

T.C  
FIRAT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YUKARI AKIŞLI HAVASIZ ÇAMUR YATAKLI REAKTÖRDE  
AĞIR METAL VE TUZLULUĞUN ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Sibel ASLAN

**Tez Yöneticisi**

Prof. Dr. Nusret ŞEKERDAĞ

**DOKTORA TEZİ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

ELAZIĞ, 2009

T.C.  
FIRAT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YUKARI AKIŞLI HAVASIZ ÇAMUR YATAKLI REAKTÖRDE  
AĞIR METAL VE TUZLULUĞUN ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Sibel ASLAN

**Doktora Tezi**  
**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

Bu tez, ...../...../2009 tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği /oyçokluğu ile başarılı / başarısız olarak değerlendirilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Nusret ŞEKERDAĞ

Üye :

Üye :

Üye :

Üye :

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ...../...../2009 tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

## TEŞEKKÜR

Bu tezin planlanmasında, yürütülmesinde ve çalışmalarım süresince destek ve ilgisini esirgemeyen bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam Prof. Dr. Nusret ŞEKERDAĞ'a sonsuz saygı ve Őükranlarımı sunarım. Tez çalışmasına sağladığı maddi destekten dolayı Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim.

Ayrıca, çalışmam sırasında her türlü desteklerini benden esirgemeyen aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Sibel ASLAN

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	II
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	III
<b>ŞEKİLLER LİSTESİ</b> .....	V
<b>TABLolar LİSTESİ</b> .....	VII
<b>KISALTMALAR LİSTESİ</b> .....	XI
<b>ÖZET</b> .....	XII
<b>ABSTRACT</b> .....	XIV
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
1.1. Genel Bilgiler .....	1
1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı .....	3
<b>2. ANAEROBİK ARITIM</b> .....	4
2.1. Anaerobik Arıtımın Esasları .....	5
2.1.1. Hidroliz .....	5
2.1.2. Asit Üretimi .....	6
2.1.3. Asetik Asit Üretimi .....	6
2.1.4. Metan Üretimi .....	6
2.2. Anaerobik Arıtımın Mikrobiyolojisi .....	7
2.3. Yukarı Akışlı Anaerobik Çamur Yataklı Reaktör .....	9
2.3.1. Proses Tanımlaması .....	10
2.3.2. Granülasyon .....	11
2.3.3. Tasarım Esasları.....	13
2.4. Anaerobik Arıtımın Performansını Etkileyen Faktörler .....	14
2.4.1. Sıcaklık.....	14
2.4.2. pH.....	14
2.4.3. Engelleyici ve Toksik Maddeler.....	15
2.4.3.1. Hafif Metal Katyonları.....	15
2.4.3.2. Amonyak.....	17
2.4.3.3. Sülfür.....	18
2.4.3.4. İz Elementler ve Ağır Metaller .....	20
2.4.3.5. Uçucu Asitler .....	20
2.4.3.6. Organik Bileşenler .....	20

<b>3. AĞIR METALLER VE TUZLULUK</b> .....	21
3.1. Ağır Metaller.....	21
3.1.1. Ağır Metallerin Kaynakları .....	22
3.1.2. Ağır Metallerin Ekosistemdeki Etkileri .....	24
3.1.3. Ağır Metallerin Biyolojik Arıtım Üzerindeki Etkileri .....	24
3.1.4. Çalışmada İncelenen Ağır Metaller.....	33
3.1.4.1. Bakır.....	33
3.1.4.2. Krom .....	35
3.1.4.3. Çinko.....	37
3.2. Tuzluluk .....	38
3.2.1. Tuzlu Atıksuların Kaynakları.....	38
3.2.2. Tuzlu Atıksuların Biyolojik Arıtım Üzerindeki Etkileri .....	40
<b>4. MATERYAL VE METOT</b> .....	47
4.1. Deneysel Düzenek .....	47
4.2. Çalışma Koşulları.....	47
4.3. Aşı Çamuru .....	48
4.4. Sentetik Atıksu.....	48
4.5. Analitik Yöntemler .....	51
<b>5. BULGULAR VE TARTIŞMA</b> .....	52
5.1. Alıştırma Devresi ve İşletmeye Alma Devresi.....	52
5.2. Ağır Metallerin Etkisi İle İlgili Çalışmalar .....	52
5.2.1. Bakır İçeren Atıksuyla Yapılan Çalışmalar.....	52
5.2.2. Krom İçeren Atıksuyla Yapılan Çalışmalar .....	79
5.2.3. Çinko İçeren Atıksuyla Yapılan Çalışmalar.....	88
5.3. Tuzlulukla İlgili Çalışmalar .....	97
5.4. Ağır Metal Karışımı + Tuzlulukla İlgili Çalışmalar .....	106
5.5. Ağır Metal + Tuzlulukla İlgili Çalışmalar .....	116
<b>6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA</b> .....	128
<b>KAYNAKLAR</b> .....	130
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	150

## ŞEKİLLER LİSTESİ

### Sayfa No

Şekil 2.1.	Anaerobik Arıtımın Basamakları .....	5
Şekil 2.2.	Yukarı Akışlı Anaerobik Çamur Yataklı Reaktör .....	11
Şekil 3.1.	Çevreye Ağır Metallerin Giriş Yolları .....	21
Şekil 4.1.	Çalışmada Kullanılan Deneysel Düzeneğin Şematik Görünümü .....	49
Şekil 4.2.	Çalışmada Kullanılan Deneysel Düzenek .....	50
Şekil 5.1.	25, 100, 250 mg/L Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarında KOİ Giderme Verimleri .....	54
Şekil 5.2.	25, 100, 250 mg/L Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarında Toplam Gaz Üretimi, Metan Üretimi ve Dönüşüm Oranları a:R1, b:R2, c: R3, d:R4 .....	55
Şekil 5.3.	25, 100, 250 mg/L Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarında TKN Giderme Verimleri .....	56
Şekil 5.4.	25, 100, 250 mg/L Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarında TP Giderme Verimleri .....	57
Şekil 5.5.	25, 100, 250 mg/L Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarında TKM Giderme Verimleri .....	58
Şekil 5.6.	25, 100, 250 mg/L Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarında Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Giderme Verimleri .....	61
Şekil 5.7.	300, 375, 450 mg/L Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarında KOİ Giderme Verimleri .....	63
Şekil 5.8.	300, 375, 450 mg/L Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarında Toplam Gaz Üretimi, Metan Üretimi ve Dönüşüm Oranları a:R1, b:R2, c: R3, d:R4 .....	64
Şekil 5.9.	300, 375, 450 mg/L Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarında TKN Giderme Verimleri .....	65
Şekil 5.10.	300, 375, 450 mg/L Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarında TP Giderme Verimleri .....	66
Şekil 5.11.	300, 375, 450 mg/L Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarında TKM Giderme Verimleri .....	67
Şekil 5.12.	300, 375, 450 mg/L Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarında Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Giderme Verimleri .....	70
Şekil 5.13.	500, 750, 1000 mg/L Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarında KOİ Giderme Verimleri .....	72
Şekil 5.14.	500, 750, 1000 mg/L Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarında Toplam Gaz Üretimi, Metan Üretimi ve Dönüşüm Oranları a:R1, b:R2, c: R3, d:R4 .....	73
Şekil 5.15.	500, 750, 1000 mg/L Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarında TKN Giderme Verimleri .....	74
Şekil 5.16.	500, 750, 1000 mg/L Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarında TP Giderme Verimleri .....	75
Şekil 5.17.	500, 750, 1000 mg/L Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarında TKM Giderme Verimleri .....	76
Şekil 5.18.	500, 750, 1000 mg/L Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarında Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Giderme Verimleri .....	78
Şekil 5.19.	100, 250, 500 mg/L Krom (Cr <sup>+6</sup> ) Konsantrasyonlarında KOİ Giderme Verimleri .....	80
Şekil 5.20.	100, 250, 500 mg/L Krom (Cr <sup>+6</sup> ) Konsantrasyonlarında Toplam Gaz Üretimi, Metan Üretimi ve Dönüşüm Oranları a:R1, b:R2, c: R3, d:R4 .....	81
Şekil 5.21.	100, 250, 500 mg/L Krom (Cr <sup>+6</sup> ) Konsantrasyonlarında TKN Giderme Verimleri .....	82
Şekil 5.22.	100, 250, 500 mg/L Krom (Cr <sup>+6</sup> ) Konsantrasyonlarında TP Giderme Verimleri .....	83
Şekil 5.23.	100, 250, 500 mg/L Krom (Cr <sup>+6</sup> ) Konsantrasyonlarında TKM Giderme Verimleri .....	84
Şekil 5.24.	100, 250, 500 mg/L Krom (Cr <sup>+6</sup> ) Konsantrasyonlarında Krom Giderme Verimleri .....	87
Şekil 5.25.	100, 250, 500 mg/L Çinko (Zn <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarında KOİ Giderme Verimleri .....	89
Şekil 5.26.	100, 250, 500 mg/L Çinko (Zn <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarında Toplam Gaz Üretimi, Metan Üretimi ve Dönüşüm Oranları a:R1, b:R2, c: R3, d:R4 .....	90
Şekil 5.27.	100, 250, 500 mg/L Çinko (Zn <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarında TKN Giderme Verimleri .....	91
Şekil 5.28.	100, 250, 500 mg/L Çinko (Zn <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarında TP Giderme Verimleri .....	92

Şekil 5.29.	100, 250, 500 mg/L Çinko ( $Zn^{+2}$ ) Konsantrasyonlarında TKM Giderme Verimleri .....	93
Şekil 5.30.	100, 250, 500 mg/L Çinko ( $Zn^{+2}$ ) Konsantrasyonlarında Çinko ( $Zn^{+2}$ ) Giderme Verimleri .....	96
Şekil 5.31.	10, 25, 50 g/L Tuz (NaCl) Konsantrasyonlarında KOİ Giderme Verimleri .....	98
Şekil 5.32.	10, 25, 50 g/L Tuz (NaCl) Konsantrasyonlarında Toplam Gaz Üretimi, Metan Üretimi ve Dönüşüm Oranları a:R1, b:R2, c: R3, d:R4 .....	99
Şekil 5.33.	10, 25, 50 g/L Tuz (NaCl) Konsantrasyonlarında TKN giderme Verimleri .....	100
Şekil 5.34.	10, 25, 50 g/L Tuz (NaCl) Konsantrasyonlarında TP Giderme Verimleri .....	101
Şekil 5.35.	10, 25, 50 g/L Tuz (NaCl) Konsantrasyonlarında TKM Giderme Verimleri .....	102
Şekil 5.36.	250 mg/L $Cu^{+2}$ , 250 mg/L $Zn^{+2}$ , 100 mg/L $Cr^{+6}$ ve 10 g/L NaCl Konsantrasyonlarında KOİ Giderme Verimleri .....	107
Şekil 5.37.	250 mg/L $Cu^{+2}$ , 250 mg/L $Zn^{+2}$ , 100 mg/L $Cr^{+6}$ ve 10 g/L NaCl Konsantrasyonlarında Toplam Gaz Üretimi, Metan Üretimi ve Dönüşüm Oranları a:R1, b:R2, c: R3, d:R4 .....	108
Şekil 5.38.	250 mg/L $Cu^{+2}$ , 250 mg/L $Zn^{+2}$ , 100 mg/L $Cr^{+6}$ ve 10 g/L NaCl Konsantrasyonlarında TKN Giderme Verimleri .....	109
Şekil 5.39.	250 mg/L $Cu^{+2}$ , 250 mg/L $Zn^{+2}$ , 100 mg/L $Cr^{+6}$ ve 10 g/L NaCl Konsantrasyonlarında TP Giderme Verimleri .....	110
Şekil 5.40.	250 mg/L $Cu^{+2}$ , 250 mg/L $Zn^{+2}$ , 100 mg/L $Cr^{+6}$ ve 10 g/L NaCl Konsantrasyonlarında TKM Giderme Verimleri .....	111
Şekil 5.41.	250 mg/L $Cu^{+2}$ , 250 mg/L $Zn^{+2}$ , 100 mg/L $Cr^{+6}$ ve 10 g/L NaCl Konsantrasyonlarında Ağır Metal Giderme Verimleri .....	114
Şekil 5.42.	(100 mg/L $Cr^{+6}$ + 10 g/L NaCl), (250 mg/L $Cu^{+2}$ + 10 g/L NaCl), (250 mg/L $Zn^{+2}$ + 10 g/L NaCl) Konsantrasyonlarında KOİ Giderme Verimleri .....	117
Şekil 5.43.	(100 mg/L $Cr^{+6}$ + 10 g/L NaCl), (250 mg/L $Cu^{+2}$ + 10 g/L NaCl), (250 mg/L $Zn^{+2}$ + 10 g/L NaCl) Konsantrasyonlarında Toplam Gaz Üretimi, Metan Üretimi ve Dönüşüm Oranları a:R1, b:R2, c: R3, d:R4 .....	118
Şekil 5.44.	(100 mg/L $Cr^{+6}$ + 10 g/L NaCl), (250 mg/L $Cu^{+2}$ + 10 g/L NaCl), (250 mg/L $Zn^{+2}$ + 10 g/L NaCl) Konsantrasyonlarında TKN Giderme Verimleri .....	119
Şekil 5.45.	(100 mg/L $Cr^{+6}$ + 10 g/L NaCl), (250 mg/L $Cu^{+2}$ + 10 g/L NaCl), (250 mg/L $Zn^{+2}$ + 10 g/L NaCl) Konsantrasyonlarında TP Giderme Verimleri .....	120
Şekil 5.46.	(100 mg/L $Cr^{+6}$ + 10 g/L NaCl), (250 mg/L $Cu^{+2}$ + 10 g/L NaCl), (250 mg/L $Zn^{+2}$ + 10 g/L NaCl) Konsantrasyonlarında TKM Giderme Verimleri .....	121
Şekil 5.47.	(100 mg/L $Cr^{+6}$ + 10 g/L NaCl), (250 mg/L $Cu^{+2}$ + 10 g/L NaCl), (250 mg/L $Zn^{+2}$ + 10 g/L NaCl) Konsantrasyonlarında Ağır Metal Giderme Verimleri.....	124

## TABLolar LİSTESİ

### Sayfa No

Tablo 2.1.	Anaerobik Atıksu Arıtımının Avantajları .....	4
Tablo 2.2.	Anaerobik Atıksu Arıtımının Dezavantajları .....	4
Tablo 2.3.	Tipik Yüksek Hızlı Anaerobik Proses Performansı.....	10
Tablo 2.4.	Anaerobik Arıtım Üzerinde Amonyak Azotunun Etkisi .....	18
Tablo 3.1.	Temel Endüstrilerde Bulunan Ağır Metaller .....	23
Tablo 3.2.	Enzimleri Aktive Eden Metal Kofaktörler .....	25
Tablo 3.3.	Çözeltide Ağır Metallerin Toksisitesini Etkileyen Faktörler.....	26
Tablo 4.1.	Aşı Çamurunun Özellikleri .....	48
Tablo 4.2.	Sentetik Atıksuyun Bileşimi.....	48
Tablo 4.3.	Sentetik Atıksuyun Özellikleri .....	51
Tablo 5.1.	25, 100, 250 mg/L Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış KOİ Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri .....	53
Tablo 5.2.	25, 100, 250 mg/L Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış TKN Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri .....	56
Tablo 5.3.	25, 100, 250 mg/L Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış TP Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri .....	57
Tablo 5.4.	25, 100, 250 mg/L Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış TKM Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri.....	58
Tablo 5.5.	25, 100, 250 mg/L Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış UKM Konsantrasyonları .....	59
Tablo 5.6.	25, 100, 250 mg/L Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış AKM Konsantrasyonları .....	59
Tablo 5.7.	25, 100, 250 mg/L Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış Alkalinite ve TUA Konsantrasyonları .....	60
Tablo 5.8.	25, 100, 250 mg/L Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış Sülfat Konsantrasyonları .....	60
Tablo 5.9.	25, 100, 250 mg/L Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri .....	61
Tablo 5.10.	300, 375, 450 mg/L Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış KOİ Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri .....	62
Tablo 5.11.	300, 375, 450 mg/L Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış TKN Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri .....	65
Tablo 5.12.	300, 375, 450 mg/L Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış TP Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri .....	66
Tablo 5.13.	300, 375, 450 mg/L Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış TKM Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri.....	67
Tablo 5.14.	300, 375, 450 mg/L Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış UKM Konsantrasyonları .....	68
Tablo 5.15.	300, 375, 450 mg/L Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış AKM Konsantrasyonları .....	68



Tablo 5.16.	300, 375, 450 mg/L Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış Alkalinite ve TUA Konsantrasyonları .....	69
Tablo 5.17.	300, 375, 450 mg/L Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış Sülfat Konsantrasyonları.....	69
Tablo 5.18.	300, 375, 450 mg/L Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri .....	70
Tablo 5.19.	500, 750, 1000 mg/L Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış KOİ Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri .....	71
Tablo 5.20.	500, 750, 1000 mg/L Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış TKN Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri .....	74
Tablo 5.21.	500, 750, 1000 mg/L Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış TP Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri .....	75
Tablo 5.22.	500, 750, 1000 mg/L Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış TKM Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri.....	76
Tablo 5.23.	500, 750, 1000 mg/L Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış UKM Konsantrasyonları .....	76
Tablo 5.24.	500, 750, 1000 mg/L Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış AKM Konsantrasyonları .....	77
Tablo 5.25.	500, 750, 1000 mg/L Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış Alkalinite ve TUA Konsantrasyonları .....	77
Tablo 5.26.	500, 750, 1000 mg/L Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış Sülfat Konsantrasyonları.....	77
Tablo 5.27.	500, 750, 1000 mg/L Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış Bakır (Cu <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri .....	78
Tablo 5.28.	100, 250, 500 mg/L Krom (Cr <sup>+6</sup> ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış KOİ Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri .....	79
Tablo 5.29.	100, 250, 500 mg/L krom (Cr <sup>+6</sup> ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış TKN Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri .....	82
Tablo 5.30.	100, 250, 500 mg/L Krom (Cr <sup>+6</sup> ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış TP Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri .....	83
Tablo 5.31.	100, 250, 500 mg/L Krom (Cr <sup>+6</sup> ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış TKM Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri.....	84
Tablo 5.32.	100, 250, 500 mg/L Krom (Cr <sup>+6</sup> ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış UKM Konsantrasyonları .....	85
Tablo 5.33.	100, 250, 500 mg/L Krom (Cr <sup>+6</sup> ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış AKM Konsantrasyonları .....	85
Tablo 5.34.	100, 250, 500 mg/L Krom (Cr <sup>+6</sup> ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış Alkalinite ve TUA Konsantrasyonları .....	86
Tablo 5.35.	100, 250, 500 mg/L Krom (Cr <sup>+6</sup> ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış Krom Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri .....	87
Tablo 5.36.	100, 250, 500 mg/L Çinko (Zn <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış KOİ Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri .....	88
Tablo 5.37.	100, 250, 500 mg/L Çinko (Zn <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış TKN Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri .....	91
Tablo 5.38.	100, 250, 500 mg/L Çinko (Zn <sup>+2</sup> ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış TP Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri .....	92

Tablo 5.39.	100, 250, 500 mg/L Çinko ( $Zn^{+2}$ ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış TKM Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri.....	93
Tablo 5.40.	100, 250, 500 mg/L Çinko ( $Zn^{+2}$ ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış UKM Konsantrasyonları.....	94
Tablo 5.41.	100, 250, 500 mg/L Çinko ( $Zn^{+2}$ ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış AKM Konsantrasyonları.....	94
Tablo 5.42.	100, 250, 500 mg/L Çinko ( $Zn^{+2}$ ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış Alkalinite ve TUA Konsantrasyonları .....	95
Tablo 5.43.	100, 250, 500 mg/L Çinko ( $Zn^{+2}$ ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış Sülfat Konsantrasyonları.....	95
Tablo 5.44.	100, 250, 500 mg/L Çinko ( $Zn^{+2}$ ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış Çinko ( $Zn^{+2}$ ) Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri .....	96
Tablo 5.45.	10, 25, 50 g/L tuz (NaCl) Konsantrasyonlarındaki Çıkış KOİ Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri .....	98
Tablo 5.46.	10, 25, 50 g/L Tuz (NaCl) Konsantrasyonlarındaki Çıkış TKN Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri .....	100
Tablo 5.47.	10, 25, 50 g/L Tuz (NaCl) Konsantrasyonlarındaki Çıkış TP Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri .....	101
Tablo 5.48.	10, 25, 50 g/L Tuz (NaCl) Konsantrasyonlarındaki Çıkış TKM Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri .....	102
Tablo 5.49.	10, 25, 50 g/L Tuz (NaCl) Konsantrasyonlarındaki Çıkış UKM Konsantrasyonları .....	103
Tablo 5.50.	10, 25, 50 g/L Tuz (NaCl) Konsantrasyonlarındaki Çıkış AKM Konsantrasyonları .....	103
Tablo 5.51.	10, 25, 50 g/L Tuz (NaCl) Konsantrasyonlarındaki Çıkış Alkalinite ve TUA Konsantrasyonları .....	104
Tablo 5.52.	10, 25, 50 g/L Tuz (NaCl) Konsantrasyonlarındaki Çıkış Sodyum ( $Na^{+}$ ), Potasyum ( $K^{+}$ ) ve Kalsiyum ( $Ca^{++}$ ) Konsantrasyonları .....	105
Tablo 5.53.	10, 25, 50 g/L Tuz (NaCl) Konsantrasyonlarındaki Çıkış İletkenlik Değerleri .....	106
Tablo 5.54.	250 mg/L $Cu^{+2}$ , 250 mg/L $Zn^{+2}$ , 100 mg/L $Cr^{+6}$ ve 10 g/L NaCl Konsantrasyonlarındaki Çıkış KOİ Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri .....	107
Tablo 5.55.	250 mg/L $Cu^{+2}$ , 250 mg/L $Zn^{+2}$ , 100 mg/L $Cr^{+6}$ ve 10 g/L NaCl Konsantrasyonlarındaki Çıkış TKN Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri .....	109
Tablo 5.56.	250 mg/L $Cu^{+2}$ , 250 mg/L $Zn^{+2}$ , 100 mg/L $Cr^{+6}$ ve 10 g/L NaCl Konsantrasyonlarındaki Çıkış TP Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri .....	110
Tablo 5.57.	250 mg/L $Cu^{+2}$ , 250 mg/L $Zn^{+2}$ , 100 mg/L $Cr^{+6}$ ve 10 g/L NaCl Konsantrasyonlarındaki Çıkış TKM Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri .....	111
Tablo 5.58.	250 mg/L $Cu^{+2}$ , 250 mg/L $Zn^{+2}$ , 100 mg/L $Cr^{+6}$ ve 10 g/L NaCl Konsantrasyonlarındaki Çıkış UKM Konsantrasyonları .....	112
Tablo 5.59.	250 mg/L $Cu^{+2}$ , 250 mg/L $Zn^{+2}$ , 100 mg/L $Cr^{+6}$ ve 10 g/L NaCl Konsantrasyonlarındaki Çıkış AKM Konsantrasyonları .....	112
Tablo 5.60.	250 mg/L $Cu^{+2}$ , 250 mg/L $Zn^{+2}$ , 100 mg/L $Cr^{+6}$ ve 10 g/L NaCl Konsantrasyonlarındaki Çıkış Alkalinite ve TUA Konsantrasyonları .....	113
Tablo 5.61.	250 mg/L $Cu^{+2}$ , 250 mg/L $Zn^{+2}$ , 100 mg/L $Cr^{+6}$ ve 10 g/L NaCl Konsantrasyonlarındaki Çıkış Sülfat Konsantrasyonları .....	113
Tablo 5.62.	250 mg/L $Cu^{+2}$ , 250 mg/L $Zn^{+2}$ , 100 mg/L $Cr^{+6}$ ve 10 g/L NaCl Konsantrasyonlarındaki Çıkış Ağır Metal Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri .....	114

Tablo 5.63.	250 mg/L Cu <sup>+2</sup> , 250 mg/L Zn <sup>+2</sup> , 100 mg/L Cr <sup>+6</sup> ve 10 g/L NaCl Konsantrasyonlarındaki Çıkış Sodyum (Na <sup>+</sup> ), Potasyum (K <sup>+</sup> ) ve Kalsiyum (Ca <sup>++</sup> ) Konsantrasyonları.....	115
Tablo 5.64.	250 mg/L Cu <sup>+2</sup> , 250 mg/L Zn <sup>+2</sup> , 100 mg/L Cr <sup>+6</sup> ve 10 g/L NaCl Konsantrasyonlarındaki İletkenlik Değerleri .....	116
Tablo 5.65.	(100 mg/L Cr <sup>+6</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Cu <sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Zn <sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl) Konsantrasyonlarındaki Çıkış KOİ Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri .....	117
Tablo 5.66.	(100 mg/L Cr <sup>+6</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Cu <sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Zn <sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl) Konsantrasyonlarındaki Çıkış TKN Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri .....	119
Tablo 5.67.	(100 mg/L Cr <sup>+6</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Cu <sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Zn <sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl) Konsantrasyonlarındaki Çıkış TP Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri ...	120
Tablo 5.68.	(100 mg/L Cr <sup>+6</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Cu <sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Zn <sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl) Konsantrasyonlarındaki Çıkış TKM Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri .....	121
Tablo 5.69.	(100 mg/L Cr <sup>+6</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Cu <sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Zn <sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl) Konsantrasyonlarındaki Çıkış UKM Konsantrasyonları.....	122
Tablo 5.70.	(100 mg/L Cr <sup>+6</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Cu <sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Zn <sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl) Konsantrasyonlarındaki Çıkış AKM Konsantrasyonları.....	122
Tablo 5.71.	(100 mg/L Cr <sup>+6</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Cu <sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Zn <sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl) Konsantrasyonlarındaki Çıkış Alkanit ve TUA Konsantrasyonları .....	123
Tablo 5.72.	(100 mg/L Cr <sup>+6</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Cu <sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Zn <sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl) Konsantrasyonlarındaki Çıkış Ağır Metal Konsantrasyonları ve Ağır Metal Giderme Verimleri .....	124
Tablo 5.73.	(100 mg/L Cr <sup>+6</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Cu <sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Zn <sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl) Konsantrasyonlarındaki Çıkış Sodyum (Na <sup>+</sup> ), Potasyum (K <sup>+</sup> ) ve Kalsiyum (Ca <sup>++</sup> ) Konsantrasyonları .....	126
Tablo 5.74.	(100 mg/L Cr <sup>+6</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Cu <sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Zn <sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl) Konsantrasyonlarındaki Çıkış İletkenlik Değerleri .....	127

## KISALTMALAR LİSTESİ

AASS	: Asetik asite alıştırılmış aşı çamuru
MASS	: Karışık aitlere alıştırılmış aşı çamuru
AKM	: Askıda katı madde
BOİ	: Biyokimyasal oksijen ihtiyacı
HAc	: Asetik asit
HPr	: Propiyonik asit
HBS	: Hidrolik bekleme süresi
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
TKM	: Toplam katı madde
TKN	: Toplam kjeldahl azotu
TP	: Toplam fosfor
TUA	: Toplam uçucu asit
UKM	: Uçucu katı madde
UYA	: Uçucu yağ asiti

## ÖZET

Doktora Tezi

### YUKARI AKIŞLI HAVASIZ ÇAMUR YATAKLI REAKTÖRDE AĞIR METAL VE TUZLULUĞUN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Sibel ASLAN

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

2009, Sayfa:150

Bu çalışmada, yukarı akışlı havasız çamur yataklı reaktörlerin verimi üzerinde farklı ağır metallerin ve tuzluluğun etkisi incelenmiştir. Çalışma laboratuvar ölçekli dört adet yukarı akışlı havasız reaktörden meydana gelen deney setinde yürütülmüştür. Üç adet reaktör ağır metal ve tuz etkisinin incelenmesi amacıyla kullanılırken, dördüncü reaktör kıyaslama yapabilmek amacıyla kontrol reaktörü olarak seçilmiştir.

Çalışmada incelenecek ağır metal olarak bakır, krom ve çinko seçilmiştir. Çalışma esas olarak sekiz aşamadan meydana gelmiştir. Birinci aşamada bakır konsantrasyonlarının etkisini incelemek amacıyla reaktörler 25, 50 ve 100 mg/L bakır içeren sentetik atıksu ile beslenmiştir. Bu aşamada tüm konsantrasyonlarda KOİ, TKN ve TP giderme verimleri genellikle kontrol reaktörün veriminden daha yüksek olmuştur. Her üç konsantrasyonda %90'ın üzerinde bakır giderme verimleri elde edilmiştir. İkinci aşamada 300, 375 ve 450 mg/L bakır dozlarının uygulanmasına geçilmiştir. KOİ giderme verimi 300 mg/L'den sonra düşmeye başlamıştır. TKN giderme verimleri düşük olurken, TP giderme verimleri kontrole kıyasla çok yüksek olmuştur. Üçüncü aşamada, proses performansı üzerinde aşırı dozlamamanın etkisini incelemek amacıyla daha yüksek bakır dozlarının (500, 750 ve 1000 mg/L) uygulanmasına geçilmiştir. Bu konsantrasyonlarda KOİ giderme verimleri önemli derecede azalırken, TKN ve TP giderme verimleri kontrolden daha yüksek olmuştur. Bakır giderme verimleri birinci aşamaya kıyasla azalmasına rağmen, yine makul derecede bakır giderme verimi (>%70) elde edilmiştir.

Dördüncü aşamada krom ile ilgili çalışmalara geçilerek reaktörlere 100, 250 ve 500 mg/L konsantrasyonlarında krom uygulanmıştır. 100 mg/L krom konsantrasyonundan itibaren KOİ giderme verimlerinde azalma başlarken, her üç konsantrasyonda TKN ve TP giderme

verimleri kontrolden yüksek olmuştur. 100 ve 250 mg/L konsantrasyonlarında krom giderme verimleri yüksek olurken, 500 mg/L'de düşük olmuştur.

Ağır metallerle ilgili son aşamada (5. aşamada) çinko konsantrasyonlarının etkisi incelenmiştir. 100, 250 ve 500 mg/L çinkonun uygulandığı reaktörlerde KOİ giderme verimleri ilk iki konsantrasyonda yüksek olurken, son konsantrasyonda verim önemli derecede azalmıştır. TKN giderme verimleri ise 100 ve 250 mg/L çinko konsantrasyonunda düşük olurken, 500 mg/L'de kontrolden daha yüksek olmuştur. TP giderme verimleri her üç konsantrasyon için yine kontrolden yüksek olmuştur. Çinko giderme verimleri 100 ve 250 mg/L çinko konsantrasyonunda yüksek olurken, 500 mg/L çinko konsantrasyonunda önemli derecede düşük olmuştur.

Ağır metallerle ilgili aşamalar tamamlandıktan sonra 6.aşamada tuzluluğun etkisinin incelenmesi amacıyla reaktörlere 10 g/L, 25 g/L ve 50 g/L NaCl içeren sentetik atıksu verilmiştir. KOİ giderme verimleri 10 g/L NaCl'de kontrole yakın olurken, 25 g/L NaCl'den sonra verimde düşüş başlamış ve 50 g/L NaCl konsantrasyonunda yaklaşık olarak %30'a düşmüştür. TKN ve TP giderme verimleri her üç konsantrasyonda da kontrolden düşük olmuştur.

Çalışmanın yedinci aşamasında ağır metal ve tuzluluğun birlikte eşzamanlı etkisi incelenmiştir. Bu amaçla bu aşamada iki reaktör kullanılmıştır. Birinci reaktör 250 mg/L bakır, 100 mg/L krom, 250 mg/L çinko ve 10 g/L NaCl içeren sentetik atıksu ile beslenmiş ve diğer reaktör yine kontrol olarak kullanılmıştır. Bu aşamada KOİ ve TKN giderme verimleri önceki aşamalara kıyasla önemli derecede düşük olurken, TP giderme verimleri kontrolden önemli derecede yüksek olmuştur. Bakır, krom ve çinko giderme verimleri %90'ın üzerinde olmuştur.

Çalışmanın son aşamasında her bir ağır metalin tek başına tuzla birlikte meydana getireceği etkiyi incelemek amacıyla reaktörler sırasıyla 250 mg/L bakır + 10 g/L NaCl, 100 mg/L krom + 10 g/L NaCl, 250 mg/L çinko + 10 g/L NaCl içeren sentetik atıksu ile beslenmiştir. Krom ve tuz içeren atıksuyla beslenen reaktörde KOİ giderme verimleri, tek başına kromun uygulandığı aşamadaki verime yakın olurken, bakır ve çinko için verimler önceki aşamalardan düşük olmuştur. TKN giderme verimleri her üç ağır metalin tek başlarına uygulandığı aşamadaki verim aralığına yakın olurken, TP giderme verimleri krom için ilk krom aşamasındaki verimine yakın, bakır için ilk bakır aşamasındakinden yüksek ve çinko için ilk çinko aşamasındakinden düşük olmuştur. Krom ve bakır giderme verimleri %95'in üzerinde olurken, çinko giderme verimleri başlangıçta yüksek olmuş (>%90); fakat zamanla azalmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Yukarı akışlı havasız çamur yataklı reaktör, ağır metal, tuzluluk.

## **ABSTRACT**

PhD Thesis

### **THE INVESTIGATION OF EFFECTS OF HEAVY METALS AND SALINITY IN UPFLOW ANAEROBIC SLUDGE BLANKET (UASB) REACTOR**

Sibel ASLAN

Firat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering

2009, Pages: 150

The effects of heavy metals and salinity on the performance of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors were investigated in this study. The study was carried out in the experimental set-up consisted of four upflow anaerobic sludge blanket reactors. Three reactors were used to investigate the effects of heavy metals and salinity, while fourth reactor was intended for control.

Copper, chromium and zinc were chosen as tested heavy metal. The study fundamentally consisted of eight stages. In the first stage, to investigate the effects of copper concentrations, the reactors were fed with the synthetic influent containing 25, 100 and 250 mg/L of copper. At this instance, COD, TKN and TP removals were usually higher than those of the control reactor. At the tested three concentrations, copper removals were obtained to be higher than 90%. In the second stage, 300, 375 and 450 mg/L of copper were dosed. COD removals started to decrease at the higher concentrations than 300 mg/L. TKN removals were low, while TP removals were very high compared to control. In the third stage, the higher copper doses (500, 750 and 1000 mg/L of copper) were applied to investigate the effect overdosing on the process performance. At these concentrations, although COD removals were dramatically decreased, TKN and TP removals were higher than those of the control reactor. Despite the copper removals decreased compared to first stage, it was also obtained the reasonable copper removal efficiencies (>70%).

In the fourth stage, the tests related to chromium were begun and 100, 250 and 500 mg/L concentrations of chromium were applied to reactors. COD removals started to decrease as from 100 mg/L of chromium; while TKN and TP removals were higher than those of the

control at tested three concentrations. Chromium removals were high at 100, 250 mg/L concentrations of chromium; while they were low at 500 mg/L.

In the final stage (fifth stage) interested in heavy metals, the effects of zinc concentrations were investigated. At the reactors dosed 100, 250 and 500 mg/L of zinc, COD removals were high at first two concentrations, while they were low at the latter one. TKN removals were low at 100-250 mg/L concentrations of zinc; they were higher than those of the control at 500 mg/L concentration of zinc. TP removals were higher than those of the control at all of the concentrations. Zinc removals were high at 100, 250 mg/L of zinc; while they were significantly low at 500 mg/L of zinc.

After the tests interested in heavy metals were completed, to investigate the effects of salinity, the reactors were fed with the synthetic wastewater containing 10 g/L, 25 g/L and 50 g/L of NaCl in the sixth stage. While COD removals were close to those of the control at 10 g/L of NaCl, they started to decrease at 25 g/L of NaCl and eventually decreased to 30% at 50 g/L of NaCl. TKN and TP removals were lower than those of the control at all of the tested concentrations.

In the seventh stage of study, it was investigated the simultaneous effects of heavy metals and salinity. For this aim, two reactors were used in this stage. The first reactor was fed with synthetic wastewater containing 250 mg/L copper, 100 mg/L chromium, 250 mg/L zinc and 10 g/L NaCl and other reactor was used as control. COD and TKN removals were significantly low compared to previous stages; while TP removals were dramatically higher than those of the control. Copper, chromium and zinc removals were up to 90%.

At the final stage of the study, to investigate the effects of salinity together with each heavy metal, the reactors were fed with synthetic wastewater containing 250 mg/L copper + 10 g/L NaCl, 100 mg/L chromium + 10 g/L NaCl, 250 mg/L zinc + 10 g/L NaCl, respectively. COD removals at the reactor fed with synthetic wastewater containing chromium and salt were close to those of the stage which chromium was dosed solely, while COD removals for copper and zinc were lower than the previous stages. TKN removals were close to those of stage in which every heavy metal was dosed solely; TP removals for chromium, copper and zinc were respectively close to those of the previous chromium stage, higher than the previous copper stage and lower than the previous zinc stage. Copper and chromium removals were >95%, while zinc removals was high in the beginning (>90%), it gradually decreased with time.

**Keywords:** Upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor, heavy metal, salinity.



# 1. GİRİŞ

## 1.1. Genel Bilgiler

Gelişen teknoloji ve artan nüfusa bağlı olarak, insanların ihtiyaçlarını karşılamak amacıyla kaynak kullanımının artması, beraberinde çevre kirliliğine yol açan atık miktarının da önemli derecede artmasına yol açmıştır. Çevre kirliliğinin önemli bir boyutunu su kirliliği oluşturmaktadır. Evsel, endüstriyel ve tarımsal faaliyetler sonucu oluşan atıksuların ekolojik dengeyi bozmadan uygun şekilde arıtılması ve arıtım sonucunda meydana gelen atıkların da yeni kirlenmelere yol açmayacak şekilde bertaraf edilmesi büyük önem taşımaktadır.

Atıksuların arıtılmasında uygulanan metotları fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım olarak sınıflandırabiliriz. Biyolojik arıtım, atıksu içerisinde bulunan organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından ayrıştırılarak giderilmesi sürecidir. Biyolojik arıtım kullanılan mikroorganizmanın yaşam şartlarına bağlı olarak aerobik veya anaerobik olarak gerçekleşir.

1960'lara kadar aerobik arıtma prosesleri cazip olduğu halde, 1970'lerde enerji krizinin baş göstermesi ve sıkı çevresel düzenlemeler atık arıtma teknolojilerinin değişmesine yol açmıştır. Bunun sonucunda, anaerobik arıtma prosesleri enerji koruyucu ve kabul edilebilir bir alternatif olarak hızla ortaya çıkmıştır. Anaerobik atıksu arıtma teknolojisi aerobik arıtıma kıyasla, havalandırma gerekli olmadığı için daha az enerjiye ihtiyaç göstermesi, aerobik proseslerde üretilenden daha az çamur üretmesi, alan ihtiyacının düşük olması, yüksek organik madde giderme verimi ve biyogaz üretimi ile net enerji elde edilmesi gibi avantajları sebebiyle dünya çapında gittikçe artan şekilde uygulanmaktadır.

Evsel ve endüstriyel atıksuların arıtılmasında anaerobik arıtma proseslerinin artan şekilde kullanılması; büyük ölçüde yüksek hızlı anaerobik reaktörlerin gelişiminden dolayıdır. Yüksek hızlı anaerobik reaktörler arıtımı hızlandırmak ve gereken alanı azaltmak için geliştirilmiştir. Bu tip reaktörler çamur yaşı ile hidrolik bekleme süresini birbirinden ayırırlar. Çamur immobilizasyonundan dolayı düşük hidrolik bekleme süresinde uzun çamur yaşı sürdürülürken yüksek organik yüklerin uygulanmasını sağlarlar.

Yüksek hızlı sistemlerden biri olan yukarı akışlı anaerobik çamur yatağı prosesi, orta ve yüksek güçteki endüstriyel atıksuların arıtılmasının yanında evsel atıksuların arıtımında da başarılı şekilde kullanılmaktadır. Prosesinin başarısı, yüksek konsantrasyonda çamur alıkoyma yeteneğine ve etkili gaz-katı-sıvı ayrımının yapılmasına bağlanabilir.

Yukarı akışlı anaerobik çamur yatağı prosesinin diğer anaerobik arıtma proseslerine kıyasla en önemli avantajları; düşük enerji gereksinimi, çökeltici ve mekanik karıştırıcıya ihtiyacı olmadığı için alan gereksiniminin az olması, dolgu malzemesine ihtiyacı olmaması, işletiminin kolay olması ve uygulamada uzun süreli deneyim şeklinde sıralanabilir.

Yukarı akışlı anaerobik çamur yatağı prosesi, özellikle endüstriyel atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Biyolojik bir proses olan bu sistemde de diğer biyolojik atıksu arıtma proseslerinde olduğu gibi anahtar rolü mikroorganizmalar oynamaktadırlar. Anaerobik bakterilerin aktivitesi genellikle sıcaklık, pH, uçucu asitler, tuzlar, ağır metaller vs. gibi çeşitli faktörlerden etkilenmektedir. Bu nedenle, kararlı arıtma sürecini sürdürebilmek için anaerobik bakterilerin aktivitesi üzerinde potansiyel toksik ve/veya engelleyici bileşenlerin etkisinin bilinmesi, bu etkinin bertaraf edilmesi veya en aza indirilmesi sistemin verimli çalışmasını sağlamak açısından önemlidir. Bu faktörler arasında atıksuların içerdikleri ağır metaller ve tuzlar önemli bir yer tutmaktadır.

Ağır metal kirliliğinin kaynakları doğal olabildiği gibi esas kaynağını evsel, endüstriyel ve tarımsal faaliyetler oluşturmaktadır. Ağır metal kirliliğine sebep olan başlıca endüstriler madencilik, metal kaplama, kâğıt, gübre, otomobil, deri ve elektronik şeklinde sıralanabilir. 1970’li yıllardan beri ağır metallerin insanlar ve sucul ekosistemler üzerindeki etkileri konusundaki endişeler artmıştır. Çünkü ağır metaller ile kirlenmiş sular genel olarak BOİ değeri düşük, asidik, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için çok zehirli ve inorganik karakterli sulardır. Bu nedenle, alıcı ortamlara deşarj edilmeden önce uygun şekilde arıtılmaları gerekmektedir. Ağır metal içeren atıksuların arıtımında etkili teknolojilerin kullanılması endüstriyel tesisler için su geri devir sistemlerinin oluşmasına, atıksu deşarj ücretleri ve su masrafından tasarruf edilmesine imkân sağlar.

Tuzlu atıksuların başlıca kaynaklarını; turşu, salamura, deniz ürünleri işleme, su soğutma sistemleri ve sahil bölgelerindeki diğer endüstriler ve sahil bölgelerindeki kanalizasyon suları oluşturmaktadır. Yüksek tuz konsantrasyonları klasik aktif çamur, nitrifikasyon, denitrifikasyon, biyolojik fosfor uzaklaştırma proseslerinin arıtma verimini önemli derecede azaltmaktadır. Tuzlu atıksuların biyolojik arıtımı, organizmaların plazmolize uğrayarak parçalanmaları ve aktivitelerini yitirmeleri nedeniyle düşük BOİ/KOİ uzaklaştırma verimleriyle gerçekleşir. Tuz içeren atıksuların biyolojik arıtımında karşılaşılan problemler genel olarak sınırlı adaptasyon, tuz derişimine bağlı olarak plazmoliz, BOİ gideriminde azalma, çıkış suyunda çökme problemi ve yüksek askıda katı madde konsantrasyonu ile özetlenebilir.

Yukarıda belirtilen faktörler göz önünde tutularak bu çalışmada ağır metaller ve tuzluluğun yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörler üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu tez çalışmasının, bünyesinde ağır metal ve/veya tuz bulunduran endüstriyel atıksuların arıtımında anaerobik arıtımın tercih edildiği durumlarda gerek ağır metallerin ve tuzluluğun tek başına, gerekse ağır metallerin tuzla birlikte meydana getireceği etkilerin tespiti açısından önemli bilgiler sağlayacağı öngörülmektedir.

Bu doktora tez çalışması Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (FÜBAP) tarafından desteklenen 1372 nolu proje kapsamında yürütülmüştür.

## 1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Çalışmanın amaçları şu şekilde özetlenebilir: Yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörlerde,

- Ağır metallerin etkisini tespit etmek,
- Tuzluluğun etkisini tespit etmek,
- Ağır metal ve tuzluluğun eşzamanlı etkilerini tespit etmek,

Bu amaçlar doğrultusunda, yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörde ağır metaller ve tuzluluğun etkisi ilgili seri deneyler gerçekleştirilmiştir. İncelenecek ağır metal olarak, ağır metal kirliliği açısından büyük önem arzeden ve endüstriyel atıksularda yaygın olarak bulunan bakır, krom ve çinko seçilmiştir. Her bir metalin farklı konsantrasyonlarda sistem üzerinde meydana getirdiği inhibisyon etkisi incelenerek, her bir metal için en uygun konsantrasyon tespit edilmiştir. Tuzluluğun etkisi ile ilgili aşamada ise farklı konsantrasyonlardaki tuzluluğun sistem üzerindeki inhibisyon etkisi incelenmiştir. Ağır metal ve tuzla ilgili yapılan çalışmalar sonucunda sistem verimi açısından en uygun ağır metal ve tuz konsantrasyonu tespit edildikten sonra, ağır metal ve tuzun eşzamanlı etkisi incelenmiştir. Son aşamada, her bir metalin tespit edilen uygun konsantrasyonunda tuzla birlikte oluşturacağı etkiler tespit edilmiştir.

## 2. ANAEROBİK ARITIM

Anaerobik arıtım oksijenin yokluğunda atıksudaki organik maddelerin küçük miktarda çamura ve büyük miktarda biyogaza dönüştürülmesidir. Anaerobik atıksu arıtımının avantajları Tablo 2.1’de ve dezavantajları ise Tablo 2.2’de özetlenmiştir.

**Tablo 2.1.** Anaerobik Atıksu Arıtımının Avantajları (\*)

- 
- Havalandırma için enerji gerekmediği gibi, metan gazı formunda enerji üretilerek bu enerjinin ısıtma ve elektrik üretiminde kullanılması maliyet yönünden önemli tasarruf sağlar.
  - Anaerobik bakterilerin düşük üreme hızlarından dolayı aerobik metotlarla kıyaslandığında çamur üretimi düşüktür. Çamur nihai bertaraf için iyi şekilde stabil edilir ve iyi susuzlaştırılma özelliklerine sahiptir.
  - Nutrient ihtiyacı düşüktür.
  - Küçük reaktör hacimleri kullanılır.
  - Yüksek yüklerde ve düşük sıcaklıklarda bile iyi giderme verimi elde edilebilir.
  - İşletme maliyeti düşüktür.
  - Adapte edilmiş anaerobik çamur besleme olmaksızın uzun süre saklanabilir. Bu nedenle mevsimlik ve kesikli işletmeye uygundur.
  - İnşası ve işletimi nispeten basittir.
  - Çok büyük veya çok küçük ölçeğe kolaylıkla uygulanabilir.
- 

\* : (McCarty, 1964a; Li ve diğ., 1995; Speece, 1996; Agrawal ve diğ., 1997; Lyberatos ve Skiadas, 1999; Kalyuzhnyi ve diğ., 2000; Driessen ve diğ., 2001; Gavrilesco, 2002; Ghangrekar ve Kahalekar, 2003; Metcalf & Eddy, 2003; Seghezzo, 2004; Elmitvalli 2005; Mahmoud, 2005; Wizniowski ve diğ., 2006)

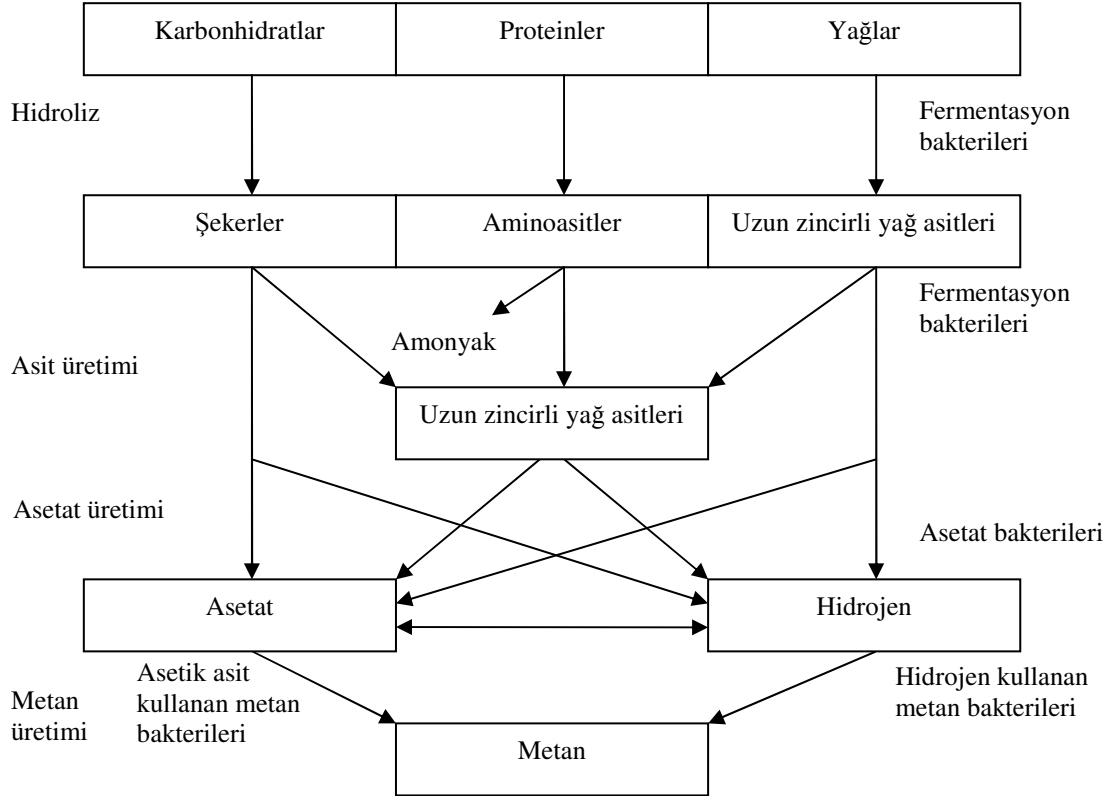
**Tablo 2.2.** Anaerobik Atıksu Arıtımının Dezavantajları (\*\*)

- 
- Metan üreten bakterilerin gelişme hızı düşük olduğu için işletmeye alma esnasında iyi aşı çamuru mevcut olmadığı zaman aerobik proseslere kıyasla işletmeye alma periyodu uzun sürer.
  - Seyreltik veya karbondhidratlı atıksularda alkalinite ilavesi gerekli olabilir.
  - Seyreltik atıksular arıtıldığı zaman üretilen metan sistemin ısıtılması için yeterli olmayabilir.
  - Deşarj standartlarına bağlı olarak son arıtıma ihtiyaç vardır.
  - Biyolojik azot ve fosfor giderimi mümkün değildir.
  - Patojen giderme verimi kısmen düşüktür.
  - Kokulu ve korrozif gazların üretilmesi potansiyeli vardır.
- 

\*\* : (McCarty, 1964a; Speece, 1996; Gavrilesco, 2002; Metcalf & Eddy, 2003; Seghezzo, 2004; Elmitvalli 2005; Mahmoud, 2005).

## 2.1. Anaerobik Arıtımın Esasları

Anaerobik arıtım seri ve paralel reaksiyonlardan meydana gelen ve farklı mikroorganizma türleri tarafından gerçekleştirilen çok basamaklı bir prosestir. Anaerobik arıtımın şeması Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Anaerobik Arıtımın Basamakları (Gujer ve Zehnder, 1983; Zinder, 1984; Pavlostathis ve Giraldo-Gomez, 1991)

### 2.1.1. Hidroliz

Anaerobik ayrışmada ilk basamak karbonhidratlar, proteinler ve yağlar gibi organik polimerlerin hidrolizidir. Karbonhidratlar çözünebilir şekerlere, proteinler aminoasitler, küçük peptitler, amonyak ve CO<sub>2</sub>'e ve yağlar uzun zincirli yağ asitleri ve gliserine hidrolizlenir. Bu işlem, selülaz, amilaz, lipaz ve proteaz gibi hücre dışı enzimler vasıtasıyla yapılır. Bu enzimleri üreten mikroorganizmalar zorunlu veya fakültatif anaerobtur (Pavlostathis ve Giraldo-Gomez, 1991; Öztürk, 1999; Parawira, 2004)..

Besi maddesi partiküler formda olduğu zaman ayrışmadaki hız sınırlayıcı basamağın çoğunlukla hidroliz olduğu bulunmuştur (Björnsson, 2000; Lastella ve diğ., 2002; Peña-Varon, 2002; Parawira, 2004). Hidroliz enerji tüketen bir prosestir ve bu basamaktan sorumlu fermentatif bakteri metan oluşturmaz (Peña-Varon, 2002).

### 2.1.2. Asit Üretimi

Ayrışmada sonraki basamak asit üretimi olarak adlandırılır. Hidrolizden kaynaklanan şekerler, uzun zincirli yağ asitleri ve aminoasitler fermentatif organizmalar veya anaerobik oksitleyiciler tarafından besi maddesi olarak kullanılır ve uçucu yağ asitleri, alkoller, hidrojen ve karbondioksite dönüştürülür (Pavlostathis ve Giraldo-Gomez, 1991).

Bu organizmalar hem zorunlu hem de fakültatif anaerobları temsil eden farklı bakteri türlerinden oluşur. Asit üretimi çoğunlukla atıksu arıtımında kompleks organik maddenin anaerobik dönüşümünde en hızlı basamaktır. Stabil anaerobik çürütücüde, temel ayrışma yolu asetat, karbondioksit ve hidrojen yolu iledir ve indirgenen fermentasyon ara ürünleri çok küçük rol oynar. Bu ayrışma yolu mikroorganizmalar için yüksek enerji üretimi de sağlar ve ürünler direkt olarak metan üreten bakteriler tarafından besi maddeleri olarak kullanılabilir. Laktat, etanol, propiyonat, bütirat ve daha büyük uçucu yağ asitleri (UYA) gibi elektron alıcıların birikmesi sıvıda artan hidrojen konsantrasyonuna bakterinin tepkisidir. Bu ürünler, metan üreten bakteriler tarafından direkt olarak kullanılmayabilir ve prosesteki zorunlu hidrojen üreten bakteri tarafından sonra ayrıştırılmalıdır, bu asetik asit üretimi olarak adlandırılır (Björnsson, 2000; Parawira, 2004).

### 2.1.3. Asetik Asit Üretimi

Asit üretimi aşamasında oluşan asetik asit dışındaki diğer uçucu yağ asitleri asetik asit, karbondioksit ve hidrojene dönüştürülür. Bu ara ürün dönüşümü biyogazın başarılı üretimi için hayati öneme sahiptir, çünkü bu bileşenler metan bakterileri tarafından direkt olarak kullanılamaz. Asetik asit oluşturan bakteriler yavaş büyürler, organik yüklerdeki dalgalanmalara karşı hassastırlar ve bu bakterilerin yeni çevresel şartlara adapte olmaları için uzun süreler gereklidir. Asetik asit üretimi hidrojen tüketen metan bakterileri ile besinsel ilişkilerle sağlanır (Björnsson, 2000; Parawira, 2004).

### 2.1.4. Metan Üretimi

Metan üreten bakteriler asetik asit,  $H_2/CO_2$ , metanol ve formattan metan üretirler.  $H_2/CO_2$  kullanan metan bakterileri  $CO_2$ 'yi indirger ve  $CH_4$  üretir. Üretilen metanın %30'u  $H_2$  ve  $CO_2$ 'den, %70'i asetik asitin parçalanmasından oluşmaktadır. Birkaç bilinen tür asetik asitten metan üretebilirken, bilinen tüm metan bakterileri  $H_2/CO_2$ 'den metan üretebilirler (Björnsson, 2000; Parawira, 2004; Aiyuk ve diğ., 2006; Öztürk, 2007). Hidrojen yolu asetik asit yolundan daha fazla enerji verir ve normal olarak hız sınırlayıcı değildir. Fakat sistemde hidrojen basıncını düşük tutma kabiliyetinden dolayı temel öneme sahiptir. Hidrojen atık ayrışmasının

tüm şemasında kontrol edici parametre olarak kabul edilmektedir; fakat iyi işleyen anaerobik çürütücülerde nadiren tespit edilir. Hidrojen tüketen metan bakterileri anaerobik çürüme prosesinde hızlı gelişen mikroorganizmalar arasındadır. Hidrojen kullanan metan bakterileri için minimum iki katına çıkma süresi 6 saat olarak tahmin edilir, yavaş büyüyen asetik asit kullanan metan bakterileri için ise 2,6 gündür (Björnsson, 2000; Parawira, 2004).

Metan üreten mikroorganizmalar zorunlu anaerobitler ve çevresel değişimlere karşı çok hassastırlar (Filibeli ve diğ., 2000; Parawira, 2004). Hidrojen kullanan metan bakterilerinin çevresel değişimlere karşı asetik asit kullanan metan bakterilerinden daha dirençli olduğu bulunmuştur. Bu nedenle, asetik asitten metan üretimi kolayca hidroliz edilebilen atığın anaerobik arıtımı ile ilgili birkaç durumda hız sınırlayıcı olarak gösterilmiştir (Björnsson, 2000; Parawira, 2004).

## 2.2. Anaerobik Arıtımın Mikrobiyolojisi

Anaerobik çürüme birbirine bağlı, kompleks seri ve paralel biyolojik reaksiyonlardan meydana gelir. Çürüme esnasında mikroorganizmaların bir grubu tarafından üretilen ürünler sonraki mikroorganizma için besi maddesi olarak işlev görür. Dengeli çürüme prosesinin temin edilebilmesi için sistemde ara ürünlerin birikimi önlenmelidir. Biyolojik alemin iki mikroorganizma türü (Bakteri ve Archaea) anaerobik şartlar altında biyokimyasal işlemleri gerçekleştirirler (Parawira, 2004).

Hidroliz ve fermentasyondan sorumlu mikroorganizma grupları fakültatif ve zorunlu anaerobik bakterilerdir (Grady ve diğ., 1999; Metcalf & Eddy, 2003). Hidrolizi gerçekleştiren mikroorganizma grupları şu şekilde sıralanabilir:

- Protein hidrolizi: *Clostridia*, *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Peptococcus*, *Bifidobacterium*, *Staphylococcus*, *Micrococcus*, *Bacteroides*, *Butyrivibrio*, *Clostridium*, *Fusobacterium*, *Selenomonas*, *Streptococcus*.

- Karbonhidrat hidrolizi: *Clostridia*, *Micrococcus*, *Bacillus*, *Clostridium*, *Pseudomonas*.

- Yağ hidrolizi : *Clostridium*, *Staphylococcus*, *Micrococcus* (Grady ve diğ., 1999; Filibeli ve diğ., 2000; Gavrilesco, 2002; Parawira, 2004; Yadvika ve diğ., 2004).

Anaerobik arıtmanın ikinci aşaması olan asit üretimi aşamasındaki asit üreten bakteriler genellikle fakültatif bakterilerdir. *Pseudomonas*, *Flavobacterium*, *Alcaligenes*, *Escherichia*, *Aerobacter* bu gruba örnek olarak verilebilir (Filibeli ve diğ., 2000).

Asetat üreten mikroorganizmalar 3 grup altında incelenmektedir. Bunlardan ik gruba girenler sülfat indirgeyen ve fermente edebilen organizmalardır (Filibeli ve diğ., 2000). Anaerobik işlemlerde temel sorunlu organizmalar sülfat indirgeyen bakterilerdir. Atıksu önemli konsantrasyonda sülfat içerdiği zaman bu organizmalar problem oluştururlar. Sülfat indirgeyen

bakterilerin hepsi zorunlu anaerobik bakterilerdir. Sülfat indirgeyen bakterilerin 1. grubu elektron verici olarak organik maddeyi kullanır ve onları asetik asite oksitler ve sülfatı sülfüre indirger. Bu gruba ait yaygın tür *Desulfovibrio*'dur. 2. grup sülfat indirgeyiciler ise sülfatı sülfüre indirgerken uçucu asitlerin oksidasyonunu gerçekleştirirler. Bu gruptaki önemli tür *Desulfobacter*'dir (Grady ve diğ., 1999; Metcalf & Eddy, 2003). Asetat üreten 2. grup proton indirgeme zorunluluğu olan bakterilerdir. 3. grup ise homoasetojenik bakterilerdir. Bu bakteriler fruktozdan asetik asit üretirler ve karbondioksiti asetik asite indirgerler (Filibeli ve diğ., 2000).

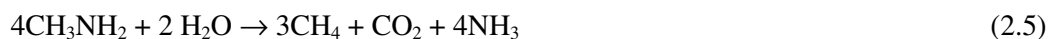
Metan üretiminden sorumlu olan mikroorganizmalar "archaea" olarak sınıflandırılırlar. Bu organizmalar zorunlu anaerobtur (Grady ve diğ., 1999; Metcalf & Eddy, 2003). Hidrojen oksitleyen metan bakterileri Archaea içinde 3 gruba ayrılır : (1) *Methanobacteriales*, (2) *Methanococcales* ve (3) *Methanomicrobiale*. Bu mikroorganizmalar metabolizmaları esnasında nihai elektron alıcı olarak karbondioksiti kullanırlar ve metan oluştururlar (Denklem 2.1) (Grady ve diğ., 1999).



*Methanosarcina* ve *Methanotherix* (*Methanosoate* olarak da adlandırılır) metan ve karbondioksit üretmek için asetik asiti kullanabilen tek organizmalardır (Metcalf & Eddy, 2003; Yadvika ve diğ., 2004). *Methanosarcina* konsantrasyondaki değişikliklere karşı çok hassas olduğu halde, yüksek asetik asit konsantrasyonlarında hızlı şekilde gelişir. *Methanosoate* elektron ve karbon verici olarak sadece asetik asiti kullanabilir (Denklem 2.2). Yüksek asetik asit konsantrasyonlarında *Methanosarcina*'dan daha yavaş gelişirler; fakat konsantrasyondan önemli derecede etkilenmezler (Grady ve diğ., 1999).



*Methanosarcina* format ve metanolü (Denklem 2.3 ve 2.4), *Methanococcus thermolithotrophicus* ve *M. barkeri* metanolü, *Methanococcus mazei* ve *M. barkeri* metilaminleri (Denklem 2.5) kullanarak metan üretir (Filibeli ve diğ., 2000; Metcalf & Eddy, 2003).





### 2.3. Yukarı Akışlı Anaerobik Çamur Yataklı Reaktörler

Anaerobik reaktörler uygulanan organik yüklere göre sınıflandırılırlar. Anaerobik çamur çürütücüler ve septik tanklar düşük hızlı sistemlerdir. Bu sistemlerde çamur yaşı-hidrolik bekleme süresi oranı 1'e yakındır ve yüksek yükler uygulandığı zaman çamur yıkanması gibi ciddi bir problem ortaya çıkmaktadır. Bundan dolayı, anaerobik atıksu arıtımı üzerindeki ilgi; yüksek çamur yaşı-hidrolik bekleme süresi oranı elde etme ve böylece yüksek yükleme hızları sağlama üzerinde yoğunlaşmıştır (Joshi ve Polprasert, 1998; Akunna ve Clark, 2000).

Anaerobik arıtma teknolojisinin başarılı uygulanması yüksek hızlı reaktörlerin geliştirilmesine ve kullanılmasına bağlıdır (Li ve diğ., 1995; Parawira, 2004). Yüksek hızlı reaktörlerin uygulanması çevre koruması için maliyet yönünden etkili ve verimli bir teknoloji olarak anaerobik arıtmanın kabul edilmesini artırmıştır (Parawira, 2004). Bu reaktörler evsel ve endüstriyel atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır (Tay ve Zhang, 2000).

Yüksek hızlı anaerobik sistemde karşılanması gereken iki temel şart; canlı anaerobik çamurun etkili şekilde alıkonması ve giren atıksu ile alıkonan çamur arasında yeterli temasın sağlanmasıdır (Aiyuk ve diğ., 2006; Seghezze ve diğ., 1998; Lettinga ve diğ., 1997; Rajeshwari ve diğ., 2000; Parawira, 2004). Tüm yüksek hızlı proseslerin temel özelliği; hidrolik bekleme sürelerine kıyasla yüksek çamur yaşı sağlama yetenekleridir. Yüksek hızlı anaerobik prosesler nispeten kısa arıtma süresinde reaktörde önemli miktarda aktif biyokütlenin alıkonmasını sağlayan reaktör konfigürasyonlarını kullanır (Dugba ve Zhang, 1999; Ghangrekar ve Kahalekar, 2003). Biyokütle alıkonması için üç mekanizma kullanılır:

1- Gaz ayırımı ve çamur çökmesi ile birleştirilen çok iyi çökelebilen çamur yığınlarının oluşması,

2- Yüksek yoğunluklu partiküler taşıyıcı materyallere bakteriyel bağlanma,

3- Reaktörde kullanılan dolgu malzemesi arasında çamur yığınlarının tutulması (Grady ve diğ., 1999; Rajeshwari ve diğ., 2000).

Yüksek hızlı anaerobik sistemler şu şekilde sıralanabilir:

- anaerobik kontakt prosesi,

- anaerobik filtre (Young ve McCarty tarafından 1969'da geliştirilmiştir),

- yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktör (Lettinga ve diğ. tarafından 1980'de geliştirilmiştir),

- akışkan yataklı/genleşmiş yataklı reaktördür (Schwizenbaum ve Jewell tarafından, 1980'de geliştirilmiştir)

- aşağı akışlı sabit film reaktörü (Murray ve van den Berg tarafından, 1981'de geliştirilmiştir)

- hibrit reaktör.

