



128456

T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAKIR VE KROM METALLERİNİN SEÇİCİLİ VE
KONVANSİYONEL AKTİF
ÇAMUR PROSESLERİNE ETKİLERİ**

SEVİL ÇALIŞKAN

ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

128456

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA - 2002




T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ


BAKIR VE KROM METALLERİNİN SEÇİCİLİ VE KONVANSİYONEL AKTİF
ÇAMUR PROSESLERİNE ETKİLERİ


SEVİL ÇALIŞKAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez, 09/01/2002 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.


Doç.Dr. Ufuk ALKAN
(Danışman)


Doç.Dr. Muhsin KILIÇ


Doç. Dr. Yücel TAŞDEMİR

BURSA-2002

ÖZET

Bu çalışmanın temel amacı, aktif çamur sistemindeki ağır metal adsorpsiyonunu araştırmaktır. Bunu incelemek üzere iki farklı çalışma yürütülmüştür. Birinci çalışmada, aerobik seçicili aktif çamur sisteminde farklı çamur yaşlarında gerçekleşen ağır metal adsorpsiyonu, ikinci çalışmada ise sürekli çalıştırılan klasik ve aerobik seçicili sistemlerdeki metal adsorpsiyonu incelenmiştir. Birinci çalışmada, sürekli olarak işletilen laboratuvar ölçekli aerobik seçicili aktif çamur sistemlerinden çamur örnekleri alınmış, Cu(II) ve Cr(VI) metallerinin adsorpsiyon verimlerini tespit etmek üzere kesikli reaktörler kurulmuştur. 5 ve 15 günlük çamur yaşlarında 0,5, 1,0, 3,0, 10,0 ve 25,0 mg/L'lik artan Cu(II) iyonu konsantrasyonlarında ve 0,5, 1,0, 3,0, 10,0 mg/L'lik artan Cr(VI) iyonu konsantrasyonlarında giderim verimleri belirlenmiştir. Her iki metalin iki farklı çamur yaşındaki adsorpsiyon verimlerini tespit etmek üzere Freundlich izotermi kullanılarak elde edilen "k" adsorpsiyon kapasitesi değerleri karşılaştırılmıştır. Kesikli deneylerin değerlendirmeleri sonucunda, 15 günlük çamur yaşında Cu(II) için ortalama giderim seviyesi % 16 olarak belirlenirken 5 günlük çamur yaşında %84 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara benzer olarak Cr(VI) için ise 15 günlük çamur yaşında %15 ve 5 günlük çamur yaşında da %33'lük bir giderim seviyesi tespit edilmiştir. İkinci çalışmada ise sürekli olarak işletilen klasik ve aerobik seçicili sistemlere 2,0 mg/L Cr(VI) içeren sentetik atıksu ve 0,5 mg/L Cu(II) içeren sentetik atıksu beslenmiştir. Sistemlerde biriken metal miktarları belirlenmiştir. Her iki çalışmadan elde edilen sonuçlara göre klasik ve aerobik seçicili sistemler arasında metal giderimi yönünden fark olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: adsorpsiyon, aerobik seçici, aktif çamur, çamur yaşı, bakır, krom(VI)

ABSTRACT

The overall objective of this study was to investigate heavy metal adsorption in the activated sludge system. In this study, two different studies were carried out to investigate heavy metal adsorption in the activated sludge system. In the first study, heavy metal adsorption occurring at different sludge ages in the aerobic selector activated sludge system was determined. Heavy metal adsorption was investigated in the conventional and aerobic selector systems operated continuously. Batch sorption experiments were carried out with sludge samples obtained from the bench-scale systems in order to determine adsorption levels of Cu(II) and Cr(VI). Initial soluble concentrations of metals in the mixed liquors were 0.5, 1.0, 3.0, 10.0, 25.0 mg/L and 0.5, 1.0, 3.0, 10.0 mg/L for Cu(II) and Cr(VI), respectively. Freundlich equilibrium isotherm was employed to determine “k” values indicating the adsorption capacities of sludge samples. Overall evaluation of the batch experiments showed that the mean removal level of Cu(II) was 84% for $\theta_c=5$ days whereas 16% of removal was obtained for $\theta_c=15$ days. Corresponding results for Cr(VI) were 33% and 15%. In the second study, continuous conventional and aerobic selector activated sludge systems were fed with synthetic wastewater containing 2.0 mg/L Cr(VI) and 0.5 mg/L Cu(II). Metal quantities removed in the systems were determined. Both studies indicated that there was a significant difference between metal biosorption capacities of conventional and aerobic selector activated sludge systems.

Keywords: adsorption, aerobic selector, activated sludge, sludge age, copper, hexavalent chromium

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1 Aktif Çamur Sistemleri.....	3
2.2 Aktif Çamur Sistemlerinin Modifikasyonları.....	7
2.2.1 Klasik Aktif Çamur Sistemi.....	7
2.2.2 Tam Karışımli Aktif Çamur Sistemleri.....	8
2.2.3 Kademeli Besleme (Kademeli Havalandırma) Sistemleri.....	8
2.2.4 Modifiye Havalandırma.....	8
2.2.5 Kontakt Stabilizasyon.....	8
2.2.6 Uzun Havalandırmalı Aktif Çamur Sistemleri.....	9
2.2.7 Saf Oksijenli Havalandırma Sistemleri.....	9
2.2.8 Oksidasyon Hendekleri.....	9
2.2.9 Yüksek Hızlı Havalandırma.....	10
2.2.10 Kesikli Ardışık Reaktörler.....	10
2.3 Aktif Çamur Prosesinin Mikrobiyolojisi.....	10
2.3.1 Bakteriler.....	12
2.3.2 Mantarlar.....	13
2.3.3 Protozoalar.....	13
2.3.4 Rotiferler.....	13
2.4 Ağır Metaller ve Kaynakları.....	13
2.4.1 Krom (VI).....	15
2.4.2 Bakır (II).....	17
2.5 Aktif Çamurla Ağır Metal Giderimi.....	18
2.5.1 Ağır Metaller ile Aktif Çamur Arasındaki Etkileşimler.....	19
2.5.2 Aktif Çamurda Ağır Metal Giderimini Etkileyen Faktörler.....	25

2.6 Aktif Çamurda Ağır Metal Adsorpsiyonu.....	28
2.6.1 Adsorpsiyon Mekanizması.....	28
2.6.2 Biyosorpsiyon.....	31
2.7 Biyolojik Seçiciler.....	42
2.7.1 Anoksik Seçiciler.....	42
2.7.2 Anaerobik Seçiciler.....	42
2.7.3 Aerobik Seçiciler.....	45
3. MATERYAL VE METOT.....	51
3.1 Deneş Düzenegi.....	51
3.2 Deneşsel Yöntem.....	56
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	63
4.1 Elde Edilen Bulgular ve Tartışma.....	63
4.1.1 Aktif Çamurda Cu(II) ve Cr(VI) Giderimlerine Çamur Yaşının Etkisi.....	64
4.1.2 Adsorpsiyon İzotermi.....	66
4.1.3 Sürekli Sistemde Cu(II) ve Cr(VI) Biyosorpsiyonu.....	70
4.2 Sonuçlar.....	80
KAYNAKLAR.....	82
TEŞEKKÜR.....	88
ÖZGEÇMİŞ.....	89

SİMGELER DİZİNİ

a	Birim adsorbant madde ağırlığı başına adsorbe edilen ve yüzeyde tek tabaka oluşturan madde miktarı
AKM	Askıda katı madde miktarı
b	Adsorpsiyon enerjisi ile ilişkili katsayı
C	Adsorpsiyondan sonraki metal denge konsantrasyonu veya kalıntı metal konsantrasyonu
C _e	Çözeltide adsorpsiyondan sonra kalan madde miktarı
ÇHİ	Çamur hacim indeksi
EDTA	Etilendiamintetraasetikasit
EGTA	Ethylenebis(oxethylenenitrilo) tetraasetik asit
FAS	Demir amonyum sülfat
Fil	Filamentli
F/M	Besi maddesi mikroorganizma oranı
FY	Flok yapıcı
HDP	Hücre dışı polimer
k	Adsorpsiyon kapasite katsayısı
k _d	Bozunma katsayısı
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı
K _s	Yarı-doygunluk sabiti
MLSS	Karışık sıvıda askıda katı madde
MLVSS _{sel}	Seçicideki uçucu askıda katı madde konsantrasyonu
n	Veri sayısı
1/n	Adsorpsiyon şiddeti
NTA	Nitriloasetikasit
OSP	Organik depolama ürünü
pH	Hidrojen iyonu konsantrasyonunun 10 tabanında negatif logaritması
PVC	Polivinil klorür
PP	Polifosfat
q _{min(S_s,OUR)}	Seçicilerdeki oksijen kapasitesi ve parçalanabilir substrat konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak belirlenen minimum spesifik substrat giderim oranı

Q	Giriş atıksu giriş debisi
Q_{inf}	Giriş atıksu debisi
Q_w	Sistemden uzaklaştırılacak çamur miktarı
r	Korelasyon katsayısı
S_o	Giriş substrat miktarı
S_{sinf}	Çözünmüş ve parçalanabilir giriş substrat miktarı
TOC	Toplam organik karbon
TRIEN	Trietilentetraamin
UAKM	Uçucu askıda katı madde
V	Havalandırma havuzu hacmi
V_{sel}	Gerekli seçici hacmi
X	Havalandırma havuzundaki askıda katı madde konsantrasyonu
X_e	Çıkış suyundaki askıda katı madde konsantrasyonu
x/m	Birim AKM miktarında adsorplanan metal miktarı
X_o	Giriş organik substrat miktarı
X_r	Geri devirdeki askıda katı madde konsantrasyonu
μ	Spesifik büyüme hızı
θ_c	Çamur yaşı

İÇİŞLERİ BAKANLIĞI
MÜHÜR
2023

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	Biyolojik bozunma mekanizması.....	6
Şekil 2.2	Aerobik biyolojik arıtma.....	6
Şekil 2.3	Aktif çamur floğunun mikrobiyal yapısı.....	11
Şekil 2.4	Artan metal konsantrasyonunun anaerobik ve aerobik arıtma üzerindeki olumsuz etkisi.....	22
Şekil 2.5	Ağır metallerin biyolojik reaksiyon üzerindeki etkisi.....	22
Şekil 2.6	Aktif çamurda metal etkileşimleri.....	24
Şekil 2.7	Substrat konsantrasyonunun spesifik büyüme oranı üzerindeki etkisi.....	39
Şekil 2.8	Anoksik seçicilerde organik madde kullanımı.....	43
Şekil 2.9	Anaerobik seçicilerde organik madde kullanımı	44
Şekil 2.10	Aerobik seçicilerde organik madde kullanımı	45
Şekil 2.11	Aerobik seçicilerde organik madde kullanımı	46
Şekil 2.12	Çözünmüş kalıntı substratın zamana bağlı değişimi	47
Şekil 3.1	Laboratuvar ölçekli aerobik seçicili aktif çamur sistemi.....	52
Şekil 3.2	Laboratuvar ölçekli aerobik seçicili sistem	53
Şekil 3.3	Sistemde kullanılan havalandırma tankı	54
Şekil 3.4	Sistemde kullanılan çökeltim tankı.....	55
Şekil 3.5	Laboratuvar ölçekli klasik aktif çamur sisteminin şematik gösterimi.....	62
Şekil 4.1	Biyokütle ağırlığı başına giderilen çözünmüş Cr(VI) miktarı.....	65
Şekil 4.2	Biyokütle ağırlığı başına giderilen çözünmüş Cu(II) miktarı.....	65
Şekil 4.3	Cr(VI) için Freundlich İzotermleri.....	67
Şekil 4.4	Cu(II) için Freundlich İzotermleri	67
Şekil 4.5	Klasik ve aerobik seçicili sistem havalandırma tanklarındaki biyokütlerde tutulan Cr(VI) miktarının değişimi.....	71
Şekil 4.6	Klasik ve aerobik seçicili sistem havalandırma tanklarındaki bağlı Cr(VI) konsantrasyonunun zamana karşı değişimi.....	72
Şekil 4.7	Klasik ve aerobik seçicili sistem çıkış suyunda süzüntüdeki Cr(VI) konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi.....	73
Şekil 4.8	Cr(VI) dozlaması sonrasında aerobik seçicili sistem havalandırma havuzlarındaki AKM konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi.....	73

Şekil 4.9 Cr(VI) dozlaması sonrasında klasik sistem havalandırma havuzlarındaki AKM konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi.....	74
Şekil 4.10 Cr(VI) dozlaması sonucunda aerobik seçicili sistemde çıkış KOİ konsantrasyonu değerlerinin değişimi.....	74
Şekil 4.11 Cr(VI) dozlaması sonucunda klasik sistemde çıkış KOİ konsantrasyonu değerlerinin değişimi.....	75
Şekil 4.12 Aerobik seçicili sistem havalandırma tanklarındaki biyokütlede tutulan Cu(II) miktarının değişimi.....	76
Şekil 4.13 Aerobik seçicili sistem havalandırma tanklarındaki bağlı Cu(II) konsantrasyonunun zamana karşı değişimi.....	76
Şekil 4.14 Aerobik seçicili sistem çıkış suyunda süzüntüdeki Cu(II) konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi.....	77
Şekil 4.15 Cu(II) dozlaması sonucunda aerobik seçicili sistem havalandırma havuzundaki AKM konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi.....	78
Şekil 4.16 Cu(II) dozlaması sonucunda aerobik seçicili sistemde çıkış KOİ konsantrasyonu değerlerinin değişimi.....	78

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Atıksu arıtımında kullanılan temel biyolojik atıksu arıtma prosesleri.....	4
Çizelge 2.2 Aktif çamurdaki mikroorganizmaların metabolik grupları.....	12
Çizelge 2.3 Önemli kirletici ağır metal çeşitleri ve kaynakları.....	15
Çizelge 2.4 Hücre dışı polimerlerin bileşenleri ve bileşenlerin konsantrasyon aralığı....	36
Çizelge 3.1 Sentetik atıksu içeriği.....	56
Çizelge 3.2 Seçicili aktif çamur sistemlerinin işletme parametreleri.....	57
Çizelge 4.1 Cu(II) ve Cr (VI) metalleri için belirlenen Freundlich İzoterm katsayıları..	68
Çizelge 4.2 Çamur yaşına bağlı olarak belirlenen HDP miktarları.....	69



1. GİRİŞ

Günümüzde, alıcı ortamların kalitesini korumak amacıyla daha etkin standartların yürürlüğe girmesi ile birlikte, ağır metal içeren atıksuların arıtımı da önem kazanmış ve buna bağlı olarak da yüksek verimde çalışabilen biyolojik arıtma proseslerinin geliştirilmesi oldukça cazip hale gelmiştir. Biyolojik arıtma prosesleri içinde özellikle aktif çamur sistemleri hem evsel hem de endüstriyel atıksuların arıtımında oldukça etkilidir.

