



BATIK ANAEROBİK MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE TUZLULUK DEĞİŞİMİNİN MEMBRAN KİRLENMESİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Burçin YILDIZ^{1,*} , Özge HANAY² 

¹ Van Yüztüncü Yıl Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 65090, Van, Türkiye

² Fırat Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 23200, Elazığ, Türkiye

ÖZET

Anaerobik membran biyoreaktörler (AnMBR), kirletici konsantrasyonu yüksek olan atıksuların arıtılması için etkili bir teknolojidir ancak membran kirlenmesi uygulamanın gelişmesini kısıtlayan temel faktördür. Bu çalışmada, sentetik olarak hazırlanan hafif tuzlu ve hafif alkali atıksuyun arıtılması sırasında meydana gelen membran kirlenmesinin incelenmesi amacıyla batık bir anaerobik membran biyoreaktör 59 gün boyunca işletilmiştir. Biyoreaktör, 3000 mg/L KOİ, 3000 mg/L SO₄²⁻ ve 10000 ile 20000 mg/L tuz konsantrasyonlarına sahip olan sentetik atıksu ile beslenmiştir. Tuz konsantrasyonunun artırılması kirlenmenin daha hızlı gerçekleşmesine sebep olmuş ve kek tabakası oluşumu, temel kirlenme mekanizması olarak belirlenmiştir. SMP ve EPS fraksiyonları içerisinde SMP_p, en büyük kısmı oluşturmuştur. Membran gözenekleri, daha çok organik kirlenmeye bağlı olarak tıkanmıştır. FTIR spektrumları, membran yüzeylerinde hidroksil fonksiyonel gruplarının, amid I grubunun ve EPS'nin selülozik lipid yapısıyla ilişkili grupların varlığını göstermiştir. Ayrıca *g-proteobacteria* grubuna ait bakterilerin, biyoreaktördeki baskın mikrobiyal türlerin önemli bir yüzdesini (%50) oluşturduğu tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Membran biyoreaktör, Membran kirlenmesi, Akı, Direnç, Organik kirlenme

INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF SALTING CHANGE ON MEMBRANE FOULING IN SUBMERGED ANAEROBIC MEMBRANE BIOREACTOR

ABSTRACT

Anaerobic membrane bioreactors (AnMBR) is an effective technology for the treatment wastewater of high pollutant concentration but membrane fouling is the main factor that limits the development of the application. In this study, a submerged anaerobic membrane bioreactor was operated for 59 days in order to investigate membrane fouling during the treatment of synthetically prepared slightly saline and slightly alkaline wastewater. The bioreactor was fed with synthetic wastewater with 3000 mg/L COD, 3000 mg/L SO₄²⁻ and salt concentrations of 10000 and 20000 mg/L. Increasing the salt concentration caused faster fouling and cake layer formation was determined as the basic fouling mechanism. Among the SMP and EPS fractions, SMP_p was the largest part. Membrane pores are mostly clogged due to organic fouling. FTIR spectra showed the presence of hydroxyl functional groups, amide I group and groups associated with cellulosic lipid structure of EPS on membrane surfaces. In addition, bacteria belonging to the *g-proteobacteria* group were found to constitute a significant percentage (50%) of the dominant microbial species in the bioreactor.

Keywords: Membrane bioreactor, Membrane fouling, Flux, Resistance, Organic fouling

1. GİRİŞ

Biyokütle alıkonması, anaerobik arıtımın en önemli yönlerinden biridir. Konvansiyonel yüksek hızlı anaerobik biyoreaktörlerin başarılı bir şekilde işletilebilmesi için kendi kendine agrega oluşumu (örn., granüler çamurlar) veya biyofilm oluşumu yoluyla hidrolik bekleme süresinin (HBS) ve hücre alıkonma süresinin birbirinden ayrılması gereklidir [1], [2]. Bununla birlikte, konvansiyonel anaerobik reaktörler, spesifik mikroorganizmaların eklenmesi ve tutulması yoluyla belirli bir metabolik kapasitenin sisteme eklenmesi için çok uygun değildir çünkü eklenen mikroorganizmalar çoğunlukla granülleri veya biyofilmleri tutamaz veya immobilize etmez ve granüler çamur veya biyofilm sistemlerden kaçmaktadır. Anaerobik membran biyoreaktörlerde, belirli bir metabolik kapasiteye sahip yeni eklenmiş bakteri türleri de dahil olmak üzere biyoreaktördeki tüm

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: burcinyildiz23@gmail.com

Geliş / Recieved: 01.04.2020 Kabul / Accepted: 08.07.2020 doi: 10.28948/ngmuh.712463

B. Yıldız, Ö. Hanay

mikroorganizmaların tamamen tutulması sağlanabilir. Ayrıca, membran biyoreaktörler (MBR) granülasyona veya biyofilm oluşumuna bağlı değildir böylece MBR'ler hücre süspansiyonları veya zayıf çökeltme özelliklerine sahip floklar ile de işletilebilir. Bu nedenle, MBR'lerin saf bir kültür veya bilinen bakteriyel türlerin bir kombinasyonu ile aşılması, biyokütle kaçıışı olmadan gerçekleştirilebilir. Aynı zamanda bu durum, çok düşük HBS değerlerinde bile spesifik bir metabolizma gerçekleştiren yavaş büyüyen mikroorganizmaların büyük bir popülasyonunun alınmasına bağlı olan biyolojik sistemler için özellikle ilgi çekicidir [3]. Bu avantajlarıyla birlikte MBR'nin, temel dezavantajı membran kirlenmesidir, bu da membran süzünü akılarının azalmasına ve dolayısıyla maliyetlerin artmasına ve MBR'lerin daha hızlı bir şekilde ticarileşmesinin engellenmesine neden olur [4]. Ayrıca, membran maliyeti son yıllarda önemli ölçüde azalmış olmasına rağmen, anaerobik membran biyoreaktörlerin (AnMBR'lar) tam ölçekte uygulanmasında halen önemli bir maliyet söz konusudur [5].

Tuzlu atıksular biyolojik arıtma için bir zorluk oluşturmaktadır. Nitekim, biyogaz üretimi ve organik madde giderimi bakımından AnMBR performansı, deniz mahsulleri işleme ve peynir üretiminden kaynaklanan atıksu gibi yüksek oranda tuzlu beslemelerin arıtımı söz konusu olduğunda azalmaktadır [6]. Tuzluluğun çamur üzerinde birçok etkisi vardır. Tuzlu su yoğunluğu tatlı sudan daha yüksektir, bu da daha yüksek kaldırma kuvvetleri sayesinde bozulmaya karşı daha fazla direnç sağlar. Yüksek tuz konsantrasyonları, hücre plazmolizine ve kanalizasyonda genellikle bulunan ozmotik basıncın artmasına bağlı olarak mikroorganizmaların ölümüne neden olur ve bu da parçacık boyutunda ve yoğunluğunda bir azalmaya neden olur. Ayrıca tuzluluk duyarlılığı, flokların mekanik bütünlüğünde ve yapısında önemli bir rol oynayan filamentli bakteri miktarını azaltır. Son olarak, protozoa eksikliği de çıkış suyu bulanıklığını artırabilir. Yani, yüksek tuzluluk, enzim inhibisyonu, hücre aktivitesinde düşüş ve anaerobik mikroorganizmalar için plazmoliz ile sonuçlanabilir, böylece anaerobik arıtım işlemini olumsuz yönde etkiler [7]. Ayrıca artan tuz konsantrasyonu, tuzluluk seçimine bağlı olarak mikrobiyal topluluğu değiştirir [8]. Mikroorganizmalar farklı optimum tuz konsantrasyonlarına sahip olduklarından, mikrobiyal topluluk yapısı, EPS (hücre dışı polimerik maddeler) ve SMP (çözünür mikrobiyal ürünler) üretimi ve membran biyokirlenmesi için çok önemlidir [9], [10]. Halotolerant (tuzluluğa toleranslı) veya halofilik mikroorganizmaların aklımasyonu ve ortama verilmesi, artan bir tuz ortamı için uygulanabilir stratejilerdir [8]. Klasik MBR sistemi, düşük tuzlu (<10 g/L NaCl) atıksuların verimli bir şekilde arıtılması için doğrudan kullanılabilir. Daha yüksek tuzluluklar için MBR sistemlerinde ön arıtım uygulanabilir.

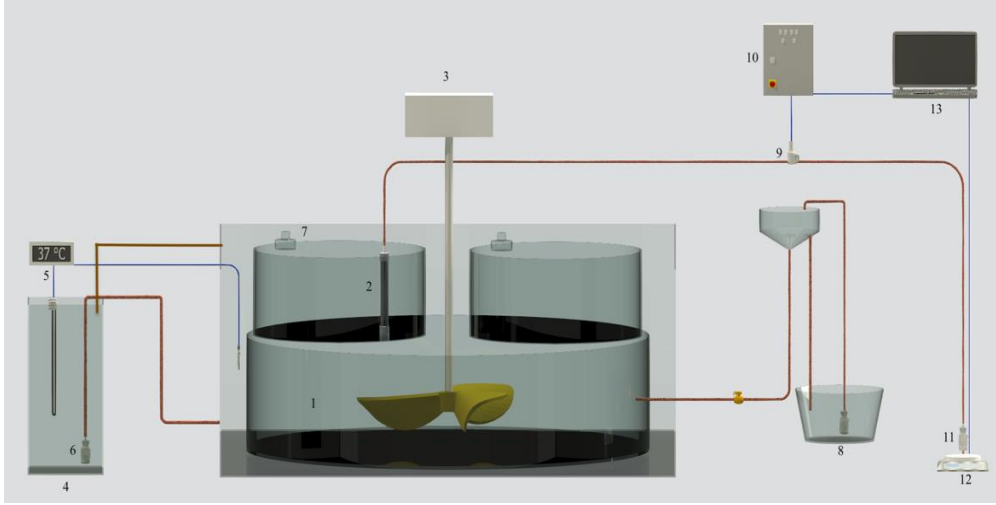
Bu çalışmada, hafif tuzlu ve alkali koşullarda işletilen batık bir anaerobik membran biyoreaktörde eş zamanlı sülfat ve organik madde giderimi esnasında tuzluluğun membran kirlenmesi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, Van Gölü'nden alınan çamurla aşılana ve belirli bir kimyasal oksijen ihtiyacı/sülfat (KO_1/SO_4^{2-}) oranında, hidrolik bekleme süresinde (HBS), organik yüklenme oranında (OLR) ve sülfat yüklenme oranında (SLR) işletilen reaktörde iki farklı tuzluluk oranının, membrandaki akı, transmembran basıncı ve membran direnci üzerine etkisi araştırılmıştır. Aynı zamanda membran kirlenmesinin değerlendirilmesi açısından membran modül yüzeyi bakteriyel analiz, PBD (partikül büyüklüğü dağılımı), FTIR (fourier dönüşümü kızılötesi), SEM (taramalı elektron mikroskobu) ve EDX (enerji dağılımlı x-ışını analizi) analizleri ile detaylıca incelenmiştir.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Anaerobik Membran Biyoreaktör

Çalışmada, 110Y043 no'lu TÜBİTAK desteğiyle yapılan laboratuvar ölçekli tam karışımli anaerobik batık MBR sistemi kullanılmıştır. Reaktörün şematik görünümü Şekil 1'de verilmiştir.