Yüksek hızlı anaerobik proseslerin tipik performansı Tablo 2.3’de sunulmuştur.

**Tablo 2.3.** Tipik Yüksek Hızlı Anaerobik Proses Performansı (Grady ve diğ., 1999)

Parametre	Değer
BOİ <sub>5</sub> giderimi, %	80-90
KOİ giderimi, %	1,5 x BOİ <sub>5</sub> <sub>giderilen</sub>
Biyogaz üretimi	0,5 m <sup>3</sup> /kg KOİ <sub>giderilen</sub>
Metan üretimi	0,35 m <sup>3</sup> /kg KOİ <sub>giderilen</sub>
Biyokütle üretimi	0,05-0,10 g UAKM/g KOİ <sub>giderilen</sub>

Yüksek hızlı anaerobik prosesler arasında en yaygın olarak kullanılamı yukarı akışlı anaerobik çamur yatağıdır. Günümüzde, dünya çapında 900’den fazla yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktör işletimdedir (Alves ve diğ., 2000; Liu ve diğ., 2002; Vlyssides ve diğ., 2009).

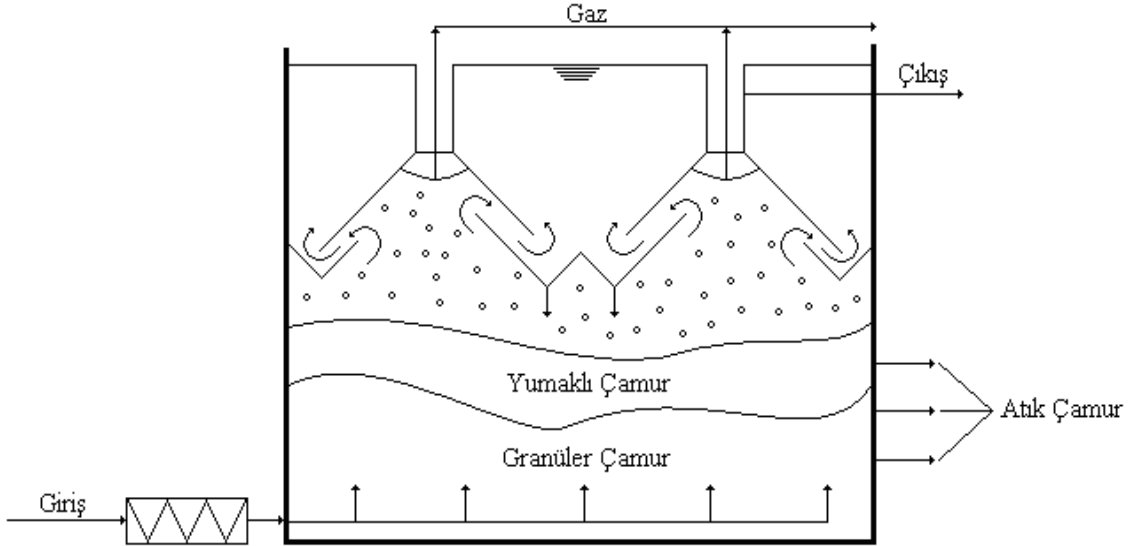
Yukarı akışlı anaerobik çamur yatağı teknolojisi, içki, kâğıt, bira, gıda, kimya, deri endüstrisi ve evsel atıksu gibi farklı kaynaklardan gelen atıksuların arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır (Kansal ve diğ., 1998; Rajeshwari ve diğ., 2000; Ghangrekar ve Kahalekar, 2003; Liu ve Tay, 2004).

### 2.3.1. Proses Tanımlaması

Yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörler; yüksek organik yük, yüksek giderme kapasitesi, düşük enerji ihtiyacı, kısa hidrolik bekleme süresi, çökeltici ve mekanik karıştırıcıya ihtiyacı olmadığı için alan gereksiniminin az olması, dolgu malzemesine ihtiyacı olmaması ve basit reaktör tasarımı gibi pozitif özellikler sergiler (Weiland ve Rozzi, 1991; Elefsiniotis ve diğ., 1996; Agrawal ve diğ., 1997).

Şekil 2.2’de gösterildiği gibi atıksu; debi dağıtım sistemi vasıtasıyla reaktörün alt kısmından girer ve granüler çamur yatağı boyunca ilerler (Schmidt ve Ahring, 1996; Castillo ve diğ., 1997; Narnoli ve Mehrotra, 1997). Yoğun granüler çamur reaktörün aşağı kısımlarında oluşur, giren atıksuyun dağıtılması ve gaz üretiminin bitlikte etkisi biyokütle ile atıksu arasında iyi bir temas oluşmasını sağlar ve arıtım bu temas sonucunda meydana gelir (Gavrilescu, 2002; Aiyuk ve diğ., 2006). Granüler çamur yatakta organik bileşenler biyolojik olarak ayrıştırılır ve biyogaz üretilir (Schmidt ve Ahring, 1996). Arıtılmış atıksu granüler ve yumaklı çamur bölgelerinden çıkar ve gaz-sıvı-katı ayırıcıya girer (Narnoli ve Mehrotra, 1997; Angenent ve Sung, 2001). Gaz kabarcıkları granüler ve yumaklı çamurların (özellikle küçük granüllerin) reaktör boyunca yükselmesine ve gaz-sıvı-katı ayırıcıya girmesine neden olur. Gaz ayırımı

başlık kısmında meydana gelir ve askıda katıların çamur yatağına direkt olarak dönmesine imkân verir (Kwong ve Fang, 1996; Grady ve diğ., 1999). Gaz, başlığın üst tarafındaki ters V şeklindeki kısımda toplanır ve reaktörden uzaklaştırılır. Bir miktar yakalanmış katıların içerdiği sıvı, sıvı-katı ayırımının meydana geldiği başlığın çökeltici kısmına girer (Grady ve diğ., 1999).



Şekil 2.2. Yukarı Akışlı Anaerobik Çamur Yataklı Reaktör (Grady ve diğ., 1999).

Yukarı akışlı anaerobik çamur yatağı prosesinin temel problemi anaerobik çamur granüllerinin gelişmesi için gerekli olan sürenin uzun olmasıdır (Najafpour ve diğ., 2006). Ancak bu süre mevcut başka bir reaktörden alınacak granüler çamurun aşı çamuru olarak kullanılmasıyla bir dereceye kadar azaltılabilir. Bu tip reaktörler yüksek miktarda AKM içeren kompleks atıksular için uygun değildir (Lettinga ve Hulshoff Pol, 1991). Askıda yağların ve lipitlerin varlığı çamur yüzmesine ve reaktörden biyokütle kaçışına neden olur (Haridas ve diğ., 2005).

### 2.3.2. Granülasyon

Yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörlerin verimini etkileyen önemli parametreler; reaktördeki granülasyon prosesi, arıtılacak atıksuyun özellikleri, aşı maddesinin seçimi, nütrientlerin ve diğer çevresel faktörlerin etkisidir. Bu parametreler arasında granülasyon prosesinin en kritiği olduğuna inanılır (Liu ve diğ., 2003; Show, 2004). Diğer anaerobik teknolojilere kıyasla yukarı akışlı anaerobik çamur yatağı sistemi granülasyon prosesine büyük ölçüde bağlıdır. Yoğun mikrobiyal topluluktan meydana gelen anaerobik granüler çamur bu prosesin temel bileşenidir (Singh ve diğ., 1998; Liu ve diğ., 2002; Liu ve diğ., 2003; Najafpour ve diğ., 2006).

Granülasyon çökelen granülleri oluşturmak üzere askıdaki biyokütlenin bir araya geldiği, farklı bakteri grupları ile bu gruplar arasındaki fizikokimyasal, mikrobiyolojik etkileşimleri kapsayan kompleks bir prostestir (Schmidt ve Ahring, 1996; Sponza, 2002). Sıcaklık, atıksu özellikleri, aşı çamurunun özellikleri, zaruri nütrientlerin varlığı, polimer ve iki değerlikli katyonlar, pH, alkalinite ve işletme şartları (yukarı akış hızı ve HBS, organik yük) gibi birçok faktör granülasyon prosesini etkiler (Tay ve Yang, 1997; Liu ve Tay, 2004; Aiyuk ve diğ., 2006; Subramanyam ve Mishra, 2008).

Granülasyon inert maddelere, inorganik çökeleklere ve/veya fizikokimyasal etkileşimler veya besin ilişkileri ile birbirine bakteriyel adsorpsiyon ve bağlanma ile başlar (Fang ve diğ., 1995; Schmidt ve Ahring, 1996). Atıksudaki temel makro ve mikronütrientler hücrelerin bir araya gelmesinde ve çökeleklerin oluşmasında çok önemli rol oynar. Azot, fosfor ve potasyumun granüllerin yüzmesini önlediği,  $Ca^{+2}$  ve  $Fe^{+2}$  gibi iki değerlikli metal iyonlarının granüllerin oluşumu ve stabilizasyonu için gerekli olduğu bulunmuştur (Subramanyam ve Mishra, 2008; Vlyssides ve diğ., 2009). Kalsiyum ve demir tuzlarının bakteriler için doğal inert destek sağladığı bildirilmiştir (Vlyssides ve diğ., 2009). Hücre dışı polimerlerin stabil komplekslerin oluşumu nedeniyle çok değerlikli metallere bağlanmayı tercih ettiği bulunmuştur (Yu ve diğ., 2001a). Sülfür ve karbonat tuzları gibi inorganik çökelekler anaerobik bakterinin bağlanması için destek olarak görev görür ve sadece çökeltme özelliklerine değil aynı zamanda granül stabilitesine de katkıda bulunur (Shen ve diğ., 1993a; Vlyssides ve diğ., 2009).

Granüllerin çapı 0,14-5 mm arasında değişir (Schmidt ve Ahring, 1996; Bhunia ve Ghangrekar, 2007) ve granül büyüklüğünün dağılımı biyolojik (büyüme, ölüm) ve fiziksel (aşınma, çökeltme ve yıkanma) proseslerden etkilenir (Nery ve diğ., 2007).

Yumaklı çamur hafif, küçük ve küresel olmayan taneler şeklinde iken, granüler çamur gri-siyah yuvarlak tane şeklinde ve iyi çökeltme özelliklerine sahiptir. Yumaklı çamur ve granüler çamur arasındaki en temel fark; yumaklı çamurun orta seviyedeki karıştırmada kolayca dağıldığı halde, granüler çamurun hidrolik gerilimlerde bile bozulmadan kalmasıdır (Sabry, 2008). Granüler çamurun yumaklı çamura karşın diğer avantajları ise Wirtz ve Dague (1996) tarafından açıklandığı gibidir. Granülasyon;

- sürekli reaktörlerde yüksek biyokütle konsantrasyonu sağlar,
- yığınlar içinde iç fizikokimyasal gradyanlara yol açar,
- mikroorganizmaların heterojen yapıları popülasyonlarına yol açar,
- biyokütlenin tek fazlı olarak işletilmesine imkân verir,
- tüm stokiyometri, gelişme hızı ve metabolizmayı etkiler,
- gelişme hızının seyreltme oranından bağımsız olarak sağlanmasına imkân verir,
- düşük askıda katı madde içeren çıkış suyu oluşmasını sağlar (Uyanik ve diğ. 2002).

### 2.3.3. Tasarım Esasları

Yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörlerin tasarımında dikkate alınması gereken en temel parametreler şunlardır:

- Atıksu özellikleri,
- Hacimsel organik yük,
- Yukarı akış hızı,
- Reaktör hacmi ve boyutları,
- Debi dağıtım sistemi,
- Gaz toplama sistemidir (Metcalf & Eddy, 2003).

Reaktör boyutları proses yükü, maksimum yukarı akış hızlarındaki sınırlamalar, atıksu tipi ve proseste gelişen katıların çökme özellikleri ile etkilenir. Katı madde miktarı arıtma meydana geldiği zaman ve yeni biyokütle geliştiği zaman artar. Tipik HBS 0,2-2 G ve hacimsel yük atıksu özelliklerine, granüler veya yumaklı çamur gelişip gelişmediğine bağlı olarak 2-25 kg KOİ/m<sup>3</sup>-G'dür (Grady ve diğ., 1999).

Reaktör verimini etkileyen temel faktörlerden biri olan yukarı akış hızı Denklem 2.6'daki eşitlikle hesaplanır.

$$v=Q/A \rightarrow v =H/HBS \quad (2.6)$$

Burada;

- v : yukarı akış hızı (m/st)
- Q : giriş debisi (m<sup>3</sup>/st)
- H : reaktör yüksekliği (m)
- A : reaktörün yüzey alanı (m<sup>2</sup>)
- HBS : Hidrolik bekleme süresi (st)

Yukarı akış hızının iki etkisi vardır. Bir taraftan artan yukarı akış hızı; askıdaki partiküller ve çamur arasındaki çarpışmayı arttırarak giderme verimini arttırır, diğer taraftan hidrolik kayma kuvvetini arttırarak birçok partikülün çökme hızını aşması ve yakalanan partiküllerin sökülmesi ile giderme mekanizmasını kötüleştirir ve sonuçta giderme verimini düşürür (Mahmoud ve diğ., 2003). Yukarı akış hızı besi maddesi ve biyokütle arasındaki teması sağlamak için yeteri kadar yüksek (0,2-1 m/st) olmalıdır (Hang ve Byeong, 1990; Mahmoud ve diğ., 2003).

## 2.4. Anaerobik Arıtımın Performansını Etkileyen Faktörler

### 2.4.1. Sıcaklık

Tüm biyolojik proseslerde olduğu gibi, anaerobik proseslerin de performansı işletme sıcaklığı ile önemli derecede etkilenir (Grady ve diğ., 1999; Parawira, 2004). Sıcaklık sadece mikrobiyal popülasyonun metabolik aktivitesini etkilemez; aynı zamanda gaz transfer hızları ve çamurun çökme özellikleri gibi faktörler üzerinde de büyük etkisi vardır (Seghezzo, 2004). En iyi performans tipik olarak iki yüksek sıcaklık aralığının birinin optimum bölgesinde işletilerek elde edilir, yani mezofilik için 30-40 °C veya termofilik için 50-60 °C'dir. Bu iki bölge genellikle metan üreten bakterilerin optimum gelişim bölgesini temsil eder (Verma, 2002; Yadvika ve diğ., 2004). Termofilik aralıktaki yüksek sıcaklıkların gerekli alıkonma süresini azalttığı gözlenmiştir (Verma, 2002).

Sıcaklık sadece metan üretimini değil, hidroliz ve asit üretimi reaksiyonlarını da etkiler (Grady ve diğ., 1999; Seghezzo, 2004). Biyolojik olarak kolayca ayrışabilen organik maddeyi içeren atıksular için metan üretimi üzerinde sıcaklığın etkisi temel endişedir. Bununla birlikte, kompleks organik bileşenleri veya partiküler maddeleri içeren atıksular için ise hidroliz ve asit üretimi üzerinde sıcaklığın etkisi temel endişedir (Grady ve diğ., 1999).

Sıcaklık değişimleri de sistem performansı üzerinde etkilidir ve sistemlerin her gün  $\pm 1$  °C'den daha az sıcaklık değişimlerini sağlamak üzere tasarlanması ve işletilmesi tavsiye edilir (Marchaim, 1992; Grady ve diğ., 1999; Filibeli ve diğ., 2000). Organizmalar kısa süren sıcaklık değişimlerine karşı dirençlidirler ve sıcaklık düzeldiği zaman gaz üretimi normal seviyesine dönebilir. Ancak uzun süreli sıcaklık değişimleri dengesiz popülasyonlara ve düşük pH problemlerine yol açar (Marchaim, 1992; Öztürk, 2007). Hidroliz ve asit üretimi prosesleri sıcaklıkla önemli şekilde etkilenmez (Parawira, 2004). Metan üreten bakteriler sıcaklık değişimlerine karşı diğer organizmalardan daha hassastır. Bunun nedeni diğer organizmaların üreme hızlarının daha yüksek olmasındandır (Marchaim, 1992; Garba, 1996; Yadvika ve diğ., 2004; Öztürk, 2007)

### 2.4.2. pH

Tüm biyokimyasal işlemler gibi, pH anaerobik proseslerin performansı üzerinde büyük etkiye sahiptir. Metan üreten bakteriler pH ile mikrobiyal topluluktaki diğer mikroorganizmalardan daha büyük boyutta etkilenir. Sonuç olarak, pH optimum değerden saptığı zaman metan üretim aktivitesinde büyük azalma olur. 6,8-7,4 aralığındaki pH değerleri genellikle metan üreten bakteriler için optimum şartları sağlar (Grady ve diğ., 1999; Liu ve Lipták); oysa 6,4-7,8 aralığındaki pH'nın yeterli aktiviteyi sağlamak için gerekli olduğu

düşünülür. pH asit üreten bakterinin de aktivitesini engeller; fakat etkisi daha az önemlidir ve ürünlerinin doğasını etkiler. pH'daki azalma yüksek moleküler ağırlıklı uçucu yağ asitlerinin özellikle propiyonik ve bütirik asitin üretimini arttırır. Hidroliz yapan mikroorganizmaların aktivitesi pH'ın nötralden sapmasından en az derecede etkilenir.

Uçucu yağ asiti (UYA) unsuru ile birlikte metan üreten bakterilerin pH hassaslığı, pH'daki azalmaya karşı anaerobik sistemler tarafından kararsız tepki ile sonuçlanabilir. Kararsız tepki, asit üreten bakteri tarafından UYA üretiminde artışa yol açan yüksek organik yüklerin uygulanması ile tetiklenir. Artan UYA üretimi metan üreten bakterilerin maksimum asetik asit ve hidrojen kullanma kapasitelerini aşarsa, fazla UYA'lar birikmeye başlayacak ve pH düşecektir (Grady ve diğ., 1999, Tiwari ve diğ., 2006). Anaerobik arıtımın normal olarak devam edebilmesi için UYA 2000 mg/L'nin altında olmalıdır (Yadvika ve diğ., 2004).

Uygun pH aralığında çalışan anaerobik proses için pH bikarbonat tamponlama sistemi ile kontrol edilir (Grady ve diğ., 1999; Liu ve Lipták, 1999). Bikarbonat alkalinitesi azot içeren organik maddenin parçalanması ve reaksiyonda üretilen karbondioksit ile salınan amonyak azotunun reaksiyonundan üretilir. Anaerobik proseste UYA'lar birikmeye başladığı zaman, mevcut bikarbonat alkalinitesi ile nötralize edilir. Kararlı işleyen şartlarda, anaerobik proseslerde alkalinitenin temel formudur (Grady ve diğ., 1999).

### **2.4.3. Engelleyici ve Toksik Maddeler**

#### **2.4.3.1. Hafif Metal Katyonları**

Hafif metal katyonları sodyum, potasyum, kalsiyum ve magnezyumu kapsar. Bunlar giriş suyunda bulunabilirler, organik maddenin bozunmasıyla salınabilirler veya pH ayarlayıcı kimyasal olarak ilave edilebilirler. Mikrobiyal gelişim için gereklidirler ve diğer nütrientler gibi spesifik gelişme hızını etkileyebilirler. Sonuç olarak, anaerobik arıtımın meydana gelmesi için bunların mevcut olması gereklidir. İlimli şartlar mikrobiyal büyümeyi teşvik ederken, aşırı miktarlar gelişmeyi yavaşlatır ve hatta yüksek konsantrasyonlar ciddi inhibisyon veya toksisiteye neden olabilir (Grady ve diğ., 1999).

Hafif metal katyonları mikrobiyal gelişim üzerinde kompleks etkileşimler gösterir. Örneğin, iki hafif metal katyonu orta derecede engelleyici konsantrasyonlarda mevcut olduğu zaman inhibisyon artabilir. Bu sinerjistik tepki olarak adlandırılır. İkinci olarak, bir hafif metal katyonunun neden olduğu inhibisyon, diğer hafif metal katyonları teşvik edici konsantrasyonlarından aşağıda mevcut olduklarında artabilir. Sonuç olarak, teşvik edici konsantrasyondaki bir hafif metal katyonunun varlığı diğerinin inhibisyonunu azaltacaktır. Bu olgu antagonizm olarak adlandırılır (Grady ve diğ., 1999).

**Kalsiyum:** Kalsiyum metan üreten bakterilerin belli türlerinin gelişimi için gereklidir ve anaerobik çamurun yumaklaşma yeteneği üzerinde olumlu etkiye sahiptir (Murray ve Zinder, 1985; Thiele ve diğ., 1990; Huang ve Pinder, 1995; Singh ve diğ., 1999; Chen ve diğ., 2008). Kalsiyum maddeleri bağlamak için kullanılan hücre dışı polisakkaritlerin ve/veya proteinlerin bir bileşenidir (Yu ve diğ., 2001b). Granülasyon için optimum kalsiyum konsantrasyonu 150-300 mg/L olarak bildirilmiştir (Tiwari ve diğ., 2006). Şeker ve atık kâğıt endüstrisi gibi yüksek miktarda kalsiyum içeren atıksularda kalsiyum karbonat çökmesi riski vardır. Bikarbonat, atıksudaki kalsiyum ile kalsiyum karbonat çökelikleri oluşturur (Svardal, 1991; Langerak van ve diğ., 2000; Batstone ve diğ., 2002, van Hullebusch ve diğ., 2005). Karbonata ilave olarak kalsiyum, fosfatla da çökebilir (Singh ve diğ., 1999; Langerak van ve diğ., 2000). Bununla birlikte, fosfat kalsiyum karbonat kristali gelişiminde önemli bir engelleyicidir (Meyer, 1984; House, 1987; Langerak van ve diğ., 2000) ve anaerobik çürütücüde fosfatın varlığı kalsiyum karbonat çökelmesinin boyutunun azalmasına yardımcı olacaktır (Langerak van ve diğ., 2000). Adsorpsiyon ve çökeltme, kalsiyum karbonat yüzeyleri ile ağır metallerin karakteristik reaksiyonlarıdır (van Hullebusch ve diğ., 2005).

Kalsiyumun karbonat ve fosfatla çökmesi reaktörlerde ve borularda tıkanmaya, biyokütlenin spesifik metan üretim aktivitesinin azalmasına, tamponlama kapasitesinin azalmasına ve anaerobik ayrışma için gerekli nütrientlerin kaybına yol açar (Keenan ve diğ., 1993; El-Mamouni ve diğ., 1995; Langerak van ve diğ., 1998; Chen ve diğ., 2008). Kalsiyum karbonat çökmesi  $Ca^{+2}$  konsantrasyonu, KOİ giderme verimi,  $CaCO_3$  çökmesinin kinetiklerine bağlıdır (Langerak van ve diğ., 2000; Chen ve diğ., 2008).

**Magnezyum:** Bazı metan bakterilerinin gelişimi için magnezyuma ihtiyaç vardır ve bazı türler için ise magnezyum üreme süresini kısaltır (Singh ve diğ., 1999; Tiwari ve diğ., 2006). Yüksek  $Mg^{+2}$  konsantrasyonunda  $MgNH_4PO_4$  çökmesi meydana gelebilir. Yüksek iki değerlikli kationların varlığı tekil hücrelerin üretimini artırır (Singh ve diğ., 1999).

**Potasyum:** Mikroorganizmalar normal büyümeleri için potasyuma ihtiyaç duyarlar. Potasyum ihtiyacı fosfor ihtiyacını karşılamak için ilave edilen fosfat tamponunun ( $KH_2PO_4$  ve  $K_2HPO_4$ ) ilavesi ile bir boyuta kadar karşılanır. Potasyumun düşük konsantrasyonlarının (<400 mg/L) hem termofilik hem de mezofilik aralıklarda performansta artışa yol açtığı; fakat yüksek dozdaki potasyumun ortama ancak sodyumun ilavesi ile düzeltilebilecek şekilde anaerobik proseslerde metan üretiminin engellenmesine yol açtığı bildirilmiştir (Singh ve diğ., 1999; Chen ve diğ., 2008). Ayrıca potasyum çamurda değiştirilebilir bölgelere bağlanan metaller için en iyi ekstraktanttır (Chen ve diğ., 2008).

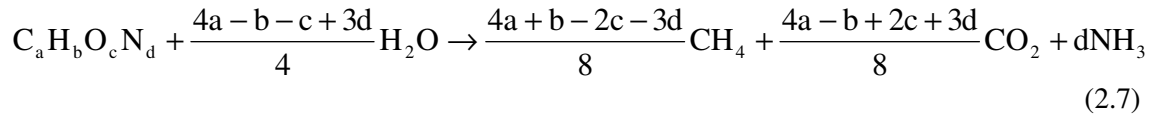
**Sodyum:** Sodyum ihtiyacı farklı metan bakterileri arasında büyük ölçüde değişir. Aminoasit taşınımı, gelişme, metan üretimi ve iç pH düzenlenmesinin hepsi sodyuma bağlıdır



(Singh ve diğ., 1999; Tiwari ve diğ., 2006). UYA ayrıştırıcı bakteriler karşılaştırıldığında sodyum; propiyonik asit kullanan mikroorganizmalara asetik asit kullananlardan daha fazla toksik olmuştur (Chen ve diğ., 2008).

#### 2.4.3.2. Amonyak

Amonyak azotu gerekli bir nütrienttir ve düşük konsantrasyonlarda bakteriyel gelişmeyi teşvik eder (Grady ve diğ., 1999; Metcalf & Eddy, 2003). Tüm metan üreten bakteriler elektron alıcısı ve tamponlayıcı olarak vazife gören amonyağı azot kaynağı olarak kullanır (Singh ve diğ., 1999; Tiwari ve diğ., 2006). Amonyak atıksuda mevcut olabilir veya protein, üre gibi azot içeren organik maddelerin ayrıştırılmasının bir sonucu olarak oluşabilir (McCarty, 1964b; Kayhanian, 1999; Grady ve diğ., 1999; Singh ve diğ., 1999; Chen ve diğ., 2008). Deniz ürünleri işleme, ekmek mayası, patates nişastası ve afyon alkaloidleri endüstrisi atıksuları, katı atık sızıntı suları, katı atıkların organik kısmı ve çiftlik atıkları yüksek oranda azot içeren atıklardır (Eldem ve Öztürk, 2006). Organik maddenin anaerobik biyolojik ayrışmasından üretilen amonyak aşağıdaki stokiyometrik ilişkiden tahmin edilebilir (Denklem 2.7) (Tchobanoglous ve diğ., 1993):



Amonyak arıtma esnasında ya amonyum iyonu ( $NH_4^+$ ) veya çözülmüş amonyak gazı ( $NH_3$ ) şeklinde bulunabilir (McCarty, 1964b; Chen ve diğ., 2008). Çözülmüş amonyağın inhibisyonun temel nedeni olduğu ileri sürülür; çünkü serbestçe zardan geçebilir (Kroeker ve diğ., 1979; de Baere ve diğ., 1984; Kadam ve Boone, 1996; Chen ve diğ., 2008; Salminen ve Rintala, 2002). Hidrofobik amonyak molekülü proton dengesizliği ve/veya potasyum eksikliğine yol açacak şekilde hücre içine pasif olarak yayılabilir (Sprott ve Patel, 1986; Gallert ve diğ., 1998; Chen ve diğ., 2008). Amonyak inhibisyonu için hücre içi pH'ında değişim, sürdürülecek enerji ihtiyacının artması ve spesifik enzim reaksiyonunun inhibisyonu gibi çeşitli mekanizmalar önerilmiştir (Whittmann ve diğ., 1995; Kadam ve Boone, 1996; Tiwari ve diğ., 2006; Chen ve diğ., 2008).

Amonyum iyonlarının birikmesi hücre içi pH'ını değiştirebilir ve metan sentezleyen enzimlerin aktiviteleri serbest amonyak tarafından engellenir. Anaerobik mikroorganizmalar arasında metan üreten bakteriler en az toleranslıdır ve muhtemelen amonyak inhibisyonundan dolayı gelişimi durur (Kayhanian, 1994). Birçok durumda hidrojen kullanan metan bakterilerinin hassas grup olarak tarif edildiği durumlar hariç, asetat kullanan metan bakterileri amonyak konsantrasyonuna hidrojen kullananlardan daha hassas olmuşturlardır (Tiwari ve diğ.,

2006). Amonyak azotu konsantrasyonlarının anaerobik arıtım üzerindeki etkileri Tablo 2.4'de özetlenmiştir (McCarty, 1964b).

$\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ , ve  $\text{Mg}^{+2}$  gibi belli iyonların amonyak inhibisyonuna karşı antagonistik olduğu, bir iyonun toksisitesinin diğer iyon (iyonların) varlığı ile azaldığı olgusu bulunmuştur (McCarty ve McKinney, 1961; Braun ve diğ., 1981; Hendriksen ve Ahring, 1991).

Alıştırma amonyak inhibisyonunun derecesini etkileyen diğer faktördür. Yavaşça artan konsantrasyonlara metan bakterileri adapte olabilmektedir. Adaptasyon metan bakterilerinin baskın türlerindeki iç değişikliklerin veya metan bakterilerinin popülasyonundaki değişimin sonucu olabilir (Zeeman ve diğ., 1985; Chen ve diğ., 2008)

Anaerobik proseslerde amonyak inhibisyonunu azaltmak için üç strateji vardır: sıcaklığı azaltmak, pH'ı azaltmak, toplam amonyak konsantrasyonunu azaltmak (Grady ve diğ., 1999).

**Tablo 2.4.** Anaerobik Arıtım Üzerinde Amonyak Azotunun Etkisi (McCarty, 1964b)

Amonyak Azotu Konsantrasyonu, mg/L	Anaerobik Arıtım Üzerindeki Etkisi
50-200	Faydalıdır
200-1000	Olumsuz etkisi yoktur
1500-3000	Yüksek pH değerlerinde engelleyicidir
>3000	Toksiktir

#### 2.4.3.3. Sülfür

Sülfat, sülfid ve tiyosülfat gibi oksitlenmiş kükürt bileşenleri çeşitli endüstriyel atıksularda önemli konsantrasyonlarda ve bir dereceye kadar da evsel atıksuda mevcut olabilir. Bu bileşenler anaerobik reaktörde organik bileşenleri tüketen ve hidrojen sülfür üreten sülfat indirgeyen bakteriler için elektron alıcılar olarak görev yapar (Metcalf & Eddy, 2003; Chen ve diğ., 2008). Kükürt metan üreten bakteriler için gerekli bir nütrienttir ve metan üreten bakterilerin kükürt içeriğinin anaerobik sistemlerde bulunan diğer mikroorganizma gruplarınınkinden daha yüksek olduğu gösterilmiştir (Speece, 1983; Chen ve diğ., 2008). Sülfid belirli anaerobik mikroorganizmalar tarafından kullanılan en yaygın sülfür kaynağıdır ve metan bakterilerinin gelişmesi için uygun oksijensiz ortamın sağlanmasına yardım eder (Singh ve diğ., 1999).

Sadece çözünebilir sülfürler engelleyicidir ve 200 mg/L'den fazla konsantrasyonlar kuvvetli inhibisyona neden olur (Hulshoff Pol ve diğ., 1998; Liu ve Fang, 1998; Grady ve diğ., 1999), oysa 100 mg/L'ye kadar olan konsantrasyonlar az alıştırma ile veya hiç alıştırma olmadan tolere edilebilir. Sülfür çözünmeyen çökelekleri oluşturmak üzere ağır metallerle reaksiyona girer (Grady ve diğ., 1999).

Hidrojen sülfür zayıf bir asittir ve sonuç olarak sülfür anyonuyla nötral pH'da dengede mevcuttur. Hidrojen sülfür suda çözünebilir, bu nedenle sıvı ve gaz faz arasında

paylaştırılacaktır. Hidrojen sülfür anaerobik proses gazının korozifliğini artırır ve gaz yandığı zaman kükürt oksitlerin oluşumuna yol açar (Grady ve diğ., 1999; Metcalf & Eddy, 2003).

H<sub>2</sub>S hücre zarından geçebildiği için sülfürün toksik formu olduğu bildirilmiştir (Tursman ve Cork, 1998; Chen ve diğ., 2008). H<sub>2</sub>S bir kez sitoplazmaya girerse polipeptit zincirleri arasındaki sülfür ve disülfür çapraz bağlarının oluşması suretiyle doğal proteinlerin yapısını bozarak engelleyici olabilir (Conn ve diğ., 1987; Chen ve diğ., 2008).

Sülfatın kendisi anaerobik bakteri için engelleyici değildir; fakat sülfat indirgeyici bakteri tarafından kullanılan elektron alıcısı sağlayarak anaerobik prosesleri etkiler. Sülfat indirgeyen bakteriler organik maddedeki elektronlar, asetat, H<sub>2</sub>, propiyonat ve bütirat için metan üreten bakteriler, asetik asit üreten bakteriler ve fermentasyon bakterileri ile rekabete girer (Grady ve diğ., 1999; Chen ve diğ., 2008). Bunun sonucunda; engelleyici olan sülfür üretilir, sülfatı indirgemek için kullanılan elektronlar karbondioksitin metana indirgenmesi için mevcut olmadığı için üretilen metanın miktarı azalır, ürün gazın değeri azalır ve atıksudan KOİ giderimi azalır (Grady ve diğ., 1999). Sülfür hem metan üreten bakterilere hem de sülfat indirgeyen bakterilerin kendisine toksiktir (Chen ve diğ., 2008). Organik madde karbondioksite oksitlendiği halde, üretilen sülfürün çoğu proses akımında kalır ve oksijen ihtiyacı oluşturur. Karbonlu KOİ'nin yaklaşık olarak 2 mg'ı her mg sülfatın sülfüre indirgenmesi için sülfat indirgeyen bakteri tarafından tüketilir; fakat sıvı fazda hala mevcut olan sülfür KOİ oluşturur. Anaerobik prosesler nispeten seyreltik atıksuları arıtmak için kullanıldığı zaman bu önemli etkiye sahiptir (Grady ve diğ., 1999).

Metan üreten bakteriler ve sülfat indirgeyen bakteriler arasındaki rekabet çok karmaşıktır ve birçok faktör ile etkilenir. Sonuç olarak sülfatın sülfüre dönüşümü tam olamaz. Sülfürün bir kısmı ağır metaller tarafından çökeltilir ve bir kısmı da gaz fazına ayrılır. Bu mekanizmanın her ikisi çözünebilir sülfür konsantrasyonunu azaltacaktır (Grady ve diğ., 1999).

Anaerobik atıksu arıtımında sülfürün engelleyici etkisini belirleyen çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Sonuçlar aşağıda belirtilen nedenlerden dolayı büyük farklılık göstermektedir:

1. Sülfür veya sülfür indirgenmesinin üç engelleyici etkisi bilinir. (a) sülfürün direkt toksisitesi, (b) sülfat indirgeyen bakteri ve metan bakterisi arasındaki besi maddesi rekabeti, (c) sülfür ile iz elementlerin çökmesi. Bu üç etkinin boyutu deney sistemine bağlıdır.

2. Direkt toksisite hidrojen sülfür (H<sub>2</sub>S) şeklinde sülfürün ayrışmayan miktarı ile ilişkilidir. Ayrışmanın derecesi pH değerine bağlı olduğu için, sülfür toksisitesi belirlendiği zaman bu bilinmelidir.

3. İnhibisyon besi maddesinin tipine bağlıdır ve çeşitli bakteri grupları üzerinde farklı etkileri vardır (Wiemann ve diğ., 1998).

#### **2.4.3.4. İz Elementler ve Ağır Metaller**

Anaerobik mikroorganizmaların iz element ihtiyacı fermantasyon ve metan üretiminin biyokimyasında gerekli olan birçok kobalt, nikel ve demir içeren enzimlerden dolayı spesifiktir (Tiwari ve diğ.,2006). Özellikle nikel ve kobalt metan üreten bakteriler için önemlidir Bazı anahtar iz metallerin eksikliği tüm anaerobik dönüşüm prosesini ve granülasyonu ciddi şekilde sınırlayabilir. Anaerobik çürümeye ağır metallerin toksisitesi çürütücüdeki toplam metal konsantrasyonundan bağımsızdır; çamurdaki serbest metal türlerinin konsantrasyonuna bağlıdır (Tiwari ve diğ.,2006; Grady ve diğ., 1999). Aktif, inaktif ve ölü biyokütle ağır metallerin yüksek miktarlarını bağlama ve biriktirme yeteneğine sahiptir. Çürütücülerdeki anaerobik topluluk içindeki bazı besin grupları veya organizmalar toksik ağır metallerin ilavesinden metan bakterilerinden daha ciddi şekilde engellenirler (Tiwari ve diğ.,2006).

Sülfürlerin varlığı birçok ağır metali reaktörde çözünmeyen metal sülfür çökeleklerinin oluşmasına yol açar ve toksik ağır metallerin etkisini azaltır (Tiwari ve diğ.,2006; Chen ve diğ., 2008; Grady ve diğ., 1999). Anaerobik ayrışma esnasında oluşan sülfür, sülfat indirgenmesi veya protein ayrışması ile üretilir. İlave olarak, birçok metal nötral pH'da hidroksit şeklinde çöker. Metal çökelekleri pH'a karşı hassastır ve çözünürlükleri düşük pH değerleri ile artar (Tiwari ve diğ., 2006).

#### **2.4.3.5. Uçucu Asitler**

Uçucu yağ asitlerinin konsantrasyonu anaerobik çürütme prosesini izlemeye en önemli parametrelerden biridir. UYA'ların oluşmasının dengesiz çürütme şartlarının sonucu olduğuna inanılır (Björnsson ve diğ., 1997; Parawira, 2004). UYA'ların metan üreten bakteriler için engelleyici olup olmadığı tam belli değildir. UYA'lar nötral pH'da büyük ölçüde ayrılan zayıf asitlerdir. UYA inhibisyonunun anaerobik prosesin bozulması esnasında H<sub>2</sub>'nin birikiminin bir sonucu olduğu kanıtlanmıştır (Grady ve diğ., 1999; Parawira, 2004). Bu, UYA'ların pH'a bağlı olmasından dolayıdır; çünkü sadece iyonlaşmamış formlar mikroorganizmalara toksiktir. Asetik, propiyonik ve bütirik asitin konsantrasyonu anaerobik sistemdeki en hassas grupların metabolik durumunun en iyi göstergesi olarak düşünülür (Rozzi, 1991; Parawira, 2004).

#### **2.4.3.6. Organik Bileşenler**

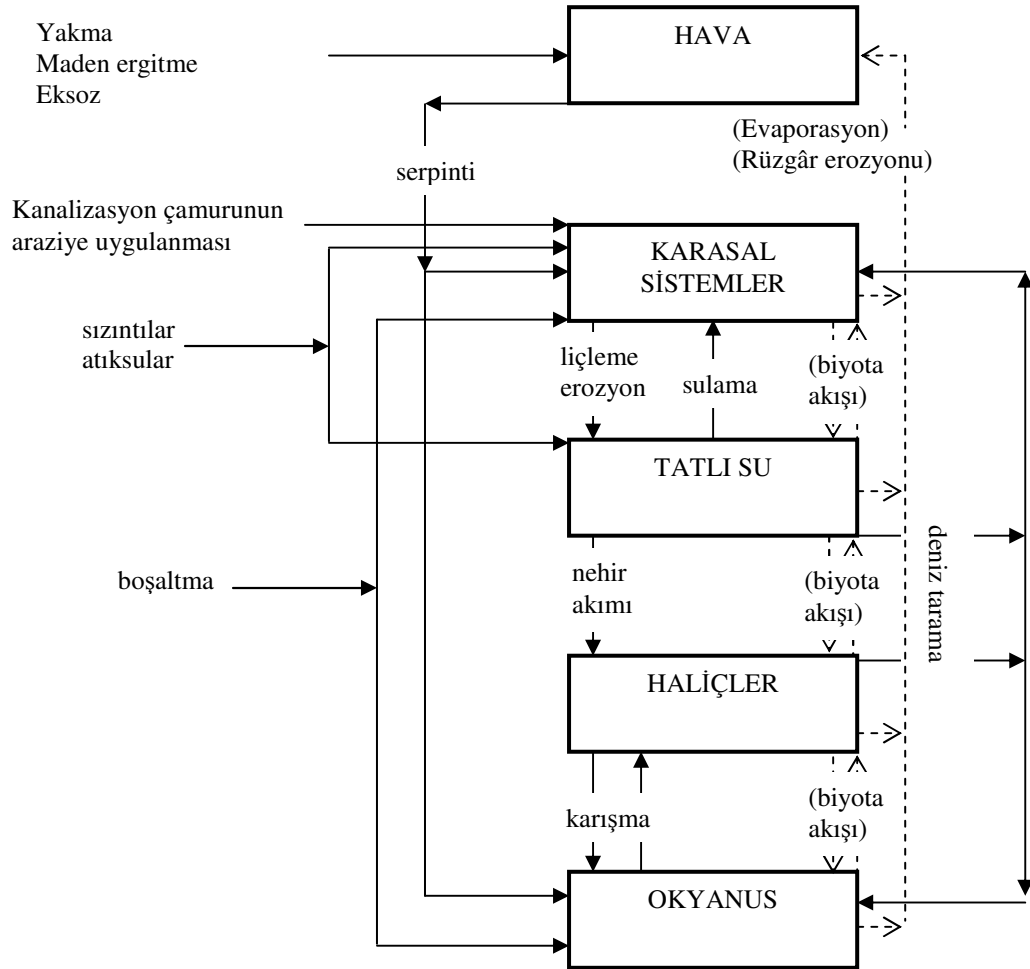
Aerobik proseslerde olduğu gibi organik bileşenlerin birçoğu anaerobik prosesi de engelleyebilir. Bu kimyasalların önemli derecede biyolojik ayrışması yeterli alıştırma ile sağlanabilir (Grady ve diğ., 1999).

### 3. AĞIR METALLER VE TUZLULUK

#### 3.1. Ağır Metaller

“Ağır metal” terimi kesin olmayan bir terim olmakla birlikte, atom ağırlığı 40’dan büyük olan metalik elementleri kapsayacak şekilde kullanılır; fakat alkali toprak metalleri, alkali metaller, lantanitler ve aktinidler bunun dışındadır (Abel, 1996). Bir diğer tanımlamaya göre ise, ağır metaller  $6,0 \text{ g/cm}^3$ ’e eşit veya daha büyük yoğunluğa sahip olan metalik elementlerdir (Barrera ve diğ., 2006).

Ağır metaller yeryüzünün dış tabakasının doğal bileşenlerinden biridir; fakat insan aktiviteleri sonucu jeokimyasal döngüleri ve biyokimyasal dengeleri değişmekte, doğal su ve kara ekosistemlerinde önemli miktarda ağır metal birikimi oluşmaktadır. Ağır metallerin çevreye giriş yolları Şekil 3.1’de gösterilmiştir (Förstner ve Witmann, 1983).



Şekil 3.1. Çevreye Ağır Metallerin Giriş Yolları (Förstner ve Witmann, 1983)

### 3.1.1. Ağır Metallerin Kaynakları

Çevrede ağır metal kirliliğine sebep olan kaynakları 5 ana grup altında toplamamız mümkündür. Bunlar;

- a) Minerallerin jeolojik değişikliğe uğraması
- b) Maden cevherleri ve metallerin endüstriyel işlenmesi
- c) Metal ve metal bileşiklerinin kullanılması
- d) Çöp ve katı atık yığınlarından metallerin liçlenmesi
- e) Ağır metal içeren insan ve hayvan atıklarıdır (Förstner ve Wittmann, 1983)

Ağır metaller özellikle evsel, endüstriyel ve tarımsal faaliyetler sonucu çevreye salınırlar. Evsel atıksularda metal kirliliğinin temel kaynağı suyun bakır, çinko veya kurşun boru sistemleri ile veya tanklarla uzun süreli temasta bulunmasıdır. Bunun yanında kozmetik ve temizleyici maddeler gibi evsel ürünlerde bulunan ağır metaller çoğunlukla göz ardı edilir (Abel, 1996). Kentsel atık yakma üniteleri, evsel atıksular, drenaj suları, araç yıkama suları ağır metal kirliliğine neden olan diğer kentsel kaynaklardır.

Tarımsal faaliyetlerde kullanılan gübreler ve pestisitler de büyük ölçüde ağır metal kirliliğine neden olur. Madencilik ve metal cevherlerinin işlenmesi, metal işleme ve metal kaplama, metal nesnelerin üretilmesi, batarya üretimi, elektronik, nükleer, kâğıt hamuru ve kâğıt, petrokimya, rafineri, gübre, çelik, otomobil, tekstil, deri ve fotoğrafçılık endüstrilerinden kaynaklanan atıksular ağır metal kirliliğinin temel kaynaklarıdır (Abel, 1996; Costley ve Wallis, 2001; Sekhar ve diğ., 2004; Kargı ve Cıkla, 2006; Mohanty ve diğ., 2006; Kanga ve diğ., 2007; Fu ve diğ., 2008; Jiang ve diğ., 2008; Kumar ve diğ., 2008). Bakır, krom, çinko, kurşun, civa, kadmiyum, demir, nikel ve kobalt endüstriyel atıksularda en sık bulunan ağır metallerdir (Abel, 1996; Sajidu ve diğ., 2008). Bazı temel endüstrilerin atıksularında bulunan ağır metaller Tablo 3.1’de özetlenmiştir (Förstner ve Wittmann, 1983; Mohan ve Pittman, 2006).

Ağır metallerin bir diğer kaynağı ise atmosferik kaynaklardır. Benzinde bulunan kurşun hava kirliliği açısından önemli olan ağır metallerden biridir. Çünkü kurşunun yaklaşık olarak %75’i motorların egzostlarından atmosfere yayılır. Fosil yakıtların tüketilmesi ve çimento fabrikaları ise ağır metal kirliliğine yol açan diğer atmosferik kaynaklardır (Förstner ve Wittmann, 1983).

**Tablo 3.1.** Temel Endüstrilerde Bulunan Ağır Metaller (Förstner ve Witmann, 1983)

Endüstri tipi	Al	Zn	As	Sn	Ag	Sb	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Ni	Bi
Otomobil		X		X			X	X		X			X	X	
Petrol rafinerisi		X	X					X	X	X			X	X	
Kâğıt hamuru ve kâğıt		X						X	X		X		X	X	
Tekstil								X							
Çelik		X	X			X	X	X		X			X	X	
Organik kimyasallar	X	X	X	X			X	X		X	X		X		
İnorganik kimyasallar	X	X	X				X	X		X	X		X		
Gübre	X	X	X				X	X	X	X	X	X	X	X	
Plastik ve sentetikler										X					
Deri tabaklama ve işleme								X							
Buhar üreten güç tesisleri		X						X							
Madencilik			X				X		X		X	X	X		
Asidik maden drenajı	X	X							X	X		X			
Metal kaplama		X					X	X	X						
Cam			X												
Nükleer tesisler															X
Kömür ve petrol											X		X		X

### 3.1.2. Ağır Metallerin Ekosistemdeki Etkileri

Ağır metaller canlı organizmalar için gereklidir. Demir, kobalt, bakır, mangan, molibden ve çinko gibi ağır metallere canlıların ihtiyacı vardır. Ancak ağır metaller belli konsantrasyondan sonra su, toprak, hava ve sedimet için potansiyel tehlike oluşturur. Belli konsantrasyondaki ağır metallerin ekosistemlerde uzun dönemli toksik etkileri ve biyolojik olarak gerçekleşen toprak proseslerinde negatif etkisi olur (Pérez-de-Mora ve diğ., 2006). Toprakta biriken ağır metaller mikroorganizmalarda fonksiyonel bozukluk, protein yapısının bozulması ve hücre zarının bütünlüğünün kaybolması suretiyle topraktaki mikroorganizmaların gelişimini, morfolojisini ve metabolizmasını etkiler (Kandeler ve diğ., 1996; Sandaa ve diğ., 2001). Sonuç olarak topraktaki mikrobiyal biyokütlenin ve çeşitli enzim aktivitelerinin azalmasına neden olur. Bu durum toprak ekosisteminde fonksiyonel çeşitliliğin azalmasına yol açar (Pérez-de-Mora ve diğ., 2006).

Sedimentlerdeki metal konsantrasyonu canlı organizmalarda yüksek konsantrasyonlara kadar bağlanabilir ve sedimetlerdeki metal yükü bentik toplulukların dağılımını ve bileşimini etkiler (Caplat ve diğ., 2005).

Ağır metaller ile kirletilmiş sular genel olarak biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) değeri düşük, asidik, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için çok zehirli ve inorganik karakterli sulardır.

Doğal veya insan faaliyetleri sonucu havaya karışan ağır metal partikülleri, hakim olan iklim şartlarına bağlı olarak rüzgarla uzak mesafelere taşınabilir. Yağmur veya kar ile birleşen bu ağır metal iyonları sonuçta çökerek tekrar toprağa ulaşır.

### 3.1.3. Ağır Metallerin Biyolojik Arıtım Üzerindeki Etkileri

Bakır, çinko, demir, nikel, selenyum, molibden, tungsten, mangan, demir ve kobalt gibi bazı metallerin iz miktarlarına ( $\mu\text{g/L}$ ) enzimatik aktiviteler için kofaktör olarak bazı organizmalar tarafından ihtiyaç duyulur ve bu metaller temel iz elementler olarak adlandırılır (Ong ve diğ., 2005; Virkutyte ve diğ., 2005; Pamukoğlu ve Kargı, 2007; Feroso ve diğ., 2008b). Ayrıca metaller elektrostatik etkileşimler vasıtasıyla molekülleri stabilize etmek için redoks proseslerinde kullanılırlar (Principi ve diğ., 2006). Ağır metallerin enzimlerdeki işlevleri Tablo 3.2'de verilmiştir (Rittmann ve McCarty, 2001). Kurşun ve kadmiyum gibi diğer ağır metallerin bilinen bir biyolojik fonksiyonu yoktur ve oldukça toksiktir (Abel, 1996). Metaloenzimlerde ve metaloproteinlerde bulunan metallerin farklı fonksiyonları vardır: katalitik rol, yapısal rol, düzenleyici rol ve katalitik olmayan rol. Metallerin fonksiyonları enzimatik aktivite, zar stabilitesi, nütrient taşınımı ve enerji dönüşümünü kapsar (Patidar ve Tare, 2004).



**Tablo 3.2.** Enzimleri Aktive Eden Metal Kofaktörler (Oleszkiewicz ve Sharma, 1990; Rittmann ve McCarty, 2001; Famoso ve diğ., 2008b)

Metal kofaktör	Enzim veya fonksiyon
Co	Transkarboksilaz, Vitamin B <sub>12</sub> , CO-dehidrojenaz, metiltransferaz
Cu	Sitokrom c oksidaz, süperoksit dismutaz, hidrojenaz (fakültatif anaeroblar), nitrit redüktaz, asetil CoA sentaz, solunumda gerekli olan proteinler
Fe	Katalaz, hidrojenaz, CO-dehidrojenaz, metan monooksijenaz, NO-redüktaz, süperoksit dismutaz, nitrit ve nitart redüktaz, sitokromlar, nitrojenaz, peroksidaz gibi enzimleri aktive eder
Mn	Birçok enzimi aktive eder, metan üreten bakteride metiltransferazı stabilize eder, redoks reaksiyonları
Mo	Nitrat redüktaz, format dehidrojenaz, okzotransferaz, molibden nitrojenaz
Ni	CO-dehidrojenaz, birçok hidrojenazlar, metan bakterilerinin koenzim F <sub>430</sub> 'u ve üreaz, DNA, RNA'yı stabilize eder
Se	Bazı hidrojenazlar, format dehidrojenaz, glisin redüktaz
V	Vanadyum nitrojenaz, kloroperoksidaz, bromperoksidaz
W	Hipertermofillerin okzotransferazları, bazı format dehidrojenazlar
Zn	RNA ve DNA polimerazı, karbonik anhidraz, alkol dehidrojenaz, süperoksit dismutaz, format dehidrojenaz

Ağır metallerin iz miktarları canlılar için gerekli olmakla birlikte, belli düzeyden sonra tersinmez enzim inhibisyonlarından dolayı canlılar için toksik ve engelleyici olmaktadır. Bir sulu ortamda ağır metallerin toksisitesini etkileyen faktörler Tablo 3.3'de verilmiştir (Förstner ve Wittmann, 1983).

Ağır metallerin toksik etkisi protein molekülleri üzerindeki tiyol veya diğer gruplarla metallerin bağlanması veya enzim prostetik gruplarında doğal olarak bulunan metallerle yer değiştirmesi sonucunda enzim fonksiyonunun ve yapısının bozulmasına bağlanır (Vallee ve Ulner, 1972; Chen ve diğ., 2008). Ağır metaller esasen spesifik olmayan, tersinir ve sınırlı rekabetli inhibitörlerdir; yani besi maddesi ile rekabete girmez. İnhibisyonun bu tipi ya enzim (E) veya enzim-besi maddesi (ES) kompleksi ile inhibitörün tersinir bağlanması ile karakterize edilir. Böylece enzim-inhibitör (EI) veya enzim-besi maddesi-inhibitör (ESI) kompleksleri oluşur. Bazı durumlarda ise, rekabetli olmayan inhibisyon mevcuttur. Bu durumda inhibitör olan metal serbest enzimle değil de enzim-besi maddesi (ES) kompleksi ile tersinir olarak birleşir. Daha nadir olarak metaller, rekabetli inhibitörler olarak davranabilirler; yani metal besi maddesi ile rekabete girer. İnhibisyonun bu tipi metal ve enzim arasındaki çekime, rekabete giren metalin nispi konsantrasyonuna bağlıdır (Oleszkiewicz ve Sharma, 1990).

**Tablo 3.3.** Çözültide Ağır Metallerin Toksikitesini Etkileyen Faktörler (Förstner ve Wittmann, 1983)

Sudaki metal formu	{ İnorganik Organik	{ Çözünabilir Partiküler	{ İyon Kompleks iyon Şelat iyon Molekül Kolloidal Çökelen Adsorplanan
Diğer metaller veya toksinlerin varlığı	{ Ortak etki Etkileşim yok Zıt etki	{ Katkı maddesinden daha fazlası Katkı maddesi Katkı maddesinden daha az	
Organizmaların fizyolojisi ve sudaki metalin olası formunu etkileyen faktörler	{ Sıcaklık pH Çözünmüş oksijen Işık Tuzluluk		
Organizmanın durumu	{ Yaşam tarihindeki aşama (yumurta, larva, vs.) Yaşam döngüsündeki değişimler (örneğin deri değiştirme, üreme) Yaş ve büyüklük Cinsiyet Açlık Aktivite İlave koruma (örneğin kabuk) Metallere adaptasyon		
Davranışla ilgili tepki	Değişen davranış		

Metallerin fiziko-kimyasal formlarına ilave olarak, besi maddesindeki farklılıklar, bakteri türü ve çevresel faktörler de hem ağır metallerin bildirilen dozajlarındaki hem de nispi toksisitelerindeki geniş varyasyonu (birkaç mg/L'den birkaç yüz mg/L'ye kadar) açıklar (Lawrence ve McCarty, 1965; Hickey ve diğ., 1989; Bhattacharya ve diğ., 1995; Jin ve diğ., 1998; Lin ve Chen, 1999; Zayed ve Winter, 2000).

Biyolojik arıtımda organik maddenin ayrışmasında anahtar bileşenler mikroorganizmalar oldukları için, mikroorganizmalara metallerin toksisitesi sadece alıcı su ortamına ağır metal deşarjının üretebileceği çevresel etkiden dolayı değil, aynı zamanda biyolojik atıksu arıtım veriminde meydana gelebilecek azalmadan dolayı da önemlidir (Cabrero ve diğ., 1998).

Metal iyonları bakteri türü ve çevresel şartlara bağlı olarak farklı fizikokimyasal mekanizmalarla hücrelere bağlanır. Bu değişkenlikten dolayı bu prosesler hakkındaki mevcut bilgi eksiktir (Gavrilescu, 2004).

Mikroorganizmalarda ağır metal direncine; geçirgenlik bariyeri, hücre içi ve hücre dışı tecrit, aktif taşıma pompası, enzimatik detoksifikasyon ve metal iyonlarına hücrenin hassaslığının azalması gibi sistem serileri aracılık eder (Principi ve diğ., 2006). Ağır metaller aktif ve pasif mekanizmalar vasıtasıyla mikroorganizmalar tarafından bağlanabilir. Aktif alım, ağır metalin hücrenin metabolik döngüsü vasıtasıyla hücre zarından hücre içine geçmesi şeklinde ifade edilir (Gavrilescu, 2004; Malik, 2004). Hücre içi savunma sistemleri; biyolojik olarak meydana gelen çökeltme veya şelatlaşma, biyolojik metilleme, ekzositoz (hücre içinde kimyasal olarak etkisiz hale getirildikten sonra metallerin hücreden atılması) ve plazmid aracılığıyla gerçekleşen direnci kapsar (Oleszkiewicz ve Sharma, 1990; Srinath ve diğ., 2002; Dermou ve diğ., 2005; Chen ve diğ., 2008). Biyolojik metabolik döngüden bağımsız olan pasif alım ise ağır metal iyonlarının hücre yapısı içinde yakalanarak mevcut bağlanma bölgeleri üzerine adsorplanması şeklinde tarif edilir. Pasif alım iyon değiştirme prosesi, negatif yüklü gruplarla kompleksleşme, adsorpsiyon ve hücre dışı polimerik maddelerle kompleksleşmeyi kapsar (Gavrilescu, 2004; Malik, 2004). Pasif alım toksisiteye karşı temel korunma mekanizmasını temsil eder; çünkü mikrobiyal hücre içine metal iyonlarının girişini engeller (Principi ve diğ., 2006).

Bakteriyel hücrelerin metalleri bağlama yeteneği hücrenin kendi bileşenleri ile ilgilidir (Hawari ve diğ., 2006). Genelde bakteri hücresi duvarları polielektrolittir ve elektronötralesini sürdürmek için çözültideki iyonlarla etkileşir. Hücre duvarına metal iyonlarının bağlanmasını sağlayan mekanizmalar elektrostatik etkileşimler, van der Waals kuvvetleri, kovalent bağlanma, redoks etkileşimler, hücre dışı çökeltme veya bu proseslerin kombinasyonu şeklinde sıralanabilir. Bakteri hücresinin duvarının negatif yüklü grupları (karboksil, hidroksil ve fosforil) ağır metallerle yüksek ilgi gösterirler ve böylece metal katyonlarını adsorplar ve metaller daha sonra mineral nükleasyonla alıkonur (Gavrilescu, 2004; Hawari ve Mulligan, 2006).

Sorpsiyonun büyüklüğü çamurdaki katı maddelerin yüzey alanı veya miktarı ile orantılıdır ve metabolizmaya bağlı bir prosestir (Dermou ve diğ., 2005; Oleszkiewicz ve Sharma, 1990; Utgikar ve diğ., 2003). Bu adsorpsiyon; kompleksleşme, iyon değiştirme, koordinasyon, adsorpsiyon, şelatlaşma ve mikro çökeltme gibi mekanizmalara dayanır (Dermou ve diğ., 2005). Çöktürme reaksiyonları sorpsiyon ile rekabete girer. Sülfür ağır metalleri çöktürmede kullanılan temel kimyasal maddedir (Oleszkiewicz ve Sharma, 1990). Organik ligandlarla şelatlaşma birkaç metal için bildirilmiştir. Babich ve Stotzky (1983) EDTA, PDA, NTA, aspartat ve sitrat ile nikel toksisitesinde azalma olduğunu göstermişlerdir (Oleszkiewicz ve Sharma, 1990; Chen ve diğ., 2008).

Metal iyonlarının genellikle tersinir olan yüzeysel adsorpsiyonuna ilave olarak, bazı bakteri hücreleri metalleri hücre içinde biriktirebilir. Metabolizmaya bağlı olan bu proses enerjiye bağlıdır ve spesifik taşınma sistemi vasıtasıyla hücre tarafından aktif solunumu gerektirir. Hücre içi birikim genellikle adsorpsiyondan daha yavaş iken birçok durumda bu proses ile hücrelere daha fazla metal bağlanır. Bazı türlerde her iki proses birden meydana gelebilir (Gavrilescu, 2004).

Metaller  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{NaHS}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  veya  $\text{FeS}$  kullanılarak sülfürler şeklinde ayrılır veya yoğunlaştırılır. Sülfat indirgeyen bakteri tarafından biyolojik olarak üretilen sülfür, özellikle atıksuda metaller yanında sülfatlar da mevcut olduğu zaman sülfür kaynağı olarak ilgi çekici bir alternatiftir. Birleştirilmiş sülfat ve ağır metal giderimi biyolojik aşama ve çökeltme aşamasından meydana gelen iki aşamalı proseste gerçekleştirilir. Biyolojik sülfat indirgeme reaktöründe üretilen sülfür, çökeltme aşamasında metalleri çöktürmek için kullanılır. Sülfat indirgeyen reaktör çıkış suları; çökeltme prosesini etkileyen makro ve mikronütrientler, şelatlayıcı ajanlar ve reaktörden kaçan çamur gibi maddeleri de içerir. Şelatlayıcı ajanlar metaller için sülfürlerle rekabete girer; çözünmüş organik madde ve nütrientler (fosfat, amonyak veya metaller) ise çekirdeklenme ve kristal gelişimini engelleyerek çökeltme kinetiklerini etkileyebilir (Esposito ve diğ., 2006).

Aktif çamurda metal giderimi için ileri sürülen mekanizmalar çamur yumak matriksinde çökelen metallerin fiziksel olarak yakalanması, hücre dışı polimerlere çözünebilir metallerin bağlanması, hücre tarafından çözünebilir metalin biriktirilmesi ve metalin buharlaştırılmasını kapsar. Aktif çamur türleri tarafından üretilen hücre dışı polimerler üzerinde adsorpsiyon, hücre duvarlarına adsorpsiyon ve aktif çamurun sitoplazması içinde birikim metal gideriminde en önemli rolü oynar. İyonik formdaki metaller çamur yumak yüzeyleri üzerindeki bölgelere adsorplanarak çözüldükten giderilebilir (Kelly ve diğ., 2004). Örneğin, aktif çamur prosesi ile düşük konsantrasyonlarda ağır metallerin giderimi etkilidir. Atıksuda bulunan ağır metalin bir kısmı ön çökeltme veya partiküler madde yüzeyine adsorpsiyon ile giderilir. Metallerin çözünebilir ve askıda formları arıtımın biyolojik aşamasına geçer ve aktif çamur biyokütlesinin yüzeyinde adsorpsiyon ile giderilir. Ancak, ağır metallerin yüksek konsantrasyonlarında aktif çamur canlılığında kayıp, çamur topluluk yapısında değişimler, yumak yapısının kaybolması ve/veya arıtma veriminde azalma meydana gelir (Kelly ve diğ., 2004).

Anaerobik proseslerde ağır metaller sanılan enzimatik gereksinimlerin ötesinde (a) mikroorganizmanın gelişimi için gerekli temel mikroelementler; (b) sülfür tarafından üretilen toksisitenin engelleyicisi; (c) mikrobiyal popülasyonun inhibitörleri ve toksik ajanları; (d) fosfat gibi nütrientleri bağlayıcı ajanlar ve (e) biyokütle uyarıcıları olarak davranır (Oleszkiewicz ve Sharma, 1990; Codina ve diğ., 1998).

Metan bakterilerinin 10 farklı türü üzerinde yapılan çalışmada hücredeki ağır metal bileşenlerinin  $Fe \geq Zn \geq Ni > Co = Mo > Cu$  şeklinde olduğunu göstermiştir (Takashima ve Speece, 1989; Chen ve diğ., 2008).

Ağır metallerin anaerobik mikroorganizmalara teşvik edici veya engelleyici olup olmayacağı toplam metal konsantrasyonu, metallerin kimyasal formları, pH ve redoks potansiyeli, metale dirençli veya metali zehirsiz hale getirecek bakteri türlerinin varlığını içeren faktörlere bağlıdır (Mosey ve diğ., 1971; Kuo ve Genthner, 1996; Lin ve Chen, 1999; Zayed ve Winter, 2000; Chen ve diğ., 2008). İlave olarak anaerobik prosesler tarafından üretilen hidrojen sülfür, organik bileşenler ve karbonat mineralleri toksisiteyi azaltacak şekilde metalleri çöktürebilir; indirgen şartlar ise ağır metalin toksisitesinde değişikliğe yol açacak şekilde metal iyonunun değerliğini değiştirebilir (Kuo ve Genthner, 1996; van Hullebusch ve diğ., 2006). Ağır metaller anaerobik proseslerde çökeltme ve adsorpsiyon ile bakteri hücrelerinin dışında ve mikrobiyal adsorpsiyon ile hücreler içinde biriktirilir (Marañón ve diğ., 2006).

Genellikle, ağır metallere karşı asit üreten bakterilerin metan üreten bakterilerden daha dirençli olduğuna inanılır (Zayed ve Winter, 2000). Fakat Hickey ve diğ., (1989) çürütücülerdeki anaerobik topluluk içindeki bazı besin gruplarının veya organizmaların ağır metallerin ilavesi ile metan üreten popülasyonlardan daha fazla ciddi şekilde etkilendiğini açıklamıştır.

Anaerobik sistemin kompleksliği nedeniyle ağır metaller (1) Sülfür (Cr hariç), karbonatlar ve hidroksitler şeklinde çökeltme, (2) katı fraksiyona (biyokütle veya partiküler madde üzerine) sorpsiyon ve (3) çürüme esnasında üretilen ara ürünler ve ürün bileşenleri ile çözeltide komplekslerin oluşmasını kapsayan birçok fiziko-kimyasal proseslerde bulunur. Bu metal formları arasında sadece çözünebilir serbest formdaki metaller mikroorganizmalara toksiktir (Chen ve diğ., 2008; Gutnick ve Bach, 2000).

