

# Kimya Endüstrisi Atık Suyunun Pilot Ölçekte Anaerobik/Anoksik/ Aerobik Membran Biyoreaktörde Arıtımı

## The Treatment of a Chemical Industry Wastewater in Anaerobic/Anoxic/Aerobic Membrane Bioreactor at Pilot Scale

Özgür AKTAŞ<sup>1</sup> , Erkan ŞAHİNKAYA<sup>1</sup> , Mehmet YÜCEYURT<sup>2</sup> , Muzaffer ULUDAĞ<sup>2</sup> 

<sup>1</sup>*İstanbul Medeniyet Üniversitesi, Biyomühendislik Bölümü, 34700, İstanbul, Türkiye*

<sup>2</sup>*ENTA Arıtma Sistemleri LTD, Fazıl Kaftancıoğlu Cad, Seba İş Mrk., Seyrantepe, İstanbul, Türkiye*

### Öz

Bir kimya kompleksinin ortak arıtma tesisinin birincil arıtma çıkışından temin edilen atık suyun yaklaşık 16 m<sup>3</sup> hacminde pilot ölçekte anaerobik, anoksik ve aerobik bölmelerden oluşan batık membran biyoreaktör sisteminde arıtımı yaklaşık sekiz ay boyunca takip edilmiştir. Çalışmada kullanılan atıksu, organik bileşiklerinin azot içermesi ve yüksek amonyum nedeniyle yüksek azotun yanı sıra üretimde kullanılan boya ve pigmentler nedeniyle yüksek renk de içermektedir. Atıksuda 1500-2000 mg/L seviyelerinde olan KOİ, MBR çıkışında % 80-88 arasında değişen giderim verimleriyle 200-300 mg/L seviyelerine düşmüştür. Toplam azot (TN) ise 200-250 mg/L'den % 70-80 arasında değişen giderim verimleriyle 40-50 mg/L seviyelerine indirilebilmiştir. TN'nin daha fazla düşürülebilmesi, girişteki yüksek TN nedeniyle geri devir artırılabilir denitrifikasyonun yeterli olmaması ve atık suyun 20-30 mgN/L kadar biyolojik olarak ayrıştırılmayan organik azot içermesine bağlanmıştır. Renk gideriminin ise %78±14 verimle stabilize olduğu son 4 aylık dönemde, çıkış renk değerleri 136±64 Pt-Co değerlerine kadar düşürülebilmiştir. Proses parametreleri kontrol edilerek tıkanma sorunu olmadan reaktörün işletimi başarıyla sağlanmıştır. Netice itibarıyla çalışmalar göstermiştir ki A2O-MBR prosesi ile biyolojik olarak inert organik maddesi ve toplam azotu çok yüksek olan bir kimya endüstrisi atıksuyu için oldukça yüksek giderim oranları elde edilebilmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** kimya endüstrisi atıksuyu; membran biyoreaktör; azot giderimi, A2O prosesi

### Abstract

Wastewater obtained from the primary treatment effluent of a chemical complex was treated in a submerged membrane bioreactor consisting of anaerobic, anoxic and aerobic departments at pilot scale volume of 16 m<sup>3</sup> and the treatment performance was followed for about eight months. The wastewater contained high nitrogen owing to nitrogen-bearing organic compounds and high ammonia and color due to dyes and pigments, which were used during production. COD ranging between 1500-2000 mg/L in the influent decreased to about 200-300 mg/L with the removal efficiencies of 80-88 %. Total nitrogen (TN) could be decreased to 40-50 mg/L from influent values of 200-250 mg/L with removal efficiencies of 70-80 %. TN could not be decreased to lower levels since denitrification could not be sufficient even if recirculation ratio was increased because of high TN in the influent and the presence of nitrogen-bearing inert organic matter corresponding to 20-30 mgN/L. Effluent color decreased to 136±64 Pt-Co with the removal efficiencies of 78±14 % during the final four months of operation. Reactor was successfully operated without fouling problems by controlling the process parameters. A2O-MBR process obtained quite high removal efficiencies for a chemical industry wastewater comprising high amounts of inert organics and total nitrogen.

**Keywords:** Chemical industry wastewater; membrane bioreactor; nitrogen removal, A2O process

### I. GİRİŞ

Kimya endüstrisi biyolojik olarak ayrıştırılmayan veya zor ayrıştırılan çok çeşitli organik bileşikleri üretmekte veya üretimde ham madde olarak kullanılmaktadır. Bu üretim neticesinde çoğunlukla atık suda biyotaya yabancı veya biyolojik olarak

zor ayrıştırılabilen bileşikler görülmektedir. Bu bileşikler konvansiyonel arıtma tesislerinde uzaklaştırılmadıkları için doğaya salınabilmekte ve ciddi ekolojik zararlara yol açabilmektedirler [1]. Bunun yanı sıra, kimya endüstri atık suları yüksek organik madde, renk, azot, fosfor ve iletkenlik içerebilmektedir. Bu nedenle konvansiyonel fizikokimyasal çöktürme ve aktif çamur prosesleriyle arıtılmaları zararlı etkilerinin önlenmesi için genellikle yeterli olmamaktadır.

Ancak, konvansiyonel arıtma tesislerinde giderilmesi zor olan bazı organik bileşiklerin çamur yaşı daha yüksek olması nedeniyle membran biyoreaktörlerde (MBR) giderilmesi mümkün olabilmektedir [2]. Bununla birlikte MBR'lerin endüstriyel atıksulardan azot ve fosfor giderimini de artıracak şekilde anaerobik/anoksik/aerobik membran biyoreaktör (A2O-MBR) konfigürasyonu ile işletilmesiyle ilgili de literatürde çeşitli örnekler verilmiştir [3]. Örneğin bir çalışmada kömür işleme atık suyu farklı tanklarda anaerobik, anoksik ve takiben aerobik MBR prosesleri ile ve A2O-MBR prosesinin endüstriyel atıksularda karbonun yanı sıra azot ve fosfor gideriminde de kullanılabilirliği gösterilmiştir [4]. Bir başka çalışmada da MBR sistemlerinde simültane azot ve fosfor gideriminin sağlanabildiğini gösterilmektedir [5]. A2O-MBR konfigürasyonu, azot ve fosfor gideriminin yanı sıra bazı dirençli organik bileşiklerin anaerobik mikroorganizmalar tarafından parçalanma ihtimalini de artırmaktadır [6]. A2O-MBR prosesi endüstriyel atıksuların geri kullanımı amacıyla da tercih edilebilmektedir [7]. Literatürde farklı endüstriyel atık suların birbirini takip eden anaerobik-anoksik-aerobik (A2O) proseslerle arıtılması ve ardından nanofiltrasyonla yeniden kullanılabilir kaliteye getirilmesi konusunda da çalışmalar mevcuttur [8]. MBR-NF teknolojisinin endüstriyel atık suların pilot-ölçekte arıtılması ve suyun geri kazanımı için kullanımına örnek teşkil eden çalışmalar da literatürde mevcuttur [9].