Sanayileşmenin artması ve gelişen teknoloji ile birlikte atıksulardaki konsantrasyonları gittikçe artan ağır metallerin, alıcı ortamlara dolayısıyla tüm canlılara olumsuz etkilerinin önlenmesi ve su kalite standartlarının sağlanabilmesi için, bu atıksuların arıtıma tabi tutulmaları gerekmektedir. Ancak bu atıksular toksik kirletici içeriklerinden dolayı biyolojik arıtma proseslerini olumsuz yönde etkilerler. Bunun yanı sıra bu tür atıksular arıtılmadan deşarj edildikleri takdirde alıcı su ortamlarındaki canlı yaşamı tehlikeye sokarlar. Toksik madde konsantrasyonu yüksek olan atıksuların çeşitli fiziksel ve kimyasal metotlarla arıtımı mümkündür. Ancak böyle bir arıtım küçük ve ağır metal içeriği çok yüksek seviyelerde olmayan endüstriler için maliyetli olmaktadır. Biyolojik arıtma prosesleri işletme ve maliyet yönünden ekonomik olması sebebiyle evsel ve endüstriyel atıksuların arıtımında yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Biyolojik prosesler arasında en fazla kullanım alanına sahip olan aktif çamurun çeşitli modifikasyonları ile toksik ve zararlı organik ve inorganik kirleticileri ve özellikle de ağır metal içeren atıksuların arıtımı mümkün olmaktadır. Ancak biyolojik prosesler atıksu karakteristiğindeki değişimlerden çabuk etkilenmekte ve bu da çıkış suyu kalitesinde salınımlara neden olmaktadır.

Aktif çamurda ağır metal giderimini etkileyen faktörler; çamur yaşı (θ_c), hücre dışı polimer (HDP) konsantrasyonu, çamur hacim indeksi (ÇHI), askıda katı madde (AKM) konsantrasyonu, çözünmüş oksijen konsantrasyonu, sıcaklık, pH, metal konsantrasyonu, metal çözünürlüğü, metal değeriği ve kompleksleştirici madde konsantrasyonudur (Brown ve Lester, 1979; Eckenfelder ve Musterman, 1995).

Çamur yaşı, aktif çamur sisteminde mevcut olan mikroorganizmaların canlılığını, atıksu ile temas süresini ve dolayısıyla arıtma verimini doğrudan etkileyen bir kontrol parametresidir. Bir çok araştırmacı çamur yaşının aktif çamur sistemlerinde

meydana getirdiği etkiyi incelemek üzere değişik çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmalara göre, aktif çamur prosesinin kontrolü için kullanılan parametrelerden bir tanesi olan çamur yaşı, bakteriler tarafından metal gideriminin kontrolü için kullanılabilir.

Klasik aktif çamur sistemlerine yüksek maliyet gerektirmeden ilave edilen aerobik seçiciler sayesinde, ülkemizde geniş kullanım alanına sahip olan klasik aktif çamur sistemleri, ağır metal giderimi bakımından daha yüksek bir verime ulaştırılabilir. Aktif amur sistemlerinde ağır metal giderimi hem daha ekonomik olması hem de geri kazanım imkanı sağladığından dolayı cazip hale gelmiştir. Bir sanayi kenti olan Bursa’ da özellikle tekstil, deri ve otomotiv endüstrilerinden kaynaklanan atıksuların arıtımı için bu tip bir sistemin yararlı olacağı düşünülmektedir. Bu amaçla laboratuvar ölçekli klasik ve aerobik seçicili iki ayrı aktif çamur sistemi dizayn edilmiş ve sürekli olarak işletilmiştir. Çalışmada ağır metal olarak Türkiye’de geniş bir kullanım alanına sahip olan Cr(VI) ve Cu(II) metalleri incelenmiştir. Çamur yaşının metal giderim verimini etkileyen önemli bir işletme parametresi olduğu bilinmektedir. Bu nedenle Cr(VI) ve Cu(II) metallerinin giderim verimlerinin, hangi çamur yaşında daha iyi olacağı belirlenmiştir. Ağır metallerin, işletmeyi ve arıtma verimini olumsuz yönde etkilediği yapılan literatür araştırmasında görülmüştür. Bunun halihazırda kullanılmakta olan sürekli sistemlerde nasıl bir etki yaratacağını belirlemek ve aerobik seçicili ile klasik aktif çamur sistemlerini karşılaştırmak için sistemlere sürekli dozlama yapılmış ve sistemlerin performansları takip edilmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1 Aktif Çamur Sistemleri

Uygun kontrol ve analizler ile hemen hemen tüm atıksular biyolojik prosesler ile arıtılabilir. Atıksuların arıtımında kullanılan temel biyolojik prosesler beş grupta toplanır (Tchobanoglous ve Burton 1991, Tchobanoglous ve Schroeder 1987);

- Aerobik prosesler
- Anoksik prosesler
- Anaerobik prosesler
- Birleştirilmiş aerobik, anoksik ve anaerobik prosesler
- Havuz prosesleri.

Biyolojik arıtma prosesleri, ilk olarak kolayca parçalanabilir organik maddeleri içeren evsel atıksuların arıtımında kullanılmaya başlanmış ancak gelişen bilim ve teknoloji ile endüstriyel atıksuların arıtımında da önemli bir konuma yerleşmiştir. Yukarıda belirtilen beş ana grup ise kendi aralarında askıda büyüme, bağlı büyüme ve birleşik proseslerden meydana gelirler (Toprak 1996). Bu proseslerin hangi sistemde ne amaçla kullanıldığı Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Karbonlu organik maddelerin giderimi için kullanılan en önemli askıda büyüme biyolojik arıtma prosesleri (Tchobanoglous ve Burton 1991);

- Aktif çamur prosesi
- Havalandırılmalı lagünler
- Ardışık kesikli reaktörler
- Aerobik çürütme prosesleridir.

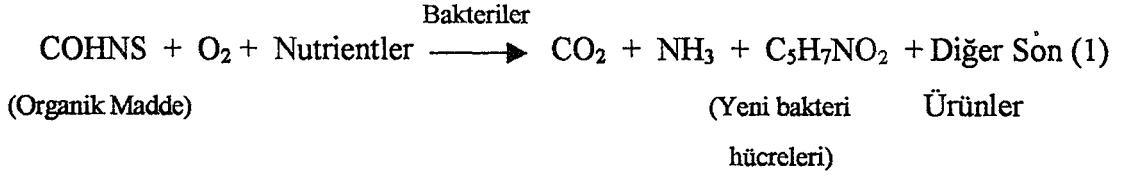
Bunlardan aktif çamur prosesi büyük bir farkla evsel ve endüstriyel atıksuların arıtımında ikinci kademe olarak kullanılan en yaygın sistemdir (Tchobanoglous ve Burton 1991). Aerobik prosesler temelde atıksu içerisindeki kolloidal veya çözünmüş haldeki organik maddelerin aerobik heterotrof bakteriler tarafından oksitlenmesine dayanır. Bakteriler (1) ve (2) nolu denklemlerde verilen stokiyometriye uygun olarak dönüşümü gerçekleştirirler. Bu reaksiyonlar sonucu yeni bakteri hücreleri, çeşitli gazlar ve enerji oluşur. Son ürünlerin yapısı ve özellikleri, reaksiyon süresi, sıcaklık ve organik madde yükleme hızını içeren süreç tasarımına bağlıdır.

Çizelge 2.1 Atıksu arıtımında kullanılan temel biyolojik atıksu arıtma prosesleri

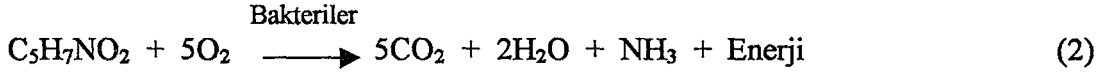
Proses Tipi	Arıtma Sistemi	Kullanım Amacı
<i>Aerobik Prosesler</i> Askıda Büyüme	Aktif Çamur Klasik Aktif Çamur Sistemi Sürekli Tam Karışımli Kademeli Havalandırmalı Saf Oksijen Modifiye Havalandırma Kontakt Stabilizasyonu Uzun Havalandırma Oksidasyon Hendeği Askıda Büyüme Nitrifikasyonu Havalandırmalı Lagün Aerobik Çürütme	BOİ Giderimi(Nitrifikasyon) BOİ Giderimi(Nitrifikasyon) BOİ Giderimi(Nitrifikasyon) BOİ Giderimi(Nitrifikasyon) BOİ Giderimi(Nitrifikasyon) BOİ Giderimi(Nitrifikasyon) BOİ Giderimi(Nitrifikasyon) BOİ Giderimi(Nitrifikasyon) Nitrifikasyon BOİ Giderimi BOİ Giderimi
Bağlı Büyüme	Damlatmalı Filtre Kaba Filtre Dönen Biyolojik Reaktörler Paket Yataklı Reaktör	BOİ Giderimi BOİ Giderimi BOİ Giderimi Nitrifikasyon
<i>Kombinasyonlu Prosesler</i>	Damlatmalı Filtre-Aktif Çamur	BOİ Giderimi
<i>Anoksik Prosesler</i> Askıda Büyüme Bağlı Büyüme	Denitrifikasyon Sabit Film Denitrifikasyonu	Denitrifikasyon Denitrifikasyon
<i>Anaerobik Prosesler</i> Askıda Büyüme Bağlı Büyüme	Anaerobik Çürütme Anaerobik Kontakt Proses Anaerobik Filtre Anaerobik Lagün	Stabilizasyon, BOİ Giderimi BOİ Giderimi BOİ Giderimi BOİ Giderimi,Stabilizasyon
<i>Aerobik-Anoksik/Anaerobik Prosesler</i> Askıda Büyüme Bağlı Büyüme ve Birleştirilmiş Prosesler	Tek veya Çok Basamaklı Prosesler Tek veya Çok Basamaklı Prosesler	BOİ ve Fosfor Giderimi, Nitrifikasyon, Denitrifikasyon BOİ Giderimi, Nitrifikasyon, Denitrifikasyon, Fosfor
<i>Havuz Prosesleri</i>	Aerobik Havuzlar Olgunlaştırma Havuzları Fakültatif Havuzlar Anaerobik Havuzlar	BOİ Giderimi BOİ Giderimi, Nitrifikasyon BOİ Giderimi BOİ Giderimi, Atık Stabil

KAYNAK: Tchobanoglous ve Schroeder 1987 s: 768, Tchobanoglous ve Burton 1991

Oksidasyon ve sentez;



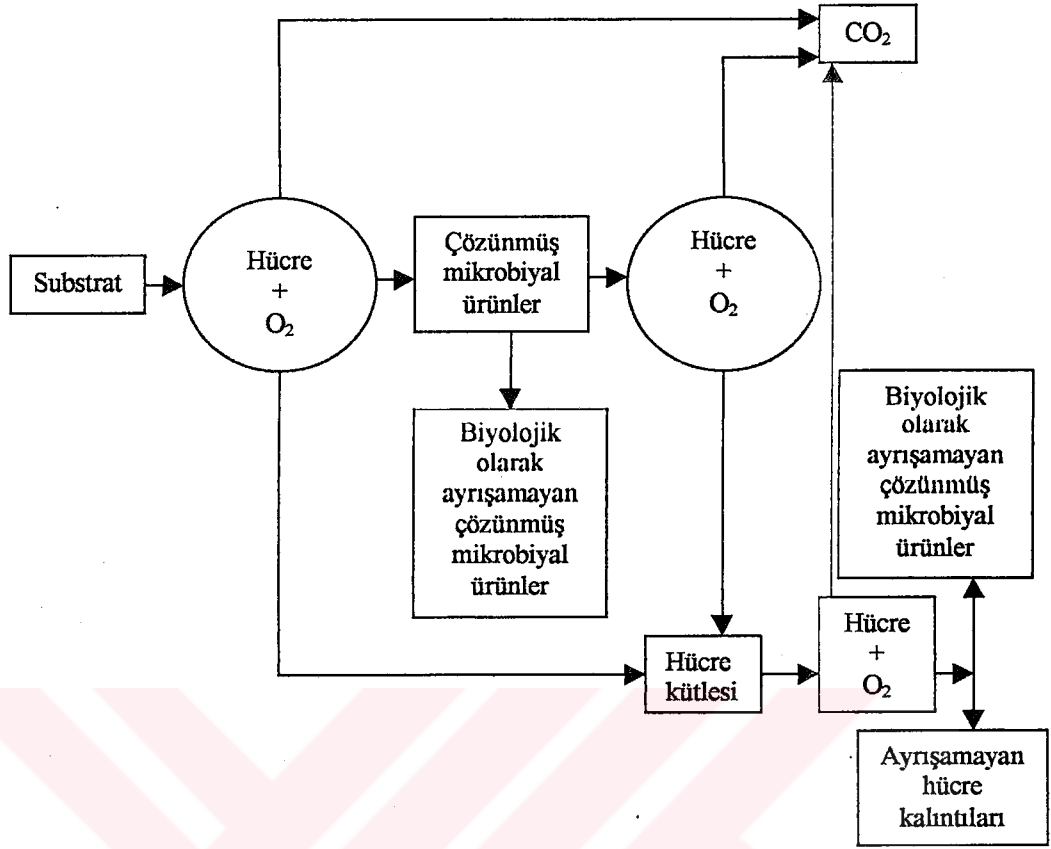
İçsel solunum;



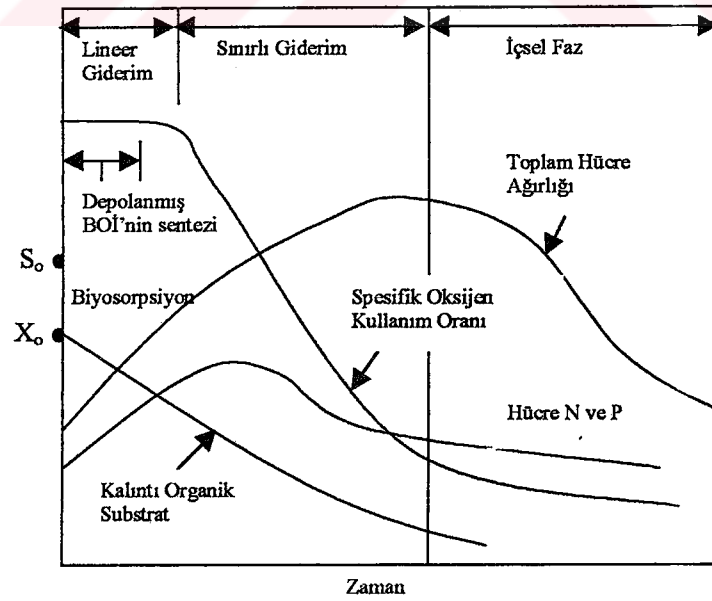
Aerobik aktif çamur proseslerinde organik madde, biyolojik metabolizma yolu ile çözüldüğü ayrılırken, organizmalar oksijen tüketirler ve yeni hücreler sentezlenir (Eckenfelder ve Grau 1992). Oksidasyon ve çökeltme prosesleri, aktif çamur sistemlerinde sırasıyla havalandırma ile çökeltim tanklarında gerçekleştirilir. Havalandırma tankında tam karışım mevcut olup ortama dışardan difüzör veya yüzeysel havalandırıcılar ile oksijen verilmekte ve tankta, bakterilerin çökmemesi, oksijen, atıksu, nutrient ve bakteri temasının iyi bir şekilde sağlanması için yeterli bir karıştırma işleminin yapılması gerekmektedir (Toprak 1996).

İçsel metabolizma ve sentez için giderilen organik maddenin küçük bir kısmı parçalanamayan hücre kalıntıları ve biyolojik olarak ayrışamayan çözünmüş mikrobiyal ürünler olarak kalırlar. Parçalanamayan hücre kalıntıları uçucu askıda katıların %20'sidir. Biyolojik olarak ayrışamayan çözünmüş mikrobiyal ürünler ise atıksuyun organik içeriği ve çamur yaşı ile değişir ve giriş KOİ değerinin %2'sinden %10'a kadar değişim gösterir. Bu reaksiyonlar Şekil 2.1 de şematize edilmiştir.

