli mikroorganizma indeksi direkt olarak biyokütle flok hidrofobisitesini ve zeta potansiyelini etkiler. Aşırı filamentli bakteri çoğalması yüksek EPS seviyesinde gerçekleşmektedir.

Böyle durumlarda zeta potansiyeli düşük, düzensiz flok çapları ve yüksek hidrofobisite gözlenir [Meng et al., 2006]. Yüksek köpürme özelliğine sahip çamurlarda (hidrofobik doğasından kaynaklanmaktadır) akının köpürmeyen çamurlara göre 100 kat daha az olduğu görülmüştür [Chang and Lee, 1998].

2.3.5.7. İşletme Şartlarının Membran Kirlenmesine Etkisi

Membran biyoreaktörlerde, işletme şartları biyolojik flokların yapısını ve yüzey özelliklerini değiştirdiği için dolaylı yoldan membran kirlenmesine etki etmektedir. Genellikle optimize edilmesi gereken işletme parametreleri membran filtrasyon basıncı, havalandırma, çapraz akış hızı, çamur yaşı, hidrolik bekletme süresi, sıcaklık, pH ve iyonik şiddet gibi parametrelerdir. Bu ayarlamaların dışında, batık membran sisteminde, son zamanlarda oldukça çalışma alanı bulmuş olan membran kirlenmesini azaltan filtrasyona yardımcı maddelerin (polimer veya inorganik maddelerin (koagülant/flokulant)) tipinin ve konsantrasyonunun belirlenmesi de işletme şartları arasında sayılmaktadır.

- Filtrasyon Basıncı

Çözünen maddelerin membranda tutunmaları uygulanan basınçtan etkilenmektedir. Yüksek basınçlarda partiküllerin membran yüzeyinde tutunmaları yüksektir, düşük basınçlarda ise tutunma azalır böylece filtrasyonun seçiciliği azalır [Prasad, 2010]. MBR sistemleri, basınç ya da akı sabit tutularak çalıştırılır. Sabit basınçlı sistemlerde, filtrasyonun başında akı azalması çok hızlı olmaktadır. Bu sistemlerde, filtrasyonun başında özellikle SMP gibi küçük boyutlu partiküllerin,

membranı geri dönüşsüz olarak kirlettiği bildirilmektedir. Sabit akılı sistemlerde ise, filtrasyon süresince basınç değerleri izlenir. Basıncıdaki hızlı artış kirlenmenin gerçekleştiğini gösterir [Le-Clech et al., 2006]. Bu nedenle bu sistemler genellikle kritik akı değerinin altında işletilirler [Zhang et al., 2006]. Kritik akı, membran basıncının yükseldiği değerin altındaki akı değeri veya zamanla akı azalmasının meydana gelmediği akı değeri olarak bilinmektedir [Chen et al., 1997]. Kritik akı değerinin altında işletilen sistemler en uygun çalışma şekli olarak bilinmektedir. Bu değerlerde membran yüzeyinde kek tabakasından ziyade jel tabakasının oluştuğu bildirilmiştir. Bu nedenle membranlar kritik akının altında uzun süre temizleme yapılmadan çalıştırılabilmektedir [Wang and Wu, 2009].

- Havalandırma

Batık membran sistemlerinde membran yüzeyine uygulanan havalandırmanın üç önemli görevi vardır; biyokütle oksijen sağlamak, ortamdaki aktif çamuru homojen olarak karıştırmak ve membran yüzeyinde kirlenmeye sebep olan tabakayı sıyırmak [Le-Clech et al., 2006]. Özellikle batık membran sistemlerinde havalandırma hızının optimum değere ayarlanması önemlidir. Çünkü eğer havalandırma yüzeyde biriken keki temizlemek için yeterli değilse, kek tabakası kalınlaşacak ve sistemdeki akı kayıpları çok yüksek olacaktır. Buna karşın havalandırma hızı yüksek ise kek tabakası tamamen sıyrılıyorsa, bu seferde membranı SMP ve küçük partiküllerden koruyan kek tabakasının oluşumu engellenecek ve yine akı kayıpları gözlenecektir. İdeal olarak, havalandırma yüksek akı değerlerinin sağlandığı kek kalınlığına göre belirlenmelidir [Wang and Wu, 2009].

- Çapraz Akış Hızı

Yan akışlı batık membran ve çapraz akış filtrasyon sistemlerinde önemli bir işletme parametresi olan çapraz akış hızının artırılması kirlenmeyi azaltır. Fakat hızı arttırmak için kullanılan sirkülasyon pompaları hücrelerin parçalanmasına ve biyolojik materyalin reaktör içine dağılmasına sebep olurlar. Bu nedenle bu değerlerinde optimize edilmesi gerekir. Bir çalışmada, ultrafiltrasyon (MWCO 30 kDa) ve mikrofiltrasyonda (gözenek boyutu 0,3 μm) yüzeydeki kirlenmeyi önlemek için 2-3 m/s değerinde çapraz akış hızının yeterli olduğu bulunmuştur [Le-Clech et al., 2006].

- Çamur Yaşı ve Hidrolik Bekletme Süresi

MBR’lerde çamur yaşı ve hidrolik bekletme süreleri, reaktördeki biyolojik özellikleri değiştirdiği için önemli işletme parametreleridir. Çamur yaşı mikroorganizmaların büyüme hızlarını, hidrolik bekletme süresi ise kirleticilerin arıtma hızlarını belirler. Batık membran sistemlerinde çamur yaşı genelde klasik sistemlere göre çok yüksek olmaktadır. Buna bağlı olarak da biyokütle konsantrasyonları 10000-60000 mg/L’ye kadar çıkmaktadır. Bu yüksek değerler arıtım verimlerini olumlu yönde etkiler (çıkış $KO_2 \leq 50$ mg/L, azot arıtımı $\geq 80\%$, fosfat $< 0,5$ mg/L) [Ramesh et al., 2006]. Çamur yaşının membran kirlenmesine olan etkisi tam olarak açıklanamadığından MBR’lerde optimum çamur yaşı değeri kullanılan sistemlere göre değişiklik göstermektedir. Bazı çalışmalarda, yüksek çamur yaşlarında EPS üretiminin azaldığı dolayısıyla kirlenmenin azaldığı bulunmuşken, diğer çalışmalarda kirlenmeye ters oranda etki ettiği veya hiç etkisinin olmadığı belirtilmiştir [Masse et al., 2006].

Çamur yaşı ve hidrolik bekletme süresinin etkisinin incelendiği bir çalışmada, çamur yaşının kirlenme üzerinde daha çok etkiye sahip olduğu bulunmuştur [Jang et al., 2006]. Düşük (23 gün) ve yüksek (40 gün) çamur yaşında işletilen bir MBR sisteminde, düşük çamur yaşında EPS konsantrasyonlarının yüksek olduğu dolayısıyla çamurun filtre edilebilirliğinin, çökme ve susuzlaştırma özelliklerinin kötü olduğu belirtilmiştir. Bunun yanında, membran yüzeyinde yapılan analizlerde düşük çamur yaşında, yüzeyde biriken EPS’nin protein kısmının yüksek çamur yaşındakinden 40 kat fazla, karbonhidrat kısmının da 5 kat fazla olduğunu görmüşlerdir [Al-Halbouni et al., 2008]. Yine çamur yaşının etkilerinin incelendiği bir çalışmada da, yüksek çamur yaşında (16 ve 20 gün) düşük çamur yaşına göre (4 ve 9 gün) çamur yüzeyinin daha hidrofobik ve daha az negatif yüklü olduğu bulunmuştur. Bununla birlikte, çamur yaşının arttırılmasıyla EPS’nin protein/karbonhidrat oranı (P/C) da artış göstermiştir [Liao et al., 2001].

- Sıcaklık, pH ve İyonik Şiddet

Ortamın pH'sı ve iyonik şiddeti, mikrobiyal hücrelerin yüzey yüklerini değiştirdiği için önemlidir. Partiküllerin çöktüğü izoelektrik noktada, partiküllerin membran yüzeyinde kalmaları dolayısıyla kirlenme artabilir [Prasad, 2010]. Sıcaklık ise biyolojik süspansiyonun viskozitesini değiştirdiği için dolaylı yoldan kirlenmeye etki eder.

- Filtrasyona Yardımcı Maddeler

Bu maddeler genellikle katyonik polimer, FeCl_3 , alum, nişasta gibi kimyasal maddelerdir. Ortama eklendiklerinde, bakterilerin flok boyutunu arttırarak veya bakteriyel ürünlerin ortamdan uzaklaşmasını sağlayarak filtrasyon performansını arttırırlar. 7 farklı maddenin filtrasyon performansına etkilerinin incelendiği bir çalışmada, 3 farklı katyonik polimer, chitosan, nişasta, FeCl_3 ve PACI tuzları kullanılmıştır. Bu maddelerin çözeltideki özellikle SMP'yi giderdikleri ve filtrasyondaki akı düşmelerini azalttığı yani filtrasyon performanslarını arttırdıkları bulunmuştur. Bütün maddeler değerlendirildiklerinde, özellikle katyonik polimerlerin kirlenme kontrolünde en yüksek katkıya sahip olduğu belirtilmiştir. Yüklü polimerler çamur ortamına ilave edildiğinde, ilk olarak polimer ile partiküller arasında adsorpsiyon mekanizması ile köprü oluşur, daha sonra yük nötralizasyonu gerçekleşir ve son olarak da flok oluşumu başlar. Polimerler uzun zincirli yapıya sahip oldukları için polimer-partikül yüzeyi adsorpsiyonu çoğunlukla geri dönüşümsüzdür.

Genellikle adsorpsiyon; elektrostatik kuvvetler (zıt yüklerin çekimi, örneğin katyonik polielektrolit negatif yüzeylere yapışır), hidrojen bağı (poliakrilamid ve polietilen oksit gibi bazı polimerler yüzeylerdeki hidrojen bağının olduğu bölgelere adsorbe olurlar, örneğin silika oksitlerin yüzeyindeki hidroksil gruplar ile poliakrilamidin amid grupları hidrojen bağı ile bağlanır) ve iyonik bağlanma ile gerçekleşir [Bolto and Gregory, 2007].

Bir çalışmada, katyonik polimerin MBR'de filtrasyon performansına olan etkisi araştırılmıştır. Katyonik polimer, aktif çamurun flok oluşturma özelliğini arttırmış ve membran yüzeyinde daha gözenekli biyofilm tabakasına sebep olmuştur. Dolayısıyla, filtrasyon performansını arttırmıştır. Bu kimyasalın eklenmesiyle çamurun floklaşması sırasında, süspansiyonda çözünür halde bulunan KOİ ve SMP'lerin floklara yapışması artmıştır. Buna bağlı olarak bağlı EPS'nin konsantrasyonu da artmıştır [Lee et al.,

2002]. Yine katyonik polimerik maddenin membran kirlenmesine etkisinin araştırıldığı bir çalışmada, katyonik polimerin kullanıldığı MBR’de membran yüzeyindeki biyofilm tabakası kontrol MBR’dekinden daha kalın olmasına rağmen, membran kirlenmesi daha düşük olmuştur. Çünkü katyonik polimerin kullanıldığı sistemde biyofilm tabakasındaki kekin porozitesi daha yüksek çıkmıştır. Yine katyonik polimerin kullanıldığı MBR’de, SMP konsantrasyonu diğer sisteme göre daha düşük fakat EPS konsantrasyonu daha yüksek olmuştur [Hwang et al., 2007].

2.3.6. Membran Biyoreaktörler İçin Membran Seçimi ve Uygulaması

MBR’lerde kullanılan harici membranların genellikle tübüler dizaynındadır. Harici membranların özellikleri aşağıdaki gibi sınıflandırılmıştır [Alvarez-Vazquez et al., 2004]:

- MBR’den ayırıcı ve havalandırma verimini etkilemezler.
- Çamur tüp içerisinden geçerken oluşan hız ile membran yüzeyi taranmakta sonuç olarak membran tıkanma hızı düşmektedir.
- Membran yerinde kimyasal olarak daha kolay yıkanır.
- Bakım ve arızalanma sırasında oluşan zarar çok azdır. 5 dakika içinde sökülüp takılabilir.
- Alternatif sistemlere göre daha fazla MLSS konsantrasyonlarında işletilebilmesi mümkündür.
- Membranı yerinde yıkamak için ilave havaya gerek yoktur.

3. MATERİYAL VE METOT

Bu bölümde tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar hakkında bilgi sunulmuştur. Ayrıca metotlar hakkında da gerekli açıklamalar yer almaktadır.

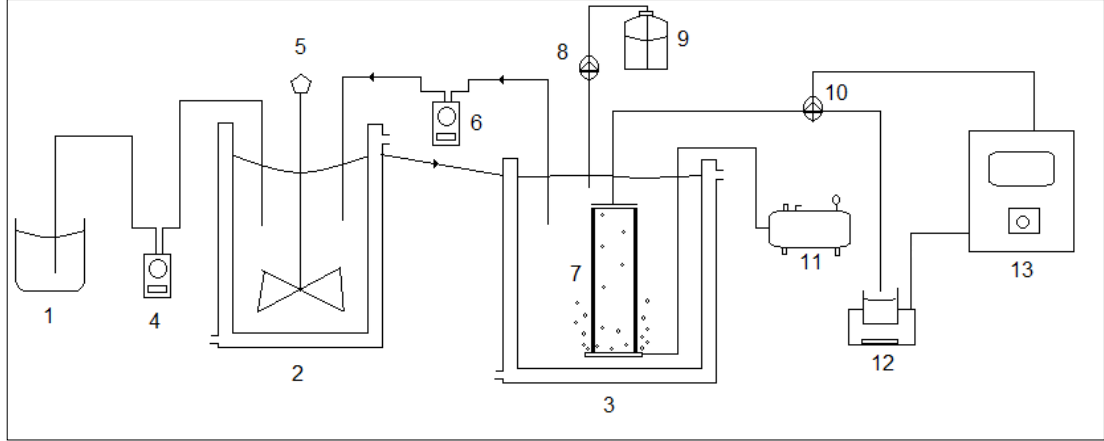
3.1. Anoksik-Oksik Membran Biyoreaktör (A₂O-MBR)

Bu çalışmada koklaştırma atıksuyu 35 ± 2 °C’de işletilen A₂O-MBR’ye verilerek atıksuyunun biyolojik olarak arıtılabilirliği ayrıntılı olarak araştırılmıştır. Demir çelik endüstrisi kömür koklaştırma atık sularının proses çıkış sıcaklıklarının 60-70 °C civarında olmasına rağmen termofilik şartlarda çalışılması düşünülmemiştir. Çünkü nitrifikasyon bakterileri termofilik şartlarda (>45 °C) inhibe olmaktadır [İnce ve Engin, 2012]. Çalışmada kullanılan anoksik reaktörün etkin çalışma hacmi 8 L ve oksik reaktörün etkin çalışma hacmi 16 L olacak şekilde (pleksiglas malzememin işletme sıcaklığı olan 35 °C’de yüzeyde biyofilm oluşumu çok fazla olduğundan) paslanmaz çelikten yaptırılmıştır. Oksik reaktörde hollow fiber 0,2 µm gözenek çapına ve 0,2 m²’lik membran alanına sahip PES membran modülü kullanılmıştır. Membran sabit akıda çalıştırılıp otomatik geri yıkama sistemine sahiptir. Membrandan elde edilen akı ve membran geçiş basıncı (TMP), PLC otomasyon sistemi ile sürekli kontrol edilmektedir (5,5 dakika filtrasyon ve 0,5 dakika geri yıkama). Geri yıkamada, membrandan elde edilen süzüntü kullanılmıştır. Sisteme verilen hava, hava kompresöründen sağlanmıştır. Sistemin şematik gösterimi Şekil 3.1’te gösterilmektedir.

Sistemdeki membran akısı hassas terazi yardımıyla hesaplanmaktadır. Hassas terazide elde edilen veriler otomasyon sistemi ile 24 saat boyunca takip edilmektedir.

Çalışma sıcaklığının (35 ± 2 °C) kontrol altında tutulabilmesi için ceketli yaptırılmış olan reaktörlere sabit sıcaklık su sirkülatörü bağlantısı kurulmuştur ve sıcaklığın 35 ± 2 °C’de sabit tutulması sağlanmaktadır. Oksik reaktörde çözünmüş oksijen, sıcaklık ve pH gibi önemli işletme parametreleri PLC sistemi ile sürekli olarak takip edilmektedir. Ayrıca oksik reaktörde nitrifikasyondan dolayı oluşacak alkalinite kaybının [Zhao et al., 2009a] karşılanması ve pH’ın 7-7,5 aralığında tutulması için gerektiğinde Na₂CO₃ çözeltisi beslemesi dozaj pompası ile yine PLC kontrollü olarak gerçekleştirilmektedir. Oksik reaktöre ilave edilecek Na₂CO₃ çözeltisi membran çıkış suyunda yapılacak analizlerin sonuçlarını etkilememesi amacıyla oksik reaktöre

dozajlanan Na_2CO_3 çözelti debisinin membrandan elde edilen akının %1,5'inden küçük olmasına dikkat edilmektedir. Eğer söz konusu oranı geçerse çözeltinin Na_2CO_3 konsantrasyonu yükseltilmesi planlanmıştır. Ancak çalışma boyunca böyle bir durum ile karşılaşılmamıştır.



Şekil 3.1: A₂O-MBR sisteminin şematik gösterimi, 1- Besleme tankı, 2- Anoksik reaktör, 3- Oksik reaktör, 4- Peristaltik pompa (atıksu beslemesi için), 5- Karıştırıcı, 6- Peristaltik pompa (resirkülasyon için), 7- Membran modülü, 8- Na_2CO_3 dozaj pompası, 9- Na_2CO_3 solüsyon haznesi, 10- Peristaltik pompası (membrandan süzüntü elde etmek için), 11- Hava kompresörü, 12- Hassas terazi, 13- PLC (Kontrol ve otomasyon ünitesi).

Aktif çamur sisteminde, nitrifikasyonun gerçekleşebilmesi için bilindiği üzere çamur yaşının (SRT) 10 günden büyük olması gerekmektedir [Reynolds and Richards, 1995]. Literatürde kömür koklaştırma atıksuyu gibi refrakter organik kirletici içeren atıksuların biyolojik arıtma verimlerinin düşük F/M oranlarında daha yüksek olduğu rapor edilmektedir [Zhao et al., 2009a], [Zhao et al., 2009b]. Düşük F/M oranı çamur yaşının arttırılması ile elde edilebilmektedir. Bu proje çalışmasında, oluşacak ara ürünlerin tamamen arıtımı için uygun bir F/M oranının tespiti gerekmektedir. Bu amaçla A₂O-MBR sistemleri 25, 50 ve 100 gün olmak üzere üç farklı çamur yaşında işletilmiştir. Sistemler ilk olarak 25 günlük SRT'de işletilmeye başlanmıştır. Her bir çamur yaşında kararlı hale ulaşıldığında çıkış suyunda KOİ, BOİ₅, TKN, TOK, TN, amonyak, nitrat, nitrit, fenol, tiyosiyanat, toplam siyanür, serbest siyanür ve GC/MS'de organik madde içeriği analizleri yapılarak arıtma verimi belirlenmiştir. Çalışma boyunca işletilen A₂O-MBR sisteminde nitrifikasyon sonucu oluşan NO_3 'ün anoksik reaktörüne verilmesi amacıyla oksik reaktörde anoksik reaktöre yapılan sirkülasyon oranı 3'tür. Söz konusu sirkülasyon aynı zamanda anoksik reaktöre giren

toksik ve inhibitör kirleticileri seyrelterek mikroorganizmalar üzerindeki olumsuz etkisinin azalmasına da katkı sağlamaktadır [Wang et al., 2012].

Membran biyoreaktörlerin kullanımının yaygınlaşmasında en büyük engel membran kirlenmesidir. Membran kirlenmesi ile birlikte karşılaşılan problemler, genel olarak, yüksek enerji tüketimi, akı azalması ve buna bağlı olarak sık membran temizleme ihtiyacı ve/veya yenilenmesi olarak sıralanabilir [Gander et al., 2000]. Membran kirlenme mekanizması, aktif çamurun reolojik ve fizyolojik karakterine bağlı çok kompleks bir mekanizmadır. Dolayısıyla, membran tıkanma mekanizmasını incelemek ve membran kirlenmesinin kontrolü için stratejiler oluşturmak kaçınılmazdır.

Membran kirliliği, üzerinde 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. Bahsi geçen parametrelerin hepsinin üzerine ayrı ayrı etkisi olan ve özelliklerini belirleyen en önemli parametre ise hücre dışı polimerik salgılardır (EPS). Bu nedenle bu tez kapsamında ham kömür koklaştırma atıksuyu ile beslenen A₂O-MBR'ün oksik reaktöründe EPS analizi yapılarak elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Kek filtrasyonunun yanı sıra, membran tıkanma mekanizması 3 farklı şekilde sınıflandırılabilir. Bunlar, yüzeyde tıkanma, yüzeyde kısmi tıkanma ve standart tıkanmadır [Hermia, 1982]. A₂O-MBR reaktöründe membran kirlilik mekanizmasının kirlilik türlerinden hangisine girdiğini tespit etmek için de membran kirlilik modelleri kullanılmıştır.

3.2. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Analizi

Pek çok organik madde kromik ve sülfürik asit karışımının reaksiyona sokulmasıyla yüksek sıcaklıkta oksitlenir. Parçalanmadan sonra kalan K₂Cr₂O₇, demir amonyum sülfat (FAS) ile titre edilir. Böylece harcanan K₂Cr₂O₇'nin miktarı ve oksijene eşitlenmesiyle oksitlenebilen maddeler hesaplanır. Farklı hacimde numuneler kullanıldığında reaktiflerin ağırlıkları, hacimleri ve dayanım sabitlerinin oranları korunur.

Laboratuvarda uygulanan KOİ prosedüründe Standard Methods 5520 C Closed Reflux Method’unda verilen prosedür üzerinden bazı düzenlemeler yapılmıştır. FAS titrantı 0,1 M yerine 0,025 M olarak hazırlanmaktadır. Bu analizin ölçüm aralığı 40-400 mg/L olup bu aralığın üzerindeki numunelerde seyreltme yapılmıştır.

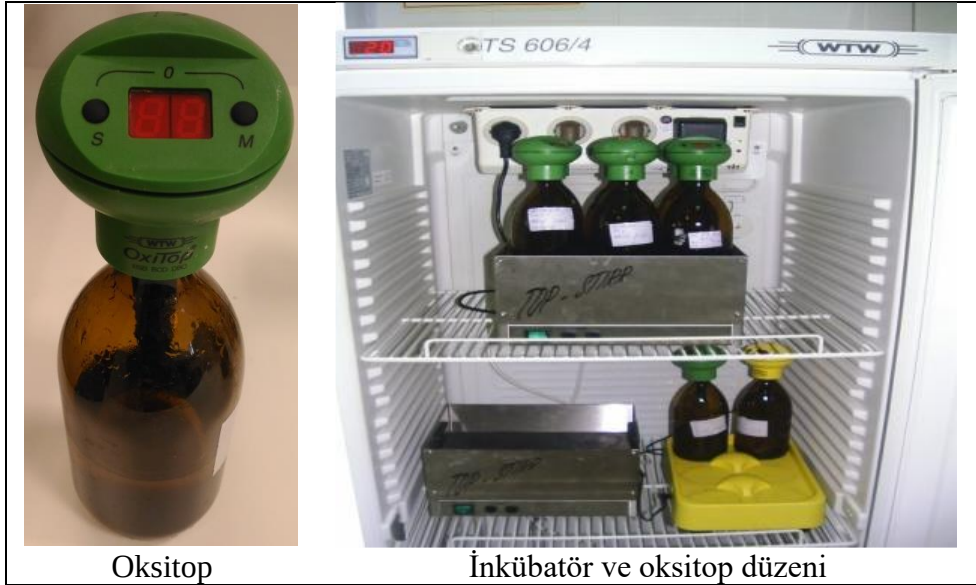
3.3. Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ) Analizi

BOİ, belirli bir sürede (5 gün) ve belirli bir sıcaklıkta (20°C) aerobik bakteriler tarafından parçalanabilen organik maddeler için tüketilen oksijen miktarıdır. BOİ, sudaki kirlilik yükünün genel bir göstergesidir. Bu çalışmada ham atıksuyun BOİ değeri oksitoplar ile ölçülmüştür (Şekil 3.2).

Hesaplama:

$$BOI_5 (mg/L) = (D \times F) - (B \times F) \quad (3.1)$$

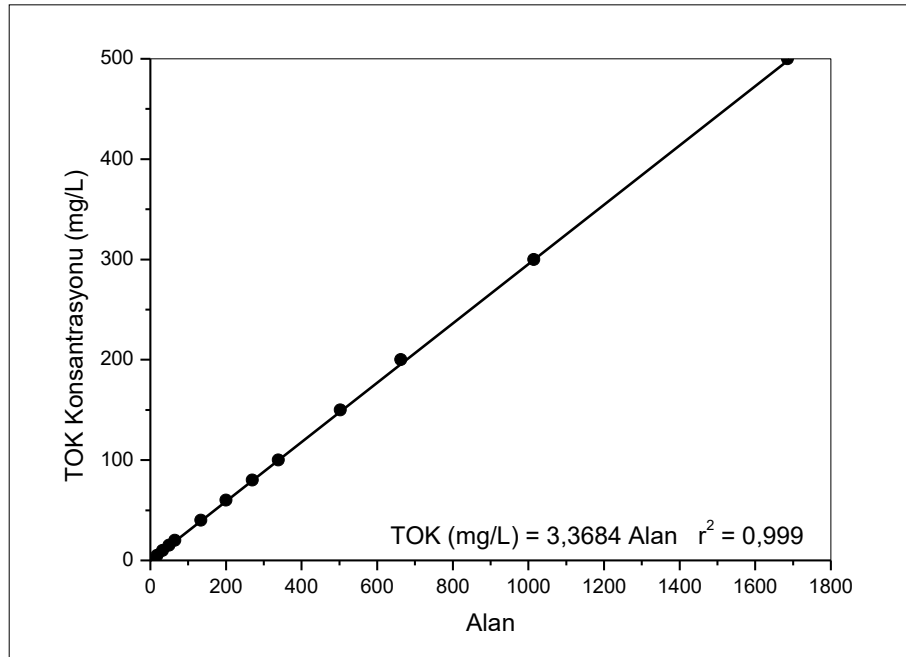
- D: Aşılı atık suyun 5 gün sonra oksitopta okunan değeri
- B: Aşının 5 gün sonra oksitopta okunan değeri
- F: Kullanılan numune hacmine göre oksitop çarpım faktörü



Şekil 3.2: BOİ deney düzeneği.

3.4. Toplam Organik Karbon (TOK) Analizi

Atıksudaki ve ışınlanmış atıksudaki TOK konsantrasyonunun ölçümü GTÜ, Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında bulunan ölçüm aralığı 4 µg/L- 30.000 mg/L olan Shimadzu marka ASI-L model TOK ölçüm cihazında yapılmıştır. TOK cihazı, numunelerde bulunan inorganik karbonu asitlendirip uzaklaştırır ve numuneleri yakma tüpüne yollayıp yakma işlemini gerçekleştirir ve CO₂'i tespit eder. Okumayı Toplam Karbon (TC) olarak yapar, ancak numunelerdeki inorganik karbon elimine edildiği için okunan TC değeri numunelerdeki TOK konsantrasyonuna eşittir. Çalışma kapsamında yapılan TOK ölçümü için hazırlana kalibrasyon grafiği ve denklemi Şekil 3.3'te verilmiştir. Kalibrasyon standardı olarak %99,95 saflıkta potasyum hidrojen fitalat kullanılmıştır.



Şekil 3.3: TOK kalibrasyon grafiği ve denklemi.

3.5. Amonyak Analizi

Distilasyon yönteminde temel prensip, amonyağın, su buharı ile birlikte buharlaşarak soğutma kısmında yoğunlaşıp borik asitin absorblamasıdır. Bunun için yüksek pH ve sıcaklık gereklidir. Ayrıca pH'ın yüksek tutulması (pH = 9,5 civarı) siyanatın ve organik azotun hidrolizini azaltmak için gereklidir. Numune pH'ı borat tampon çözeltisi yardımıyla 9,5 civarında tamponlanır. Borik asit içinde absorblanan

amonyak sülfürik asit ile titrimetrik olarak ölçülür. Bunun için kullanılan karışık indikatörün farklı pH aralıklarında farklı renklere dönüşümü özelliğinden faydalanılır. Deneyde farklı reaktifler kullanılmaktadır. *Borat Tampon Çözeltisi*: 9,5 g sodyum tetraborat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 500 mL saf suda çözülür, 88 mL 0,1 N NaOH ilave edilerek 1 L'ye tamamlanır. *Karışık İndikatör (Tashiro)*: 100 mL %95'lik etil alkol içinde 200 g metil kırmızısı çözülür. Ayrı bir kaptan 50 mL %95'lik etil alkol içinde 100 mg metilen mavisi çözülür. İki çözelti karıştırılır. *Borik Asit*: 20 g borik asit (H_3BO_3) saf suda çözülür. İçine daha önceden hazırlanmış karışık indikatörden 10 mL ilave edilir ve 1 L'ye tamamlanır. Bu çözelti aylık hazırlanır. Deney için kullanılan özel cam tüplere belirlenen hacimlerde numune konur. Numune hacmine aşağıdaki Tablo 3.1'e göre karar verilir [APHA, 2005].

Tablo 3.1: Amonyak miktarına bağlı olarak alınması önerilen numune hacmi.

Numunedeki Amonyak Miktarı, mg/L	Numune Hacmi, mL
5-10	250
10-20	100
20-50	50
50-100	25

Numune üzerine 2,5 mL borat tampon çözeltisi ve 1 damla 6 N NaOH ilave edilerek pH 9,5 civarında tamponlanır. Erlen içerisinde 10 mL borik asit eklenir ve kondensat hortumunun borik asitin içine daldırıldığından emin olunur. Daha sonra distilasyon cihazında (VELP marka Kjeldahl Azot Protein Tayin Cihazı) 4 dakika distile edilir. Numune distilasyonuna başlamadan önce cihaz bir kere saf suyla çalıştırılarak olabilecek kirlilikten kaynaklı deney hatası önlenir. Distilasyon işlemi bitince, erlen içinde toplanan çözelti, 0,02 N H_2SO_4 ile titre edilerek yeşil renkten soluk lavanta rengine dönüşümü gözlemlenir ve sarf edilen titrant hacminden amonyak konsantrasyonu aşağıdaki gibi hesaplanır.

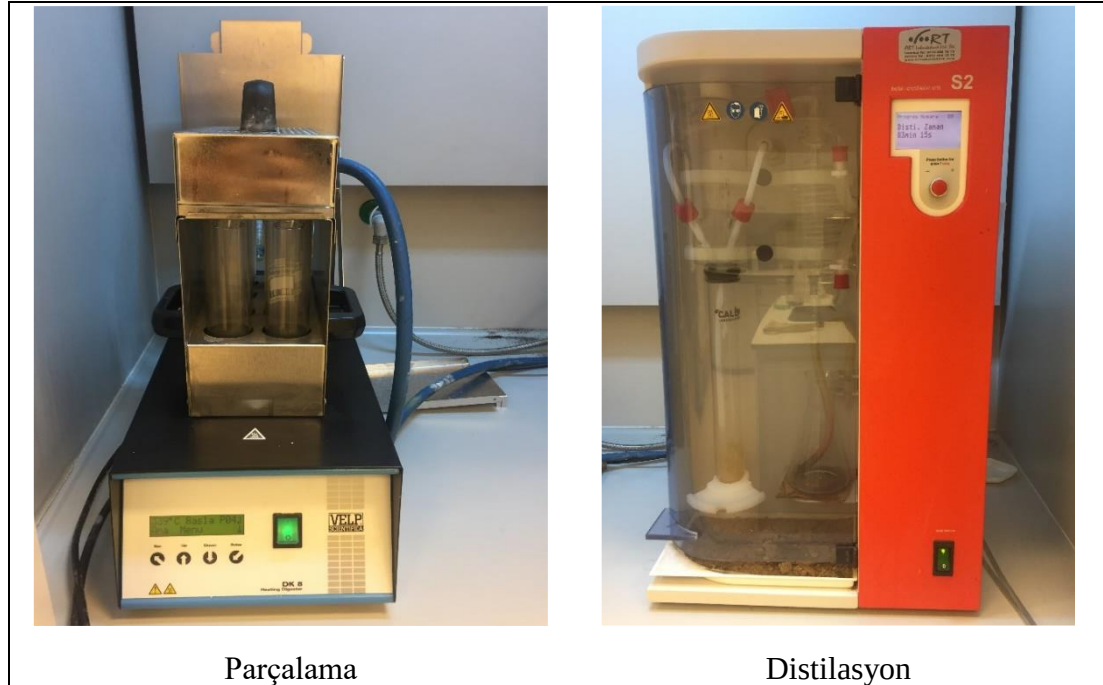
$$mg \text{ NH}_3 - N/L = \frac{(A-B) \times 14000 \times N}{\text{Numune hacmi (mL)}} \quad (3.5)$$

- A: Numune için harcanan titrant hacmi, mL
- B: Şahit için harcanan titrant hacmi, mL
- N: H_2SO_4 normalitesi, normal
- 14000: Azotun mol ağırlığı, mg/mol

3.6. Toplam Kjeldahl Azotu (TKN) Analizi

Toplam Kjeldahl Azotu deneyi “4500-Norg NITROGEN (ORGANIC)” metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Öncelikle parçalama reaktifi ve sodyum hidroksit tiyosülfat reaktifi hazırlanır. Parçalama reaktifi hazırlanırken öncelikle, 134 gram Potasyum sülfat (K_2SO_4) ve 7,3 gram Bakır sülfat ($CuSO_4$) 800 mL saf su ile çözülür ve sonra üzerine 134 mL sülfürik asit çözeltisi eklenir, çözelti 1 L’ye tamamlanır. Sodyum Hidroksit Tiyosülfat Reaktifi için ise 500 g sodyum hidroksit ve 25 gram $N_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ suda çözülerek 1 L’ye tamamlanır.

VELP marka Kjeldahl Azot Protein Tayin Cihazı (Şekil 3.4) kullanılarak numunedeki organik azotun kimyasal olarak parçalanması işlemi gerçekleştirilir. Bunun için tüp kjeldahl balonlarına konulan 50 mL numune üzerine, 10 mL parçalama reaktifi ve birkaç tane kaynama taşı eklenir. Sonrasında, cihaz 4. programda çalıştırılarak kademeli olarak sıcaklığın $375^\circ C$ ’ye çıkarılarak parçalama işlemi gerçekleştirilir.



Şekil 3.4: Kjeldahl azot protein tayin cihazı.

Parçalama işlemi sonrasında kalan numune 30 mL’ye tamamlanır ve üzerine 10 mL sodyum hidroksit tiyosülfat çözeltisi eklenir. Bir erlene 10 mL borik asit konulur ve erlen distilasyon ünitesine yerleştirilir. 4 dakika distilasyon sonrasında yeşil renge

dönüşen erlendeki numune 0,02 N sülfürik asit ile titre edilir. Erendeki yeşil rengin soluk lavanta rengine dönüştüğü (Şekil 3.5) sarfiyat değeri kullanılarak TKN miktarı aşağıdaki formüle göre hesaplanır.

$$[\text{TKN-N}] = 280 \cdot S/V \text{ (mg/L)} \quad (3.6)$$

- S= Sülfürik asit sarfiyatı (mL)
- V= Numune hacmi (mL)



Şekil 3.5: TKN ve Amonyak analizinde elde edilen renk dönüşümü.

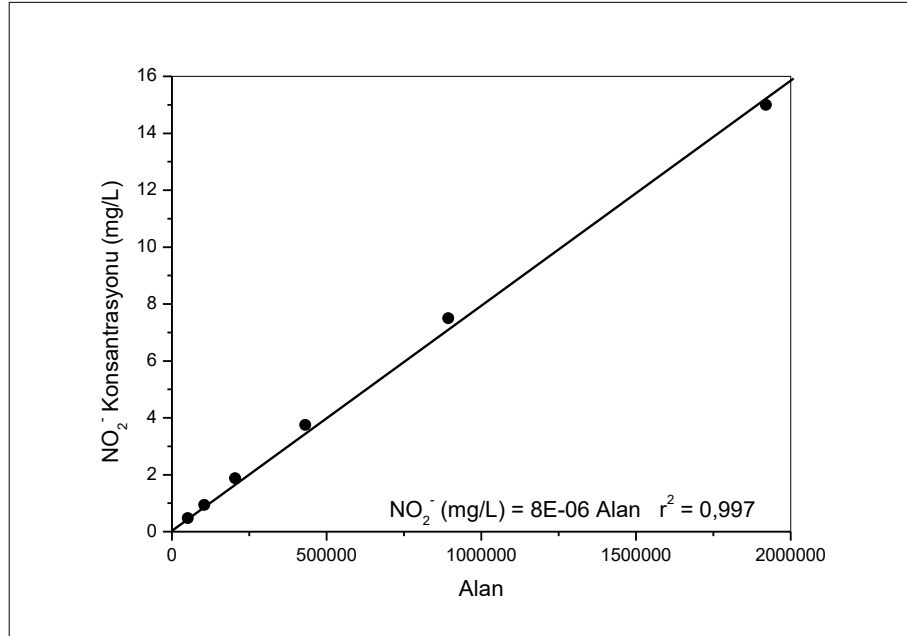
3.7. NO_2^- ve NO_3^- Analizi

Shimadzu marka iyon kromatografı (ölçüm aralığı 0,01 – 51.200 $\mu\text{S/cm}$) sistemi genellikle rutin anyon ve katyon analizleri için kullanılan bir sistemdir. Anyon analizlerinde; F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} anyonları tek enjeksiyonda 15 dakikada analiz edilmektedir. Sarf olarak sadece $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$ çözeltisi kullanılmaktadır.

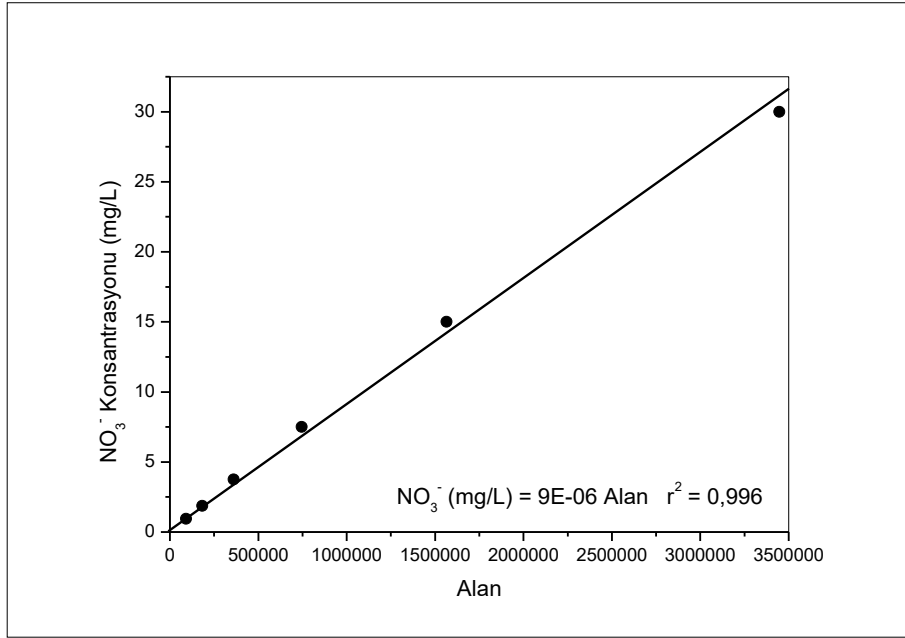
Anyonlar rölatif eğilimlere göre bazik anyon değiştiricilerde (Guard ve seperatör kolonlarda) ayrılır. Ayrılan anyonlar eluent iletkenliğinin sürekli olarak sağlanması için supresörden geçirilirler. Kuvvetli asidik katyon değiştiricilerde (supresör kolonlarda) kendi kuvvetli iletken asit formlarına dönüştürülür. Karbonat-Bikarbonat eluenti (taşıyıcı faz) ise zayıf iletken karbonik asit formuna çevrilerek, iletkenlik hücresinde her bir anyonun iletkenlikleri okunmaktadır. Okunan bu iletkenlikler

detektörde kendilerine özel çıkış zamanlarında pikler vermektedirler. Ölçülen pik alanı veya pik yüksekliği anyon miktarını verir.