Literatürde karışık kimya endüstrisi atıksuyunun A2O-MBR prosesiyle arıtılmasına dair bir çalışmaya rastlanmamıştır. Özellikle, çalışmanın pilot ölçekte ve gerçek atık suyla yapılması nedeniyle literatüre ve uygulayıcılara önemli katkı sağlaması beklenmektedir. Çalışmamızda, A2O-MBR prosesi için organik madde, azot, fosfor ve renk gibi parametrelerin atık suda giderilme performansı ve membran tıkanma özellikleri farklı işletme koşullarında test edilerek en iyi performans veren şartların belirlenmesi hedeflenmiştir. A2O konfigürasyonu ile yüksek azot ve fosfor konsantrasyonlarına sahip kimya endüstrisi atıksularının nutrient içeriğinin azaltılması amaçlanmıştır. Ayrıca, A2O prosesinde hem anaerobik hem de aerobik şartlarda biyolojik arıtmanın gerçekleşmesi, özellikle aerobik şartlarda degradasyona dirençli olan, ancak anaerobik şartlarda biyolojik olarak ayrıştırılabilen bazı organik bileşiklerin de

konvansiyonel aktif çamur sistemlerine kıyasla degradasyonunun artırılması beklenmektedir. Elde edilecek A2O-MBR çıkış suyunun nanofiltrasyon veya ters ozmos ile ileri arıtma sonucunda proseste tekrar kullanılabilir kalitede olması beklenmektedir.

## II. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1 Atıksu Özellikleri

Çalışmada atıksu 5 farklı kimya fabrikasının ortak arıtma tesisinin birincil arıtma çıkışından temin edilerek pilot ölçekli tesise pompalanmıştır. Atık suyun elde edildiği tesislerde akrilik tow ve elyaf üretilmekte ve beyazlatılmaktadır. Üretimde kullanılan temel organik ham maddeler akrilonitril monomer, vinil asetat monomer, dimetilasetamid, optik beyazlatıcılar, çeşitli aminler, metil alkol, etil alkol, çeşitli esterler, çeşitli organik solventler ile çeşitli boya ve pigmentler olarak sıralanabilir. Bunun yanı sıra atık suyun organik bileşiklerinin azot içermesi ve yüksek amonyum nedeniyle yüksek azotun yanı sıra sülfat ve klorür nedeniyle yüksek iletkenlik ve üretimde kullanılan boya ve pigmentler nedeniyle de renk içerdiği görülmektedir (Tablo 1).

**Tablo 1.** Karışık kimya endüstrisi atık suyunun özellikleri

Parametre	Konsantrasyon
KOİ, mgO <sub>2</sub> /L	1571 ± 375
Toplam N, mgN/L	232 ± 62
Toplam P, mgP/L	1,4 ± 0,7
Renk, Pt-Co	703 ± 234
İletkenlik, µS/cm	9243 ± 1053
pH	9,7 ± 0,5
Yağ ve gres, mg/L	6 ± 4,4
Sülfat (mg/L)	2008 ± 285
Klorür (mg/L)	1500 ± 727

### 2.2. Pilot Ölçekli Reaktör

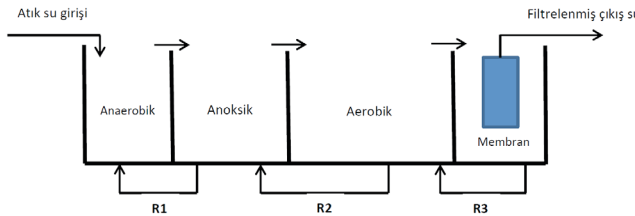
A2O-MBR prosesi için yaklaşık olarak toplam 16 m<sup>3</sup> hacminde anaerobik, anoksik ve aerobik bölmelerden oluşan bir reaktör tasarlanmış ve buna bir batık membran modülü ve modülün yerleştirileceği bir membran tankı da ilave edilmiştir. Reaktörün temel özellikleri Tablo 2'de verilmiştir. Reaktörde atıksu sırasıyla anaerobik, anoksik, aerobik ve membran tanklarına alınmaktadır. Reaktörde tam karışım anaerobik ve anoksik tanklarda mekanik karıştırıcılar vasıtasıyla, aerobik bölme ve membran tankında havalandırma ile sağlanmıştır. Anoksik tanktan anaerobik tanka çamur geri devri (R1), denitrifikasyonu sağlamak için aerobik tanktan anoksik tanka geri devir (R2) ve membran tankından aerobik tanka geri devir (R3) pompalar vasıtasıyla

gerçekleştirilmiştir. Reaktör bölmeleri ve geri devirlerin şematik gösterimi Şekil 1’de verilmiştir. MBR, çamurun yüklenerek devreye alınması ve stabil değerlerin elde edilmesinden sonra 8 ay süreyle 2-8 gün arasında değişen hidrolik bekleme sürelerinde (HRT) işletilmiştir.

**Tablo 2. A2O Membran Biyoreaktör özellikleri**

Anaerobik tank Hacmi	1,69 m <sup>3</sup>
Anoksik tank Hacmi	4,8 m <sup>3</sup>
Aerobik tank Hacmi	9,6 m <sup>3</sup>
Membran tank Hacmi	1,92 m <sup>3</sup>
Atıksu debisi	10 m <sup>3</sup> /gün
Pompalanan Hava debisi	60 m <sup>3</sup> /saat
SADm değeri	0,3 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .saat
Membran alanı	50 m <sup>2</sup>
Akı	8-12 L/m <sup>2</sup> /saat

PLC sistemi ile on-line olarak tüm sistem bilgisayar ortamında takip edilmiş, veriler otomatik olarak kaydedilmiştir. Reaktör içerisinde anaerobik tankta pH, sıcaklık ve ORP, anoksik tankta ORP, aerobik tankta çözülmüş oksijen ve AKM, membran ünitesinde pH, sıcaklık, AKM, seviye ve çıkışında bulanıklık değerleri sensörler vasıtası ile on-line olarak ölçülmüş ve veriler kaydedilmiştir. PLC sistemi kullanılarak debi on-line olarak kontrol edilmiş, böylece HRT online olarak ölçülebilmektedir. PLC sistemi kullanılarak geri devir pompaları on-line olarak kontrol edilmiş, böylece geri devir oranı kolayca istenen değerlere getirilebilmiştir. Akı değerleri ve zamana bağlı değişimleri PLC sistemi kontrol paneli üzerinden online olarak takip edilip, değişimler kayıt altına alınmıştır. TMP (Trans membrane pressure) ölçümleri de on-line olarak yapılarak kaydedilmiştir. Membranlar fasiyalı filtrasyon ile işletilmiştir (5 dakika on, 1 dakika off). Membranlarda fiziksel temizleme amacıyla membrana verilen havanın birim membran alanı başına düşen debisini gösteren SADm değeri ilk etapta 0,5 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.saat olarak tutulmuş olup, daha sonra 0,3 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.saat değerine düşürülmüştür.



