

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Muhammed Yavuz SUCU

**ATIKSULARDAKİ BOR İÇERİĞİNİN BİYOLOJİK ARITMA SİSTEMLERİ
ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ VE BOR İÇERİKLİ ATIKSULARIN BİYOLOJİK
YÖNTEMLERLE ARITILMASI**

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ADANA, 2016

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ATIKSULARDAKİ BOR İÇERİĞİNİN BİYOLOJİK ARITMA SİSTEMLERİ
ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ VE BOR İÇERİKLİ ATIKSULARIN BİYOLOJİK
YÖNTEMLERLE ARITILMASI**

Muhammed Yavuz SUCU

DOKTORA TEZİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu Tez XX/05/2016 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Ahmet YÜCEER
DANIŞMAN

.....
Prof. Dr. Osman SERİNDAĞ
ÜYE

.....
Prof. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK
ÜYE

.....
Prof. Dr. M Faik SEVİMLİ
ÜYE

.....
Prof. Dr. Mustafa DOLAZ
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

**Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü**

**Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: MMF2007D18**

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların
kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere
tabidir.

ÖZ

DOKTORA TEZİ

ATIKSULARDAKİ BOR İÇERİĞİNİN BİYOLOJİK ARITMA SİSTEMLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ VE BOR İÇERİKLİ ATIKSULARIN BİYOLOJİK YÖNTEMLERLE ARITILMASI

Muhammed Yavuz SUCU

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

Danışman : Prof. Dr. Ahmet YÜCEER
Yıl: 2016, Sayfa: 143

Jüri : Prof. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK
: Prof. Dr. Osman SERİNDAĞ
: Prof. Dr. Mehmet Faik SEVİMLİ
: Prof. Dr. Mustafa DOLAZ

Anaerobik arıtma sistemlerinde bor içerikli atıksu etkisinin gözlenmesi amacı ile, mezofilik şartlarda (35°C), anaerobik reaktörlerde farklı bor konsantrasyonları altında performans karakterleri gözlenmiştir. Çalışmada, bira fabrikası atıksu arıtmasından alınan çamurla aşılana, kesikli ve sürekli olmak üzere iki farklı kurguda düzenekler kullanılmıştır. Bor kaynağı olarak borik asit reaktörlere beslenmiştir. Kesikli çalışmalarda, sabit organik yükleme ile artan bor konsantrasyonları (0,5, 1, 2, 5, 10, 25, 50 ve 100 mg B/L) test edilmiş, kontrol reaktörüyle kıyaslanarak, 2 mg bor konsantrasyonunda inhibisyon etkisi görülmeye başlanmıştır. Sürekli çalışmalarda ise, yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörler sabit hidrolik bekleme süresi (12 saat) şartlarında, üç farklı organik yüklemde (2, 4 ve 8 g KOİ/L·gün) artan konsantrasyonlarında bor (0,5, 2, 5, 15 ve 50 mg B/L) yüklenmiştir. Sürekli reaktörlerde bor inhibisyonu etkisi 2 mg/L konsantrasyonunda görülmekle beraber, reaktör verimi 15 mg/L ve sonraki yüklemelerde reaktörler kararsızlaşarak inhibe olmuştur. Elde edilen veriler Stover-Kincannon kinetik modele uyarlanmış, U_{max} ve K_B değerleri hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Bor, Anaerobik arıtma, İnhibisyon, UASB, Stover-Kincannon

ABSTRACT

PhD THESIS

THE EFFECT OF BORON CONTENT IN WASTEWATERS ON BIOLGICAL TREATMENT SYSTEMS AND TREATMENT OF BORON CONTAINING WASTEWATERS BY BIOLOGICAL SYSTEMS

Muhammed Yavuz SUCU

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

Supervisor : Prof. Dr. Ahmet YÜCEER

Year: 2016, Pages: 143

Jury : Prof. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK

: Prof. Dr. Osman SERİNDAĞ

: Prof. Dr. Mehmet Faik SEVİMLİ

: Prof. Dr. Mustafa DOLAZ

In order to observe the effect of boron containing wastewater on anaerobic treatment systems, performance parameters of anaerobic reactors are monitored, under different boron concentrations, at mesophilic temperatures (35°C). In the study, two reactor setups, being batch and continuous, were tested. Reactors were given boric acid as source of boron. In batch studies, increasing concentrations of boron (0,5, 1, 2, 5, 10, 25, 50 ve 100 mg B/L) were fed to reactors under constant organic loading rate, and inhibition started at 2 mg B/L. At the continuous setup, increasing concentrations of boron (0,5, 2, 5, 15 ve 50 mg B/L) were fed to upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors under constant hydraulic retention times (12 h) and three different oranic loading rates (2, 4 ve 8 g COD/L·day). Although inhibitory effects were observed at 2 mg/L boron load, reactors were able to recover to previous performance. At 15 mg/L and higher loads of boron, reactors totally inhibited. Stover Kincannon model was applied to the collected data to determine kinetic constants U_{max} ve K_B .

Key Words: Boron, Anaerobic treatment, Inhibition, UASB, Stover-Kincannon

TEŞEKKÜR

Öncelikle, bu çalıŐmayı tamamlayabilmem için onunla geçirmem gereken zamanlardan fedakârlık etmesi gereken oğlum Emir olmak üzere, her zaman yanımda olup her Őartta desteklerini eksik etmeyen aileme teşekkür ederim.

Lisansüstü öğrenimim boyunca değerli fikirleri ile yol gösteren hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet YÜCEER'e teŐekkürlerimi sunarım.

Uzun yıllar boyunca bir üyesi olduğum Çukurova Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü ailesindeki tüm değerli hoca ve arkadaşlarıma, sağladıkları huzurlu ve keyifli çalışma ortamı için teşekkür ederim.

Bana bu çalışma boyunca desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen tüm mesai arkadaşlarıma teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XII
1. GİRİŞ	1
1.1. Bor ve Çevre	3
1.1.1. Borun Özellikleri.....	4
1.1.2. Borun Varlığı.....	6
1.1.3. Bor Analiz Yöntemleri	9
1.1.4. Borun canlılar üzerindeki etkileri.....	10
1.1.4.1. Mikroorganizmalar	10
1.1.4.2. Bitkiler ve Hayvanlar	10
1.1.4.3. İnsanlar	11
1.1.5. Bor Kaynakları ve Deşarjları.....	12
1.1.6. Bor İçeren Suların Arıtımı.....	14
1.1.6.1. Çökeltme	15
1.1.6.2. Adsorpsiyon Yöntemleri	16
1.1.6.3. İyon değiştirme ve diğer organik sorbentler	19
1.1.7. Su Kaynakları ve Atıksularda Bor İçeriğini Düzenleyen Kanuni Hükümler	23
1.2. Anaerobik Biyoteknoloji	24
1.2.1. Anaerobik ve Aerobik Arıtmanın Karşılaştırılması	25
1.2.2. Anaerobik Arıtma Çevrimi.....	29
1.2.2.1. Hidroliz.....	29
1.2.2.2. Asit Üretimi (Fermantasyon)	31
1.2.2.3. Asetat Üretimi (Asetogenez).....	33

1.2.2.4. Metan Üretimi	34
1.2.2.5. Sülfidogenez	37
1.2.3. Anaerobik Arıtma Kinetik Modelleri	38
1.2.3.1. Birinci Mertebe Kinetiği	39
1.2.3.2. Monod Modeli	39
1.2.3.3. Grau Modeli	40
1.2.3.4. Contois Modeli	40
1.2.3.5. Chen-Hashimoto Modeli	41
1.2.3.6. İkinci Mertebe Kinetiği	41
1.2.3.7. Sundstorm Modeli	42
1.2.3.8. Stover-Kincannon Modeli	42
1.2.4. Anaerobik Reaktör Konfigürasyon ve Uygulamaları.....	44
1.2.4.1. Anaerobik Filtre	48
1.2.4.2. Anaerobik Akışkan Yataklı Reaktör	50
1.2.4.3. Anaerobik Membran Reaktör	51
1.2.4.4. İki Kademeli Anaerobik Reaktör	52
1.2.4.5. Yukarı Akışlı Anaerobik Çamur Yatağı (UASB)	53
1.2.5. Anaerobik Arıtımı Etkileyen Faktörler	55
1.2.5.1. Atıksu	56
1.2.5.2. Sıcaklık.....	56
1.2.5.3. pH ve Alkalinite	57
1.2.5.4. Hidrolik ve Organik Yükleme.....	59
1.2.5.5. Besi Maddesi Gereksinimi	60
1.2.5.6. Aşı Çamuru	63
1.2.5.7. Anaerobik Proseslerde İnhibisyon.....	64
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	65
2.1. Anaerobik Sistemlerde İnhibisyon	65
2.1.1. Amonyak	66
2.1.2. Sülfür.....	66
2.1.3. Sodyum, Potasyum, Magnezyum, Kalsiyum ve Alüminyum.....	67
2.1.4. Ağır Metaller	68

2.1.5. Organik Maddeler	68
3. MATERYAL VE METOT.....	71
3.1. Atıksu Özellikleri	71
3.2. Analiz ve Ölçüm Yöntemleri	73
3.3. Anaerobik Aşılı Çamuru ve Aktivite Testleri	75
3.4. Kesikli Çalışmalar	76
3.4.1. Deney Düzenegi	76
3.4.2. Kesikli Reaktörlerin İşletilmesi ve Çalışma Planı	76
3.5. Sürekli Çalışmalar	79
3.5.1. Deney Düzenegi	79
3.5.2. Sürekli Reaktörlerin İşletilmesi ve Çalışma Planı.....	83
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	85
4.1. Kesikli Reaktör Uygulamaları.....	85
4.2. UASB Uygulamaları	88
4.2.1. Sürekli Reaktörlerin Kararlı Hale Getirilmesi	88
4.2.2. Sürekli Reaktör Bulguları.....	90
4.2.2.1. Seri 1 – 0,5 mg/L Bor.....	92
4.2.2.2. Seri 2 – 2 mg/L Bor.....	95
4.2.2.3. Seri 3 – 5 mg/L Bor.....	99
4.2.2.4. Seri 4 – 15 mg/L Bor.....	103
4.2.2.5. Seri 5 – 50 mg/L Bor.....	107
4.2.2.6. Değerlendirme.....	110
4.3. Kinetik Uygulamalar	115
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	121
KAYNAKLAR	125
ÖZGEÇMİŞ	143



ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1	Dünya bor (B_2O_3) rezervi dağılımı (Garrett, 1998)(Kalafatoğlu & Örs, 2000)(Roskill Information Services, Ltd., 1999)	6
Çizelge 1.2	Dünya ham borat üretim miktarının zamanla değişimi (1000 ton B_2O_3)(Roskill Information Services, Ltd., 1999)	7
Çizelge 1.3	Ticari olarak önemli bor mineralleri ve kullanım alanları.....	8
Çizelge 1.4	Bazı bölgelerde maksimum bor seviyeleri	9
Çizelge 1.5	Ticari olarak önemli bor içerikli mineraller (Lyday, 2000)	13
Çizelge 1.6	Bor giderimi endüstri gereklilikleri (Parks & Edwards, 2005)	14
Çizelge 1.7	Geleneksel sorpsiyon, yumuşatma veya çökeltme ile bor giderimi(Parks & Edwards, 2005)	18
Çizelge 1.8	Organik madde veya iyon değiştiricilere sorpsiyon ile bor giderimi(Parks & Edwards, 2005)	21
Çizelge 1.9	Ters osmoz (RO), Nano-filtrasyon, Reversal Elektrodializ (EDR) veya bunların gelişmiş versiyonları ile bor giderimi	22
Çizelge 1.10.	Anaerobik ve aktif çamur sistemlerin (1000 kg KOİ giderimi esas alınarak) karşılaştırılması (Dartan, 1994)	26
Çizelge 1.11	Glikoz ve amino asit fermantasyon ürün örnekleri (Ho, 2010).....	31
Çizelge 1.12	Bazı fermantasyon ürün yıkım reaksiyonu örnekleri (Ho, 2010).....	34
Çizelge 1.13	Metan üretim reaksiyonları (Ho, 2010)	35
Çizelge 1.14	Bazı yarışmalı oksidasyon reaksiyonu örnekleri (Ho, 2010)	38
Çizelge 1.15	Anaerobik reaktör operasyonunda önemli hususlar (Khanal, 2008).....	45
Çizelge 3.1	Çalışmada kullanılan sentetik atıksu formülasyonu	72
Çizelge 3.2	Gaz kromatografisi biyogaz ölçüm detayları	74
Çizelge 3.3	Kesikli reaktör çalışma planı	78
Çizelge 3.4	Sürekli Reaktörlerin İşletilmesi ve Çalışma Planı.....	84
Çizelge 4.1	Etap 0 - RC bor eksikliğinin etkileri, arıtma verimi.....	91
Çizelge 4.2	Etap 1 - İşletme verileri (OLR = 2 g/gün·L)	93
Çizelge 4.3	Etap 2 - İşletme verileri (OLR = 4 g/gün·L)	93

Çizelge 4.4	Etap 3 - İşletme verileri (OLR = 8 g/gün·L)	93
Çizelge 4.5	Etap 4 - İşletme verileri (OLR = 2 g/gün·L)	96
Çizelge 4.6	Etap 5 - İşletme verileri (OLR = 4 g/gün·L)	96
Çizelge 4.7	Etap 6 - İşletme verileri (OLR = 8 g/gün·L)	96
Çizelge 4.8	Etap 7 - İşletme verileri (OLR = 2 g/gün·L)	99
Çizelge 4.9	Etap 8 - İşletme verileri (OLR = 4 g/gün·L)	100
Çizelge 4.10	Etap 9 - İşletme verileri (OLR = 8 g/gün·L)	100
Çizelge 4.11	Etap 10 - İşletme verileri (OLR = 2 g/gün·L)	103
Çizelge 4.12	Etap 11 - İşletme verileri (OLR = 4 g/gün·L)	104
Çizelge 4.13	Etap 12 - İşletme verileri (OLR = 8 g/gün·L)	104
Çizelge 4.14	Etap 13 - İşletme verileri (OLR = 2 g/gün·L)	107
Çizelge 4.15	Etap 14 - İşletme verileri (OLR = 4 g/gün·L)	107
Çizelge 4.16	Etap 15 - İşletme verileri (OLR = 8 g/gün·L)	108
Çizelge 4.17	Kinetik uygulamalar özet tablosu	117
Çizelge 4.18	Kinetik sabitler kıyas tablosu	119

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1.	pH fonksiyonu olarak poliborat türlerinin dağılımı, 0,40 M borik asit (Shibli & Srebnik, 2005).....	5
Şekil 1.2.	Dünyada önemli bor yatakları	9
Şekil 1.3.	Anaerobik olarak parçalanabilen substratlar	25
Şekil 1.4.	Aerobik ve anaerobik metabolizmalarda organik maddenin anabolize ve katabolize kullanım oranları (Haandel ve Speece, 1994).....	27
Şekil 1.5.	Organik maddelerin anaerobik çevrimindeki biyokimyasal prosesler (de Lemos Chernicharo, 2007; Gavala ve ark., 1996; Pavlostathis and Giraldo-Gomez, 1991; and Harper and Pohland, 1986).....	30
Şekil 1.6.	Askıda büyüme reaktör tipleri (Öztürk, 1999)	46
Şekil 1.7.	Biyofilm sistemler reaktör tipleri (Öztürk, 1999)	47
Şekil 1.8.	Biyofilm sistemler reaktör tipleri (Öztürk, 1999)	48
Şekil 1.9.	Yukarı, aşağı akışlı ve çoklu akışlı anaerobik filtre şeması	50
Şekil 1.10.	Akışkan ve genleşmiş yataklı reaktör şeması.....	51
Şekil 1.11.	Anaerobik membran şeması	52
Şekil 1.12.	İki aşamalı anaerobik sistemler	53
Şekil 1.13.	Sıcaklık farkı ile işletilen iki aşamalı anaerobik sistem şeması	53
Şekil 1.14.	UASB reaktör kesiti	55
Şekil 3.1.	Kesikli çalışma deney düzeneği fotoğrafları.....	77
Şekil 3.2.	Sürekli reaktörler deney düzeneği şeması	81
Şekil 3.3.	Yukarı akışlı çamur yatağı reaktörleri fotoğrafları	82
Şekil 4.1.	Artan bor konsantrasyonunun kümülatif metan üretimi üzerindeki etkileri (0,5 – 5 mg B/L).....	86
Şekil 4.2.	Artan bor konsantrasyonunun kümülatif metan üretimi üzerindeki etkileri (10 – 100 mg B/L).....	87
Şekil 4.3.	Artan bor konsantrasyonunun metan üretim hızı üzerindeki etkileri (0,5 – 5 mg B/L).....	87

Şekil 4.4.	Artan bor konsantrasyonunun metan üretim hızı üzerindeki etkileri (10 – 100 mg B/L).....	88
Şekil 4.5.	Aklımasyon süreci KOİ giderimi ve metan üretimi	89
Şekil 4.6.	RL reaktörü aklımasyon süreci teorik ve gerçekleşen metan üretimi	90
Şekil 4.7.	Etap 0 - RC performans verileri (OLR = 2 g/gün·L, B = 0 mg/L).....	92
Şekil 4.8.	Etap 1 - RL işletme verileri (OLR = 2 g/gün·L, B = 0,5 mg/L).....	94
Şekil 4.9.	Etap 2 - RL işletme verileri (OLR = 4 g/gün·L, B = 0,5 mg/L).....	94
Şekil 4.10.	Etap 3 - RL işletme verileri (OLR = 8 g/gün·L, B = 0,5 mg/L).....	95
Şekil 4.11.	Etap 4 - RL işletme verileri (OLR = 2 g/gün·L, B = 2 mg/L).....	97
Şekil 4.12.	Etap 5 - RL işletme verileri (OLR = 4 g/gün·L, B = 2 mg/L).....	97
Şekil 4.13.	Etap 6 - RL işletme verileri (OLR = 8 g/gün·L, B = 2 mg/L).....	98
Şekil 4.14.	Etap 7 - RL işletme verileri (OLR = 2 g/gün·L, B = 5 mg/L).....	101
Şekil 4.15.	Etap 8 - RL işletme verileri (OLR = 4 g/gün·L, B = 5 mg/L).....	101
Şekil 4.16.	Etap 9 - RL işletme verileri (OLR = 8 g/gün·L, B = 5 mg/L).....	102
Şekil 4.17.	Etap 10 - RL işletme verileri (OLR = 2 g/gün·L, B = 15 mg/L).....	105
Şekil 4.18.	Etap 11 - RL işletme verileri (OLR = 4 g/gün·L, B = 15 mg/L).....	105
Şekil 4.19.	Etap 12 - RL işletme verileri (OLR = 8 g/gün·L, B = 15 mg/L).....	106
Şekil 4.20.	Etap 13 - RL işletme verileri (OLR = 2 g/gün·L, B = 50 mg/L).....	108
Şekil 4.21.	Etap 14 - RL işletme verileri (OLR = 4 g/gün·L, B = 50 mg/L).....	109
Şekil 4.22.	Etap 15 - RL işletme verileri (OLR = 8 g/gün·L, B = 50 mg/L).....	109
Şekil 4.23.	Tüm çalışma boyunca gözlenen RC İşletme verileri.....	113
Şekil 4.24.	Tüm çalışma boyunca gözlenen RL İşletme verileri.....	113
Şekil 4.25.	Tüm çalışma boyunca gözlenen RC ve RL KOİ giderim verimi kıyaslaması	114
Şekil 4.26.	Tüm çalışma boyunca gözlenen RC ve RL KOİ metan üretim verimi kıyaslaması.....	114
Şekil 4.27.	RC reaktörü Stover-Kincannon eğrisi	117
Şekil 4.28.	Bor inhibisyonu etkisi altında RL reaktörü için Stover-Kincannon eğrileri.....	118

SİMGELER VE KISALTMALAR

$\frac{dS}{dt}$: substrat kullanım hızı (mg KOİ/l·gün)
A	: alan
AF	: Anaerobik filtre
AKM	: Askıda katı madde (mg/l) (TSS)
Alk.	: Alkalinite (mg/l)
b	: mikroorganizma çürüme hızı (gün ⁻¹)
B	: Spesifik metan verimi (l CH ₄ /g substrat)
B _{max}	: Maksimum spesifik metan verimi (l CH ₄ /g substrat)
BOİ	: Biyokimyasal oksijen ihtiyacı (mg/l)
BOİ ₅	: 5-günlük biyokimyasal oksijen ihtiyacı (mg/l)
E	: Verim
F	: Volumetrik giriş debisi (l/gün)
HÇYR	: Havasız çamur yataklı reaktör (UASB)
HLR	: Hidrolik yükleme hızı (m ³ /m ³ ·gün)
k	: maksimum spesifik substrat kullanım hızı (mg KOİ/mg VSS.d)
K _h	: Substrat hidroliz hız faktörü (gün ⁻¹)
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı (mg/l)
K _S	: Hidrolize substrat yarı doyumluk sabiti (g/l)
K _S	: yarı doyumluk konsantrasyonu (Monod sabiti) (mg KOİ/l)
L	: substrat yükleme hızı (kg KOİ/m ³ ·gün)
L _{max}	: maksimum substrat yükleme hızı (kg KOİ/m ³ ·gün)
OLR	: Organik yükleme hızı (kg KOİ/m ³ ·gün)
R	: Refraktör katsayısı
S	: çıkış substrat konsantrasyonu
S ₀	: giriş substrat konsantrasyonu (mg KOİ/l, mg BOİ/l)
S _{çıkış}	: Çıkış konsantrasyonu (mg/l)
S _{giriş}	: Giriş konsantrasyonu (mg/l)
S _T	: Çıkıştaki toplam substrat konsantrasyonu (g/l)

S_{T0}	: Girişteki toplam substrat konsantrasyonu (g/l)
S_{Tmin}	: Mümkmn olan maksimum S_T (g/l)
T	: Sıcaklık ($^{\circ}C$)
t_d (θ)	: Bekletme süresi (saat, gün)
V	: hacim
V_R	: Reaktör hacmi (l)
VFA	: Uçucu yağ asitleri
X_e	: Çıkış suyundaki biyokütle konsantrasyonu (mg VSS/l)
X_R	: Reaktördeki biyokütle konsantrasyonu (mg VSS/l)
Y	: Biyokütle verim katsayısı
θ_c	: ortalama çamur yaşı (gün)
μ	: spesifik mikroorganizma büyüme hızı ($gün^{-1}$)
μ_{max}	: maksimum spesifik mikroorganizma büyüme hızı ($gün^{-1}$)

1. GİRİŞ

Bilgi üretim ve tüketim artış hızının geçmiş çağ ve dönemlerle kıyaslandığında son yüzyılda görülen logaritmik artışla, insanlık tarihinde daha önce tecrübe edilmemiş bir kırılma döneminin yaşandığına tanıklık etmekteyiz. Bu değişimin temel çıkış noktasının, insanlığın bilim ve teknolojiyi günlük hayata aktarmakta ve bunu toplumlara yaygınlaştırarak sınaî süreçlere dâhil etme becerisinden kaynaklandığını ifade etmek yanlış olmayacaktır.

Bilim ve teknolojinin, gündelik hayata bu ölçekte yansımaları toplumların daha yüksek ortalama refaha erişmeleri ve üretkenliklerinin artışı da beraberinde getirmektedir. Her ne kadar bireysel ölçekte, zararsız hatta mecburi görülen bu değişim, küresel ölçekte değerlendirildiğinde bazı çevresel sorunları da beraberinde getirmektedir.

Gezegemimiz, insanlığın üretim ve tüketiminin bu hızlı artışını sınırsız olmayan kaynaklarıyla karşılamakta zorlanmaktadır. Bu noktada gezegenin kaynakları ifadesinin, tüketilen madenler, su, her türlü tabii kaynak gibi unsurlarla birlikte aynı zamanda gezegenin mevcut dengesi –*ekolojik denge*– ile eş anlamlı anlaşılması gerekmektedir. Gezegen kaynaklarının kontrolsüz tüketimi ile birlikte, hassas ekosistem denge noktasının da, insanlığın tercih etmeyeceği istikamette kaymaya başladığı görünür hale gelmiştir.

Bu gerçeğin fark edilmesiyle birlikte düşünölmeye başlanan *sürdürülebilirlik* kavramının, her ne kadar insanlığın alışkanlıkları ve mevcut düzeninin devamını hedeflese de, sınırlı kaynakları tamamen tüketmeden amaçlara ulaşmak için, ekosistemin de korunmasını da gerektirdiğinden, mevcut durumda tüm beşeri faaliyetlerin odağında olması gerekli temel felsefe olarak görölmektedir.

Sürdürülebilirlik, temel bilimlerin uygulama ve bilimi hayata katma uzmanlığı olan tüm mühendislik alanlarında yer alan veya yer alması gereken bir kavramdır. Ancak, temel hedefi antropojenik faaliyetlerin çevresel etkilerini ekosistemin dengesini bozmayacak, kabul edilebilir ölçüğe indirgeyebilmeyi amaçlayan *Çevre Mühendisliği*, çıkış ve temel odak noktası sürdürülebilirlik olan tek meslek olarak düşünölebilir.

Antropojenik tüm faaliyetler ekosisteme kaynak kullanımı, emisyon, deşarj, atık unsurlarından bir veya birkaçı ile müdahale etmektedir. Çevre mühendisliği ise doğal çevrimde yer alan işlem ve prosesleri taklit ederek kurgulanan arıtma ve kontrol sistemleri ile bu müdahaleyi ekolojik dengeyi bozmayacak düzeye indirgemeyi amaçlamaktadır. Çevre mühendisliğinde kullanılan arıtma ve kontrol sistemlerinin üzerine kurgulandığı teknolojiler temel olarak fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler olarak sınıflandırılabilir.

Organik içerikli atık veya atıksuların arıtılmasında kullanılan temel yöntemlerden biyolojik arıtma metotları, özelleşmiş organizmalar kullanılarak organik maddelerin bileşenlerine ayrılarak kısmen veya tamamen stabilizasyonu esasına dayanır. Biyolojik arıtma yöntemleriyle, doğal süreçlerde yer alan mikroorganizmaların kontrollü, optimum koşulların sağlandığı ortamlarda minimum hacimde, maksimum hız ve verimle organik materyalin stabilizasyonu sağlanmaktadır.

Oksijensiz ortamda faaliyetlerini sürdüren mikroorganizmaların arıtma amacıyla kullanılması, en uzun süredir kullanılan biyolojik metotlardan birisidir. Özellikle organik içeriği yüksek katı atık ve atıksuların arıtılmasında, diğer yöntemlerin kısıtlı kaldığı yerlerde anaerobik sistemler yaygın kullanım bulmaktadır. Ayrıca anaerobik sistemler, organik maddeleri CO₂'ye kadar indirgemediğinden enerji elde edilmesi gibi sürdürülebilirliği bir adım öteye götürebilen bir avantaja sahiptir. Ancak, anaerobik sistemlerin verimli çalışması, kompleks bir mikroorganizma konsorsiyumunun inkübasyonu ile hassas ve düşük toleranslı operasyonel şartların sağlanmasına ihtiyaç duymaktadır.

Bu noktada, anaerobik konsorsiyumda yer alan her unsurun biyolojik faaliyetlerinin inhibisyona uğraması sistemin genelinde verim problemlerine yol açmaktadır. Bu sebeple, arıtmanın sağlıklı biçimde sürdürülebilmesi için inhibisyona yol açacak şart ve maddelerin iyi bilinmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

Bilimsel literatürde anaerobik sistemlerin inhibisyonuna odaklı, farklı sistem kurguları, farklı organik veya inorganik maddelerin etkisini inceleyen birçok çalışma taranmaktadır. Bu çalışmalarda, atıksularda yaygın olarak bulunan bileşikler, zenobiyotikler olarak adlandırılan yeni sentezlenen yabancı bileşikler ile metallerin

biyolojik sistemler üzerindeki etkilerinin araştırılması üzerinde yoğun mesai harcanmasına rağmen, evsel ve endüstriyel atıksu bileşiminde bulunabilen bor ve bileşiklerinin biyolojik sistemler üzerindeki etkileri hakkında sınırlı çalışma olduğu görülmüştür. Temizlik ürünlerinden yapıştırıcılara, yangın söndürücü ekipmandan kağıt sanayisine geniş bir kullanıma sahip olan borun atıksu içeriğine girmesi neticesinde, anaerobik sistemlerdeki performansa olacak etkisinin bilinmesi, arıtma teknolojisinin verimli çalışması için gereklidir.

Bu çalışmada, farklı konsantrasyonda bor içeriğine sahip atıksuların yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktör sistemi üzerinde inhibisyon etkileri araştırılmıştır.

1.1. Bor ve Çevre

Bor, bitkiler için hayati öneme sahip bir besin elementi olmasına rağmen, toprakta birikim yapması sebebi ile yüksek konsantrasyonlardaki bor çevredeki bitkiler, insanlar ve diğer organizmalar için olumsuz etkilere yol açmaktadır (Irawana ve ark., Corrected Proof). Bu sebeple bor içerikli atıksular küresel ölçekte dikkat çekmektedir (Parks ve Edwards, 2005). Ayrıca son zamanlarda muhtemel bir içme suyu kirleticisi olarak öne çıkmaktadır (US EPA, 2003).

İçme sularında 0,6 mg/L borun yaşam boyu birey sağlığı için uygun bir sınır değeri olduğu (Cantilli, 1991) düşünülmesine ve daha yüksek bor içerikli suların insanlarda akut sağlık problemlerine yol açmadığının bilinmesine rağmen (Parks ve Edwards, 2005), tarımsal sulama amaçlı kullanılacak sulardaki borun ciddi biçimde kontrol altında tutulması gerekmektedir. Benzer biçimde, suyun geri kazanım ve tekrar kullanımında, istenmeyecek konsantrasyonlarda birikime, dolayısı ile olumsuz etkilere sebep olabilecektir. Bu hususlar göz önüne alınarak Türk Çevre Mevzuatında su kalite sınıfları belirlenirken 1000 µg/L'nin üzerinde bor içeren kaynaklar çok kirlenmiş su olarak sınıflandırılmıştır (Su Kirliliği Kontrolü Yöneteliği, 2004).

1.1.1. Borun Özellikleri

Bu bölümde borun temel özellikleri, tabiatta varlığı, kullanım alanları ve borun farklı çevresel unsurlarla etkileşimi özetlenmektedir.

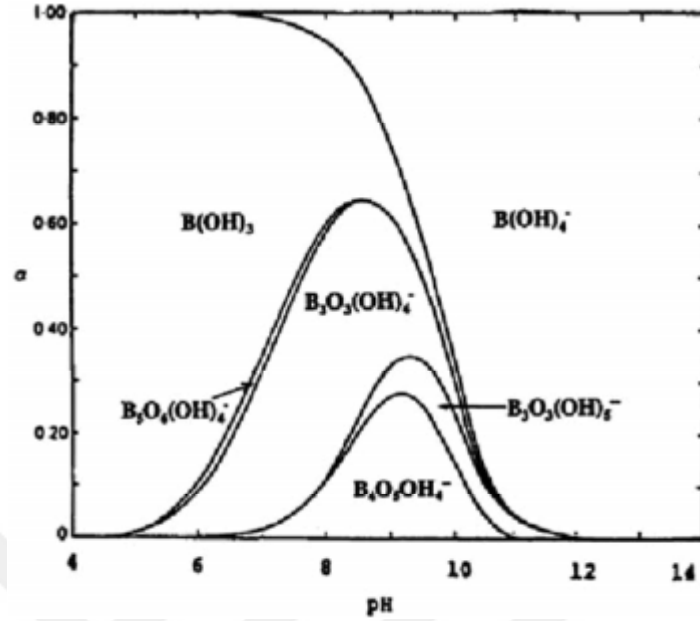
5 atom numarasına sahip ve periyodik cetvelde IIIA grubunda yer alan bor, $1s^2 2s^2 2p^1$ orbital düzenindedir. Değerliğini tamamlaması daha zor olduğundan, bor diğer IIA grubu elementlerden farklıdır. Bor, sadece 3 değerlik elektronuna sahip olduğundan, üç tek bağ kurması halinde bile bor atomu 6 değerlik elektronuna sahip olmaktadır, bu yüzden bor elektron eksikliği olan atom olarak düşünülür (Parks ve Edwards, 2005).

Bor doğada sadece iki stabil izotopa sahiptir. Bu izotopların atomik kütleleri 10 ve 11'dir ve izotoplar 10,81 g/mol ortalama atom kütlelerini sağlayan kabaca 20:80 oranında bulunur (Power ve Woods, 1997). Bor doğada bulunabilen bileşiklerinde normalde 3 veya 4 bağ sayısına sahiptir (Holleman ve Wiberg, 2001).

Doğada bor, borik asit, borat (örn., borik asit tuzu) veya borosilikat minerali şeklinde bulunur (Holleman ve Wiberg, 2001). Su çözeltisinde borik asit, H_3BO_3 (veya $B(OH)_3$), zayıf Lewis asidi gibi davranır (Power & Woods, 1997). Aşağıdaki denge reaksiyonunda görüleceği gibi, bir hidroksit iyonu olarak çözeltiye bir proton salar ($25^\circ C$ 'de $K_a = 5,8 \times 10^{-10}$; $pK_a = 9,24$) (Dean, 1987).



Reaksiyonun hangi yönde olacağı pH değerinin bir fonksiyonudur; pH 9,24'ten büyükse anyon, $B(OH)_4^-$, pH değeri 9,24'ün altında ise yüksüz tür baskın olur. Şekil 1.1'de 0,4 M borik asit için poliborat türleri verilmektedir. Borik asit suda çözünebilir ($25^\circ C$ 'de 5,5 g/100 g solüsyonda) ve çözünürlüğü sıcaklıkla artar (Waggot, 1969). 0,02 M (216 mg/L, bor cinsinden) konsantrasyonun altında sadece tek çekirdekli türler ($B(OH)_3$, $B(OH)_4^-$) mevcuttur. Polinükleer iyonlar veya halkalı yapılar ancak yüksek konsantrasyonlarda bulunabilmektedir (Power ve Woods, 1997).



Şekil 1.1 pH fonksiyonu olarak poliborat türlerinin dağılımı, 0,40 M borik asit (Shibli & Srebnik, 2005)

Bor mekanik ve termal nitelikleri ile son derece yaygın biçimde birçok alanda kullanılmaktadır. Bor ve boratların en çok kullanıldığı alanlar fiberglas yalıtımı, borosilikat cam, deterjan ve alev geciktirici üretimidir (Fujita ve ark., 2005). Bazı diğer kullanım alanları ise gübre üretimi, metalürji ve nükleer reaktörlerdir (Power ve Woods, 1997).

Bor aynı zamanda ağartıcı ve deterjanların üretiminde kullanılmaktadır. Sodyum perborat formunda bor, deterjanlara ağartıcı olarak eklenmektedir. Sodyum perboratın hidrolizi sonucunda hidroperoksit iyonu oluşur. Bu reaksiyon bir aktivatörün yokluğunda sadece 60°C sıcaklığın üzerinde gerçekleşir. Bor aynı zamanda, üreaz enzimini inhibe ederek amonyak oluşumunu engellediğinden, bebek bezleri ve hayvancılık atıklarında da kullanılır (Parks ve Edwards, 2005).

Bor, çekirdek özellikleri sebebi ile nükleer amaçlarla da kullanılmaktadır. Geniş nötron yakalama kabiliyeti ile bor element olarak nükleer reaktör kontrol çubuğu alaşımına eklenir (Waggot, 1969). Elementin aynı özelliği, kanser tedavisinde 10B'un bor nötron yakalama terapisi (boron neutron capture therapy) adı verilen tedavi prosedüründe kullanılmasına yol açmıştır (Hawthorne, 1993).

Bor ve bileşiklerinin bu farklı endüstrilerde kullanımının yanında son yıllarda, yakıt hücrelerinde de faydalanılmaktadır. Bor hidrür yakıt pillerinin diğer yakıt pili sistemlerinin gelecek yıllar içinde yaygın biçimde uygulanabilir bir teknoloji haline geleceği düşünülmektedir (Avril, 2002).

1.1.2. Borun Varlığı

Dünya bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı Çizelge 1.1’de, bu ülkelerde bor cevheri üretiminin yıllara göre değişimi Çizelge 1.2’de, önemli bor cevheri üreticilerine göre dağılımı ise Çizelge 1.3’de verilmektedir. Bu çizelgelerden, en büyük üretici ülkenin A.B.D. olduğu ve üretim miktarının yıllara göre fazla değişmediği, Türkiye’de 1975’den sonra üretim miktarının önemli ölçüde arttığı görülmektedir. Yaklaşık 230 borat minerali bilinmesine rağmen bunların pek azının ticari önemi vardır (bkz. Çizelge 1.5, Çizelge 1.3). Borat cevheri yatakları yeryüzünde belirli bazı bölgelerde yoğunlaşmıştır: Kaliforniya, And Dağları, Türkiye ve Orta Asya (Şekil 1.2).

Çizelge 1.1 Dünya bor (B_2O_3) rezervi dağılımı (Garrett, 1998) (Kalafatoğlu ve Örs, 2000) (Roskill Information Services, Ltd., 1999)

Ülke	Görünür Rezerv		Muhtemel Milyon Ton	Toplam	
	Milyon Ton	%		Milyon Ton	%
Türkiye	375	66,3	483	858	58,2
ABD	60	10,6	149	209	14,2
Kazakistan	54	9,5	82	136	9,2
Rusya	28	5,0	112	140	9,5
Çin	27	4,8	9	36	2,4
İran	1	0,2	1	2	0,1
Sırbistan	3	0,5	0	3	0,2
Şili	8	1,4	33	41	2,8
Bolivya	4	0,7	15	19	1,3
Peru	4	0,7	18	22	1,5
Arjantin	2	0,4	7	9	0,6
Toplam	566	100,0	909	1475	100,0

Çizelge 1.2 Dünya bor mineralleri : Ülkelere göre üretim miktarları (1000 ton)
(USGS, 2014)

Ülke	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Arjantin	506	623	649	479	500	500
Bolivya, borik asit	13	13	14	15	15	15
Şili, ulexite	608	504	489	444	581	580
Çin	145	150	150	160	160	160
Iran, borax		1	1	1	1	1
Kazakistan	30	30	30	30	30	30
Peru	187	293	--	104	224	230
Rusya	300	200	200	250	250	250
Türkiye	1.740	2.220	2.130	1.632	1.572	1572
ABD						
Toplam	3.600	4.120	3.780	3.230	3.470	3.490

Bor çevreye çok sayıda insan faaliyetleri sonucunda da girmektedir. 2000 yılında 4 milyon tonun üzerinde bor (bor oksit cinsinden) üretilmiştir. Bu miktarın yaklaşık 546.000 tonu ABD’de üretilmiştir. Üretimde en çok bor kullanılan endüstriler cam (toplam tüketimin %54’ü) ve deterjan (toplam tüketimin %12’si) sektörleridir. Bor tüketilen diğer alanlar ise metal alaşımları, yangın söndürücüler ve kimyasal gübrelerdir (Lyday, 2000). Tüm bu alanlardan su kaynaklarına en çok bor iletimine sebep olanlar ise deterjanlar ve gübrelerdir. Yapılan bir araştırmaya göre, atıksudaki borun neredeyse %50’si deterjanlardan kaynaklanmaktadır (Dyer ve Caprara, 1997;).

Çizelge 1.3 Ticari olarak önemli bor mineralleri ve kullanım alanları

Kullanım Alanı	Mineral/Bileşik	
Cam	İzolasyon cam elyafı	Tinkal, üleksit, probertit, BDH, BPH, SB, BA
	Tekstil cam elyafı	Tinkal, üleksit, probertit, BDH, BPH, SB, BA
	Borosilikat camları	Kolemanit
	Özel camlar	Tinkal, üleksit, probertit, kolemanit, BPH, SB, BA
Cam Seramikleri	Tinkal, üleksit, BDH, BPH, SB, BA	
Emaye, sır, frit	Tinkal, üleksit, kolemanit, BDH, BPH, SB, BA, BO	
Temizleme ve ağartma	Sabun, deterjan	Sodyum perboratlar
	Kâğıt hamuru	Sodyum borhidrür
Zirai uygulamalar	Gübre	BDH, BPH, SB, BA, kolemanit
	Herbisit	BDH, BPH, BA, bakır metaborat, sodyum metaborat
	İnsektisit	BDH, BPH, BA, disodyum oktaborat, glikol boratlar
Ahşap empenyesi	BDH, BPH, BA	
Alev geciktiriciler	Selülozik yalıtım malzemeleri	BDH, BPH, SB, BA
	Plastik malzemeler	Çinko boratlar, amonyum fluoborat, baryum metaborat, sodyum pentaborat
Metalürjik uygulamalar	Borürleme	Bor halojenürler
	Demir esaslı ve demir dışı borlu alaşımlar	SB, BO, boratlar
	Flakslar	SB, BO, boratlar
BDH:boraks dekahidrat; BPH;boraks pentahidrat; SB:susuz boraks; BA:borik asit; BO:bor oksit		

Dünya genelinde içme sularındaki bor içeriği ile ilgili veriler sınırlıdır. Yapılan bir araştırmada belirlenmiş bölgelerde yapılan tetkikler sonucunda bulunan veriler Çizelge 1.4'te verilmektedir (Coughlin, 1998).



Şekil 1.2 Dünyada önemli bor yatakları

Çizelge 1.4 Bazı bölgelerde maksimum bor seviyeleri

Bölge/Ülke	Tanım	Maksimum B kons. (mg/L)	Referans
Kanada	Yüzey suyu	2,9	(Coughlin, 1998)
Şili	İçme suyu	15,2	(Barr ve Clarke, 1993)
Almanya	Yüzey suyu	2,0	(Butterwick ve Oude, 1989)
İsveç	Yüzey suyu	1,046	(Butterwick ve Oude, 1989)
İngiltere	Yüzey suyu	0,822	(Butterwick ve Oude, 1989)

1.1.3. Bor Analiz Yöntemleri

Bor konsantrasyonunun ölçümü için curcumin, carmine ve azomethine H metodlarını da içeren çok sayıda kolorimetrik yöntem kullanılmaktadır (APHA, 2012). Bu yöntemler farklı amaçlarla farklı ölçüm aralıklarında kullanılabilmesine rağmen, tespit sınırları, inductively coupled plasma (ICP) veya thermal neutron capture gamma-ray spectroscopy gibi daha hassas emisyon spektrografi metodlarınınine ulaşamamaktadır (Sah ve Brown, 1997). Bor konsantrasyonunun ICP-MS kullanılarak 0,05 ppb mertebesinde ölçülebilmıştır (Malhotra ve ark., 1996). Yapılan bir çalışmada, solvent ekstarksyonu ile kombine edilerek ICP-ES için tespit sınırı 0,35 ppb olarak belirlenmekle beraber (Miyazaki ve Bansho, 1986) standart metotlarda tespit sınırı 5 ppb olarak verilmektedir (APHA, 2012).

1.1.4. Borun canlılar üzerindeki etkileri

1.1.4.1. Mikroorganizmalar

Bringman ve Kuhn'un çalışmalarında, farklı mikroorganizmaların toksisite eşikleri (TE) belirlenmiştir (Bringmann ve Kuhn, 1980; Chen ve ark., 2014). Bu çalışmada TE, bir kimyasalın inhibitör etkisinin, bir kontrol grubuna göre organizma sayısındaki %3'ten büyük değişikliğe sebep olduğu konsantrasyon olarak tanımlanmıştır. Araştırmacılar *Pseu-domonas putida* bakterisinin TE'sini 290 mg/L bor olarak belirlemişlerdir. Bir protozoa olan *Entosiphon sulcatum* 0,28 mg/L TEye sahipken, yeşil alg *Scendesmus quadricauda* için 0,16 mg/L TE ölçülmüştür (Bringmann ve Kuhn, 1980).

Yapılan bazı çalışmalara göre aktif çamur arıtma 20 mg/L bor konsantrasyonundan etkilenmemektedir (Howe, 1998). Diğer yandan Banerji ve arkadaşları, aerobik aktif çamur biyolojik arıtmada 10 mg/L'nin üzerindeki bor içeriğinde kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) gideriminde önemli ölçüde bir düşüş gözlemiştir (Banerji ve Bracken, 1968). Bu konuda ilerleyen bölümlerde daha detaylı bilgi verilecektir.

1.1.4.2. Bitkiler ve Hayvanlar

Bitkiler için bor eksikliği ile toksisitesi arasında dar bir aralık mevcuttur. Bitkilerde borun karbonhidrat metabolizması, şeker translokasyonu, polenleşme, hormon hareketleri, büyüme ile nükleik asit sentezi, zar yapısı ve fonksiyonlarında rol aldığı bilinmektedir (Howe, 1998). Bor eksikliğinin belirtileri ise kök ve yaprak büyümede azalma, düşük enzim reaksiyonu, polenleşmede azalma ve hatta ölüm olarak görülmektedir (Versar Inc., 1975; Wells ve Whitton, 1977; World Health Organization, 1998).

Bazı bitkiler bor toksistesine diğerlerinden daha duyarlıdır. Hassas bitkiler 0,3 mg/L bora dayanabilirken, duyarlılığı az olan bitkiler 4 mg/L konsantrasyondaki sulama suyunda yaşamlarını devam ettirebilmektedirler (Keren ve Bingham, 1985).

Yüksek pH değerine sahip ağır topraklarda, borun kolayca absorplanması sebebi ile bitkilerde bor eksikliği görülebilir (Howe, 1998). Bor ile kirlenmiş sulama suyu, borca zengin gübreler, arıtma çamurları ve küllerin uygulanması ise bor toksisitesine neden olabilir (Nable ve Banuelos, 1997).

Hayvan beslenmesinde borun önemli olduğu bilinmektedir. Kanatlı hayvanlarda bor uzun kemiklerin büyüme disklerini gelişiminde önemlidir. Bu bulgu bor eksikliği olan tavuklara bor verilmesi ile femur kalsiyum, fosfor ve magnezyum konsantrasyonlarında artış gözlenmesi ile doğrulanmıştır (Hunt, 1994). Yapılan bir diğer çalışmada borun yetişkin farelerin beyin aktivitelerini etkilediği görülmüştür (Penland ve Eberhardt, 1993). Farelerde bor eksikliği aynı zamanda kalsiyum, magnezyum ve fosfor emilimini de azaltmaktadır (Hegsted ve ark., 1991). Moore, fareler üzerinde yapılan önceki araştırmaları özetlediği çalışmasında 9,6 mg B/kg vücut ağırlığı/gün değerinde bir gelişim toksisitesi NOAEL (olumsuz etki gözlenmeyen seviye – no observed adverse effect level) değeri önermiştir. Dişi ve erkek üreme toksisitesi için ise sırası ile 24 ve 17 mg B/kg vücut ağırlığı/gün değerleri belirlenmiştir (Moore, 1997).

1.1.4.3. İnsanlar

Bor insan beslenmesinde, biyokimyasal fonksiyonları tam olarak bilinmediğinden, gerekli bir element olarak değerlendirilmemiştir (Nielsen, Boron in human and animal nutrition, 1997). Ancak, borun insan metabolizmasında önemli bir element olabileceği hakkında kuvvetli deliller mevcuttur. Bor insanlarda kalsiyum metabolizmasında önemli bir rol oynamaktadır. Borun diğer etkileri arasında beyin fonksiyonların ve psikomotor tepkilerin gelişimi ile kadınların östrojen alımında iyileştirme sayılmaktadır (Nielsen, 1994). Borun kemik ve eklem sağlığında önemli rolü olduğuna dair deliller mevcuttur (Newnham, 1994). Newnham ve diğer bazı araştırmacıların (Havercroft ve Ward, 1991; Shah ve Vohora, 1990; Travers ve ark., 1990) çalışmalarında borun eklem iltihabının tedavisinde etkili olabileceği gösterilmiştir. Yapılan çalışmalar vücuttaki birçok yumuşak dokunun kandaki bor yoğunluğuna benzer konsantrasyonlarda olduğuna işaret etmektedir. Kemikler, tırnak

ve saçlarda ise daha yüksek miktarda bor bulunmaktadır (Forbes ve ark., 1954; Abou-Shakra ve ark., 1989).

Borun gelişim toksisitesini değerlendirebilmek için insan çalışmalarına literatürde rastlanmamıştır. Ancak, 250 g borik asit alan bir hamile kadın ve bebeğinin bundan etkilenmediği raporlanmıştır (Harchelroad ve Peskind, 1993). Yapılan ölçümlerde, alımdan 5 saat sonra hastanın kanında 7,9 mg/L olan bor, 28 saat sonunda 0,42 mg/L'ye düşmüştür.