Öncelikle atıksu numunesi gerekli oranda seyreltilir. Bu oran belirlenirken atıksu içeriğindeki anyonların kalibrasyon aralığında olacağı ve atıksuyun iletkenlik değerinin 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 'den küçük olması gerektiği dikkate alınmalıdır. Bunun nedeni analiz sırasında çıkabilecek büyük piklerin diğer iyon pikleriyle tam olarak ayrışmayı engelleyecek olmasıdır. Seyreltilen numune içinde bulunan partiküller cihazın kolonlarına ve akış sistemlerine zarar vermemesi için 0,45 μm çapındaki filtreden geçirilir ve sisteme enjekte edilir. 15 dakika süren analizin 4,5. dakikasında NO_2^- ve 5,8. dakikasında NO_3^- pikleri kromotogramda yer almaktadır. Şekil 3.6 ve Şekil 3.7'da söz konusu iki anyona ait kalibrasyon grafikleri ve denklemleri verilmiştir. Kalibrasyonlar her iki anyon için 1000 mg/L'lik IC standartları (Supelco) kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 3.6: IC'deki NO_2^- kalibrasyon grafiği ve denklemleri.

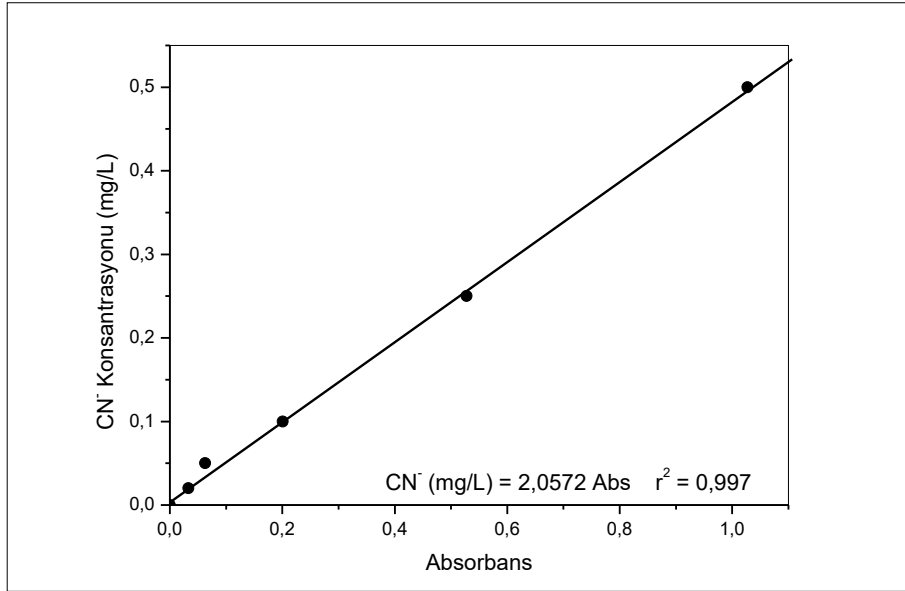


Şekil 3.7: IC'deki NO₃⁻ kalibrasyon grafiği ve denklemi.

3.8. CN⁻ Analizi

Siyanür analizi, ChemBio Laboratory Research firması tarafından temin edilen CB5420 kodlu spektrofotometrik yöntem olan siyanür test kitiyle yapılmaktadır. Bu kit, “*Standard methods for the examination of water and wastewater*” kitabından uyarlanarak hazırlanmıştır. Analizin prensibi, CN⁻ formunun alkali sularda kloramin-T ilavesiyle CNCl'ye dönüştürülerek piridin-barbütirik asit ile renk pembe-kırmızı renge dönüştürülüp gözlenmesidir.

Siyanür tayini için numune pH'ının 10,5-11 arasında olması gerekmektedir. Numune bu pH aralığına getirildikten sonra analize başlanır. Deney tüpüne 10 mL numune gerekli görülen oranda seyreltme yapılarak konur. Test kitinin içinde verilen Cyanide-A Reagent çözeltisinden 0,5 mL, Cyanide-B'den mikro kaşığın 1/4'ü kadar ilave edilerek çalkalanır ve 2 dakika beklenir. Daha sonra 0,8 mL Cyanide-C Reagent eklenir ve 5 dakika beklenir. 5. dakikanın sonunda 578 nm dalga boyunda T80 + UV/VIS model 190-1100 nm dalga boyu aralığındaki spektrofotometrede saf suya karşı numunenin absorbansı okunur. Stok siyanür çözeltisinden farklı konsantrasyonlarda örnekler hazırlanarak her birine siyanür analizi yapılır ve 578 nm dalgaboyundaki absorbansları kaydedilir. Buradan kalibrasyon grafiği ve denklemi oluşturulur (Şekil 3.8). Elde edilen denklemde numuneler için okunan absorbansa karşılık gelen konsantrasyon değeri hesaplanır.



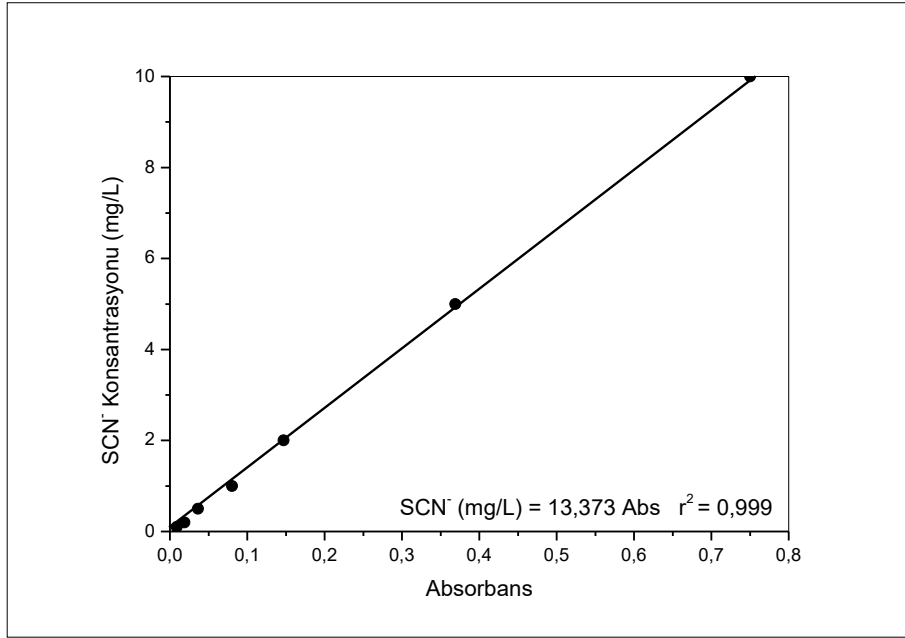
Şekil 3.8: Siyanür için kalibrasyon grafiği ve denklemi.

3.9. SCN⁻ Analizi

Tiyosiyanat tayini, ChemBio Research Laboratory firmasından temin edilen Tiyosiyanat test kiti ile yapılmaktadır. Bu kit “*Standard methods for the examination of water and wastewater*” kitabında yer alan tiyosiyanat testinin bir modifikasyonudur.

Atıksuda tiyosiyanat (SCN^-) klorla bağlanarak daha toksik olan $CNCl$ formuna dönüşür. Analizin temel prensibi, $CNCl$ ’nin asidik pH’da (2,5 civarı) Fe^{+3} iyonu ile bağlanarak yoğun ve kırmızı renk vermesi özelliğinden faydalanılarak kolorimetrik ölçüm yapılmasıdır.

Numune gerekli görülen miktarda seyreltilerek 10 mL cam tüpe alınır. 4 damla SCN^- - A reagent ilave edilerek pH 2 civarına ayarlanır. 0,5 mL SCN^- - B reagent ilave edilir. 1 dakika beklenir ve süre sonunda tiyosiyanat içermeyen saf suya karşı 460 nm dalgaboyunda absorbans okuması yapılır. Stok tiyosiyanat çözeltisinden farklı konsantrasyonlarda örnekler hazırlanarak her birine tiyosiyanat analizi yapılır ve 460 nm dalgaboyundaki absorbansları kaydedilir. Buradan kalibrasyon grafiği ve denklemi oluşturulur (Şekil 3.9). Elde edilen denklemde numuneler için okunan absorbansa karşılık gelen konsantrasyon değeri hesaplanır.



Şekil 3.9: Tiyosiyanat için kalibrasyon grafiği ve denklemi.

3.10. Toplam CN Analizi

Toplam siyanür analizi, siyanür bileşiklerinin kuvvetli asidik ortamda ve yüksek sıcaklıkta parçalanarak HCN formuna dönüştürülüp atıksudan ayrılarak analiz edilmesi esasına dayanır.

CN⁻, HCN ile denge halindedir ve pH>10,5'te tamamen iyonlaşır. Düşük pH'larda ise hidrojen siyanür formunda bulunur. Kaynama noktası 28°C olan hidrojen siyanür, asidik ortamda kaynatılarak buharlaştırılıp kuvvetli bazik absorblayıcı içinde CN⁻ iyonu şeklinde tutulur.

Uygulanan siyanür analizi “*Standard Methods 4500-CN⁻ C Total Cyanide after Distillation*” metodunda verilen prosedüre göre yapılmıştır. 1 L hacmindeki kaynatma kabına 500 mL numune koyulur. Numune 10 mg/L'den fazla siyanür içermemelidir. Eğer gereklyse seyreltme yapılır. Gaz temizleyicisi içerisine 10 mL 1 M NaOH çözeltisi ilave edilir ve gerekli sıvı yüksekliği sağlanacak kadar distile su eklenir. Oluşan S⁻²'nin girişim yapmasını engellemek için minimum 50 mg toz kurşun karbonat gaz absorblayıcıya ilave edilir. Aparatlar birbirine bağlanır. Kaynatma kabında saniyede 1-2 hava kabarcığı oluşacak şekilde vakum ayarlanır. Aynı zamanda gaz temizleyicisi içerisinde oluşan hava kabarcıklarının da absorblayıcı çözeltinin yüksekliğini 6,5-10 mm'den fazla yükseltmemesine dikkat edilmelidir. Hava akış hızı hidrojen siyanür gazının hava girişinden kaynatma kabına geri dönmeyip

absorblayıcıya geçişini sağlamak için önemlidir. 2 g sülfamik asit hava girişinden kaynatma kabına eklenir ve hava girişi distile su ile yıkanır. 50 mL 1+1'lik sülfürik asit hava girişinden kaynatma kabına eklenir ve hava girişi tekrar distile su ile yıkanır. 3 dakika beklendikten sonra hava girişinden 20 mL magnezyum klorür çözeltisi ilave edilir ve hava girişi yıkanır. Isıtıcı açılır ve minimum 1 saat boyunca hızlı bir kaynama sağlanır. Kaynama sırasında oluşacak su buharı soğutucunun yarı yüksekliğini geçmeden yoğunlaşıp kaynatma kabına geri dönmelidir. Kaynatma işlemi bittikten sonra hava akışına 15 dakika daha devam edilmelidir. Kaynatma işleminden sonra absorblayıcı çözelti balon jojeye alınarak 250 mL'ye seyreltilir. Deneyde kullanılan kaynatma sistemi Şekil 3.10'da sunulmaktadır. Numunenin CN^- konsantrasyonu kolorimetrik siyanür analizi ile analiz edilir.



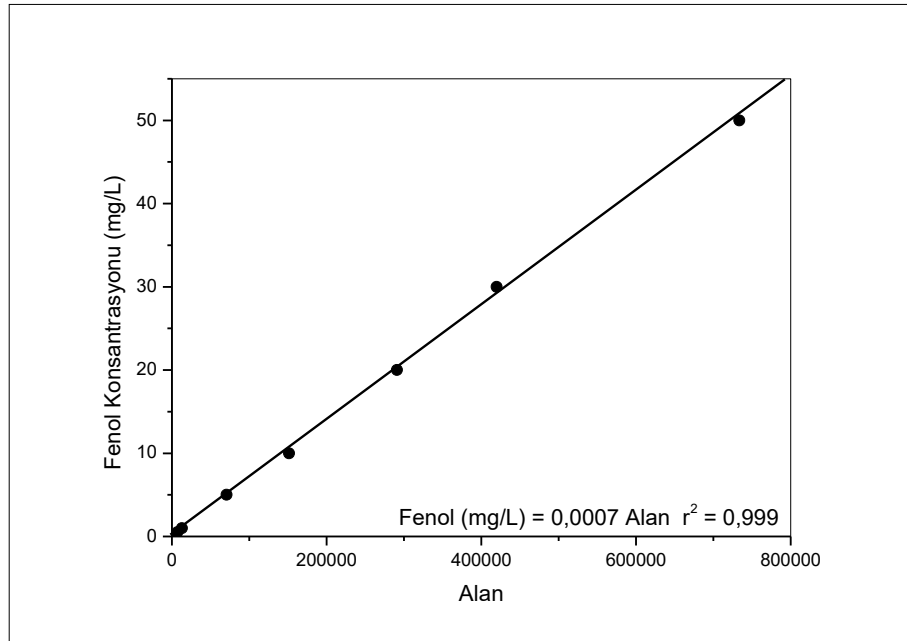
Şekil 3.10: Toplam siyanür analizi için kullanılan kaynatma sistemi.

3.11. Fenol Analizi

Fenol konsantrasyonu Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) cihazı kullanılarak tayin edilmiştir. Ölçümde Flexar model sıvı kromatografi pompası ve Perkin Elmer marka Flexar model UV/VIS dedektör kullanılmıştır. Analizler için 150×4,60 mm - 5 μ boyutlarında ters faz C18 kolon (Perkin Elmer N9303513) kullanılmıştır. Kullanılan mobil faz; 0,8 mL/dakika akış hızı ile 1/1000 oranında asetik

asitle tamponlanmış %30 metanol çözeltisidir. Mobil faz günlük olarak hazırlanmıştır ve kullanmadan önce 30 dakika ultrasonik banyoda bekletilmiştir.

Kalibrasyon için %99-100 saflıktaki fenol (Sigma-Aldrich) kullanılarak 50 mg/L standart fenol çözeltisi hazırlanmıştır. Stok çözeltiden belirli oranlarda seyreltilerek 0,1, 0,5, 1, 5, 10, 20 ve 30 mg/L konsantrasyonda ara çözeltiler hazırlanmıştır. Her bir konsantrasyon için elde edilen kromotagramlarda fenol pik alanı ile konsantrasyonuna karşılık kalibrasyon grafiği elde edilmiştir. Çalışmada kullanılan kalibrasyon grafiği ve denklemi Şekil 3.11’de sunulmuştur. Ölçümler 280 nm dalga boyunda yapılmış olup toplam analiz süresi 20 dakikadır.



Şekil 3.11: Fenol için kalibrasyon grafiği ve denklemi.

3.12. GC/MS/MS’te Organik Madde İçerik Tayini

Bu kapsamda;

- Atıksudan organik bileşiklerin ekstraksiyonu için literatürde bulunan yöntemin uygulanması ve söz konusu yöntemin bu projede yer alan atıksuyun karakterizasyonuna göre optimize edilmesi
- Ekstraksiyon işleminden sonra elde edilen numunenin gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) ile tayini için literatürde rapor edilen analiz

parametrelerinin uygulanması ve söz konusu parametrelerin bu projede yer alan atıksuyun karakteristiğine göre optimize edilmesi

- Optimize edilen yönteme göre standartların GC-MS ile analizi, alıkonma süreleri ve kütle spektrumlarının belirlenmesi
- Atıksudan elde edilen ekstraktlarda bulunan organik kirleticilerin alıkonma süreleri ile kütle spektrumlarının standartların analizinde elde edilen verilerle karşılaştırılması, bu sayede organik kirleticilerin moleküler yapılarının belirlenmesi çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

3.12.1. Ekstraksiyon yöntemi

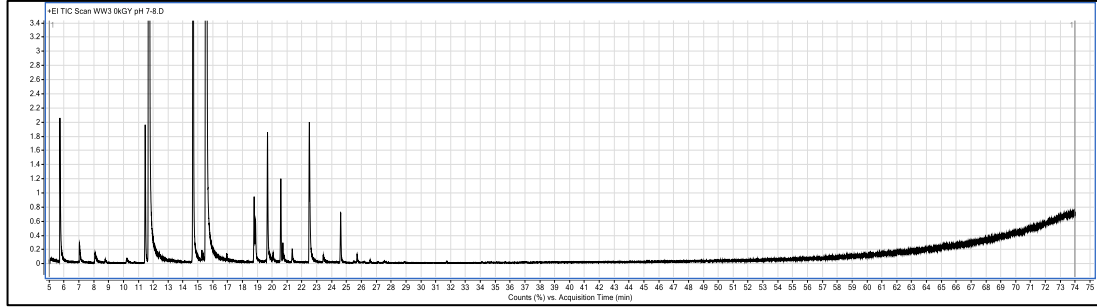
Kömür koklaştırma atıksuyundaki organik kirleticilerin ekstrakte edilmesi için Zhang ve arkadaşlarının geliştirdiği ekstraksiyon yöntemi seçilmiştir. Bu yönteme göre öncelikle 400 mL atıksuyun pH değeri 7-8 değerine getirilir, daha sonra 30 mL CH_2Cl_2 ilave edilerek sıvı-sıvı ekstraksiyon gerçekleştirilir. Ekstraksiyon sonrası organik fazdan ayrılan sulu fazın pH değeri %5'lik NaOH ile 12'ye ayarlanır ve 30 mL CH_2Cl_2 ilave edilerek tekrar ekstraksiyon yapılır. Bu işlemden sonra ayrılan sulu faz 10 N H_2SO_4 ile pH 1-2 değerine getirilir ve 30 mL CH_2Cl_2 eklenerek ekstraksiyon gerçekleştirilir. Her bir ekstraksiyon basamağı üç kez tekrarlanır ve elde edilen organik faz kısımları toplanır. Toplanan bu fazlar GC-MS ile analiz edilir [Zhang et al., 1997].

Bu yöntemin mevcut atıksuya uygulanabilirliğini tespit etmek için aşağıdaki çalışmalar gerçekleştirilmiş ve gerekli görülen noktalarda yöntemde küçük modifikasyonlar yapılmıştır. Öncelikle laboratuvar ortamına getirilen atıksu ekstraksiyon öncesi iyice çalkalanarak homojen hale getirilmiştir. Ardından derecelendirilmiş bir ölçü kabı ile 400 mL atıksu alınmış ve hiçbir işlem yapmadan pH değeri ölçülmüştür (Bulunan pH değeri 7-8 aralığında olmadığında pH ayarlama işlemi yapılmıştır.). Söz konusu pH kontrolü tüm ekstraksiyon işlemlerinin öncesinde mutlaka yapılmıştır.

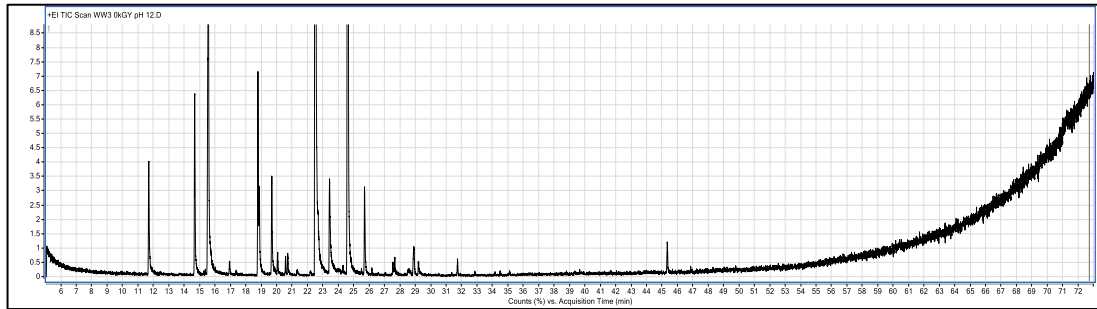
Yapılan çalışmalarda ekstraksiyon sonrası analiz için ayrılan organik fazın içinde çok az miktarda da olsa su kaldığı görülmüştür. Bu nedenle toplanan organik fazlar, suyun uzaklaştırılması için, Na_2SO_4 ile doldurulmuş kolonlardan geçirilmesine karar verilmiştir.

Nötr, bazik ve asidik olmak üzere üç farklı pH değerinde yapılan ekstraksiyon işlemleri mevcut atıksuya uygulanmış ve her üç pH değerinden elde edilen organik

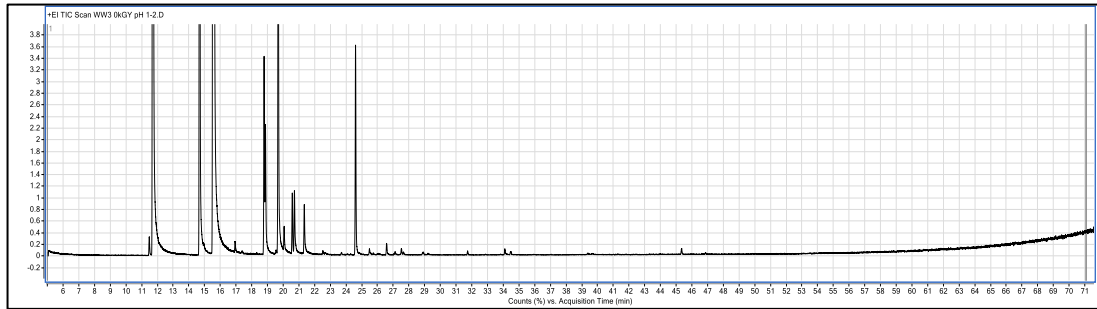
fazlar birleştirilmeden GC-MS ile analiz edilmiştir [Zhang et al., 1997]. Bu analizler sonucunda her bir pH değerinde belirli organik kirleticilerin ekstrakte edildiği tespit edilmiş (Şekil 3.12 - 3.14), dolayısıyla da mevcut atıksu için de tüm ekstraksiyon prosedürünün uygulanması gerektiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 3.12: pH 7-8’de yapılan ekstraksiyon sonucu bulunan organik bileşenler.



Şekil 3.13: pH 12’de yapılan ekstraksiyon sonucu bulunan organik bileşenler.



Şekil 3.14: pH 1-2’de yapılan ekstraksiyon sonucu bulunan organik bileşenler.

Ekstraksiyon optimizasyonu çalışmalarında uygun atıksu ve CH_2Cl_2 oranı için de denemeler yapılmıştır. Su: CH_2Cl_2 oranı (400:30 mL) mevcut atıksuya uygulandığında bazı organik moleküllerin GC-MS piklerinin yüksek konsantrasyondan dolayı geniş çıktığı, yanındaki pikler ile girişim yaptığı tespit edilmiştir [Zhang et al., 1997]. Organik moleküllerin tanımlanması ve miktar

analizlerinde problem çıkartabilecek bu sorun farklı su:CH₂Cl₂ oranları kullanılarak yapılan ekstraksiyon denemeleri ile bertaraf edilmeye çalışılmıştır. Buna göre mevcut atıksuyun ekstraksiyonu için en uygun su:CH₂Cl₂ oranı 100:50 mL olarak bulunmuştur.

Sonuç olarak, mevcut atıksu için ekstraksiyon yöntemi 100:50 mL su:CH₂Cl₂ oranı kullanılarak her bir ekstraksiyon basamağının üç kez tekrarlanması şartıyla nötr, bazik ve asidik olmak üzere üç farklı pH değerinde (pH:7-8, 12 ve 1-2) gerçekleştirilmesi ve toplanan organik fazların Na₂SO₄ ile doldurulmuş kolonlardan geçirilmesi şeklinde optimize edilmiştir. Ayrıca ekstraksiyon işlemi sonucu toplanan organik fazlar döner buharlaştırıcıda buharlaştırılmış, daha sonrada 10 mL'lik balon jodede ölçülü olarak CH₂Cl₂ ile seyreltilmiştir. Bu sayede tüm numuneler için hacimsel farklılıktan kaynaklanan konsantrasyon değişimlerinin önüne geçilmiştir.

3.12.2. GC-MS parametreleri

Atıksudan ekstrakte ettikleri örnekleri aşağıdaki parametreler kullanılarak GC-MS ile analiz edilmiştir [Zhang et al., 1997]. Bu parametreler;

- Kolon: Dolgu maddesi OV-101, boyutları 50 m × 0.250 mm × 0.25 µm
- Enjeksiyon hacmi: 0,2 µL
- Giriş sıcaklığı: 280 °C
- Mode: Split
- Split oranı: 25:1
- Fırın sıcaklığı: 70-280 °C
- Fırın sıcaklığı artış hızı: Fırın sıcaklığı 70 °C'de 5 dakika boyunca sabit tutulduktan sonra dakikada 3 °C artacak şekilde ayarlama yapılır.
- Elektron enerjisi: 70 eV
- Kaynak sıcaklığı: 200 °C
- Analiz süresi: 74 dk şeklindedir.

Mevcut atıksudan ekstrakte edilmiş örneklerin analizi için dolgu maddesi uyumlu olan DB-1 50 m × 0,250 mm × 0,25 µm kolon kullanılmıştır. Örnekler literatürde verilen parametreler ile analiz edildiğinde pik çözünürlüğü yüksek

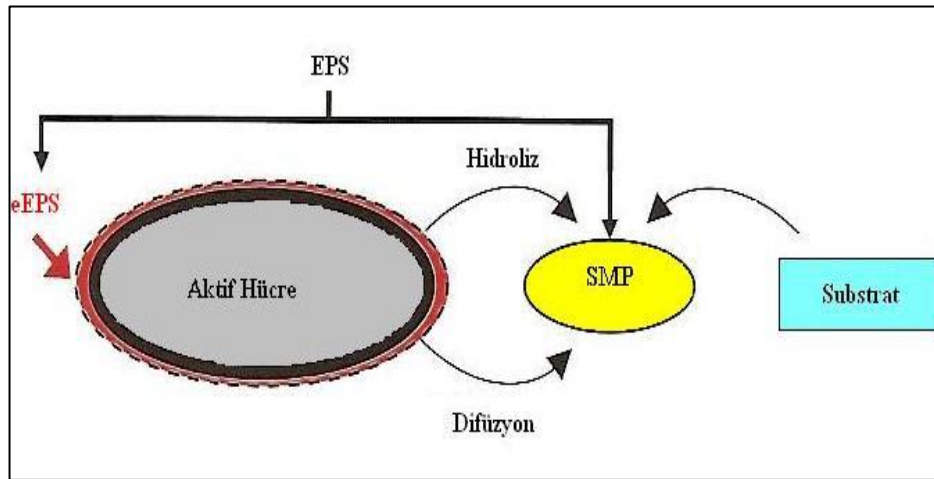
kromatogramlar elde edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda cihaz parametrelerinde sadece kaynak sıcaklığının 200 °C'den 300 °C'ye çıkarılması uygun görülmüştür.

3.12.3. Standartların analizi

Optimize edilen ekstraksiyon yöntemi ve cihaz parametreleri doğrultusunda laboratuvarında halihazırda bulunan standartların analizi gerçekleştirilmiştir. Öncelikle her bir standardın (toplam 20 adet) analizi ayrı ayrı yapılmış, alıkonma süreleri ve kütle spektrumları tespit edilmiştir. Daha sonra tüm standartların bulunduğu bir karışım hazırlanmış, uygulanan analiz metodu sonucunda elde edilen kromatogramda yer alan standartlara ait piklerin resolüsyonunun uygunluğu incelenmiştir. Ayrıca, her bir standarda ait kütle spektrumu cihazın veri tabanında bulunan kütüphane ile taranarak ekstra kütle spektrumu doğrulaması yapılmıştır.

3.13. EPS ve SMP Analizi

EPS analizi, çamur floklarından EPS'nin ekstraksiyonu ile gerçekleştirilebilir (Şekil 3.15) [İnce ve Engin, 2012].

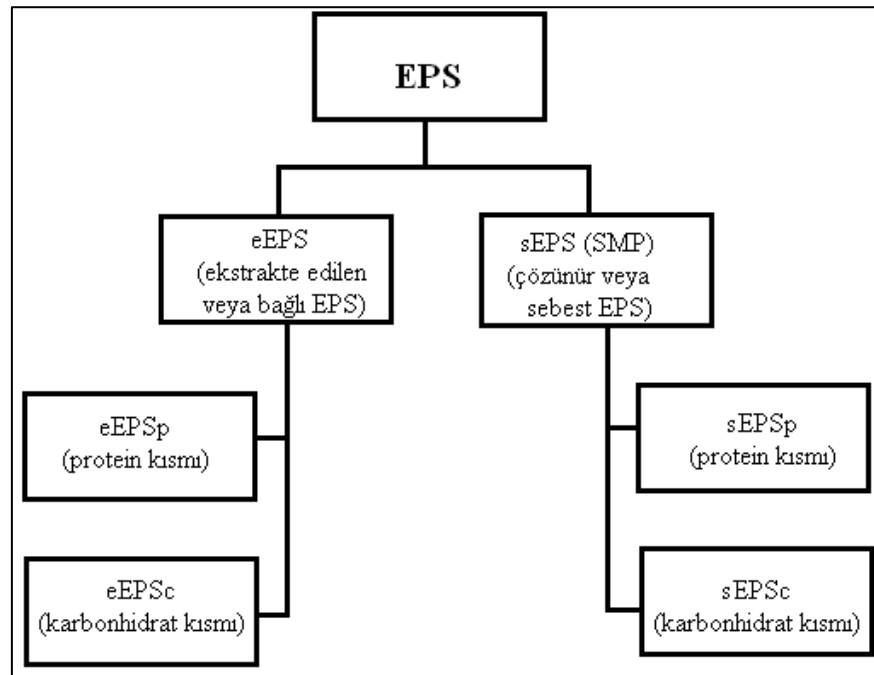


Şekil 3.15: EPS ve SMP'nin basit gösterimi.

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 [Tinggang et al., 2008]. Şekil 3.16’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 [Tinggang et al., 2008]. Bu metotta kullanılan formaldehit, hücre zarında bulunan nükleik asit ve proteinlerin amino, hidroksil, karboksil ve sülfid 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 [Liu 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 ayrımı 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.

Protein analizi için Lowry metodu [Lowry et al., 1951] ve karbonhidrat analizi için fenol sülfirik asit metodu [Dubois et al., 1956] kullanılmıştır.



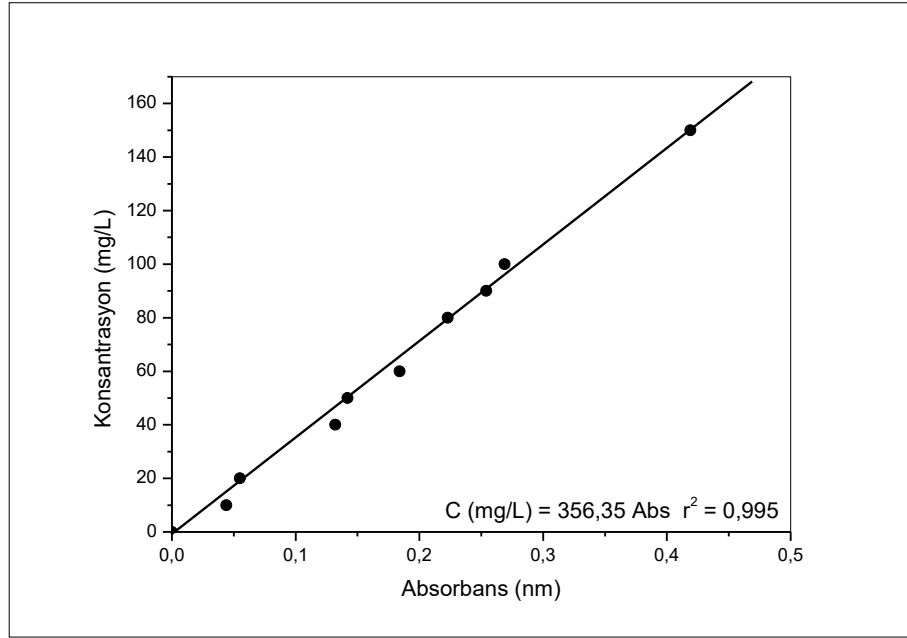
Şekil 3.16: Hücre dışı polimerik maddeler ve türleri.

3.13.1. 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 Na_2CO_3 saf suda çözölmüş ve 500 mL'ye tamamlanmıştır. Çözelti B için, 1,42 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 100 mL saf suda çözölmüştür. Çözelti C için ise, 2,85 g $\text{Na}_2\text{tartarate} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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 bağılı olarak açık maviden koyu maviye doğru renklenmektedir.

Ölçümler PG INST. T80 + UV VIS marka UV spektrofotometrede, 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 grafiğı çizilmiştir. Elde edilen kalibrasyon grafiğı ve denklemi Şekil 3.17'de verilmiştir.

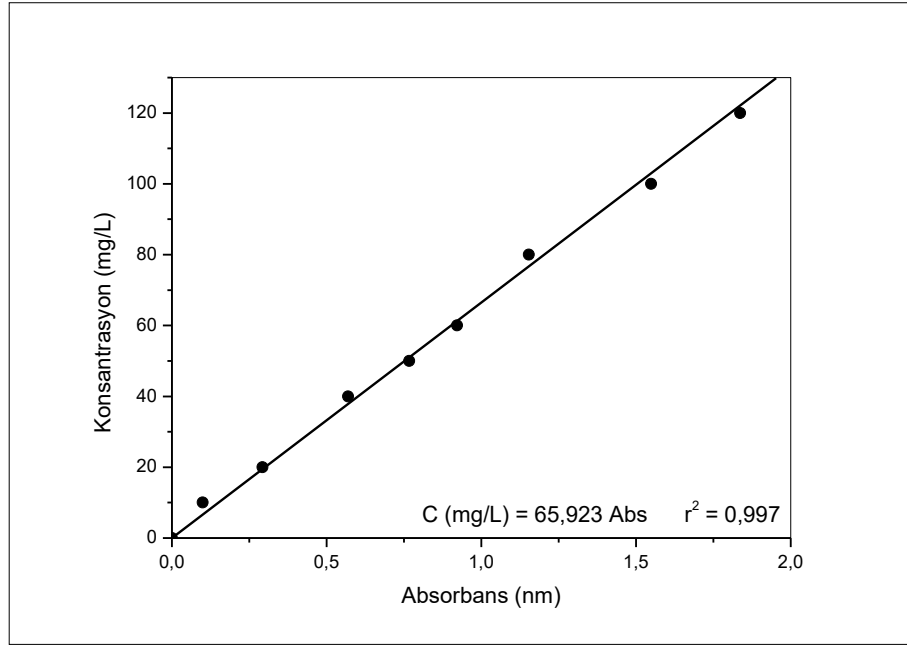


Şekil 3.17: Protein kalibrasyon grafiği.

3.13.2. Karbonhidrat Analizi

Karbonhidrat analizi için “fenol-sülfürik asit metodu” (Dubois) modifiye edilerek kullanılmıştır. Analizde %80’lik fenol çözeltisi ve derişik %95-97’lik H_2SO_4 kullanılmıştır. 1 mL numuneye 25 μ L %80’lik fenol ve 2,5 mL H_2SO_4 ekleyip 30°C’de 15 dakika su banyosunda bekletilmiştir. Numunelerin rengi içerdikleri karbonhidrat miktarına bağılı olarak açık sarıdan koyu sarıya doğru değışmiştir. 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 3.18’de karbonhidrat kalibrasyonu ve elde edilen denklemi gösterilmektedir.



Şekil 3.18: Karbonhidrat kalibrasyon grafiği.

3.14. Partikül Boyut Dağılımı ve Zeta Potansiyeli Ölçümü

Farklı çamur yaşlarında sistemler kararlı hale ulaşınca membran biyoreaktörden alınan numunelerde partikül boyutu ve zeta potansiyeli ölçümü yapılmıştır. Ölçümler için Malvern marka Mastersizer 2000 model 0,1-2000 μ ölçüm aralığındaki cihaz kullanılmıştır. Her numunenin üç kere okuması yapılmıştır.

3.15. Gravimetrik Olarak MLSS ve MLVSS Ölçümü

Filtre kağıdı filtrasyon aparatına yerleştirilip vakum uygulanarak 20 mL saf su ile 3 kez yıkanır. Tüm su gidene kadar vakum uygulamaya devam edilir. 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) soğutulur. Bu işleme ağırlıktaki değişim önceki tartımdan %4'ten az olana kadar devam edilir. Tartımlar için 0,01-220 g ölçüm aralığına sahip Vibra marka hassas terazide gerçekleştirilmiştir.

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 soğutulur ve tartım işlemi gerçekleştirilir. Filtre kalıntısı ağırlık farkından MLSS hesaplanmıştır. MLVSS ise

MLSS ölçümünden sonra filtre kağıdı 550°C’de yakılıp kalıntı desikatörde dengeye gelinceye kadar soğutulur ve tartım işlemi gerçekleştirilir.

3.16. Göreceli Hidrofobisite

Göreceli hidrofobisite analizi için MATH (Microbial Adhesion To Hydrocarbons) yöntemi kullanılarak yapılacaktır [Sanin et al., 2003]. Bu yöntemin prensibi, mikroorganizmaların yüzey hidrofobisitelerine bağlı olarak seçilen bir hidrokarbona yapışmasıdır.

Bu yöntemde mikroorganizmaların yüzey hidrofobisitesi n-hekzadekan ile tespit edilmektedir. Bakteri ortamında bulunan elektrostatik etkilerden kaynaklanabilecek hataları minimuma indirmek için, solüsyon Tris-HCl tamponu (pH = 7,1) ile 2-3 kere yıkanır [Chang and Lee, 1998]. Bu amaçla 1 mL sulu çamur 10 mL’ye Tris tamponu ile tamamlanır, 3000 rpm’de 20 dakika santrifüjlenir, üst sıvı dökülüp tekrar Tris tamponu eklenir, bu işlem 3 kere tekrar edilir. Yıkama işlemi bittikten sonra 3 mL bakteri süspansiyonu 10 mm’lik UV küvetine konur ve 600 nm dalga boyunda ilk OD (optik yoğunluk) değeri okunur, daha sonra 0,3 mL n-hekzadekan eklenir, 2 dakika vorteks cihazında hızlıca karıştırılır, 15 dakika bekletilir ve 600 nm’de son OD değeri okunur. Sonuç aşağıdaki formüle göre yüzde olarak hesaplanır [Sanin et al., 2003].

$$\text{Hidrofobisite(\%)} = 100 \left(1 - \frac{OD_{\text{son}}}{OD_{\text{ilk}}} \right) \quad (3.10)$$

3.17. Membran Kirliliğinin Değerlendirilmesi

Darcy’s kanunu esas alınarak membran tıkanma derecesi aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır [Bae and Tak, 2005]:

$$R = \frac{TMP}{\eta J} \quad (3.11)$$

Bu eşitlikte R (1/m) filtrasyon direnci, TMP (Pa) membran basıncı, η (Pa·saniye) süzüntünün işletme sıcaklığındaki viskozitesi ve J ($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{saniye}$) süzüntü akısıdır.

Eşitlik 3.12 ile toplam direnç hesaplanmıştır.

$$R_t = R_m + R_c + R_f \quad (3.12)$$

Burada R_t toplam direnç, R_m 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. Bu değerler Eşitlik 3.12’te yerine yazılarak da R_c değeri hesaplanmıştır.

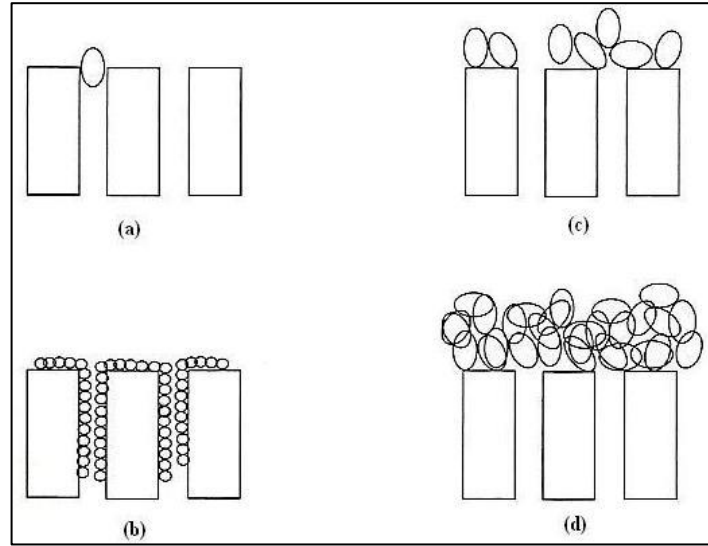
3.18. Membran Tıkanma Modelleri

Membran biyoreaktörlerin kullanımının yaygınlaşmasında en büyük engel membran kirlenmesidir. Membran kirlenmesi ile birlikte karşılaşılan problemler, genel olarak, yüksek enerji tüketimi, akı azalması ve buna bağlı olarak sık membran temizleme ihtiyacı ve/veya yenilenmesi olarak sıralanabilir [Gander et al., 2000]. Membran kirlenme mekanizması, aktif çamurun reolojik ve fizyolojik karakterine bağlı çok kompleks bir mekanizmadır. Dolayısıyla, membran tıkanma mekanizmasını incelemek ve membran kirlenmesinin kontrolü için stratejiler oluşturmak kaçınılmazdır.

Kek filtrasyonunun yanı sıra, membran tıkanma mekanizması 3 çeşit şekilde sınıflandırılabilir. Bunlar, gözenek tıkanma, yüzeyde kısmi tıkanma ve standart tıkanmadır (Tablo 3.2, Şekil 3.19) [Hermia, 1982], [Hlavacek and Bouchet, 1993], [İnce, vd., 2008].