**Şekil 1. A2O-MBR Prosesinin Şematik Gösterimi**

Proses için en uygun olabilecek membran araştırılmış ve Mitsubishi Rayon Sterapore 5700 serisi Hollow fiber membranının kullanılmasına karar verilmiştir. Membran PVDF

malzemeden üretilmiş olup 0,05  $\mu$  gözenek çapına sahip olup, her bir fiberin çapı 1,65 mm’dir. Her bir membran elemanın boyutları 18 mm derinlik, 594 mm genişlik ve 1 metre boy ve membran yüzey alanı ise 5 m<sup>2</sup> olup, sistem için 10 membran elemanından oluşan ve toplam yüzey alanı 50 m<sup>2</sup> olan membran modülü kullanılmıştır. Düz tabaka yerine hollow fibre membranın tercih edilmesinin sebebi, hollow fibre membranların birim hacimde daha fazla membran alanına sahip olmasıdır. Böylece hollow fibre membran kullanılarak aerobik tanka kıyasla çok daha az hacme sahip olan ayrılmış bir membran tankında yüksek membran yüzey alanı kullanmak mümkün olmuştur.

MBR’de akı genellikle 8-12 LMH arasında tutulmuştur. TMP ise 165 mbar civarında sabitlenmiştir. Stabil kalan TMP membranda tıkanma olmadığını göstermiştir. Bu akılar için 0,3 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.saat SADm değerinde havayla sıyırma yoluyla yapılan sürekli fiziksel temizleme ve fasiyalı filtrasyon (5 dakika on – 1 dakika off) uygulanması yeterli olmuştur. Bu nedenle geri yıkamaya ve kimyasal temizlemeye ihtiyaç duyulmamıştır. 2-8 gün arasında değişen HRT’lerde çalışılmıştır. Denitrifikasyon performansını artırmak için anoksik tanka geri devir oranı 4’den 10’a kadar yükseltilmiştir.

İşletim süresince online ölçümlere ek olarak reaktör giriş ve çıkışında KOİ, nitrat, nitrit, toplam azot, amonyum azotu, fosfat, sülfat ve renk analizleri yapılmak üzere haftada 2-3 kez numune alınmıştır. Analizler standart metotlara [10] göre gerçekleştirilmiştir.

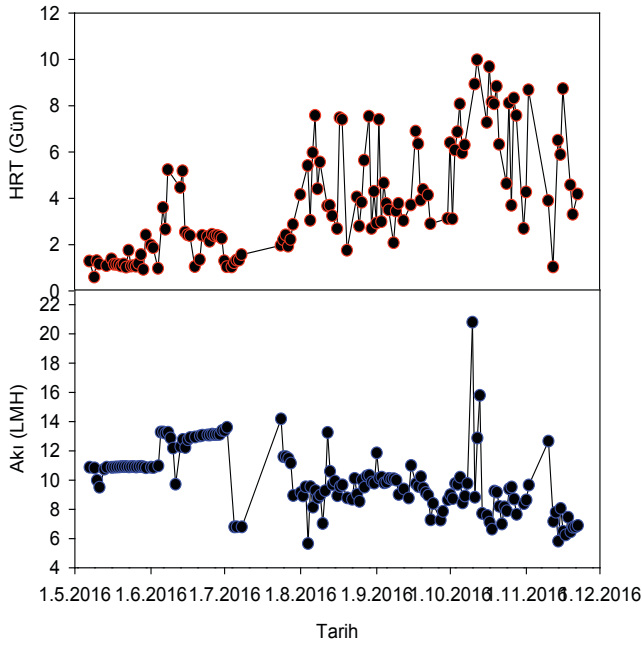
### III. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1. TMP ve Akı Değişimleri

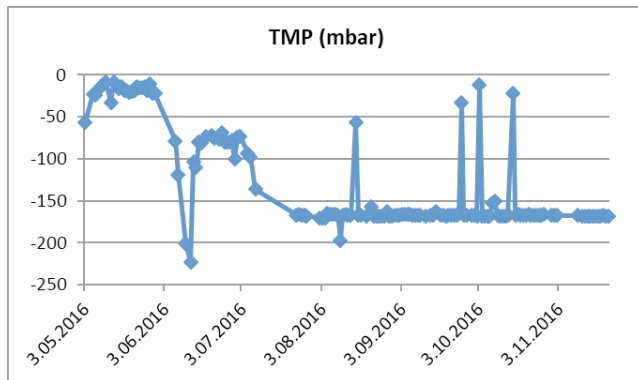
İşletim süresince MBR’de akı genellikle 8-12 LMH (L/m<sup>2</sup>/saat) arasında tutulmuştur. TMP ise reaktör işletiminin ilk 2 aylık döneminde 20-70 mbar arasında değişirken bu dönemde yükselerek 165 mbar civarında sabitlenmiştir. Stabil kalan TMP membranda tıkanma olmadığını gösterir. Membranda kaçak olmadığında stabil akı ve basınç değerlerinin elde edilebildiği görülmüştür. 8-10 LMH arasındaki bu akılar için SADm değeri 0,3 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.saat olarak uygulanan havayla sıyırma yoluyla yapılan sürekli fiziksel temizleme ve fasiyalı filtrasyon (5 dakika on – 1 dakika off) uygulanması yeterli olmuştur. Bu nedenle geri yıkamaya ve kimyasal temizlemeye ihtiyaç duyulmamıştır.

Hidrolik bekleme süresi (HRT) ile günlük ortalama akı değerleri Şekil 2’de verilmiştir. Günlük ortalama akı, HRT’nin 1-2 gün olduğu ilk 2 aylık dönemde 10-14 LMH arasında değişmekte iken ortalama membran basıncı 10-30 bar arasında kaydedilmiştir (Şekil 3). Bu dönemde önceki

dönemden farklı olarak, SADm değeri 0,5 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.saat'den 0,3 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.saat'e düşürülmüştür ve bu değişikliğin membran basıncına olan etkisi takip edilmiştir. Daha sonraki süreçte ise akı 8-10 LMH arasına düşürülmüştür. Ayrıca HRT 2-10 gün arasında dalgalanmıştır. Membran basıncında ise zaman zaman membran kaçağı sorunları nedeniyle dalgalanmalar görülmüş olsa da genellikle 160-170 mbar civarında stabil tutulmuştur (Şekil 3).