Anaerobik granüler çamurda metallerin davranışı hücre dışı polimerik maddelere (EPS) biyosorpsiyonları ile etkilenir (Flemming ve Leis, 2002; van Hullebusch, 2006). Çoğu bakteri biyolojik orijinli hücre dışı polimerik maddeler (EPS) üretirler. EPS'ler yumaklarda ve biyofilmlerde bakteriyel hücrelerin bir araya gelmesinde, biyofilm yapısının stabilizasyonunda, suyun alıkonmasında, zararlı etkilere karşı koruyan koruyucu bariyerin oluşmasında ve ayrıca ağır metallerin biyosorpsiyonunda da önemli rol oynar (Zhang ve diğ., 2006). EPS'ler başlıca karboksil, fosforik, amin ve hidroksil grupları gibi iyonlaşabilen fonksiyonel grupları içeren polisakkaritler, proteinler, hümmik maddeler, nükleik asitler ve lipitlerden meydana gelir. Bu fonksiyonel grupların yük taşıyan yapısı EPS'lerin mineraller, nütrientler ve toksik metalleri ayırmasına imkân verir. EPS'de mevcut olan zayıf asidik fonksiyonel gruplar yukarıda ileri sürülen mekanizmayı kapsar. Bu gruplara ilave olarak hücre duvarının temel yapısında mevcut

olan polisakkaritler ve amino asitler; kationlarla etkileşimde olan fosfat, karboksil, hidroksil ve amino gruplar gibi polarize olabilen bölgeleri içerir. Bu bölgeler granüler çamurun tersinir metal bağlama kapasitesine katkıda bulunabilir (Flemming ve Leis, 2002; van Hullebusch, 2006; Zhang ve diğ., 2006). Polimerik moleküllerin birkaç sınıfı asidik polimerler üzerinde karboksil gruplarla tuz köprülerinin oluşumu ile ve nötral karbonhidratları içeren polimerler üzerinde hidroksit grupları ile zayıf elektrostatik bağlar oluşturarak hücre dışı polimerik maddeler/metal etkileşimlerine katılır. Granülün biyolojik materyalinde bulunan ligandlarla metal komplekslerinin oluşması ayrıntılı olarak tarif edilmiştir (Shen ve diğ., 1993b; Batstone ve Keller, 2001; van Hullebusch, 2006).

Tam ölçekli sülfat indirgeyen reaktörde asetik asit kullanan ve hidrojen kullanan metan bakterileri için bakırın %50 inhibisyonu sırasıyla 20,7 mg/L ve 8,9 mg/L  $\text{Cu}^{+2}$  konsantrasyonlarında gözlenmiştir. Asetik asiti kullanan sülfat indirgeyiciler için bakırın %50 inhibisyon oluşturduğu konsantrasyon 32,3 mg/L olurken, hidrojen kullanan sülfat indirgeyiciler için bu değer 200 mg/L olmuştur. Bu değer hidrojen kullanan sülfat indirgeyicilerin yüksek tolerans seviyesine sahip olduklarını gösterir. Çalışmanın sonuçları çözünebilir  $\text{Cu}^{+2}$  konsantrasyonlarının analizler esnasında hızlıca düştüğünü kanıtlamıştır. Temel uzaklaştırma mekanizmaları muhtemelen çökelme ve çamura adsorplanma nedeniyledir. Ortam bikarbonat ve fosfatları içerir ve biyolojik olarak üretilen sülfürler analiz dizisi esnasında sülfat indirgeyen şartlarda üretilebilir.  $\text{CuCO}_3$ ,  $\text{Cu(OH)}_2$ ,  $\text{Cu(PO}_4)_2$  ve  $\text{CuS}$ 'in çözünürlük çarpımları sırasıyla  $2.5 \times 10^{-10}$ ,  $2.2 \times 10^{-20}$ ,  $1.4 \times 10^{-37}$  ve  $8 \times 10^{-37}$ 'dir ve bunlar bakırın kimyasal çökmesini açıklamak için yeteri kadar düşüktür. Bazik ortam bikarbonat ve (60 mM) ve fosfatın (1.4'den 8.6 mM'a kadar) yüksek konsantrasyonlarını içermiştir. Sülfat indirgeyen bakteri (SRB) analizinde, biyolojik olarak üretilen sülfür konsantrasyonları birkaç saatten sonra 1 mM civarındadır ve birkaç günden sonra ise 20 mM veya daha yüksek seviyelere ulaşmıştır. Çökelmeye ilave olarak ağır metallerin çamura adsorplandığı da bilinmektedir. Ölü anaerobik biyokütlenin  $\text{Cu}^{+2}$  için 357 mg  $\text{Cu}^{+2}$ /g kuru ağırlık maksimum adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bildirilmiştir (Karri ve diğ., 2006).

İki aşamalı termofilik anaerobik çürütücüde bakır, nikel, çinko ve kurşunun etkileri incelemek amacıyla, her bir metal 30 st'lik bir süre için 3 mM konsantrasyonunda  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$  ve  $\text{Pb(NO}_3)_2$  şeklinde metan üreten reaktöre ilave edilmiştir. Her 3 st'te bir numune alınmıştır. Metallerin hepsi  $\text{KO}_2$  giderme veriminde azalmaya sebep olmuştur. Nikel ve kurşunun etkisi daha büyük olmuştur. Metallerin gaz üretimi üzerindeki etkileri  $\text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni}$  şeklinde olmuştur (Leighton ve Forster, 1998).

Ağır metallerin varlığında gaz üretiminde önemli bir azalma ve eş zamanlı olarak yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörde UYA birikmesi bildirilmiştir ve metan üretimi metal

konsantrasyonu arttığı zaman azalmıştır. Asit üreten bakterilerin genellikle toksinlere karşı metan üreten bakterilerden daha az hassas olduğu düşünülmekle birlikte, onlar söylenilene göre krom, nikel, çinko ve bakıra daha hassastır. Karışık asitli aşı çamuru metal iyonlarına (Pb hariç) asetik asitli aşı çamurundan daha hassas olmuştur (Tiwari ve diğ., 2006).

Hayes ve Theis (1978) 400 mg/L çinkonun anaerobik çürütücülerinde engelleyici olduğunu bildirmişlerdir. Molar bazda azalan toksisite sırasının Ni>Cu>Pb>Cr>Zn şeklinde olduğunu bulmuşlardır (Jin ve diğ., 1998).

Barth ve diğ., (1965) ikincil atıksu arıtma tesisine giren bakırın %75'inin anaerobik çürütücüye ulaşabildiğini ve çürütme prosesini inhibe edebildiğini bulmuşlardır. Lawrence ve McCarty (1965)'e göre sülfat ilavesi olmadan 397 mg/L bakır çürütme prosesine toksiktir. Hickey ve diğ., (1989) 20 ve 10 gün hidrolik bekleme süresine sahip anaerobik çürütücülerde CuCl<sub>2</sub> şeklinde ilave edilen bakırın etkisini incelemişlerdir. Kümülatif 24 saatlik metan üretiminde %50 inhibisyon üretmek için gereken bakır dozajlarının 20 ve 10 gün HBS'ne sahip numuneler için sırasıyla 75 ve 90 mg/L olduğunu bildirmişlerdir (Jin ve diğ., 1998).

Lin (1992) tarafından yapılan bir çalışmada anaerobik çürümeye uçucu yağ asiti (UYA) ayrışması üzerinde krom, kadmiyum, demir, bakır, çinko ve nikelin etkileri serum şişe analizleri kullanılarak incelenmiştir. Asetik asite alıştırılmış aşı çamuru (AASS) ve karışık asitlere alıştırılmış aşı çamuru (MASS) kullanılmıştır. Asetik asit (HAc), propiyonik asit (HPr) ve n-bütirik asit (n-HBu) ayrışmasına ağır metallerin rölatif toksisitesi sırasıyla Cd > Cu > Cr > Zn > Pb > Ni, Cd > Cu > Zn = Cr > Pb > Ni ve Cd > Cu > Cr > Zn > Pb > Ni şeklinde olmuştur. UYA ayrıştıran organizmalar için Cd ve Cu en fazla, Pb ve Ni en az toksik ağır metaller olmuştur. Bazı ağır metaller için, UYA ayrıştıran asetik asit üreten bakteriler HAc-kullanan metan bakterilerinden daha hassas olmuşlardır. Metalik inhibisyona UYA ayrışmasının hassasiyeti Cr için HPr>HAc = HBu, Cd ve Pb için HAc>HPr = HBu, Zn için HPr >HAc>HBu, Cu için HAc= HPr=HBu ve Ni için HAc>HPr>HBu şeklinde olmuştur. Ağır metal karışımları HAc ayrışması üzerinde sinerjistik inhibisyona neden olmuştur. Pb ve Zn dozajlarının MASS için inhibisyon modelleri sırasıyla kinetik olarak rekabete dayanıksız ve rekabete dayanıklı olmuştur.

Lin (1993) tarafından yapılan diğer çalışmada ise, anaerobik ayrışmada uçucu yağ asiti (UYA) üretimi üzerinde krom, kadmiyum, demir, bakır, çinko ve nikelin etkisi serum şişe analizleri kullanılarak incelenmiştir. Glukoz alıştırılmış aşı çamuru kullanılmıştır. Asetik asit (HAc) ve n-bütirik asit (n-HBu) üretimine ağır metallerin rölatif toksisitesi sırasıyla Cu>Zn>Cr>Cd>Pb>Ni ve Cu>Zn>Cr>Cd>Ni>Pb şeklinde olmuştur. UYA üreten organizmalar için Cu en fazla toksik ve Pb en az toksik ağır metal olmuştur. Ni konsantrasyonu 300 mg/L'den az olduğu zaman HAc üretiminde artış gözlenmiştir. UYA üretiminin metalik inhibisyona karşı

hassasiyeti, her iki UYA'nin üretimine aynı seviyede inhibisyonu olan Pb hariç test edilen diğer metaller için n-HBu>HAc şeklinde olmuştur. Ni ile Cu hariç, test edilen diğer ağır metal karışımları toplam UYA üretimi üzerinde sinerjistik inhibisyona neden olmuştur. Bazı metal karışımları HAC üretimini önemli derecede artırmıştır.

Metan üreten yukarı akışlı anaerobik çamur yatağı granülü üzerinde iyonik krom, kadmiyum, demir, bakır, çinko ve nikelin etkileri serum şişeleri analizi kullanılarak incelenmiştir. Granüler çamur asetik asit (HAc), propiyonik asit (HPr) ve bütirik asite (HBr) alıştırılmıştır. Metalin etkisinin metal türüne, çamur bölgesine, UYA tipine ve hidrolik bekleme süresine bağlı olduğu sonucuna varılmıştır. Metan üretiminin %50 inhibisyonu için elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında metallerin nisbi toksisite direnci 1 ve 2 G'lük HBS'ler için sırasıyla  $Cu > Cr > Cd > Zn > Ni \gg Pb$  ve  $Cu > Cr = Zn > Cd > Ni \gg Pb$  şeklinde olmuştur. Sonuçlar, ağır metallere karşı granüllerin toksisite direncinin HBS'ye bağlı olduğunu vurgular. UYA ayrışması için ise metallerin nisbi toksisite direncinin her iki HBS için de  $Cu > Cr > Cd = Zn > Ni \gg Pb$  şeklinde olmuştur. Yukarı akışlı anaerobik çamur yatağının asit üretim prosesi ile kıyaslandığında metan üretim prosesindeki biyolojik granüllerin metal toksisitesine karşı asit üretim prosesindeki biyogranüllerden daha yüksek hassaslık gösterdiği görülmüştür. Uzun HBS asetik asit ayrıştıran metan bakterilerinin toksisite direncini artırmış; fakat propiyonik asit ve bütirik asit ayrıştıran asit üreten bakterilerin direncini azaltmıştır. İncelenen metaller arasında bakır en toksik metaldir (Lin ve Chen, 1999).

Deri tabaklama atıksuyunun anaerobik arıtımında metallerin akıbetini incelemek için yapılan çalışmada metallerin çoğunlukla çamurda yoğunlaştığı ve konsantrasyonların  $Cr > Fe > Zn > Ni > Cu > Pb > Cd$  şeklinde olduğu görülmüştür. Ayrıca arıtılmış atıksuda krom ve diğer metallerin seviyesinde dikkate değer bir azalma olduğu görülmüştür (Abdel-Shafy ve diğ., 1995).

Metan üretimi üzerinde metal kaplama iyonlarının toksisitesi ( $Cd^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Cr^{+3}$ ) test edildiğinde asetat ayrışması ve metan üretiminin %50 inhibisyonu sırasıyla 210-770 mg/g UAKM ve 120-630 mg/g UAKM'de gözlenmiştir. Metan üretimi üzerinde metallerin toksisitesi  $Zn^{+2}$  (en toksik),  $> Ni^{+2} > Cu^{+2} > Cr^{+3} > Cd^{+2}$  (en az toksik) şeklinde olmuştur (Bae ve diğ., 2000).

Asetat, propiyonat, nişasta ve benzoatı içeren dört tip atıksuyu arıtan yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörlerdeki biyogranüllerin aktivitesi üzerinde elektrokaplama atıksuyunda çoğunlukla bulunan beş ağır metalin (Cd, Cu, Ni, Zn ve Cr) toksisitesi incelenmiştir. Asetat ve propiyonat ayrıştıran biyogranüller metallere karşı nişasta ve benzoat ayrıştıran granüllerden daha fazla direnç göstermiştir. Elektrokaplama atıksuyunda bulunan ağır metaller fermentatif/asit üreten bakterilerin biyolojik aktivitelerini metan üreten ve asetik asit üreten bakterilerden daha fazla engeller. Nişasta ayrıştıran biyogranüllerin metan üretim



aktivitesi üzerindeki toksik etki çinko > nikel > bakır > krom > kadmiyum şeklinde olmuştur. Benzer sonuçlar diğer üç tip biyogranül için de gözlenmiştir (Fang, 1997).

Zandvoort ve diğ., (2003) yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörde metanolün dönüşümü üzerinde optimum altı iz metal konsantrasyonlarının etkisini incelemişlerdir. Reaktör 261 G 12 st'lik HBS ve 2,6-7,8 g KOİ/L-G organik yükünde işletilmiştir Bu amaçla, reaktör verimi, metanol dönüşümü ve çamur karakteristikleri üzerinde demir, nikel ve kobaltın optimumdan düşük konsantrasyonlarının etkisi incelendiğinde sadece demirin metanol ayrışma hızı üzerinde önemli etkisinin olduğu ve 10 µM demir ilavesinin metan üretim aktivitesini yaklaşık iki katına çıkardığı görülmüştür (Zandvoort ve diğ., 2003). Fe<sup>+2</sup> ve Fe<sup>+3</sup> gibi artı iki değerlikli ve üç değerlikli katyonlar mikrobiyal yapıların oluşması ve daha sonra granülasyonun artması için negatif yüklü hücrelerin bağlanmasına yardım eder (Li ve Tay, 2004).

Asit üreten reaktörde çinkonun 0-12,5-25-50-75-100 mg/L konsantrasyonlarının etkisi incelendiğinde, 12,5 mg/L çinko konsantrasyonunun gaz üretimini teşvik ettiği, daha yüksek çinko konsantrasyonlarının asit üretimini engellediği gözlenmiştir. Ayrıca, asetik asit, propiyonik asit, bütirik asit ve valerik asit üretiminin inhibisyonu göz önüne alındığında propiyonik asitin en fazla etkilendiği görülmüştür. Daha sonra sırasıyla valerik asit, bütirik asit ve asetik asit üretimi engellenmiştir. UYA üretimindeki bu durumun etkisi enzim yapısının ve aktivitelerinin bozulmasından dolayıdır. Çinkonun artan konsantrasyonları atıksulardan organik madde giderme veriminde de azalmaya yol açmıştır (Aziz ve diğ., 2004).

### **3.1.4. Çalışmada İncelenen Ağır Metaller**

#### **3.1.4.1. Bakır**

Bakır yerkabuğunun 25. en bol elementidir. Yeryüzünde başlıca pirit (FeS<sub>2</sub>), arsenopirit (FeAsS), çinko sülfür (ZnS), galen (PbS) gibi ve kompleks sülfür cevher yataklarını oluşturan diğer sülfürlerle ilişkili olan kalkopirit (CuFeS<sub>2</sub>) şeklinde bulunur. İlgili maden yataklarında bakır içeriği çok düşüktür ve %0,4-%1 arasında değişir (Giannopoulou ve Panias, 2007).

Sucul ortamlarda bakır partiküller, kolloidal ve çözünebilir olmak üzere üç kategoride bulunabilir. Çözünmüş faz hem serbest iyonu hem de organik ve inorganik ligandlarla kompleksleşen bakırı içerir. Doğal sularda bakırın türlemesi suyun fiziko-kimyasal, hidrodinamik özellikleri ve biyolojik durumu ile belirlenir. Bakır; karbonat, nitrat, sülfat, klorür, amonyak ve hidroksit gibi bazlarla kompleksler oluşturur (Moore ve Ramamoorthy, 1984).

Bakır en önemli ve potansiyel olarak en toksik metalik kirleticilerden biridir (Yan ve Pan, 2002). Fizyoloji, klinik ve çevre toksikolojisinde büyük ilgi toplayan bir metaldir (Long ve diğ., 2008). Bakır spesifik proteinler ve enzimlerin fonksiyonu için gerekli olan bir elementtir

(Virkiute ve diğ., 2005; Carvalho ve Fernandes, 2008). İnsan hayatı için gerekli bir element olan bakıra yetişkin bir insanın günlük gereksinimi 2 mg olarak tahmin edilmektedir (Nies, 1999; Lu ve Gibb, 2008). Bununla birlikte bakır konsantrasyonu 0,2 mg/L'yi aştığı zaman ekolojik etkiler gözlenebilir. Sonuç olarak doğal suları ve çevrenin diğer bileşenlerini korumak için kanunlar koyulur. Örneğin, Avrupa Birliği (EU) Yönetmeliğine göre kıyı ve haliç sularında bakır için kabul edilebilir maksimum konsantrasyon 5 µg/L'dir. Yüksek dozlarda anemi, karaciğer ve böbrek hasarı, mide ve barsak iltihabı ve hemoliz gibi sistemik etkiler gösterir (Meena ve diğ., 2005; Kabra ve diğ., 2008; Özsoy ve diğ., 2008). Bildirilen lokal etkiler üst solunum yolunun tahriş olması, kusma ile gastrointestinal rahatsızlık, diyare ve deri dermatitlerinin oluşmasıdır (Özsoy ve diğ., 2008). Bakır içeren spreyn sürekli teneffüs edilmesi maruz kalan insanlarda akciğer kanserine neden olur (Meena ve diğ., 2005). İnsan vücudunda bakırın birikmesi beyin, deri, pankreas ve kalp hastalıklarına neden olur (Kabra ve diğ., 2008). Bu yüzden, su akımlarına deşarj edilmeden önce bakır içeren atıksuların arıtılması gereklidir.

Bakır hem doğal kaynaklardan hem de insan aktiviteleri sonucu çevreye salınır. Doğal kaynaklar rüzgârla savrulan tozlar, çürümüş bitkiler, orman yangınları ve deniz serpintileridir. Ancak atmosferik emisyonların yaklaşık olarak %75'i antropojenik kaynaklardan gelmektedir. Atmosfere bakırın deşarjının en önemli doğal deşarjı rüzgarla gelen tozlardır (Moore ve Ramamoorthy, 1984). Bakır evsel, bilimsel ve endüstriyel ortamlarda yaygın kullanımlara sahiptir. Metal kaplama, kâğıt, boya, gübre ve maden endüstrisinden kaynaklanan atıksular bakır kirliliğinin başlıca endüstriyel kaynaklarıdır (Jin ve diğ., 1998). Bakır; bakır tuzları veya bakır katalizörü kullanan değişik kimyasal üretim proseslerinden gelen atıksularda da bulunabilir (Eckenfelder, 2000). Balık yetiştirme havuzlarında, alg ve patojen kontrolünde fungusit olarak  $CuSO_4$ 'ın kullanılması sucül sistemlerde bakır konsantrasyonunun artmasına neden olmaktadır (Carvalho ve Fernandes, 2008). Bunun yanında fosil yakıtların yakılması da havadaki bakır kirliliğine neden olur. Madencilik atıkları ve uçucu külün deşarjı katı atıklardaki bakırın temel kaynağıdır. Bu kategorideki bertaraf toplam deşarjın  $\geq 75$ 'ini ifade eder. Katı atıkların diğer kaynakları gübre üretimi, kentsel ve endüstriyel çamuru kapsar (Moore ve Ramamoorthy, 1984).

Klasik bakır arıtma prosesleri sülfür çökmesi, hidroksit çökmesi, elektrolitik geri kazanım, biyosorpsiyon ve flokülasyon-çökeltme şeklindedir (Jin ve diğ., 1998; Nenov ve diğ., 2008).

Bakır biyolojik arıtmada en toksik metallere biri olarak tanımlanmıştır. Toksisitenin enzim fonksiyonlarının bozulmasına neden olan protein molekülleri üzerinde belli grupların bağlanması ve enzim gruplarındaki doğal olarak bulunan metallere yer deşistirmesinin sonucu olduğu düşünülür (Jin ve diğ., 1998).

Bakır arıtma çamurlarının depolanması esnasında çamurdaki organik maddenin ayrışması sonucu salınır ve çevrede birikir. Bakırın organik maddelerle oluşturduğu kompleksler çok stabildir (Aarab ve diğ., 2006).

### 3.1.4.2. Krom

Krom 1797'de Fransız kimyacı Louis Vauquelin tarafından keşfedilmiştir. Bileşenlerinde bulunan birçok farklı renkten dolayı Yunanca renkli anlamına gelen krom olarak adlandırılmıştır. Krom yerkabuğunun 21. en bol elementidir. Temel krom cevheri demir kromittir ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) (Mohan ve Pittman, 2006). Krom doğal olarak kayalarda, toprakta, bitkilerde, hayvanlarda, volkanik tozlarda ve gazlarda bulunur (Kumar ve diğ., 2008). Krom farklı ağır metaller arasında en toksiklerden biridir ve çeşitli endüstriyel aktiviteler vasıtasıyla çevreye salınır. Kirliliğin temel kaynakları deri tabaklama, elektrokaplama, metal işleme, petrol rafinerisi, gübreler, elektrik ve elektronik ekipman üretimi, galvanik, çimento, boya, tekstil ve kâğıt hamuru endüstrileridir (Mukherjee, 1998; Dermou ve diğ., 2005; Chung ve diğ., 2006; Gikas ve Romanos, 2006; Lan ve diğ., 2006; Weng ve diğ., 2008).

Krom -2'den +6'ya kadar farklı oksidasyon basamaklarında bulunur; fakat sadece iki basamağı (+3 ve +6) çevresel olarak önemlidir. Bu iki oksidasyon basamağı yaygın olarak çelişen toksisite ve taşınım özelliklerine sahiptir: Cr(VI) yüksek suda çözünübilirliği ve mobilitesi ile Cr(III)'den 100 kat daha toksiktir; oysa Cr(III) suda daha az çözünübilir; daha az mobil ve daha az zararlıdır (Cheung ve Gu, 2003; Krishna ve Philip, 2005; Horton ve diğ., 2006; Natale ve diğ., 2007; Silva ve diğ., 2008). Cr(III) hücre zarında birikme eğilimi gösterirken, Cr(VI) hücre zarından sitoplazma içine geçebilir ve orada üç değerlikli kroma indirgenir ve hücre içi materyallerle etkileşir (Bennicelli ve diğ., 2004; Gikas ve Romanos, 2006).

Cr(III) bileşenlerinin iz miktarları hayvan ve insanlarda glikoz ve lipit metabolizması için gereklidir (Mukherjee, 1998; Tsibakhashvili ve diğ., 2004). İnsüline ilave olarak kan glikoz seviyesini düşürmeden sorumludur ve diyabetin belli türlerini kontrol etmede kullanılır. Kandaki düşük yoğunluklu lipoproteinlerin (LDL) konsantrasyonunu indirerek kan kolesterol seviyesini düşürdüğü bulunmuştur. Cr(III) bira mayası, karaciğer, peynir, tüm tahıl ekmekleri ve tahıllar ve brokoli gibi çeşitli gıdalardan temin edilir. Kromun kas gelişimine yardım ettiği bulunmuştur. Cr(III) genellikle çok yüksek konsantrasyonlarda sadece bitkilere toksiktir, hayvanlar için az toksiktir veya toksik değildir (Dermou ve diğ., 2005). Aksine, Cr(VI) tüm maruz kalma şekilleri ile tehlikelidir (Mohan ve Pittman, 2006). Cr(VI) bileşenleri yüksek konsantrasyonlarda güçlü tahriş edicidir ve akut etkileri deri, göz, mukoza zarı ve sindirim sistemi ülseridir, düşük konsantrasyonlarda ise mutajenik ve kanserojenik etkileri vardır

(Chung ve diğ., 2006; Cavaco ve diğ., 2007; Daulton ve diğ., 2007). Şiddetli maruz kalma durumunda sindirim sistemi ve akciğer kanseri, epigastrik ağrı, mide bulantısı, kusma, şiddetli ishal ve kanamaya neden olabilir (Mohanty ve diğ., 2006). EPA tarafından içme suyunda kabul edilebilir maksimum konsantrasyon 0,1 mg/L ile sınırlandırılmıştır (Weng ve diğ., 2008).

Cr(VI) türleri farklı pH değerlerine sahip endüstriyel atıksularda dikromat ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ ), hidrokromat ( $\text{HCrO}_4^-$ ) veya kromat ( $\text{CrO}_4^{-2}$ ) formunda bulunabilir (Ucun ve diğ., 2002; Silva ve diğ., 2008). İtici elektrostatik etkileşimler nedeniyle, bu Cr(VI) anyon türleri genellikle negatif yüklü toprak partikülleri tarafından zayıf şekilde adsorplanır, bu nedenle sucul ortamlarda serbest şekilde hareket edebilirler. Sulu ortamdaki Cr(III) türleri bununla birlikte çözeltinin pH değerlerine bağlı olarak üç değerlikli krom  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$  ve krom hidroksit kompleksleri  $\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{+2}$  veya  $\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^{+2}$  formunda olabilir. Bu türler normal olarak, pozitif elektrik yükleri taşırlar ve bu sebeple çevrede Cr(VI) türlerinden daha az mobildirler (Silva ve diğ., 2008).

Cr(VI) sülfat kullanan organizmaların hücrelerinde membran sülfat transfer kanalları boyunca alınır. Normal fizyolojik şartlar altında, Cr(VI) kısa ömürlü ara ürün olan  $\text{Cr}^{+5}$  ve/veya  $\text{Cr}^{+4}$ 'ü, serbest radikalleri ve son ürün Cr(III)'ü üretmek amacıyla hücre içi redüktantlar (indirgeyiciler) (örneğin askorbat ve glutation) ile kendiliğinden reaksiyona girer.  $\text{Cr}^{+5}$ ,  $\text{Cr}^{+6}$ 'yı yeniden oluşturmak ve elektron oksijenini transfer etmek için bir elektron redoks döngüsüne uğrar. Proses DNA-protein kompleksleri ile kolayca birleşen reaktif oksijen türlerini (ROS) üretir.  $\text{Cr}^{+4}$  hücre içi materyallere bağlanacak ve onların fizyolojik fonksiyonlarını belirleyecektir. İnsanlarda, geniz iltihaplanması ve ülseri, deri kızarması, kulak zarı delinmesi ve akciğer kanserini kapsayan çeşitli travmalar Cr(VI)'ya maruz kalınması ile ilişkilidir. Ayrıca Cr(VI) memelilerde cenin gelişmesini bozacak şekilde plasentada birikebilir. Çevrede Cr(VI) kirlenmesi topraktaki mikrobiyal toplulukların yapısını değiştirir. Azalan mikrobiyal gelişme ve aktivitelerin sonucu olarak, organik madde topraklarda Cr(VI)'yı biriktirir (Cheung ve Gu, 2007).

Endüstriyel atıksulardan toksik Cr(VI)'nın giderilmesi için geleneksel olarak uygulanan metot; Cr(VI)'nın stabil ve toksik olmayan Cr(III)'e indirgenmesidir. (Viera ve diğ., 2003; Weng ve diğ., 2008). Cr(VI) biyoakümüle eden mikroorganizmalarla yapılan çalışmalar göstermiştir ki; çözümlerden mikrobiyal krom(VI) giderimi tipik olarak aşağıdaki aşamaları içermektedir: (1) kromun hücre yüzeylerine bağlanması, (2) kromun hücre içine yerleşmesi ve (3) krom(VI)'nın krom(III)'e indirgenmesi. Krom(VI)'nın krom(III)'e hücre içi indirgenmesinin temel detoksifikasyon mekanizması olduğu bilinir. Mikroorganizmaların geniş aralığı kromat redüktaz aktivitesi ile iyonu indirger (Çetin ve diğ., 2008).

Su ve atıksudan kromu gidermek için yaygın olarak kullanılan metotlar; iyon değiştirme, ters osmoz, diyaliz, elektrodializ ve membran ile ayırma, ultrafiltrasyon, flotasyon, elektrokoagülasyon, solvent ekstraksiyonu, sedimentasyon, çöktürme, elektrokimyasal çöktürme, elektrokinetik ekstraksiyon, fitoremediasyon, indirgeme, adsorpsiyon/filtrasyon, buharlaştırma, çimentolaştırma, seyreltme, hava sıyırma, buhar sıyırma, flokülasyon ve şelatlaştırmadır (Ucun ve diğ., 2002; Lee ve diğ., 2006; Mohan ve Pittman, 2006; Weng ve diğ., 2008). Kimyasal çöktürme en çok kullanılan metottur. En yaygın kullanılan çöktürme prosesleri hidroksit çöktürme, sülfür çöktürme, karbonat çöktürme ve fosfat çöktürmedir. Çöktürmenin dezavantajı katı atık bertaraf problemi olan çamurun üretilmesidir (Mohan ve Pittman, 2006). Bununla birlikte, yukarıda belirtilen metotların birçoğunun işletme maliyetleri nispeten yüksek olduğu için ekonomik olarak uygun değildir (Weng ve diğ., 2008).

### 3.1.4.3. Çinko

Çinko yerkabuğundaki 23. bol elementtir. Çinkonun cevherlerden ekstraksiyonu kolaydır ve bu nedenle uzun kullanım geçmişine sahiptir. Çinko; çinko sülfür (ZnS), çinko karbonat ( $ZnCO_3$ ), çinkosilikat ( $Zn_2SiO_4$ ), çinko oksit (ZnO) gibi birtakım minerallerde bulunur. Ticari olarak en önemli cevherleri karbonat ve sülfürleridir (Moore ve Ramamoorthy, 1984).

Çinko memeliler için gerekli bir iz elementtir (Moore ve Ramamoorthy, 1984). Çinko insanlarda enzim aktivatörü için gereklidir (Senthilkumar ve diğ., 2006). Metil-koenzim M'nin oluşması esnasında koenzim M aktivasyonu için gereklidir (Patidar ve Tare, 2004; Feroso ve diğ., 2008a). Yirmiden fazla çinko metaloenzimi teşhis edilmiştir. Bunlar; karbonik anhidraz, alkalın fosfataz ve alkol dehidrojenazı kapsar. Çinko nükleik asitler, RNA polimeraz ve DNA polimerazının biyosentezinde hayati rol oynar (Moore ve Ramamoorthy, 1984). Ayrıca anaerobik artımda metan üretimi için de anahtar bir elementtir (Feroso ve diğ., 2008a). Bununla birlikte, 100-500 mg/G seviyelerindeki çinko insanlar için toksiktir ve kanserojen olarak bilinir (Senthilkumar ve diğ., 2006).

Çinko asidik maden drenajı, galvanize tesisler (galvanize yapılar ve doğal cevherlerden gelen sızıntı gibi) ve evsel atıksu arıtma tesisi deşarjlarından gelen atıksularda bulunabilir (Norton ve diğ., 2004). Çinko atmosferik korozyona olağanüstü direnci nedeniyle galvanizleme olarak adlandırılan proseste demiri paslanmadan korumak için yaygın olarak kullanılır. Çeşitli çinko tuzları ahşap koruyucular, katalizörler, fotoğraf kağıdı, seramik, tekstil, gübre, pigment, çelik üretimi ve bataryalarda endüstriyel kullanıma sahiptir (Meena ve diğ., 2005). Çinko lokanta, kafe, bakımevi gibi tesislerde kullanılan ticari bulaşık deterjanlarında yaygın olarak kullanılır. Deterjanlar bulaşık üzerinden yağı giderirken cam eşya üzerinde korozyona neden

olabilir. Bunu önlemek amacıyla, korozyon önleyici bir madde olduğu bilinen çinko çözünebilir organik çinko formunda deterjanlarda kullanılır (Ren, 2008).

Çinko, biyolojik olarak ayrışmaz ve biyolojik birikim yoluyla gıda zinciri vasıtasıyla taşınır (Norton ve diğ., 2004; Ren, 2008). Öncelikli kirleticiler listesinde olan çinkonun ciddi zehirlenmelere sebep olduğu EPA tarafından bildirilmiştir (Kabra ve diğ., 2008). Bu yüzden, atıksu akımlarından çinkonun giderilmesi konusunda önemli ilgi vardır. Çözültiden çinko iyonlarının gideriminde kullanılan geleneksel metotlar kireçle çöktürme ve iyon değiştirmedir; gerçi bu metotlar çoğunlukla pahalıdır ve düşük metal konsantrasyonlarında verimsizdir. Bu yüzden, çözültiden çinkonun düşük konsantrasyonlarını giderme kapasitesi olan maliyet yönünden uygun arıtma metoduna ihtiyaç vardır (Norton ve diğ., 2004).

Çinkonun diğer metallerin etkilerini şiddetlendirmek üzere diğer metallerle (örneğin bakır) etkileştiği ve reaksiyonların hızlarını azalttığı gösterilmiştir. Bu nedenledir ki; çinko ve bakırın varlığında biyolojik ayrışma kinetikleri metalsiz fakat çok düşük çamur yaşlı biyolojik ayrışmasıninkilere benzemiştir (Beyenal et al., 1997; Jefferson ve diğ., 2001).

### **3.2. Tuzluluk**

Tuzun ekonomik önemi onun aşırı tüketimi ile ilgilidir. Tuzun temel kaynakları kimya endüstrisi (özellikle klor alkali sektörü), yollarda buzların çözülmesi için tuzun kullanılması ve tarımsal gıdalardır. Petrol, tekstil ve deri endüstrisinde de ihmal edilemeyecek derecelerde tuz bulunur. Bu sektörler büyük miktarda hem tuz (NaCl) hem de organik madde yönünden zengin tuzlu atıksular üretirler. Bu atıksular arıtma olmadan çevreye deşarj edildiği zaman, toprak, yüzeysel sular ve yer altı suyunu kirleterek ciddi hasara neden olurlar (Lefebure ve Moletta, 2006).

Sıkı yönetmeliklerin uygulamaya konması hem tuz hem de organik madde yönünden zengin tuzlu atıksuların arıtımı üzerindeki ilgiyi son yıllarda önemli derecede arttırmıştır. Düşük güçteki tuzlu atıksular deniz ürünleri işleme endüstrisi, su soğutma sistemleri ve kıyısal bölgelerdeki diğer aktivitelerden kaynaklanır (Rovirosa ve diğ., 2004). %1'den yüksek tuz konsantrasyonlarına sahip sular "yüksek tuzlu sular" olarak bildirilmiştir (Kargı ve Dinçer, 1998; Özalp ve diğ., 2003). Organik bileşenleri ve en az %3,5 (w/v) toplam çözülmüş katıyı içeren tuzlu sular ise "aşırı tuzlu atıksular" olarak bildirilmiştir (Özalp ve diğ., 2003).

#### **3.2.1. Tuzlu Atıksuların Kaynakları**

Tuz (NaCl) insanlar için hem bir besin hem de bir gıda koruyucusudur. Tuzun yüksek miktarlarda kullanılmasını gerektiren tarımsal gıda sektörleri et konservesi, sebze turşuları, süt

ürünleri ve balık işleme endüstrileridir (Lefebure ve Moletta, 2006; Davies ve diğ., 2004; Marchaim, 1992; Vallero ve diğ., 2004). Tuzun su aktivitesini azalttığı bilinir ve bu nedenle stabilitenin mikrobiyal ajanını teşkil eder. Sebze turşusu sektöründe tuz kirliliğinin temel kaynağı konserve ve turşu yapımı için tuzlu suyun kullanılmasıdır. Zeytinyağı fabrikalarında büyük miktarlarda tuzlu su (%7 sodyum tuzu) çıkmaktadır (Davies ve diğ., 2004; Lefebure ve Moletta, 2006). Balık işleme endüstrisinde kirliliğin temel kaynağı balığın deniz suyu ile birlikte boşaltılmasıdır. Balık endüstrisi proteine ait azot, organik madde ve tuz (>30 g/L) içerir (Gharsallah ve diğ., 2002; Lefebure ve Moletta, 2006). Deniz ürünleri işleme atıksularının ( $\text{Na}^+$ = 9,9 mg/L ve 8,4 mg/L) anaerobik arıtılması esnasında meydana gelen inhibisyonun nedeninin ya amonyak (4 g  $\text{NH}_4\text{-N/L}$ 'ye kadar) veya sülfür (40-133 mg  $\text{H}_2\text{S/L}$ 'nin ötesinde) olduğu öne sürülmüştür (Soto ve diğ., 1991).

Aşırı tuzlu atıksular kimyasal madde üretimi, petrol ve benzin üretimi, atık minimizasyon uygulamaları, et paketlemeyi kapsayan endüstriyel aktivitelerden üretilir. Deponi alanı sızıntı suları da aşırı tuzlu atıksuların diğer kaynaklarıdır. Organik bileşenleri ve yüksek seviyede tuz (>%3,5) içeren bu atıksuları atıksu arıtma tesislerinde bulunan klasik mikroorganizmaları kullanarak arıtmak zordur. Seyreltme olmadan organik maddeyi biyolojik olarak arıtmak için yüksek tuzlulukta hayatta kalmak için özel adaptasyonlara sahip olan halofilik organizmaların kullanılması gereklidir (Woolard ve Irvine, 1995). Aşırı tuzlu atıksuların kaynağı sadece endüstriler değildir, aynı zamanda deniz suyu sahile yakın yerlerde bulunan kanalizasyon sistemlerinin ana kolektörlerine sızabilir ve tuz konsantrasyonunu artırır (Özalp ve diğ., 2003).

Deri endüstrisinde temizleme ve krom tabaklama atıksuları veya deri ve postun ıslatılması sonucunda üretilen atıksu akımları aşırı derecede tuzludurlar (80 g/L NaCl kadar yüksek tuz konsantrasyonu içerirler) (Lefebure ve Moletta, 2006). Islatmadan kaynaklanan atıksu yüksek tuzluluğun yanı sıra yüksek organik yük ve yüksek seviyede AKM de içerir (Dan ve diğ., 2003; Lefebure ve diğ., 2006).

Petrol endüstrisinde yağ-su emülsiyonunun dekantasyonundan kaynaklanan atıksular büyük miktarda tuz içerirler (Lin ve diğ., 1998; Lefebure ve Moletta, 2006;).

Pestisit, herbisit, organik peroksitler, ilaçlar ve boya gibi çeşitli kimyasalların üretiminden kaynaklanan atıksular da oldukça yüksek tuz (NaCl açısından) içeriğine sahiptirler. Gaz-benzin geri kazanım işlemlerinde üretilen atıksular da yüksek tuz içeriğine sahiptir. Yüksek tuzluluk deponi alanları, et paketleme atıksuları, kirletilmiş yer altı suyu ve madencilikte de bulunur (Lin ve diğ., 1998).

### 3.2.2. Tuzlu Atıksuların Biyolojik Arıtım Üzerindeki Etkileri

Tuzlu atıksuyun biyolojik arıtımı mikrobiyal topluluk üzerinde tuzun olumsuz etkisinden dolayı düşük BOİ/KOİ giderme verimi ile sonuçlanır (Kargı ve Dinçer, 1997; Rosa ve diğ., 1997; Uygur, 2006; Tuin ve diğ., 2006) . Yüksek tuz konsantrasyonları (>%1 =10.000 mg/L) organizmaların plazmolize uğrayarak parçalanmaları ve/veya biyolojik aktivitenin kaybına neden olur (Kargı ve Dinçer, 1997; Kargı ve Uygur, 1997). Plazmoliz hücre duvarı boyunca var olan osmotik farklılıklar sonucunda oluşur. Hücre içi suyunun dışarı akmasına neden olur ve sonuçta hücrenin susuz kalmasına (dehidratasyonuna) yol açar (Peyton ve diğ., 2002). Tuzlu atıksuyun biyolojik arıtımı ile ilgili temel problemler aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

1. Sınırlı boyuttaki adaptasyon: Klasik kültürler %3-5 (w/v)'den daha fazla tuz içeren atıksuları arıtmak için etkili şekilde kullanılamaz. Kültürlerin tuza adaptasyonu tuzsuz ortama bırakıldıklarında kolayca kaybolur.

2. İyonik güçteki değişimlere karşı hassaslık: İyonik gücün değişmesi hücrelerin parçalanmasına neden olur. Tuz konsantrasyonunun 0,5'den %2'ye (w/v) yükselmesi sistem performansında ciddi azalmalara neden olur. Alıştırılmış kültürlerle bile uygun performansın sağlanması için sabit iyonik bileşim gereklidir. Tuz konsantrasyonundaki hızlı değişimler tedrici değişimlerden daha fazla olumsuz etkiye neden olur. Tuzlu atıksuların arıtımından önce sabit tuz konsantrasyonu sağlamak için dengeleme gereklidir.

3. Azalan ayrışma kinetikleri: Artan tuz konsantrasyonu ile birlikte organik bileşenlerin biyolojik ayrışma hızı azalır. Bu nedenle tuzlu atıksular düşük besin/mikroorganizma (F/M) oranlarında arttırılmalıdır.

4. Çıkış suyunda yüksek AKM konsantrasyonu: Atıksudaki tuz içeriği protozoa ve filamentli organizmaların popülasyonlarını azaltır ve böylece düşük çökeltme verimine yol açar (Kargı ve Dinçer, 1997; Kargı ve Uygur, 1997).

Yüksek tuz konsantrasyonları klasik aktif çamur, nitrifikasyon, denitrifikasyon, biyolojik fosfor giderimi ile mezofilik ve termofilik anaerobik prosesler üzerinde negatif etkiye sahiptir (Marchaim, 1992; Campos ve diğ., 2002; Vallero ve diğ., 2004). Panswad ve Anan (1999) nitrifikasyonun tuz konsantrasyonlarına ve şoklara (30 g/L'de %50 inhibisyon) karşı en hassas proses olduğunu ve denitrifikasyon bakterilerinin tuz şokuna karşı nitrifikasyon bakterilerinden daha iyi işlev gördüklerini bulmuştur (Panswad ve Anan, 1999; Campos ve diğ., 2002). Yüksek tuz içeriği biyofilm oluşumuna dayanan arıtma sistemlerinde biyofilmin ortamdaki kolayca ayrılmasına neden olur. Mikroorganizmalar arasındaki yumaklaşmayı sağlayan gücün yüksek tuzlulukla azalmasının buna neden olduğu düşünülür (Ahn ve diğ., 1999).



Yüksek tuz içeriğinin başlıca katyonlardan dolayı anaerobik çürüme üzerinde engelleyici etkiye sahip olduğu düşünülür. 10 g/L'yi aşan sodyum içeriğinin metan bakterilerini engellediği bildirilmiştir (Kugelman ve McCarty, 1965; Rinzema ve diğ., 1988; Gourdon ve diğ., 1989; Işık, 2004). Omil ve diğ., (1995) deniz suyuna benzer tuzluluğa sahip deniz ürünleri işlemenin pilot ölçekli anaerobik kontakt sistem üzerinde herhangi bir belli toksik etkisinin olmadığını göstermişlerdir. Atıksuyun tuzluluğuna aktif metan bakterilerinin adaptasyonunun mümkün olduğu böylece kanıtlanmıştır. Böyle bir prosesin veriminin biyokütlenin tuzluluğa yeterli adaptasyonuna dayandığı sonucuna varılmıştır. Feijoo ve diğ., (1995) çamur üzerinde sodyum toksisitesinin yeterli konsantrasyonlarda diğer iyonlardan dolayı antagonizm etki, çamurun yapısı ve adaptasyonu ve kullanılan besi maddesi gibi çeşitli faktörlere bağlı olduğunu belirtmişlerdir (Lefebure ve diğ., 2006).

Tuzlu atıksuyun biyolojik arıtımında halofilik bakterinin kullanılması tuzun olumsuz etkilerini giderebilir ve yüksek KOİ giderme verimlerine yol açabilir. Tipik halofilik olmayan bakteriler %1'in (w/v)'in altında NaCl içeren ortamda gelişirler. %1'i aşan NaCl konsantrasyonunda optimum gelişme gösteren bakteriler halofilik olarak adlandırılır ve optimum gelişme gösterdikleri tuz konsantrasyonuna göre 3 gruba ayrılırlar: hafif derecede halofilik (%1-3 w/v), orta derecede halofilik (%3-15 w/v) ve aşırı derecede halofilik. Halofilik bakteri sitoplazmadaki K<sup>+</sup>, gliserol, betain ve/veya diğer uygun çözülmüş maddeleri aktif şekilde biriktirerek yüksek tuzlu ortamın osmotik gerilimine adapte olur. Bu çözülmüş maddeler hücre içinde iyonik gücü artırır ve böylece halofilik bakterinin stoplazmik hidrasyonu sağlamak için hücre içi ve hücre dışı iyonik gücü dengelemesini mümkün kılar (Peyton ve diğ., 2002).

Mikrobiyal flora üzerinde tuz konsantrasyonundaki azalmaların NaCl içeriğindeki artmalara kıyasla daha olumsuz etkileri olduğu bildirilmiştir. Tuz konsantrasyonundaki hızlı değişimler çözünebilir KOİ'de artışa yol açacak şekilde hücrenin ara ürün salıvermesine neden olur. Ayrıca tuz konsantrasyonundaki hızlı yükselmelerin tedrici yükselmelerden daha fazla engelleyici olduğu bildirilmiştir (Kargı, 2002b).

Tuzlu atıksular yüksek anyon ve katyon varlığından dolayı yüksek iletkenliğe sahiptirler. Tuzlu atıksuların bu özelliği elektrokimyasal metodun kullanılmasında avantaj sağlamaktadır. Elektrokimyasal metot elektrokoagülasyon, elektroflotasyon ve elektrooksidasyon gibi 3 mekanizmayı kapsar. Tuzlu atıksuyun elektrokimyasal arıtımı ile ilgili yapılan çalışmada, tuzlu atıksuyun elektrokimyasal arıtım için yeterli iletkenliği sağladığı görülmüştür. Düşük ve orta tuzlulukta fenol giderimi elektrot yüzeyinde direkt oksidasyon ile baskın olmuştur. Elektrokimyasal arıtımın %3,5 (w/w) tuz içeriğine sahip atıksuların arıtımında etkili olduğu bildirilmiştir (Lin ve diğ., 1998).

Yüksek tuz içeren atıksular verimli şekilde biyolojik arıtımı sağlamak için, soğutma suyu veya daha az tuzlu sularla genellikle seyreltilir. Ancak seyreltme yapılmadan atıksuyun biyolojik olarak arıtılması ekonomik nedenlerden dolayı daha fazla arzu edilir (Tuin ve diğ., 2006; Hinteregger ve Streichsbier, 1997). Sodyum klorür ve sodyum sülfat gibi inorganik tuzlar açısından zengin atıksu ile yapılan çalışmada, 10 g/L klorüre kadar seyreltilen atıksuda %80 sülfat giderimi ve %40 KOİ giderimi sağlanırken, daha az seyreltilmiş atıksuda sülfat giderimi %40'ın altına ve KOİ giderimi de %20'ye düşmüştür. Anaerobik ön arıtmadan sonra aerobik arıtımın uygulanması 2-3 kat seyreltilen atıksuda toplam %80-85 giderim verimlerinin elde edilmesini sağlamıştır (Tuin ve diğ., 2006).

Yüksek tuzluluğun anaerobik arıtım üzerindeki engelleyici etkisini incelemek amacıyla yapılan çalışmada yüksek tuzluluğun (%0,15 - %1,5) etkisi ile yüksek tuzluluk ve amonyanın (%0,15 - %1,5 + 1000 mg/L NH<sub>3</sub>) etkisi birlikte incelendiğinde her iki durumda da önemli bir engellenme olmadığı, etkili KOİ uzaklaştırma verimi (%89) ve %84 metan içeriğine sahip toplam biyogaz üretimi elde edildiği görülmüştür (Özalp ve diğ., 2003).

Yüksek tuzluluğa sahip atıksuların çoğu yüksek amonyum konsantrasyonlarını da içerir. NaCl ve NH<sub>4</sub>Cl'ün anaerobik arıtım üzerinde etkisinin incelendiği diğer çalışmada dört adet yarı sürekli reaktör kullanılmıştır. Reaktörlerin ikisi NaCl ve NH<sub>4</sub>Cl'ün şok yüklerine maruz bırakılırken, diğer ikisi 45 gün boyunca artan tuz seviyelerine adapte edilmiştir. İlk iki reaktörde her iki tuz için 30 g/L'lik şok yükte inhibisyon meydana gelirken, diğer iki reaktör gelişen adaptasyon esnasında 45 g/L NH<sub>4</sub>Cl ve 65 g/L NaCl konsantrasyonlarını tolere edebilmiştir (De Baere ve diğ., 1984; Roviroso ve diğ., 2004). NaCl ve NH<sub>4</sub>Cl içeren atıksuyun anaerobik amonyum oksidasyonu (anammox) reaktöründe arıtımı için yapılan çalışmada ise, reaktör tatlı su sisteminden alınan biyokütle ile aşılabilir ve biyokütle 30 g/L'ye kadar gittikçe artan tuz konsantrasyonlarına adapte olabilmektedir (Kartal ve diğ., 2006).

Pamuk tekstili atıksuyuna benzetilen sentetik atıksuyu arıtan pilot ölçekli yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörün performansı, renk ve KOİ uzaklaştırma verimleri üzerinde tuz konsantrasyonunun etkisini anlamak amacıyla araştırılmıştır. Tuz (NaCl) konsantrasyonu 0'dan 128 g/L'ye kadar artmıştır, hidrolik bekleme süresi (HRT) ve organik yükler sırasıyla HRT = 20 st ve 3,86 kg KOİ/m<sup>3</sup>-G'de sabit tutulmuştur. Atıksudaki artan tuz konsantrasyonu ile metan üreten bakteri engellendiği için KOİ uzaklaştırma verimleri, %80'den %18'e kadar azalmıştır, buna karşılık atıksudaki 128 g/L kadar yüksek olan NaCl konsantrasyonu ile renk uzaklaştırma verimleri etkilenmemiştir (renksizleştirme verimi = %100) (Işık, 2004).

Atıksudaki 32 mg/L NaCl ilavesinden sonra çıkış suyundaki UYA konsantrasyonları, düşük tuz konsantrasyonundaki UYA konsantrasyonlarından daha yüksek olmuştur. Yüksek tuz konsantrasyonlarında UYA konsantrasyonları anaerobik işletme sırasında istenen giderme

verimleri için eşik UYA seviyesi olan 300 mg/L'den daha yüksek olmuştur. UYA konsantrasyonları düşük NaCl konsantrasyonlarında 335 mg/L'den düşük iken, 128 mg/L NaCl konsantrasyonunda 1928 mg/L'ye kadar yükselmiştir. Bu, yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörde mevcut metan bakterisi popülasyonunun bütirik, propiyonik ve asetik asiti metana dönüştürmek için yeterli olmadığını göstermektedir. Çıkıştaki pH ve bikarbonat alkalinitesi konsantrasyonu 128 mg/L tuz konsantrasyonunda metan bakterilerinin inhibisyonunun bir sonucu olarak sırasıyla 6,65 ve 1265 mg/L CaCO<sub>3</sub>'a düşmüştür. Reaktörde UYA birikmeye başladığı zaman mevcut bikarbonat alkalinitesi tarafından nötralize edilmiştir ve bikarbonat alkalinitesi işletmenin sonunda 1265 mg/L CaCO<sub>3</sub>'a düşmüştür. Yüksek tuz konsantrasyonunda pH metan bakterileri için optimum çalışma aralığında kaldığı halde (6,5-7,5) UYA seviyeleri stabil işletme için çok yüksek olmuştur. Bu verilere göre, metan bakterilerinin yüksek H<sup>+</sup> konsantrasyonlarından ziyade yüksek Na<sup>+</sup> konsantrasyonları ile engellendiği, ayrıca Na<sup>+</sup>'un asit üreten bakterilerden ziyade metan bakterilerini engellediği sonucuna varılmıştır. Tuz konsantrasyonu 0-32 mg/l arasında iken UYA/bikarbonat alkalinitesi oranı 0,04-0,16 olurken, bu oran 128 mg/L tuz konsantrasyonunda 1,54'e yükselmiştir ve bu durumda metan gazı yüzdesi %30'a kadar azalmıştır (Işık, 2004).

Yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörde midye işleme atıksuyunun arıtımında Na<sup>+</sup> konsantrasyonundaki 3 kat bir artışın metan üretiminde 10 kat azalmaya sebep olduğu ve 5250 mg/L'nin üstündeki Na<sup>+</sup> konsantrasyonunun reaktör performansını zıt yönde etkilediği bildirilmiştir (Boardman ve diğ., 1995; Işık, 2004).

Yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörlerden alınan granüler çamurda asetattan metan oluşumu üzerinde sodyumun etkisi çeşitli asetat konsantrasyonları ve pH seviyelerinde belirlenmiştir. Nötral pH'da 5, 10 ve 14 g/L Na<sup>+</sup> lik sodyum konsantrasyonları sırasıyla %10, %50 ve %100 inhibisyona yol açmıştır. pH 6,5-7,2 aralığında sodyumun inhibisyon davranışını önemli ölçüde etkilememiştir, fakat 8'e yakın pH seviyelerinde daha fazla etkilemiştir (Rinzema ve diğ., 1988).

Aşırı sülfat varlığında (KOİ/SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>=0,5) termofilik (55 °C) metanol dönüşümü üzerinde NaCl'ün etkisi NaCl'e önceden adapte edilmemiş granüler çamurla aşılana iki adet 6,5 L'lik laboratuvar ölçekli yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörde incelenmiştir. 5 g KOİ/L-G organik yük ve 10 st'lik hidrolik bekleme süresinde işletildiklerinde NaCl'ün yokluğunda metanol tamamen sülfat indirgenmesi için kullanılmıştır. Yüksek NaCl konsantrasyonları (25 g/L) metanol ayrışmasını tamamen engellemiştir; oysa düşük tuz konsantrasyonu (2,5 g/L NaCl) metanolün metabolik ayrışması üzerindeki önemli değişiklikleri teşvik etmiştir. Metan üreten bakteri NaCl şoklarına karşı (25 g/L) en hassas organizma olduğu tespit edilmiştir. Aksine, 2,5

g/L NaCl ilavesi metan üreten bakteri ve asetik asit üreten bakteriyi teşvik etmiştir (Vallero ve diğ., 2003a).

Artan tuz konsantrasyonlarına metanolle beslenen termofilik sülfat indirgeyen reaktörün tepkisini incelemek için yapılan çalışmada üç farklı tuz konsantrasyonu aralığı kullanılmıştır: düşük tuzluluk (0,25-3,5 g/L NaCl); orta tuzluluk (3,5-5,0 g/L NaCl) ve yüksek tuzluluk (7,5-12,5 g/L NaCl). Ancak reaktörde yüksek osmotik basınçlı ortama adaptasyonun olmadığı görülmüştür. NaCl'e farklı besin gruplarının toksisitesi sülfat indirgeyen bakteri > metan üreten archaea > asetik asit üreten bakteri şeklinde olmuştur (Vallero ve diğ., 2003b).

Balık çiftliği çamurunun (TKM = %8,2-10,2, KOİ = 60-74 g/L, sodyum = 10-10,5 g/L) mezofilik anaerobik çürütülmesi tam karışimli reaktörlerde incelenmiştir. KOİ giderimi %36-55 arasında değişirken, metan verimi 0,114-0,184 L/g KOİ olmuştur. Proseste güçlü inhibisyonun temel nedeni sodyum olmuştur. Çürütücüde ilk olarak propiyonik asitin yüksek konsantrasyonlarda birikmesi bu varsayımı desteklemiştir. Sodyuma karşı propiyonik asit kullanan bakterinin asetik asiti kullanan metan bakterilerinden daha fazla hassas olduğu ileri sürülmüştür (Gebauer, 2004; Liu ve Boone, 1991; Feijoo ve diğ., 1995). Çamur 1:1 oranında musluk suyuyla seyreltildiği zaman 5,3 g/L'lik sodyum konsantrasyonu ile inhibisyonun üstesinden gelinmiş ve düşük UYA konsantrasyonlu stabil proses elde edilmiştir (Gebauer, 2004).

Uygur ve Kargı tarafından biyolojik nütrient giderimi üzerinde tuzun etkisinin incelenmesi amacıyla farklı tuz konsantrasyonlarında (0- %6 w/v) dört basamaklı ardışık kesikli reaktör kullanılarak sentetik atıksudan nütrinet giderimi incelenmiştir. Nütrient giderme prosesi anaerobik, oksik, anoksik ve oksik fazlardan meydana gelmiştir ve HBS'leri sırasıyla 1, 3, 1, 1 st ve çökeltme fazının HBS'si 3/4 st olmuştur. KOİ giderim oranı %0,5 tuzlulukta 151 mg/L-st iken %3 tuzlulukta 122 mg/L-st'e ve %6 tuzlulukta 52 mg/L-st'e düşmüştür. Yüksek tuz içeriğinde metabolik aktivitenin kaybına yol açacak şekilde organizmaların plazmolize uğraması bu düşüş için en uygun açıklama olduğu ileri sürülmüştür. NH<sub>4</sub>-N giderme verimleri de tuz içeriği 0'dan %6'ya arttığı zaman %96'dan %39'a düşmüştür. %1'in üstüne kadar tuz içeriğinin artması yüksek tuz içeriklerinde organizmaların aktivitesinin kaybolmasından dolayı NH<sub>4</sub>-N giderim verimlerinde önemli azalmalara ve yüksek çıkış NH<sub>4</sub>-N konsantrasyonlarına neden olmuştur. PO<sub>4</sub>-P giderme verimi 0-%4 arasındaki tuzlulukta 1,13 mg/L-st'den 0,4 mg/L-st'e düşmüştür ve %4'ün üstündeki tuz içeriklerinde hemen hemen sabit kalmıştır. Aşırı fosfat kullanan organizmaların plazmolizi ve depolanmış hücre içi fosfat bileşenlerinin salınması yüksek tuz içeriklerinde atıksudan düşük hızda fosfat giderilmesinden sorumlu olmuştur. %0,5-6 arasındaki tuzlulukta çamur hacim indeksi değeri 50'den 97 ml/g'a artmıştır. Yüksek tuz

içeriklerindeki düşük biyokütle konsantrasyonu düşük çökelen çamur hacmi ve yüksek çamur hacim indeksi (ÇHİ) değerlerine neden olmuştur (Uygur ve Kargı, 2004).

Tuzlu atıksuların biyolojik arıtımında tuza dayanıklı mikroorganizmaların kullanılması makul bir yaklaşımdır. Halofilik bakteri tek başına veya aktif çamur kültürü ile birlikte kullanılabilir. Woolard ve Irvine (1994, 1995), orta derecede halofil bakteri ile aşırı tuzlu suyun arıtımını incelemişler ve %15 tuzlu atıksudan %99 fenol giderimi elde etmişlerdir (Kargı, 2002a).

Kargı ve Dinçer (1998), dönen biyolojik diskte (RBC) halofilik bakteri ilavesi ile 0-%10 arasındaki tuzluluğa sahip sentetik atıksuyun arıtımını incelemişlerdir. Tuzun olumsuz etkisini önlemek amacıyla tuza toleranslı *Halobacter halobium* aktif çamur kültürüne eklenmiştir. *Halobacter halobium*'un ilavesi %3'den yüksek tuz konsantrasyonlarında yüksek KOİ giderme verimlerinin elde edilmesini sağlamıştır. KOİ giderme verimi ve hızı üzerinde tuz inhibisyonu %3'den yüksek tuz konsantrasyonlarında önemli olmuştur. KOİ giderme verimi tuzsuz atıksu için %93 iken, %5 tuz içeriğinde verim %85'e ve %10 tuz içeriğinde %60'a düşmüştür. Klasik aktif çamurda yapılan çalışmada ise, tuza toleranslı bakterinin (*Halobacterium halobium*) ilavesi %5 (w/v) tuz içeriğine sahip atıksuların arıtımında KOİ giderme verimini ve hızını arttırmıştır (Kargı, 2002b).

Yüksek tuzlulukta nütrient giderimi dört aşamalı ardışık kesikli reaktörde, 0-%6 (w/v) arasında değişen farklı tuz konsantrasyonlarında *Halobacter* ilaveli ve *Halobacter* ilavesiz aktif çamur kültürleri kullanılarak incelenmiştir. Çamur yaşı 10 G'de sabit tutulmuştur. KOİ, NH<sub>4</sub>-N ve PO<sub>4</sub>-P giderme verimleri her iki durumda da artan tuz konsantrasyonlarıyla azalmıştır. Ancak *Halobacter* ilaveli aktif çamur kültüründe daha yüksek giderme verimleri elde edilmiştir. %5 tuz içeren atıksuda *Halobacter* ilaveli aktif çamur kültürü ve *Halobacter* ilavesiz aktif çamur kültürü için sırasıyla %73 KOİ, %51 NH<sub>4</sub>-N, %31 PO<sub>4</sub>-P ve %47 KOİ, %36 NH<sub>4</sub>-N, %21 PO<sub>4</sub>-P giderme verimleri elde edilmiştir (Kargı ve Uygur, 2005).

Tuzlu atıksuyun biyolojik arıtımı için tuza toleranslı bakterilere alternatif olarak ozmotolerant maya yüksek organik madde ve yüksek tuzluluğa sahip atıksuları arıtmak için kullanılabilir. Belli maya türünün (*Pichia guilliermondii* A9) gelişme fazı esnasında çok yüksek tuz içeriğini (100 g NaCl/L) tolere ettiği bulunmuştur (Park ve Choi, 1999; Dan ve diğ., 2003). Tuzlu atık arıtımında bu maya 24 st içinde BOİ'nin %90'ını gidermiştir. Ayrıca, maya floklarının yapısı hava gereksinimi ve enerji tüketiminde azalmaya yol açacak şekilde oksijen difüzyonunu kolaylaştırır (Dan ve diğ., 2003).

Maya kültürü ve bakteri kültürü ile yüksek tuz-yüksek organik madde içeren atıksuyun aerobik arıtma performansının incelendiği çalışmada 20, 32 ve 45 mg/L tuz konsantrasyonunda besi maddesi kullanım hızı ile ilişkili olarak KOİ giderim hızı incelenmiştir. Tuz içeriği 20'den

45 g/L'ye arttırıldığı zaman besi maddesi kullanım hızı bakteri kültürü için 3,26'dan 0,40 g KOİ/g MLSS-G'e ve maya kültürü için 2,65'den 0,88 g KOİ/g MLSS-G'e düşmüştür. Ayrıca, 45 g/L NaCl'de maya kültürünün alışması için gereken zaman 16 gün iken bakteri kültürü için bu süre 26 gün olmuştur. Sonuçta, mayanın bakteriye kıyasla tuzluluktan daha az etkilendiği bulunmuştur. Azot giderme veriminin de bakteri kültürüne kıyasla maya kültürü için daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bunun muhtemel sebebi, bakteri hücrelerine kıyasla hücre metabolizması esnasında maya hücrelerinde daha fazla nütrient alınması (azot ve fosfor) olarak gösterilmiştir (Dan ve diğ., 2003).

Adapte edilmemiş granüler çamur kullanarak tuz içeriği zengin atıksularda sülfat indirgenmesi yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörde incelenmiştir. Reaktör 10 g KOİ/L-G organik yükünde ve aşırı sülfatın varlığında ( $\text{KOİ}/\text{SO}_4^{-2}=0,5$ ) asetat, propiyonat ve etanolla beslenmiştir. 50 g/L NaCl ve 1 g/L  $\text{MgCl}_2$  (iletkenlik= 65-70 mS/cm) konsantrasyonlarında yüksek sülfat indirgenmesi elde edilmiştir. Sülfat indirgenmesi 70 g/L NaCl ve 1 g/L  $\text{MgCl}_2$  (iletkenlik= 85-90 mS/cm) tuzlulukta da devam etmiştir, ancak 60-70 mS/cm iletkenlikte elde edilene kıyasla daha düşük hızda olmuştur (Vallero ve diğ., 2004). Aynı özelliklere sahip atıksuyun (50 g/L NaCl ve 1 g/L  $\text{MgCl}_2$ ) tuza dayanıklı sülfat indirgeyen bakteri *Desulfobacter halotolerans* ile aşılana ve elektron verici olarak asetat veya etanolün kullanıldığı batık anaerobik membran reaktöründe arıtımı incelenmiştir. Sistemde yüksek sülfat indirgenmesi (6,6 g  $\text{SO}_4^{-2}$ /L-G) elde edilmiştir (Vallero ve diğ., 2005)

Okeke (2008) tarafından tuza toleranslı bakteri *Exiguobacterium* sp. GS1 ile sudan krom(VI)'nın biyolojik giderimi incelenmiştir. *Exiguobacterium* sp. GS1 %1-9 tuz (NaCl) içeren kültürlerde önemli derecede Cr(VI) gidermiştir. Cr(VI)'nın biyolojik giderimi ve gelişme sodyum klorür konsantrasyonu ile ters ilişkilidir. Yaklaşık olarak %76,5 ve %63,1 giderme verimi *Exiguobacterium* sp. GS1 kültürlerinde %5 ve %9 tuz konsantrasyonlarında gözlenmiştir.