Tablo 3.2: Sabit akıda farklı filtrasyon mekanizmaları için model denklemleri.

Model	Sabit akı, $\Delta P_0 = \mu R_M \frac{v}{A}$		
	Eşitlik	Sabit	Eşitlik No
Klasik Kek Filtrasyonu	$\Delta P(t) = K_c t + \Delta P_0$	$K_c = \eta \alpha C \frac{V_p^2}{A r^2}$	(3.14)
Gözenek Tıkanma	$\frac{1}{\Delta P(t)} = \frac{1}{\Delta P_0} - K_b V_p(t)$	$K_b = \frac{\sigma}{\eta R_m v}$	(3.15)
Yüzeyde Kısmi Tıkanma	$\Delta P(t) = \Delta P_0 \exp(K_i t)$	$K_{bi} = \frac{v}{A r_0}$	(3.16)
Standart Tıkanma	$\frac{1}{\sqrt{\Delta P(t)}} = \frac{1}{\sqrt{\Delta P_0}} - K_s V_p(t)$	$K_{st} = \frac{X_p}{\sqrt{8\pi N L^3 v}}$	(3.17)



Şekil 3.19: Membran tıkanma mekanizmaları a) Gözenek tıkanma, b) Standart tıkanma, c) Yüzeyde kısmi tıkanma, d) Klasik kek filtrasyonu.

Tablo 3.2’de verilen modeller, membran kirlenmesi olayının nasıl cereyan ettiğinin ortaya çıkarılmasına ışık tutmaktadır. Bu modeller aşağıda kısaca açıklanmaktadır [Koltuniewicz and Field, 1996].

- Gözenek tıkanması

Adsorpsiyon yokluğunda membran gözenekleri, gözenek girişinin hemen ağız kısmından parçacık boyutunun membran gözenek boyutuna yaklaşık eşit olması sebebiyle tek bir parçacık ile kapatıldığı akı azalma modelidir. Bu modele göre filtrat sadece tıkanmamış membran gözeneklerinden geçebilir. Bu yüzden gözenek tıkanma hızı filtrat akış hızı ve yığın derişimi ile orantılı olduğu kabul edilir.

- Standart tıkanma

Parçacık boyutunun membran gözenek boyutundan daha küçük olduğu durumda geçerlidir. Süspansiyonlar membran içerisine geçiş yaptığında membran duvarı, parçacıkların gözenek duvarı veya membran destek malzemesi üzerine adsorplanması veya tuzaklanması sebebiyle kısmen üniform bir tabaka ile kaplanır. Bu durum önemli bir şekilde membran rejeksiyonunu etkileyebilmektedir. Standart gözenek tıkanması modeli membranın düz silindirik gözeneklere sahip olduğunu kabul eder. Bu modele göre gözenek hacmindeki değişim hızı, akış hızı ve yığın derişimi ile orantılıdır.

- Yüzeyde kısmi tıkanma

Membran yüzeyinin tamamı parçacıklar tarafından kapatılamaz ve gözenek girişleri, parçacıkların köprüleme yapması sebebiyle kısmen kapanabilmektedir. Bu modele göre partiküller daha önce membran yüzeyine yerleşmiş partiküller üzerinde birikirler. Bu durumda tıkanma hızı tıkanmamış membran alanı ile toplam alan arasındaki oranla orantılı olduğu kabul edilmektedir.

- Kek filtrasyonu

Parçacık boyutunun membran gözenek boyutundan daha büyük olması halinde gözenek tıkanmasının meydana gelmesi olası değildir. Bunun yerine membran yüzeyi üzerinde parçacık birikmesine bağlı olarak bir kek tabakası oluşumu söz konusu olur.

Bu durumda, membran gözenek yapısı etkilenmez. Yani membran kirlenmesi kalıcı değil, temizlenebilir kirlenmedir. Kek filtrasyon modeli tüm membran yüzeyinde üniform bir kek tabakasının oluştuğunu ve bu kek tabakasının direncinin olmasına rağmen geçirgen olduğunu kabul eder. Oluşan kek tabakasının direncinin değişme hızının direkt olarak parçacıkların membran yüzeyine konvektif taşınımı ile orantılı olduğunu ifade eder.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Atıksu Karakterizasyonu

Tez kapsamında öncelikle Karabük Demir Çelik Fabrikaları A.Ş.'den temin edilen atıksuyun karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Atıksu fabrikadan amonyak sıyırma ünitesinden sonra 20 L'lik variller ile alınarak +4°C'de soğuk odada saklanmıştır. Karakterizasyon çalışmalarında farklı zamanlarda, farklı varillerden örnekler alınıp karıştırılarak oluşturulan kompozit numuneler analiz edilmiştir. Her bir analiz en az 3 tekrarlı yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.1 ve 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.1: Koklaştırma atıksuyu karakterizasyonu.

Parametre	Birim	Değer Aralığı	%RSD
KOİ	mg/L	3200-5500	1,65
BOİ ₅	mg/L	1400-2000	5,11
TOK	mg/L	1200-1500	0,95
TKN	mg/L	900-1000	4,05
NH ₃ -N	mg/L	500-600	2,86
NO ₂ ⁻	mg/L	-	1,06
NO ₃ ⁻	mg/L	250-300	0,97
Fenol	mg/L	500-710	0,86
CN ⁻	mg/L	2,00-4,50	1,54
SCN ⁻	mg/L	300-410	0,70
Toplam CN	mg/L	4,2-4,5	4,17
pH	-	7,5-8,5	0,59
İletkenlik	mS/cm	16,20-20,00	0,54
Alkalinite	mg CaCO ₃ /L	5100-5300	3,32

Tablo 4.2: Koklaştırma atıksuyu organik madde karakterizasyonu.

Molekül adı	AS*	MTY*	Molekül adı	AS*	MTY*
Piridin	5,72	S, K	Naftiridin	22,13	K
2-metil piridin	7,03	S, K	Quinolin (benzopiridin)	22,49	S, K
Metil piridin	8,07	K	Isoquinolin	23,42	S, K
Dimetil piridin	8,77	K	Naftiridin + 2,3-dihidro indol	24,22	K
Dimetil piridin	10,34	K	Indol	24,61	K
Anilin	11,46	K	Metil quinolin	25,70	K
Fenol	11,75	K	Metil quinolin + Metil benzofuran	26,59	K
Metil fenol	14,68	K	Metil quinolin + Metil benzofuran	27,53	K
Metilanilin	15,26	K	Metil indol	27,66	K
Metilanilin	15,37	K	4-metil quinolin	28,53	S, K
m-kresol (3-metil fenol)	15,59	S, K	Metil indol	28,89	K
Dimetil fenol	16,95	K	Propanenitrile, 3,3'-thiobis-	29,18	K
Benzilnitril	17,38	K	Benzimidazol	31,40	K
Dimetil fenol	18,79	K	2-metil benzimidazol	33,08	S, K
Dimetil fenol	18,87	K	1-Naphthalenol	34,12	K
Dimetil fenol	19,69	K	Metil quinolin + 4-Cromanol	34,51	K
Dimetil fenol	20,06	K	Quinolinol	39,41	K
Dimetil fenol	20,72	K	1-Isoquinolinol (Isocarbostyryl)	39,67	S, K
Benzilmetilamin	21,35	K	Karbazol	45,34	S, K
AS: Alıkonma süresi, MTY: Moleküler tanımlama yöntemi, S: Standart, K: Kütüphane					

Koklaştırma atıksuyunun kimyasal kompozisyonu oldukça komplekstir ve kullanılan ham kömürün kalitesi, karbonizasyon sıcaklığı ve yan ürün eldesi için uygulanan metotlara bağlı olarak fabrikadan fabrikaya değişiklik göstermektedir [Kim et al., 2008b], [Sharma and Philip, 2016]. Atıksu pH'sının alkali olduğu bulunmuştur (ortalama 8,0). Literatürdeki çalışmaların genelinde de koklaştırma atıksuyunun pH değeri alkali seviyelerdedir [Zhao et al., 2009a], [Wang et al., 2012], [Jin et al., 2013], [Sharma et al., 2016].

Atık suyun KOİ değeri, askıda kalmış kömür parçacıkları ve organik madde katıları nedeniyle ortalama 4350 mg/L olarak tespit edilmiştir. Literatürde ham koklaştırma atıksuyunun KOİ değeri için oldukça farklı değerler verilmiştir (400 mg/L ile 9500 mg/L arası) [Kim et al., 2008b], [Zhao et al., 2009], [Pal and Kumar, 2014], [Sabirova, 2016], [Sharma et al., 2016], [Sabirova and Ryazantseva, 2017].

Koklaştırma atıksuyundaki BOI_5 değerinin ise ortalama olarak 1700 mg/L olarak llmesi atıksuda biyobozunabilen maddelerin olduğunu göstermektedir. Bölgeye ve işletme türüne bağlı olarak, çeşitli BOI değer aralıkları da başka araştırmacılar tarafından bildirilmiştir [Staib and Lant, 2007], [Vzquez et al., 2007], [Wang et al., 2012], [Jin et al., 2013], [Sharma and Philip, 2016], [Sabirova, 2016].

Atıksudaki ortalama TKN ve amonyak konsantrasyonları sırasıyla ortalama olarak 950 mg/L ve 550 mg/L llmştr. Vzquez ve arkadaşları 2006 yılında yaptıkları çalışmada kok atıksuyunda maksimum TKN konsantrasyonunun 1100 mg/L olduğunu, Staib ve Lant 2007 yılında yaptıkları çalışmada ise ham atıksudaki TKN konsantrasyonunun 200-270 mg/L olduğunu bildirmişlerdir [Vzquez et al., 2006a], [Staib and Lant, 2007]. Vzquez ve arkadaşlarının 2007 yılında yaptıkları çalışmada ise TKN konsantrasyonunun 336-562 mg/L aralığında olduğunu rapor edilmiştir. Gerçek koklaştırma atıksuyu ile yapılmış çalışmalarda amonyak konsantrasyonu ise 246 ± 10 mg/L (Sharma vd., 2016), 217,8 mg/L [Zhang et al., 1997], 140 mg/L [Wang et al., 2012], 370 mg/L [Sabirova and Ryazantseva, 2017], 180-550 mg/L [Sabirova, 2016], 40 mg/L [Kim et al., 2008b], 49-488 mg/L [Zhao et al., 2009b], 215 ± 66 mg/L [Jin et al., 2013] gibi birbirinden oldukça farklıdır.

Bu çalışmada ham koklaştırma atıksuyunda NO_2^- tespit edilememiş olmasına rağmen NO_3^- konsantrasyonu 250-300 mg/L arasında bulunmuştur. Ancak çok az ($0,05\pm0,03$ mg/L) olsa da atıksuda NO_2^- ve $13,5\pm3,3$ mg/L nitrat olduğu da başka bir çalışmada rapor edilmiştir [Jin et al., 2013]. Ham atıksuda NO_2^- ve NO_3^- tespit edilemediği de bildirilmiştir [Kim et al., 2008b]. Kok atıksuyunda sadece nitrat ölçümü yapılmış ve değerin ham atıksuda 55-80 mg/L arasında değiştiği rapor edilmiştir [Wang et al., 2012]. Ham atıksudaki azot içeriği ayrıca fenolik bileşikler ve siyanür bileşiklerinden de kaynaklanmaktadır [Sharma et al., 2016].

Atıksularda bulunan organik bileşikleri karakterize etmek için sıvı - sıvı ekstraksiyonu yapılarak GC-MS/MS kullanılmıştır. Ekstrakte edilen numuneler standartlarla aynı şartlar altında GC-MS/MS ile analiz edilmiştir. Bu numunelere ait kromatogramlarda yer alan piklerin alıkonma süreleri ve ktle spektrumları incelenmiş, standartlara ait verilerin yanı sıra cihaz kütüphanesindeki verilerle karşılaştırılmıştır. Piklerden, hem standartlar ile hem de cihaz kütüphanesindeki verilerle aynı ktle spektrumuna sahip olanlar pikler moleküler yapı açısından kesin olarak tanımlanmıştır. Var olan standart pikleri ile çakışmayan numune piklerinin

moleküler karakterizasyonu sadece kütüphane verilerinden yararlanarak bulunmuştur. Atıksularda tanımlanan ana organik bileşiklerin listesi Tablo 4.2’de verilmiştir. Ham atıksuda bulunan ana fenolik bileşikler fenol, 2 metil fenol, m-kresol (3 metil fenol), 4 metil fenol, 2,3; 2,4; 2,5; 2,6; 3,4 ve 3,5 dimetil fenoldür. Farklı konsantrasyonlarda çok çeşitli fenolik bileşikler (öncelikle fenol, kresoller ve ksilenoller) diğer araştırmacılar tarafından bildirilmiştir [Pal and Kumar, 2014]. Aromatik hidrokarbonlar arasında kinolin ve indol gibi poli-nükleer aromatikler, bölgeye ve yan ürün geri kazanım yöntemine bakılmaksızın, kok fırını atıksuyunda farklı konsantrasyonlarda her zaman bulunmuştur [Wang et al., 2012], [Sharma et al., 2016].

Bu çalışmada piridin, anilin, naftiridin, quinolin, propanenitrile, benzimidazol, 1-naphthalenol, isocarbostyryl, quinolinol ve karbazol gibi organik maddeler de ham koklaştırma atıksuyunda bulunmuştur. Ham atıksu, siyanitler, amonyak, klorürler vb. gibi inorganik bileşikleri de yoğun bir şekilde içermektedir. Amonyak konsantrasyonu 950 mg/L iken, 3,25 mg/L serbest siyanür ve 4,3 mg/L toplam siyanür ham atıksuda tespit edilmiştir. Literatürde serbest siyanürün, biyokütlenin arıtma tesislerinden yıkanmasına yol açan önemli toksik kirlletici madde olduğu rapor edilmiştir [Jeong and Chung, 2006], [Sharma et al., 2016]. Serbest siyanür konsantrasyonu, farklı arıtma tesislerinde yapılan çalışmalarda 0,5 ile 95 mg/L arasında değişmiştir [Staib and Lant, 2007], [Dash et al., 2008], [Wang et al., 2012], [Sharma et al., 2016], [Sabiroya and Ryazantseva, 2017].

Atıksu bileşiminin, (i) otoklav veya fırınlardan boşaltılan kokun söndürülmesi için kullanılan suyun kalitesine, (ii) gazın soğutulması ve yıkanması sırasında oluşan atıklara, (iii) yan ürünlerin saflaştırılmasına ve (iv) üretim için kullanılan kömürün bileşimi ve kalitesine bağlı olduğu rapor edilmiştir. Tablo 4.2’den de görülebileceği gibi ham atıksudaki fenol konsantrasyonu 500 ile 620 mg/L arasında değişmektedir. Sharma ve arkadaşlarının 2016 yılında yaptıkları çalışmada ise ham atıksudaki fenol konsantrasyonunu 250 mg/L olarak bulmuşlardır. Ön denitrifikasyon prosesinde HRT’nin etkisinin incelendiği bir çalışmada koklaştırma atıksuyundaki fenol konsantrasyonunun 165 mg/L olduğu rapor edilmiştir [Kim et al., 2008b]. Literatürde yapılan diğer bazı çalışmalarda ise fenol konsantrasyonu sırasıyla 60-330 mg/L [Staib and Lant, 2007], 110-375 mg/L [Vázquez et al., 2006a], 82-123 mg/L [Vázquez et al., 2007], 71±40 mg/L [Jin et al., 2013], 566±168 mg/L [Zhao et al., 2009], 15 mg/L [Kim et al., 2008b] ve 1240 mg/L [Wang et al., 2012] olarak bildirilmiştir.

Bu çalışmada ham koklaştırma atıksuyunun alkalinitesi ise ortalama 5200 mg CaCO_3/L ve iletkenliği de 18 mS/cm olarak belirlenmiştir. Sharma ve arkadaşlarının 2016 yılında yaptıkları çalışmada kullandıkları koklaştırma atıksuyunun alkalinitesi 17200 ± 50 mg CaCO_3/L 'dir. Literatürdeki bir başka çalışmada ise koklaştırma atıksuyunun alkalinitesinin 438 ± 163 mg CaCO_3/L olduğu rapor edilmiştir [Zhao et al., 2009].

4.2. A_2O -MBR'nin İşletilmesi

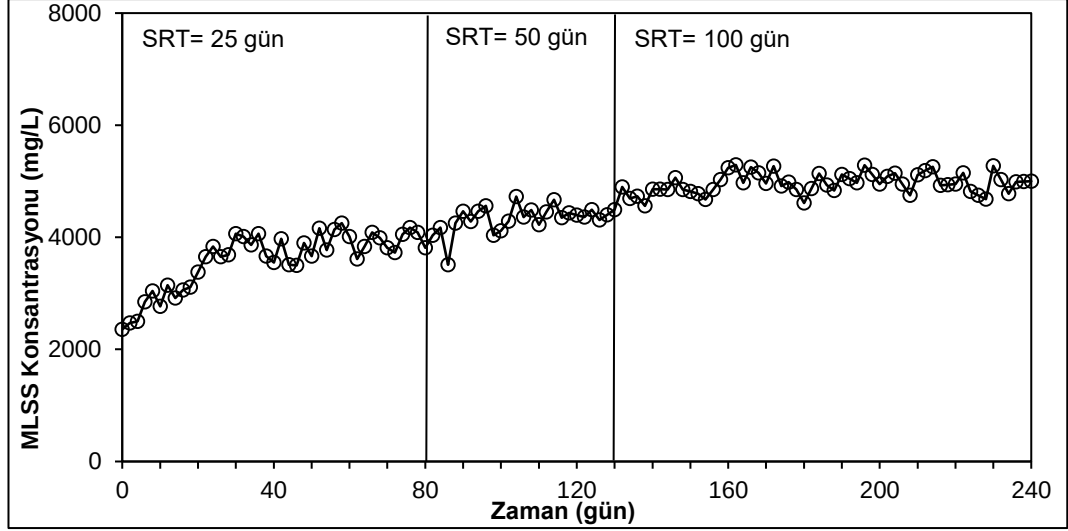
Kok kömürü atıksuyunun kimyasal bileşimi çok karmaşıktır ve ham kömürün kalitesine, karbonasyon sıcaklığına ve yan ürün geri kazanımında kullanılan yöntemle bağlı olarak tesisten tesise değişiklik gösterir [Zhang et al., 1998]. Fenolikler, toplam KOİ'nin yaklaşık %80'ini oluşturan temel organik bileşenlerdir. Diğer organikler arasında polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar) ve azot, oksijen ve kükürt içeren heterosiklik bileşikler bulunmaktadır [Zhang et al., 1998], [Lee and Park, 1998]. İnorganik bileşenler temel olarak siyanür, tiyosiyanat ve amonyaktan oluşur [Zhang et al., 1998], [Kim et al., 2007], [Kumar et al., 2003], [Chakraborty and Veeramani, 2006].

Reaktörleri seri olarak anaerobik-aerobik-anoksik dizide birleştirmişler ve performans değerlendirmesi yapılmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında sentetik koklaştırma atıksuyu ile arıtım çalışmaları yapmışlardır. Bu deneyleri tamamladıktan sonra, gerçek ham koklaştırma atıksuyunu anaerobik-aerobik-anoksik biyoreaktör sistemine beslemişlerdir. Bununla birlikte başlangıçta, toksik maddelerin biyoreaktör üzerindeki etkisinin yüksek olduğunu ve sürekli işletilen aerobik biyoreaktörde askıda katı madde konsantrasyonunun yükseldiğini fark etmişlerdir. Koklaştırma atıksuyunda bulunan yüksek yağ ve katran içeriği ile birlikte yüksek süspansiyon halinde katıların varlığı, biyokütlenin biyoreaktörlerden atılmasına neden olduğunu bildirmişlerdir. Bu nedenle, biyoreaktörlerde kirlenici maddelerin giderilmesi için farklı geri kazanım adımları uygulamışlardır. İlk aşamada, ham koklaştırma atıksuyu minimum mineral içeren distile su (1:1) ile seyreltilmiştir. Bu işlem sonunda biyoreaktörden çıkan katı madde konsantrasyonunun azaldığını gözlemişlerdir. Ancak entegre biyoreaktör sistemi ile gerçek koklaştırma atıksuyunda önemli bir KOİ giderimi sağlayamamışlardır [Sharma and Philip, 2016]. Literatürde bazı çalışmalar da koklaştırma atıksuyunun biyoreaktörlerde akut toksisiteye sebep olduğu bildirilmiştir.,

anaerobik-aerobik-anoksik biyoreaktörlerde ham koklaştırma atıksuyunun arıtılması çalışmasında tortu birikiminin olduğu gözlemlenmiştir [Vázquez et al., 2006b]. 1:4 ile 1:9 farklı dilüsyon oranlarında musluk suyuyla seyreltme işlemi yapan [Pandey et al., 1991], 1:7 dilüsyonda maksimum kirletici giderimi sağladıklarını ve 1:9 dilüsyonda ise giderim verimlerinin önemli ölçüde olumsuz yönde etkilendiği rapor edilmiştir. Bu durum, yüksek dilüsyonun her zaman daha iyi sonuç vermediğini göstermektedir. Çünkü atıksuyun seyrelmesi ile BOİ/KOİ ve C/N oranı azalır. Literatürde ham koklaştırma atıksuyuna herhangi bir ön işlem yapılmaksızın biyolojik olarak arıtımını inceleyen çalışmalar da mevcuttur [Tamer et al., 2006], [Zhou et al., 2006].

Aklimizasyon için 15 L'lik ceketli paslanmaz çelik reaktör kullanılmıştır. Reaktörün devreye alınmasında bir evsel atıksu arıtma tesisinden alınan aktif çamur aşısı olarak kullanılmıştır. Reaktöre 10 L kadar aşısı koyularak, mikroorganizmaların ihtiyacı olan substratı sağlamak ve toksik olabilecek maddelerin etkisini minimize edebilmek için düşük organik yüklemelerde koklaştırma atıksuyu ilave edilmiştir. Tedrici olarak reaktöre beslenen koklaştırma atıksuyu arttırılarak mikroorganizmalar yavaş yavaş atıksuya aklimize edilmiştir. Reaktör $35^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 'de işletilmekte olup reaktörden çamur atılmamıştır. Ancak kontrol amaçlı belirli aralıklarla yapılan MLSS ve MLVSS analizi için numune alınmıştır.

Reaktördeki MLSS konsantrasyonu 2500 mg/L olacak şekilde aklimizasyon reaktöründen sisteme aşısı yapılmıştır. Reaktör işletmeye alındıktan sonra yapılan MLSS ölçümlerinde A₂O-MBR'deki MLSS konsantrasyonunda dalgalanmalar olmuştur. Bu dalgalanma sebebinin mikroorganizmaların atıksuya aklimize olmalarına rağmen sürekli işletmeye ve anoksik şartlara zor aklimize olmalarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ancak 2 ay sonunda reaktörde MLSS konsantrasyonunun kararlı hale geldiği gözlenmiştir (Şekil 4.1). Koklaştırma atıksuyu zor ayrışabilen ve toksik kirleticiler içermesinden dolayı reaktörlere 0,4 kg KOİ/m³·gün'lük organik yükleme yapılmakta olup 3 farklı çamur yaşı ile sistem işletildikten sonra uygun görülen bir SRT'de maksimum organik yüklemenin belirlenmesi amacıyla tedrici olarak da OLR arttırılmıştır.



Şekil 4.1: Reaktördeki MLSS konsantrasyonunun değişimi.

Oksik reaktörün pH'sı ve anoksik reaktörün ORP değerleri sürekli olarak ölçülmüştür. Sistem devreye alındığı günden itibaren pH aralığı 7,0 ile 7,5 arasında olup otomatik olarak kontrol edilmektedir. Anoksik reaktördeki ORP değeri ise reaktörün devreye alındığı ilk günlerde -50 mV iken zamanla -120 mV'a düşmüş ve bu değer civarında sabitlenmiştir.

Çamur yaşı (SRT) atıksu arıtma tesisleri için önemli bir işletme parametresidir ve biyokütlenin sistemde kalış süresi olarak tanımlanır. Yüksek çamur yaşları yavaş büyüyen mikroorganizmaların sistemde uzun süre kalmalarına imkan vermesinden dolayı zor ayrışabilen organik kirleticilere aklimizasyonunu arttırarak biyobozunmaya uğramalarını sağlamaktadır. Ayrıca literatürde zor parçalanabilen kirleticilerin biyobozunması için membran biyoreaktörlerin yüksek çamur yaşlarında işletilmeleri önerilmektedir [Lipp et al., 2009]. Bu tez kapsamında 25, 50 ve 100 gün'lük çamur yaşı ile arıtım çalışmaları yapılmıştır.

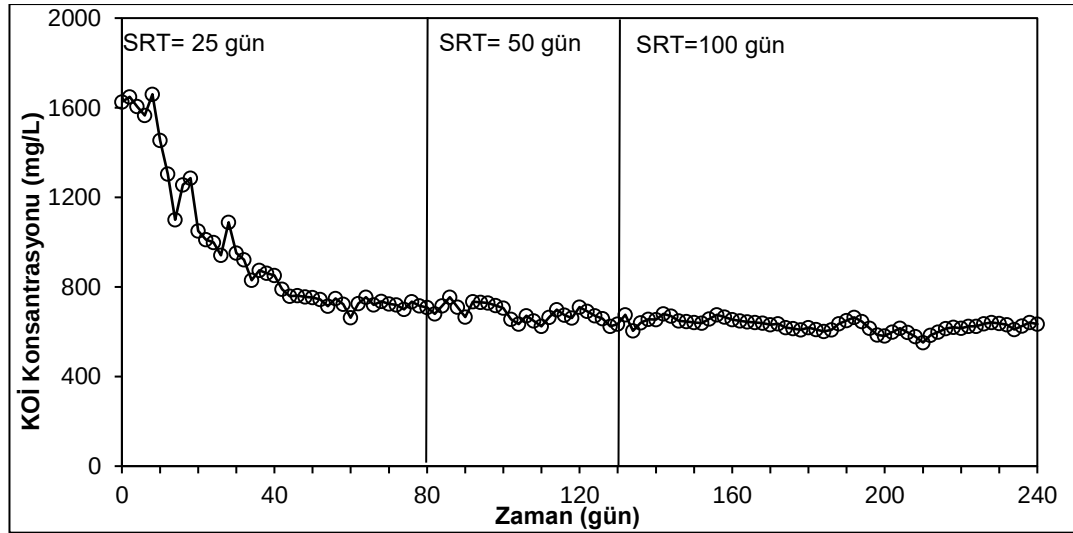
Aktif çamur sisteminde, çamur yaşı bilindiği gibi en önemli parametrelerden biridir ve MLSS konsantrasyonu çamur yaşı arttıkça artmaktadır [Yamamoto and Win, 1991], [Han et al., 2005]. Bilindiği üzere yüksek MLSS konsantrasyonu ve viskoziteden dolayı akış direncinin artışıyla çözünmüş oksijen konsantrasyonu yeterli olsa dahi oksijen transferi zorlaşmaktadır [Han et al., 2005]. Ayrıca çamur yaşına bağlı olarak viskozite, mikrobiyal ürün konsantrasyonu ve kompozisyonu, hücre yüzey özellikleri ve morfolojisinin değiştiği de rapor edilmektedir [Chang and Lee, 1998], [Shin et al., 2003], [Han et al., 2005]. Bunlara ilave olarak çamur yaşı arttıkça MLVSS/MLSS oranı azalmaktadır. Çamur yaşı arttıkça çamur üretiminin azalmasına

rağmen F/M oranı azalmaktadır. Ayrıca çamur yaşının artmasına bağlı olarak inert madde birikimi de artmaktadır.

Çoğu MBR araştırmacısı uzun çamur yaşından dolayı yüksek MLSS konsantrasyonu ile daha yüksek arıtma verimi sağladıkları için klasik biyolojik arıtmaya kıyasla MBR sistemlerini daha büyük çamur yaşlarında çalıştırmaktadırlar [Takeshi and Yasuhiko, 1991], [Han et al., 2005], [Ke and Junxin, 2009]. Literatürde oldukça yüksek çamur yaşlarında [Massé et al., 2006] ve oldukça düşük çamur yaşlarında [Ng and Hermanowicz, 2005] çalıştırılan MBR sistemleri mevcuttur.

Şekil 4.1'den de görüldüğü üzere sistemde çamur yaşı arttığında MLSS konsantrasyonu da artmıştır. Membran modülünün bulunduğu oksik reaktörde 25 günlük çamur yaşında MLSS konsantrasyonu ortalama 3900 mg/L iken 100 günlük çamur yaşında ise 5000 mg/L'ye ulaşmıştır.

Farklı çamur yaşlarında (25, 50 ve 100 gün) sistemler kararlı hale ulaştığında sistem çıkışlarından alınan numunelerde yapılan KOİ, amonyak ve TN analiz sonuçları Şekil 4,2-4,4'te sunulmuştur.



Şekil 4.2: A₂O-MBR çıkış suyundaki KOİ konsantrasyonu.

Şekil 4.2'den de görüldüğü gibi 25 günlük çamur yaşında sistemlerde ilk günlerde sistemdeki seyrelmeden dolayı KOİ konsantrasyonu yaklaşık 1500 ve 1600 mg/L civarında seyretilmektedir. KOİ'de daha fazla salınım olup 50 günün sonunda sistem kararlı hale gelmeye başlamıştır. Ayrıca tüm çamur yaşlarında BOİ giderim verimi %99'dan fazladır.

Bazı araştırmacılar yüksek çamur yaşının daha iyi arıtma sağladığını bildirmişlerdir. 40 günlük çamur yaşından daha büyük çamur yaşında organik ve nütrient maddelerin biyobozunmalarının daha iyi olduğu bildirilmiştir [Grelrier et al., 2006]. Uzun çamur yaşında yüksek MLSS konsantrasyonu ile daha iyi organik madde giderim verimi sağlanmıştır [Ke and Junxin, 2009].

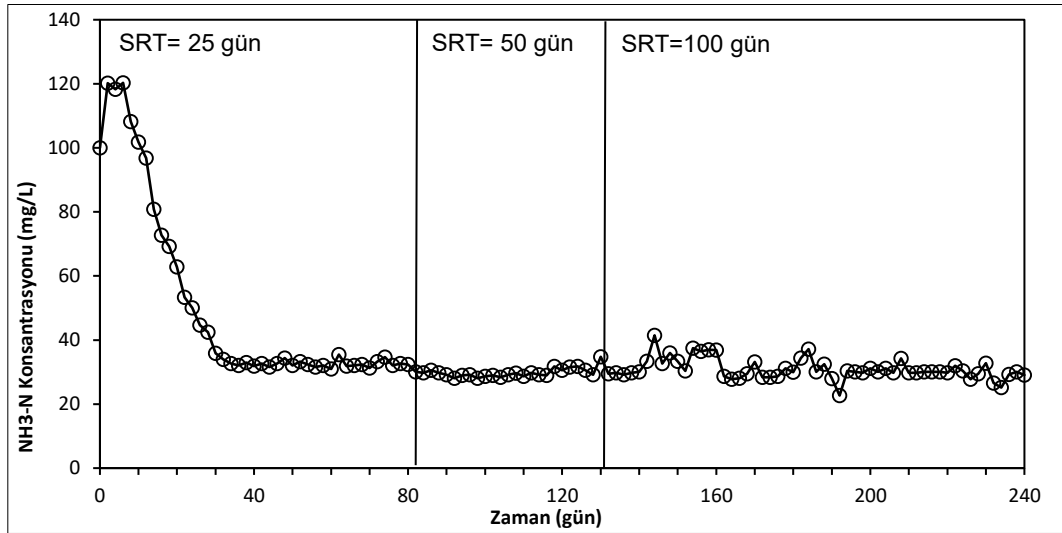
3 saatlik bir HRT’de ve MLSS konsantrasyonu yaklaşık olarak 8500 mg/L olan bir MBR sisteminde koklaştırma atıksuyunun arıtımın araştırıldığı bir çalışmada 120 gün sonunda çıkış suyunda KOİ konsantrasyonu 137 ile 243 mg/L arasında değiştiği rapor edilmiştir [Jin et al., 2013]. Bu değişimin giriş suyundaki KOİ konsantrasyonundaki salınımdan ileri geldiği yazarlar tarafından ifade edilmiştir. MBR’de biyobozunabilen organik maddelerin giderildiği geri kalan kısmın ise biyobozunamayan veya zor ayrışabilen maddeler olduğu rapor edilmiştir. MBR sisteminde yüksek MLSS konsantrasyonu nedeniyle bazı zor ayrışabilen organik maddelerin de parçalanabileceği varsayılmıştır.

Anaerobik-aerobik-anoksik biyoreaktörde HRT 96 saat iken KOİ giderim verimi %39 olmasına rağmen HRT 120 saat olduğunda giderme veriminin %56 olduğu rapor edilmiştir [Sharma and Philip, 2016]. Ayrıca, HRT’deki artışla birlikte gerçek koklaştırma atıksuyundaki amonyak ve siyanürün biyolojik gideriminde önemli bir verimin elde edilemediği yine aynı çalışmada bildirilmiştir. Anaerobik-anoksik-oksik biyosistemde farklı HRT’lerde koklaştırma atıksuyunun arıtımında HRT’nin, giderme verimi üzerindeki etkisi analiz edilmiştir [Zheng and Li, 2009]. HRT’yi arttırmak, anaerobik sistemde KOİ giderim verimliliğini arttırırken, anaerobik fazda aşırı miktarda organik madde tüketimi nedeniyle anoksik-oksik sistemde daha az KOİ giderimi olduğunu rapor etmişlerdir. Tüm sistem ele alındığında düşük hidrolik bekleme süresinde (18 gün) giderim veriminin yüksek bekleme süresindekine (30 gün) göre daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir. Kömür koklaştırma atıksuyunun arıtılması için 48 saatlik HRT’ye sahip bir anaerobik/anoksik/aerobik membran biyoreaktör kullanılmış ve %97,4 KOİ giderim verimi elde edilmiştir [Wang et al., 2012].

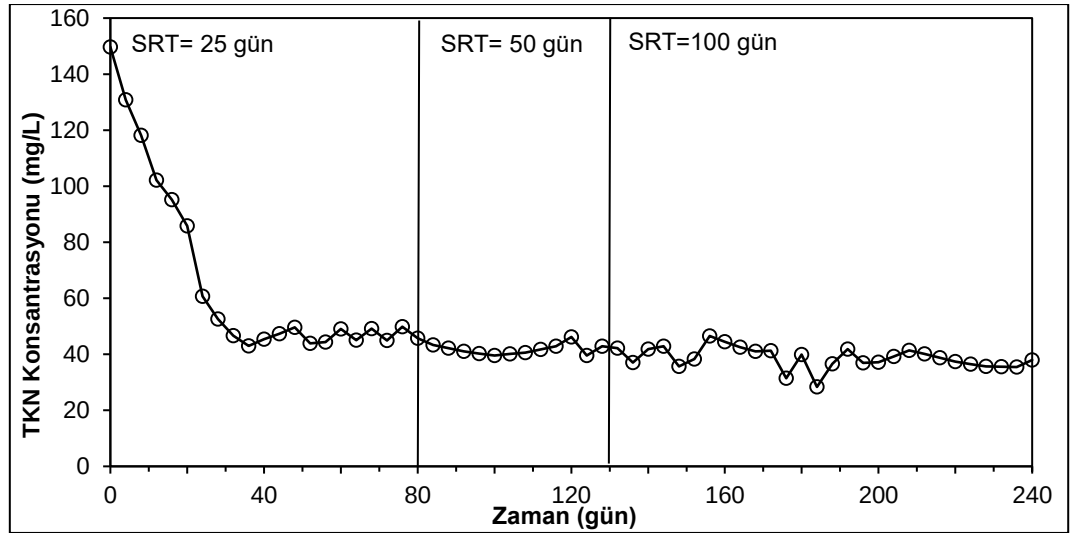
Fizikokimyasal arıtma sonrası anaerobik anoksik ve oksik olarak işletilen tam ölçek bir koklaştırma atıksuyu arıtma tesisi 1 yıl süre ile izlenmiştir. Çalışmada her bir reaktör çıkış suyu kalitesi incelenmiş olup oksik reaktör sonrası KOİ ve BOİ konsantrasyonunun sırasıyla 256 ± 73 mg/L ve 31 ± 19 mg/L olduğu ve giderme verimlerinin ise yine sırasıyla %82,50 ve %89,60 olduğu rapor edilmiştir. KOİ’nin

büyük bir kısmının oksik reaktördeki biyobozunur organik maddelerin oksidasyonu ve denitrifikasyon sırasında anoksik reaktördeki organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından kullanılması sonucu giderildiği vurgulanmıştır. Ayrıca arıtma tesisinde $\text{NH}_3\text{-N}$ gideriminin %99,80 gibi yüksek bir oranda olduğu ve oksik reaktörde kolaylıkla okside olarak nitrata dönüştüğü ve çıkış suyundaki konsantrasyonunun $0,41 \pm 0,30$ mg/L olduğu bildirilmiştir. Nitratin ise denitrifikasyon prosesiyle azot gazına dönüştüğü rapor edilmiştir. Oksik reaktörde fenolün atıksudan okside edilerek uzaklaştırılabildiği ve ayrıca SCN^- 'nin de okside olduğu yazarlar tarafından bildirilmiştir [Jin et al., 2013].

Laboratuvar ölçekli A1/A2/O sistemi ile koklaştırma atıksuyunu arıtırken KOİ'de %83,50 giderim verimliliğine ulaşıldığı rapor edilmiştir [Zhao et al., 2009a]. Laboratuvar ölçekli hareketli yatak biyofilm reaktörü kullanılarak kömür gazlaştırma atık suyunun arıtılması sırasında ise yaklaşık %81 KOİ giderimi sağlanabildiği bildirilmiştir [Li et al., 2011]. Ayrıca, pilot ölçekli bir ardışık kesikli reaktörde (AKR) (HRT=115 saat) koklaştırma atıksu arıtırken KOİ'nin yaklaşık %85 giderilebileceği gözlemlenmiştir [Maranon et al., 2008a]. Ayrıca söz konusu sistemde %98 tiyosiyanat ve %99 fenol giderildiğini de rapor etmişlerdir.



Şekil 4.3: A₂O-MBR çıkış suyundaki $\text{NH}_3\text{-N}$ konsantrasyonu.



Şekil 4.4: A₂O-MBR çıkış suyundaki TKN konsantrasyonu.

Şekil 4.3'te görüldüğü gibi sistem çıkışında amonyak konsantrasyonu zamanla azalmıştır. Serbest siyanür konsantrasyonu 0,2 mg/L'nin üzerinde nitrifikasyonda belirgin bir lag faz süresine sebep olmaktadır. Serbest siyanür konsantrasyonu arttığında lag fazın süresi uzamakta yüksek siyanür konsantrasyonlarında ise tamamen inhibe olabilmektedir. Ancak tamamen inhibisyon için kesin bir değer vermek oldukça güçtür. Çünkü Neufeld ve arkadaşları 0,11 mg/L serbest siyanür konsantrasyonunda nitrifikasyonun inhibe olabileceğini söylerken, Kim ve arkadaşları serbest siyanür konsantrasyonunun 1,0 mg/L'nin üzerinde iken nitrifikasyonun hemen hemen inhibe olduğunu bildirmişlerdir [Neufeld et al., 1986], [Kim et al., 2008b]. Bu çalışmada A₂O-MBR sistemine verilen ham koklaştırma atıksuyundaki CN⁻ konsantrasyonu ortalama 3 mg/L civarındadır. Yapılan başka bir çalışmada ise 0,5 mg/L'nin üzerindeki siyanür konsantrasyonlarında aşırı köpük oluşumu ve aktif çamur aktivitesinde düşme gözlemlendiği rapor edilmiştir [Kim and Kim, 2003].

Literatürde 200 mg/L'nin üzerinde fenol konsantrasyonunun nitrifikasyonu belirgin bir inhibisyona uğrattığı ve 500 mg/L'de tamamen durdurduğu rapor edilmektedir [Kim et al., 2008b]. Ancak bu değerler saf kültür nitrifikasyon bakterileri üzerinde yapılmış olan çalışmaların sonuçlarıdır. Nitrifikasyon bakterileri için kritik konsantrasyonun 3,7 mg/L olduğu bildirilmiştir [Dyreborg and Arvin, 1995]. Yaptıkları çalışmada ise fenol konsantrasyonu 1,7 mg/L'nin üzerine çıktığında inhibisyon etkisinin gözlenmeye başladığı rapor edilmiştir Neufeld et al., 1986]. Başka bir çalışmada Nitrifikasyon inhibisyonu için sınır fenol konsantrasyonunun 100-200 mg/L olduğu belirtilmektedir [Kim et al., 2008b]. Bu çalışmada A₂O-MBR sistemine

verilen ham koklaştırma atıksuyundaki fenol konsantrasyonu ortalama 600 mg/L civarındadır. Ancak aktif çamur sisteminde çeşitli fenol parçalayabilen mikroorganizmaların bulunduğu da bilinmektedir [Yamagishi et al., 2001]. Bu da aktif çamur karakterizasyonunun fenol inhibisyonunda oldukça önemli olduğunu göstermektedir.