Şekil 2.2 organik içerikli atıksuyun biyooksidasyonunu göstermektedir. Atıksu alışmamış (acclime olamamış) aktif çamur ile karıştığında, kolayca parçalanabilen organik maddelerde ani bir sorpsiyon gerçekleşebilir. Bu organik maddeler bir sonraki oksidasyon için hücre içerisinde depolanır. Bu olay biosorpsiyon olarak isimlendirilir. Havalandırma prosesinin başlaması ile kalan organiklerin giderimi meydana gelir. Sorplanan organik maddeler giderildiği için başlangıçta oksijen kullanım oranı yüksektir, sonra kalıntı substrat miktarı azaldıkça oksijen kullanım oranı da azalır. Hücre sentezi organik madde giderimine orantılı olarak meydana gelir. Azot ve fosfor



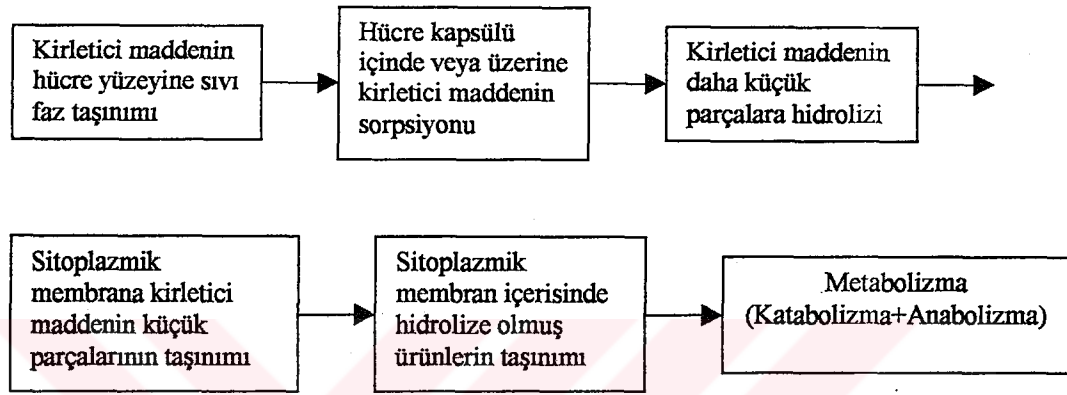
Şekil 2.1 Biyolojik bozunma mekanizması (Eckenfelder ve Grau 1992)



Şekil 2.2 Aerobik biyolojik arıtma (Eckenfelder ve Musterman 1995)

hücre sentezi için alınır. Kullanılabilir substrat tükendiği zaman, devam eden havalandırma, içsel solunum vasıtasıyla biyokütle oksidasyonu ile sonuçlanır.

Organik ve diğer maddeler atıksuda koloidal, askıda ve çözünmüş moleküller olarak bulunurlar. Partiküller ve makromoleküller direkt olarak bakteri tarafından tutulamaz, ama sitoplazmik membrandan içeri taşınmadan önce daha küçük partiküllere hidroliz edilebilir. Bu olay aşağıdaki bir seri adımla tanımlanabilir;



2.2 Aktif Çamur Sistemlerinin Modifikasyonları

Yukarıda da belirtildiği gibi aktif çamur prosesinin amacı, çözünür ve çözünemeyen organiklerin giderimi ve bu maddeleri graviteli çökeltme ile kolayca çökebiyen askıda mikrobiyal floklara dönüştürmektir. Atıksu karakteristiğine ve gerekli işletme koşullarına uyum sağlayan çeşitli aktif çamur modifikasyonları geliştirilmiştir. Bu modifikasyonlar aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir.

2.2.1 Klasik Aktif Çamur Sistemi

Havalandırma tankı, çökeltim tankı ve geri devir hattından meydana gelir. Atıksu ve geri devir çamuru havalandırma havuzunun başında karışır ve difüzörlerle veya mekanik karıştırıcılar ile havalandırma tankı karıştırılır. Böylece tüm havuz boyunca uniform bir havalandırma sağlanır. Havalandırma periyodu boyunca organik maddelerin adsorpsiyon, flokülasyon ve oksidasyonu meydana gelir. Aktif çamur katıları çökeltim tankında çöktürülür. Hidrolik bekletme süreleri 4-8 saat, çamur bekletme süreleri ise 3-8 gün arasında değişir. Çamur bekletme süresi (çamur yaşı) çok

nadir olarak 15 günü geçer. Bu sistemde meydana gelen olaylar yukarıda daha ayrıntılı olarak verilmiştir.

2.2.2 Tam Karışımli Aktif Çamur Sistemleri

Giriş atıksu ve geri devir çamuru ile oluşan karışık sıvının özellikleri havalandırma tankının tüm noktalarında aynıdır. Bu tip sistemlerde çökeltilmiş su ve geri devir çamuru havalandırma tankına birkaç noktadan verilir. Havalandırma tankında organik yükleme ve oksijen kullanımı tüm tank içerisinde uniformdur. Bu prosesin toksik ve biyoinhibitör maddeler içeren atıksular için ve şok yüklemeler için kullanımı uygundur. Hidrolik bekleme süreleri ve çamur yaşı klasik aktif çamur sistemleri ile benzerdir.

2.2.3 Kademeli Besleme (Kademeli Havalandırma) Sistemleri

Havalandırma havuzunda F/M oranını eşitlemek ve böylece oksijen kullanımını azaltmak için atıksu havalandırma havuzuna iki veya daha fazla noktadan verilir. Giriş, havuz uzunluğunun ilk %50 ile %75' inde düzenlenir. Bu sistemlerde genelde difüzör havalandırıcılar kullanılmaktadır. Sistem bölmelere ayrılabilir ve her bir bölüme ayrı bir giriş uygulanabilir. Ya da üç veya daha fazla paralel kanal kullanılır. Bu prosesin en önemli özelliklerinden bir tanesi işletme esnekliğidir. Bu çalışmada kullanılan seçici sistemler bu prosesle benzerlik göstermektedir.

2.2.4 Modifiye Havalandırma

Bu sistemler kısa havalandırma süreleri ve yüksek F/M oranları hariç klasik aktif çamur sistemlerine benzerlik gösterirler. BOİ giderim verimleri diğer aktif çamur proseslerinden daha düşüktür. Oldukça kısa alıkonma süresi, düşük askıda katı madde ve yüksek F/M oranı ile karakterize edilir. Oksijen gereksinimi oldukça düşüktür, buna karşın atık çamur miktarı çok yüksektir. Kısa alıkonma süresi ve düşük askıda katı madde konsantrasyonu nedeniyle, modifiye havalandırma hidrolik ve organik yüklemelerdeki salınımlara karşı oldukça hassastır. Yüksek kalitede çıkış suyu istendiği uygulamalar için uygun değildir.

2.2.5 Kontakt Stabilizasyon

Kontakt stabilizasyon aktif çamur tanklarında biyoreaktör iki zona ayrılır: giriş atıksuyundaki organik maddenin gideriminin meydana geldiği kontakt zon ve organik

maddenin stabilizasyonunu sağlamak için çökeltimden gelen geri devir çamurunun havalandırıldığı stabilizasyon zonudur. Havalandırma hacmi gereksinimi klasik sisteme göre %50 daha azdır. Kontakt zondaki hidrolik bekletme süresi 0,5-2 saat arasında değişirken stabilizasyon zonunda bu süre geri devir çamuru akışına bağlı olarak 4 ile 6 saat arasında değişmektedir. Kontakt stabilizasyon küçük atıksu debisine ve yüksek çamur yaşına sahip sistemlerde daha yaygın uygulanmaktadır. Geri devir çamurunun havalandırılması ile gerekli havuz hacmi, klasik aktif çamur sistemlerine kıyasla %30 ile 40 oranında azaltılabilir. Bu tür sistemler yüksek kirliliğe sahip atıksular ve pik debiler için avantajlıdır.

2.2.6 Uzun Havalandırmalı Aktif Çamur Sistemleri

Uzun havalandırmalı aktif çamur süreci büyüme eğrisinin içsel solunum fazında çalışır ve yüksek havalandırma süresi ile düşük organik yüklemeye sahiptir. Hidrolik alıkonma süresi 18 ile 24 arasında değişmektedir. Yüksek çamur yaşında (20-30gün) çalıştırıldığı için tüm mikroorganizmalar için yeterli substrat yoktur ve bunun sonucunda hücreler substrat yokluğunda içsel solunuma geçerler. Bu durum çıkış suyu kalitesinin yükselmesine ve düşük çamur üretimine neden olur. Ancak BOİ giderimi başına yüksek oksijen gereksinimi olur. Daha fazla küçük yerleşim yerleri için kullanılır.

2.2.7 Saf Oksijenli Havalandırma Sistemleri

Aktif çamur proseslerinde hava yerine saf oksijen kullanılır. Biyoreaktör kapalı ve bölmelidir. Atıksu, geri devir çamuru ve oksijen girişi ilk bölümde yapılır. Oksijen, kapalı havalandırma tankına dağıtılır ve geri devir ettirilir. Gazın bir kısmı karbondioksit konsantrasyonunu düşürmek için atılır. pH ayarlaması gerekebilir. Eklenen oksijen miktarı klasik aktif çamur sistemlerindeki yaklaşık dört katı kadar daha fazladır. Hidrolik bekletme süreleri genelde 2 ile 4 saat, çamur yaşları ise 1 ile 2 gün arasında değişir.

2.2.8 Oksidasyon Hendekleri

Oksidasyon hendekleri genelde çember veya oval şeklindeki kanallardan oluşur ve mekanik havalandırma cihazları ile donatılmıştır. Atıksu hendeğe verilir, havalandırılır ve 0,25-0,35 m/s hızla sirküle edilir. Oksidasyon hendekleri uzun havalandırmalı sistemlerin bir varyasyonudur. Uzun hidrolik bekletme süresi, yüksek

çamur yaşı ve düşük organik yükleme hızı uygulanır. Bu süreçte genelde sağlanan yüksek alıkonma süresi nedeni ile nitrifikasyon da meydana gelmektedir.

2.2.9 Yüksek Hızlı Havalandırma

Yüksek hızlı havalandırma yüksek askıda katı madde ile yüksek hacimsel yükleme hızına sahiptir. Bu kısa hidrolik bekletme süresi ile bağlantılı olarak yüksek F/M oranı ve yüksek katı alıkonma süresine izin verir. Uygun karışım oldukça önemlidir.

2.2.10 Kesikli Ardışık Reaktörler

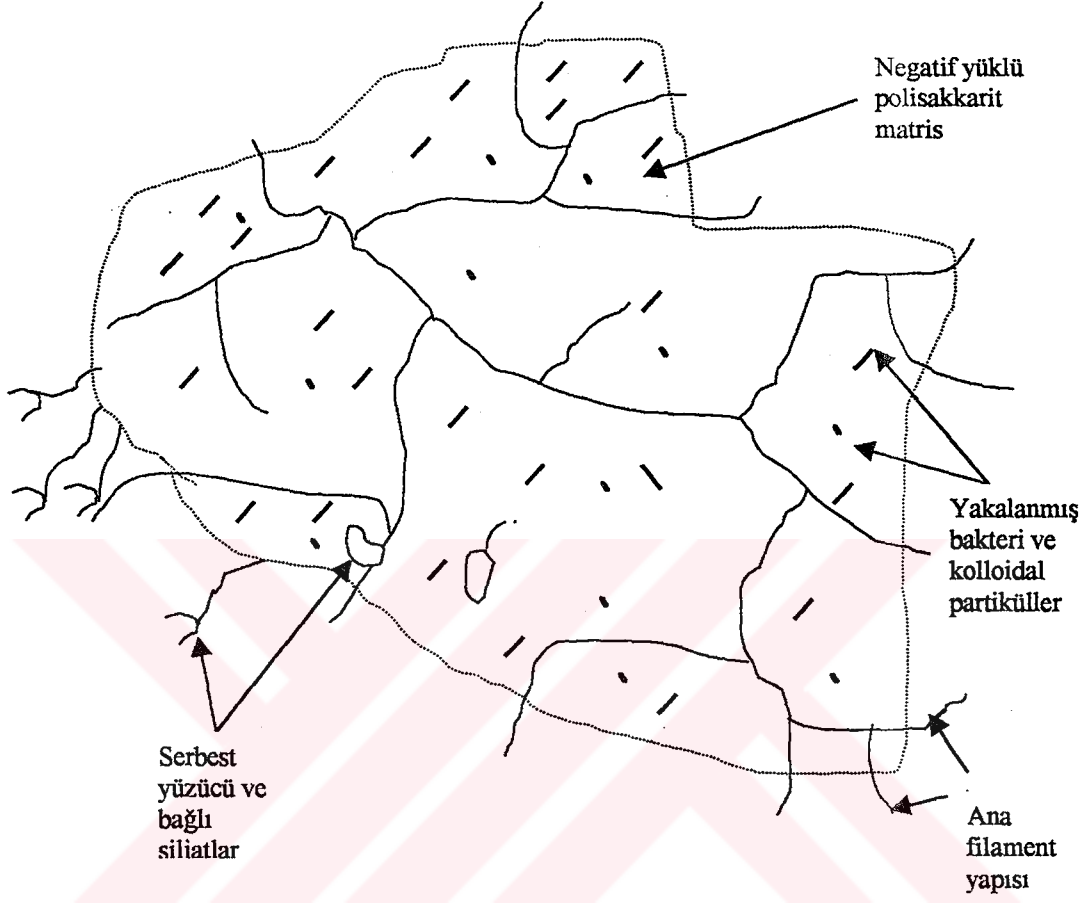
Bu reaktör aktif çamur prosesinin tüm adımlarında tam karışım meydana gelen doldur-boşalt tipi reaktörlerdir. Tüm döngü boyunca karışık sıvı reaktörde kalır ve böylece ikincil çökeltim tankı elimine edilmiş olur.

2.3 Aktif Çamur Prosesinin Mikrobiyolojisi

Aktif çamur sistemleri biyolojik proseslere dayandıkları için, reaksiyonu gerçekleştiren mikroorganizmaların çeşitleri, miktarları ve canlılık durumlarının da bilinmesi gerekir. Atıksuların biyolojik olarak verimli bir şekilde arıtılması, aslında bu mikroorganizmaların atıksu içerisindeki kirletici organik maddeleri verimli bir şekilde parçalayarak yeni hücreler meydana getirmesini ifade eder. Bu mikroorganizmalardan en önemlileri bakterilerdir. Bakteriler, canlılıklarını sürdürebilmek için gereksinim duydukları enerjiyi organik maddeleri parçalayarak temin ederler. Bunu gerçekleştirirken N,P,S ve iz elementlerden yararlanırlar. Bu oksidasyon reaksiyonu sonunda büyük miktarda yeni hücre açığa çıkarken, düşük miktarda da NO_3^- , SO_4^{2-} ve CO_2 gibi düşük enerjili bileşikler meydana gelir.

Aktif çamur reaktörünün içeriği karışık sıvı veya giriş atıksuyu tarafından çevrelenen floklardan oluşur. Bu aktif çamur flokları, yoğun organik matris içinde hepsi bir arada tutunan, büyük partiküller, organik ve inorganik maddeler ve mikroorganizmaların bütününden oluşur. Protozoaların önemli miktarı sapları yardımıyla floklara tutunurlar ve ayrıca flok matris ve karışık sıvının her ikisinde de serbest yüzücü siliatlar ve flagellalar bulunur. Fungilerin de bazen gözlenmesine rağmen arıtımda küçük bir parça rol oynadığı görülmüştür. Bazı bakterilerde hücre dışı polimer üretimi sonucunda diğer mikroorganizmalar ve koloidal partiküller yakalanır,

bu olay flok çapının büyümesi ile sonuçlanır. Şekil 2.3' de aktif çamur floğunun mikrobiyal yapısı verilmiştir.