Reaktörde; besleme tankı, proses tankı, süzünü suyunu deşarj eden peristaltik pompa (Watson Marlow 320S), 2000 mL süzünü suyu depolama tankı, membran modülü (hollow fiber), transformator, sıcaklık göstergesi, manometreler, vanalar, PVC ve silikon bağlantı boruları bulunmaktadır. İki yönlü çalışan süzünü suyu pompaları, merkezi kontrol paneli ile yarı otomatik olarak kontrol edilmektedir. Sistem bir su ceketine sahiptir ve dikdörtgen şeklindeki su ceketinde silindirik şekilli anaerobik tank yer almaktadır. Reaktörün toplam sıvı hacmi 24,5 L'dir. Reaktörde tam karışımı sağlamak için pedallı karıştırıcı (Heidolph, RZR 2041) kullanılmıştır. Karıştırıcının hızı 0-150 rpm arasında deşerebilmekte ve deşerler dijital ekranda görülebilmektedir. Sistemde akı basıncı için manometre (Kellgr Drugmeststehing, PA-21-BA) kullanılmıştır. Manometre bir kontrol paneli vasıtasıyla kontrol edilmiş ve bu panel bilgisayar programıyla (DAQ factory run time) desteklenmiştir. Akı ölçümü için kullanılan terazi (AND, EK 3000i) bir bilgisayar programına (Rs multi ver. 1.10P) bağlanmış olup anlık akı ve basınç deşerimleri izlenmiştir. Çalışmada kullanılan membran modülleri, Zena Membranes'den temin edilen hollow fiber tipteki 0,1 µm por çapına sahip olan polipropilen membranlar ile hazırlanmıştır. Membranlar, işletim şartı deşeriminde yenisi ile deşeririlmiş ve temiz membran ile kirli membran numuneleri için membran yüzeyinde analizler gerçekleştirilmiştir.

BATIK ANAEROBİK MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE TUZLULUK DEĞİŞİMİNİN MEMBRAN KİRLENMESİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Şekil 1. Anaerobik batık membran biyoreaktör: 1) Tam karışım anaerobik reaktör, 2) Membran 3) Mekanik karıştırıcı, 4) Isıtma tankı, 5) Termostatlı ısıtıcı, 6) Dalgıç pompalar, 7) Gaz çıkışı, 8) Atıksu besleme tankı, 9) Basınç sensörleri, 10) Bilgisayar bağlantılı kumanda tablosu, 11) Peristaltik pompa, 12) Bilgisayar bağlantılı teraziler, 13) Bilgisayar

2.2. AnMBR İşletim Koşulları

AnMBR, Tablo 1’de bileşimi verilen sentetik olarak hazırlanan atıksu ile beslenmiştir. Karbon kaynağı olarak asetat ve etanol, sülfat kaynağı olarak Na_2SO_4 kullanılmıştır. Reaktör toplamda 409 gün boyunca işletilmiştir, bu süre içerisinde farklı karbon kaynaklarının, HBS’lerin, $\text{KOİ}/\text{SO}_4^{2-}$ oranlarının sistem üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada ise tuzluluk konsantrasyonu 310-340 günleri arasında 10 g/L iken son 29 günde yani 380-409. günlerde 20 g/L’ye çıkarılarak tuzluluğun membran kirlenmesi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Yani reaktör 409 gün boyunca işletilirken bu sürenin 59 günlük kısmında tuzluluğun etkisi, geri kalan kısmında ise HBS, $\text{KOİ}/\text{SO}_4^{2-}$ oranları gibi şartların etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada da 59 günlük sürede elde edilen sonuçlar sunulmuştur. Bu amaçla bu iki periyotta $\text{KOİ}/\text{SO}_4^{2-}$ ve etanol/asetat oranı 1 olarak ayarlanmış ve bu oranlara göre sentetik atıksuya ilave edilecek olan kimyasal miktarları belirlenmiştir. Biyoreaktördeki işletimde pH yaklaşık 9,5 civarında tutulmuş ve sıcaklık 37 °C olarak ayarlanmıştır. Reaktör 1/3 oranında aşı (zenginleştirme sonrası DSMZ)/sentetik atıksu karışımıyla beslenmiştir. Reaktör işletiminde HBS, 10 gün olarak ayarlanmıştır. 59 gün boyunca çalıştırılan reaktör işletimine ait deneysel şartlar Tablo 2’de sunulmuştur. Başlangıç KOİ ve SO_4^{2-} konsantrasyonu ve HBS esas alınarak reaktör işletimindeki şartlar değiştirilmiştir.

Tablo 1. AnMBR beslemesi için kullanılan sentetik atıksuyun bileşimi

Bileşen	Konsantrasyon (1000 mL için)
NaCl	10-20 g
Na_2HPO_4	0,2 g
KCl	0,2 g
NH_4Cl	1,0 g
Metal solüsyonu	10 mL
Resazurin	0,5 mg
NaHCO_3	15 g
Na_2CO_3	10 g
Maya ekstraktı	1,5 g
Vitamin solüsyonu	10 mL
$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1 g

B. Yıldız, Ö. Hanay

Tablo 2. AnMBR işletiminde uygulanan şartlar

Periyot	Gün	KOI (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	NaCl (mg/L)	HBS (gün)
1	0-30	3000	3000	10 000	10
2	31-59	3000	3000	20 000	10

2.3. Membran Kirlenme Karakterizasyonu

Hazırlanan modüllerde sabit transmembran basıncı koşullarında deiyonize su vakumlanarak, deiyonize suyun süzöntü akısı ve dinamik viskozitesi dikkate alınarak temiz su membran dirençleri (R_m) belirlenmiş ve hesaplamada aşağıdaki Denklem (1) kullanılmıştır [11].

$$J = \frac{TMP}{\eta \cdot R_m} \quad (1)$$

Burada;

J : Membrandan geçen süzöntü akısı (L/m².sa),

TMP : Transmembran basıncı (Pa),

η : Dinamik viskozite (Pa.s)

R_m : Membran direnci (1/m)'dir.

Membran modülünde temiz su membran dirençleri belirlendikten sonra modül, daha önceden hazır hale getirilmiş olan biyoreaktöre yerleştirilmiştir. Membran biyoreaktörde sabit TMP'de filtrasyonun başlangıç aşamasında hızlı bir akı azalmasının oluşacağı beklenir. Membran kirlenme potansiyelini değerlendirmek için sabit basınçta sürekli akı ölçümü izlenmiş ve detaylı hidrolik bir analiz yapılarak Darcy kanununa dayalı olan toplam membran direnci Denklem (2)'ye göre tespit edilmiştir.

$$J = \frac{TMP}{\eta \cdot R_t} \quad (2)$$

Kirlenen membran modülleri sistem içerisinde alınarak oluşan kek tabakası sıyrılmış ve deiyonize su kullanılarak akı ve viskozite belirlenmiştir. Spesifik kek direnci dışındaki direnç (R_m+R_p) Denklem (3)'e göre hesaplanmıştır.

$$J = \frac{TMP}{\eta \cdot (R_m+R_p)} \quad (3)$$

Kek direnci dışındaki dirençten (R_m+R_p) temiz membran için ölçülen direnç (R_m) çıkarılarak por tıkanması ve yüzeyde adsorblanma sonucu oluşan kirlenme direnci (R_p) belirlenmiştir. Aşağıdaki Denklem (4) kullanılarak toplam direnç ve kek direnci dışındaki direncin farkı alınarak spesifik kek direnci hesaplanmıştır.

$$R_t = R_m + R_c + R_p = \frac{TMP}{\eta \cdot J} \quad (4)$$

Burada;

J : Süzöntü akısı (l/m².sa),

R_t : Toplam membran direnci (1/m),

η : Süzöntü suyunun dinamik viskozitesi (Pa.s),

R_m : Temiz membran direnci (1/m),

R_p : Gözenek tıkanması ve adsorbsiyondan kaynaklanan kek direnci dışındaki direnç (1/m),

R_c : Kek direncidir (1/m)

2.4. DGGE Analizi

Çalışma süresince AnMBR reaktöründe mikrobiyal tür değişimini tespit etmek amacıyla PCR-DGGE (polimeraz zincir reaksiyonu-denatüre gradyan jel elektroforezi) analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla AnMBR'nin işletme süresi boyunca membran yüzeyinden numune alınarak -20 °C'de muhafaza edilerek biriktirilmiştir. Mikrobiyal analizler uygulanırken ilk olarak numunelerde mevcut olan mikroorganizmalara ait DNA, PowerSoil DNA İzolasyon Kiti kullanılarak ekstrakte edilmiş ve daha sonra izole edilen DNA'lara PCR işlemi (ilk denatürasyon, denatürasyon, bağlama, uzama ve son uzama işlemleri için sıcaklıklar sırasıyla 95, 94, 50, 72 ve 72 °C iken süreler sırasıyla 5, 0.5, 1, 2 ve 10 dakikadır) uygulanarak hedeflenen bölgenin çoğaltılması sağlanmıştır. Ardından elde edilen PCR ürünlerine DGGE işlemi uygulanarak her bir mikroorganizmaya ait DNA'nın gradyan jel içerisinde ayrılması sağlanmıştır. Jel içerisinde ayrılan DNA'lar jelden ekstrakte edilerek PCR işlemi ile tekrar çoğaltılmış ve

BATIK ANAEROBİK MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE TUZLULUK DEĞİŞİMİNİN MEMBRAN KİRLENMESİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ

DNA dizileme işlemine gönderilmiştir. Dizi analizi sonuçları BLAST programı kullanılarak gen bankasındaki [12] benzerlik yüzdeleri, organizma sınıfları ve referansları belirlenmiştir.