Borun vücuttan atılması üzerine birçok çalışma mevcuttur. Bir çalışmada, enjeksiyonla verilen 600 mg borik asit dozunun %98,7'sinin ilk beş günde vücuttan atıldığı gözlenmiştir (Jansen ve ark. 1984, Moore, 1997). Oral yolla alınan dozların da neredeyse tamamının idrarla atıldığı gösterilmiştir. Alınan dozun %92 ila 94'ü ilk 4 günde ve %50'sinden fazlası ilk günde atılmaktadır (Jansen ve Schou, 1984).

Murray (1995) bor üzerine mevcut toksikolojik ve farma-kinetik verileri gözden geçirmiş ve insan sağlığı için bir risk değerlendirmesi yapmıştır. Bu değerlendirmede Price ve ark. (1994) tarafından belirlenen 9,6 mg B/L NOAEL değerini, ortalama 60 kg vücut ağırlığını kullanarak birçok farklı belirsizlik faktörlerini de ekleyerek kabul edilebilir günlük olarak alınabilecek bor miktarını 18 mg B/L olarak belirlemiştir (Murray, 1995).

Türkiye'de de borun insan sağlığı üzerine etkilerini araştırmak amacı ile bazı projeler yürütülmüştür. Bu projelerden birisinde Osmanca ve İskele köylerinden alınan içme suyu örneklerinin de ortalama değerler olarak içme suyunda bulunabilecek maksimum bor miktarlarından (1 mg B/L) 12-29 kat fazla bor içerdiği belirlenmiştir. Bölge sakinleri risk gruplarına ayrılarak anket ve sağlık taramaları yapılmış, 180 kişiden kan ve idrar numuneleri alınarak analiz edilmiştir. Bu ölçümler sonucu bulunan bulgulara göre, borun insan sağlığına ve üremeye etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır (Sayli ve ark., 1998).

1.1.5. Bor Kaynakları ve Deşarjları

Bor, doğal olarak birçok silikat mineralinde bulunmakta ve bu yüzden çoğu toprakta bulunur. En az 200 mineral bor içermesine rağmen (Çizelge 1.5) boraks,

kernit, kolemanit ve uleksit gibi az sayıda mineral madenciliği yaygın biçimde yapılmaktadır (Lyday, 2000). Yer kabuğunda ortalama bor yoğunluğu 10 µg/g olarak verilmekle beraber şist 100 µg/g'a kadar bor içeriğine sahip olabilir (Evans ve Sparks, 1983).

Topraklardaki bor içeriği toprak tipi ve pH dahil olmak üzere birçok faktöre bağlı olarak değişir. Bor içerikli mineraller ve toprağın açık ortamda kalması ile suya bor salındığı bilinmektedir (Parks ve Edwards, 2005; Gupta ve ark., 2008).

Çizelge 1.5 Ticari olarak önemli bor içerikli mineraller (Lyday, 2000)

Mineral	Kimyasal kompozisyon	Bor (%)
Borasit	$Mg_6B_{14}O_{26}Cl_2$	19,30
Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$	15,78
Datolit	$CaBSiO_4 \cdot OH$	6,76
Hidroborasit	$CaMgB_6O_{11} \cdot 6H_2O$	15,69
Kernit	$Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$	14,9
Proberit	$NaCaB_5O_9 \cdot 5H_2O$	15,39
Sasolit	H_3BO_3	17,48
Tincal (boraks)	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	11,34
Tinkalkonite	$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$	15,16
Uleksit	$NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$	13,34

Okyanuslar ortalama 4,6 mg B/L içeriğine sahiptir ancak bu Baltık Denizi'nde 0,52 mg/L ile Akdeniz'de 9,57 mg/L arasında bir değişim göstermektedir (Argust, 1998). Bu borun bir kısmı atmosfere transfer olabilmektedir. Atmosferik borun %65-80'inin okyanuslardan kaynaklandığı tahmin edilmektedir (Anderson ve Kitto, 1994). Bor içeren mineraller volkanizma geçmişi olan bölgelerde sıklıkla bulunur ve bu yüzden bor atmosfere volkanik faaliyetler ve jeotermal kaynaklardan girebilir (Coughlin, 1998). Atmosferdeki bor ise yağmurla birlikte içme suyu kaynaklarına girebilir. Bunlar borun dünyanın içme sularına girdiği doğal yollardan sadece birkaçıdır. Birçok çalışma bor konsantrasyonunun deniz suyuna yaklaştıkça arttığını göstermiştir. Bu, daha önce de bahsedildiği gibi, borik asidin deniz suyu ile borat aerosolü oluşturacak biçimde buharlaşmasından kaynaklanmaktadır (Parks ve Edwards, 2005).

1.1.6. Bor İçeren Suların Arıtımı

Bu bölümde sudan borun giderilmesi için kullanılan veya geliştirme safhasındaki su arıtma teknolojileri incelenmektedir. Kullanım amacı ve kullanılan sınaî faaliyete bağlı olarak borun sulardan mikrogram/L'den birkaç gram/L ölçeğine kadar giderilmesi gerekmektedir. Bunu gerektirebilecek kullanım alanları ve muhtemel bor içerikleri Çizelge 1.6'da verilmektedir.

Çizelge 1.6 Bor giderimi endüstri gereklilikleri (Parks ve Edwards, 2005)

Suyun Tipi	Bor kons.	Sebebi
Ultrasaf su	<0,5 mg/L	Önemli miktarda bor kuvvetli baz deiyonizerler, distilasyon ve RO ünitelerinden geçebilmektedir. Özellikle, B doping işlemi için hassas kontrolün gerektiği, yarı-iletken sektöründe ciddi bir problemdir.
Jeotermal	10-100 mg/L	Alıcı su ortamına verilen bor mg/L seviyelerini geçebilmektedir. Bu da jeotermal kaynağın kullanımını sınırlayabilir.
Nükleer	>3 g/L	Çekirdek reaksiyonları hızının kontrolü için bor konsantrasyonu değişir. Bor nötron yakalamada çok etkindir ve sızıntı önemli bir problemi gösterir.
Çöp sızıntı suyu	1-10 mg/L	Çöp sızıntı suyunun yeraltına geçişi ve dağılımı için indikatör olup, potansiyel bir yer altı suyu kirliliğini gösterir.
Sulama suyu	>1 mg/L	Ürün zararını engellemek için bor giderimi gerekebilir. Arazi restorasyonu için sızdırılması veya sabitlenmesi gerekebilir.
Deniz suyu tuzsuzlaştırma	5 mg/L	Birçok ülke içme suyunda mg/L mertebesinin altında bora izin vermektedir. Bu normal RO sistemleri ile yapılamaz.
Atıksu	1-3 mg/L	Deterjanlardaki bor atıksu yükünü artırır ve bakteriyel faaliyetleri inhibe edebilir. mg/L seviyesinin üzerindedir.

Bu konsantrasyonlardaki borun alıcı ortama verilmeden veya yeni bir kullanıma alınmadan önce giderilmesi amacı ile kullanılacak yöntemler hakkında özet bilgi aşağıda verilmektedir.

1.1.6.1. Çökeltme

İçme suyu ve atıksu arıtımında kirleticilerin doğrudan çökeltme ile giderilmesi son derece avantajlıdır. Örneğin, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ veya $\text{Al}(\text{OH})_3$ gibi koagülantlarla giderilen kirleticinin molü başına 10 ila 100 mol katı madde oluşurken (McNeill ve Edwards, 1997), doğrudan çökeltmede eklenen katyonun molü başına 0,3 ila 3 mol kirletici giderilebilmektedir. Verimlilikteki bu yükselme, kullanılan kimyasal sarf malzemesi ve oluşan çamur hacminin ikisini birden azalttığından, toplam maliyetleri doğrudan düşürmektedir. Diğer yandan birçok kirletici çökeltme ile giderim için fazlası ile çözünebilirken, yeterli yüzey alanının sağlanabilmesi koşulu ile (uygun pH ve su kompozisyonunun sağlandığı varsayılarak) her seviyede kirletici giderimi mümkündür (Edwards ve Benjamin, 1989). Bu sebeplerle, düşük çözünürlüğe sahip metal boratları, içme suyu amaçlı insani tüketim için güvenli olması koşulu ile, su arıtımında çok kullanışlı olabilirlerdi. Ancak, inorganik borat için uygun düşük çözünürlüklü bileşikler tespit edilmiş gibi görünmemektedir. Magnezyum borat çözünürlüğü düşük [$\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$] olarak raporlanmıştır (Dean, 1987). Üzerinde çalışılabilir olarak görünmekle beraber, magnezyum ve borun deniz suyunda doğal olarak, sırası ile, 1350 ve 4,5 mg/L bulunduğu göz önüne alındığında, mantıklı bir pH aralığında bu bileşiğin oluşumu, içme suyundan boru 1 mg/L'nin altına incek şekilde gideremeyecektir. Kalsiyum borat da düşük çözünürlüklü bir borattır ve yapılan bir çalışmada suya 10 g/L CaSO_4 eklenmesi ile 1 mg/L bor tespit sınırının altına düşürüldüğü raporlanmıştır (Gupta ve Chandra, 1972; Lin ve ark., 2016). Ancak bu, oluşan çamur miktarını artıracığı gibi içme suyuna g/L ölçeğinde çözünebilir Ca^{2+} ve SO_4^{2-} eklenmesi manasına geldiğinden kabul edilebilir sınırlar dâhilinde değildir (Parks ve Edwards, 2005).

Bütün bunlara karşı, bazı durumlarda gram/L ölçeğinde bor konsantrasyonu söz konusu olduğundan, bu gibi durumlarda, doğrudan çökeltme yerini almaktadır.

Örneğin, alum ile kireç veya MgO ile kireç kullanılarak, 1-10 g/L bor içerikli sudan borun %60-80'i giderilebilmektedir (Recepoglu ve Beker, 1991). Tabii ki, bu işlenmiş suda birkaç yüz mg/L bor bırakmakta ve bu yüzden içme suyu standartları ile uyum göstermemektedir. Genel olarak, doğrudan çökeltmenin bor konsantrasyonunu 200 mg/L'nin altına düşürmekte etkin olmadığı kabul edilmektedir (Pilipenko ve ark., 1990).

1.1.6.2. Adsorpsiyon Yöntemleri

Koagülasyon ve yumuşatma esnasında borun aktif alum, boksit, $Mg(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, aktif karbon, $Al(OH)_3$, kalsit veya bunların kombinasyonu üzerine sorpsiyonu hakkında çalışmalar mevcuttur (bkz.Çizelge 1.7). Birkaç örnek dışında işletme koşulları detaylı verilmemekle beraber, bor içme suyu arıtımında oluşan sorbentlerin çoğu tarafından kuvvetli olarak bağlanamamaktadır. Arsenik gibi kirleticilerin giderimi için kullanılan miligram mertebelerindeki sorbentlerin aksine anlamlı bir bor giderimi için gram/L mertebesinde sorbent oluşumu veya eklenmesi gerekmektedir (McNeill ve Edwards, 1997). Dozaja paralel olarak kimyasal ve çamur işleme maliyetleri de artacağından bu yaklaşımın ekonomik olmadığı açıktır.

Burada bahsedilen bu çalışmaların neredeyse tamamı, alum veya demir (III) kullanılarak yapılan geleneksel koagülasyon proseslerinin bor gideriminde yüksek etkinlik göstermediğini ifade etmektedir. 1996'da İngiltere'de birkaç arıtma tesisinden alınan örneklerde yapılan bir çalışmada, bor giderimi tüm örneklerde %28'in altında olmak üzere, tipik giderim veriminin %10'un altında olduğu gözlenmiştir (Borax Consolidated Ltd., 1996). Benzer şekilde, 5,5 veya 8 pH değerlerindeki atıksu uygulamalarda 40 ila 100 mg/L alum ve demir(III) dozlarında algılanamayacak düzeyde bor giderimi elde edilmiştir (Waggot, 1969; Lin ve ark., 2016). Diğer birçok çalışmada koagülasyonun sınındığı ancak etkin olmadığı ifade edilmiştir (Bansal, 1980).

Mg^{2+} -katkılı kireç yöntemi ile sertlik giderme prosesi ile, bir çalışmada, ilk B içeriği, kimyasal dozajı veya diğer işletme detayları verilmemekle beraber, atıksu tekrar kullanım uygulamasında bor konsantrasyonunun 0,2 mg/L'nin altına

düşürülebildiği ve etkin olarak değerlendirildiği raporlanmıştır (Idelovitch ve ark., 1980). Benzer diğer bir çalışmada (Wong, 1984) 1,2 mg/L bor içeriğini %87 oranında giderebilmek için 12,0 pH değerinde 1,2 g/L alum ve bundan da yüksek konsantrasyonda kireç uygulamıştır. Sodyum alimunat ve kirecin birlikte uygulanması ile, bu iki kimyasal tek başlarına benzer giderim performansına ulaşamamasına rağmen, deniz suyundan %90 oranında bor giderimi gerçekleştirildiği raporlanmıştır (Lapp ve Cooper, 1976).

Yumuşatma esnasında etkin bir bor giderimi elde edilen her durumda g/L ölçeğinde kalsit, $Mg(OH)_2$ veya diğer bilinmeyen formlarda sorbent oluşumu gerekmekte, yüksek giderim gözlenen çalışmalarda da dozaj hakkında bilgi bulunmamaktadır (Parks ve Edwards, 2005).

Çizelge 1.7 Geleneksel sorpsiyon, yumuşatma veya çöktürme ile bor giderimi (Parks ve Edwards, 2005)

Teknoloji	Test edilen su	Giderilen kütle veya yüzde	Açıklama	Referans
Yumuşatma	Deniz suyu	Önemsiz	Batch kalsit çöktürme deneyi	(Kitano ve ark., 1978)
	Atıksu	0%	Lâboratuvar testi	(Waggot, 1969)
	1,2 mg B/L atıksu	50%	Mg ²⁺ eklenmesi gerekli	(Idelovitch, ve ark., 1980; Nicolai, ve ark., 1996)
Alum/ Demir(III) koagülasyon	Atıksu	0%	Yüksek dozlarda giderim yok	(Waggot, 1969)
	İngiltere'de 0,5 mg B/L 'ye kadar olan içme suları	<28%	Koagülant dozu ve pH ile ilgili bilgi verilmemiş. Tipik olarak %10	(Borax Consolidated Ltd., 1996)
	Atıksu	0	Lâboratuvar testi	(Waggot, 1969)
	Deniz suyu	<4%	Kum filter ile 10 mg/L Ferric chloride	(Minegichi ve Katagiri, 1997)
Koagülantlar	5 g B/L sentetik atıksu	Çok az yada hiç	13 farklı koagülant	(Bansal, 1980)
Koagülasyon	İngiltere'de 4 sert su	<28%	Tam ölçekli arıtma, tipik olarak %10 giderim verimi	(Borax Consolidated Ltd., 1996)
Diğer sorbentler				
Boksit	Bilinmiyor	50%	Lâboratuvar testi	(Choi ve Chen, 1979)
MgO	>100 mg B/L sentetik atıksu	50-90%	Pahalı. Son çamur ağırlıkça %3,5 B içerikli, 50 mg/L bor suda kalıyor	(Okay ve ark., 1985)
	>20 mg B/L sentetik atıksu	50-60%	>5 mg/L bor suda kalıyor	(Nicolai ve ark., 1996)
12 inorganik sorbent	36 g/L sülfat ve 1,5 g/L B	<1%	6,5 mg B/g sorbent giderim	(Ooi ve ark., 1996)
		50%	Sularda başlangıçta 30-90 mg/L bor	(Nicolai ve ark., 1996)

1.1.6.3. İyon değiştirme ve diğer organik sorbentler

- a) Kuvvetli baz ve kuvvetli asit reçineler: Borik asit zayıf bir asit olduğundan, kuvvetli baz anyon değişim reğineleri ile giderilebilmektedir. Önceleri iyon değişimi prosesinde silikanın kuvvetli baz reğinelerden ilk kaçığını düşünürken, borun silikadan çok daha önce kaçığı görülmüştür (Malhotra ve ark., 1996). Borun kaçışı iletkenlik ölçümü ile anlık olarak tespit edilemediğinden operasyonda problem olarak ortaya çıkmaktadır. Basıncılı su reakörleri üzerinde hassas bir kontrol sürdürebilmenin önemli olduğu nükleer enerji endüstrisi de bor gideriminde kuvvetli baz reğinelerinden faydalanmaktadır (Brown ve Van der Schoot, 1980; Lou ve ark., 1999). Bor 5 pH'da önemsiz miktarda giderilirken, pH yükseldikçe giderim verimi de artmaktadır (Wong, 1984), ancak kuvvetli baz reğineleri içme suyundan bor giderimi için uygun maliyetli bir usul gibi görünmemektedir.
- b) Bora özel reçineler, aktif karbon ve selüloz: Sudan bor giderimi ile ilgilenen endüstrilerin kullanımına sunulmak üzere Diaion CRB 02, Purolite S 108, and Amberlite IRA-743 de dâhil olmak üzere birçok bor-spesfik reçine rapor edilmiştir (Parks ve Edwards, 2005). Giderim karakteristiğini iyileştirebilecek yeni reçineler en az 1971'den beri geliştirilmektedir (Grinstead ve Wheaton, 1971; Maeda ve ark., 1995; Bıcak ve Senkal, 1998). Özellikle içme suyunda, RO ve elektrodializ tesislerinden geçen borun giderimi amaçlı küçük pilot ölçekli testler ve ön maliyet verileri olmasına rağmen (Song ve Huang, 1987), bu teknolojinin içme suyu arıtımında tam ölçekli uygulamasının varlığı hususunda bir bilgiye rastlanmamıştır. şahin (1996) çalışmasında Amberlite IRA-743 ile bor giderimi için optimum pH değerinin 8 olduğunu belirtmiş ve yüksek bor içerikli (50-1600 mg/L) sulardan %95 verim elde ettiğini raporlamıştır (Sahin, 1996).

Bahsedilen reçinelerin kullanımı üzerine günümüze kadar yapılan araştırmaların büyük bir çoğunluğu Kızıldere’de kurulu jeotermal enerji santrali ve Türkiye’de aktif bor madenciliğinin yapıldığı bölgelerde yapılan çalışmalar üzerine bina edilmiştir. Bu santralde kullanılan su 9,3 pH değerine, çok düşük sertlikte (toplam Ca ve Mg <0,5 mg/L), çok yüksek silika (415 mg/L SiO₂), sülfat (700 mg/L) ve alkalinite (>1500 mg/L as CaCO₃) değerlerine sahiptir. Bu suda, sülfat, silika veya diğer çözülmüş tuzlar reçine performansını etkiliyormuş gibi görünmemektedir. Keza, içme suyu arıtımında karşılaşılandan yüksek olan pH değeri de performansı etkilememektedir. Bor-spesifik reçineler tipik olarak, ilkinde borun %4 H₂SO₄ ile desorpsiyonu, peşisıra ilk aşamadan kalan asidi NaOH ile nötralize etmek amaçlı, iki aşamalı rejenerasyon gerektirmesine rağmen, yüksek alkaliniteye sahip sularda sadece asitle rejenerasyonun yapılabilirliği gösterilmiştir (Roberts, 1971) (Okay ve ark., 1985). Pilipenko ve ark. (1990) çalışmalarında bor-spesifik reçinelerin, mg/L ölçeğinde oldukça azalan verimleri sebebi ile, içme sularında verimli çalışmayacağını ifade etmişlerdir.

Diğer bir çalışmada iki içme suyu kaynağında Amberlite IRA-743 denenmiştir (Simonnot ve ark., 2000). Bu çalışmanın verileri, reçinenin nispeten “bor-spesifik” olduğu ve tam kırılma öncesinde 2000/(mg/L⁻¹ cinsinden giriş konsantrasyonu) reaktör hacminde su arıtıldığını göstermektedir.

Aktif karbon, sitrik asitle doyurulmuş kuvvetli baz reçineler ve selüloz kolonların hepsi bor giderimi için denenmiştir (Çizelge 1.8). Düşük kolon çalışma süresi veya g/L ölçeğinde karbon dozajı ile %90’ın üzerinde verim elde edilebilse bile, bu materyallerin kapasitesi çok düşüktür. Bu sebeple, bu sorbentlerin ekonomik olarak içme suyu uygulamalarında yer alması mümkün görünmemektedir (Parks ve Edwards, 2005).

Çizelge 1.8 Organik madde veya iyon değıştiricilere sorpsiyon ile bor giderimi (Parks ve Edwards, 2005)

Teknoloji	Test edilen su	Giderilen kütle veya yüzde	Açıklama	Referans
Aktif karbon	5-100 mg/L B içeren sentetik su	90'a kadar	Batch denemeler. 100 g/L'yi aşan dozlar yüksek giderim veya düşük giriş konsantrasyonu için. Çok zayıf bir adsorban.	Choi & Chen, 1979
Doyurulmuş reçine	Distile suda 28-100 mg/L B	>95	Sitrik asitle doyurma ile kapasite artmakla beraber, çok düşük kapasiteli	Ristic ve ark., 1996
Selüloz	Bilinmiyor	90	30-100 mg/L B ile beslenen kolonlar. Çok düşük kapasite.	Choi ve Chen, 1979
Iyon-spesifik reçine:	Kızıldere jeotermal saha >97 çalışması. Çok düşük sertlik, yüksek silica ve sülfat, 30 mg/L B.	>97	Reçine SO4 ²⁻ , Ca ²⁺ dâhil olmak üzere tüm anyonlara tepkisiz. 3 rejenerasyon döngüsüne kadar denendi ve yüksek alkalinitesi yüzünden sadece H2SO4 ile rejenerere edilebildi. Asit rejenerant kullanılabilir.	Badruk ve ark., 1999; Beker ve ark., 1996; Okay, ve ark., 1985; Beker, 1999; Recepoglu ve Beker, 1991
Diaion CRB 02, Puro-lite S 108, Amberlite IRA-743, veya XE-243	RO çıkışı. 1,8 mg/L B	>99	Sadece H2SO4 ile rejenerere edilince, 600 reaktör.Nadav, 1999 hacmi boyunca üretilen suyun pH değeri <4,5.	
	2 musluk suyu	>99	Giriş suyunda 3 mg/L B olması halinde 400 yatak hacmini arttırılıyor. Ph kontrolü zor. NaOH rejenerasyonu sonunda 11'e kadar çıktı.	Simonnot ve ark., 2000

Çizelge 1.9 Ters osmoz (RO), Nano-filtrasyon, Reversal Elektrodializ (EDR) veya bunların gelişmiş versiyonları ile bor giderimi

Teknoloji	Test edilen su	Giderilen kütle Açıklama veya yüzde	Referans
EDR	Bilinmiyor	96	(Ionics, 1995)
	Bilinmiyor	75	(Plipenko ve ark., 1990)
	İçme suyu	0	Düşük pH ve tuz varlığı sebebiyle düşük giderim (Nicolai, ve ark., 1996)
	NaCl çözeltisi (kompozisyonu bilinmiyor)	27-89	Tuz konsantrasyonu <0,2 g/L ve düşük ilk B konsantrasyonu olması halinde daha yüksek giderim oranı (Melnik ve ark., 1999)
RO	Bilinmiyor	25-88	Yüksek mineralli sular (Plipenko ve ark., 1990; Fukunaga ve ark., 1997; Prats ve ark., 2000)
Nano-filtrasyon destekli RO	>5 g B/L sentetik atık	46	(Bansal, 1980)
	Deniz suyu	43-78	8 RO tesisi araştırması. Düşük salinitede atılan su daha az (Magara ve ark., 1996)
	Bilinmiyor	Minimal	(Nicolai, et al., 1996)
	Deniz suyu	>70	daha yüksek pH ve selüloz dozlandığında (Minegichi ve Katagiri, 1997)
Destekli nano-	RO süzütüsü	40-100	(Prats ve ark., 2000)
	RO süzütüsü	>98	(Akiga ve Ochiai, 1996)
	RO süzütüsü	>90	İlk RO membrandan sonra, ikinci aşamanın kireçlenmesi amacı ile pH 9'un üzerine çıkartılmıştır. (Magara ve ark., 1998)
Destekli nano-	10 mg B/L sentetik atık	>80	(Smith ve ark., 1995)

1.1.7. Su Kaynakları ve Atıksularda Bor İçeriğini Düzenleyen Kanuni Hükümler

Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) yayınladığı Uluslar Arası İçme Suyu Standartları'nın 1958, 1963 ve 1971 basımlarında bor için bir sınır getirilmemiştir. 1984 yılında WHO bor için bir faaliyet gerekmediğine karar vermiştir. Ancak 1993 yılında sağlık amacı ile 0,3 mg/L bor içme suları için sınır olarak getirilmiştir. Fakat, doğal olarak yüksek konsantrasyonda bor içeren içme sularında o günkü arıtma teknolojileri bu standardı sağlayamadığından bu değer 1998'de 0,5 mg/L'ye yükseltilmiştir. 2000 yılında ise, bor toksisitesi ve bor giderim teknolojilerine bakışı değiştirebilecek olan devam eden araştırmalar sonuçlanana kadar bu 0,5 mg/L değerinin değiştirilmemesine karar verilmiştir (World Health Organization, 2003).

Avrupa Birliği uygulamasında 1998 yılında yayınlanan 98/83/EC nolu direktifinde insanî tüketim amaçlı sulardaki bor konsantrasyonu için 1 mg/L sınır değer olarak belirlenmiştir (Council of the European Union, 1998).

Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (US EPA) tarafından yürütülen içme suyu programında kirleticilerin önceliklerini belirleyen bir liste oluşturulmuştur. Çalışmanın Aday Kirletici Listesi (Candidate Contaminant List – CCL), boru da içermektedir (US EPA, 2003). Ancak bor, yetersiz veri ve arıtma seçenekleri hakkında bilgi nedeniyle, öncelikli olarak düzenlenmesi gereken kirleticiler arasına alınmamıştır.

Türkiye'de içme suyu kalitesi standartları, TS-266, Türk Standartları Enstitüsü tarafından yayınlanmakta olup 2005 yılında revize edilen TS-266 standardında bor için 1 mg/L değeri verilmektedir (Türk Standartları Enstitüsü, 2005).

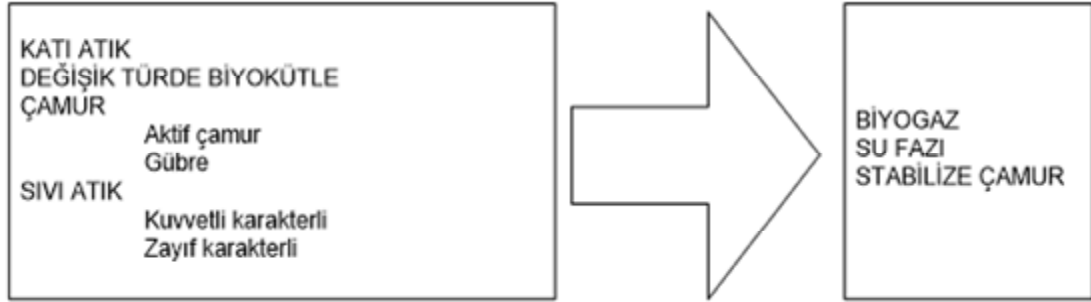
Türkiye'de atıksu deşarjlarını düzenleyen Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (31.12.2004 tarih ve 25987 sayılı Resmi Gazete) atıksu karakter ve deşarj kriterlerini sektörel bazda ayırmaktadır. Yönetmelik Metalik Olmayan Maden Sanayii (Bor Cevheri), Kimya Sanayii (Perborat ve Diğer Bor Ürünleri Sanayii) atıksuları için bor içeriğini 500 mg/L olarak belirlemiştir. Bunun dışında sektörel tablolarda sınır değer bulunmamakla birlikte, yönetmelikte Kıta içi Su Kaynaklarının Sınıflarına Göre

Kalite Kriterleri arasında 1 mg/L bor içeriğine sahip sular en düşük kalite sınıfı olarak belirlenmiştir. Ancak, deşarjın sulama amaçlı kullanılması durumunda, sulama suyu 0,7 mg/L'nin altında bor içermesi halinde tehlikesiz, 3 mg/L'nin üzerinde olması halinde ise tehlikeli olarak değerlendirilmektedir.

1.2. Anaerobik Biyoteknoloji

Anaerobik parçalama, bataklıklar, birçok su ortamı ve memelilerin sindirim sistemleri gibi oksijen yokluğu görülen ortamlarda, doğal mikrobiyolojik bir prosesdir. Örneğin jeotermal olarak ısıtılan derin denizlerde daha önce bilinmeyen metanojenik bakteri türleri gözlenmiştir (Fannin ve ark., 1983).

Anaerobik arıtma bir asırdan daha uzun bir süredir kullanılan en eski biyolojik atıksu arıtma proseslerinden biridir. Anaerobik arıtma organik katıların yada su ortamında bulunan çözünebilir organiklerin parçalanarak, metan, karbondioksit ve küçük oranda hidrojen sülfür ve hidrojen karışımından oluşan, gaz fazda (biyogaz) son ürünlere çevrilmesinde kullanılan bir teknolojidir. Anaerobik arıtmanın aerobik arıtmaya göre olan üstünlüklerinin ortaya konması, orta derecede kirli ve seyreltik nitelikli çözünebilir atıksular ile koloidal yapıdaki atıksuları arıtabilmek için yeni reaktör tiplerinin geliştirilmesine yol açmıştır. Proses mühendisliğindeki ilerlemeler kimya, biyokimya ve mikrobiyolojideki son gelişmelerle desteklenmiştir. Bu teknoloji, Şekil 1-4'te de gösterildiği gibi, katı ve tarımsal atıklar (UNEP, 1981), yüksek konsantrasyonlu alg kütleleri (Fannin ve ark., 1983), aktif çamur (WPCF, 1987), hayvan gübrelerinin (Baban, 1981; Curi ve Akbükrek, 1989) ve kuvvetli karakterdeki endüstriyel atıksuların (Çiftçi, 1997; Pirgün, 2002) arıtımında Dünya çapında kullanım bulmaktadır. Şekil 1-5'te bu proses şematik olarak ifade edilmektedir.



Şekil 1.3. Anaerobik olarak parçalanabilen substratlar

1.2.1. Anaerobik ve Aerobik Arıtmanın Karşılaştırılması

Anaerobik arıtmanın enerji üreten bir süreç olması ve ultra-filtrasyon teorisinin desteği ile asetik asit geri kazanımı dolayısıyla biyo-enerji sistemleri başta gıda sanayi olmak üzere organik karakterli kuvvetli atık veren pek çok sanayi kolu için güncel ve uygulanabilir bir alternatif durumdadır (Chynoweth ve ark., 1985; Frostell, 1985; Stronach ve ark., 1986).

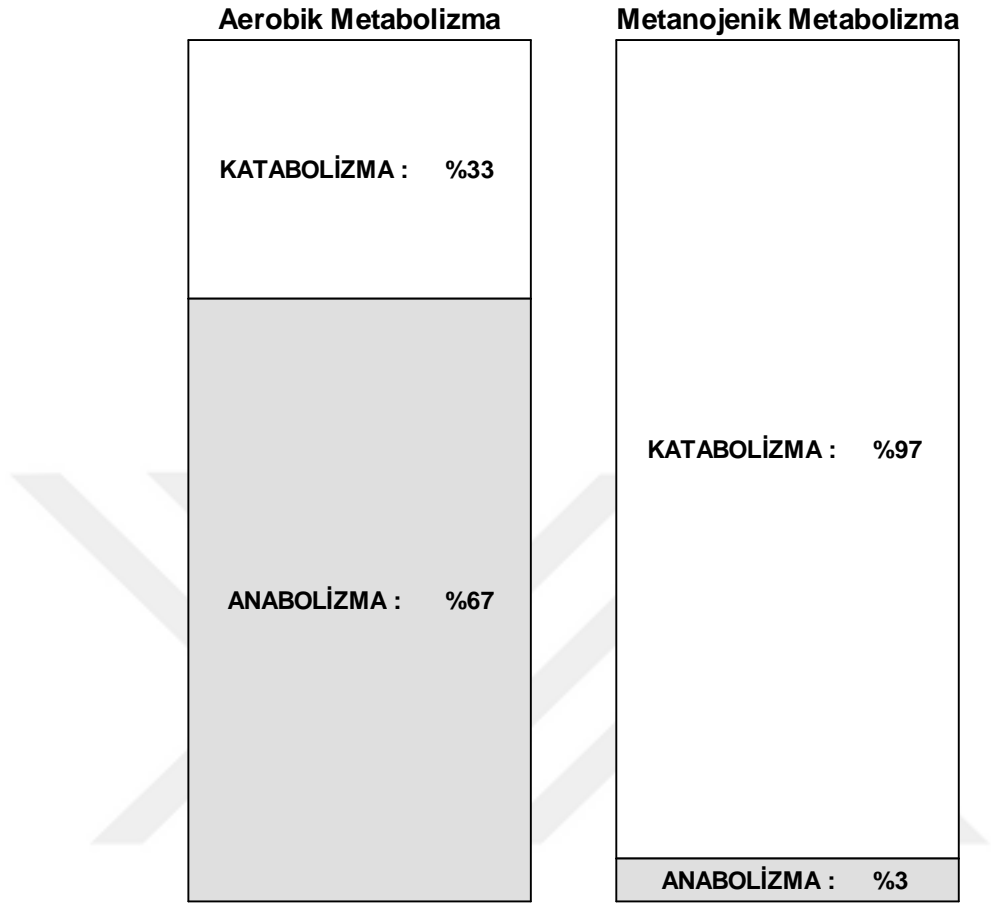
Anaerobik arıtma sistemlerinin, başta aktif çamur olmak üzere, diğer arıtma yöntemlerine göre üstünlükleri aşağıda listelenmiştir (Ubay, 1993; Dartan, 1994; Akbükrek, 1998; Speece, 1986; Ayol, 2000).

1. Düşük ilk yatırım maliyeti,
2. Düşük kurulum alanı ihtiyacı,
3. İşletme esnasında gerekli nitelikli işgücünün ve işletme maliyetlerinin düşürülebilmesi (bkz. Çizelge 1.10),
4. Düşük besi elementi ihtiyacı ($KO_2/N/P=350/5/1$),
5. Klorlu toksik organik madde seviyesinin düşürülebilmesi,
6. Ekolojik ve ekonomik getiriler sağlayan enerji korunumu,
7. Havalı sistemlerde oksijen transferinden etkilenen organik yük sınırlanmasına karşın, anaerobik sistemlerde çok yüksek organik yüklerde çalışılabilmesi,
8. Proses sonucunda enerji kaynağı olan metan gazı üretimi (bkz. Çizelge 1.10),

9. Düşük biyolojik çamur üretimi ($Y=0.01-0.1$), dolayısı ile düşük çamur işleme maliyeti (bkz. Şekil 1.8, Çizelge 1.10),
10. Aerobik arıtma sistemleri için parçalanamayan organiklerin parçalanabilmesi,
11. Yüzer madde içerikli atıksularda köpüklenme sorununun olmaması,
12. Anaerobik arıtma sistemleri uzun süre beslenmese dahi, beslemeye başladıktan kısa süre sonra reaktör önceki performansında çalışmaya başlayabildiği için, özellikle kesikli çalışan, mevsimlik endüstrilerde verimli kullanım yeteneği,
13. Kapalı sistem çalışması ile, rahatsız edici kokunun oluşmaması ve şekilde atmosfere aerosol salımının olmaması,
14. Anaerobik ayrıştırmadaki ara (uçucu asitler) ve son ürünler (CH_4 , CO_2) vasıtası ile oldukça etkili bir proses kontrolüne sahip olunması.

Çizelge 1.10. Anaerobik ve aktif çamur sistemlerin (1000 kg KOİ giderimi esas alınarak) karşılaştırılması (Dartan, 1994)

Kıyas Parametreleri	Anaerobik Sistemler	Aktif Çamur Sistemleri
Güç İhtiyacı (kW)	-	1100
CH_4 üretimi (BTU)	$1,1 \times 10^7$	-
Net Çamur Üretimi (kg)	20-160	400-600



Şekil 1.4. Aerobik ve anaerobik metabolizmalarda organik maddenin anabolize ve katabolize kullanım oranları (Haandel ve Speece, 1994)

Anaerobik arıtma sistemlerinin işletilmesinde en önemli kısıt optimum işletme için gerekli olan ve nispeten yüksek sıcaklık değeridir (Termofilik mikroorganizma grubu için 45-70°C). Sistem çıktılarında olup reaktörün ısıtılmasında kullanılan metan üretiminin yetersiz olduğu seyreltik atıklarda ısıtma önemli bir problem olarak görülmektedir. Bu durumda daha düşük sıcaklıklarda çalışabilen anaerobik sistemler (mezofilik sistemler; 20-40°C) kullanılmaktadır (Stronach ve ark., 1986).

Anaerobik arıtma sistemlerinin başlıca dezavantajları ise (Ubay, 1993; Dartan, 1994; Akbukrek, 1998; Speece, 1986; Ayol, 2000; Chong ve ark., 2012);

1. Anaerobik mikroorganizmaların çoğalma hızlarının yavaş olması dolayısıyla özellikle aşı temin edilemediği hallerde uzun işletmeye alma devresi,
2. Prosesin verimi sıcaklığa bağlı olduğundan düşük sıcaklıklarda düşük arıtma hızı,
3. Termofilik reaktörlerde ısıtma ihtiyacı,
4. Anaerobik bakterilerin (özellikle metanojen bakteriler) optimum çalışma koşulları dar bir aralıkta olduğundan, çok sayıda çevresel faktörden olumsuz yönde etkilenme ihtimali,
5. Kuvvetli atıklarda anaerobik arıtmadan geçen suların alıcı sulara deşarj edilebilmesi için ileri işlem olarak ek arıtma metotlarının uygulanması gerekliliğinin görülebilmesi,
6. 35°C'lik optimum sıcaklıkta seyreltik atıksu beslemesi halinde düşük metan üretim hızı,
7. Yetersiz nitrifikasyon,
8. Sülfat içerikli atıksu ile beslendiğinde sistemde sülfid ve koku oluşumu,
9. Anaerobik prosesin önemli parametrelerinden olan alkalinitenin gelen atıksularda muhtemel düşük konsantrasyonda olması ve sistem performansının bundan olumsuz etkilenmesi,
10. Maksimum biyokütle aktivitesi için yüksek (40-70 mg/l) NH_4 konsantrasyonu ihtiyacı,
11. Düşük patojen giderimi.

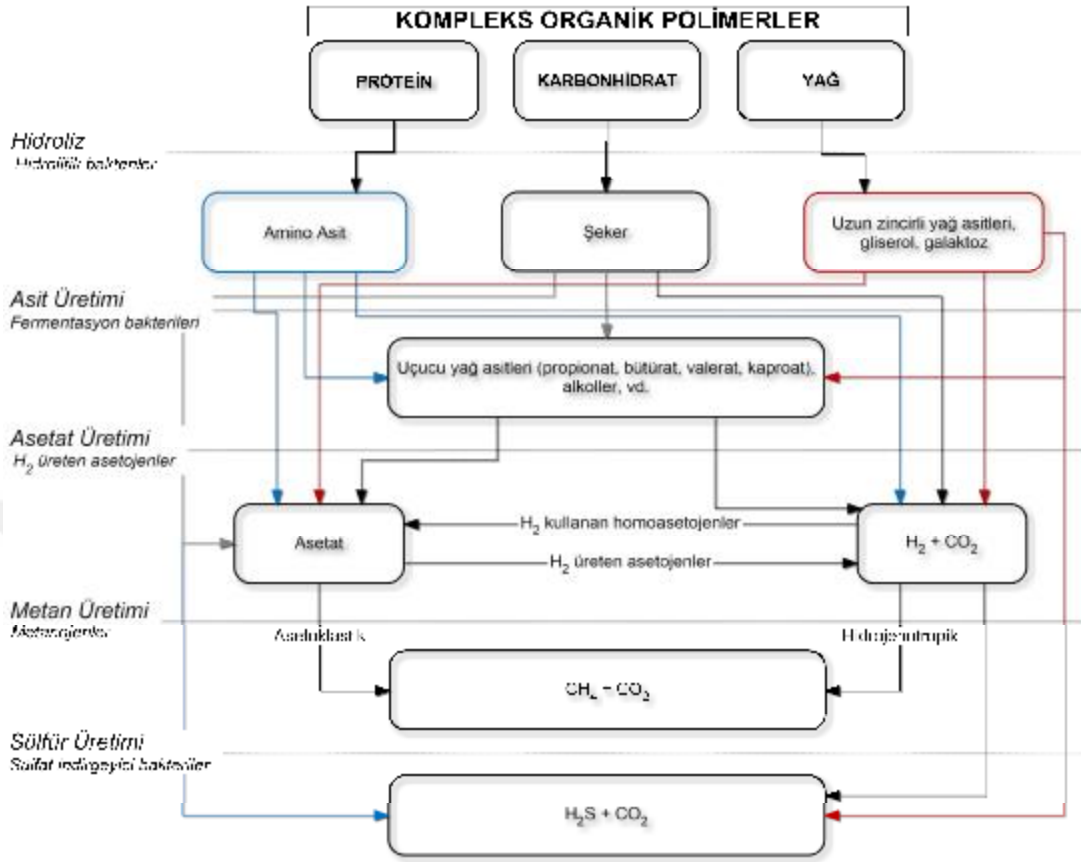
Bu avantaj ve dezavantajlar bir arada değerlendirildiğinde, anaerobik arıtma özellikle yüksek organik yüke sahip ve aerobik olarak parçalanması zor olan organik madde içerikli atıksuların arıtılmasında uygulanabilirliği yüksek bir yöntemdir. Bunun yanında, işletme kolaylığı ve maliyetlerinin aerobik sistemlere nazaran daha uygun olması zayıf karakterli atıksuların arıtımında da kullanılması yönünde cesaret vericidir. Bu konuda yapılan ve yapılmakta olan çalışmalarla bu teknolojinin zayıf karakterli atıksuların arıtımında kullanılması için gerekli bilgi birikimini oluşturma sürecindedir.

1.2.2. Anaerobik Arıtma Çevrimi

Anaerobik biyo-çevrim prosesi hidroliz, asit üretimi (asidogenez), asetat üretimi (asetogenez), metan üretimi (metanogenez) ve sülfür üretimi olmak üzere 5 ayrı basamakta gerçekleşir (de Lemos Chernicharo, 2007). Her aşamada rol alan özelleşmiş prokaryotik mikroorganizma grubu, Şekil 1.5'te gösterildiği gibi spesifik substratları kullanırlar. Hidroliz, asit üretimi, asetat üretimi ve sülfür üretimi aşamalarında yer alan mikroorganizmalar *Bacteria* âlemine dâhilken, metan üretimi yapanlar *Arkea* âleminde bulunmaktadır. Ancak *Aecheoglobus* cinsi de sülfat indirgemektedirler (Barton, 2005).

1.2.2.1. Hidroliz

Hidroliz anaerobik parçalanma prosesinin ilk aşamasıdır. Bu adımda karbonhidratlar, protein ve yağlar gibi çözünmeyen organik maddeler genel olarak hidrolitik bakteriler tarafından salınan hücre dışı enzimlerle (örneğin karbonhidratlar için selulaz, amilaz; proteinler için proteaz; yağlar için lipaz) daha basit, çözünür maddelere parçalanarak çözünür hale getirilir. Organik maddelerin çözünebilir hale getirilmesi mutlaka enzim katalizi vasıtası ile sürdürülen biyolojik bir proses olmadığından, hidroliz birçok faktör etkisinde olan daha az tanımlanabilen bir proses olarak görülmektedir. Bu faktörler reaktör sıcaklığı, hidrolik bekletme süresi, substrat kompozisyonu (karbonhidrat, protein ve yağ türleri), substrat partikül büyüklüğü, ortam pH'ı, enzim üretimi, enzim difüzyon ve partiküllerde adsorpsyonu olarak sıralanabilir (de Lemos Chernicharo, 2007; Gavala ve ark., 2003a). Kompleks partikül içeren sübstratların anaerobik olarak parçalanmasında hidroliz hız sınırlayıcı basamak olarak bilinmektedir (Eastman and Ferguson, 1981). Bu basamak herhangi bir bekletme süresi içinde bir sonraki aşama olan asit üretimi safhası için gerekli olan substratı sağladığından, anaerobik parçalanma prosesinin tamamının kinetiğini belirlemektedir (Ho, 2010; Berg ve Kennedy, 1983).



Şekil 1.5 Organik maddelerin anaerobik çevrimindeki biyokimyasal prosesler (de Lemos Chernicharo, 2007; Gavala ve ark., 1996; Pavlostathis and Giraldo-Gomez, 1991; and Harper and Pohland, 1986)

Ayrışabilir askıda organik maddelerin hidroliz hızını tanımlamada en çok kullanılan ifade aşağıdaki eşitlik ile verilmektedir. Bu ifade de hidroliz hızı 1.mertebeden bir reaksiyon olarak kabul edilmesi halinde;

$$\frac{dF}{dt} = -k_h \times F$$

Burada;

F : Ayrışabilir organik madde konsantrasyonu (ML^{-3})

k_h : Hidroliz hızı katsayısı (T^{-1}). Kesikli bir reaktör için bu ifade

aşağıdaki hali alır.

$$F = F_0 e^{-k_h t}$$

Kararlı haldeki bir tam karışımli reaktör için ise aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$F = \frac{F_0}{1 + k_d \theta}$$

Bu ifadelerde; F_0 : Başlangıç ayrışabilir askıda organik madde konsantrasyonu (ML^{-3}) ; θ : Hidrolik bekletme süresini ; t: Başlangıçtan itibaren zamanı (T) göstermektedir.

1.2.2.2. Asit Üretimi (Fermantasyon)

Asit üretimi safhasında hidroliz sonucu oluşan düşük molekül ağırlıklı organik maddeler asit bakterileri tarafından muhtelif uçucu yağ asitlerine, müteakiben de asetik aside dönüştürülmektedir. Hidroliz ve fermantasyon aynı grup fakültatif ve zorunlu anaerob mikroorganizmalar tarafından yürütülebilir. Asit üreten fermantasyon bakterileri en düşük 30 dakikalık ikiye katlanma süresi ile anaerobik mikroorganizmalar arasında en hızlı çoğalanlardır (Novaes, 1986; Mosey, 1983). Asit üreten bakteriler 5 ila 6 pH aralığında optimum çoğalma hızına sahip olup, daha düşük pH değerlerine daha yüksek toleransları olduğu görülmüştür (Ho, 2010).

Hidroliz adımından çıkan bileşikler fermentatif asidojenik bakteriler tarafından alınıp metabolize edilerek basit organik bileşiklerine ayrılır ve uçucu yağ asitleri (VFA), alkoller, laktik asit ve karbondioksit, hidrojen ve amonyak gibi mineral bileşikler ortama salınır. Glikoz ve amino asitlerin örnek fermantasyon ürünleri

Çizelge 1.11'de gösterilmektedir.

Çizelge 1.11 Glikoz ve amino asit fermantasyon ürün örnekleri (Ho, 2010)

Substrat	Reaksiyon
Glikoz	$C_6H_{12}O_6 + 4H_2O \rightarrow 2CH_3COO^- + 2HCO_3^- + 4H^+ + 4H_2$
Glikoz	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow CH_3CH_2CH_2COO^- + 2HCO_3^- + 3H^+ + 2H_2$
Amino asit	$Glutamat + 3H_2O \rightarrow 2CH_3COO^- + HCO_3^- + 2H^+ + NH_4^+ + H_2$
Amino asit	$2Glycine + 4H_2O \rightarrow CH_3COO^- + HCO_3^- + H^+ + NH_4^+ + H_2$
Amino asit	$Alanine + 3H_2O \rightarrow CH_3COO^- + HCO_3^- + H^+ + NH_4^+ + H_2$
Amino asit	$Glycine + 2H_2 \rightarrow 2CH_3COO^- + 2NH_4^+$

Glikoz fermente eden bakteriler substrat konsantrasyonu, pH, reaktör içinde çözülmüş hidrojen konsantrasyonu gibi çevresel faktörler karşısında farklı fermantasyon yolları kullanarak farklı metabolik ürünlere ulaşabilirler (Gallert and Winter, 2005; Novaes, 1986; Mosey, 1983). Düşük hidrojen kısmi basıncı şartlarında ($<10^{-4}$ atm) asetat, hidrojen ve karbondioksit üretimi termodinamik olarak uygun olduğundan, mikroorganizmalara büyüme için daha yüksek enerji sağlamaktadır. Aşırı organik yüklemeye gibi hidrojen birikimine yol açan durumlarda, yüksek hidrojen kısmi basıncı şartlarında ($<10^{-4}$ atm) asetat, hidrojen ve karbondioksitin yanı sıra pirüvik asitten etanol, propionik ve bütirik asit de üretilmektedir (Harper and Pohland, 1987; Novaes, 1986). Proteinlerin hidrolizinden ortama salınana amino asitlerin fermantasyonu ile uçucu yağ asitleri (VFA), amonyak, hidrojen üretimi ile ilintili anaerobik oksidasyon (deaminasyon) veya Stickland reaksiyonu (

Çizelge 1.11) yolları ile üretilmektedir. Stickland reaksiyonunda, glycine-asetat çevriminde görüldüğü gibi, hidrojen elektron donörü olarak kullanıldığından, Stickland fermantasyon reaksiyonunun baskın olduğu durumlar reaktör çalışmasını zorlaştırmaktadır. Şeker fermantasyonu uçucu yağ asitlerinin oluşması ile bir pH düşüşüne sebep olmasına rağmen, amino asit fermantasyonu çevrim sonunda amonyak üretildiğinden önemli bir pH düşüşüne yol açmaz. Amonyum, karbondioksit, bikarbonat ve karbonat iyonları alkalinite oluşturarak, anaerobik parçalama prosesi esnasına üretilen uçucu yağ asitlerinin etkisini azaltarak pH'ı stabilize etmektedir (Gallert and Winter, 2005). Anaerobik reaktörlerin işletmeye alma safhasında uçucu asit konsantrasyonunun 1000-1500 mg HAc/l'yi geçmemesi arzu edilir.