Şekil 2.3 Aktif çamur floğunun mikrobiyal yapısı (Horan 1990)

Aktif çamur mikroorganizmaları iki temel mikrobiyal gruba ayrılabilir (Wanner 1994);

- (1) *Ayrıştırıcılar*: Bunlar atıksudaki kirletici maddenin biyolojik olarak ayrıştırılmasından sorumludurlar. Bu grubun başlıca üyeleri bakteriler, funguslar ve renksiz synofitalardır (cyanophyta).
- (2) *Tüketiciler*: Substrat olarak diğer mikrobiyal ve bakteriyel hücreleri kullanırlar. Bu grup aktif çamur mikrofaunasının bir parçasıdır ve mikroskobik metazoa ve protozoalardan oluşur.

Aktif çamurun mikrobiyal popülasyonunun yaklaşık %95' i ayrıştırıcı yapıdadır (Özellikle bakteriler). Genelde aktif çamur kültüründe bakteriler, mantarlar, protozoalar

ve rotiferler bulunur. Bu mikroorganizmaların her biri hem atıksuyun özellikleri hem de aktif çamur prosesinin verimi ve işletme süreci hakkında bilgi verir. Çünkü aktif çamur içinde bulunan bakteri türleri atıksuyun karakterizasyonuna ve çevre şartlarına bağlı olarak baskın hale geçerler (Wanner 1994).

Aktif çamur prosesinde en önemli mikroorganizmalar bakterilerdir. Fungi, protozoa ve metazoa ikincil önemi olan mikroorganizma türleridir (Eckenfelder ve Grau 1992).

2.3.1 Bakteriler

Atıksularda ve arıtma sistemlerinde bulunan en önemli mikroorganizmalardır. Aktif çamur sistemlerindeki bakteriler, 1 μm 'den 1000 μm 'ye kadar çeşitli çaplarda ve 300'den fazla türde bulunabilmektedirler. Küresel, düz, çubuk ve spiral şeklinde bulunabilirler. Bazı bakteriler kapsül denilen jelatine benzer bir madde salgırlar. Farklı şekillerde sınıflandırılabilirler, ancak en ayırt edici sınıflandırma, bakterilerin metabolik özelliklerine göre yapılan sınıflandırmadır. Çizelge 2.2'de aktif çamurdaki mikroorganizmaların metabolik sınıflandırması yapılmıştır (Wanner 1994):

Floklar içinde genelde bulunan bakteri türleri arasında *Zoogloea*, *Pseudomonas*, *Flavobacterium*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Achromobacter*, *Corynebacterium*, *Comomonas*, *Brevibacterium*, *Acinetobacter* ve filamentli bakterilerden *Nocardia*, *Sphaerotilus*, *Beggiatoa* ve *Vitroscilla* örnek gösterilebilir (Tchobanoglous ve Burton 1991).

Çizelge 2.2 Aktif çamurdaki mikroorganizmaların metabolik grupları

Metabolizma	Gereken Karbon Şekli	Enerji Kaynağı	Elektron Alıcısı	Büyüme Şekli
Organotrof	Organik	Oksik Oksidasyon	O ₂	FY, Fil
Anaerobik Fermantasyon	Organik	Fermantasyon	Org. Karbon	FY
Denitrifikasyon	Organik	Anoksik Oksidasyon	NO ₃ -N	FY, Fil
Nitrifikasyon	İnorganik	Oksik Oksidasyon	O ₂	Bağlı
Polifosfat kullanan	Organik	PP ve OSP	O ₂	Kümelî, Fil
Kükürt Oksitleyiciler	İnorganik	Oksik Oksidasyon	O ₂	FY, Fil
Sülfat İndirgeyiciler	Organik	Anaerobik Oksidasyon	SO ₄	FY

PP: Polifosfat OSP: Organik Depolama Ürünü FY: Flok yapıcı Fil: Filamentli

KAYNAK: Wanner 1994, s: 53

2.3.2 Mantarlar

Mantarlar, aktif çamur sistemlerinde genellikle görülmezler. Ancak bazı filamentli mantarlara rastlanabilmektedir. Mantarlar, düşük pH ve toksisitede, nutrient eksikliği olan atıksularda ortaya çıkabilirler. Aktif çamur sistemlerinde bulunan baskın mantar türleri arasında *Geotrichum*, *Penicillium*, *Cephalosporium* ve *Alternari* gösterilebilir (Bitton 1994).

2.3.3 Protozoalar

Aktif çamur kültüründeki bakterilerle beslenen protozoalar, bakterilerden çok daha büyük yapıda olup aktif çamur sistemlerinde genellikle yaygın olarak bulunurlar. Silli, kamçılı ve *Rhizopoda* olmak üzere üç tipe sahiptirler. Kamçılı protozoalar genellikle kloroplast içerirler ve fotosentez yaparlar. *Euglena*, *Volvox* ve *Dicomonas* bu gruba girerler. Siliatlar arıtma ünitelerinde en fazla rastlanan protozoa türlerindedir (Bitton 1994).

2.3.4 Rotiferler

Boyutları 100 µm'den 500 µm'ye kadar değişebilen çok hücreli mikroorganizmalardır. Rotiferler, aktif çamur sistemlerinde *Bdelloidea* (*Philodina*, *Habrotcocha*) ve *Monoganonta* (*Lecane*, *Notommata*) gibi iki türde bulunmaktadır. Genelde askıdaki bakterilerin giderimine yardımcı olmakla birlikte flok oluşumuna katkıda bulunurlar (Bitton 1994).

Sarcodina, kamçılı *protozoa*, serbest yüzen silli *protozoa*, tutunmuş silli *protozoa* ve *rotifer* aktif çamur sisteminin veriminin göstergesi olarak kullanılan belli başlı mikroorganizmalardır.

2.4 Ağır Metaller ve Kaynakları

Atıksuların içerdiği ağır metaller, hem iz konsantrasyonlarda toksik etki gösterdikleri için hem de ekonomik geri kazanım potansiyeli taşıdıkları için önem arz ederler. Sucul ortamlarda metallerin kontrolü, biyolojik etkileri, kimyası ve arıtımı ile ilgili çalışmalar son zamanlarda oldukça artmıştır. Metal içeren endüstriyel ve belediye atıksularının deşarjı ile çevreye ve halk sağlığına olumsuz etkilerinden dolayı bu çalışmalar oldukça önem kazanmıştır. Hızlı endüstrileşme ve sanayileşmenin bir sonucu

olarak, alıcı ortamlara verilen ağır metal miktarının gün geçtikçe artması, bu kirleticilerin geri kazanımı veya bertarafı ihtiyacının ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Bu da atıksulardaki ağır metallerin veya diğer toksik metallerin daha önemli bir şekilde incelenip değerlendirilmesi gereğini ortaya çıkarmıştır.

Atıksularda ağır metallerin yüksek konsantrasyonlarının varlığı oldukça önemlidir. Çünkü;

- İkincil arıtma sistemlerinde biyolojik aktiviteyi inhibe eder ve bunun sonucunda çıkış organik madde miktarı yüksek seviyede olur.
- Biyolojik nitrifikasyon prosesini inhibe eder
- Çamurda biriktirilmesi bunların araziye uygulanmasını ve yakma ile imhasını engeller.
- Anaerobik çamur çürütme prosesini inhibe eder.
- Atıksu doğrudan yüzeysel sulara deşarj edildiği zaman olumsuz çevresel etkilere neden olur.
- Çamurun arazide bertaraf yöntemlerinden biri olan tarımsal amaçlı kullanımını engeller.

Ağır metaller çeşitli birçok endüstriden kaynaklanırlar. Bunların içinde, alıcı ortamlarda önemli etkilere sebep olan bazı önemli ağır metal çeşitleri ve potansiyel kaynakları Çizelge 2.3'de verilmiştir:

Kanalizasyon sistemlerindeki ağır metal kaynakları olarak endüstriyel atıksular, su dağıtım şebekelerindeki korozyon ve kentsel yağmur suları gösterilebilir (Nelson ve ark. 1981). Su ve atıksudaki ağır metaller, faydalı veya toksik bir seviyede bulunabilirler. Metabolik faaliyetler için gerekli olan metal konsantrasyonunun üzerindeki ağır metaller, alıcı ortamlardaki tüm canlıları, bu alıcı ortamlardan faydalanan insan ve diğer canlıları olumsuz yönde etkilemekle beraber içme suyu kaynaklarını da tehdit etmektedir. Ağır metallerin hem kısa vadedeki akut toksik etkileri hem de uzun vadedeki bünyede birikimleri sonucu oluşturdukları toksik etkiden dolayı kontrol altına alınmaları gerekmektedir. Bu yüzden, birçok ülkede, atıksuların içerdiği ağır metaller, alıcı ortamları korumak amacıyla belirlenen standartların üzerine çıkmayacak şekilde giderilmektedir.

Endüstriyel atıksularda yaygın bir şekilde bulunan krom ve bakır metalleri, Bursa'daki önemli ağır metal kirleticileri arasında yer aldığı için çalışmamızda bu iki ağır metal kullanılmıştır.

Çizelge 2.3 Önemli kirleticisi ağır metal çeşitleri ve kaynakları

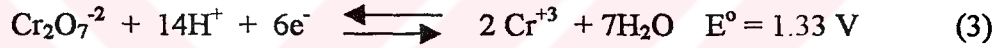
Ağır Metal Çeşidi	Kaynak
Kadmiyum (Cd)	Metalurjik Prosesler, alaşım prosesleri, seramik endüstrileri, kurşun madeni drenajı, tekstil işlemleri, çelik üretimi, elektro-kaplama, pigment (boya) üretimi, pil üretimi, boya endüstrisi ve metal kaplama
Krom (Cr)	Soğutma suyu resülkilasyon sistemleri, boya pigmentleri, tabakhaneler, metal kaplama ve elektro-kaplama ürünleri, otomotiv, azotlu gübre, cam, çimento, deri, metal, petrol, kağıt, termik enerji, çelik ve tekstil
Bakır (Cu)	Petrol rafinerisi, metal dekapaj banyoları, kaplama banyoları, bakır ve maden drenajları, otomotiv, cam, metal, petrol, termik enerji
Kurşun (Pb)	Boya ve baskı, pil üretimi, patlayıcı maddeler, kaplama banyoları, kurşun madenleri
Çinko (Zn)	Otomotiv, süt, cam, çimento, metal, petrol, plastik endüstrileri
Civa (Hg)	Klor-alkali (Kostik üretimi), elektrik-elektronik, fotoğraf, pestisit ve koruyucu madde, plastik, boya, ilaç-kozmetik
Gümüş (Ag)	Mücevher, çatal-bıçak, metal alaşım, bazı gıda ve meşrubat endüstrileri
Nikel (Ni)	Kaplama ve metal prosesleri
Kalay (Sn)	Otomotiv, çelik, cam endüstrileri

KAYNAK: Cindoruk 2000.

2.4.1 Krom (VI)

Krom, -2'den +6'ya kadar değişebilen değerlikler alabilir, ancak en çok +3 ve +6 değerliklerinde bulunur. Wong ve Trevers (1988)'e göre +3'ün altındaki değerliklerde indirgeyici özellikte bulunan krom, +3'ün üzerindeki değerliklerde oksitleyici özellik kazanır (Demirer 1991). Krom, sulu çözeltilerde Cr(III) veya Cr(VI) iyonları şeklinde bulunabilir. Endüstriyel atıksularda öncelikle Cr(VI), kromat (CrO_4^{2-}) ve dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) şeklinde bulunur (Aksu ve ark. 1990). Cr(VI) genellikle çözeltide

bulunurken, Cr(III) partiküllere adsorbe halde bulunur. Kromun oksidasyon basamağındaki değişim, toksisite ve biyolojik olarak kullanılabilirlik üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Mertez (1979), Wong ve Trevers (1988)'e göre Cr(VI) toksik, Cr(III) ise daha az toksiktir (Demirer 1991). Anderson (1989)'a göre Cr(III) canlı organizmalar için temel fonksiyonu bulunan bir iz element olarak kabul edilebilir ve memelilerde glükoz ve yağ metabolizmasının kontrolünden sorumludur (Kotas ve Stasicka 2000). NAS (National Academy of Sciences) (1980)'e göre Cr(VI) türleri güçlü oksitleyicidirler ve organik materyalleri kolayca oksitleyip Cr(III)'e indirgenirler (Demirer 1991). Sillen ve Martel (1964)'e göre özellikle 4 değerinin altındaki pH değerlerinde Cr(VI), organik maddeleri hızla oksitleyip Cr(III)'e dönüştür (Demirer 1991). $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ ve Cr^{+3} arasındaki yarı reaksiyonu aşağıdaki şekilde açıklamışlardır (Demirer 1991).



Cr(VI) biyolojik sistemlerde toksik etkiye neden olur. Kromatın toksik özelliği, güçlü oksitleme potansiyeli ve hücre membranına serbest difüzyon olasılığından kaynaklanır. Cr(VI)'nın toksikolojik etkisi hücre içerisinde Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi sırasında meydana gelen serbest köklerin yapısından olduğu kadar, oksitleyici madde olarak kendi hareketlerinden de kaynaklanır (Kotas ve Stasicka 2000).

Kromun bir oksidasyon basamağından diğer bir oksidasyon basamağına geçişi pek çok parametre ve şarta bağlıdır. Kromun farklı oksidasyon basamaklarının kararlılığı eşit değildir ve kromun sucul sistemlerdeki davranışı beş farklı kimyasal reaksiyon tarafından kontrol edilir. Bunlar hidroliz, redoks potansiyeli, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ olarak çökme, Cr(III) çözülebilen organik kompleks yapısı ve adsorpsiyondur (Demirer 1991). Cr(VI) ve Cr(III) genellikle deri endüstrisinde kullanılır ve çoğunlukla Cr(VI) sülfid varlığına bağlı olarak Cr(III)'e indirgenir. Krom bileşikleri, korozyonu önlemek için soğutma sularına ilave edilir. Krom genellikle, mürekkep ve endüstriyel boyaların veya boya pigmentlerinin üretiminde, deri sanayiinde, maden endüstrilerinde, film ve fotoğraf, galvanometre ve elektrik, metal yıkama, levha ve elektrolevha, alüminyum ve diğer metallerin arındırılmasında, kaplama ve elektro kaplama işlemlerinde kullanılır.

Otomobil endüstrisi, krom kaplı metal parçaların en çok üretildiği endüstrilerin başında gelir. Bu endüstrilerden kaynaklanan atıksulardaki krom, en çok metal kaplama işlemlerinde kullanılan kromik asit banyoları ve durulama sularından kaynaklanır. Kromatların soğutma suyu sistemlerinde kullanımı çok yaygındır ve buradan çıkan atıksu yüksek miktarda krom içerir. Atıksulardan Cr(VI) iyonlarının giderimi için konvansiyonel metotlar; kimyasal indirgeme ve çökeltme, elektrokimyasal arıtma, iyon değişimi ve buharlaşma ile geri kazanımdır. Pek çok araştırmacı (Patterson, 1977; Nakajima ve Sakaguchi, 1986; Kutsal ve Aksu, 1988; Sağ ve Kutsal, 1989; Patterson 1985) bu proseslerin, giriş ağır metal konsantrasyonu 10-100 mg/L aralığında olduğu zaman oldukça pahalı olduğunu ve etkili olamayabileceğini belirtmişlerdir (Aksu ve ark.,1990).