2.5. Analitik Metotlar

SMP analizleri için, karışık sıvı 10 dakika süreyle 4000 rpm'de santrifüjlenmiş ve daha sonra süpernatant gözenek boyutu 0.45 µm olan bir membrandan süzümüştür. Süzüntü, protein ve karbonhidrat olarak SMP ölçümü için kullanılmıştır. Karbonhidrat ve protein ölçümleri için sırasıyla fenol-sülfürik asit ve Lowry yöntemleri kullanılmıştır [13], [14]. EPS ölçümü için, santrifüjleme işleminden kalan pelete distile su ve formaldehit ilave edilerek 4 °C'de bekletilmiştir. NaOH içerisinde bekletme ile kimyasal ekstraksiyon işlemi tamamlanmıştır ve bir kez daha santrifüj işlemi uygulanmıştır. Süpernatant, 0.45 µm gözenek boyutlu filtreden süzümüş ve EPS'deki protein ve karbonhidrat konsantrasyonları belirlenmiştir. Protein kalibrasyonunda standart protein çözeltisi olarak Bovin Serum Albumin (BSA) kullanılmıştır. Karbonhidrat analizinde ise standart çözeltiler glikoz kullanılarak hazırlanmıştır. Ölçümler, UV spektrofotometre kullanılarak protein için 660 nm, karbonhidrat için 490 nm dalga boyunda aynı koşullarda hazırlanan şahide karşı yapılmıştır. Çalışma süresince reaktör girişinden, sıvısından, çıkışından ve kirlenmiş membran yüzeyinden alınan örneklerde EPS ve SMP analizleri yapılmıştır.

Aynı KOİ/SO₄²⁻ oranında ve aynı HBS'de fakat farklı tuzluluk konsantrasyonlarında çalıştırılan SANMBR sisteminde her çalışma periyodu sonunda membran modülleri çıkarılarak, membran modülünün ortasından yaklaşık 1 cm olacak şekilde bir parça kesilmiş ve %2,5 paraformaldehit çözeltisinde bekletilmiştir. Kesilen membran örnekleri 0,1 mol/L'lik fosfat tampon çözeltisi ile pH 7,2'de ve +4 °C'de üç kez yıkanmıştır. Membran tabakası sıyrılmış ve sıyrılmamış örneklere ait görüntüler Taramalı Elektron Mikroskopu'nda (FEI-Quanta FEG 250) görüntülenmiştir. Ayrıca temiz membran ve kirlenmiş membran kek tabakasının inorganik bileşiminin belirlenmesi için Enerji Diffüz X-Ray analiz cihazı (FEI-Quanta FEG 250) kullanılarak elementel analizleri gerçekleştirilmiştir. Kirlenmiş membran modüllerinin üzerinde oluşan kek tabakası, bir sünger vasıtasıyla sıyrılmış ve kek tabakasının partikül boyutları ile reaktör sıvısının tane boyutu dağılımı, Mastersizer analizörü (Malvern Mastersizer 2000) kullanılarak lazer difraksiyon metodu ile hacimsel dağılımlara dayalı olarak belirlenmiştir. Temiz ve kirlenmiş membranların yüzey yapısında meydana gelen değişimlerin belirlenmesinde FTIR spektrofotometresi (Perkin Elmer-Spectrum 100) kullanılmıştır.

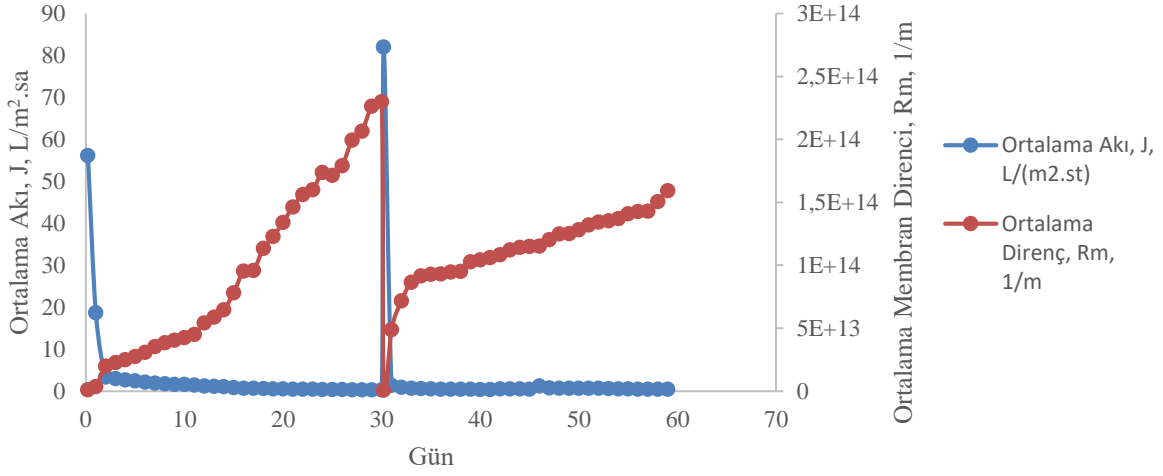
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Akı, TMP, Membran Direnci Değişimleri ve Kirlenme Oranları

Hazırlanan her bir membran modülü için temiz su membran akıları 1 saat süre ile alınmıştır. Uygun HBS'leri sağlayan transmembran basınçları uygulandığında; akılar her bir membran modülü için sırasıyla 54-59 l/m².sa ve 80-87 l/m².sa aralığında hemen hemen sabitlenmiştir ve temiz membran dirençlerinin ise sırasıyla 1,12.10¹²-1,35.10¹² 1/m ve 7,82.10¹¹-8,1.10¹¹ 1/m aralığında sabit olduğu belirlenmiştir.

Çalışma sırasında peristaltik pompalar istenilen HBS'leri sağlayacak olan devir/dak'larda çalıştırılarak membranda süzüntü akısı izlenmiştir. Şekil 2'de membranlarda zamana karşı kaydedilen süzüntü akıları ve ortalama membran dirençleri görülmektedir. Bu şekle göre başlangıç membran akı değerleri giderek azalmıştır. Bir süre daha çalıştırdıktan sonra membranlar yenisi ile değiştirilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi tüm membran modülleri için akı değerlerindeki azalma, modül reaktöre yerleştirildikten sonra çok hızlı bir şekilde meydana gelmiştir. Yani ilk anlarda çok ani akı düşüşü görülmüştür. Daha sonra işleme devam edildikçe akı azalması devam etmesine rağmen bu düşüş ilk günlerdeki gibi yüksek hızlı olmamıştır. Bu durum tüm membran modülleri için aynı şekilde gerçekleşmiştir. Bu da, filtrasyon sırasında, membran gözenek boyutundan daha küçük partiküllerin gözeneklerde birikmesi, gözenekleri bloke etmesi, daha büyük partiküllerin membran yüzeyinde birikmesi [15] ve ilave olarak, membran yapısının içinde tutulan veya membran yüzeyinde biriken kolloidlerin çözünmüş organik bileşikleri adsorbe edebilmesi [16] sebebiyledir.

B. Yıldız, Ö. Hanay



Şekil 2. Her iki periyoda ait membranlarda zamana karşı kaydedilen süzüntü akıları ve hesaplanan ortalama membran dirençleri

P1'in başlangıcında temiz membranın su akısı $56,196 \text{ l/m}^2\cdot\text{sa}$ iken bu değer ilk günde $18,708 \text{ l/m}^2\cdot\text{sa}$ 'e ikinci günde $3,896 \text{ l/m}^2\cdot\text{sa}$ 'e periyodun sonunda $0,329 \text{ l/m}^2\cdot\text{sa}$ 'a kadar düşmüştür. P2'de başlangıçta $82,055 \text{ l/m}^2\cdot\text{sa}$ olan akı değeri bir gün sonunda $1,416 \text{ l/m}^2\cdot\text{sa}$ 'e periyot sonunda $0,470 \text{ l/m}^2\cdot\text{sa}$ 'e düşmüştür.

SAnMBR sisteminin işletilmesi sürecinde, toplam kirlenme dirençleri membran modülündeki süzüntü akısının tam tersi yönünde artış göstermiştir. Membran akısında başlangıçta meydana gelen akı düşüşüne karşılık TMP'de ani artış gözlenmiştir. Hızlı TMP artışı, (1) işletme süresiyle birlikte kek tabakasına uygulanan bir sıkıştırmadan ve (2) kek tabakasının içinde hücre dışı polimerik maddelerin (EPS) içeriğinin artmasından kaynaklanan gözeneklilikteki bir azalma ile ilişkili olabilir [17], [18].

Beslemedeki partiküllerin boyutunun membran gözeneklerinin boyutuna oranı membrandaki kirlenmeyi en çok etkileyen parametrelerden biridir [15]. Gözenekler, gözenek çapından daha küçük partiküller tarafından daha hızlı bloke edilir. Çalışmamızda da membranlar sisteme yerleştirildikten sonra meydana gelen hızlı akı azalması dolayısıyla membran direnci artışı muhtemelen gözeneklerin küçük partiküller tarafından tıkanması ve sonuç olarak membran gözenek boyutunun azalması sebebiyledir. Sonrasında meydana gelen daha düşük değişim oranları ise kirleticilerin membran yüzeyindeki kek tabakasında birikmesi sebebiyledir.

Membran modülü için toplam kirlenme direnci içerisinde spesifik kek direnci (R_c), temiz membran direnci (R_m), gözenek tıkanması ve yüzeyde adsorplanma sonucu oluşan direnç (R_p) bulunmaktadır. Bu hesaplamaların yapılabilmesi için modül her değiştirildiğinde üzerinde bulunan kek tabakası dikkatli bir şekilde sıyrılmış ve sonrasında temiz su membran akıları 1 saat süreyle alınmış ve Denklem (4)'e göre hesaplamalar yapılmıştır. Sıyrılmış membranların dirençleri yani spesifik kek direnci dışındaki direnç ise her iki membran modülü için sırasıyla $2,6 \cdot 10^{12}$ - $2,7 \cdot 10^{12}$ ve $1,69 \cdot 10^{12}$ - $1,75 \cdot 10^{12}$ olarak hesaplanmıştır.

Denklem (4) dikkate alındığında membran modülleri için R_p değerleri sırasıyla, $1,47 \cdot 10^{12} \text{ 1/m}$ ve $9,14 \cdot 10^{11} \text{ 1/m}$ olarak hesap edilmiş ve R_c değerleri de sırasıyla $2,27 \cdot 10^{14} \text{ 1/m}$ ve $1,49 \cdot 10^{14} \text{ 1/m}$ şeklinde bulunmuştur.