Gübre endüstrisi yüksek kalsiyum klorür (60-76 g/L) içeriğinden dolayı yüksek seviyede tuzlu atıksu üretir. Bu atıksular aynı zamanda yüksek konsantrasyonda nitrat azotu da içerir. Gübre endüstrisi atıksuyunun biyolojik denitrifikasyonu üzerinde yüksek klorür konsantrasyonunun etkisi doldur-boşalt tipi reaktörde sentetik gübre atıksuyu kullanılarak incelenmiştir. Karbon kaynağı olarak potasyum asetat ilave edilmiştir. Tuz konsantrasyonundaki hızlı artışlar ciddi problemlere neden olduğu için, klorür konsantrasyonu tedrici olarak arttırılmıştır. Gübre atıksuyundaki yüksek tuz ve nitrat varlığında biyolojik denitrifikasyon ile nitrit ve nitrat giderilebilmiştir. Gübre atıksuyundaki yüksek kalsiyum konsantrasyonu nedeniyle denitrifikasyon esnasında kalsiyum karbonat oluşmuştur. Yüksek nitrat yüklerinde taşlaşma problemi ortaya çıkmıştır (Ucisik ve Henze, 2004).

## 4. MATERYAL VE METOT

### 4.1. Deneysel Düzenek

Bu çalışmada 4 adet aynı boyutta fiberglas malzemeden yapılmış laboratuvar ölçekli yukarı akışlı havasız çamur yataklı reaktör kullanılmıştır. Reaktörlerin Şematik görünümü Şekil 4.1’de ve fotoğrafı Şekil 4.2’de verilmiştir. Reaktörlerin i çapı 10 cm’dir. Reaktörlerin amur yatağı kısmının hacmi 3,70 L ve çökelme bölgesinin hacmi ise 1,30 L’dir. Reaktörlerin her birinin toplam hacmi 5 L’dir. Reaktörden amur numunesi almak amacıyla reaktörün alt kısmından 7 cm yukarıda bir musluk ve daha sonra 12 cm aralıklarla olmak üzere 6 adet musluk yerleştirilmiştir. Reaktörün  st kısmında çökelme bölgesinde üretilen biyogazı toplamak ve çökelen çamurun sisteme geri devrini sağlamak amacıyla gaz-katı-sıvı ayırıcı yerleştirilmiştir. Reaktörde oluşan gaz karışımını toplamak amacıyla gaz toplama balonları bağlanmıştır. Atıksu Watson-Marlow marka 323 S/D model peristaltik pompa ile reaktöre verilmiştir. Besleme tankı ve çıkış suyu toplama tankı 9 L hacimlidir ve pleksiglas malzemeden yapılmıştır. Hazırlanan deneysel düzenek sıcaklığı 37  C’de sabit tutulan bir odaya yerleştirilmiştir ve termostat kullanılarak oda sıcaklığının sabit kalması sağlanmıştır.

### 4.2. Çalışma Koşulları

Çalışmada dört adet laboratuvar ölçekli yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktör kullanılmıştır. Reaktörler mezofilik sıcaklık koşullarında 1 G’l k hidrolik bekletme süresinde sentetik atıksu kullanılarak işletilmiştir. 3 reaktör ağır metal ve/veya tuzun etkisini incelemek için ağır metal ve/veya tuz içeren sentetik atıksu ile beslenirken, 4. reaktör kıyaslama yapabilmek amacıyla kullanılmış ve sadece sentetik atıksu ile beslenmiştir.

Çalışma sekiz farklı aşamada gerçekleştirilmiştir ve her aşama 20 G s rd r lm ştir. Her bir aşamadan önce sistem alıştırma devresine alınmış ve sabit verim elde edilince işletmeye alınmıştır. İşletme aşamasında ağır metal ve/veya tuzun etkisi ile ilgili çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Her aşamadan sonra reaktörler boşaltılmış ve tekrar aşı çamuru ile doldurulup sentetik atıksu ile beslenerek alıştırma devresine alınmıştır. Çalışmanın aşamaları şu Şekildedir:

1. aşama: 25, 100, 250 mg/L konsantrasyonunda bakır içeren atıksu ile yapılan çalışmalar
2. aşama: 300, 375, 450 mg/L konsantrasyonunda bakır içeren atıksu ile yapılan çalışmalar
3. aşama: 500, 750, 1000 mg/L konsantrasyonunda bakır içeren atıksu ile yapılan çalışmalar
4. aşama: 100, 250, 500 mg/L konsantrasyonunda krom içeren atıksu ile yapılan çalışmalar
5. aşama: 100, 250, 500 mg/L konsantrasyonunda çinko içeren atıksu ile yapılan çalışmalar

6. aşama: 10, 25, 50 mg/L konsantrasyonunda tuz içeren atıksu ile yapılan çalışmalar  
 7. aşama: Ağır metal karışımı (bakır+ krom+ çinko) + tuz içeren atıksu ile yapılan çalışmalar  
 8. aşama: (Krom+tuz), (bakır + tuz), (çinko + tuz) içeren atıksu ile yapılan çalışmalar

### 4.3. Aşı Çamuru

Reaktörleri aşılama için bira fabrikası atıksu arıtma tesisinin anaerobik çürütücüsünden alınan granüler çamur kullanılmıştır. Aşı çamurunun özellikleri Tablo 4.1’de verilmiştir.

**Tablo 4.1.** Aşı Çamurunun Özellikleri

Parametre	Değer
pH	7,99
TKM (mg/L)	37855
UKM (mg/L)	20965
KOİ (mg/L)	31200
Özgül ağırlık	1,03

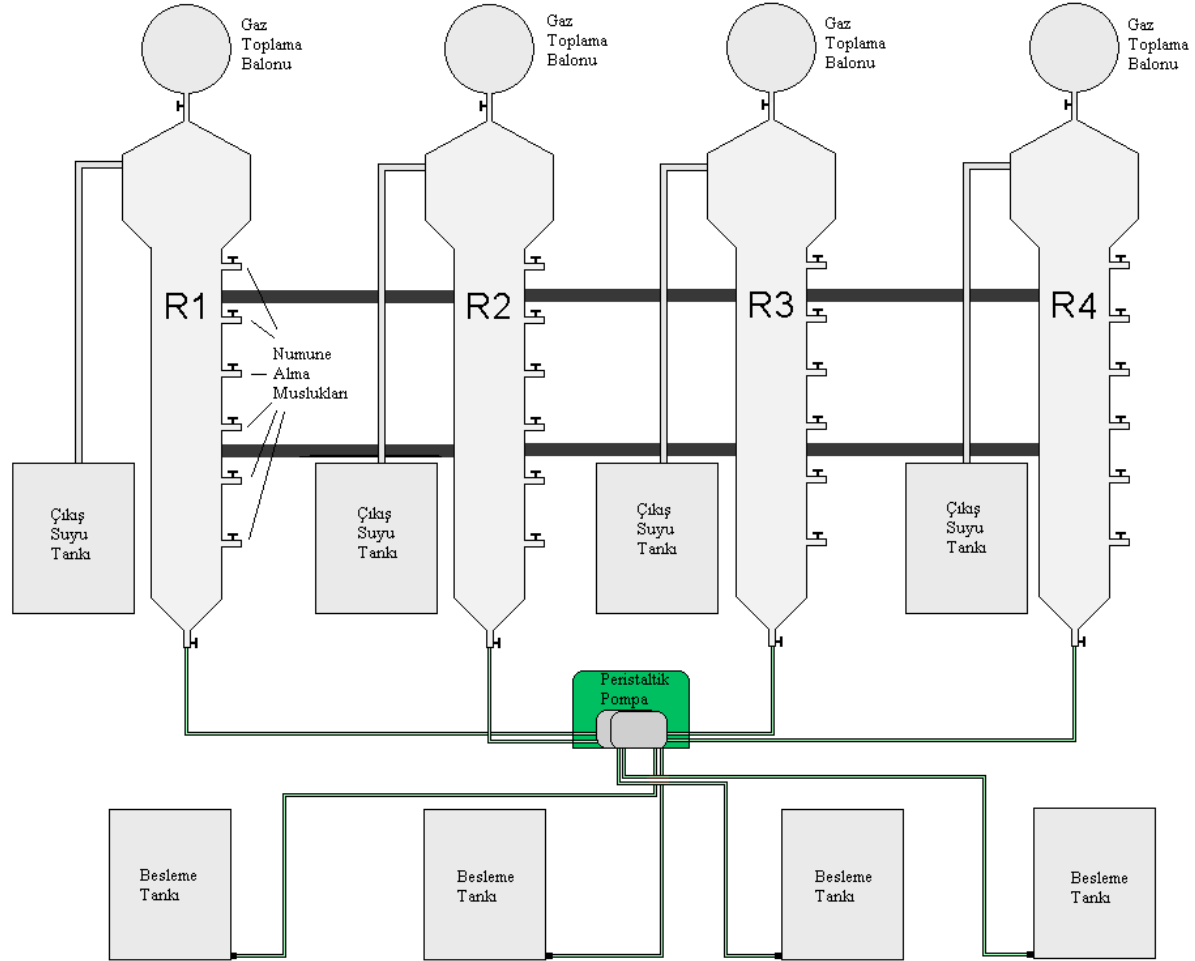
### 4.4. Sentetik Atıksu

Çalışmada besi maddesi olarak glikoz, pepton ve et ekstraktını içeren sentetik atıksu kullanılmıştır ve bileşimi Tablo 4.2’de verilmiştir (Tay ve Yang, 1997). Sentetik atıksu mikroorganizmalar için gerekli olan temel elementleri ve aynı zamanda iz elementleri de ihtiva etmektedir. pH ve tamponlama kapasitesi  $\text{NaHCO}_3$  kullanılarak ayarlanmıştır. Atıksuyun KOİ’si 2000 mg/l olarak sürdürülmüştür.

**Tablo 4.2.** Sentetik Atıksuyun Bileşimi (Tay ve Yang, 1997)

Bileşenler	Konsantrasyon (mg/L)	Bileşenler	Konsantrasyon (mg/L)
Temel bileşenler		İz elementler	
Glukoz	1400	$\text{H}_3\text{BO}_3$	0,05
Bakteriyolojik pepton	400	$\text{ZnCl}_2$	0,05
Et ekstraktı	250	$\text{CuCl}_2$	0,03
$\text{NaHCO}_3$	1500-2500	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,50
$\text{NH}_4\text{Cl}$	200	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,05
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	45	O	0,05
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	300	$\text{AlCl}_3$	0,05
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	25	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,05
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	20	$\text{NiCl}_2$	
$\text{Na}_2\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	45		





Şekil 4. 1. Çalışmada Kullanılan Deneysel Düzeneğin Şematik Görünümü



**Şekil 4.2.** Çalışmada Kullanılan Deneysel Düzenek

**Tablo 4.3.** Sentetik Atıksuyun Özellikleri

Parametre	Değer
pH	7,58
KOI, mg/L	2000
TKN, mg/L	114
TP, mg/L	24
TKM, mg/L	2800
UKM, mg/L	1080
Alkalinite, mg/L CaCO <sub>3</sub>	2000
Na <sup>+</sup> , mg/L	740
K <sup>+</sup> , mg/L	21,67
Ca <sup>++</sup> , mg/L	84
Sülfat, mg/L	70
İletkenlik, mS/cm	4

#### 4.5. Analitik Yöntemler

Deneysel çalışma boyunca pH, iletkenlik, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), toplam kjeldahl azotu (TKN), toplam fosfor (TP), alkalinite, toplam katı madde (TKM), uçucu katı madde (UKM), askıda katı madde (AKM), sülfat, ağır metal (bakır, krom, çinko), sodyum, potasyum, kalsiyum analizleri yapılmıştır. pH ORION marka 420A model pH-metre ile iletkenlik ise JENWAY 4075 marka kondüktivimetre-TDS metre ile ölçülmüştür. KOİ, TKN, TP, alkalinite, TKM, UKM, AKM analizleri Standart Metotlara (1989) göre yapılmıştır. Sülfat ve TUA değerleri Nova 60 Spectroquant (Merck) kullanılarak sırasıyla 114791 ve 01763 numaralı test kiti ile tespit edilmiştir. Ağır metal analizleri atomik absorpsiyon spektrofotometresi (ATI, UNICAM 929) ile, sodyum, potasyum, kalsiyum analizleri ise alev fotometresi (JENWAY-PFP7) ile yapılmıştır.

Reaktörlerde toplanan gaz miktarı sıvı yer değiştirme prensibine göre ölçülmüştür. Gazdaki metan yüzdesi ise Geotech GA 2000 model biyogaz analizörü ile ölçülmüştür.

Ağır metallerin etkisinin incelendiği aşamada sentetik atıksuya eklenen bakır CuCl<sub>2</sub>, krom K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ve çinko ZnCl<sub>2</sub> kimyasalından hazırlanmıştır. Tuzun etkisinin incelendiği aşamada ise tuz olarak NaCl kullanılmıştır.

## 5. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 5.1. Alıştırma Devresi ve İşletmeye Alma Devresi

Reaktörler başlangıçta aşı çamuru ile 1/3 oranında doldurulmuş ve alıştırma devresine alınmıştır. Aşı çamurunun TKM konsantrasyonu 37855 mg/L ve UKM konsantrasyonu ise 20965 mg/L'dir. Alıştırma devresinde sisteme 2000 mg/L KOİ konsantrasyonuna sahip sentetik atıksu verilmiştir. Tüm reaktörler başlangıçta farklı tanklardan aynı sentetik atıksuyla beslenmiştir ve sentetik atıksuya, atıksu bileşiminde bulunan kimyasal maddeler dışında ağır metal veya tuz eklenmemiştir. Alıştırma devresinde HBS 1 G ve organik yük 2 kg KOİ/m<sup>3</sup>-G'dür. Sistemin alıştırma devresi başlangıcında F/M oranı 0,095 kg KOİ/kg UAKM-G'dür. Alıştırma devresi 20 G sürmüştür ve bu süre sonunda yaklaşık %90 KOİ giderme verimi elde edilmiştir. KOİ giderme verimi yaklaşık olarak sabit olduğu için 20 G'den sonra işletme aşamasına geçilmiştir. Çalışmanın her aşamasından önce aynı şekilde sistem alıştırma devresine alınmış ve sabit bir KOİ giderme verimine ulaşıldığı zaman işletmeye geçilmiştir. Alıştırma devresi her aşama başlangıcında yaklaşık olarak 20-30 G sürmüştür.

Alıştırma devresi tamamlandıktan sonra ağır metal ve tuz ile ilgili çalışmalara geçilmiştir. Ağır metallerin etkisinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen aşamada incelenecek metal olarak endüstriyel atıksularda yaygın olarak bulunan, hem ekolojik dengeyi hem de biyolojik atıksu arıtımını önemli derecede etkileyen ağır metallerin seçilmesine dikkat edilmiştir. Bakır, krom ve çinko incelenecek ağır metal olarak seçilmiştir. Tuz etkisi ile ilgili yapılan çalışmada da aynı husus göz önünde bulundurulmuştur. Bunların yanı sıra ağır metal ve tuz konsantrasyonları seçilirken de endüstriyel atıksularda bulunan konsantrasyonlar seçilmiştir.

### 5.2. Ağır Metallerin Etkisi İle İlgili Çalışmalar

#### 5.2.1. Bakır İçeren Atıksuyla Yapılan Çalışmalar

Alıştırma devresi tamamlandıktan sonra, arıtma verimi üzerinde ağır metallerin etkisini incelemek amacıyla deneysel çalışmada birinci aşamada bakır ile ilgili çalışmalara geçilmiştir. Bu bağlamda, reaktörler sırasıyla 25 mg/L Cu<sup>+2</sup> (R1), 100 mg/L Cu<sup>+2</sup> (R2) ve 250 mg/L Cu<sup>+2</sup> (R3) içeren sentetik atıksu ile beslenmiş, dördüncü reaktör (R4) ise iz element dışında ilave bakır içermeyen sentetik atıksu ile beslenmiştir. Endüstriyel proses atıksularında yüksek konsantrasyonda bakır bulunabilmektedir. Örneğin bakır kaplama durulama prosesinde bakır konsantrasyonu 25- 120 mg/L arasında olabilmektedir (Patterson, 1985; Jin ve diğ., 1998).

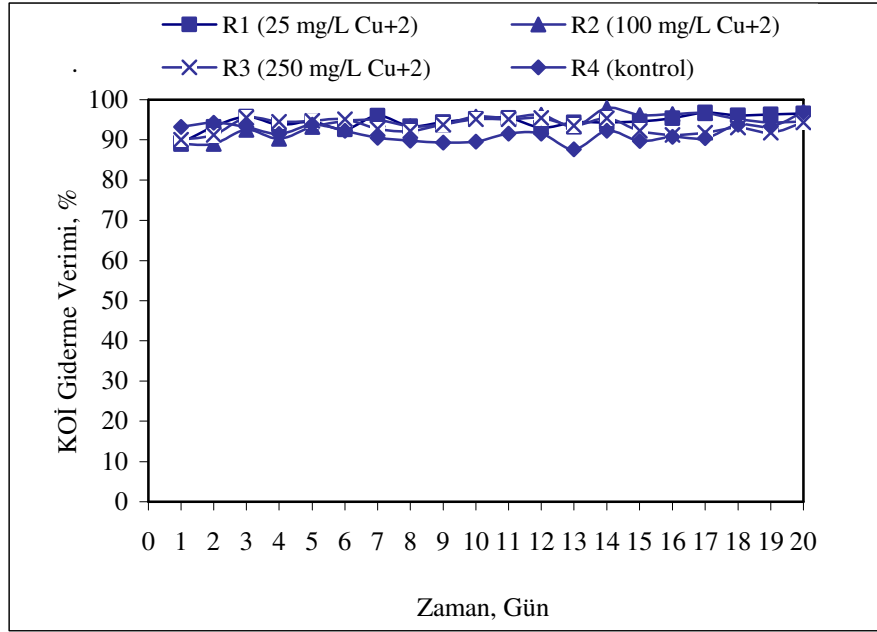
Sentetik atıksuyun KOİ'si ortalama 2000 mg/L olmuştur. Reaktörler belirlenen bakır konsantrasyonlarında 20 G'lük bir süre boyunca işletilmiştir. Bu süre boyunca HBS 1 G ve organik yük 2 kg KOİ/m<sup>3</sup>-G olarak sürdürülmüştür.

Anaerobik arıtma prosesinde izlenmesi gereken en temel parametrelerden biri pH'dır. Bu aşamada reaktörlerin giriş pH değerleri sırasıyla 7,83; 7,29; 6,86 ve 7,82'dir. 20 günlük süre boyunca çıkış pH değerleri 7,00-8,00 arasında değişmiştir. pH ağır metallerin türünü ve hareketliliğini, çamurda adsorpsiyonunu ve çökeltme özelliklerini de etkileyebileceği için düzenli olarak ölçülmüştür.

Çıkış KOİ konsantrasyonları ve KOİ giderme verimleri Tablo 5.1'de ve Şekil 5.1'de gösterilmiştir. Bakır ilavesi sonucunda kontrole kıyasla KOİ giderme veriminde herhangi bir azalma olmadığı; hatta bazı günler kontrolden daha yüksek verim elde edildiği gözlenmiştir. 25, 100 ve 250 mg/L bakır içeren reaktörlerin KOİ giderme verimleri sırasıyla %89,25-96,81; %89,00-97,94 ve %90,00-95,50 arasında değişirken, kontrol reaktörün KOİ giderme verimi ise %87,63-96,91 arasında değişmiştir. Çıkış KOİ konsantrasyonları ise sırasıyla 65-215 mg/L, 40-220 mg/L, 85-220 mg/L ve 60-240 mg/l arasında olmuştur. KOİ giderme verimi kontrol reaktörün verimi ile kıyaslandığı zaman incelenen bu konsantrasyonlarda verimde düşüş gözlenmediği, aksine bu bakır dozlarının verimi arttırdığı gözlenmiştir.

**Tablo 5.1.** 25, 100, 250 mg/L Bakır (Cu<sup>2+</sup>) Konsantrasyonlarındaki Çıkış KOİ Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri

Zaman, Gün	Çıkış KOİ, mg/L				KOİ Giderme Verimi, %			
	R1 25 mg/L	R2 100 mg/L	R3 250 mg/L	R4 Kontrol	R1 25 mg/L	R2 100 mg/L	R3 250 mg/L	R4 Kontrol
1	215	220	200	135	89,25	89,00	90,00	93,25
2	135	220	175	115	93,25	89,00	91,25	94,25
3	85	150	90	135	95,75	92,50	95,50	93,25
4	125	195	110	170	93,75	90,25	94,50	91,50
5	110	135	105	125	94,50	93,25	94,75	93,75
6	140	100	90	155	93,00	95,00	95,50	92,25
7	75	95	135	190	96,01	94,95	92,74	90,55
8	125	125	145	205	93,35	93,35	92,20	89,80
9	105	115	115	215	94,41	93,88	93,82	89,30
10	90	80	90	210	95,21	95,74	95,16	89,55
11	85	85	90	170	95,48	95,48	95,16	91,54
12	130	70	85	170	93,09	96,28	95,43	91,54
13	115	130	125	240	94,36	93,30	93,56	87,63
14	115	40	90	150	94,36	97,94	95,36	92,27
15	110	75	150	200	94,61	96,13	92,27	89,69
16	95	70	170	180	95,34	96,39	91,24	90,72
17	65	65	160	185	96,81	96,65	91,75	90,46
18	80	95	135	120	96,08	95,10	93,04	93,81
19	75	110	160	130	96,32	94,33	91,75	93,30
20	70	105	110	60	96,57	94,59	94,33	96,91

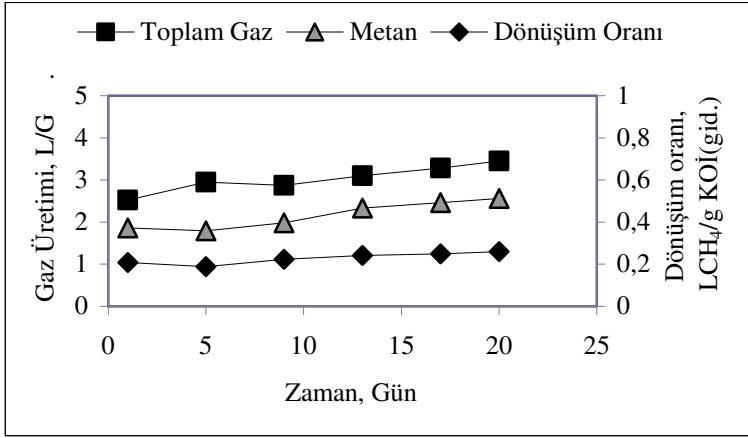


Şekil 5.1. 25, 100, 250 mg/L Bakır ( $\text{Cu}^{+2}$ ) Konsantrasyonlarında KOİ Giderme Verimleri

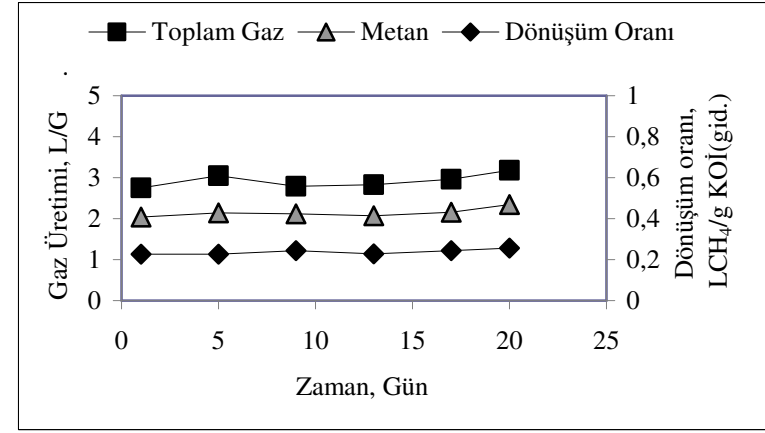
KOİ giderme verimi yüksek olmakla birlikte çıkış suyu KOİ konsantrasyonu bazı günlerde yüksektir. Anaerobik sistemde yüksek KOİ verimleri elde edildiği halde, giren atıksuyun KOİ konsantrasyonu yüksek olduğu için çıkış suyu KOİ konsantrasyonları yüksek olabilmektedir. Bu nedenle, çıkış suyu KOİ konsantrasyonu deşarj standartlarını karşılamadığı durumlarda anaerobik arıtmadan sonra ilave bir son arıtıma ihtiyaç duyulmaktadır.

Ong ve diğ., (2005) tarafından ardışık kesikli reaktörde bakır ve kadmiyumun etkisini incelemek amacıyla yapılan çalışmada, 5 mg/L Cu(II) ve 15 mg/L Cd(II) konsantrasyonunda KOİ giderme verimi %90'dan %75'e düşmüştür.

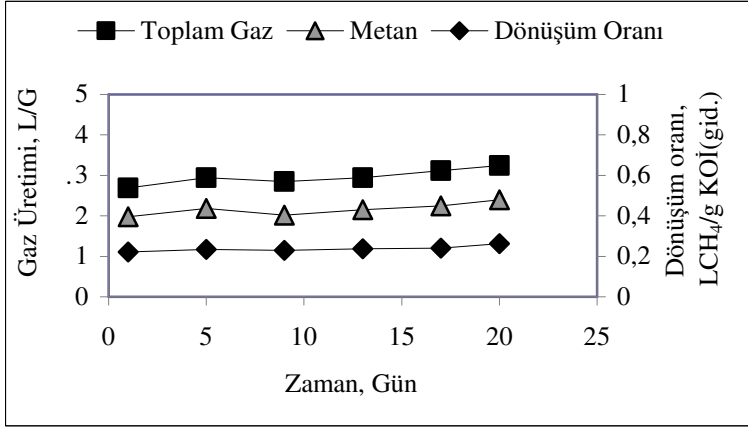
25, 100, 250 mg/L bakır konsantrasyonlarının uygulandığı reaktörlerde ve kontrol reaktöründe ölçülen toplam gaz ve metan miktarları ile KOİ'nin metana dönüşüm oranları Şekil 5.2'de verilmiştir. Toplam gazdaki metan yüzdesi tüm reaktörlerde %70-75 arasında değişmiştir.



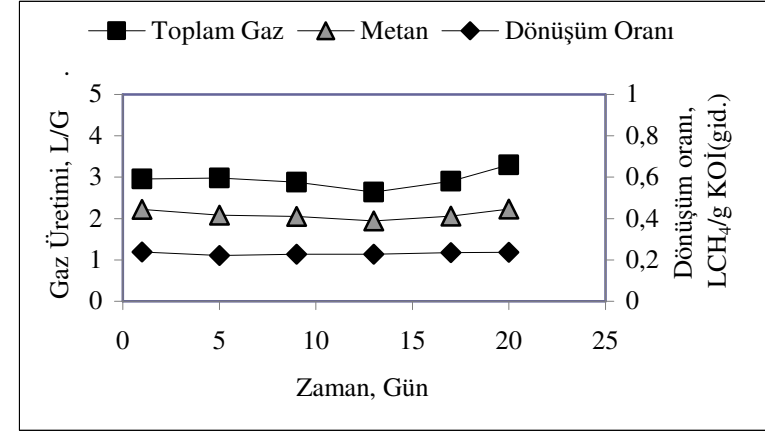
(a)



(c)



(b)



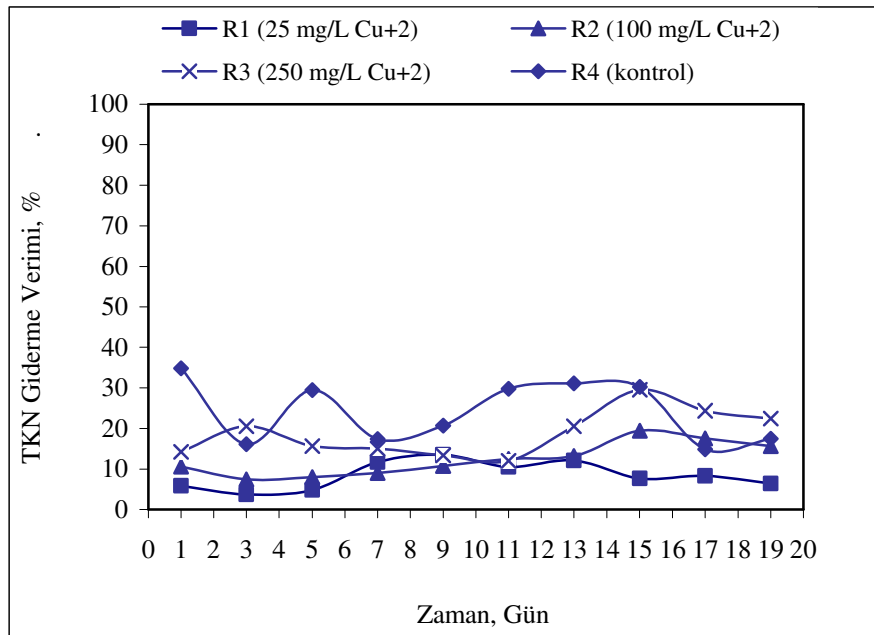
(d)

Şekil 5.2. 25, 100, 250 mg/L Bakır ( $\text{Cu}^{+2}$ ) Konsantrasyonlarında Toplam Gaz Üretimi, Metan Üretimi ve Dönüşüm Oranları a:R1, b:R2, c: R3, d:R4

Farklı bakır konsantrasyonlarında reaktörlerin azot giderme verimleri incelendiği zaman, bakır konsantrasyonu arttıkça azot giderme veriminin arttığı görülmüştür (Tablo 5.2 ve Şekil 5.3). Giriş TKN konsantrasyonu ortalama 114,24 mg/L'dir. R1 reaktörünün azot giderme verimi %3,72-13,52; R2 reaktörünün azot giderme verimi %7,45-19,47 ve R3 reaktörünün azot giderme verimi ise %12-29,53 arasında olmuştur. R4 reaktörünün azot giderme verimi ise %14,88-34,80 arasında değişmiştir. Çıkış TKN konsantrasyonları sırasıyla 95,40-108,00 mg/L; 92,00-99,12 mg/L; 80,50-98,00 mg/L ve 74,48-98,20 mg/L arasında değişmiştir.

**Tablo 5.2.** 25, 100, 250 mg/L Bakır ( $Cu^{+2}$ ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış TKN Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri

Zaman, Gün	Çıkış TKN, mg/L				TKN Giderme Verimi, %			
	R1 25 mg/L	R2 100 mg/L	R3 250 mg/L	R4 Kontrol	R1 25 mg/L	R2 100 mg/L	R3 250 mg/L	R4 Kontrol
1	99,12	94,08	98,00	74,48	5,85	10,64	14,22	34,80
3	101,36	97,44	90,72	95,76	3,72	7,45	20,59	16,18
5	100,24	96,88	96,32	80,64	4,79	7,98	15,69	29,41
7	97,44	99,68	95,20	94,32	11,68	9,00	15,00	17,44
9	95,40	97,68	97,00	90,52	13,52	10,79	13,39	20,76
11	98,68	95,76	98,56	80,28	10,55	12,50	12,00	29,73
13	101,36	99,12	90,72	79,52	12,14	13,24	20,59	31,07
15	106,50	92,00	80,50	80,50	7,68	19,47	29,53	30,22
17	105,80	94,16	86,40	98,20	8,29	17,58	24,37	14,88
19	108,00	96,32	88,56	95,20	6,38	15,69	22,48	17,48



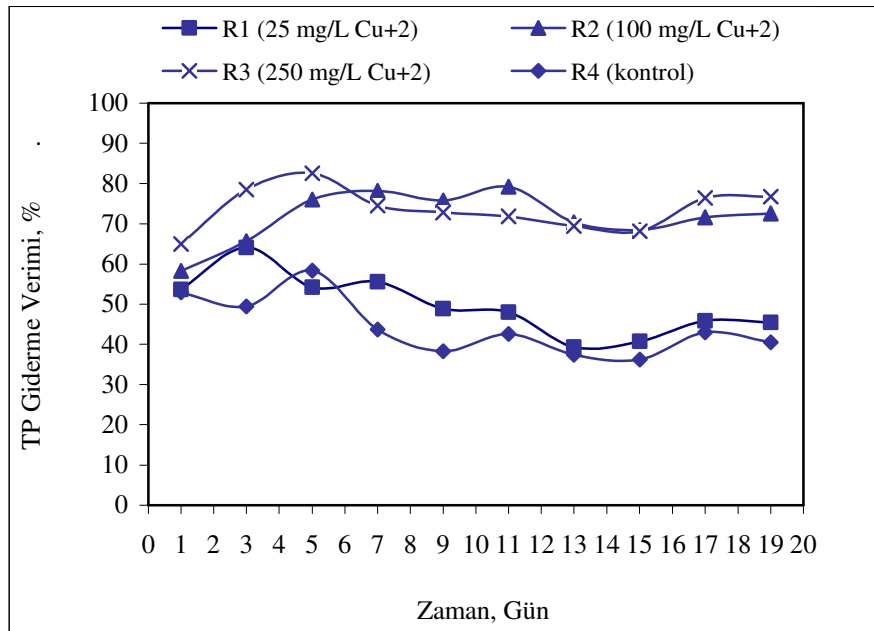
**Şekil 5.3.** 25, 100, 250 mg/L Bakır ( $Cu^{+2}$ ) Konsantrasyonlarında TKN Giderme Verimleri



Reaktörlerin fosfor giderme verimleri bakır konsantrasyonu arttıkça artmıştır (Tablo 5.3 ve Şekil 5.4). Reaktörlerin giriş TP konsantrasyonu ortalama 24 mg/L iken, çıkış TP konsantrasyonları R1, R2, R3 ve R4 reaktörü için sırasıyla 8,75-12,83 mg/L, 5,02-10,06 mg/L, 4,20-8,41 mg/L ve 9,99-13,46 mg/L olmuştur. Fosfor giderme verimleri R1 için %39,34-64,14; R2 için %58,26-79,17; R3 için %64,96-82,50 ve R4 için ise %36,19-%58,38 arasında değişmiştir. Fosfor giderme verimi ağır metal uygulanan reaktörlerde daha yüksek olmuştur. Ağır metallerin fosfatlar şeklinde çökelmeleri kontrole kıyasla fosfor giderme veriminin yüksek olmasının nedeni olarak gösterilebilir.

**Tablo 5.3.** 25, 100, 250 mg/L Bakır ( $Cu^{+2}$ ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış TP Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri

Zaman, Gün	Çıkış TP, mg/L				TP Giderme Verimi, %			
	R1 25 mg/L	R2 100 mg/L	R3 250 mg/L	R4 Kontrol	R1 25 mg/L	R2 100 mg/L	R3 250 mg/L	R4 Kontrol
1	11,30	10,06	8,41	11,30	53,69	58,26	64,96	52,92
3	8,75	8,27	5,17	12,13	64,14	65,68	78,46	49,46
5	11,17	5,79	4,20	9,99	54,22	75,98	82,50	58,38
7	10,08	5,02	6,00	12,28	55,59	78,14	74,51	43,67
9	11,60	5,84	6,40	13,46	48,90	75,77	72,81	38,26
11	11,80	5,02	6,62	12,52	48,02	79,17	71,88	42,57
13	12,83	6,51	7,14	12,65	39,34	70,44	69,49	37,38
15	12,53	6,94	7,45	12,89	40,76	68,48	68,16	36,19
17	11,46	6,25	5,52	11,51	45,82	71,62	76,41	43,02
19	11,54	6,04	5,44	12,02	45,44	72,57	76,75	40,50

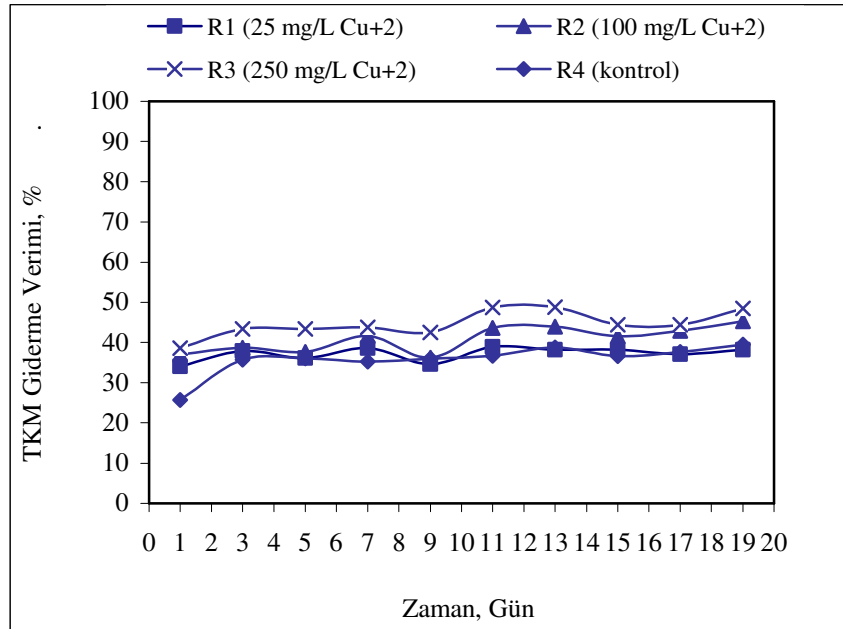


**Şekil 5.4.** 25, 100, 250 mg/L Bakır ( $Cu^{+2}$ ) Konsantrasyonlarında TP Giderme Verimleri

Bakır konsantrasyonlarına göre reaktörlerin çıkış TKM konsantrasyonları ve TKM giderme verimleri incelendiği zaman katı madde giderme veriminin bakır konsantrasyonu yüksek olan reaktörde daha yüksek olduğu görülmüştür (Tablo 5.4 ve Şekil 5.5). Reaktörlerin giriş TKM konsantrasyonu sırasıyla 2825 mg/L, 2950 mg/L, 3200 mg/L ve 2820 mg/L'dir. Çıkış TKM konsantrasyonları ise R1, R2, R3 ve R4 için sırasıyla 1710-1880 mg/L; 1620-1900 mg/L; 1640-1940 mg/L ve 1720-2080 mg/L arasında iken TKM giderme verimleri ise %34,04-38,93; %36,24-41,61; %38,61-48,77 ve %25,71-39,44 arasında olmuştur.

**Tablo 5.4.** 25, 100, 250 mg/L Bakır ( $\text{Cu}^{+2}$ ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış TKM Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri

Zaman, Gün	Çıkış TKM, mg/L				TKM Giderme Verimi, %			
	R1 25 mg/L	R2 100 mg/L	R3 250 mg/L	R4 Kontrol	R1 25 mg/L	R2 100 mg/L	R3 250 mg/L	R4 Kontrol
1	1880	1840	1940	2080	34,04	36,99	38,61	25,71
3	1770	1790	1790	1800	37,89	38,70	43,35	35,71
5	1820	1820	1790	1790	36,14	37,67	43,35	36,07
7	1720	1740	1800	1820	38,57	41,61	43,75	35,23
9	1830	1900	1840	1800	34,64	36,24	42,50	35,94
11	1710	1680	1640	1780	38,93	43,62	48,75	36,65
13	1750	1660	1660	1740	38,16	43,92	48,77	38,73
15	1750	1730	1800	1800	38,16	41,55	44,44	36,62
17	1780	1690	1800	1770	37,10	42,91	44,44	37,68
19	1750	1620	1670	1720	38,16	45,27	48,46	39,44



**Şekil 5.5.** 25, 100, 250 mg/L Bakır ( $\text{Cu}^{+2}$ ) Konsantrasyonlarında TKM Giderme Verimleri

Reaktörlerin çıkış UKM ve AKM konsantrasyonları sırasıyla Tablo 5.5 ve Tablo 5.6’da verilmiştir. Çıkış UKM konsantrasyonları R1, R2, R3 ve R4 için 130-260 mg/L; 140-370 mg/L; 90-240 mg/L ve 90-340 mg/L arasında olmuştur. AKM konsantrasyonları ise 110-280 mg/L; 140-300 mg/L; 120-300 mg/L ve 90-180 mg/L arasında olmuştur.

**Tablo 5.5.** 25, 100, 250 mg/L Bakır ( $\text{Cu}^{+2}$ ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış UKM Konsantrasyonları

Zaman, Gün	Çıkış UKM, mg/L			
	R1 25 mg/L	R2 100 mg/L	R3 250 mg/L	R4 Kontrol
1	260	140	240	340
3	130	160	140	240
5	180	250	160	90
7	180	180	160	200
9	180	370	140	220
11	130	160	90	160
13	150	160	130	160
15	170	270	180	260
17	180	200	200	200
19	170	200	230	190

**Tablo 5.6.** 25, 100, 250 mg/L Bakır ( $\text{Cu}^{+2}$ ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış AKM Konsantrasyonları

Zaman, Gün	Çıkış AKM, mg/L			
	R1 25 mg/L	R2 100 mg/L	R3 250 mg/L	R4 Kontrol
1	280	300	260	160
3	110	150	180	100
5	130	220	130	120
7	120	140	120	100
9	140	210	270	130
11	120	220	200	90
13	250	230	180	150
15	200	220	300	180
17	280	300	260	160
19	110	150	180	100

Anaerobik sistemlerde izlenmesi gerekli olan en önemli parametrelerden biri alkalinite dir. Giriş alkalinite konsantrasyonu 1500-2000 mg/L  $\text{CaCO}_3$  arasındadır. Bakır konsantrasyonuna göre çıkış alkalinite değerlerine bakıldığında (Tablo 5.7), bakır konsantrasyonundaki artışla çıkış alkalinitesinin düştüğü görülmüştür. Bakır; hidroksit ve karbonat gibi bazlarla kompleksler oluşturduğu için çıkış suyunda alkalinite düşmektedir (Moore ve Ramamoorthy, 1984). Bakırın hidroksitleri şeklinde çöktürülmesi endüstriyel atıksu arıtımında bakırın giderilmesi için yaygın olarak uygulanan metotlardan birisidir (Jin ve diğ., 1998; Nenov ve diğ., 2008).

**Tablo 5.7.** 25, 100, 250 mg/L Bakır (Cu<sup>2+</sup>) Konsantrasyonlarındaki Çıkış Alkalinite ve TUA Konsantrasyonları

Zaman, Gün	Çıkış Alkalinite, mg/L CaCO <sub>3</sub>				TUA, mg/L CH <sub>3</sub> COOH			
	R1 25 mg/L	R2 100 mg/L	R3 250 mg/L	R4 Kontrol	R1 25 mg/L	R2 100 mg/L	R3 250 mg/L	R4 Kontrol
1	1410	1420	1400	1460	155	170	180	52
3	1400	1390	1320	1410	-	-	-	-
5	1420	1400	1350	1430	160	186	219	50
7	1410	1420	1230	1400	-	-	-	-
9	1420	1410	1100	1420	386	190	272	114
11	1400	1350	1100	1430	-	-	-	-
13	1420	1310	1050	1480	396	80	219	50
15	1420	1328	1000	1454	-	-	-	-
17	1408	1263	1040	1430	456	525	385	52
19	1410	1420	1400	1460	-	-	-	-

TUA/alkalinite oranları sırasıyla R1 için 0,10-0,32; R2 için 0,12-0,42; R3 için 0,13-0,37 ve R4 için 0,03-0,08 arasında olmuştur. Anaerobik sistemin uygun işletimi için TUA/alkalinite oranının <0,10 olması gereklidir.

Farklı bakır konsantrasyonlarındaki reaktörlerin çıkış sülfat konsantrasyonları Tablo 5.8’de verilmiştir. Giriş sülfat konsantrasyonu 70 mg/L olurken; çıkış sülfat konsantrasyonları R1, R2, R3 ve R4 için 28-61 mg/L; 33-55 mg/L; 33-52 ve 53-60 mg/L arasında olmuştur. Ağır metal uygulanan reaktörlerde metaller, sülfat indirgenmesi sonucu oluşan sülfürlerle çözünmeyen metal sülfür çökeleklerini oluştururlar. Bakırın sülfürle oluşturduğu CuS bileşiği çok düşük çözünürlüğe sahiptir ve düşük pH değerlerinde bile çöker (Tiwari ve diğ., 2006).

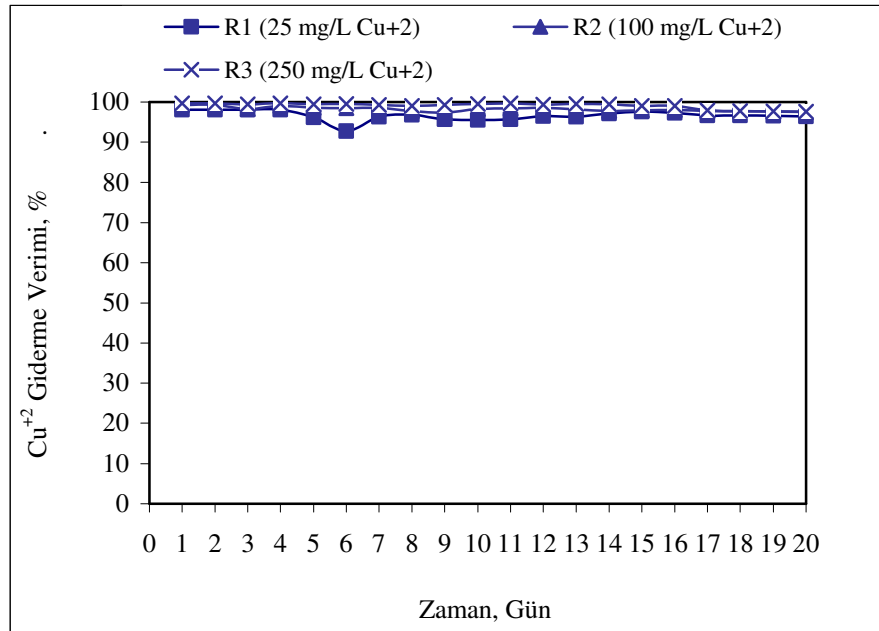
**Tablo 5.8.** 25, 100, 250 mg/L Bakır (Cu<sup>2+</sup>) Konsantrasyonlarındaki Çıkış Sülfat Konsantrasyonları

Zaman, Gün	Çıkış Sülfat, mg/L			
	R1 25 mg/L	R2 100 mg/L	R3 250 mg/L	R4 Kontrol
1	28	55	52	60
5	36	43	40	44
9	42	37	33	49
13	43	42	39	40
17	61	33	36	40
20	46	45	38	53

Bakır giderme verimleri R1, R2 ve R3 reaktörleri için sırasıyla %92,70-98,10; %97,49-99,25 ve %97,63-99,67 arasında, çıkış bakır konsantrasyonları ise 0,48-1,83 mg/L; 0,75-2,62 mg/L; 0,75-5,92 mg/L arasında olmuştur (Tablo 5.9 ve Şekil 5.6). Endüstriye bağlı olarak Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği’nde bakır için alıcı ortam standartları 1-5 mg/L arasında değişmektedir. İncelenen konsantrasyonlarda çıkış bakır konsantrasyonu yaklaşık olarak deşarj standartlarını sağlamaktadır.

**Tablo 5.9.** 25, 100, 250 mg/L Bakır (Cu<sup>2+</sup>) Konsantrasyonlarındaki Çıkış Bakır (Cu<sup>2+</sup>) Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri

Zaman, Gün	Çıkış Bakır Konsantrasyonu, mg/L				Bakır Giderme Verimi, %			
	R1 25 mg/L	R2 100 mg/L	R3 250 mg/L	R4 Kontrol	R1 25 mg/L	R2 100 mg/L	R3 250 mg/L	R4 Kontrol
1	0,48	0,75	0,83	-	98,10	99,25	99,67	-
2	0,48	0,75	0,83	-	98,10	99,25	99,67	-
3	0,48	1,79	1,35	-	98,10	98,21	99,46	-
4	0,48	0,99	0,75	-	98,10	99,01	99,70	-
5	0,95	1,43	1,43	-	96,19	98,57	99,43	-
6	1,83	1,55	1,19	-	92,70	98,45	99,52	-
7	0,91	1,47	1,79	-	96,35	98,53	99,29	-
8	0,79	2,26	2,46	-	96,82	97,74	99,02	-
9	1,07	2,62	1,83	-	95,72	97,38	99,27	-
10	1,11	1,79	1,19	-	95,56	98,21	99,52	-
11	1,07	1,63	0,75	-	95,72	98,37	99,70	-
12	0,87	1,47	1,55	-	96,51	98,53	99,38	-
13	0,91	1,87	1,27	-	96,35	98,14	99,49	-
14	0,71	2,22	1,31	-	97,14	97,78	99,48	-
15	0,60	2,10	2,46	-	97,62	97,90	99,02	-
16	0,68	2,02	2,42	-	97,30	97,98	99,03	-
17	0,83	2,22	5,12	-	96,67	97,78	97,95	-
18	0,83	2,34	5,68	-	96,67	97,66	97,73	-
19	0,85	2,41	5,86	-	96,59	97,59	97,66	-
20	0,89	2,51	5,92	-	96,44	97,49	97,63	-



**Şekil 5.6.** 25, 100, 250 mg/L Bakır (Cu<sup>2+</sup>) Konsantrasyonlarında Bakır (Cu<sup>2+</sup>) Giderme Verimleri

García ve diğ., (2001) metale toleranslı sülfat indirgeyen bakteriler ile endüstriyel asidik maden drenajından anaerobik şartlarda 25,50 ve 100 mg/L bakır ve 30 mg/L Fe'in birlikte giderimini inceledikleri çalışmada, pH 7'de adapte edilmemiş kültürle bakır giderme verimi her üç konsantrasyon için %99 olmuştur. Çalışmamızda 7-8 arasındaki pH değerlerinde %90'ın üzerinde bakır giderme verimleri elde edilmiştir.

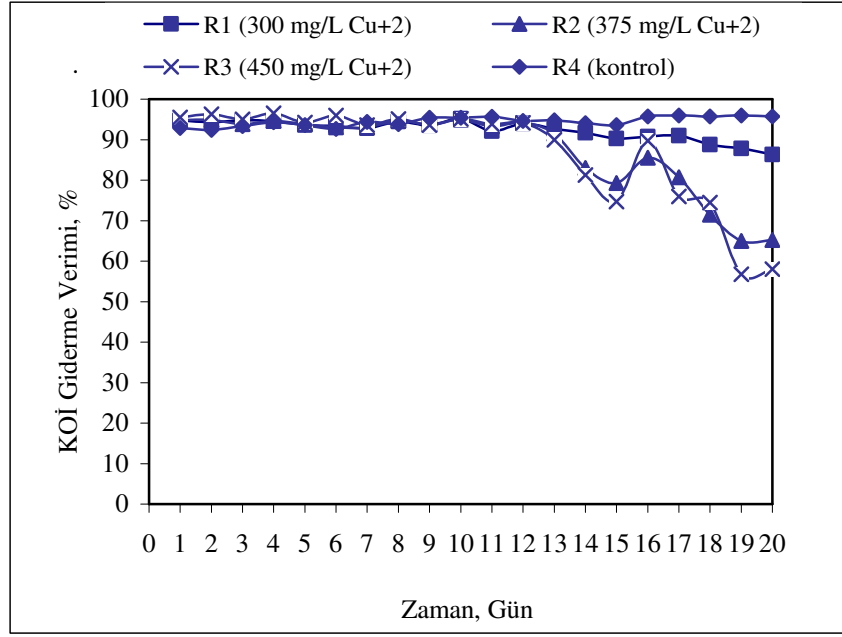
25, 100 ve 250 mg/L bakır içeren atıksuyla yapılan çalışmalarda sistem verimi açısından önemli bir farklılık olmaması üzerine bakır dozunun artırılmasına karar verilmiştir. Bu aşamada reaktörler bu defa 300, 375 ve 450 mg/L bakır içeren atıksuyla beslenmiştir.

300, 375 ve 450 mg/L bakır konsantrasyonlarında giriş pH değerleri sırasıyla 7,60; 6,97; 6,70 ve kontrol için 7,82'dir. Çıkış pH değeri ise 6,00-8,00 arasında değişmiştir.

KOİ giderme verimleri ilk günlerde yüksek olmakla birlikte 20. güne doğru verim gittikçe düşmüştür (Tablo 5.10 ve Şekil 5.7). KOİ giderme verimi 20 günlük periyot esnasında R1 reaktöründe %94,76'dan %86,34'e, R2 reaktöründe %94,87'den %65,25'e, R3 reaktöründe ise %95,50'den %58,00'e düşmüştür. R4'ün KOİ giderme verimi sabite yakın değerlerde olmuş ve %92,32 ila %95,95 arasında değişmiştir. Çıkış KOİ konsantrasyonları sırasıyla 100-280 mg/L, 100-695 mg/L, 70-865 mg/L ve 85-160 mg/L arasında olmuştur.

**Tablo 5.10.** 300, 375, 450 mg/L Bakır (Cu<sup>+2</sup>) Konsantrasyonlarındaki Çıkış KOİ Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri

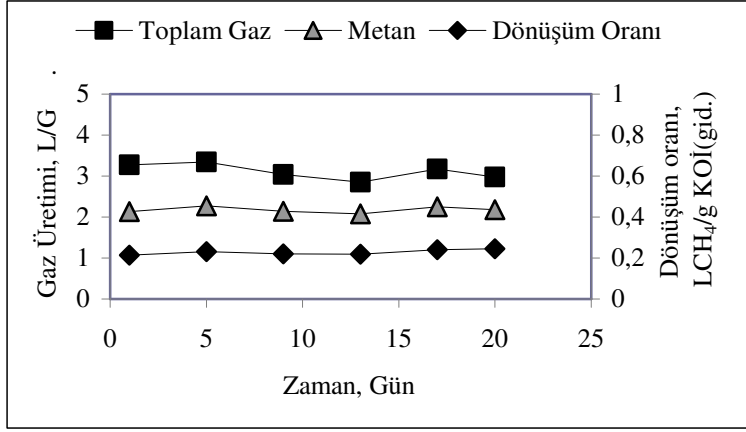
Zaman, Gün	Çıkış KOİ, mg/L				KOİ Giderme Verimi, %			
	R1 300 mg/L	R2 375 mg/L	R3 450 mg/L	R4 Kontrol	R1 300 mg/L	R2 375 mg/L	R3 450 mg/L	R4 Kontrol
1	110	100	90	150	94,76	94,87	95,50	92,86
2	120	100	75	160	94,29	94,87	96,25	92,38
3	110	120	100	140	94,76	93,85	95,00	93,33
4	115	105	70	120	94,52	94,62	96,50	94,29
5	135	120	115	135	93,57	93,85	94,25	93,57
6	140	135	80	155	93,33	93,08	96,00	92,62
7	150	145	130	110	92,79	93,03	93,63	94,36
8	115	110	100	120	94,47	94,71	95,10	93,85
9	135	130	130	90	93,51	93,75	93,63	95,38
10	100	105	100	90	95,19	94,95	95,10	95,38
11	165	140	125	85	92,07	93,27	93,87	95,64
12	125	120	120	105	93,99	94,23	94,12	94,62
13	150	170	200	110	92,68	91,50	90,00	94,76
14	170	340	375	125	91,71	83,00	81,25	94,05
15	200	415	506	135	90,24	79,25	74,70	93,57
16	190	290	205	90	90,73	85,50	89,75	95,71
17	185	385	480	85	90,98	80,75	76,00	95,95
18	230	570	510	90	88,78	71,50	74,50	95,71
19	250	700	865	85	87,80	65,00	56,75	95,95
20	280	695	840	90	86,34	65,25	58,00	95,71



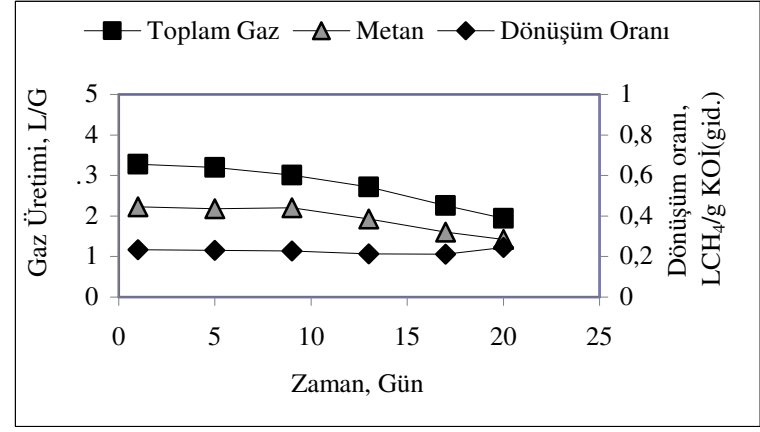
**Şekil 5.7.** 300, 375, 450 mg/L Bakır ( $\text{Cu}^{+2}$ ) Konsantrasyonlarında KOİ Giderme Verimleri

Azot giderme verimlerine bakıldığı zaman her üç reaktörde de verimin birbirine yakın olduğu gözlenmiştir. TKN giderme verimleri R1, R2 ve R3 için sırasıyla %11,22-23,32; %9,74-24,97 ve %9,41-26,77 olurken, kontrol reaktörde ise %17,14-42,93 olmuştur (Tablo 5.11 ve Şekil 5.9). Çıkış TKN konsantrasyonları 88,46-101,92 mg/L; 86,14-98,56 mg/L; 84,48-106,40 mg/L ve 63,84-96,52 mg/L arasında olmuştur.

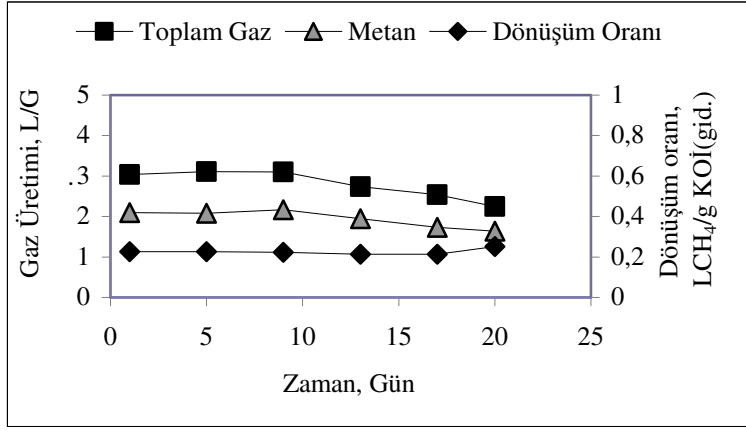
Bu aşamada reaktörlerde ölçülen toplam gaz ve metan miktarları ile KOİ'nin metana dönüşüm oranları Şekil 5.8'de verilmiştir. Toplam gazdaki metan yüzdesi tüm reaktörlerde %70-75 arasında değişmiştir.



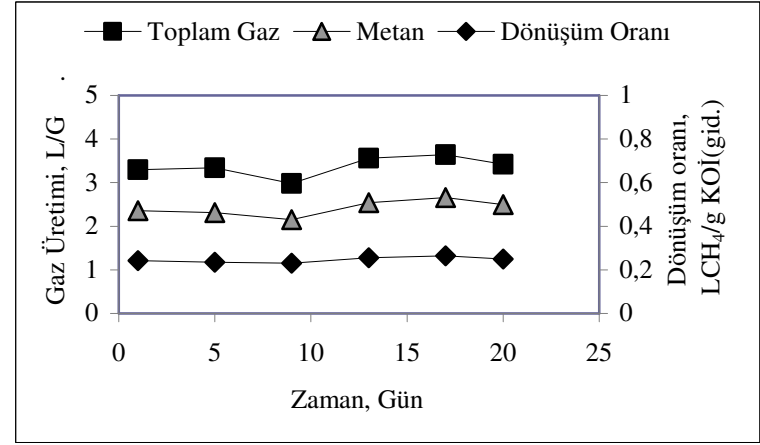
(a)



(c)



(b)



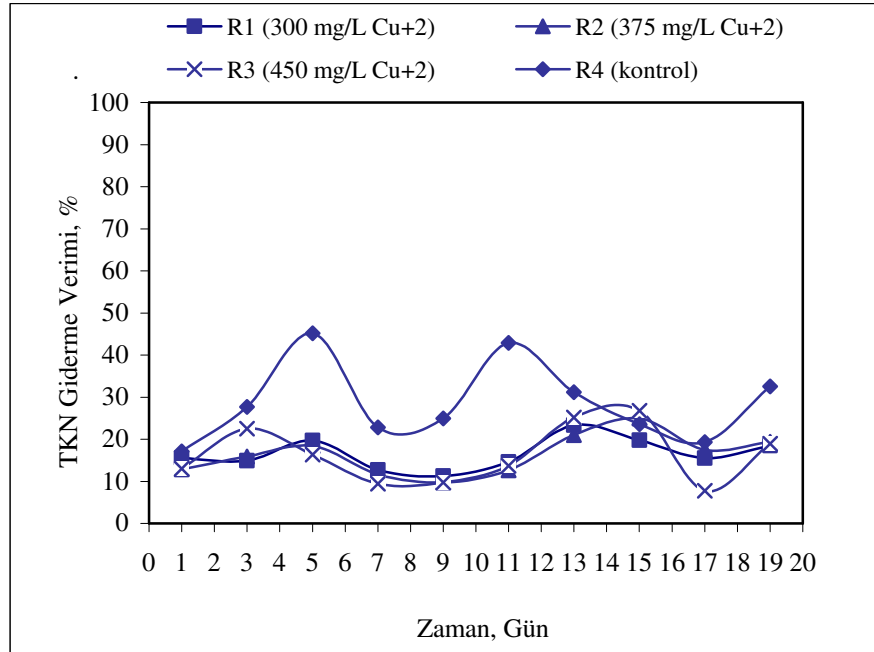
(d)

Şekil 5.8. 300, 375, 450 mg/L Bakır (Cu<sup>2+</sup>) Konsantrasyonlarında Toplam Gaz Üretimi, Metan Üretimi ve Dönüşüm Oranları a:R1, b:R2, c: R3, d:R4



**Tablo 5.11.** 300, 375, 450 mg/L Bakır ( $\text{Cu}^{+2}$ ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış TKN Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri

Zaman, Gün	Çıkış TKN, mg/L				TKN Giderme Verimi, %			
	R1 300 mg/L	R2 375 mg/L	R3 450 mg/L	R4 Kontrol	R1 300 mg/L	R2 375 mg/L	R3 450 mg/L	R4 Kontrol
1	98,44	97,58	101,32	96,52	15,49	12,88	13,02	17,14
3	99,16	94,20	90,24	84,26	14,87	15,89	22,53	27,66
5	93,52	91,36	97,44	63,84	19,71	18,43	16,35	45,19
7	100,24	96,48	104,00	88,64	12,68	11,65	9,41	22,79
9	101,92	98,56	103,60	86,14	11,22	9,74	9,76	24,97
11	98,00	95,44	99,12	65,52	14,63	12,60	13,66	42,93
13	88,46	90,68	86,34	79,36	23,32	21,01	25,16	31,21
15	92,52	86,14	84,48	88,20	19,80	24,97	26,77	23,54
17	97,44	94,76	106,40	93,12	15,53	17,46	7,77	19,28
19	94,08	92,58	93,52	77,84	18,45	19,36	18,93	32,52

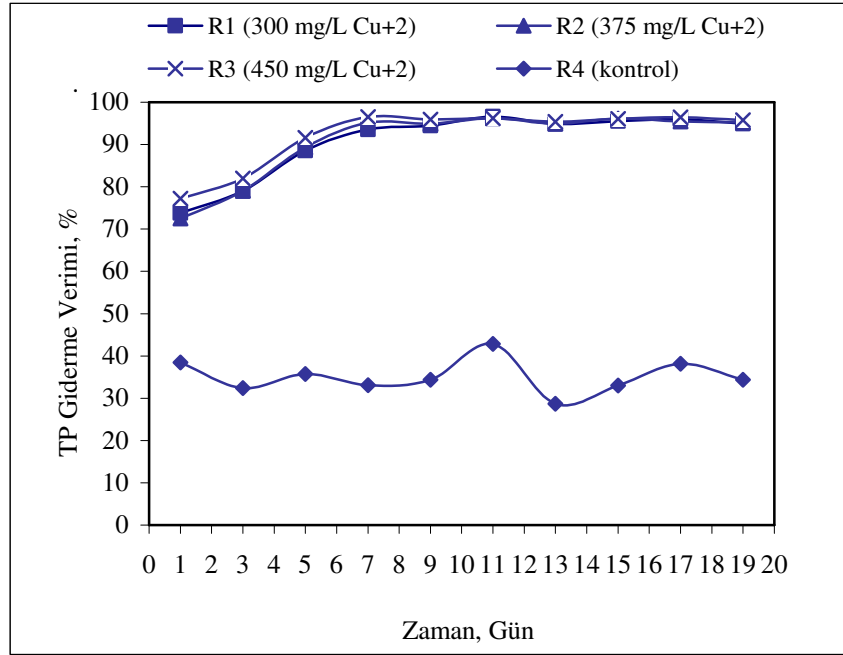


**Şekil 5.9.** 300, 375, 450 mg/L Bakır ( $\text{Cu}^{+2}$ ) Konsantrasyonlarında TKN Giderme Verimleri

Reaktörlerin fosfor giderme verimlerinin bu aşamada oldukça yüksek olduğu ve %90'ın üzerinde fosfor giderme verimi elde edildiği görülmüştür (Tablo 5.12 ve Şekil 5.10). Fosfor giderme verimleri R1, R2, R3 ve R4 için sırasıyla %73,83-94,92; %72,49-95,20; %77,20-95,75 ve %32,40-42,86 arasında olmuştur. Çıkış TP konsantrasyonları 0,82-6,14 mg/L; 0,90-6,20 mg/L; 0,82-5,14 mg/L ve 13,05-15,86 mg/L arasında olmuştur.