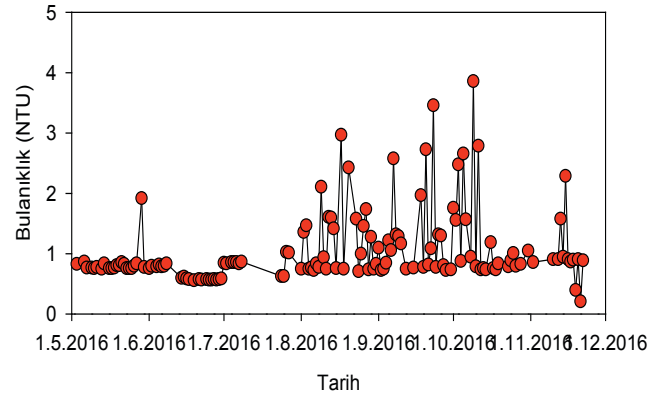
Şekil 2. İşletim sırasında HRT ve ortalama akı değişimi



Şekil 3. İşletim sırasında TMP değişimi

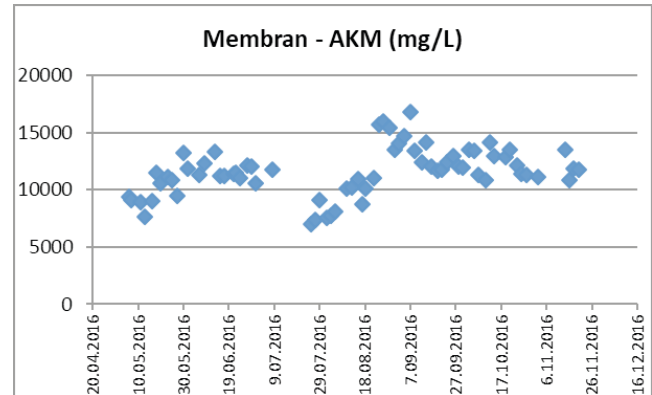
İşletim esnasında süzütüde ölçülen bulanıklık değerleri membran filtrasyonu esnasında membrandan askıda katı madde (AKM) kaçağının olup olmadığını gösterir. MBR çıkışında

günlük ortalama bulanıklık değerleri Şekil 4'de verilmektedir. TMP'nin düşük olduğu (Şekil 3), yani membran filtrasyonunda sorun olmadığı dönemde ortalama bulanıklık genellikle 1 NTU'nun altında olup, belli aralıklarda küçük membran kaçaqlarıyla 4 NTU'ya kadar çıkmaktadır. Zaman zaman 10-20 NTU seviyelerinde bulanıklığa yol açacak kaçaqlar gözlenmiş ve bu dönemlerde membran onarılmıştır. Ancak bu dönemde çok büyük membran kaçağı olmadığını söyleyebiliriz.



Şekil 4. MBR çıkışında günlük ortalama bulanıklık değerleri

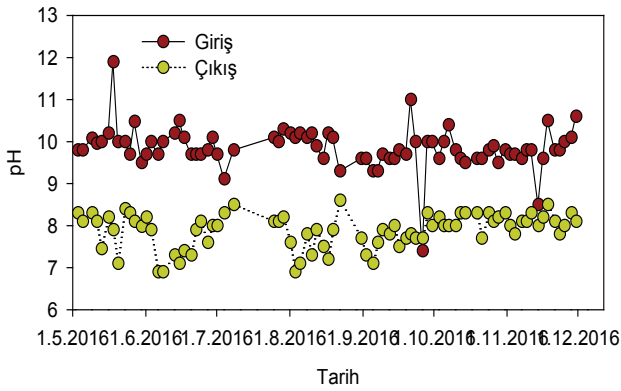
Membran tankındaki AKM konsantrasyonu ise membran tıkanmasını etkileyen faktörlerden biridir. Membran tankındaki günlük ortalama AKM konsantrasyonları Şekil 5'de verilmektedir. Membran tankında AKM konsantrasyonu ilk dönemde 9000 mg/L seviyelerinden başlamış ve 11500 mg/L'ye kadar yükselmiştir. Bu dönem başında ise fazla çamur çekilmesi nedeniyle AKM 7000-9000 mg/L seviyelerine düşse de 1 ay içerisinde tekrar 12000 mg/L ve üzerine yükselmiştir. Kullanılan membran için üretici tarafından önerilen 5000-15000 mg/L AKM değerleri arasında kalmıştır.



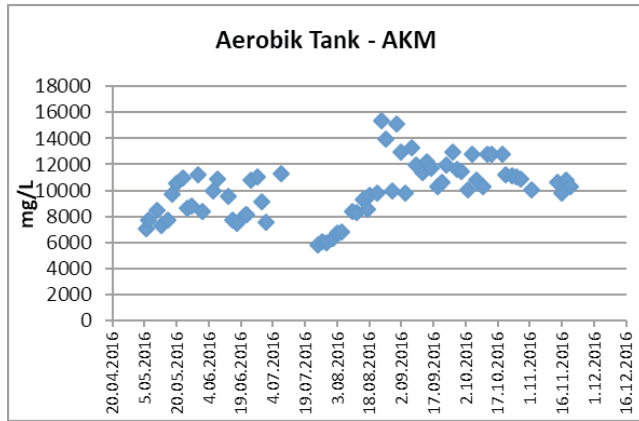
Şekil 5. Membran tankında AKM konsantrasyonları

### 3.2. Fizikokimyasal Parametrelerin Değişimi

MBR’de işletme şartlarına bağlı olarak fizikokimyasal parametrelerde görülen değişimler sürekli olarak kaydedilmiş ve bunların kirletici parametrelerin giderimine olan etkileri analiz edilmiştir. MBR giriş ve çıkışındaki pH değerleri ile MBR aerobik tankındaki AKM konsantrasyonları sırasıyla Şekil 6 ve 7’de verilmektedir. Görüldüğü gibi MBR giriş pH’sı 10 civarından nitrifikasyonun da başlamasıyla MBR çıkışında 8 civarına düşmektedir. Reaktörde AKM 10000-13000 mg/L arasında tutulmuş, bunun için günde yaklaşık olarak 350 L çamur atılmıştır. Dolayısıyla sistemin çamur bekleme zamanı (SRT) ortalama olarak 50 gün civarında kalmıştır.