Her iki periyot boyunca direnç artışları akı azalmasını doğrulayacak şekilde meydana gelmiştir. Kirlenme daha çok kek tabakası oluşumu sebebiyle gerçekleşmiştir ve kek dirençleri, por tıkanması sebebiyle oluşan dirençlerin 150 ile 165 katı olarak hesap edilmiştir.

P1'de sisteme aşı verilmesiyle birlikte organik madde olarak asetat ve etanol kullanılmıştır. Sisteme 3000 mg/L 'lik SO_4^{2-} konsantrasyonu uygulanmıştır. $\text{KOİ}/\text{SO}_4^{2-}$ oranı $3000/3000$ ve etanol/asetat: $1500/1500$ olacak şekilde ayarlanmıştır. Bu periyotta kirlenmenin çok fazla olması sülfatın yüksek konsantrasyonu sebebiyledir. Song vd. [19], yüksek sülfat konsantrasyonunun ($> 200 \text{ mg/L}$), yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörün işletimi sırasında, anaerobik çürütücülerden SMP ve EPS'nin ana bileşenleri olan karbonhidrat ve proteinin salınımını önemli ölçüde arttırdığını bildirmiştir. Hem SMP hem de EPS, aerobik veya anaerobik MBR sistemlerinde gözenek tıkanıklığında ve membran yüzeyinde kek tabakasının oluşumunda önemli bir rol oynar.

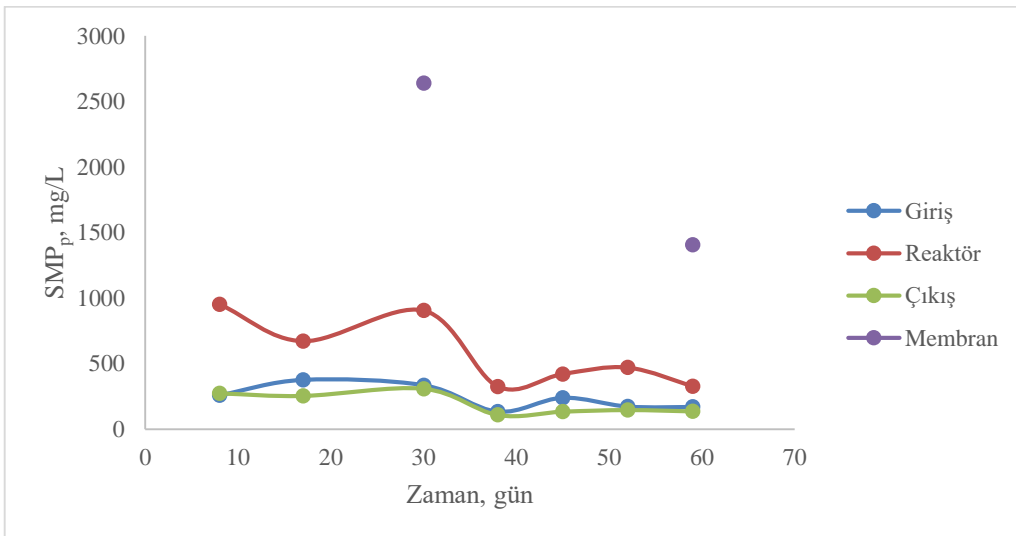
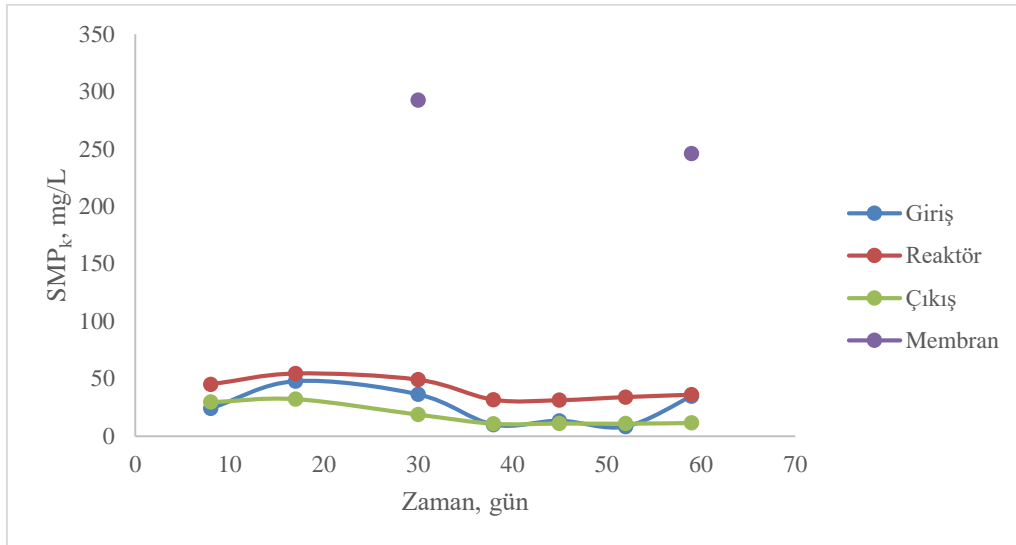
İkinci periyotta yani P2'de artan tuzluluğun membran kirlenmesi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu periyotta membran değişimi yapılarak işletmeye devam edilmiş $\text{KOİ}/\text{SO}_4^{2-}$: $3000/3000$, etanol/asetat: $1500/1500$ olarak seçilmiş ve NaCl : 20 g/L olarak uygulanmıştır. Tuz konsantrasyonunun artması diğer periyotlardaki gibi akının hızla azalmasına neden olmuştur. Fakat toplam membran direnci daha hızlı ve daha fazla artış göstermiştir. Bu da membran gözeneklerinde inorganik maddelerin birikmesi ve membran yüzeyindeki kek tabakasında EPS ve SMP konsantrasyonlarının artmasıyla açıklanabilir. Ayrıca inorganik moleküller, sadece gözenekleri bloke edecek kadar büyük olmasa da hücre dışı polimerlerin fonksiyonel gruplarıyla bağlanabilir, böylece inorganik moleküllerin boyutunu artırabilir ve gözenekleri bloke edebilir [20]. Tuz stresinin membran kirliliğini

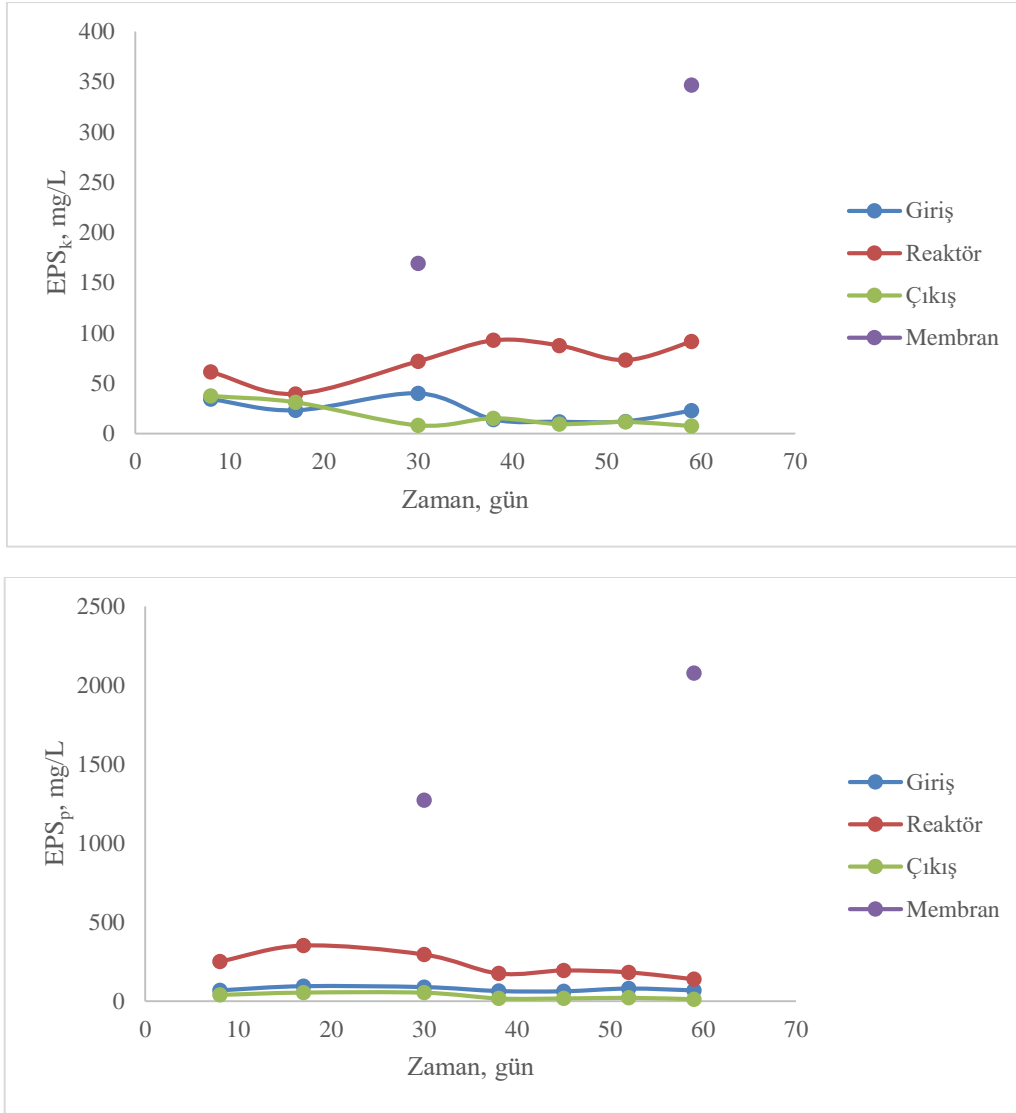
BATIK ANAEROBİK MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE TUZLULUK DEĞİŞİMİNİN MEMBRAN KİRLENMESİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ

arttırdığına dair sonuçlar Temmerman vd. [21], tarafından yapılan çalışmada da bulunmuştur. Yüksek tuzluluk veya yüksek iyonik kuvvetler, elektrostatik çift katmanlı itici kuvvetleri azaltır, böylece kirletici kek katmanındaki partiküller arası mesafe azalır. Bu durum, daha yoğun bir şekilde meydana gelmiş olan kirlenme tabakasının oluşumuna katkıda bulunur ve biyolojik bir süspansiyonun daha yüksek iyonik kuvvetinde süzüntü akışına karşı direnci artırır [22]. P2'yi şartların aynı olduğu sadece tuzluluğun 10 g/L olduğu P1'e kıyasarsak toplam kirlenme, por tıkanmasından kaynaklanan kirlenme ve kek oluşumundan kaynaklanan kirlenme yaklaşık 1,5 kat azalmıştır. Bir diğer yönden; flokların parçalanması, biyolojik arıtım süreci için şok yüklerin en önemli sonucudur [23]. Yüksek tuz konsantrasyonları bazı mikroorganizmaların yapısının bozulmasına neden olur ve flokülasyona yardımcı olan polimerleri ve EPS üretmelerini önler [24].