**Tablo 5.12.** 300, 375, 450 mg/L Bakır (Cu<sup>2+</sup>) Konsantrasyonlarındaki Çıkış TP Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri

Zaman, Gün	Çıkış TP, mg/L				TP Giderme Verimi, %			
	R1 300 mg/L	R2 375 mg/L	R3 450 mg/L	R4 Kontrol	R1 300 mg/L	R2 375 mg/L	R3 450 mg/L	R4 Kontrol
1	6,14	6,20	5,14	14,43	73,83	72,49	77,20	38,49
3	4,92	4,72	4,06	15,86	79,03	79,06	81,99	32,40
5	2,69	2,40	1,90	15,07	88,53	89,35	91,57	35,76
7	1,54	1,16	0,82	15,28	93,54	95,17	96,52	33,10
9	1,32	1,22	0,96	14,99	94,46	94,92	95,92	34,37
11	0,82	0,90	0,89	13,05	96,56	96,25	96,22	42,86
13	1,24	1,20	1,10	15,54	94,83	94,94	95,42	28,72
15	1,08	0,92	0,94	14,60	95,50	96,12	96,08	33,03
17	0,97	1,08	0,86	13,48	95,96	95,45	96,42	38,17
19	1,22	1,14	1,02	14,31	94,92	95,20	95,75	34,36

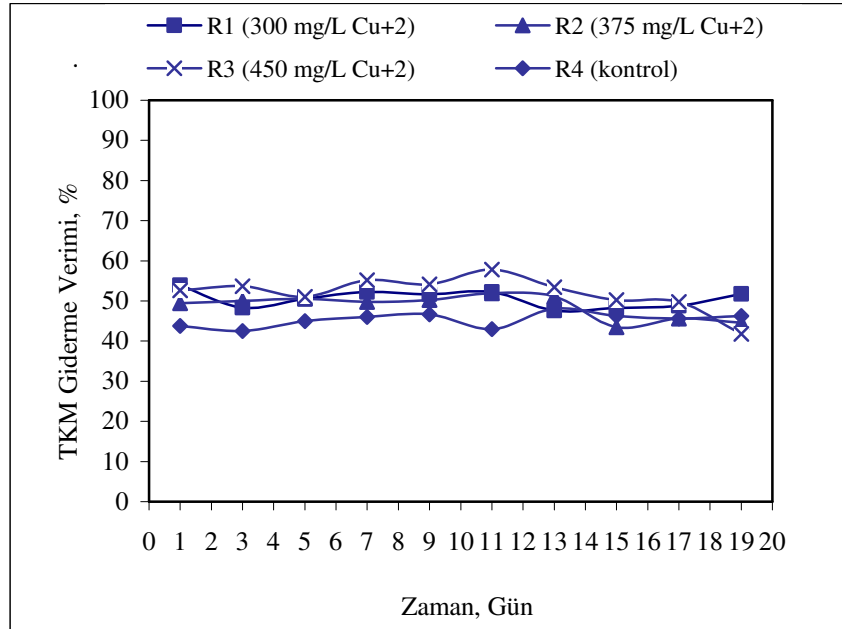


**Şekil 5.10.** 300, 375, 450 mg/L Bakır (Cu<sup>2+</sup>) Konsantrasyonlarında TP Giderme Verimleri

Reaktörlerin çıkış TKM konsantrasyonları ve TKM giderme verimleri birbirine yakın olmuştur (Tablo 5.13 ve Şekil 5.11). Reaktörlerin giriş TKM konsantrasyonu sırasıyla 3500 mg/L, 3690 mg/L, 3810 mg/L ve 3230 mg/L'dir. TKM giderme verimi R1 için %47,65-53,89, R2 için %43,48-51,89, R3 için %41,80-57,81 ve R4 için %42,50-48,13 olurken, çıkış TKM konsantrasyonları da 1640-1860 mg/L; 1800-2080 mg/L; 1720-2200 mg/L ve 1660-1860 mg/L arasında olmuştur.

**Tablo 5.13.** 300, 375, 450 mg/L Bakır ( $\text{Cu}^{+2}$ ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış TKM Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri

Zaman, Gün	Çıkış TKM, mg/L				TKM Giderme Verimi, %			
	R1 300 mg/L	R2 375 mg/L	R3 450 mg/L	R4 Kontrol	R1 300 mg/L	R2 375 mg/L	R3 450 mg/L	R4 Kontrol
1	1660	1860	1800	1800	53,89	49,46	52,63	43,75
3	1860	1840	1760	1840	48,33	50,00	53,68	42,50
5	1780	1820	1860	1760	50,56	50,54	51,05	45,00
7	1740	1860	1720	1760	52,20	49,73	55,21	46,01
9	1760	1840	1760	1740	51,65	50,27	54,17	46,63
11	1740	1780	1620	1860	52,20	51,89	57,81	42,94
13	1780	1800	1760	1660	47,65	51,09	53,44	48,13
15	1760	2080	1880	1720	48,24	43,48	50,26	46,25
17	1740	2000	1900	1740	48,82	45,65	49,74	45,63
19	1640	2040	2200	1720	51,76	44,57	41,80	46,25



**Şekil 5.11.** 300, 375, 450 mg/L Bakır ( $\text{Cu}^{+2}$ ) Konsantrasyonlarında TKM Giderme Verimleri

Reaktörlerin çıkış UKM ve AKM konsantrasyonları Tablo 5.14 ve Tablo 5.15’de verilmiştir. Çıkış UKM konsantrasyonları R1, R2, R3 ve R4 için sırasıyla 120-260 mg/L; 140-320 mg/L; 40-560 mg/L ve 100-260 mg/L arasında olmuştur. AKM konsantrasyonları ise 25-220 mg/L; 80-260 mg/L; 80-320 mg/L ve 20-180 mg/L arasında olmuştur.

**Tablo 5.14.** 300, 375, 450 mg/L Bakır (Cu<sup>2+</sup>) Konsantrasyonlarındaki Çıkış UKM Konsantrasyonları

Zaman, Gün	Çıkış UKM, mg/L			
	R1 300 mg/L	R2 375 mg/L	R3 450 mg/L	R4 Kontrol
1	220	180	120	180
3	120	150	40	100
5	160	150	80	200
7	120	140	80	260
9	160	240	120	200
11	140	160	140	140
13	260	240	100	160
15	200	220	340	180
17	180	200	240	120
19	140	320	560	160

**Tablo 5.15.** 300, 375, 450 mg/L Bakır (Cu<sup>2+</sup>) Konsantrasyonlarındaki Çıkış AKM Konsantrasyonları

Zaman, Gün	Çıkış AKM, mg/L			
	R1 300 mg/L	R2 375 mg/L	R3 450 mg/L	R4 Kontrol
1	60	80	60	20
3	180	140	320	40
5	25	120	100	80
7	60	100	120	120
9	100	80	40	80
11	40	140	140	80
13	40	60	80	80
15	220	200	220	60
17	200	220	260	100
19	180	260	200	180

Tablo 5.16'da reaktörlerin çıkış alkalinite ve TUA değerleri gösterilmiştir. Alkalinite değerleri bakır konsantrasyonu arttıkça ve gün geçtikçe azalmıştır. R1 reaktöründe 844 mg/L CaCO<sub>3</sub>'a, R2 reaktöründe 820 mg/L CaCO<sub>3</sub>'a ve R3 reaktöründe 710 mg/L CaCO<sub>3</sub>'a düşerken, kontrol reaktörü olan R4'de 1410-1690 mg/L CaCO<sub>3</sub> arasında olmuştur. Kontrol reaktöründeki değer anaerobik arıtımın uygun şekilde yürütülmesi için gereken konsantrasyon aralığındadır. Ancak diğer reaktörlerde değer istenen değerden düşük olmuştur. TUA/alkalinite oranı sırasıyla 0,30-1,17; 0,48-1,30; 0,70-1,42 ve 0,03-0,06 arasında olmuştur.

Farklı bakır konsantrasyonlarında reaktörlerin çıkış sülfat konsantrasyonları Tablo 5.17'de verilmiştir. Reaktörlerin çıkış sülfat konsantrasyonları R1, R2, R3 ve R4 için 22-43 mg/L; 25-38mg/L; 13-34 mg/L ve 30-61 mg/L arasında olmuştur.

**Tablo 5.16.** 300, 375, 450 mg/L Bakır (Cu<sup>2+</sup>) Konsantrasyonlarındaki Çıkış Alkalinite ve TUA Konsantrasyonları

Zaman, Gün	Çıkış Alkalinite, mg/L CaCO <sub>3</sub>				TUA, mg/L CH <sub>3</sub> COOH			
	R1 300 mg/L	R2 375 mg/L	R3 450 mg/L	R4 Kontrol	R1 300 mg/L	R2 375 mg/L	R3 450 mg/L	R4 Kontrol
1	1080	1040	1030	1560	494	504	716	86
3	1110	1080	970	1690	-	-	-	-
5	1090	1020	944	1600	330	500	764	50
7	1045	1050	964	1540	-	-	-	-
9	1060	980	965	1450	953	960	921	54
11	1080	1010	940	1460	-	-	-	-
13	950	974	920	1410	754	762	810	50
15	920	890	734	1430	-	-	-	-
17	860	756	698	1520	1010	982	990	52
19	844	820	710	1420	-	-	-	-

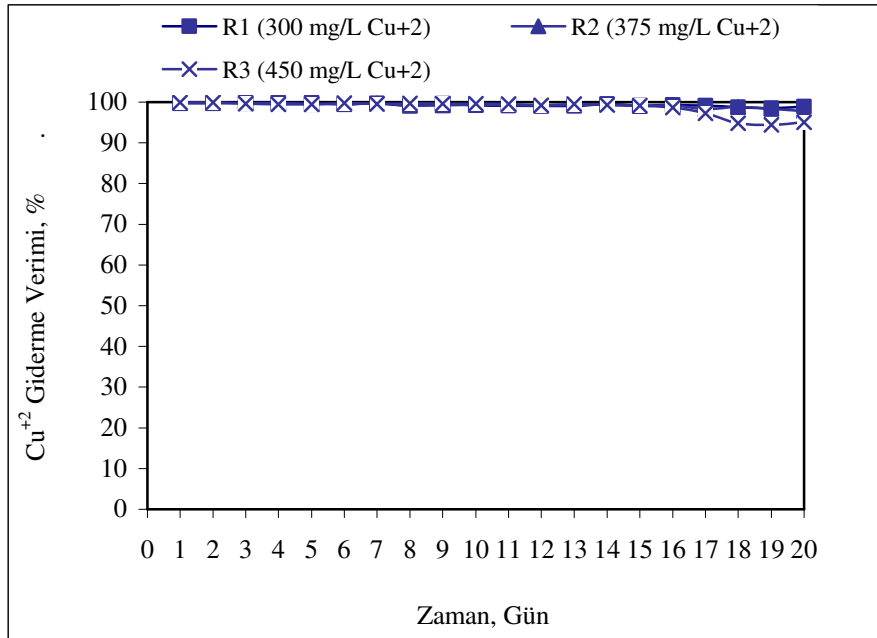
**Tablo 5.17.** 300, 375, 450 mg/L Bakır (Cu<sup>2+</sup>) Konsantrasyonlarındaki Çıkış Sülfat Konsantrasyonları

Zaman, Gün	Çıkış Sülfat, mg/L			
	R1 300 mg/L	R2 375 mg/L	R3 450 mg/L	R4 Kontrol
1	43	38	34	61
5	22	27	18	30
9	22	25	28	60
13	30	31	13	40
17	42	38	17	39
20	36	34	24	41

300, 375, 450 mg/L bakır konsantrasyonlarında bakır giderme verimleri her üç konsantrasyon için %95'in üzerinde olmuştur (Tablo 5.18 ve Şekil 5.12). Bakır giderme verimleri ilk günde ve 20. günde R1 için %99,78 ve %98,89; R2 için %99,77 ve %97,82 ve R3 için ise %99,94 ve %95,01 olmuştur. Bu giderme verimlerine göre çıkış bakır konsantrasyonları sırasıyla 0,53-4,46 mg/L; 0,85-6,48 mg/L ve 0,29-22,44 mg/l arasında olmuştur.

**Tablo 5.18.** 300, 375, 450 mg/L Bakır ( $\text{Cu}^{+2}$ ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış Bakır ( $\text{Cu}^{+2}$ ) Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri

Zaman, Gün	Çıkış Bakır Konsantrasyonu, mg/L				Bakır Giderme Verimi, %			
	R1 300 mg/L	R2 375 mg/L	R3 450 mg/L	R4 Kontrol	R1 300 mg/L	R2 375 mg/L	R3 450 mg/L	R4 Kontrol
1	0,65	0,85	0,29	-	99,78	99,77	99,94	-
2	0,76	0,92	0,50	-	99,75	99,75	99,89	-
3	0,58	0,95	1,75	-	99,81	99,75	99,61	-
4	0,53	0,87	2,54	-	99,82	99,77	99,44	-
5	0,58	1,77	2,38	-	99,81	99,53	99,47	-
6	1,65	1,72	0,97	-	99,45	99,54	99,78	-
7	0,85	1,10	2,02	-	99,72	99,71	99,55	-
8	2,54	3,24	1,44	-	99,15	99,14	99,68	-
9	1,28	2,98	1,70	-	99,57	99,21	99,62	-
10	2,38	2,44	1,82	-	99,21	99,35	99,60	-
11	2,49	2,61	2,28	-	99,17	99,30	99,49	-
12	2,80	3,11	3,43	-	99,07	99,17	99,24	-
13	2,74	2,66	2,28	-	99,09	99,29	99,49	-
14	1,35	2,45	3,23	-	99,55	99,35	99,28	-
15	2,54	3,58	3,86	-	99,15	99,05	99,14	-
16	2,05	3,07	6,14	-	99,32	99,18	98,64	-
17	2,69	6,48	12,28	-	99,10	98,27	97,27	-
18	3,87	4,39	23,46	-	98,71	98,83	94,79	-
19	4,46	6,25	25,17	-	98,51	98,33	94,41	-
20	3,32	8,17	22,44	-	98,89	97,82	95,01	-



**Şekil 5.12.** 300, 375, 450 mg/L Bakır ( $\text{Cu}^{+2}$ ) Konsantrasyonlarında Bakır ( $\text{Cu}^{+2}$ ) Giderme Verimleri

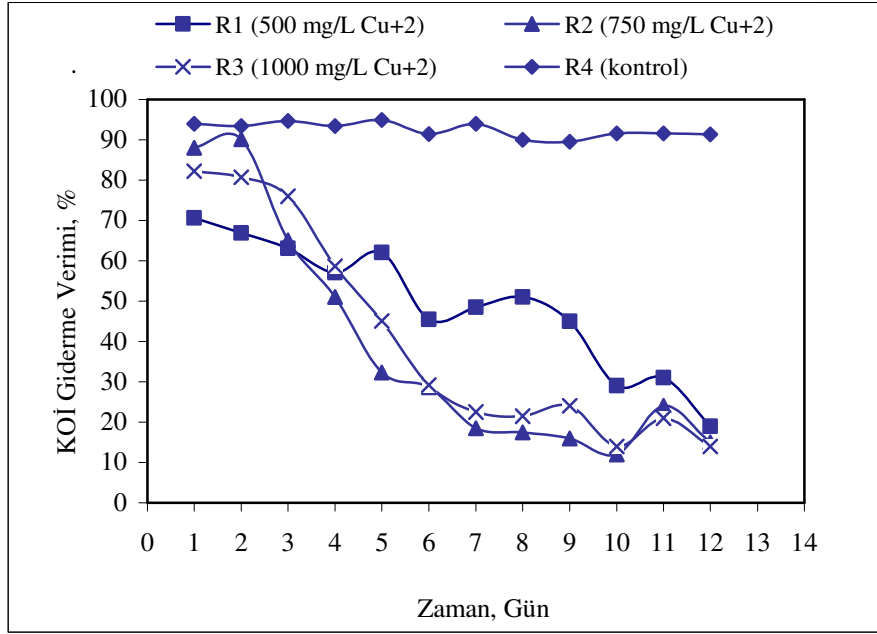
Bakır ile ilgili olarak 1. ve 2. aşamada uygulanan bakır dozlarından sonra bakır konsantrasyonu daha fazla arttırılmış ve reaktörler sırasıyla 500 mg/L (R1), 750 mg/L (R2) ve 1000 mg/L (R3) bakır içeren sentetik atıksuyla beslenmiştir. Bazı endüstriyel atıksularda bu derece yüksek konsantrasyonda bakır bulunabildiği için bu aşamada daha yüksek dozlarda bakır uygulanmıştır. Örneğin bakır tel fabrikası prosesinde bakır konsantrasyonu 800 mg/L olabilmektedir (Patterson, 1985; Jin ve diğ., 1998).

500, 750 ve 1000 mg/L konsantrasyonlarında giriş pH'ı sırasıyla 6,55; 6,02; 5,58 ve kontrol için 7,82 olmuştur. Çıkış pH'ı R1'de 6,507,28, R2'de 5,61-6,88 ve 4,60-6,40 arasında değişmiştir. Kontrol reaktörü R4'de 7,50 civarında olmuştur.

KOİ giderme verimleri incelendiği zaman (Tablo 5.19 ve Şekil 5.13) ilk günden itibaren verimin hızlı bir şekilde düştüğü görülmüştür. Çıkış KOİ değerleri R1, R2, R3 ve R4 için sırasıyla 580-1620 mg/L, 190-1700 mg/L, 360-1720 mg/L ve 100-200 mg/L arasındaki konsantrasyonlarda olmuştur. 12. günde KOİ giderme verimleri R1 için %70,71'den %19,00'a, R2 için %88,00'den % 15,00'e ve R3 reaktörü için ise %82,18'den %14,00'e düşerken, R4 reaktörü için yine %90 civarında (%89,47-94,95) olmuştur. Yüksek bakır dozlarının uygulandığı reaktörlerdeki bu verim değerleri çok düşük olduğu için sistem 12. günden sonra artık işletilmemiştir.

**Tablo 5.19.** 500, 750, 1000 mg/L Bakır (Cu<sup>+2</sup>) Konsantrasyonlarındaki Çıkış KOİ Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri

Zaman, Gün	Çıkış KOİ, mg/L				KOİ Giderme Verimi, %			
	R1 500 mg/L	R2 750 mg/L	R3 1000 mg/L	R4 Kontrol	R1 500 mg/L	R2 750 mg/L	R3 1000 mg/L	R4 Kontrol
1	580	230	360	120	70,71	88,02	82,18	93,94
2	655	190	390	130	66,92	90,10	80,69	93,43
3	730	670	485	105	63,13	65,10	75,99	94,70
4	850	940	835	130	57,07	51,04	58,66	93,43
5	750	1300	1110	100	62,12	32,29	45,05	94,95
6	1080	1370	1430	170	45,45	28,65	29,21	91,41
7	1030	1630	1550	115	48,50	18,50	22,50	93,95
8	980	1650	1570	190	51,00	17,50	21,50	90,00
9	1100	1680	1520	200	45,00	16,00	24,00	89,47
10	1420	1760	1720	160	29,00	12,00	14,00	91,58
11	1380	1520	1580	160	31,00	24,00	21,00	91,58
12	1620	1700	1720	165	19,00	15,00	14,00	91,32

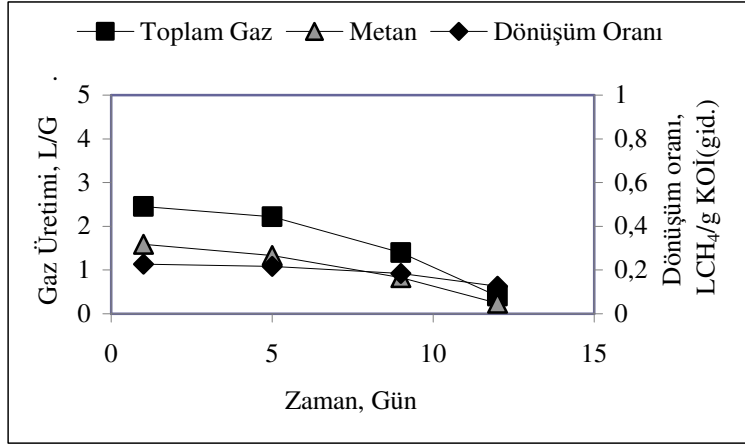


Şekil 5.13. 500, 750, 1000 mg/L Bakır (Cu<sup>+2</sup>) Konsantrasyonlarında KOİ Giderme Verimleri

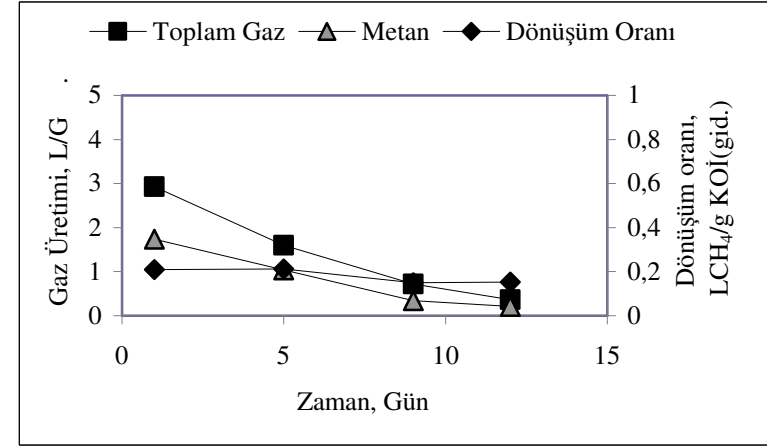
Reaktörlerde oluşan toplam gaz ve metan miktarları ile KOİ'nin metana dönüşüm oranları Şekil 5.14'de verilmiştir. Gazdaki metan yüzdesi %47-71 arasında değişmiştir.

Azot giderme verimleri birinci aşamada elde edilen değerlere kıyasla daha yüksek olmuştur (Tablo 5.20 ve Şekil 5.15). En yüksek azot giderme verimi, en yüksek bakır dozunun (1000 mg/L) uygulandığı R3 reaktöründe gözlenmiştir. 11. günde azot giderme verimi en yüksek değerine ulaşmıştır ve bu değer R1, R2 ve R3 için sırasıyla %65,22; %72,70 ve %73,40 olmuştur. R4 reaktörü için TKN giderme verimi %14,68-28,45 arasında olmuştur. Bakırın amonyum ile kararlı kompleksler oluşturması çıkış azot konsantrasyonunun düşük olmasının sebebi olarak gösterilebilir (Moore ve Ramamoorthy, 1984).

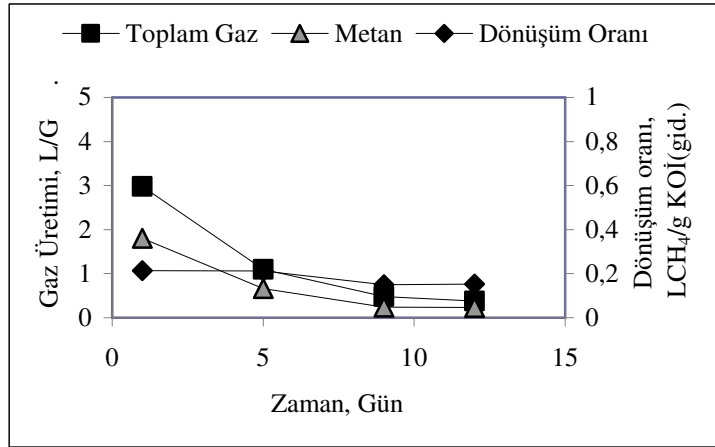




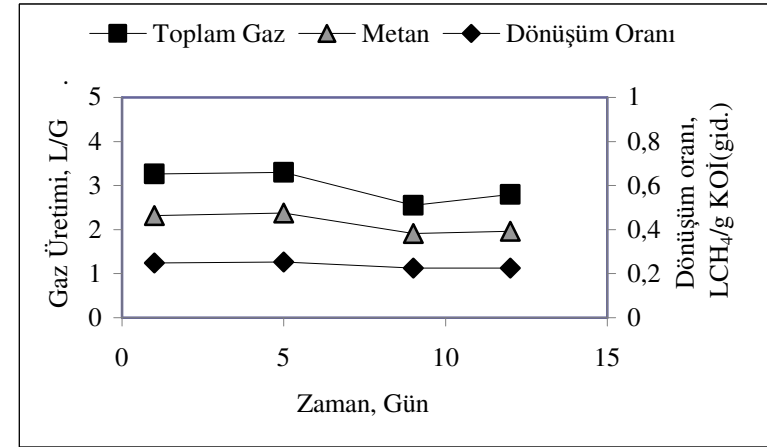
(a)



(c)



(b)

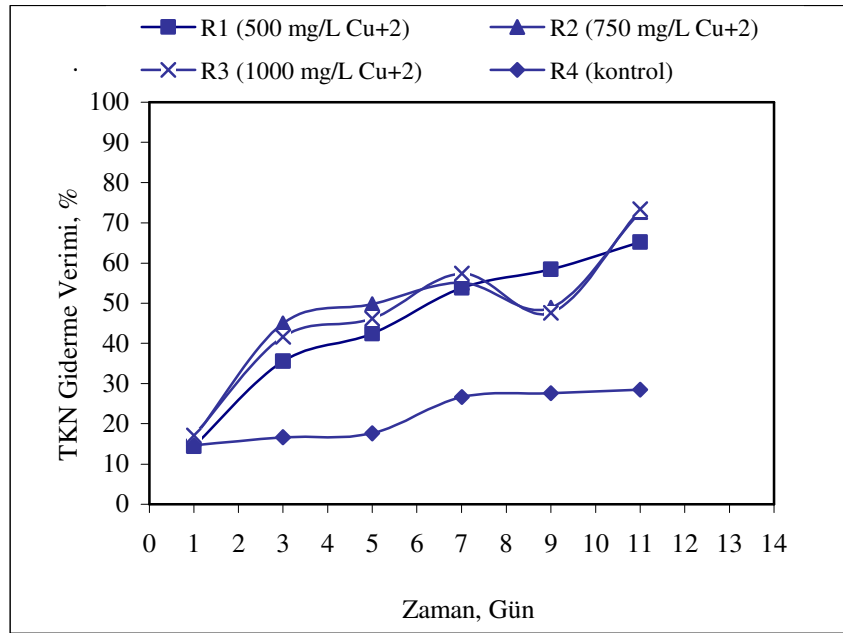


(d)

Şekil 5.14. 500, 750, 1000 mg/L Bakır (Cu<sup>2+</sup>) Konsantrasyonlarında Toplam Gaz Üretimi, Metan Üretimi ve Dönüşüm Oranları a:R1, b:R2, c: R3, d:R4

**Tablo 5.20.** 500, 750, 1000 mg/L Bakır ( $\text{Cu}^{+2}$ ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış TKN Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri

Zaman, Gün	Çıkış TKN, mg/L				TKN Giderme Verimi, %			
	R1 500 mg/L	R2 750 mg/L	R3 1000 mg/L	R4 Kontrol	R1 500 mg/L	R2 750 mg/L	R3 1000 mg/L	R4 Kontrol
1	86,24	84,16	83,62	86,00	14,44	16,51	17,04	14,68
3	64,96	55,44	58,80	84,00	35,56	45,00	41,67	16,67
5	58,00	50,62	54,24	83,00	42,46	49,78	46,19	17,66
7	47,60	46,48	44,80	85,12	53,80	55,14	57,45	26,62
9	42,80	52,92	55,16	84,00	58,46	48,92	47,61	27,59
11	35,84	28,28	28,00	83,00	65,22	72,70	73,40	28,45

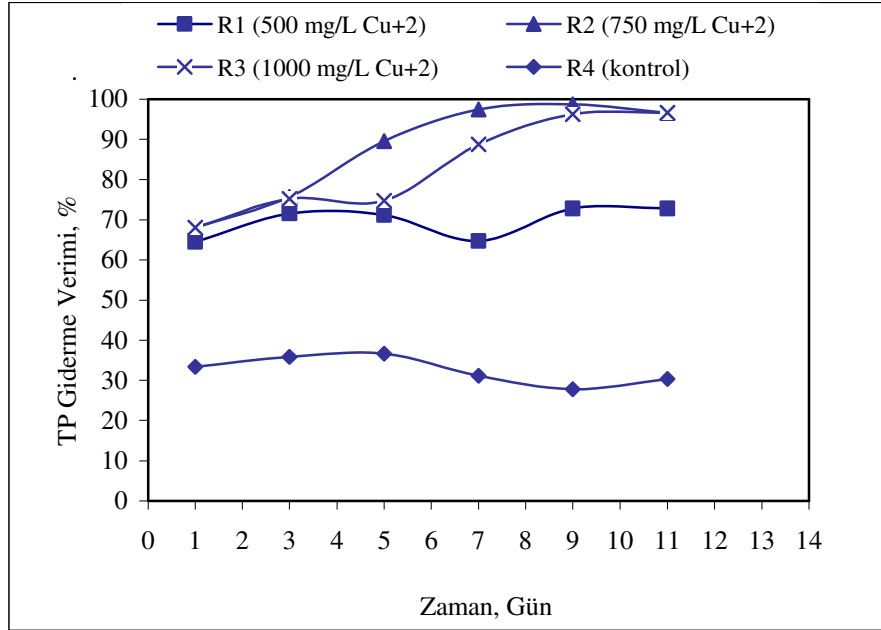


**Şekil 5.15.** 500, 750, 1000 mg/L Bakır ( $\text{Cu}^{+2}$ ) Konsantrasyonlarında TKN Giderme Verimleri

Reaktörlerin fosfor giderme verimleri artan bakır konsantrasyonu ile önemli derecede artmış ve yüksek bakır konsantrasyonlarında %90'ın üzerine çıkmıştır (Tablo 5.21 ve Şekil 5.16). Fosfor giderme verimleri 11. günde R1 için %72,80'e, R2 için %96,59'a ve R3 için ise %96,67'ye ulaşmıştır. Kontrol reaktörün fosfor giderme verimleri %27,75 ila %36,67 arasında olmuştur. Çıkış TP konsantrasyonları sırasıyla 6,40-8,30 mg/L; 0,30-7,60 mg/L; 0,80-7,20 mg/L ve 15,20-17,00 mg/L olmuştur.

**Tablo 5.21.** 500, 750, 1000 mg/L Bakır ( $\text{Cu}^{+2}$ ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış TP Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri

Zaman, Gün	Çıkış TP, mg/L				TP Giderme Verimi, %			
	R1 500 mg/L	R2 750 mg/L	R3 1000 mg/L	R4 Kontrol	R1 500 mg/L	R2 750 mg/L	R3 1000 mg/L	R4 Kontrol
1	8,00	7,60	7,20	16,00	64,51	68,11	68,06	33,33
3	6,40	5,80	5,60	15,40	71,61	75,66	75,16	35,83
5	6,50	2,50	5,70	15,20	71,16	89,51	74,71	36,67
7	8,30	0,60	2,70	16,20	64,73	97,44	88,77	31,15
9	6,40	0,30	0,90	17,00	72,80	98,72	96,26	27,75
11	6,40	0,80	0,80	16,40	72,80	96,59	96,67	30,30

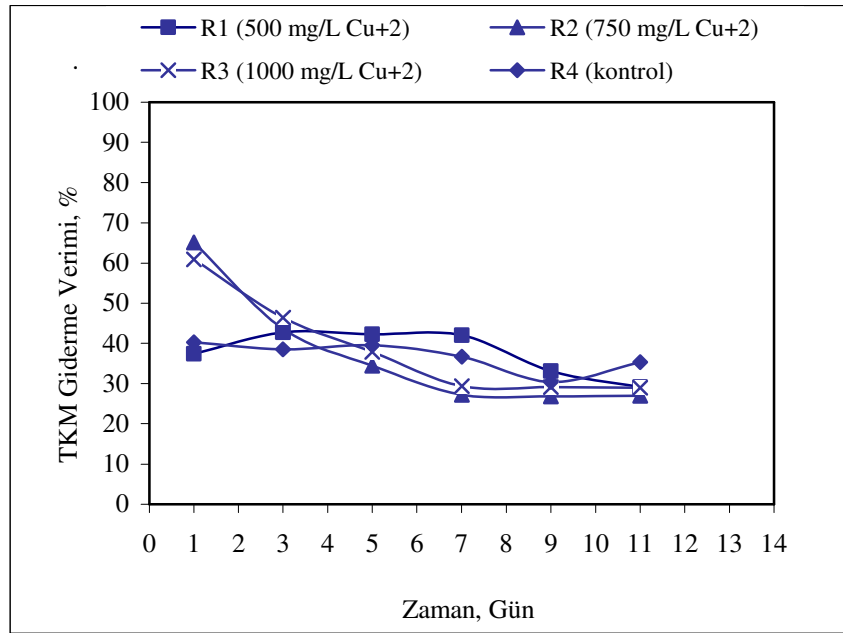


**Şekil 5.16.** 500, 750, 1000 mg/L Bakır ( $\text{Cu}^{+2}$ ) Konsantrasyonlarında TP Giderme Verimleri

Bakır konsantrasyonlarına göre reaktörlerin çıkış TKM konsantrasyonları gün geçtikçe artmış ve TKM giderme verimi de düşmüştür (Tablo 5.22 ve Şekil 5.17). Reaktörlerin giriş TKM konsantrasyonu sırasıyla 3850 mg/L; 4425 mg/L; 5080 mg/L ve 2870 mg/L'dir. Çıkış TKM konsantrasyonları sırasıyla 2140-2680 mg/L; 1510-3300 mg/L; 1970-3560 mg/L ve 1720-1990 mg/L arasında olurken verim değerleri de %29,10-42,78; %26,77-65,13; %28,94-60,91 ve %30,42-40,28 arasında olmuştur.

**Tablo 5.22.** 500, 750, 1000 mg/L Bakır (Cu<sup>+2</sup>) Konsantrasyonlarındaki Çıkış TKM Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri

Zaman, Gün	Çıkış TKM, mg/L				TKM Giderme Verimi, %			
	R1 500 mg/L	R2 750 mg/L	R3 1000 mg/L	R4 Kontrol	R1 500 mg/L	R2 750 mg/L	R3 1000 mg/L	R4 Kontrol
1	2340	1510	1970	1720	37,43	65,13	60,91	40,28
3	2140	2440	2700	1770	42,78	43,65	46,43	38,54
5	2160	2840	3130	1740	42,25	34,41	37,90	39,58
7	2190	3290	3540	1810	42,06	27,21	29,34	36,71
9	2530	3310	3550	1990	33,07	26,77	29,14	30,42
11	2680	3300	3560	1850	29,10	26,99	28,94	35,31



**Şekil 5.17.** 500, 750, 1000 mg/L bakır (Cu<sup>+2</sup>) konsantrasyonlarında TKM giderme verimleri

Reaktörlerin çıkış UKM ve AKM konsantrasyonları sırasıyla Tablo 5.23 ve Tablo 5.24'de verilmiştir.

**Tablo 5.23.** 500, 750, 1000 mg/L Bakır (Cu<sup>+2</sup>) Konsantrasyonlarındaki Çıkış UKM Konsantrasyonları

Zaman, Gün	Çıkış UKM, mg/L			
	R1 500 mg/L	R2 750 mg/L	R3 1000 mg/L	R4 Kontrol
1	410	230	200	130
3	200	420	630	70
5	520	980	970	200
7	490	1330	1430	190
9	640	1210	1350	400
11	760	1100	1180	170

**Tablo 5.24.** 500, 750, 1000 mg/L Bakır (Cu<sup>+2</sup>) Konsantrasyonlarındaki Çıkış AKM Konsantrasyonları

Zaman, Gün	Çıkış AKM, mg/L			
	R1 500 mg/L	R2 750 mg/L	R3 1000 mg/L	R4 Kontrol
1	120	260	260	220
3	260	220	300	120
5	160	160	460	120
7	400	200	300	180
9	100	160	240	160
11	240	260	240	200

Reaktörlerin çıkış alkalinite konsantrasyonları, özellikle yüksek bakır dozlarında önemli derecede düşük olmuştur. Anaerobik arıtmada alkalitenin 1000-4000 (2000) mg/L CaCO<sub>3</sub> aralığında olması gerekmektedir (Öztürk, 1999). Ancak bu aşamada alkalinite 300 mg/L CaCO<sub>3</sub>'a kadar düşmüştür (Tablo 5.25). TUA/alkalinite oranları 500, 750 ve 1000 mg/L bakır konsantrasyonlarını içeren reaktörlerde sırasıyla 0,48-0,62; 0,82-1,25; 3,46-7,24 arasında değişirken kontrolde 0,04 olmuştur.

**Tablo 5.25.** 500, 750, 1000 mg/L Bakır (Cu<sup>+2</sup>) Konsantrasyonlarındaki Çıkış Alkalinite ve TUA Konsantrasyonları

Zaman, Gün	Çıkış Alkalinite, mg/L CaCO <sub>3</sub>				Çıkış TUA, mg/L CH <sub>3</sub> COOH			
	R1 500 mg/L	R2 750 mg/L	R3 1000 mg/L	R4 Kontrol	R1 500 mg/L	R2 750 mg/L	R3 1000 mg/L	R4 Kontrol
1	720	600	410	1430	349	658	1419	52
3	750	680	630	1400	-	-	-	-
5	740	420	200	1410	456	525	1290	50
7	740	720	200	1420	-	-	-	-
9	760	780	210	1410	396	640	1520	50
11	800	810	300	1410	-	-	-	-

Farklı bakır konsantrasyonlarındaki reaktörlerin çıkış sülfat konsantrasyonları Tablo 5.26'da verilmiştir. Reaktörlerin çıkış sülfat konsantrasyonları R1, R2, R3 ve R4 için 26-59 mg/L; 11-27 mg/L; 23-32 mg/L ve 40-53 mg/L arasında olmuştur. 500, 750 ve 1000 mg/L bakır dozlarında çıkış sülfat konsantrasyonları bir önceki aşamadan daha düşük olurken, kontrolün çıkış sülfat konsantrasyonları birbirine yakın olmuştur.

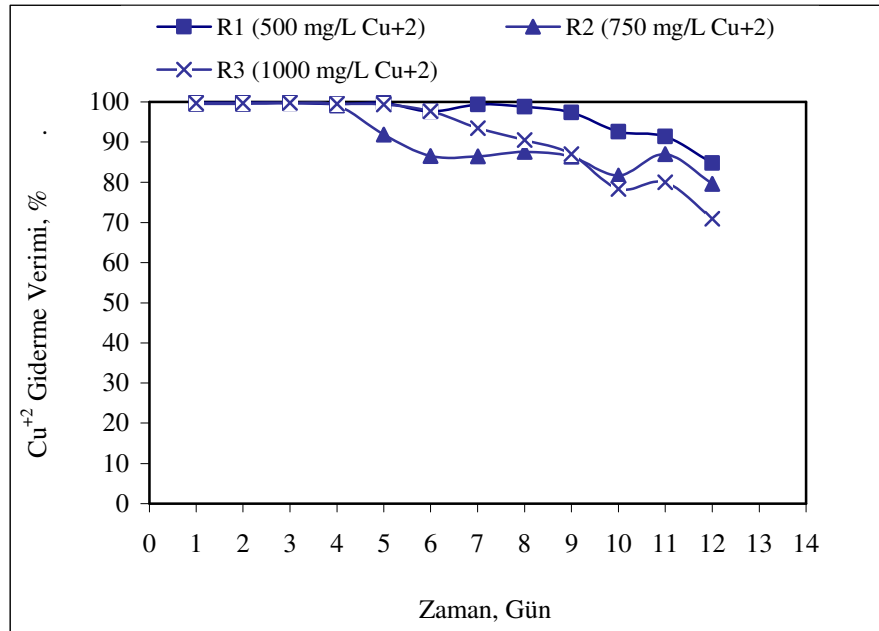
**Tablo 5.26.** 500, 750, 1000 mg/L Bakır (Cu<sup>+2</sup>) Konsantrasyonlarındaki Çıkış Sülfat Konsantrasyonları

Zaman, Gün	Çıkış Sülfat, mg/L			
	R1 500 mg/L	R2 750 mg/L	R3 1000 mg/L	R4 Kontrol
1	30	25	32	53
5	26	11	23	45
9	59	27	29	40

500-750 ve 1000 mg/L bakır konsantrasyonlarında reaktörlerin bakır giderme verimleri sırasıyla %84,78-99,81; %79,56-99,53 ve %70,97-99,65 olmuştur (Tablo 5.27 ve Şekil 5.18). Reaktörlerin bakır giderme verimleri yüksek olmakla birlikte, uygulanan bakır dozu yüksek olduğu için çıkış suyu bakır konsantrasyonları da yüksek olmuştur. Çıkış suyu bakır konsantrasyonları sırasıyla R1’de 76,10 mg/L; R2’de 153,31 mg/L ve R3’de 290,34 mg/L’dir.

**Tablo 5.27.** 500, 750, 1000 mg/L Bakır ( $\text{Cu}^{+2}$ ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış Bakır ( $\text{Cu}^{+2}$ ) Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri

Zaman, Gün	Çıkış Bakır Konsantrasyonu, mg/L				Bakır Giderme Verimi, %			
	R1 500 mg/L	R2 750 mg/L	R3 1000 mg/L	R4 Kontrol	R1 500 mg/L	R2 750 mg/L	R3 1000 mg/L	R4 Kontrol
1	0,95	3,55	3,46	-	99,81	99,53	99,65	-
2	0,95	3,48	3,18	-	99,81	99,54	99,68	-
3	1,14	2,20	2,45	-	99,77	99,71	99,76	-
4	2,76	6,64	4,76	-	99,45	99,11	99,52	-
5	1,33	60,87	6,20	-	99,73	91,88	99,38	-
6	12,17	100,98	22,89	-	97,57	86,54	97,71	-
7	2,98	101,84	65,60	-	99,40	86,42	93,44	-
8	5,87	93,70	95,01	-	98,83	87,51	90,50	-
9	13,28	102,63	129,94	-	97,34	86,32	87,01	-
10	37,11	137,76	216,87	-	92,58	81,63	78,31	-
11	43,00	97,37	200,53	-	91,40	87,02	79,95	-
12	76,10	153,31	290,34	-	84,78	79,56	70,97	-



**Şekil 5.18.** 500, 750, 1000 mg/L Bakır ( $\text{Cu}^{+2}$ ) Konsantrasyonlarında Bakır ( $\text{Cu}^{+2}$ ) Giderme Verimleri

## 5.2.2. Krom İçeren Atıksuyla Yapılan Çalışmalar

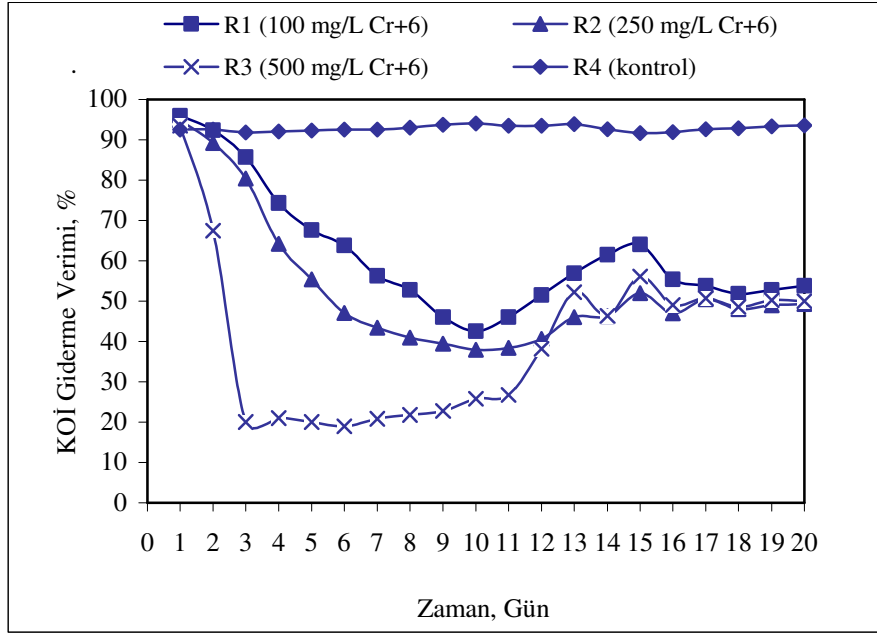
Çalışmanın 4.aşamasında endüstriyel atıksularda yaygın olarak bulunan kromun etkisini incelemek amacıyla reaktörlere krom dozlaması yapılmıştır. Reaktörler sırasıyla 100 mg/L Cr<sup>+6</sup> (R1), 250 mg/L Cr<sup>+6</sup> (R2) ve 500 mg/L Cr<sup>+6</sup> (R3) içeren sentetik atıksu ile beslenmiştir.

100, 250 ve 500 mg/L krom konsantrasyonlarında giriş pH'ı sırasıyla 7,46; 7,01; 6,63 ve kontrol için 7,82 olmuştur. Çıkış pH değerleri ise 7,00-8,00 arasında olmuştur.

100, 250 ve 500 mg/L krom konsantrasyonlarında çıkış KOİ konsantrasyonları ve KOİ giderme verimleri incelendiği zaman, her üç reaktörde verimin ilk günlerde düştüğü, 10. günden itibaren ise artışa geçtiği ve 20. güne doğru aşağı yukarı sabit değerde kaldığı gözlenmiştir (Tablo 5.28 ve Şekil 5.19). KOİ giderme verimleri R1 için %95,95'ten %53,85'e, R2 için %94,85'ten %49,25'e ve R3 için %93,50'den %50,00'ye düşmüştür. R4 reaktöründe ise tüm periyot boyunca %90'ın üzerinde olmuştur. Çıkış KOİ konsantrasyonları dört reaktör için sırasıyla 85-1150 mg/L; 105-1230 mg/L; 130-1620 mg/L ve 120-170 mg/L arasında olmuştur.

**Tablo 5.28.** 100, 250, 500 mg/L Krom (Cr<sup>+6</sup>) Konsantrasyonlarındaki Çıkış KOİ Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri

Zaman, Gün	Çıkış KOİ, mg/L				KOİ Giderme Verimi, %			
	R1 100 mg/L	R2 250 mg/L	R3 500 mg/L	R4 Kontrol	R1 100 mg/L	R2 250 mg/L	R3 500 mg/L	R4 Kontrol
1	85	105	130	150	95,95	94,85	93,50	92,54
2	160	220	650	150	92,38	89,22	67,50	92,54
3	300	400	1600	165	85,71	80,39	20,00	91,79
4	540	730	1580	160	74,29	64,22	21,00	92,04
5	680	910	1600	155	67,62	55,39	20,00	92,29
6	760	1080	1620	150	63,81	47,06	19,00	92,54
7	875	1120	1600	150	56,25	43,43	20,79	92,50
8	945	1170	1580	140	52,75	40,91	21,78	93,00
9	1080	1200	1560	125	46,00	39,39	22,77	93,75
10	1150	1230	1500	120	42,50	37,88	25,74	94,00
11	1080	1220	1480	130	46,00	38,38	26,73	93,50
12	970	1175	1250	130	51,50	40,66	38,12	93,50
13	840	1080	980	125	56,92	46,00	52,20	93,84
14	750	1075	1100	150	61,54	46,25	46,34	92,61
15	700	960	900	170	64,10	52,00	56,10	91,63
16	870	1060	1045	165	55,38	47,00	49,02	91,87
17	900	990	1010	150	53,85	50,50	50,73	92,61
18	940	1040	1055	145	51,79	48,00	48,54	92,86
19	920	1020	1020	135	52,82	49,00	50,24	93,35
20	900	1015	1025	130	53,85	49,25	50,00	93,60

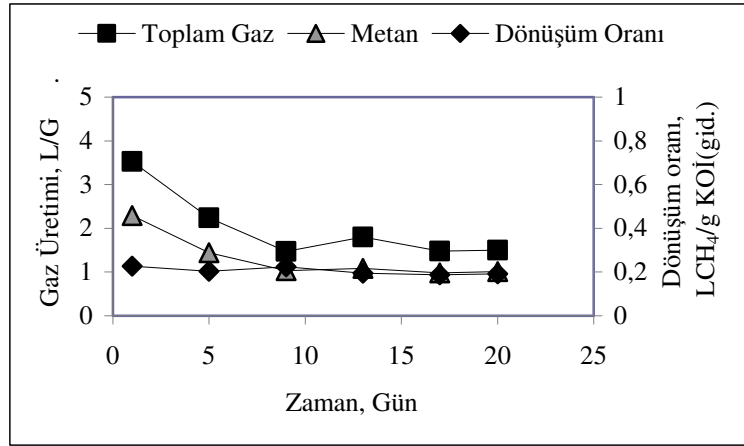


Şekil 5.19. 100, 250, 500 mg/L Krom (Cr<sup>+6</sup>) Konsantrasyonlarında KOİ Giderme Verimleri

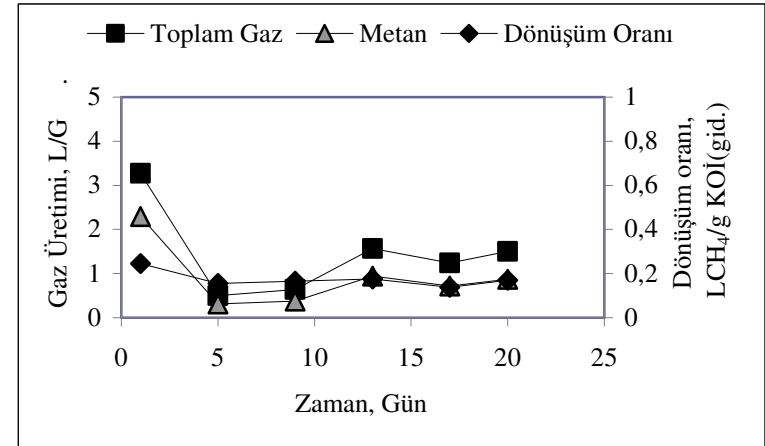
Reaktörlerde oluşan toplam gaz ve metan miktarları ile KOİ'nin metana dönüşüm oranları Şekil 5.20'de verilmiştir. Gazdaki metan yüzdeleri %55-75 arasında değişmiştir.

TKN giderme verimi zamanla ve artan krom konsantrasyonu ile artmıştır (Tablo 5.29 ve Şekil 5.21). TKN giderme verimleri R1 için %18,14'ten %31,79'a; R2 için %19,31'den %33,50'ye ve R3 için %22,17'den %43,37'ye yükselmiştir. Kontrol reaktöründe verim %8,82 ile %33,82 arasında değişmiştir. Reaktörlerin çıkış TKN konsantrasyonları dört reaktör için sırasıyla 74,48-99,12 mg/L; 73,36-91,28 mg/L; 56,00-88,48 mg/L ve 75,60-104,16 mg/L arasında olmuştur.

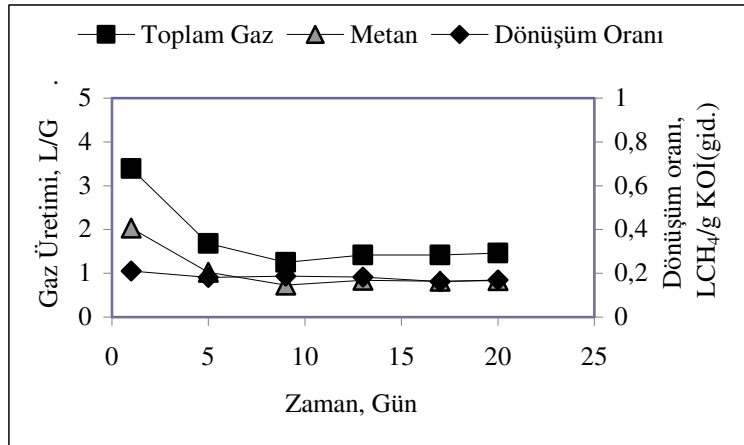




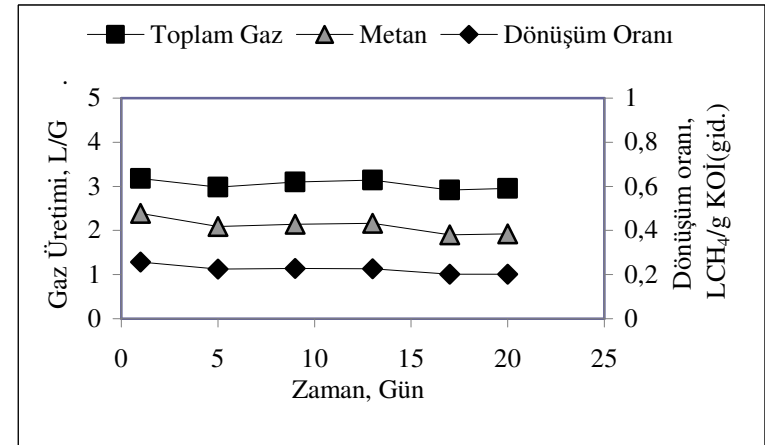
(a)



(c)



(b)

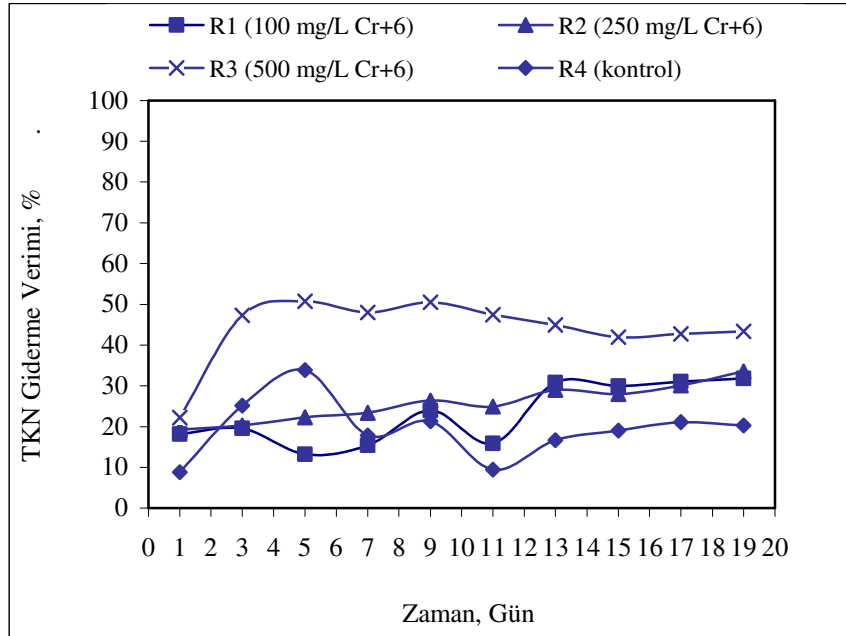


(d)

Şekil 5.20. 100, 250, 500 mg/L Krom (Cr<sup>+6</sup>) Konsantrasyonlarında Toplam Gaz Üretimi, Metan Üretimi ve Dönüşüm Oranları a:R1, b:R2, c: R3, d:R4

**Tablo 5.29.** 100, 250, 500 mg/L Krom (Cr<sup>+6</sup>) Konsantrasyonlarındaki Çıkış TKN Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri

Zaman, Gün	Çıkış TKN, mg/L				TKN Giderme Verimi, %			
	R1 100 mg/L	R2 250 mg/L	R3 500 mg/L	R4 Kontrol	R1 100 mg/L	R2 250 mg/L	R3 500 mg/L	R4 Kontrol
1	93,52	91,28	88,48	104,16	18,14	19,31	22,17	8,82
3	91,84	90,16	59,92	85,56	19,61	20,30	47,29	25,11
5	99,12	87,92	56,00	75,60	13,24	22,28	50,74	33,82
7	95,20	86,24	57,68	92,96	15,42	23,38	47,98	17,82
9	85,68	82,88	54,88	89,04	23,88	26,37	50,51	21,29
11	94,64	84,56	58,24	102,48	15,92	24,88	47,47	9,41
13	75,60	78,40	60,48	95,20	30,77	28,93	44,90	16,67
15	76,52	79,48	63,76	92,48	29,93	27,96	41,91	19,05
17	75,34	77,12	62,86	90,16	31,01	30,09	42,73	21,08
19	74,48	73,36	62,16	91,02	31,79	33,50	43,37	20,33

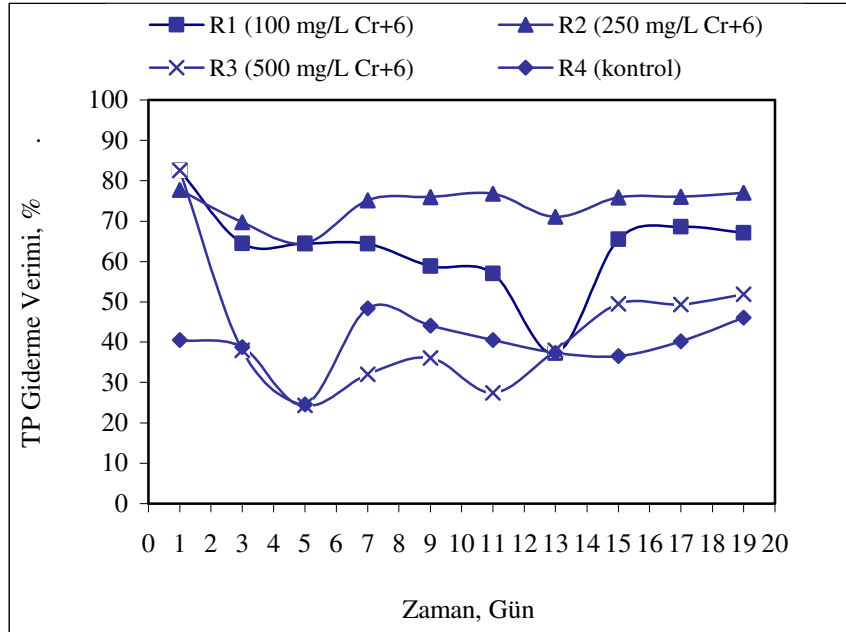


**Şekil 5.21.** 100, 250, 500 mg/L Krom (Cr<sup>+6</sup>) Konsantrasyonlarında TKN Giderme Verimleri

İncelenen krom konsantrasyonlarındaki TP giderme verimleri kontrol reaktörden yüksek olmuştur (Tablo 5.30 ve Şekil 5.22). Fosfatlar önemli inorganik ligandlardan biridir (Fermoso ve diğ., 2008b). Kromun fosfatla kompleksler oluşturması krom içeren atıksuyla beslenen reaktörlerde fosfor giderme veriminin yüksek olmasının sebebi olarak düşünülebilir. TP giderme verimleri R1 için %57,06-82,54; R2 için %64,51-77,69; R3 için %24,28-82,49 ve R4 için %24,54-48,41 arasında olurken, çıkış TP konsantrasyonları da 4,16-14,34 mg/L; 5,06-8,05 mg/L; 4,16-16,08 mg/L ve 12,85-18,11 mg/L arasında olmuştur.

**Tablo 5.30.** 100, 250, 500 mg/L Krom (Cr<sup>6+</sup>) Konsantrasyonlarındaki Çıkış TP Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri

Zaman, Gün	Çıkış TP, mg/L				TP Giderme Verimi, %			
	R1 100 mg/L	R2 250 mg/L	R3 500 mg/L	R4 Kontrol	R1 100 mg/L	R2 250 mg/L	R3 500 mg/L	R4 Kontrol
1	4,16	5,06	4,16	14,28	82,54	77,69	82,49	40,50
3	8,47	6,86	14,74	14,70	64,46	69,75	37,96	38,75
5	8,47	8,05	17,99	18,11	64,46	64,51	24,28	24,54
7	8,47	5,72	15,06	12,96	64,38	75,17	31,98	48,41
9	9,79	5,54	14,16	14,04	58,83	75,95	36,04	44,11
11	10,21	5,36	16,08	14,94	57,06	76,74	27,37	40,53
13	14,34	6,50	14,88	14,94	37,24	71,06	38,00	37,31
15	7,87	5,42	12,13	15,12	65,56	75,87	49,46	36,55
17	7,16	5,38	12,17	14,26	68,67	76,05	49,29	40,16
19	7,52	5,17	11,55	12,85	67,09	76,98	51,88	46,08

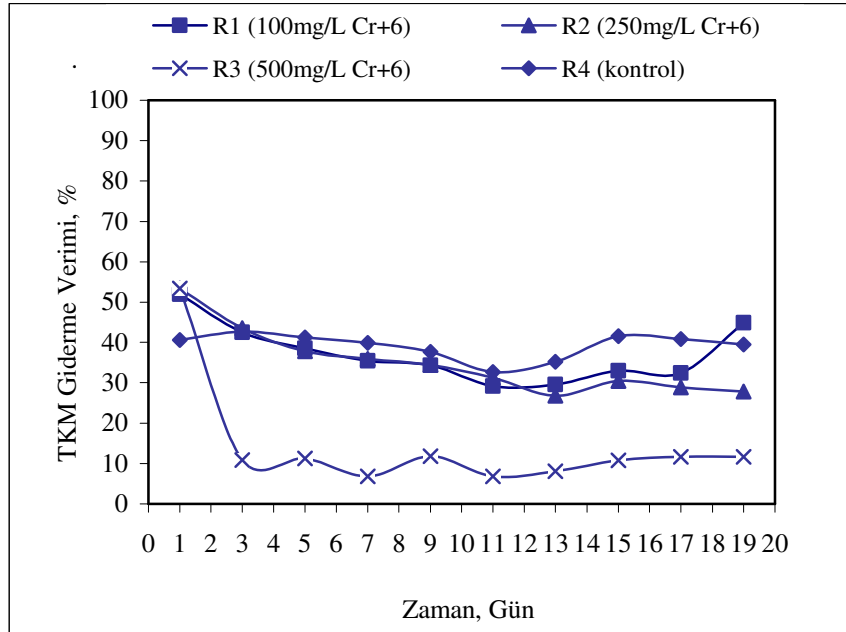


**Şekil 5.22.** 100, 250, 500 mg/L Krom (Cr<sup>6+</sup>) Konsantrasyonlarında TP Giderme Verimleri

Reaktörlerin çıkış TKM konsantrasyonları ve TKM giderme verimleri Tablo 5.31 ve Şekil 5.23'de verilmiştir. Reaktörlerin giriş TKM konsantrasyonu sırasıyla 3540 mg/L; 3860 mg/L; 4410 mg/L ve 2810 mg/L'dir. TKM giderme verimi R1 için %29,14-51,96; R2 için %26,80-53,37; R3 için %6,85-53,39 ve R4 için %32,61-42,66 olmuştur.

**Tablo 5.31.** 100, 250, 500 mg/L Krom (Cr<sup>+6</sup>) Konsantrasyonlarındaki Çıkış TKM Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri

Zaman, Gün	Çıkış TKM,mg/L				TKM Giderme Verimi, %			
	R1 100 mg/L	R2 250 mg/L	R3 500 mg/L	R4 Kontrol	R1 100 mg/L	R2 250 mg/L	R3 500 mg/L	R4 Kontrol
1	1720	1800	2060	1700	51,96	53,37	53,39	40,56
3	2060	2180	3940	1640	42,46	43,52	10,86	42,66
5	2200	2400	3920	1680	38,55	37,82	11,31	41,26
7	2260	2460	4080	1660	35,43	35,94	6,85	39,86
9	2300	2520	3860	1720	34,29	34,38	11,87	37,68
11	2480	2640	4080	1860	29,14	31,25	6,85	32,61
13	2480	2840	4080	1840	29,55	26,80	8,11	35,21
15	2360	2700	3960	1660	32,95	30,41	10,81	41,55
17	2380	2760	3920	1680	32,39	28,87	11,71	40,85
19	1940	2800	3920	1720	44,89	27,84	11,71	39,44



**Şekil 5.23.** 100, 250, 500 mg/L Krom (Cr<sup>+6</sup>) Konsantrasyonlarında TKM Giderme Verimleri

Reaktörlerin çıkış UKM ve AKM konsantrasyonları Tablo 5.32 ve Tablo 5.33’de verilmiştir. Çıkış UKM konsantrasyonları dört reaktörde sırasıyla 60-900 mg/L; 260-1120 mg/L; 260-1360 mg/L ve 100-280 mg/L arasında olmuştur. Krom uygulanan reaktörlerde çıkış UKM konsantrasyonlarının yüksek oluşu reaktörden önemli miktarda çamur kaçıışı olduğunu göstermektedir. Özellikle 500 mg/L krom içeren R3 reaktöründe çıkış UKM konsantrasyonları oldukça yüksek olmuştur. Çıkış AKM konsantrasyonları ise sırasıyla 220-680 mg/L; 200-680 mg/L; 200-440 mg/L ve 140-400 mg/L arasında değişmiştir.

**Tablo 5.32.** 100, 250, 500 mg/L Krom (Cr<sup>+6</sup>) Konsantrasyonlarındaki Çıkış UKM Konsantrasyonları

Zaman, Gün	Çıkış UKM, mg/L			
	R1 100 mg/L	R2 250 mg/L	R3 500 mg/L	R4 Kontrol
1	60	260	260	200
3	260	340	1320	280
5	480	600	1220	180
7	520	580	1360	120
9	580	820	1220	180
11	720	800	1360	240
13	900	1120	1360	180
15	600	960	1320	140
17	640	820	1340	120
19	620	980	1180	100

**Tablo 5.33.** 100, 250, 500 mg/L Krom (Cr<sup>+6</sup>) Konsantrasyonlarındaki Çıkış AKM Konsantrasyonları

Zaman, Gün	Çıkış AKM, mg/L			
	R1 100 mg/L	R2 250 mg/L	R3 500 mg/L	R4 Kontrol
1	220	260	280	140
3	260	300	240	180
5	360	340	200	340
7	560	200	260	340
9	440	280	400	160
11	360	360	440	260
13	800	500	300	280
15	600	620	400	120
17	660	680	400	140
19	680	640	420	400

Tablo 5.34'den reaktörlerin çıkış alkalinite değerlerine bakıldığı zaman alkalitenin R1 reaktöründe 1200-1650 mg/L CaCO<sub>3</sub>; R2 reaktöründe 1169-1686 mg/L CaCO<sub>3</sub>; R3 reaktöründe 790-1050 mg/L CaCO<sub>3</sub> ve R4 reaktöründe 1348-1593 mg/L CaCO<sub>3</sub> arasında olduğu görülmüştür. TUA/alkalinite oranı sırasıyla 0,20-0,81; 0,21-0,80; 0,50-1,09 ve 0,03-0,11 arasında değişmektedir.