2.4.2 Bakır (II)

Endüstriyel atıksulardaki temel bakır kaynağı, metal giderme ve metal kaplama banyoları ve durulama sularıdır. Metal işlerinde, periyodik bakır oksitlerini gidermek için kuvvetli asit banyoları kullanılır. Kaplama banyolarındaki bakır konsantrasyonları, banyo tipine bağlıdır ve 3-50 g/L arasında değişir. Durulama suyunda ise, kaplama banyosundaki bakır konsantrasyonunun %0,02-%1'i arasında değişir. Bakır, aynı zamanda elektronik devrelerin yapımında, bakır tuzları su temini sistemlerinde rezervuarlardaki ve dağıtım borularındaki biyolojik büyümeyi kontrol etmede ve manganezin oksidasyonunu katalizlemede de kullanılır. Boru bağlantı parçalarındaki bakır içeren alaşımlarda meydana gelen korozyon sonucu, su dağıtım şebekelerinde suda çözülebilir düzeyde bakıra rastlanabilir. Bakır madenleri, kağıt endüstrisi, silikon fabrikaları, ağaç işleme tesisleri, gübre endüstrisi, petrol rafinerileri, boya endüstrisi ve metal kaplama ve boyama endüstrileri diğer bakır kaynakları arasındadır. Bakır ve çoğu ağır metaller, alkali pH değerinde, nispeten çözünmez hidroksitleri veya az da olsa sülfidleri şeklinde çökeltilecek şekilde giderilirler. Bakır hidroksitten oluşan bakır oksit, pH'nın 9-10,3 aralığında bulunduğu değerlerde minimum çözünürlüktedir. Bu aralıkta laboratuvar şartlarında 0,01 mg/L'lik bir çözünürlük tespit edilmiştir (Patterson,1985). Atıksuyun bakır içeriği ile pH arasında kuvvetli bir korelasyon vardır. Düşük pH seviyelerinde bakırın çözünürlüğünün artmasından dolayı, atıksuyun içerdiği bakır konsantrasyonu da artmaktadır (Patterson 1985).

2.5 Aktif Çamurla Ağır Metal Giderimi

Bazı endüstriler toksik ağır metal içeren atıksularını, arıtma yapmadan deşarj ederler. Bu besin zincirine girerek insan sağlığını olumsuz yönde etkilediği gibi sucul ortamlarda yaşayan organizmalar için de olumsuz etki yapabilir (Costley ve Wallis, 1999). Çevre ve halk sağlığı açısından ağır metal içeren endüstriyel atıksuların deşarjları son zamanlarda kaygı oluşturur seviyelere ulaşmıştır. Lamb ve Tollefson (1973) belli konsantrasyonlarının üzerinde metal içeren belediye atıksularının, atıksu arıtma tesislerindeki biyolojik proseslerde mikroorganizmalara toksik etki yaptığını ve organik giderim verimini etkilediğini belirtmişlerdir. Bu yüzden, ağır metal iyonlarının giderimi aktif çamur prosesinde özellikle önemlidir (Jang ve ark. 2001).

Çözünmüş ağır metalleri gidermek için uygulanan metotlar arasında kimyasal çöktürme, kimyasal oksidasyon ve indirgeme, iyon değişimi, filtrasyon, elektrokimyasal arıtma, buharlaştırma-geri kazanım, ters ozmoz, doğal ve sentetik polimerlerin eklenmesi gibi (Wheatland ve ark., 1975; Wing ve ark., 1974; Jellnek ve Sangal, 1972) ve çözücü ekstraksiyonu gibi metotlar yer almaktadır. Ancak bu metotlar, su içindeki ağır metal konsantrasyonunun 10-100 mg/L düzeyinde olması durumunda etkili veya ekonomik olmayabilir.

Arıtma verimlerinin ve ekonomilerinin çok uygun olması, ağır metaller ve diğer değerli metallerin geri kazanımına imkan vermeleri bakımından biyolojik arıtma sistemleri, bu konuda popüler hale gelmiş ve kullanımının yaygınlaştırılması için değişik alternatifler ve modifikasyonlar geliştirilmiştir. Özellikle klasik aktif çamur sistemleri üzerinde fiziksel, kimyasal ve biyolojik araştırmalar yapılmış ve aktif çamur mikrobiyolojisi üzerinde önemle durulmuştur. Aktif çamur prosesinde metal giderimi önemli bir olaydır. Büyük miktarlarda ağır metal içeren atıksuların, aktif çamur prosesinde arıtımından sonra kanalizasyon sistemlerine deşarjı alıcı ortamların kirliliğinin azaltılmasına yardım eder. Klasik aktif çamur prosesinde, atıksulardan metal iyonlarının giderildiği iki basamak vardır. Birincil çökelme (mekanik arıtma) ya partiküllere adsorplanmış ya da çözülemeyen metal kısımlarını giderir (Oliver ve Cosgrove, 1974; Barth ve ark., 1965). Diğer metal giderim basamağı, çözünmüş veya ince partikül metallerin çamur flokları üzerine adsorpsiyonu ile aktif çamurda (ikincil biyolojik arıtmada) meydana gelir (Oliver ve Cosgrove, 1974; Brown ve ark., 1973). Bazı araştırmacılar (Brown ve ark., 1973; McDermott ve ark., 1962, 1965; Chen ve ark.,

1974) aktif çamurun metallerin gideriminde birincil çökeltmeden daha verimli olduğunu belirtmişlerdir. Brown ve ark. (1973) ikincil arıtmada krom, bakır ve kurşunun giderim veriminin birincil arıtmadakinden daha fazla olduğunu bulmuştur.

Atıksu arıtma tesislerinde ağır metal giderimi konusundaki daha önceki çalışmalar farklı metaller arasında ve aynı metaller için geniş bir giderim değişkenliği olduğunu göstermiştir. Genel olarak, birincil çökeltme tankında % 5-20 civarında ve aktif çamur prosesinde de %10-80 civarında bir giderim meydana gelir. Bu araştırmalar, farklı metaller, metal konsantrasyonları, atıksu karakterizasyonları, mikroorganizma çeşitleri, pH değerleri, AKM konsantrasyonları, çözülmüş oksijen konsantrasyonları, çamur yaşları ve farklı organik madde miktarları vb. gibi birçok değişkenin etkilerini incelemek üzere gerçekleştirilmiştir.

2.5.1 Ağır Metaller ile Aktif Çamur Arasındaki Etkileşimler

Metallerin iz miktarları mikroorganizmaların optimum büyüme şartları için yararlıdır. Ancak belli konsantrasyonun üzerindeki metallerin hem biyolojik arıtma prosesleri olumsuz yönde etkilediği hem de bunların alıcı ortamlara verilmesi ile bu ortam canlıları üzerinde ve besin zincirine girmesi ile de insan sağlığına olumsuz etkiler yaptığı bilinmektedir. Bunların içinde ağır metaller, özellikle çevresel yönden önemlidir. Bunlar genellikle krom, bakır, demir, kobalt, çinko, kadmiyum, molibden, gümüş, civa ve nikeldir. Toksikiteye sebep olan diğer metaller ise periyodik cetvelin IIIB, IVB ve VB grubundan olan alüminyum, kalay, antimon, kurşun ve bizmuttur. (Gökçay ve Yetiş 1991).

Biyolojik arıtma prosesleri ile ağır metallerin giderimi ve bu ağır metallerin arıtma prosesleri üzerine etkileri pek çok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Biyolojik arıtma prosesine ağır metallerin etkisini incelerken ağır metallerin kimyasal yapılarının çok önemli olduğu belirtilmiştir (Kaplan 1987). Biyolojik sistemlerde ağır metallerin toksisitesinin çözelti fazındaki serbest metal iyonlarından kaynaklandığına inanılmaktadır (Gerardi ve ark. 1994). Sunda ve Gauillard (1976), Anderson ve Morel (1978), sucul yaşama serbest iyonların daha fazla toksik etki yarattığını belirtmişlerdir (Kaplan 1987).

Pek çok güçlü kompleksleyici veya kelat yapan maddeler atıksularda bulunabilir. (Brown ve Lester 1979). Atıksuda yaygın olarak bulunan kompleksleyici

maddeler ya da inorganik ya da organikdir. Karbonatlar, hidroksit, sülfat, klorin, fosfat ve amonyak yaygın olarak bulunan inorganik kompleksleyici maddelerdir. Organik kompleksleyici maddeler ya doğal (hümik ve fülvik asitler) ya da sentetik (nitriloasetikasit (NTA)), etilendiamintetraasetikasit (EDTA) olabilir. Organik kompleksler inorganik komplekslerden daha güçlüdür (Gerardi ve ark. 1994).

EDTA birçok endüstri tarafından kullanılır. Nitriлотriasetikasit (NTA) ve sodyumtripolifasfat (STTP) deterjan malzemesi olarak kullanılır. Fülvik ve hümik asitler de atıksularda bulunabilen doğal kelatlayıcılardır (Brown ve Lester 1979).

Suda hümik ve fülvik asitler, nitriлотriasetikasit ve EDTA gibi organik bileşiklerin varlığı, bu bileşiklerin serbest iyonlar ile kompleksleşmesinden dolayı ağır metallerin toksisitesini azaltır (Kaplan 1987).

EDTA güçlü bir kelatlayıcıdır. Oksijen ve azot gibi elektron verici atomları içerir. Eğer metal içeren örneğe EDTA eklenir ve dengeye gelmesine izin verilirse, öncelikle kompleksler zayıf olarak adsorplanır, yüzey, metaller için büyük ilgisinden (afinitesinden) dolayı metalleri bağlar. Böylece, yalnızca hücreye güçlü bağlanmış metaller (yani kemisorpsiyon ile) hücre kütlesi ile kalır, ve zayıf bağlanmış metaller (yani fiziksel adsorpsiyon ile bağlanmış) hücreden yıkanabilir ve çözeltide hareket etmeye başlar.

EDTA' nın varlığında veya yokluğunda biyokütlenin metallere olan ilgi düzeyleri farklıdır. Bunun nedeni, aktif çamur prosesinde toksik metallerin gideriminde farklı fizikokimyasal bağlanma mekanizmalarının gerçekleşmesi ve karışık sıvıdaki katılar tarafından metallerin adsorpsiyonunda etkili olabilen ligantlardır (Lawson ve ark. 1984). Ortamdaki bazı organik bileşiklerin, serbest metal iyonlarıyla bileşik oluşturarak toksik etkiyi azalttığı belirlenmiştir. Bunu da metallerin ilk önce sülfat, karbonat gibi inorganik bileşikler, hümik asit, fülvik asit ve nitriлотriasetik asit gibi organik bileşiklerden oluşan ligantlar tarafından sarılarak diğer kelatlaştırıcı (kompleksleştirici) maddeler olan EDTA ve TRIEN (trietilentetraamin) ile stabil bir kompleks oluşturmasına bağlamışlardır (Kaplan ve ark.1987). Metal-ligant kompleksinin oluşumu ve stabilitesi, ligant moleküllerinin iyonlaşma derecesine ve amino, karbonil ve karboksil gibi fonksiyonel gruplarına bağlıdır. Eğer ligant, kelatlaştırıcı karakterde ise oluşan kompleks stabil bir yapı kazanır. Kelatlar, elektron verici en az iki atom içeren

ligantlar ile gerçekleşir (Bhattachanyya ve Cheng 1987). Yaygın olan diğer bir ligant ise TRIEN'dir ve metal katyonlarla çok stabil kompleksler oluşturur.

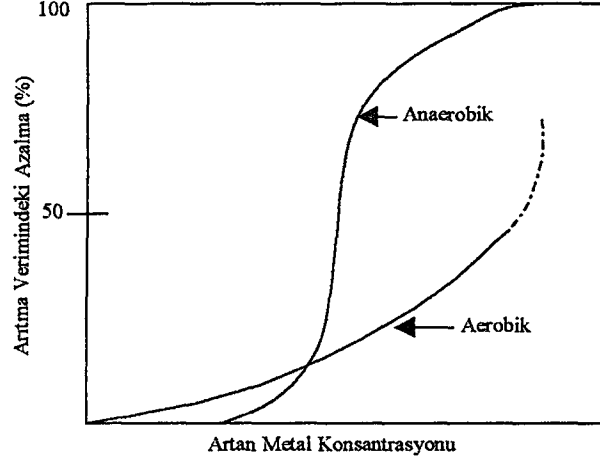
Atıksuda bulunabilecek amonyum, sitrat, tartarat, EDTA vb. çeşitli kompleksleştirici maddeler, ağır metallerin taşınması ve hidroksitleri şeklinde çöktürülerek giderilmesini önleyebilirler. Bu tür maddelerin özellikle EDTA'nın varlığında ağır metal iyonlarının çözünürlüğü artarken, partikül büyüklüğü ve metal hidroksit çökeleğinin şeklinde de önemli değişiklikler meydana gelir (Ku ve Peters 1986). Kelatlar, ligantlar gibi maddelerin ve çökelek oluşumuna sebep olacak şartların varlığında, serbest metal iyonlarının konsantrasyonu düşeceğinden ağır metallerin biyolojik aktiviteye olan toksik etkileri düşer (Demirer 1991).

McCarty (1964)' e göre belli metal konsantrasyonlarına kadar biyolojik reaksiyonlar olumlu yönde etkilenirler, ancak yüksek konsantrasyonlarda bu etki olumsuz yönde olur. Cheng (1975)'e göre ağır metallerin yüksek konsantrasyonları çoğu mikroorganizmalara toksik etki yapar ve çoğunlukla biyolojik arıtma tesislerinin işletilmesini engellerler. Bazı yüksek konsantrasyonlar biyolojik aktivitenin tamamen bozulmasına yani sıfırlanmasına neden olabilir (Demirer 1991). Barth ve ark. (1965) Cr(VI) gibi metallerin çok düşük konsantrasyonlarda dahi çoğu mikroorganizma için toksik olduğunu kabul etmişlerdir (Gökçay ve Yetiş 1991).

Hartz ve ark. (1985)'nin yaptıkları çalışmada çamur yaşının ve MLSS konsantrasyonunun artmasıyla toksisitenin azaldığını belirtmişlerdir (Demirer 1991). Bagby ve Sherrard (1981)'e göre, ağır metallerin mikroorganizmalara yaptıkları engelleyici etkiyi açıklamak için kullanılan en yaygın teori, ağır metallerin solunum enzimleri gibi aktif hücre elemanları ile reaksiyona girerek stabil ve aktif olmayan kompleksler oluşturmalarıdır, buna bağlı olarak Nielsen ve Hruday (1981)'e göre de ağır metaller, hücre enzimlerinde değişiklik yaparak onları inhibe ederler veya enzimlerin aktif bölgelerine bağlanarak onları pasif hale getirirler. Adams ve ark. (1975) bu metal-enzim komplekslerinin yapısının şu üç bağımsız değişkene bağlı olduğunu belirtmişlerdir; metal konsantrasyonu, karışık sıvıda askıda katı madde (AKM) ve giriş atıksuyunun yoğunluğu (Demirer 1991).