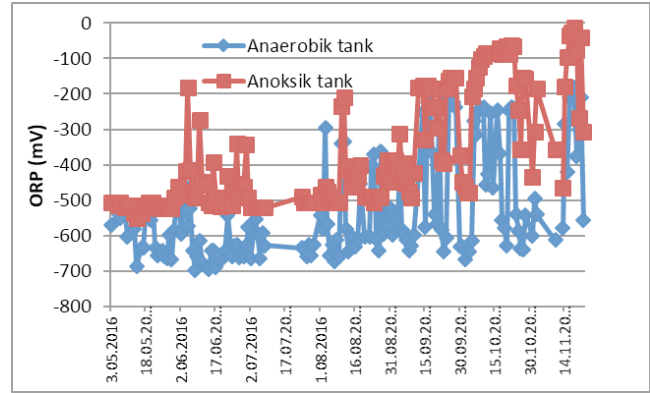
Şekil 6. MBR giriş ve çıkışında pH değerleri



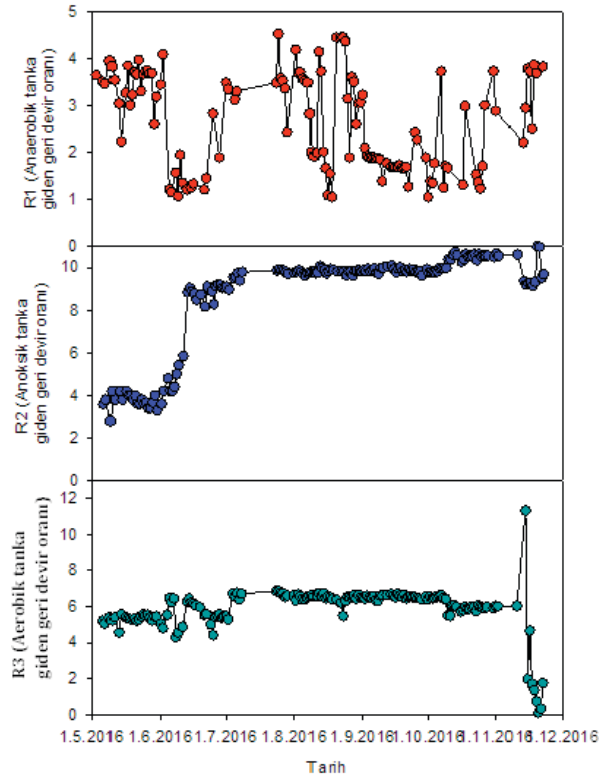
Şekil 7. Aerobik tankta AKM konsantrasyonları

A2O prosesinde anaerobik ve anoksik tanklarda ORP, aerobik tankta ise oksijen konsantrasyonları büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle bu parametreler sensörler ile online takip edilmekte ve PLC sistemiyle değerler otomatik olarak kaydedilmektedir. ORP için günlük ortalama değerler Şekil 8’de görülebilir. İlk dönemde anaerobik tankta ORP – 500 ile – 700 mV arasında değişirken, anoksik tankta ORP – 400 ile – 500

mV arasında değişmiştir. İçsel geri devir oranlarının artması ve aerobik tankta oksijenin zaman zaman artmasına bağlı olarak ORP anaerobik tankta – 200 ile – 700, anoksik tankta ise çoğunlukla – 100 ile – 500 arasında dalgalanmıştır. İçsel geri devir oranlarındaki değişimler Şekil 9’da verilmiştir. Son dönemlerde ORP’nin – 100’ün de üzerine çıkan değerlerde olması, denitrifikasyonu olumsuz etkilemiştir. Aerobik tankta ise çözülmüş oksijen 2 mg/L’nin üstünde tutulmuştur.



Şekil 8. Anaerobik ve anoksik tanklarda ORP değişimi

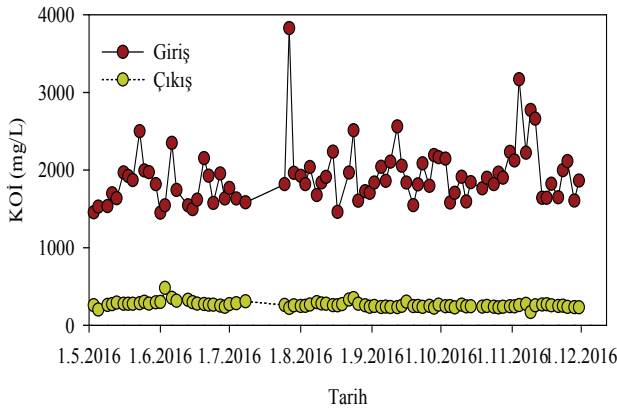


Şekil 9. İçsel geri devir oranları R1: anoksik tanktan anaerobik tankta, R2: aerobik tanktan anoksik tankta, R3: membran tankından aerobik tankta



### 3.3. Organik Madde, Azot ve Renk Giderimi

MBR'de kirletici giderim performansı parametrelerin sıklıkla ölçülmesiyle takip edilmiştir. Genellikle 1500-2500 mg/L arasında ölçülen KOİ giriş değerleri (ortalama  $1960 \pm 550$  mg/L), çıkışta yüzde 80-88 arasında değişen giderim verimleriyle 250-300 mg/L seviyelerine (ortalama  $260 \pm 40$  mg/L) düşmüştür. MBR giriş ve çıkışında ölçülen KOİ değerleri Şekil 10'da görülebilir. MBR girişinde KOİ değerleri önemli ölçüde dalgalansa da MBR çıkışında KOİ diğer parametrelere kıyasla çok daha stabil kalmıştır ve büyük dalgalanmalar olmamıştır. Bunun sebebi çıkış suyundaki KOİ'nin biyolojik olarak giderilemeyen organik maddeden oluşmasıdır. MBR sisteminin biyolojik olarak giderilebilen organik maddeyi tamamıyla giderdiği düşünülmektedir. Çalışılan atık suda bulunan inert organik bileşikler ise ne anaerobik ne de aerobik şartlarda biyolojik olarak ayrıştırılamamıştır.



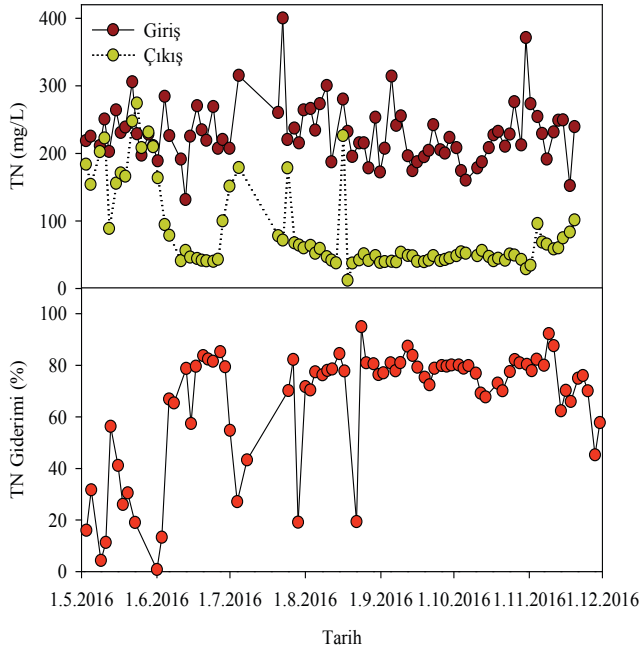
Şekil 10. MBR giriş ve çıkışında KOİ değerleri

Girişte 200-250 mg/L arasında değişen (ortalama  $229 \pm 44$  mg/L) toplam azot (TN) için giderim verimi işletmenin ilk ayı boyunca çok dalgalı bir seyir izlemiş ve sonrasında % 70-80 arasında değişen giderim verilerine ulaşılmıştır. Reaktörün en verimli çalıştığı dönemlerde TN konsantrasyonu 40-50 mg/L seviyelerine indirilebilmiştir (Şekil 11). Ancak TN değerleri 30 mg/L'nin altına indirilememiştir. Bunun başlıca nedeni denitrifikasyonun yeterli olmamasıdır. Giriş ve çıkıştaki  $\text{NH}_4\text{-N}$  konsantrasyonları Şekil 12'de, reaktör çıkışındaki  $\text{NO}_2\text{-N}$  ve  $\text{NO}_3\text{-N}$  konsantrasyonları Şekil 13'de verilmektedir. Denitrifikasyon performansını artırmak için anoksik tanka geri devir oranı 4'den 10'a kadar yükseltilmiştir (Şekil 9).