Koklaştırma atıksuyunun arıtımı için anaerobik ve aerobik biyofilm reaktörleri birleştirilmiş ve 1 yılı aşkın bir süre işletilmiştir [Lai et al., 2008]. Farklı hidrolik bekleme süreleri ve devirdaim oranları için laboratuvar ölçekli biyofilm sisteminin performansını takip etmişlerdir. KOİ ve amonyak azotunun maksimum giderim verimlerini sırasıyla %91,0 ve %96,8 olarak HRT=60 saatte ve herhangi bir sirkülasyon olmadan sağladıklarını bildirmişlerdir. Biyolojik havalandırmalı filtre (BAF) ile yukarı akışlı battaniye filtre (UBF) reaktörde koklaştırma atıksuyunun arıtımında 46,7 saatlik hidrolik bekleme süresinde %81,5 KOİ ve %96,4 amonyak gideriminin sağlandığı rapor edilmiştir [Zhu and Ni et al., 2009].

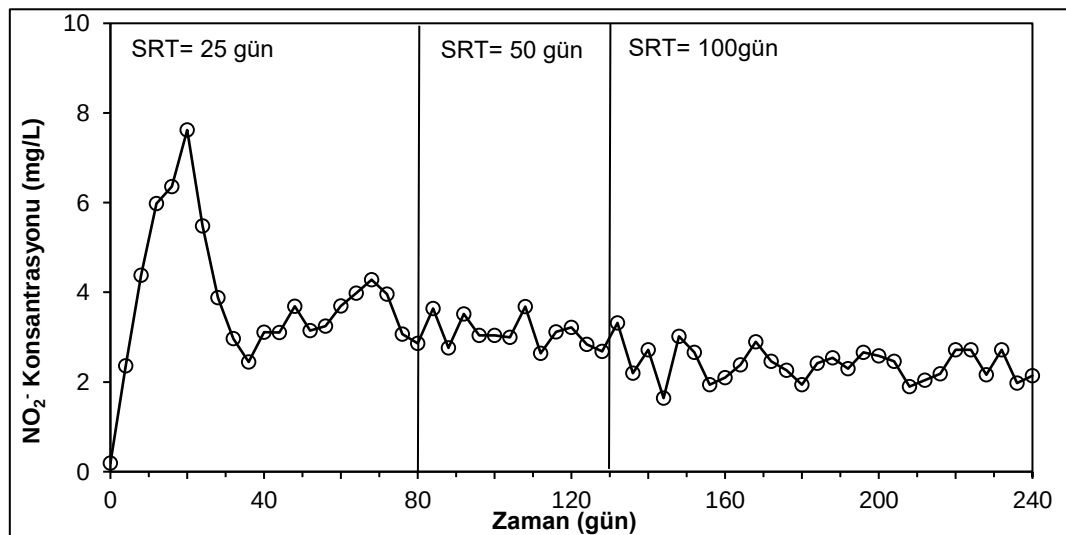
Koklaştırma atıksuyunun arıtımı için laboratuvar ölçekli 3 adımlı aktif çamur sistemi kullanıldığı bir çalışmada giriş atıksuyu KOİ konsantrasyonu 800 ila 1870 mg/L arasında değişmekte olup en fazla organik yükleme hızı 0,79 kg KOİ/m³·gün'dür. Reaktör çıkış suyundaki KOİ konsantrasyonu ise 452 ila 675 mg/L arasında değişmektedir. Bu çalışmada organik madde gideriminin nitrifikasyon reaktöründe değil de ilk aerobik reaktörde gerçekteştiğini rapor etmişlerdir. Toplam KOİ giderim veriminin ise devir oranı 1 iken %20, oran 3'e çıkarıldığında %71 olduğu bildirilmiştir [Maranon et al., 2008a]. A₂O-MBR'de koklaştırma atıksuyu arıtımında membran kirliliği araştırıldığı bir çalışmada sentetik atıksu kullanılmış olup sistem 90 gün işletilmiştir. Çalışma sonunda A₂O-MBR'nin KOİ giderim veriminin %96, uçucu fenolik bileşiklerin giderim veriminin %99 ve tiyosiyonat giderim veriminin ise %99 olduğu rapor edilmiştir [Yan et al., 2014].

Nitrifikasyon gerçekteşmez ise çıkış suyundaki amonyak giriş suyundakinden daha büyük olur. Bunun nedeni, içerideki organik azot ve tiyosiyanatın varlığıdır, çünkü biyobozunma sonucu kirleticiler NH₄⁺, CO₂ ve SO₄²⁻'e dönüşmektedir [Stratford et al., 1979], [Richards and Shieh, 1989], [Vázquez et al., 2006a].

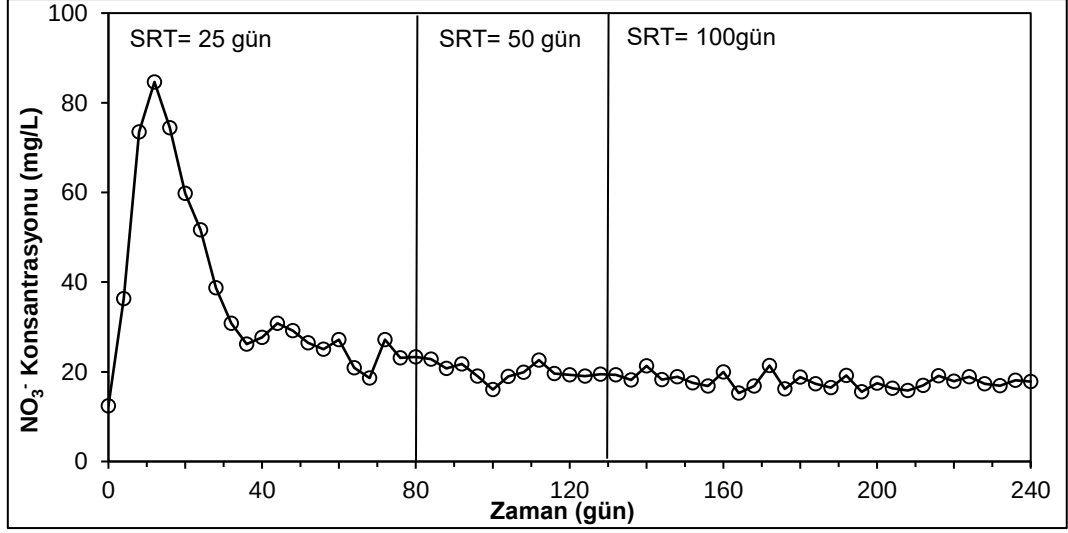
Atıksuda yeterli karbon kaynağının bulunmadığını, kok tesisi atıksularındaki mevcut herhangi bir karbon kaynağının kalitesinin de kötü olduğunu ve karbon kaynağının mikroorganizmalar tarafından kullanılmadığını bildiren çalışmalar vardır

[Zhang 1996], [Rong et al., 2007]. Teorik olarak 1 g $\text{NO}_3\text{-N}$ 'in N_2 'ye deoksidasyonu için 3,7 g KOI 'ye ihtiyaç vardır [Rong et al., 2007]. Koklaştırma atıksuyu ile yapılan çalışmada, atıksuyun $\text{KOI}/\text{NH}_3\text{-N}$ oranı 8 olduğunda denitrifikasyonun gerçekleşebileceğini göstermiştir [Brond and Sun, 1994]. Pek çok benzer çalışmada $\text{KOI}/\text{NH}_3\text{-N}$ oranının 6-7 civarında olduğunda harici bir karbon kaynağına ihtiyaç olmadığı bildirilmiştir [Zhang, 1989]. Literatürde birbirinden farklı oranların verilmiş olmasının nedeni çalışmalarda mikroorganizma tür ve konsantrasyonundaki farklılıklardan dolayı metabolik yol çeşitliliğine dayanmakta, ayrıca işletme sıcaklığı, atıksu pH'sı gibi fiziksel parametrelerdeki farklılıklardan kaynaklanmaktadır [McAdam and Judd, 2007; Rong et al., 2007]. Heterotrofik mikroorganizmalar olarak bilinen denitrifikasyon bakterileri için eksik karbon kaynağı, sınırlayıcı substrat olabilir. Her ne kadar bakteriler düşük $\text{KOI}/\text{NH}_3\text{-N}$ oranında enerji elde etmek için iç karbon kaynağından faydalanabilse de, denitrifikasyon normal denitrifikasyon reaksiyonunun sadece 1/10'u kadar olur [Wen, 1989].

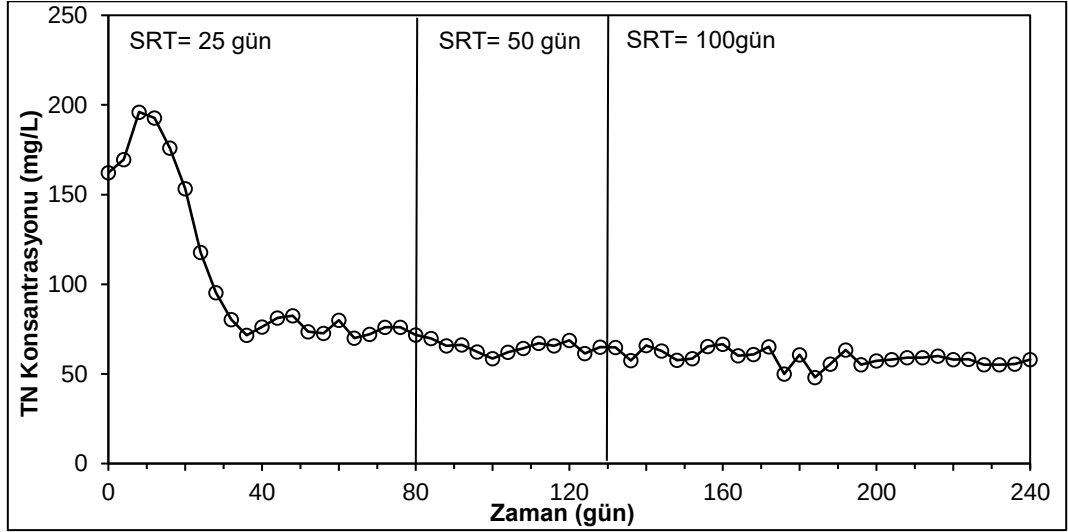
Bu çalışmada koklaştırma atıksuyunun $\text{KOI}/\text{NH}_3\text{-N}$ oranı ortalama 7,7 olup denitrifikasyonu sınırlayan bir durum ile karşılaşılmamıştır. Karbon kaynağı yeterli olmadığı zaman sistemde nitrit birikimi olmaktadır (Şekil 4.5) ve bu durum bazı araştırmacılar tarafından da gözlenmiştir [McAdam and Judd, 2007], [Shen et al., 2009]. Ayrıca çalışmada nitrit birikiminin gözlenmemiş olması atıksuyun KOI 'sinin yeterli olduğunu göstermektedir. Nitrifikasyonun gerçekleştiği çıkış suyundaki amonyak konsantrasyonunun düşük olmasından da açıkça görülmektedir (Şekil 4.3).



Şekil 4.5: A₂O-MBR çıkış suyundaki nitrit konsantrasyonu.



Şekil 4.6: A₂O-MBR çıkış suyundaki nitrat konsantrasyonu.



Şekil 4.7: A₂O-MBR çıkış suyundaki TN konsantrasyonu.

Şekil 4.4 - Şekil 4.7 incelendiğinde TN giderimi ile nitrifikasyon arasında bir korelasyon olduğu görülmektedir. TN gideriminin büyük bir kısmı anoksik reaktörde denitrifikasyon ile olmakla birlikte küçük bir kısmı da oksik reaktörde gerçekleşmektedir. Oksik reaktördeki TN giderimi mikroorganizmalar tarafından hücre asimilasyonu için azot kaynağı olarak ya da çamur atımı (SRT ayarlaması) ile olmaktadır [Tan et al. 2008], [Wang et al., 2012].

3 adımlı aktif çamur sistemi ile koklaştırma atıksuyunun arıtımının incelendiği çalışmada gerçek atıksudaki amonyak konsantrasyonu 133 ile 348 mg/L arasında değişmektedir [Maranon et al., 2008a]. Çalışmada toplam giderim veriminin oldukça

yüksek olduğu ve devir daim oranı 1 iken %83, devir daim oranı 2 ya da 3 olduğunda ise %99 olduğu rapor edilmiştir.

Gerçek kömür koklaştırma atıksuyunun arıtılması için laboratuvar ölçekli anaerobik-anoksik-oksik membran biyoreaktör (A1/A2/O-MBR) sistemi kullanılmış ve sistemden çalışma boyunca hiç çamur atılmamıştır [Zhao et al., 2009b]. 160 gün işlettikleri sistemde başlangıçtan itibaren tatmin edici bir KOİ giderimi sağlamışlardır. Bu tatmin edici performans, 1400 - 3020 mg/L'lik değişken KOİ konsantrasyonunun dalgalanmasından bağımsız olarak çalışma süresi boyunca sürdürülmüştür. Ortalama çıkış KOİ konsantrasyonu 243 ± 39 mg/L ve giderme verimi $87,9 \pm 1,6$ olarak rapor edilmiştir. Ayrıca çalışmada 121. günden 133. güne kadar organik yüklemde artış olmasına rağmen sistemin bu durumdan olumsuz olarak etkilenmediği de vurgulanmıştır. A1/A2/O-MBR sisteminde, A1 reaktörü, temel olarak refrakter ve inhibe edici bileşikler biyobozunur organik maddelere dönüştürdüğü [Zhang et al., 1998], [Li et al., 2003] için bu reaktörde düşük bir KOİ giderimi sağlanmıştır. Ayrıca çalışmada NH_4^+ -N'nin kolayca okside edildiği de rapor edilmiştir. Nitrit birikimi, sadece sistem başlatıldıktan sonraki 4 gün içinde gözlenmiş ve NH_4^+ -N'nin giderim verimi 60 gün sonra %99 olduğu bildirilmiştir. TN gideriminin ise %74,5 olduğu ve genellikle anoksik reaktörün TN gideriminden sorumlu olduğu rapor edilmiştir.

Ön denitrifikasyon işlemli laboratuvar ölçekli seri anoksik-aerobik reaktör ile gerçek kömür koklaştırma atıksuyunun verimli ve ekonomik bir şekilde arıtılmasını araştırılmıştır [Kim et al., 2008a]. Kirleticilerin giderim verimi üzerine HRT'nin etkisini çalışmışlardır. Sistemin uzun süreli çalışması sonucu 11,9 saatlik bir HRT'de %100 fenol, %100 serbest siyanür, %100 SCN^- , %97 amonyak, %85 KOİ, %84 TOK ve %83 TN giderimi sağlanmıştır. Siyanür giderim veriminin HRT'nin azalması ile azaldığı rapor edilmiştir. Serbest siyanür ve toplam siyanürün bir kısmı anoksik reaktörde giderilirken tiyosiyanatın ise oksik reaktörde giderildiği bildirilmiştir. Fenolün art arda uygulanan anoksik ve aerobik koşullar altında tamamen giderimi sağlanmıştır [Kim et al., 2008a].

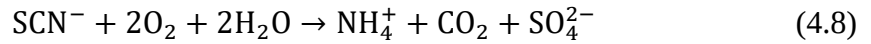
Anaerobik-anoksik-oksik ile anoksik-oksik reaktör performansları koklaştırma atıksuyu arıtımında karşılaştırılmıştır. Çalışmada A1/A2/O prosesindeki KOİ giderim verimi %86,5 iken A2/O prosesinde %83,6 olduğu ve amonyak gideriminin ise sırasıyla %97,9 ve %78,4 olduğu rapor edilmiştir. Ancak aromatik ve heterosiklik

yapıdaki kirleticilerin gideriminde ise A2/O reaktörün (%47,1) A1/A2/O reaktörden (%7,9) daha etkili olduğu yazarlar tarafından bildirilmiştir [Zhang et al., 1997].

Nitrifikasyon bakterileri enerji için elektron kaynağı olarak amonyak kullanmasına rağmen, nitrifikasyon reaksiyonu amonyak tarafından yüksek konsantrasyonda inhibe edilebilir [Kim and Kim, 2003], [Kim et al., 2008b].

Anoksik-oksik devir daimli reaktörde gerçek koklaştırma atıksuyunun arıtımı ve toksik maddelerin inhibisyon etkilerini inceleyen bir çalışma yapılmıştır. Nitrifikasyon hızı, amonyak konsantrasyonu 350 mg/L'ye ulaşınca kadar artmış ve daha sonra düştüğü gözlenmiştir. Bu durum o çalışma için 350 mg/L'nin altındaki amonyak konsantrasyonunun, aktif çamur sistemindeki nitrifikasyon bakterilerinin mikrobiyal aktivitesini inhibe etmediğini göstermektedir [Kim et al., 2008b]. Amonyakın nitrifikasyon üzerindeki inhibisyon etkisinin, amonyumun kendisinden değil, toplam amonyumun yüksek konsantrasyonunda serbest amonyağın artmasından kaynaklandığı rapor edilmektedir [Kim and Kim, 2003].

Aktif çamurun, aşağıdaki eşitliğe göre aerobik koşullar altında tiyosiyanatı parçalayabilen çeşitli ototrofik bakteri türlerini içerdiği bilinmektedir [Kim vd., 2008b].



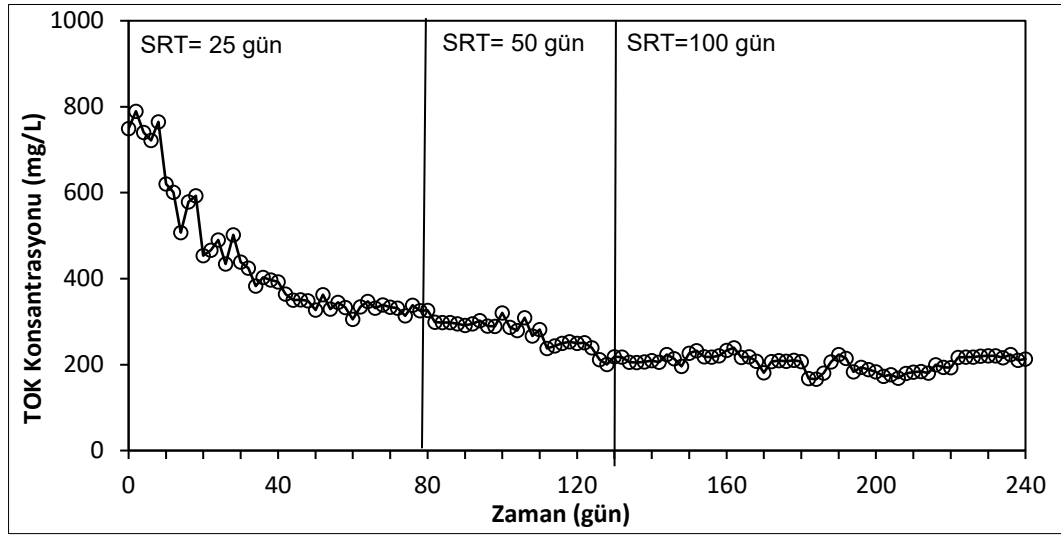
200 mg/L tiyosiyanattan teorik olarak 48 mg/L amonyak oluşabilir. Bu nedenle, nitrifikasyon oranındaki azalma, tiyosiyanatın toksisitesinden değil, amonyak yüklemesine bağlı olabilir.

Kok tesisi atıksuyunun aynı anda nitrifikasyon ve denitrifikasyonlu sabit biyofilm hibrit sistemiyle arıtılması çalışılmış ve elde edilen sonuçlar kirletici giderme verimleri açısından tatmin edici olmuştur. Çalışmada KOİ giderme veriminin %94'ten ve amonyak giderme veriminin ise %95'ten büyük olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca çalışmada reaktör çıkış suyundaki KOİ konsantrasyonunun bazı durumlar haricinde deşarj standartlarını sağladığı da vurgulanmıştır. Toplam azot giderim veriminin %94'ten daha fazla olduğu ve bu sistemin koklaştırma atıksuyunun arıtımında kullanılabilir olduğu ifade edilmiştir [Rong et al., 2007].

Koklaştırma atıksuyunun aerobik arıtımının incelendiği bir çalışmada nitrifikasyonun daha iyi gerçekleşebilmesi için atıksuya bikarbonat ilavesi yaparak sonuçlar değerlendirilmiştir. Bikarbonat eklenmeden yapılan arıtmada KOİ, fenoller

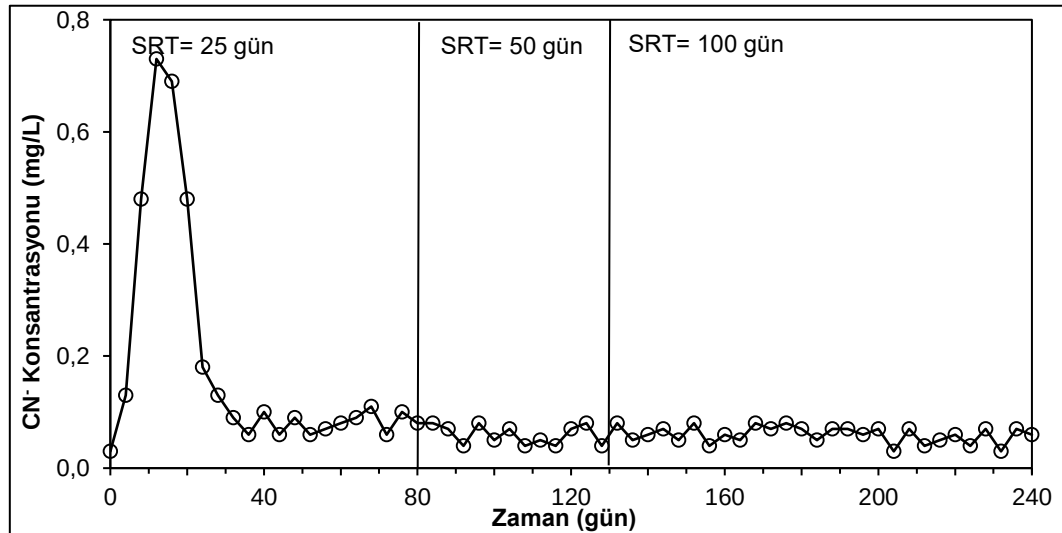
ve tiyosiyanatlar için sırasıyla %75, %98 ve %90'lık maksimum giderim verimleri elde edilmiştir. Bikarbonat eklendiğinde ise KOİ ve fenollerin gideriminde nitrifikasyon yokluğunda elde edilenlerle neredeyse benzer sonuçlar alınmış ve %71'lik bir nitrifikasyon veriminin elde edildiği rapor edilmiştir [Vázquez et al., 2006b].

Farklı çamur yaşlarında işletilen A₂O-MBR sisteminde çıkış sularında TOK ölçümü de yapılmıştır. Yapılan ölçüm sonuçlarında çamur yaşı arttıkça TOK giderim veriminin çok az da olsa arttığı görülmüştür (Şekil 4.8).



Şekil 4.8: A₂O-MBR çıkış TOK konsantrasyonu.

Şekil 4.9'da A₂O-MBR çıkış suyundaki CN⁻ konsantrasyonunun değişimi verilmiştir. Şekilden de açıkça görüldüğü üzere sistemin giderim verimi oldukça iyidir.



Şekil 4.9: A₂O-MBR çıkış CN⁻ konsantrasyonu.

Her ne kadar birçok araştırmacı tarafından fenol ve serbest siyanür gibi toksik bileşiklerin nitrifikasyon bakterileri üzerindeki inhibitör etkilerinin olduğu bildirilmiş olsa da [Amor et al., 2005], [Neufeld et al., 1986], [Chakraborty, 2005], bu bileşiklerin tam ölçekli proseslerde inhibe edici eşik konsantrasyonları konusunda az bilgi vardır. Bunun yanı sıra, bu inhibitör etkilerin önlenmesi için güvenilir metotlar hakkında oldukça sınırlı bilgi mevcuttur. Serbest siyanürün nitrifikasyon üzerindeki toksik etkisi tam olarak belirlenmiş olmasına rağmen [Kim et al., 2007], [Kim and Kim, 2003], koklaştırma atıksuyu içerisinde serbest siyanür, özellikle ferrik iyon ve metal ile kolayca birleşebilir ve metalik siyanürlerin serbest siyanürden daha az toksik olduğu bilinmektedir [Mananon et al., 2008b].

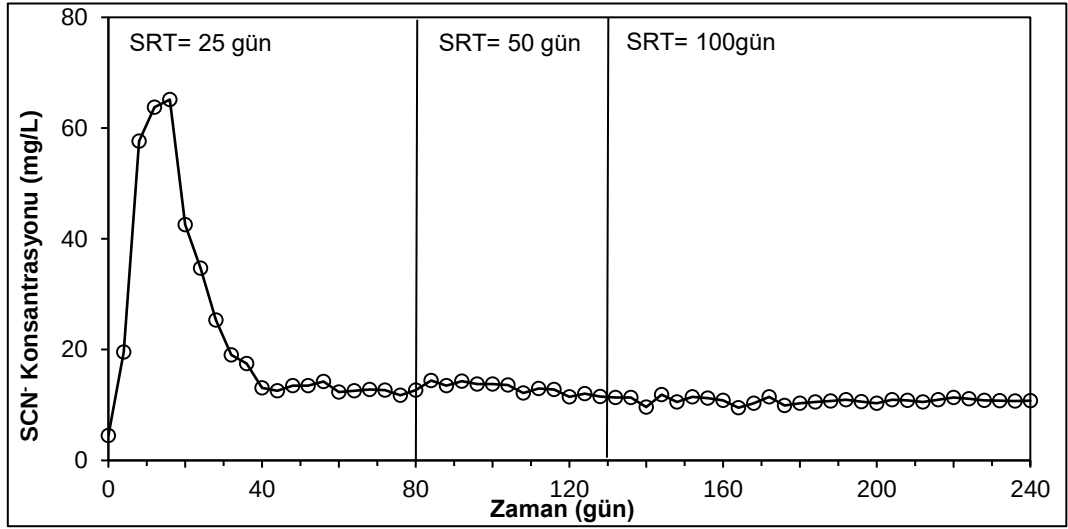
Tiyosiyanat, ototrofik mikroorganizmaların büyümesinde bir enerji kaynağı olarak kullanılabilir, ancak bazı heterotroflar ise azot kaynağı olarak üretilen NH_4^+ 'ü kullanmak amacıyla SCN^- 'yi biyobozunmaya uğratabilirler. Literatürde her iki tip tiyosiyanatın giderildiğini rapor eden çalışmalar mevcuttur [Stafford and Calley, 1969], [Betts et al., 1979], [Kim and Katayama, 2000].

Nitrifikasyonun gerçekleşebilmesi için maksimum serbest siyanür seviyesinin 0,11 mg/L olduğu bildirilmiştir [Neufeld et al., 1986]. Siyanür konsantrasyonunun artmasının (0,5 mg/L'nin üzerinde), aşırı köpük oluşumuna ve havalandırma tankı içindeki aktif çamurun mikrobiyal aktivitesinin azalmasına neden olduğu bildirilmiştir [Kim and Kim, 2003]. Daha sonra atıksu arıtma prosesi, çöktürücü içinde çamur toplamanın yetersizliğinin yanı sıra çamur çökeltme kabiliyetinin zayıflığı nedeniyle başarısız olmuştur. Richards ve Shieh'e göre, serbest siyanür bir dereceye kadar anaerobik bakteri ile giderilebilir [Richards and Shieh, 1989].

Vázquez ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada da laboratuvar ölçekli bir aerobik reaktörde koklaştırma atıksuyu arıtımında %98 fenol ve %90 SCN^- giderme verimi sağladıklarını rapor etmişlerdir [Vázquez et al., 2006a]. Koklaştırma atıksuyundaki fenol, serbest siyanür ve SCN^- 'nin yaklaşık %100'ünün, laboratuvar ölçekli seri anoksik-aerobik reaktörde ön denitrifikasyon işlemi uygulanarak uzaklaştırılabileceği gösterilmiştir [Kim et al., 2008a].

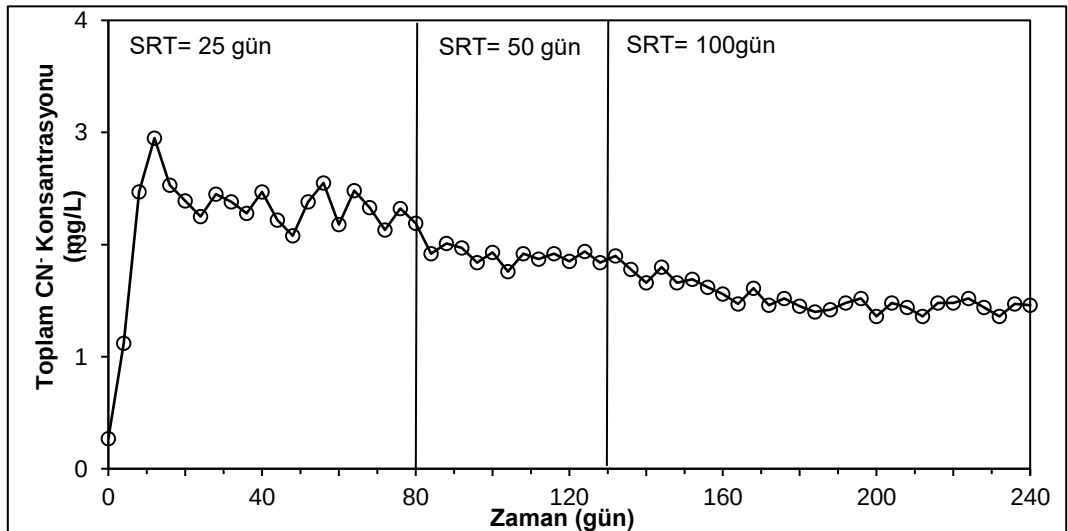
Koklaştırma atıksuyunun biyolojik arıtımının incelendiği çalışmada tiyosiyanatın da biyobozunması takip edilmiştir. Toplam tiyosiyanat giderim veriminin sirkülasyon oranının 3 olması durumunda %98,3 olduğu ve devir daim oranının artmasıyla giderme veriminin arttığı bildirilmiştir [Mananon et al., 2008a].

Bu çalışmada tüm çamur yaşları için (25, 50 ve 100 gün) SCN^- konsantrasyonu ortalama 20 mg/L'nin altındadır (Şekil 4.10).



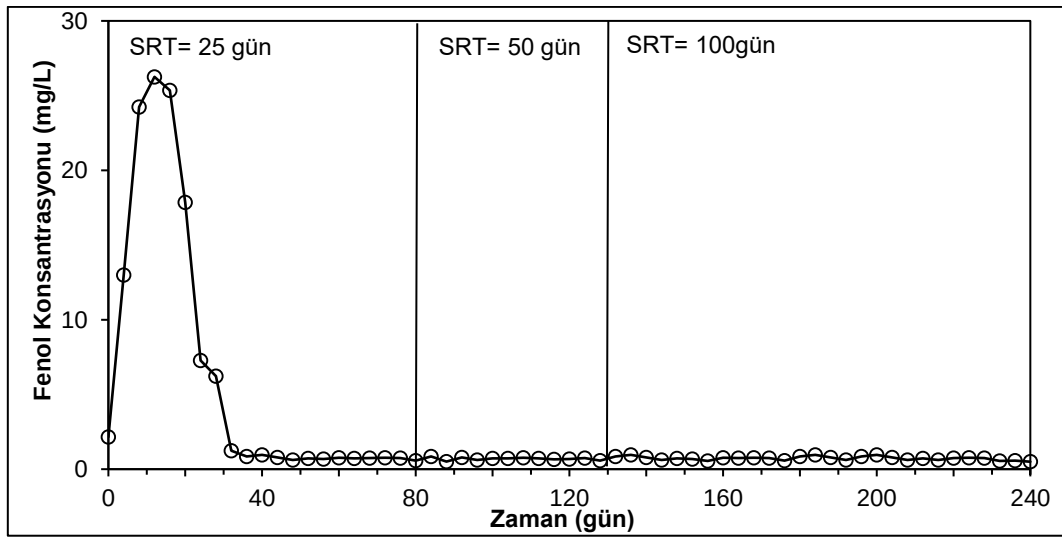
Şekil 4.10: A₂O-MBR çıkış suyundaki SCN^- konsantrasyonu.

Şekil 4.11'de çıkış suyundaki toplam CN konsantrasyonu görülmektedir. Toplam CN giderim verimleri, SRT 25, 50 ve 100 gün için sırasıyla %49,12, %58,47 ve %69,35'dir. Tam ölçek bir koklaştırma atıksuyu A1/A2/O arıtma tesisinde Toplam CN gideriminin %44,60 olduğu rapor edilmiş ve bunun atıksudaki kompleks siyanür formlarından kaynaklandığı bildirilmiştir [Jin et al., 2013].



Şekil 4.11: A₂O-MBR çıkış suyundaki toplam CN^- konsantrasyonu.

3 adımlı aktif çamur sistemi ile koklaştırma atıksuyunun arıtımının incelendiği çalışmada gerçek atıksudaki fenol konsantrasyonu 100 ila 221 mg/L arasında değişmektedir [Maranon et al., 2008b]. Bazı fenollerin biyolojik olarak parçalanması, denitrifikasyon bakterilerinin fenollerini bir karbon kaynağı olarak kullanabilmeleri nedeniyle anoksik reaktörde meydana gelmesine rağmen, ana biyobozunma, ilk aerobik reaktörde gerçekleştiği ve çıkış suyunda 2,3 ila 15 mg/L arasında bir konsantrasyona düştüğü bildirilmiştir [Maranon et al., 2008a]. Söz konusu çalışmada toplam fenol giderim verimi sirkülasyon oranı 2 için %89 ve 3 için %99 olduğu rapor edilmiştir.



Şekil 4.12: A₂O-MBR çıkış suyundaki fenol konsantrasyonu.

Atıksularda bulunan çeşitli organik bileşikler arasında, fenol bileşiklerinin nitrifikasyon bakterilerini olumsuz yönde etkilediği bilinmektedir [Neufeld et al., 1986], [Chakraborty et al., 2005], [Dyreborg and Arvin, 1995]. Dyreborg ve Arvin, nitrifikasyon bakterileri için yalancı kritik fenol konsantrasyonunun 3,7 mg/L olduğunu bildirmişlerdir [Dyreborg and Arvin, 1995]. Ayrıca nitrifikasyon bakterileri için Neufeld ve arkadaşları, fenolün 5,5 mg/L'nin üzerindeki konsantrasyonlarda inhibisyona sebep olduğunu gözlediklerini rapor etmişlerdir [Neufeld et al., 1986]. Nitrifikasyonun önlenmesi için eşik fenol konsantrasyonunun aktif çamur sistemimizde bu değerlere kıyasla oldukça yüksek olduğu rahatlıkla söylenebilir.

Şekil 4.12'den de görüldüğü gibi elde edilen fenol giderimi her bir SRT için oldukça yüksek olup (>%99) SRT'den bağımsız olduğu görülmüştür (Tablo 4.3). Literatürde fenolün biyolojik arıtımının araştırıldığı çalışmalarda da fenol gideriminin

çamur yaşından bağımsız olduğunu rapor eden çalışmalar mevcuttur [Vázquez et al., 2006a]. Genel olarak, havalandırma tankındaki aktif çamurun çeşitli fenol parçalayan bakteriler içerdiği bilinmektedir [Yun et al., 1998], [Yamagishi et al., 2001]. Ancak 1977 yılında yapılan bir çalışmada, düşük fenol konsantrasyonunun bile, heterotrofik fenol-parçalayıcı bakterilerin hızlı bir şekilde büyümesi nedeniyle endüstriyel tam ölçekli aktif çamur sisteminde nitrifikasyon işlemini olumsuz yönde etkileyebileceği bildirilmiştir [Sharma and Ahlert, 1977].

Tablo 4.3: Kararlı halde sistemlerdeki çıkış suyu kirletici konsantrasyonları.

Parametre (mg/L)	A ₂ O-MBR					
	Anoksik			Oksik		
	25 gün	50 gün	100 gün	25 gün	50 gün	100 gün
KOİ	938,27	863,42	828,84	729,47	664,83	629,92
	(74,91)	(76,91)	(77,84)	(80,83)	(82,22)	(83,16)
BOİ ₅	-	-	-	5,00	5,00	4,00
				(99,71)	(99,71)	(99,76)
NO ₂ ⁻	0,26	0,24	0,21	4,03	2,91	2,28
NO ₃ ⁻	31,20	29,74	28,58	23,30	19,28	17,61
	(88,44)	(88,99)	(89,41)	(90,91)	(92,86)	(93,48)
NH ₃ -N	100,68	97,44	91,84	32,54	31,42	28,84
	(81,00)	(81,62)	(82,67)	(93,83)	(94,07)	(94,56)
TKN	131,39	124,88	118,70	48,82	42,84	36,31
	(86,17)	(86,85)	(87,51)	(95,08)	(95,49)	(96,18)
Fenol	29,40	27,80	26,30	0,71	0,66	0,55
	(95,18)	(95,44)	(95,69)	(99,89)	(99,89)	(99,91)
CN ⁻	1,20	1,04	0,89	0,08	0,06	0,05
	(65,71)	(70,29)	(74,57)	(97,71)	(98,19)	(98,48)
SCN ⁻	24,74	23,52	22,89	12,47	11,70	10,76
	(93,31)	(93,64)	(93,81)	(96,65)	(96,84)	(97,09)
Toplam CN	3,42	3,22	2,98	2,21	1,87	1,40
	(21,38)	(25,98)	(31,49)	(49,12)	(56,93)	(67,82)
TOK	344,01	332,08	306,98	328,02	228,27	217,37
	(74,52)	(75,40)	(77,26)	(78,61)	(86,28)	(87,12)
TN	162,85	154,86	147,49	76,15	65,04	56,21
	(86,65)	(87,31)	(87,91)	(93,88)	(94,67)	(95,39)

* Parantez içinde yazan değerler reaktörlerin söz konusu parametre için % giderim verimidir.

KOİ ve fenoller gibi tiyosiyanat da heterotrofik bakteriler tarafından parçalanmaktadır [Stafford and Calley, 1969], [Stratford et al., 1979], [Maranon et al., 2008a]. Tiyosiyanatın ototrofik biyobozunmaya uğrayabileceği de bazı araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir [Kim and Katayama, 2000].

Kömür koklaştırma atıksuyunun anaerobik-anoksik-oksik MBR (A1-A2-O MBR) ve anaerobik-anoksik-oksik aktif çamur sistemi (A1-A2-O AÇS) ile arıtımı karşılaştırmalı olarak araştırılmış ve A1-A2-O MBR'nin A1-A2-O AÇS'ye göre daha verimli olduğu gözlemlenmiştir. Çalışma sonunda 40 saatlik hidrolik bekleme süresi ile A1-A2-O MBR sisteminin çıkış suyu kirletici konsantrasyonları KOİ, fenol, $\text{NH}_3\text{-N}$, TN konsantrasyonları sırasıyla 264 ± 36 mg/L, $0,2\pm0,1$ mg/L, $0,8\pm1$ mg/L, 112 ± 47 mg/L olarak rapor edilmiştir [Zhao et al., 2009a].

BNR (biyolojik azot giderimi) sistemi kullanılarak farklı HRT'lerde koklaştırma atıksuyunun arıtımı çalışılmıştır. Çalışma sonunda BNR sisteminde atıksuda bulunan ana çözünebilir kirletici maddelerin toplam giderim veriminin %95'ten fazla olduğu rapor edilmiştir [Lee and Park, 1998].

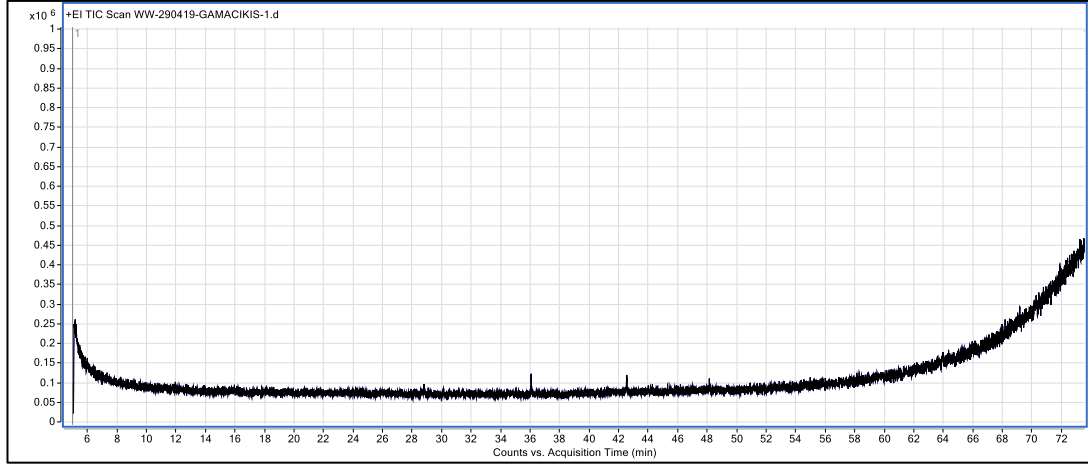
Anaerobik-anoksik-oksik ve ileri oksidasyon proseslerinin birleştirildiği bir arıtma sisteminde koklaştırma atıksuyunun detoksifikasyon verimi değerlendirilmiştir. Çalışmada A_2O prosesinin atıksuyu Çin'de atıksu deşarj standardını karşılamamasına rağmen KOİ ve $\text{NH}_4^+\text{-N}$ giderim oranlarının sırasıyla %98,3 ve %96,6 gibi oldukça yüksek olduğu bildirilmiştir [Na et al., 2017].