Lipitler ve trigliseritler uzun zincirli yağ asitleri, gliserol ve galaktoza hidrolize edilirler. Çözünebilir gliserol ve galaktoz, fermentatif asidojen bakteriler tarafından anaerobik olarak okside edilerek uçucu yağ asitleri, karbondioksit ve hidrojene parçalanırlar (McInerney, 1988; Bayr ve ark., 2012). Ancak, şeker ve amino asitlerin aksine, asitojen bakteriler orta ve uzun zincirli (C7-C18) yağ asitlerini okside edemezler. Bunun yerine bu ara ürünler asetojen (asetat üreten) bakteriler tarafından asetat, hidrojen ve karbondioksite çevrilir (Gurr and James, 1980; Puyol ve ark., 2012).

1.2.2.3. Asetat Üretimi (Asetogenez)

Asetojen türler zorunlu asetat oluşturan hidrojen üreten asetojenler ve asetat oluşturan hidrojen tüketen asetojenler olmak üzere iki alt gruba ayrılırlar. Fermantasyon bakterilerinin aksine asetat oluşturan hidrojen üreten asetojenler 1,5 ila 4 gün arasındaki ikiye katlanma süreleri ile en yavaş çoğalan populasyonlardan birisidir (Novaes, 1986; Mosey, 1983; Bondarenko ve ark., 2013). *Syntrophobacter wolinii* (propionat parçalayıcı), *Synthrophomonas wolfei* (bütirat ve yüksek karbonlu yağ asitleri parçalayıcı), *Syntrophus buswellii* (aromatik benzoat parçalayıcı) and sulfate-indirgeyici *Desulfovibrio spp.* (Archer ve Kirsop, 1991; Eduok ve ark., 2013) bu grup mikroorganizmalardandır.

Bu durum hidrojen tüketen asetojenler için aksine olup, bunlar fermantasyon bakterilerine benzer biçimde 1,75 ila 29 satlık ikiye katlanma süreleri ile hızlı büyüyen populasyonlardır. Asetobakteriler, Clostridium, Acetoanaerobium, Acetogenium, Eubacterium and Pelobacter gruplarını içerirler. Asetojenik bakterilerin büyümesi için optimum pH değeri 7 civarındadır (Angelidaki ve ark., 2003; Dereli ve ark., 2014).

Zorunlu hidrojen üreten asetojenler sadece düşük hidrojen konsantrasyonlarında yaşayabilirler (Stams ve ark., 2003). Bu ihtiyaçları sebebi ile, fermantasyon ürünlerinin hidrojen üreten asetojen bakterilerin gerçekleştirdiği anaerobik oksidasyonu sonucunda ortama salınan hidrojeni tüketen bakterilerle kurdukları simbiyotik ilişki vasıtası ile çoğalabilirler. Karışık kültür mikroorganizmaları içeren anaerobik reaktörlerde gözlenen bazı örnek VFA ve etanol anaerobik oksidasyon reaksiyonları Çizelge 1.12'de verilmektedir. Bu reaksiyonların asetat, hidrojen ve karbondioksit gibi ürünleri, sülfat indirgeyici bakteriler veya homoasetojenler ile rekabet olmaması halinde, metanojenik mikroorganizmalar tarafından metan üretmek üzere doğrudan tüketilebilmektedir (Stams ve ark., 2005).

Çizelge 1.12 Bazı fermantasyon ürün yıkım reaksiyonu örnekleri (Ho, 2010)

Substrat	Reaksiyon
Propionat	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
i ve n-bütyrate	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2$
n-valerate	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + 2\text{H}_2$
Caproate	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COOH} + 8\text{H}_2 + 2\text{CO}_2$
Etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2$
Hidrojen	$4\text{H}_2 + 2\text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$

Homoasetojenik reaksiyon haricinde, bu reaksiyonların gerçekleştirilmesi standart şartlar altında (1 atm, pH 7, 25°C), H₂ kısmi basıncı 10⁻⁴'ün altında olmadığı müddetçe termodinamik olarak mümkün değildir. Bu oksidasyon reaksiyonlarının termodinamik olarak gerçekleştirilebilmesi için, asetojenlerin saldığı hidrojenin sürekli olarak metanojenler veya hidrojen tüketen sülfat indirgeyici bakteriler (SRB) tarafından kullanıldığı bir türler arası hidrojen transferi vasıtası ile gerçekleştirilebilmektedir.

En düşük büyüme hızına sahip propionat çeviren mikroorganizmalardan olan *Syntrophobacter wolinii*'nin hidrojen kullanan SRB ile karışık kültürdeki çoğalma hızlarının, hidrojen tüketen metanojenler ile karışık kültürdeki hızlarından çok daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebi, hidrojen kullanan SRB mikroorganizmalarının hidrojen tüketen metanojenlerden daha yüksek hidrojen ihtiyacına sahip olmalarıdır (Lovley ve ark., 1982; Kristjansson ve ark., 1982; Zhang ve ark., 2012).

1.2.2.4. Metan Üretimi

Kinetik olarak rekabet edecek biyolojik proses olmaması halinde, metan üretimi organik maddelerin anaerobik parçalanmasında son adımdır. Bu adımın sonunda organik maddelerin parçalanmasında sırası ile en çok indirgenmiş ve yükseltgenmiş karbon formları olan metan ve karbon dioksit üretilir. Bu adım, sadece asetat, karbondioksit + hidrojen, ve metanol (CH₃OH), metilamin (CH₃NH₃Cl), metil

merkaptan (CH₃SH) ve carbon monoksit (CO) gibi bazı tek karbonlu bileşikleri substrat olarak kullanabilecek biçimde özelleşmiş metan üreten zorunlu anaerobik mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilir (Gerardi, 2006; Brock ve ark., 1994). Bu bileşikler metan üretiminin öncü bileşikleri olarak yer alırlar. Çizelge 1.13'te metanojenik substratlar kullanılarak, üç grup metanojen tarafından gerçekleştirilen metan üretim reaksiyonları verilmektedir. Bu gruplar, hidrojen kullanan metanojenler, metiltropik metanojenler ve asetoklastik metonejenlerdir. Türler arasında farklılık olmakla beraber, metanojenler için en uygun pH aralığı 6,8 ila 7,2 olarak raporlanmıştır (Novaes, 1986; Feng ve ark., 2013).

Çizelge 1.13. Metan üretim reaksiyonları (Ho, 2010)

Substrat	Reaksiyon
Karbondioksit/hidrojen	$4\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
Karbonmonoksit	$4\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{CO}_2$
Formate	$4\text{HCOOH} \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Metanol	$4\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
Metilamin	$4\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 4\text{NH}_4\text{Cl}$
Asetat	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$

Hidrojen kullanan metanojenler metan üretimini hidrojeni elektron donörü olarak kullanıp karbondioksiti indirgeyerek gerçekleştirir. Bu reaksiyon metanojenlere özgü spesifik kofaktörler ve enzimler vasıtası ile karbondioksitin metana kadar indirgenmesini içerir (Ho, 2010). *Methanobacterium*, *Methanobrevibacter*, *Methanothermus*, *Methanococcus*, *Methanomicrobium*, *Methanogenium*, *Methanospirillum*, *Methanoplanus*, *Methanosarcina*, *Methanoculleus*, *Methanopyrus* ve *Methanocorpusculum* türlerinin birçoğu metan üretmek için H₂ + CO₂ kullanırlar (Brock ve ark., 1994; Archer and Kirsop, 1991; Gonzales ve ark., 2013). Asidojen ve homoasetojenler gibi, 4 ila 11 saatlik ikiye katlanma süresi ile hidrojen kullanan metanojenler de hızlı büyüyen popülasyonlardır

(Zhang and Noike, 1991; Feng ve ark., 2013). Organik maddelerin yaklaşık % 30 gibi küçük bir kısmı hidrojen kullanılan yoldan metana çevrilir.

Asetoklastik metanojenler asetatı metan ve karbondioksit parçalarlar. Esasen sadece iki tür metanojen (*Methanosarcina* ve *Methanothrix*) asetoklastik reaksiyonu gerçekleştirebilmesine rağmen, normal çalışan bir anaerobik reaktördeki metanın büyük bir kısmı (yaklaşık %70) bu parçalanma yolu ile üretilir. Zorunlu asetoklastik olan *Methanosaeta* (0,44 mM K_s ve $0,11 \text{ d}^{-1} \mu^{\max}$ değerine sahip) düşük asetat konsantrasyonlarında baskın olmasıyla birlikte, asetat eğilimi daha düşük olan (K_s 4,02 mM) ancak daha yüksek büyüme oranına sahip (μ^{\max} $0,21 \text{ d}^{-1}$) *Methanosarcina* yüksek asetat konsantrasyonunda ($>10^{-3}$ M) baskındır. Hidrojen kullanan metanojenlerin aksine, asetoklastik metanojenler 2-3 günlük ikiye katlanma süresi ile en yavaş büyüyen mikroorganizma popülasyonlarıdır (Novaes, 1986; Mosey, 1983; Gonzales ve ark., 2013).

Bu sebeple anaerobik reaktörlerde organik maddenin metana çevriminin etkin olabilmesi için çevresel şartların hız sınırlayıcı olduklarından yavaş gelişen asetoklastik metanojenlerin çoğalması için uygun hale getirilmesi önemlidir. Asetoklastik ve hidrojen kullanan metanojenler dengeli biçimde çalıştırılan bir anaerobik reaktörde kritik öneme sahiptir. Hidrojen ve asetat gibi potansiyel toksik metabolitlerin ortama salınması ile birlikte sürekli giderilmesini sağlayarak birikimleri engellenmekte ve anaerobik prosesin fermentasyon ve asetogenez aşamalarının hızını artırmaktadır (Ho, 2010).

Metal oksitler (Fe(OH) , MnO_2), azot oksitler (NO_3^- , NO_2^-) veya okside kükürt bileşikleri (SO_4^- , SO_3^-) gibi elektron alıcılarının varlığında metanogenez inhibe olabilir ve/veya değişebilir (Schink, 2006). Metan üretimi ancak bu alternatif elektron alıcıları tüketildikten sonra tekrar gerçekleşebilir. Ancak, metan üretim hızı elektron alıcısının göreceli miktarı (örneğin asetata karşı sülfat) ve elektron donörünün (hidrojen gibi) varlığına bağlıdır.

1.2.2.5. Sülfidogenez

Sülfat içerikli atıksuların artıldığı anaerobik sistemlerde, sülfat indirgeyici bakteriler (SRB) organik madde yıkımında ortaya çıkan indirgenler veya hidrojene daha fazla eğilim gösterdiklerinden, sülfat indirgenmesi diğer reaksiyonlardan daha baskındır (Schink, 2006; Widdel, 1988). Sınırlı substrat bağımlılığına sahip Metanojenlerin aksine SRB muhtelif substratlar kullanabilen çok esnek mikroorganizma grubudur. SRBnin kullanabildiği substratlar şekerler, gliserol, C2-C18 yağ asitleri, etanol, laktat ve metanolü içerdiği gibi hidrojen, alifatik ve aromatik bileşikleri de kapsar. Bu reaksiyonlar hidrojen sülfür üretir ve ortamda bulunan organik maddelerden üretilen metan miktarının düşmesine sebep olur. Grup I *Desulfovibrio*, *Desulfomicrobium*, *Desulfobotulus*, *Desulfotomaculum*, *Desulfobulbus*, *Thermodesulfobacterium* ve *Archaeoglobus* gibi asetat harici substrat oksitleyiciler ve *Desulfobacter*, *Desulfobacterium*, *Desulfococcus*, *Desulfonema*, *Desulfosarcina*, *Desulfoarculus*, *Desulfuromonas*, *Desulfurella* ve *Campylobacter* gibi asetat ve C2-C18 yağ asiti parçalayan Grup II olmak üzere SRB iki temel gruba ayrılır (Brock ve ark., 1994). Çizelge 1.14’de metanojenik substratlar için sülfat indirgeyici bakteriler tarafından gerçekleştirilen bazı rakip oksidasyon reaksiyonlarını göstermektedir. Bu reaksiyonlar asetojenik (Çizelge 1.12) ve metanojenik (Çizelge 1.13) reaksiyonlara göre termodinamik olarak daha olasıdır. Böylece, sülfat indirgeyici bakteriler kolaylıkla asetojenler ve hidrojen kullanan metanojen sintropik konsorsiyumu gibi asetat kullanan metanojenlere baskın hale gelirler (Stams ve ark., 2003, 2005; Archer and Kirsop, 1991). SRB için optimum pH değeri 7,5 ile 8,0 aralığındadır (van Haandel ve ark., 2006).

Bu yüzden anaerobik reaktörde, enerji elde etmek amacıyla indirgenmiş organik ve/veya inorganik bileşiklerin anaerobik oksidasyonu ile, SRB faaliyeti sadece metan veriminin düşmesine yol açmayıp, salınan hidrojen sülfür asetojenik ve metanojenik mikroorganizmaları da, gerekli iz elementleri de sülfür ile çökelterek, inhibe eder (Colleran and Pender, 2002; Jin ve ark., 2012).

Çizelge 1.14. Bazı yarışmalı oksidasyon reaksiyonu örnekleri (Ho, 2010)

Substrat	Reaksiyon
Propionat	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 0,75\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{CH}_2\text{COO}^- + \text{HCO}_3^- + 0,75\text{HS}^- + 0,25\text{H}^+$
Propionat	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 1,75\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^- + 1,75\text{HS}^- + 0,5\text{H}^+ + 0,25\text{OH}^-$
Butyrate	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COO}^- + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{CH}_2\text{COO}^- + \text{HS}^- + \text{OH}^-$
Asetat	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + \text{HS}^-$
Hidrojen	$4\text{H}_2 + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$
Hidrojen	$4\text{H}_2 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$

1.2.3. Anaerobik Arıtma Kinetik Modelleri

Son yıllarda anaerobik arıtmanın kuvvetli endüstriyel atıksuların yanında düşük kuvvetli evsel nitelikli atıksularda kullanılabilirliğinin daha yaygın olarak kabul görmesi ve UASB (HÇY), sabit yada akışkan yataklı filtrelerin yüksek performans gösterdiğinin görülmesi ile birlikte, anaerobik sistemlerin anlaşılması, dizayn ve yüksek performansla işletmesinde modelleme önemli bir araç olarak ortaya çıkmıştır. bir bakteriyel kültürün parçalama performansı, hız sınırlayıcı basamakların tanımlanmasını ve detaylı tam modelin oluşturulmasını mümkün kılan, biyolojik kinetikle açıklanabilmektedir (Merkel ve ark., 1996; Stuckey, 2012).

Anaerobik filtrelerle ilgili Monod dahil birçok kinetik model başarıyla test edilmiştir. Bu modeller arasında Monod Modeli, anaerobik parçalanmayı tanımlamak için en sık kullanılanı gibi görünmektedir (Hanaki ve Matsuo, 1985; Anderson ve Yang, 1992; Zonta ve ark., 2013).

Anaerobik arıtma kinetiğini tanımlayan birçok model olmasına rağmen, en çok bilinen ve kullanılan modeller bölümler halinde incelenmektedir.

1.2.3.1. Birinci Mertebe Kinetiği

Bazı askıda büyüme sistemlerinde, mikroorganizma kültürlerinin biyokinetik büyüme parametreleri Birinci Mertebe Kinetiği ile ifade edilebilmektedir. Birinci mertebe kinetik denklemleri (Ayol, 2000; Pavlostathis ve Giraldo-Gomez, 1991);

$$m = \frac{k \times S}{S_0 - S} - b \quad \frac{-dS}{dt} = k \times S \quad S = \frac{S_0}{1 + k \times \theta_c}$$

Burada,

S_0 : giriş substrat konsantrasyonu (mg KOİ/l, mg BOİ/L),

S : çıkış substrat konsantrasyonu,

k : maksimum spesifik substrat kullanım hızı (mg KOİ/mg VSS.d),

θ_c : ortalama çamur yaşı (gün),

b : mikroorganizma çürüme hızı (gün⁻¹),

μ : spesifik mikroorganizma büyüme hızı (gün⁻¹),

$\frac{dS}{dt}$: substrat kullanım hızı (mg KOİ/L.gün).

Bu modelde, çıkış substrat konsantrasyonu (S), giriş substrat kullanımının (S_0) bir fonksiyonudur. Substrat kullanım hızı ise, çıkış substrat konsantrasyonu ve maksimum spesifik substrat kullanım hızına (k) bağlı olarak değişir.

1.2.3.2. Monod Modeli

Aerobik ayrıştırma mekanizmalarında olduğu gibi, birçok anaerobik kinetik modellerinde de Monod'un 1950 yılında teklif ettiği model temel alınmaktadır. Monod, üzüm şekerlerinin alkole fermantasyonunu incelediği araştırma sonucunda modeli teklif etmiştir. Bu araştırma sonucunda iki temel ifade ortaya çıkmıştır;

- Mikroorganizmaların büyüme hızı, şeker kullanımı ile doğru orantılı,
- Mikroorganizmaların ölüm hızı, birinci dereceden modelle açıklanabilir.

Monod modeli aşağıdaki denklemlerle formüle edilmektedir (Pavlostathis ve Giraldo-Gomez, 1991).

$$m = \frac{m^{\max} \times S}{K_s + S} - b \quad \frac{-dS}{dt} = \frac{m^{\max} \times X \times S}{Y \times (K_s + S)} \quad S = \frac{K_s (1 + bq_c)}{q_c (m - b) - 1}$$

Burada,

S : substrat konsantrasyonu,

μ^{\max} : maksimum spesifik mikroorganizma büyüme hızı (gün^{-1}),

Y : hücre çevrim katsayısı,

K_s : yarı doygunluk konsantrasyonu (Monod sabiti) (mg KOİ/L),

Diğer parametreler birinci mertebe kinetiğinde verilmektedir.

1.2.3.3. Grau Modeli

1975 yılında, Grau ve arkadaşları tarafından sunulan bu modelde, çıkış suyundaki substrat konsantrasyonu (S), giriş substrat konsantrasyonunun (S_0) bir fonksiyonu olarak tanımlanmıştır (Pavlostathis ve Giraldo-Gomez, 1991).

$$m = \frac{m^{\max} \times S}{S_0} - b \quad \frac{-dS}{dt} = \frac{m^{\max} \times X \times S}{S_0} \quad S = \frac{S_0 (1 + bq_c)}{q_c m}$$

Parametrelerin açıklamaları için birinci mertebe kinetiğine bakınız.

1.2.3.4. Contois Modeli

Contois 1959 yılında, Monod modelini belirli bir ortam üzerindeki *Aerobacter aerogenes*'ten elde ettiği dataya uygulamış ve doygunluk sabitinin

substrat giriş konsantrasyonu ile doğru orantılı olduğunu bulmuştur. Ancak bu modelin geçerli olamayacağı doğrultusunda görüşler mevcuttur (McCarty ve Mosey, 1991). Bu modelin matematiksel ifadeleri (Pavlostathis ve Giraldo-Gomez, 1991);

$$m = \frac{u^{\max} \times S}{BX + S} - b \quad \frac{-dS}{dt} = \frac{u^{\max} \times X \times S}{Y(BX + S)} \quad S = \frac{BYS_0(1 + bq_c)}{BY(1 + bq_c) + q_c(u^{\max} - b) - 1}$$

Denklemlerde görülen u^{\max} Monod modelindeki μ^{\max} ile eşittir. Matematiksel olarak, Contois modeli Monod modeline $K_S = BX$ bağıntısı ile ilişkilidir.

1.2.3.5. Chen-Hashimoto Modeli

Chen ve Hashimoto bu modeli 1978 yılında Monod ve Contois modellerini temel olarak teklif etmişlerdir. Chen-Hashimoto model denklemleri aşağıda verilmektedir (Pavlostathis ve Giraldo-Gomez, 1991).

$$m = \frac{m^{\max} \times S}{KS_0 + (1 - K)S} - b \quad \frac{-dS}{dt} = \frac{m^{\max} \times X \times S}{KX + YS} \quad S = \frac{KS_0(1 + bq_c)}{(K - 1)(1 + bq_c) + m^{\max}q_c}$$

Denklemlerdeki K_S parametresi Contois modelindeki BX ifadesine eşittir.

1.2.3.6. İkinci Mertebe Kinetiği

Bu model aktif çamur sistemleri için 1975'te Grau ve arkadaşları tarafından teklif edilmiştir. İkinci mertebe kinetiği modelinin genel ifadeleri aşağıda verilmiştir (Ubay ve Öztürk, 1991).

$$\frac{-dS}{dt} = k_{n(s)} X \frac{\frac{\partial S}{\partial S_0} \frac{\partial}{\partial t}}{\frac{\partial S}{\partial S_0} \frac{\partial}{\partial t}} \quad S = \frac{S_0^2}{S_0 + k_{2(s)} X q}$$

Burada, S_0 ve S sırası ile (mg KOİ/L cinsinden) giriş ve çıkış substrat konsantrasyonları, X ortalama biyokütle konsantrasyonu (mg VSS/L), θ hidrolik bekletme süresi (gün) ve $k_{2(s)}$ de ikinci mertebe substrat giderim hızıdır (gün⁻¹).

$$\frac{q \times S_0}{S_0 - S} = q + \frac{S_0}{k_{2(s)} X}$$

$\frac{S_0}{k_{2(s)} X}$ ifadesi a sabitine atandığında;

$$\frac{q \times S_0}{S_0 - S} = bq + a$$

İfadesi ortaya çıkar. Burada b birden büyük bir sabittir. Literatürde ikinci mertebe kinetiğinin %99 civarında korelasyon sağlayabildiği gözlenmiştir.

1.2.3.7. Sundstorm Modeli

Lineweaver-Burk modeli olarak da bilinen bu model de Monod kinetiği esas alınarak elde edilmiştir. Bu modelin matematik ifadeleri (Nandy ve Kaul, 1991);

$$L = \frac{L_{max} S}{K_s + S}$$

Bu denklemde;

L : substrat yükleme hızı (kg KOİ/m³·gün)

L_{max} : maksimum substrat yükleme hızı (kg KOİ/m³·gün)

K_s : yarı doyumluk konsantrasyonu (Monod sabiti) (mg KOİ/L)

1.2.3.8. Stover-Kincannon Modeli

Stover ve Kincannon, 1982'de biyofilm reaktörler için toplam organik yükün temel dizayn parametresi olduğu bir kinetik model önerdiler. Bu modelde substrat

kullanma hızı, organik yükleme hızının bir fonksiyonu olarak tanımlanmıştır (Stover ve Kincannon, 1982). Stover-Kincannon modeli substrat difüzyonu, hidrolik dinamikler gibi parametreleri matematiksel ifadelerinde içermez. Bu parametrelerin anaerobik filtre reaktörlerin performansı üzerine önemli etkileri olabilmesine rağmen, çoğunlukla bu parametrelerin ölçümleri zor yada bilgi eksikliği mevcuttur. Bu nedenle bahsedilen parametrelerin etkilerini modellemek oldukça zordur (Yu ve ark., 1998).

$$\frac{dS}{dt} = \frac{U_{max} \frac{QS_i}{A} \frac{\ddot{o}}{\varnothing}}{K_B + \frac{QS_i}{A} \frac{\ddot{o}}{\varnothing}}$$

Denklemden A disk yüzey alanını ifade eder. Bu alan, RBC (Döner biyolojik disk) reaktörlerinde, toplam tutunarak büyümüş biyokütleyi temsil eder. Bu modelde reaktör içerisindeki askıdaki biyokütle ihmal edilmiştir (Kincannon ve Stover, 1982). Anaerobik filtrelerde ise alan yerine hacim kullanılır. Çünkü arıtmayı gerçekleştiren aktif biyokütlenin büyük bir çoğunluğu askıda bulunmaktadır (Dahab, 1982; Song ve Young, 1986; Mata ve ark., 2014).

Tay ve ark. (1996) tarafından yapıları araştırmada anaerobik filtredeki askıdaki biyokütlenin, toplam giderimin yaklaşık yarısını gerçekleştirdiği bildirilmektedir. Stover-Kincannon ve Monod Modelleri arasındaki en büyük fark toplam organik yük (QS_i/V) kavramının Stover-Kincannon modelinde kullanılmasıdır.

Stover-Kincannon (1982)'a göre hidrolik yükleme hızı ve organik konsantrasyon ile substrat giderme hızı ve giderme verimi arasında kesin bir ilişki vardır. Stover-Kincannon (1982); Henze ve Harremoes (1983), İza ve ark. (1991), yaptıkları çalışmalarda substrat giderme hızının ve veriminin organik konsantrasyon yada hidrolik yükleme hızından daha çok biyolojik reaktörlere uygulanan toplam organik yükün miktarına bağlı olduğunu gösterdiler.

U_{max} ve K_B değerleri bir atıksu için belirlendikten sonra belli bir giriş suyu konsantrasyonundan istenen çıkış suyu konsantrasyonuna arıtma yapabilecek

anaerobik filtrenin hacmi hesaplanabilir. Eğer bir anaerobik filtre hacmi düşünülecek olursa, reaktör hacminin içindeki substrat kütlesi, biyolojik parçalanmış ve parçalanmadan reaktör dışına çıkan substrat kütlesinin toplamına eşittir. O zaman hacmin dışındaki ve içindeki bir substrat dengesi aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\frac{dS}{dt} = QS_e + V \frac{dS}{dt}$$

1.2.4. Anaerobik Reaktör Konfigürasyon ve Uygulamaları

Organik madde içeren atıksuların anaerobik arıtımı için bir reaktörün seçimi birçok faktör doğrultusunda yapılabilir. Bunlar temel olarak atıksuyun fiziko-kimyasal karakteristiği, atıksu yükü, arıtma verimi, reaktör konfigürasyonu ve maliyetlerdir (Buitron ve ark., 2006). Çizelge 1.15'te anaerobik reaktör tasarım işletilmesinde önemli hususlar gösterilmiştir.

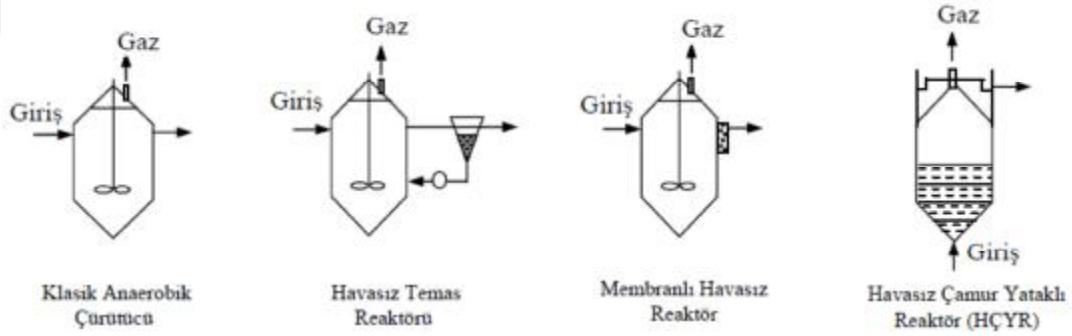
Anaerobik reaktör konfigürasyonları üç temel gruba ayrılabilir; askıda veya dispers büyüme, biyofilm prosesler, hibrid prosesler (Jordening ve Buchholz, 2005; Hall, 1992; Speece ve ark, 1997).

Çizelge 1.15. Anaerobik reaktör operasyonunda önemli hususlar (Khanal, 2008)

Bileşen	Değerlendirmeler
Aşı ortamı	Anaerobik olarak işlenmiş çamur veya benzer nitelikte atıksu arıtan reaktörden
Start-up	İlk 20 gün dizayn organik yükünün %20'si kadar yükleme oranı; 30-40 gün start-up süresinde yükleme kademeli olarak artırılmalı (aşı çamuru yoksa 60-90 gün)
Önemli izleme parametreleri	pH, alkalinite, uçucu organik asitler ve biyogaz üretim hızı
HRT (veya SRT)	15-30 gün
Alkalinite	1500 – 3000 mg/L (CaCO ₃ cinsinden)
Uçucu katı yükleme hızı	1,6 – 4,8 kg/m ³ .gün
Biyogaz üretim hızı	0,75 – 1,12 m ³ /kg VS _{giderilen}
Biyogaz kompozisyonu	% 55 – 70 CH ₄ ve % 25 – 35 CO ₂

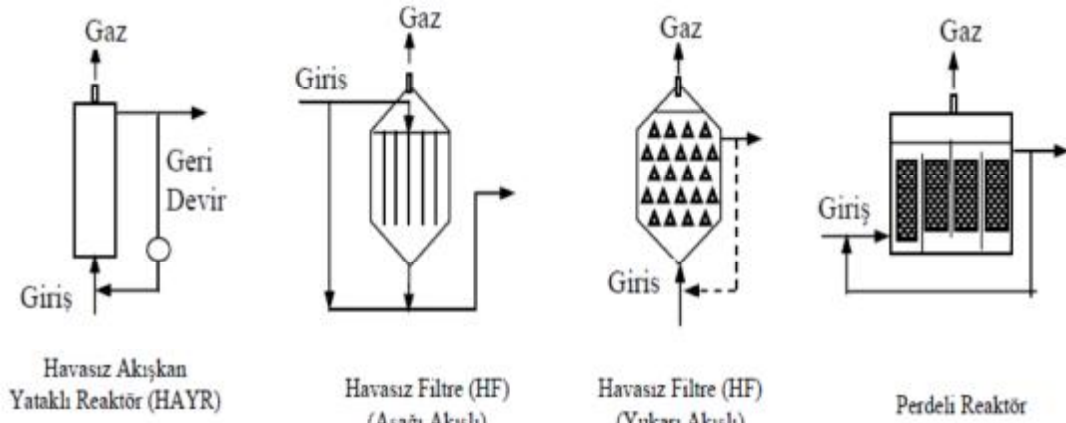
Askıda büyümede mikroorganizmalar süspansiyon halinde tutulmaktadır. Biyokütle geri devri (kontak prosesi) olan veya olmayan tam karışimli reaktörler (CSTR) örnek bir kurgudur. Bu proses çamur, hayvansal atıklar ve yüksek miktarda biyolojik olarak parçalanabilir organik içeren konsantre atıksuların arıtımına son derece uygun ve temel arıtımlarında temel işlemdir (Angelidaki ve ark, 2005; Hall, 1992). Biyokütle geri devri olmayan konvansiyonel CSTR'de hidrolitik bekleme süresi (HRT) ve çamur yaşı (SRT) aynı olduğundan, süspansiyon halindeki biyokütle arıtılmış suyla kaybedilmektedir. Bu yüzden, çıkış suyu kalitesi büyük oranda reaktörün çamur yaşına bağlıdır. Bu basit sistem, genellikle 6 ila 24 saat arasında önerilen HRT ile atıksuların ön asidifikasyonu için kullanılmaktadır (Lettinga and Hulshoff Pol, 1986; Chong ve ark., 2012). CSTR'nin yetersizlikleri için yapılan bir geliştirme, çıkış suyundaki çamuru ayırmak ve CSTR'ye geri devretmek amacı ile harici bir çökeltme tankı eklenen, kontak CSTR prosesidir. Böylece çamur yaşı hidrolitik bekleme süresinden bağımsız olarak kontrol edilebilmekte ve böylece

organik yükleme oranı artırılmakta ve HRT düşürülebilmektedir. Ancak biyokütlenin biyogaz üretimi sebebi ile mikroorganizmaların kendiliğinden çökmesinde sorunlar gözlenebilir. Gaz stripping veya vakum uygulanması gibi fiziksel yöntemlerin yanında çökeltme tankındaki verimin artırılması için CSTR ve çökeltme tankı arasında flokülant dozlanması gerekebilir (Girault ve ark., 2012). Bu durum çıkış suyunun, ikinci bir metanojenik UASB reaktör sistemine verilmesi halinde, metanojenik performansın düşmesine sebep olarak özellikle önemli hale gelmektedir. Şekil 1.6’te bu reaktör tipi ve bazı ek uygulamaları verilmektedir.



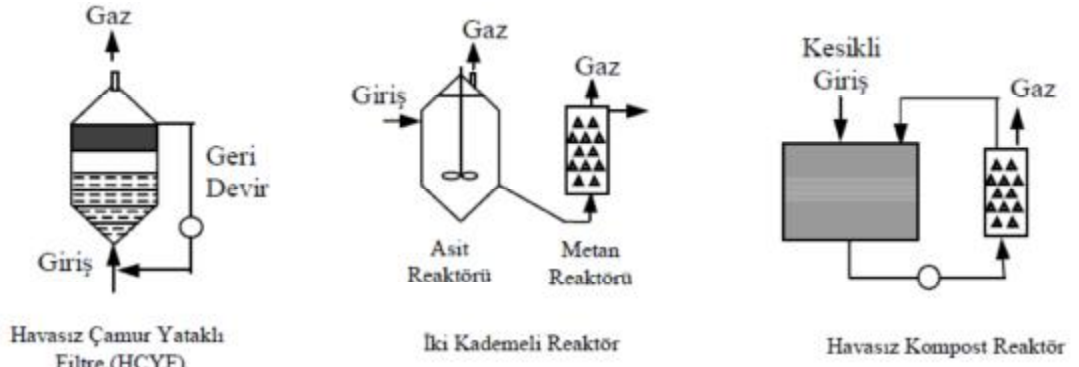
Şekil 1.6. Askıda büyüme reaktör tipleri (Öztürk, 1999)

Biyofilm prosesler, biyokütlenin kum, granüler atif kabon, çakıl, plastik materyal gibi inert bir ortam üzerinde tutunduğu sistemlerdir. Bu proseslerin modifikasyonları sabit yataklı, akışkan yataklı, döner yataklı ve perdeli reaktörlerdir (Şekil 1.7). Bu sistemler yüksek miktarda biyokütle tutma kabiliyetine sahip olduğundan düşük HRT’de dahi (<24 saat) yüksek çamur yaşı sağlayabilirler. Tıkanmaya olan duyarlılık ve yatkinlığı biyofilm sistemlerin önemli bir kısıtlaması olduğundan, partikül içerikli atıksuların arıtımı için genellikle uygun değildir. Çoğunlukla seyreltik ve çözünmüş organik yüklü suların arıtımında kullanılırlar (Buitron ve ark., 2006; Hall, 1992).



Şekil 1.7. Biyofilm sistemler reaktör tipleri (Öztürk, 1999)

Son olarak, hibrid prosesler askıda ve biyofilm proseslerin olumlu yönlerini tek bir arıtma sisteminde bir araya getirebilmektedir. Bunun örnekleri yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı (UASB), yüksek hızlı granüler çamur yataklı, yüksek hızlı perdeli, yüksek hızlı iki aşamalı veya iki fazlı anaerobik reaktör kurgularındır (Şekil 1.8). İki fazlı sistemler, birbirine seri bağlı askıda veya biyofilm reaktörlerden oluşurlar. Bu reaktörlerden ilki düşük HRT'ye sahip asidojenik faz iken ikincisi yüksek HRT ile çalışan metanojenik faza ortam sağlamaktadır. İki fazlı sistemlere farklı bir örnek ise, ABD fekal koliform sınırlamalarını karşılayabilmek için Iowa State University tarafından geliştirilerek patenle koruma altına alınan sıcaklık farkı ile faz ayrımı yapılmış termofilik ve mezofilik anaerobik sistemdir (Harikishan and Sung, 2003; Han ve ark., 1997). Hibrid sistemlerden ilerleyen bölümlerde (Bölüm 1.2.4.5) daha detaylı biçimde bahsedilecek olan UASB prosesi ise, çözünebilir organik yüklerde daha verimli çalışmakla beraber, süspanse ve çökebilir madde içerikli atıksularda granüler çamurun spesifik metanojenik aktivitesi olumsuz yönde etkilenebilmektedir (Lettinga, 1992; Hii ve ark., 2014).



Şekil 1.8 Biyofilm sistemler reaktör tipleri (Öztürk, 1999)

Anaerobik reaktörler kesikli, yarı-sürekli veya sürekli rejimlerde çalıştırılabilirler. Kesikli rejimde substrat bir defa beslenerek zaman içinde parçalanmaya bırakılır. Kolayca parçalanabilen substrat konsantrasyonu zamanla azalarak anaerobik mikroorganizmalar için büyümeyi sınırlayıcı şartlar oluşturacağı için durağan-hal (steady-state) koşullarına asla ulaşamaz. Aksine, besleme ve drenajın sabit zaman aralıklarında veya sürekli sağlandığı yarı-sürekli ve sürekli uygulamalarda durağan-hal koşulları sağlanarak sabit substrat konsantrasyonu sağlanarak maksimum mikrobiyal büyüme sağlanabilir. Yarı-sürekli besleme rejiminin, biyokütle ve substrat temas süresinin daha uzun olması sebebi ile sürekli uygulamadan daha yüksek substrat parçalama verimine sahip olduğuna dair bazı veriler mevcuttur (Budiasuti, 2004).

Diğer reaktör kurgularına temel teşkil eden ve en sık kullanılan anerobik sistemler hakkında daha detaylı bilgi aşağıdaki başlıklarda verilmektedir.

1.2.4.1. Anaerobik Filtre

Yukarı akışlı anaerobik filtreler plastik ya da benzeri malzemeden yapılan dolgu malzemesi içerir. Atıksu filtre malzeme üzerinde sabit bir film biçiminde büyüyen veya malzeme arasındaki boşlukta askıda halde bulunan mikroorganizmalar tarafından parçalanır. Filtre yüzey alanı çok önemli bir parametredir. Aynı hacim için, yüzey alanı büyüdükçe arıtım verimi de yükselir. Bu sistemin alt kısmında biyokütle fazlasını toplamak ve sistemden uzaklaştırmak için bir bölüm bulunur.

Genellikle, yukarı akışlı anaerobik filtrelerde gerekli karışımı sağlamak veya filtre yatağının tıkanan bölümlerini açmak için, sisteme basınçlı gaz (azot yada sistemde oluşan gaz karışımı) vermek üzere bir ünite yerleştirilir. pH kontrolü amacıyla sistemin çıkış suyu sistemin girişine geri devredilebilir. Bu çevrim oranı, giriş organik yüke bağlı olmak üzere, giriş debisinin 10 katına kadar çıkabilir. Anaerobik filtrelerde yüksek değerlere varan (100 g/l) biyokütle birikimi elde edilir (Young, 1991; Ho ve ark., 2014). Bu filtrelerde düşük yüklerdeki atıksuları arıtılır, hidrolik, organik ve toksik etkilere karşı dayanıklıdır, çamur bekletme süreleri yüksek, çamur üretimi düşüktür ve biyokütle kaybı azdır.

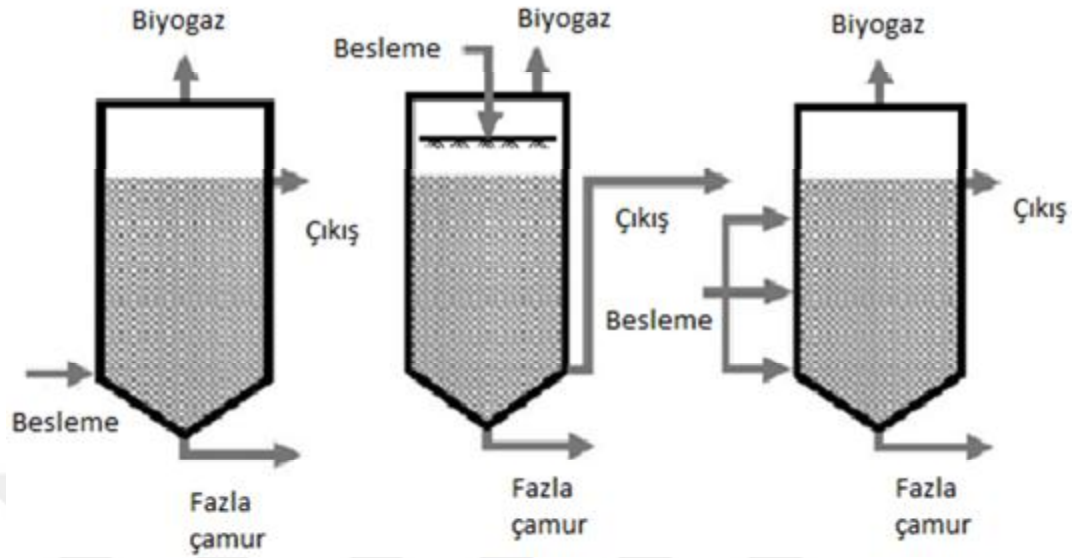
Aşağı akışlı anaerobik fikre birçok yönden yukarı akışlı anaerobik filtre ile benzerlikler gösterir. Ancak çıkış yönü aşağı doğru olduğundan, bu sistemde askıdaki maddeler çıkış suyuyla beraber dışarı atılmakta ve tıkanma sorunları yukarı akışlı filtrelerle oranla çok daha az ortaya çıkmaktadır. Ayrıca çıkış suyu reaktör girişine geri döndürülmektedir.

Anaerobik filtrelerin avantaj ve dezavantajları aşağıda verilmektedir. Anaerobik filtre reaktörlerin avantajları;

- Düşük yüklerdeki çözünmüş atıklar için kullanılabilir.
- Giriş şartlarındaki değişimlerden fazla etkilenmez.
- Hidrolik, organik ve toksik şok etkilere karşı dayanıklıdır.
- Yüksek çamur bekletme süreleri ve düşük çamur üretimi gerçekleşir.
- Çeşitli inhibitörler karşısında biyokütle kaybı sınırlı olup, sistemin yeni durumlara intibakı daha rahat olabilmektedir.

Anaerobik filtre reaktörlerin avantajları;

- Sentetik dolgu malzemesi pahalıdır.
- Biyofilm teşekkülü uzun zaman aldığı için işletmeye alma süresi uzundur.
- Yüksek oranda askıda katı madde ihtiva eden atıklarla kısa sürede tıkanma ihtimalidir.

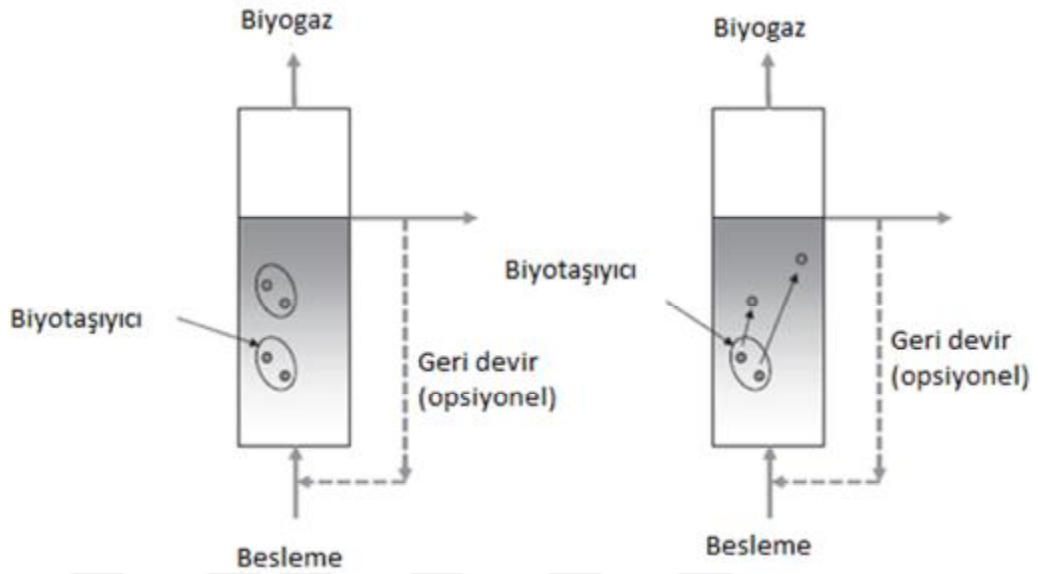


Şekil 1.9 Yukarı, aşağı akışlı ve çoklu akışlı anaerobik filtre şeması

1.2.4.2. Anaerobik Akışkan Yataklı Reaktör

Genleşmiş yataklı reaktörler (EBR) bir miktar askıda biyokütle içeren biyofilm sistemlerdir. Organik maddelerin parçalanmasını kum, granül aktif karbon, parçalanmış atık lastik veya bir başka inert taşıyıcı ortam üzerinde tutunmuş mikroorganizmalar sağlarlar. Taşıyıcı ortam beslemenin yukarı hızı ve geri devir akımı ile genişler (Şekil 1.10). Bir EBR’de yeteri kadar hızlı yukarı akış hızı ile yatak % 15-30 civarında genişebilir (Hall, 1992; Ho ve ark., 2014).

Taşıyıcı ortam hem debi hem de diğer ortam elemanları ile desteklenerek yatak içerisinde yaklaşık olarak aynı pozisyonda kalırlar. Akışkan yataklı sistemler (FBR) EBR ile benzer biçimde tasarlanmıştır. Ancak bir FBR, askıdaki biyokütle son derece yüksek akış hızı ile reaktörden sürüklendiğinden (wash-out) tam anlamı ile bir biyofilm sistemidir. Yatak genişmesi çökeltilmiş yatağın % 25 ile 300’ü hacmine ulaşır. Bunun gerçekleşmesi için EBR’den çok daha yüksek, 10-25 m/s aralığında akış hızına ihtiyaç duyulur. Taşıyıcı ortam tamamen akış ile taşınır, böylece yatak içinde serbestçe hareket ederler. FBR sistemlerde tıkanma veya kısıtlı akış alanı gibi bir problem söz konusu değildir (Khanal, 2008).



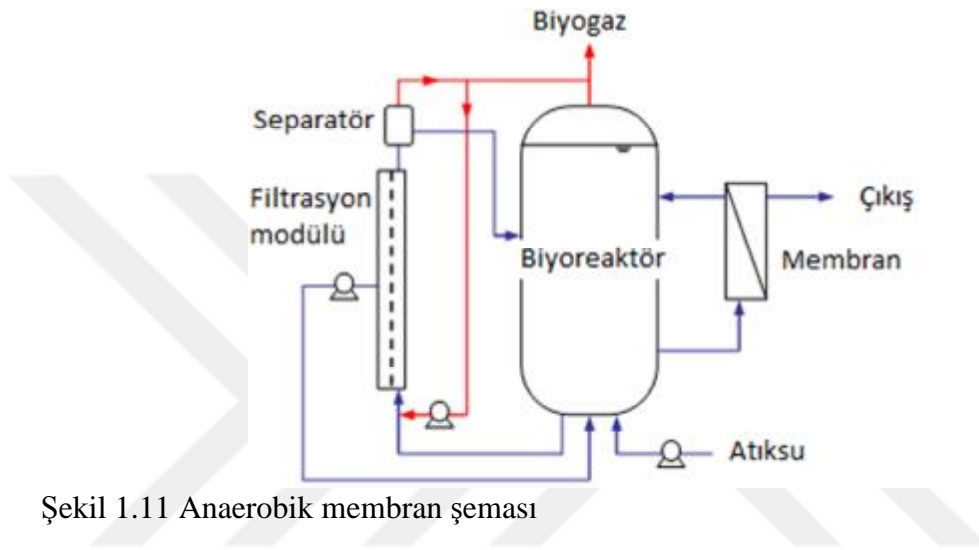
Şekil 1.10 Akışkan ve genişmiş yataklı reaktör şeması

1.2.4.3. Anaerobik Membran Reaktör

Anaerobik membran reaktör (AnMBR) reaktörün içinde veya bir dış çevrimde, katı-sıvı faz ayırımına yardımcı olması için, bir membran ünitesi içerir. Bir AnMBR, başarılı bir anaerobik prosesin gereği olarak, biyokütle HRT'den tamamen bağımsız olarak son derece uzun SRT ile reaktörde tutabilir. Son yıllarda gelişen membran teknolojisi ve düşen maliyetler ile (Visvanathan ve ark. 2000) membranlar anaerobik biyoteknolojide önemli bir potansiyel kazanmıştır. Bu husus, önceden genellikle CSTR ile arıtılan biyoyakıt tesisleri, çamur ve gıda atıkları gibi yüksek partikül madde içerikli besleme gerektiren uygulamalarda özellikle önem arz etmektedir.