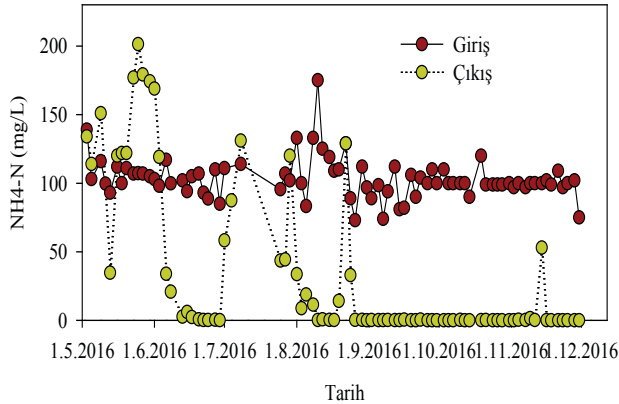
$\text{NH}_4\text{-N}$  konsantrasyonları girişte 100 mg/L civarında seyrederken, reaktörün işletmeye alınmasından sonraki 1 aylık dönemde ve işletme sorunlarının yaşandığı temmuz

ayında çıkış konsantrasyonları dalgalanmış olmakla birlikte, genellikle MBR çıkışında  $\text{NH}_4\text{-N}$  konsantrasyonları 1 mg/L'nin altında sıfıra yakın değerlerde tespit edilmiştir (Şekil 12). Bu da MBR'da nitrifikasyonun başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir. Ancak Şekil 9'da görüldüğü gibi aerobik tanktan anoksik tanka içsel geri devir oranları 10'a kadar yükseltile de giriş TN konsantrasyonları yüksek olduğu için çıkışta nitrat konsantrasyonu denitrifikasyon veriminin en fazla olduğu dönemde dahi 15-20 mg/L seviyelerinde kalmıştır (Şekil 13) ve daha aşağı indirmek mümkün olmamıştır. Dolayısıyla, denitrifikasyon için biyolojik olarak ayrıştırılabilir organik madde miktarı yetersiz kalmış olup, anoksik tanka harici organik madde gibi bir elektron vericisinin ilavesi gerektiği sonucu çıkarılmıştır. Zira aerobik tankta biyolojik olarak giderilebilen organik maddelerin çoğu giderilmiş olduğu için denitrifikasyon oranını artırmak için aerobik tanktan anoksik tanka 10'a kadar yükseltile geri devir oranları neticesinde (Şekil 9) anoksik tankta denitrifikasyon bakterilerinin kullanılabileceği yeterince biyolojik olarak ayrıştırılabilir organik maddenin kalmadığı anlaşılmaktadır. Bu nedenle, giriş suyunda C/N oranları denitrifikasyon için fazlasıyla yeterli olsa da A2O sisteminde yüksek geri devir oranlarında anoksik tankta biyolojik olarak giderilebilir organik madde miktarı nitratın tamamının giderimi için yeterli olmamıştır. Ancak buna rağmen geri devir oranının artırılması toplam azot giderimini % 80 seviyelerine kadar çıkarmıştır (Şekil 11).

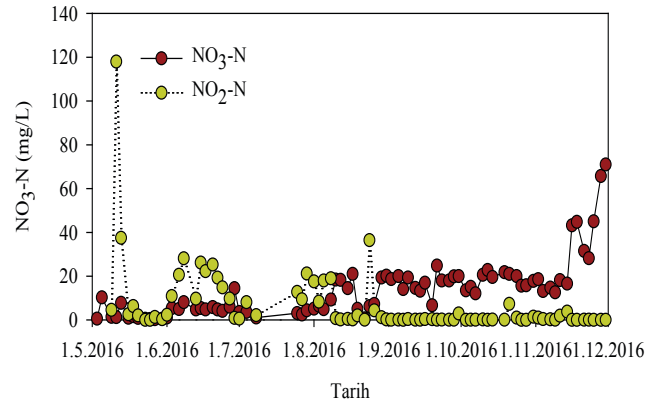
Aynı dönemlerde MBR çıkışında TN 60-90 mg/L arasında değişmiştir. Bu dönemlerde  $\text{NH}_4\text{-N}$ 'in neredeyse tamamen giderildiği dikkate alınır, çıkışta ölçülen TN'nin önemli bölümünün biyolojik olarak ayrıştırılamayan organik azottan oluştuğu ortaya çıkmaktadır. MBR girişinde organik azot 100-150 mg/L civarında seyrederken (ortalama  $125 \pm 50$  mg/L), MBR çıkışındaki 40-50 mg/L seviyelerindeki toplam azotun 20-30 mg/L'sinin organik azot olduğu söylenebilir (ortalama  $26 \pm 8$  mg/L). Yani organik azotun yaklaşık %20'si amonyuma dönüşmemekte ve bu nedenle nitrifikasyon-denitrifikasyon döngüsüne dahil olmamaktadır. Söz konusu kimya endüstrisi üretimde azot içeren organik maddeler kullanılmaktadır ve bunların önemli bir bölümü biyolojik olarak ayrıştırılabilir olmadığı için TN değerlerinin A2O prosesiyle dahi hedeflenen 30 mg/L'nin altındaki değerlere indirilmesi oldukça zor görülmektedir. Bu hedefe yaklaşabilmek için nitratın % 100'e yakın verimle denitrifikasyonunun sağlanması gerekmektedir.