3.2. SMP ve EPS konsantrasyonlarındaki değişimler

Membran kirlenmesinin değerlendirilmesi amacıyla tüm deneysel periyotlarda belli aralıklarda giriş, reaktör, çıkış ve membran yüzeyinden alınan numunelerde SMP ve EPS konsantrasyon değerleri ölçülmüştür. Şekil 3'de, her iki periyot için SMP ve EPS fraksiyonları verilmiştir. Her iki parametre için reaktör çıkışında daha düşük konsantrasyonlar tespit edilmiştir. Bu durum membran modülünün ve kek tabakasının SMP ve EPS'yi tutabilen bir ortam sağladığını göstermektedir. Genel olarak EPS (EPS_k+EPS_p) (EPS'deki karbonhidrat+EPS'deki protein) değerleri SMP (SMP_k+SMP_p) (SMP'deki karbonhidrat+SMP'deki protein) değerlerinden daha düşük olarak belirlenmiştir. Ayrıca EPS ve SMP, karbonhidratlardan daha fazla miktarda proteine sahiptir, bu da önceki çalışmaların sonuçlarıyla uyum içindedir [25]-[27]. Ayrıca daha yavaş hidrolize olmaları sebebiyle de proteinlerin konsantrasyonu, karbonhidratlarından daha yüksektir [17]-[28].





Şekil 3. İki periyot için ölçülen SMP ve EPS fraksiyonları

Reaktörün işletildiği ilk 309 günün aksine tuzluluğun membran kirlenmesi üzerindeki etkisinin incelenmeye başlandığı P1'de organik madde olarak etanol ve asetat birlikte kullanılmaya başlanmıştır. İki elektron vericisinin kullanılması protein konsantrasyonunda değişikliğe sebep olmuştur fakat sistem iki organik maddeye alıştıktan sonra meydana gelen dalgalanma düzelmiştir. Proteinde meydana gelen bu değişiklik hücre lizis ürünlerinden (örneğin DNA, RNA, enzimler) kaynaklanmış olabilir. Kek tabakasında yapılan analizler de aşırı şekilde protein ve karbohidratın biriktiğini göstermiştir. Bu durumun bu periyotta uygulanan aşı sebebiyle meydana gelmiş olabileceği düşünülmüştür.

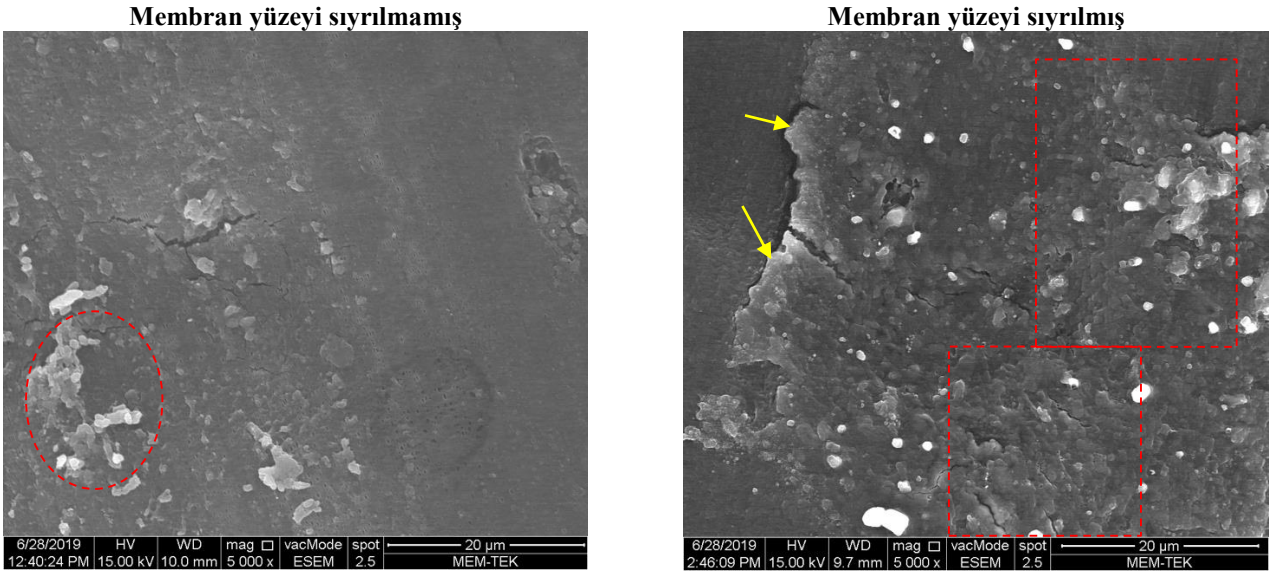
P2'de tuzluluğun arttırılması SMP_k'da bir değişiklik meydana getirmezken, SMP_p'de, EPS_k'da ve EPS_p'de dalgalanmalara neden olmuştur. Membran yüzeyindeki EPS konsantrasyonunun çok fazla şekilde arttığı SMP konsantrasyonunun ise çok değişmediği görülmüştür. Bu periyotta önceki başlıkta belirtildiği gibi kirlenmenin artması tuzluluk artışı sebebiyle özellikle EPS'nin artması nedeniyledir. Çözünabilir EPS'deki artış esas olarak plazmolizden ve hücre içi bileşenlerin salınmasından, organik maddelerin ve mikrobiyal olarak üretilen polimerlerin tamamlanmamış bozunmasıyla metabolize edilmemiş ürün ve ara ürünlerin birikmesinden kaynaklanmaktadır [29]. Bazen bazı mikroorganizmalar, toksik bileşiklere karşı kendini savunmak ve kendilerini korumak için polimerler üretirler. Bu aynı zamanda sodyum klorür konsantrasyonundaki artışa karşı, çözünür EPS'deki artışın bir nedeni olabilir. Yagalakshmi ve Joseph [24], yaptıkları çalışmada artan sodyum klorür şok yükleri ile bağlı EPS'de azalma ve çözünür EPS'de bir artış olduğunu, bağlı EPS'de meydana gelen azalmaların flok bozulmasına neden olduğunu bulmuşlardır.

BATIK ANAEROBİK MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE TUZLULUK DEĞİŞİMİNİN MEMBRAN KİRLENMESİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ

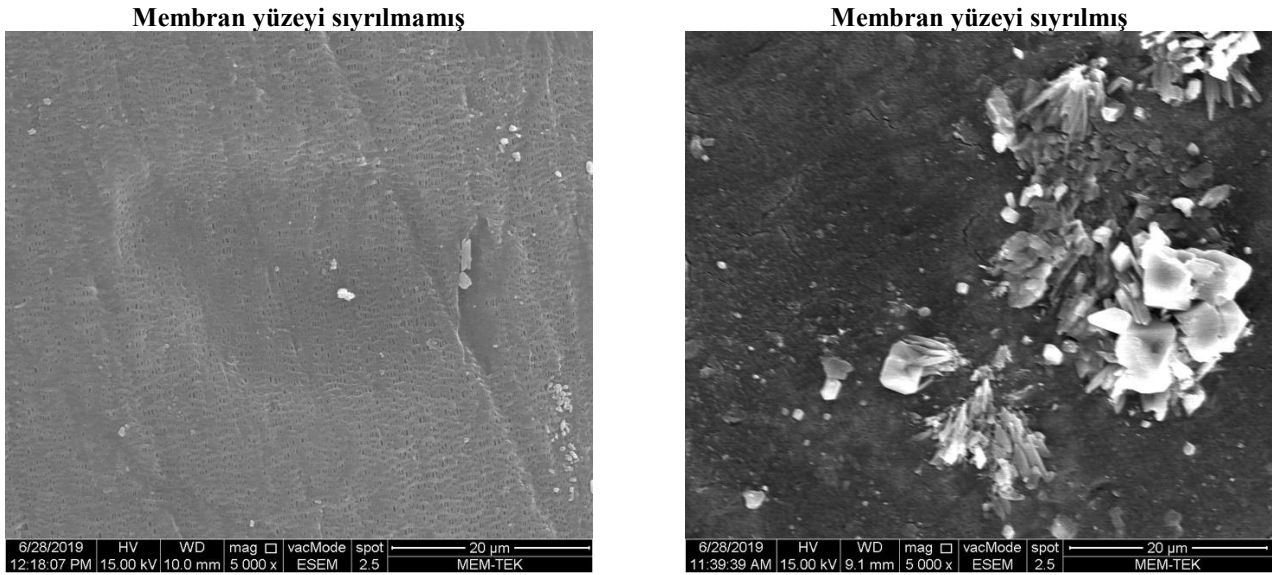
3.3. SEM, EDX, FTIR ve PBD Sonuçları

Reaktörden çıkarılan membranların yüzeyleri sıyrılmamış ve sıyrılmış olarak SEM görüntüleri, Şekil 4 ve 5’de ve EDX sonuçları, Şekil 6 ve 7’de gösterilmiştir.

P1’e ait SEM görüntüleri incelenecek olunursa; her iki yüzeyde de flok yapılarına benzer yapıların oluşumu gözlenmiştir (Şekil 4). Buna göre mikrobiyal bir kirlenmenin olduğu her iki yüzey için de tespit edilmiştir. Bu duruma paralel olarak EDX sonuçlarında da karbon yüzdesi %80 ve %85 olarak belirlenmiştir (Şekil 6). Şekil 5’de P2’ye ait SEM görüntülerinde sıyrılmamış kısımda her ne kadar kristalize yapıların mevcut olduğu düşünülse de EDX sonuçlarına bakıldığında farklı bir durum oluşmuştur. Karbon yüzdesi ağırlıkça %87 iken sıyrılmış kısımda bu oran %55’e düşmüştür. Aynı zamanda sıyrılmış yüzeydeki Na⁺ ve Cl⁻ iyonlarının mevcudiyeti membran gözeneklerinin bu iyonlarla tıkalı olabileceğini düşündürmüştür (Şekil 7).