Bir AnMBR sistemde, membran reaktör dışındaki bir çevrimde (Şekil 1.11-a) veya reaktör içinde bulunabilir (Şekil 1.11-b). Uygulamada, membran ünitesinin bakım veya onarımı gerektiğinde reaktör içine hava girişine sebep olmadığından reaktör dışında olması önerilmektedir. Membrandan geçiş hızının kontrolü ile, membran yüzeyinde kek oluşumu minimize edilebilmektedir. Biyokütlece zengin akışkan gerekli çamur bekletme süresini sağlayabilmek amacı ile reaktöre döndürülür (Dereli ve ark., 2014).

Mambranın rekatöre eklenmesi ile birlikte başta metanojenler olmak üzere yavaş büyüyen mikroorganizma popülasyonlarının reaktörden sürüklenmesine engel olur. Membran performansını etkileyen faktörler arasında membran tipi ve modülü, membran geçiş basıncı, geçiş hızı, besleme karakteri, biyokütle seviyesi ve membran hataları olarak sayılmaktadır.



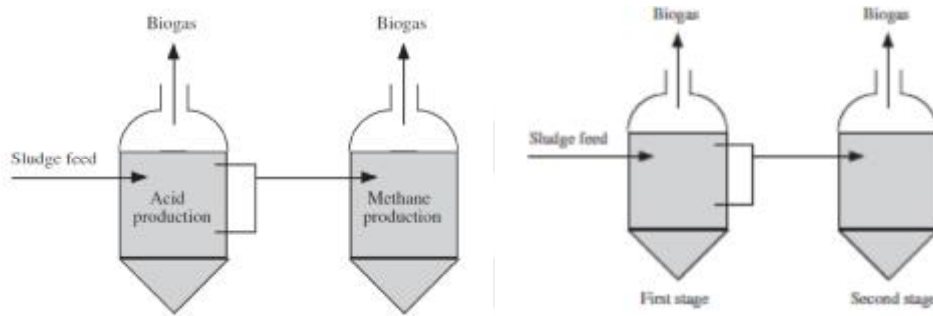
Şekil 1.11 Anaerobik membran şeması

1.2.4.4. İki Kademeli Anaerobik Reaktör

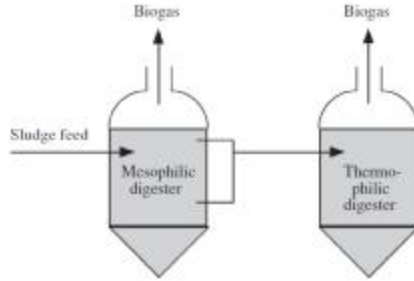
İki kademeli anaerobik sistemler en az iki ayrı tank veya reaktörden oluşmakla beraber farklı konfigürasyonlarda reaktörler çalışılmıştır. İki kademeli bir sistem tek aşamalı sistemlere göre daha fazla verim ve stabilite sağlayabilir. İki kademeli reaktörlerde daha düşük hidrolik bekletme süresi ile çalışan tek aşamalı bir reaktörde üretilenle kıyaslanabilecek gaz üretimi elde edilebilmektedir. Aynı zamanda ilk aşamada toksik maddeler de giderilebilmektedir (Khanal, 2008).

Bazı iki aşamalı sistemlerde asit üretimi ilk tankta gerçekleşirken ikinci aşamada metan üretimi yapılmaktadır (Şekil 1.12). Diğer tip sistemlerde ise organik parçalanması ile metan üretimi ilk hacimde gerçekleştirilir, ikinci kısımda çamur yoğunlaştırma ve depolanması sağlanır. Bu konfigürasyonda, ilk aşamada tam karışım sağlanmakta, ikinci kısımda seviye tabakalaşma ve depolama gerçekleştirilmektedir (Şekil 1.12).

Atıksu ve çamurların arıtılması amacıyla tasarlanan bir diğer örnek ise, ABD fekal koliform sınırlamalarını karşılayabilmek için Iowa State University tarafından geliştirilerek patentle koruma altına alınan (Şekil 1.13) sıcaklık farkı ile faz ayrımı yapılmış termofilik ve mezofilik anaerobik sistemdir (Harikishan and Sung, 2003; Han ve ark., 1997). Bu sistemde patojen miktarı azaltıldığı gibi çamurun susuzlaştırma nitelikleri de iyileştirilebilmektedir.



Şekil 1.12 İki aşamalı anaerobik sistemler



Şekil 1.13 Sıcaklık farkı ile işletilen iki aşamalı anaerobik sistem şeması

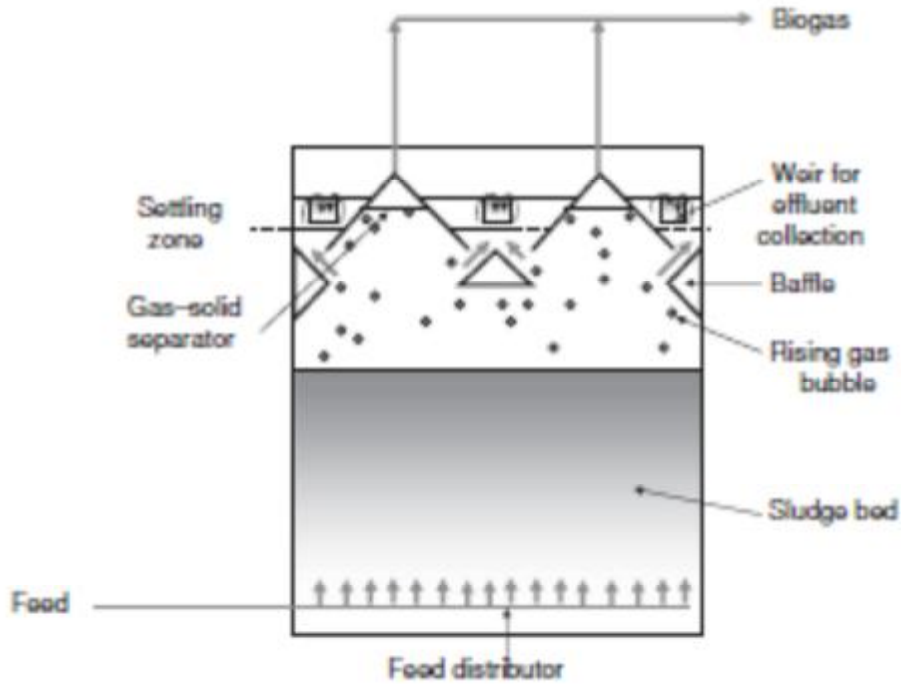
1.2.4.5. Yukarı Akışlı Anaerobik Çamur Yatağı (UASB)

Yukarı akışlı anaerobik çamur yatağı (UASB) reaktörü ilk defa Lettinga ve arkadaşları 1970 yılında, zengin şeker içeriğine sahip atıksuların arıtımı için geliştirmiştir (Lettinga ve ark. 1980). UASB prosesi, granül olarak bilinen biyokütle kümelerinin oluşması için uygun hidrolik ve organik yükleme koşullarının sağlandığı, askıda büyüme sistemleridir. Son derece iyi çökeltme niteliklerine sahip granüllerin büyüklüğü 1 ila 3 mm arasında değişmektedir. UASB reaktörlerinde HRT ve SRT'nin birbirinden bağımsız hale gelebilmesi için 2 m/saatin altında yukarı akış

hızında işletilirler. Böylede 6 saat gibi son derece düşük hidrolik yükleme süresine rağmen 200 günlük SRT elde edilebilmektedir (Hulshoff Pol ve ark. 2004). Sistemin son derece yüksek uçucu organik yüklemeyi tolere edebilmesi, UASB sistemlerin çözülmüş organik madde içerikli kuvvetli atıksulardan metan üretimi için ideal reaktör haline getirmiştir.

Reaktörlere besleme, tankın dibinden özel olarak tasarlanmış dağıtıcı tarafından sağlanır. Reaksiyon zonundaki aktif anaerobik granüller organik materyali metabolize ederek biyogaz üretir. Ağır ve büyük granüller yükselen gaz kabarcıkları ve yukarı akış hızı ile çamur yatağında askıda kalırlar. Gaz kabarcıkları il yükselen granüller gaz-katı separatörüne gelerek eğimli yüzeylere çarptıklarında granüller gazdan ayrılarak reaktör içine geri çökler (Şekil 1.14). Biyogaz ise gaz toplama sisteminde toplanır. Sıvı ve küçük boyutlu granüller ise, yukarı akış hızının giderek azalmasının sağlandığı (yüzey alanının büyümesi ile) çökme zonuna girerler. Böylece küçük ve hafif granüllerin de reaktörde kalması sağlanmaktadır. Çıkış suyu ise reaktörün üst tarafına yerleştirilen savaklarla toplanır.

UASB reaktörlerin etkinlik ve stabilitesi birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik parametrelerin etkisinde gelişen ilk başlatma (start-up) sürecine bağlıdır. Bu parametreler özetle, atıksu tipi, işletme koşul ve karakteristikleri, aşı çamuru veya ortamda aktif mikrobiyal kütleinin varlığı ve gelişimidir (Chong ve ark., 2012). Çoğunlukla organik yükleme miktarını tasarım değerlerine çıkarmadan önce, aşı çamurundaki mikroorganizma popülasyonunu işletme koşullarına alıştırmak (aklimasyon) gerekmektedir. Bu dönem tam ölçekli uygulamalarda 2-8 ay alabilmektedir (Vlyssides, 2008).



Şekil 1.14 UASB reaktör kesiti

UASB reaktörler biyokütlenin granülleşmesine ihtiyaç duymadan da çalışabilmekle birlikte, başlatma aşamasında granül oluşumunun daha kısa sürede daha yüksek KOİ giderim verimi sağladığı görülmektedir. Granül oluşumunun bu önemi granül oluşum mekanizma ve teorileri üzerinde birçok çalışmanın yapılmasına yol açmıştır (Hulshoff Pol ve ark., 2004; Schmidt ve Ahring 1996; Liu ve ark., 2002). Granülleşme konusunda yapılan çalışmalarda birçok model tarif edilmekte ve granülleşme hızını olumlu veya olumsuz etkileyen 3 değerlikli katyonlar gibi birçok etken sıralanmakla birlikte, mekanizma ve etkiler hakkında literatür çalışmasında bir fikir birliğine varılmış gibi görülmemektedir.

1.2.5. Anaerobik Arıtımı Etkileyen Faktörler

Anaerobik proses sürecine etki eden birçok parametre bulunmaktadır. Bir anaerobik sistemin sağlıklı çalışabilmesi için prosesin akışına ve hızı veya biyolojik bir süreç olan anaerobik prosesin herhangi bir aşamasında rol alan biyokütle üzerinde etki gösteren faktörlerin tanımlanması ve etki mekanizmasının açıklanabilmiş olması

son derece önemlidir. Önceki çalışmalarda aşağıda listelenen hususların anaerobik arıtımı etkileyen en önemli faktörler olarak öne çıktığı ortaya konmuştur.

- Atıksu
- Sıcaklık
- pH ve Alkalinite
- Hidrolik ve Organik Yükleme
- Besi Maddesi Gereksinimi
- İnhibisyon ve Stimülasyon

Bu bölümde anaerobik sistemlerin faaliyetine yön veren bu temel faktörler ve etkileri ele alınmıştır.

1.2.5.1. Atıksu

Atıksular değişik oranlarda içerdikleri KOİ katkısı sağlayan üç organik bileşikle birbirinden ayrılırlar: çözünmeyen (partikül) ve çözünebilir formlarda olabilen karbonhidrat, protein ve yağlar. Bu organiklerin asidifye ürünlere dönüştürülmesi ve anaerobik reaktörlerde ürün dağılımı pH, HRT, sıcaklık ve organik yükleme oranı (OLR) gibi operasyonel şartlara bağlıdır.

Sentetik ve gerçek atıksular üzerinde yapılan birçok çalışma anaerobik prosesin işleyişi için optimum koşulların atıksu içeriğindeki organik bileşiklerin (substratların) tipine bağlı olduğunu göstermiştir (Zoetemeyer ve ark., 1982a; Cohen ve ark., 1979; Fang ve Yu, 2001; Kissalita ve ark., 1987; Zhang ve ark., 2012).

1.2.5.2. Sıcaklık

Sıcaklık değişikliğinin reaktör performansı üzerindeki etkisi maruz kalınan sıcaklık, değişikliğin süresi, çamur karakteristiği ve etki ile oluşan spesifik çamur yükleme gibi faktörlere bağlı olarak değişiklik gösterir (Leitao ve ark., 2006). Maksimum büyüme hızının gerçekleştiği sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda,

bakteriyel çürüme çoğunlukla bakteriyel büyüme hızını aşacak ve dolayısı ile spesifik biyokütle aktivitesi ve reaktör veriminde düşüş gözlenecektir (van Lier ve ark., 1990; Silvestre ve ark. 2014).

Anaerobik sistem kararlı halde işletmedeyken, birçok farklı mikrobiyolojik grupların faaliyetleri dengede olduğundan ara metabolik ürünlerin birikimi söz konusu olmaz. Ancak, süreç ne zaman bir sıcaklık değişimine maruz kalırsa, farklı mikrobiyolojik kültürlerin değişikliğe farklı tepkiler vermesi sebebiyle, proses şartları değişerek sistem kararsız hale gelebilir.

Borja ve Banks'a göre (1995), kararlı sistemin sıcaklığındaki değişikliklerle birlikte reaktörün pH değerinin hızlı bir düşüş gözlenir ve önceki kararlı halin pH değerinden bir miktar daha düşük bir değerde yeni bir denge görülmesi beklenir. pH'daki bu düşüş reaktörde VFA birikiminden kaynaklı olup, artan VFA ile birlikte çıkış suyunda KOİ artışı beklenir.

Lier ve ark. (1990) tarafından yapılan çalışmalarda, 39°C'de çalıştırılan UASB reaktör 45, 55, 61 ve 65°C sıcaklıklarda test edildiğinde, ilk tepki veren mikroorganizma grubunun propiyonat oksitleyen bakteriler olduğu ve 45°C üzerindeki sıcaklıklarda metanojenlerin asidojenlere göre sıcaklık değişimine daha hassas oldukları sonucuna ulaşılmıştır. Bu sonuçlar diğer araştırmacıların bulguları ile de örtüşmektedir (Rintala ve Lepisto, 1997; Ho ve ark., 2014; Ho ve ark., 2013)).

1.2.5.3. pH ve Alkalinite

Metabolizma tarafından üretilen alkalinite birçok besleme suyunun karakteristiğidir. Reaktöre verilen besleme suyundaki proteinler ve sülfatlar alkalinite üretir. Karbonhidratlar, şekerler, organik asitler, aldehitler, ketonlar ve esterler alkalinite üretimine neden olmazlar. Reaktörde alkalinite üretilmesi için, ortama kation girmesi gerekir. Yani atıksuda proteinler, organik asit tuzları gibi ve indirgenen sülfat, sülfid gibi kation bırakarak parçalanabilen organik maddelerin konsantrasyonunu ölçerek metabolizma yoluyla üretilen alkaliniteler belirlenebilir. Örneğin; bir atıksuda bu tür bileşiklerin KOİ konsantrasyonunun 2 katına çıkması sonucunda üretilen alkalinite konsantrasyonu da 2 katına çıkar. Bu tür hesaplarda

sistemin alkalinitesi artar, bu da NH₄-N konsantrasyonunu arttırır. NH₄-N fazlası da sistemi inhibe eder (Speece, 1996; Yenigün ve Demirel, 2013).

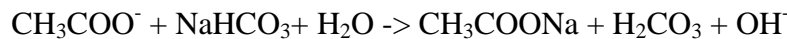
Anaerobik ve aerobik proseslerde azotlu organik bileşiklerin biyolojik parçalanması alkalinitenin yükselmesiyle sonuçlanır ve buna bağlı miktarda NH₄-N oluşur.

Anaerobik reaktörün içerisinde pH değeri 6,5 ile 8,2 aralığında olması reaktör performansının yüksek olmasını mümkün kılmakla beraber, pH 6'nın altına düşmediği sürece metanojenik bakteriler aktivitelerini sürdürebilirler. Ama bazı şartlarda 6 gibi düşük pH'larda da işletilmesi mümkündür (Speece, 1996 Yenigün ve Demirel, 2013).

Anaerobik reaktörün içinde pH'nın değeri ve stabilitesi son derece önemlidir. Çünkü metanojenler sadece nötral pH'larda yüksek aktivite gösterebilir. Metanojenlerin aktivitesi 6,3'ün altında ve 7,8'in üzerinde azalır. Asidojenik popülasyon düşük ve yüksek pH'larda daha az hassaslık gösterir böylece metanojenlere baskın hale gelip reaktörde asitleşmeye neden olur (Lettinga, 1994).

Gazdaki CO₂ yüzdesi %1-3 gibi düşük değerlerde bile olsa, pH üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. CO₂ kısmi basıncının bir kat artması pH'da 0,3 birimlik bir azalmaya yol açar. Bunun tersine alkalinitenin bir kat artması pH'da 0.3 birimlik artış sağlar (Öztürk, 1999).

Yüksek alkaliniteye karşı CO₂'in kalmaması gaz bileşiminin %100 CH₄ olmasına neden olabilir. Bu durumda asetik asit, Na⁺ ile tamamen nötralize olabilir. Bu şartların olduğu durumlarda pH yükselir ve metanojenik aktivite yavaşlar. Böylece CH₃COONa konsantrasyonu önemli miktarda yükselir (Speece, 1996).



CO₂ ve kısa zincirli yağ asidi gibi bileşikler pH'ı düşürürken, protein parçalanmasından oluşan Na⁺ ve amonyum iyonları gibi katyonlar alkalinite üreterek pH'nın ve alkalinitenin yükselmesine neden olurlar.

Reaktördeki bikarbonat alkalinite seviyesi 500 mg/l'nin altına düşerse ve üretilen gazın yaklaşık %38'i karbondioksitten oluşuyorsa, sistemin pH'yı 6'nın altına düşer ve metanojenik bakteriler olumsuz etki altında kalır.

Anaerobik ayrışma prosesinin kararlılığının bozulması genellikle toplam uçucu asit konsantrasyonunun artması ve bunu takiben pH'nın 6 civarına düşmesi ile kendini gösterir. Organik yük azaltılarak veya NaOH, kireç ve NaHCO₃ gibi kimyasal maddeler kullanılarak pH istenen değerlere ayarlanabilir. Herhangi bir sebeple kararlılığını yitiren bir anaerobik reaktörde, dengesizlik ilk önce toplam uçucu asit konsantrasyonunun artması sonucu pH'da ani bir düşüş ile kendini gösterir. pH'daki düşüşü bir süre sonra (yaklaşık 1 gün sonra) alkalinitedeki ani azalma izler. Bu esnada gaz üretiminin yavaşlaması, dolayısıyla gaz debisinde bir azalma ve gazdaki CH₄ yüzdesinde bir düşüş gözlenir. Bunların sonucu olarak da reaktör çıkışındaki KOİ konsantrasyonu yükselir ve sistemin verimi düşer (Öztürk, 1999).

1.2.5.4. Hidrolik ve Organik Yükleme

Anaerobik parçalanmada ön prosesler (hidroliz ve asidogenez) ile bunların ürettiği asit ürünlerini metan ve karbondioksit çeviren asetojenik ve metanojenik mikroorganizmalar arasında hassas bir denge bulunmaktadır (Leitao ve ark., 2006). Bu alanda yapılan birçok araştırmaya göre (örneğin van Lier ve ark., 2001), debi ve konsantrasyondaki kuvvetli değişimler anaerobik reaktör verimi üzerinde olumsuz etki gösterir. Hidrolik ve organik yüklemelerden kaynaklanan etkilerin büyüklüğü, hidrolik bekletme süresi (HRT), çamur yaşı (SRT), değişimin büyüklük ve süresi, çamur özellikleri ve reaktör tasarımınız bağlıdır. Ancak, bahsedilen bu parametrelerdeki değişikliklerin anaerobik reaktörlerin performans davranışı ile ilişkisi net biçimde ortaya konmamıştır (Kim ve ark., 2013).

Uçucu yağ asitlerinin (VFA) birikimi aşırı yükleme veya ani değişimlere maruz kalan anaerobik reaktörlerin tipik bir tepkisidir. Bu gibi stres koşullarında, metabolik süreç, VFA üreticileri ile tüketicileri oranlarının değişmesi gibi, istenmeyen yoldan devam edebilir. Bu gibi koşullarda, biyogazdaki hidrojen ve

karbondioksit oranının artması muhtemeldir. Böyle bir durumda yavaş büyüyen metanojenler, H₂-üreten bakteriler tarafından üretilen H₂'yi hızla işleyemeyecek, dolayısı ile propiyonat, bütirat ve laktat parçalanmasını inhibe edecektir (Fongastitkul ve ark., 1994; Canovas-Diaz and Howell, 1988; Eng ve ark., 1986; Cohen ve ark., 1982). Biyogaz üretim hızı ile gaz kompozisyonunda görülen önemli değişiklikler de tipik bir stres tepkisidir (Chua ve ark., 1997).

1.2.5.5. Besi Maddesi Gereksinimi

Sentetik veya kompleks fark etmeksizin, ortam kompozisyonunda gözetilmesi gereken ilk husus, ortamın yetersiz veya ihtiyacın üzerinde nütrient (besi maddesi) ve iz elementlerin varlığının tespitidir. Bunu yanı sıra, muhtelif grupların büyüme için farklı enerji ihtiyacının olduğu, dolayısı ile nütrient ihtiyaçlarının da benzer olmadığı göz önüne alınması gerekmektedir. Ayrıca anaerobik sistemler gibi muhtelif türlerin oluşturduğu bir heterojen kültürü içeren proseslerde bu ihtiyaçların tespiti de daha karmaşıktır (Vintiloiu ve ark., 2013). Bu yüzden bu bölümde ele alınan konular, UASB reaktörler için besin maddesi ihtiyaçlarının özetlenmesi amacı ile yapılmış bir literatür derlemesi olarak değerlendirilmelidir. İlerleyen başlıklarda anaerobik mikroorganizmaların ihtiyaç duyduğu nütrientlerin ihtiyaç miktarları ve bu elementlerin önemli fonksiyonları verilmektedir.

- a) Azot: Tüm mikroorganizmalar büyüme için nitrat veya amonyum tuzları formunda azota ihtiyaç duyarlar. Atıksuların büyük bir çoğunluğu amonyak azotu, nitrat azotu veya nitrit azotu olarak azot içerirler. NH₄Cl formunda azot hem azot kaynağı olarak hem de elektron donörü olarak kullanılabilir. Azot aynı zamanda atıksulara protein ve amino asitler ile üre gibi protein olmayan azotlu bileşiklerin hidrolizi neticesinde karışabilir (Romero ve ark., 2016). Tüm metanojenler azot kaynağı olarak amonyak kullanırlar. Azot konsantrasyonunun 0,3 g/L'nin altına düşmesi halinde hücre büyümesi ciddi oranda düşer. Ancak, NH₄ cinsinden azotun yüksek konsantrasyonları (>1 g/L) UASB reaktörde granülleşmeyi engellemektedir. Evsel atıksularda 1,2

g/L'nin üzerinde amonyak-azotunun varlığı, pH değerine de bağlı olmak üzere mikroorganizmalar üzerinde toksik etki gösterir. Bu konsantrasyonlarda toksik olmasının yanı sıra amonyak-azotu anaerobik sistemde üretilen uçucu asitleri tamponlar (Yenigün ve Demirel, 2013). Speece ve McCarty'nin çalışmalarında, mikroorganizmaların ortalama kimyasal formülünün $C_5H_9O_3N$ olması ve hücredeki uçucu katıların %11'inin azot olması halinde KOİ:N oranını yüksek organik yüklemelerde 400:7 (0.8 ± 1.2 g COD/g VSS.d), düşük organik yüklerde 1000:1 (< 0.5 g COD/g VSS.d) oranlarında sağlanması gerektiğini raporlamışlardır.

- b) Fosfor: Azot gibi fosfor da mikroorganizma büyümesi ve yaşaması için gerekli bir elementtir. Fosfor, nükleik asit sentezinde kullanılmaktadır. Gerekli fosfor miktarı yaklaşık hücre uçucu katılarının yaklaşık %2,2'si mertebesindedir. Kalsiyumca zengin UASB reaktörde düşük fosfor konsantrasyonu (0.5 ± 0.6 mg/L) sebebi ile ciddi biyokütle kaybı gözlenmiştir. Blaszczyk ve ark. azot, fosfor ve potasyumun şok yüklerde etkilerin geciktirilmesinin yanı sıra granüllerin sürüklenmesini de engellediğini gözlemiştir. İncelenen birçok çalışmada fosforun KH_2PO_4 ve K_2HPO_4 formunda reaktöre sağlandığı görülmüştür.
- c) Maya Özütü (Yeast Extract): Hücre ekstresi olan maya özütü son derece zengin bir B vitamini kaynağı olduğu gibi aynı zamanda organik azot ve karbon bileşikleri de içermektedir. Hücrelerin büyümesi için gerekli olan maya özütü inhibe edici etki göstermediği kabul edilir. Maya özütü yerine bazı çalışmaların formülasyonlarında et özütü kullanılmaktadır.
- d) Magnezyum: Birçok metanojen magnezyuma hücre büyümesinin hızlandırılması (stimülasyon) için ihtiyaç duyarlar. Bazı türler için magnezyum üreme süresini kısaltmakla beraber, nihai hücre sentez verimini artırmamaktadır (Demirer ve ark., 2013). Daha yüksek Mg^{2+} konsantrasyonunda, boruların tıkanmasına sebep olan $MgNH_4PO_4$ çökmesi gerçekleşebilir. Reaktörlerde Ca^{2+} and Mg^{2+} katyonlarının yüksek miktarda varlığı istenmediğinden bu katyonlar sırası ile 15 ve 35 mg/L'den düşük konsantrasyonlarda bulunmalıdır (Romero ve ark., 2014).

- e) Sodyum: Farklı metanojenlerin sodyum ihtiyaçları geniş bir aralıkta değişmektedir. Birçok metanojen hem büyüme hem de metan üretimi için Na^+ iyonlarına sürekli ihtiyaç duyar. Amino asit taşınımı, büyüme, metan üretimi ve hücre içi pH dengelenmesi fonksiyonlarının tamamı sodyuma bağımlıdır. Bu fonksiyonların her birisinde gerekli sodyum konsantrasyonu değişir, bu ise sodyum etkileşimi için birden fazla alan olduğunu ifade eder. Sodyum besleme en çok NaCl formunda yaygın olsa da, ortamdaki diğer sodyum bileşiklerinden ihtiyaç karşılanacağı için birçok formülasyonda NaCl kullanılmamaktadır.
- f) Potasyum: Mikroorganizmalar normal büyümeleri için potasyum ihtiyacı duyarlar. Ancak, daha yüksek dozda potasyum anaerobik proseslerde metanojenlerin inhibisyonuna yol açabilirler. Bu inhibisyon etkisi ortama sodyum ekleyerek azaltılabilir. Fosfor ihtiyacını karşılamak üzere eklenen fosfat tamponu (KH_2PO_4 ve K_2HPO_4) bir dereceye kadar potasyum ihtiyacını karşılayabilir. Az sayıda bazı çalışmada potasyum ihtiyacını karşılamak üzere KCl eklendiği raporlanmıştır.
- g) Kalsiyum: Kalsiyumun anaerobik çamurun flokülasyon kabiliyetini üzerinde olumlu etkisi olduğu bilinmektedir. Kalsiyum *Methanospirillum hungatei* tabakalarında bulunan temel katyondur. Kalsiyum ve fosfat sağlanan reaktörde oluşan granül yüzeylerinde önemli miktarda *Methanothrix soehngeni* bulunmaktadır. Ayrıca, farklı kalsiyum ve fosfat koşullarında gelişen granüler çamurda iz metal konsantrasyonları ciddi farklılık göstermiştir. Daha yüksek kalsiyum içeriği çamurun hem üzerine hem içinde ağır CaCO_3 ve CaHPO_4 çökmesine neden olmakta ve granülasyonu olumsuz biçimde etkilemektedir. Yoğunlaştırılmış ve stabilize edilmiş çamura eklenen kalsiyum, bir birleştirme ajanı olarak etki ederek çamurun reaktörden kaçışını azaltmıştır. Cail ve Barford'un çalışmasına göre 0,15 g/L kalsiyum konsantrasyonuna kadar granül formasyonu hızlanmıştır.
- h) Demir, Çinko, Molibden, Mangan ve Bakır: Demir, çinko, molibden, mangan ve bakırın her birisi muhtelif anaerobik mikroorganizmaların sentezinde gerekli iz elementlerdir. Tüm bu elementler değişik enzimlerin

kofaktörelidir. Tüm metanojenlerde bulunan yüksek miktardaki çinko, bu elementin metanojenler için gerekli olduğunu ifade etmektedir. Methanospirillum ve Methanothrix türleri Zn^{2+} , Ca^{2+} ve diğer bivalent metalik katyonlara yapısal olarak ihtiyaç duymaktadır. Kalsiyuma benzer biçimde, çinko da yük nötralizasyonunda görev alarak kılıfın bütünlüğünü sağlamaya yardımcı olur. Molibden, bakır ve mangan ise bazı metanojenlerin büyümesinde gerekli olup aynı zamanda hızlandırıcı etkiye sahiptir. Yapılan birçok çalışmada bu elementlerin genellikle $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $ZnCl_2$, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, ve $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ formlarında kullanıldığı görülmüştür (Gonzales ve ark., 2015; Lü ve ark., 2014; Zhou ve ark., 2014; Yang ve ark., 2013).

- i) Nikel, Kobalt ve Bor: Nikel bazı metanojenlerin yapısal kararlılığında önemli rol oynayarak bakteriyel hücrelerin kılıf ve zarlarının korunmasını sağlar. Nikel eklenmesi ile *M. Bryantii* büyümesini geliştirdiği görülmüştür (Singh ve ark., 1998). Kobalt ve bor asetojen ve metanojenlerin her ikisi için de gerekli mikro-nütrientlerdir. Kobalt sınırlaması halinde VFA birikiminin gerçekleşmediği gözlenmiştir (Vintiloiu ve ark., 2013).
- j) Selenyum ve alüminyum: Jarrell ve Kalmokoff'a (1987) göre selenyum mutlak bir stimülatör ve başta *Methanococcus* cinsi olmak üzere birçok metanojen için gerekli bir elementtir. Alüminyumu çalışmalarında iz element olarak kullanan az sayıda araştırma raporuna ulaşılabilmektedir.

1.2.5.6. Aşı Çamuru

Maksimum substrat kullanma ve parçalanma kinetiği araştırmalarında uygun mikrobiyal populasyon elde etmek için, planlanan atıksu ortamına alışması sağlanmış uygun aşı çamuru kullanılmasının önemi bilinmektedir. Gavala ve Lyberatos (2001) bu durumu laktoz ve jelâtinle (protein) aklimasyon sağladıkları kültürlerinde muhtelif organik bileşikler deneyerek göstermişlerdir. Kültürler glukoz ve laktatla beslendiğinde laktoz aklimasyonu sağlanmış kültürde substrat kullanma hızının yüksek olduğu gözlenmişken, jelâtin aklimasyonu sağlanan kültürün her iki substratı

parçalamasında, glukoz ve laktoz jelâtin parçalanmasının ara ürünleri olmayıp uygun enzimlerin üretilmesi gerektiğinden, oldukça uzun bir adaptasyon süreci gerekmiştir. Benzer biçimde Perle ve ark. (1995) kazein aklimasyonlu çamurun, proteolitik enzimlere sahip olduğu için, proteinin çözünür hale getirilmesini, alıştırma süreci geçirmemiş çamurdan çok daha hızlı gerçekleştirebildiğini göstermişlerdir.

1.2.5.7. Anaerobik Proseslerde İnhibisyon

Tüm anaerobik mikroorganizmalar arasında metanojenler toksisiteye karşı en hassas gruptur. Ancak metanojenlerin birçok toksik maddeyi belli düzeylere kadar tolere edebildiği ve bu maddelere adapte edilebileceği bilinmektedir (Salkinoja, 1982). Ayrıca birçok toksik maddenin, belirli konsantrasyonların altında, anaerobik olarak arıtılabilir olması, toksik etkilerini de azaltmaktadır. Düşük konsantrasyonlarda anaerobik sistemlere olumlu etkileri olan birçok katyon (sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum, amonyum), yüksek konsantrasyonlarda toksik etkilere sahiptir.

Hidrojen sülfid özellikle metanojenler için oldukça toksik bir maddedir. Anaerobik koşullar altında, sülfat iyonu (SO_4^{-2}) sülfid iyonuna (S^{-2}) indirgenir. Sülfid iyonu da hidrojenle birleşerek çeşitli hidrojen sülfid bileşikleri (H_2S , HS^- , S^{-2}) oluşturur. 200-300 mg/l'nin üzerindeki toplam çözünmüş sülfid konsantrasyonları, anaerobik sistemler için toksiktir. Sülfid toksisitesi atıksuyun pH'ına bağlıdır ve yüksek pH değerlerinde, sülfidin daha az toksik olan HS^- formu, düşük pH'larda ise daha toksik H_2S formu baskındır. Nötr durumda ise bu iki form ortamda eşit konsantrasyonlarda bulunur (Demirer ve ark., 1997; Yenigün ve Demirel, 2013).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Anaerobik Sistemlerde İnhibisyon

Anaerobik parçalama prosesinde rol alan asitojen ve metanojen mikroorganizmalar fizyoloji, besi maddesi ihtiyacı, büyüme kinetikleri ve çevresel şartlara karşı hassasiyet açısından büyük oranda farklılık gösterirler (Pohland and Ghosh, 1971). Bu iki grup mikroorganizma arasındaki dengenin kaybı reaktör dengesizliğinin birinci dereceden sebebidir (Demirel and Yenigün, 2002). Atıksu ve arıtma çamurlarında önemli konsantrasyonlarda bulunabilen inhibitör maddeler anaerobik reaktörlerdeki dengesizlik ve çökmelere sebep olarak gösterilir. Birçok maddenin anaerobik reaktörler için inhibitör nitelikte olduğu çalışmalarda raporlanmıştır. Bir madde mikrobiyal popülasyonda olumsuz bir eğilime yol açması veya bakteriyel büyümeyi engellemesi halinde inhibitör olarak nitelendirilmektedir. Metan üretim hızının düşmesi ve reaktörde organik asitlerin birikmesi genellikle inhibisyona işaret eder (Kroeker ve ark., 1979; Silva ve ark., 2014).

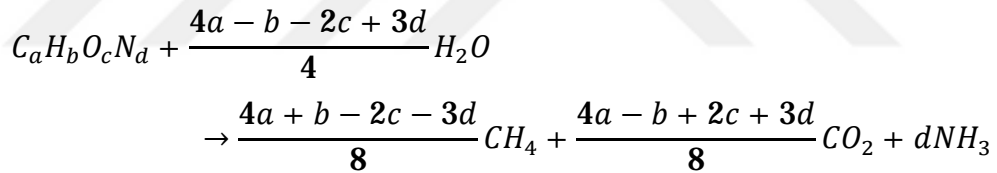
Anaerobik parçalanma üzerinde yapılan çalışmalarda, birçok maddenin inhibisyon/toksisite seviyelerinde ciddi farklılıklar raporlandığı görülmektedir. Bu farklılıkların temel sebebi anaerobik sürecin, inhibisyonu etkileyen ve yönlendiren antagonizm, sinerjizm, aklimasyon ve kompleksleşmeyi de içeren, karmaşıklığı olarak görülmektedir.

Anaerobik sistem doğal anaerobik parçalanma vasıtasıyla atık miktarını azaltırken aynı zamanda biyogaz üretimi yapan verimli bir arıtma teknolojisidir. Bu teknoloji ziraatten endüstriyel uygulamalara kadar geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. İşlenen atıkların menşaine bağlı olarak, atık akımları amonyak, sülfat, ağır metaller ve organik maddeler gibi birçok inhibitör ve hatta toksik içeriği taşıyabilmektedir. Bu maddelerin birikimi, biyogaz üretiminde ve/veya biyogazın metan içeriğindeki düşüş ile gözlenen reaktör kararsızlığına sebep olmaktadır. Anaerobik sistemlerde inhibisyon üzerine yapılan araştırmaların sonuçları anaerobik reaktörlerdeki mikroorganizmaların çeşitliliği, atık kompozisyonu, deneysel metotlar ve şartlar sebebiyle önemli değişiklikler göstermektedir. Başarılı bir anaerobik sistem

uygulaması için öncelikle atık kompozisyonu hakkında bilgi toplamak son derece önem arz etmektedir. Bu bilgi elde edildikten sonra, verimli ve dengeli bir sistem performansı için atık kompozisyonunu dengelemek, mikroorganizmaların inhibitör maddeye aklımasyonunu sağlamak, sisteme beslemeden önce toksik maddeleri giderecek veya nötralize edecek metotların kullanılması arıtma veriminde önemli iyileştirmeler sağlayacaktır.

2.1.1. Amonyak

Amonyak, çoğunlukla protein ve üre formunda bulunan azotlu maddelerin biyolojik olarak parçalanması sonucunda üretilir (Kayhanian, 1999). Organik bir substratın anaerobik ortamda parçalanması sonucunda ortaya çıkacak amonyak miktarı aşağıdaki stokiyometrik ifade ile tahmin edilebilir (Tchobanoglous ve ark., 1993).



Anaerobik süreçlerde yol alan tüm mikroorganizmalar içinde en az toleransa sahip olan ve amonyak inhibisyonu sebebi ile büyümesi duran grup metanojenlerdir (Kayhanian, 1994). Amonyak konsantrasyonunun 4051-5734 mg NH₃-N / L seviyesine geldiğinde asidojenik populasyonlar üzerinde net tanımlanır bir etki görülmezken, metanojen gruplar aktivitelerinin %56,5'ini kaybettiği gözlenmiştir (Koster and Lettinga, 1988).

2.1.2. Sülfür

Sülfat birçok endüstriyel atıksularda bulunmaktadır (O'Flaherty ve ark., 1998a). Anaerobik reaktörlerde sülfat indirgeyici bakteriler (SRB) tarafından sülfattan sülfüre indirgenir. Bölüm 1.2.2.5'te de anlatıldığı gibi, sülfat indirgenmesi

laktat gibi bileşikleri asetat ve karbondioksit indirgeyenler ile asetatı tamamen indirgeyerek karbondioksit ve HCO_3^- 'e parçalayanlar olmak üzere iki temel grup SRB tarafından yürütülür. Sülfat indirgenmesi sonucunda iki aşamada inhibisyon meydana gelir. Öncelikle metanojenlerden daha fazla substrat afinitesine sahip olan SRBlerin ortak organik ve inorganik substrat için yarışmaları sebebi ile inhibisyon etkisi ortaya çıkar (Harada ve ark., 1994). İkincil inhibisyon ise sülfürün bir kısım bakteri gruplarına olan toksik etkisi sebebi ile gözlenir (Anderson ve ark., 1982; Oude Elferink ve ark., 1994; Colleran ve ark., 1995; Colleran ve ark., 1998).

Kükürt metonejenler için gerekli bir nütrienttir (O'Flaherty ve ark., 1999). Metanojenlerin içeriğinde anaerobik sistemlerde bulunan diğer mikroorganizma gruplarından daha fazla kükürt bulunduğu raporlanmıştır (Speece, 1983). Litertürde optimum kükürt seviyesi için 1 ila 25 mg S/L arasında değerler raporlanmıştır (Scherer and Sahm, 1981; Gonzalez ve ark., 2015). Metanojenlerin inhibisyonla, metan üretim hızlarının yarıya inmesi ile ölçülen IC_{50} , için verilen değerler ise 7-8 pH aralığında askıda çamur için 50-125 mg $\text{H}_2\text{S/L}$, 6.4-7.2 pH değerinde 50-125 mg $\text{H}_2\text{S/L}$, 7.8-8.0 pH aralığında 90 mg $\text{H}_2\text{S/L}$ olarak verilmektedir (Chen ve ark., 2008).

2.1.3. Sodyum, Potasyum, Magnezyum, Kalsiyum ve Alüminyum

Tuzluluktan kaynaklanan toksisite uzun yıllar boyunca araştırılmış bir konudur. Temel olarak yüksek tuz seviyeleri bakteri hücrelerinin ozmotik basınç sebebiyle dehidratasyonuna sebep olmaktadır (de Baere ve ark., 1984; Yerkes ve ark., 1997). Solüsyonlarda tuz katyonları mutlaka anyonlarla birlikte olması gerekmesine rağmen, tuz toksisitesine baskın olarak katyonlar sebep olmaktadır (McCarty and McKinney, 1961). Sodyum, potasyum, kalsiyum ve magnezyum dâhil olmak üzere hafif metal iyonlar anaerobik sistemlere beslenen sularda mevcuttur. Bu varlık, organik maddelerin parçalanması veya su-atıksu şartlandırma kimyasallarından kaynaklanabilir (Grady ve ark., 1999). Bu iyonlar mikrobiyolojik büyüme için gerekli olup, dolayısı ile spesifik büyüme hızını, diğer tüm besi maddeleri gibi, etkilemektedirler. Yeter konsantrasyonlarda büyümeyi destekleyen

ve hızlandıran bu maddelerin konsantrasyonundaki artış büyümeyi kısıtlamakta, hatta önemli inhibisyon veya toksisite etkisi göstermektedirler (Soto ve ark., 1993a; Schmidt ve ark., 2014)).

2.1.4. Ağır Metaller

Evsel atıksu ve arıtma çamurlarında önemli yoğunlukta ağır metal olabilir. Anaerobik sistemler için özellikle krom, demir, kobalt, bakır, çinko, kadmiyum ve nikel öneme sahiptir (Jin ve ark., 1998). Biyolojik olarak parçalanamaz olmaları ve potansiyel toksik konsantrasyonlara ulaşacak biçimde birikim yapabilmeleri ağır metallerin diğer toksik maddelerden ayıran önemli bir özellikleridir (Sterritt and Lester, 1980). Ağır metallerin toksik etkisine, protein moleküllerindeki thiol veya diğer gruplara bağlanmaları veya enzim prostetik gruplarında tabii olarak yer alan metallerin yerine geçmeleri ile enzim fonksiyon ve yapılarına zarar vermeleri sebep olduğu düşünülmektedir (Vallee and Ulner, 1972; Feng ve ark., 2013).

Birçok ağır metal anaerobik reaksiyonların gerçekleşmesinde gerekli olan enzimlerin parçalarıdır. Metanojenik örnekler üzerinde yapılan bir çalışmada (Takashima and Speece, 1989) hücrelerde ağır metal içeriğinin Fe Zn P Ni>Co=Mo>Cu şeklinde yer aldığı analiz edilmiştir. Metallerin anaerobik mikroorganizmalar üzerinde hızlandırıcı veya inhibitör etkiye sahip olabilecekleri toplam metal konsantrasyonu, metallerin kimyasal formları ile pH ve redox potansiyeli gibi proses faktörleri tarafından belirlenir (Mosey ve ark., 1971; Lin and Chen, 1999; Zayed and Winter, 2000). Yapılan çalışmalara göre genellikle metanojenlerin asidojenlere göre ağır metal toksisitesine daha hassas oldukları kabul edilmektedir (Feng ve ark., 2013).

2.1.5. Organik Maddeler

Çok sayıda organik bileşiklerin anaerobik süreçler üzerinde inhibitör etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Suda düşük çözünürlüğe sahip veya anaerobik çamur yüzeyine absorplanabilen organik kimyasallar anaerobik reaktörlerde yüksek

seviyelerde birikim yapabilirler. Bakteriyel membranda kirleticilerin birikimi, membranın şişmesine ve sızmasına, iyon dengesinin bozulmasına ve nihai olarak hücrenin çözülmesine sebep olur (Heipieper ve ark., 1994; Sikkema ve ark., 1994). Alkil benzenler (Yang ve Speece, 1986; Renard ve ark., 1993), halojenli benzenler (van Beelen ve van Vlaardingen, 1994), nitrobenzenler (Bhattacharya ve ark., 1996), fenol ve alkil fenoller (Sierra-Alvarez ve Lettinga, 1991a; Soto ve ark., 1991; Fang ve ark., 1995), halojenli fenoller (Shin ve Kwon, 1998), nitrofenoller (Borja ve ark., 1997; Uberoi ve Bhattacharya, 1997a; McCue ve ark., 2003), alkanlar (Mormile ve Suflita, 1996), halojenli alifatikler (Stuckey ve ark., 1980; Boucquey ve ark., 1995), alkoller (Demirer ve Speece, 1998), halojenli alkoller (Blum ve Speece, 1991), aldehitler (Gonzales-Gil ve ark., 2002), eterler (Playne ve Smith, 1983; Hayward ve Lau, 1989), ketonlar (Playne ve Smith, 1983; Hayward ve Lau, 1989), akrilat, karboksilik asitler, aminler, nitril, amitler (Blum ve Speece, 1991; Stergar ve ark., 2003) ile piridin ve türevlerinin (Liu ve ark., 1998) anaerobik prosesler için toksik etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Ayrıca bazı LCFA (Koster ve Cramer, 1987), yüzeyaktif maddeler ve deterjanların da anaerobik parçalanmayı olumsuz etkiledikleri raporlanmıştır (Madsen ve Rasmussen, 1996; Gavala ve Ahring, 2002).

İnhibisyon konsantrasyonu spesifik toksik maddeler için geniş ölçekte değişiklik gösterir. Organik bileşiklerin toksisitesi, toksik madde konsantrasyonu, biyokütle yoğunluğu, maruziyet süresi, hücre yaşı, besleme, alışma (aklimasyon) ve sıcaklık parametrelerine bağlıdır (Yang and Speece, 1986). Düşük konsantrasyonlarda, bazı toksik maddelerin parçalanması toksisiteyi engelleyebilirken, daha yüksek konsantrasyonlar genellikle anaerobik prosesin önemli ölçüde inhibe olmasına sebep olur. Yüksek biyokütle yoğunluğuna sahip reaktörlerin toksik şoklarda daha kararlı proses gösterdikleri tespit edilmiştir (Uberoi and Bhattacharya, 1997a). Eşit biyokütle yoğunluğuna sahip reaktörler arasında ise, daha geç kültürlerin toksisiteye karşı yaşlı kültürlerden daha dirençli ve sağlam olduğu çalışmalarda gösterilmiştir (Yang and Speece, 1986). İnhibisyon, teorik olarak IC50 konsantrasyonu ile tanımlanmakla beraber, araştırmalarda elde edilen sonuçlar arasında çok önemli tutarsızlıklar olduğundan, literatürde çok geniş bir aralıkta IC50 değerlerine rastlanmaktadır.

Diğer inhibitör maddelerde de olduğu gibi, organik maddelerin inhibisyon etkisini değerlendirirken göz önünde bulundurulması gereken önemli parametrelerden birisi de mikrobiyal aklımasyondur. Adaptasyonu sağlayan birbiri ile ilgili dört mekanizma öne sürülmektedir: (1) toksik bileşimi parçalayabilen organizmaların çoğalması, (2) parçalama için spesifik enzimlerin üretimi, (3) genetik değişimler ve (4) zenobiyotik substrata geçmeden önce, tercih edilen substratın tamamen bitirilmesi (Spain ve ark., 1980; Spain and van Veld, 1983; van der Meer, 1994). Anaerobik mikroorganizmaların aklımasyonu ile toksik şok ve yüklemeye karşı toleranslarının artmasıyla birlikte toksik maddenin parçalanabilirliği de artmaktadır (Stuckey ve ark., 1980; Wu ve ark., 1993; Jin ve ark., 2012).

3. MATERYAL VE METOT

Değişen bor konsantrasyonunun anaerobik yukarı akışlı çamur yatağı reaktör (UASB) çalışma ve arıtma performansına etkisinin incelenmesi amacı ile, bu çalışma kesikli (batch) ve sürekli olmak üzere iki deneysel çalışmadan oluşacak biçimde kurgulanmıştır. Kesikli çalışmalar, kullanılan aşı çamuru aktivitesinin belirlenmesi ve yükselen bor konsantrasyonuna anaerobik sistemin tepkisini ölçerek, sürekli çalışmalarda test edilecek bor içeriğinin belirlenmesi için yürütülürken, sürekli çalışmalar, tam ölçekli uygulamalarda UASB sistemlerinin bor içeriğine tepkisi ve inhibisyon derişimlerinin modellenmesi amacı ile yürütülmüştür.