2005 yılında yapılan bir çalışmada ise koklaştırma atıksuyunun ön arıtımı için 24 saatlik anaerobik ardışık kesikli reaktör (AnAKR) kullanılmıştır [Bing et al., 2005]. Çamur yaşının 150 günden daha büyük olduğu sistemde OLR 0,37 ile 0,54 kg KOİ/ $\text{m}^3\cdot\text{gün}$ arasında değiştiğinde, KOİ'nin giderme veriminin %38 ile %50 arasında olduğu ve ön arıtma için AnAKR'nin kullanılabileceği rapor edilmiştir.

Pilot ölçekli dört aşamalı biyofilm anaerobik-anoksik-oksik-oksik reaktörde koklaştırma atıksuyundaki KOİ giderim verimi irdelenmiş ve atıksuyun sistemde kalış süresinin arıtma veriminde oldukça önemli bir etkiye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Çalışma sonunda sistemdeki KOİ giderim veriminin 116 saatlik HRT'de %92,3 olduğunu rapor etmişlerdir [Zhou et al., 2017].

Yapılan çalışmada kok fırın atıksuyunun arıtılması için heterojen biyokütle ile ardışık hareketli yatak biyoreaktör (MBBR) sistemi kullanılmıştır. 144 saat HRT ile işletilen sistemde toplam KOİ giderim verimi %95,5 olarak raporedilmiştir.

Reaktör çıkış suyundan alınan numunelerde GC/MS/MS'te organik madde içeriği de analiz edilmiştir. Çıkış suyundan ekstraksiyon yapıp, GC/MS cihazı ile analizi yapıldıktan sonra herhangi bir pik gözlenmemiştir. Örnek olması açısından çamur yaşı 50 gün için yapılan ölçüm grafiği Şekil 4.13'te sunulmuştur.



Şekil 4.13: SRT 50 gün için A₂O-MBR çıkış suyu GC/MS/MS analiz sonucu.

Kömür gazifikasyon atıksuyunun 25 günlük SRT'de arıtımının araştırıldığı çalışmada çıkış suyunda zor ayrışabilen organiklerin büyük bir kısmını tespit edememişlerdir. Tespit edilebilen türlerin ise toplam konsantrasyonunun 4,42 mg/L olduğu rapor edilmiştir [Wang et al., 2012]. Koklaştırma atıksuyunun MBR ile arıtımının incelendiği bir başka çalışmada ise bu çalışmadaki gibi çıkış suyunda herhangi bir pik ile karşılaşmadığı bildirilmiştir [Jin et al., 2013].

A1/A2/O işlemini takiben membran kullanmanın kirleticilerde ve akut toksisitenin azaltılmasında, koklaştırma atıksuyu arıtımındaki geleneksel A1/A2/O sisteminden daha etkili ve güvenilir olduğu gösterilmiştir [Zhao et al., 2009a;b].

Üç farklı çamur yaşında işletilen sistemler kararlı hale ulaştıktan sonra her bir çamur yaşı için sistemlerdeki çamurda hidrofobisite, zeta potansiyeli, partikül boyutu, EPS (hem reaktör içinde hem çıkış suyunda) ve SMP analizleri gerçekleştirilmiştir. Sistemlerdeki nihai MLSS ve MLVSS konsantrasyonları da ölçülmüştür. Ayrıca tüm analizler için anoksik reaktör çıkışlarından da numune alınarak söz konusu parametreler analiz edilmiştir.

Membran teknolojisi iyi ayırma özelliklerine sahip olmalarına rağmen, uzun ömürlü olabilmeleri, kullanılan membrandan başlayarak, besleme çözeltisinin özelliklerinden, proses koşullarına kadar uzanan geniş bir yelpazede incelenen

faktörlere bağlıdır. Basınç sürücülü membranların (MF, UF, NF ve RO) en büyük hedefi mümkün olan en düşük enerji ile en yüksek akıyı elde etmektir. Aktif çamur sistemindeki mikroorganizma flokları, partikül ve kolloidler membran filtrasyonu süresince akının azalmasına sebep olurlar ve membran tıkanması olarak adlandırılırlar. Genellikle düşük membran kirlenme hızları yüksek çamur yaşlarında gözlenmektedir [Van Den Broeck et al., 2012]. Ayrıca son zamanlarda yapılan bir derleme çalışmasında MBR sistemlerinde membran tıkanmasında en önemli faktörün çamur yaşı olduğu bildirilmiştir [Drews, 2010].

Membran tıkanmasına sebep olan ve bu tıkanmayı hızlandıran etkenler oldukça çeşitlidir. Kolloid maddelerin adhezyonu, makromoleküller, mikroorganizma büyümesi ve membran yüzeyinde oluşan biyofilmin adhezyonu, çözünmüş maddeler bu sebeplerin başında sayılabilir [Visvanathan et al., 2007]. Bu etkenlerin birbirleri ile farklı etkileşimleri ve kompleks etki oluşturmalarından dolayı membran tıkanması tam olarak açıklanamamaktadır. Membran tıkanmasının en kötü sonucu süzüntü akısının azalmasıdır. Bu durum ya sabit TMP basıncında sistem çalıştırılarak süzüntü akış hızındaki azalıştan ya da sabit süzüntü akış hızında TMP basıncındaki artıştan olmak üzere iki şekilde gözlenebilir. Bu çalışmada süzüntü akısı sabit tutularak zamana karşı TMP basıncındaki değişiminden faydalanılarak A₂O-MBR sistemlerindeki membran tıkanma mekanizmaları incelenmiştir.

Çamur yaşının membran tıkanması üzerine direkt etkisi olmasa bile birçok biyolojik özelliği etkilediğinden dolayı membran tıkanmasını da etkilemektedir. Örneğin bazı araştırmacılar yüksek çamur yaşlarında bağlı EPS miktarının [Massé et al., 2006], kolloid ve çözünmüş karbonhidrat konsantrasyonlarının düşük [Grellet et al., 2006] olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca mikrobiyal yapı da çamur yaşından etkilenmektedir [Ahmed et al., 2007]. Hatta sıcaklık [Miyoshi et al., 2009] ve karbonhidrat [Rossenberger et al., 2006] gibi çözünmüş mikrobiyal ürün fraksiyonlarının da tıkanma üzerinde oldukça önemli etkilerinin olduğunu belirtilmiştir [Drews, 2010]. Yüksek çamur yaşlarında aktif çamur daha dayanıklı, sağlam görünmekte ve membran tıkanma hızı daha düşük olmaktadır [Van Den Broeck et al., 2012].

Daha önce de belirtildiği gibi çamur yaşının membran tıkanması üzerine direkt etkisi olmasa da dolaylı olarak etkisi bulunmaktadır. Bu nedenle birçok araştırmacı membran tıkanması üzerine SRT'nin nasıl bir etkisinin olduğunu incelemişlerdir. Bazı

araştırmacılar MBR sistemleri için yüksek SRT'nin uygun olduğunu bildirmişlerdir. Örneğin Adham ve Gagliardo 30 günden daha büyük çamur yaşlarını önerirken Çiçek ve arkadaşları (2001) 10 günden daha düşük çamur yaşlarında da MBR'lerin işletilebileceklerini belirtmişlerdir [Adham and Gagliardo, 1998], [Çiçek et al., 2001]. Diğer araştırmacılar çamur yaşını 2'den 10'a çıkardıklarında [Trussell et al., 2006] ve 20'den 60'a çıkardıklarında [Ahmed et al., 2007] kirlenmenin daha az olduğunu bulmuşlardır. Bazı araştırmacılar da yüksek SRT'nin daha iyi arıtma sağladığını bildirmişlerdir.

40 günlük çamur yaşından daha büyük SRT'de organik ve nütrient maddelerin biyobozunmalarının daha iyi olduğu bildirilmiştir [Grelrier et al., 2006]. Uzun SRT'de yüksek MLSS konsantrasyonu ile daha iyi organik madde giderim verimi sağlanmıştır [Ke ve Junxin, 2009]. Aynı zamanda en fazla tıkanma hızının 10 günlük çamur yaşında görüldüğünü rapor etmişlerdir. En az kirlenmenin ise sonsuz çamur yaşında olduğunu bildirmişlerdir. Bazı araştırmacılar da uzun çamur yaşında tıkanmanın daha fazla olduğunu rapor etmişlerdir [Johir et al., 2012].

Çamur yaşı ile EPS formu arasındaki ilişki son zamanlarda araştırmacılar tarafından incelenmektedir [Cho et al., 2005], [Massé et al., 2006], [Ke and Junxin, 2009]. Bazı araştırmacılar artan SRT ile EPS konsantrasyonunun arttığını göstermişlerdir [Chang and Lee, 1998], [Cho et al., 2005]. Ancak bazı araştırmacılar da bunun tam tersi bir eğilim gösterdiğini [Ng and Hermanowicz, 2005] ya da belirgin bir değişimin gözlenmediğini bildirmişlerdir [Liao et al., 2001], [Lee et al., 2003].

Düşük çamur yaşı ile işletilen MBR'lerde ise çamur yaşı arttığında EPS konsantrasyonunda artış olduğunu gösteren çalışmalar da mevcuttur (Ng ve Hermanowicz, 2005). Ayrıca yapılan bir çalışmada biyolojik flokların yapısı ve yüzey özelliklerinin EPS ile ilişkili olduğunu ve işletme koşullarının önemli bir etkisinin olduğunu göstermiştir [Wilén and Balmer, 1999], [Wilén et al., 2003].

3, 5, 10 ve 20 günlük çamur yaşlarında çalıştırdıkları MBR sisteminde süpernatanttaki toplam organik karbon, protein ve karbonhidrat konsantrasyonunun çamur yaşının artmasıyla azaldığını bildirilmiştir [Ke and Junxin, 2009]. Ancak 20, 40 ve 60 günlük çamur yaşlarında yaptıkları çalışmada 20 günden 60 güne çıkıldığında EPS'deki değişimin önemsiz denebilecek kadar az olduğu bildirilmiştir [Lee et al., 2003].

Membran ve kek birikimi genellikle protein ve karbonhidratları tutmaktadır. Polimerlerin alıkonması büyüklüklerine ve kimyasal yapılarına bağlıdır. Mikrobiyal ürün karakteristiği bakterilerin fizyolojik durumlarından etkilenmekte ve bu yüzden F/M oranı ve çamur yaşından da dolaylı olarak etkilenmektedir.

SRT'nin artmasıyla bağlı EPS'deki azalma mikrobiyal ürün üretiminin daha yavaş olması ya da bu ürünlerin bozunma hızının daha hızlı olması olarak yorumlanabilir. EPS aktif çamurun flok oluşturmada önemli bir rol oynamakta ve MBR sistemlerinde süzöntü akısına önemli bir bariyer özelliği göstermektedir [Liao et al., 2001], [Abeynayaka and Visvanathan, 2011a].

4.2.1. 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 oynadığı 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, hümitik asitler vb. metabolik materyallerin hepsini tanımlar. Çözünmüş EPS, çözünmüş mikrobiyal ürünler olarak da bilinmektedir ve bakterinin gelişimi ya da ölümü sırasında çözelti içerisinde 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 çalışmalarda EPS'nin kirlilik üzerine doğrudan bir etkisinin olmadığı SMP'nin membran yüzeyinde kolaylıkla adsorbe olduğu için ana kirliletiçi bileşen olduğu belirtilmiştir.

Bağlı EPS ve spesifik kek direnci arasında yakın bir ilişki olduğu bulunmuş ve fonksiyonel bir eşitlik geliştirilmiştir [Cho et al., 2005]. Çoğu çalışma ise 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 yığın 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. Klasik aktif çamur proseslerinde SMP üretimini etkileyen proses parametrelerini HRT, OTH, SRT, substrat türü, sıcaklık, biyokütle konsantrasyonu ve reaktör tipi olarak özetlemektedir [Barker and Stuckey, 1999].

Çamur adhezyonu EPS içeriğinin artmasıyla polimerik etkileşimden dolayı artabilmektedir [Tsuneda et al., 2003]. Bağlı EPS'nin tıkanma formunu etkileyen mikrobiyal flokların yüzey yükünü ve hidrofobisiteyi de etkilediği bildirilmiştir [Lee et al., 2003]. 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. Bazı spesifik bakterilerin çamurun membran yüzeyinde tutulmasında önemli bir etkiye sahip olduğu rapor edilmiştir [Lin et al., 2011]. 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-Halbauni et al., 2008].

Evsel atıksuların batık MBR'de arıtımını taşıyıcı materyal içeren ve içermeyen farklı iki reaktörde incelemişlerdir [Jin et al., 2013]. 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 [Jin et al., 2013].

Aerobik ve anaerobik sistemlerin karşılaştırılmasında anaerobik şartlar altında daha fazla EPS'nin üretildiği ancak protein/karbonhidrat oranının aerobik sistemlere göre daha düşük olduğu ortaya konmuştur [Liao et al., 2001]. Bunun yanında, literatürdeki çalışmalar, hem toplam EPS'nin hem de protein/karbonhidrat oranının son derece dağınık olsa da aerobik sistemlerde daha yüksek olduğunu göstermektedir. Toplam UAKM'nin yüzdesi, aerobik ve anaerobik çamurların EPS içeriğinin aralığı sırasıyla %2,5-13,3 ve %2,0-5,7 olarak verilmiştir. Çöktürülmüş kanalizasyon suyu ile beslenmiş anaerobik ve aerobik MBR'lerin karşılaştırılmasında EPS seviyelerinin sırasıyla 27 ve 33 mg/g UAKM konsantrasyonunda olduğu rapor edilmiştir [Baek and Pagilla, 2006].

EPS özellikle mikroorganizmaların çoğalması sırasında oluşmakta ve atıksudaki mevcut moleküllerden ya da hücre lizinden kaynaklanmaktadır. Karbonhidrat, protein ve nükleik asit gibi birçok organik maddeyi içermektedir. Son zamanlarda yapılan çalışmalar hümkik asidin de EPS ailesinden olduğunu ve toplam EPS'nin %8,4 ile %30,6'sını oluşturduğunu rapor etmiştir [Eriksson and Alm, 1991], [Frölund et al., 1996], [Xiu-Fen et al., 2008].

EPS flokülasyon, biyogranülasyonda ya da granül çamurun bir bütün yapıda bulunmasında önemli rol oynamaktadır [Chen et al., 1997], [Liu and Tay, 2002], [Tay et al., 2003], [Xiu-Fen et al., 2008]. Flokları bir arada tutmak ve çok değerlikli katyonlar arasında köprü kurmak için biyoagregatların en önemli bileşeni EPS'dir [Frölund et al., 1996], [Xiu-Fen et al., 2008]. Aktif çamur sisteminde flok özellikleri üzerinde EPS tür ve konsantrasyonunun önemli etkisi vardır. EPS miktarı az iken hücreler arasındaki elektrostatik etkileşimden dolayı katı yüzey üzerindeki mikrobiyal adhezyon inhibe olurken EPS konsantrasyonu arttıkça polimerik etkileşimden dolayı ise adhezyon artmaktadır [Tsuneda et al., 2003].

Diğer araştırmacılar ise EPS miktarından ziyade yüzey özelliğinin, hidrofobisitenin, yüzey yükünün ve EPS kompozisyonunun biyoflokülasyonda daha önemli olduğunu bildirmişlerdir [Liao et al., 2001], [Wilén et al., 2003]. Aksine EPS içeriği çamur çökmesi kontrolünde çok daha önemlidir. Ayrıca granüler aerobik klasik biyofloklardan salgılanan EPS biyofilmden salgılanana göre daha fazladır [Xiu-Fen et al., 2008]. Granüler (47 mg/g MLSS) aktif çamur biyofilmin (17 mg/g MLSS) salgıladığından daha fazla EPS içermektedir [Wang et al., 2006]. Biyogranülasyonda proteinin daha dominant olduğu ve sistem kararlı halde işletilirken

protein/karbonhidrat (P/C) oranının da sabit kaldığı bildirilmiştir [McSwain et al., 2004, 2005].

Farklı çamur yaşlarında (25, 50 ve 100 gün) A₂O-MBR'ler kararlı hale ulaşınca sistemlerde yapılan EPS ve SMP analiz sonuçları Tablo 4.4'te sunulmuştur. Çözünmüş P/C oranı mikrobiyal aktivitenin bir göstergesidir. Bu nedenle sistemlerin değerlendirilmesinde önemli bir parametre olarak dikkate alınmalıdır. Bu çalışmada bulunan P/C oranları da Tablo 4.5'te verilmiştir. Çamur yaşı ve MLSS konsantrasyonundaki artışla F/M oranının düşmesi nedeniyle mikroorganizmalar bu maddeleri de substrat olarak tüketir. Bu nedenle EPS ve SMP konsantrasyonları azalır [Massé et al., 2006]. Ayrıca hem reaktörde hem de çıkıştaki protein ve karbonhidrat miktarı da SRT'nin artmasıyla azalmaktadır. Aynı şekilde P/C oranı da artan SRT ile azalmaktadır (Tablo 4.5).

Tablo 4.4: Farklı çamur yaşlarında reaktörlere ait EPS ve SMP konsantrasyonları.

			SRT(gün)	Anoksik	Oksik
EPS (mg/L)	Karbonhidrat		25	36,69	31,01
			50	34,21	29,43
			100	30,56	27,95
	Protein		25	235,08	206,19
			50	202,52	174,81
			100	159,85	144,78
SMP (mg/L)	Karbonhidrat	Reaktör	25	178,23	144,63
			50	163,48	138,83
			100	144,56	130,12
		Çıkış	25	149,63	126,47
			50	138,27	122,54
			100	131,05	119,86
	Protein	Reaktör	25	520,43	513,44
			50	470,82	474,8
			100	407,66	426,79
		Çıkış	25	285,72	256,98
			50	257,18	242,63
			100	235,89	232,53

MBR çalışmasında sistemden çıkan süzöntü ile reaktör içerisinden alınan numunelerde (süpernatant kısmı) yapılan analiz sonuçlarına göre EPS konsantrasyonunun süpernatantta, çıkıştakine kıyasla daha fazla olduğu bildirilmiştir. Bu da membran üzerinde EPS'nin biriktiğini göstermektedir. Karbonhidrat yönünden

bakılacak olursa EPS’de olduğu gibi çıkışta karbonhidrat konsantrasyonunu daha düşük ölçmüşlerdir. Ancak protein analizleri çıkıştaki konsantrasyonun süpernatanttan daha yüksek olduğunu göstermiştir [Ouyang and Liu, 2009].

Protein konsantrasyonunun belirlenmesinde TKN gibi azot içeriğini belirleme temelli metotların en iyi metot olmadığı rapor edilmiştir [Frölund et al., 1996]. %16,5 olarak gösterilen proteinin azot içeriğinin (6,25 g protein/g N) proteinden proteine değiştiği belirtilmiştir [Raunjaer et al., 1994]. GC-MS kullanarak atıksuyun aminogramını elde ederek söz konusu atıksuyun azot içeriğinin %13 olduğu ve proteindeki azot içeriğinin 7,5 g protein/g N ile teorik olarak kabul edilen değerden (6,25 g protein/g N) büyük olduğu gözlemlenmiştir [Huang et al., 2010]. Aktif çamurda protein ve karbonhidrat analizi için en iyi kolorimetrik metodu belirlemek amacıyla yapılan çalışmada metotları lineerlik ve hassasiyet, kesinlik ve doğruluk, sipesifiklik ve organik madde geri kazanımı gibi istatistiksel kriterler açısından karşılaştırılmıştır [Jimenez et al., 2013]. Çalışmanın ikinci adımı olan “kesinlik ve doğruluk” değerlendirmesinde referans substrat olarak olarak 8,8 g protein/g N kullanılan protein analizinde yüksek hata veren metotlardan biri de TKN olduğu ve bu yüzden sonraki kriterler için değerlendirmeye gerek olmadan seçenek dışı bırakmışlardır. Aktif çamur değişken kompleks bir matriks olduğundan genel ve doğru protein/N oranını tanımlamak oldukça zordur. Söz konusu çalışmada aktif çamur sisteminde protein analizi için en uygun metodun Lowry metodu olduğu rapor edilmiştir [Jimenez et al., 2013].

Tablo 4.5: Farklı çamur yaşlarına ait EPS ve SMP’deki P/C oranları.

P/C (EPS)		SRT(gün)	Anoksik	Oksik
		25	6,41	6,65
		50	5,92	5,94
		100	5,13	5,18
P/C (SMP)	Reaktör	25	2,92	3,55
		50	2,88	3,42
		100	2,82	3,28
	Çıkış	25	1,91	2,03
		50	1,86	1,98
		100	1,8	1,94

SRT arttığında P/C oranı düşmüştür (Tablo 4.5). Çamur yaşı 12'den 20 güne çıkarıldığında P/C oranında azalış olduğu belirtilmiştir [Liao et al., 2003]. Askıdaki katılardan dolayı filtrasyon direnci P/C oranı ile pozitif ilişkilidir [Lee et al., 2003]. Bu nedenle bu parametre askıda katıların kirletici eğilimi indikatörüdür. Artan SRT ile bağlı proteindeki azalış karbonhidrattaki azalışa göre daha belirgindir. Bu durum her iki molekülün de üretim ve parçalanma hızlarının birbirinden farklı olması olarak açıklanabilir.

Çok az sayıda araştırma EPS'nin çamur karakteri ve morfolojisi üzerine etkisini incelemiştir [Ng and Hermanowicz, 2005], [Jang et al., 2006a], [Massé et al., 2006]. Düşük çamur yaşlarında, MBR sistemlerde düşük EPS üretimi ve flok oluşturmayan mikroorganizma miktarının artmasından dolayı çamur çökelme özelliği bozulmaktadır [Ng and Hermanowicz, 2005], [Jang et al., 2006a]. Buna karşın artan SRT ile bağlı EPS miktarının ve P/C oranının azaldığını bulan araştırmacılar da vardır [Massé et al., 2006].

Hem süpernatantta hem de çıkış suyunda karbonhidrat ve protein konsantrasyonu artan çamur yaşıyla azalmaktadır. Aktif çamurdaki karbonhidrat ve protein konsantrasyonu çıkış suyundakine göre tüm çamur yaşları için biraz daha yüksektir. Bu durum karbonhidrat ve proteinlerin MBR'lerde biriktiğini kanıtlamaktadır. Reaktör çıkışındaki protein miktarı ise karbonhidrat konsantrasyonuna göre yüksektir. Proteinlerin karbonhidratlara kıyasla 0,2 µm gözenek çapına sahip membrandan geçişinin daha kolay olduğunu göstermektedir.

Kirli membran yüzeyi çözünmüş EPS için ilave bir direnç yaratmaktadır. Protein ve karbonhidratların membrandan geçişi farklı hızda olabilir [Ng et al., 2006]. EPS (özellikle karbonhidratlar) biyoagregasyon oluşumunda önemli bir rol oynar. Karbonhidrat lifleri çeşitli bileşiklere ve hücrelere destek gibi davranır [Meng et al., 2006], [Walker and Bob, 2001], [Ke and Junxin, 2009]. Bu durumda karbonhidratların miktarı (konsantrasyonu) mikrobiyal flok boyutunu etkilemektedir. Kısaca düşük karbonhidrat konsantrasyonu küçük flok boyutu demektir. Çamur yaşı arttıkça karbonhidrat ve protein konsantrasyonu azalmaktadır. Dolayısıyla çamur yaşı arttıkça mikrobiyal flok boyutu azalmaktadır.

Hidrodinamik kesme kuvvetinin çamur floklarının metabolizmasını ve fiziksel özelliklerini etkilediği rapor edilmiştir [Tay et al., 2001a], [Liu and Tay, 2002]. Kesme artarsa floğun kompaktlık, yuvarlaklık ve küçülmesinde artma gözlenmektedir [Tay et

al., 2003a]. Kesme kuvveti çamur floklarının metabolizmasını ve fiziksel özelliklerini etkilemektedir [Liu et al., 2005]. Karıştırma hızı 50 rpm'den 400 rpm'e çıkarıldığında çamur partikül boyutu 37 μm 'den 59 μm 'ye çıkmıştır. Ancak karıştırma hızı daha da arttırıldığında (800 rpm) partikül boyutu 36 μm 'ye düşmüştür. Zayıf ya da kuvvetli karıştırma çamur flok boyutunu küçültmektedir. SVI değeri karıştırma hızı 50'den 200 ve 400 rpm'e çıkarıldığında 165'ten 124 ve 66 mL/g'a düştüğü rapor edilmiştir. Karıştırma hızı 800 rpm'e çıkarıldığında ise tekrar artarak 193 mL/g'a yükselmiştir [Liu et al., 2005].

Çamur partikül boyutu, zeta potansiyeli, hücre yüzey hidrofobisitesi ve EPS üretimi hızı ile ilişkilidir. Hücre hidrofobisitesi ve EPS'deki karbonhidrat üretimi arttıkça çamur partikül boyutu artmaktadır. Ancak EPS'deki protein üretimi arttıkça çamur partikül boyutu ve hücre yüzey hidrofobisitesi ise azalmaktadır. Hücre yüzey hidrofobisitesi hücrelerin bir araya gelmesinde en önemli itici güçtür [Tay et al., 2001a], [Zhang et al., 2005]. Yüksek hücre hidrofobisitesi hücreler arası kuvvetli etkileşimi doğurur ve yoğun mikrobiyal yapıya yol açar. Karbonhidratların da hücrelerin bir araya gelmesinde önemli bir rolü olduğu bazı araştırmacılar tarafından kanıtlanmıştır [Schmidt and Ahring, 1994], [Tay et al., 2001b]. Yüksek karbonhidrat içeren floklar birbirleri ile daha iyi tutunurlar, etkileşimleri daha kuvvetlidir ve flok mikrobiyal yapılarının daha kompakt ve kararlı olmasını sağlamaktadır. Ancak unutulmaması gereken yüksek kesme kuvvetlerinde flok boyutu küçülmektedir. Bunun nedeni kuvvetli karışırmalarda floğu bir arada tutan karbonhidrat lifleri ve hidrofobisitesinin kesme kuvvetini karşılayamamasıdır.

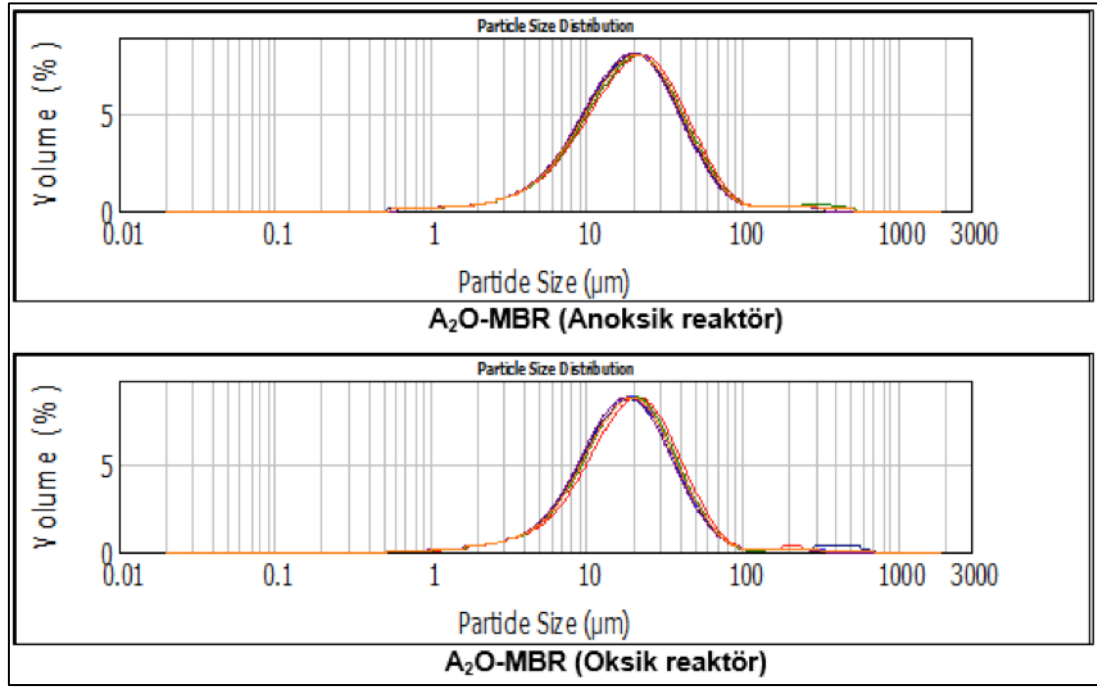
Çamur yaşı ile flok boyutu arasında açık (net) bir ilişki yoktur. Çamur yaşı arttıkça MBR'lerde çamur morfolojisi de değişmektedir. Söz konusu değişim genellikle flok boyutunun küçülmesi, agregaların sıkışması ve flok oluşturmayan organizmaların çoğalması olarak gözlenebilir. Flok boyut dağılımı yüksek SRT'lerde daha kararlıdır [Liu et al., 2003].

Literatürde SRT ya da F/M oranının flok boyut dağılımı üzerine etkisi hakkında birbiri ile çelişen görüşler de bulunmaktadır [Andreadakis, 1993], [Barbusiński and Kóscielniak, 1995]. F/M oranının flok boyut dağılımını etkileyen faktörlerin en önemlilerinden biri olduğu ve yüksek F/M oranında (düşük SRT) daha büyük flok boyutunun olduğu bulunmuştur [Barbusiński and Kóscielniak, 1995]. Bunun aksine Andreadakis, 1,1 günlük SRT'de ortalama flok boyutunun (20 μm) 4,2 gün ve 17,4

günlük SRT'deki flok boyutundan (35 - 45 μm) daha küçük olduğunu bulmuştur [Andreadakis, 1993].

Farklı çamur yaşlarında flok boyut dağılımının kararlılığı hücrelerin büyüme hızıyla açıklanabilir. Düşük SRT'lerde mikroorganizmaların büyümesi için daha fazla substrat bulunmaktadır. Bu nedenle floğun daha küçük floklara parçalanması için yeteri kadar büyük oluncaya kadar flok yüzeyinde daha fazla mikrokoloniler oluşmaktadır. Yüksek SRT'de ise substrat çamurun büyümesi için sınırlıdır ve ölüm fazı daha kararlı biyokütle oluşturur. Çamur yaşından başka flok boyut dağılımının da membran tıkanmasında önemli bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir [Meng and Yang, 2007b], [Van Den Broeck, 2011]. Membran gözenek çapından daha küçük kirleticiler membran gözeneklerine girebilir ve por tıkanmasına sebep olabilir. Ancak klasik MBR aktif çamur flok çapları (10-50 μm) MBR'lerde kullanılan membranların gözeneklerinden (0,01-0,5 μm) bir hayli büyüktür [Jiang et al., 2003]. Böylece aktif çamur flok boyut dağılımının membran kirlenmesindeki etkisi gözenek tıkanmasından ziyade kek tabakası direnci olarak beklenmektedir. Kötü membran filtrasyon performansı, küçük partikül boyutundan kaynaklanan büyük kek tabakası direncine dayandırılmaktadır [Ma et al., 2006]. Küçük partiküllerin daha büyük partiküllere oranla daha sıkı ve porozitesi düşük kek oluşumuna ve kompakt formundan dolayı süzüntünün daha az olmasına sebep olduğu rapor edilmiştir [Lim and Bai, 2003].

Yukarıda da bahsedildiği gibi membranların kirlenmesi ile ilgili yapılmış olan çalışmalarda, çamurun partikül boyut dağılımının da kirlenmeyi etkileyen bir parametre olduğu ifade edilmektedir. Bu amaçla, reaktördeki biyolojik materyallerin (EPS ve SMP) analizinin yanı sıra bu çalışma kapsamında biyolojik çamurda, partikül boyut dağılımı ve zeta potansiyeli analizleri de gerçekleştirilmiştir. Örnek teşkil etmesi için 25 günlük çamur yaşında yapılan partikül boyut dağılımı ölçüm sonuç grafikleri Şekil 4.14'te verilmiştir. Tüm çamur yaşları için elde edilen partikül boyut dağılımı, zeta potansiyeli ve göreceli hidrofobisite analiz sonuçları Tablo 4.6'da verilmiştir. Ayrıca her bir reaktörde yapılan MLSS ve MLVSS sonuçları da Tablo 4.7'de sunulmuştur. Klasik MBR sistemlerinde ortalama partikül boyutu 50-100 μm aralığındadır [Zhang et al., 2006], [Wang et al., 2008]. Ancak bu çalışmadaki çamurun partikül boyutu klasik MBR'e göre biraz daha düşüktür. Çamur yaşı 100 gün iken partikül boyut dağılımı 35,00-37,12 μm arasında dağılım gösterirken ortalama partikül boyutu 36,10 μm olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.14: Çamur yaşı 25 gün için partikül boyut dağılımı ölçüm grafikleri.

Çamur yaşı 50 gün iken partikül boyut dağılımı 39,96-42,67 μm arasında dağılım gösterirken ortalama partikül boyutu 41,25 μm olarak ölçülmüştür. Çamur yaşı 25 gün için partikül boyut dağılımı 45,31-48,40 μm arasında dağılım gösterirken ortalama partikül boyutu 46,73 μm olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlara göre çamur yaşı büyüdükçe flok boyutu küçülmektedir. Diğer bir deyişle A₂O-MBR’lerde artan MLSS konsantrasyonu ile partikül boyutu azalmıştır. MLSS konsantrasyonu arttıkça flokların birbirleriyle sürtünmeleri artmakta bu da partikül boyutunun küçülmesine sebep olmaktadır.

Genel bir trend olarak çamur yaşı artarken (MLSS konsantrasyonu artarken) ortalama partikül boyutunun küçüldüğü ve biyokütlenin daha küçük floklardan oluştuğu tespit edilmiştir. Ayrıca çamur yaşı arttıkça EPS miktarındaki değişim de flok boyutunun küçülmesi üzerinde etkili olmaktadır. Bağlı EPS’nin azalması durumunda flokların kırılması ve partikül boyutunun küçülmesi literatürde daha önce yapılan çalışmalar tarafından da belirtilmiştir [Jang et al. 2006], [Liu et al., 2003]. MLSS konsantrasyonunun 3500 mg/L’den 10000 mg/L’ye artmasıyla ortalama partikül büyüklüğünün 200 μm ’den 50 μm ’ye düştüğü rapor edilmiştir [Defrance ve Jaffrin, 1999a].

Mikroorganizmalar normal koşullar altında fizyolojik pH değerlerinde net negatif yüzey yüküne sahiptirler [Rouxhet and Mozes, 1990]. EPS hücre yüzeyindeki negatif yükü değiştirebilir ve iki komşu hücre arasında köprü oluşturabilir [Schmidt and Ahring, 1994]. EPS genellikle çamur flok formundadır. Ancak yüksek miktarda EPS olduğunda EPS bağları zayıflar ve bunun sonucu olarak zayıf biyoflokülasyon meydana gelirken çamur su ayırımı zorlaşmaktadır. Kısacası EPS birikimi aerobik çamurun çökebilirliğini olumsuz yönde etkilenmektedir.

Membran biyoreaktörlerdeki çamurun ortalama zeta potansiyeli ise 25 günlük çamur yaşı için ortalama -15,60 mV olarak ölçülmüştür. Çamur yaşı 50 gün içinse -15,85 mV'tur. Yapılan zeta potansiyeli ölçümlerinde 100 günlük çamur yaşı numunelerinde ise 16,20 mV olarak belirlenmiştir (Tablo 4.6). Bu değerler çamurun negatif yüklü olduğunu ve artan çamur yaşı ile çamur yüzey yükünün arttığını göstermektedir. Benzer şekilde çamur yaşının artmasıyla mikrobiyal floğun yüzey yükünün arttığı belirtilmiştir [Lee et al., 2003], [İnce ve Engin, 2012].

Tablo 4.6: Farklı çamur yaşlarına ait partikül boyutu, partiküllerin zeta potansiyeli ve göreceli hidrofobisitesi.

SRT (gün)	Zeta potansiyeli (mV)		Partikül boyutu (µm)		Hidrofobisite (%)	
	Anoksik	Oksik	Anoksik	Oksik	Anoksik	Oksik
25	-15,70	-15,50	48,396	45,914	12,50	27,49
50	-15,90	-15,70	42,672	41,254	12,10	26,86
100	-16,30	-16,10	37,128	35,298	11,63	25,76

Zeta potansiyelindeki artışın nedeni çamurdaki EPS'nin tür ve konsantrasyonundan kaynaklanmaktadır. Bilindiği gibi protein hidrofobik EPS bileşenleri iken karbonhidratlar ise hidrofilitiktir. Çamur yaşına bağlı olarak EPS'deki tür ve konsantrasyon değişiminden dolayı hidrofobisite de değişmektedir. Bu değişim, çamur yaşı arttıkça hidrofobisitenin azalması şeklinde gözlenmiştir. Çünkü çamur yaşı arttıkça her ne kadar hem protein hem de karbonhidrat konsantrasyonu azalsa da en çok azalan tür proteindir. Dolayısıyla protein ve karbonhidrat arasındaki oran (P/C) çamur yaşı arttıkça azalmaktadır. Bu durum hidrofobisitenin azalmasına sebep olmaktadır. P/C oranındaki azalış flok hidrofobisitesinde azalmaya neden olmaktadır [Li et al., 2003]. Ayrıca termofilik işletilen MBR sisteminde patates işleme

atıksuyunun arıtıldığı çalışmada da artan çamur yaşına bağlı olarak çamurun hidrofobisitesinin azaldığı rapor edilmiştir [İnce ve Engin 2012].

MBR’lerde çamur yaşı arttırıldığı zaman reaktörlerdeki MLSS konsantrasyonunun da çamur yaşına bağlı olarak arttığı gözlenmiştir. Bu çalışmada MLSS konsantrasyonu ortalama 3900 ile 5200 mg/L arasındadır. Klasik MBR sistemlerinde genellikle F/M oranı 0,1-0,3 kg KOİ/kg MLSS·gün arasındadır [Grelrier et al., 2006]. Sistemlerdeki SRT’nin artmasıyla beklenildiği gibi artan MLSS konsantrasyonundan dolayı F/M oranı da düşmüştür.

Yüksek çamur yaşlarında MLSS konsantrasyonu artmasına karşın MBR’lerde ölü ya da inaktif mikroorganizma birikimi olmaktadır ve bu durum çamur aktivitesini olumsuz yönde etkilemektedir [Huang et al., 2001], [Han et al., 2005], [Ke and Junxin, 2009]. Ayrıca termofilik sistemlerde k_d mezofilik sistemlerdekine göre daha yüksek olduğu düşünülürse mezofilik sistemlerdekine kıyasla ölüm hızı daha fazla olacağından mikrobiyal kalıntılar daha fazladır.

Biyolojik arıtma sistemlerinin nihai performansları, üretilen biyokütlenin su ortamından ayrılma derecesine bağlıdır. Aktif çamur sistemlerinde, reaktör içerisindeki çevre koşulları oluşan biyokütlenin sudan ayrılma özelliklerini belirler. Örneğin, yüksek F/M oranlarında küçük disperse flokların oluşması veya düşük F/M oranlarında kamçılı organizmaların gelişmeleri gibi sorunlar yüzünden çamur şişmeleri veya çökme özelliği kötü olan çamur oluşumları meydana gelir.

Çözünmüş oksijen miktarındaki azalmalar, biyolojik olarak kolay parçalanabilir organik madde noksanlığı, organik yüklerin çok fazla salınımı gibi daha birçok faktör nedeniyle çamurların çökme özellikleri farklılık gösterir [Yıldız, 1999]. Bu nedenlerden dolayı, günümüzde gerek katı sıvı ayırma işlemi için gerekse de reaktör performanslarını arttırmak için membran teknolojisine doğru bir yönelme vardır [Mulder et al., 1995], [Yıldız, 1999], [İnce ve Engin, 2012].