Şekil 11. MBR giriş ve çıkışında toplam azot konsantrasyonları ve giderimi

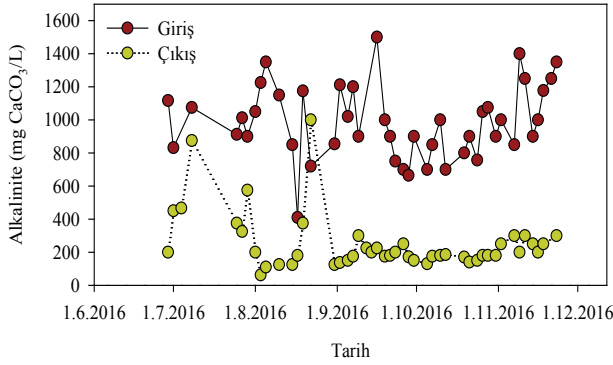


Şekil 12. MBR giriş ve çıkışında amonyum azotu konsantrasyonları



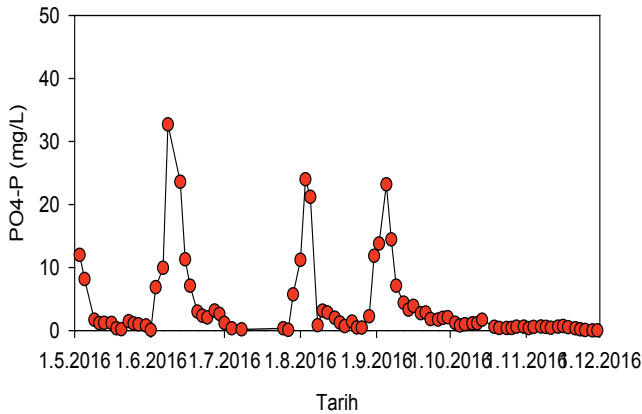
Şekil 13. MBR çıkışında nitrat ve nitrit azotu konsantrasyonları

Şekil 13'de görüldüğü gibi reaktörün işletilmeye başlandığı ilk ay içerisinde nitrifikasyon gerçekleşmemiş, sonraki 2 ayda ise nitrit birikimi görülmüştür. Ancak daha sonra nitrifikasyonun tam olarak gerçekleştiği ve nitrit birikiminin artık söz konusu olmadığı görülmektedir. Nitrit konsantrasyonları bu dönemde çoğunlukla 1 mg/L'nin altında (ortalama 0,7 mg/L) ölçülmüştür. Reaktör sistemi her tarafı kapalı bir konteyner içerisine yerleştirilmiş olduğu ve kış aylarına gelmeden çalışma bitirildiği için reaktör içerisinde su sıcaklıkları 20-25 °C arasında değişmiş ve nitrifikasyonu olumsuz etkileyecek şartlar oluşmamıştır. Bu nedenle işletilen A2O-MBR sisteminde azot giderimi açısından sınırlayıcı faktör nitrifikasyon değil, azotlu organik maddelerin amonifikasyonu ve bunun yanı sıra denitrifikasyon basamakları olmuştur. Şekil 14'te görüldüğü gibi alkalinite nitrifikasyon için yeterli olmuştur. Girişte 800-1200 mg/L CaCO<sub>3</sub> olan alkalinite tam nitrifikasyona rağmen 200 mg/L seviyelerinde kalmıştır. Denitrifikasyon esnasında oluşan alkalinite de MBR'de alkalitenin yeterli seviyelerde kalmasında etkili olmuştur. Bu nedenle alkalinite ilavesine ihtiyaç duyulmamıştır.

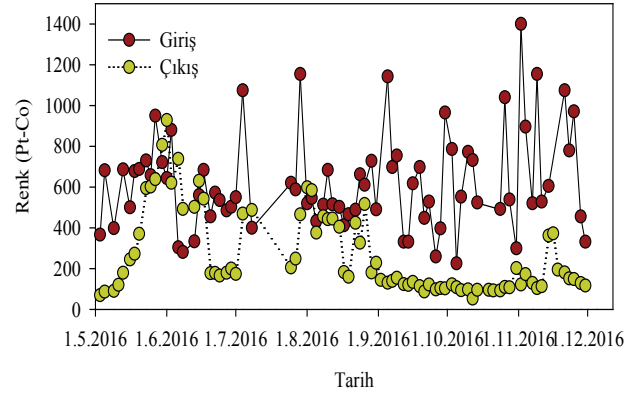


Şekil 14. MBR giriş ve çıkışında Alkalinite

MBR’de arıtılan kimya endüstrisi atıksuyu fosfor açısından zengin olmadığı ve öncesinde kimyasal arıtma esnasında da bir miktar fosfat giderimi sağlandığı için sistemde fosfor giderimi amaçlanmamıştır. Ancak yine de MBR çıkışında fosfat konsantrasyonları sürekli ölçülmüş ve çoğunlukla 1 mg/L’nin altında PO<sub>4</sub>-P konsantrasyonları ölçülmüştür. MBR içerisinde organik madde ve azot gideren bakteriler için fosfatın yetersiz kalıp kalmadığını tespit etmek için Şekil 15’te görüldüğü gibi reaktöre bazı dönemlerde fosfat ilave edilmiştir. Bu dönemlerde fosfat konsantrasyonu çıkışta 20-30 mg/L seviyelerine kadar yükselmiştir. Ancak fosfat ilavesinin kesildiği dönemlerde çıkış fosfat değerlerinin tekrar 1 mg/L’nin altına indiği görülmüştür. Fosfat ilavesinin yapıldığı ve bu nedenle MBR içinde konsantrasyonlarının yüksek olduğu dönemlerde gerek organik madde gerekse de azot giderimi açısından ilave bir iyileşme görülmemiştir. Bu da göstermiştir ki, sistemde fosfor özellikle azot gideren bakteriler için sınırlayıcı besi maddesi olmamaktadır ve atıksu içerisindeki fosfor yeterli olmaktadır. Bu nedenle fosfor ilavesi kesilmiştir.



Şekil 15. MBR çıkışında fosfat konsantrasyonları



Şekil 16. MBR giriş ve çıkışında renk konsantrasyonları

MBR’nin kurulduğu kimya tesisinde önemli parametrelerden biri de renktir. Zira proseste boyar maddeler de kullanılmaktadır. MBR pilot tesisin tüm işletim dönemi boyunca giriş renk değerleri 223-2485 Pt-Co arasında dalgalanırken (ortalama  $732 \pm 471$  Pt-Co), %  $53 \pm 43$  ortalama giderim verimleri sonucunda çıkış değerleri  $265 \pm 202$  Pt-Co civarında görülmüştür. Renk giderimleri Şekil 16’da verilmiştir. Görüldüğü gibi HRT’nin 1,5 gün civarında (Şekil 2) olduğu ilk 2 aylık işletim döneminde renk giderim performansı düşük gerçekleşmiş, ancak HRT’nin 4 gün civarına yükseltilmesiyle çıkış renk konsantrasyonları önemli ölçüde azalmıştır ve 4 aylık işletme döneminin sonunda 200 Pt-Co’ın altında stabil hale gelmiştir. Renk gideriminin % $78 \pm 14$  giderim verimleriyle stabilize olduğu son 4 aylık dönemde ise çıkış renk değerleri  $136 \pm 64$  Pt-Co değerlerine düşmüş ve deşarj standartları sorunsuz olarak sağlanabilmiştir. Membran filtrasyon sorunlarının görülmediği bu dönemlerde renk, hedeflenen 280 Pt-Co değerinin altında seyretmiştir. Şekil 9’da görüldüğü gibi anoksik tanka geri devrin artırılmış olması ve Şekil 2’de görüldüğü gibi HRT’nin artırılmış olması renk gideriminin artmasında etkili olmuştur. Bu sonuçlar da göstermiştir ki kurulan pilot ölçekli A2O-MBR prosesi ile renk sorunu olan kimya endüstrisi atıksuyunda hedeflenen renk giderimleri sağlanabilmektedir.