Farklı krom konsantrasyonlarının uygulandığı reaktörlerde giriş ve çıkışta sülfat analizi yapılırken sülfat değeri aşırı derecede yüksek çıkmıştır. Sülfat analizi kit ile yapılmıştır ve yüksek konsantrasyondaki kromun analizde girişimlere neden olması sonucun böyle yüksek seviyede yüksek çıkmasına neden olduğu düşünülmüş ve sülfat değerleri bu nedenle verilmemiştir.

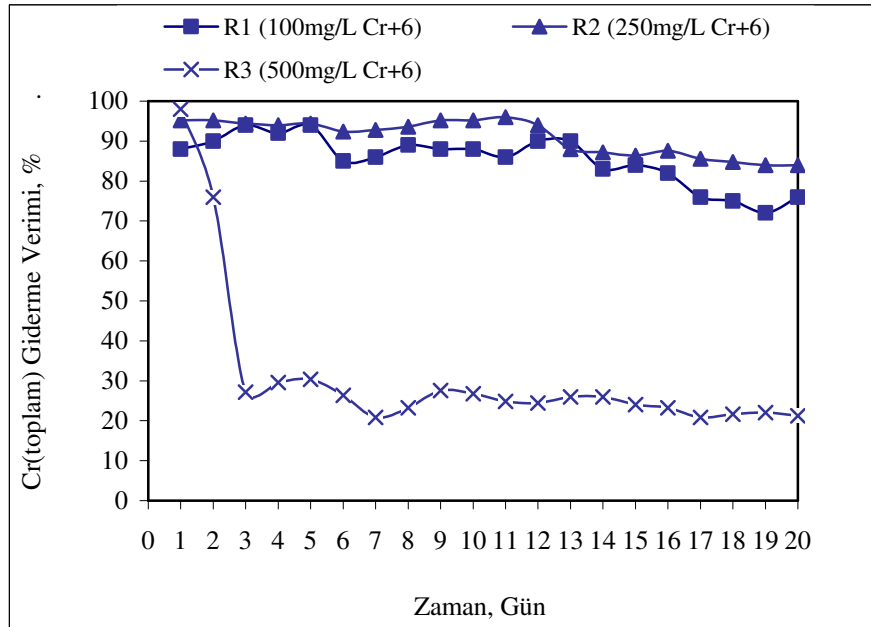
**Tablo 5.34.** 100, 250, 500 mg/L Krom (Cr<sup>+6</sup>) Konsantrasyonlarındaki Çıkış Alkalinite ve TUA Konsantrasyonları

Zaman, Gün	Çıkış Alkalinite, mg/L CaCO <sub>3</sub>				TUA, mg/L CH <sub>3</sub> COOH			
	R1 100 mg/L	R2 250 mg/L	R3 500 mg/L	R4 Kontrol	R1 100 mg/L	R2 250 mg/L	R3 500 mg/L	R4 Kontrol
1	1650	1610	1050	1470	497	339	520	119
3	1644	1686	960	1348	-	-	-	-
5	1620	1640	940	1368	320	848	653	74
7	1558	1660	800	1352	-	-	-	-
9	1350	1476	840	1560	350	549	738	88
11	1200	1169	800	1593	-	-	-	-
13	1260	1264	820	1440	1015	834	789	50
15	1220	1470	818	1516	-	-	-	-
17	1340	1350	830	1540	1051	1084	906	162
19	1218	1240	790	1580	-	-	-	-

Reaktörlerin çıkış krom konsantrasyonları ve krom giderme verimleri Tablo 5.35 ve Şekil 5.24'de verilmiştir. Giriş ve çıkışta ölçülen krom konsantrasyonları toplam krom değerleridir. Giriş toplam krom konsantrasyonu Cr(VI) konsantrasyonuna eşit olmuştur. 100 mg/L ve 250 mg/L krom uygulanan reaktörlerde krom giderme verimi yüksek olduğu halde, 500 mg/L krom uygulanan reaktörde verim çarpıcı biçimde düşmüştür. Krom giderme verimi R1 reaktöründe 1. günde %88,00 iken 3. günde %94,00'e yükselmiştir. 19. günde en düşük değere (%72,00) düşmüş, 20. günde bir miktar artarak %76,00'ya yükselmiştir. R2 reaktöründe 1. günde en yüksek değerinde (%95,20) iken 20. günde en düşük değerine (%84,00) düşmüştür. R3 reaktöründe ilk gün oldukça yüksek giderme verimi (%98,00) gözlenirken 3. günden itibaren önemli derecede azalarak %20,80'e kadar düşmüştür. Krom giderme verimi aralığı sırasıyla %72,00-94,00; %84,00-96,00 ve %21,20-98,00 olmuştur. Çıkış krom konsantrasyonu 6,00-28,00 mg/L, 10,00-40,00 mg/L ve 10,00-396 mg/L arasında olup, özellikle R3 reaktöründe çıkış krom konsantrasyonu oldukça yüksek çıkmıştır. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde endüstri tipine bağlı olarak toplam krom ve Cr(VI) için deşarj standartları sırasıyla 0-3 mg/L ve 0-0,5 mg/L arasındadır. Çalışmamızda elde edilen sonuçlar incelendiğinde, toplam krom konsantrasyonlarının deşarj standartlarını sağlamadığı görülmektedir.

**Tablo 5.35.** 100, 250, 500 mg/L Krom (Cr<sup>+6</sup>) Konsantrasyonlarındaki Çıkış Krom Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri

Zaman, Gün	Çıkış Krom Konsantrasyonu, mg/L				Krom Giderme Verimi, %			
	R1 100 mg/L	R2 250 mg/L	R3 500 mg/L	R4 Kontrol	R1 100 mg/L	R2 250 mg/L	R3 500 mg/L	R4 Kontrol
1	12,00	12,00	10,00	-	88,00	95,20	98,00	-
2	10,00	12,00	120,00	-	90,00	95,20	76,00	-
3	6,00	14,00	364,00	-	94,00	94,40	27,20	-
4	8,00	15,00	352,00	-	92,00	94,00	29,60	-
5	6,00	14,00	348,00	-	94,00	94,40	30,40	-
6	15,00	19,00	368,00	-	85,00	92,40	26,40	-
7	14,00	18,00	396,00	-	86,00	92,80	20,80	-
8	11,00	16,00	384,00	-	89,00	93,60	23,20	-
9	12,00	12,00	362,00	-	88,00	95,20	27,60	-
10	12,00	12,00	366,00	-	88,00	95,20	26,80	-
11	14,00	10,00	376,00	-	86,00	96,00	24,80	-
12	10,00	15,00	378,00	-	90,00	94,00	24,40	-
13	10,00	30,00	370,00	-	90,00	88,00	26,00	-
14	17,00	32,00	370,00	-	83,00	87,20	26,00	-
15	16,00	34,00	380,00	-	84,00	86,40	24,00	-
16	18,00	31,00	384,00	-	82,00	87,60	23,20	-
17	24,00	36,00	396,00	-	76,00	85,60	20,80	-
18	25,00	38,00	392,00	-	75,00	84,80	21,60	-
19	28,00	40,00	390,00	-	72,00	84,00	22,00	-
20	24,00	40,00	394,00	-	76,00	84,00	21,20	-



**Şekil 5.24.** 100, 250, 500 mg/L Krom (Cr<sup>+6</sup>) Konsantrasyonlarında Krom Giderme Verimleri

### 5.2.3. Çinko İçeren Atıksuyla Yapılan Çalışmalar

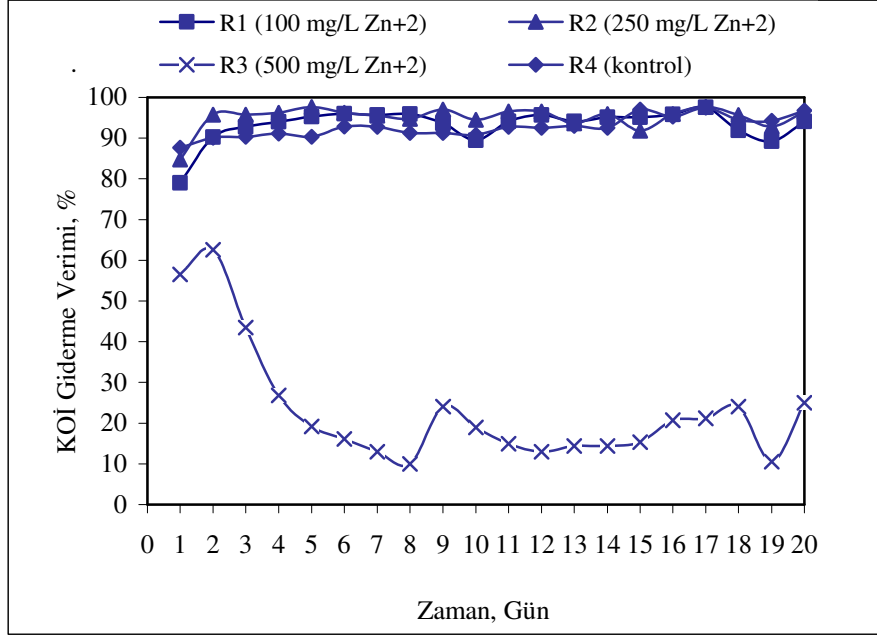
Çalışmanın 5. aşamasında reaktörler 100 mg/L Zn<sup>+2</sup> (R1), 250 mg/L Zn<sup>+2</sup> (R2) ve 500 mg/L Zn<sup>+2</sup> (R3) içeren sentetik atıksuyla beslenmiştir. Bu konsantrasyonlarda reaktörlerin giriş pH değerleri sırayla 7,64; 7,36; 6,99 ve kontrolün 7,82'dir. Çıkış pH değişimi R1'de ve R2'de 7,00 civarında, R3'de ise 5,50-6,80 civarında olurken, kontrol reaktörde (R4) 7,5 civarında olmuştur.

100, 250 ve 500 mg/L Zn<sup>+2</sup> konsantrasyonlarında reaktörlerin KOİ giderme verimleri incelendiğinde, 100 ve 250 mg/L Zn<sup>+2</sup> ile beslenen reaktörlerde önemli derecede yüksek KOİ giderme verimi elde edilmiştir (Tablo 5.36 ve Şekil 5.25). Bu reaktörlerde KOİ giderme verimi kontrol reaktörden daha yüksek olmuştur. En yüksek KOİ giderme verimleri R1 için %97,55 olurken; R2 için %97,70 olmuştur. Bu durum 100 ve 250 mg/l çinko konsantrasyonlarının mikroorganizmaları teşvik edici rolü olduğunu göstermiştir. Ancak çinko konsantrasyonunun 500 mg/L olduğu reaktörde KOİ giderme verimi %10,00'a kadar düşmüştür. KOİ giderme verim aralığı sırasıyla %79,00-97,55; %84,76-97,70; %10,58-62,63 ve %87,62-97,50 arasında olurken, çıkış konsantrasyonları da 50-420 mg/L; 45-320 mg/L; 740-1860 mg/L ve 50-250 mg/L aralığında olmuştur.

**Tablo 5.36.** 100, 250, 500 mg/L Çinko (Zn<sup>+2</sup>) Konsantrasyonlarındaki Çıkış KOİ Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri

Zaman, Gün	Çıkış KOİ, mg/L				KOİ Giderme Verimi, %			
	R1 100 mg/L	R2 250 mg/L	R3 500 mg/L	R4 Kontrol	R1 100 mg/L	R2 250 mg/L	R3 500 mg/L	R4 Kontrol
1	420	320	860	250	79,00	84,76	56,57	87,62
2	195	90	740	200	90,25	95,71	62,63	90,10
3	145	90	1120	195	92,75	95,71	43,43	90,35
4	120	80	1450	180	94,00	96,19	26,77	91,09
5	95	50	1600	195	95,25	97,62	19,19	90,35
6	80	80	1660	145	96,00	96,19	16,16	92,82
7	85	90	1740	145	95,64	95,50	13,00	92,79
8	80	105	1800	175	95,90	94,75	10,00	91,29
9	125	60	1520	175	93,59	97,00	24,00	91,29
10	205	110	1620	185	89,49	94,50	19,00	90,80
11	115	70	1700	145	94,10	96,50	15,00	92,79
12	85	70	1740	150	95,64	96,50	13,00	92,54
13	120	125	1780	140	94,12	93,62	14,42	93,00
14	100	80	1780	150	95,10	95,92	14,42	92,50
15	100	160	1760	60	95,10	91,84	15,38	97,00
16	85	80	1650	95	95,83	95,92	20,67	95,25
17	50	45	1640	50	97,55	97,70	21,15	97,50
18	165	85	1580	110	91,91	95,66	24,04	94,50
19	220	140	1860	115	89,22	92,86	10,58	94,25
20	120	70	1560	65	94,12	96,43	25,00	96,75

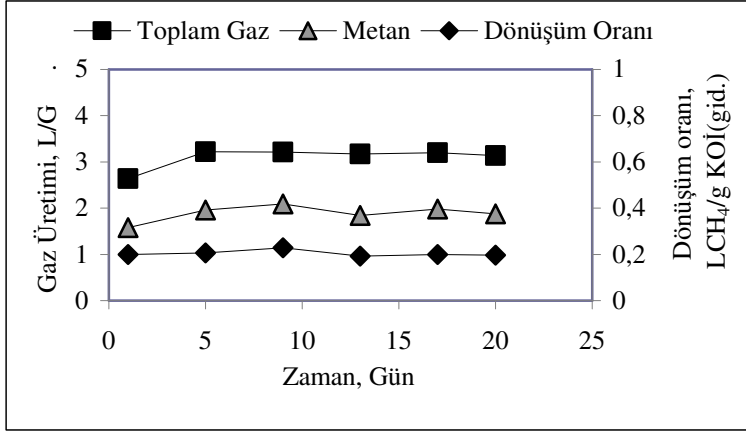




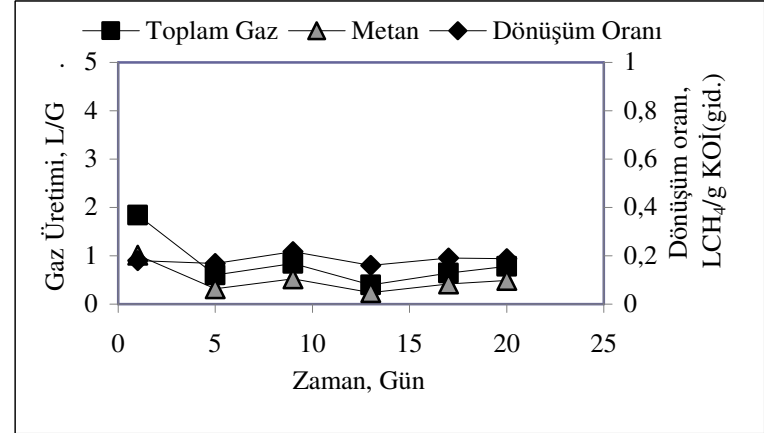
**Şekil 5.25.** 100, 250, 500 mg/L Çinko ( $Zn^{+2}$ ) Konsantrasyonlarında KOİ Giderme Verimleri

Reaktörlerdeki toplam gaz ve metan miktarları ile KOİ'nin metana dönüşüm oranları Şekil 5.26'da görüldüğü gibidir. Gazdaki metan yüzdesi %53-70 arasında değişmiştir.

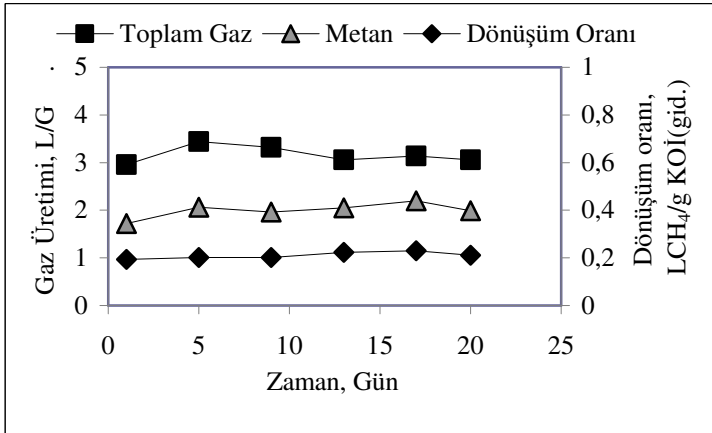
Çinkonun TKN giderme verimi üzerindeki etkisine bakıldığında, TKN giderme veriminde dalgalanmalar olduğu görülmüştür (Tablo 5.37 ve Şekil 5.27). TKN giderme verimi R1 için %0,98-14,65; R2 için %0,52-18,23; R3 için %7,18-44,62 ve R4 için %1,92-42,16 arasında değişmiştir. Reaktörlerin çıkış TKN konsantrasyonları dört reaktör için sırasıyla 69,44-113,12 mg/L; 92,96-112,56 mg/L; 60,48-100,24 mg/L ve 66,08-113,12 mg/L arasında olmuştur.



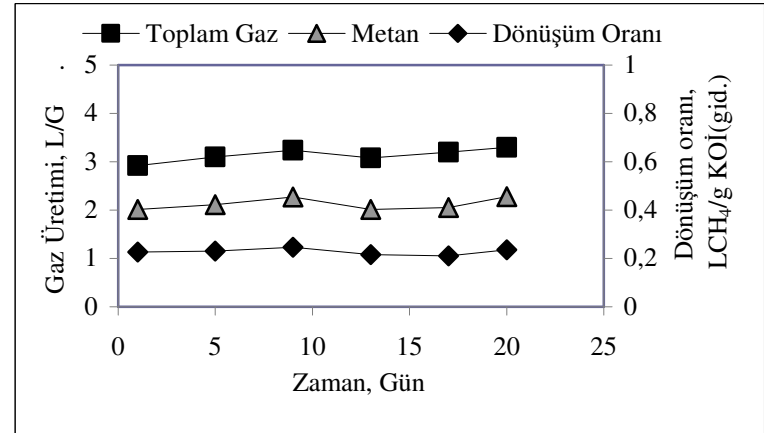
(a)



(c)



(b)

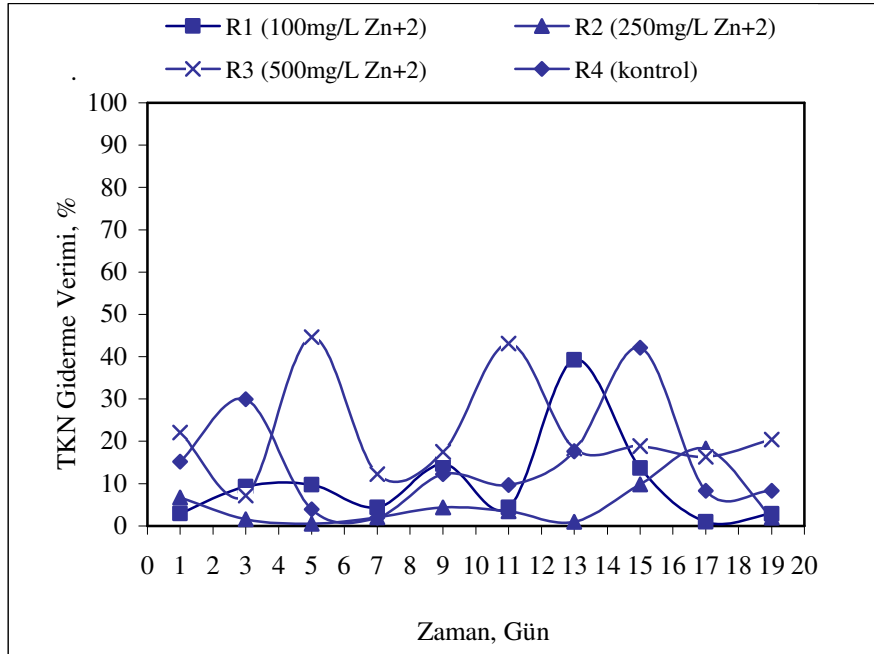


(d)

Şekil 5.26. 100, 250, 500 mg/L Çinko ( $Zn^{+2}$ ) Konsantrasyonlarında Toplam Gaz Üretimi, Metan Üretimi ve Dönüşüm Oranları a:R1, b:R2, c: R3, d:R4

**Tablo 5.37.** 100, 250, 500 mg/L Çinko ( $Zn^{+2}$ ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış TKN Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri

Zaman, Gün	Çıkış TKN, mg/L				TKN Giderme Verimi, %			
	R1 100 mg/L	R2 250 mg/L	R3 500 mg/L	R4 Kontrol	R1 100 mg/L	R2 250 mg/L	R3 500 mg/L	R4 Kontrol
1	110,88	100,24	85,12	96,88	2,94	6,77	22,05	15,20
3	103,6	105,84	101,36	80,08	9,31	1,56	7,18	29,90
5	103,04	106,96	60,48	109,76	9,80	0,52	44,62	3,92
7	110,32	110,8	100,24	113,12	4,37	2,05	12,25	1,94
9	98,46	108,14	94,28	101,22	14,65	4,40	17,47	12,26
11	110,32	109,2	64,96	104,16	4,37	3,47	43,14	9,71
13	69,44	112,56	89,60	94,08	39,22	0,99	18,37	17,65
15	98,56	102,48	89,04	66,08	13,73	9,85	18,88	42,16
17	113,12	92,96	91,84	104,72	0,98	18,23	16,33	8,33
19	110,92	111,44	87,36	104,72	2,91	1,97	20,41	8,33

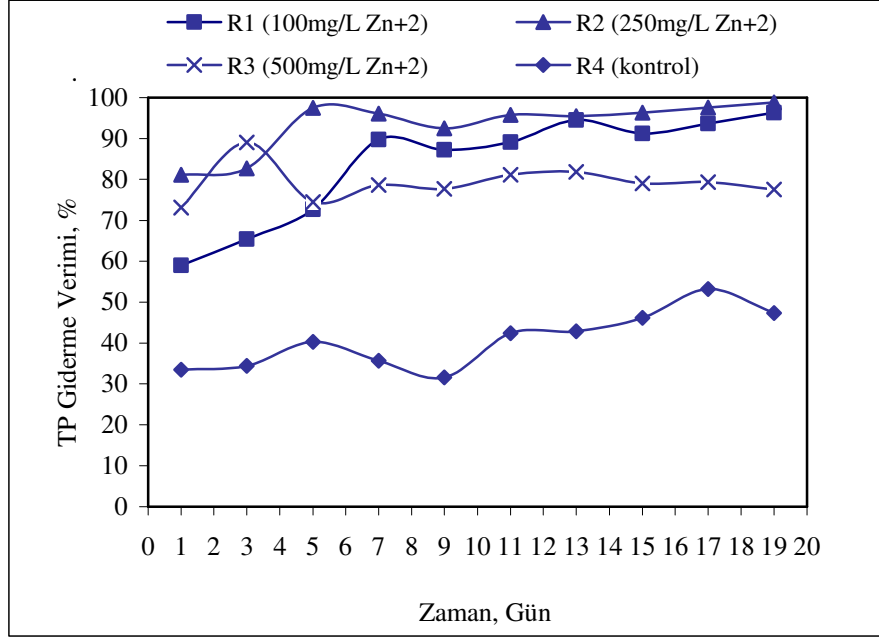


**Şekil 5.27.** 100, 250, 500 mg/L Çinko ( $Zn^{+2}$ ) Konsantrasyonlarında TKN Giderme Verimleri

İncelenen çinko konsantrasyonlarında reaktörlerin TP giderme verimi diğer metallerde olduğu gibi kontrole kıyasla daha yüksek olmuştur (Tablo 5.38 ve Şekil 5.28). TP giderme verimi R1 için %59,00-96,35; R2 için %81,13-98,79 ve R3 için ise %73,14-89,02 arasında değişmiştir. Kontrol reaktörde diğer aşamalara benzer şekilde TP giderme verimi %31,61-53,19 arasında olmuştur. Çıkış TP konsantrasyonları da 0,88-9,84 mg/L; 0,29-4,44 mg/L; 2,51-6,14 mg/L ve 11,17-15,33 mg/L olmuştur.

**Tablo 5.38.** 100, 250, 500 mg/L Çinko ( $Zn^{+2}$ ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış TP Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri

Zaman, Gün	Çıkış TP, mg/L				TP Giderme Verimi, %			
	R1 100 mg/L	R2 250 mg/L	R3 500 mg/L	R4 Kontrol	R1 100 mg/L	R2 250 mg/L	R3 500 mg/L	R4 Kontrol
1	9,84	4,44	6,14	15,10	59,00	81,13	73,14	33,48
3	8,30	4,07	2,51	14,89	65,42	82,70	89,02	34,41
5	6,54	0,59	5,84	13,55	72,75	97,49	74,45	40,31
7	2,44	0,88	5,03	15,33	89,72	96,10	78,63	35,64
9	3,03	1,70	5,25	16,29	87,23	92,46	77,70	31,61
11	2,59	0,96	4,45	13,72	89,09	95,74	81,10	42,40
13	1,33	1,10	4,36	13,63	94,49	95,42	81,83	42,88
15	2,12	0,88	5,04	12,85	91,21	96,33	79,00	46,14
17	1,53	0,58	4,96	11,17	93,66	97,58	79,33	53,19
19	0,88	0,29	5,40	12,56	96,35	98,79	77,50	47,36

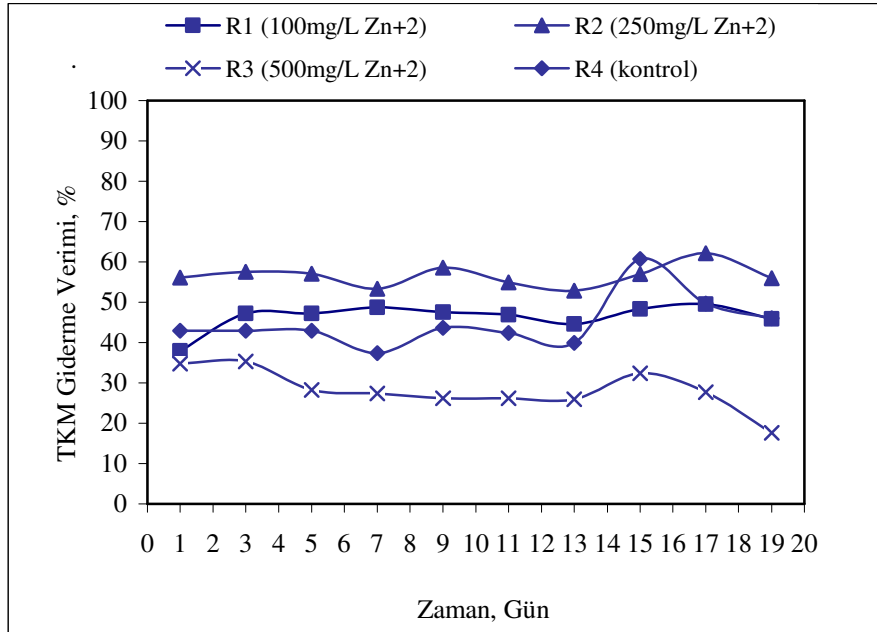


**Şekil 5.28.** 100, 250, 500 mg/L Çinko ( $Zn^{+2}$ ) Konsantrasyonlarında TP Giderme Verimleri

Reaktörlerin çıkış TKM konsantrasyonları ve TKM giderme verimleri Tablo 5.39 ve Şekil 5.29'da verilmiştir. Reaktörlerin giriş TKM konsantrasyonu sırasıyla 3225 mg/L; 3980 mg/L; 3420 mg/L ve 3210 mg/L'dir. TKM giderme verimi R1 için %37,89-49,54; R2 için %52,85-62,18; R3 için %17,65-35,29 ve R4 için %37,34-60,74 olmuştur.

**Tablo 5.39.** 100, 250, 500 mg/L Çinko ( $Zn^{+2}$ ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış TKM Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri

Zaman, Gün	Çıkış TKM,mg/L				TKM Giderme Verimi, %			
	R1 100 mg/L	R2 250 mg/L	R3 500 mg/L	R4 Kontrol	R1 100 mg/L	R2 250 mg/L	R3 500 mg/L	R4 Kontrol
1	2000	1800	2220	1860	37,89	56,10	34,71	42,94
3	1700	1740	2200	1860	47,20	57,56	35,29	42,94
5	1700	1760	2440	1860	47,20	57,07	28,24	42,94
7	1640	1800	2500	1980	48,75	53,37	27,33	37,34
9	1680	1600	2540	1780	47,50	58,55	26,16	43,67
11	1700	1740	2540	1820	46,88	54,92	26,16	42,41
13	1800	1820	2520	1900	44,62	52,85	25,88	39,87
15	1680	1660	2300	1280	48,31	56,99	32,35	60,74
17	1640	1460	2460	1640	49,54	62,18	27,65	49,69
19	1760	1700	2800	1760	45,85	55,96	17,65	46,01



**Şekil 5.29.** 100, 250, 500 mg/L Çinko ( $Zn^{+2}$ ) Konsantrasyonlarında TKM Giderme Verimleri

Reaktörlerin çıkış UKM konsantrasyonları Tablo 5.40'da, çıkış AKM konsantrasyonları ise Tablo 5.41'de verilmiştir. R3 reaktöründe çıkış UKM konsantrasyonunun yüksek oluşu sistemden mikroorganizma kaçışı olduğunu göstermektedir.

**Tablo 5.40.** 100, 250, 500 mg/L Çinko ( $Zn^{+2}$ ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış UKM Konsantrasyonları

Zaman, Gün	Çıkış UKM, mg/L			
	R1 100 mg/L	R2 250 mg/L	R3 500 mg/L	R4 Kontrol
1	360	140	480	200
3	180	160	420	280
5	260	200	620	160
7	120	220	660	380
9	220	80	560	180
11	100	100	740	200
13	140	160	720	380
15	80	120	520	80
17	40	40	660	100
19	280	120	800	80

**Tablo 5.41.** 100, 250, 500 mg/L Çinko ( $Zn^{+2}$ ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış AKM Konsantrasyonları

Zaman, Gün	Çıkış AKM, mg/L			
	R1 100 mg/L	R2 250 mg/L	R3 500 mg/L	R4 Kontrol
1	140	220	280	100
3	100	80	280	120
5	120	120	120	200
7	180	140	120	180
9	80	60	200	80
11	220	240	200	120
13	240	220	280	240
15	120	140	160	100
17	220	160	220	100
19	200	180	240	120

100, 250, 500 mg/L  $Zn^{+2}$  konsantrasyonlarında çıkış alkalinite değerleri yüksek çinko dozunda düşük olmuştur ve sırasıyla 1044-1420 mg/L  $CaCO_3$ , 840-1264 mg/L  $CaCO_3$ , 386-970 mg/L  $CaCO_3$  ve 1120-1576 mg/L  $CaCO_3$  olmuştur (Tablo 5.42). Alkalinitenin düşük olması çinkonun karbonat ve hidroksitle bileşik oluşturmasıdır. TUA/alkalinite oranları sırasıyla 0,08-1,40; 0,09-2,42; 0,44-3,53 ve 0,04-0,10 arasında olmuştur.

**Tablo 5.42.** 100, 250, 500 mg/L Çinko ( $Zn^{+2}$ ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış Alkalinite ve TUA Konsantrasyonları

Zaman, Gün	Çıkış Alkalinite, mg/L $CaCO_3$				TUA, mg/L $CH_3COOH$			
	R1 100 mg/L	R2 250 mg/L	R3 500 mg/L	R4 Kontrol	R1 100 mg/L	R2 250 mg/L	R3 500 mg/L	R4 Kontrol
1	1044	1050	580	1410	86	91	256	87
3	1420	1024	970	1426	-	-	-	-
5	1120	1106	386	1490	278	235	1362	55
7	1080	1120	430	1430	-	-	-	-
9	1200	1040	574	1500	564	749	939	130
11	1350	1264	630	1120	-	-	-	-
13	1130	1058	580	1164	1344	1362	1544	114
15	1346	970	520	1150	-	-	-	-
17	1124	966	546	1576	1578	2340	1460	83
19	1080	840	560	1470	-	-	-	-

Farklı bakır konsantrasyonlarındaki reaktörlerin çıkış sülfat konsantrasyonları Tablo 5.43’de verilmiştir. Reaktörlerin çıkış sülfat konsantrasyonları R1, R2 ve R4 için 18-46 mg/L, 15-52 mg/L ve 30-65 mg/L arasında olmuştur. Ancak yüksek çinko dozunun uygulandığı reaktörde yine kromdakine benzer bir durum görülmüş ve çinkonun meydana getirdiği girişimden dolayı sülfat değerleri sağlıklı okunmamıştır.

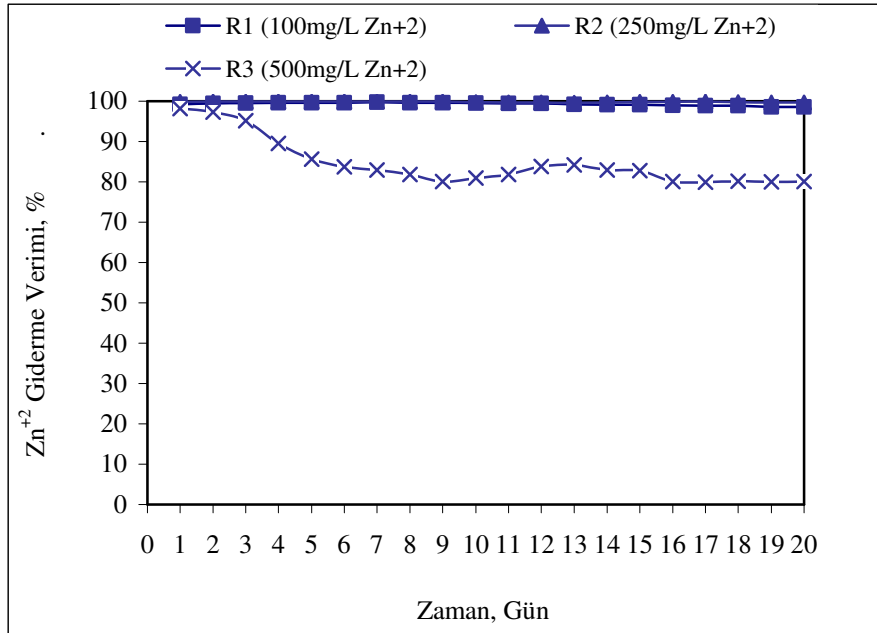
**Tablo 5.43.** 100, 250, 500 mg/L Çinko ( $Zn^{+2}$ ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış Sülfat Konsantrasyonları

Zaman, Gün	Çıkış Sülfat, mg/L			
	R1 100 mg/L	R2 250 mg/L	R3 500 mg/L	R4 Kontrol
1	46	52	-	65
5	18	15	-	63
9	34	26	-	58
13	29	21	-	58
17	25	18	-	30
20	35	24	-	46

Reaktörlerin çıkış çinko konsantrasyonları ve çinko giderme verimleri Tablo 5.44 ve Şekil 5.30’da verilmiştir. 250 mg/L  $Zn^{+2}$  içeren atıksuyla beslenen reaktörün çinko giderme verimi diğer reaktörlere kıyasla daha yüksek olmuştur. Çinko giderme verimleri R1, R2 ve R3 için sırasıyla %98,60-99,74; %99,68-99,95 ve %79,87-98,20 olurken, çıkış çinko konsantrasyonları da 0,26-1,40 mg/L, 0,13-0,80 mg/L ve 9,01-100,67 mg/L olmuştur. Çinko için Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği’ne göre deşarj standartları endüstri tipine bağlı olarak 0,5-5 mg/L arasında değişmektedir. Çalışmamızda 100 mg/L ve 250 mg/L çinko içeren reaktörlerde elde edilen çıkış çinko konsantrasyonları deşarj standartlarını sağlarken, 500 mg/L için elde edilen çıkış çinko konsantrasyonları standartların çok üstündedir.

**Tablo 5.44.** 100, 250, 500 mg/L Çinko ( $Zn^{+2}$ ) Konsantrasyonlarındaki Çıkış Çinko ( $Zn^{+2}$ ) Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri

Zaman, Gün	Çıkış Çinko Konsantrasyonu, mg/L				Çinko Giderme Verimi, %			
	R1 100 mg/L	R2 250 mg/L	R3 500 mg/L	R4 Kontrol	R1 100 mg/L	R2 250 mg/L	R3 500 mg/L	R4 Kontrol
1	0,77	0,30	9,01	-	99,23	99,88	98,20	-
2	0,54	0,13	13,46	-	99,46	99,95	97,31	-
3	0,47	0,18	24,36	-	99,53	99,93	95,13	-
4	0,43	0,15	52,46	-	99,57	99,94	89,51	-
5	0,38	0,18	71,78	-	99,62	99,93	85,64	-
6	0,36	0,16	81,43	-	99,64	99,94	83,71	-
7	0,26	0,13	85,62	-	99,74	99,95	82,88	-
8	0,38	0,13	90,96	-	99,62	99,95	81,81	-
9	0,43	0,13	99,58	-	99,57	99,95	80,08	-
10	0,47	0,54	95,21	-	99,53	99,78	80,96	-
11	0,54	0,77	90,96	-	99,46	99,69	81,81	-
12	0,54	0,77	81,23	-	99,46	99,69	83,75	-
13	0,76	1,03	79,18	-	99,24	99,59	84,16	-
14	0,85	0,80	85,62	-	99,15	99,68	82,88	-
15	0,85	0,38	86,35	-	99,15	99,85	82,73	-
16	1,03	0,30	99,58	-	98,97	99,88	80,08	-
17	1,14	0,23	100,67	-	98,86	99,91	79,87	-
18	1,14	0,54	99,35	-	98,86	99,78	80,13	-
19	1,40	0,79	100,30	-	98,60	99,68	79,94	-
20	1,40	0,80	99,58	-	98,60	99,68	80,08	-



**Şekil 5.30.** 100, 250, 500 mg/L Çinko ( $Zn^{+2}$ ) Konsantrasyonlarında Çinko ( $Zn^{+2}$ ) Giderme Verimleri



Kaksonen ve diğ., (2006), asidik metal ve sülfat içeren atıksuyu akışkan yataklı reaktörde arıttıkları zaman atıksuda bulunan 230 mg/L çinkonun %99,9 oranında giderildiğini belirtmişlerdir. Mevcut çalışmamızda elde edilen çinko giderme verimleri de bu değere yakın olmuştur. 250 mg/L çinko içeren reaktörde çinko giderme verimi %84 ile %96 arasında değişmiştir.

### 5.3. Tuzlulukla İlgili Çalışmalar

Anaerobik sistem üzerinde tuzluluğun etkisini incelemek amacıyla sentetik atıksuya 10 g/L (R1), 25 g/L (R2) ve 50 g/L (R3) konsantrasyonlarında tuz (NaCl) ilave edilmiştir. NaCl konsantrasyonu literatürde çoğu zaman yüzde veya binde olarak ifade edilmektedir. Bu nedenle, çalışmada uygulanan NaCl konsantrasyonlarını binde olarak hesaplamak için aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır (Öztürk, 1996):

$$\text{Tuzluluk (\%o)} = 0,03 + 1,805 \text{ Cl}^- (\%o) \quad (5.1)$$

Denklem (5.1) kullanılarak hesaplanan değerler aşağıda verildiği şekildedir:

$$10 \text{ g/L NaCl} \cong \%o 11 = \% 1,1$$

$$25 \text{ g/L NaCl} \cong \%o 27 = \% 2,7$$

$$50 \text{ g/L NaCl} \cong \%o 55 = \% 5,5$$

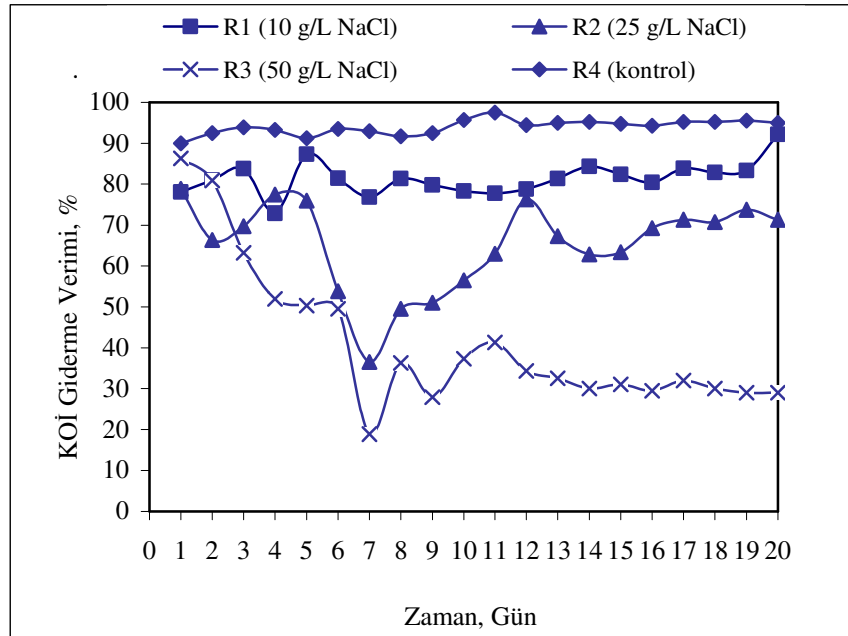
10, 25, 50 g/L tuz konsantrasyonu ile beslenen reaktörlerin ve kontrolün giriş pH'ı sırasıyla 8,44; 8,38; 8,39 ve 7,82'dir. Çıkış pH değeri tüm reaktörlerde 7,50 civarında olmuştur.

10, 25 ve 50 g/L NaCl konsantrasyonlarında elde edilen çıkış KOİ konsantrasyonları ve KOİ giderme verimleri Tablo 5.45 ve Şekil 5.31'de verilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi tuz konsantrasyonu arttıkça KOİ giderme verimi de düşmüştür. KOİ giderme verimi R1 için %72,86-92,16; R2 için %36,50-78,85; R3 için %18,91-86,27 ve R4 için %90,00-97,49 arasında değişirken, çıkış suyu KOİ konsantrasyonları da 160-570 mg/L; 440-1270 mg/L; 280-1630 mg/L ve 50-200 mg/L arasında değişmiştir. KOİ giderme verimi 10 g/L NaCl uygulanan reaktörde dengeli bir seyir izlerken, 25 ve 50 g/L NaCl uygulanan reaktörlerde büyük değişiklik göstermiştir. Özellikle 7. günde R2 ve R3 reaktöründe verim önemli derecede düşmüş ve daha sonra yükselme eğilimi göstermiştir. 12. günden sonra ise sabite yakın bir seyir izlemiştir. Verimin yükselmesi R1 reaktöründe de gözlenmiştir. Bu durum mikroorganizmaların tuz konsantrasyonlarına adapte olabildiklerini göstermektedir. Kontrol reaktöründe KOİ giderme verimi tüm periyot boyunca %90'ın (%90,00-97,49) üzerinde olmuştur. Çıkış KOİ konsantrasyonu ise ve 50-200 mg/L arasında olmuştur.

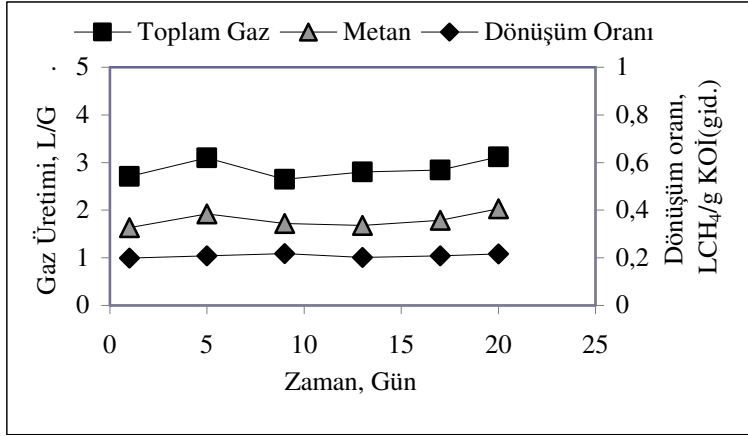
Reaktörlerde oluşan toplam gaz ve metan miktarları ile KOİ'nin metana dönüşüm oranları Şekil 5.32'de sunulmuştur. Gazdaki metan yüzdesi %55-68 arasında değişmiştir.

**Tablo 5.45.** 10, 25, 50 g/L Tuz (NaCl) Konsantrasyonlarındaki Çıkış KOİ Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri

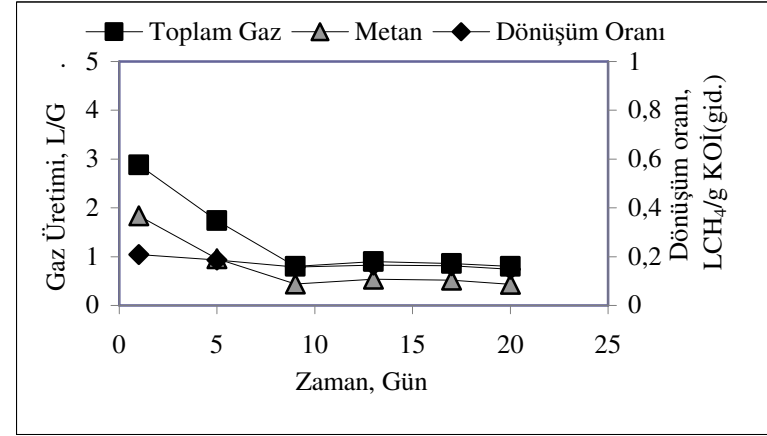
Zaman, Gün	Çıkış KOİ, mg/L				KOİ Giderme Verimi, %			
	R1 10 g/L	R2 25 g/L	R3 50 g/L	R4 Kontrol	R1 10 g/L	R2 25 g/L	R3 50 g/L	R4 Kontrol
1	460	440	280	200	78,10	78,85	86,27	90,00
2	400	700	390	150	80,95	66,35	80,88	92,50
3	340	630	750	122	83,81	69,71	63,24	93,90
4	570	470	980	135	72,86	77,40	51,96	93,25
5	267	500	1013	175	87,29	75,96	50,34	91,25
6	390	960	1030	130	81,43	53,85	49,51	93,50
7	460	1270	1630	140	76,77	36,50	18,91	92,96
8	370	1010	1280	165	81,31	49,50	36,32	91,71
9	400	980	1450	150	79,80	51,00	27,86	92,46
10	430	870	1260	85	78,28	56,50	37,31	95,73
11	440	740	1180	50	77,78	63,00	41,29	97,49
12	420	475	1320	110	78,79	76,25	34,33	94,47
13	380	660	1350	100	81,37	67,33	32,50	95,00
14	320	750	1400	95	84,31	62,87	30,00	95,25
15	360	740	1380	105	82,35	63,37	31,00	94,75
16	400	620	1410	115	80,39	69,31	29,50	94,25
17	330	580	1360	95	83,82	71,29	32,00	95,25
18	350	590	1400	95	82,84	70,79	30,00	95,25
19	340	530	1420	90	83,33	73,76	29,00	95,50
20	160	580	1420	100	92,16	71,29	29,00	95,00



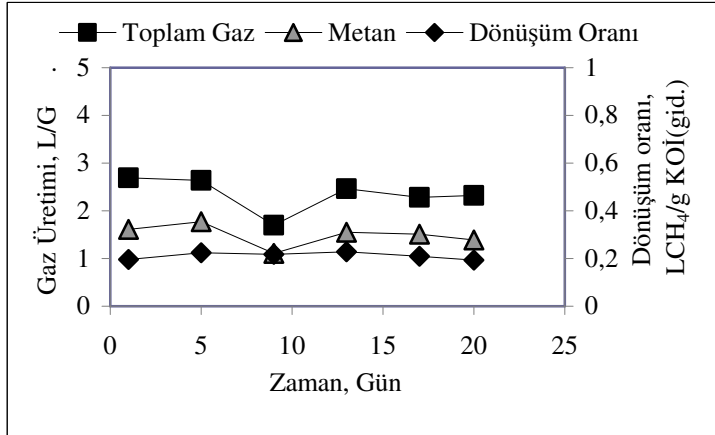
**Şekil 5.31.** 10, 25, 50 g/L Tuz (NaCl) Konsantrasyonlarında KOİ Giderme Verimleri



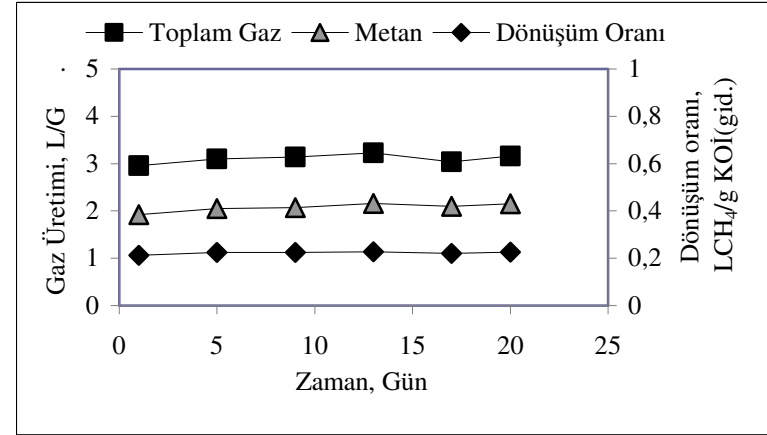
(a)



(c)



(b)



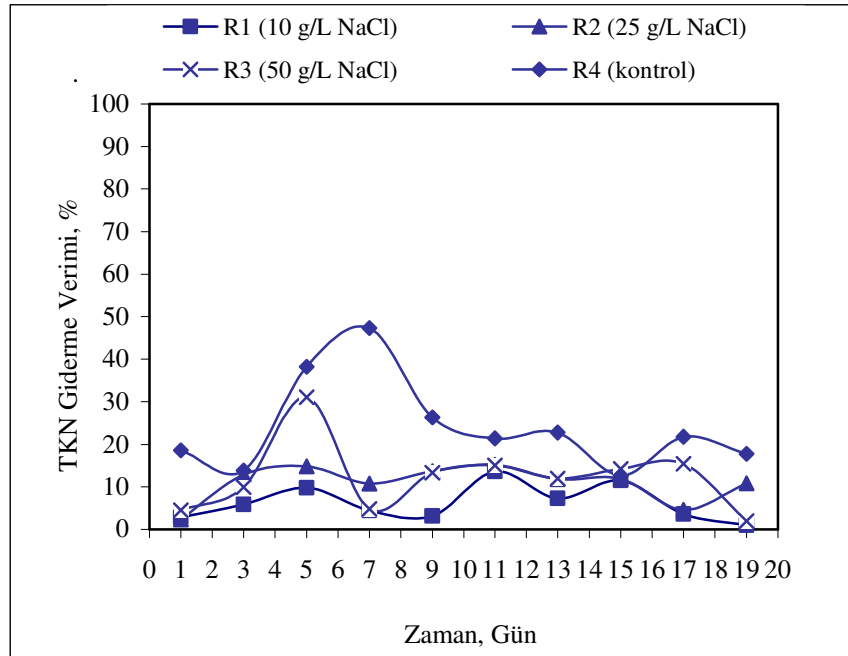
(d)

Şekil 5.32. 10, 25, 50 g/L Tuz (NaCl) Konsantrasyonlarında Toplam Gaz Üretimi, Metan Üretimi ve Dönüşüm Oranları a:R1, b:R2, c: R3, d:R4

Reaktörlerin TKN giderme verimleri R1 için %0,98-13,67; R2 için %2,35-15,21; R3 için %1,97-30,69 ve R4 için %12,64-47,32 arasında değişmiştir (Tablo 5.46 ve Şekil 5.33). Reaktörlerin çıkış TKN konsantrasyonları dört reaktör için sırasıyla 98,14-113,68 mg/L, 96,32-110,46 mg/L, 78,40-111,44 mg/L ve 60,48-70,56-98,82 mg/L arasında olmuştur. Tuz uygulanan reaktörlerin TKN giderme verimi genelde kontrol reaktörün giderme veriminden daha düşük olmuştur.

**Tablo 5.46.** 10, 25, 50 g/L Tuz (NaCl) Konsantrasyonlarındaki Çıkış TKN Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri

Zaman, Gün	Çıkış TKN, mg/L				TKN Giderme Verimi, %			
	R1 10 g/L	R2 25 g/L	R3 50 g/L	R4 Kontrol	R1 10 g/L	R2 25 g/L	R3 50 g/L	R4 Kontrol
1	110,96	110,46	108,56	92,96	2,87	2,35	4,03	18,63
3	107,52	98,54	102,36	98,44	5,88	12,89	9,51	13,83
5	103,04	96,32	78,40	70,56	9,80	14,85	30,69	38,24
7	108,64	101,92	108,24	60,48	4,43	10,78	4,79	47,32
9	110,12	98,56	98,48	84,62	3,13	13,73	13,37	26,29
11	98,14	96,86	96,54	90,24	13,67	15,21	15,08	21,39
13	106,44	100,24	100,02	87,36	7,28	11,82	12,02	22,77
15	101,58	100,16	97,46	98,82	11,52	11,89	14,27	12,64
17	110,64	108,44	96,14	88,48	3,62	4,61	15,43	21,78
19	113,68	101,36	111,44	92,96	0,98	10,84	1,97	17,82

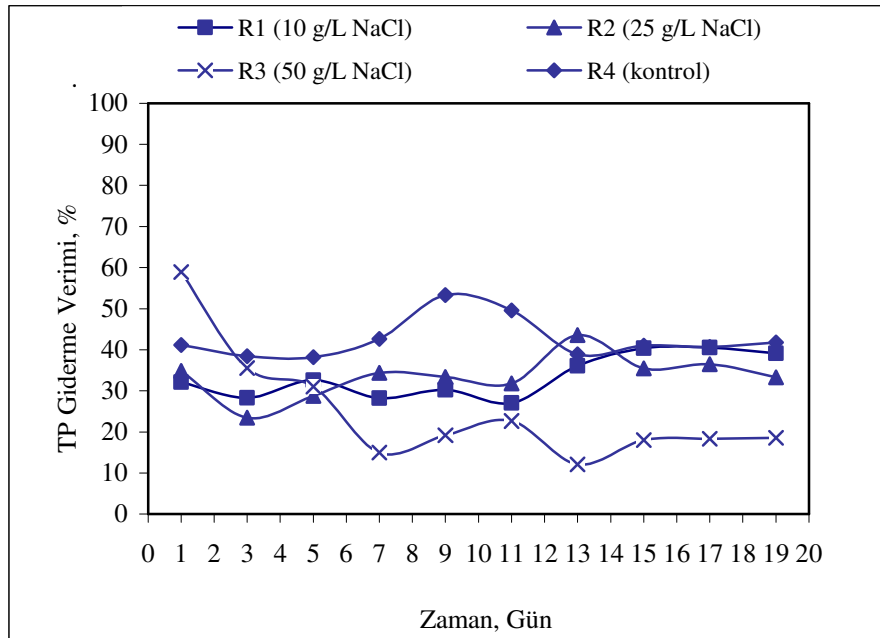


**Şekil 5.33.** 10, 25, 50 g/L Tuz (NaCl) Konsantrasyonlarında TKN Giderme Verimleri

10, 25 ve 50 g/L NaCl konsantrasyonlarında reaktörlerin TP giderme verimleri R1 için %27,05-40,55; R2 için %23,45-43,57; R3 için %12,09-58,90 ve R4 için %38,13-53,29 arasında değişmiştir (Tablo 5.47 ve Şekil 5.34). 10 ve 25 g/L NaCl konsantrasyonunda fosfor giderme veriminin birbirine yakın olduğu, R3 reaktöründe 20. güne doğru verimin önemli derecede düştüğü gözlenmiştir. Reaktörlerin çıkış TP konsantrasyonları dört reaktör için sırasıyla 14,18-16,91 mg/L; 14,22-17,23 mg/L; 9,67-20,95 mg/L ve 11,21-14,86 mg/L arasında olmuştur.

**Tablo 5.47.** 10, 25, 50 g/L Tuz (NaCl) Konsantrasyonlarındaki Çıkış TP Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri

Zaman, Gün	Çıkış TP, mg/L				TP Giderme Verimi, %			
	R1 10 g/L	R2 25 g/L	R3 50 g/L	R4 Kontrol	R1 10 g/L	R2 25 g/L	R3 50 g/L	R4 Kontrol
1	16,01	15,76	9,67	14,13	32,05	34,82	58,90	41,17
3	16,91	18,51	15,18	14,80	28,23	23,45	35,49	38,38
5	15,89	17,23	16,24	14,86	32,56	28,74	30,98	38,13
7	16,14	16,01	20,63	13,77	28,20	34,39	14,96	42,63
9	15,69	16,27	19,60	11,21	30,20	33,32	19,21	53,29
11	16,40	16,65	18,77	12,10	27,05	31,76	22,63	49,58
13	15,24	14,22	20,95	14,67	36,10	43,57	12,09	38,88
15	14,22	16,27	19,54	14,16	40,38	35,44	18,00	41,00
17	14,18	16,01	19,46	14,23	40,55	36,47	18,34	40,71
19	14,53	16,81	19,40	13,98	39,08	33,29	18,59	41,75

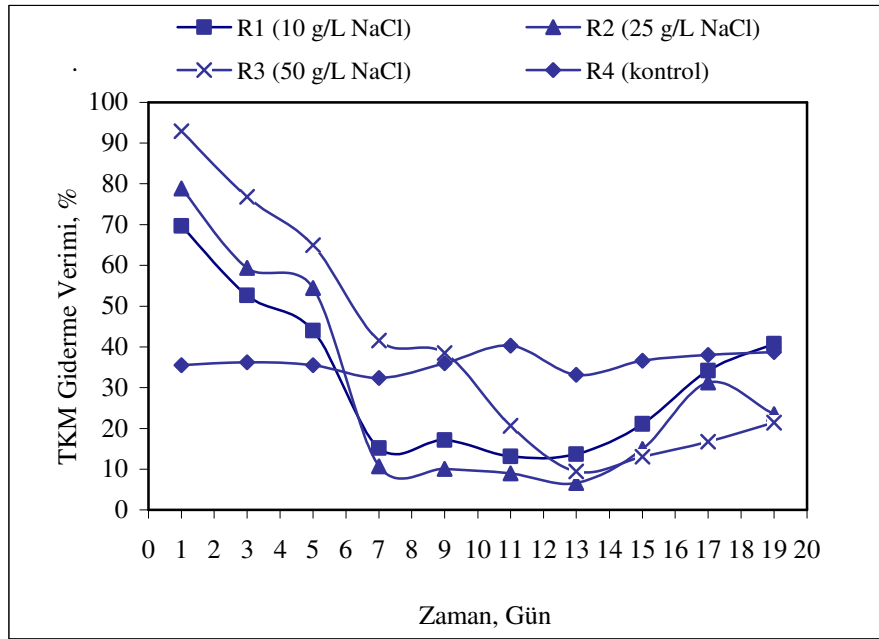


**Şekil 5.34.** 10, 25, 50 g/L tuz (NaCl) konsantrasyonlarında TP giderme verimleri

Reaktörlerin çıkış TKM konsantrasyonları ve TKM giderme verimleri Tablo 5.48 ve Şekil 5.35’de verilmiştir. Giriş TKM konsantrasyonları 13455 mg/L, 28560 mg/L, 53580 mg/L ve 2810 mg/L’dir. TKM giderme verimi R1 için %13,13-69,69; R2 için %6,62-78,87; R3 için %9,47-92,91 ve R4 için %32,37-40,29 olurken, çıkış TKM konsantrasyonları da sırasıyla 4080-11660 mg/L; 6060-26800 mg/L; 3800-48540 mg/L ve 1660-1900 mg/L olmuştur.

**Tablo 5.48.** 10, 25, 50 g/L Tuz (NaCl) Konsantrasyonlarındaki Çıkış TKM Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri

Zaman, Gün	Çıkış TKM,mg/L				TKM Giderme Verimi, %			
	R1 10 g/L	R2 25 g/L	R3 50 g/L	R4 Kontrol	R1 10 g/L	R2 25 g/L	R3 50 g/L	R4 Kontrol
1	4080	6060	3800	1820	69,69	78,87	92,91	35,46
3	6380	11640	12440	1800	52,60	59,41	76,78	36,17
5	7540	13060	18760	1820	43,98	54,46	64,99	35,46
7	11360	25380	31300	1880	15,22	10,70	41,54	32,37
9	11100	25560	32940	1780	17,16	10,06	38,48	35,97
11	11640	25880	42500	1660	13,13	8,94	20,62	40,29
13	11660	26800	48540	1900	13,69	6,62	9,47	33,10
15	10660	24400	46600	1800	21,10	14,98	13,09	36,62
17	8900	19740	44630	1760	34,12	31,22	16,77	38,03
19	8000	21960	42140	1740	40,78	23,48	21,41	38,73



**Şekil 5.35.** 10, 25, 50 g/L tuz (NaCl) konsantrasyonlarında TKM giderme verimleri

Reaktörlerin çıkış UKM konsantrasyonları Tablo 5.49’da, çıkış AKM konsantrasyonları ise Tablo 5.50’de verilmiştir. Reaktör çıkışında UKM konsantrasyonu düşüktür. Buna karşın çıkış TKM konsantrasyonu oldukça yüksektir. Bu durum çıkış suyunda önemli miktarda uçucu olmayan katı madde olduğunu gösterir.

**Tablo 5.49.** 10, 25, 50 g/L Tuz (NaCl) Konsantrasyonlarındaki Çıkış UKM Konsantrasyonları

Zaman, Gün	Çıkış UKM, mg/L			
	R1 10 g/L	R2 25 g/L	R3 50 g/L	R4 Kontrol
1	300	300	240	220
3	240	680	260	200
5	240	320	940	260
7	320	560	840	300
9	400	620	920	260
11	220	680	960	300
13	260	700	920	140
15	320	580	1000	180
17	300	680	980	180
19	240	860	960	200

**Tablo 5.50.** 10, 25, 50 g/L Tuz (NaCl) Konsantrasyonlarındaki Çıkış AKM Konsantrasyonları

Zaman, Gün	Çıkış AKM, mg/L			
	R1 10 g/L	R2 25 g/L	R3 50 g/L	R4 Kontrol
1	80	370	390	180
3	180	320	400	80
5	360	620	440	120
7	300	480	740	280
9	300	560	960	180
11	360	620	920	140
13	300	540	740	40
15	320	560	720	120
17	340	540	740	140
19	340	520	700	100

Reaktörlerin çıkış alkalinite konsantrasyonları R1 için 1160-1558 mg/L CaCO<sub>3</sub>; R2 için 1150-1686 mg/L CaCO<sub>3</sub>; R3 için 800-1460 mg/L CaCO<sub>3</sub> ve R4 için 1348-1593 mg/L CaCO<sub>3</sub> arasında olmuştur (Tablo 5.51). TUA/alkalinite oranları sırasıyla 0,10-0,11; 0,04-0,18; 0,04-0,26 ve 0,03-0,12 arasında olmuştur.

Reaktörlerin çıkışındaki sodyum konsantrasyonları incelendiği zaman, çıkış sodyum konsantrasyonunun 10. güne kadar R1, R2 ve R3 reaktöründe giderek yükseldiği ve daha sonra düştüğü gözlenmiştir (Tablo 5.52). Reaktördeki sodyum konsantrasyonunun diğer hafif metal kanyonları ile etkileşimini incelemek amacıyla potasyum ve kalsiyum tayinleri de yapılmıştır. Atıksudaki potasyum, mikroorganizmaların fosfor ihtiyacını karşılamak için ilave edilen KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>’den kaynaklanmaktadır.

**Tablo 5.51.** 10, 25, 50 g/L Tuz (NaCl) Konsantrasyonlarındaki Çıkış Alkalinite ve TUA Konsantrasyonları

Zaman, Gün	Çıkış Alkalinite, mg/L CaCO <sub>3</sub>				TUA, mg/L CH <sub>3</sub> COOH			
	R1 10 g/L	R2 25 g/L	R3 50 g/L	R4 Kontrol	R1 10 g/L	R2 25 g/L	R3 50 g/L	R4 Kontrol
1	1432	1440	1420	1410	68	258	51	61
3	1230	1150	1460	1340	-	-	-	-
5	1220	1248	1160	1410	50	54	64	61
7	1644	1686	960	1348	-	-	-	-
9	1430	1420	1026	1420	155	262	271	159
11	1558	1660	800	1352	-	-	-	-
13	1540	1450	1320	1584	22	88	259	84
15	1200	1169	800	1593	-	-	-	-
17	1160	1340	1392	1518	120	244	154	50
19	1410	1280	1246	1580	-	-	-	-

Tablo 5.52 incelendiği zaman reaktörlerdeki çıkış K<sup>+</sup> konsantrasyonlarının tuz konsantrasyonuna bağlı olmadığı ve tüm reaktörlerde çıkış K<sup>+</sup> konsantrasyonu değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür. Ancak çıkış Ca<sup>++</sup> konsantrasyonunun tuz konsantrasyonu arttıkça arttığı görülmüştür.

Reaktör çıkışındaki iletkenlik değerleri ise Tablo 5.53'de verilmiştir. Çıkış iletkenlik değerleri zamana ve tuz konsantrasyonuna bağlı olarak artış göstermiştir. Bu durum, çıkış suyunda artan iyonlardan meydana gelmiştir.