Bu çalışmanın, kesikli ve sürekli tüm aşamalarında mezofilik koşullarda anaerobik proses performansı izlenmiştir. Yine kesikli ve sürekli çalışmalarda ortak aşı çamuru, sentetik atıksu ve analiz-ölçüm yöntemleri kullanılmıştır. Bu bölümün ilerleyen başlıklarında öncelikle, bu ortak materyal ve metotlar detaylandırılmış, sonraki başlıklarda ise yürütülen her iki deneysel uygulama sürecinin yöntemleri ayrıca anlatılmıştır.

3.1. Atıksu Özellikleri

Anaerobik sistemlerin performans ve inhibisyonunu inceleyen çalışmalarda kullanılan çok sayıda farklı içeriğe sahip sentetik atıksular literatürde yer almaktadır. Bazı çalışmalarda, inceleme yapılacak atıksu veya sektöre bağlı olarak ihtiyaca yönelik reçeteler kullanılırken, bazı çalışmalarda ise, biyolojik büyüme ihtiyaçlarını karşılayacak nitelikte atıksu kompozisyonu oluşturulmaya çalışılmıştır.

Gözlenmek istenen biyolojik büyümenin sağlanabilmesi için ihtiyaç duyulan zaruri nütrient ve iz elementlerin bir kısmı, ihtiyaç duyulan miktarın üzerinde büyümeyi desteklemek yerine inhibitör etkiye sahiptir (Stronach ve ark., 1986). UASB reaktörler üzerinde yapılan çalışmalarda birçok farklı nütrient ve iz element formülasyonu kullanıldığı görülmektedir.

Bu çalışmada, bor etkisinin anaerobik konsorsiyum üzerindeki etkisinin izlenebilmesi amacı ile, maksimum büyüme hızına sahip dengeli ve sağlıklı bir

mikrobiyal gelişime ihtiyaç duyulduğundan, literatürdeki birçok formülasyon incelenmiş ve Sing ve ark. (1998) tarafından yapılan derleme ve karşılaştırma çalışmasına ait sonuçlar değerlendirilmiştir. Besi maddesi kaynaklı bir inhibisyona sebep olmaması ve performansın iz element ihtiyacı ile sınırlanmaması amacıyla çalışmada, benzer bir çalışma olan Aquino ve Stuckey (2003) uygulamasında öngörülen sentetik atıksu formülasyonu uygulanmıştır. Bu atıksu reçetesinin içeriği Çizelge 3.1’de verilmektedir.

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan sentetik atıksu formülasyonu

İçerik	Konsantrasyon (mg/L)	İçerik	Konsantrasyon (mg/L)
Glikoz	1880-7520	KI	5
NaHCO ₃	2000	MnSO ₄ .H ₂ O	0,5
NH ₄ Cl	204	CoCl ₂ .6H ₂ O	5
K ₂ HPO ₄	145	ZnCl ₂	0,25
KH ₂ PO ₄	47	Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	0,25
CaCl ₂ .2H ₂ O	25	AlCl ₃ .6H ₂ O	0,25
MgCl ₂ .6H ₂ O	15	NiCl ₂ .6H ₂ O	0,25
Na ₂ SO ₄	15	CuCl ₂ .2H ₂ O	0,25
FeCl ₂ .4H ₂ O	5	H ₃ BO ₃	0,05
Maya ekstraktı	100		

DeneySEL süreçlerde performansı izlenen sürekli ve kesikli tüm reaktörlerde bu sentetik atıksu kullanılmıştır. Ölçüm ve izleme uygulamaları başlamadan önce yapılan aktivite testlerinde atıksuyun çalışmaya uygunluğu incelenmiş ve gözlenen performans kriterleri literatür değerleri ile uyumlu olduğundan çalışmalar bu formülasyonla hazırlanan sentetik atıksu ile yürütülmüştür. Aktivite testleri yöntem ve uygulamaları ilerleyen başlıklarda verilmektedir.

Reaktörlere beslenecek sentetik atıksu, reaktöre girmeden önce herhangi bir bozulma/parçalanmaya uğramasını engellemek amacıyla, çalışma boyunca günlük olarak hazırlanmıştır.

Çalışmanın farklı aşamalarında sürekli ve kesikli reaktörlere değişen organik yüklemeler atıksu reçetesindeki glikoz konsantrasyonu değiştirilerek uygulanmıştır. Bu amaçla glikozun teorik KOİ karşılığı olan 1,067 g COD/g glikoz üzerinden hesaplamalar yapılmıştır. Reaktörlere 2000, 4000 ve 8000 mg/L KOİ içerikli atıksularla organik yüklemeler yapabilmek amacı ile, Çizelge 3.1’de verilen atıksu reçetesinde sadece glikoz konsantrasyonu değiştirilerek sırası ile 1,88, 3,76 ve 7,52 g/L glikoz içerikli atıksular hazırlanmıştır. Hazırlanan atıksular KOİ için analiz edilerek, sonuçların hedeflenen değere yakın KOİ içeriğine sahip oldukları valide edilmiştir.

3.2. Analiz ve Ölçüm Yöntemleri

Deneysel çalışmalarda, sistem performansı ve bor etkilerini inceleyebilmek amacıyla reaktör besleme suyu, çıkış suyu ve üretilen biyogazda bir dizi parametre izlenmiştir. Reaktör giriş suyunda kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), çıkış suyunda KOİ, filtre KOİ, alkalinite, toplam askıda katı madde (AKM), uçucu askıda katı madde (UAKM), pH parametreleri izlenmiştir. Ayrıca biyogaz üretim miktar ve hızı ile biyogaz bileşimi de takip edilmiştir.

Sürekli ve kesikli reaktörlere beslenen ve giderilen organik madde ölçümü KOİ analizleri ile yürütülmüş olup, analiz prosedürü Standard Methods SM 5220’de tarif edildiği biçimde uygulanmıştır. Filtre KOİ analizlerinde, 0,45 µm por çapındaki membran filtre kullanılmıştır. Sürekli sistemlerle yürütülen çalışma boyunca ortam sıcaklığının arttığı yaz dönemlerinde besleme suyunun reaktöre girmeden dekompozisyona uğraması problemine karşı, besleme suyu soğutulmasına rağmen giriş KOİ değerlerinde farklılık görüldüğünden, besleme suyu KOİ içeriği de günlük bazda takip edilmiştir.

Reaktörlerde çalışma koşullarının izlenmesi için takip edilen pH enstrümantel olarak, alkalinite ise Standard Methods SM 2320 B kullanılarak titrimetrik olarak ölçülmüştür. Çalışmada katı madde ölçümleri Standard Methods SM 2540 prosedürüne uygun biçimde yürütülmüştür.

Organik maddenin yıkımı üretilen biyogazın üretim hızı ile izlenmiştir. Üretilen biyogaz hacmi kesikli ve sürekli sistemlerde yer değiştirme prensibi ile çalışan derecelendirilmiş kolonlarda toplanarak ölçülmüştür. İki zaman aralığında ölçümü yapılan gaz hacmi, ölçümün yapıldığı hava basıncı ve ortam sıcaklığı için düzeltme yapılarak standardize edildikten sonra değerlendirmelerde kullanılmıştır.

Üretilen biyogazın bileşimi ise Perkin-Elmer 63 GLX gaz kromatografisi (GC) ile tayin edilmiştir. GC basınç ve sıcaklıkları TFA marka dijital cihazla ölçülmüştür. GC ölçüm parametreleri Çizelge 3.2’de verilmektedir. GC kalibrasyonunda %99,95 saflıkta Elite marka standart metan gazı kullanılarak %40, %60 ve %80 oranlarında metan içeriği üzerinden ölçüm kalibrasyonu gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.2. Gaz kromatografisi biyogaz ölçüm detayları

Parametre/Özellik/Metot	Detaylar
Gaz kromatografisi cihazı	Perkin-Elmer GLX 63
Dedektör	TCD
Kolon	HayeSep D
Kolon boyutları (uzunluk x iç çap x et kalınlığı)	2 m x 1/8 inch x 80/100 mesh
Taşıyıcı gaz	Azot
Taşıyıcı gaz hızı	7 ml/dakika
Sıcaklık programı	40°C-114°C (10 °C /dakika) 114°C-130°C (45 °C /dakika) 130°C-230°C (45 °C /dakika)
Toplam süre	12 dakika
Dedektör sıcaklığı	140°C

Bu çalışmanın hiçbir aşamasında, herhangi bir şekilde kontrolsüz bor girişimine yol açmamak için cam malzeme kullanılmamıştır.

3.3. Anaerobik Aşı Çamuru ve Aktivite Testleri

Aşı çamuru olarak kullanılan anaerobik granüler kültürün herhangi bir inhibisyon etkisi altında olmaması, çalışmanın kontrollü şartlar altında yürütülmesi açısından kritik öneme sahiptir. Ayrıca, aşı çamurunun çalışmada kullanılan sentetik atıksu niteliklerine uygun olması da gerekmektedir. Bu sebeplerle, anaerobik granüler çamur, bölgede faaliyet gösteren bira fabrikası atıksu arıtma tesisinde yer alan anaerobik prosesten sağlanmıştır. Bira sanayi atıksuyunun, anaerobik kültüre gerekli nütrientlerle birlikte yüksek organik içerik sağlaması ve farklı substratlarla karşılaşma olasılığı düşük olduğundan, tesiste üretilen granüler çamurun deneyde kullanılması uygun görülmüştür. Sürekli reaktörlere beslenen aşı çamurunun katı madde içeriği %5,9 iken, uçucu katı madde konsantrasyonu 35,4 g/L'dir, çamurun B içeriği ise Standart Metotlar'da (3120 B) tarif edildiği biçimde ICP-OES ile analiz edilerek ölçülebilir sınırın altında olduğu görülmüştür (kurutulmuş çamurda <3,8 mg/kg).

Bira fabrikasından temin edilen granüler çamurda yer alan malt üretiminden arta kalan substratın tamamen parçalanarak, deneysel sürece etki etmemesi amacı ile alınan çamur 4 gün bekletildikten sonra 1,2 L hacimli reaktörlere hava ile temas ettirilmeden beslenmiştir. Reaktörlere verilen aşı çamuru, deney şartlarına aklime edilmesi amacı ile, çalışmanın yürütüldüğü 35°C sıcaklık, 12 saat hidrolik bekleme süresi (HRT) şartlarında, ilk organik yükleme şartlarında (2000 mg KOİ/L) sentetik atıksu ile beslenmeye başlamıştır.

İki paralel sürekli akımlı reaktörlerde yürütülen aklimasyon ve aktivasyon sürecinde, reaktörlerin KOİ giderim verimleri ve gaz üretimleri izlenmiştir. Reaktörlerin her ikisi de benzer organik madde giderim verimi ve teorik metan üretiminin %90'ına ulaşmaları yaklaşık 55 gün sonra gerçekleşmiştir. Aktivasyon ve aklimasyon sürecinde gözlenen KOİ giderim verimleri ve metan üretimleri Başlık 4.2.1'de verilmektedir.

3.4. Kesikli Çalışmalar

Anaerobik parçalanma süreçlerine borun etkisini analiz edebilmek amacıyla yürütülen bu çalışmada, sürekli reaktörlere bor yüklemesi yapılmadan önce anaerobik konsorsiyumun toleransını tespit edebilmek için kesikli çalışmalar yürütülmüştür. Kesikli çalışmalarla değişen bor konsantrasyonlarının inhibitör/stimülatör etkisi gözlenmesi amaçlanmıştır. Böylece, biyokütle büyüme verileri elde edilmesinin yanı sıra, sürekli sistemlerde test edilecek bor konsantrasyonlarının tayini sağlanmıştır.

3.4.1. Deney Düzenegi

Kesikli çalışmalarda, 150 mL hacimli PP malzemeden üretilmiş şişeler kullanılmıştır. Kesikli çalışmaların her seti 6 adet reaktörden ve bu reaktörlerde üretilen biyogazın toplandığı kolonlardan meydana gelmiştir. Üretilen biyogaz, reaktörün üzerinden silikon hortumlarla, şırıngadan imal edilen ölçeklendirilmiş gaz kolonlarına taşınır. Akışkan yer değiştirme prensibi ile çalışan gaz kolonlarında, içerdikleri KOH çözeltisi vasıtası ile üretilen biyogaz içindeki metan dışı gazlar tutularak, okunan değerin sadece metan olması sağlanmıştır. Besleme yapılmadan önce gaz toplama kolonları da dâhil olmak üzere tüm düzenekten azot gazı geçirilerek, anaerobik mikroorganizmalar için kontrollü şartlar oluşturulmuştur. Reaktörlere granüler aşu çamuru ve sentetik atıksu eklendikten sonra sıkıca kapatılarak, tüm düzenekle birlikte $35\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta tutulan inkübatör içine yerleştirilmiştir. Reaktör içeriklerinin manyetik karıştırıcı kullanılmadan günde birkaç defa karıştırılması sağlanmıştır. Kesikli çalışmalarda kullanılan deney düzenegine ait fotoğraflar Şekil 3.1'te verilmektedir.

3.4.2. Kesikli Reaktörlerin İşletilmesi ve Çalışma Planı

Anaerobik sistemlerde parçalanabilirlik ve inhibisyon verilerini elde etmek için ilk adım olarak kesikli reaktörler kullanılmaktadır. Bunun temel sebebi

mikrobiyolojik kültürün tüm büyüme fazlarının kesikli sistemlerde izlenebilmesi ve görece kısa sürede çok sayıda reaktör çalıştırılarak, veri toplanabilmesidir. Ayrıca kesikli sistemlerden kinetik sabitlerin hesaplanabilmesi için değerli bilgiler elde edilebilmektedir.

Bu çalışmanın kesikli reaktörlerle yürütülen aşamasında, reaktörlere sıfırdan başlayarak küçük aralıklarla artan bor konsantrasyonu verilmiş ve önceki bölümlerde anlatıldığı biçimde aklime edilen aşı çamuru ve sentetik atıksu beslenmiştir. Deney seti her bor yüklemesi için iki tekerrür olacak biçimde kurgulanmıştır.



şekil 3.1. Kesikli alışma deney düzeneği fotoğrafları

Reaktörlerin beslenmesinden önce herhangi bir oksijen girişimini engellemek için tüm sistemden 2 dk müddetle azot geçirildikten sonra reaktör içerikleri konulmaya başlanmıştır. 150 mL hacimli reaktörlere 35 g/L uçucu madde içerecek biçimde aşı çamuru hava ile temas etmeden transfer edilerek, toplam hacim 100 mL'ye tamamlanacak biçimde sentetik atıksu beslenmiştir. Her sette yer alan 6 reaktör en kısa sürede kapatılarak 35°C'de sabitlenen inkübatöre yerleştirilmiştir. Reaktör içeriklerinin karıştırılması için herhangi bir bor girişimine engel olmak için manyetik karıştırıcı kullanılmamış, günde iki defa reaktörler el ile karıştırılmıştır. Reaktörlerin kapatılmasından sonra 12 saatte bir biyogaz üretimi okunmuştur. Reaktörlerin gaz çıkışları yine yer değiştirme prensibi ile çalışan ve KOH çözeltisi kullanılan gaz kolonlarına bağlanmıştır. Böylece gaz içindeki CO₂ ve H₂S'in çözeltide tutulması sağlanmıştır. Kesikli reaktörlere ait çalışma planı ve bor yüklemeleri Çizelge 3.3'te verilmektedir.

Çizelge 3.3. Kesikli reaktör çalışma planı

Deney Seti	Uçucu Katı Konsantrasyonu (g/L)	KOİ (mg/L)	Bor Konsantrasyonu (mg/L)
1	35	2000	0
1	35	2000	0,5
1	35	2000	1
2	35	2000	0
2	35	2000	2
2	35	2000	5
3	35	2000	0
3	35	2000	10
3	35	2000	25
4	35	2000	0
4	35	2000	50
4	35	2000	100

3.5. Sürekli Çalışmalar

Laboratuar ölçekli model sistemlerle, gerçek hayatta uygulaması çoğunlukla mümkün olmayan kontrollü şartlar altında, sistemlerin davranışını izleyerek modelleyebilmek ve sistem işleyişini anlayabilmek amacıyla kullanılmaktadır. Bu çalışmada, sürekli reaktörler artan konsantrasyonlarda borun etkilerini gözleyebilmek amacı ile çalıştırılmıştır.

3.5.1. Deney Düzenegi

Çalışmada iki adet yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktör kullanılmıştır. Reaktörler aynı biçimde tasarlanarak imal edilmiş olup eş niteliklere sahiptir. Reaktörlerden birisine kontrol amaçlı çalıştırılarak, bor yüklemesi yapılmamış olup RC olarak isimlendirilmiştir. Diğer reaktöre (RL) artan konsantrasyonlarda bor yüklenmiştir. Her iki reaktör de paralel OLR değerlerinde çalıştırılmıştır.

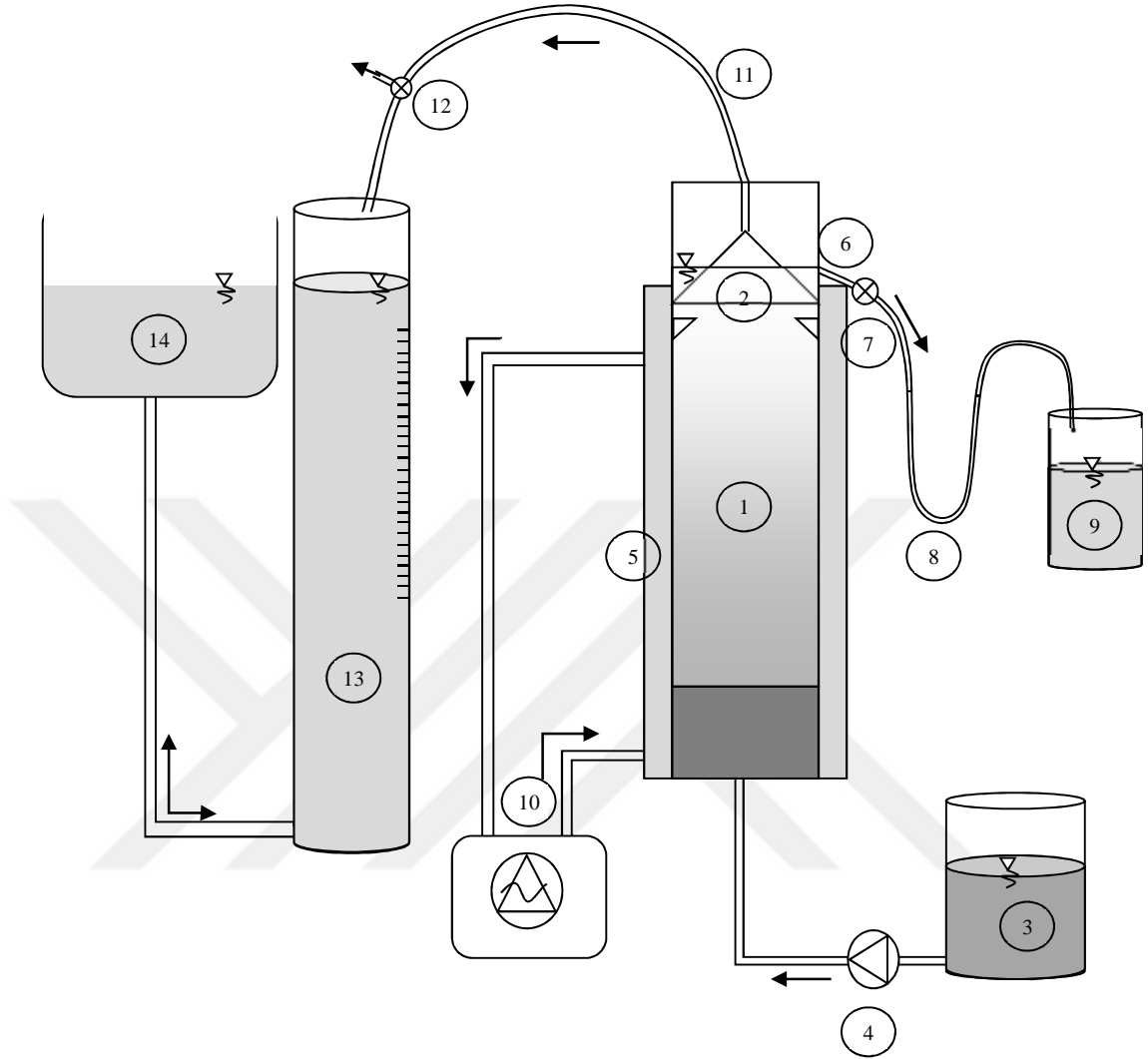
Reaktörler 7,5 cm iç çapa sahip şeffaf akrilik borudan imal edilmiştir. Reaktörlerin yüksekliği 50 cm, aktif yüksekliği 40 cm, hacimleri 1425 mL'dir. Reaktörler alttan beslemeli olup, reaktör tabanında giriş suyunu dağıtmak amacıyla perfore plaka yerleştirilmiştir.

Reaktörlerin çalışma sıcaklıkları, etraflarında oluşturulan termostatik su ceketini ile sabit tutulmuştur. Su ceketindeki dolaşım için PolyScience 9102 model, dijital ısıtma-soğutma fonksiyonlarına sahip, su sıcaklığı $\pm 0,01^\circ\text{C}$ hassasiyetle ayarlanabilen sirkülasyon pompası kullanılarak, reaktör sıcaklıkları 35°C 'de tutulmuştur. Reaktörlere sabit debide besleme yapmak üzere Watson Marlow 400 serisi peristaltik pompalar kullanılmıştır.

Aklımasyon süresince yapılan KOİ ölçümlerinde, sentetik atıksuyun ortam sıcaklığında saklanması halinde atıksudan %10'u aşan KOİ kaybı gözlenmiştir. Bu kaybın deneysel sonuçları etkilememesi amacıyla, atıksuyun gün içinde organik içeriğinin değişmesini yavaşlatmak için, atıksu reaktöre izolasyonlu kaplarda soğutulmuş beslenmiştir.

Sürekli reaktörlerde üretilen biyogaz reaktör çıkışına katı-sıvı-gaz faz ayırıcı düzenek vasıtası ile toplanarak, silikon borular vasıtasıyla suyla yer değiştirme prensibi ile çalışan, 8 cm çaplı akrilikten imal edilmiş 50 cm boyunda ölçekli gaz toplama kolonlarına aktarılmıştır. Gaz toplama kolonlarının içerdiği su %5 sülfürik asit kullanılarak asitlendirilmiştir. Reaktörlerden toplanan gazla yer değiştiren asitlendirilmiş su, bir rezervuarda toplanarak sistemin sürekliliği sağlanmıştır. Kolonlarda toplanan gaz hacminin normalizasyonunda rezervuarda toplanan suyun kolondaki su ile olan seviye farkı da sıcaklık ve hava basıncı ile birlikte hesaba katılmıştır. Toplanan gazın hacmi ölçülerek, kompozisyon analizi yapılmak üzere numune alındıktan sonra kolondaki gaz üç yollu vana vasıtasıyla tahliye edilmiştir. Reaktörlerin çıkış hattından üretilen gazın kaçmasını engellemek amacı ile reaktör çıkışında su kilidi kullanılmıştır.

Reaktörün su çıkışına, numune alma esnasında reaktöre oksijen girişini engellemek amacıyla vanalarla çalışan bir düzenek kurulmuştur. Sürekli çalışmalarda kullanılan düzeneğin şeması Şekil 3.2, fotoğrafları ise Şekil 3.3'te verilmektedir.



- | | |
|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| 1. Yukarı akışlı anaerobik çamur yatağı reaktörü (UASB) | 8. Su kilidi |
| 2. Sıvı-gaz faz ayırıcı | 9. Arıtılmış su tankı |
| 3. Sentetik atıksu besleme tankı | 10. Isıtma-soğutmalı devridaim pompası |
| 4. Peristaltik reaktör besleme pompası | 11. Biyogaz toplama hattı |
| 5. Sıcak su ceketi | 12. Biyogaz toplama sistemi numune alma ve tahliye vanası |
| 6. Arıtılmış su çıkışı | 13. Ölçeklendirilmiş biyogaz toplama kolonu |
| 7. Numune alma vanası | 14. Asitlendirilmiş su rezervuarı |

Şekil 3.2. Sürekli reaktörler deney düzeneği şeması



Şekil 3.3. Yukarı akışlı çamur yatağı reaktörleri fotoğrafları

3.5.2. Sürekli Reaktörlerin İşletilmesi ve Çalışma Planı

Çalışmada kullanılan iki adet sürekli UASB reaktörlerden birisi kontrol amacı ile bor yüklemesi yapılmaksızın, farklı organik yüklemelerde kontrol reaktörü olarak çalıştırılmıştır. Diğer reaktör ise kontrol reaktörü ile ortak organik yükleme koşullarında çalıştırılmakla beraber, artan konsantrasyonda bor yüklemesine maruz bırakılmıştır. Her iki reaktör de çalışma boyunca 35°C’de mezofilik koşullar altında tutulmuştur.

Reaktörlere çalışma boyunca bir defa aşu çamuru verilmiş olup, her iki reaktörde de aklımasyon süreci başında 35 g/L UAKM içerecek biçimde reaktörler devreye alınmıştır.

Devreye alınma aşamasında ilk 2 gün, ilk yüklenecek organik yükleme hızı (OLR) değerinin yarısı yüklenmiş olup, sonrasında ilk yükleme olan 4 g KOİ/gün·L değerine yükseltilmiştir. Çalışma boyunca OLR ve hidrolik bekeletme sürelerini (HRT) kontrol altında tutabilmek amacı ile debi ölçümleri sürekli olarak yürütülerek OLR ve HRT değerleri hesaplanmıştır. Çalışma boyunca reaktörlere 12 saatlik HRT koşulu uygulanmıştır. Kinetik değerlendirme yapabilmek ve farklı organik yüklerde bor konsantrasyonunun etkisini izleyebilmek amacı ile değiştirilmesi gereken, OLR değeri ise sentetik atıksu KOİ içeriği ile (2000-4000-8000 mg/L) ayarlanarak, farklı aralıklarla 4, 8 ve 12 g/gün·L olarak uygulanmıştır. Böylece, yukarı akış hızı sabit tutularak reaktörden biyokütle kaçıışı engellenmiştir. Çalışmada uygulanan OLR ve reaktör işletme ve HRT çalışma planında (bkz. Çizelge 3.4) verilmektedir.

Çalışmanın temel amacı olan atıksudaki bor içeriğinin etkilerinin gözlenmesi amacı ile uygulama reaktörüne (RL) değişen konsantrasyonlarda bor, borik asit (H_3BO_3) olarak verilmiştir. Kesikli çalışmalardan elde edilen bulgulara göre giriş suyundaki 30 mg/L bor içeriğinin üzerinde, metan üretimi önemli bir düşüş gösterdiğinden sürekli reaktöre verilecek bor konsantrasyonu 50 mg/L olarak belirlenmiştir. Bu çeçevede, RL 0,5, 2, 5, 15 ve 50 mg/L bor içerikli su ile beslenmiştir. Ayrıca, sentetik atıksu reçetesinde yer alan 0,05 mg/L H_3BO_3 ’ün performans etkisini gözleyebilmek amacı ile kontrol reaktörüne aklımasyon süreci

sonunda 12 gün boyunca bor verilmesi durdurularak, atıksudaki bor yokluğu etkisi gözlenmiştir.

Sürekli reaktörlere her bor yüklemesinde, sırasıyla 2000 mg/L, 4000 mg/L ve 8000 mg/L KOİ içerikli sentetik atıksu vasıtasıyla, 3 farklı OLR uygulanmıştır. Deneysel süreçte en az 15 gün sürmesi öngörülen her yüklemde, giriş suyunda organik yükleme veya bor konsantrasyonu her değiştiğinde reaktörlerin kararlı duruma gelmesi beklenmiştir. Bu sebeple, çalışma aşamaları süreleri birbirinden farklıdır. Kararlı durum olarak, çalışma aşamasının son KOİ ve biyogaz üretim hacmi ölçüm değerlerinin her ikisinin de son 5 güne ait hareketli ortalamalarından stabik hale gelmesi beklenmiştir. Ancak kararlı hale ulaşıldığı tespit edildikten sonra etap sonlandırılmıştır. Bir sonraki aşamaya geçmeden önce OLR değiştirilmeden B yüklemesine yaklaşık 3 gün ara verilerek orijinal sentetik atıksu reçetesi kullanılmıştır. Daha sonra sonraki etap uyulanmaya başlamıştır. Çalışmanın etapları ile reaktör çalışma koşulları Çizelge 3.4'te verilmektedir.

Çizelge 3.4. Sürekli Reaktörlerin İşletilmesi ve Çalışma Planı

Etap	Çalışma Süresi (gün)	HRT (saat)	OLR (g KOİ/L·gün)	RC Bor Konsantrasyonu (mg/L)	RL Bor Konsantrasyonu (mg/L)
0	15	12	2	0	-
1	20	12	2	0,01	0,5
2	16	12	4	0,01	0,5
3	16	12	8	0,01	0,5
4	20	12	2	0,01	2
5	21	12	4	0,01	2
6	20	12	8	0,01	2
7	20	12	2	0,01	5
8	19	12	4	0,01	5
9	18	12	8	0,01	5
10	16	12	2	0,01	15
11	20	12	4	0,01	15
12	19	12	8	0,01	15
13	21	12	2	0,01	50
14	18	12	4	0,01	50
15	18	12	8	0,01	50

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Önceki çalışmalar bölümünde de tartışıldığı gibi bor içeriğinin anaerobik reaktörlere olan etkisi hakkında literatürde oldukça az sayıda çalışma olup, bu konuda ciddi bir bilgi eksikliği bulunmaktadır. Hatta sadece anaerobik sistemler değil, bor içeriğinin aerobik biyoteknoloji üzerindeki etkilerini inceleyen çalışma da sınırlıdır. Literatür araştırmasında anaerobik sistemler üzerinde bor etkisini 1970li yılların başında S.K. Banerji tarafından yapılan bazı araştırmalara ulaşılabilmektedir bu sebeple, bu bölümde bulgular benzer çalışmalarla kıyaslanarak tartışılmıştır.

4.1. Kesikli Reaktör Uygulamaları

Sürekli reaktörlerde herhangi bir çalışma yürütmeden önce, bor yükleme miktarının tayini ve izleme yol ve yöntemlerinin belirlenebilmesi için iki set halinde kesikli uygulama yürütülmüştür. Kesikli reaktörlerde performans indikatörü olarak kullanılan gaz üretimine ait sonuçlar Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de kümülatif hacim cinsinden sunulmaktadır. Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’te ise aynı gözlemlerin 12 saatlik aralıklarda reaktörlerin metan üretim hızı (mL/12 h) verilmektedir.

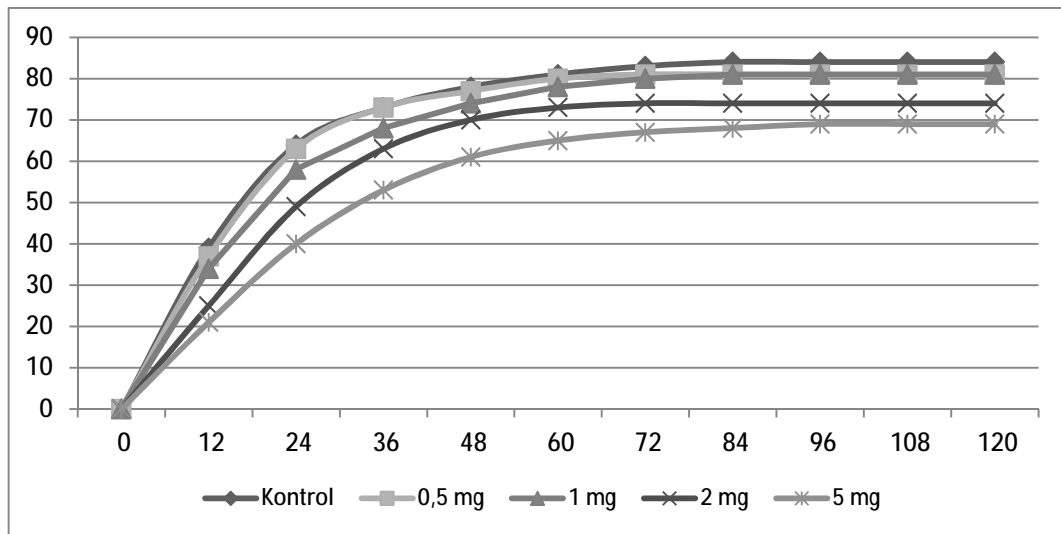
Şekil 4.1’den görülebileceği gibi, 0,5, 1, 2 ve 5 mg/L B yüklenen reaktörler beklendiği gibi, B konsantrasyonu arttıkça, düşen gaz üretimi görülmüştür. 120 saatlik inkübasyon sonrasında kontrol reaktörü 84 mL metan üretirken, 0,5 ve 1 mg/L bor yüklenen reaktörlerde kümülatif üretimde önemli sayılabilecek bir değişiklik görülmemiştir. 2 mg/L yüklemesinde kümülatif üretimdeki az da olsa bir miktar düşüş, sistemin bor yüklemesinden etkilendiğini ifade etmiştir. 5 mg/L bor yüklemesinde ise kümülatif üretim 69 mL’de sınırlı kalarak, aklımasyon olmaksızın yapılan yüklemde inhibisyon etkisi görülen sınır olarak tespit edilmiştir.

Sonraki deney setinde ise, kontrol reaktörü ile birlikte 10, 25, 50 ve 100 mg/L bor yüklemeleri yapılan bir seri reaktör işletilmiştir. Önceki seri gibi reaktörlerin performans indikatörü olarak metan üretim hacmi yine 120 saat boyunca 12 saatlik aralıklarla gözlenmiştir. Şekil 4.2’de görülebileceği gibi önceki seride 5 mg B/L yükleme ile hissedilmeye başlayan inhibisyon etkisi, ikinci serinin ilk yüklemesi olan

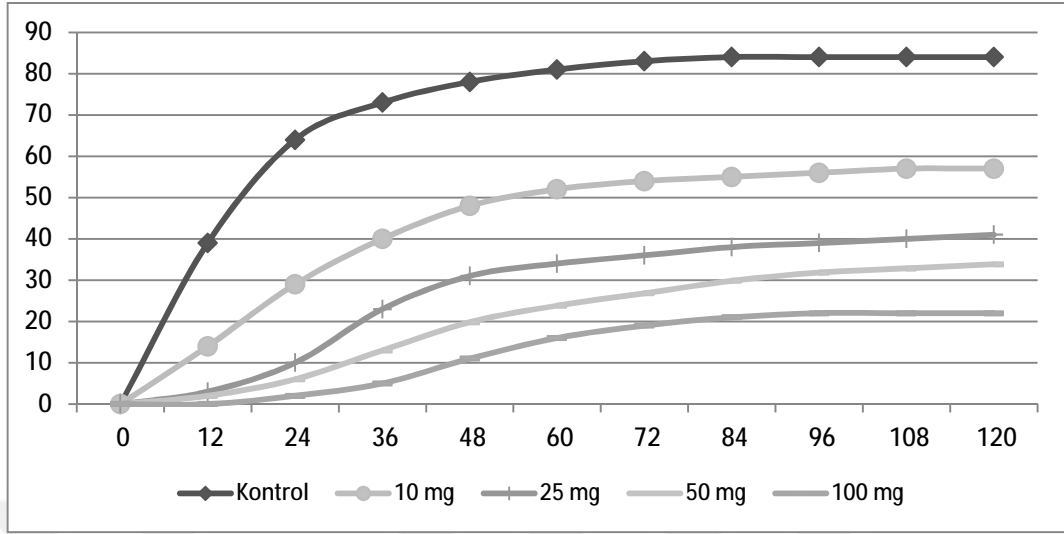
10 mg B/L değerinde bile son derece belirgin bir şekilde görülebilmektedir. Daha sonraki yüklemelerde ise reaktörün organik madde parçalama hızı oldukça düşmüş özellikle 50 ve 100 mg B/L yüklemelerinde reaktör verimi son derece düşmüştür.

Burada ilgi çekici nokta, metan üretim hacmi verisinin metan üretim hızı biçiminde verildiği Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te görülmektedir. 0,5 ve 1 mg B yüklemesi ile kontrol reaktörünün üretim hızı grafikleri son derece benzer biçimde örtüşürken, 2 mg/L yükleme ile birlikte reaktör metan üretim hız grafiği pik değerini gördüğü zaman ötelenmeye başlamıştır. Kontrol deneyleri en yüksek üretim hızları ilk 12-13 saat civarında gözlenirken, 2 mg/L yüklemeden sonra hem pik değer düşmüş hem de pik değere ulaşılan süre uzamıştır. Aynı veriler (Şekil 4.3 ve Şekil 4.4) daha yüksek yüklemeler için incelendiğinde aynı eğilimin 25 mg B/L yükleme kadar sürdüğü, sonrasında 50 ve 100 mg B/L yüklemelerinde reaktörün kararlılığını kaybederek, parçalanmayı tamamlayamadığı görülmüştür.

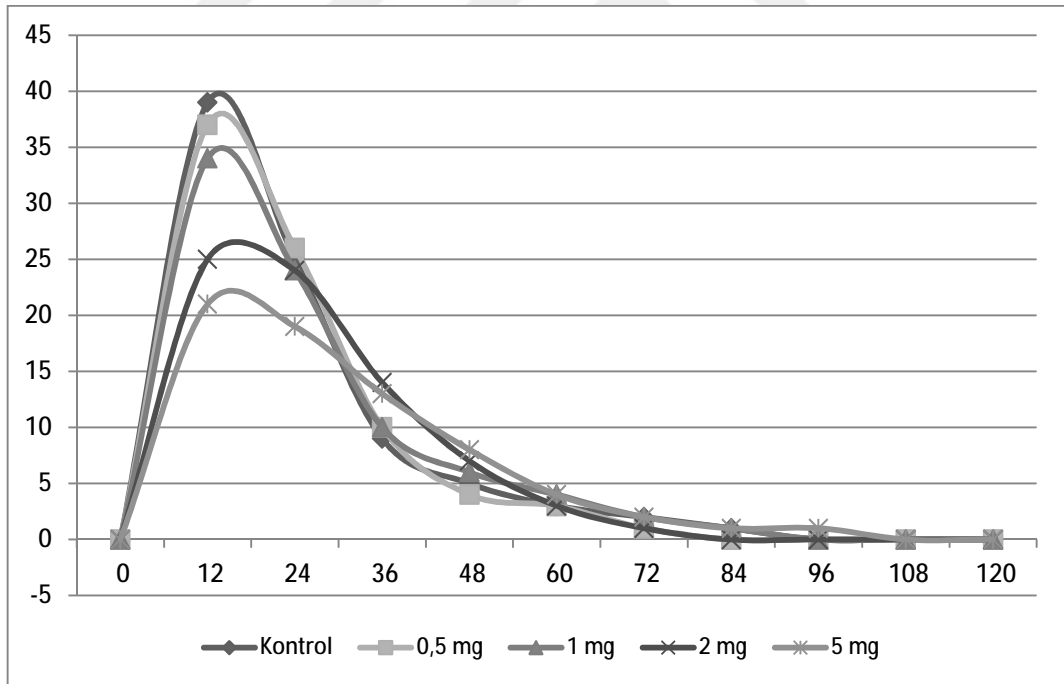
Bu değerlendirmeler ışığında açıkça ifade edilebilir ki, metanojen mikroorganizmalar, bor stresi altında kaldıklarında 2 mg/L'ye kadar herhangi bir tepki vermemekte, sonrasında 10 mg/L'ye kadar görece makul faaliyet hızına sahipken, artan konsantrasyonlarda tamamen inhibe olarak, anaerobik sürecin dengesizleşmesine yol açmaktadır.



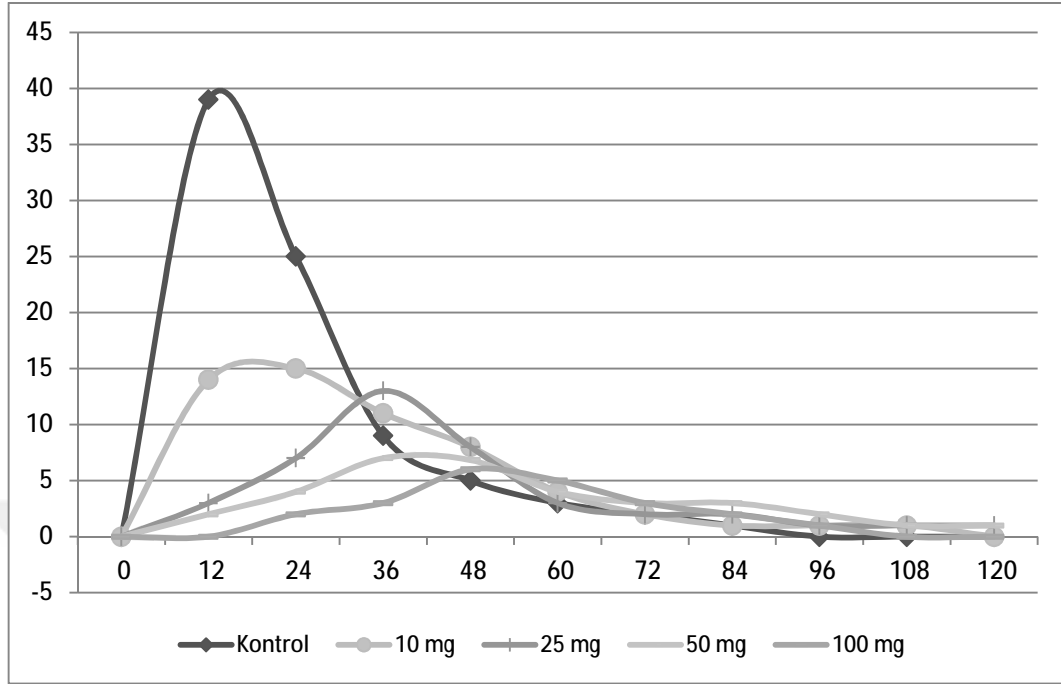
Şekil 4.1. Artan bor konsantrasyonunun kümülatif metan üretimi üzerindeki etkileri (0,5 – 5 mg B/L)



Şekil 4.2. Artan bor konsantrasyonunun kümülatif metan üretimi üzerindeki etkileri (10 – 100 mg B/L)



Şekil 4.3. Artan bor konsantrasyonunun metan üretim hızı üzerindeki etkileri (0,5 – 5 mg B/L)



Şekil 4.4. Artan bor konsantrasyonunun metan üretim hızı üzerindeki etkileri (10 – 100 mg B/L)

4.2. UASB Uygulamaları

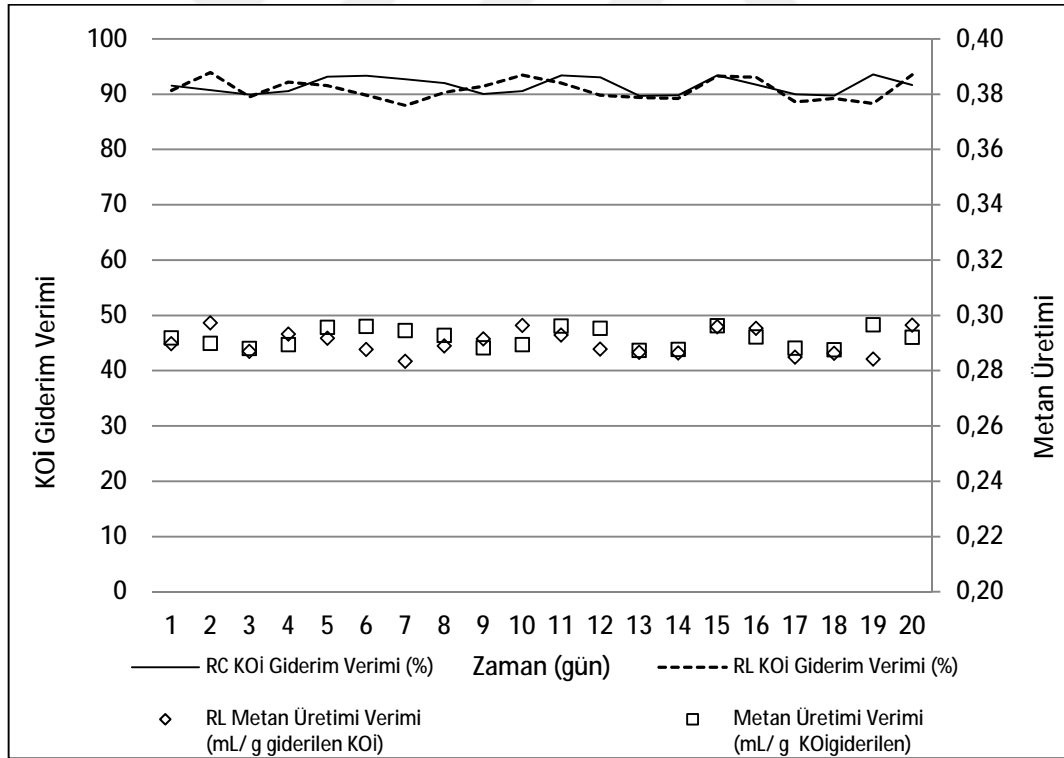
4.2.1. Sürekli Reaktörlerin Kararlı Hale Getirilmesi

Anaerobik sistemlerde, anaerobik parçalamanın ilk adımları olan hidroliz ve asidogenez ile uçucu asit ürünlerinin metana çevrildiği metanogenez ve asetogenez arasında hassas bir denge bulunmaktadır (Cohen ve ark., 1982). Yapılan birçok çalışmada debi ve organik madde konsantrasyonundaki kuvvetli değişimler anaerobik reaktör giderim verimi olumsuz yönde etkileyebilir (Leitao ve ark., 2005). Bu sebeple, çalışmanın sağlıklı bir biçimde yürütülebilmesi için reaktörlerin kararlı hale getirilmesi önem arz etmektedir.

Bu amaçla, kullanılan her iki reaktör de 35 g/L uçucu katı madde içerecek biçimde aşu çamuru verilerek faaliyete geçirildikten sonra, iki ayı aşkın bir süre boyunca (~80 gün) herhangi bir şekilde deney sürecine dâhil edilmeden sabit koşullarda sentetik atıksu ile beslenmiştir. Bu aklimasyon sürecinde, reaktörler Çizelge 3.1’de verilen reçeteye göre hazırlanan sentetik atıksu beslenerek, 2 g

KOİ/gün organik yükleme hızında çalıştırılmıştır. Bu aşamada, reaktörlerin performans indikatörleri vasıtası ile proses dengesine ulaşip ulaşmadığı kontrol edilmiştir. Performans indikatörü olarak, Boe ve arkadaşlarının (2010) çalışmalarında belirttiği gibi reaktör çıkış suyunda organik madde, KOİ giderim verimleri, pH ve biyogaz üretimi ile metan verimi izlenmiştir.

Reaktörlerin KOİ giderim verimleri ile spesifik metan üretimleri değişimi %5'in altına düştüğünde reaktörlerin kararlı hale ulaştığı kabul edilmiştir. Aklimasyon süresince kontrol reaktörü (RC) KOİ giderim verimi %91,5, metan üretimi 748 mL/gün, spesifik metan üretim verimi 0,29 mL/g KOİ_{giderilen} olarak gerçekleşmiştir. Aynı değerler yükleme reaktörü (RL) için sırasıyla, %90,9, 740 mL/gün ve 0,29 mL/g KOİ_{giderilen} olarak gözlenmiştir. Reaktörlere ait aklimasyon süreci performans verileri Şekil 4.5'te verilmektedir.