### 3.4 Sonuç ve Değerlendirmeler

MBR, biyolojik olarak arıtımı zor olan böylesi bir kimya endüstrisi atıksuyu için oldukça yüksek sayılabilecek giderim verimleriyle ve membranda tıkanma sorunları yaşanmadan işletilebilmiştir. Atıksuda 1500-2000 mg/L seviyelerinde olan KOİ, MBR çıkışında yüzde 80-88 arasında değişen giderim verimleriyle 200-300 mg/L seviyelerine düşmüştür.



HRT'nin yükseltilmesi ve içsel geri devrin artırılması KOİ gideriminde artışa yol açmamıştır. Bu artırılmayan KOİ'nin biyolojik olarak inert olduğu ve daha fazla arttırulabilmesi için NF/RO gibi üçüncül bir arıtmanın gerekli olduğu sonucuna varılmıştır. Atıksuda 200-250 mg/L olan toplam azot için % 70-80 arasında değişen giderim verilerine ulaşılmıştır. Reaktörün en verimli çalıştığı dönemlerde toplam azot (TN) konsantrasyonu 40-50 mg/L seviyelerine indirilebilmiştir, ancak TN değerleri hedeflenen 30 mg/L'nin altına indirilememiştir. Bunun iki nedeni vardır, birincisi girişteki yüksek toplam azot nedeniyle her ne kadar geri devir arttırılsa bile denitrifikasyonun yeterli olmamasıdır. İkinci nedeni ise biyolojik olarak ayrıştırılmayan organik maddenin azot içermesi nedeniyle, MBR çıkışındaki toplam azotun 20-30 mg/L'sinin organik azottan kaynaklanmasıdır. Çıkışta TN'nin daha düşük seviyelere indirilebilmesi için çıkış suyunda hiç nitrat kalmaması ve denitrifikasyonun %100 verime ulaşması gerekmektedir ki bu içsel geri devirli bir sistemde teorik olarak da mümkün değildir. Bu nedenle ileri arıtma TN giderimi açısından da şarttır. Netice itibarıyla MBR çalışmaları göstermiştir ki biyolojik olarak inert organik maddesi ve azotu çok yüksek olan böyle bir kimya endüstrisi atıksuyu için çıkış değerlerinin daha düşük seviyelerde tutulabilmesi ancak MBR'yi takip eden nanofiltrasyon veya gerekirse ters osmoz prosesleri kullanılmalıdır. Bir başka uygulama da MBR'a toz aktif karbon ilave edilmesi veya çıkış suyunun GAK filtreden geçirilmesi olabilir. Renk giderimi ise MBR performansının stabil hale geldiği 3 aylık işletim sonrasında %78±14 giderim verimleriyle 136±64 Pt-Co çıkış değerlerine düşmüş ve hedeflenen 280 Pt-Co olan deşarj değerleri sorunsuz olarak sağlanabilmektedir.

Çalışmada pilot ölçekte bir örneği geliştirilen MBR'lerin klasik aktif çamur sistemlerine kıyasla en önemli avantajları zor ayrışan kirleticilerin daha iyi giderilebilmesi, membran filtrasyonunun sağladığı avantaj ile süzöntü suyunun partikül madde içermemesi ve bunlara bağlı olarak da yüksek kalitede yeniden kullanılabilme potansiyeli olan su üretebilmeleridir. Çalışmamızda geliştirilen MBR'de anaerobik, anoksik ve aerobik bölmeler yer almış ve içsel geri devir ile klasik A2O prosesinin yüksek oranlarda azot giderme avantajlarından da yararlanılmıştır. Örnek bir kimya endüstrisi atıksuyunun arıtımı için geliştirilen pilot ölçekte A2O-MBR prosesi klasik aktif çamur sistemlerine göre hem A2O prosesinin hem de MBR teknolojisinin avantajlarını sağlamıştır. Proses parametreleri kontrol edilerek tıkanma sorunu olmadan reaktörün işletimi başarıyla sağlanmıştır. Deşarj

limitlerini sağlamanın yanı sıra, proses çıkışında elde edilen su, nanofiltrasyon veya ters osmoz proseslerinden geçirilerek yeniden kullanılma potansiyeline sahiptir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma TÜBİTAK TEYDEB 7150663 nolu proje ile desteklenmiştir.

## KAYNAKLAR

- [1] Cao, S.M.S., Fontoura, G.A.T. Dezotti, M. ve Bassin, J.P. (2016). Combined organic matter and nitrogen removal from a chemical industry wastewater in a two-stage MBBR system. *Environ. Technol.*, 37, 96-107.
- [2] Judd, S. (2006). *Principles and applications of membrane bioreactors in water and wastewater treatment*. Elsevier Ltd, Oxford, UK.
- [3] Xiao, K., Xu, Y., Liang, S., Lei, T., Sun, J., Wen, X., Zhang, H., Chen, C. ve Huang, X. (2014). Engineering application of membrane bioreactor for wastewater treatment in China: Current state and future prospect. *Front. Environ. Sci. Eng.*, 8(6), 805-819.
- [4] Zhao, W, Huang, X., Leeb, D., Wang, X. ve Shen Y. (2009). Use of submerged anaerobic-anoxic-oxic membrane bioreactor to treat highly toxic coke wastewater with complete sludge retention. *J.Membr. Sci.*, 330, 57-64.
- [5] Sun, F., Wang, X. ve Li, X., (2013). An innovative membrane bioreactor (MBR) system for simultaneous nitrogen and phosphorus removal. *Process Biochem.*, 48, 1749-1756.
- [6] Speece, R.E. (1996). *Anaerobic Biotechnology for industrial wastewater treatments*. Archae Press, Nashville, TN, USA.
- [7] Hu, Y., Wang, X.C., Zhang, Y., Li, Y., Chen, H. ve Jin P. (2013). Characteristics of an A2O-MBR system for reclaimed water production under constant flux at low TMP. *J. Membr. Sci.*, 431, 156-162.
- [8] Grilli, S., Piscitelli, D., Mattioli, D., Casu, C. ve Spagni, A. (2011). Textile wastewater treatment in a bench-scale anaerobic-biofilm anoxic-aerobic membrane bioreactor combined with nanofiltration. *J.Environ. Sci. Health A*, 46, 1512-1518.
- [9] Noronha, M., Britz, T., Mavrov, V., Janke, H.D. ve Chemiel, H. (2002). Treatment of spent process water from a fruit juice company for purposes of reuse: hybrid process concept and on-site test operation of a pilot plant.
- [10] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2005). 21. baskı, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.