**Tablo 5.52.** 10, 25, 50 g/L Tuz (NaCl) Konsantrasyonlarındaki Çıkış Sodyum (Na<sup>+</sup>), Potasyum (K<sup>+</sup>) ve Kalsiyum (Ca<sup>++</sup>) Konsantrasyonları

Zaman, Gün	Çıkış Sodyum Konsantrasyonu, mg/L				Çıkış Potasyum Konsantrasyonu, mg/L				Çıkış Kalsiyum Konsantrasyonu, mg/L			
	R1 10 g/L	R2 25 g/L	R3 50 g/L	R4 Kontrol	R1 10 g/L	R2 25 g/L	R3 50 g/L	R4 Kontrol	R1 10 g/L	R2 25 g/L	R3 50 g/L	R4 Kontrol
1	3683,25	3362,35	1086,24	228,94	37,50	33,26	36,65	36,23	23,17	29,82	13,99	8,95
2	4446,10	5476,78	5646,77	204,06	41,74	43,43	41,74	38,77	46,33	52,75	48,17	24,31
3	4230,51	5518,24	9410,54	193,28	46,40	40,89	42,16	41,74	50,92	57,34	64,22	13,07
4	5308,46	6098,67	9378,11	205,72	40,04	42,16	45,55	37,08	38,99	64,22	98,62	25,23
5	6303,48	10659,20	9626,87	195,77	43,01	50,21	43,86	32,42	48,17	107,80	87,16	27,06
6	6419,57	10700,66	10870,65	217,33	42,16	44,28	42,16	38,77	61,93	116,97	96,33	25,23
7	6320,07	11239,64	12865,24	258,92	39,62	41,74	39,62	43,01	59,63	114,68	114,68	23,17
8	6170,81	9871,48	15431,18	218,99	37,50	31,57	43,43	48,09	41,28	94,04	107,80	6,42
9	6303,48	10700,66	17891,02	213,18	43,01	41,74	43,43	43,01	46,33	103,21	120,19	13,07
10	6255,39	10451,91	19577,11	213,18	39,62	40,04	40,47	46,40	48,17	105,51	158,26	9,17
11	6237,15	11156,72	9709,78	239,72	40,04	40,04	33,69	40,47	50,46	103,21	181,19	10,09
12	6054,73	11488,39	19424,41	205,73	54,45	39,20	41,74	39,62	43,58	110,09	192,31	26,61
13	4610,54	10546,02	18088,94	218,53	43,01	43,01	40,47	41,74	42,31	114,68	192,66	27,06
14	3703,26	9872,46	18075,59	223,57	46,40	38,77	43,86	42,16	44,23	120,19	197,12	33,65
15	5256,28	10659,20	17659,41	196,88	39,62	41,31	39,20	40,89	43,58	112,39	194,95	22,94
16	4838,72	10457,22	18075,52	204,61	41,74	40,89	43,43	43,43	41,28	105,51	197,25	27,06
17	4102,61	9654,73	18124,00	215,47	42,16	40,47	42,16	41,74	46,33	96,33	192,66	24,31
18	4446,10	9871,48	17882,35	220,57	39,19	39,20	45,55	39,62	44,23	94,04	188,07	25,23
19	3144,69	8430,16	19577,11	215,63	38,35	40,04	43,01	38,35	45,67	103,21	190,37	27,06
20	3179,75	7548,75	18088,94	217,33	41,74	40,04	42,16	38,77	42,31	105,51	192,31	28,85

**Tablo 5.53.** 10, 25, 50 g/L Tuz (NaCl) Konsantrasyonlarındaki Çıkış İletkenlik Değerleri

Zaman, Gün	İletkenlik, mS/cm			
	R1 10 g/L	R2 25 g/L	R3 50 g/L	R4 Kontrol
1	7,23	13,20	15,46	3,41
2	10,37	20,00	24,35	3,34
3	10,51	22,05	29,43	3,08
4	13,04	26,30	37,50	3,26
5	16,55	40,75	37,70	2,29
6	17,52	45,00	40,90	3,33
7	18,12	49,25	60,95	3,36
8	18,33	47,75	61,90	3,21
9	18,22	49,52	67,16	3,33
10	18,30	50,30	79,25	3,32
11	18,98	49,80	77,40	3,30
12	18,20	52,10	86,70	3,58
13	18,15	50,22	86,40	3,42
14	18,33	47,90	84,30	3,47
15	17,65	45,16	85,63	3,56
16	17,63	47,63	84,47	3,41
17	17,49	50,41	86,31	3,37
18	16,62	49,32	85,49	3,45
19	14,84	36,45	81,16	3,45
20	13,55	33,35	80,25	3,47

#### 5.4. Ağır Metal Karışımı + Tuzlulukla İlgili Çalışmalar

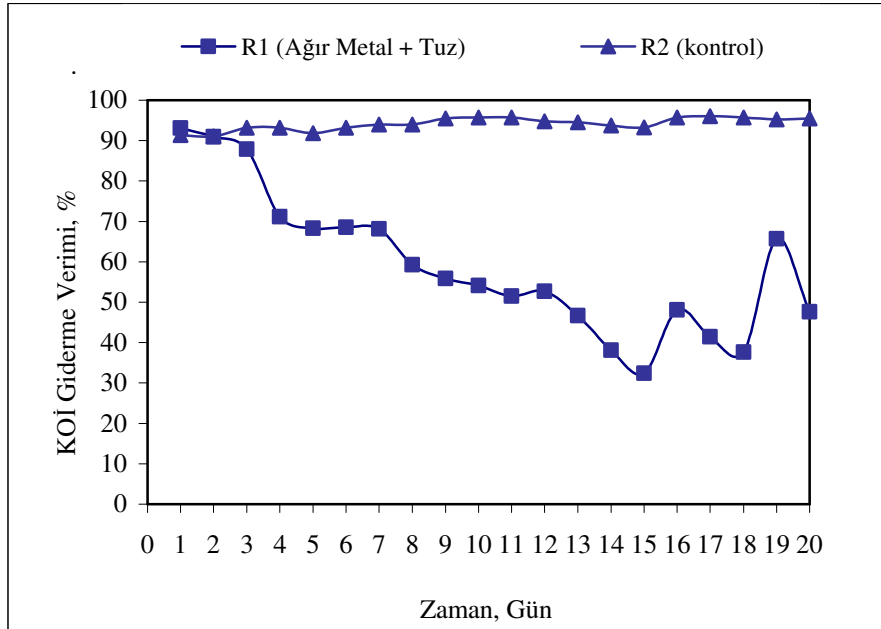
Endüstriyel atıksuların bir kısmı yüksek miktarda ağır metal ve tuz içermektedirler. Ağır metal ve tuzun anaerobik sistemde eş zamanlı etkisini incelemek amacıyla bir reaktör ağır metal (bakır, krom, çinko) ve tuz içeren sentetik atıksuyla beslenmiştir. Ağır metallerin ve tuzun konsantrasyonu, daha önceki aşamalarda en iyi KOİ giderme veriminin sağlandığı konsantrasyonlara göre seçilmiştir. Buna göre sistem 250 mg/L bakır, 100 mg/L krom, 250 mg/L çinko ve 10 g/L NaCl içeren sentetik atıksu ile beslenmiştir.

Ağır metal karışımı ile beslenen reaktörün ve kontrolün giriş pH'ı sırasıyla 7,61 ve 7,82'dir. Çıkış pH değerleri her iki reaktör için 7,50 civarında olmuştur.

Ağır metal ve tuz karışımı ile beslenen reaktörde KOİ giderme verimleri incelendiği zaman KOİ giderme verimi önemli derecede düşmüştür ve %32,38 ila %93,10 arasında olmuştur (Tablo 5.54 ve Şekil 5.36). Bakır, çinko ve tuzun seçilen konsantrasyondaki önceki aşamalarda yapılan çalışmalarda gözlenen KOİ giderme verimleri %90'ın üzerinde olurken, kromun seçilen konsantrasyondaki KOİ giderme verimi %50'ler civarında olmuştur. Bu nedenle buradaki KOİ verimindeki düşüşün sebebi büyük ölçüde kroma bağlanabilir. Kontrol reaktöründe verim yine %90'ın üzerinde olmuştur. Çıkış KOİ konsantrasyonu R1 için 145-1420 mg/L ve R2 için 80-170 mg/L arasında olmuştur.

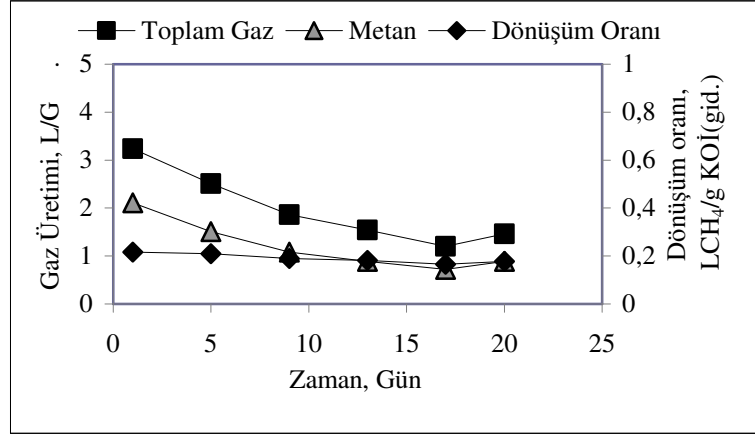
**Tablo 5.54.** 250 mg/L Cu<sup>+2</sup>, 250 mg/L Zn<sup>+2</sup>, 100 mg/L Cr<sup>+6</sup> ve 10 g/L NaCl Konsantrasyonlarındaki Çıkış KOİ Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri

Zaman, Gün	Çıkış KOİ, mg/L		KOİ Giderme Verimi, %	
	R1 Ağır metal + tuz	R2 Kontrol	R1 Ağır metal + tuz	R2 Kontrol
1	145	165	93,10	91,32
2	190	170	90,95	91,05
3	255	130	87,86	93,16
4	605	130	71,19	93,16
5	665	155	68,33	91,84
6	660	130	68,57	93,16
7	650	120	68,14	94,00
8	830	120	59,31	94,00
9	900	90	55,88	95,50
10	935	85	54,17	95,75
11	990	85	51,47	95,75
12	965	105	52,70	94,75
13	1120	110	46,67	94,50
14	1300	125	38,10	93,75
15	1420	135	32,38	93,25
16	1090	85	48,10	95,75
17	1230	80	41,43	96,00
18	1310	85	37,62	95,75
19	720	95	65,71	95,25
20	1100	90	47,62	95,50

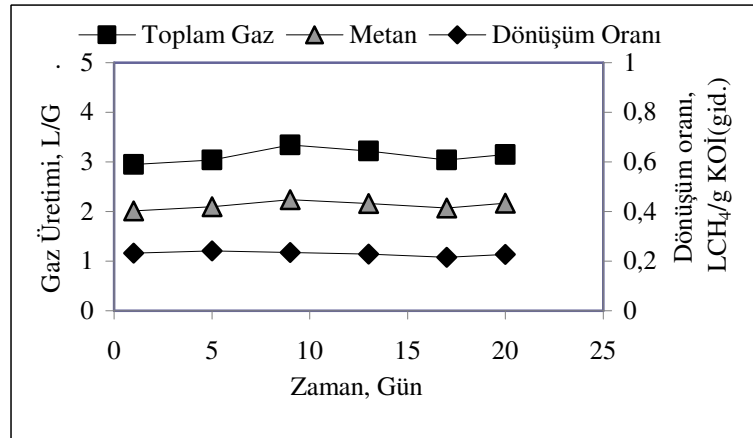


**Şekil 5.36.** 250 mg/L Cu<sup>+2</sup>, 250 mg/L Zn<sup>+2</sup>, 100 mg/L Cr<sup>+6</sup> ve 10 g/L NaCl Konsantrasyonlarında KOİ Giderme Verimleri

Reaktörlerde oluşan toplam gaz ve metan miktarları ile KOİ'nin metana dönüşüm oranları Şekil 5.37'de verildiği gibidir. Gazdaki metan yüzdesi %58-70 arasında olmuştur.



(a)



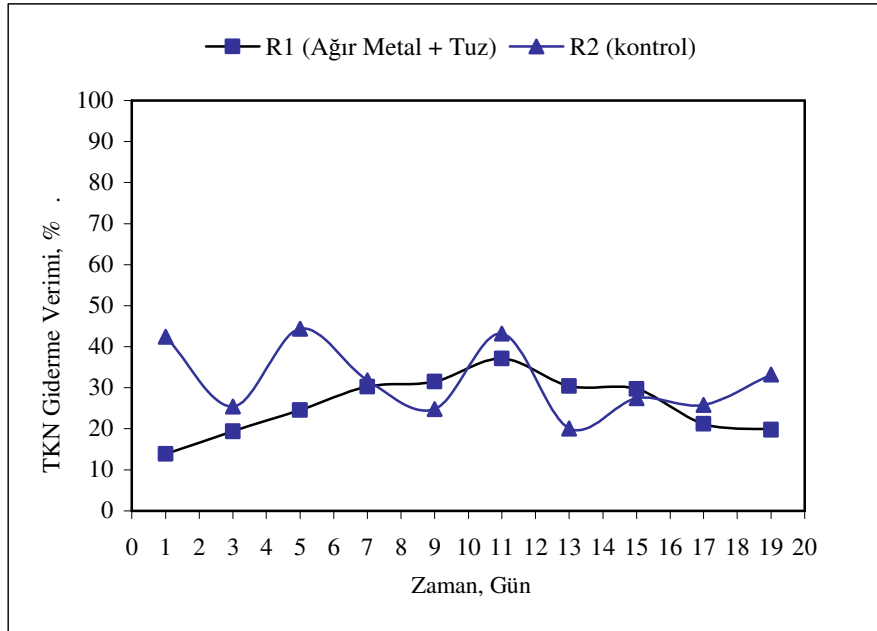
(b)

**Şekil 5.37.** 250 mg/L Cu<sup>+2</sup>, 250 mg/L Zn<sup>+2</sup>, 100 mg/L Cr<sup>+6</sup> ve 10 g/L NaCl Konsantrasyonlarında Toplam Gaz Üretimi, Metan Üretimi ve Dönüşüm Oranları a:R1, b:R2

TKN giderme verimleri R1 için %13,89-37,07; R2 için ise %20,05-44,39 arasında olmuştur (Tablo 5.55 ve Şekil 5.38). TKN giderme veriminin her bir ağır metali ve tuzu tek başına içeren atıksuyla beslenen reaktördekinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Çıkış TKN konsantrasyonları 72,24-96,44 mg/L ve 63,84-93,12 mg/L olmuştur.

**Tablo 5.55.** 250 mg/L Cu<sup>+2</sup>, 250 mg/L Zn<sup>+2</sup>, 100 mg/L Cr<sup>+6</sup> ve 10 g/L NaCl Konsantrasyonlarındaki Çıkış TKN Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri

Zaman, Gün	Çıkış TKN, mg/L		TKN Giderme Verimi, %	
	R1 Ağır metal + tuz	R2 Kontrol	R1 Ağır metal + tuz	R2 Kontrol
1	96,44	66,08	13,89	42,44
3	90,28	85,68	19,39	25,37
5	84,56	63,84	24,50	44,39
7	80,12	78,64	30,21	31,83
9	78,66	86,80	31,48	24,76
11	72,24	65,52	37,07	43,20
13	74,86	93,12	30,38	20,05
15	75,60	84,56	29,69	27,40
17	84,76	86,48	21,17	25,76
19	86,24	77,84	19,79	33,17

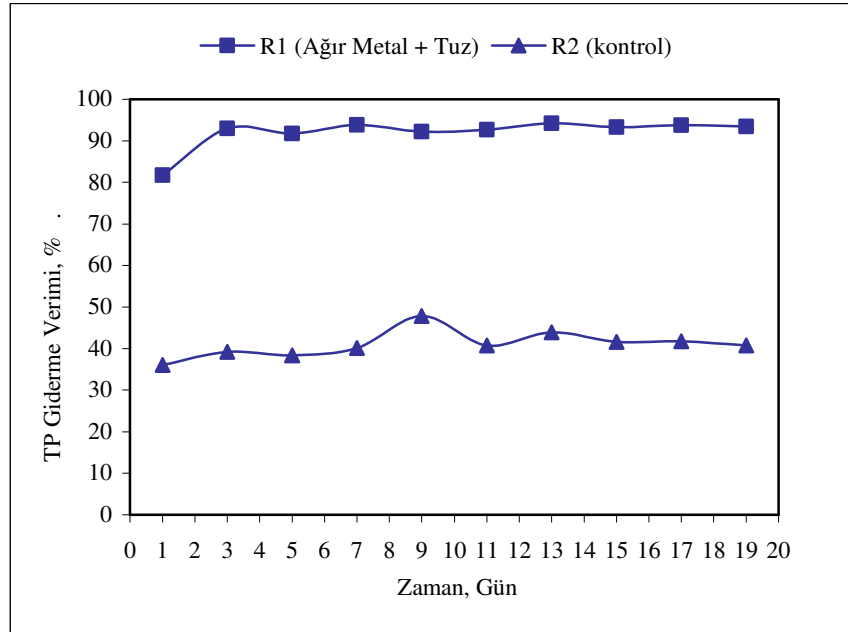


**Şekil 5.38.** 250 mg/L Cu<sup>+2</sup>, 250 mg/L Zn<sup>+2</sup>, 100 mg/L Cr<sup>+6</sup> ve 10 g/L NaCl Konsantrasyonlarında TKN Giderme Verimleri

TP giderme verimleri incelendiği zaman oldukça yüksek verim elde edildiği görülmüştür (Tablo 5.56 ve Şekil 5.39). R1 reaktöründe fosfor giderme verimi %81,75-94,18 arasında değişmiştir. Ağır metallerin fosfatla çökmesi sonucu çıkış suyundaki fosfor konsantrasyonu azalmaktadır. R2 reaktöründe ise verim %36,05-47,84 arasında olmuştur. Çıkış fosfor konsantrasyonları 1,37-4,35 mg/L ve 13,05-15,86 mg/L olmuştur.

**Tablo 5.56.** 250 mg/L Cu<sup>+2</sup>, 250 mg/L Zn<sup>+2</sup>, 100 mg/L Cr<sup>+6</sup> ve 10 g/L NaCl Konsantrasyonlarındaki Çıkış TP Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri

Zaman, Gün	Çıkış TP, mg/L		TP Giderme Verimi, %	
	R1 Ağır metal + tuz	R2 Kontrol	R1 Ağır metal + tuz	R2 Kontrol
1	4,35	15,86	81,75	36,05
3	1,68	15,07	92,95	39,23
5	1,97	15,28	91,73	38,39
7	1,40	14,99	93,79	40,09
9	1,76	13,05	92,19	47,84
11	1,65	14,83	92,68	40,73
13	1,37	13,46	94,18	43,92
15	1,58	14,01	93,29	41,63
17	1,47	13,98	93,75	41,75
19	1,54	14,23	93,46	40,71

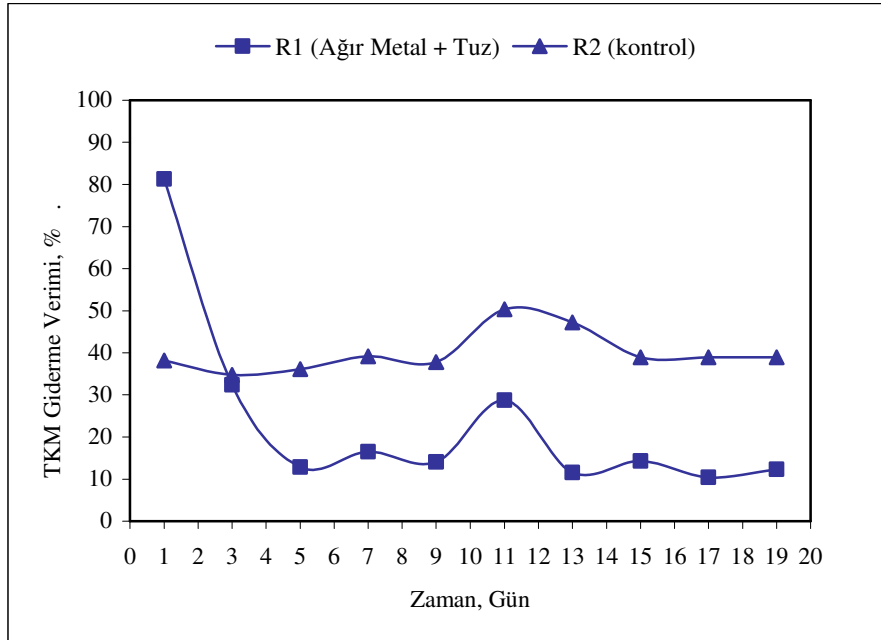


**Şekil 5.39.** 250 mg/L Cu<sup>+2</sup>, 250 mg/L Zn<sup>+2</sup>, 100 mg/L Cr<sup>+6</sup> ve 10 g/L NaCl Konsantrasyonlarında TP Giderme Verimleri

Reaktörlerin giriş TKM konsantrasyonları 13455 mg/L ve 2870 mg/L'dir. TKM giderme verimleri Tablo 5.57 ve Şekil 5.40'da verilmiştir. R1 reaktörünün TKM giderme verimi zamanla büyük oranda azalmış ve %10,46'ya kadar düşmüştür. Kontrol reaktörü olan R2'de ise %34,72-50,35 arasında olmuştur. Çıkış TKM konsantrasyonları 2500-12500 mg/L ve 1420-1880 mg/L arasındadır.

**Tablo 5.57.** 250 mg/L Cu<sup>2+</sup>, 250 mg/L Zn<sup>2+</sup>, 100 mg/L Cr<sup>+6</sup> ve 10 g/L NaCl Konsantrasyonlarındaki Çıkış TKM Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri

Zaman, Gün	Çıkış TKM, mg/L		TKM Giderme Verimi, %	
	R1 Ağır metal + tuz	R2 Kontrol	R1 Ağır metal + tuz	R2 Kontrol
1	2500	1780	81,29	38,19
3	9040	1880	32,34	34,72
5	11640	1840	12,87	36,11
7	11400	1740	16,54	39,16
9	11740	1780	14,06	37,76
11	9740	1420	28,70	50,35
13	12340	1520	11,60	47,22
15	11960	1760	14,33	38,89
17	12500	1760	10,46	38,89
19	12240	1760	12,32	38,89



**Şekil 5.40.** 250 mg/L Cu<sup>2+</sup>, 250 mg/L Zn<sup>2+</sup>, 100 mg/L Cr<sup>+6</sup> ve 10 g/L NaCl Konsantrasyonlarında TKM Giderme Verimleri

Reaktörlerin UKM ve AKM çıkış konsantrasyonları Tablo 5.58 ve Tablo 5.59'da verilmiştir. Çıkış UKM konsantrasyonları 160-1080 mg/L ve 100-280 mg/L arasındadır. R1 reaktöründe yüksek UKM değerlerinin gözlenmesi çıkışta çamur kaçıışı olduğunu göstermektedir. Çıkış AKM konsantrasyonları da 140-280 mg/L ve 100-120 mg/L arasındadır.

**Tablo 5.58.** 250 mg/L Cu<sup>+2</sup>, 250 mg/L Zn<sup>+2</sup>, 100 mg/L Cr<sup>+6</sup> ve 10 g/L NaCl Konsantrasyonlarındaki Çıkış UKM Konsantrasyonları

Zaman, Gün	Çıkış UKM, mg/L	
	R1 Ağır metal + tuz	R2 Kontrol
1	160	180
3	160	140
5	440	220
7	380	220
9	660	220
11	500	120
13	800	100
15	800	280
17	1080	160
19	880	160

**Tablo 5.59.** 250 mg/L Cu<sup>+2</sup>, 250 mg/L Zn<sup>+2</sup>, 100 mg/L Cr<sup>+6</sup> ve 10 g/L NaCl Konsantrasyonlarındaki Çıkış AKM Konsantrasyonları

Zaman, Gün	Çıkış AKM, mg/L	
	R1 Ağır metal + tuz	R2 Kontrol
1	140	100
3	220	40
5	200	120
7	280	80
9	240	120
11	260	100
13	200	80
15	140	100
17	180	60
19	200	100

Ağır metal ve tuz karışımını içeren reaktörün alkalinite konsantrasyonu gittikçe azalmış ve 556 mg/L CaCO<sub>3</sub> değerine düşmüştür (Tablo 5.60). Alkalinitedeki düşüş ağır metallerin hidroksit ve karbonatlarla çökmesine bağlanabilir. Kontrol reaktörün alkalinitesi bu aşamada da anaerobik arıtım için istenen aralıktadır (1430-1700 mg/L CaCO<sub>3</sub>). TUA/alkalinite oranları R1 için 0,48-4,45 ve R2 için 0,03-0,08 arasında değişmiştir.



**Tablo 5.60.** 250 mg/L Cu<sup>+2</sup>, 250 mg/L Zn<sup>+2</sup>, 100 mg/L Cr<sup>+6</sup> ve 10 g/L NaCl Konsantrasyonlarındaki Çıkış Alkalinite ve TUA Konsantrasyonları

Zaman, Gün	Çıkış Alkalinite, mg/L CaCO <sub>3</sub>		TUA, mg/L CH <sub>3</sub> COOH	
	R1 Ağır metal + tuz	R2 Kontrol	R1 Ağır metal + tuz	R2 Kontrol
1	1040	1680	494	86
3	936	1560	-	-
5	790	1700	965	54
7	664	1600	-	-
9	652	1610	1478	80
11	620	1580	-	-
13	660	1450	2645	50
15	634	1500	-	-
17	640	1430	2847	120
19	556	1520	-	-

Reaktörlerin çıkış sülfat konsantrasyonları Tablo 5.61’de verilmiştir. Reaktörlerin çıkış sülfat konsantrasyonları R1 ve R2 için sırasıyla 16-39 mg/L ve 30-60 mg/L arasında olmuştur.

**Tablo 5.61.** 250 mg/L Cu<sup>+2</sup>, 250 mg/L Zn<sup>+2</sup>, 100 mg/L Cr<sup>+6</sup> ve 10 g/L NaCl Konsantrasyonlarındaki Çıkış Sülfat Konsantrasyonları

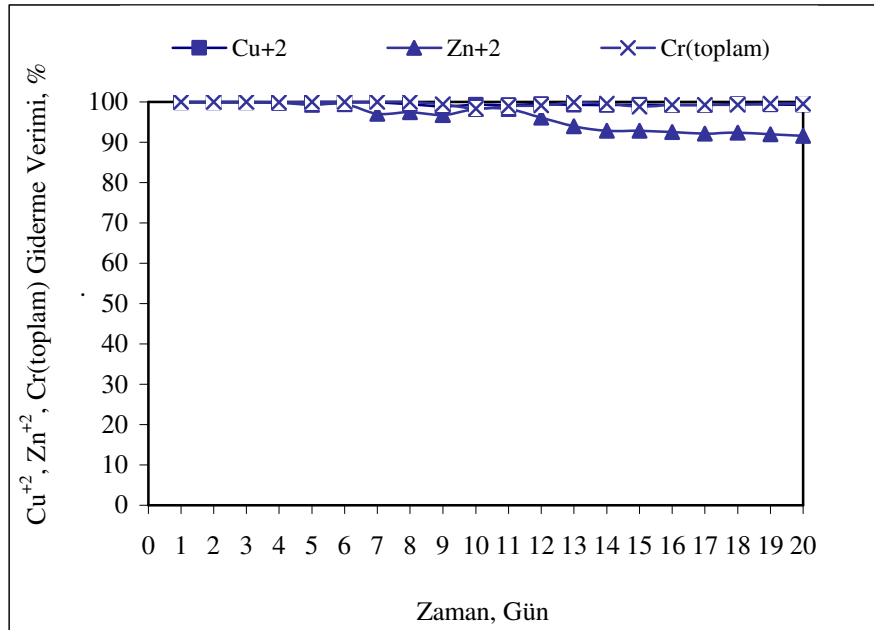
Zaman, Gün	Çıkış Sülfat, mg/L	
	R1 Ağır metal + tuz	R2 Kontrol
1	38	60
5	16	30
9	30	36
13	22	40
17	39	58
20	30	44

Ağır metal ve tuz karışımını içeren reaktörün ağır metal giderme verimleri tüm periyot boyunca bütün metaller için %90’ın üzerinde olmuştur (Tablo 5.62 ve Şekil 5.41). Bakır giderme verimi %98,88-99,95; çinko giderme verimi %91,54-99,94 ve krom giderme verimi ise %98,36-99,98 arasında olmuştur.

Reaktörlerin çıkış sodyum (Na<sup>+</sup>), potasyum (K<sup>+</sup>) ve kalsiyum (Ca<sup>++</sup>) konsantrasyonları Tablo 5.63’de, iletkenlik değerleri ise Tablo 5.64’de verilmiştir.

**Tablo 5.62.** 250 mg/L Cu<sup>+2</sup>, 250 mg/L Zn<sup>+2</sup>, 100 mg/L Cr<sup>+6</sup> ve 10 g/L NaCl Konsantrasyonlarındaki Çıkış Ağır Metal Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri

Zaman, Gün	Çıkış Ağır Metal Konsantrasyonu, mg/L			Ağır Metal Giderme Verimi, %				
	R1		R2	R1			R2	
	Ağır metal + tuz		Kontrol	Ağır metal + tuz			Kontrol	
	Cu <sup>+2</sup>	Zn <sup>+2</sup>	Cr(toplam)		Cu <sup>+2</sup>	Zn <sup>+2</sup>	Cr(toplam)	
1	0,18	0,15	0,02	-	99,93	99,94	99,98	-
2	0,13	0,16	0,02	-	99,95	99,94	99,98	-
3	0,18	0,18	0,03	-	99,93	99,93	99,97	-
4	0,21	0,64	0,05	-	99,92	99,74	99,95	-
5	0,26	1,86	0,02	-	99,90	99,26	99,98	-
6	0,18	1,32	0,02	-	99,93	99,47	99,98	-
7	0,15	7,29	0,02	-	99,94	97,08	99,98	-
8	1,34	6,30	0,02	-	99,46	97,48	99,98	-
9	2,80	8,17	0,52	-	98,88	96,73	99,48	-
10	1,75	4,31	1,64	-	99,30	98,28	98,36	-
11	1,96	4,33	1,00	-	99,22	98,27	99,00	-
12	1,49	9,67	0,84	-	99,40	96,13	99,16	-
13	1,76	15,01	0,05	-	99,30	94,00	99,95	-
14	2,02	17,95	0,36	-	99,19	92,82	99,64	-
15	1,87	17,95	1,16	-	99,25	92,82	98,84	-
16	1,90	18,77	0,70	-	99,24	92,49	99,30	-
17	1,93	19,77	0,70	-	99,23	92,09	99,30	-
18	1,49	19,14	0,70	-	99,40	92,34	99,30	-
19	1,56	20,04	0,36	-	99,38	91,98	99,64	-
20	1,85	21,16	0,50	-	99,26	91,54	99,50	-



**Şekil 5.41.** 250 mg/L Cu<sup>+2</sup>, 250 mg/L Zn<sup>+2</sup>, 100 mg/L Cr<sup>+6</sup> ve 10 g/L NaCl Konsantrasyonlarında Ağır Metal Giderme Verimleri

**Tablo 5.63.** 250 mg/L Cu<sup>+2</sup>, 250 mg/L Zn<sup>+2</sup>, 100 mg/L Cr<sup>+6</sup> ve 10 g/L NaCl Konsantrasyonlarındaki Çıkış Sodyum (Na<sup>+</sup>), Potasyum (K<sup>+</sup>) ve Kalsiyum (Ca<sup>++</sup>) Konsantrasyonları

Zaman, Gün	Çıkış Sodyum Konsantrasyonu, mg/L		Çıkış Potasyum Konsantrasyonu, mg/L		Çıkış Kalsiyum Konsantrasyonu, mg/L	
	R1 Ağır metal + tuz	R2 Kontrol	R1 Ağır metal + tuz	R2 Kontrol	R1 Ağır metal + tuz	R2 Kontrol
1	3267,14	204,70	73,57	24,66	31,94	36,77
2	3615,84	229,05	65,82	27,01	49,68	36,77
3	4094,56	184,97	73,83	25,13	48,07	33,55
4	4094,56	193,12	108,01	23,66	56,13	14,19
5	4041,37	208,72	75,62	20,64	52,90	19,03
6	3852,25	219,13	72,76	23,32	57,74	36,77
7	3905,44	181,77	80,04	24,66	54,52	10,97
8	4005,91	219,60	82,38	24,66	57,74	36,77
9	3905,44	210,02	96,53	28,02	54,52	33,55
10	3680,85	197,61	96,80	21,31	52,90	41,61
11	4041,37	222,79	116,02	29,03	54,52	38,39
12	3633,57	207,07	111,75	22,99	65,81	40,00
13	4053,19	182,36	111,22	26,34	62,58	38,39
14	4277,78	222,55	118,16	28,69	60,97	44,84
15	3615,84	203,29	112,82	30,37	67,42	44,84
16	3680,85	213,22	111,32	32,05	60,97	17,42
17	3816,79	180,00	108,28	32,05	54,52	49,68
18	3964,54	204,70	102,14	32,72	56,13	51,29
19	3680,85	203,29	101,26	32,05	52,90	44,84
20	3816,79	208,61	100,13	33,39	54,52	49,68

**Tablo 5.64.** 250 mg/L Cu<sup>+2</sup>, 250 mg/L Zn<sup>+2</sup>, 100 mg/L Cr<sup>+6</sup> ve 10 g/L NaCl Konsantrasyonlarındaki İletkenlik Değerleri

Zaman, Gün	İletkenlik, mS/cm	
	R1 Ağır metal + tuz	R2 Kontrol
1	13,46	3,34
2	15,67	3,58
3	14,83	3,21
4	15,73	3,44
5	17,82	3,13
6	17,43	3,57
7	18,30	3,61
8	18,64	3,01
9	18,53	3,33
10	18,44	3,58
11	18,90	3,45
12	16,30	3,41
13	18,56	3,56
14	18,24	3,13
15	18,57	3,25
16	18,60	3,31
17	18,30	3,32
18	18,90	3,27
19	20,02	3,00
20	20,45	3,17

### 5.5. Ağır Metal + Tuzlulukla İlgili Çalışmalar

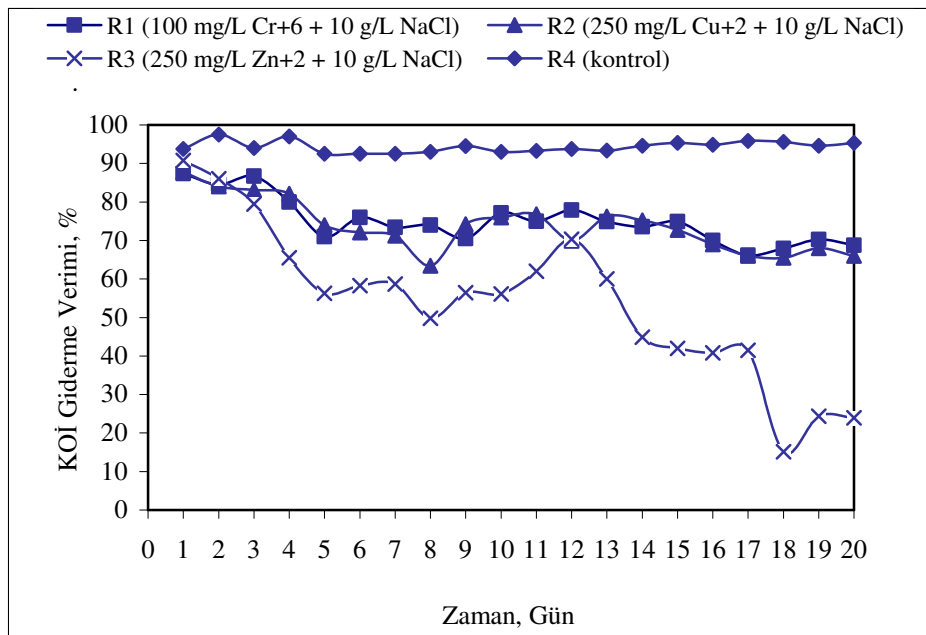
Ağır metal karışımı ve tuzu birlikte içeren atıksu ile ilgili çalışmalardan sonra, her bir ağır metalin tuzla birlikte oluşturacağı etkilerin incelenmesi aşamasına geçilmiştir. Bu aşamada reaktörler 100 mg/L Cr<sup>+6</sup> + 10 g/L NaCl (R1), 250 mg/L Cu<sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl (R2) ve 250 mg/L Zn<sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl (R3) içeren sentetik atıksuyla beslenmiştir.

Reaktörlerin giriş pH değerleri 7,33; 6,69; 7,25 ve 7,82'dir. Çıkış pH değerleri tüm reaktörlerde 7,50-8,00 arasında olmuştur.

Reaktörlerin KOİ giderme verimleri incelendiği zaman R1 reaktörü için %70,00-87,38; R2 reaktörü için %66,00-87,75 ve R3 reaktörü için %90,75-23,90 arasında değişmiştir (Tablo 5.65 ve Şekil 5.42). R1 reaktörünün KOİ giderme verimi tek başına krom içeren reaktörün verimine yakın olurken, R2 ve R3 reaktörünün KOİ giderme verimi tek başına bakır ve tek başına çinko içeren reaktörün veriminden daha düşük olmuştur. Bakırın bakır klorür kimyasalından, çinkonun çinko klorür kimyasalından hazırlanması ve tuz olarak sodyum klorürün kullanılması sonucu sisteme büyük miktarda klorür girmesi bu azalmanın nedeni olarak gösterilebilir. Çıkış KOİ konsantrasyonları R1 için 265-660 mg/L; R2 için 250-695 mg/L; R3 için 185-1740 mg/L ve R4 için 50-150 mg/L arasında olmuştur.

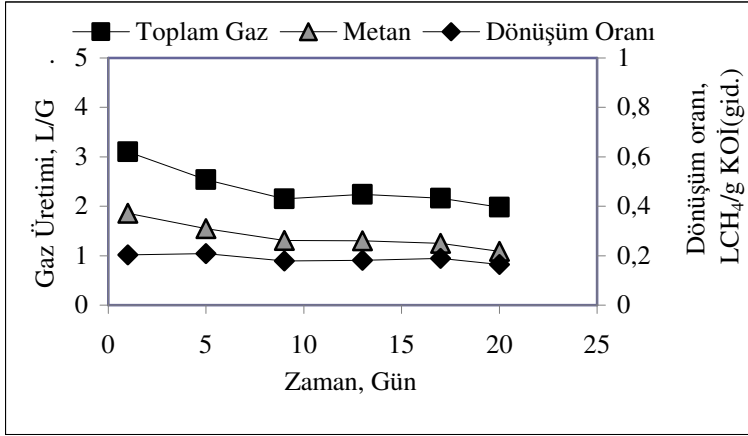
**Tablo 5.65.** (100 mg/L Cr<sup>+6</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Cu<sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Zn<sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl) Konsantrasyonlarındaki Çıkış KOİ Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri

Zaman, Gün	Çıkış KOİ, mg/L				KOİ Giderme Verimi, %			
	R1	R2	R3	R4 Kontrol	R1	R2	R3	R4 Kontrol
1	265	250	185	125	87,38	87,75	90,75	93,78
2	325	325	280	50	84,52	84,07	86,00	97,51
3	280	345	410	120	86,67	83,09	79,50	94,03
4	420	365	690	60	80,00	82,11	65,50	97,01
5	610	530	875	150	70,95	74,02	56,25	92,54
6	505	570	835	150	75,95	72,06	58,25	92,54
7	495	725	1015	140	73,42	71,21	58,66	92,50
8	560	510	880	110	73,95	63,38	49,75	93,00
9	435	475	886,67	140	70,53	74,24	56,44	94,50
10	475	460	766,67	135	77,11	76,01	56,11	93,00
11	420	595	600	125	75,00	76,77	62,05	93,25
12	490	475	820	135	77,89	69,95	70,30	93,75
13	515	495	1130	110	74,87	76,25	60,00	93,35
14	490	545	1190	95	73,59	75,25	44,88	94,58
15	585	620	1213	105	74,87	72,75	41,95	95,32
16	660	680	1200	85	70,00	69,00	40,83	94,83
17	625	690	1740	90	66,15	66,00	41,46	95,81
18	580	640	1550	110	67,95	65,50	15,12	95,57
19	610	680	1560	95	70,26	68,00	24,39	94,58
20	620	695	1540	90	68,72	66,00	23,90	95,32

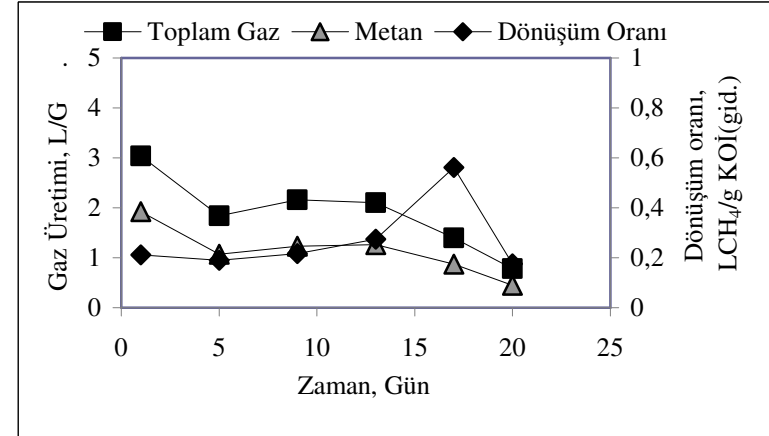


**Şekil 5.42.** (100 mg/L Cr<sup>+6</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Cu<sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Zn<sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl) Konsantrasyonlarında KOİ Giderme Verimleri

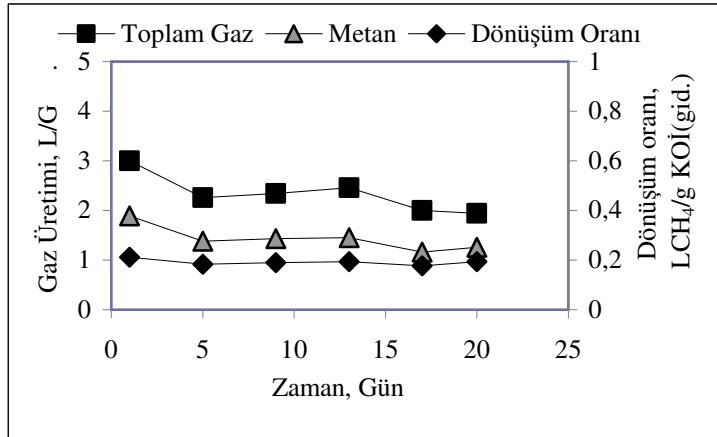
Reaktörlerde oluşan toplam gaz ve metan miktarları ile KOİ'nin metana dönüşüm oranı Şekil 5.43'de verildiği gibidir. Reaktörlerde oluşan toplam gazdaki metan yüzdesi %58-69'dur.



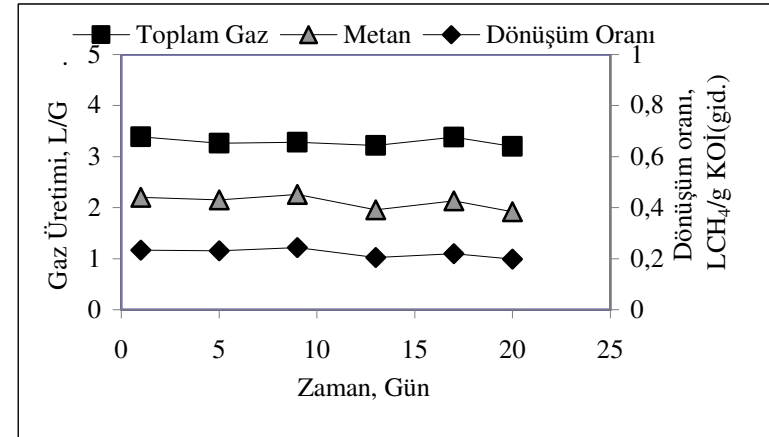
(a)



(c)



(b)



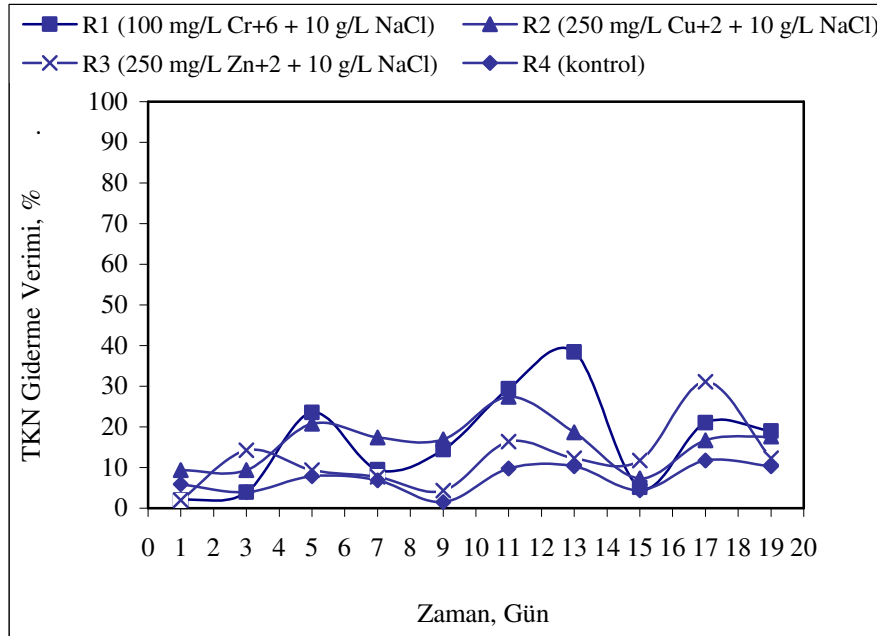
(d)

**Şekil 5.43.** (100 mg/L Cr<sup>+6</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Cu<sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Zn<sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl) Konsantrasyonlarında Toplam Gaz Üretimi, Metan Üretimi ve Dönüşüm Oranları a:R1, b:R2, c: R3, d:R4

Reaktörlerin TKN verimleri incelendiği zaman giderme veriminin R1 reaktörü için %1,96-38,46; R2 için %7,35-27,36; R3 için %1,97-31,12 arasında değişirken, kontrol reaktör olan R4 için verim %1,46- 11,76 arasında değişmiştir (Tablo 5.66 ve Şekil 5.44). R1, R2 ve R3 reaktörü için verimler sırasıyla tek başına krom, bakır ve çinko içeren reaktörlerin giderme verimi aralığına yakın olmuştur. Çıkış TKN konsantrasyonları ise 67,20-112,00 mg/L; 81,76-105,84 mg/L; 75,60-111,44 mg/L ve 102,48-113,12 mg/L arasındadır.

**Tablo 5.66.** (100 mg/L Cr<sup>+6</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Cu<sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Zn<sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl) Konsantrasyonlarındaki Çıkış TKN Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri

Zaman, Gün	Çıkış TKN, mg/L				TKN Giderme Verimi, %			
	R1	R2	R3	R4 Kontrol	R1	R2	R3	R4 Kontrol
1	112,00	102,48	111,44	107,52	1,96	9,41	1,97	5,88
3	109,76	102,48	97,44	116,48	3,92	9,41	14,29	3,92
5	87,36	89,60	103,04	105,28	23,53	20,79	9,36	7,84
7	101,92	92,96	107,52	106,96	9,45	17,41	7,69	6,83
9	96,32	93,52	111,44	113,12	14,43	16,92	4,33	1,46
11	79,52	81,76	97,44	103,60	29,35	27,36	16,35	9,76
13	67,20	92,96	96,32	102,48	38,46	18,63	12,24	10,29
15	103,60	105,84	96,88	109,20	5,13	7,35	11,73	4,41
17	86,24	95,20	75,60	100,80	21,03	16,67	31,12	11,76
19	88,48	94,08	96,32	102,48	18,97	17,65	12,24	10,29

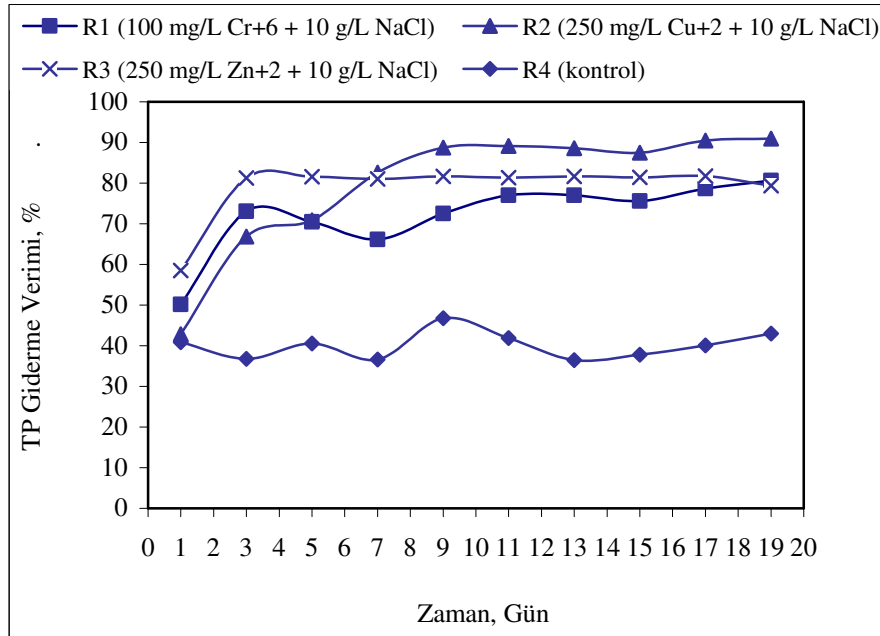


**Şekil 5.44.** (100 mg/L Cr<sup>+6</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Cu<sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Zn<sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl) Konsantrasyonlarında TKN Giderme Verimleri

TP giderme verimleri gün geçtikçe genelde artmıştır ve R1 reaktörü için %50,17'den %80,61'e; R2 reaktörü için %42,86'dan %90,96'ya ve R3 reaktörü için %58,48'den %81,70'e yükselmiştir. R4 reaktöründe ise verim %36,47 ile %46,78 arasında değişmiştir. R1 reaktöründe fosfor giderme verimi sadece krom içeren reaktörün verimine yakın olurken, R2 reaktörünün verimi sadece bakır içeren reaktörün veriminden yüksek olmuş ve R3 reaktörünün verimi ise sadece çinko içeren reaktörün veriminden daha düşük olmuştur. Çıkış TP konsantrasyonları 5,25-11,99 mg/L; 2,45-12,96 mg/L; 4,06-9,79 mg/L ve 13,37-15,92 mg/L arasında olmuştur (Tablo 5.67 ve Şekil 5.45).

**Tablo 5.67.** (100 mg/L Cr<sup>+6</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Cu<sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Zn<sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl) Konsantrasyonlarındaki Çıkış TP Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri

Zaman, Gün	Çıkış TP, mg/L				TP Giderme Verimi, %			
	R1	R2	R3	R4 Kontrol	R1	R2	R3	R4 Kontrol
1	11,99	12,96	9,79	14,20	50,17	42,86	58,48	40,83
3	6,48	7,51	4,41	15,17	73,07	66,89	81,30	36,79
5	7,10	6,61	4,34	14,27	70,49	70,86	81,59	40,54
7	8,06	3,92	4,20	15,92	66,11	82,56	81,03	36,62
9	6,54	2,54	4,06	13,37	72,50	88,70	81,66	46,78
11	5,47	2,45	4,13	14,59	77,00	89,10	81,35	41,92
13	5,25	2,56	4,37	15,14	77,02	88,60	81,65	36,47
15	5,58	2,81	4,43	14,82	75,58	87,49	81,40	37,81
17	4,87	2,14	4,36	14,27	78,69	90,47	81,70	40,12
19	4,43	2,03	4,92	13,59	80,61	90,96	79,35	42,97



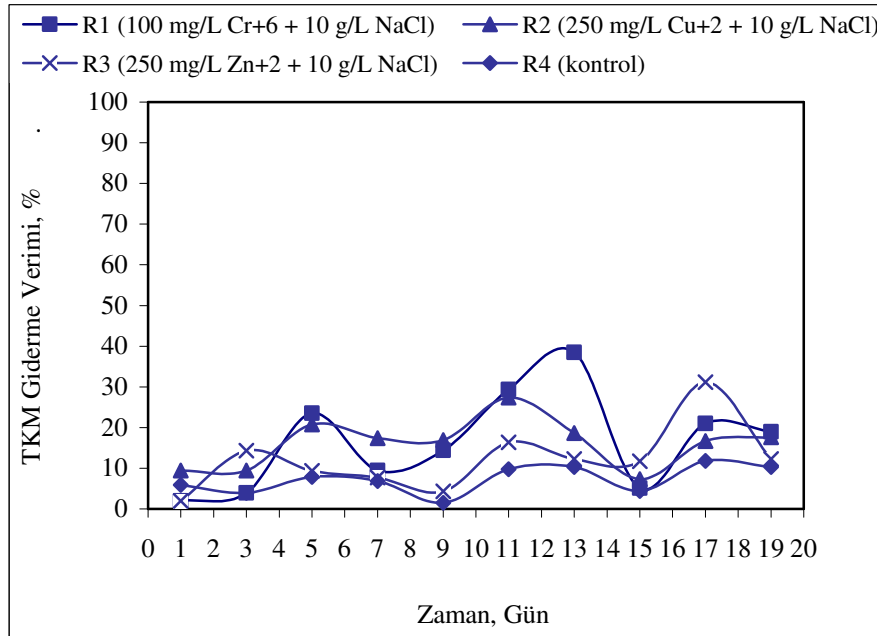
**Şekil 5.45.** (100 mg/L Cr<sup>+6</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Cu<sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Zn<sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl) Konsantrasyonlarında TP Giderme Verimleri



Reaktörlerin giriş TKM konsantrasyonları sırasıyla 13250 mg/L, 13000 mg/L, 13340 mg/L ve 2950 mg/L'dir. TKM giderme verimleri başlangıçta yüksek olurken zamanla önemli derecede azalmıştır (Tablo 5.68 ve Şekil 5.46). Her üç reaktörün çıkış suyunun önemli miktarda TKM içerdiği gözlenmiş ve değerler 4140-12140 mg/L; 4840-12450 mg/L ve 3520-12180 mg/L arasında olmuştur. R4 reaktörünün TKM giderme verimi %33,10-45,75 ve çıkış TKM konsantrasyonu ise 1660-1840 mg/L arasında olmuştur.

**Tablo 5.68.** (100 mg/L Cr<sup>+6</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Cu<sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Zn<sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl) Konsantrasyonlarındaki Çıkış TKM Konsantrasyonları ve Giderme Verimleri

Zaman, Gün	Çıkış TKM,mg/L				TKM Giderme Verimi, %			
	R1	R2	R3	R4 Kontrol	R1	R2	R3	R4 Kontrol
1	4140	4840	3520	1740	67,71	61,34	72,88	43,14
3	8580	9440	8020	1660	33,07	24,60	38,21	45,75
5	11040	10860	11120	1720	13,88	13,26	14,33	43,79
7	11800	12900	11840	1840	12,07	3,44	11,51	36,11
9	11620	13080	11780	1760	13,41	2,10	11,96	38,89
11	12540	13220	12160	1660	6,56	1,05	9,12	42,36
13	12480	12640	13040	1660	8,77	6,23	4,82	41,55
15	11200	12950	12000	1900	18,13	3,93	12,41	33,10
17	12140	12860	12420	1840	11,26	4,60	9,34	35,21
19	11900	12450	12180	1800	13,01	7,64	11,09	36,62



**Şekil 5.46.** (100 mg/L Cr<sup>+6</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Cu<sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Zn<sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl) Konsantrasyonlarında TKM Giderme Verimleri

Reaktörlerin çıkış UKM ve AKM konsantrasyonları sırasıyla Tablo 5.69 ve Tablo 5.70'de verilmiştir. Çıkış UKM konsantrasyonları dört reaktörde sırasıyla 60-900 mg/L; 260-1120 mg/L; 260-1360 mg/L ve 100-280 mg/l arasındadır. Çıkış AKM konsantrasyonları da sırasıyla 40-380 mg/L; 180-440 mg/L; 180-380 mg/L ve 40-260 mg/L arasında olmuştur.

**Tablo 5.69.** (100 mg/L Cr<sup>+6</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Cu<sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Zn<sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl) Konsantrasyonlarındaki Çıkış UKM Konsantrasyonları

Zaman, Gün	Çıkış UKM, mg/L			
	R1	R2	R3	R4 Kontrol
1	60	260	260	200
3	260	340	1320	280
5	480	600	1220	180
7	520	580	1360	120
9	580	820	1220	180
11	720	800	1360	240
13	900	1120	1360	180
15	600	960	1320	140
17	640	820	1340	120
19	620	980	1180	100

**Tablo 5.70.** (100 mg/L Cr<sup>+6</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Cu<sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Zn<sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl) Konsantrasyonlarındaki Çıkış AKM Konsantrasyonları

Zaman, Gün	Çıkış AKM, mg/L			
	R1	R2	R3	R4 Kontrol
1	40	260	180	120
3	240	340	260	260
5	380	400	360	140
7	300	340	380	60
9	260	340	220	80
11	180	440	280	40
13	220	360	380	50
15	160	260	240	100
17	60	200	225	80
19	120	180	200	80

Reaktörlerin çıkış alkalinite konsantrasyonları R1, R2 ve R3, R4 reaktörü için sırasıyla 1344-1510 mg/L CaCO<sub>3</sub>; 860-1378 mg/L CaCO<sub>3</sub>; 758-1460 mg/L CaCO<sub>3</sub> ve 1397-1458 mg/L CaCO<sub>3</sub> arasında olmuştur (Tablo 5.71). R1 için alkalinite konsantrasyonu uygun aralıkta olduğu halde, R2 ve R3'ün alkalinite konsantrasyonu son günlerde istenen alkalinite değerinden biraz düşük olmuştur. Kontrol reaktörün alkalinitesi ise uygun aralıktadır. TUA/alkalinite oranları reaktörler için sırasıyla 0,06-0,16; 0,16-0,52; 0,08-0,72 ve 0,06-0,08 arasında olmuştur.

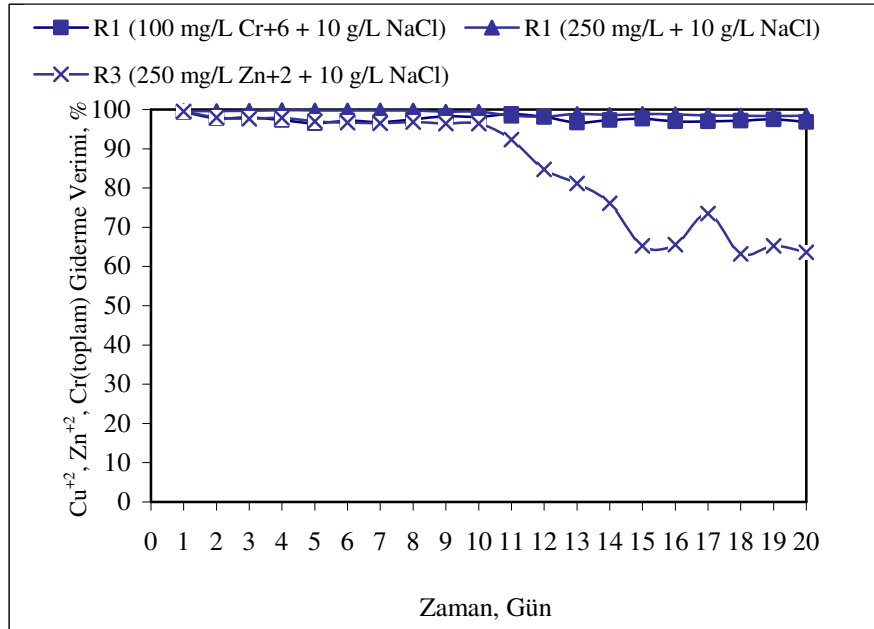
**Tablo 5.71.** (100 mg/L Cr<sup>+6</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Cu<sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Zn<sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl) Konsantrasyonlarındaki Çıkış Alkalinite ve TUA Konsantrasyonları

Zaman, Gün	Çıkış Alkalinite, mg/L CaCO <sub>3</sub>				TUA, mg/L CH <sub>3</sub> COOH			
	R1	R2	R3	R4 Kontrol	R1	R2	R3	R4 Kontrol
1	1420	1378	1460	1440	178	601	124	109
3	1400	1274	1246	1442	-	-	-	-
5	1420	1100	1070	1430	82	568	129	87
7	1442	1109	1065	1397	-	-	-	-
9	1422	1038	878	1458	106	165	383	120
11	1370	944	940	1400	-	-	-	-
13	1390	920	848	1450	120	364	344	84
15	1344	968	900	1428	-	-	-	-
17	1508	946	758	1424	240	346	545	117
19	1510	860	940	1410	-	-	-	-

Reaktörlerin ağır metal giderme verimleri incelendiği zaman (Tablo 5.72 ve Şekil 5.47) R1 reaktörünün krom giderme verimi %96,53-99,54 arasında; R2 reaktörünün bakır giderme verimi %98,24-99,83 arasında ve R3 reaktörünün çinko giderme verimi ise %63,24-99,55 arasında değişmiştir. R1 reaktörünün çıkış krom konsantrasyonu 0,66-3,47 mg/L; R2 reaktörünün çıkış bakır konsantrasyonu 0,42-4,39 mg/L; R3 reaktörünün çıkış çinko konsantrasyonu ise 1,13-91,04 mg/L şeklinde olmuştur. Bakır giderme verimi tek başına bakır uygulandığı zaman elde edilen verime yakın, krom giderme verimi tek başına kromun uygulandığı aşamadan daha yüksek ve çinko için verim başlangıçta tek başına çinkonun uygulandığı aşamaya yakın olurken son günlerde verim bir miktar düşmüştür.

**Tablo 5.72.** (100 mg/L Cr<sup>+6</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Cu<sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Zn<sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl) Konsantrasyonlarındaki Çıkış Ağır Metal Konsantrasyonları ve Ağır Metal Giderme Verimleri

Zaman, Gün	Çıkış Ağır Metal Konsantrasyonu, mg/L				Ağır Metal Giderme Verimi, %			
	R1 Cr <sub>toplam</sub>	R2 Cu <sup>+2</sup>	R3 Zn <sup>+2</sup>	R4 Kontrol	R1 Cr <sub>toplam</sub>	R2 Cu <sup>+2</sup>	R3 Zn <sup>+2</sup>	R4 Kontrol
1	0,66	1,04	1,13	-	99,34	99,58	99,55	-
2	2,22	0,98	5,14	-	97,78	99,61	97,94	-
3	2,06	0,91	5,95	-	97,94	99,64	97,62	-
4	2,69	0,42	5,23	-	97,31	99,83	97,91	-
5	3,47	0,54	7,55	-	96,53	99,78	96,98	-
6	2,84	0,60	8,45	-	97,16	99,76	96,62	-
7	3,16	0,66	8,80	-	96,84	99,74	96,48	-
8	2,53	0,60	7,91	-	97,47	99,76	96,84	-
9	1,75	1,35	8,98	-	98,25	99,46	96,41	-
10	1,91	1,35	9,07	-	98,09	99,46	96,37	-
11	1,13	3,89	19,15	-	98,87	98,44	92,34	-
12	1,91	4,39	38,14	-	98,09	98,24	84,74	-
13	3,31	2,90	47,14	-	96,69	98,84	81,14	-
14	2,69	3,52	59,72	-	97,31	98,59	76,11	-
15	2,38	2,84	86,84	-	97,62	98,86	65,26	-
16	3,00	3,02	85,98	-	97,00	98,79	65,61	-
17	3,00	3,89	66,25	-	97,00	98,44	73,50	-
18	2,84	3,83	91,90	-	97,16	98,47	63,24	-
19	2,53	4,02	86,84	-	97,47	98,39	65,26	-
20	3,16	3,96	91,04	-	96,84	98,42	63,58	-



**Şekil 5.47.** (100 mg/L Cr<sup>+6</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Cu<sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Zn<sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl) Konsantrasyonlarındaki Ağır Metal Giderme Verimleri

Okeke (2008) tuza dayanıklı bir bakteri olan *Exiguobacterium* sp. GS1 ile sudan Cr(VI)'nın biyolojik giderimini incelemek amacıyla yaptığı çalışmada, Cr(VI)'nın biyolojik gideriminin sodyum klorür konsantrasyonu ile ters ilişkili olduğunu gözlemiştir. Başlangıç krom konsantrasyonu 40 µg/ml iken %1 tuz konsantrasyonunda Cr(VI) giderme verimi %83 iken tuz konsantrasyonu arttıkça giderme verimi düşmüş ve %9 tuz konsantrasyonunda %63,1 olmuştur. Tuz ilave edilmeden sadece krom ile yapılan aşamada ise *Exiguobacterium* sp. GS1 ile 3 st'de %50 Cr(VI) giderimi sağlanırken, 8 st'de %91 verim elde edilmiştir. Yaptığımız çalışmada ise tek başına krom ile yapılan aşamada elde edilen krom giderme verimi %72-94 iken kromun tuz ile birlikte kullanıldığı aşamada krom giderme verimi %96,53-99,54 arasında olmuştur. Çalıştığımız sistemde tuza dayanıklı herhangi bir bakteri aşılması dışarıdan yapılmadığı halde, elde edilen krom giderme verimleri oldukça yüksek olmuştur.

Çıkış sodyum (Na<sup>+</sup>), potasyum (K<sup>+</sup>) ve kalsiyum (Ca<sup>++</sup>) konsantrasyonları Tablo 5.73'de ve iletkenlik değerleri de Tablo 5.74'de verilmiştir.