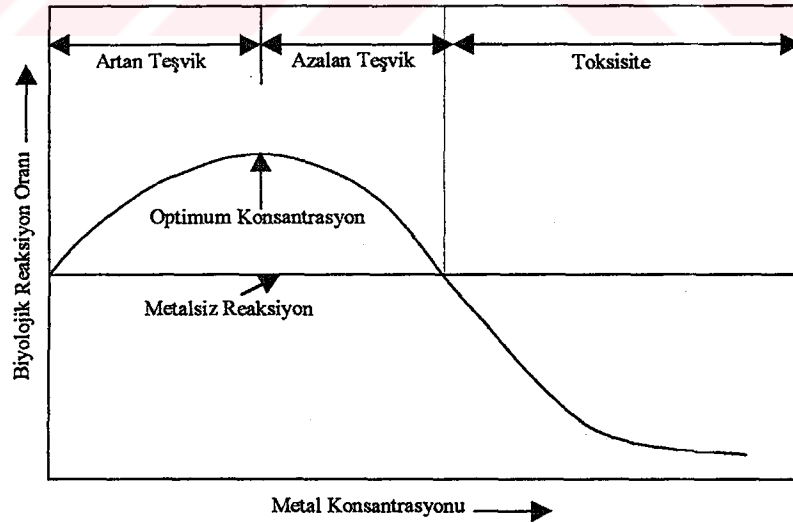
Barth ve ark. (1965) yaptıkları çalışmada, çözünmüş metal konsantrasyonunun biyolojik arıtma verimi üzerinde nasıl bir etki gösterdiğini araştırmışlar ve Şekil 2.4

deki gibi şematize etmişlerdir. Ancak bu şekil, biyolojik arıtmanın olumsuz yönde etkilenmeye başlamasından sonraki durumu göstermektedir (Demirer 1991).



Şekil 2.4 Barth ve ark. (1965)'e göre, artan metal konsantrasyonunun anaerobik ve aerobik arıtma üzerindeki olumsuz etkisi (Demirer 1991)

McCarty (1964) ise, karşılaştırmalı bir yaklaşımla, ağır metallerin biyolojik reaksiyon üzerindeki genel etkisini Şekil 2.5'deki gibi ifade etmiştir (Demirer 1991).



Şekil 2.5 McCarty (1964)'e göre ağır metallerin biyolojik reaksiyon üzerindeki etkisi (Demirer 1991)

Şekil 2.5' de eşik seviyesinin üstündeki konsantrasyonlarda metaller hücre için gerekli ve gerekli olmayan metaller optimum konsantrasyona ulaşana kadar sırasıyla yararlı ve zararlı etkiler ortaya koyarlar. Optimum seviyenin üzerinde hücre için gerekli olan metaller toksik olmaya başlar ve hücre için gerekli olmayan metaller de metal konsantrasyonundaki daha fazla artma ile önemli miktarda artmayan toksisitesine rağmen toksik olarak kalır. Eşik ve optimum seviyeler metale, mikroorganizmaya ve kimyasal koşullara bağlıdır (Demirer 1991).

Pettet (1958), Stones (1961), Stoveland ve ark. (1979), Nielsen ve Hruday (1981) ve King ve Painter (1985) gibi araştırmacılar, nitrifikasyon bakterilerinin (Nitrosomonas ve Nitrobacter) toksik maddelere, karbon oksitlemeden sorumlu olan ve daha düşük büyüme oranlarına sahip olan bakterilerden daha az dayanıklı olduklarını belirtmişlerdir. Bunun yanısıra, Fargo ve Fleming (1977) yaptıkları çalışmada, Nitrosomonas bakterilerinin Cr(VI) metaline, Nitrobacter türlerinden daha dayanıklı olduklarını belirtmişler ve bunu da Cr(VI)'nın hücre membranının taşıma mekanizmasına olan toksik etkisine bağlamışlardır (Demirer 1991).

Barth (1975) aerobik arıtma sistemlerinde 1-2 mg/L konsantrasyonda metallerin toksik etkisi başlamasına rağmen konsantrasyon 10-20 kat fazla olduğunda ciddi bir etki gözlenmediğini belirtmiştir. Nielsen ve Hruday (1981) biyolojik sistemin tamamen bozulmasına neden olan gerekli metal konsantrasyonunun çıkış suyu kalitesinin başlangıç bozulmasına neden olan eşik değerden daha büyük olabileceğini belirtmişlerdir. Bunun aksine Barth ve ark. (1964) 1-9 mg/L ağır metal (Cr, Cu, Zn, Ni) konsantrasyonu aralığındaki değerlerde aerobik arıtmanın veriminde ciddi bir azalmaya neden olmadığını ifade etmişlerdir (Demirer 1991).

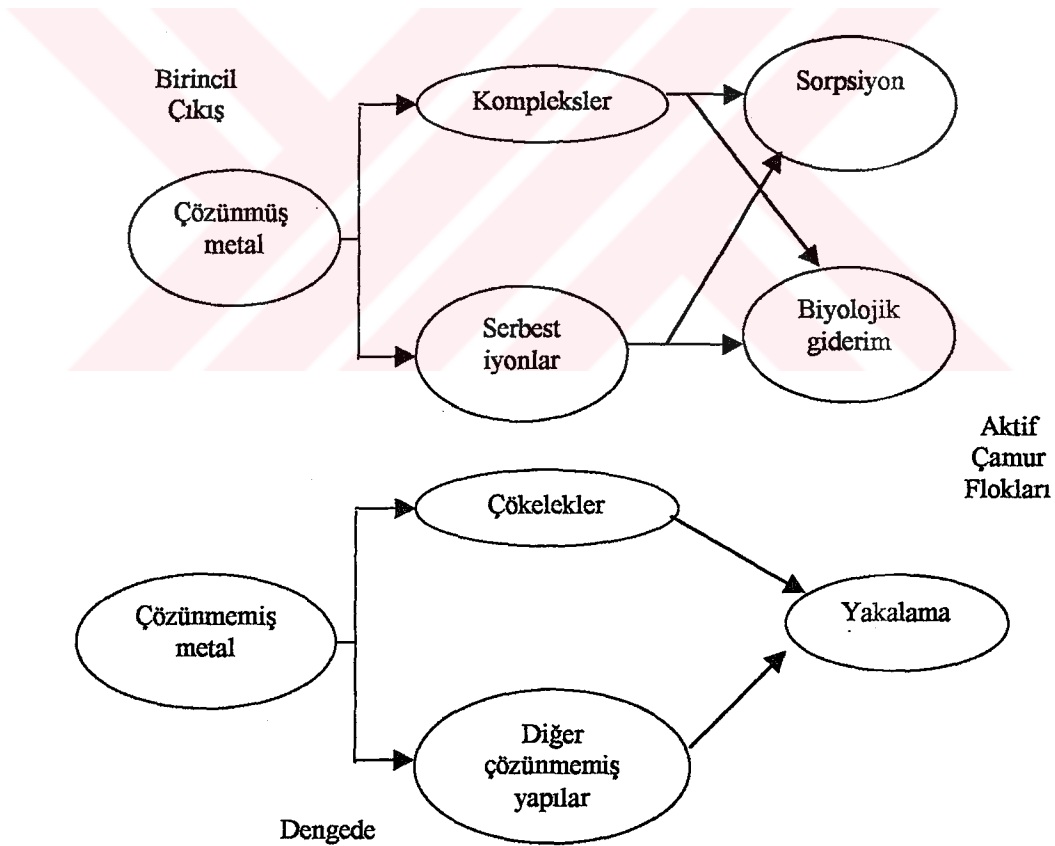
Metallerin toksisite derecesi; metal konsantrasyonuna, metalin yapısına, bulunan mikroorganizma türlerine, askıda katı madde konsantrasyonuna, çamur yaşına ve bulunan diğer katyonların konsantrasyonuna bağlıdır.

Lamb ve Tollefson (1973) labortatuvar ölçekli aktif çamur sisteminde bakırın etkisinin askıda katı konsantrasyonundaki artışıyla önemli ölçüde düştüğünü gözlemişlerdir. Metallerin toksik etkileri, artan konsantrasyonla doğru orantılı değildir. Örneğin, 4 mg/L konsantrasyondaki bakır, aynı konsantrasyondaki Cr(VI) ve nikelten daha toksiktir. Ancak Holfer (1968), 10 mg/L konsantrasyondaki nikelin toksisitesinin, bakırın toksisitesinden çok daha fazla olduğunu belirtmiştir (Demirer 1991).

Aktif çamur prosesinde metal gideriminin çeşitliliği aşağıdaki giderim mekanizmaları ile ilgilidir (Eckenfelder ve Grau 1992);

- ◆ Çamur flok matrisinde çökelmiş metallerin tutulması
flok büyüklüğünü ve karakterini etkileyen parametreler metal giderimini de etkiler.
- ◆ Çözünmüş metallerin bakteriyel hücre dışı polimerlere bağlanması
Hücre dışı polimer üretimi çamur yaşı ve yükleme oranının bir fonksiyonudur.
- ◆ Hücrenin çözünmüş metalleri biriktirmesi
- ◆ Belli metallerin sınırlı olarak atmosfere buharlaşması

Atıksuda ağır metaller katı sıvı faz arasında dağılmıştır. Katı sıvı faz arasındaki metallerin dağılımı çözülebilir fazda kompleksleşme, çökeltme, sorpsiyon ve biyolojik giderim gibi farklı mekanizmaların bir fonksiyonudur. Bir metalin farklı formları Şekil 2.6' da gösterildiği gibi birbirleri ile denge halindedir.



Şekil 2.6 Aktif çamurda metal etkileşimleri (Gerardi ve ark. 1994)

Metal mikroorganizma etkileşimleri üç gruba ayrılabilir (Gaylarde and ... 1995);

1. *Hücre dışı Etkileşimler:* Bunlar hücre dışı polimerler, proteinler, asit metabolizması ve biyokimyasal proseslerden dolayı sınırlanmış çevresindeki değişiklikleri içeren geniş bir alanı kapsar.
2. *Hücre-Yüzey Etkileşimleri:* Bazı metaller belirli fonksiyonel grupların sonucu olarak mikrobiyal hücre yüzeylerine kolaylıkla bağlanır.
3. *Hücre içi Etkileşimler:* Metaller özel taşıma proseslerinden dolayı mikrobiyal hücrelerde birikebilir. Bu çözünmemiş veya uçucu formlara dönüşümü veya belirli metallerin enzimlerle birleşmesi vasıtasıyla toksik olmayan özelliğe dönüşebilir.

2.5.2 Aktif Çamurda Ağır Metal Giderimini Etkileyen Faktörler

Aktif çamur prosesinde metal giderimini etkileyen pek çok farklı faktör olduğu görülmektedir. Bunlar (Brown ve Lester, 1979; Tchobanoglous ve Burton 1991);

1. tesis işletme parametreleri,
2. fiziksel veya kimyasal faktörler ve
3. biyolojik faktörler olarak tanımlanabilir.

Metal giderimini etkilediği görülen işletme parametreleri; çamur hacim indeksi (ÇHI), çamur yaşı, askıda katı madde giderimi, çözünmüş oksijen konsantrasyonu ve çökelme zamanıdır.

Metal giderimini etkileyen fiziksel ve kimyasal faktörler; sıcaklık, pH, metal iyonu konsantrasyonu, metal çözünürlüğü, metal değerliliği, komplekleyici maddelerin konsantrasyonu ve partikül büyüklüğüdür.

İşletme parametresi olarak tanımlanamayan temel biyolojik faktör ise bakteriyel hücre dışı polimer konsantrasyonudur.

2.5.2.1 İşletme Parametreleri

Rudolfs ve Zuber (1953) aktif çamurda çamur hacim indeksinin (ÇHI) artması ile metal giderim kapasitesinin azaldığını bulmuşlardır. Stoveland (1978) özellikle kurşun ve çinko için yüksek çamur yaşlarında yüksek miktarda ağır metal giderildiğini bulmuştur. Askıda katı giderimi arttıkça exponansiyel olarak metal gideriminin de arttığı görülmüştür. Aktif çamur sisteminde daha fazla askıda katı madde giderilmesinden dolayı aktif çamur prosesininin metal giderimi veriminin birincil

arıtmadakinden daha fazla olduğu ileri sürülmüştür (Cheng ve ark., 1974; Brown ve ark., 1973). Barth ve ark. (1965) bakır, çinko, nikel ve kromun giderim miktarının çözülmüş oksijen konsantrasyonu ile kontrol edildiğini bulmuşlardır.

Brown ve Lester (1979), canlı ve cansız hücrelerin metal giderimini karşılaştırmak için deneyler yürütmüşlerdir. Cansız hücrelerin giderim veriminin canlı hücrelerden daha düşük olduğu belirlenmiştir. Reaksiyonun canlı hücreler için zamandan bağımsız, cansız hücreler için zamana bağımlı olduğu gözlemlenmiştir. Engel ve Owen (1969), bakterilerin öldüklerinde metabolik olarak aktif iken topladıklarından daha az metal iyonu topladığını deneysel olarak ispatlamışlardır (Brown ve Lester, 1979).

Aktif çamur proseslerine metaller şok veya aşırı olarak yüklenirse, metallerin toksisitesi ve inhibisyon etkisinden dolayı kötü çıkış suyu kalitesi meydana gelir. Metaller mikroorganizmaları tamamen inaktif konuma getirmedeği zaman bile, mikroorganizmaların yapısındaki birlik değişebildiğinden dolayı çevresel değişimlere karşı daha az esnek ve daha hassas olmaya başlarlar. Aktif çamur mikroorganizmalarına metallerin toksik etkisinde sadece metal konsantrasyonu etkili değildir. Aklime olmuş aktif çamur kültürleri yüksek metal konsantrasyonlarına aklime olmamış kültürlerden daha fazla tölere edebilirler. Bu yüzden metal yüklü atıksuların artıldığı aktif çamur sistemlerinde aklime olmuş kültürlerle çalışılması büyük avantajlar sağlar (Brown ve Lester 1979).

Liu ve ark. (2001), yaptıkları çalışmada 10-100 mg/L aralığındaki giriş konsantrasyonlarında Cu^{+2} , Cr^{+3} , Co^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} ve CrO_4^{-2} nin giderimlerini belirlemiştir. Zn^{+2} ve Cu^{+2} tüm giriş konsantrasyonlarında %98' in üzerinde tutarlı bir şekilde giderilmiştir. Diğer metallerin giderimi beklendiği gibi metal konsantrasyonlarının artması ile azalmıştır. CrO_4^{-2} giderimi %39 ve %13 olmuştur. 10-100 mg/L aralığındaki metal konsantrasyonlarında aktif çamur tarafından giderim verimleri yüksek olmasına rağmen, hücre dışı polimerler tarafından gerçekleştirilen metal giderim verimlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. CrO_4^{-2} nin giderim veriminde hücre dışı polimerlerin etkisi daha az olmakla birlikte (%26-29) Cu^{+2} , Cr^{+3} ve Zn^{+2} metallerinin hücre dışı polimerik maddeler tarafından giderimi daha verimlidir (%97-99). Bu metallerin aktif çamur tarafından giderimleri ise %66-73 civarındadır.

CrO_4^{2-} ın giderim veriminin düşük olması hücre dışı polimerlerin anyonik yapısı ve kendisinin de negatif yüklü olmasından dolayı olabilir (Jia ve ark., 1996).

Ayrıca, Chua ve Hua (1996) yaptıkları çalışmada, 10 mg/L nin üzerindeki kadmiyum, krom ve nikel konsantrasyonlarının biyolojik proseslerde inhibisyon meydana geldiğini tespit etmişlerdir (Bitton, 1994). Bu koşullar altında, organik madde giderim verimi, katı madde giderim verimi ve nitrifikasyon verimi gibi biyolojik atıksu arıtma tesisleri performansları ciddi şekilde etkilenebilmektedir (Wong ve ark., 1997; Chua ve ark, 1999). Bu yüzden, ağır metal iyonlarının giderimi aktif çamur prosesinde özellikle önemlidir.