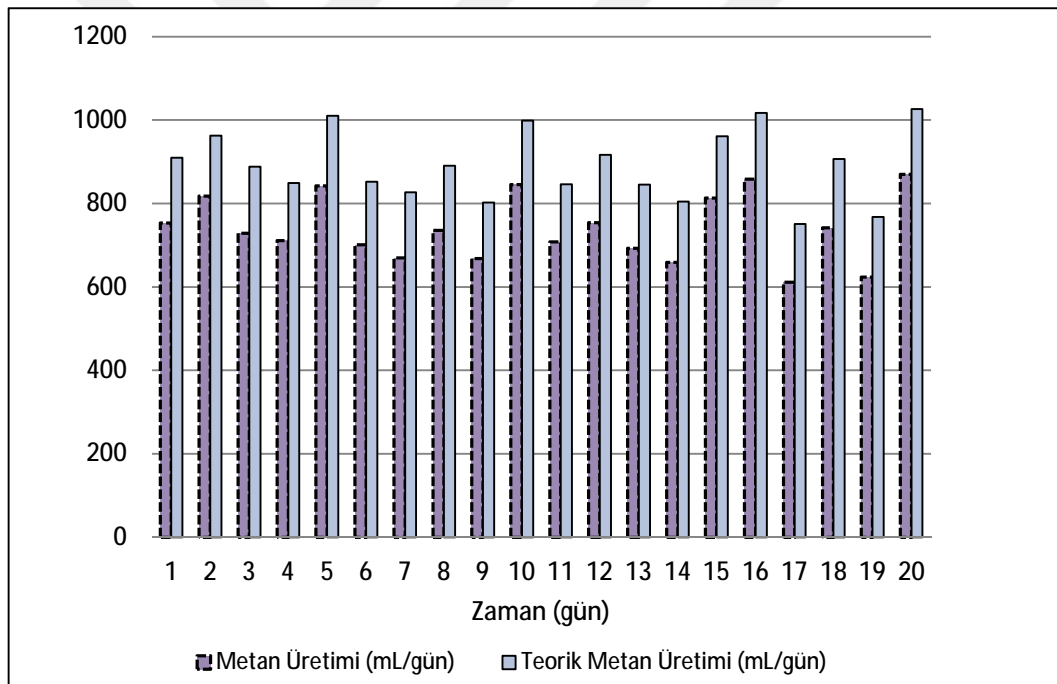


Şekil 4.5. Aklimasyon süreci KOİ giderimi ve metan üretimi

Her iki reaktör de sabit koşullarda oldukça paralel çalışması sağlanmış olup, ortalama KOİ giderim verimleri arasındaki farkı %1'in altında, giderilen KOİ başına

üretilen metan ortalamaları da aynı olduğu Şekil 4.5'te görülmektedir. Böylece reaktörler arası kıyaslanabilirlik sağlanmıştır.

Anaerobik arıtma teknolojileri üzerinde yapılan çalışmaların bir kısmında performans indikatörü olarak kullanılan spesifik metan üretim verimi birbirinden oldukça farklı aralıklarda tespit edilmektedir. Örneğin, bu çalışmanın aklimasyon sürecindeki koşullara benzer çalışmalarda (Raposo ve ark., 2011) 0,12 ile 0,40 mL/g $VS_{eklenen}$ arasında birçok çalışma yapıldığı raporlanmaktadır. Bu sebeple, aklimasyon sürecindeki RL için gerçekleşen metan üretimi verileri Şekil 4.6'da teorik metan üretimi ile karşılaştırılarak sunulmaktadır. Burada, reaktöre verilen sentetik atıksuyun mikrobiyolojik büyüme ihtiyaçlarını karşılayabildiği gözlenmiştir.



Şekil 4.6. RL reaktörü aklimasyon süreci teorik ve gerçekleşen metan üretimi

4.2.2. Sürekli Reaktör Bulguları

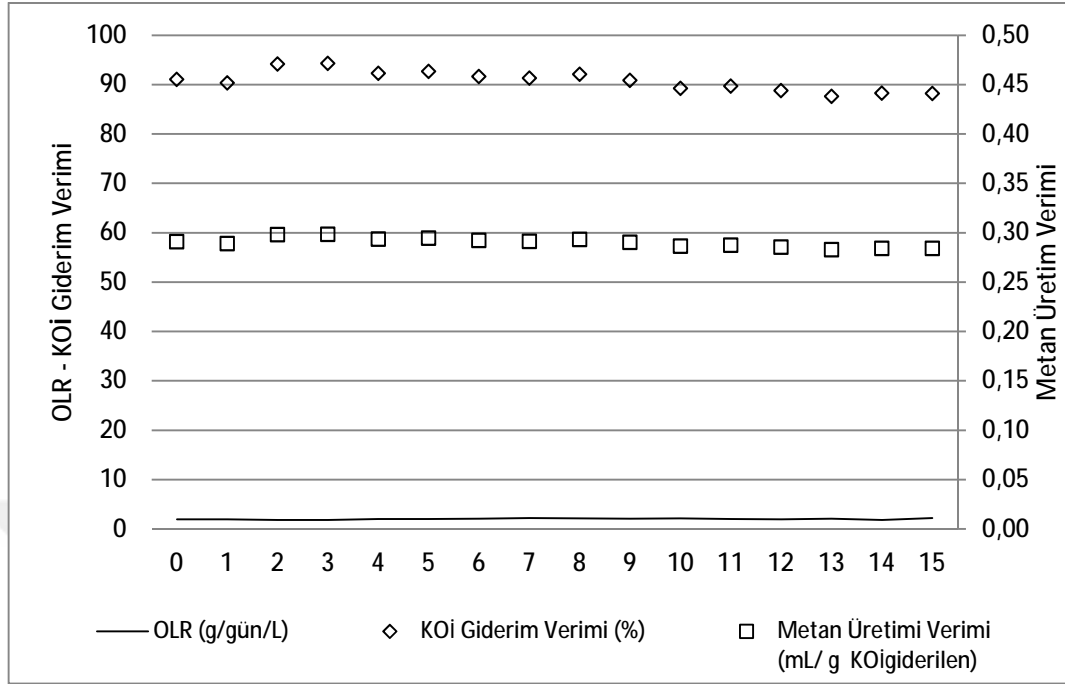
Anaerobik proseslerde özellikle metanojen faaliyetleri için ihtiyaç duyulan mikronütrientler arasında bor da sayılmaktadır (Romera ve ark., 2007; Speece, 1996). Kullanılan sentetik atıksuda mikronütrient olarak 0,008 mg/L bor yer

almaktadır (bkz. Çizelge 3.1). Bor yokluğunun anaerobik konsorsiyum üzerindeki etkisini tespit edebilmek amacı ile yürütülen bu etapta, atıksu reçeteden bor çıkartılarak etkisi gözlenmeye çalışılmıştır.

Etap 0 olarak adlandırılan bu aşamada, aklımasyon aşamasında ortalama %91,5 olan reaktör KOİ giderim verimi %90,8 olarak gerçekleşmiştir. Çizelge 4.1’de deneme boyunca reaktör performansındaki değişimler verilmektedir. Ancak, anaerobik reaktörler gibi biyolojik sistemlerde bu küçük değişimin bor yokluğundan kaynaklandığını ifade etmek şüpheli olacaktır. Ancak, Şekil 4.7’de de görülebileceği üzere KOİ giderim verimi ile birlikte, Etap 0 boyunca 0,29 mL/g KOİ_{giderilen} olarak gözlenen metan veriminin azalarak 13. günden itibaren 0,28 olarak gerçekleştiği hesaplanmıştır. Bu iki gözlem birlikte düşünüldüğünde, borun anaerobik sistemlerde bir mikronütrient olarak değerlendirilmesi gerektiği düşünülebilir.

Çizelge 4.1. Etap 0 - RC bor eksikliğinin etkileri, arıtma verimi

Zaman (gün)	Bor Kons. (mg/L)	Giriş KOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	KOİ Giderim Verimi (%)	OLR (g KOİ/gün·L)	Metan Üretimi (mL/gün)
1	0,01	921	92	90,0	2,01	743
2	0,01	1019	104	89,8	2,14	788
3	0,01	951	61	93,6	1,91	757
4	0,01	1024	85	91,7	1,90	724
5	0,01	1023	91	91,1	1,97	745
6	0	944	91	90,3	1,96	729
7	0	1007	59	94,2	1,84	734
8	0	967	55	94,3	1,79	716
9	0	1024	79	92,3	2,03	782
10	0	996	73	92,7	2,04	794
11	0	1050	88	91,7	2,07	791
12	0	1033	90	91,3	2,20	832
13	0	1049	83	92,1	2,12	814
14	0	1035	95	90,8	2,08	783
15	0	984	106	89,3	2,12	773
16	0	990	102	89,7	1,99	731
17	0	996	112	88,8	1,96	708
18	0	962	119	87,7	2,07	730
19	0	972	114	88,3	1,84	657
20	0	1049	124	88,2	2,22	792



Şekil 4.7. Etap 0 - RC performans verileri (OLR = 2 g/gün·L, B = 0 mg/L)

4.2.2.1. Seri 1 – 0,5 mg/L Bor

Bor etkisinin reaktörler üzerinde etkisinin değerlendirilmeye başlandığı ilk 3 çalışmada, RL reaktörüne 0,5 mg/L bor içerikli atıksu beslenmeye başlanmıştır. Etap 1, 2 ve 3 olarak adlandırılan bu aşamalarda sırası ile reaktöre 2, 4 ve 8 g KOİ/L·gün organik yükleme yapılmıştır. Aynı zaman aralıklarında bor içeriği değişmeden kontrol reaktörüne de aynı OLR uygulanmıştır. Reaktörlerin bu adımlarda gözlenen verilerin minimum, ortalama ve maksimum değerleri her üç aşama için de sırası ile Çizelge 4.2, Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4'te verilmektedir. Aşamalar boyunca RL reaktörünün tepkileri ise her etap için Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da grafik olarak sunulmuştur.

Çizelge 4.2. Etap 1 - İşletme verileri (OLR = 2 g/gün·L)

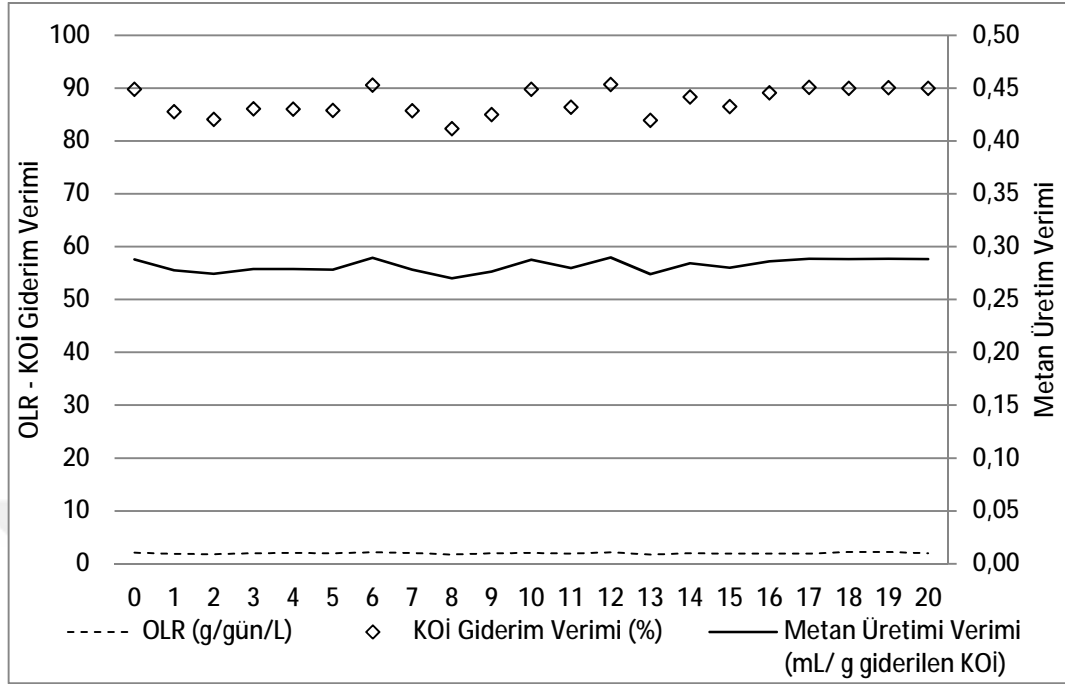
	RC			RL		
	Min.	Ort.	Max.	Min.	Ort.	Max.
Bor Konsantrasyonu (mg B/L)	-	-	-	0,5	0,5	0,5
Giriş KOİ (mg/L)	938	995	1041	938	995	1041
Çıkış KOİ (mg/L)	50	81	106	95	126	166
KOİ Giderim Verimi (%)	89,3	91,8	95,1	82,3	87,3	90,7
OLR (g KOİ/gün·L)	1,7	2,0	2,2	1,7	2,0	2,2
Metan Üretimi (mL/gün)	645	756	900	549	698	826

Çizelge 4.3. Etap 2 - İşletme verileri (OLR = 4 g/gün·L)

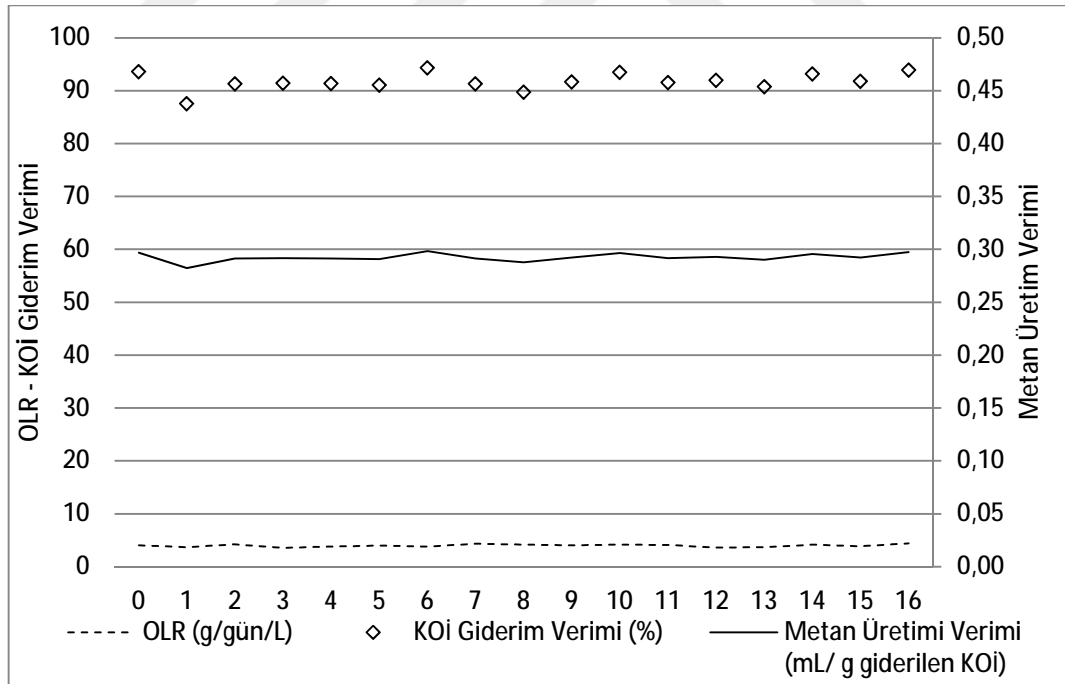
	RC			RL		
	Min.	Ort.	Max.	Min.	Ort.	Max.
Bor Konsantrasyonu (mg B/L)	-	-	-	0,5	0,5	0,5
Giriş KOİ (mg/L)	1937	1995	2047	1937	1995	2047
Çıkış KOİ (mg/L)	77	99	121	115	166	244
KOİ Giderim Verimi (%)	93,8	95,0	96,2	87,5	91,6	94,3
OLR (g KOİ/gün·L)	3,6	3,9	4,3	3,6	4,0	4,4
Metan Üretimi (mL/gün)	1454	1604	1803	1303	1519	1753

Çizelge 4.4. Etap 3 - İşletme verileri (OLR = 8 g/gün·L)

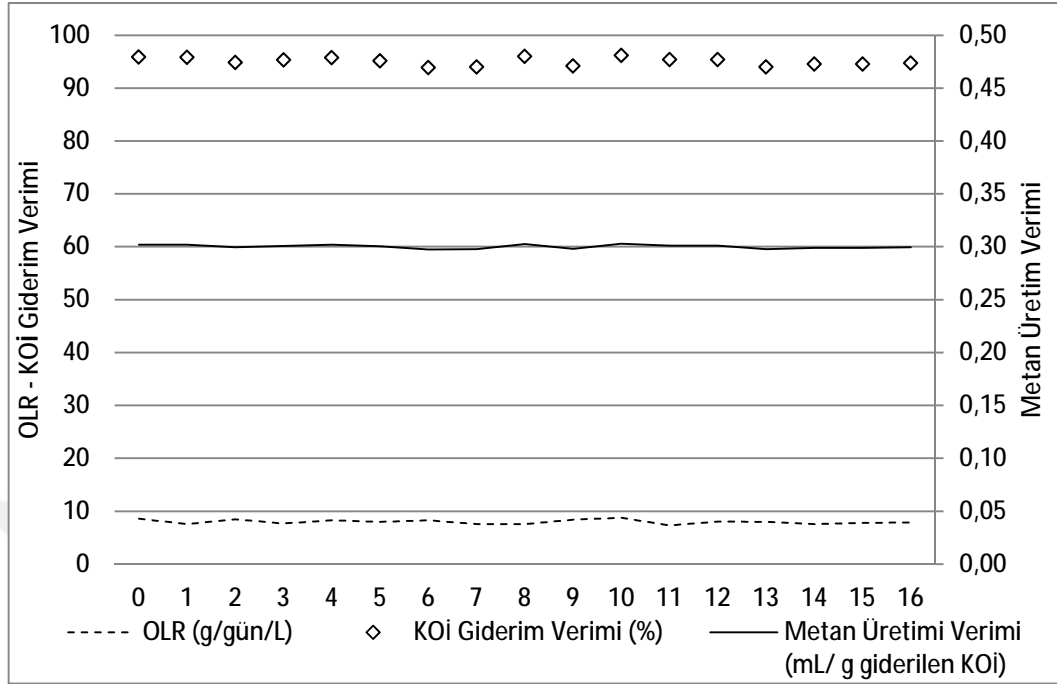
	RC			RL		
	Min.	Ort.	Max.	Min.	Ort.	Max.
Bor Konsantrasyonu (mg B/L)	-	-	-	0,5	0,5	0,5
Giriş KOİ (mg/L)	3931	4007	4047	3931	4007	4047
Çıkış KOİ (mg/L)	113	140	168	153	200	244
KOİ Giderim Verimi (%)	95,7	96,5	97,2	93,9	95,0	96,2
OLR (g KOİ/gün·L)	7,3	8,2	8,9	7,3	7,9	8,7
Metan Üretimi (mL/gün)	3030	3404	3724	2990	3224	3631



Şekil 4.8. Etap 1 - RL işletme verileri (OLR = 2 g/gün·L, B = 0,5 mg/L)



Şekil 4.9. Etap 2 - RL işletme verileri (OLR = 4 g/gün·L, B = 0,5 mg/L)



Şekil 4.10. Etap 3 - RL işletme verileri (OLR = 8 g/gün·L, B = 0,5 mg/L)

İlk üç etapta yapılan gözlemlere göre atıksuda bulunacak 0,5 mg/L B içeriğinin anaerobik reaktörlerde anlamlı sayılabilecek bir etkisi bulunmamaktadır. Özellikle 2 ve 8 g KOİ/gün·L uygulamalarında reaktörlerin bora bir tepki gösterdiği izlenmemiştir. Ancak sadece 4 g KOİ/gün·L OLR değerinde, ilk gün reaktör KOİ giderim veriminde küçük bir düşüş gözlenmiştir. Reaktör dinamikleri dahilinde sayılabilecek bu değişiklik, metan veriminde yine ilk gün gözlenen hafif düşüş reaktörün 0,5 mg/L yoğunluğunda dahi olsa B içeriğine bir tepkisi olarak görülebilir.

4.2.2.2. Seri 2 – 2 mg/L Bor

İkinci seri B yüklemesinde RL reaktörü 2 mg B/L ile beslenmiştir. Reaktöre önceki seri etaplarında olduğu gibi 2, 4 ve 8 g KOİ/L·gün OLR verilmiştir. RL ve RC reaktörlerinin bu adımlarda gözlenen verilerin minimum, ortalama ve maksimum değerleri her üç aşama için de sırası ile Çizelge 4.5, Çizelge 4.6 ve Çizelge 4.7'de verilmektedir. Aşamalar boyunca RL reaktörünün tepkileri ise her etap için Şekil 4.11, Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'te grafik olarak sunulmuştur.

Çizelge 4.5. Etap 4 - İşletme verileri (OLR = 2 g/gün·L)

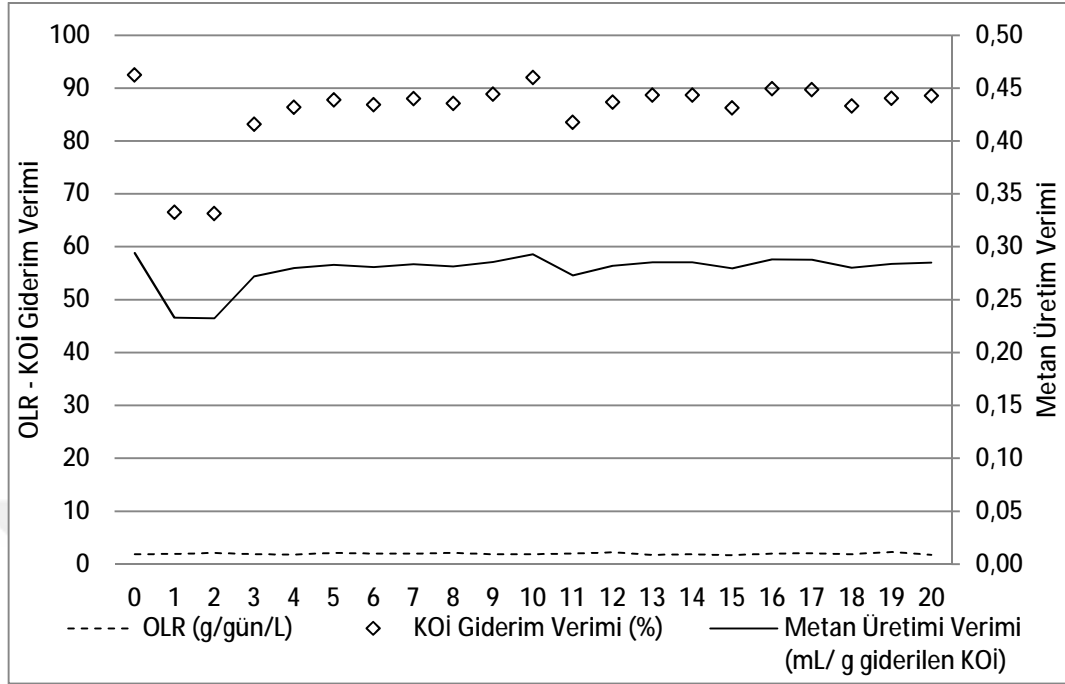
	RC			RL		
	Min.	Ort.	Max.	Min.	Ort.	Max.
Bor Konsantrasyonu (mg B/L)	-	-	-	2	2	2
Giriş KOİ (mg/L)	932	993	1044	932	993	1044
Çıkış KOİ (mg/L)	48	74	108	79	144	344
KOİ Giderim Verimi (%)	88,6	92,6	95,2	66,3	85,5	92,0
OLR (g KOİ/gün·L)	1,9	2,0	2,2	1,7	2,0	2,3
Metan Üretimi (mL/gün)	695	791	884	423	664	810

Çizelge 4.6. Etap 5 - İşletme verileri (OLR = 4 g/gün·L)

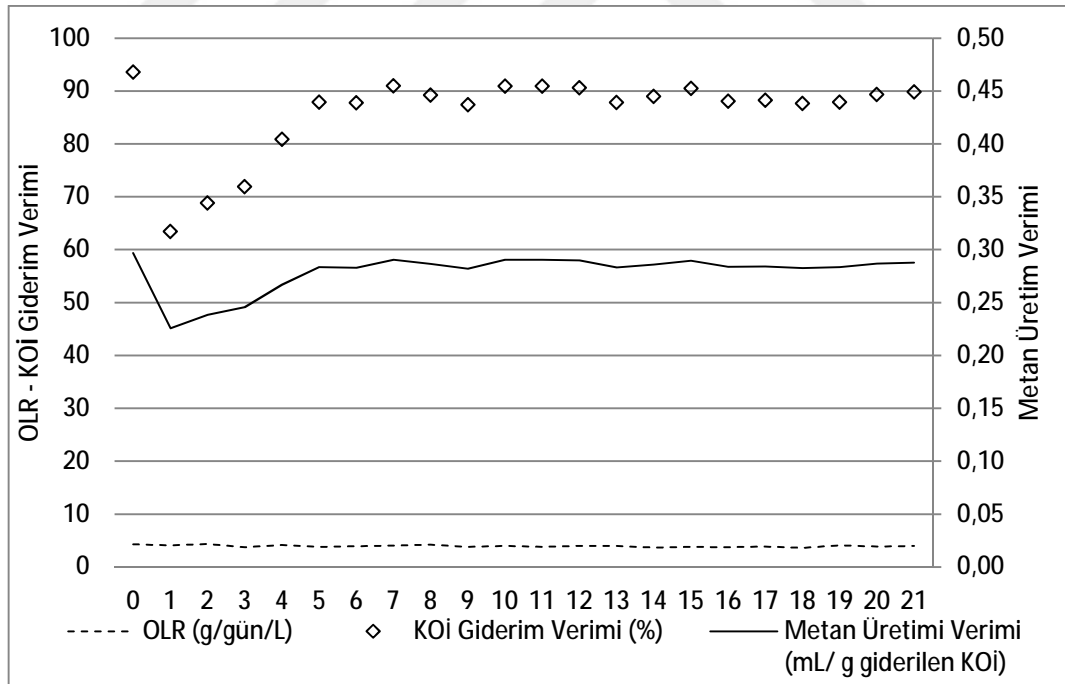
	RC			RL		
	Min.	Ort.	Max.	Min.	Ort.	Max.
Bor Konsantrasyonu (mg B/L)	-	-	-	2	2	2
Giriş KOİ (mg/L)	1955	1989	2050	1955	1989	2050
Çıkış KOİ (mg/L)	73	103	131	178	285	725
KOİ Giderim Verimi (%)	93,4	94,8	96,3	63,5	85,7	91,0
OLR (g KOİ/gün·L)	3,7	4,1	4,4	3,6	3,9	4,4
Metan Üretimi (mL/gün)	1501	1652	1797	833	1342	1533

Çizelge 4.7. Etap 6 - İşletme verileri (OLR = 8 g/gün·L)

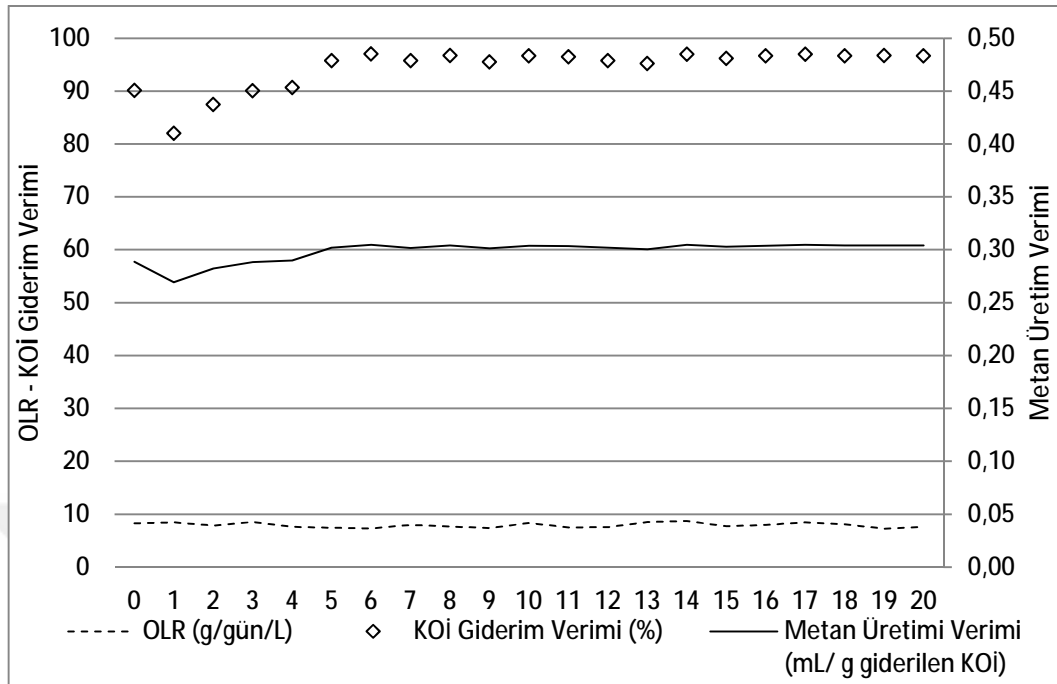
	RC			RL		
	Min.	Ort.	Max.	Min.	Ort.	Max.
Bor Konsantrasyonu (mg B/L)	-	-	-	2	2	2
Giriş KOİ (mg/L)	3932	3982	4050	3932	3982	4050
Çıkış KOİ (mg/L)	109	148	179	118	215	711
KOİ Giderim Verimi (%)	95,5	96,3	97,3	82,0	94,6	97,0
OLR (g KOİ/gün·L)	7,2	8,1	8,7	7,2	7,9	8,7
Metan Üretimi (mL/gün)	2948	3350	3603	2665	3185	3660



Şekil 4.11. Etap 4 - RL işletme verileri (OLR = 2 g/gün·L, B = 2 mg/L)



Şekil 4.12. Etap 5 - RL işletme verileri (OLR = 4 g/gün·L, B = 2 mg/L)



Şekil 4.13. Etap 6 - RL işletme verileri (OLR = 8 g/gün·L, B = 2 mg/L)

Kesikli çalışmalardan elde edilen veriler ışığında borun inhibisyon etkisi göstermeye başladığı konsantrasyonun 2 mg/L olduğu görülmüştü. Bu çerçevede ikinci seri B yüklemesinde, reaktör her üç OLR uygulamasında da belirgin bir tepki vererek, yüklemenin yapıldığı ilk gün hem KOİ giderim veriminde hem de metan veriminde düşüş gözlenmiştir. Ancak, farklı organik yüklemelerdeki inhibisyon etkisi birbirinden farklı gerçekleşmiştir. 2 g KOİ/L yükünde (Şekil 4.11) KOİ giderim verimi %92'den %66'ya düşmüştür. Aynı OLR için metan verimi ise 0,29'dan 0,23'e gerilemiştir. 4 g KOİ/L'de ise her iki değer için aynı oranda azalma ölçülmüştür (Şekil 4.12). Şekil 4.13'te de görülebileceği üzere, 8 mg/L OLR'de ise aynı düşüş görülmemiş, KOİ giderim verimi %90'dan ancak %80'e düşmüş, metan üretim verimi ise 0,27 ile sınırlı kalmıştır.

Yüksek OLR değerinde reaktör inhibisyonunun daha sınırlı kalmasının yanı sıra, 2 mg/L B yüklemesi ile gözlenen değişikliklerde dikkat çekici bir husus, yine grafiklerden görülebileceği gibi, reaktörün kısa zamanda kendisini toplayabildiği olmuştur. Etap 4 ve 5'te reaktör giderim ve metan üretim verimleri ilk 3 gün sonunda inhibisyon etkisi öncesi durumuna geri dönebilmiştir. 8 mg/L OLR yüklenen etap 6'da ise inhibisyon etkisinin sınırlı olması yanı sıra, ilk tepkiden sonra önceki

verimine dönmesi 1 gün almıştır. Tüm yüklemelerde, yüklemenin yapılmaya başlandığı ilk günden sonra B verilmeye devam etmesine rağmen, önceki performansa tam dönüş görülmüştür.

4.2.2.3. Seri 3 – 5 mg/L Bor

Üçüncü seri B yüklemesinde RL reaktörü 5 mg B/L ile beslenmiştir. Kesikli çalışmalarda inhibisyon etkisinin 2 mg/L yüklemesine göre bir miktar daha yüksek olduğu gözlenen bu konsantrasyon için de önceki seri etaplarında olduğu gibi, 2, 4 ve 8 g KOİ/L·gün OLR verilmiştir. RL ve RC reaktörlerinin bu adımlarda gözlenen verilerin minimum, ortalama ve maksimum değerleri her üç aşama için de sırası ile Çizelge 4.8, Çizelge 4.9 ve Çizelge 4.10'da verilmektedir. Aşamalar boyunca RL reaktörünün tepkileri ise her etap için Şekil 4.14, Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da sunulmuştur.

Çizelge 4.8. Etap 7 - İşletme verileri (OLR = 2 g/gün·L)

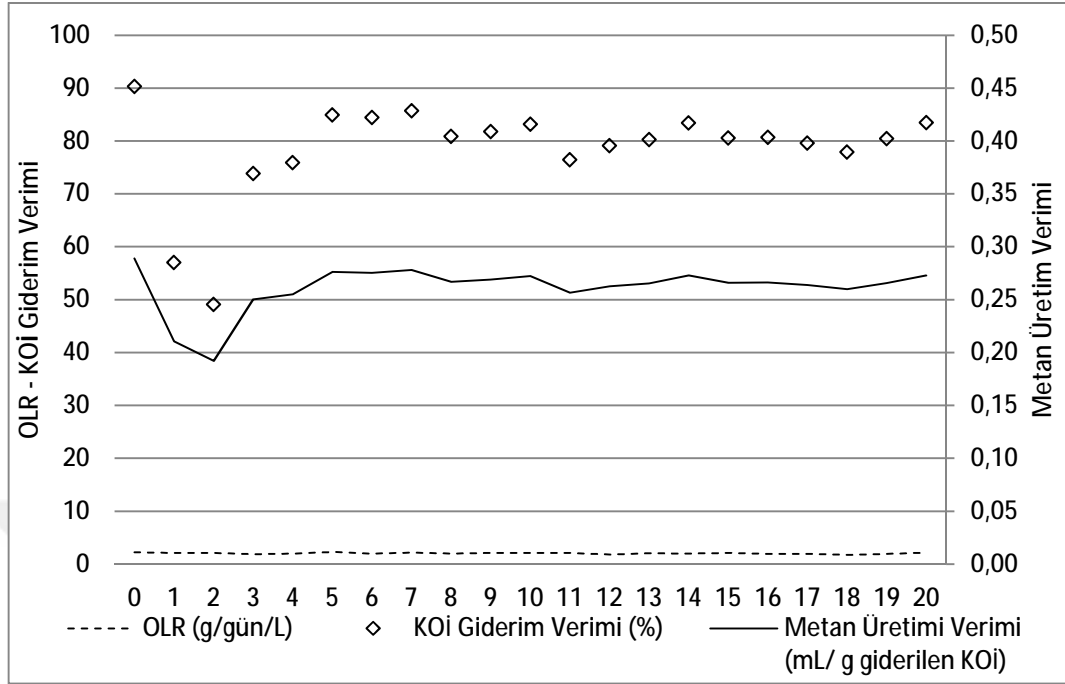
	RC			RL		
	Min.	Ort.	Max.	Min.	Ort.	Max.
Bor Konsantrasyonu (mg B/L)	-	-	-	5	5	5
Giriş KOİ (mg/L)	946	997	1049	946	997	1049
Çıkış KOİ (mg/L)	48	77	108	142	219	486
KOİ Giderim Verimi (%)	89,3	92,3	95,0	49,1	78,0	85,7
OLR (g KOİ/gün·L)	1,7	2,0	2,3	1,8	2,0	2,3
Metan Üretimi (mL/gün)	650	767	910	282	590	772

Çizelge 4.9. Etap 8 - İşletme verileri (OLR = 4 g/gün·L)

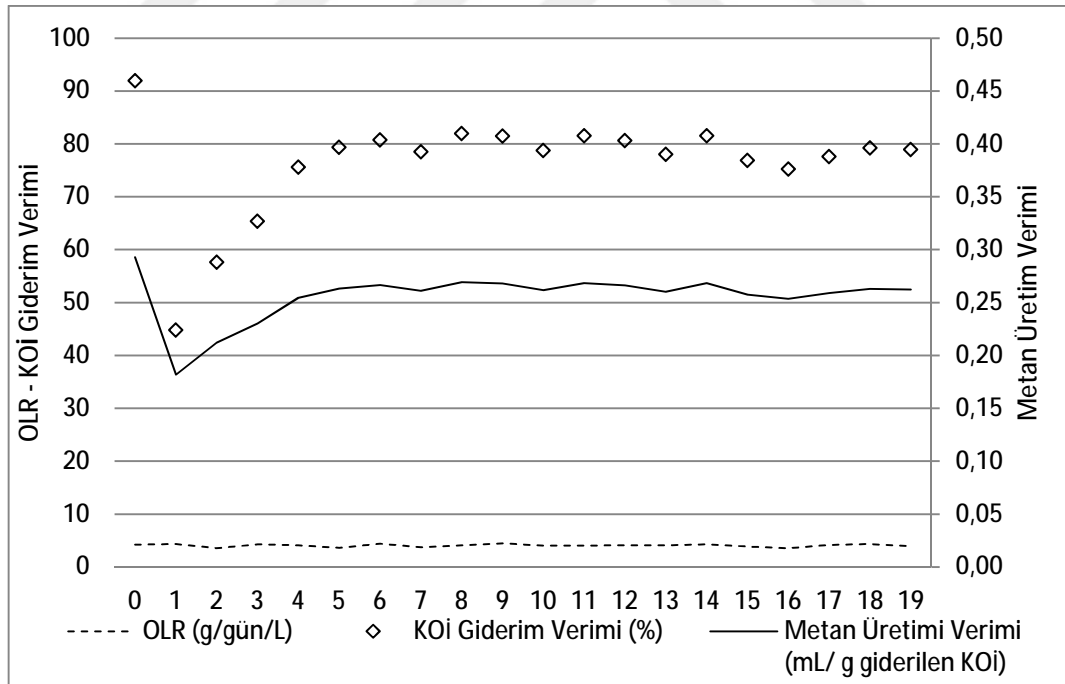
	RC			RL		
	Min.	Ort.	Max.	Min.	Ort.	Max.
Bor Konsantrasyonu (mg B/L)	-	-	-	5	5	5
Giriş KOİ (mg/L)	1939	1998	2047	1939	1998	2047
Çıkış KOİ (mg/L)	72	103	131	363	490	1110
KOİ Giderim Verimi (%)	93,3	94,8	96,5	44,8	75,5	81,9
OLR (g KOİ/gün·L)	3,6	4,0	4,4	3,5	4,1	4,5
Metan Üretimi (mL/gün)	1412	1602	1834	504	1120	1386

Çizelge 4.10. Etap 9 - İşletme verileri (OLR = 8 g/gün·L)

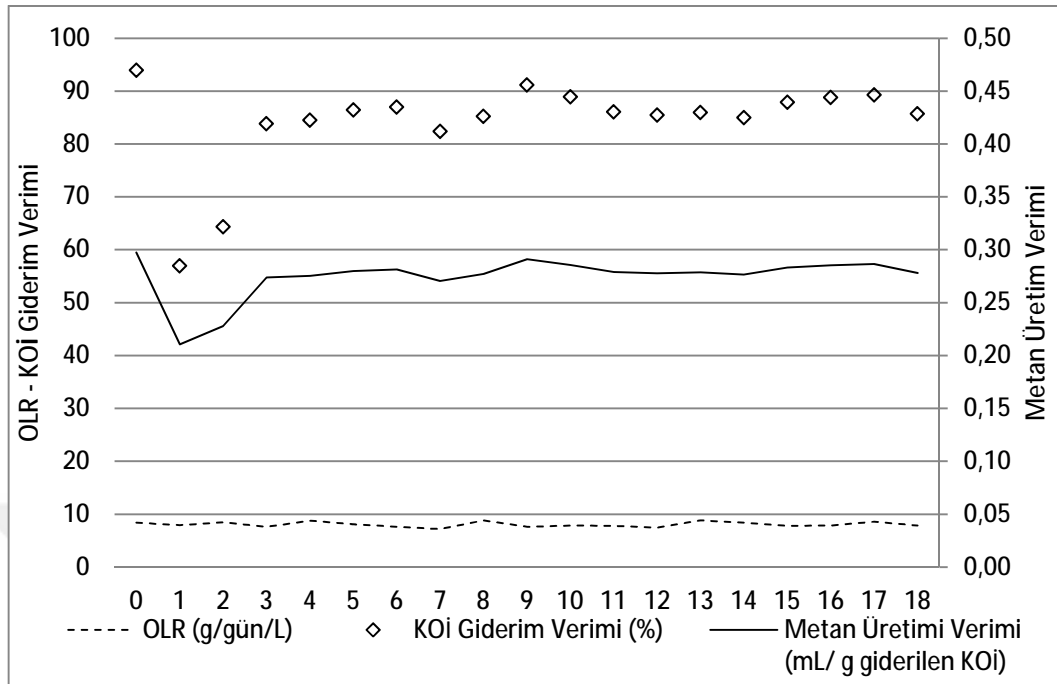
	RC			RL		
	Min.	Ort.	Max.	Min.	Ort.	Max.
Bor Konsantrasyonu (mg B/L)	-	-	-	5	5	5
Giriş KOİ (mg/L)	3935	3986	4047	3935	3986	4047
Çıkış KOİ (mg/L)	112	151	179	351	653	1720
KOİ Giderim Verimi (%)	95,5	96,2	97,2	56,9	83,6	91,2
OLR (g KOİ/gün·L)	7,5	8,1	8,8	7,2	8,0	8,8
Metan Üretimi (mL/gün)	3097	3351	3649	1351	2629	3120



Şekil 4.14. Etap 7 - RL işletme verileri (OLR = 2 g/gün·L, B = 5 mg/L)



Şekil 4.15. Etap 8 - RL işletme verileri (OLR = 4 g/gün·L, B = 5 mg/L)



Şekil 4.16. Etap 9 - RL işletme verileri (OLR = 8 g/gün·L, B = 5 mg/L)

Reaktöre 5 mg/L bor verilen 7, 8 ve 9. etaplarda 2 mg/L B yüklemesi yapılan önceki seriye göre reaktör tepkisi daha belirgin hale gelerek, 5 mg/L B yüklemenin yapıldığı ilk 3 gündeki KOİ giderim verimi ve metan üretim veriminde keskin bir düşüş net bir şekilde görülmektedir. 2 g KOİ/gün·L yükünde KOİ giderim verimi ilk gün içinde %90'dan %57'ye ikinci gün ise %50'nin altına düşmüştür (Şekil 4.14). Keza metan üretim verimi de aynı deneme için 0,29'dan önce 0,21'e ikinci gün ise 0,19'a düşmüştür. Benzer biçimde 4 g KOİ/gün·L yükünde KOİ giderim verimi ilk gün %44'e düşmüş, ancak hemen ardından, reaktör toplanmaya başlamıştır (Şekil 4.15). 4 g KOİ/gün·L yükünde ise, reaktör ilk gün daha sınırlı bir KOİ giderim verimi kaybı (%57) göstermiş, ikinci günden sonra düzelleme eğilimine girmiştir (Şekil 4.16).

2 mg/L B yüklemesi yapılan seride görüldüğü gibi, bu seride de, verim kaybı özellikle 2 ve 4 g KOİ/gün·L organik yüklemelerinde 8 g KOİ/gün·L deney setine göre daha belirgin gerçekleşmiştir. Diğer bir deyişle anaerobik reaktörler yüksek organik yüklemelerde bor inhibisyonuna tepkisi daha sınırlı kalmıştır. Şok yüklemelerden sonra KOİ giderim ve metan üretim verimindeki düşüş en düşük OLR setinde gözlenmiştir.

Bu deney setinde ilgi çekici bir diğer nokta, önceki iki seri (0,5 ve 2 mg/L B) bor yüklemesinde reaktör önceki performansına tam dönüş gösterirken, 5 mg/L bor yüklemesinde 3 farklı OLR değerinin hiçbirisinde önceki performansa ulaşamamıştır. 2, 4 ve 8 g KOİ/gün·L organik yüklemelerinde KOİ giderim verimleri sırasıyla %90, %91 ve %93 iken, bor yüklemelerinden sonra yine sırasıyla %80, %78 ve %87'ye geri dönebilmiştir. Bu da 5 mg/L bor konsantrasyonunda reaktörde inhibisyon etkisi tam olarak gözlenmiş ve aklimasyon etkisini kaybetmeye başladığını işaret etmektedir.

4.2.2.4. Seri 4 – 15 mg/L Bor

Dördüncü seri B yüklemesinde RL reaktörü 15 mg B/L ile beslenmiştir. Kesikli çalışmalarda inhibisyon etkisinin net biçimde görüldüğü bu konsantrasyon için de önceki seri etaplarında olduğu gibi, 2, 4 ve 8 g KOİ/L·gün OLR verilmiştir. RL ve RC reaktörlerinin bu adımlarda gözlenen verilerin minimum, ortalama ve maksimum değerleri her üç aşama için de sırası ile Çizelge 4.11, Çizelge 4.12 ve Çizelge 4.13'te verilmektedir. Aşamalar boyunca RL reaktörünün tepkileri ise her etap için Şekil 4.17, Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da sunulmuştur.