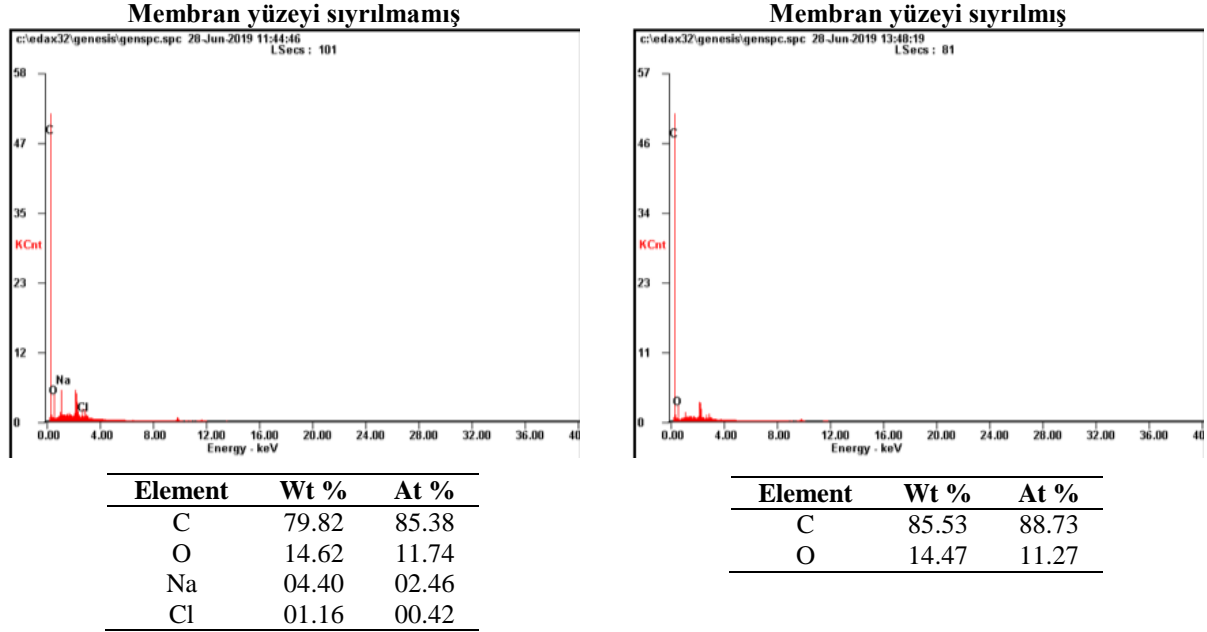


Şekil 4. P1’e ait membran SEM görüntüleri (kırmızı: flok benzeri yapılar, sarı: EPS benzeri yapılar)

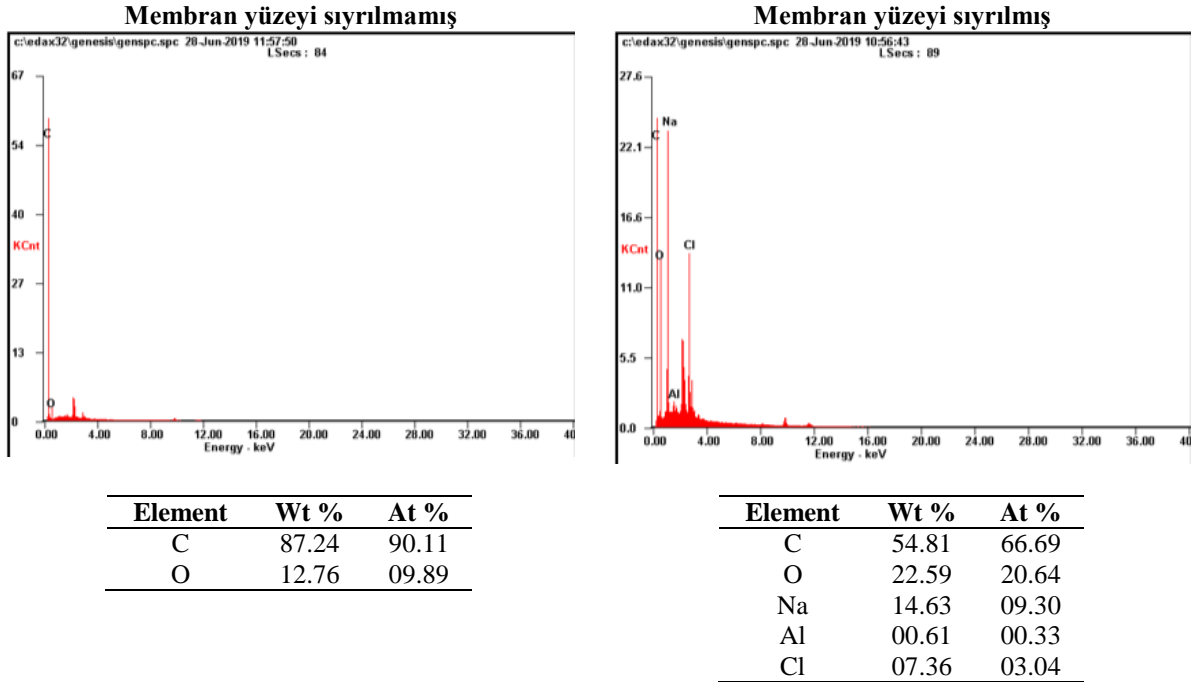


Şekil 5. P2’ye ait membran SEM görüntüleri

B. Yıldız, Ö. Hanay



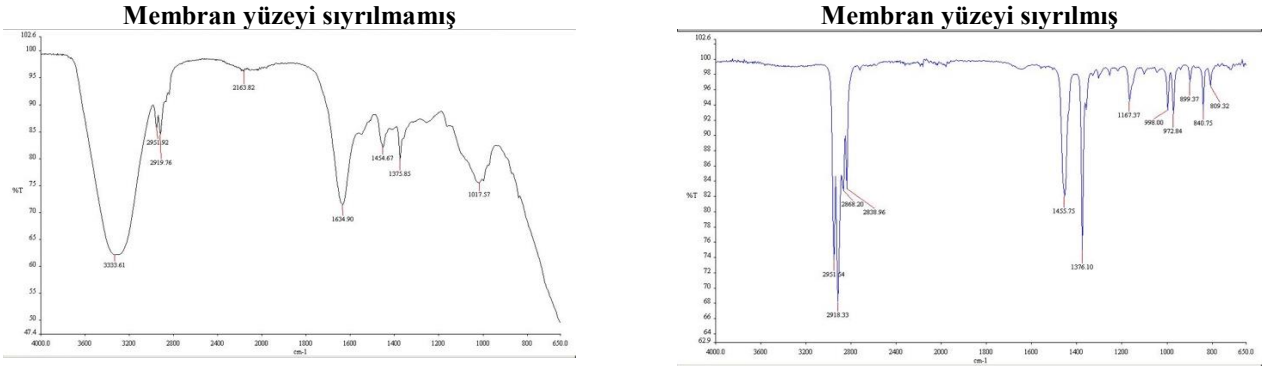
Şekil 6. P1'e ait membran EDX sonuçları



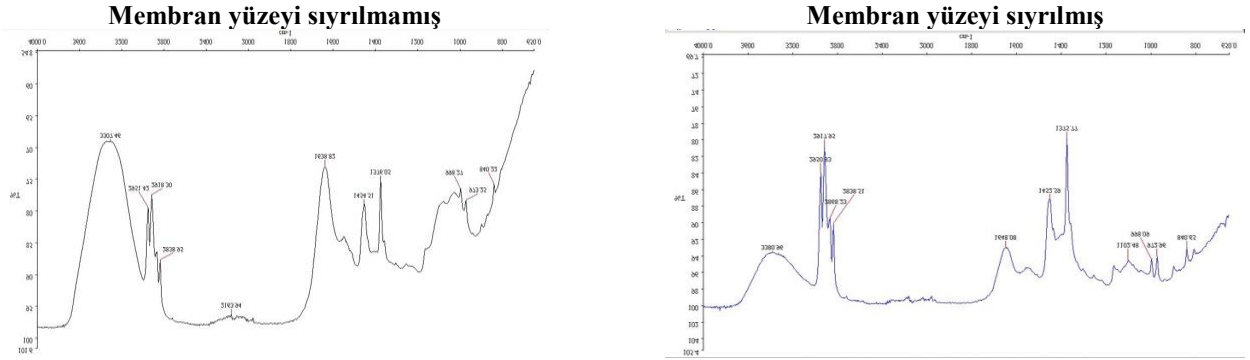
Şekil 7. P2'ye ait membran EDX sonuçları

Farklı periyotlarda gerçekleşen fonksiyonel gruptaki değişiklikleri belirlemek amacıyla hem kirli membrana ait hem de yüzeyi sıyrılmış membrana ait FTIR sonuçları aşağıdaki şekillerde sunulmuştur. Şekil 8'de P1'e ait membran FTIR spektrumları gösterilmiştir. P1'de diğer membrana kıyasla sıyrılmış membran yüzeyi tamamıyla temiz membran ile aynıdır, dolayısıyla sıyırma işlemi etkin gerçekleşmiştir. Buna karşılık sıyrılmamış kısımda 3333, 2163 ve 1634 cm^{-1} spektrumları tespit edilerek; bunların hidroksil fonksiyonel gruba ve amid gruplarına ait olduğu belirlenmiştir. P2'ye ait FTIR sonuçları ise Şekil 9'daki gibidir. Buna göre sıyrılmış membran yüzeyinde daha fazla fonksiyonel grup çeşitliliği gözlenmiştir. 3380, 2868, 2838, 1648, 1102 cm^{-1} , ikincil protein gruplarına ait amid grupları ile alifatik metilen bandlarını ve hidroksil gruplarını işaret etmektedir.

BATIK ANAEROBİK MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE TUZLULUK DEĞİŞİMİNİN MEMBRAN KİRLENMESİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ



Şekil 8. P1'e ait membran FTIR sonuçları



Şekil 9. P2'ye ait membran FTIR sonuçları

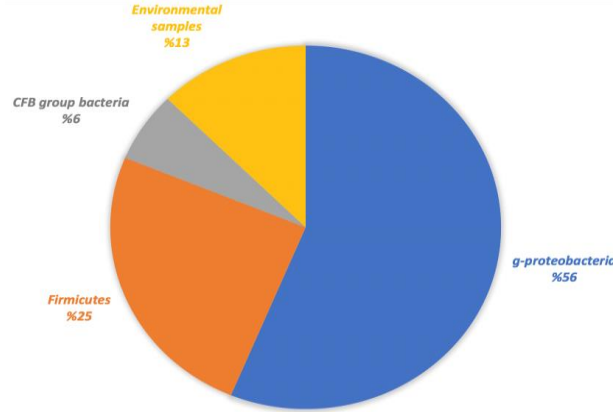
Tüm periyotlar dikkate alındığında membran yüzeyinin daha çok protein ve polisakkaritlerden oluşan tabaka ile kirlendiği ve membran yüzeyindeki organik kirlenmenin EPS kaynaklı olduğu sonucuna varılmıştır.