Aktif çamur sisteminde, çamur yaşı en önemli işletme parametrelerden biridir ve MLSS konsantrasyonu çamur yaşı arttıkça artmaktadır [Yamamoto and Win, 1991], [Han et al., 2005]. Bilindiği üzere yüksek MLSS konsantrasyonu ve viskoziteden dolayı akış direncinin artışıyla çözünmüş oksijen konsantrasyonu yeterli olsa dahi mikroorganizmalara oksijen transferi zorlaşmaktadır [Han et al., 2005]. Ayrıca çamur yaşına bağlı olarak viskozite, mikrobiyal ürün konsantrasyonu ve kompozisyonu, hücre yüzey özellikleri ve morfolojisinin değiştiği de rapor edilmektedir [Chang and

Lee, 1998], [Shin and Kang, 2003], [Han et al., 2005]. Bunlara ilave olarak çamur yaşı arttıkça MLVSS/MLSS oranı azalmaktadır. Çamur yaşı arttıkça çamur üretiminin azalmasına rağmen F/M oranı azalmaktadır. Ayrıca çamur yaşının artmasına bağlı olarak inert madde birikimi de artmaktadır. Bu nedenle farklı çamur yaşları için sistemler kararlı hale ulaştıklarında her bir reaktörde MLSS ve MLVSS analizi de yapılmıştır (Tablo 4.7).

Tablo 4.7: Farklı çamur yaşlarına ait MLSS ve MLVSS analiz sonuçları.

SRT (gün)	MLSS (mg/L)		MLVSS (mg/L)	
	Anoksik	Oksik	Anoksik	Oksik
25	3753	3944	2776	2958
50	4126	4407	2970	3129
100	4763	5011	3238	3507

Mikroorganizmaların hücre yüzey karakteristiği atıksu arıtımında aktif çamur flok oluşumu ve katı-sıvı ayırma prosesleri için önemlidir [Xie et al., 2007]. Hücre yüzey yapısı hidrofobisite ve yüzey yükü hakkında bilgi vermektedir [Urbain et al., 1993], [Zartarian et al., 1997], [Xie et al., 2010]. Yüzey yükü ve zeta potansiyeli aktif çamur flok formu ve stabilitesi için büyük bir öneme sahiptir. Genellikle mikroorganizmalar negatif yüzey yüküne ve negatif zeta potansiyeline sahiptirler [Daffonchio et al., 1995], [Liu and Fang, 2002], [Xie et al., 2010].

Yüksek hidrofobisite çamur flokları arasındaki adhezyonu artırır ve türbiditeyi düşürür [Zita and Hermansson, 1997], [Liao et al., 2001]. Hidrofobisitenin çamur çökmesini artırdığı rapor edilmiştir [Urbain et al., 1993]. Dolayısıyla hidrofobisite ile çamur flok oluşumu arasında pozitif bir korelasyon vardır [Xie et al., 2010]. Hidrofobisite ile flok arasında bir ilişki olduğunu, hidrofobisiteye de hücre yüzeyindeki proteinler sebep olmaktadır [Overmann and Pfenning, 1992].

Bazı araştırmacılar flokülasyonda karbonhidratların büyük bir rolü olduğunu belirtmişlerdir [Bruus et al., 1992], [Jorand et al., 1995]. Birçok çalışmada aktif çamur sistemindeki EPS proteinin karbonhidrattan daha fazla olduğunu ve EPS proteinin flokülasyonda önemli bir rol oynadığı ifade edilmiştir [Higgins and Novak, 1997], [Liao et al., 2001], [Liu and Fang, 2002], [Xie et al., 2007].

Pozitif yüklü proteinler ve negatif yüklü karbonhidratlar arasındaki ilişki aktif çamur floklarının zeta potansiyeli ve hidrofobisitesini etkilemektedir [Morgan et al., 1990], [Liao et al., 2001], [Xie et al., 2010]. Yüksek protein/karbonhidrat oranı daha az negatif yük oluşturur [İnce ve Engin, 2012].

Yüksek zeta potansiyeli yüksek flok indeksi ile ilişkilidir. Yüksek negatif yüzey yüküne sahip hücreler daha düşük flok gücüne ve daha zayıf flokülasyon özelliğine sahiptir. Bunun nedeni, artan negatif yüzey yükü DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey ve Overbeek adındaki bilim adamları tarafından ortaya atılan ve liyofobik kolloidlerin stabilitesini açıklayan bir teoridir.) teorisine göre yüzey yakınındaki itici elektrostatik etkileşimi artırır ve böylece hücreler arasında daha zayıf bir bağ oluşumuna sebep olmaktadır [Zita and Hermansson, 1994].

Aktif çamurun işletim koşulları değiştirildiğinde, mikroorganizma yapısında ve yüzey özelliklerinde de değişiklikler meydana gelmektedir. Bu nedenle, her bir çamur yaşında sistem dengeye geldikten sonra hidrofobisite değişimi takip edilmiş olup membran kirlenmesi üzerine olan etkisi araştırılmıştır. Hidrofobisite değerinin düşük olması çamurun hidrofilik yani suyu seven bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Literatürde bakterinin ürettiği EPS'nin protein ve karbonhidrat içeriğinin çamurun hidrofobisitesi üzerinde etkiye sahip olduğu belirtilmektedir [Drews, 2010]. Eğer EPS'nin karbonhidrat içeriği proteinden daha yüksek ise suyu seven özellikte çamur yapısı (düşük hidrofobisite), protein içeriği yüksek ise suyu sevmeyen yani daha hidrofobik (yüksek hidrofobisite) bir çamur yapısı oluşmaktadır.

A₂O-MBR'de çalışılan farklı çamur yaşları için (25, 50 ve 100 gün) elde edilen hidrofobisite sonuçlarına göre (Tablo 4.6) çamur yaşı arttıkça hidrofobisite azalmaktadır. Hidrofobisitenin azalışı aynı zamanda membran kirliliğinin azalmasını da sağlamıştır. Yani membran kirlenmesi ile hidrofobisite arasında pozitif bir korelasyon vardır. Bunun nedeni hidrofobik özelliğe sahip olan membran yüzeyine mikroorganizmaların tutunma miktarı artan hidrofobisite değeri ile artmaktadır. Ayrıca ortamda çok yüksek oranda hidrofilik özellik gösteren EPS fraksiyonları olması durumunda hidrofilik nitelikli membranların daha fazla kirlenmeye maruz kalacağı da unutulmamalıdır [Fang et al., 2005]. Hidrofobisite değerlerinin artması ile membran kirlenmesi de artmaktadır [Meng et al., 2006]. Artan hidrofobisitenin membran kirlenmesini arttırdığı tespit edilmiştir [Lee et al., 2003]. Çamurun hidrofobisitesi ile çökme özellikleri arasındaki ilişki şu şekilde açıklanır; hidrofilik

moleküller polar veya yüklü iken hidrofobik moleküller apolardır. Apolar moleküller polar moleküllere göre, su ile daha az karışırlar. Dolayısıyla çamurun hidrofobikliği, su içerisinde flokların bir arada tutunmalarını sağlar [Jin, et al., 2003].

A₂O-MBR’de çalışılan farklı çamur yaşları için (25, 50 ve 100 gün) elde edilen MLSS ve MLVSS sonuçlarına göre (Tablo 4.7) çamur yaşı arttıkça reaktörlerdeki MLSS konsantrasyonu artmaktadır. Ayrıca çamur yaşı arttıkça MLVSS/MLSS oranı azalmakta ve inert madde birikimi de artmaktadır.

4.2.2. Filtrasyon Dirençlerinin 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.

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_c , R_f ve R_t) de hesaplanmıştır. Bilindiği gibi membran tıkanması düşük çamur yaşlarında hızlıdır ve bu tıkanma hızı artan SRT ile azalmaktadır. Ayrıca çamur yaşı arttıkça R_c değerinde belirgin bir azalma varken R_f değeri ise çamur yaşındaki artış nedeniyle kısmen azalmaktadır (Tablo 4.8). R_f atıksu karakterizasyonu, sıcaklık, TMP, süzüntü akısı gibi MBR’lerin işletme şartlarına göre değişiklik göstermektedir [Zhang et al., 2007]. Artan SRT’lerde membran için toplam direnç değerindeki düşüş, kek direncindeki düşüşlerden kaynaklanmaktadır.

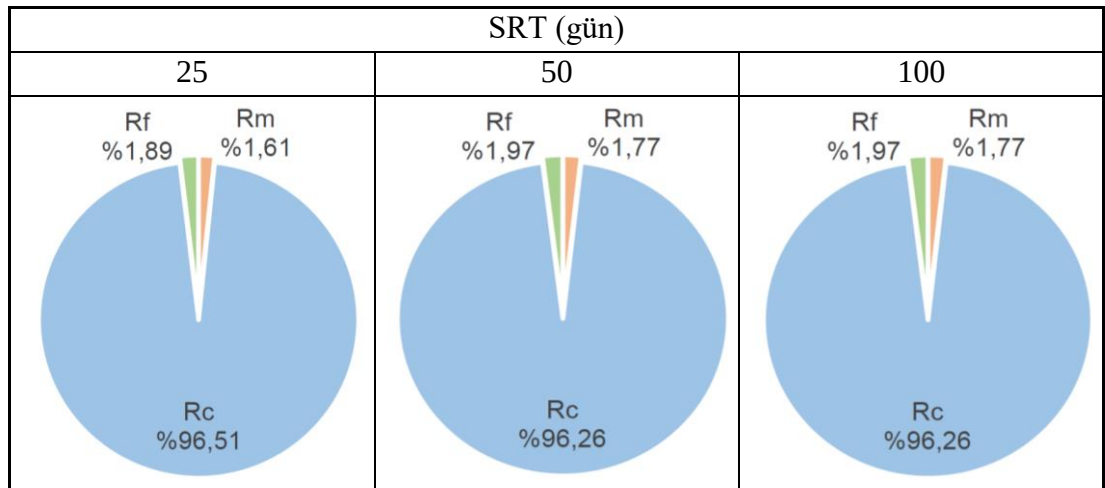
Membran tıkanmasına sadece mikrobiyal flok değil aynı zamanda süpernatant da sebep olmaktadır [Bai and Leow, 2002], [Ke and Junxin, 2009]. Membran tıkanmasında çözünmüş EPS konsantrasyonu önemli bir rol oynar. Yüksek çözünmüş EPS konsantrasyonu membran tıkanmasını hızlandırabilir [Kimura et al., 2005], [Ke and Junxin, 2009].

Çamur yaşı azalması ile hem çözünmüş EPS konsantrasyonu hem de membran tıkanma hızı artmaktadır. Çözünmüş EPS'nin yanı sıra flok ya da çamur partiküllerinin oluşturduğu kek tabakası membran tıkanması açısından önemli bir fraksiyondur. Literatürde de belirtildiği üzere bu çalışmada da R_c değeri R_t 'nin büyük bir kısmını oluşturmaktadır [Chiemchaisri and Yamamoto, 1992], [Choo and Lee, 1996a], [Choo and Lee, 1996b], [Chang and Lee, 1998], [Meng et al., 2007a], [İnce ve Engin, 2012], [Şentürk vd., 2013], [Kaya et al., 2013] (Şekil 4.15). Çamur yaşı arttıkça kek direnci azalmaktadır ve bu da toplam direncin azalmasına sebep olmaktadır.

Tablo 4.8: Farklı çamur yaşlarında hesaplanan dirençler.

	A ₂ O-MBR		
SRT (gün)	25	50	100
$R_m (\times 10^{12} \text{ 1/m})$		0,25	
$R_c (\times 10^{12} \text{ 1/m})$	15,14	13,76	12,55
$R_f (\times 10^{12} \text{ 1/m})$	0,3	0,28	0,27
$R_t (\times 10^{12} \text{ 1/m})$	15,69	14,29	13,07

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 [Jeison and Van Lier, 2006]. Bu çalışmada her bir çamur yaşı için elde edilen R_c 12,55–15,14 $\times 10^{12}$ 1/m arasında değişmiştir. R_f değeri ise çok az değişmiştir (Tablo 4.8).



Şekil 4.15: Farklı çamur yaşlarına ait direnç % değerleri.

Literatürde yapılan çalışmalarda elde edilen dirençler ile bu çalışmada elde edilen dirençlerin farklı olması muhtemeldir. Bunun en önemli nedeni toksik ve zor ayrışabilen kirleticiler içeren atıksuyun farklı olması, sistem işletme parametrelerinin birbirinden farklı olması ve kullanılan membran türlerinin farklılığından ileri gelmektedir. Kullanılan membranın yüzey özelliklerine ve morfolojilerine bağlı olarak başlangıçta membran yüzeyine bağlanan mikrobiyal popülasyonun türü ya da membrana yapışması ya da toplanmasının farklı olması muhtemeldir. Ayrıca uygulanan işletme basıncındaki farklılıklarda membranın toplam direncini etkilemektedir. 4 farklı membran kullanılan batık MBR sisteminde R_t değerleri 3 farklı çamur yaşı için hesaplanmıştır. R_t değerinin artan çamur yaşı ile azaldığı ve PES membranın toplam direncinin ($7,99 \times 10^{12}$ 1/m) en düşük olduğu rapor edilmiştir [Kaya et al., 2013]. MBR'deki MLSS konsantrasyonundaki farkın ve uygulanan farklı akıların da toplam direnci değiştirdiği bilinmektedir [Han et al., 2005]. Literatürde sentetik evsel atıksuyun arıtıldığı batık MBR'de toplam direncin (R_t) $55,36 \pm 2,19 \times 10^{11}$ 1/m olduğu ve kek direncinin %84'ünü oluşturduğu rapor edilmiştir [Meng et al., 2007b]. Tuzlu atıksuyun batık MBR ile arıtımının yapıldığı bir başka çalışmada da kek direncinin (R_c) toplam direncin %93,3'üne tekabül ettiğini bildirilmiştir [An et al., 2015]. Batık MBR'ye taşıyıcı materyal ilavesinin toplam direnci (R_t) yaklaşık olarak %48 oranında azalttığı bir başka çalışma grubu tarafından rapor edilmiştir [Wang et al., 2010]. Hava kaldırmalı batık bir MBR sisteminde işletme süresine ve geri yıkamaya bağlı olarak R_t değerinin değiştiği ve geri yıkama yapılmaksızın 10 gün işletilen sistemde R_t değerinin $63,4 \times 10^{11}$ 1/m olduğu bildirilmiştir [Chang and Judd, 2003]. Aerobik granül çamurlu ve eş zamanlı karbon ve azot giderimi yapan bir batık MBR çalışmasında ise R_t 'nin yaklaşık olarak 4×10^{13} 1/m olduğu ve bu direncin çok büyük bir kısmının geri dönüşümsüz olduğu rapor edilmiştir [Li et al., 2017]. Sentetik mühimmat endüstrisi atıksuyunun batık anaerobik MBR'de arıtımının araştırıldığı bir başka çalışmada ise R_t 'nin $67,20 \times 10^{11}$ 1/m olduğu ve işletme şartlarına göre dirençte değişim olmasının muhtemel olduğu ifade edilmiştir [Şentürk vd., 2013].

Daha önceki çalışmalarda da SMP'nin membran tıkanmasını arttırdığı kanıtlanmıştır [Lee et al., 2003], [Lin et al., 2009]. SMP'nin membran geçirgenliğini direkt etkilediği ve membran yüzeyindeki partiküller arasındaki boşluğu doldurarak kekin porozitesini azalttığı düşünülürse SMP konsantrasyonunun filtrasyon

direncindeki artış ile doğru orantılı olduğu sonucuna varılabilir [Lee et al., 2003], [Meng et al., 2006].

Artan SRT ile membrandaki tüm tıkanma dirençlerinin de arttığı bildirilmiştir [Lee et al., 2003]. Ancak bazı araştırmacılar bunun tam tersi bir trend izlendiğini gözlemlemişlerdir. 20, 60 ve 100 günlük çamur yaşlarında çalıştırdıkları MBR’de membran tıkanmasının düşük çamur yaşlarında daha hızlı olduğu ve tıkanma hızının artan SRT ile azaldığı bildirilmiştir Ahmed et al., 2007]. Uzun SRT’nin membran tıkanma hızını azalttığı kanıtlanmıştır [Ng et al., 2006].

4.2.3. Membran Tıkanma Modelleri

Çapraz akışlı filtrasyon sistemlerinde, membran yüzeyindeki kesme kuvvetlerinin etkisi, partiküllerin rastgele hareketlerine sebep olan Brownian kuvvetlerinden çok fazladır [Nataraj et al., 2008]. Bu nedenle membran yüzeyine tutunan mikroorganizma ve mikrobiyal ürünlerin, uygulanan kesme kuvvetleri ile uzaklaştırılmaları, membran ile bu maddeler arasındaki ilişkiye bağlıdır. Filtrasyonun başında, uygulanan yüksek basınçla çözeltideki kolloidler ve partiküller hızlı bir şekilde membran gözeneklerine doğru hareket eder. Filtrasyon ilerledikçe gözenekler kapanır, biriken partiküller ve kolloidler çapraz akış hızı ile kolayca kopamazlar [Wang et al., 2009]. Partiküllerin birikmesi, daha büyük moleküllerin yüzeyde kek tabakasını oluşturmaya sebep olur. Kek tabakası sabit bir değere ulaştıktan sonra uygulanan basıncın etkisi kaybolur. Bu mekanizmalar gözenek direnci, kek direnci ve konsantrasyon polarizasyonu direnci ile ifade edilir.

Membran tıkanması birçok faktöre bağlı olduğu için tahmin edilmesi güç kompleks bir olaydır. Bu faktörler genel olarak üç sınıfa ayrılmaktadır: (i) por büyüklüğü ve geometrisi gibi membran materyal özellikleri [Chandler and Zydney, 2006], porozite ve ara bağlantıları [Palacio et al., 2003], (ii) pH ve konsantrasyon gibi atıksu özellikleri [Velasco et al., 2003], [Palacio et al., 2003] ve (iii) basınç, çapraz akış hızı ve sıcaklık gibi işletme parametreleridir [Rezaei et al., 2011].

Filtrasyon mekanizmasının işleyişini açıklamak için bazı tıkanma modelleri bulunmaktadır. Bu modellerin bazıları oldukça basit olmasına karşın bazıları oldukça komplekstir ve deneysel data'lara uyarlamak oldukça güçtür. Klasik modeller tıkanma mekanizmasını açıklamakta en basit olanlarıdır. Ancak bu modellerde tüm filtrasyon prosesi için sadece bir mekanizma tahmini yapmaktadır. Çoğu durumda filtrasyon

prosesinin davranışını tahmin etmek için modellerin birleştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Son zamanlarda bu amaçla bazı modeller kullanılmıştır [Rezaei et al., 2011]. Bu modeller her bir akış azalması için bir veya daha fazla mekanizmayı tahmin edebilmesine rağmen tıkanma mekanizması modelleri ile karşılaştırılmamıştır. Ayrıca çeşitli işletme şartları için de önerilmemektedir. Bu nedenle her bir işletme şartı için en iyi modelin bulunması gerekmektedir.

Daha önceleri de tıkanma mekanizmasını anlamak üzere çalışmalar yapılmıştır. Mikrofiltrasyonda çeşitli tıkanma mekanizmasını tanımlamak için model geliştirilmiştir [Hermia, 1982]. Bu model;

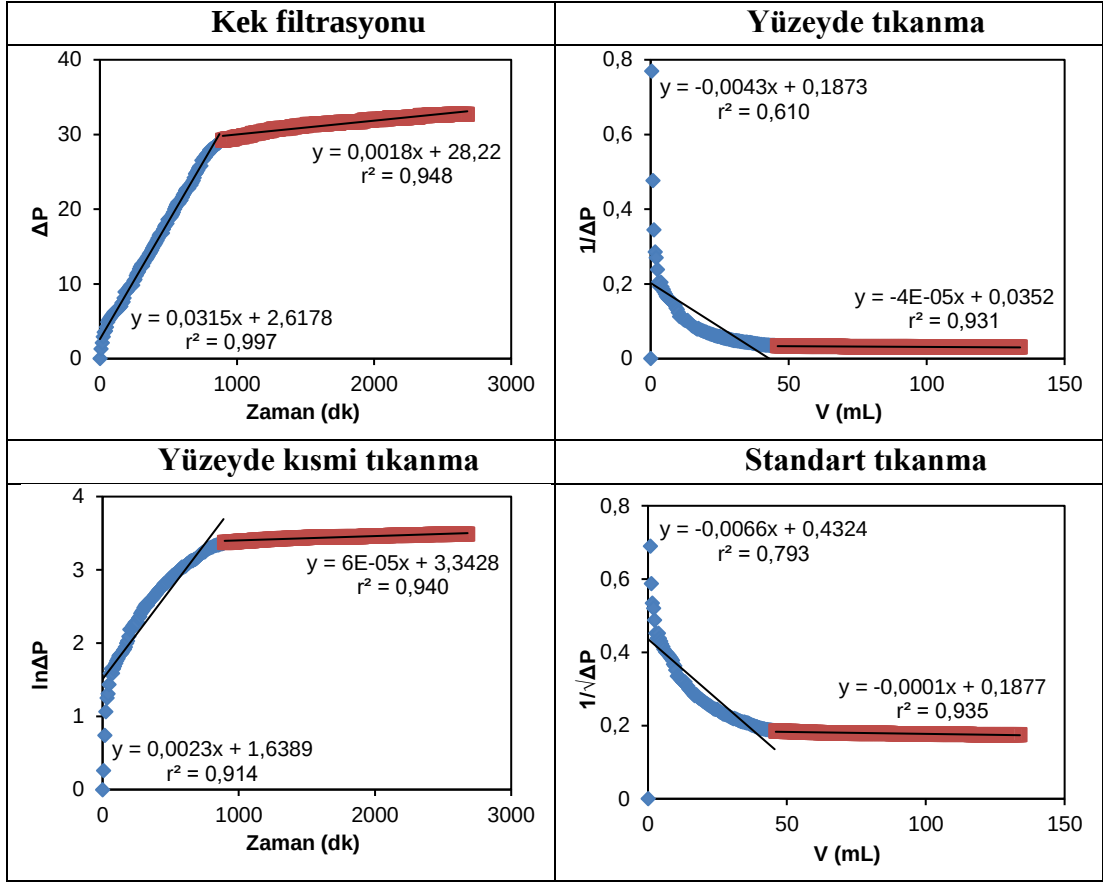
$$\frac{d^2t}{dV^2} = K \left(\frac{dt}{dV} \right)^n \quad (4.9)$$

Burada t: filtrasyon zamanı, V: birim filtrasyon alanından geçen filtrat hacmi, n: tıkanma indeksi ve K: direnç katsayısıdır. Tıkanma olayı tıkanma indeksi (n) ile açıklanmaktadır. Örneğin n = 2 “yüzeyde tıkanma” meydana gelmektedir. n = 1,5 ise “standart tıkanma”dır, kirleticiler gözenek yüzeyinin içinde birikmektedir ve zamanla gözeneklerin çapları daralır. n = 1 ise “yüzeyde kısmi tıkanma”, partiküller birbirlerini etkilerler ve n = 0 “kek filtrasyonu” demektir. Bu modelde, membran yüzeyindeki partiküller tıkanma boyunca bir tabaka oluştururlar. Hermia tarafından geliştirilmiş olan bu modelin direkt olarak uygulanmasının dezavantajı akı verilerindeki bazı salınımlardan dolayı n değerinin oldukça etkilenmesidir. Bu nedenle zaman aralığı seçilerek 4.9 nolu eşitlikten sabit akı veya sabit basınç için yeni denklemler elde edilir. Bu çalışmada membran kirlenme deneyleri sabit basınçta yapılmış olup sabit basınç altında filtrasyon akış hızı ile ilgili denklemler “Gereç ve Yöntem” bölümünde verilmiştir. Bu lineer denklemleri kullanmanın en önemli avantajı ilave veri işlemlerine ihtiyaç duyulmamasıdır. Mikrofiltrasyon proseslerinde tıkanma mekanizması üzerine yapılmış pek çok çalışma bulunmaktadır [Velasco et al., 2003], [Rezaei et al., 2011]. Filtrasyon prosesi boyunca akıdaki azalmayı açıklamak için tek bir modelin yeterli olmadığı açıkça gösterilmiştir. Tıkanmayı iki faza ayırarak ilk başta por içi tıkanmanın olduğunu sonra gözenek dışı tıkanmanın olduğu bildirilmiştir [Herrero et al., 1997]. Gözenek tıkanması ve kek filtrasyonunun bir arada olduğu rapor edilmiştir [Ho and Zydney, 2000]. Bu modeller ampirik olarak belirlenmiş modeller olup, filtrasyondaki akı azalmasını dikkate alarak membran kirlenme mekanizmasının

nasıl gerçekleştiğinin belirlenmesinde kullanılırlar. Membran gözeneklerindeki tıkanmalar, tıkanma kanunlarına göre analiz edilir. Bu kanunlar, gözenek tıkanmasından kek oluşumuna kadar ki süreçte membrandan fiziksel geçiş mekanizmalarını tanımlar. Her bir tıkanma modeli için genel ve lineerleştirilmiş denklemler kullanılmaktadır [Lee and Park, 1998], [Judd, 2006], [İnce ve Engin, 2012], [Şentürk vd., 2013].

Her bir çamur yaşında sistem kararlı hale ulaştıktan sonra elde edilen TMP verilerine Gereç ve Yöntem Bölümü'nde verilen dört farklı model (3.14 - 3.17 nolu Eşitlikler) uygulanmıştır. Uygulanan hiçbir modelin tüm veriler için uygun olmadığı görülmüştür. En iyi regresyonun bile r^2 değeri sadece 0,693'dur. Bu nedenle her bir çamur yaşında elde edilen akı verileri belli zaman aralıklarına bölünerek model uygulamaları çalışması yapılmıştır. Yapılan denemeler sonucunda üç farklı çamur yaşı ile sistem ilk 15 saatlik dilimde kek filtrasyon modeline ve geri kalan süreçte ise kirlenme hızının azalmasına bağlı olarak eğimdeki azalma ile yine kek filtrasyon modeline uygun olduğu belirlenmiştir. Model uygulamalarında elde edilen grafikler birbirine çok benzediği için Şekil 4.16'da çamur yaşı 100 gün için elde edilen sonuç grafikleri sunulmuştur.

Kek filtrasyonu, parçacık boyutunun membran gözenek boyutundan daha büyük olması halinde gözenek tıkanmasından söz edilemez. Bunun yerine membran yüzeyi üzerinde parçacık birikmesine bağlı olarak bir kek tabakası oluşumu söz konusu olur. Bu durumda, membran gözenek yapısı etkilenmez. Yani membran kirlenmesi kalıcı değil, temizlenebilir kirlenmedir. Kek filtrasyon modeli tüm membran yüzeyinde üniform bir kek tabakasının oluştuğunu ve bu kek tabakasının direncinin olmasına rağmen geçirgen olduğunu kabul eder. Oluşan kek tabakasının direncinin değişme hızının direkt olarak parçacıkların membran yüzeyine konvektif taşınımı ile orantılı olduğunu ifade eder.



Şekil 4.16: A₂O-MBR’deki tıkanma modellerinin değerlendirilmesi (SRT = 100 gün) (Mavi renkli veriler ilk 15 saat, turuncu renkli veriler ise 15 saatten sonraki verileri ifade etmektedir.).

Membran gözenek tıkanması modellerinden sadece bir tanesi genel olarak akı azalmasının sebebini tanımlayıcı olabildiği gibi, akı azalma hızının zamanla değişimi dikkate alındığında (başlangıçtan sonrasına kadar, hızlı akı azalma ve yavaş akı azalma periyotları) her bir zaman diliminde farklı bir model akı azalmasını daha iyi temsil edebilmektedir [Matsumoto et al., 1988], [Şentürk vd., 2013]. Model uygulaması için yapılan tüm denemeler membran tıkanmasında tek bir mekanizmanın etkili olmadığını açıklamaktadır. Kek filtrasyonunda bilindiği üzere parçacık boyutu membran gözenek boyutundan büyük olduğu zaman gözlemlenir. 15 saatlik aşamadan sonra da diğer modellere uyum gösterse de en etkin olanı kek filtrasyonudur. Uygun modeller için elde edilen model sabiti ve korelasyon katsayıları Tablo 4.9’da verilmiştir.

Tablo 4.9: Uygun modeller için elde edilen sabitler ve korelasyon katsayı değerleri.

Model ve Zaman Aralığı			Çamur Yaşı (gün)		
			25	50	100
İlk 15 saat	Kek filtrasyonu	K _c	0,036	0,035	0,032
		r ²	0,998	0,998	0,997
15 saat sonrası		K _c	0,0022	0,0021	0,0018
		r ²	0,931	0,912	0,948

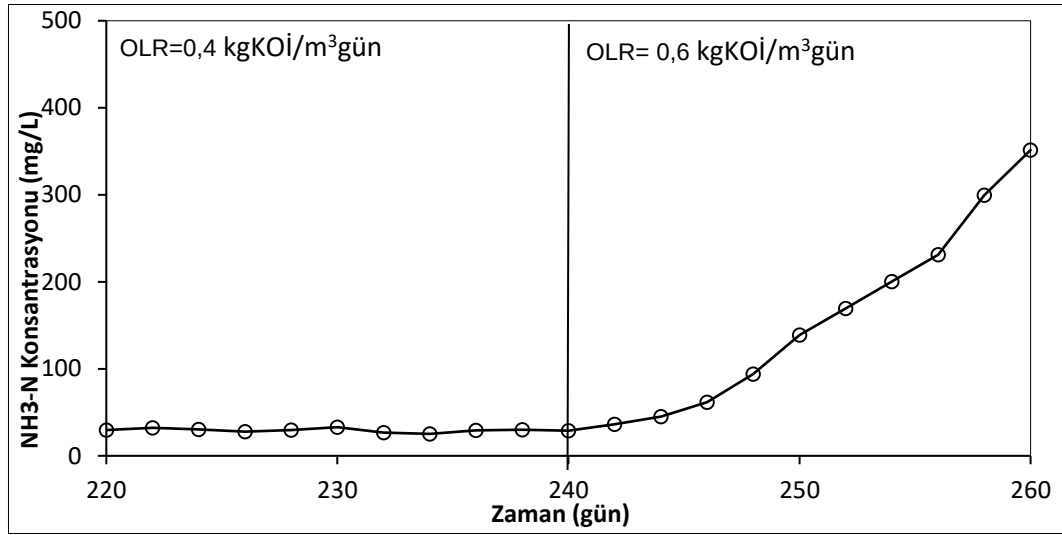
Membran kirlenme hızının bir göstergesi olan kek filtrasyon model sabiti K_c değeri Tablo 4.9’da görüldüğü gibi çamur yaşı arttıkça her iki sistem için de azalmaktadır. Çamur yaşındaki artışla EPS ve SMP konsantrasyonları azalmakta ve aynı zamanda P/C oranının da azaldığı belirlenmiştir. Bu nedenle mikrobiyal ürün konsantrasyonu azaldıkça model sabitinin de azaldığı söylenebilir. Böylece K_c değerindeki azalma kirlenmenin de azaldığını göstermektedir. Aslında K_c değerindeki söz konusu azalmanın ana nedeni spesifik kek direncindeki azalmadır. Düşük EPS konsantrasyonlarında floklar daha kompakt ve poroz yapıya sahip olduğu için spesifik kek direnci düşük olmaktadır. Bu nedenle EPS konsantrasyonundaki değişim K_c sabitini etkilemektedir. EPS ve model sabiti K_c arasında lineer bir ilişki olduğu söylenebilir.

4.2.4. Organik Yükleme Hızının Arttırılması

Organik yükleme hızı reaktör hacmine göre verilecek organik kirletici miktarının bir ifadesidir. Organik yükleme hızının arttırılmasının 2 yolu vardır: (i) yüksek konsantrasyonda yükleme yapmak, (ii) verilen konsantrasyonda bir değişiklik yapmadan sistemdeki kalış süresini azaltmak. Eğer mikrobiyal ekosistemin mineralizasyon kapasitesinin üzerinde organik atık girişi yapılırsa organik şok yükleme gerçekleşir [Moletta et al., 1994]. Organik yükleme hızındaki artışa göre sistem bu durumu performansına göre tolere edebilir ya da zarar görebilir. Organik yükleme hızındaki artıştan dolayı reaktördeki arıtma verimi ($KOİ$ giderimi gibi) ve reaktördeki mikroorganizma faaliyetleri değişiklik arz edecektir. Kararlı haldeki sistemde organik yükleme hızı arttırıldığı zaman bu çalışmadaki gibi toksik madde içeren atıksularda genellikle mikroorganizmaların toksik etki ile inhibisyona uğraması nedeniyle sistem performansı düşerek kararsızlığa doğru bir gidiş gözlenmesi

muhtemeldir. Bu nedenle çalışmanın bu kısmında A₂O-MBR'nin arıtma performansı ve membran kirlilik çalışmaları dikkate alınarak optimum SRT olarak belirlenen 100 gün çamur yaşında sistemin organik yükleme hızı tedrici olarak arttırılarak performansları değerlendirilmiştir. Organik yükleme hızındaki artış için yukarıda bahsedilen ikinci yol uygulanmıştır.

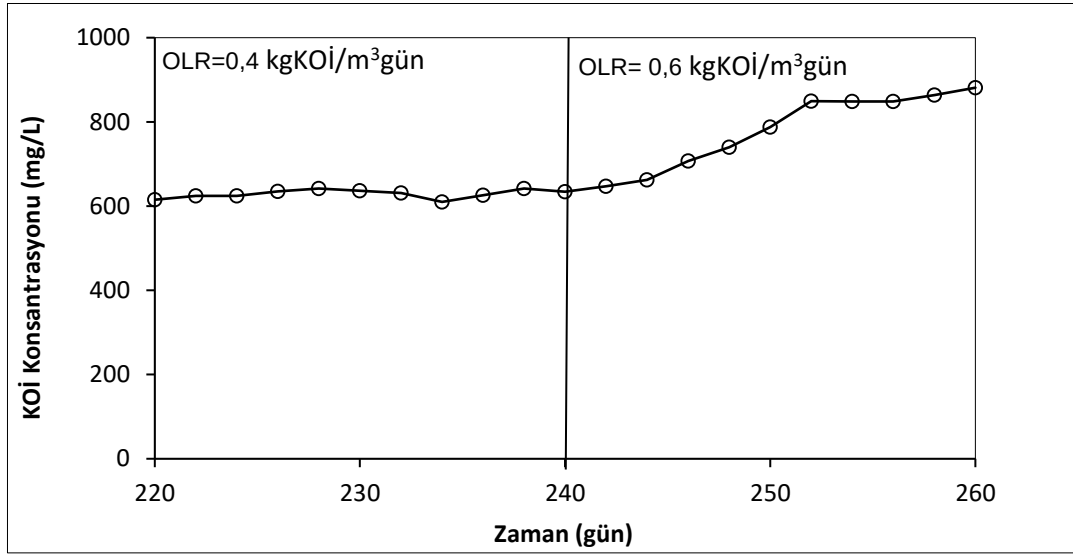
Şekil 4.17-4.20'de organik yükleme hızındaki artışa bağlı olarak çıkış sularındaki amonyak, KOİ, TOK ve SCN⁻ konsantrasyonlarının değişimi verilmiştir.



Şekil 4.17: Farklı organik yükleme hızlarında A₂O-MBR çıkış suyundaki NH₃-N konsantrasyon değişimi.

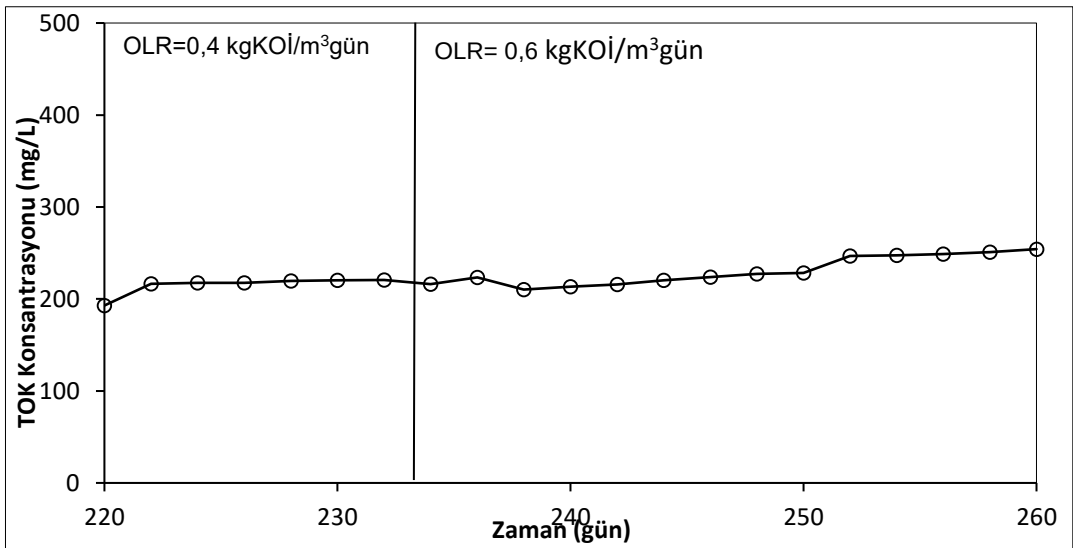
Koklaştırma atıksuyu yüksek amonyak, fenol ve siyanür gibi kirleticiler içerdiğinden toksik özelliğe sahiptir. Aktif çamur sisteminde koklaştırma atıksuyunun bu toksik özelliğinden en çok olumsuz etkilenecek olan mikroorganizma türü heterotrofik mikroorganizmalardan daha yavaş üreyen ve hassas olan kemoototrof nitrifikasyon bakterileridir [Rong et al., 2007]. Bu yüzden OLR artışında çıkış suyunda en hızlı amonyak konsantrasyonu artmıştır. Organik yüklemedeki artış nedeniyle atıksuyun sistemdeki kalış süresi azalacağından OLR'deki artışla birlikte parçalanmış organik kirleticiler içerisindeki NH₃ biyoreaktör içerisinde serbest kalarak amonyak konsantrasyonunun artmasında etkili olmuştur. Şekil 4.17'den de görülebileceği gibi, organik yükleme hızı 0,6 kg KOİ/m³·gün'e çıkarıldığında atıksudaki SCN⁻ ve fenol gibi toksik kirletici maddelerin sisteme daha fazla yüklenmiş olduğundan hem organik kirleticilerin biyobozunmasını yavaşlatmalarından (heterotrof mikroorganizma türlerine toksik etkiden dolayı) hem de nitrifikasyon bakterileri

üzerindeki toksik etkilerinin artması sebebiyle A₂O-MBR çıkış suyunda amonyak konsantrasyonunda oldukça hızlı bir artış gözlenmiştir (Şekil 4.17).



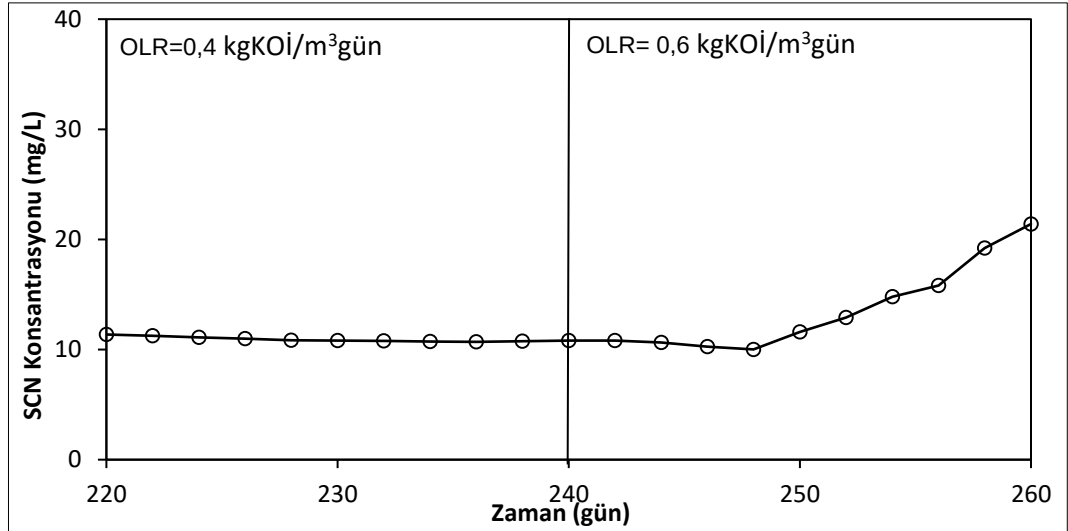
Şekil 4.18: Farklı organik yükleme hızlarında A₂O-MBR çıkış suyundaki KOİ konsantrasyon değişimi.

Organik yükleme hızındaki artış ile birlikte Şekil 4.18'den görülebileceği gibi A₂O-MBR çıkış suyunda KOİ konsantrasyonunun zamanla arttığı gözlenmiştir. 0,6 kg KOİ/m³·gün'lük organik yükleme arıtma kapasitesinin üzerinde olmuştur.



Şekil 4.19: Farklı organik yükleme hızlarında A₂O-MBR çıkış suyundaki TOK konsantrasyonu değişimi.

Organik yükleme hızındaki artış ile birlikte Şekil 4.19'dan da görülebileceği gibi A₂O-MBR çıkış suyunda TOK konsantrasyonu zamanla artmıştır. 0,6 kg KOİ/m³·gün'lük organik yüklemeye arıtma kapasitesinin üzerinde olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.20: Farklı organik yükleme hızlarında A₂O-MBR çıkış suyundaki SCN⁻ konsantrasyon değişimi.