Çizelge 4.11. Etap 10 - İşletme verileri (OLR = 2 g/gün·L)

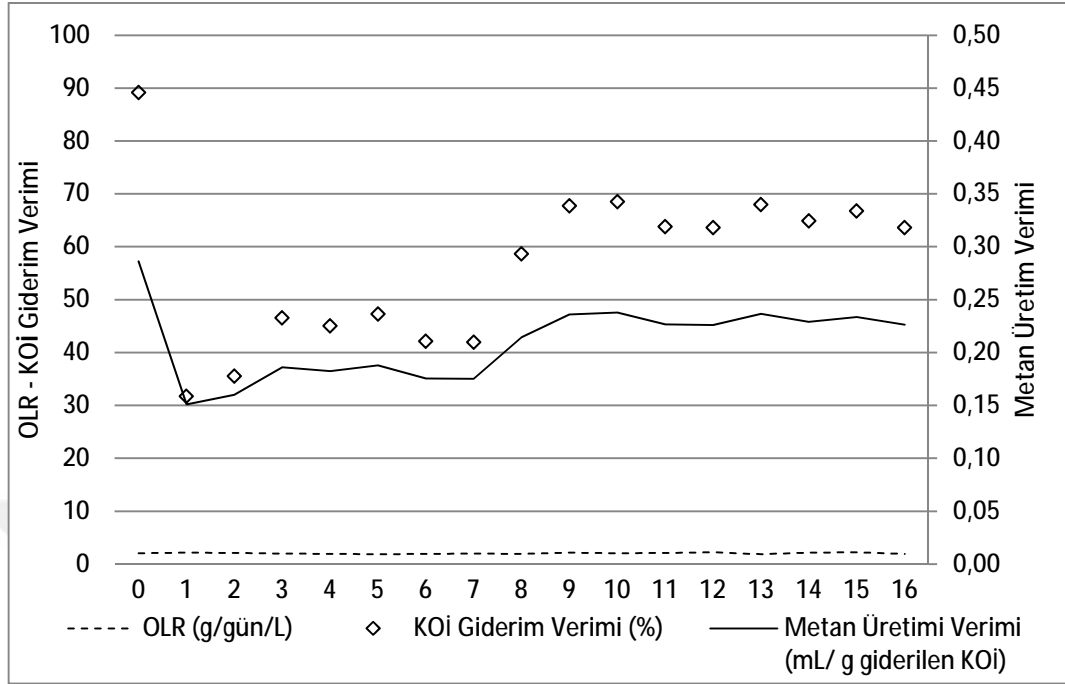
	RC			RL		
	Min.	Ort.	Max.	Min.	Ort.	Max.
Bor Konsantrasyonu (mg B/L)	-	-	-	15	15	15
Giriş KOİ (mg/L)	930	988	1049	930	988	1049
Çıkış KOİ (mg/L)	50	76	102	300	445	686
KOİ Giderim Verimi (%)	89,3	92,3	95,1	31,7	54,7	68,5
OLR (g KOİ/gün·L)	1,7	2,0	2,2	1,9	2,0	2,2
Metan Üretimi (mL/gün)	678	773	887	149	339	495

Çizelge 4.12. Etap 11 - İşletme verileri (OLR = 4 g/gün·L)

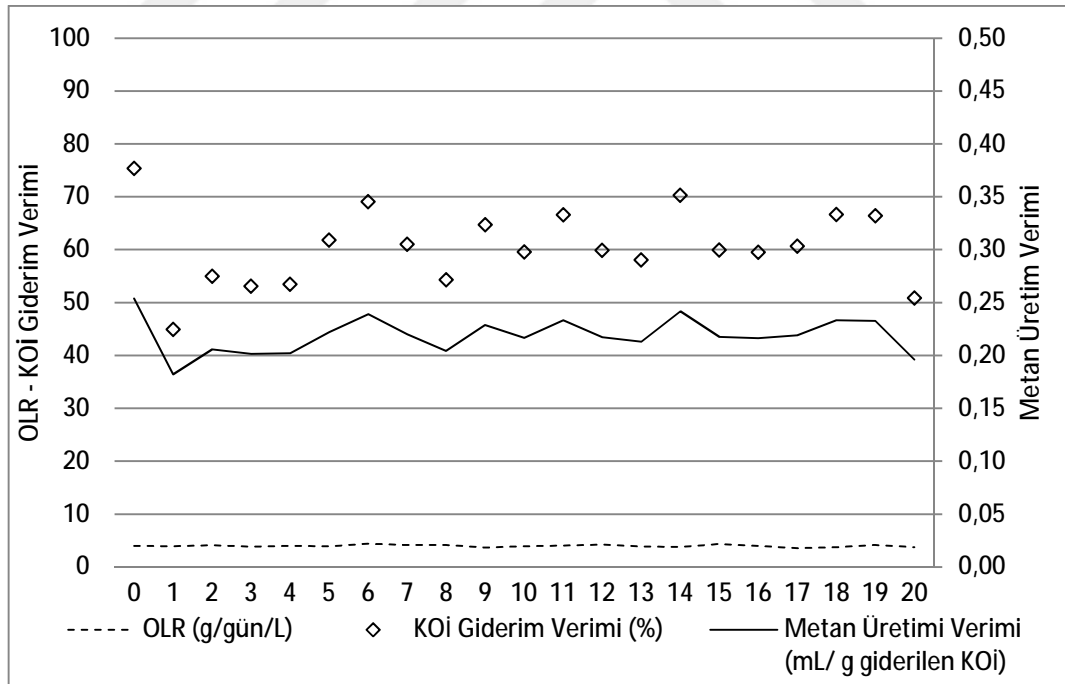
	RC			RL		
	Min.	Ort.	Max.	Min.	Ort.	Max.
Bor Konsantrasyonu (mg B/L)	-	-	-	15	15	15
Giriş KOİ (mg/L)	1935	1982	2037	1935	1982	2037
Çıkış KOİ (mg/L)	79	104	128	605	797	1086
KOİ Giderim Verimi (%)	93,5	94,7	96,0	44,9	59,8	70,3
OLR (g KOİ/gün·L)	3,5	3,9	4,3	3,6	4,0	4,4
Metan Üretimi (mL/gün)	1435	1586	1764	459	742	1039

Çizelge 4.13. Etap 12 - İşletme verileri (OLR = 8 g/gün·L)

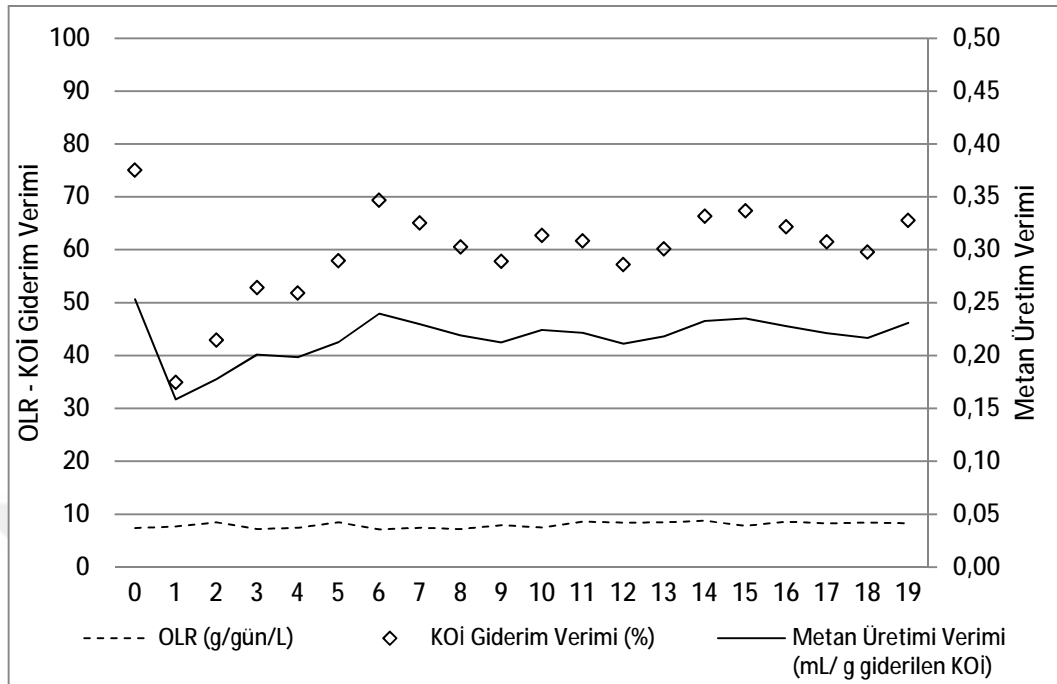
	RC			RL		
	Min.	Ort.	Max.	Min.	Ort.	Max.
Bor Konsantrasyonu (mg B/L)	-	-	-	15	15	15
Giriş KOİ (mg/L)	3931	3986	4048	3931	3986	4048
Çıkış KOİ (mg/L)	113	144	176	1204	1637	2623
KOİ Giderim Verimi (%)	95,6	96,4	97,2	34,9	58,9	69,4
OLR (g KOİ/gün·L)	7,4	8,1	8,9	7,2	8,0	8,8
Metan Üretimi (mL/gün)	3088	3363	3716	605	1466	1928



Şekil 4.17. Etap 10 - RL işletme verileri (OLR = 2 g/gün·L, B = 15 mg/L)



Şekil 4.18. Etap 11 - RL işletme verileri (OLR = 4 g/gün·L, B = 15 mg/L)



Şekil 4.19. Etap 12 - RL işletme verileri (OLR = 8 g/gün·L, B = 15 mg/L)

Kesikli çalışmalarda anaerobik faaliyetin kararsızlaşmaktan ziyade inhibe olduğu ve kümülatif gaz üretiminin kontrol reaktörünün yaklaşık yarısına düştüğü 15 mg B/L yüklemesinde UASB reaktöründe KOİ giderim verimi ilk gün içinde 2, 4 ve 8 g KOİ/gün·L OLR için sırası ile %32, %44 ve %35'e düştüğü, yine metan üretim veriminin de 0,16, 0,18 ve 0,15 civarına düştüğü gözlenmiştir. Önceki denemelerde ilk 1-2 gün içinde reaktör aklime olarak performansı artmışken, bu seride reaktör performansı bir miktar yükselmesine rağmen, başlangıç faaliyet koşullarına hiç ulaşamamıştır. Etapların son 5 günlük KOİ giderim verim ortalamaları %65, %61 ve %63 düzeylerine kadar çıkabilmiştir. Benzer şekilde etapların son beşer günlerinde ürettikleri biyogazdaki metan üretim verimi sırasıyla 0,23, 0,22 ve 0,23 mL/g KOİ mertebelerinde gerçekleşebilmiştir.

Önceki bor yüklemelerinde, daha yüksek OLR uygulanan etaplarda reaktörün daha az inhibisyon etkisine uğradığı görülmekteyken, anaerobik konsorsiyumun tolerans sınırlarının aşıldığı görülen bu seride OLRden bağımsız biçimde reaktör faaliyetleri salınım göstermiştir.

4.2.2.5. Seri 5 – 50 mg/L Bor

Beşinci ve son seri B yüklemesinde RL reaktörü 50 mg B/L ile beslenmiştir. Kesikli çalışmalarda anaerobik konsorsiyumun faaliyetinin neredeyse tamamen engellendiğinin görüldüğü bu konsantrasyon için de önceki seri etaplarında olduğu gibi, 2, 4 ve 8 g KOİ/L·gün OLR verilmiştir. RL ve RC reaktörlerinin bu adımlarda gözlenen verilerin minimum, ortalama ve maksimum değerleri her üç aşama için de sırası ile Çizelge 4.14, Çizelge 4.15 ve Çizelge 4.16'da verilmektedir. Aşamalar boyunca RL reaktörünün tepkileri ise her etap için Şekil 4.20, Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de sunulmuştur.

Çizelge 4.14. Etap 13 - İşletme verileri (OLR = 2 g/gün·L)

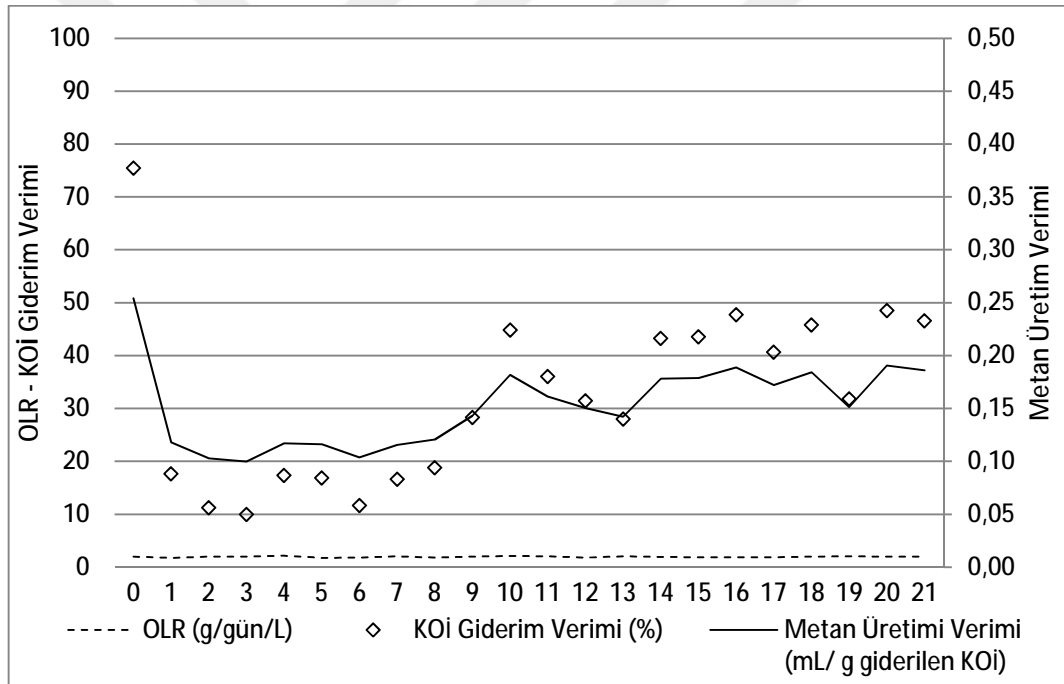
	RC			RL		
	Min.	Ort.	Max.	Min.	Ort.	Max.
Bor Konsantrasyonu (mg B/L)	-	-	-	50	50	50
Giriş KOİ (mg/L)	940	990	1047	940	990	1047
Çıkış KOİ (mg/L)	52	76	102	513	690	917
KOİ Giderim Verimi (%)	89,6	92,3	94,7	10,0	30,3	48,5
OLR (g KOİ/gün·L)	1,8	2,0	2,2	1,7	1,9	2,2
Metan Üretimi (mL/gün)	656	758	861	28	136	260

Çizelge 4.15. Etap 14 - İşletme verileri (OLR = 4 g/gün·L)

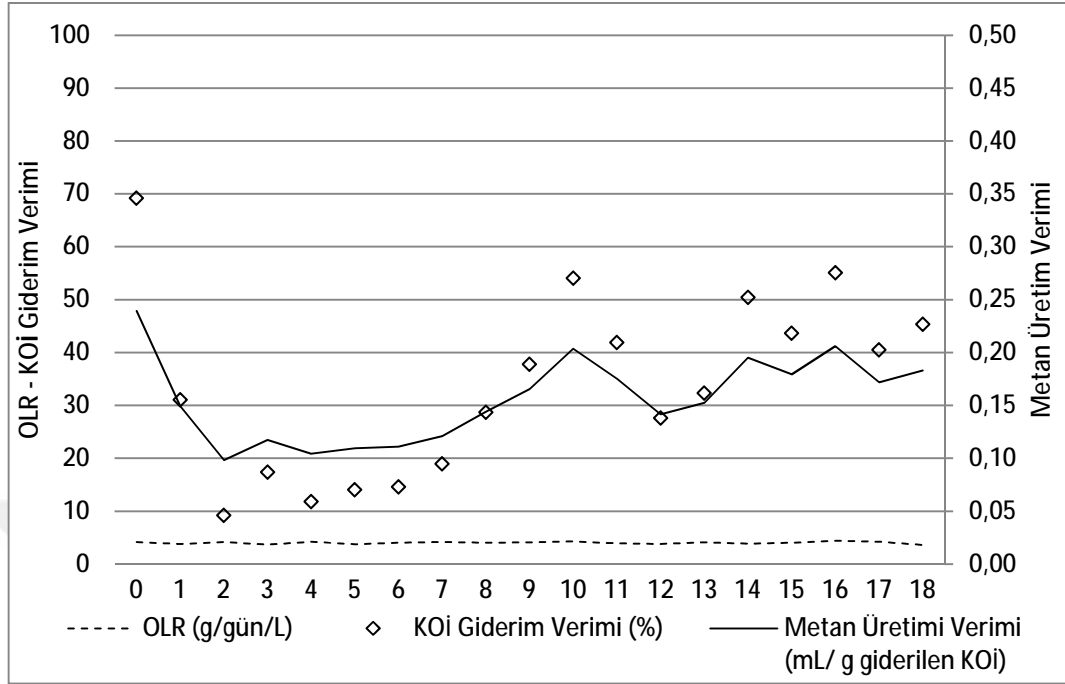
	RC			RL		
	Min.	Ort.	Max.	Min.	Ort.	Max.
Bor Konsantrasyonu (mg B/L)	-	-	-	50	50	50
Giriş KOİ (mg/L)	1937	1995	2050	1937	1995	2050
Çıkış KOİ (mg/L)	73	100	127	902	1356	1760
KOİ Giderim Verimi (%)	93,5	95,0	96,4	9,2	31,9	55,1
OLR (g KOİ/gün·L)	3,5	4,1	4,4	3,6	4,0	4,4
Metan Üretimi (mL/gün)	1404	1648	1815	54	308	712

Çizelge 4.16. Etap 15 - İşletme verileri (OLR = 8 g/gün·L)

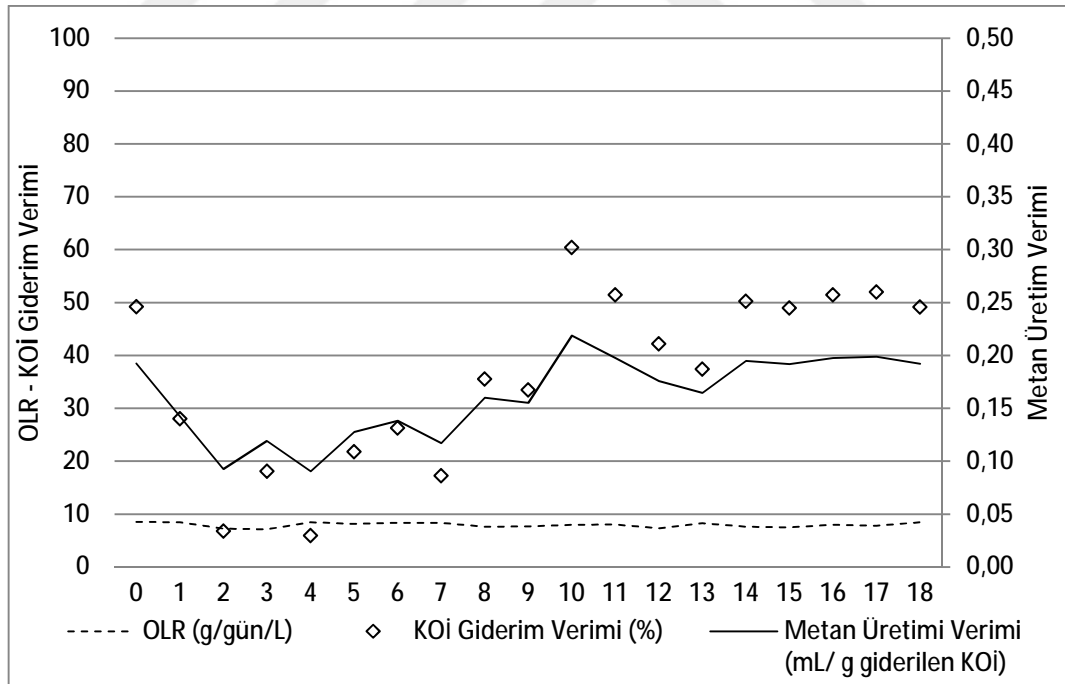
	RC			RL		
	Min.	Ort.	Max.	Min.	Ort.	Max.
Bor Konsantrasyonu (mg B/L)	-	-	-	50	50	50
Giriş KOİ (mg/L)	3939	3999	4046	3939	3999	4046
Çıkış KOİ (mg/L)	108	143	179	1581	2584	3801
KOİ Giderim Verimi (%)	95,5	96,4	97,3	6,0	35,4	60,4
OLR (g KOİ/gün·L)	7,3	8,1	8,8	7,1	7,9	8,5
Metan Üretimi (mL/gün)	2979	3359	3667	65	705	1504



Şekil 4.20. Etap 13 - RL işletme verileri (OLR = 2 g/gün·L, B = 50 mg/L)



Şekil 4.21. Etap 14 - RL işletme verileri (OLR = 4 g/gün·L, B = 50 mg/L)



Şekil 4.22. Etap 15 - RL işletme verileri (OLR = 8 g/gün·L, B = 50 mg/L)

Kesikli çalışmalarda kümülatif biyogaz üretimi ve biyogaz üretim hızı ile ölçülen anaerobik parçalama performansının kararsızlaşmaktan ziyade inhibe olduğu ve kümülatif gaz üretiminin kesikli kontrol reaktörünün yaklaşık 3'te birine düştüğü

50 mg B/L yüklemesinde UASB reaktörde benzer bir tepki göstererek, anaerobik faaliyetler inhibe olmuştur. Bu seride, her üç OLR denemesi için de yaklaşık %70lerden başlayan KOİ giderim verimi %10 civarına düşmüş, ortalama 20 gün süren her etabı sonunda %50 verime ulaşamamıştır. Metan üretim verimi de 0,1 mL/g seviyelerine inmiş, etaplar içinde zaman zaman 0,2'ye yaklaşırsa da kararsız bir seyir izleyerek reaktörün sağlıklı çalışma koşullarını kaybettiğini göstermiştir.

Ancak burada ilgi çekici olan bir husus, her ne kadar 50 mg/L bor içeriğine sahip su ile beslendiğinde reaktör dengesi bozulsada, reaktör faaliyet parametrelerinin düzelme eğilimi göstermesi, yeterli pH regülasyonu ile, B yüklemesi kaldırıldığında sistemin toplanmasının mümkün olduğu düşünülmektedir. Çalışma bu aşamada sonlandırılmasına rağmen, reaktörler kapatıldıktan bir süre sonra deneme amaçlı beslendiğinde, yine önemli miktarda biyogaz üretimi gözlenmiştir. Bu ise, bor inhibisyonunun mikroorganizmalarda dönüşü olmayan bir hasar oluşturmaktan ziyade faaliyet ve biyolojik büyümlerini sınırladığı yönünde kanaat oluşturmaktadır.

4.2.2.6. Değerlendirme

Farklı kaynaklarda (Goodwin ve ark., 1990; Takashima ve ark., 1990; Lengeler ve ark., 1999) metanojenler için borun öneme haiz olduğu ifade edilmişti. Bu tespitın sınanması için çalışmanın bor verilmeyen etap 0'da görülmesi beklenen metanojenik faaliyetlerdeki azalma, bu çalışmada gözlenememiştir. Bunun reaktöre beslenen suda (her ne kadar ultra saf su kullanılsa da) veya aşı çamuru bünyesinde yeter miktarda bor varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Kontrol reaktörü tüm yüklemeler boyunca kararlı bir performans göstermiş olup, KOİ giderim verimi %90'ın üzerinde seyretmiştir. Artan OLR ile birlikte giderim veriminde %4 civarında artış göstermiştir. Benzer biçimde herhangi bir stres unsuru bulunmaması halinde anaerobik konsorsiyumdaki metanojen mikroorganizmaların aktivitesini gösteren metan üretim verimi de giderilen KOİ ile orantılı biçimde seyretmiştir. Çalışma boyunca değişen OLR ile kontrol reaktörünün metan üretim verimi 0,29 – 0,30 mL/g giderilen KOİ değerlerinde izlenmiştir.

RC tarafından üretilen biyogaz içindeki metan oranı ise %70 civarında seyretmiştir. Bu ise literatürde verilen (Ritman ve McCarty, 2001; Speece, 1996) ile uyumlu olup, Davutluoğlu'nun çalışması (2012) ile benzerlik göstermektedir.

RL reaktöründe ise, 0,5 mg/L B içeriğinin anaerobik reaktörlerde anlamlı sayılabilecek bir etkisi gözlenmemiştir. 2 mg/L B yüklemesinde ise, reaktör belirgin bir tepki vererek, yüklemenin yapıldığı ilk gün hem KOİ giderim veriminde hem de metan veriminde düşüş gözlenmiştir. Ancak, organik yükleme arttıkça, inhibisyon etkisi azalmıştır. Ayrıca, tüm yüklemelerde, yüklemenin yapılmaya başlandığı ilk günden sonra B verilmeye devam etmesine rağmen, önceki performansa tam dönüş görülmüştür.

Reaktöre 5 mg/L bor verilen 7, 8 ve 9. etaplarda 2 mg/L B yüklemesi yapılan önceki seriye göre reaktör tepkisi daha belirgin hale gelerek, 2 g KOİ/gün·L yükünde KOİ giderim verimi ilk gün içinde %90'dan %57'ye ikinci gün ise %50'nin altına düşmüştür. Keza metan üretim verimi de aynı deneme için 0,29'dan önce 0,21'e ikinci gün ise 0,19'a düşmüştür. Benzer biçimde 4 g KOİ/gün·L yükünde KOİ giderim verimi ilk gün %44'e düşmüş, ancak hemen ardından, reaktör toplanmaya başlamıştır. 4 g KOİ/gün·L yükünde ise, reaktör ilk gün daha sınırlı bir KOİ giderim verimi kaybı (%57) göstermiş, ikinci günden sonra düzelme eğilimine girmiştir (Şekil 4.16).

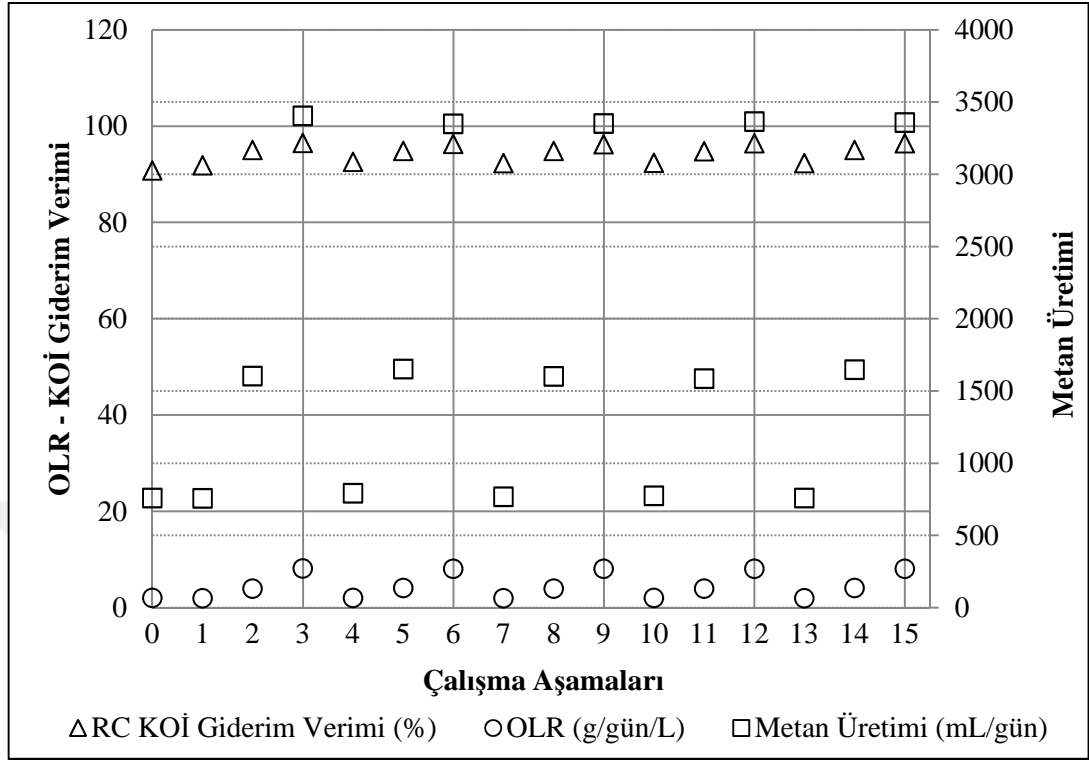
5 mg/L bor yüklemesinde 3 farklı OLR değerinin hiçbirisinde önceki performansa tam geri dönüş sağlanamamıştır. 2, 4 ve 8 g KOİ/gün·L organik yüklemelerinde KOİ giderim verimleri sırasıyla %90, %91 ve %93 iken, bor yüklemelerinden sonra yine sırasıyla %80, %78 ve %87'ye geri dönebilmiştir. Bu da 5 mg/L bor konsantrasyonunda reaktörde inhibisyon etkisi tam olarak gözlenmiş ve aklımasyon etkisini kaybetmeye başladığını işaret etmektedir.

Kesikli çalışmalarda anaerobik faaliyetin kararsızlaşmaktan ziyade inhibe olduğu ve kümülatif gaz üretiminin kontrol reaktörünün yaklaşık yarısına düştüğü 15 mg B/L yüklemesinde UASB reaktöründe KOİ giderim verimi ilk gün içinde 2, 4 ve 8 g KOİ/gün·L OLR için sırası ile %32, %44 ve %35'e düştüğü, yine metan üretim veriminin de 0,16, 0,18 ve 0,15 civarına düştüğü gözlenmiştir. Önceki denemelerde ilk 1-2 gün içinde reaktör aklime olarak performansı artmışken, bu seride reaktör

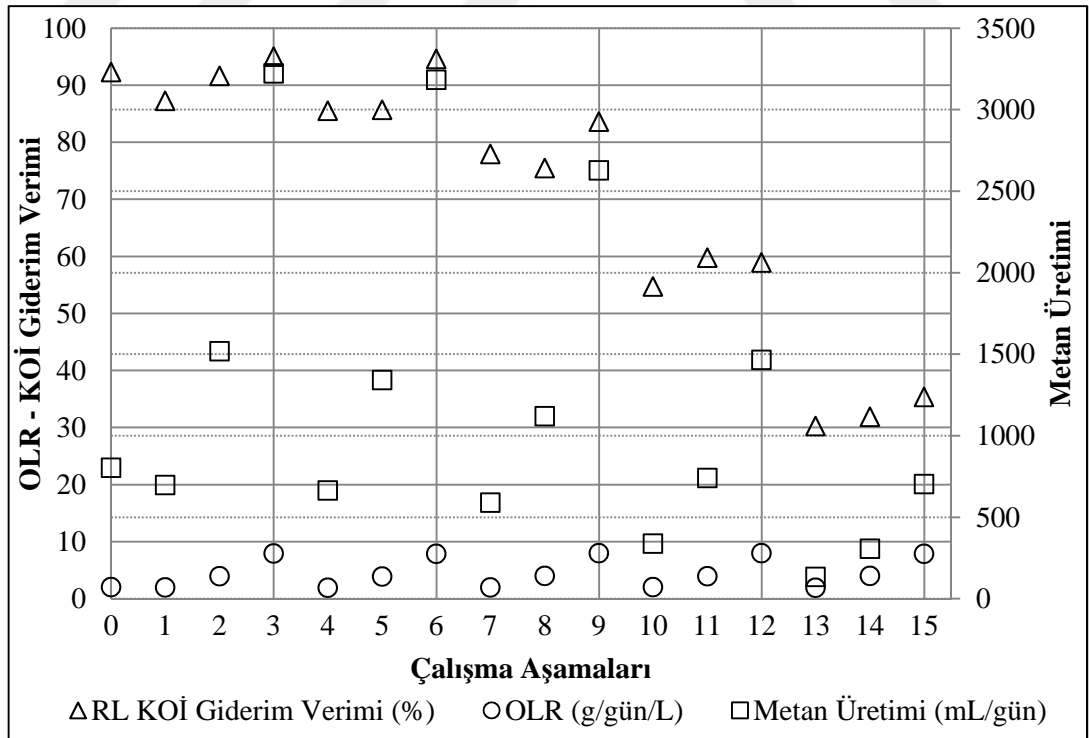
performansı bir miktar yükselmesine rağmen, başlangıç faaliyet koşullarına hiç ulaşamamıştır. Etapların son 5 günlük KOİ giderim verim ortalamaları %65, %61 ve %63 düzeylerine kadar çıkabilmiştir. Benzer şekilde etapların son beşer günlerinde ürettikleri biyogazdaki metan üretim verimi sırasıyla 0,23, 0,22 ve 0,23 mL/g KOİ mertebelerinde gerçekleşebilmiştir. Önceki bor yüklemelerinde, daha yüksek OLR uygulanan etaplarda reaktörün daha az inhibisyon etkisine uğradığı görülmekteyken, anaerobik konsorsiyumun tolerans sınırlarının aşıldığı görülen bu seride OLRden bağımsız biçimde reaktör faaliyetleri salınım göstermiştir.

Kesikli çalışmalarda kümülatif biyogaz üretimi ve biyogaz üretim hızı ile ölçülen anaerobik parçalama performansının kararsızlaşmaktan ziyade inhibe olduğu ve kümülatif gaz üretiminin kesikli kontrol reaktörünün yaklaşık 3'te birine düştüğü 50 mg B/L yüklemesinde UASB reaktörde benzer bir tepki göstererek, anaerobik faaliyetler inhibe olmuştur. Bu seride, her üç OLR denemesi için de yaklaşık %70lerden başlayan KOİ giderim verimi %10 civarına düşmüş, ortalama 20 gün süren her etabı sonunda %50 verime ulaşamamıştır. Metan üretim verimi de 0,1 mL/g seviyelerine inmiş, etaplar içinde zaman zaman 0,2'ye yaklaşırsa da kararsız bir seyir izleyerek reaktörün sağlıklı çalışma koşullarını kaybettiğini göstermiştir.

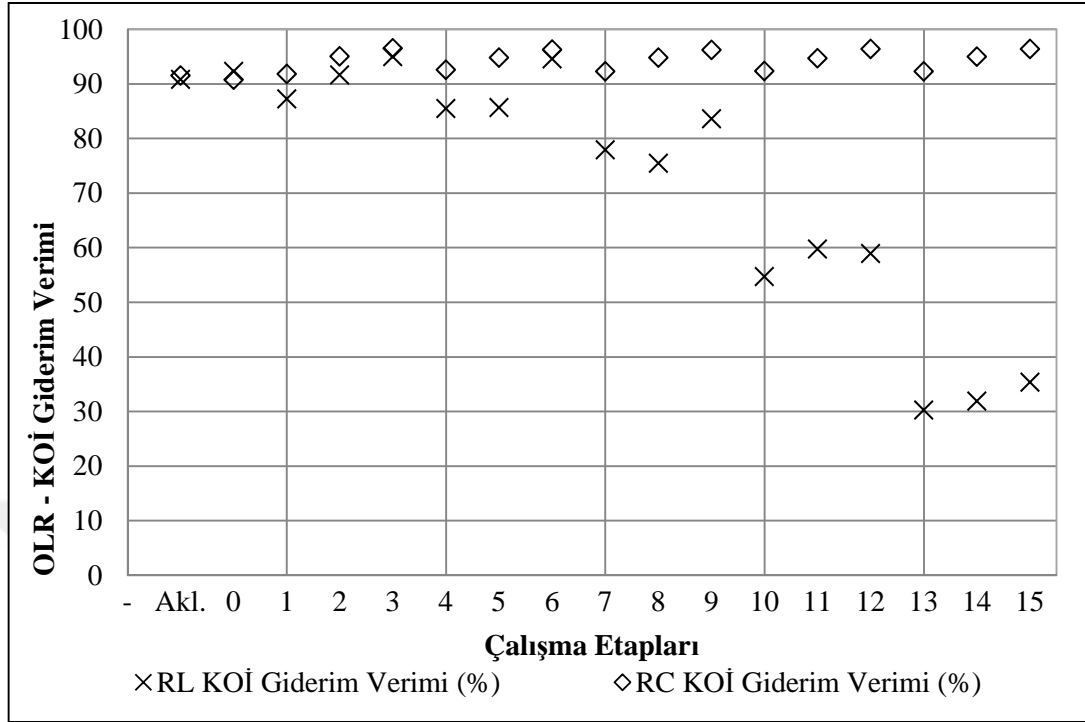
Ancak burada ilgi çekici olan bir husus, her ne kadar 50 mg/L bor içeriğine sahip su ile beslendiğinde reaktör dengesi bozulsa da, reaktör faaliyet parametrelerinin düzelmeye eğilimi göstermesi, yeterli pH regülasyonu ile, B yüklemesi kaldırıldığında sistemin toplanmasının mümkün olduğu düşünülmektedir. Çalışma bu aşamada sonlandırılmasına rağmen, reaktörler kapatıldıktan bir süre sonra deneme amaçlı beslendiğinde, yine önemli miktarda biyogaz üretimi gözlenmiştir. Bu ise, bor inhibisyonunun mikroorganizmalarda dönüşü olmayan bir hasar oluşturmaktan ziyade faaliyet ve biyolojik büyümlerini sınırladığı yönünde kanaat oluşturmaktadır. Çalışma boyunca kontrol ve test reaktörleri (RC ve RL) işletme koşullarının birbiri ile kıyaslamasını gösteren grafikler Şekil 4.23, Şekil 4.24, Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'da sunulmaktadır. Bu grafiklerden de görülebileceği üzere 7. etaptan (5 mg B/L) itibaren hem KOİ giderim verimi hem de metan üretimi paralel biçimde düşmekte, artan konsantrasyonlarda bor yüklendikçe RL kontrol reaktöründen lineer biçimde uzaklaşmaktadır.



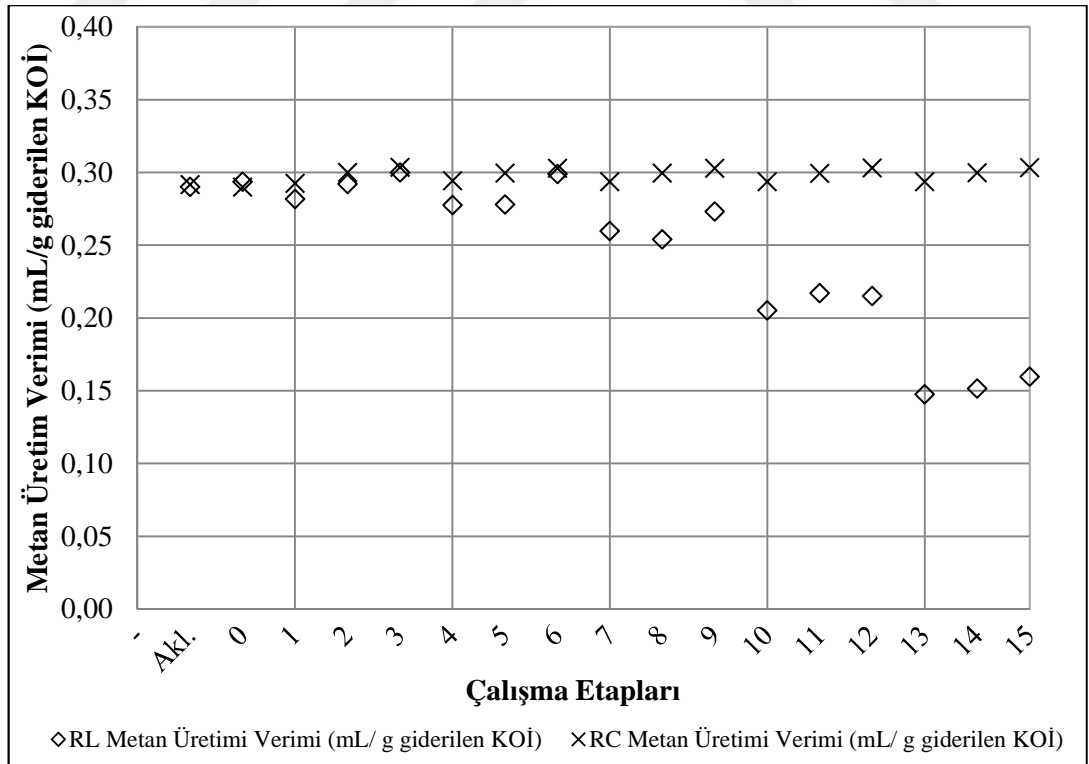
Şekil 4.23. Tüm çalışma boyunca gözlenen RC İşletme verileri



Şekil 4.24. Tüm çalışma boyunca gözlenen RL İşletme verileri



Şekil 4.25. Tüm çalışma boyunca gözlenen RC ve RL KOİ giderim verimi kıyaslaması



Şekil 4.26. Tüm çalışma boyunca gözlenen RC ve RL KOİ metan üretim verimi kıyaslaması

4.3. Kinetik Uygulamalar

Deneyisel çalışmalarla elde edilen verilerin, değişken girdilerle elde edilen çıktılar arasında korelasyonunu tespit etmek üzere kullanılan matematiksel modeller, birçok alanda olduğu gibi biyolojik proseslerin işleyişini tahmin etmek, sistem performansı ve optimum işletme koşullarını belirlemek amacıyla kullanım bulmaktadır.

Anaerobik arıtmayı tarif etmek üzere birçok model geliştirilmiş olmasına rağmen, atıksu tipi, sistem kurgusu ve işletme koşullarına bağlı olarak her model spesifik durum ve prosesler için uygun olmaktadır (Coşkun, 2012).

Özellikle askıda yaşayan biyokütle büyüme ve substrat kullanım hızının fonksiyonu olarak türetilen Monod kinetiği ve onun türevleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak Monod kinetik sabitleri olan, μ_{max} ve K_S sabitlerin hesaplanabilmesi için aktif biyokütlerdeki her bir mikroorganizma grubu için özel çalışmalar gereklidir (Davutluoğlu, 2012). Bu nedenle atıksu artıma prosesleri için yaklaşık modeller türetilmiştir (Ahn ve Forster, 2000). Stover ve Kincannon (1982), substrat giderimi için sundukları orijinal ifadede, disk yüzey alanı askıda büyüyen biyokütlenin konsantrasyonu temsil etmektedir. Diğer yandan, modifiye edilmiş modelde, substrat giderme hızı haimsiz yüklemenin bir fonksiyonu olarak açıklanmıştır (Yu ve ark., 1998). Stover-Kincannon modelini tanımlayan matematiksel ifadeler aşağıda verilmektedir.

$$\frac{dS}{dt} = \frac{Q}{V} (S_i - S_e) \quad (4.1)$$

Bu denklemde Q atıksu debisi (L/gün), V reaktör hacmi (L), S_i giriş KOİ konsantrasyonu ve S_e çıkış KOİ konsantrasyonunu ifade etmektedir. Denklem (4.1)'de verilen dS/dt ifadesi aşağıdaki biçimde ifade edilebilir;

$$\frac{dS}{dt} = \frac{U_{max} (QS_i/V)}{K_B + (QS_i/V)} \quad (4.2)$$

Bu denklemde verilen U_{max} maksimum substrat kullanım hızı (g/L·gün) ve K_B doygunluk sabitidir (g/L·gün). Denklem (4.1) ve (4.2) birleştirilerek aşağıdaki ifadeye ulaşılabilir.

$$\frac{dS}{dt} = \frac{Q}{V} (S_i - S_e) = \frac{U_{max} (QS_i/V)}{K_B + (QS_i/V)} \quad (4.3)$$

Denklem yeniden düzenlenerek aşağıdaki ifadeye ulaşılır.

$$\frac{V}{Q(S_i - S_e)} = \frac{K_B}{U_{max}} \frac{V}{QS_i} + \frac{1}{U_{max}} \quad (4.4)$$

Denklem (4.4)'e göre V/QS_i değerlerine karşı $V/Q(S_i - S_e)$ değerleri grafiğe aktarıldığında eğim K_B/U_{max} , Y eksenini keşişim noktası ise $1/U_{max}$ değerini verir.

Ahn ve Forster (2000) aynı modeli metan üretimi üzerinde kurgulayarak yaptıkları çalışmada, spesifik metan verimi (specific methane yield-SMY, $m^3 CH_4/KOİ_{Giderilen}$) üzerinden aşağıdaki kinetik sabitleri tanımlamışlardır.

$$\frac{1}{SMY} = \frac{A}{Y_{max}} \left(\frac{V}{Q(S_i - S_e)} \right) + \frac{1}{Y_{max}} \quad (4.5)$$

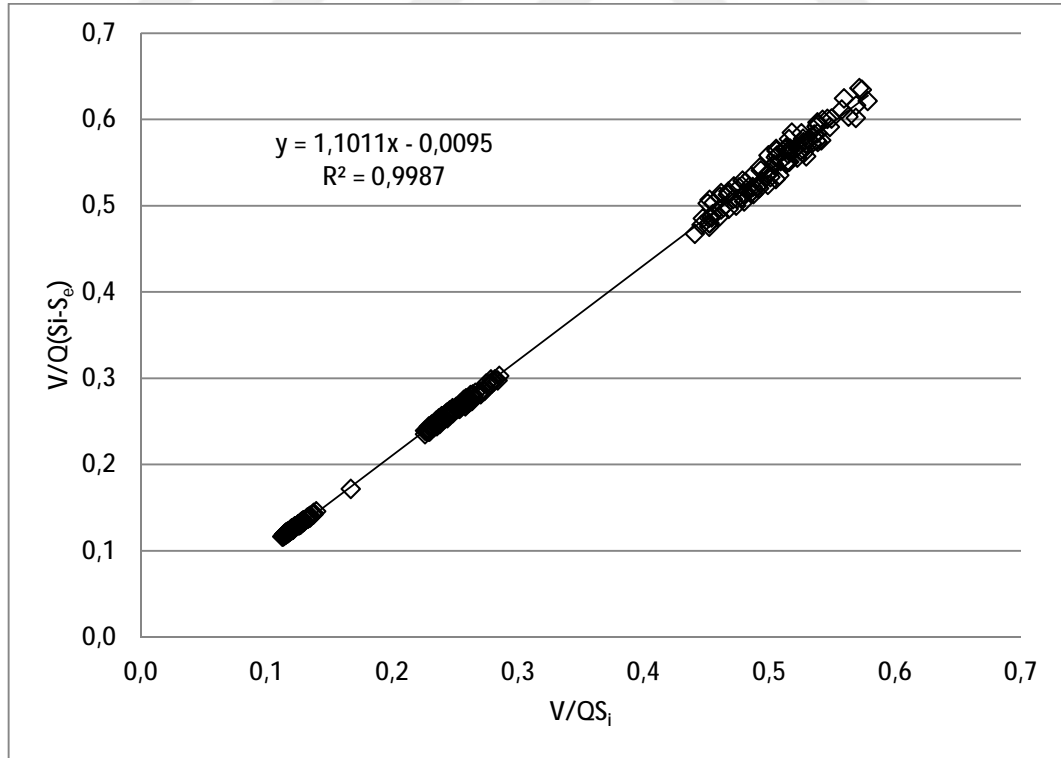
Burada verilen Y_{max} , maksimum spesifik metan verimi olarak tanımlanmaktadır.

Bu çalışmada, Grau (bkz. Bölüm 1.2.3.3), Stover-Kincannon (bkz. Bölüm 1.2.3.8) ve ikinci dereceden kinetik (bkz. Bölüm 1.2.3.6) ifadeleri uygulanmıştır. Ancak, elde edilen veriler Grau ve ikinci dereceden kinetik uygulamalarla tanımlanamadığından, bu çalışma sonuçları için uygun olmadıkları tespit edilmiştir.

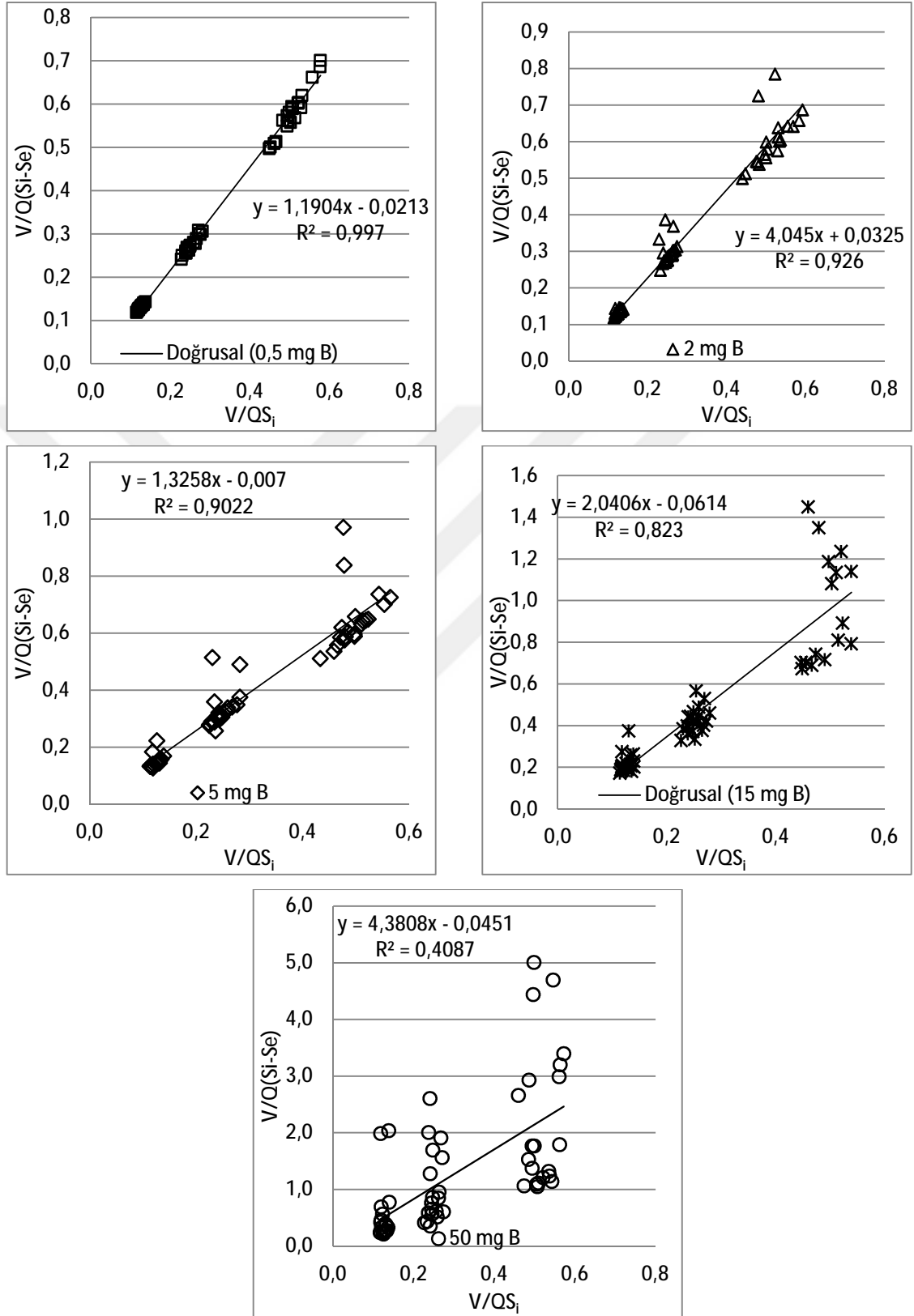
Stover-Kincannon kinetik uygulamaları, kontrol reaktörü (RC) ile inhibisyon denemelerinin yürütüldüğü RL reaktörleri için sırası ile Şekil 4.27 ve Şekil 4.28'te verilmektedir. Kinetik uygulamalara ait sonuçlar ise Çizelge 4.17'de sunulmuştur.