Her ne kadar partikül boyut dağılımının membran kirlenmesindeki rolünün hala belirsiz olduğu belirtilmişse de [17,30] tek başına partikül boyutunun membran kirlenmesi ile ilişkilendirilmeyeceği, flok şekli, EPS/SMP ve AKM konsantrasyonunun önemli olduğu da belirtilmiştir [31]. Partikül boyut dağılımı sonuçlarından kek tabakasının çoğunlukla 1-100 µm aralıklarında (daha çok 10-100 µm) olduğu görülmüştür. Bu durum iki periyotta da aynıdır. Flok yapısının reaktör işletme faktörlerinin değiştirilmesiyle bir değişime uğramadığı düşünülmüştür. Ng vd. [17], farmasötik atıksuların arıtımında kullanılan anaerobik biyoreaktördeki membran kek tabakasında 1 ile 160 µm aralıklarında değişen partikül boyutlarını tespit etmişlerdir.

Tuzluluk konsantrasyonunun artırıldığı son periyotta EPS konsantrasyonu artmış olmasına rağmen SMP konsantrasyonu çok az miktarda azalmış, daha çok karbonhidrat konsantrasyonunda değişiklik meydana gelmiştir. Bu durum partikül boyut dağılımının 100-1000 µm olan aralığında bir değişiklik meydana getirmemiştir. Bu da karbonhidratların partikül boyut dağılımının daha çok 1-100 µm aralığında olduğunu, 100 ile 1000 µm aralığında olan dağılımın ise daha çok protein kaynaklı olduğunu düşündürmüştür.

3.4. Bakteriyel Topluluk Değişimi

Çalışma süresince reaktör ortamında gerçekleştirilen mikrobiyal ekoloji çalışma sonuçlarıyla P1 ve P2'de baskın mikrobiyal türlerin önemli bir yüzdesinin (%56) Şekil 10'da gösterildiği gibi *g-proteobacteria* grubuna ait bakteriler olduğu tespit edilmiştir. Yine bu periyotlarda tespit edilen bakterilerin %6'sı *Cytophaga-Flavobacterium-Bacteroides (CFB)* grubuna ait bakterilerdir. Her iki periyot için tespit edilen bakterilerin %25'i *Firmicutes* grubuna ait bakterilerdir. Literatürde yapılmış çalışmalarda söz konusu bakteri gruplarına ait bakterilerin haloalkali şartlarda işletilen reaktörlerde [32] veya sülfat indirgememesinin gerçekleştiği diğer ortamlarda tespit edilen bakteriyel gruplar olduğu belirtilmiştir [33,34,35]. Şekil 10'daki *Environmental Samples*, kültürlenememiş türleri gösterirken %13 değeri ise rölatif bulunma yüzdesi düşük olan bu türlerin sistemdeki tüm türler içerisindeki bulunma yüzdesini ifade etmektedir.



Şekil 10. P1-P2'ye ait örneklerde tespit edilen türlerin ait olduğu tür sınıfları

Özellikle *Uncultured Trachelomonas* (JN679075), *Uncultured Chitinophagaceae bacterium* (HG973425), *Uncultured Trachelomonas* (JN679099), *Uncultured beta proteobacterium* (FM991991), *Georgfuchsia toluolica* (NR_115995), *Uncultured proteobacterium* (HE861143), *Uncultured bacterium* (KR312920), *Uncultured bacterium* (KR325607) türleri, sistemde baskın durumda olduğu için bu türlerin etanol oksidasyonundan sorumlu olabileceği düşünülmektedir. İkinci işletme periyodunda *g-proteobacterium*, *Halomonas aidingensis* ve *Halomonas campisalis* türleri ortamda baskın duruma gelmiştir. Bu türlerden *Halomonas aidingensis* ve *Halomonas campisalis* de yüksek alkali şartlarda ve tuz konsantrasyonlarında yaşayan türlerdir [36], [37].

AnMBR'da direkt olarak sülfat indirgenmesinden sorumlu bir tür tespit edilememiştir. Ancak belirlenen türlerden *Uncultured gamma proteobacterium* [38], *Thiobacillus aquaesulis* [39,40,41], *Zobellella taiwanensis* [39,40] türlerinin, sülfatın mevcut olduğu ortamlarda, *Gamma proteobacterium* [44], *Acinetobacter calcoaceticus* [45], *Caldanaerobacter subterraneus* [46] ve *Uncultured Clostridia bacterium* [47] türlerinin ise sülfat indirgenmesinin gerçekleştiği ortamlarda baskın oldukları daha önce tespit edilmiştir. Literatür verileri ortamda direkt olarak sülfat indirgenmesinden sorumlu bir mikroorganizma türünün olmaması durumunda da sülfat indirgenmesinin gerçekleşebileceğini göstermektedir.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada haloalkali şartlarda sentetik atıksuda eş zamanlı organik madde giderimi ve sülfat indirgenmesi söz konusu olduğunda tuzluluğun oluşturabileceği membran kirlenmesi araştırılmıştır. Bu amaçla ilk periyotta 30 gün boyunca 10 g/L olan NaCl konsantrasyonu ikinci periyotta 20 g/L'e çıkartılarak biyoreaktör yaklaşık bir ay daha işletilmiştir. İlk periyotta %50-65 arasında KOİ giderimi elde edilirken, %60-70 arasında SO₄²⁻ giderimi gözlenmiştir. İkinci periyotta ise %80-98 oranında KOİ ve azalan SO₄²⁻ giderimi meydana gelmiştir. Periyodun sonlarına doğru KOİ giderimi artarken, SO₄²⁻ giderimi sağlanamamıştır. Mikrobiyal analiz sonuçlarından da görülebileceği gibi ortamda metan bakterilerinin mevcut olmaması sebebiyle ve yüksek oranda KOİ giderimine karşılık reaktör karışımının pH'ı yüksek olduğu için CO₂'nin daha çok karbonat ve bikarbonat formunda bulunması sebebiyle her iki periyotta da gaz oluşumu gözlenmemiştir. Her iki periyottaki membran kirlenmesi daha çok kek tabakası oluşumu sebebiyle gerçekleşmiştir. Tuz konsantrasyonunun artması diğer periyottaki gibi akının hızla azalmasına neden olmuştur. Membran modülü ve kek tabakası SMP ve EPS'yi tutabilen bir ortam sağladığı için reaktör çıkışında daha düşük konsantrasyonlar elde edilmiştir. Genel olarak SMP değerleri EPS değerlerinden daha yüksek ve SMP ile EPS'in protein kısımları da karbonhidrat kısmından daha yüksek konsantrasyonlarda bulunmuştur. SEM ve EDX sonuçlarından membran porlarının daha çok organik kirlenmeye bağlı olarak kirlendiği düşünülmüştür. Sıyrılmış ve sıyrılmamış membran yüzeylerinin FTIR spektrumlarından membran yüzeylerinde hidroksil fonksiyonel grupları, amid I grubu ile EPS'nin selülozik lipid yapısıyla ilişkili gruplar belirlenmiştir. İkili organik karbon kaynağının beslemede kullanılması, daha büyük yapılı organik maddelerin (100-1000 µm) küçük moleküllerle (10-100 µm) birlikte kirlenmeye katkıda bulunmaya başladığını göstermiştir. Mikrobiyal ekoloji analizi ile her iki periyotta da baskın olan mikrobiyal türlerin önemli bir yüzdesinin (%50) *g-proteobacteria* grubuna ait bakteriler olduğu tespit edilmiştir.