Şekil 4.20'den de görülebileceği gibi atıksudaki zor ayrışabilen ve toksik kirletici varlığının da etkisi ile A₂O-MBR'de organik yükleme hızı 0,6 kg KOİ/m³·gün'e çıkarıldığında çıkış suyu SCN⁻ konsantrasyonunda belirgin bir artış gözlenmiştir.

5. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Demir-çelik üretim endüstrisinde toksik organik ve inorganik bileşik içeren yüksek debilerde çeşitli endüstriyel atıksular oluşmaktadır. Bunlar arasında koklaştırma atıksuyu en toksik olanıdır. Koklaştırma atıksuyu genellikle yüksek sıcaklıkta (900-1100°C) kömürün koklaştırılması, kok fırın gazının yikanması ve yan ürün elde edilmesi sonucunda oluşmaktadır. Koklaştırma atıksuyu yüksek konsantrasyonlarda fenol gibi organik kirletici ve amonyak, tiyosiyanat ve siyanür gibi inorganik kirleticiler içermektedir. Fenol ve serbest siyanürün çeşitli biyolojik reaksiyonlarının özellikle de nitrifikasyonu inhibe ettiği bilinmektedir. Bu yüzden koklaştırma atıksuyu biyolojik arıtımı en zor olan atıksular arasında yer almaktadır.

Çok sayıda araştırmacı koklaştırma atıksuyunun biyolojik arıtma verimini arttırmak amacıyla çalışma yapmıştır. Literatürde önerilen prosesler arasında anoksik-aerobik (A₂-O) prosesi eş zamanlı olarak hem organik maddeyi ve hem de azot türevlerini (NH₄⁺, NO₃⁻, NO₂⁻ vb.) giderdiği için dikkat çekmektedir. Ancak, A₂-O arıtma prosesinin, kullanılan kömürün kalitesine, koklaştırma sıcaklığına ve koklaştırma prosesinden yan ürün elde etme metoduna göre değişik karakterizasyona sahip kömür koklaştırma atık suyunu deşarj limitinin altına düşürmekte bazen yetersiz kaldığı rapor edilmektedir.

Atıksudaki kirleticilerin biyobozunma hızı ve oranı söz konusu kirleticilerin yapılarına ve oksidasyon seviyelerine bağlıdır. Biyobozunmaya karşı dirençli moleküllerin biyobozunma öncesinde ön oksidasyonları ve daha küçük moleküllere parçalanmaları biyolojik parçalanabilirliğini artırmaktadır.

Koklaştırma atıksuyunun kimyasal kompozisyonu oldukça komplekstir ve kullanılan ham kömürün kalitesi, karbonizasyon sıcaklığı ve yan ürün eldesi için uygulanan metotlara bağlı olarak fabrikadan fabrikaya değişiklik göstermektedir [Kim et al., 2008a,b], [Sharma and Philip, 2016]. Tez kapsamında öncelikle Karabük Demir Çelik Fabrikaları A.Ş.'den temin edilen atıksuyun karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Karakterizasyon çalışmalarında farklı zamanlarda, farklı örnekler alınıp karıştırılarak oluşturulan kompozit numuneler analiz edilmiştir. Atıksu pH'sının alkali olduğu bulunmuştur (ortalama 8,0). Atık suyun KOİ değeri ortalama 4350 mg/L olarak tespit edilmiştir. Koklaştırma atıksuyundaki BOİ₅ değerinin ise ortalama olarak 1700 mg/L ölçülmesi atıksuda biyobozunabilen maddelerin olduğunu göstermektedir.

Atıksudaki ortalama TKN ve amonyak konsantrasyonları sırasıyla 950 mg/L ve 550 mg/L ölçülmüştür. Ham koklaştırma atıksuyunda NO_2^- tespit edilememiş ve NO_3^- konsantrasyonu ise 250-300 mg/L arasındadır.

Atıksularda bulunan organik bileşiklerin karakterizasyonu sıvı-sıvı ekstraksiyonu yapılarak GC-MS/MS'te gerçekleştirilmiştir. Ekstrakte edilen numuneler standartlarla aynı şartlar altında GC-MS/MS ile analiz edilmiştir. Ham atıksuda bulunan ana fenolik bileşikler fenol, 2 metil fenol, m-kresol (3 metil fenol), 4 metil fenol, 2,3; 2,4; 2,5; 2,6; 3,4 ve 3,5 dimetil fenoldür. Bu çalışmada piridin, anilin, naftiridin, quinolin, propanenitrile, benzimidazol, 1-naphthalenol, isocarbostyryl, quinolinol ve karbazol gibi organik maddelerde ham koklaştırma atıksuyunda bulunmuştur. Ham atıksu, siyanitler, amonyak, klorürler vb. gibi inorganik bileşikleri de yoğun bir şekilde içermektedir. 550 mg/L amonyak, 3,25 mg/L serbest siyanür ve 4,3 mg/L toplam siyanür ham atıksuda tespit edilmiştir. Ham atıksudaki fenol konsantrasyonu 500 ila 620 mg/L arasında değişmektedir. Çalışmada ham koklaştırma atıksuyunun alkalinitesi ise ortalama 5200 mg CaCO_3/L ve iletkenliği de 18 mS/cm olarak belirlenmiştir.

Çamur yaşının membran tıkanması üzerine direkt etkisi olmasa bile birçok biyolojik özelliği etkilediğinden dolayı membran tıkanmasını da etkilemektedir. Örneğin bazı araştırmacılar yüksek çamur yaşlarında bağlı EPS miktarının, kolloid ve çözünmüş karbonhidrat konsantrasyonlarının düşük olduğunu bildirmişlerdir [Massé et al., 2006; Grelier et al., 2006]. Ayrıca mikrobiyal yapı da çamur yaşından etkilenmektedir [Ahmed et al., 2007]. Hatta Drews, sıcaklık ve karbonhidrat gibi çözünmüş mikrobiyal ürün fraksiyonlarının da tıkanma üzerinde oldukça önemli etkilerinin olduğunu belirtmiştir [Rossenberger et al., 2006], [Miyoshi et al., 2009], [Drews, 2010]. Yüksek çamur yaşlarında aktif çamur daha dayanıklı, sağlam görünmekte ve tıkanma hızı daha düşük olmaktadır [Van Den Broeck et al., 2012].

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]. Farklı çamur yaşlarında (25, 50 ve

100 gün) A₂O-MBR sistemi kararlı hale ulaşınca EPS ve SMP analizi yapılmıştır. Mikrobiyal aktivitenin bir göstergesi olan çözünmüş P/C oranı da değerlendirilmiştir. Artan çamur yaşı ile MLSS konsantrasyonunun artmasından dolayı F/M oranı düşer ve mikroorganizmalar bu maddeleri de substrat olarak tüketmeye başlar. Dolayısıyla EPS ve SMP konsantrasyonları azalmıştır.. Ayrıca hem reaktörde hem de çıkıştaki protein ve karbonhidrat miktarı ve P/C oranı artan SRT ile azalmıştır.

Çamur partikül boyutu, zeta potansiyeli, hücre yüzey hidrofobisitesi ve EPS üretimi hızı ile ilişkilidir. Hücre hidrofobisitesi ve EPS'deki karbonhidrat oranı arttıkça çamur partikül boyutu artmaktadır. Ancak EPS'deki protein oranı arttıkça çamur partikül boyutu ve hücre yüzey hidrofobisitesi ise azalmaktadır. Hücre yüzey hidrofobisitesi hücrelerin bir araya gelmesinde en önemli itici güçtür [Del Re et al., 2000], [Tay et al., 2001a], [Zhang et al., 2005]. Yüksek hücre hidrofobisitesi hücreler arası kuvvetli etkileşimi doğurur ve yoğun mikrobiyal yapıya yol açar. Bu nedenle farklı çamur yaşlarında sistem kararlı hale ulaşınca partikül boyutu, zeta potansiyeli ve göreceli hidrofobisite analizleri de gerçekleştirilmiştir. Çamur yaşı 100 gün iken partikül boyut dağılımı 37,13-34,99 µm arasında dağılım gösterirken ortalama partikül boyutu 36,10 µm olarak ölçülmüştür. Çamur yaşı 50 gün iken partikül boyut dağılımı 42,67-39,96 µm arasında dağılım gösterirken ortalama partikül boyutu 41,25 µm olarak ölçülmüştür. Çamur yaşı 25 gün için partikül boyut dağılımı 48,20-45,31 µm arasında dağılım gösterirken ortalama partikül boyutu 46,73 µm olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlara göre çamur yaşı büyüdükçe flok boyutu aksine küçülmektedir. Membran biyoreaktördeki çamurun ortalama zeta potansiyeli ise 25 günlük çamur yaşı için ortalama -15,60 mV olarak ölçülmüştür. Çamur yaşı 50 günde -15,85 mV'tur. Yapılan zeta potansiyeli ölçümlerinde 100 günlük çamur yaşı numunelerinde ise -16,20 mV olarak belirlenmiştir. Ayrıca sistemde çamur yaşı arttıkça göreceli hidrofobisite değerinin de azaldığı tespit edilmiştir.

A₂O-MBR'de çalışılan farklı çamur yaşları için elde edilen MLSS ve MLVSS sonuçlarına göre çamur yaşı arttıkça reaktörlerdeki MLSS konsantrasyonu artmaktadır. Çamur yaşı arttıkça MLVSS/MLSS oranı azalmakta ve inert madde birikimi de artmaktadır.

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 nedenle bu çalışmada membran tıkanmasının değerlendirilebilmesi için farklı çamur yaşlarında dirençler (R_c , R_f ve R_t) de hesaplanmıştır. Bilindiği gibi membran tıkanması düşük çamur yaşlarında hızlıdır ve bu tıkanma hızı artan SRT ile azalmaktadır. Bu çalışmada çamur yaşı arttıkça R_c değerinde belirgin bir azalma varken R_f değerinde ise kısmen azalma olmuştur. R_f atıksu karakterizasyonu, sıcaklık, TMP, süzüntü akısı gibi MBR'lerin işletme şartlarına göre değişiklik göstermektedir. 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. Bu çalışmada her bir çamur yaşı için A₂O-MBR'de elde edilen R_c 12,55 - 15,14×10¹² 1/m arasında değişmiştir. R_f değeri ise çok az değişmiştir. Literatürde belirtildiği gibi bu çalışmada da R_c değeri R_t 'nin büyük bir kısmını oluşturmaktadır ve artan SRT'lerde membran için toplam direnç değerindeki düşüş, kek direncindeki düşüşlerden kaynaklanmaktadır.

Mikrofiltrasyon proseslerinde tıkanma mekanizması üzerine yapılmış pek çok model bulunmaktadır. Bu modeller ampirik olarak belirlenmiş modeller olup, filtrasyondaki akı azalmasını ya da TMP artışını dikkate alarak membran kirlenme mekanizmasının nasıl gerçekleştiğinin belirlenmesinde kullanılırlar. Membran gözeneklerindeki tıkanmalar, tıkanma kanunlarına göre analiz edilir. Bu çalışmada her bir tıkanma modeli için lineerleştirilmiş denklemler kullanılmıştır. Tüm verilere uygulanan modellerin hiçbirinin uygun olmadığı görülmüştür. En iyi regresyonun bile r^2 değeri sadece 0,693'tür. Bu nedenle her bir çamur yaşında elde edilen basınç verileri belli zaman aralıklarına bölünerek model uygulamaları çalışması yapılmıştır. Yapılan denemeler sonucunda üç farklı çamur yaşı ile ilk 15 saatlik dilimde kek filtrasyon modeline (r^2 değeri en az 0,997) uygun olduğu belirlenmiştir. 15 saatten sonraki süreçte ise kirlenme hızının azalmasına bağlı olarak eğimdeki azalma ile yine kek filtrasyon modeline (r^2 değeri en az 0,912) uygun olduğu görülmüştür.

Organik yükleme hızındaki artıştan dolayı reaktördeki arıtma verimi (KOİ giderimi gibi) ve reaktördeki mikroorganizma faaliyetleri değişiklik arz edecektir. Bu nedenle A₂O-MBR'de organik yükleme hızı (0,4 ve 0,6 g KOİ/m³·gün, anoksik ve oksik reaktördeki toplam aktif çamur miktarı dikkate alınmıştır.) tedrici olarak arttırılarak sistemin performansı değerlendirilmiştir.

KAYNAKLAR

Abeynayaka A., Visvanathan C., (2011), "Mesophilic and thermophilic aerobic batch biodegradation, utilization of carbon and nitrogen sources in high-strength wastewater", *Bioresource Technology*, 102, 2358-2366.

Adham S., Gagliardo P., (1998), "Membrane Bioreactors for Water Repurification-Phase I", *Desalination Research and Development Program Report No. 34, Project No. 1425-97-FC-81-30006J*, Bureau of Reclamation, Denver, Colorado.

Ahmaruzzaman M., Sharma D. K., (2005), "Adsorption of phenols from wastewater", *Journal of Colloid and Interface Science*, 287, 14-24.

Ahmed Z., Cho J., Lim B., Song K.-G., Ahn K.-H., (2007), "Effects of sludge retention time on membrane fouling and microbial community structure in a membrane bioreactor", *Journal of Membrane Science*, 287(2), 211-218.

Akcil A., (2003), "Destruction of cyanide in gold mill effluents: biological versus chemical treatments", *Biotechnology Advances*, 21, 501-511.

Al-Halbouni D., Traber J., Lyko S., Wintgens T., Melin T., Tacke D., Janot A., Dott W., Hollender J., (2008), "Correlation of EPS content in activated sludge at different sludge retention times with membrane fouling phenomena", *Water Research*, 42, 1475-1488.

Alvarez-Vazquez H., Jefferson B., Judd S. J., (2004), "Membrane bioreactors vs conventional biological treatment of landfill leachate: a brief review", *Chemical Technology And Biotechnology*, 79(10), 1043-1049.

Amor L., Eiroa M., Kennes C., Veiga M. C., (2005), "Phenol biodegradation and its effect on the nitrification process", *Water Research*, 39, 2915-2920.

An Y., Wang Z., Li B., Wu Z., Zhang Y., (2015), "Membrane fouling properties in a submerged membrane bioreactor for saline wastewater treatment at high ammonium content", *Desalination and Water Treatment*, 53, 1735-1743.

Andreadakis A. D., (1993), "Physical and chemical properties of sludge", *Water Research*, 27, 1707-1714.

APHA, (2005), "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 21st Edition, American Public Health Association, Washington, DC.

Arabi S., Nakhla G., (2008), "Impact of protein/carbohydrate ratio in the feed wastewater on the membrane fouling in membrane bioreactors", *Journal of Membrane Science*, 324 (1-2), 142-150.

Arslan I., Balcioglu I. A., (2001), "Advanced oxidation of raw and biotreated textile industry wastewater with O₃, H₂O₂/UV-C and their sequential application", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 76, 53-60.

Austin A. C., Claxton L. D., Lewtas J., (1985), "Mutagenicity of the fractionated organic emissions from diesel, cigarette smoke condensate, coke oven, and roofing tar in the ames assay", *Environmental Mutagenesis*, 7 (4), 471-487.

Awad Y. M., Abuzaid N. S., (1999), "Electrochemical oxidation of phenol using graphite anodes", *Separation Science and Technology*, 34 (4), 699-708.

Bae T. H., Tak T. M., (2005), "Interpretation of fouling characteristics of ultrafiltration membranes during the filtration of membrane bioreactor mixed liquor", *Journal of Membrane Science*, 24, 151-60.

Baek S. H., Pagilla, K. R., (2006), "Aerobic and Anaerobic Membrane Bioreactors for Municipal Wastewater Treatment", *Water Environment Research*, 78, 133-140.

Bai R., Leow H., (2002), "Microfiltration of activated sludge wastewater—the effect of system operation parameters", *Separation and Purification Technology*, 29 (2), 189-198.

Ballinger S. J., Head I. M., Curtis T. P., Godley A. R., (1998), "Molecular microbial ecology of nitrification in an activated sludge process treating refinery wastewater", *Water Science Technology*, 37 (4–5), 105–108.

Banerjee G., (1996), "Phenol and thiocyanate based wastewater treatment in RBC reactor", *Journal of Environmental Engineering ASCE*, 122, 941–948.

Barbusiński K., Kościelniak H., (1995), "Influence of substrate loading intensity on floc size in sludge process", *Water Research*, 29, 1703-1710.

Barker D. J., Stuckey D. C., (1999), "A review of soluble microbial products (SMP) in wastewater treatment systems", *Water Research*, 33 (14), 3063-3082.

Betts P. M., Rinder D. F., Fleeker J. R., (1979), "Thiocyanate utilization by an *Arthrobacter*", *Canadian Journal of Microbiology*, 25, 1277-1282.

Bing L., Ying I. S., Yu Y. L., (2005), "Pretreatment of coking wastewater using anaerobic sequencing batch reactor (ASBR)", *Journal of Zhejiang University Science*, 6 (11), 1115-1123.

Blanc P., Hogan M., Nmallin K., Hryhorczuk D., Hessi S., Bernard B., (1985), "Cyanide intoxication among silver-reclaiming workers", *Journal of American Medical Association*, 367-371.

Bolto B., Gregory J., (2007), "Review: Organic polyelectrolytes in water treatment", *Water Research*, 41, 2307-2324.

Bone W. A., (1980), "Coal And Its Scientific Uses", 1st Edition, Longmans, Green and Co., London.

Bowen W. R., Mukhtar H., (1996), "Characterization and prediction of separation performance of nanofiltration membranes" *Journal of Membrane Science*, 112, 263–274.

Brond S., Sund C., (1994), "Biological removal of nitrogen in toxic industrial effluents high in ammonia", *Water Science Technology*, 29, 231–240.

Brookes A., Jefferson B., Le-Clech P., Judd S., (2003), "Fouling of membrane bioreactors during treatment of produced water", *International Membrane Science and Technology Conference (IMSTEC)*, Sydney, Australia, 5-9 November.

Bruus J. H., Nielsen P. H., Keiding K., (1992), "On the stability of activated sludge flocs with implications to dewatering", *Water Research*, 26, 1597–1604.

Cabeza A., Urtiaga A. M., Ortiz I., (2007), "Electrochemical treatment of landfill leachate using a boron-doped diamond anode", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46 (5), 1439–1446.

Canizares P., Sáez C., Lobato J., Rodrigo M. A., (2004), "Electrochemical treatment of 4-nitrophenol-containing aqueous wastes using boron-doped diamond anodes" *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43 (9), 1944–1951.

Caravelli A., Contreras E. M., Giannuzzi L., Zaritzky N., (2003), "Modeling of chlorine effect on floc forming and filamentous microorganisms of activated sludges", *Water Research*, 37, 2097–105.

Chakraborty S., Veeramani H., (2006), "Effect of HRT and recycle ratio on removal of cyanide, phenol, thiocyanate and ammonia in an anaerobic–anoxic–aerobic continuous system", *Process Biochemistry*, 41, 96–105.

Chakraborty S., Veeramani H., (2005), "Response of pulse phenol injection on an anaerobic–anoxic–aerobic system", *Bioresource Technology*, 96 (7), 761–767.

Chandler M., Zydney A., (2006), "Effects of membrane pore geometry on fouling behavior during yeast cell microfiltration", *Journal of Membrane Science*, 285 (1–2), 334–342.

Chang E. E., Hsing H. J., Chiang P. C., Chen M. Y., Shyng J. J., (2008), "The chemical and biological characteristics of coke oven wastewater by ozonation", *Journal of Hazardous Materials*, 156, 560–567.

Chang I. S., Lee C. H., (1998), "Membrane filtration characteristic in membrane – coupled activated sludge system-the effect of physiological states of activated sludge on membrane fouling", *Desalination*, 120 (3), 221-233.

Chang I. S., Kim S. N., (2005), "Wastewater treatment using membrane filtration-effect of biosolids concentration on cake resistance", *Process Biochemistry*, 40, 1307-14.

Chang Y. J., Nishio N., Nagai S., (1995), "Characteristics of granular methanogenic sludge grown on phenol synthetic medium and methanogenic fermentation of phenolic wastewater in a USAB reactor", *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 79 (4), 348–353.

Chang I.-S., Judd S. J., (2003), "Domestic wastewater treatment by a submerged MBR (membrane bio-reactor) with enhanced air sparging", *Water Science Technology*, 47 (12), 149–154.

Chen V., Fane A. G., Madaeni S., Wenten I. G., (1997), "Particle deposition during membrane filtration of colloids: transition between concentration polarisation and cake formation", *Journal of Membrane Science*, 125 (1), 109 – 122.

Chen T., Huang X., Pan M., Jin S., Peng S., Fallgren P. H., (2009), "Treatment of coking wastewater by using manganese and magnesium ores", *Journal of Hazardous Materials*, 168, 843–847.

Chen X. M., Chen G. H., Yue P. L., (2003), "Anodic oxidation of dyes at novel Ti/B-diamond electrodes", *Chemical Engineering Science*, 58 (3–6), 995–1001.

Cheung H. M., Bhatnagar A., Jansin G., (1991), "Sonochemical destruction of chlorinated hydrocarbons in dilute aqueous solution", *Environmental Science Technology*, 25, 1510–1523.

Chiemchaisri C., Wong Y. K., Urase T., Yamamoto K., (1992), "Organic stabilization and nitrogen removal in a membrane separation bioreactor for domestic wastewater treatment", *Water Science Technology*, 25, 231–240.

Cho J., Song K. G., Yun H., Ahn K. H., Kim J. Y., Chung T. H., (2005), "Quantitative analysis of biological effect on membrane fouling in submerged membrane bioreactor", *Water Science Technology*, 51 (6-7), 9-18.

Choo K.-H., Lee C.-H., (1996), "Membrane fouling mechanisms in the membrane-coupled anaerobic bioreactor", *Water Research*, 30 (8), 1771-1780.

Çiçek N., Franco J. P., Suidan M. T., Urbain V., Manem J., (1999), “Characterization and comparison of a membrane bioreactor and a conventional activated-sludge system in the treatment of wastewater containing high-molecular-weight compounds”, *Water Environment Research*, 71, 61-74.

Çiçek N., Macomber J., Devel J., Suidan M. T., Audic J., Genestet P., (2001), “Effect of solids retention time on the performance and biological characteristics of a membrane bioreactor”, *Water Research*, 30, 1771-1780.

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, 237-45.

Comte S., Guibaud G., Baudu M., (2006b), “Biosorption properties of extracellular polymeric substances (EPS) resulting from activated sludge according to their type: Soluble or bound”, *Process Biochemistry*, 41, 815–823.

Daffonchio D., Thaveesri J., Verstraete W., (1995), “Contact angle measurement and cell hydrophobicity of granular sludge from upflow anaerobic sludge bed reactors” *Applied and Environmental Microbiology*, 61 (10), 3676-3680.

Dash R. R., Balomajumder C., Kumar A., (2008), “Treatment of metal cyanide bearing wastewater by simultaneous adsorption and biodegradation (SAB)”, *Journal of Hazardous Material*, 152, 38-396.

Defrance L., Jaffrin M. Y., (1999a), “Comparison between filtrations at fixed transmembrane pressure and fixed permeate flux application to a membrane bioreactor used for wastewater treatment”, *Journal of Membrane Science*, 152, 203-210.

Del Re B., Sgorbati B., Miglioli M., Palenzona D., (2000), “Adhesion, autoaggregation and hydrophobicity of 13 strains of *Bifidobacterium longum*”, *Letters in Applied Microbiology*, 31, 438–442.

Desai J. D., Ramakrishna C., (1998), “Microbial degradation of cyanides and its commercial application”, *Journal of Science and Industrial Research*, 57, 441-453.

Diawara C. K., (2008), “Nanofiltration Process Efficiency in Water Desalination”, *Separation and Purification Reviews*, 37, 302–324.

Drews A., Lee C. H., Kraume M., (2006), “Membrane fouling - a review on the role of EPS”, *Desalination*, 200, 1868.

Drews A., (2010), “Membrane fouling in membrane bioreactors—characterisation, contradictions, cause and cures”, *Journal of Membrane Science*, 363, 1-28.

Drews A., Vocks M., Bracklow U., Iversen V., Kraume M., (2008), "Does fouling in MBRs depend on SMP?", *Desalination*, 231, 141-149.

Du X., Zhang R., Gan Z., Bi J., (2010), "Treatment of high strength coking wastewater by supercritical water oxidation", *Fuel*, 99, 355–366.

Dubois M., Gilles K. A., Hamilton J. K., Rebers P. A., Smith F., (1956), "Colorimetric method for determination of sugars and related substances", *Analytical Chemistry*, 28 (3), 350-356.

Dyreborg S., Arvin E., (1995), "Inhibition of nitrification by creosote-contaminated water", *Water Research*, 29, 1603-1606.

Eriksson L., Alm B., (1991), "Study of Flocculation Mechanisms by Observing Effects of a Complexing Agent on Activated Sludge Properties", *Water Science Technology*, 24 (7), 21–28.

Fane A. G., Chang S., Chardon E., (2002), "Submerged hollow fibre membrane module-design options and operational considerations", *Desalination*, 146, 231-236.

Fang H. H. P., Shi X., (2005), "Pore fouling of microfiltration membranes by activated sludge", *Journal of Membrane Science*, 264, 161-166.

Fang H. Y., Chou M. S., Huang C. W., (1993), "Nitrification of ammonia–nitrogen in refinery wastewater", *Water Research*, 27, 1761–1765.

Feng Y. J., Li X. Y., (2003), "Electro-catalytic oxidation of phenol on several metal-oxide electrodes in aqueous solution", *Water Research*, 37, 2399–2407.

Ferry J. D., (1936), "Ultrafilter membranes and ultra filtration", *Chemical Reviews*, 18, 373–455.

Flemming H. C., (2000), "Membrane technology in water and wastewater treatment", 140. Hillis P., (Ed.), Royal Society of Chemistry. European Desalination Society, Great Britain.

Fóti G., Gandini D., Comninellis C., Perret C., Haenni W., (1999), "Oxidation of Organics by Intermediates of Water Discharge on IrO₂ and Synthetic Diamond Anodes", *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2 (5), 228-230.

Frost and Sullivan, 2003. European Membrane Bioreactor Market, Market research.

Fuchs W., Braun R., Theiss M., (2005), "Influence of various wastewater parameters on the fouling capacity during membrane filtration", *Proceedings of International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM)*, Seoul, Korea, 21-26 August.

Gallerani P., Drake D., (1998), "Wastewater management for the metal finishing industry in the 21st century", *Plating and Surface Finishing*, 80, 28–35.

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

Gattrell M., Kirk D. W., (1990), "The electrochemical oxidation of aqueous phenol at a glassy carbon electrode", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 68, 997-1003.

Geng Z., Hall E. R., Bérubé P. R., (2007), "Membrane fouling mechanisms of a membrane enhanced biological phosphorus removal process", *Journal of Membrane Science*, 296 (1–2), 93-101.

Ghose M.K., (2002), "Complete physico-chemical treatment for coke plants effluents", *Water Research*, 36, 1127-1134.

Ghose M. K., (1994), "Control of pollution by recycling and reuse of wastewater", *Journal of Environmental Protection*, 12, 884 - 887.

Ghose M. K., Roy, S., (1996), "Status of water pollution due to coke oven effluent, a case study" *Journal of Public Health Engineering*, 3, 1–9.

Ghose M. K., Bhasa S. K., Jena A., (2006), "Sustainable technologies for coke plant effluent treatment: an Indian case study", *Indian Chemical Engineering*, 48, 278-287.

Glen T. D., Bruce E. R., Samer A., Gianni A., (2005), "Are membrane bioreactors ready for wide spread application?", *Environmental Science Technology*, 39, 385A–408A.

González G., Herrera G., García M. T., Peña M., (2001), "Biodegradation of phenol in a continuous process: comparative study of stirred tank and fluidised bed bioreactors", *Bioresource Technology*, 76, 245–251.

Grelier P., Rosenberger S., Tazi-Pain A., (2006) "Influence of sludge retention time on membrane bioreactor hydraulic performance", *International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM)*, Seoul, Korea.

Gupta S. K., Sharma R., (1996), "Biological oxidation of high strength nitrogenous wastewater", *Water Research*, 30, 593–600.

Gunder B., Krauth K., (1998), "Replacement of secondary clarification by membrane separation results with plate and hollow fibre modules", *Water Science and Technology*, 38, 383-93.

Han S. S., Bae T. H., Jang G. G., Mak T. M., (2005), "Influence of sludge retention time on membrane fouling and bioactivities in membrane bioreactor system", *Process Biochemistry*, 40, 2393-2400.

Hermia J., (1982), "Constant pressure blocking filtration laws—application to power-law non-Newtonian fluids", *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 60, 183–187.

Herrero C., Prádanos P., Calvo J. I., Tejerina F., Hernández A., (1997), "Flux decline in protein microfiltration: influence of operative parameters", *Journal of Colloid Interface Science*, 187, 344-351.

Higgins M. J., Novak J. T., (1997), "Characterization of Exocellular Protein and Its Role in Bioflocculation", *Journal of Environmental Engineering*, 123 (5), 479-485.

Hippen A., Rosenwinkel K. H., Baumgarten G., Seyfried C. F., (1997), "Aerobic de-ammonification: A new experience in the treatment of wastewater", *Water Science Technology*, 35, 111–119.

Hirata A., Nakamura Y., Tsuneda S., (2001), "Biological nitrogen removal from industrial wastewater discharged from metal recovery processes", *Water Science Technology*, 44 (2–3), 171–179.

Hlavacek M., Bouchet F., (1993), "Constant flowrate blocking laws and an example of their application to dead-end microfiltration of protein solutions" *Journal of Membrane Science*, 82, 285-295.

Ho C. C., Zydney A. L., (2000), "A combined pore blockage and cake filtration model for protein fouling during microfiltration", *Journal of Colloid Interface Science*, 232, 389-399.

Hoorn A., (1992), "Biological wastewater treatment plant at an integrated coke oven plant", *Coke making international*. Band 4 Heft 2, 87–90, Heidelberg, Germany.

Huang M. H., Li Y. M., Gu G. W., (2010), "Chemical composition of organic matters in domestic wastewater", *Desalination*, 262, 36-42.

Huang X., Gui P., Qian Y., (2001), "Effect of sludge retention time on microbial behaviour in a submerged membrane bioreactor process", *Biochemistry*, 36, 1001-1006.

Hwang B. K., Lee W. N., Park P. K., Lee C. H., Chang I. S., (2007), "Effect of membrane fouling reducer on cake structure and membrane permeability in membrane bioreactor", *Journal of Membrane Science*, 288 (1–2), 149-156.

İnce M., Engin G., (2012), “Termofilik püskürtme çevrimli membran biyoreaktörlerde EPS tür ve konsantrasyonlarının membran kirlenmesi üzerindeki etkisinin incelenmesi”, ÇAYDAG 110Y134 Nolu TÜBİTAK Projesi, Gebze, Kocaeli.

İnce E., İnce M., Yüksel E., Kantoğlu Ö., Ergun E., (2019), Kömür Koklaştırma Atık Suyunun Gama Işınlaması Ve Anoksik-Oksik Membran Biyoreaktör (A₂-O MBR) Hibrit Sistemi İle Arıtımı”, ÇAYDAG 115Y609 Nolu TÜBİTAK Projesi, Gebze, Kocaeli.

İnce M., Yildiz F., Engin G., Onkal S.N., Keskinler B., (2008), “Respirometric kinetic parameter calculations of a batch jet loop bioreactor treating leachate and oxygen uptake rate estimation by DTM”, Journal of Hazardous Materials, 153, 991-998.

İtonaga T., Kimura K., Watanabe Y., (2004), “Influence of suspension viscosity and colloidal particles on permeability of membrane used in membrane bioreactor (MBR)”, Water Science and Technology, 50, 301-9.

Jainae K., Sanuwong K., Nuangjamnong J., Sukpirom N., Unob F., (2010), “Extraction and recovery of precious metal ions in wastewater by polystyrene-coated magnetic particles functionalized with 2-(3-(2-aminoethylthio)propylthio)ethanamine”, Chemical Engineering Journal, 160 (2), 586-593.

Jang N., Ren X., Kim G., Ahn C., Cho J., Kim I. S., (2007), “Characteristics of soluble microbial products and extracellular polymeric substances in the membrane bioreactor for water reuse”, Desalination, 202, 90–98.

Jang N., Ren X., Choi K., Kim I. S., (2006), “Comparison of membrane biofouling in nitrification and denitrification for the membrane bioreactor (MBR)”, Water Science Technology, 53 (6), 43-49.

Jefferson B., Brookes A., Le Clech P., Judd S. J., (2004), “Methods for understanding organic fouling in MBRs”, Water Science and Technology, 49, 237-44.

Jeison D., Van Lier J. B., (2006), “Cake layer formation in anaerobic submerged membrane bioreactors (AnSMBR) for wastewater treatment”, Journal of Membrane Science, 284 (1), 227-236.

Jeong Y.-S., Chung J. S., (2006), “Biodegradation of thiocyanate in biofilm reactor using fluidized-carrier”, Process Biochemistry, 41, 701–707.

Ji L., Zhou J., (2006), “Influence of aeration on microbial polymers and membrane fouling in submerged membrane bioreactors”, Journal of Membrane Science, 276 (1–2), 168-177.

Jiang W., Zhang W., Li B., Duan J., Lv Y., Liu W., Ying W., (2011), “Combined fenton oxidation and biological activated carbon process for recycling of coking plant effluent”, *Journal of Hazardous Material*, 189, 308–314.

Jiang Z., Earl M. A., Zhang G. W., Yu C. X., Shepard D. M., (2005), “An examination of the number of required apertures for step-and-shoot IMRT”, *Physics in Medicine & Biology*, 50 (23).

Jiang T., Kennedy M. D., Van der Meer W. G., Vanrolleghem P. A., Schippers J. C., (2003), “The role of blocking and cake filtration in MBR fouling”, *Desalination*, 157, 335-343.

Jianlong W., Xiangchun Q., Libo W., Yi Q., Hegemann W., (2002), “Bioaugmentation as a tool to enhance the removal of refractory compound in coke plant wastewater”, *Process Biochemistry*, 38, 777–781.

Jin L., Ong S. L., Ng H. Y., (2010), “Comparison of fouling characteristics in different pore-sized submerged ceramic membrane bioreactors”, *Water Research*, 44, 5907-18.

Jin X., Li E., Lu S., Qiu Z., Sui Q., (2013), “Coking wastewater treatment for industrial reuse purpose: combining biological processes with ultrafiltration, nanofiltration and reverse osmosis”, *Journal of Environmental Science*, 25, 1565-1574.

Jin Y., Lee W., Lee C., Chang I., Huang X., Swaminathan T., (2006), “Effect of DO concentration on biofilm structure and membrane filterability in submerged membrane bioreactor”, *Water Research*, 40 (15), 2829-2836.

Jimenez J., Vedrenne F., Denis C., Motter A., Deleris S., Steyer J.-P., Rivero J. A. C., (2013), “A statistical comparison of protein and carbohydrate characterisation methodology applied on sewage sludge samples”, *Water Research*, 47, 1751-1762.

Jorand F., (1995), “Chemical and structural (2D) linkage between bacteria within activated sludge flocs”, *Water Research*, 29, 1639–1647.

Johir M. A. H., Vigneswaran S., Sathasivan A., Kandasamy J., Chang C. Y., (2012), “Effect of organic loading rate on organic matter and foulant characteristics in membrane bio-reactor”, *Bioresource Technology*, 113,154-160.

Jorgensen E. S., (1979), “Industrial Wastewater Management, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam- Oxford-New York.

Judd S., Jefferson B., (2003), “Membranes for industrial wastewater recovery and reuse, Elsevier, Oxford.

Judd S., (2005), “Fouling control in submerged membrane bioreactors”, *Water Science and Technology*, 51, 27-34.

Judd S. (2006), "The MBR Book Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment", Elsevier.

Kang Y. W., Hwang K. Y., (2000), "Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process", *Water Research*, 34, 2786–2790.

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 (5), 1192-1197.

Karageorgos P., Coz A., Charalabaki M., Kalogerakis N., Xekoulotakis N. P., Mantzavinos D., (2006), "Ozonation of weathered olive millwastewaters", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 81, 1570–1576.

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

Ke O., Junxin L., (2009), "Effect of sludge retention time on sludge characteristics and membrane fouling of membrane bioreactor", *Journal of Environmental Sciences*, 21 (10), 1329-1335.

Kim S-J., Katayama Y., (2000), "Effect of growth conditions on thiocyanate degradation and emission of carbonyl sulfide by *Thiobacillus thioparus* THI115", *Water Reserach*, 34, 2887-2894.

Kim S.-S., Kim H.-J., (2003), "Impact and threshold concentration of toxic materials in the stripped gas liquor on nitrification", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 20, 1103-1110.

Kim Y. M., Park D., Jeon C. O., Lee D. S., Park J. M., (2008a), "Effect of HRT on the biological pre-denitrification process for the simultaneous removal of toxic pollutants from cokes wastewater", *Bioresource Technology*, 99, 8824–8832.

Kim Y. M., Park D., Lee D. S., Jung K., Park J. M., (2009), "Sudden failure of biological nitrogen and carbon removal in the full-scale pre-denitrification process treating cokes wastewater", *Bioresource Technology*, 100, 4340–4347.

Kim Y. M., Park D., Lee D. S., Park J. M., (2007), "Instability of biological nitrogen removal in a cokes wastewater treatment facility during summer", *Journal of Hazardous Material*, 141, 27–32.

Kim Y. M., Park D., Lee D. S., Park J. M., (2008b), "Inhibitory effects of toxic compounds on nitrification process for cokes wastewater treatment", *Journal of Hazardous Materials*, 152 (3), 915 – 921.

Kimura K., Yamato N., Yamamura H., Watanabe A., (2005), “Membrane fouling in pilot-scale membrane bioreactors (MBRs) treating municipal wastewater”, *Environmental Science Technology*, 39, 6293.

Koştuniewicz A.B., Field R.W., (1996), “Process factors during removal of oil-in-water emulsions with cross-flow microfiltration”, *Desalination*, 105 (1–2), 79-89.

Körbahti B. K., Tanyolaç A., (2003), “Modeling of a continuous electrochemical tubular reactor for phenol removal”, *Chemical Engineering Communications*, 190 (5), 749-762.

Korzenowski C., Minhalma M., Bernardes A. M., Ferreira J. Z., Pinho M. N., (2011), “Nanofiltration for the treatment of coke plant ammoniacal wastewaters”, *Separation and Purification Technology*, 76 (3), 303-307.

Koyuncu I., Lüttge A., Wiesner M. R., (2008), “Interferometric observations and kinetic modeling of the chemical cleaning of humic materials deposited on membranes”, *Journal of Membrane Science*, 313, 127-34.

Krauth K., Staab K. F., (1993), “Pressurized bioreactor with membrane filtration for wastewater treatment”, *Water Research*, 27, 405-411.

Krieg A., Saxena K., (1987), “Cyanide poisoning from metal cleaning solutions”, *Annals of Emergency Medicine*, 6 (5), 582-584.

Kritzer P., Dinjus E., (2001), “An assessment of supercritical water oxidation (SCWO): Existing problems, possible solutions and new reactor concepts”, *Chemical Engineering Journal*, 83, 207–214.

Kumar M. S., Vaidya A. N., Shivaraman N., Bal, A. S., (2003), “Performance evaluation of a full-scale coke oven wastewater treatment plant in an integrated steel plant”, *Indian Journal of Environmental Health*, 45, 29 - 38.

Kusch P., Stottmeister U., Liu Y. J., Wiessner A., Kastner M., Muller R. A., (2010), “Batch methanogenic fermentation experiments of wastewater from a brown coal low-temperature coke plant”, *Journal of Environmental Science*, 22 (2), 192–197.

Lai P., Zhao H., Ye Z., Ni J., (2008), “Assessing the effectiveness of treating coking effluents using anaerobic and aerobic biofilms”, *Process Biochemistry*, 43, 229–237.

Lai P., Zhao H., Zeng M., Ni J., (2009), “Study on treatment of coking wastewater by biofilm reactors combined with zero-valent iron process”, *Journal of Hazardous Material*, 162, 1423–1429.

Lai P., Zhao H. Z., Wang C., Ni J., (2007), “Advanced treatment of coking wastewater by coagulation and zero-valent iron processes”, *Journal of Hazardous Material*, 147, 232–239.

Laspidou C. S., Rittmann B. E., (2002), “A unified theory for extracellular polymeric substances, soluble microbial products, and active and inert biomass”, *Water Reserch*, 36, 2711–2720.

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

Le-Clech P., Jefferson B., Chang I. S., Judd S. J., (2003), “Critical flux determination by the fluxstep method in a submerged membrane bioreactor”, *Journal of Membrane Science*, 227, 81-93.

Le-Clech P., Jefferson B., Judd S. J., (2005), “A comparison of submerged and side-stream tubular membrane bioreactor configurations”, *Desalination*, 173, 113-22.