**Tablo 5.73.** (100 mg/L Cr<sup>+6</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Cu<sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Zn<sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl) Konsantrasyonlarındaki Çıkış Sodyum (Na<sup>+</sup>), Potasyum (K<sup>+</sup>) Ve Kalsiyum (Ca<sup>++</sup>) Konsantrasyonları

Zaman, Gün	Çıkış Sodyum Konsantrasyonu, mg/L				Çıkış Potasyum Konsantrasyonu, mg/L				Çıkış Kalsiyum Konsantrasyonu, mg/L			
	R1	R2	R3	R4 Kontrol	R1	R2	R3	R4 Kontrol	R1	R2	R3	R4 Kontrol
1	1357,84	2153,60	1204,97	685,63	44,10	28,86	21,70	21,70	79,40	131,66	105,53	66,33
2	1947,23	2021,45	1931,63	658,41	55,30	27,93	22,01	22,01	92,46	131,66	105,53	66,33
3	2019,58	2199,67	1931,63	656,31	67,75	27,93	24,81	23,57	92,46	131,66	118,59	79,40
4	2080,31	2312,67	2057,27	691,91	67,75	25,75	20,46	24,81	92,46	131,66	118,59	79,40
5	2266,68	2352,54	2212,24	656,31	73,97	25,44	22,01	22,64	92,46	118,59	118,59	66,33
6	2310,66	3033,13	2507,51	689,82	83,62	28,86	27,30	32,28	92,46	105,53	118,59	66,33
7	2474,00	2522,17	2444,68	670,97	94,20	26,06	24,81	29,79	92,46	118,59	118,59	66,33
8	2591,27	2890,73	2404,90	710,76	84,55	23,88	23,57	31,04	79,40	118,59	92,46	66,33
9	2360,92	2710,64	3127,36	658,41	82,68	22,95	24,81	28,24	79,40	118,59	92,46	66,33
10	2482,32	2670,85	3280,23	652,13	85,80	30,41	24,50	25,75	105,53	92,46	105,53	66,33
11	2461,44	2744,14	2517,98	652,13	94,20	31,04	23,88	25,75	92,46	118,59	105,53	53,26
12	2635,25	2859,32	3129,46	641,66	93,57	31,66	28,86	25,44	118,59	105,53	118,59	53,26
13	2478,19	2605,93	2467,72	645,84	87,66	29,17	26,99	24,50	92,46	131,66	105,53	66,33
14	2593,37	2710,16	2788,12	700,29	99,80	26,06	27,93	30,10	92,46	105,53	105,53	66,33
15	2279,25	2670,85	2404,90	677,26	83,93	28,24	22,95	29,79	79,40	105,53	92,46	53,26
16	2536,82	2591,27	3035,22	687,73	83,62	28,86	24,81	25,44	92,46	105,53	79,40	66,33
17	2465,63	2522,17	2511,70	733,58	88,60	27,93	27,30	29,79	79,40	92,46	92,46	53,26
18	2855,13	2312,67	2947,27	700,29	106,64	28,86	31,35	28,24	92,46	92,46	105,53	66,33
19	2440,50	2670,85	2735,77	687,73	87,97	26,06	22,95	27,93	79,40	105,53	92,46	66,33
20	2465,63	2605,93	2511,70	677,26	88,60	28,24	24,81	28,86	79,40	105,53	92,46	53,26

**Tablo 5.74.** (100 mg/L Cr<sup>+6</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Cu<sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl), (250 mg/L Zn<sup>+2</sup> + 10 g/L NaCl) Konsantrasyonlarındaki Çıkış İletkenlik Değerleri

Zaman, Gün	İletkenlik, mS/cm			
	R1	R2	R3	R4 Kontrol
1	8,60	5,40	7,45	3,44
2	14,50	15,15	15,20	3,17
3	15,05	16,75	19,20	3,53
4	15,21	17,85	15,05	3,36
5	15,25	17,05	14,40	3,29
6	18,25	17,35	17,85	3,20
7	18,45	19,85	20,75	3,40
8	21,35	23,30	21,70	3,44
9	21,60	21,90	21,85	3,45
10	20,45	25,60	20,60	3,26
11	21,55	25,15	22,05	3,41
12	22,95	27,15	22,30	3,29
13	20,30	23,90	21,50	3,20
14	19,55	25,45	24,05	3,39
15	19,10	26,15	21,50	3,31
16	19,85	23,75	21,75	3,35
17	21,10	21,25	21,90	3,41
18	22,20	20,40	24,85	3,38
19	21,10	21,85	21,25	3,26
20	21,50	23,50	23,45	3,54

## 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Anaerobik arıtma prosesleri arasında en yaygın olarak kullanılan yüksek hızlı proseslerden biri olan yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörün performansı üzerinde ağır metal ve tuzluluğun etkisini incelemek amacıyla yapılan çalışmada elde edilen sonuçları şu şekilde özetleyebiliriz:

1) 25, 100, 250 mg/L konsantrasyonlarında bakır uygulandığı zaman elde edilen KOİ giderme verimleri %90'ın üzerinde olmuştur. Elde edilen verilere dayanarak bu konsantrasyonlarda bakır içeren atıksuların yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktör ile arıtımında yüksek KOİ giderme verimleri elde edilebileceğini söyleyebiliriz.

Literatürde anaerobik prosesler için 0,5 mg/L çözülmüş bakır ve 50-70 mg/L toplam bakırın önemli derecede engelleyici olduğu belirtilmiştir (Metcalf & Eddy, 2003). Yapılan çalışmamızda ise daha yüksek konsantrasyonlarda bile (250 mg/L) verim düşmemiş, aksine yükselmiştir.

Yapılan çalışmamızda 25,100 ve 250 mg/L bakır konsantrasyonlarında, TKN giderme verimi bakır konsantrasyonu artıkça artmış ve bahsedilen konsantrasyonlar için sırasıyla %3,72-13,52; %7,45-19,47 ve %12-29,53 olurken, kontrol reaktörün TKN giderme verimi %14,88-34,80 arasında olmuştur. TP giderme verimi kontrole oranla artmış ve sırasıyla %39,34-64,14; %58,26-79,17 ve %64,96-82,50 olmuştur. Kontrol reaktörün TP giderme verimi ise %36,19-58,38 arasında kalmıştır.

2) 300, 375, 450 mg/L arasında KOİ giderme verimi 300 mg/L için yüksek olurken 375 mg/L'den itibaren düşüş başlamıştır. Elde edilen verilere dayanarak, bakırın KOİ giderme verimi üzerindeki olumsuz etkinin 375 mg/L'de başladığı görülebilir. Bu konsantrasyonlarda yine TKN giderme verimi kontrole yakın olurken, TP giderme verimi önemli derecede yüksek (%90'ın üzerinde) olmuştur.

3) 500, 750, 1000 mg/L bakır konsantrasyonlarında KOİ giderme verimi önemli derecede düşmüş, TKN ve TP giderimi önemli oranda artmıştır. Ancak, anaerobik arıtımda genel olarak temel amaç KOİ giderme verimi olduğu için, bu konsantrasyonlardaki dozlarda bu prosesin uygulanmasının çok etkili olmayacağı söylenebilir.

4) 100, 250, 500 mg/L krom(VI) konsantrasyonlarında KOİ giderme verimi %50'lere kadar düşmüştür. Literatürde 3,0 mg/L çözülmüş krom(VI) ve 200-250 mg/L toplam krom(VI) konsantrasyonlarının güçlü şekilde engelleyici etkilerinin olduğu belirtilmiştir (Metcalf & Eddy, 2003). Ancak çalışmamızda elde ettiğimiz verimler literatüre göre daha yüksektir.

TKN giderme verimi 100 mg/L krom konsantrasyonunda kontrole yakın olurken artan dozlarda kontrole kıyasla yüksek olmuştur. TP giderme verimi ise her üç konsantrasyonda



kontrolden yüksek olmuştur. Krom giderme verimleri de 100 ve 250 mg/L krom konsantrasyonunda yüksek olurken, 500 mg/L konsantrasyonunda aşırı derecede düşmüştür.

5) 100, 250, 500 mg/L çinko konsantrasyonlarında KOİ giderme verimi 100 ve 250 mg/L için yüksek olurken, 500 mg/L'de ciddi bir azalma olmuştur. Literatürde 1,00 mg/L çinkonun önemli derecede engelleyici olduğu belirtilmiştir (Metcalf & Eddy, 2003). Yapılan çalışmamızda literatürde verilen bu değer için çok üstündeki konsantrasyonlarda ancak engelleyici etki görülmüştür. Elde edilen bulgulara göre, çinkonun engelleyici etkisi 250 mg/L'den sonra başlamaktadır. TKN giderme verimi 100 ve 250 mg/L çinko konsantrasyonunda düşük olurken, 500 mg/L'de yüksek olmuştur. Çıkış çinko konsantrasyonları 100 ve 250 mg/L çinko konsantrasyonlarında düşük (0,26-1,40; 0,13-0,80) olurken, 500 mg/L'de yüksek (9,01-100,67 mg/L) olmuştur.

6) Çalışmamızın 6. aşamasında 10, 25, 50 g/L tuz konsantrasyonlarında KOİ giderme verimi 10 ve 25 g/L konsantrasyonlarında sırasıyla yaklaşık olarak %90 ve %70 olurken 50 g/L'de verim önemli derecede azalarak yaklaşık %29 olmuştur. TKN ve TP giderme verimi her üç konsantrasyonda da kontrolden daha düşük olmuştur. Reaktör çıkışında kontrole oranla yüksek oranda sodyum çıkışı gözlenmiştir.

7) Bakır, krom, çinko ve tuz için önceki aşamalarda optimum KOİ giderme veriminin elde edildiği konsantrasyonlarda ağır metal ve tuzu birlikte içeren tek bir reaktörde yapılan çalışmada, KOİ giderme veriminin önemli seviyede düştüğü gözlenmiştir. TKN giderme verimi düşük olurken, TP giderme verimi yüksek olmuştur. Reaktörün ağır metal giderme verimi her üç ağır metal için de önemli derecede yüksek (%90'ın üzerinde) olmuştur.

Çalışmamızda ağır metal giderme verimleri kıyaslandığında en yüksek giderme verimi bakırda görülmüştür. Bakır iyonları sulu ortamda bulunduğu zaman birden fazla metalin bir arada bulunduğu sistemlerde rekabetli adsorpsiyon önemli olur. Birçok şartta bakır iyonlarının iyi şekilde adsorplanması, paramanyetik yapısının ve yüksek elektronegatifliğinin bir sonucudur. Çinko iyonlarının iyonik yarıçapı bakır iyonlarınıninkine benzerken, elektronegatifliği ise bakır iyonlarınınkinden daha düşüktür (Şciban ve diğ., 2007).

8) Her bir ağır metalin tek başına tuzla birlikte oluşturduğu etkinin incelendiği aşamada, KOİ giderme verimi krom uygulanan reaktörde tek başına kromun uygulandığı aşamaya göre düşük olmazken, bakır ve çinko için verim düşmüştür. Bu durum, bakır ve çinkonun klorürleri şeklinde sisteme ilave edilmesi sonucunda, klorürün sistem üzerinde olumsuz bir etki oluşturmasına bağlanabilir. TKN giderme verimi kontrole kıyasla çok farklı olmamıştır. TP giderme verimi ise her üç reaktörde de kontrolden daha yüksek olmuştur. Çıkış ağır metal konsantrasyonları krom ve bakır için yine yüksek seviyede olmuştur. Ancak çinko giderme verimi ilk günlerde yüksek iken 10. günden sonra düşmeye başlamıştır.

## KAYNAKLAR

- Aarab, T., Smeyers, M., Remy, M., Godden, B. and Delhay, J. P., 2006, The storage of sewage sludge: influence of liming on the evolution of copper chemical fractions, *Waste Management*, 26, 1024–1032.
- Abdel-Shafy, H. I., Hegemann, W. and Elke, G., 1995, Fate of heavy metals in the leather tanning industrial wastewater using an anaerobic process, *Environmental Management and Health*, 6, 2, 28-33.
- Abel, P. D., 1996, *Water Pollution Biology*, Second Edition, CRC Press, London, 286p.
- Adhoum, N., Monser, L., Bellakhal, N. and Belgaied, J. E., 2004, Treatment of electroplating wastewater containing  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  and  $\text{Cr(VI)}$  by electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, B112, 207-213.
- Agrawal, L. K., Harada, H. and Okui, H., 1997, Treatment of dilute wastewater in a UASB reactor at a moderate temperature : performance aspects, *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 83, 2, 179-184.
- Ahn, D. H., Chang, W. S. and Yoon, T., 1999, Dyestuff wastewater treatment using chemical oxidation, physical adsorption and fixed bed biofilm process, *Process Biochemistry*, 34, 429-439.
- Aiyuk, S., Forrez, I., Lieven, D. K., Haandel, A. and Verstraete, W., 2006, Anaerobic and complementary treatment of domestic sewage in regions with hot climates, A Review, *Bioresource Technology*, 97, 2225-2241.
- Akunna, J.C. and Clark, M., 2000, Performance of a granular-bed anaerobic baffled reactor (GRABBR) treating whisky distillery wastewater, *Bioresource Technology*, 74, 257-261.
- Alves, M., Cavaleiro, A.J., Ferreira, E. C., Amaral, A. L., Mota, M., Motta, M. and Vivier, H., 2000, Characterization by image analysis of anaerobic sludge blanket reactors, *Water Science and Technology*, 41, 207-214.
- Alves, L. C., Henrique, H. M., Xavier, A. M. F. and Cammarota, M. C., 2005, Potential treatment alternative for laboratory effluents, *Bioresource Technology*, 96, 15, October, 1650-1657.
- Angenent, L. T. and Sung, S., 2001, Development of anaerobic migrating blanket reactor (AMBR)- A novel anaerobic treatment System, *Water Research*, 35, 7, 1739-1747.
- Aziz, M. A., Ng, W. J. and Jinadasa, K. B. S. N., 2004, Inhibitory effects of zinc on acidogenic-anaerobic biotreatment of wastewaters, *IE (I) Journal-EN*, 84, March, 39-42.

- Babich, H. and Stotzky, G., 1983, Toxicity of nickel to microbes, environmental aspects, *Advances in Applied Microbiology*, 29, 195-295.
- Bae, J. W., Rhee S.K., Seung, H. H., Kim, I. S. and Lee, S. T., 2000, Layered structure of granules in upflow anaerobic sludge blanket reactor gives microbial populations resistance to metal ions, *Biotechnology Letters*, 22, 24, December, 1935-1940.
- Barrera, H., Ureña-Núñez, F., Bilyeu, B, Barrera-Díaz, C., 2006, Removal of chromium and toxic ions present in mine drainage by *Ectodermis* of *Opuntia*, *Journal of Hazardous Materials*, B136, 846-853.
- Batstone, D. J. and Keller, J., 2001, Variation of bulk properties of anaerobic granulars with wastewater type, *Water Research*, 35, 1723-1729.
- Batstone, D. J., Landelli, J., Saunders, A., Webb, R. I., Blackall, L. L. and Keller, J., 2002, The influence of calcium on granular sludge in a full scale UASB treating paper mill wastewater, *Water Science and Technology*, 45, 187-193.
- Bennicelli, R., Stepniewska, Z., Banach, A., Szajnocha, K. and Ostrowski, J., 2004, The ability of *Azolla caroliniana* to remove heavy metals (Hg(II), Cr(III), Cr(VI)) from municipal waste water- Short communication, *Chemosphere*, 55, 141-146
- Beyenal N. Y., Özbelge T. A. and Özbelge H. O., 1997, Combined effects of Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> on activated sludge process, *Water Research*, 31, 699-704.
- Bhattacharya, S.K., Madura, R., Uberoi, V. and Haghghi-Podeh, M.R., 1995, Toxic effects of cadmium on methanogenic systems. *Water Research*, 29, 10, 2339-2345.
- Bhunja, P. and Ghangrekar, M. M., (2007), Required minimum granule size in UASB reactor and characteristics variation with size, *Bioresource Technology*, 98, 994-999.
- Björnsson, L., 2000, Intensification of the biogas process by improved process monitoring and biomass retention, Doctoral Dissertation, Department of Biotechnology, Lund University, Sweden, 43p.
- Björnsson, L., Mattiasson, B. and Henrysson, T., 1997, Effects of support material on the pattern of volatile fatty acid accumulation at overload in anaerobic digestion of semi-solid waste, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 47, 640-644.
- Boardman, G. D., Tsinger, J. L. and Gallagher, D. L., 1995, Treatment of clam processing wastewaters by means of upflow anaerobic sludge blanket technology, *Water Research*, 29, 6, 1483-1490.
- Braun, B., Huber, P. and Meyrath, J., 1981, Ammonia toxicity in liquid piggery manure digestion, *Biotechnology Letters*, 3, 159-164.
- Cabrero, A., Fernandez, S., Mirada, F. and Garcia, J., 1998, Effects of copper and zinc on the activated sludge bacteria growth kinetics, *Water Research*, 32, 5, 1355-1362.

- Campos, J. L., Mosquera-Corral, A., Sánchez, M., Méndez, R. and Lema, J. M. 2002, Nitrification in saline wastewater with high ammonia concentration in an activated sludge unit, *Water Research*, 36, 2555-2560.
- Caplat, C., Texier, H., Barillier, D. and Lelievre, C., 2005, Heavy metals mobility in harbour contaminated sediments: the case of Port-en-Bessin, *Marine Pollution Bulletin*, 50, 504-511.
- Carvalho, C. S. and Fernandes, M. N., 2008, Effect of copper on liver key enzymes of anaerobic glucose metabolism from freshwater tropical fish *Prochilodus lineatus*, *Comparative Biochemistry and Physiology, Part A*, 151, 437-442.
- Castillo, A., Cecchi, F. and Mata-Alvarez, J., 1997, A combined anaerobic-aerobic system to treat domestic sewage in coastal areas, *Water Research*, 31,12, 3057-3063.
- Cavaco, S. A., Fernandes, S., Quina, M. M. and Ferreira, L. M., 2007, Removal of chromium from electroplating industry effluents by ion exchange resins, *Journal of Hazardous Materials*, 144, 3, June, 634-638.
- Chen, Y., Cheng, J. J. and Creamer, K. S., 2008, Inhibition of anaerobic digestion process: a review, *Bioresource Technology*, 99, 10, July, 4044-4064.
- Cheung, K. H. and Gu, J. D., 2003, Reduction of chromate ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) by an enrichment consortium and an isolate of marine sulfate-reducing bacteria, *Chemosphere*, 52, 1523-1529.
- Cheung, K. H. and Gu, J. D., 2007, Mechanism of hexavalent chromium detoxification by microorganisms and bioremediation application potential: A review, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 59, 1, January, 8-15.
- Chua, H., Yu, P. H. F., Sin, S. N. and Cheung, M. W. L., 1999, Sub-lethal effects of heavy metals on activated sludge microorganisms, *Chemosphere*, 39, 15, 2681-2692.
- Chung, J., Nerenberg, R. and Rittmann, B. E., 2006, Bio-reduction of soluble chromate using a hydrogen-based membrane biofilm reactor, *Water Research*, 40, 1634-1642.
- Codina, J. C., Muñoz, M. A., Cazorla, F. M., Pérez-García, A., Moriñigo, M.A. and Vicente, A., 1998, The inhibition of methanogenic activity from anaerobic domestic sludges as a single toxicity bioassay, *Water Research*, 32, 4, 1338-1342.
- Conn, E.E., Stumpf, P.K., Bruening, G. and Doi, R.H., 1987, In: Conn, E.E., Stumpf, P.K. (Eds.), *Outlines of Biochemistry*. John Wiley and Sons, New York.
- Costley, S. C. and Wallis, F. M., 2001, Bioremediation of heavy metals in a synthetic wastewater using a rotating biological contactor, *Water Research*, 35, 15, 3715-3723.
- Çetin, D., Dönmez, S. and Dönmez, G., 2008, The treatment of textile wastewater including chromium(VI) and reactive dye by sulfate-reducing bacterial enrichment, *Journal of*

- Environmental Management, 88, 76-82.
- Dan, N. P., Visvanathan, C. and Basu, B., 2003, Comparative evaluation of yeast and bacterial treatment of high salinity wastewater based on biokinetic coefficients, *Bioresource Technology*, 87, 51-56.
- Daulton, T. L., Little, B. J., Jones-Meehan, J., Bloom, D. A. and Allard, L. F., 2007, Microbial reduction of chromium from the hexavalent to divalent state, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 556-565.
- Davies, L. C., Novais, J. M. and Martins-Dias, S., 2004, Influence of salts and phenolic compounds on olive mill wastewater detoxification using superabsorbent polymers, *Bioresource Technology*, 95, 259-268.
- De Baere, L. A., Devocht, M., Assche, P. V. and Verstraete, W., 1984, Influence of high NaCl and NH<sub>4</sub>Cl salt levels on methanogenic associations, *Water Research*, 18, 543-548.
- Dermou, E., Velissariou, A., Xenos, D. and Vayenas, D.V., 2005, Biological chromium(VI) reduction using a trickling filter, *Journal of Hazardous Materials*, B126, 78-85.
- Driessen, W. J. B. M., Wouters, J. W., Habets, L. H. A. and Buisman, C. J. N., 2001, New trends in anaerobic treatment: anaerobic effluent treatment as an integral part of industrial processes, *Anaerobic 2001 Conference*, Klatovy, Czech Republic, 2-3 October 2001.
- Dugba, P. N. and Zhang, R., 1999, Treatment of dairy wastewater with two-stage anaerobic sequencing batch reactor systems-thermophilic versus mesophilic operations, *Bioresource Technology*, 68, 225-23.
- Eckenfelder, W. W., 2000, *Industrial Water Pollution Control*, Third Edition, McGraw-Hill Series, Singapore.
- Eldem, N. Ö. ve Öztürk, İ., 2006, Anaerobik arıtmada pH ve amonyak inhibisyonu, *İTÜ Dergisi Mühendislik*, 5, 1, 1, 3-14.
- Elefsiniotis, P., Wareham, D.G. and Oldham, N.K., 1996, Particulate organic carbon solubilization in an acid-phase UASB system, *Environmental Science and Technology*, 30, 5, 1508-1514.
- El-Mamouni, R., Guiot, S. R., Mercier, P., Safi, B. and Samson, R., 1995, Liming impact on granules activity of the multiplate anaerobic reactor (MPAR) treating whey permeate, *Bioprocess Engineering*, 12, 47-53.
- Elmitvalli, T., 2005, Treatment of municipal wastewater in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor, EMWater E-Learning Course.
- Esposito, G., Veeken, A., Weijma, J. and Lens, P.N.L., 2006, Use of biogenic sulfide for ZnS precipitation, *Separation and Purification Technology*, 51, 31-39.

- Fang, H. H. P., Chui, H. K. and Li, Y. Y., 1995, Effect of degradation kinetics on the microstructure of anaerobic biogranules, *Water Science and Technology*, 32, 165-172.
- Fang, H. H. P., 1997, Inhibition of bioactivity of UASB biogranules by electroplating metals, *Pure&Appl. Chem.*, 69, 11, 2425-2429.
- Feijoo, G., Soto, M., Mendez, R. and Lema, J. M., 1995, Sodium inhibition in the anaerobic digestion process: Antagonism and adaptation phenomena, *Enzyme and Microbial Technology*, 17, 2, 180-188.
- Fermoso, F.G., Collins, G., Bartacek, J. and Lens, P. N. L., 2008a, Zinc deprivation of methanol fed anaerobic granular sludge bioreactors, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol*, 35, 543-557.
- Fermoso, F.G., Bartacek, J., Jansen, S. and Lens, P. N. L., 2008b, Metal supplementation to UASB bioreactors: from cell-metal interactions to full-scale application, *Science of the Total Environment*, Article in Press.
- Filibeli, A., Büyükkamacı, N. ve Ayol, A., 2000, Anaerobik Arıtma, *Dokuz Eylül Üniv. Müh. Fak. Yayınları*, No:280, İzmir.
- Flemming, H. C. and Leis, A., 2002, Sorption properties of biofilms, In: Flemming, H. C. (Ed.), *Biofilms*. In: Bitton, G. (Ed.), *Encyclopedia of Environmental Microbiology*, 5, 2958-2967.
- Förstner, U and Wittmann, G. T. W., 1983, *Metal Pollution in the Aquatic Environment*, Second Revised Edition, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, Germany, 486p.
- Gallert, C., Bauer, S. and Winter, J., 1998, Effect of ammonia on the anaerobic degradation of protein by a mesophilic and thermophilic biowaste population. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 50, 495-501.
- Garba, B., 1996, Effect of temperature and retention period of biogas production from lignocellulosic material, *Renewable Energy-An International Journal*, 9, 1-4, 938-941.
- García, C., Moreno, D. A., Ballester, A., Blázquez, M. L. and González, F., 2001, Bioremediation of of an industrial acid mine water by metal-tolerant sulphate-reducing bacteria, *Minerals Engineering*, 14, 9, 997-1008.
- Gavrilescu, M., 2002, Engineering concerns and new developments in anaerobic waste-water treatment, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 3, 346-362.
- Gavrilescu, M., 2004, Removal of heavy metals from the environment by biosorption, *Engineering in Life Sciences*, 4, 3, 219-232.
- Gebauer, R., 2004, Mesophilic anaerobic treatment of sludge from saline fish farm effluents with biogas production, *Bioresource Technology*, 93, 155-167.
- Ghangrekar, M.M. and Kahalekar, U. J., 2003, Performance and cost efficacy of two-stage

- anaerobic sewage treatment, IE (I) Journal-EN, 84, 16-22.
- Gharsallah, N., Khannous, L., Souissi, N. and Nasri, M., 2002, Biological treatment of saline wastewaters from marine-products processing factories by a fixed-bed reactor, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, 865-870.
- Giannopoulou, I. and Parias, D., 2007, Copper and nickel recovery from acidic polymetallic aqueous solutions, *Minerals Engineering*, 20, 753-760.
- Gikas, P. and Romanos, P., 2006, Effects of tri-valent (Cr(III)) and hexa-valent (Cr(VI)) chromium on the growth of activated sludge, *Journal of Hazardous Materials*, 133, 1-3, May, 212-217.
- Gourdon, R., Comel, C., Vermande, P., Veron, J., 1989, Kinetics of acetate, propionate and butyrate removal in the treatment of a semi-synthetic landfill leachate on anaerobic filter, *Biotechnology and Bioengineering*, 33, 9, 1167-1181.
- Grady, C. P. L., Daigger, G. T. and Lim, H. C., 1999, *Biological Wastewater Treatment*, Second Edition, Revised and Expanded, Marcel Dekker Inc., USA, 1076p.
- Gujer, W. and Zehnder, A. J. B., 1983, Conversion processes in anaerobic digestion, *Water Science and Technology*, 15, 8/9, 127-167.
- Gutnick, D. L. and Bach, H., 2000, Engineering bacterial biopolymers for the biosorption of heavy metals; new products and novel formulations, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 54, 451-460.
- Hang, S. S. and Byeong, C. P. (1990) Improved performance of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors by operating alternatives, *Biotechnology Letters*, 12, 469-474.
- Haridas, A., Suresh, S., Chitra, K. R. and Manilal, V. B. (2005), The Buoyant Filter Bioreactor: a high-rate anaerobic reactor for complex wastewater-process dynamics with dairy effluent, *Water Research*, 39, 993-1004.
- Hawari, A. H. and Mulligan, C. N., 2006, Heavy metals uptake mechanisms in a fixed-bed column by calcium-treated anaerobic biomass, *Process Biochemistry*, 41, 187-198.
- Hayes, T. D. and Thesis, T. L., 1978, The distribution of heavy metals in anaerobic digestion, *Journal of Water Pollution Control Federation*, 50, 61-69.
- Hendriksen, H.V. and Ahring, B.K., 1991, Effects of ammonia on growth and morphology of thermophilic hydrogen-oxidizing methanogenic bacteria, *FEMS Microbiology Letters*, 85, 241-246.
- Hickey, R.F., Vanderwielen, J. and Switzenbaum, M.S., 1989, The effect of heavy metals on methane production and hydrogen and carbon monoxide levels during batch anaerobic sludge digestion, *Water Research*, 23, 207-219.

- Hinteregger, C. and Streichsbier, 1997, *Halomonas* sp., a moderately halophilic strain, for biotreatment of saline phenolic waste-water, *Biotechnology Letters*, 19, 11, November, 1099-1102.
- Horton, R. N., Apel, W. A., Thompson, V. S. and Sheridan, P. P., 2006, Low temperature reduction of hexavalent chromium by a microbial enrichment consortium and a novel strain of *Arthrobacter aurescens*, *BMC Microbiology*, 6, 5, 1-8.
- House, W. A., 1987, Inhibition of calcite crystal growth by inorganic phosphate, *Journal of Colloid and Interface Science*, 119, 505-511.
- Huang, J. and Pinder, K.L., 1995, Effects of calcium on development of anaerobic acidogenic biofilms, *Biotechnology and Bioengineering*, 45, 212-218.
- Hulshoff Pol, L. W., Lens, P. N. L., Stams, A. J. M. and Lettinga, G., 1998, Anaerobic treatment of sulphate-rich wastewaters, *Biodegradation*, 9, 213-224.
- Hutňan, M., Drtil, M., Mrafková, Derco, J. and Buday, J., 1999, Comparison of start-up and anaerobic wastewater treatment in UASB, hybrid and baffled reactor, *Bioprocess Engineering*, 21, 439-445.
- Işık, M., 2004, Efficiency of simulated textile wastewater decolorization process based on the methanogenic activity of upflow anaerobic sludge blanket reactor in salt inhibition condition, *Enzyme and Microbial Technology*, 35, 399-404.
- Jefferson, B., Burgess, J. E. and Pichon, A., Harkness, J. and Judd, S. J., 2001, Nutrient addition to enhance biological treatment of greywater, *Water Research*, 35, 11, 2702-2710.
- Jiang, S., Fu, F., Qu, J. and Xiong, Y., 2008, A simple method for removing chelated copper from wastewaters: Ca(OH)<sub>2</sub>-based replacement-precipitation, *Chemosphere*, 73, 5, October, 785-790.
- Jin, P., Bhattacharya, S. K., Williams, C. J. and Zhang, H., 1998, Effects of sulfide addition on copper inhibition in methanogenic systems, *Water Research*, 32, 4, 977-988
- Joshi, D. L. and Polprasert, C., 1998, High rate anaerobic treatment of industrial wastewater in tropics, *Thammasat Int. J. Sc.Tech.*, 3, 1, January.
- Kabra, K., Chaudhary, R. and Sawhney, R.L., 2008, Solar photocatalytic removal of Cu(II), Ni(II), Zn(II) and Pb(II): Speciation modeling of metal-citric acid complexes, *Journal of Hazardous Materials*, 155, 424-432.
- Kadam, P. C. and Boone, D. R., 1996, Influence of pH ammonia accumulation and toxicity in halophilic, methylotrophic methanogens, *Applied and Environmental Microbiology*, 62, 4486-4492.
- Kaksonen, A.H., Plumb, J.J., Robertson, W.J., Riekkola-Vanhanen, M., Franzmann, P.D. and



- Puhakka, J.A., 2006, The performance, kinetics and microbiology of sulfidogenic fluidized-bed treatment of acidic metal- and sulfate-containing wastewater, *Hydrometallurgy*, 83, 204-213.
- Kalyuzhnyi, S. V., Gladchenko, M. A., Sklyar, V. I., Kurakova, O. V. And Shcherbakov, S. S., 2000, The UASB treatment of winery wastewater under submesophilic and psychrophilic conditions, *Environmental Technology*, 21, 929-925.
- Kandeler, E., Kampichler, C. and Horak, O., 1996, Influence of heavy metals on the functional diversity of soil microbial communities, *Biology and Fertility of Soils*, 23, 299-306.
- Kanga, S. Y., Lee, J. U. and Kima, K. W., 2007, Biosorption of Cr(III) and Cr(VI) onto the cell surface of *Pseudomonas aeruginosa*, *Biochemical Engineering Journal*, 36, 54-58.
- Kansal, A., Rajeshwari, K. V., Balakrishnan, M., Lata, K. and Kishore, V. V. N., 1998, Anaerobic digestion technologies for energy recovery from industrial wastewater - a study in Indian context, *TERI Information Monitor on Environmental Science*, 3, 2, 67-75.
- Kargı, F and Cikla, S., 2006, Biosorption of zinc(II) ions onto powdered waste sludge (PWS): Kinetics and isotherms, *Enzyme and Microbial Technology*, 38, 705-710.
- Kargı, F. and Dinçer, A. R., 1997, Biological treatment of saline wastewater by fed-batch operation, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 69, 167-172.
- Kargı, F. and Dinçer, A. R., 1998, Saline wastewater treatment by halophilic supplemented activated sludge culture in aerated rotating biodisc contactor, *Enzyme and Microbial Technology*, 22, 427-433.
- Kargı, F. and Uygur, A., 1997, Biological treatment of saline wastewater in a rotating biodisc contactor by using halophilic organisms, *Bioprocess Engineering*, 17, 81-85.
- Kargı, F. and Uygur, A., 2005, Improved nutrient removal from saline wastewater in an SBR by Halobacter supplemented activated sludge, *Environmental Engineering Science*, 22, 2, 170-176.
- Kargı, F., 2002a, Empirical models for biological treatment of saline wastewaters in rotating biodisc contactor, *Process Biochemistry*, 38, 399-403.
- Kargı, F., 2002b, Enhanced biological treatment of saline wastewater by using halophilic bacteria, *Biotechnology Letters*, 24, 1569-1572.
- Karri, S., Sierra-Alvarez, R. and Field, J. A., 2006, Toxicity of copper acetoclastic and hydrogenotrophic activities of methanogens and sulfate reducers in anaerobic sludge- Short Communication, *Chemosphere*, 62, 121-127.
- Kartal, B., Koleva, M., Arsov, R., van der Star, W., Jetten, M. S. M. and Storus, M., 2006, Adaptation of a freshwater anammox population to high salinity wastewater, *Journal of*

- Biotechnology, 126, 546-553.
- Kayhanian, M., 1994, Performance of a high-solids anaerobic digestion process under various ammonia concentrations, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 59, 349-352.
- Kayhanian, M., 1999, Ammonia inhibition in high-solids biogasification: an overview and practical solutions, *Environmental Technology*, 20, 355-365.
- Keenan, P. J., Isa, J. and Switzenbaum, M. S., 1993, Inorganic solids development in a pilot-scale anaerobic reactor treating municipal solid waste landfill leachate, *Water Environment Research*, 65, 181-188.
- Kelly, C. J., Tumsaroj, N. and Lajoie, C. A., 2004, Assessing wastewater metal toxicity with bacterial bioluminescence in a bench-scale wastewater treatment system, *Water Research*, 38, 423-431.
- Krishna, K. R. and Philip, L., 2005, Bioremediation of Cr(VI) in contaminated soils, *Journal of Hazardous Materials*, B121, 109-117.
- Kroeker, E.J., Schulte, D.D., Sparling, A.B. and Lapp, H.M., 1979, Anaerobic treatment process stability, *Journal of Water Pollution Control Federation*, 51, 718-727.
- Kugelman, I.J. and McCarty, P.L., 1965, Cation toxicity and stimulation in anaerobic waste treatment. I. Slug feed studies, *Journal of Water Pollution Control Federation*, 37, 1, 97-116.
- Kumar, R., Bishnoi, N. R., Garima and Bishnoi, K., 2008, Biosorption of chromium(VI) from aqueous solution and electroplating wastewater using fungal biomass, *Chemical Engineering Journal*, 135, 202-208.
- Kuo, C. W. and Genthner, B. R. S., 1996, Effect of added heavy metal ions on biotransformation and biodegradation of 2-chlorophenol and 3-chlorobromzoate in anaerobic bacterial consortia, *Applied and Environmental Microbiology*, July, 2317-2323.
- Kwong, T.S. and Fang, H. H. P., 1996, Anaerobic degradation of cornstarch in wastewater in two upflow reactors, *Journal of Environmental Engineering*, 122-1, 9-17.
- Lan, Y., Yang, J. X. and Deng, B., 2006, Catalysis of dissolved and adsorbed iron in soil suspension for chromium(VI) reduction by sulfide, *Pedosphere*, 16, 5, 572-578.
- Langerak van, E. P. A., Gonzales-Gil, G., Aeiist van, A., Lier van, J. B., Hamelers, H. V. M. and Lettinga, G., 1998, Effect of high calcium concentrations on the development of methanogenic sludge in upflow anaerobic sludge bed (UASB) reactors, *Water Research*, 32, 4, 1255-1263.
- Langerak van, E. P. A., Ramaekers, H., Wiechers, J., Veeken, A. H. M., Hamelers, H. V. M.

- and Lettinga, G., 2000, Impact of location of CaCO<sub>3</sub> precipitation on the development of intact anaerobic sludge, *Water Research*, 34, 2, 437-446.
- Lastella, G., Testa, C., Cornacchia, G., Notornicola, M, Voltasio, F., Sharma, V. K., 2002, Anaerobic digestion of semi-solid organic waste: biogas production and its purification, *Energy Conversion and Management*, 43, 63-75.
- Lawrence, A.W. and McCarty, P.L., 1965, The role of sulfide in preventing heavy metal toxicity on anaerobic treatment, *Journal of Water Pollution Control Federation*, 37, 392-405.
- Lee, S. E., Lee, J. U., Lee, J. S. and chon, H. T., 2006, Effects of indigenous bacteria on Cr(VI) reduction in Cr-contaminated sediment with industrial wastes, *Journal of Geochemical Exploration*, 88, 41-44.
- Lefebure, O. and Moletta, R., 2006, Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: a literature review, *Water Research*, 40, 3671-3682.
- Lefebure, O., Vasudevan, N., Torrijos, M., Thanasekaran, K and Moletta, R., 2006, Anaerobic digestion of tannery soak liquor with an aerobic post treatment, *Water Research*, 40, 1492-1500.
- Leighton, I. R. and Forster, C. F., 1998, The effect of heavy metals on an thermophilic methanogenic upflow anaerobic sludge blanket reactor, *Bioresource Technology*, 63, 131-137.
- Lettinga, G. and Hulshoff Pol, L. W., 1991, UASB-process design for various types of wastewaters, *Water Science and Technology*, 24, 8, 87-107.
- Lettinga, G., Hulshoff-Pol, L. W., Zeeman, G., Field, J., van Lier, J. B., van Buuren, J. C. L., 1997, Anaerobic treatment in sustainable environmental production concepts, In: 8<sup>th</sup> Int. Conf. on Anaerobic Digestion, Sendai, 32-39.
- Lettinga, G., Velsen, A. F. M.V., Hobma, S. W., Zeeuw, W. J. and Klapwijk, A., 1980, Use of the upflow sludge blanket (USB) reactor concept for biological wastewater treatment, *Biotechnology and Bioengineering*, 22, 699-734.
- Li, Y.Y., Fang, H. H. P., Chen, T. and Chui, H. K., 1995, UASB treatment of wastewater containing concentrated benzoate, *Journal of Environmental Engineering*, 121, 10, 748-751.
- Li, Y. and Tay, J. H., 2004, State of the art of biogranulation technology for wastewater treatment, *Biotechnology Advances*, 22, 533-563.
- Li, Y. Y., Fang, H. H. P., Chen, T. and Chui, H. K., 1995, UASB treatment of wastewater containing concentrated benzoate, *Journal of Environmental Engineering*, 121, 10, 748-751.

- Lin, C. Y., 1992, Effect of heavy metals on volatile fatty acid degradation in anaerobic digestion, *Water Research*, 26, 177-183
- Lin, C.Y. and Chen, C.C., 1999, Effect of heavy metals on the methanogenic UASB granule, *Water Research*, 33, 409-416.
- Lin, C.Y., 1993, Effect of heavy metals on acidogenesis in anaerobic digestion, *Water Research*, 27, 1, 147-152.
- Lin, S. H., Shyu, C. T. and Sun, M. C., 1998, Saline wastewater treatment by electrochemical method, *Water Research*, 32, 4, 1059-1066.
- Liu, D. H. F. and Lipták, B. G., 1999, *Environmental Engineers' Handbook*, Chapman & Hall, CRCnetBase, 1431p.
- Liu, Y. and Boone, D. R., 1991, Effects of salinity on methanogenic decomposition, *Bioresource Technology*, 35, 3, 271-273.
- Liu, Y. and Fang, H. H. P., 1998, Precipitates in anaerobic granules treating sulphate-bearing wastewater, *Water Research*, 32, 9, 2627-2632.
- Liu, Y. and Tay, J. H., 2004, State of the art of biogranulation technology for wastewater treatment- research review paper, *Biotechnology Advances*, 22, 533-563.
- Liu, Y., Xu, H. L., Yang, S. F. and Tay, J. H., 2003a, Mechanisms of models for anaerobic granulation in upflow anaerobic sludge blanket reactors, *Water Research*, 37, 3, 661-673.
- Liu, Y., Xu, H. L., Show, K. Y. and Tay, J. H., 2002, Anaerobic granulation technology for wastewater treatment, *World J. Microb. Biotechnol.*, 18, 99-113.
- Long, Y. F., Huang, C. Z., He, R. X. and Li, Y. F., 2008, Selectively light scattering spectrometric detection of copper (II) based on a new synthesized oxamide ligand, *Analytica Chimica Acta*, 624, 128-132.
- Lu, S. and Gibb, S. W., 2008, Copper removal from wastewater using spent-grain as biosorbent, *Bioresource Technology*, 99, 1509–1517.
- Lyberatos, G. and Skiadas, I. V., 1999, Modelling of anaerobic digestion- a review, *Global Nest, the Int. J.*, 1, 2, 63-76.
- Mahmoud, N., 2005, *Anaerobic Sewage Treatment-Lesson B2*, EMWater E-Learning Course.
- Mahmoud, N., Zeeman, G., Gijzen, H. and Lettinga, G., 2003, Solids removal in upflow anaerobic reactors- a review, *Bioresource Technology*, 90, 1-9.
- Marañón, E., Castrillón, L., Fernández, Y. and Fernández, E., 2006, Anaerobic treatment of sludge from a nitrification-denitrification landfill leachate plant, *Waste Management*, 26, 869-874.
- Marchaim, U., 1992, *Biogas Processes for Sustainable Development*, MIGAL Galilee

- Technological Centre Kiryat Shmona, Israel.
- McCarty, P. L., 1964a, Anaerobic waste treatment fundamentals- Part One- Chemistry and microbiology, Public Works, September.
- McCarty, P. L., 1964b, Anaerobic waste treatment fundamentals- Part Three- Toxic materials and their control, Public Works, September.
- McCarty, P.L. and McKinney, R., 1961, Salt toxicity in anaerobic digestion. Journal of Water Pollution Control Federation, 33, 399-415.
- Meena, A. K., Mishra, G. K., Rai, P. K., Rajagopal, C. and Nagar, P. N., 2005, Removal of heavy metals ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent, Journal of Hazardous Materials, B122, 161-170.
- Metcalf & Eddy, 2003, Wastewater Engineering-Treatment and Reuse, Fourth Edition, McGraw Hill Companies, USA, 1819p.
- Meyer, H. J., 1984, The influence of impurities on the growth rate of calcite, Journal of Crystal Growth, 66, 639-646.
- Mohan, D. and Pittman Jr. C. U., 2006, Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water, Journal of Hazardous Materials, B137, 762-811.
- Mohanty, K., Jha, M., Meikap, B.C. and Biswas, M.N., 2006, Biosorption of Cr(VI) from aqueous solutions by *Eichhornia crassipes*, Chemical Engineering Journal, 117, 71-77.
- Moore, J. W. and Ramamoorthy, S., 1984, Heavy Metals in Natural Waters, Springer-Verlag Corporation, New York, 268p.
- Mosey, F.E., Swanwick, J. D. and Hughes, D.A., 1971, Factors affecting the availability of heavy metals to inhibit anaerobic digestion, Water Pollution Control, 70, 668-679.
- Mukherjee, A. B., 1998, Chromium in the environment in Finland, The Science of the Total Environment, 217, 9-19.
- Murray, P.A. and Zinder, Z.H., 1985, Nutritional requirements of Methanosarcina sp. strain TM-1, Applied Environmental and Microbiology, 50, 49-56.
- Murray, W. D. and van den Berg, 1981, Effect of support material on the development microbial fixed films converting acid to methane, Journal of Applied Bacteriology, 51, 257-265.
- Najafpour, G. D., Zinatizadeh, A. A. L., Mohammed, A. R., Hasnain Isa, M. and Nasrollahzadeh, H., 2006, High-rate anaerobic digestion of palm oil mill effluent in an upflow anaerobic sludge-fixed film bioreactor, Process Biochemistry, 41, 370-379.
- Narnoli, S. K. and Mehrotra, I., 1997, Sludge blanket of UASB reactor: mathematical simulation, Water Research, 31, 4, 715-726.

- Natale, F. D., Lancia, A., Molino, A. and Musmarra, D., 2007, Removal of chromium ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon and char, *Journal of Hazardous Materials*, 145, 3, July, 381-390.
- Nenov, V., Lazaridis, N. K., Blöcher, C., Bonev, B. and Matis, K. A., 2008, Metal recovery from a copper mine effluent by a hybrid process, *Chemical Engineering and Processing*, 47, 596-602.
- Nery, V. D., Pozzi, E., Damianovic, M. H. R. Z., Domingues, M. R. and Zaiat, M., 2008, Granules characteristics in the vertical profile of a full-scale upflow anaerobic sludge blanket reactor treating poultry slaughterhouse wastewater, *Bioresource Technology*, 99, 6, 2018-2024.
- Nies, D.H., 1999, Microbial heavy metal resistance: molecular biology and utilisation for biotechnological process, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 51, 6, 730-750.
- Norton, L., Baskaran, K. and McKenzie, T., 2004, Biosorption of zinc from aqueous solutions using biosolids, *Advances in Environmental Research*, 8, 629-635.
- Okeke, B. C., 2008, Bioremoval of hexavalent chromium from water by a salt tolerant bacterium, *Exiguobacterium* sp. GS1, *J. Ind. Microbiol Biotechnol*, 35, 1571-1579.
- Oleszkiewicz, J. A. and Sharma, V. K., 1990, Stimulation and inhibition of anaerobic processes by heavy metals- a review, *Biological Wastes*, 31, 45-67.
- Omil, F., Mendez, R. and Lema, J.M., 1995, Anaerobic treatment of saline wastewaters under high sulphide and ammonia content, *Bioresource Technology*, 54, 3, 269-278.
- Ong, S. A., Lim, P. E., Seng, C. E., Hirata, M. and Hano, T., 2005, Effects of Cu(II) and Cd(II) on the performance of sequencing batch reactor treatment system, *Process Biochemistry*, 40, 453-460.
- Özalp, G., Gömeç, C. Y., Öztürk, İ., Gönüldinç, S. and Altınbaş, M., 2003, Effect of high salinity on anaerobic treatment of low strength effluents, *Water Science and Technology*, 48, 11-12, 207-212.
- Özsoy, H. D., Kumbur, H., Saha, B., van Leeuwen, J.H., 2008, Use of *Rhizopus oligosporus* produced from food processing wastewater as a biosorbent for Cu(II) ions removal from the aqueous solutions, *Bioresource Technology*, 99, 4943-4948
- Öztürk, İ., 1996, *Atıksu Ön Arıtma ve Deniz Deşarjı Sistemleri*, İ.T.Ü. İnşaat Fakültesi Matbaası, İstanbul.
- Öztürk, İ., 1999, *Anaerobik Biyoteknoloji ve Atık Arıtımındaki Uygulamaları*, Su Vakfı Yayınları, İstanbul, 320s.
- Öztürk, İ., 2007, *Anaerobik Arıtma ve Uygulamaları*, Genişletilmiş 2. Baskı, Su Vakfı Yayınları, İstanbul, 480s.

- Pamukoglu, M. Y. and Kargı, F., 2007, Elimination of Cu(II) toxicity by powdered waste sludge (PWS) addition to an activated sludge unit treating Cu(II) containing synthetic wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 148, 274-280
- Panswad, T. and Anan, C., 1999, Specific oxygen, ammonia and nitrate uptake rates of a biological nutrient removal process treating elevated salinity wastewater, *Bioresource Technol.*, 70, 237-243.
- Parawira, W., 2004, Anaerobic treatment of agricultural residues and wastewater- application of high rate reactors, Doctoral Dissertation, Department of Biotechnology, Lund University, Sweden, 53p.
- Park, Y. H. and Choi, M. H., 1999, Growth of *Pichia guilliermondii* A9, an osmotolerant yeast, in waste brine generated from Kim Chi production, *Bioresource Technology*, 70, 231-236.
- Patidar, S. K. And Tare, V., 2004, Effect of micro-nutrients in anaerobic degradation of sulfate laden organics, *Canadian Journal of Civil Engineering*, 31, 420-431.
- Pavlostathis, S. G. and Giraldo-Gomez, E., 1991, Kinetics of anaerobic treatment, *Water Science and Technology*, 24, 8, 35-59.
- Peña-Varon, M. R., 2002, Advanced primary treatment of domestic wastewater in tropical countries: development of high rate anaerobic ponds, Doctorate Thesis, The Univ. Of Leeds, School of Env. Eng., April, UK, 250p.
- Pérez-de-Mora, A., Burgos, P., Madejón, E., Cabrera, F., Jaekel, P. and Schloter, M., 2006, Microbial community structure and function in a soil contaminated by heavy metals: effects of plant growth and different amendments, *Soil Biology & Biochemistry*, 38, 2, February, 327-341.
- Peyton, B. M., Wilson, T. and Yonge, D. R., 2002, Kinetics of phenol biodegradation in high salt solutions, *Water Research*, 36, 4811-4820.
- Principi, P., Villa, F., Bernasconi, M. and Zanardini, E., 2006, Metal toxicity in municipal wastewater activated sludge investigated by multivariate analysis and in situ hybridization, *Water Research*, 40, 99-106.
- Rajeshwari, K. V., Balakrishnan, M., Kansal, A., Lata, K. and Kishore, V. V. N., 2000, State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 4, 135-156.
- Ren, S., 2008, Probabilistic risk assessment for zinc in some commercial dishwashing detergents: the anaerobic digestion processes in US POTWs, *Chemosphere*, 71, 589-600.
- Rinzema, A., Lier, J. and Lettinga, G., 1988, Sodium inhibition of acetoclastic methanogens in

- granular sludge from a UASB reactor, *Enzyme and Microbial Technology*, 10, 1, 24-32
- Rittmann, B. E. and McCarty, P. L., 2001, *Environmental Biotechnology-Principles and Applications*, International Edition, McGraw Hill Inc., Singapore, 754p.
- Rosa, M. F., Albuquerque, R. T., Fernandes, J. M. O., Leite, S. G. F. and Medronho, R. A., 1997, Nitrification of saline effluents, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 14, 2, June.
- Rovirosa, N., Sánchez, E., Cruz, M., Veiga, M. C. and Borja, R., 2004, Coliform concentration reduction and related performance evaluation of a down-flow anaerobic fixed bed reactor treating low-strength saline wastewater, *Bioresource Technology*, 94, 119-127
- Rozzi, A., 1991, Alkalinity considerations with respect to anaerobic digesters with automatic bicarbonate control, *Bioresource Technology*, 48, 215-219.
- Sabry, T., 2008, Application of the UASB inoculated with flocculent and granular sludge in treating sewage at different hydraulic shock loads, *Bioresource Technology*, 99, 4073-4077.
- Sajidu, S. M.I., Persson, I., Masamba, W.R.L., Henry, E. M. T., 2008, Mechanisms of heavy metal sorption on alkaline clays from Tundulu in Malawi as determined by EXAFS, *Journal of Hazardous Materials*, 158, 2-3, 401-409.
- Salminen, E. and Rintala, J., 2002, Anaerobic digestion of organic solid poultry slaughterhouse waste- a review, *Bioresource Technology*, 83, 13-26.
- Sandaa, R. A., Torsvik, V. and Enger, O., 2001, Influence of long-term heavy-metal contamination on microbial communities in soil, *Soil Biology & Chemistry*, 33, 287-295.
- Schmidt, J. E. and Ahring, B. K., 1996, Granular sludge formation in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors, *Review, Biotechnology and Bioengineering*, 49, 229-246.
- Schwitzenbaum, M. S. and Jewell, W. J., 1980, Anaerobic attached film expanded-bed reactor treatment, *Journal of Water Pollution Control Federation*, 52, 1953-1965.
- Šćiban, M., Radetić, B., Kevrešan, Ž. and Klačnjak, M., 2007, Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust, *Bioresource Technology*, 98, 402-409.
- Seghezzi, L., Zeeman, G., van Lier, J. B., Hamelers, H. V. M. and Lettinga, G., 1998, A review: the anaerobic treatment of sewage in UASB and EGSB reactors, *Bioresource Technology*, 65, 175-190.
- Sekhar, K. C., Kamala, C. T., Chary, N. S., Sastry, A. R. K., Rao, T. N. and Vairamani, M., 2004, Removal of lead from aqueous solutions using immobilized biomaterial derived from a plant biomass, *Journal of Hazardous Materials*, B108, 111-117.



- Senthilkumar, R., Vijayaraghavan, K., Thilakavathi, M., Iyer, P.V.R. and Velan, M., 2006, Seaweeds for the remediation of wastewaters contaminated with zinc(II) ions, *Journal of Hazardous Materials*, B136, 791–799.
- Shen, C. F., Kosaric, N. and Blaszczyk, R., 1993a, Properties of anaerobic granular sludge as affected by yeast extract, cobalt and iron supplements, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 39, 1, 132-137.
- Shen, C. F., Kosaric, N. and Blaszczyk, R., 1993b, The effect of selected heavy metals (Ni, Co and Fe) on anaerobic granules and their extracellular polimeric substance (EPS), *Water Research*, 27, 25-33.
- Show, K. Y., Wang, Y., Foong, S. F. and Tay, J. H., 2004, Accelerated start-up and enhanced granulation in upflow anaerobic sludge blanket reactors, *Water Research*, 38, 2293-2304.
- Silva, B., Figueiredo, H., Quintelas, C., Neves, I. C., Tavares, T., 2008, Zeolites as supports for the biorecovery of hexavalent and trivalent chromium, *Microporous and Mesoporous Materials*, 116, 1-3, December, 555-560.
- Singh, K. S. and Viraraghavan, T., 1998, Start-up operation of UASB reactors at 20 °C for municipal wastewater treatment, *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 85, 6, 609-614.
- Singh, R. P., Kumar, S. and Ojha, C. S. P., 1999, Nutrient requirement for UASB process: a review, *Biochemical Engineering Journal*, 3, 35-54
- Soto, M., Mendez, R. and Lema, J. M., 1991, Biodegradability and toxicity in the anaerobic treatment of fish canning wastewaters, *Environmental Technology*, 12, 669-677.
- Speece, R.E., 1983, Anaerobic biotechnology for industrial waste treatment, *Environment Science and Technology*, 17, A416–A427
- Speece, R.E., 1996, *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters*, Vanderbilt University, Archæ Press, USA, 394p.
- Sponza, D. T., 2002, Simultaneous granulation, biomass retainment and carbon tetrachloride (CT) removal in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor, *Process Biochemistry*, 37, 1091-1101.
- Sprott, G.D. and Patel, G.B., 1986, Ammonia toxicity in pure cultures of methanogenic bacteria, *Systematic and Applied Microbiology*, 7, 358-363.
- Srinath, T., Verma, T., Ramteke, P.W. and Garg, S.K., 2002, Chromium (VI) biosorption and bioaccumulation by chromate resistant bacteria, *Chemosphere*, 48, 427-435.
- Subramanyam, R. and Mishra, I. M., 2008, Treatment of catechol bearing wastewater in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor: sludge characteristics, *Bioresource*

- Technology, 99, 8917-8925.
- Svardal, K., 1991, Calcium carbonate precipitation in anaerobic waste water treatment, *Water Science and Technology*, 23, 1239-1248.
- Takashima, J. F. and Speece, R. E., 1989, Mineral requirements for high rate methane fermentation of acetate at low SRT, *Research Journal of Water Pollution Control Federation*, 61, 11-12, 639-653.
- Tay, B. J. H. and Zhang, X., 2000, Stability of high-rate anaerobic systems, I: performance under shocks, *Journal of Environmental Engineering*, August, 126, 8, 713-725.
- Tay, J.H. and Yang, Y.G., 1997, Anaerobic biogranulation as microbial response to substrate adequacy, *Journal of Environmental Engineering*, 123, 10, 1002-1010.
- Tchobanoglous, G., Theisen, H., Vigil, S., 1993, *Integrated Solid Waste Management: Engineering Principles and Management Issues*, McGraw-Hill, New York, 1008p.
- Thiele, J.H., Wu, W. M., Jain, M.K., Zeikus, J.G., 1990, Ecoengineering high rate anaerobic digestion systems: analysis of improved syntrophic biomethanation catalysts, *Biotechnology and Bioengineering*, 35, 990-999.
- Tiwari, M. K., Guha, S., Harendranath, C. S. and Tripathi, S., 2006, Influence of extrinsic factors on granulation in UASB reactor, *Applied and Microbial Technology*, 71, 145-154.
- Tsibakhashvili, N. Y., Mosulishvili, L. M., Kalabegishvili, T. L. , Kirkesali, E. I. Frontasyeva, M. V. Pomyakushina, E. V., Pavlov, S. S., Holman, H. Y. N., 2004, ENAA studies of chromium uptake by *Arthrobacter oxydans*, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 259, 3, 527-531.
- Tuin, B. J. W., Geerts, R., Westerink, J. B. and van Ginkel, C. G., 2006, Pretreatment and biotreatment of saline industrial wastewaters, *Water Science and Technology*, 53, 3, 17-25.
- Tursman, J.F. and Cork, D.J., 1988, Influence of sulfate and sulfate-reducing bacteria on anaerobic digestion technology. In: Mizradi, A., van Wezel, A. (Eds.), *Biological Waste Treatment*. Alan R. Liss, Inc.
- Ucisik, A. S. and Henze, M., 2004, Biological denitrification of fertiliser wastewater at high chloride concentration, *Water SA*, 30, 2, April, 191-195.
- Ucun, H., Bayhan, Y. K., Kaya, Y., Cakici, A. and Algur, O. F., 2002, Biosorption of chromium(VI) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*, *Bioresource Technology*, 85, 155-158.
- Utgikar, V. P., Tabak, H. H., Haines, J. R. and Govind, R., 2003, Quantification of toxic and inhibitory impact of copper and zinc on mixed cultures of sulfate-reducing bacteria,

- Biotechnology and Bioengineering, 82, 3, May 5.
- Uyanik, S., Sallis, P. J. and Anderson, G. K., 2002, The effect of polymer addition on granulation in an anaerobic baffled reactor (ABR). Part I: process performance, *Water Research*, 36, 933-943.
- Uygur, A. and Kargı, F., 2004, Improved nutrient removal from saline wastewater in an SBR by Halobacter supplemented activated sludge, *Environmental Engineering Science*, 22, 2, 170-176.
- Uygur, A. and Kargı, F., 2004, Salt inhibition on biological nutrient removal from saline wastewater in a sequencing batch reactor, *Enzyme and Microbial Technology*, 34, 313-318.
- Uygur, A., 2006, Specific nutrient removal rates in saline wastewater treatment using sequencing batch reactor, *Process Biochemistry*, 41, 1, 61-66.
- Vallee, B.L. and Ulner, D.D., 1972, Biochemical effects of mercury, cadmium, and lead, *Annual Review of Biochemistry*, 41, 91-128.
- Vallero, M. V. G., Hulshoff Pol, L. W., Lettinga, G. and Lens, P. N. L., 2003a, Effect of NaCl on thermophilic (55 °C) methanol degradation in sulfate reducing granular sludge reactors, *Water Research*, 37, 2269-2280.
- Vallero, M. V. G., L. W., Lettinga, G. and Lens, P. N. L., 2003b, Long-term adaptation of methanol-fed thermophilic (55 °C) sulfate-reducing reactors to NaCl, *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 30, 375-382.
- Vallero, M. V. G., Lettinga, G. and Lens, P. N. L., 2005, High rate sulfate reduction in a submerged anaerobic membrane bioreactor at high salinity, *Journal of Membrane Science*, 253, 217-232.
- Vallero, M. V. G., Sipma, J., Lettinga, G. and Lens, P. N. L., 2004, High-rate sulfate reduction at high salinity (up to 90 mS.cm<sup>-1</sup>) in mesophilic UASB reactors, *Biotechnology and Bioengineering*, 86, 2, April 20.
- van Hullebusch, E. D., Gieteling, J., Zhang, M. Zandvoort, M. H., Daele, W. V., Defrancq, J., Lens, P. N. L., 2006, Cobalt sorption onto anaerobic granular sludge: isotherm and spatial localization analysis, *Journal of Biotechnology*, 121, 227-240.
- van Hullebusch, E. D., Peerbolte, A., Zandvoort, M. H. and Lens, P. N. L., 2005, Sorption of cobalt and nickel on anaerobic granular sludges: isotherms and sequential extraction, *Chemosphere*, 58, 4, January, 493-505.
- Verma, S., 2002, Anaerobic digestion of biodegradable organics in municipal solid wastes, Master Thesis, Department of Earth & Environmental Engineering (Henry Krumb School of Mines), Fu Foundation School of Engineering & Applied Science, Columbia

- University, May, 50p.
- Viera, M., Curutchet, G. and Donati, E., 2003, A combined bacterial process for the reduction and immobilization of chromium, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 52, 31-34.
- Virkutyte, J., Hullebusch, E., Sillanpää, M. and Lens, P., 2005, Copper and trace element fractionation in electrokinetically treated methanogenic anaerobic granular sludge, *Environmental Pollution*, 138, 517-528.
- Vlyssides, A., Barampouti, E. M. and Mai, S., 2009, Influence of ferrous iron on the granularity of a UASB reactor, *Chemical Engineering Journal*, 146, 49-56.
- Weiland, P. and Rozzi, A., 1991, The start-up, operation and monitoring of high-rate anaerobic treatment systems: discussor's reports, *Water Science and Technology*, 24, 8, 257-277.
- Weng, C. H., Sharma, Y.C. and Chu, S. H., 2008, Adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions by spent activated clay, *Journal of Hazardous Materials*, 155, 65-75
- Whittmann, C., Zeng, A.P., Deckwer, W.D., 1995, Growth inhibition by ammonia and use of pH-controlled feeding strategy for the effective cultivation of *Mycobacterium chlorophenicum*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 44, 519-525.
- Wiemann, M., Schenk, H. and Hegemann, W., 1998, Anaerobic treatment of tannery wastewater with simultaneous sulphide elimination, *Water Research*, 32, 3, 774-780.
- Wizniowski, J., Robert, D., Surmacz-Gorska, J., Miksch, K. and Weber, J. V., 2006, Landfill leachate treatment methods: a review, *Environmental Chemistry Letters*, 4, 51-61.
- Wirtz, R. A. and Dague, R. R., 1996, Enhancement of granulation and start-up in the anaerobic sequencing batch reactor, *Water Environment Research*, 68, 883-892.
- Woolard, C. R. and Irvine, R. L., 1994, Biological treatment of hypersaline wastewater by a biofilm of halophilic bacteria, *Water Environment Research*, 66, 230-235.
- Woolard, C. R. and Irvine, R. L., 1995, Treatment of hypersaline wastewater in the sequencing batch reactor, *Water Research*, 29, 4, 1159-1168.
- Yadvika, S., Sreekrishnan, T. R., Kohli, S. and Rana, V., 2004, Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques- a review, *Bioresource Technology*, 95, 1-10.
- Yan, H. and Pan, G., 2002, Toxicity and bioaccumulation of copper in three green microalgal species, *Chemosphere*, 49, 471-476.
- Young, J. C. and McCarty, P. L., 1969, The anaerobic filter for waste treatment, *Journal of Water Pollution Control Federation*, 41, 5, 160-173.
- Yu, H.Q., Tay, J. H. and Fang, H. H. P., 2001a, Enhanced sludge granulation in upflow

- anaerobic sludge blanket (UASB) reactors by aluminum chloride, *Chemosphere*, 44, 31-36.
- Yu, H.Q., Tay, J. H. and Fang, H. H. P., 2001b, The roles of calcium in sludge granulation during UASB reactor start-up, *Water Research*, 35, 4, 1052-1060.
- Zandvoort, M., Geerts, R., Lettinga, G. and Lens, P. N. L., 2003, Methanol degradation in granular sludge reactors at sub-optimal metal concentrations : role of iron, nickel and cobalt, *Enzyme and Microbial Technology*, 33, 190-198.
- Zayed, G. and Winter, J., 2000, Inhibition of methane production from whey by heavy metals- protective effect of sulfide, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 53, 726-731.
- Zeeman, G., Wiegant, W.M., Koster-Treffers, M.E. and Lettinga, G., 1985, The influence of the total ammonia concentration on the thermophilic digestion of cow manure, *Agriculture Wastes*, 14, 19-35.
- Zhang, D., Wang, J. and Pan, X., 2006, Cadmium sorption by EPSs produced by anaerobic sludge under sulfate-reducing conditions, *Journal of Hazardous Materials*, B138, 589-593.
- Zinder, S. H., 1984, Microbiology of anaerobic conversion of organic wastes to methane: recent developments, *ASM News*, 50, 294-298.

## ÖZGEÇMİŞ

1978 tarihli Elazığ doğumluyum. İlk, orta ve lise eğitimimi Elazığ'da tamamladım. 1995 yılında Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nü kazandım ve 1999 yılında mezun oldum. 1999 yılında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisansa başladım ve 2002 yılında yüksek lisansımı tamamladım. 2003 yılında aynı anabilim dalında doktora başladım. 2001 yılında Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak göreve başladım ve halen bu görevimi sürdürmekteyim.