Suthirak ve Sherrard (1981) 10 mg/L nin üzerindeki krom ve nikel konsantrasyonlarının aktif çamur mikroorganizmaları için inhibisyon etkisi gösterdiğini ve prosesin KOİ giderim veriminin olumsuz etkilendiğini belirtmişlerdir. 20 mg/L krom konsantrasyonu biyolojik proseslerde çeşitli problemlere neden olmuştur (Chua, 1998).

2.5.2.2 Fiziksel ve kimyasal faktörler

Düşük pH değerlerinde metaller ve organikler arasında bazı etkileşimler varken yüksek pH değerlerinde metal hidroksitlerin çökmesi meydana gelir (Cheng ve ark. 1975).

Brown ve ark. (1973) kanalizasyon suyu arıtma tesisinde kadmiyumun giderim veriminin düşük olduğunu bulmuş ve bunun pH 7-9 aralığında kadmiyum iyonlarının yüksek çözünürlüğe sahip olmasından kaynaklandığını ileri sürmüştür.

Cheng ve ark. (1973) metallerin EDTA ve NTA' ya olan ilgilerinin (afinitelerinin), biyokütleyle olan ilgilerinden daha güçlü olduğunu göstermiştir. Atıksularda bu maddelerin varlığı metallerin toplam çözünürlüğünün artması ile metal giderim veriminde ciddi bir etkiye sahip olur (Brown ve Lester 1979).

Chen ve ark. (1974) farklı büyüklükteki partiküllerle birleşen partikül metal iyonları ve aktif çamurdaki partiküllerin dağılımını incelemişlerdir. Kadmiyum, krom, bakır, çinko, demir ve civa metallerinin % 50'den fazlası, çapı 8 μm ' den büyük olan partiküllere adsorplanmıştır. Nikel, kurşun ve manganezin % 50' den fazlası ise çapı 8 μm ' den küçük olan partiküllere bağlanmıştır.

Lamb ve Tollefson (1973) labortatuvar ölçekli aktif çamur sisteminde bakırın etkisinin askıda katı konsantrasyonundaki artışıyla önemli ölçüde düştüğünü

gözlemişlerdir. 210 mg/L askıda katı içeren sisteme 4 mg/L bakır beslemesinde glukozun karbondioksite dönüşmesinde %80 lik bir azalma elde edilirken, 4 g/L askıda katı içeren bir sistemde bu azalma yalnızca %3 tür. Uloth ve Mavinic (1977) düşük çamur yaşına sahip sistemlerin, metallerin toksik etkisine 20 gün ve daha fazla çamur yaşına sahip olanlardan daha hassas olduğunu bulmuşlardır. Çamur bekletme süresi 20 günden uzun olduğu zaman floklar BOI_5 ve $KOİ$ nin %97 den fazlasını giderirler. Poon ve Bhayani (1971) toksisitede çamur yaşının önemli bir rol oynadığını ve yaşlı kültürlerin toksik metallere daha az etkilendiğini tespit etmişlerdir (Brown ve Lester 1979).

2.6 Aktif Çamurda Ağır Metal Adsorpsiyonu

2.6.1 Adsorpsiyon Mekanizması

İki faz arasındaki ara yüzeyde materyal birikimi var ise bu adsorpsiyon olarak tanımlanır. Yani çözültide uygun ara yüzeyde çözülebilir katıların toplanması prosesidir. Bu ara yüzey sıvı ve gaz, sıvı ve katı veya sıvı ve diğer bir sıvı arasında olabilir. Örneğin; flotasyon prosesinde hava-sıvı ara yüzeyinde adsorpsiyon olur (Tchobanoglous ve Burton 1991).

Adsorpsiyon prosesini etkileyen en önemli faktörler; adsorbantın (adsorplayıcı) ve adsorplanan maddenin özellikleridir.

Adsorpsiyon mekanizması 3 basamakta gerçekleşir:

- Makrotaşımaya,
- Mikrotaşımaya ve
- Sorpsiyon

Makrotaşımaya, organik materyalin suyun içerisinden sıvı-katı ara yüzeyine adveksiyon ve difüzyon hareketi ile gerçekleşir. Mikrotaşımaya, organik materyalin adsorbant yüzeyinde adsorpsiyon yüzeyi olarak bulunan mikro boşluklara ve adsorbant granülleri arasındaki makro boşluklara difüzyonu ile gerçekleşir. Sorpsiyon ise kirleticinin adsorplayıcı yüzeye bağlanması ve bir adsorplayıcı madde içerisindeki bir sonraki hareketi için kullanılır. Bir adsorbant tarafından adsorplanan madde miktarı, sıcaklığın, adsorplanan maddenin konsantrasyonunun ve karakteristiğinin bir fonksiyonudur. Genel olarak, adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıktaki

konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak tanımlanır ve sonuç fonksiyonu adsorpsiyon izotermi olarak ifade edilir. Adsorpsiyon izotermi aktif çamura metal bağlanmasını karakterize etmede kullanılır (Lawson ve ark., 1984).

Deneysel izotermi açıklanmasında kullanılan denklemler, Freundlich, Langmuir ve Brunauer, Emmet ve Teller (BET) tarafından geliştirilmiştir.

Üç izoterm içinden en yaygın olanı Freundlich izotermidir (Tchobanoglous ve Burton 1991). Freundlich izotermi aşağıdaki ampirik formül ile tanımlanabilir:

$$x/m = kC^{1/n} \quad (4)$$

Burada;

x/m : Adsorbantın birim ağırlığı başına adsorplanan metal miktarı (mg/g)

C : Adsorpsiyondan sonraki metal denge konsantrasyonu veya kalıntı metal konsantrasyonu (mg/L)

k : Adsorpsiyon kapasite katsayısı

$1/n$: Adsorpsiyon şiddeti

Bu denklemin logaritmik olarak düzenlenmiş şekli, metallerin sıvı ve katı fazda dağılımını karakterize eder,

$$\log(x/m) = \log k + (1/n) \log(C) \quad (5)$$

Rasyonel faktörlerden elde edilen Langmuir adsorpsiyon izotermi aşağıdaki şekildedir:

$$\frac{x}{m} = \frac{a \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (6)$$

Burada;

x/m : Birim AKM miktarında adsorplanan metal miktarı (mg/g)

- a : Birim adsorbant madde ağırlığı başına adsorbe edilen ve yüzeyde tek tabaka oluşturan madde miktarı (mol cinsinden)
- b : Adsorpsiyon enerjisi ile ilişkili katsayı
- Ce : Çözeltide adsorpsiyondan sonra kalan madde miktarı (mg/L)

Langmuir izotermi, iki şartın gerçekleştiği varsayılarak oluşturulur:

1. Adsorbant madde üzerinde sabit sayıda ve aynı enerjiye sahip bağlanma bölgeleri mevcuttur.
2. Adsorpsiyon tersinirdir.

Adsorbant yüzeyinde moleküllerin adsorpsiyon oranı yüzeyden moleküllerin desorpsiyon oranına eşit olduğu zaman dengeye ulaşılır. Langmuir izotermindeki a ve b katsayıları, aşağıdaki denklemden elde edilen grafikte hesaplanabilir (Tchobanoglous ve Burton 1991).

$$\frac{C_e}{x/m} = \frac{1}{a \cdot b} + \frac{1}{a} \cdot C_e \quad (7)$$

Bauda ve Block (1985), Brown ve Lester (1982), Horikoshi ve ark. (1981), Rudd ve ark. (1984), Sakaguchi ve ark. (1979) gibi pek çok araştırmacı, adsorpsiyon izotermelerinin; adsorpsiyon, kemisorpsiyon ve iyon değişimi gibi katı-sıvı arasındaki etkileşimlerin stokiyometresini tanımlamada kullanılmasına rağmen mikroorganizmalar veya bakteriyel hücre dışı polimerler tarafından çeşitli katyonların çözülden giderilmesini tanımlamada da kullanılabileceğini belirtmişlerdir (Mullen ve ark. 1989). Tüm izotermeler, çözelti içinde adsorbe olacak madde miktarı ile adsorbant madde miktarı arasındaki dengeye dayanır. Ancak adsorbant madde olarak herhangi bir kimyasal madde, herhangi bir canlı organizma veya herhangi bir organik madde kullanılabileceği için bu maddelerin adsorpsiyon verimleri de farklı olabilmektedir. Adsorbe edilecek madde konsantrasyonuna, zamana ve diğer kimyasal ve biyolojik faktörlere bağlı olarak adsorpsiyon, logaritmik veya non-lineer olarak gerçekleşebilir. Buna bağlı olarak, Freundlich izotermi, genellikle logaritmik bir adsorpsiyon modeli arz eder; ancak Langmuir izotermi, adsorbant madde yüzeyindeki boşluklu yapı ve adsorbe edilecek madde arasındaki etkileşimi içerir. Freundlich izotermi ile oluşturulan doğrular

Langmuir izotermi ile oluşturulan doğrulara göre daha güvenilir olup daha yüksek r^2 değerleri temin ederler.

2.6.2 Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon, biyolojik materyaller tarafından, çözeltilerden metallerin, bileşiklerin ve partiküllerin giderimi olarak basit şekilde tanımlanabilir. Hem canlı ve ölü hücreler hem de salgılanan ve elde edilen ürünler; yani hücre duvarı bileşenleri, pigmentler ve polisakkaritler çözeltilerden metal iyonu gideriminde etkilidir (Gadd, 1990).

Aktif çamurda ağır metal giderimi bakteriyel hücre yüzeyi ve sulu çözelti fazındaki metaller arasındaki etkileşim sonucu meydana gelmektedir (Nelson ve ark., 1981). Mikroorganizmalar kullanılarak sulu çözeltilerden ağır metallerin gideriminde pek çok faktör etkilidir. Çevrenin fizikokimyasal özellikleri, hücre metabolizması ve organizmanın yüzey özellikleri bu faktörler arasındadır. Hücre etrafında matris yapıda negatif yüklü polisakkaritler salgılayan organizmalar tarafından katyonların bağlanması için uygun maddeler sağlanır. Norberg ve Enfors (1982) atıksu tesislerinde yaygın olan *Zoogloea ramigera* fazla miktarda karbon kaynağı içeren ortamda önemli miktarda hücre dışı polisakkaritler ürettiğini belirtmişlerdir (Norberg ve Persson, 1983). Metal katyonlarının hücre içinde gideriminin aksine, bakteriyel yüzeyde negatif yüklü gruplara metal adsorplanması hızlı, tersinirdir ve ortamda enerji kaynağı veya karbon olsa da olmasa da meydana gelir (Norberg ve Persson, 1983). Böylece, kirleticilerin giderimi ile ilişkili olan hücre dışı polimerik maddelerin rolü üzerindeki son çalışmalarda (Chang ve ark., 1995; Chua ve Hua, 1996; Fukushi ve ark., 1996), genellikle atıksulardan metallerin gideriminde yoğunlaşmıştır (Jang ve ark., 2001).

Birçok araştırma, ağır metaller ile biyopolimerlerde bulunan anyonik ligantlar (örneğin; proteinler, polisakkaritler, lipidler, lipoproteinler, nükleik asitler vb.) arasındaki etkileşimin sonucu olarak biyosorpsiyonun pek çok avantaja sahip olduğunu göstermiştir. Bu avantajlar, diğer klasik fizikokimyasal metal giderim teknolojileri ile karşılaştırıldığında düşük işletme maliyeti ve metal gideriminde yüksek verimi içermektedir (Su ve ark., 1995; Chang ve ark., 1999). Ağır metaller için mikroorganizmaların biyosorbent olarak kullanılması endüstriyel deşarj sularından değerli metallerin geri kazanımı veya toksik metallerin detoksifikasyonu için varolan

metotlara alternatif olarak önerilir (Norberg ve Persson, 1983). Brierley ve ark.(1989), Gadd (1990) ve Modak ve Natarajan (1995), ölü mikrobiyal hücrelerin metal biosorpsiyonunu çalışmışlar ve atıksu arıtma proseslerinde canlı mikroorganizmaların kullanımı ile karşılaştırınca pek çok avantaj sunduğunu göstermişlerdir. Gadd (1990), canlı mikrobiyal biyokütlenin ağırlık başına daha fazla metal biriktirebileceğini ama bu prosesin çok yavaş olduğunu ve ayrıca canlı biyokütlenin daha fazla çevresel şarta (nuriyet, karbon kaynağı, sıcaklık v.b) ihtiyaç duyduğunu belirtmiştir. Buuter ve ark. (1998) ölü mikroorganizmaların kullanımının metallerin geri kazanımı için daha uygun olduğunu çünkü hücre duvarına bağlanmış metallerin, elektrolit çözelti kullanılarak ayrılabilirliğini bulmuştur (Butter ve ark., 1998).

Aktif çamur prosesi boyunca çözüldüden toksik metallerin gideriminde hücre dışı polimerler çok önemli olmasına rağmen biyokütlenin diğer elemanlarının da çamur ile metal gideriminde etkili olması mümkündür. Adsorpsiyonun iki önemli tipi, fiziksel adsorpsiyon ve kemisorpsiyondur. Fiziksel adsorpsiyon oldukça düşük entalpili (kemisorpsiyon ile karşılaştırıldığında) olarak tanımlanır ve adsorplanmış katman bir molekülden (monokatman) pek çok moleküle (çoklu katman) kadar değişen kalınlıklarda olabilir. Oda sıcaklığında kemisorpsiyondan daha kolay meydana gelir ve adsorplanmış katmanlar daha kolay ayrılabilir. Fiziksel adsorpsiyon genelde dipol-dipol veya dağılım (dispersiyon) güçlerinden dolayı olur. Kovalent- kovalent bağları içeren kemisorpsiyon yalnızca tek katman yapısında olur ve adsorplanmış katman güçlükle ayrılabilir. Fizikokimyasal davranışlarının farklılığından dolayı aktif çamurda bulunan çözülmüş metallerin karışık sıvıda katılar tarafından aynı derecede giderilmediği kanısına varılmıştır. Karışık sıvıdaki çözülmüş ligantların varlığı ve bakteriyel hücrenin diğer elemanları gibi diğer faktörler metal giderim veriminde etkili olabilirler (Lawson ve ark., 1984).

Polisakkaritler ve proteinler, iyonik ve kovalent bağlanma ile biyosorpsiyona katılırlar. Birkaç türde, biyosorpsiyon toplam giderimin büyük bir miktarı olabilir. Biyosorpsiyonun büyük ölçüde metal türlerinin kimyasal davranışları ile tanımlanabilmesine rağmen, mikrobiyal hücre duvarının kompozisyonundaki değişimler, biyosorpsiyon kapasitesinde önemli değişimler ile sonuçlanabilir. Çözülmüş metallerle ilave olarak partiküler (bakır ve çinko sülfidler, kurşun çinko tozları ve demir hidroksitler) maddeler de biyokütleyle bağlanabilir (Gadd, 1990).

Mikroorganizmaların ağır metallerle olan sorpsiyon mekanizmaları kompleks olmakla beraber metal iyonu ve biyolojik sisteme bağıdırlar. Ayrıca hücre dışı ve hücre içi metal bağlanmasını içerirler (Macaski ve ark. 1989).