Lee B., Lee M., (2005), “Decomposition of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) by gamma irradiation”, *Environmental Science and Technology*, 39, 9278 - 9285.

Lee Y., Cho J., Seo Y., Lee J. W., Ahn K.-H., (2002), “Modelling of submerged membrane bioreactor process for wastewater treatment”, *Desalination*, 146, 451-457.

Lee M. W., Park J. M., (1998), “Biological nitrogen removal from coke plant wastewater with external carbon addition”, *Water Environment Research*, 70 (5), 1090 – 1095.

Lee W., Kang S., Shin H., (2003), “Sludge characteristics and their contribution to microfiltration in submerged membrane bioreactors”, *Journal of Membrane Science*, 216, 217-227.

Li H., Fane A. G., Coster H. G. L., Vigneswaran S., (1998), “Direct observation of particle deposition on the membrane surface during crossflow microfiltration”, *Journal of Membrane Science*, 149, 83-97.

Li H., Han H., Du M., Wang W., (2011), “Removal of phenols, thiocyanate and ammonium from coal gasification wastewater using moving bed biofilm reactor”, *Bioresource Technology*, 102, 4667–4673.

Li X. Y., Cui Y. H., Feng Y. J., Xie Z. M., Gu J. D., (2005), “Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes”, *Water Research*, 39 (10), 1972–1981.

Li A. J., Li X. Y., (2009), "Selective Sludge Discharge as the Determining Factor in SBR Aerobic Granulation: Numerical Modeling and Experimental Verification," *Water Research*, 43, 3387–3396.

Li S., Kim Y., Phuntsho S., Chekli L., Shon H. K., Leiknes T., Ghaffour N., (2017), "Methane production in an anaerobic osmotic membrane bioreactor using forward osmosis: effect of reverse salt flux", *Bioresource Technology*, 239, 285-293.

Li X. Z., Zhao Q. L., (2001), "Efficiency of biological treatment affected by high strength of ammonium-nitrogen in leachate and chemical precipitation of ammonium-nitrogen as pretreatment", *Chemosphere*, 44, 37–43.

Li Y. M., Gu G. W., Zhao J. F., Yu H. Q., Qiu Y. L., Peng Y. Z., (2003), "Treatment of coke - plant wastewater by biofilm systems for removal of organic compounds and nitrogen", *Chemosphere*, 52, 997 - 1005.

Liao B. Q., Allen D. G., Droppo I. G., Leppard G. G., Liss S. N., (2001), "Surface properties of activated sludge and their role in bioflocculation and settleability", *Water Research*, 35, 339–350.

Liao P. H., Mavrinic D., Koch F. A., (2003), "Release of phosphorus from biological nutrient removal sludges: A study of sludge pretreatment methods to optimize phosphorus release for subsequent recovery purposes", *Journal of Environmental Engineering & Science*, 2, 369-381.

Lim A. L., Bai R., (2003), "Membrane fouling and cleaning in microfiltration of activated sludge wastewater", *Journal of Membrane Science*, 216, 279-290.

Lim B. R., Hu H. Y., Fujie K., (2003), "Biological degradation and chemical oxidation characteristics of coke-oven wastewater", *Water, Air Soil Pollution*, 146, 23–33.

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

Lin H., Liao B. Q., Chen J., Gao W., Wang L., Wang F., Lu X., (2011), "New insights into membrane fouling in a submerged anaerobic membrane bioreactor based on characterization of cake sludge and bulk sludge", *Bioresource Technology*, 102 (3), 2373-2379.

Lipp P., Kreißel K., Meuler S., Bischof 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 (1-3), 102-107.

Liu H., Fang H. H. P., (2002), "Extraction of extracellular polymeric substances (EPS) of sludges", *Journal of Biotechnology* 95, 249-256.

Liu R., Huang X., Sun Y. F., Qian Y., (2003), "Hydrodynamic effect on sludge accumulation over membrane surfaces in a submerged membrane bioreactor", *Process Biochemistry*, 39, 157.

Liu R., Huang X., Xi J. Y., Qian Y., (2005), "Microbial behavior in a membrane bioreactor with complete sludge retention" *Process Biochemistry*, 40, 3165–3170.

Liu Y., Tay J., (2002), "The essential role of hydrodynamic shear force in the formation of biofilm and granular sludge", *Water Research*, 36 (7), 1653-1665.

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

Lubello C., Caffaz S., Mangini L., Santianni D., Caretti C., (2007), "MBR pilot plant for textile wastewater treatment and reuse", *Water Science Technology*, 55, 115–124.

Lyko S., Al-Halbouni D., Wintgens T., Janot A., Hollender J., Dott W., Melin T., (2007), "Polymeric compounds in activated sludge supernatant – characterisation and retention mechanisms at a full-scale municipal membrane bioreactor", *Water Research*, 41, 3894–902.

Lyko S., Wintgens T., Al-Halbouni D., Baumgarten S., Tacke D., Drensla K., Janot A., Dott W., Pinnekamp J., Melin T., (2008), "Long-term monitoring of a full-scale municipal membrane bioreactor – characterisation of foulants and operational performance", *Journal of Membrane Science*, 317, 78–87.

Ma B. C., Lee Y. N., Park J. S., Lee C. H., Lee S. H., Chang I. S., (2006), "Correlation between dissolved oxygen concentration microbial community and membrane permeability in a membrane bioreactor", *Process Biochemistry*, 41, 1165-1172.

Mao W., Ma H., Wang B., (2010), "Performance of batch vacuum distillation process with promoters on coke-plant wastewater treatment", *Chemical Engineering Journal*, 160, 232–238.

Maranon E., Vazquez I., Rodriguez J., Castrillon L., Fernandez Y., Lopez H., (2008a), "Treatment of coke wastewater in a sequential batch reactor (SBR) at pilot plant scale", *Bioresource Technology*, 99 (10), 4192–4198.

Maranon E., Vazquez I., Rodriguez J., Castrillon L., Fernandez Y., (2008b), "Coke wastewater treatment by a three-step activated sludge system", *Water Air Soil Pollution*, 192, 155–164.

Marr R. Koucar M., (1993), "Recovery of ammonia from industrial wastewater", *International Chemical Engineering*, 33 (3), 416.

Marrone P. A., Hodes M., Smith K. A., Tester J. W., (2004), "Salt precipitation and scale control in supercritical water oxidation-part B: commercial/full-scale applications", *Journal of Supercritic Fluids*, 29, 289–312.

Marrot B., Barrios-Martinez A., Moulin P., Roche N., (2004), "Industrial wastewater treatment in a membrane bioreactor: a review", *Environmental Progress*, 23, 59–68.

Marvan I. J., Craig F., Sutton P. M., (1992), "Treatability Evaluation of coking plant effluent", *International Biodeterioration & Biodegradation*, 30, 313–329.

Mason T. J., (1990), "Chemistry with Ultrasound", Published for the Society of Chemical Industry, Elsevier, Amsterdam, Netherlands.

Massé A., Sperandio M., Cabassud C., (2006), "Comparison of sludge characteristics and performance of a submerged membrane bioreactor and an activated sludge process at high solids retention time", *Water Research*, 40, 2405–15.

Matsumoto K., Kawahara M., Ohya H., (1988), "Cross-flow filtration of yeast by microporous ceramic membrane with backwashing", *Journal of Fermentation Technology*, 66, 199-205.

McAdam E. J., Judd S. J., Cartmell E., Jefferson B., (2007), "Influence of substrate on fouling in anoxic immersed membrane bioreactors", *Water Research*, 41 (17), 3859-3867.

McSwain B. S., Irvine R. L., Wilderer P. A., (2004), "The influence of settling time on the formation of aerobic granules" *Water Science Technology*, 50 (10), 195–202.

McSwain B. S., Irvine R. L., Hausner M., Wilderer P. A., (2005), "Composition and Distribution of Extracellular Polymeric Substances in Aerobic Flocs and Granular Sludge", *Applied and Environmental Microbiology*, 71 (2), 1051-1057.

Miyoshi T., Tsuyuhara T., Ogyu R., Kimura K., Watanabe Y., (2009), "Seasonal variation in membrane fouling in membrane bioreactors (MBRs) treating municipal wastewater", *Water Research*, 43, 5109-5118.

Morgan J. W., Forster C. F., Evison L., (1990), "A comparative study of the nature of biopolymers extracted from anaerobic and activated sludges", *Water Research*, 24, 743–750.

Morgan-Sagastume F., Allen D. G., (2005), "Activated sludge deflocculation under temperature upshifts from 30 to 45 °C", *Water Research*, 39 (6), 1061-1074.

Melcer H., Nutt S. G., (1985), "The application of pre-denitrification nitrification technology for trace contaminant control", *Water Science and Technology*, 17, 399–408.

Meng F., Shi B., Yang F., Zhang H., (2007a), "Effect of hydraulic retention time on membrane fouling and biomass characteristics in submerged membrane bioreactors", *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 30, 359–67.

Meng F., Yang F., (2007b), "Fouling mechanisms of deflocculated sludge, normal sludge and bulking sludge in membrane bioreactor", *Journal of Membrane Science*, 305, 48–56.

Meng F., Zhang H., Yang F., Li Y., Xiao J., Zhang X., (2006), "Effect of filamentous bacteria on membrane fouling in submerged membrane bioreactor", *Journal of Membrane Science*, 272(1–2), 161–168.

Min B., Kim J. R., Oh S., Regan J. M., Logan, B. E., (2005), "Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells", *Water Research*, 39 (20), 4961–4968.

Minhalma M., De Pinho, M. N., (2004), "Integration of nanofiltration/steam stripping for the treatment of coke plant ammoniacal wastewaters", *Journal of Membrane Science*, 242, 87–95.

Minhalma M., de Pinho, M. N., (2002), "Development of nanofiltration/steam stripping sequence for coke plant wastewater treatment", *Desalination*, 149, 95–100.

Moletta R., Escoffier Y., Ehlinger F., Coudert J.-P., Leyris J.-P., (1994), "On-line automatic control system for monitoring an anaerobic fluidized-bed reactor: response to organic overload", *Water Science and Technology*, 30 (12), 11–20.

Mollah M. Y. A., Morkovsky P., Gomes J. A. G., Kesmez M., Parga J., Cocke D. L., (2004), "Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation", *Journal of Hazardous Material*, 114 (1–3), 199–210.

Mollah M. Y. A., Schennach R., Parga J. R., Cocke D. L., (2001), "Electro coagulation (EC)—Science and applications", *Journal of Hazardous Material*, 84 (1), 29–41.

Moussavi G., Khosravi R., (2010), "Removal of cyanide from wastewater by adsorption onto pistachio hull wastes: Parametric experiments, kinetics and equilibrium analysis", *Journal of Hazardous Material*, 183, 724–730.

Mulder M. H. V. (1995), "Membrane separations technology: principles and applications. Noble, R. D., Stern, S.A., (Eds.) Elsevier, Netherlands, 74.

Musale D. A., Kulkarni S. S., (1998), "Effect of membrane-solute interactions on ultrafiltration performance", *Polymer Reviews*, 38, 615–36.

Na C., Zhang Y., Quan X., Chen S., Liu W., Zhang Y., (2017), "Evaluation of the detoxification efficiencies of coking wastewater treated by combined anaerobic-anoxic-oxic (A²O) and advanced oxidation process", *Journal of Hazardous Materials*, 338, 186-193.

Nagaoka H., Akoh H., (2008), "Decomposition of EPS on the membrane surface and its influence on the fouling mechanism in MBRs", *Desalination*, 231 (1–3), 150-155.

Nataraj S., Schomäcker R., Kraume M., Mishra I. M., Drews A., (2008), "Analyses of polysaccharide fouling mechanisms during crossflow membrane filtration", *Journal of Membrane Science*, 308 (1–2), 152-161.

Neufeld R., Greenfield J., Rieder B., (1986), "Temperature, cyanide and phenolic nitrification inhibition", *Water Research*, 20, 633–642.

Ng H. Y., Hermanowicz S. W., (2005), "Specific Resistance to Filtration of Biomass from Membrane Bioreactor Reactor and Activated Sludge: Effects of Exocellular Polymeric Substances and Dispersed Microorganisms", *Water Environment Research*, 77 (2), 187-192.

Ng H.Y., Tan T. W., Ong S. L., (2006), "Membrane fouling of submerged membrane bioreactors: impact of mean cell residence time and the contributing factors", *Environmental Science Technology*, 40, 2706-2713.

Ning P., Bart H.-J., Jiang Y., de Haan A., Tien C., (2005), "Treatment of organic pollutants in coke plant wastewater by the method of ultrasonic irradiation, catalytic oxidation and activated sludge", *Separation & Purification Technology*, 41, 133, 139.

Okouchi S., Nojima O., Arai T., (1992), "Cavitation induced degradation of phenol by ultrasound", *Water Science and Technology*, 26 (9-11), 2053–2056.

Oshima Y., Inaba K., Koda S., (2001), "Catalytic supercritical water oxidation of coke waste with manganese oxide", *Sekiyu Gakkaishi*, 44 (6), 343–350.

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.

Overmann J., Pfennig N., (1992), "Continuous chemotrophic growth and respiration of Chromatiaceae species at low oxygen concentrations", *Archives of Microbiology*, 158, 59–67.

Özyonar F., (2012), "Elektrokimyasal Yöntemlerle Kömür Koklaştırma Endüstrisi (Kok Tesisleri) Atıksularının Arıtılabilirliğinin Araştırılması", *Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi*.

Pak D., Chang W., (1997), "Oxidation of aqueous cyanide solution using hydrogen peroxide in the presence of heterogeneous catalyst", *Environmental Technology*, 18, 557.

Pal P., Kumar R., (2014), "Treatment of Coke wastewater: a critical review for developing sustainable management strategies", *Separation and Purification Reviews*, 43, 89–123.

Palacio L., Ho C. C., Prádanos P., Hernández A., Zydney A. L., (2003), "Fouling with protein mixtures in microfiltration: BSA-lysozyme and BSA-pepsin", *Journal of Membrane Science*, 222 (1–2), 41–51.

Pandey R. A., Parhad N. M., Kumaran P., (1991), "Biological treatment of low temperature carbonization wastewater by activated sludge process—a case study", *Water Research*, 25, 1555–1564.

Panizza M., Cerisola G., (2005), "Application of diamond electrodes to electrochemical processes", *Electrochimica Acta*, 51 (2), 191–199.

Papadimitriou C. A., Dabou X., Samaras P., Sakellariopoulos G. P., (2006), "Coke oven wastewater treatment by two activated sludge systems", *Global NEST J.*, 8 (1), 16–22.

Park D., Kim Y. M., Lee D. S., Park J. M., (2008a), "Chemical treatment for treating cyanides-containing effluent from biological cokes wastewater treatment processes", *Chemical Engineering Journal*, 143, 141–146.

Park D., Lee D. S., Kim Y. M., Park J. M., (2008b), "Bioaugmentation of cyanide-degrading microorganisms in a full-scale cokes wastewater treatment facility", *Bioresour. Technology*, 99, 2092–2096.

Patterson J. W., (1985), "Industrial Wastewater Treatment Technology", Butterworth publishers, Stoneham, MA, 53–393.

Peeters J. M. M., Noom J. P., Mulder M. H. V., Strathmann H., (1998), "Retention measurements of nanofiltration membranes with electrolyte solutions", *Journal of Membrane Science*, 145, 199–209.

Prasad K., (2010), "Downstream Process Technology: a new horizon in biotechnology", Eastern Economy Edition, Delhi, PHI Learning Private Limited.

Qin J. J., Wai M. N., Tao G. H., Kekre K. A., Seah H., (2007), "Membrane bioreactor study for reclamation of mixed sewage mostly from industrial sources", *Separation and Purification Technology*, 53, 296–300.

Rahman M. M., Al-Malack M. H., (2006), "Performance of a cross flow membrane bioreactor (CF-MBR) when treating refinery wastewater", *Desalination*, 191, 16–26.

Ramesh A., Lee D. J., Wang M. L., Hsu J. P., Juang R. S., Hwang K. J., Liu J. C., Tseng S. J., (2006), "Biofouling in Membrane Bioreactor", *Separation Science and Technology*, 41 (7), 1345-1370.

Raunkjaer K., Hvitved-Jacobsen T., Nielsen P. H., (1994), "Measurement of pools of protein, carbohydrate and lipid in domestic wastewater", *Water Research*, 28 (2), 251-262.

Rautenbach R., Albrecht R., (1989), "Membrane separation processes", 1st Edition, United States.

Reemtsma T., Zywicki B., Stueber M., Kloepper A., Jekel M., (2002), "Removal of sulfur organic polar micropollutants in a membrane bioreactor treating industrial wastewater", *Environmental Science and Technology*, 36, 1102–1106.

Reynolds T. D., Richards P., (1995), "Unit operations and processes in environmental engineering", (Second Edition). ISBN-13: 066-6668406358; ISBN-10: 0534948847.

Rezaei H., Ashtiani F. Z., Fouladitajar A., (2011), "Effects of operating parameters on fouling mechanism and membrane flux in cross-flow microfiltration of whey", *Desalination*, 274, 262-271.

Rhodes E. O., (1945). 'Chemistry of Coal Utilisation', vol. 11, p. 1310 (London:Chapman &Hall).

Richards D. J., Shieh W. K., (1989), "Anoxic oxic activated sludge treatment of cyanides and phenols", *Biotechnology and Bioengineering*, 33, 32–38.

Robinson A. H., (2005), *Landfill leachate treatment*, Wehrle Environmental, Witney, Oxfordshire, UK.

Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P. R., (2001), "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment Technologies with a proposed alternative", *Bioresource Technology*, 77, 247–255.

Rodgers J. D., Jedral W., Bunce N. I., (1999), "Electrochemical oxidation of chlorinated phenols", *Environmental Science and Technology*, 33 (9), 1453–1457.

Rong Q. I., Kun Y., Zhao-xiang Y., (2007), "Treatment of coke plant wastewater by SND fixed biofilm hybrid system", *Journal of Environmental Science*, 19 (2), 153-159.

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 of different European research groups”, *Journal of Membrane Science*, 263, 113-26.

Rosenberger S., Kraume M., (2003), “Filterability of activated sludge in membrane bioreactors”, *Desalination*, 151, 195–200.

Rosenberger S., Laabs C., Lesjean B., Gnirss R., Amy G., Jekel M., Schrotter J. C., (2006), “Impact of colloidal and soluble organic material on membrane performance in membrane bioreactors for municipal wastewater treatment”, *Water Research*, 40, 710–20.

Rouxhet P. G., Mozes N., (1990), “Physical Chemistry of the Interface between Attached Micro-Organisms and Their Support”, *Water Science and Technology*, 22 (1-2), 1–16.

Ryu H.-D., Cho Y.-O., Lee, S., (2009), “Effect of Ferrous Ion Coagulation on Biological Ammonium Nitrogen Removal in Treating Coke Wastewater”, *Environmental Engineering Science*, 26 (12).

Sabirova T. M., (2016), “Prospects for biotechnology in wastewater processing at coke plants”, *Coke and Chemistry*, 59, 111–116.

Sabirova T. M., Ryazantseva N. A., (2016), “Treatment of coke-plant wastewater at Bhilai Steel Plant”, *Coke and Chemistry*, 60, 326–331.

Sahariah B. P., Anandkumar J., Chakraborty S., (2016), “Treatment of coke oven wastewater in an anaerobic–anoxic–aerobic moving bed bioreactor system”, *Desalination and Water Treatment*, 57 (31), 14396-14402.

Sanin S. L., Sanin F. D., Bryers J. D., (2003), “Effect of starvation on the adhesive properties of xenobiotic degrading bacteria”, *Process Biochemistry*, 38, 909-14.

Sato T., Ishii Y., (1991), “Effect of activated-sludge properties on water flux of ultrafiltration membrane used for human excrement treatment”, *Water Science and Technology*, 23, 1601-1608.

Sax N. I., Lewis R. J., (1989) “Dangerous properties of industrial material”, 7th Edition, Van Nostrand Reinhold.

Schmidt J. E. E., Ahring B. K., (1994), “Extracellular polymers in granular sludge from different upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors”, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 42, 457–462.

Schrader G. A., Zwijnenburg A., Wesling M., (2005), “The effect of wwtp effluent zeta-potential on direct nanofiltration performance”, *Journal of Membrane Science*, 266, 80-93.

Scott K., (1995). *Handbook of Industrial Membranes*, 1st Edition, Elsevier Advanced Technology.

Şentürk E., İnce M., Yeşilçimen Akbaş M., (2013), “Nitro-aromatik ve nitro-heterosiklik organik kirleticilerin ultrases destekli anaerobik membran biyoreaktörde arıtımı” ÇAYDAG 110Y299 Nolu TÜBİTAK Projesi, Gebze, Kocaeli.

Sexsena S., Prasad M., Amritphale S. S., Chandra M., (2001), “Adsorption of cyanide from aqueous solutions at pyrophyllite surface”, *Separation and Purification Technology*, 24, 263–270.

Sharma N. K., Philip L., (2006), “Combined biological and photocatalytic treatment of real coke oven wastewater”, *Chemical Engineering Journal*, 295, 20-28.

Sharma A. K., Pezzaniti D., Myers B., Cook S., Tjandraatmadja G., Chacko P., Chavoshi S., Kemp D., Leonard R., Koth B., Walton A., (2016), “Water Sensitive Urban Design: An Investigation of Current Systems, Implementation Drivers, Community Perceptions and Potential to Supplement Urban Water Services”, *Water*, 8, 272.

Sharma B., Ahlert R. C., (1977), “Nitrification and nitrogen removal”, *Water Research*, 11, 879-925.

Shao G., Li J., Wang W., He Z., Li S., (2004), “Desulfurization and simultaneous treatment of coke-oven wastewater by pulsed corona discharge”, *Journal of Electrostatics*, 62, 1-13.

Shen J., He R., Han W., Sun X., Li J., Wang L., (2009), “Biological denitrification of high-nitrate wastewater in a modified anoxic/oxic-membrane bioreactor (A/O-MBR)”, *Journal of Hazardous Materials*, 172, 2–3, 595–600.

Shimizu Y., Okuno Y. I., Uryu K., Ohtsubo S., Watanabe A., (1996), “Filtration characteristics of hollow fiber microfiltration membranes used in membrane bioreactor for domestic wastewater treatment”, *Water Research*, 30, 2385-92.

Shin H., Kang S., (2003), “Characteristics and fates of soluble microbial products in ceramic membrane bioreactor at various sludge retention times”, *Water Research*, 37 (1), 121-127.

Smith R., (2006) “The MBR at Buxton wastewater plant, The Use and Practice of Membranes in Water and Wastewater in the UK”, Meeting of the Chartered Institution of Water and Environmental Management (CIWEM), Glasgow, 19–21 November.

Sombatsompop K., Visvanathan C., Aim B. R., (2006), "Evaluation of biofouling phenomenon in suspended and attached growth membrane bioreactor systems", *Desalination*, 201, 138–49.

Soto H., Nava F., Leal J., Jara J., (1995), "Regeneration of cyanide by ozone oxidation of thiocyanate in cyanidation tailings", *Minerals Engineering*, 8, 273–281.

Staib C., Lant P., (2007), "Thiocyanate degradation during activated sludge treatment of coke-ovens wastewater", *Biochemical Engineering Journal*, 34, 122–130.

Stafford D. A., Callely A. G., (1969), "The utilization of thiocyanate by a heterotrophic bacterium", *Journal of General Microbiology*, 55, 285-289.

Strathmann H., Ho W. S., Sirkar K. K., (1992), *Membrane Handbook* (Eds.), Van Nostrand Reinhold: New York.

Su Y. C., Huang C. P., Pan J. R., Lee H. C., (2007), "Characteristics of membrane fouling in submerged membrane bioreactor under sub-critical flux operation", 4th IWA International Membranes Conference, Harrogate.

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, 221–5.

Sun W., Qu Y., Yu Q., Ni J., (2008), "Adsorption of organic pollutants from coking and papermaking wastewaters by bottom ash", *Journal of Hazardous Materials*, 154 (1–3), 595-601.

Takeshi S., Yasuhiko I., (1991), "Effects of Activated Sludge Properties on Water Flux of Ultrafiltration Membrane Used for Human Excrement Treatment", *Water Science and Technology*, 23 (7-9), 1601–1608.

Tamer E., Amin M. A., Ossama E. T., Bo M., Benoit G., (2006), "Biological treatment of industrial wastes in a photobioreactor". *Water Science and Technology*, 53 (11), 117–125.

Tan T. W., Ng H. Y., Ong S. L., (2008), "Effect of mean cell residence time on the performance and microbial diversity of pre-denitrification submerged membrane bioreactors", *Chemosphere*, 70, 387-396.

Tansel B., Sager J., Garland J., Xu S., Levine L., Bisbee P., (2006), "Deposition of extracellular polymeric substances (EPS) and microtopographical changes on membrane surfaces during intermittent filtration conditions", *Journal of Membrane Science*, 285, 225-31.

Tardieu 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, 131-40.

Tay J. H., Pan S. T. L., Tay, Ivanov, V., Liu Y., (2003a), “ The Effect of Organic Loading Rate on the Aerobic Granulation: The Development of Shear Force Theory,” *Water Science and Technology*, 47, 235–240.

Tay J. H., Liu Q. S., Liu Y. (2001a.) “Microscopic Observation of Aerobic in Sequential Aerobic Sludge Reactor,” *Journal of Applied Microbiology* 91, 168–175.

Tinggang L., Renbi B., Junxin L., (2008), “Distribution and composition of extracellular polymeric substances in membrane-aerated biofilm”, *Journal of Biotechnology*, 135, 52–57.

TOBB, (2016), TÜRKİYE DEMİR VE DEMİRDİŞİ METALLER MECLİSİ RAPORU, ISBN: 978-605-137-634-9

Torres R. A., Torres W., Peringer P., Pulgarin C. (2003), “Electrochemical degradation of p-substituted phenols of industrial interest on Ptelectrodes.: Attempt of a structure reactivity relationship assessment”, *Chemosphere*, 50, 97–104.

Trussell R. S., Merlo R. P., Hermanowicz S. W., Jenkins D., (2006), “The effect of organic loading on process performance and membrane fouling in a submerged membrane bioreactor treating municipal wastewater”, *Water Research*, 40, 2675-2683.

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.

Türkiye Teknoloji Geliştirme Vakfı, (2012), “İskenderun Körfezi’nde Endüstriyel Simbiyoz Projesi ve Türkiye’de Demir-Çelik Sektörü Atıklarının Ekonomiye Kazandırılması”, TTGV, Şubat.

Urbain V., Block J. C., Manem A., (1993), “Bioflocculation in activated sludge: an analytical approach”, *Water Research*, 27, 829-838.

Vázquez I., Rodríguez J., Marañón E., Castrillón L., Alvarez M., (2007), “Removal of residual phenols from coke wastewater by adsorption”, *Journal of Hazardous Material*, 147, 395–400.

Vázquez I., Rodríguez J., Marañón E., Castrillón L., Fernandez Y., (2006a), “Simultaneous removal of phenol, ammonium and thiocyanate from coke wastewater by aerobic biodegradation”, *Journal of Hazardous Materials*, 137, 1773–1780.

Vázquez I., Rodríguez J., Marañón E., Castrillón L., Fernández Y., (2006b), “Study of aerobic biodegradation of coke wastewater in a two and three-step activated sludge process”, *Journal of Hazardous Materials*, 137, 1681–1688.

Van den Broeck R., (2011), “Activated sludge mixed liquor characteristics versus membrane fouling in MBRs”, *Doctoral Thesis*, KU Leuven.

Van den Broeck G., Choi A., Darwiche A., (2012), “Lifted relax, compensate and then recover: From approximate to exact lifted probabilistic inference”, 131 – 141, *Conference on Uncertainty in Artificial Intelligence (UAI)*, Catalina Island, California, USA.

Velasco C., Ouammou M., Calvo J. I., Hernández A., (2003), “Protein fouling in microfiltration: deposition mechanism as a function of pressure for different pH”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 266 (1), 148-152.

Veriansyah B., Park T. J., Lim J. S., Lee, Y. W., (2005), “Supercritical water oxidation of wastewater from LCD manufacturing process: Kinetic and formation of chromium oxide nanoparticles”, *The Journal of Supercritical Fluids*, 34, 51–61.

Visvanathan C., Ben Aim R., Parameshwaran K., (2000), “Membrane separation bioreactors for wastewater treatment”. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 30, 1–48.

Visvanathan C., Choudhary M. K., Montalbo M. T., Jegatheesan V., (2007), “Landfill leachate treatment using thermophilic membrane bioreactor”, *Desalination*, 204, 8-16.

Walker W., Bob M. M., (2001), “Stability of particle flocs upon addition of natural organic matter under quiescent conditions”, *Water Research*, 35 (4), 875-882.

Wang C., Yediler A., Lienert D., Wang Z., Kettrup A., (2003), “Ozonation of an azo dye C.I. Remazol Black 5 and toxicological assessment of its oxidation products”, *Chemosphere*, 52, 1225–1232.

Wang W., Han H., Yuan M., Li H., Fang F., Wang K., (2011), “Treatment of coal gasification wastewater by a two-continuous UASB system with step-feed for COD and phenols removal”, *Bioresource Technology*, 102 (9), 5454–5460.

Wang Z., Wu Z., (2009), “A review of membrane fouling in MBRs: Characteristics and role of sludge cake formed on membrane surfaces”, *Separation Science and Technology*, 44, 3571-96.

Wang W., Han H. J., Yuan M., Li H. Q., (2010), “Enhanced anaerobic biodegradability of real coal gasification wastewater with methanol addition”, *Journal of Environmental Science*, 22, 1868-1874.

Wang J. F., Wang X., Zhao Z. G., Li J. W., (2008), "Organics and Nitrogen Removal and Sludge Stability in Aerobic Granular Sludge Membrane Bioreactor", *Applied Microbiology and Biotechnology*, 79, 679.

Wang Z., Xu X., Gong Z., Yang F., (2012), "Removal of COD, phenols and ammonium from Lurgi coal gasification wastewater using A²O-MBR system", *Journal of Hazardous Material*, 15, 235-236.

Wen Y. B., (1989), *Microorganism physiology*, Higher Education Publisher, Beijing.

Wilén B. M., Jin B., Lant P., (2003), "The influence of key chemical constituents in activated sludge on surface and flocculating properties", *Water Research*, 37, 2127-2139.

Wilén B.-M., Balmér P., (1999), "The effect of dissolved oxygen concentration on the structure, size and size distribution of activated sludge flocs", *Water Research*, 33, 391-400.

Wilf M., Alt S., (2000), "Application of low fouling membrane elements for reclamation of municipal wastewater", *Desalination*, 132, 11-19.

Wilson G. J., Khodadoust A. P., Suidan M. T., Brenner R. C., Acheson C. M., (1998), "Anaerobic/aerobic biodegradation of pentachlorophenol using GAC fluidized bed reactors: optimization of the empty bed contact time", *Water Science and Technology*, 38 (7), 9-17.

Wu Z., Wang Z., Zhou Z., Yu G., Gu G., (2007), "Sludge rheological and physiological characteristics in a pilot-scale submerged membrane bioreactor", *Desalination*, 212 (1-3), 152-164.

Xie B., Gu J. D., Lu J., (2010), "Surface properties of bacteria from activated sludge in relation to bioflocculation", *Journal of Environmental Sciences*, 22 (12), 1840-1845.

Xie R. J., Gomez M. J., Xing Y. J., (2007), "Field investigation of advanced oxidation of secondary effluent from municipal wastewater treatment plant", *Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 42, 2047-2057.

Xing C. H., Wu W. Z., Qian Y., Tardieu E., (2003), "Excess sludge production in membrane bioreactors: a theoretical investigation", *Journal of Environmental Engineering, ASCE*, 129, 291-297.

Xiu-Fen L., Yan-Jun L., He L., Zhao-Zhe H., Guo-Cheng D., Jian C., (2008), "Correlation between extracellular polymeric substances and aerobic biogranulation in membrane bioreactor", *Separation and Purification Technology*, 59, 26-33.

Yamagishi T., Leite J., Ueda S., Yamaguchi F., Suwa Y., (2001), "Simultaneous removal of phenol and ammonia by an activated sludge process with crossflow filtration", *Water Research*, 35, 3089-3096.

Yamamoto K., Win K. M., (1991), "Tannery Wastewater Treatment Using a Sequencing Batch Membrane Reactor", *Water Science and Technology*, 23 (7-9), 1639-1648.

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, 911-9.

Yan X., Li L., Liu J., (2014), "Characteristics of greenhouse gas emission in three full-scale wastewater treatment processes", *Journal of Environmental Science*, 26, 256-263.

Yang M., Sun Y., Xu A. H., Lu X. Y., Du H. Z., Sun C. L., Li C., (2007), "Catalytic wet air oxidation of coke-plant wastewater on ruthenium-based eggshell catalysts in a bubbling bed reactor", *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 79 (1), 66-70.

Yang S., Yang F. L., Fu Z. M., Lei R. B., (2009), "Comparison between a moving bed membrane bioreactor and a conventional membrane bioreactor on organic carbon and nitrogen removal", *Bioresource Technology*, 100 (8), 2369-2374.

Yang W. B., Cicek N., Ilg J., (2006), "State of the art of membrane bioreactors: worldwide research and commercial applications in north America", *Journal of Membrane Science*, 270, 201-211.

Yeom I. T., Lee K. R., Choi Y. G., Kim H. S., Lee Y., (2004), "Avaluation of a membrane bioreactors system coupled with sludge pretreatment for aerobic sludge digestion", *Proceedings of Wastewater Environment-Membrane Thecnology Conference*, Seoul, Korea.

Yıldız E., (1999), "Çapraz akış mikrofiltrasyon sistemli püskürtme çevrimli (jet loop) reaktörlerde biyolojik arıtım", (Doktora Tezi), Atatürk Üniversitesi, Erzurum.

Yin N., Yang G., Zhong Z., Xing W., (2011), "Separation of ammonium salts from coking wastewater with nanofiltration combined with diafiltration", *Desalination*, 268, 233-237.

Young C. A., Jordan T. S., (1995), "Cyanide remediation: current and past Technologies", in: *Proceedings of the 10th Annual Conference on Hazardous Waste Research*, 104-129.

Yu H., Zhao S., Wang G., (2005b), “A differentiable Shepp–Logan phantom and its applications in exact cone-beam CT”, *Physics in Medicine & Biology*, 50, 23.

Yun Y.-S., Lee M. W., Park J. M., Lee C.-I., Huh J.-S., Chun H.-D., (1998), “Reclamation of wastewater from a steel making plant using an air lift submerged biofilm reactor”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 73, 162 - 168.

Zartarian F., Mustin C., Villemin G., Ait-Ettager T., Thill A., Bottero J. Y., Mallet J. L., Snidaro D., (1997), “Three-dimensional modeling of an activated sludge floc”, *Langmuir*, 13, 35-40.

Zhang B. M., Tay J. H., Qian Y., Gu X. S., (1997), “Comparison between anaerobic-anoxic-oxic and anoxic-oxic systems for coke plant wastewater treatment”, *Journal of Environmental Engineering*, 123, 876 - 883.

Zhang F. J., (1989), “Study on the coke plant wastewater treatment by a A/O system in a two-stage upflow packing bed”, *Water Supply and Drainage in China*, 5 (2), 8-11.

Zhang, F.J., (1996), “The effects of carbon source on biological denitrifying performance”, *Water Supply and Discharge*, 22 (7), 26-28.

Zhang C. Y., Ding Y., Yuan L. M., Zhang Y. Q., Xi D. L., (2007), “Characteristics of membrane fouling in an anaerobic-(anoxic/oxic)-MBR process”, *Journal of China University of Mining and Technology*, 17 (3), 387-392.

Zhang M., Tay J. H., Qian Y., Gu X. S., (1998), “Coke plant wastewater treatment by fixed biofilm system for COD and NH₃-N removal”, *Water Research*, 32, 591–527.

Zhang M. H., Zhao Q. L., Bai X., Ye Z. F., (2010a), “Adsorption of organic pollutants from coking wastewater by activated coke”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 362, 140-146.

Zhang S., Yang F., Liu Y., Zhang X., Yamada Y., Furukawa K., (2006), “Performance of a metallic membrane bioreactor treating simulated distillery wastewater at temperatures of 30 to 45°C”, *Desalination*, 194, 146-155.

Zhang T. Ding L., Ren H., Xiong X., (2009), “Ammonium nitrogen removal from coking wastewater by chemical precipitation recycle technology”, *Water Research*, 43, 5209–5215.

Zhang W., Chen G., Sun W., Li J., (2010b), “Effect of membrane structural characteristics on mass transfer in a membrane absorption process”, *Separation Science and Technology*, 45, 1216-27.

Zhang C.-H., Hu B., Su S.-N., Ma Y., Zhong L.-L., (2008), “Influence on MLSS,SVI,and Effluent Quality by adding LLMO in Aeration Tank of Activated Sludge”, Journal of Dalian Nationalities University, 05.

Zhang W., Liu W., Lv Y., Li B., Ying W., (2010c), “Enhanced carbon adsorption treatment for removing cyanide from coking plant effluent”, Journal of Hazardous Materials, 184, 135-140.

Zhang T., Ke S. Z., Liu Y., Fang H. P., (2005), “Microbial characteristics of a methanogenic phenol-degrading sludge”, Water Science and Technology, 52, 73-78.

Zhao W., Huang X., Lee D., (2009),. “Enhanced treatment of coke plant wastewater using anaerobic - anoxic - oxic membrane bioreactor system”, Separation and Purification Technology, 66, 279-286.

Zhao W.-T., Huang X., Lee D.-J., Wang X.-H., Shen Y.-X., (2009b), “Use of submerged anaerobic–anoxic–oxic membrane bioreactor to treat highly toxic coke wastewater with complete sludge retention”, Journal of Membrane Science, 330, 1–2, 57–64.

Zhao W. T., Shen Y. X., Xiao K., Huang X., (2010), “Fouling characteristics in a membrane bioreactor coupled with anaerobic–anoxic–oxic process for coke wastewater treatment”, Bioresource Technology, 101, 3876-3883.

Zheng S., Li W., (2009), “Effects of hydraulic loading and room temperature on performance of anaerobic/anoxic/aerobic system for ammonia-ridden and phenol-rich coking effluents”, Desalination, 247, 362-369.

Zhou P., Su C., Li B., Qian Y., (2006), “Treatment of High-Strength Pharmaceutical Wastewater and Removal of Antibiotics in Anaerobic and Aerobic Biological Treatment Processes”, Journal of Environmental Engineering, 132 (1).

Zhou C., Wang Z., Ontiveros-Valencia A., Long M., Xia S., Rittmann B. E., (2017), “Coupling of Pd nanoparticles and denitrifying biofilm promotes H₂-based nitrate removal with greater selectivity towards N₂”, Applied Catalysis B: Environmental, 206, 461-470.

Zhu X., Ni J., Lai P., (2009), “Advanced treatment of biologically retreated coking wastewater by electrochemical oxidation using boron-doped diamond electrodes”, Water research, 43, 4347–4355.

Zita A., Hermansson M., (1994), “Effect of ionic strength on bacterial adhesion and stability of flocs in a wastewater activated sludge system”, Applied and Environmental Microbiology, 60 (9), 3041-3048.

Zita A., Hermansson M., (1997), "Effects of bacterial cell surface structures and hydrophobicity on attachment to activated sludge flocs", *Applied and Environmental Microbiology*, 63, 1168-1170.

ÖZGEÇMİŞ

Handenur Yaşar, 1992 yılında Bozyazı’da doğmuş ve 2017 yılının Şubat ayında İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümünden mezun olmuştur. Ardından 2017 yılının Şubat ayında Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı’nda yüksek lisans yapmakta olup öğrenimi halen devam etmektedir. 2019 yılının nisan ayında Gebze Teknik Üniversitesine Araştırma Görevlisi olarak atanmış ve halen Gebze Teknik Üniversitesinde hizmet vermektedir.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Yasar H., İnce E., İnce M., Uslu Y. A., Kantoglu Ö., Ergun E., Kirkayak Ö., (2019), “Coal Coking Wastewater Treatment Performance of Ionizing Radiation and Anoxic-Oxic-MBR Hybrid System”, 1st IEECC Uluslararası Çevre Mühendisliği Kongresi, 49-50, Kocaeli, Türkiye, 10-12 Ekim.

Uslu Y. A., İnce M., Yaşar H., İnce E., (2019), Industrial Wastewater Treatment in A2O-MBR: Coal Coking Wastewater. 1st IEECC Uluslararası Çevre Mühendisliği Kongresi, Kocaeli, Türkiye, 10-12 Ekim..

İlkkaya İ., İnce E., İnce M., Uslu Y. A., Polat E., Yaşar H., (2017)., A2O-MBR’de Kömür Koklaştırma Atıksuyunun Arıtımı. 5. ULUSAL MEMBRAN TEKNOLOJİLERİ VE UYGULAMALARI SEMPOZYUMU, İstanbul, Türkiye, 21-23 Eylül.