Çizelge 4.17. Kinetik uygulamalar özet tablosu

Model	Denklem	R ²	Kinetik Sabitler	
			U _{max}	K _B
Kontrol	$y = 1,101x - 0,009$	0,998	111,1	122,3
RL – 0,5 mg B/L	$y = 1,190x - 0,021$	0,997	47,6	52,4
Stover- Kincannon RL – 2 mg B/L	$y = 4,0452x + 0,0325$	0,926	30,8	33,9
RL – 5 mg B/L	$y = 1,325x - 0,007$	0,902	142,9	157,3
RL – 15 mg B/L	$y = 2,040x - 0,061$	0,823	16,4	18,1
RL – 50 mg B/L	$y = 4,380x - 0,045$	0,408	22,2	24,5
RL – tüm çalışma	$y = 1,737x + 0,014$	0,208	71,4	78,6



Şekil 4.27. RC reaktörü Stover-Kincannon eğrisi



Şekil 4.28. Bor inhibisyonu etkisi altında RL reaktörü için Stover-Kincannon eğrileri

Çizelge 4.18. Kinetik sabitler kıyas tablosu

Atıksu Türü	OLR (g KOİ/ L·gün)	Reaktör	Sıcaklık (°C)	Kinetik Sabitler		Referans
				U_{max}	K_B	
Sentetik	2-8	UASB	35	111,1	122,3	Bu çalışma, RC
Sentetik	2-8	UASB	35	71,4	78,6	Bu çalışma, RL
Distilasyon	5-20	BFFR	37	2,0	1,69	Acharya ve ark. (2011)
Nişasta atıksuyu	1,15-16,7	AF	35	49,8	50,6	Ahn and Forster 2000)
Nişasta atıksuyu	1,15-16,	AF	55	667	702	Ahn ve Forster (2000)
Evsel	1,2-11,7	UASB	19	2,0	1,5	Aydinol ve ark. (2011)
Sentetik	1-10	AHR	35	83,3	186,2	Buyukkamaci ve Filibeli (2002)
Mezbaha	0,64-4,97	SGBR	37	164,5	177,2	Debik ve Coskun (2009)
Simüle tekstil atıksuyu	1-16,7	UASB	20	7,5	8,2	Isik ve Sponza (2005)
Boya	2-8	APCR	37	13,0	37,7	Kapdan (2005)
Tuzlu sentetik atıksu	2,3-7,7	UAPB	38	5,3	7,1	Kapdan ve Erten (2007)
Sentetik	0,31-3,25	AMBR	-	29,5	31,6	Kuscu ve Sponza (2009)
Formaldehitli atıksu	0,18-3,16	UAFB	30	3,4	4,6	Raja Priya ve ark. (2009)
Tekstil	1,04-8,21	UAFB	30	31,7	45,4	Sandhya ve Swaminathan (2006)
Gıda üretimi	1,1-5	MACR	35	22,9	23,6	Senturk ve ark. (2010)
Süt işleme	2-20	AMBBR	35	89,3	102,3	Wang ve ark. (2009)
Kağıt imalatı	1,07-12,25	AF	35	86,2	104,2	Yilmaz ve ark. (2008)
Kağıt imalatı		AF	55	666,7	843,9	Yilmaz ve ark. (2008)
Soya işleme	3,7-24,5	AF	35	83,3	85,5	Yu ve ark. (1998)
Antibiyotik fermantasyon ortamı	0,33-7,43	UASB	35	399	445,5	Coşkun ve ark., 2012

ABBR: geri devirli anaerobik reaktör; AF: Anaerobik filtre; AHR: Anaerobik hibrid reaktör; AMBBR: Anaerobik hareketli yataklı biyofilm reaktör; AMBR: Anaerobik migrating çamur yataklı reaktör; APCR: Anaerobik paket yataklı kolon reaktör; BFFR: Bifazik sabit yataklı biyoreaktör; MACR: Yüksek hızlı mezofilik anaerobik kontak reaktör; SGBR: Statik granüler yataklı reaktör; UAFB: Yukarı akışlı anaerobik sabit film reaktör; UAPB: Yukarı akışlı paket yataklı reaktör.

Çizelge 4.17’de görülebildiği gibi, bu çalışmada kullanılan ve herhangi bir stres altında bulunmayan kontrol reaktörü için Stover-Kincannon denklemleri sistemi oldukça doğru modelleyebilmiştir (Şekil 4.27). Ancak bor inhibisyonu etkisinde olan RL reaktörü, stres unsuru arttıkça reaktör kararlılığı bozularak işletme parametreleri salınmaya başladığından, kinetik model uyumsuzlaşmaya başlamıştır. Son olarak tüm bor yüklemelerini içeren RL-tüm çalışma verileri kinetik denklemlere uygulandığında, modelleme başarısız olmuştur (bkz. Şekil 4.28). Burada, Stover-Kincannon kinetik denklemlerinin, stres unsuru olmayan UASB sistemlerin modellenmesi için uygun olduğu, ancak inhibisyon etkisi ile kesinliğini kaybettiği gözlenmektedir. Çizelge 4.18’de bu çalışmada elde edilen kinetik sabitlerin geçmiş çalışmalarla kıyaslaması verilmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, anaerobik arıtma üzerinde borun stimulatör ve inhibitör etkisi gözlenmiştir. Araştırma bor içerikli atıksu ile beslenen, mezofilik şartlarda sürekli esasta çalıştırılan yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktör ve kesikli anaerobik reaktörlerle incelenmiştir. Kesikli çalışmalarda, 0,5, 1, 2, 5, 10, 25, 50 ve 100 mg B/L konsantrasyonları test edilmiştir. Sürekli reaktörlerde ise 0,5, 2, 5, 15 ve 50 mg B/L konsantrasyonlarına sahip atıksu besleme neticeleri gözlenmiştir. Reaktör performansları KOİ giderimi ve metan üretim hızları takip edilerek belirlenmiştir. Deneysel çalışmalar neticesinde elde edilen verilere göre aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

1. Kesikli çalışmalarda B yüklenen reaktörler beklendiği gibi, B konsantrasyonu arttıkça, düşen gaz üretimi görülmüştür. 120 saatlik inkübasyon sonrasında kontrol reaktörü 84 mL metan üretirken, 0,5 ve 1 mg/L bor yüklenen reaktörlerde kümülatif üretimde önemli sayılabilecek bir değişiklik görülmemiştir.
2. Kesikli çalışmalarda 2 mg/L yüklemesinde kümülatif üretimdeki az da olsa bir miktar düşüş, sistemin bor yüklemesinden etkilendiğini ifade etmiştir. 5 mg/L bor yüklemesinde ise kümülatif üretim sınırlı kalarak, aklimasyon olmaksızın yapılan yüklemelerde inhibisyon etkisi görülen sınır olarak tespit edilmiştir. 2 mg B/L yükleme ile birlikte metan üretim hızının hem pik değer düşmüş hem de pik değere ulaşılan süre uzamıştır.
3. Kesikli çalışmalarda 5 mg B/L yükleme ile görülmeye başlayan inhibisyon etkisi, 10 mg B/L değerinde son derece belirgin bir şekilde görülmüştür.
4. Kesikli çalışmalarda, 50 ve 100 mg B/L yüklemelerinde reaktörün kararlılığını kaybederek, parçalanmayı tamamlayamadığı görülmüştür.
5. Metanojen mikroorganizmalar, bor stresi altında kaldıklarında 2 mg/L'ye kadar herhangi bir tepki vermemekte, sonrasında 10 mg/L'ye kadar görece makul faaliyet hızına sahipken, artan konsantrasyonlarda tamamen inhibe olarak, anaerobik sürecin dengesizleşmesine yol açmaktadır.

Sürekli çalışmalarda ise;

6. Bor verilmeyen etapta görülmesi beklenen metanojenik faaliyetlerdeki azalma, bu çalışmada gözlenmemiştir.
7. RC tarafından üretilen biyogaz içindeki metan oranı ise %70 civarında seyretmiştir.
8. RL reaktöründe ise, 0,5 mg/L B içeriğinin anaerobik reaktörlerde anlamlı sayılabilecek bir etkisi gözlenmemiştir. 2 mg/L B yüklemesinde ise, reaktör belirgin bir tepki vererek, yüklemenin yapıldığı ilk gün hem KOİ giderim veriminde hem de metan veriminde düşüş gözlenmiştir.
9. Organik yükleme arttıkça, inhibisyon etkisi azalmıştır.
10. 5 mg/L bor yüklemesinde 3 farklı OLR değerinin hiçbirisinde önceki performansa tam geri dönüş sağlanamamıştır. Farklı organik yüklemelerde KOİ giderim verimleri sırasıyla %90, %91 ve %93 iken, bor yüklemelerinden sonra yine sırasıyla %80, %78 ve %87'ye geri dönebilmiştir. Bu da 5 mg/L bor konsantrasyonunda reaktörde inhibisyon etkisi tam olarak gözlenmiş ve aklımasyon etkisini kaybetmeye başladığını işaret etmektedir.
11. 15 mg B/L yüklemesinde UASB reaktöründe KOİ giderim verimi ilk gün içinde 2, 4 ve 8 g KOİ/gün·L OLR için sırası ile %32, %44 ve %35'e düştüğü, yine metan üretim veriminin de 0,16, 0,18 ve 0,15 civarına düştüğü gözlenmiştir. Önceki denemelerde ilk 1-2 gün içinde reaktör aklime olarak performansı artmışken, bu seride reaktör performansı bir miktar yükselmesine rağmen, başlangıç faaliyet koşullarına hiç ulaşamamıştır.
12. Önceki bor yüklemelerinde, daha yüksek OLR uygulanan etaplarda reaktörün daha az inhibisyon etkisine uğradığı görülmekteyken, anaerobik konsorsiyumun tolerans sınırlarının aşıldığı görülen 15 mg B yüklemesinde OLRden bağımsız biçimde reaktör faaliyetleri salınım göstermiştir.
13. 50 mg B/L yüklemesinde UASB reaktörde benzer bir tepki göstererek, anaerobik faaliyetler inhibe olmuştur. Bu seride, her üç OLR denemesi için de yaklaşık %70lerden başlayan KOİ giderim verimi %10 civarına düşmüş, ortalama 20 gün süren her etabı sonunda %50 verime ulaşamamıştır. Metan

üretim verimi de 0,1 mL/g seviyelerine inmiş, etaplar içinde zaman zaman 0,2'ye yaklaşıp da kararsız bir seyir izleyerek reaktörün sağlıklı çalışma koşullarını kaybettiğini göstermiştir.

14. UASB sistemlerde 2 mg/L'ye kadar bor içeriği reaktör kararlılığını korumakta, stres ortadan kalktıktan sonra normal performans şartlarına geri dönebilmektedir. Ancak 15 mg/L bor konsantrasyonunun üzerinde reaktör dinamikleri bozularak bor yükleme kalktıktan sonra dahi reaktör toparlanamamaktadır.
15. Elde edilen Stover-Kincannon model sabitlerinin inhibisyon etkisi olmaksızın anaerobik reaktörlerin modelleme ve boyutlandırmasında kullanılabileceği, ancak inhibisyon etkisi ile modelin yetersiz kaldığı görülmüştür.
16. Anaerobik sistemlerde bor etkisi araştırmalarında farklı bor bileşikleri denenmesi önerilmektedir.



KAYNAKLAR

- ABOU-SHAKRA, F., HAVERCROFT, J., WARD, N., 1989. Lithium and boron in biological tissues and fluids. *Trace Elem. Med.* 6 , 142.
- ACHARYA, B.K., PATHAK, H., MOHANA, S., SHOUCHE, Y., SINGH, V., MADAMWAR, D., 2011. Kinetic modelling and microbial community assessment of anaerobic biphasic fixed film bioreactor treating distillery spent wash. *Water Res.*, 45, 4248–4259.
- AHN, J. H., FORSTER, C. F., 2000. Kinetic analyses of the operation of mesophilic and thermophilic anaerobic filters treating a simulated starch wastewater. *Process Biochemistry*, 36, 19-23.
- AHN, J.H., FORSTER, C.F., 2000. Kinetic analyses of the operation of mesophilic and thermophilic anaerobic filters treating a simulated starch wastewater. *Process Biochem.*, 36, 19–23.
- AKIGA, H., OCHIAI, N., 1996. Japan.
- ANDERSON, D., KITTO, M., 1994. Sources and atmospheric distribution of particulate and gas-phase boron. *Atmos. Environ.* 28(8) , 1401–1410.
- ANDERSON, G. K., DONNELLY, T., McKEOAWN, K. J., 1982. Identification and control of inhibition in the anaerobic treatment of industrial wastewater. *Process Biochemistry*, 17, 28-32.
- APHA, AWWA, WEF., 2012. Standard methods for the examination of water and wastewater, 22nd ed. Washington, DC: APHA, AWWA, and WEF.
- ARGUST, P., 1998. Distribution of boron in the environment. *Biol. Trace Elem. Res.* 66 , 131– 143.
- AYDINOL, F.I., YETILMEZSOY, K., COMEZ, S., BAYHAN, H., 2011. Performance evaluation and kinetic modeling of the start-up of a UASB reactor treating municipal wastewater at low temperature. *Bioprocess. Biosyst. Eng.*, 34, 153–162.
- BANERJI, S., BRACKEN, B., 1968. Effect of boron on aerobic biological waste treatment. 23rd Industrial Waste Conference. Purdue University.
- BANSAL, I., 1980. Boron recovery by reverse osmosis. *Ind. Wastes* , 24-31.

- BANUELOS, G., CARDON, G., MACKEY, B., BEN-ASHER, J., WU, L., BEUSELINCK, B., 1993. Boron and selenium removal in boron-laden soils by four sprinkler irrigated plant species. *J. Environ. Qual.* , 22, 786-792.
- BARR, R., CLARKE, W., 1993. Regulation of lithium and boron levels in normal human blood: Environmental and genetic considerations. *J. Lab. Clin. Med.* 121 , 614-619.
- BAYR S., RANTANEN M., KAPARAJU P. AND RINTALA J. (2012). Mesophilic and thermophilic anaerobic co-digestion of rendering plant and slaughterhouse wastes. *Bioresour Technol*, 104: 28–36.
- BENEFIELD, L. D., RANDALL, C. W., 1980. Biological process design for wastewater treatment. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey.
- BICAK, N., SENKAL, B., 1998. Sorbitol-modified poly(N-glycidyl styrene sulfonamide) for removal of boron. *J. Appl. Polym. Sci.* , 68, 2113-2119.
- BONDARENKO O., JUGANSON K., IVASK A., KASEMETS K., MORTIMER M., KAHRU A. (2013). Toxicity of Ag, CuO and ZnO nanoparticles to selected environmentally relevant test organisms and mammalian cells in vitro: a critical review. *Arch Toxicol*, 87: 1181–1200.
- Borax Consolidated Ltd., 1996. Report on sampling at selected water treatment works to determine the extent of boron removal by conventional water treatment.
- BOYD, C., WALLET, W., 1972. Studies of the biogeochemistry of boron. I. Concentrations in surface waters, rainfall, and aquatic plants. *Am. Midland Nat.* 88(1) , 1-14.
- BRADY, J. E., HUMISTON, G. E., 1978. General Chemistry: Principles and structure. New York: John Wiley and Sons.
- BRINGMANN, G., KUHN, R., 1980. Comparison of the toxicity thresholds of water pollutants to bacteria, algae, and protozoa in the cell multiplication inhibition test. *Water Res.* 14 , 231-241.
- BROWN, W., VAN DER SCHOOT, M., 1980. Patent No. 4225390. Pittsburgh.

- BURCU ÜNAL, VERLIN RYAN PERRY, MILI SHETH, VICENTE GOMEZ-ALVAREZ, KUK-JEONG CHIN VE KLAUS NÜSSLEIN, 2012. Trace Elements Affect Methanogenic Activity and Diversity in Enrichments from Subsurface Coal Bed Produced Water. *Front Microbiol.*; 3: 175.
- BUTTERWICK, L., OUDE, N., 1989. Safety assessment of boron in aquatic and terrestrial environments. *Ecotoxicol. Environ. Safety* 17 , 339-371.
- BUYUKKAMACI, N., FILIBELI, A., 2002. Determination of kinetic constants of an anaerobic hybrid reactor. *Process Biochem.*, 38, 73–79.
- BÜYÜKKAMACI, N., FILIBELI, A., 2000. Determination of kinetic constants of an anaerobic hybrid reactor. *Process Biochemistry*, 38, 73-79.
- C.J. BANKS, Y. ZHANG, Y. JIANG, S. HEAVEN (2012). Trace element requirements for stable food waste digestion at elevated ammonia concentrations. *Bioresour Technol*, 104: 127–135
- CANTILLI, R., 1991. Drinking water health advisory for boron. Report PB92-135458. Washington DC: U.S. EPA.
- CARRIKER, N., BREZONIK, P., 1978. Sources, levels, and reactions of boron in Florida waters. *J. Environ. Qual.* 7(4) , 516-522.
- CHEN J.L.,, ORTIZ R., STEELE T. W.J., STUCKEY D.C. (2014). Toxicants inhibiting anaerobic digestion: A review. *Biotechnology Advances*, 32 (8): 1523-1534
- CHEN, Y., CHENG, J.J., CREAMER, K.S., 2008 Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*, 99 (10), 4044–4064.
- CHOI, W.-W., CHEN, K., 1979. Evaluation of boron removal by adsorption on solids. *Environ. Sci. Technol.* , 13 (2), 189-196.
- CHONG S., T.K. SEN, A. KAYAALP, H.M. ANG (2012). The performance enhancements of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors for domestic sludge treatment – a state-of-the-art review. *Water Res*, 46: 3434–3470
- CHRISTY P. M., L.R. GOPINATH, D. DIVYA (2014). A review on anaerobic decomposition and enhancement of biogas production through enzymes and microorganisms. *Renew Sustain Energy Rev*, 34, pp. 167–173

- COSKUN, T., KABUK, H. A., VARINCA, K.B., DEBIK, E., DURAK, I., KAVURT, C., 2012. Antibiotic Fermentation Broth Treatment by a pilot upflow anaerobic sludge bed reactor and kinetic modeling. *Bioresource Technology*, 121, 31–35.
- COUGHLIN, J., 1998. Sources of human exposure: Overview of water supplies as sources of boron. *Biol. Trace Elem. Res.* 66 , 87-100.
- Council of the European Union., 1998. Council Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption. Council of the European Union.
- DARBOURET, D., KANO, I., 2000. Ultrapure water blank for boron trace analysis. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 15: 1395–1399.
- DAVIDSON, G. R., BASSET, R. L., 1993. Application of boron isotopes for identifying contaminants such as fly ash leachate in groundwater. *Environ. Sci. Technol.* 27(1) , 172–176.
- DAVUTLUOĞLU, O. I., 2012. Tereftalik asidin ve tereftalik asit atıksuyunun yukarı akışlı anaerobik filtre reaktörlerde parçalanabilirliğinin araştırılması, Doktora Tezi, Çukurova Üniv. Fen Bilimleri Ens. , Adana.
- DEAN, J. A., 1987. Lange's handbook of chemistry. New York: McGraw-Hill.
- DEBIK, E., COSKUN, T., 2009. Use of the static granular bed reactor (SGBR) with anaerobic sludge to treat poultry slaughterhouse wastewater and kinetic modeling. *Bioresour. Technol.*, 100, 2777–2782.
- DEMIRER S.U., B. TASKIN, G.N. DEMIRER, M. DURAN (2013). The effect of managing nutrients in the performance of anaerobic digesters of municipal wastewater treatment plants. *Appl Microbiol Biotechnol*, 97: 7899–7907
- DERELI R.K., F.P. VAN DER ZEE, B. HEFFERNAN, A. GRELOT, J.B. VAN LIER (2014). Effect of sludge retention time on the biological performance of anaerobic membrane bioreactors treating corn-to-ethanol thin stillage with high lipid content. *Water Res*, 49: 453–464.
- DRAIZE, J., KELLEY, E., 1959. The urinary excretion of boric acid preparations following oral administration and topical applications to intact and damaged skin of rabbits. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 1 , 267.

- DYER, S. D., CAPRARA, R. J., 1997. A method for evaluating consumer product ingredient contributions to surface and drinking water: Boron as a test case. *Environ. Toxicol.* 16(10) , 2070-2081.
- EDUOK S., B. MARTIN, R. VILLA, A. NOCKER, B. JEFFERSON, F. COULON (2013). Evaluation of engineered nanoparticle toxic effect on wastewater microorganisms: current status and challenges. *Ecotoxicol Environ Saf*, 95:1–9.
- EDWARDS, M., BENJAMIN, M., 1989. Regeneration and reuse of iron hydroxide adsorbents in treatment of metal-bearing wastes. *J. Water Pollut. Control Fed.* 61(4) , 481-490.
- EVANS, C. M., SPARKS, D. L., 1983. On the chemistry and mineralogy of boron in pure and in mixed systems. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 14(9) , 827–846.
- FENG B., Z. FANG, J. HOU, X. MA, Y. HUANG, L. HUANG (2013). Effects of heavy metal wastewater on the anoxic/aerobic-membrane bioreactor bioprocess and membrane fouling. *Bioresour Technol*, 142: 32–38.
- FORBES, R., COOPER, A., MITCHELL, H., 1954. On the occurrence of beryllium, boron, cobalt, and mercury in human tissues. *J. Biol. Chem.* 209 , 857-865.
- FREY, M., OWEN, D., CHOWDHURY, Z., RAUCHER, R., EDWARDS, M., 1998. Cost to utilities of a lower MCL for arsenic. *J. Am. Water Works Assoc.* , 90 (3), 89-102.
- FUJITA, Y., HATA, T., NAKAMARU, M., IYO, T., YOSHINO, T., SHIMAMURA, T., 2005. A study of boron adsorption onto activated sludge. *Bioresour Technol.*, 96 (12), 1350-1356.
- FUKUNAGA, K.-I., MATSUKATA, M., UHEYAMA, K., KIMURA, S., 1997. Reduction of boron concentration in water produced by a reverse osmosis sea water desalination unit. *Membrane*, 22 (4), 211-216.
- GARRETT, D., 1998. *Borates*. Academic Press.
- GIRAULT R., G. BRIDOUX, F. NAULEAU, C. POUILLAIN, J. BUFFET, P. PEU, et al. (2012). Anaerobic co-digestion of waste activated sludge and greasy sludge from flotation process: batch versus CSTR experiments to investigate optimal design. *Bioresour Technol*, 105: 1–8

- GONZALEZ, J. S., RIVERA, A., BORJA, R., SANCHEZ, E., 1998. Influence of organic volumetric loading rate, nutrient balance and alkalinity: COD ratio on the anaerobic sludge granulation of an UASB reactor treating sugar cane molasses. *Int. Biodeterioration & Biodegradation*, 41, 127-131.
- GONZALEZ-ESTRELLA J., D. PUYOL, R. SIERRA-ALVAREZ, J.A. FIELD (2015). Role of biogenic sulfide in attenuating zinc oxide and copper nanoparticle toxicity to acetoclastic methanogenesis. *J Hazard Mater*, 283: 755–763
- GONZALEZ-ESTRELLA J., R. SIERRA-ALVAREZ, J.A. FIELD (2013). Toxicity assessment of inorganic nanoparticles to acetoclastic and hydrogenotrophic methanogenic activity in anaerobic granular sludge. *J Hazard Mater*, 260: 278–285.
- GOODWIN J., WASE D., FORSTER C., 1990. Effects of nutrient limitation on the anaerobic upflow sludge blanket reactor. *Enzyme Microb. Technol.* 12, 877–884
- GRADY, C.P.L., DAIGGER, G. T., LIM., 1999. Anaerobic Digestion. In *Biological wastewater treatment*. 2th. Edt. Chp 11., pp 561- 595. Marcel Dekker, Inc., New York, USA.
- GRINSTEAD, R., WHEATON, R., 1971. Improved resins for the removal of boron from saline water-Exploratory study. Walnut Creek: Dow Chemical Co. for Office of Saline Water.
- GUJER, W., ZEHNDER, A. J. B., 1983. Conversion processes in anaerobic digestion. *Water Science and Technology*, 15, 127- 167.
- GUPTA, I., CHANDRA, H., 1972. Effect of gypsum in reducing boron hazard of saline waters and soils. *Ann. Arid Zone* 11(3/4) , 228-230.
- GUPTA, U. C., MACLEOD, J. A., 1981. Plant and soil boron as influenced by soil pH and calcium sources on podzol soils. *Soil Sci.* 131(1) , 20–25.
- GUPTA, U. C., WU, K., LIANG, S., 2008. Micronutrients in Soils, Crops, and Livestock. *Earth Science Frontiers* , 15 (5), 110-125.
- GUPTA, U., 1967. A simplified method for determining hot-water-soluble boron in podzol soils. *Soil Sci.* 103(6) , 424–428.

- HARCHELROAD, F., PESKIND, R., 1993. Boric acid ingestion during the second trimester pregnancy. *Int. Congr. Clin. Toxicol.*, (s. 105).
- HAVERCROFT, J., WARD, N., 1991. Boron and other elements in relation to rheumatoid arthritis. Zagreb, Croatia.
- Health Canada., 2002. Summary of Guidelines for Canadian Drinking Water Quality. Ottawa: Health Canada.
- HEGSTED, M., KENNAN, M. J., SIVER, F., WOZNIAK, P., 1991. Effect of boron on vitamin D deficient rats. *Biol. Trace Elem. Res.* 28 , 243-255.
- HERNON, B., ZANAPALIDOU, H., PRATO, T., ZHANG, L., 1999, December. Deionization—Removal of weakly ionized species by EDI. *Ultrapure Water* , 45-49.
- HII K., S. BAROUTIAN, R. PARTHASARATHY, D.J. GAPES, N. ESHTIAGHI (2014). A review of wet air oxidation and thermal hydrolysis technologies in sludge treatment. *Bioresour Technol*, 155: 289–299
- HINKS J., S. EDWARDS, P.J. SALLIS, G.S. CALDWELL (2013). The steady state anaerobic digestion of *Laminaria hyperborea*—effect of hydraulic residence on biogas production and bacterial community composition. *Bioresour Technol*, 143: 221–230
- HO D.P., P. JENSEN, D.J. BATSTONE (2014). Effects of temperature and hydraulic retention time on acetotrophic pathways and performance in high-rate sludge digestion. *Environ Sci Technol*, 48: 6468–6476.
- HO D.P., P.D. JENSEN, D.J. BATSTONE (2013). Methanosarcinaceae and acetate-oxidizing pathways dominate in high-rate thermophilic anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Appl Environ Microbiol*, 79: 6491–6500
- HOLLEMAN, A. F., WIBERG, E., 2001. Inorganic chemistry. New York: Academic Press.
- HOWE, P., 1998. A review of boron effects in the environment. *Biol. Trace Elem. Res.* 66 , 153-166.
- HUNT, C., 1994. The biochemical effects of physiologic amounts of dietary boron in animal nutrition models. *Environ. Health Perspect.* 102(suppl. 7) , 35-43.

- IDELOVITCH, E., TERKELTOUB, R., MICHAEL, M., 1980. The role of groundwater recharge in wastewater reuse: Israel's Dan Region project. *J. AWWA* , 72, s. 391–400.
- IONICS, I., 1995. Promotional EDI literature.
- IRAWANA, C., KUOB, Y.L., LIU, J.C., Treatment of boron-containing optoelectronic wastewater by precipitation process, *Desalination*, 280 (1–3), 146–151.
- ISIK, M., SPONZA, D.T., 2005. Substrate removal kinetics in an upflow anaerobic sludge blanket reactor decolorising simulated textile wastewater. *Process Biochem.*, 40, 1189–1198.
- IŞIK, M., SPONZA, D. T., 2005. Substrate removal kinetics in an upflow anaerobic sludge blanket reactor decolorizing simulated textile wastewater. *Process Biochemistry*, 40, 1189-1198.
- JAHIRUDDIN, M., SMART, R., 1998. Factors regulating the distribution of boron in water in the River Dee catchment in north east Scotland. *Sci. Total Environ.* 210/211 , 53–62.
- JANSEN, J., ANDERSEN, J., SCHOU, J., 1984. Boric acid single dose pharmacokinetics after intravenous administration to man. *Arch. Toxicol.* 55 , 64-67.
- JANSEN, J., SCHOU, J., 1984. Gastro-intestinal absorption and in vitro release of boric acid from water-emulsifying ointments. *Food Chem. Toxicity* 22(1) , 49-53.
- JENSEN P.D., S. ASTALS, Y. LU, M. DEVADAS, D.J. BATSTONE (2014). Anaerobic codigestion of sewage sludge and glycerol, focusing on process kinetics, microbial dynamics and sludge dewaterability. *Water Res*, 67: 355–366
- JIN R.-C., G.-F. YANG, J.-J. YU, P. ZHENG (2012). The inhibition of the anammox process: a review. *Chem Eng J*, 197: 67–79.
- KALAFATOĞLU, I., ÖRS, S., 2000. 21. Yüzyılda Bor Teknolojileri Ve Uygulamaları. Gebze: TÜBİTAK-Marmara Araştırma Merkezi.

- KALAT, D., 2011. Bitkisel yağ sanayi atıksularının arıtımında oluşan koagülasyon çamurlarının anaerobik parçalanması ve demir kazanımı. Doktora Tezi, Çukurova Üniv. Fen Bilimleri Ens. , Adana.
- KAPDAN, I.K., 2005. Kinetic analysis of dyestuff and COD removal from synthetic wastewater in an anaerobic packed column reactor. *Process Biochem.*, 40, 2545–2550.
- KAPDAN, I.K., ERTEN, B., 2007. Anaerobic treatment of saline wastewater by *Halanaerobium lacusrosei*. *Process Biochem.*, 42, 449–453.
- KEREN, R., Bingham, F., 1985. Boron in water, soils, and plants. *Adv. Soil Sci.* 1 , 229-276.
- KIM W., K. CHO, S. LEE, S. HWANG (2013). Comparison of methanogenic community structure and anaerobic process performance treating swine wastewater between pilot and optimized lab scale bioreactors. *Bioresour Technol*, 145: 48–56
- KITANO, Y., OKUMARA, M., IDOGAKI, M., 1978. Coprecipitation of borate-boron with calcium carbonate. *Geochem. J.* , 12, s. 183–189.
- KUSCU, O.S., SPONZA, D.T., 2009. Kinetics of para-nitrophenol and chemical oxygen demand removal from synthetic wastewater in an anaerobic migrating blanket reactor. *J. Hazard. Mater.*, 161, 1787–1799.
- LAPP, T. W., COOPER, G., 1976. Chemical technology and economics in environmental perspectives: Task II—Removal of boron from wastewater. Kansas City: EPA Office of Toxic Substances.
- LENGELER L., DREWS G., SCHLEGEL H., 1999. *Biology of the Prokaryotes*. Stuttgart: Blackwell Science.
- LETTINGA, G., 1995. Anaerobic digestion and wastewater treatment systems. *Antonie Leeuwenhoek* 67, 3-28.
- LETTINGA, G., van VELSEN, A. F. M., HOBMA, S. W., 1980. Use of upflow sludge blanket (UASB) reactor concept for biological wastewater treatment, especially, for anaerobic treatment. *Biotechnology and Bioengineering*, 22, 699- 734.

- LEVÉN L., K. NYBERG, A. SCHNÜRER (2012). Conversion of phenols during anaerobic digestion of organic solid waste — a review of important microorganisms and impact of temperature. *J Environ Manage*, 95 : S99–S103.
- LIN JY, YU-JEN SHIH, PO-YEN CHEN, YAO-HUI HUANG (2016). Precipitation recovery of boron from aqueous solution by chemical oxo-precipitation at room temperature. *Applied Energy*, 164: 1052-1058
- LO H.M., H.Y. CHIU, S.W. LO, F.C. LO (2012). Effects of different SRT on anaerobic digestion of MSW dosed with various MSWI ashes. *Bioresour Technol*, 125: 233–238
- LOU, J., FOUTCH, G., NA, J., 1999. The sorption capacity of boron on anionic-exchange resin. *Separat. Sci. Technol.* , 34 (15), 2923-2941.
- LÜ F., T. LI, T. WANG, L. SHAO, P. HE (2014). Improvement of sludge digestate biodegradability by thermophilic bioaugmentation. *Appl Microbiol Biotechnol*, 98: 969–977
- LYDAY, P. A., 2000. Boron. U.S. Geological Survey .
- MAEDA, H., EGAWA, H., JYO, A., 1995. Preparation of chelating resins selective to boric acid by functionalization of macroporous poly(glycidyl methacrylate) with 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol. *Separat. Sci. Technol.* , 30 (18), 3545–3554.
- MAGARA, Y., AIZAWA, T., KUNIKANE, S., ITOH, M., KOHKI, M., KAWASAKI, M., ark., 1996. The behavior of inorganic constituents and disinfection byproducts in reverse osmosis water desalination process. *Water Sci. Technol.* , 34 (9), 141-148.
- MAGARA, Y., TABATA, A., KOHKI, M., KAWASAKI, M., HIROSE, M., 1998. Development of boron reduction system for sea water desalination. *Desalination* , 118, 25-34.
- MALHOTRA, S., CHAN, O., CHU, T., FUCHSO, A., 1996. Correlation of boron breakthrough versus resistivity and dissolved silica in RO/DI system. *Ultrapure Water* , 22-24.

- MATA-ALVAREZ J., J. DOSTA, M.S. ROMERO-GÚIZA, X. FONOLL, M. PECES, S. ASTALS (2014). A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013. *Renew Sustain Energy Rev*, 36: 412–427.
- McCARTY, P. L., 1964. Anaerobic waste treatment fundamentals: par 1, 2, 3 and 4. *Public Works* 95 (Part1 September, 107-112; Part 2 123- 126; Part 3 November, 91-94; Part 4 December, 95-99).
- McCARTY, P.L., McKINNEY, R.E., 1961. Salt toxicity in anaerobic digestion. *J. Water Pollution Control Federation* 33, 399-415.
- MCNEILL, L., EDWARDS, M., 1997. Predicting as removal during metal hydroxide precipitation. *J. Am. Water Works Assoc.* 89(1) , 75-86.
- MEACHAM, S., HUNT, C., 1998. Dietary boron intakes of selected populations in the United States. *Biol. Trace Elem. Res.* 66 , 65-78.
- MELNIK, L., VYSOTSKAJA, O., KORNILOVICH, B., 1999. Boron behavior during desalination of sea and underground water by electro dialysis. *Desalination* , 124, 125-130.
- MINEGICHI, S., KATAGIRI, K., 1997. Patent No. #9-220564. Japanese patent.
- MIYAZAKI, A., BANSHO, K., 1986. Determination of trace boron in natural waters by inductively coupled plasma emission spectrometry combined with solvent extraction. *Anal. Sci.* 2 , 451–455.
- MOORE, J., 1997. An assessment of boric acid and borax using the IEHR evaluative process for assessing human developmental and reproductive toxicity of agent. *Reproduct. Toxicol.* 11(1) , 123-160.
- MURRAY, F., 1995. A human health risk assessment of boron (boric acid and borax) in drinking water. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 22 , 221-230.
- NABLE, R., BANUELOS, G., 1997. Boron toxicity. *Plant Soil* 198 , 181-198.
- NEWNHAM, R., 1994. The role of boron in human nutrition. *J. Appl. Nutr.* 46(3) , 81-85.

- NICOLAI, M., ROSIN, C., MORLOT, M., HARTEMANN, P., NICOLAS-SIMONNOT, M.-O., CASTEL, C., ark., 1996. State of knowledge on boron removal from water. *Tech. Sci.Methodes: Genie Urabain–Genie Rural* , 10, s. 686–689.
- NIELSEN, F., 1994. Biochemical and physiologic consequences of boron deprivation in humans. *Environ. Health Perspect.* 7(suppl. 7) , 59-63.
- NIELSEN, F., 1997. Boron in human and animal nutrition. *Plant and soil*, 193 , 199-208.
- OKAY, O., GUCLU, H., SONER, E., BALKAS, T., 1985. Boron pollution in the Simav River, Turkey and various methods of boron removal. *Water Res.* , 19 (7), 857-862.
- OOI, K., KATOH, H., SONODA, A., HIROTSU, T., 1996. Screening of adsorbents for boron in brine. *J. Ion Exchange* , 7 (3), 166-172.
- PARKS, J., EDWARDS, M., 2005. Boron in the environment. *Critical Reviews in Env. Sci. and Tech.* , 81-114.
- PAVLOSTATHIS, S. G., GIRALDO-GOMES, 1991. Kinetics of an anaerobic treatment. *Water Science and Technology*, 24, 35-60.
- PENLAND, J., EBERHARDT, M., 1993. Effects of dietary boron and magnesium on brain function of mature male and female Long-Evans rats. *J. Trace Elem. Exp. Med.*6 , 53-64.
- PETERSON, L., NEWMAN, C., 1976. Influence of soil pH on the availability of added boron. *Soil Sci. Society Am. J.* 40 , 280–282.
- PILIPENKO, A., GREBENYUK, V., MELNIK, L., 1990. Extraction of boron compounds from natural water and industrial effluents. *Khim. Tekhnol. Vody* 12(3) , 195-210.
- POWER, P. P., WOODS, W. G., 1997. The chemistry of boron and its speciation in plants. *Plant Soil* (193) , 1-13.
- PRATS, D., CHILLON-ARIAS, M.F., RODRIGUEZ-PASTOR, M., 2000. Analysis of the influence of pH and pressure on the elimination of boron in reverse osmosis. *Desalination* , 128, 269-273.

- PUYOL D., J.L. SANZ, J.J. RODRIGUEZ, A.F. MOHEDANO (2012). Inhibition of methanogenesis by chlorophenols: a kinetic approach. *New Biotechnol*, 30: 51–61.
- RAINEY, C., NYQUIST, L., 1999. Daily boron intake from the American diet. *J. Am. Dietetic Assoc.* 99(3) , 335-340.
- RAJA PRIYA, K., SANDHYA, S., SWAMINATHAN, K., 2009. Kinetic analysis of treatment of formaldehyde containing wastewater in UAFB reactor. *Chem. Eng. J.*, 148, 212–216.
- RECEPOGLU, O., BEKER, U., 1991. A preliminary study on boron removal from Kizildere/Turkey geothermal waste water. *Geothermics* 20(1/2) , 83-89.
- RISTIC, M., RAJAKOVIC, L.V., 1996. Boron removal by anion exchangers impregnated with citric and tartaric acids. *Separat. Sci. Technol.* , 31 (20), 2805–2814.
- ROBERTS, R., 1971. Deboronation process by ion exchange. *Ind. Eng. Chem. Product Res. Dev.* , 10 (3), 356-357.
- ROBINSON, B., GREEN, S., MILLS, T., CLOTHIER, B., VELDE, M., LAPLANE, R., 2003. Phytoremediation: Using plants as biopumps to improve degraded environment. *Austr. J. Soil Res.*, 41), 599-611.
- ROMERO-GÜIZA M.S., J. VILA, J. MATA-ALVAREZ, J.M. CHIMENOS, S. ASTALS (2016). The role of additives on anaerobic digestion: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58: 1486-1499
- ROMERO-GÜIZA M.S., S. ASTALS, J.M. CHIMENOS, M. MARTÍNEZ, J. MATA-ALVAREZ (2014). Improving anaerobic digestion of pig manure by adding in the same reactor a stabilizing agent formulated with low-grade magnesium oxide. *Biomass Bioenergy*, 67: 243–251
- Roskill Information Services, Ltd., 1999. *The Economics of Boron*.
- S.M. STRONACH, T. RUDD, J.N. LESTER, 1986., *Anaerobic Digestion Processes in Industrial Wastewater Treatment*. Biotechnology Monographs, Springer-Verlag, Berlin, Germany 2.
- SAH, R. N., BROWN, P. H., 1997. Boron Determination - A review of analytical methods. *Microchemical Journal* (56), 285-304.

- SAHIN, S., 1996. Mathematical model of boron adsorption by ion exchange. *ACH Models Chem.* , 133 (1-2), 143-150.
- SANDHYA, S., SWAMINATHAN, K., 2006. Kinetic analysis of treatment of textile wastewater in hybrid column upflow anaerobic fixed bed reactor. *Chem. Eng. J.*, 122, 87–92.
- SAYLI, B., TÜCCAR, E., ELHAN, A., 1998. An assessment of fertility in boron - exposed Turkish subpopulations. *Reproductive Toxicology* 12 , 297-304.
- SCHERER P., L. NEUMANN (2013). “Methano-compost”, a booster and restoring agent for thermophilic anaerobic digestion of energy crops. *Biomass Bioenergy*, 56: 471–478
- SCHMIDT T., J. PRÖTER, F. SCHOLWIN, M. NELLES (2013). Anaerobic digestion of grain stillage at high organic loading rates in three different reactor systems. *Biomass Bioenergy*, 55: 285–290
- SCHMIDT T., M. NELLES, F. SCHOLWIN, J. PRÖTER (2014). Trace element supplementation in the biogas production from wheat stillage – optimization of metal dosing. *Bioresour Technol*, 168: 80–85 .
- SENTURK, E., INCE, M., ONKAL ENGIN, G., 2010. Kinetic evaluation and performance of a mesophilic anaerobic contact reactor treating medium-strength foodprocessing wastewater. *Bioresour. Technol.*, 101, 3970–3977.
- SHAH, S., VOHORA, S., 1990. Boron enhances anti-arthritic effects of garlic oil. *Fitoterapia* 61 , 121-126.
- SHANINA, T. M., GELMAN, N. E., MIKHAILOVSKAYA, V. S., 1967. Quantitative analysis of heterorganic compounds: Spectrophotometric microdetermination of boron. *J. Anal. Chem.* 22 , 363–367.
- SHIBLI, A., SREBNIK, M., 2005. Environmental Aspects of Boron. A. A. Hijazi içinde, *Contemporary aspects of boron: chemistry and biological applications* (s. 551-598. Elsevier.
- SILVA S.A., A.J. CAVALEIRO, M.A. PEREIRA, A.J.M. STAMS, M.M. ALVES, D.Z. SOUSA (2014). Long-term acclimation of anaerobic sludges for high-rate methanogenesis from LCFA. *Biomass Bioenergy*, 67: 297–303

- SILVESTRE G., J. ILLA, B. FERNÁNDEZ, A. BONMATÍ (2014). Thermophilic anaerobic co-digestion of sewage sludge with grease waste: effect of long chain fatty acids in the methane yield and its dewatering properties. *Appl Energy*, 117: 87–94.
- SIMONNOT, M.-O., CASTEL, C., NICOLAÏ, M., ROSIN, C., SARDIN, M., JAUFFRE, H., 2000. Boron removal from drinking water with a boron selective resin: Is the treatment really selective? *Water Res.* , 34 (1), 109-116.
- SMITH, B., TODD, P., BOWMAN, C., 1995. Boron removal by polymer-assisted ultrafiltration. *Separat. Sci. Technol.* , 30 (20), 3849–3859.
- SONG, D., HUANG, L., 1987. The design of a 200 m³/d deboronation system and its field trials on Xisha Islands. *Water Treatment* , 2, 141-147.
- SOTO, M., MENDEZ, R., LEMA, J.M., 1993a. Methanogenic and nonmethanogenic activity tests: theoretical basis and experimental setup. *Water Res.* 27, 1361–1376.
- SPEECE, R. E., 1996. Anaerobic biotechnology for industrial wastewater. Archea Press, Tennessee, USA
- STASINAKIS A.S. (2012). Review on the fate of emerging contaminants during sludge anaerobic digestion. *Bioresour Technol*, 121: 432–440.
- STOVER, E., KINCANNON, D. F., 1982. Design Methodology for Fixed Film Reactor- RBC's and Biological Towers. *Civil Engineering for Practicing and Design Engineers*. Vol.2, pp 107-1024.
- STUCKEY D.C. (2012). Recent developments in anaerobic membrane reactors. *Bioresour Technol*, 122: 137–148.
- SU KIRLILIĞI KONTROLÜ YÖNETMELİĞİ, 2004. Yayımlandığı Resmi Gazete: Tarih 31 Aralık Cuma 2004 Sayı :25687.
- TAKASHIMA M., SPEECE R. E., PARKIN G. F., 1990. Mineral requirements for methane fermentation. *Crit. Rev. Environ. Control* 19, 465–479
- TRAVERS, R., RENNIE, G., NEWNHAM, R., 1990. Boron and arthritis: The results of a double-blind pilot study. *J. Nutr. Med.* 1 , 127-132.
- TÜRK STANDARTLARI ENSTİTÜSÜ, 2005. TS-266:2005 Sular - İnsanî tüketim amaçlı sular. Ankara: TSE.

- US EPA., 2003. Drinking water contaminant candidate list.
- VAN DER MEER, R.R., HEERTJES, P.M., 1983. Mathematical description of anaerobic treatment of wastewater in up-flow reactors. *Biotechnol. Bioeng.* 25 (11), 2531–2556.
- VENGOSH, A., HEUMANN, K. G., 1994. Boron isotope application for tracing sources of contamination in groundwater. *Environ. Sci. Technol.* 28(11) , 1968–1974.
- VERSAR INC., 1975. Preliminary investigation of effects on the environment of boron, indium, nickel, selenium, tin, vanadium and their compounds—Vol. I: Boron. Springfield: US EPA.
- VINTILOIU A., M. BOXRIKER, A. LEMMER, H. OECHSNER, T. JUNGBLUTH, E. MATHIES, et al. (2013). Effect of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) on the bioavailability of trace elements during anaerobic digestion. *Chem Eng J*, 223: 436–441.
- WAGGOT, A., 1969. An investigation of the potential problem of increasing boron concentrations in rivers and water courses. *Water Res.* 3 , 749-765.
- WANG, S., CHANDRASEKHARA RAO, N., QIU, R., MOLETTA, R., 2009. Performance and kinetic evaluation of anaerobic moving bed biofilm reactor for treating milk permeate from dairy industry. *Bioresour. Technol.*, 100, 5641–5647.
- WEIR, R. J., FISHER, R. S., 1972. Toxicologic studies on borax and boric acid. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 23 , 351–364.
- WELLS, N., WHITTON, J., 1977. A pedochemical survey. *N. Z. J. Sci.* 20(3) , 317-332.
- WESTER R.C., HUI X., HARTWAY T., MAIBACH H.I., BELL K., SCHELL M.J., NORTHINGTON D.J., STRONG P., CULVER B.D., 1998. In vivo percutaneous absorption of boric acid, borax, and disodium octaborate tetrahydrate in humans compared to in vitro absorption in human skin from infinite and finite doses. *Toxicol. Sci.*, 45(1), 42-51.
- WONG, J., 1984. Boron control in power plant reclaimed water for potable use. *Environ. Prog.* 3 (1) , 5–11.

- WOOD, J., NICHOLSON, K., 1995. Boron determination in water by ion-selective electrode. *Environ. Int.* 21(2) , 237–243.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION., 1998. Boron. Environmental health criteria, 204. Geneva: World Health Organization.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION., 2003. Guidelines for drinking-water quality. Geneva: WHO.
- WU F.C., Y.S. MU, H. CHANG, X.L. ZHAO, J.P. GIESY, K.B. WU (2013). Predicting water quality criteria for protecting aquatic life from physicochemical properties of metals or metalloids. *Environ Sci Technol*, 47: 446–453.
- YANG Y., C. ZHANG, Z. HU (2013). Impact of metallic and metal oxide nanoparticles on wastewater treatment and anaerobic digestion. *Environ Sci Process Impacts*, 15: 39–48.
- YANG Y., J. QUENSEN, J. MATHIEU, Q. WANG, J. WANG, M. LI, et al. (2014). Pyrosequencing reveals higher impact of silver nanoparticles than Ag + on the microbial community structure of activated sludge. *Water Res*, 48: 317–325.
- YENİGÜN O., B. DEMİREL (2013). Ammonia inhibition in anaerobic digestion: a review. *Process Biochem*, 48: 901–911
- YILMAZ T., YUCEER A., BASIBUYUK M., 2008. A comparison of the performance of mesofilik and termophilic anaerobic filters treating papermill wastewater. *Bioresource Technology*, 99, 156-153.
- YILMAZ, T., 2004. Yukarı akışlı anaerobik çamur örtü ve anaerobik filtre reaktörlerinde siyanür giderimi. Doktora Tezi, Çukurova Üniv. Fen Bilimleri Ens. , Adana.
- YU, H., WILSON, F., TAY J. H., 1998. Kinetic analysis of an anaerobic filter treating soybean wastewater. *Water Resource*. Vol.32, No.11, pp.3341-3352.
- ZHANG L., W. OUYANG, A. LIA (2012). Essential role of trace elements in continuous anaerobic digestion of food waste. *Procedia Environ Sci*, 16: 102–111.

- ZHOU S., J. XU, G. YANG, L. ZHUANG (2014). Methanogenesis affected by the co-occurrence of iron(III) oxides and humic substances. *FEMS Microbiol Ecol*, 88: 107–120
- ZONTA Ž., M.M. ALVES, X. FLOTATS, J. PALATSI (2013). Modelling inhibitory effects of long chain fatty acids in the anaerobic digestion process. *Water Res*, 47: 1369–1380.



ÖZGEÇMİŞ

27.02.1977 yılında İskenderun/Hatay'da doğan M. Yavuz SUCU, Adana Fen Lisesi'nden sonra Orta Doğu Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden 2001 yılında mezun oldu. Bir yıllık özel sektör tecrübesinin ardından, 2002 yılında Çukurova Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı. 2004 yılında yüksek lisans derecesini aldı. 2009 yılında enerji sektöründe çalışmaya başladı. Evli ve iki çocuk babasıdır.