BATIK ANAEROBİK MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE TUZLULUK DEĞİŞİMİNİN MEMBRAN KİRLENMESİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Burçin Yıldız'ın Doktora Tezi verilerini içermektedir. Bu araştırma, 116Y133 ve 110Y093 numaralı projeler ile TÜBİTAK tarafından finansal olarak desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] J. C. Young, and P. L. McCarty, "The anaerobic filter for waste treatment," *J. Water Poll. Contr. Fed.*, vol. 41, pp. 160-170, 1969.
- [2] G. Lettinga, A. F. M. Van Velsen, S. W. Hobma, W. J. de Zeeuw, and B. Klapwijk, "Use of the Upflow Sludge Blanket (USB) reactor," *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 22, pp. 699-734, 1980.
- [3] M. V. G. Vallero, G. Lettinga, and P.N.L. Lens, "High rate sulfate reduction in a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBaR) at high salinity," *Journal of Membrane Science*, vol. 253, pp. 217-232, 2005.
- [4] S. F. Aquino, A. Y. Hu, A. Akram, and D. C. Stuckey, "Characterization of dissolved compounds in submerged anaerobic membrane bioreactors (SAMBRs)," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 81, pp. 1894-1904, 2006.
- [5] D. Jeison, I. Diaz, and J. B. Van Lier, "Anaerobic membrane bioreactors: are membranes really necessary?," *Electron J. Biotechnol.*, Vol 11, no. 4., 2008.
- [6] R. K. Dereli, M. E. Erşahin, H. Özgün, I. Öztürk, D. Jeison, F. van der Zee, and J. B. van Lier, "Potentials of anaerobic membrane bioreactors to overcome treatment limitations induced by industrial wastewaters," *Bioresour. Technol.*, vol. 122, pp. 160-170, 2012.
- [7] Y. Chen, J. J. Cheng, and K. S. Creamer, "Inhibition of anaerobic digestion process: a review," *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 10, pp. 4044-4064, 2008.
- [8] W. C. L. Lay, Y. Liu, and A. G. Fane, "Impacts of salinity on the performance of high retention membrane bioreactors for water reclamation: A review," *Water Research*, vol. 44, pp. 21-40, 2010.
- [9] A. Cheville, K. Arnold, C. Buchrieser, C. Cheng, and C. Kaspar, "rpoS regulation of acid, heat, and salt tolerance in *Escherichia coli* O157:H7," *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 62, pp. 1822-1824, 1996.
- [10] A. Metris, S. George, F. Mulholland, A. Carter, and J. Baranyi, "Metabolic shift of *Escherichia coli* under salt stress in the presence of Glycine betaine," *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 80, pp. 4745-4756, 2014.
- [11] W. Lee, S. Kang, and H. Shin, "Sludge characteristics and their contribution to microfiltration in submerged membrane bioreactors," *Journal of Membrane Science*, vol. 216, pp. 217-227, 2003.
- [12] Available: www.ncbi.nlm.nih.gov/genbank/. [Accessed Jun 1, 2019].
- [13] O. H. Lowry, N. J. Rosebrough, A. R. Farr, and R. J. Randall, "Protein measurement with the folin phenol reagent," *J. Biol. Chem.*, vol. 193, pp. 265-275, 1951.
- [14] M. Dubois, K. A. Gilles, J. K. Hamilton, P. A. Rebers, and F. Smith, "Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances," *Analytical Chemistry*, vol. 28, no. 3, 350-356, 1956.
- [15] A. Lim, R. Bai, "Membrane fouling and cleaning in microfiltration of activated sludge wastewater," *Journal of Membrane Science*, 216, 279-290, 2003.
- [16] L. H. Andrade, F. D. S. Mendes, J. C. Espindola, M. C. S. Amaral, "Nanofiltration as tertiary treatment for the reuse of dairy wastewater treated by membrane bioreactor," *Separation and Purification Technology*, 126, 21-29, 2014.
- [17] K. K. Ng, X. Q. Shi, and H. Y. Ng, "Evaluation of system performance and microbial communities of a bioaugmented anaerobic membrane bioreactor treating pharmaceutical wastewater," *Water Res.*, vol. 81, pp. 311-324 2015.
- [18] D. Cheng, H. H. Ngo, W. Guo, Y. Liu, S. W. Chang, D. D. Nguyen, L. D. Nghiem, J. Zhou, and B. Ni, "Anaerobic membrane bioreactors for antibiotic wastewater treatment: Performance and membrane fouling issues," *Bioresour. Technology*, vol. 267, pp. 714-724, 2018.
- [19] X. Song, W. Luo, J. McDonald, S. J. Khan, F. I. Hai, W. Guo, H. H. Ngo, and L. D. Nghiem, "Effects of sulphur on the performance of an anaerobic membrane bioreactor: Biological stability, trace organic contaminant removal and membrane fouling," *Bioresour. Technology*, vol. 250, pp. 171-177, 2018.
- [20] I. S. Kim, N. Jang, "The effect of calcium on the membrane biofouling in the membrane bioreactor (MBR)," *Water Research*, 40, 2756-2764, 2006.
- [21] L. D. Temmerman, T. Maere, H. Temmink, A. Zwijnenburg, and I. Nopens, "Salt stress in a membrane bioreactor: Dynamics of sludge properties, membrane fouling and remediation through powdered activated carbon dosing," *Water Research*, vol. 63, pp. 112-124, 2014.
- [22] A. R. Pendashteh, L. C. Abdullah, A. Fakhru'l-Razi, S. S. Madaeni, Z. Z. Abidin, and D. R. A. Biak, "Evaluation of membrane bioreactor for hypersaline oily wastewater treatment," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 90, pp. 45-55, 2012.

- [23] I. D. S. Henriques, R. D. Holbrook, R. T. Kelly, and N. G. Love, "The impact of floc size on respiration inhibition by soluble toxicants—a comparative investigation," *Water Research*, vol. 39, pp. 2559-2568, 2005.
- [24] K. N. Yogalakshmi, and K. Joseph, "Effect of transient sodium chloride shock loads on the performance of submerged membrane bioreactor," *Bioresource Technology*, vol. 101, pp. 7054–7061, 2010.
- [25] F. Meng, S.-R. Chae, A. Drews, M. Kraume, H.-S. Shin, and F. Yang, "Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): membrane fouling and membrane material," *Water Res.*, vol. 43, pp. 1489–1512, 2009.
- [26] Z. Huang, S. L. Ong, and H. Y. Ng, "Submerged anaerobic membrane bioreactor for low-strength wastewater treatment: effect of HRT and SRT on treatment performance and membrane fouling," *Water Res.*, vol. 45, no. 2, pp. 705–713, 2011.
- [27] K. K. Ng, X. Shi, M. K. Y. Tang, and H. Y. Ng, "A novel application of anaerobic bio-entrapped membrane reactor for the treatment of chemical synthesis-based pharmaceutical wastewater," *Separation and Purification Technology*, vol. 132, pp. 634-643, 2014.
- [28] A. Hafuka, R. Mashiko, R. Odashima, H. Yamamura, H. Satoh, and Y. Watanabe, "Digestion performance and contributions of organic and inorganic fouling in T an anaerobic membrane bioreactor treating waste activated sludge," *Bioresource Technology*, vol. 272, pp. 63–69, 2019.
- [29] C. S. Lapidou, and B. E. Rittmann, "Non-steady state modeling of extracellular polymeric substances, soluble microbial products, and active and inert biomass," *Water Research*, vol. 36, no. 8, pp. 1983-1992, 2002.
- [30] J. Hu, H. Ren, K. Xu, J. Geng, L. Ding, X. Yan, and K. Li, "Effect of carriers on sludge characteristics and mitigation of membrane fouling in attached-growth membrane bioreactor," *Bioresource Technology*, vol. 122, pp. 35-41, 2012.
- [31] F. Meng, and F. Yang, "Fouling mechanisms of deflocculated sludge, normal sludge, and bulking sludge in membrane bioreactor," *J. Membr. Sci.*, vol. 305, pp. 48–56, 2007.
- [32] J. A. B. Sousa, D. Sorokin, M. F. M. Bjmans, C. M. Plugge, and A. J. M. Stams, "Ecology and application of haloalkaliphilic anaerobic microbial communities," *Applied Microbiol Biotechnology*, vol. 99, pp. 9331-9336, 2015.
- [33] Y. He, X. Xiao, and F. Wang, "Metagenome reveals potential microbial degradation of hydrocarbon coupled with sulfate reduction in an oil-immersed chimney from Guaymas Basin," *Frontiers in Microbiology*, vol. 4, pp. 148, 2013.
- [34] R. Kondo, Y. Mori, and T. Sakami, "Comparison of Sulphate-reducing Bacterial Communities in Japanese Fish Farm Sediments with Different Levels of Organic Enrichment," *Microbes and Environments*, vol. 27, no. 2, pp. 193-199, 2012.
- [35] A. Sherry, N. D. Gray, A. K. Ditchfield, C. M. Aitken, D. M. Jones, W. F. M. Röling, C. Hallmann, S. R. Larter, B. F. J. Bowler, and I. M. Head, "Anaerobic biodegradation of crude oil under sulphate-reducing conditions leads to only modest enrichment of recognized sulphate-reducing taxa," *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 81, pp. 105-113, 2013.
- [36] W. Y. Liu, J. Wang, and M. Yuan, "Halomonas aidingensis sp. nov., a moderately halophilic bacterium isolated from Aiding salt lake in Xinjiang, China," *Antonie van Leeuwenhoek*, vol. 99 no. 3, pp. 663–670, 2011.
- [37] M. R. Mormile, M. F. Romine, M. T. Garcia, A. Ventosa, T. J. BailEy, and B. M. Peyton, "Halomonas campisalis sp.nov., a Denitrifying, Moderately Haloalkaliphilic Bacterium," *Systematic and Applied Microbiology*, vol. 22, no. 4, pp. 551-558, 1999.
- [38] N. Dafale, L. Agrawal, A. Kapley, S. Meshram, H. Purohit, and S. Wate, "Selection of indicator bacteria based on screening of 16S rDNA metagenomic library from a two-stage anoxic–oxic bioreactor system degrading azo dyes," *Bioresource Technology*, vol. 101, no.2, pp. 476-484, 2010.
- [39] A. M. Clarke, R. Kirby, and P. D. Rose, "Molecular microbial ecology of lignocellulose mobilisation as a carbon source in mine drainage wastewater treatment," *Water Sa*, vol. 30, no. 5, pp. 558-661, 2004.
- [40] A. Kılıç, E. Şahinkaya, and Ö. Çınar, "Kinetics of autotrophic denitrification process and the impact of sulphur/limestone ratio on the process performance," *Environmental technology*, vol. 35, no. 22, pp. 2796-2804, 2014.
- [41] K. K. Krishnani, G. Gopikrishna, S. M. Pillai, and B. P. Gupta, "Abundance of sulphur-oxidizing bacteria in coastal aquaculture using soxB gene analyses," *Aquaculture research*, vol. 41, no. 9, pp. 1290-1301, 2010.
- [42] M. A. Abdel-Rahman, S. E. S. Desouky, M. S. Azab, and M. E. Esmael, "Fermentative Production of Polyhydroxyalkanoates (PHAs) from Glycerol by *Zobellella taiwanensis* Azu-IN1," *Journal of Applied Biology & Biotechnology*, vol. 5, no. 5, pp. 16-25, 2017.
- [43] M. İbrahim, and A. Steinbüchel, "Zobellella denitrificans strain MW1, a newly isolated bacterium suitable for poly (3-hydroxybutyrate) production from glycerol," *Journal of Applied Microbiology*, vol. 108, no. 1, pp. 214-225, 2010.
- [44] T. I. Zemskaya, T. V. Pogodaeva, O. V. Shubenkova, S. M. Chernitsina, and O. P. Dagurova, "Geochemical and microbiological characteristics of sediments near the Malenky mud volcano (Lake Baikal, Russia), with evidence of Archaea intermediate between the marine anaerobic methanotrophs ANME-2 and ANME-3," *Geo-Marine Letters*, vol. 30, no. 3–4, pp. 411–425, 2010.
- [45] B. Palaniappan, and S. R. Toleti, "Characterization of microfouling and corrosive bacterial community of a firewater distribution system," *Journal of Bioscience and Bioengineering*, vol. 121, no. 4, pp. 435-441, 2016.

BATIK ANAEROBİK MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE TUZLULUK DEĞİŞİMİNİN MEMBRAN KİRLENMESİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ

- [46] N. M. Shestakova, V. S. Ivoilov, T. P. Tourova, S. S. Belyaev, A. B. Poltarau, and T. N. Nazina “Which Microbial Communities Are Present? Application of Clone Libraries: Syntrophic Acetate Degradation to Methane in a High-Temperature Petroleum Reservoir – Culture-Based and 16S rRNA Genes Characterisation,” *Applied Microbiology and Molecular Biology in Oilfield Systems*, 2010, pp. 45-53.
- [47] T. Lienen, K. Lüders, H. Halm, A. Westphal, R. Köber, and H. Würdemann, “Effects of thermal energy storage on shallow aerobic aquifer systems: temporary increase in abundance and activity of sulfate-reducing and sulfur-oxidizing bacteria,” *Environmental Earth Sciences*, vol. 76, no. 261, 2017.