Al Duri (1996)' a göre adsorbant partiküllerin çözeltilerden adsorplama prosesini tanımlayan ve birbirini izleyen üç adım olduğunu gözlemiştir (Butter ve ark., 1998):

- 1- metal iyonlarının çözelti kütlesinden biyosorbent partiküllerin yüzeyine dış kütle taşınımı
- 2- metal iyonlarının adsorbant partikül içinde difüzyonu
- 3- metal iyonlarının sorpsiyon alanlarında son giderimi (bu proses çok hızlıdır)

Aktif çamur prosesinde metal giderimi önemli bir olaydır. Birincil arıtma ağır metallerin çözünmüş türlerinin gideriminde çok az etkilidir. Bununla birlikte, aktif çamur prosesinde çözünmüş metallerin konsantrasyonunda belirgin bir azalma meydana gelir. Aktif çamurda, bunların giderimi çökebilir biyokütle ile birlikteliğinin sonucu olarak meydana gelir. Metal giderim mekanizması ile ilgili pek çok çalışma; ligantların, çamur floklarının hücre dışı polimerleri ile birlikte kompleks oluşturması ve yüzey adsorpsiyonunu içeren pasif giderim, biyokütle tarafından aktif giderim ve çözünmüş tuzların çökmesinin meydana gelmesini açıklamıştır (Lawson ve ark., 1984).

Brown ve Lester (1979) ve Eckenfelder ve Mustermann (1995), aktif çamur prosesinde 4 temel giderim mekanizması olduğunu belirtmişlerdir. Bu mekanizmalar,

1. Çökelek oluşturmuş metallerin çamur flok matrisinde fiziksel olarak tutunması,
2. Hücre dışı polimerlere çözünmüş metallerin bağlanması
3. Çözünmüş metallerin hücre tarafından biriktirilmesi
4. Metallerin atmosfere karışması şeklindedir.

2.6.2.1 Çökelek Oluşturmuş Metallerin Çamur Flok Matrisinde Fiziksel Olarak Tutulması

Cheng (1974)'e göre, yüksek metal konsantrasyonlarında, eğer metallerin büyük çoğunluğu çökelmiş durumda ise, bunlar flok matrisinde ya fiziksel olarak tutunurlar yada matrisin içine karışırlar (Brown ve Lester 1979). Dolayısıyla çamur floğunun çökmesi ile birlikte giderilirler. Uloth ve Mavinic (1977) ise, biyolojik floğa adsorbe

olmuş metallerin, son çökeltim tankında giderildiğini belirtmişlerdir (Sterritt ve Lester 1981).

2.6.2.2 Çözünmüş Metallerin Bakteriyel Hücre Dışı Polimerlere Bağlanması

Birçok araştırmacı, aktif çamurda hücre dışı polimer üreten bakterilerin metal iyonlarını giderdiğini tespit etmiştir. Dugan ve Pickrum (1972), 8 tür flok yapıcı bakterinin bu özellikte olduğunu ve *Zoogloea ramigera 115*'in maden suyundaki tüm katyonların yaklaşık %25-33'ünü adsorbe ettiğini kanıtlamışlardır. Bu katyonlar, demir, kobalt, nikel, alüminyum, kalsiyum, potasyum, magnezyum, manganez, gümüş, bakır, krom, lityum, molibden, titanyum, civa ve kadmiyum olarak belirtilmiştir. Friedman ve Dugan (1970), iki zoogloea tür arasında metal iyonu adsorpsiyonunu karşılaştırmış ve hücre dışı polimer üretebilen *Zoogloea ramigera 115*'in polimer üretemeyen *Zoogloea ramigera 1-16-M*'ye göre yarı yarıya daha fazla metal adsorpladığını tespit etmişlerdir. Birçok araştırmacı ise bakteri kültürlerinden ekstrakte ettikleri hücre dışı polimerlerin metal adsorpsiyonu verimlerini araştırmışlardır (Brown ve Lester 1979). Ancak Dugan ve Pickrum (1972), ekstrakte edilen hücre dışı polimerlerin hücreden ayrıldıktan sonra fiziksel özelliklerinin değişebileceğini ve flok matrisinin metal adsorpsiyonu miktarı hakkında bilgi veremeyeceğini savunmuşlardır. Bu araştırmacılar ayrıca, hücre floklarındaki polimerlerin ağırlıklarının %25'i kadar metal iyonu adsorplayabileceğini tespit etmişlerdir.

2.6.2.2.1 Hücre Dışı Polimer (HDP)

Hücre Yüzeylerine Metallerin Bağlanması

Aktif çamurdan izole edilmiş pek çok bakteri türlerinin hücre dışı polimer ürettiği görülmüştür (Wilkinson, 1958; Sutherland, 1972). Bu polimerler, ortamın vizkozitesinde artışa neden olan gevşek jelimsi yapıda veya hücre duvarına bağlanmış kapsüller veya mikro kapsüller yapıda olabilir (Wilkinson, 1958). Wilkinson (1958), kapsülü " hücre duvarının dış yüzey kısmını saran, ışık mikroskobu ile gözlenebilen ve belirli bir dış yüzeye sahip" olarak tanımlamıştır. Kapsüllerin hücre duvarının

karakteristik elemanlarını içerdiğini, bu yüzden hücre duvarı ile kapsüller arasındaki farkı belirtmenin zor olduğu belirtilmiştir.

Wilkinson (1958), kapsülün, hücrenin dış duvarını saran bir tabaka olduğunu ve en az 200 nm'lik bir kalınlığa sahip olduğu için ışık mikroskobu ile de kolayca ayırt edilebildiğini belirtmiştir. Bu kalınlıktan daha küçük kapsüllere ise mikrokapsül denir. Bakterilerin bazıları kapsül veya jelimsi yapıdaki hücre dışı polimerleri üretirler (Brown ve Lester 1979).

Aktif çamurda, kapsüller polimerler floklara bağlı olarak kalıp böylece çamurla birlikte çökelirken, jelimsi polimerler çıkış suyunda kolloidal veya çözünmüş fazda kalırlar. Aktif çamur genel olarak jelimsi polimerlerden daha fazla konsantrasyonda floklara bağlı kapsüller polimerler içerir. Ayrıca çamur bekletme süresinin artması ile aktif çamurdaki jelimsi polimer konsantrasyonunun azaldığı görülmüştür (Saunders, 1975).

Hücre dışı polimerlerin bir diğer yapısı da aktif çamurda yaygın olarak bulunan *Zoogloea* cinsi (Friedman ve Dugan, 1968) bazı organizmalar tarafından üretilir. Bu yapılar sonucunda hücreler jelimsi bir matris tarafından sarılır ve bu zoogloea olarak adlandırılır. Hücre dışı polimerler üç boyutlu, jelimsi, yüksek derecede hidrate olabilir ve mikroorganizma üzerine yerleşmiş çoğu zaman yüklü matris yapısıdır. Christensen ve Characklis, (1990); Nielsen ve ark., (1997) hücre dışı polimerin miktarlarının; toplam organik maddenin %50-90' ı arasında kabaca değişim gösterdiğini belirlemişlerdir (Flemming ve Wingender 2001a).

Friedman ve Dugan (1968) zoogloeanın kapsüle benzer yüksek derecede polimerleşmiş hücre dışı polimerlerden oluştuğunu ileri sürmüşlerdir. Belirli koşullar altında, örneğin; oksijen sınırlandığında, zoogloea da parmak yapısında çıkıntılar oluşmaktadır (Brown ve Lester 1979).

Çoğu araştırmacı aktif çamurda ve saf bakteri kültürlerinde hücre dışı polimer üretimini incelemişlerdir. Kullanılan tüm ekstraksiyon metodlarında, hidrolizde nispeten büyük miktarlarda monosakkarit veya polisakkaritler üretildiğini, bu sonuçtan dolayı hücre dışı polimerlerin sık sık hücre dışı polisakkaritler olarak tanımlandığını belirtmişlerdir. İzole edilmiş bazı polimerler üronik asit ve hekzoaminler içerirler. Bakteriyel hücre dışı polimerlerde bulunan en yaygın monosakkaritler; heksoz D-glukoz,

D- galaktoz ve D- mannozdur. Sutherland (1972) hücre dışı polimerlerin saf yapılarının, aynı zamanda önemli miktarlarda tuz da içerdiğini belirtmiştir (Brown ve Lester 1979).

Analizlenen hücre dışı polimer bileşenleri büyük oranda izolasyon için kullanılan metoda bağlıdır. Genelde, hücre içi polimer bileşenleri karışmadan (ekstrakte edilen hücre dışı polimerlerin içeriğine bulaşmadan) hücre dışı polimerin güvenilir bir biçimde tamamen ekstraksiyonunu sağlayan bir metod geliştirilememiştir. Nielsen ve ark. (1999) pek çok farklı metodu ve HDP miktarı sonuçlarını karşılaştırmıştır. Hücre dışı polimerlerin en iyi şekilde incelenmiş bileşeni polisakkarit kısmıdır (Sutherland, 1994; 1999). Bununla birlikte, matris; proteinler, nükleik asitler ve lipidler gibi bileşenlerden de oluşmaktadır (Flemming ve Wingender 2001a). Çizelge 2.4' de hücre dışı polimer bileşenlerinin konsantrasyon aralıkları verilmiştir.

Çizelge 2.4 Hücre dışı polimerlerin bileşenleri ve bileşenlerin konsantrasyon aralığı

Bileşen	Hücre dışı polimer içeriği
Polisakkaritler	% 40-95
Protein	< %1-60
Nükleik asitler	< %1-10
Lipidler	< %1-40

KAYNAK: H.-C. Flemming ve J. Wingender, 2001a.

Pavoni ve ark., (1978), Horan ve Eccles (1986) ve Urbain ve ark. (1993) gibi daha önceki çalışmalar, hücre dışı polimerlerin yapısının polisakkaritler, proteinler, nükleik asitler ve lipidlerden oluştuklarını göstermektedir. Flok oluşumunda hücre dışı polimerlerin varlığının ve etkileşimlerinin en önemli mekanizmalardan olduğu ileri sürülmektedir (Sanin, 1999). Sutherland (1984) metallerin biyosorpsiyonunun, içerdikleri karboksil, fosfat ve sülfat grupları gibi negatif yüklü fonksiyonel gruplardan dolayı hücre dışı polimerlerde gerçekleştiğini belirtmişlerdir (Wuertz ve ark. 2001).

Hücre dışı polisakkaritlerin bir özelliği yapılarında bulunan üronik asitler nedeniyle iyonik (anyonik) bir doğaya sahip olmalarıdır (Sutherland, 1990). Bu sebeple polisakkaritli polimerler atıksudaki katyonları kompleksleme kabiliyetine sahiptir. Bu özellikte flok oluşumunda önemli bir mekanizmanın temelini oluşturabilir (Sanin, 1999).

Hücre dışı polimer ve çamurda protein içeriği çok benzer iken, şeker içeriği benzer değildir. Hücre dışı polimerlerin monosakkaritlerin içeriğine göre üç tip potansiyel kaynağı vardır (Dignac ve ark., 1998);

- i- heksozlar saf bakteri kültürü HDP' lerde bulunur
- ii-pentozlar hücre ölümünün sonucu olarak hücre dışı matrisde biriktirilir
- iii-glukoz, selüloz gibi bazı atıksu glukoz polimerlerinden kaynaklanabilir

Hücre dışı proteinlerin büyük miktarlarının kaynakları (Dignac ve ark., 1998, Keiding ve Nielsen, 1997);

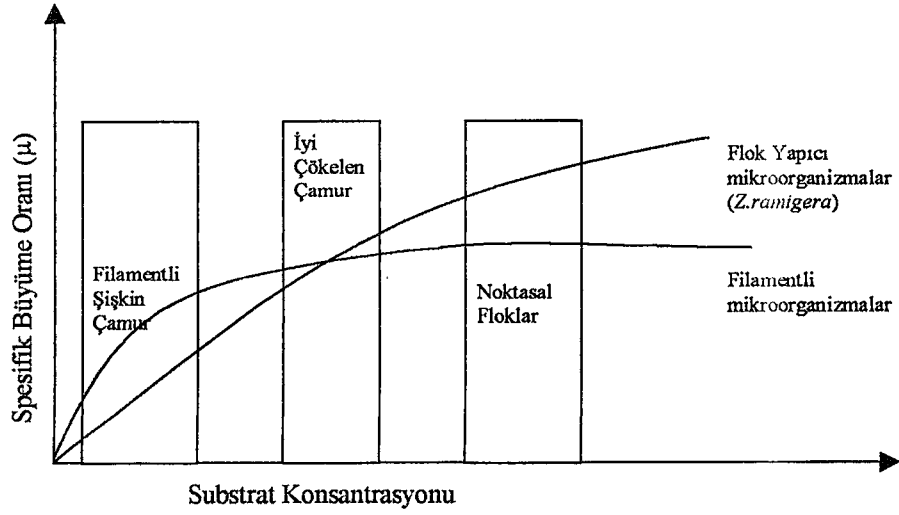
- i- bakteriyel ürünlerden, ya ölüm sonucu ya da salgılama (dış enzimler ve yapısal proteinler) sonucu
- ii- atıksu ürünlerinden olarak belirtilmiştir.

Birinci grup polimerler, bakterilerin hücre dışında ürettikleri polisakkaritlerden oluşan, hücre zarına sıkı bir şekilde bağlı ve hücreyi bir kapsül gibi çevreleyen polimerlerden oluşur. Bu gruba ayrıca bazı hücre içi polimerler de dahildir. Bunlar hücre içinde veya duvarında sentezlenen ve hücre duvarının parçalanması ile hücre dışına çıkarak hücre dışı polimer ağıyla reaksiyona giren veya bu ağa takılıp onun bir parçası haline gelen, protein, nükleik asit ve lipidlerden oluşur. İkinci grup polimerler ise selüloz ve hümik asitler gibi atıksudan kaynaklanan maddelerdir ve flok yapısına zayıf bir şekilde bağlı bulunurlar (Sanin, 1999).

Hücre dışı polimer maddeleri, polisakkaritleri, proteinleri (enzimleri içerirler), DNA, lipidler ve üronik asitleri içerirler (Spaeth ve Wuertz, 2000). Hücre dışı polimer maddeleri, hücreleri pH, su, tuz içerikleri ve hidrolik basınçlar gibi çevresel değişimlere karşı koruyabilir (Wuertz ve ark., 2001).

Hücre dışı polimerler (HDP), atıksudan kirleticilerin giderilmesinde ve çamur çökelmesinde etkin oldukları için, atıksu arıtımında önemli rol üstlenirler (Eriksson ve Alm, 1991; Bruus ve ark., 1992; Urbain ve ark., 1993). Bunlar aktif çamur flok yapısında büyük etkiye sahiptir. Pek çok araştırmacı hücre dışı polimerlerin çamur arıtımında da etkili olduğunu belirtmiştir. Sanin ve Vesilind (1994), hücre dışı polimerlerin çamurun anaerobik çürütülmesinde (Novak ve ark., 1977) olduğu kadar çamur susuzlaştırmasında da etkili olduğunu belirtmişlerdir (Dignac ve ark., 1998).

Flok yapıcı bakterilerin HDP üreterek çok çeşitli metal iyonlarını atıksudan adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırdığı bir çok araştırmacı tarafından belirlenmiş ve literatüre geçmiştir. Örnek olarak, Brown ve Lester (1982-I), yüksek miktarda HDP üreten *Zoogloea ramigera*-115'in, çok daha az HDP üreten *Zoogloea ramigera* 1-16M'den iki kat daha fazla metal iyonu adsorpladığını tespit etmişlerdir. *Zoogloea ramigera* türü, uygun bir ortamda büyüdüğünde, hücre dışı polimerleri daha fazla üretirler (Norberg ve Rydin 1984). Hücre dışı polimer üreten *Zoogloea ramigera*'nın aktif çamur içindeki miktarı, aerobik seçiciler kullanılarak artırılabilir (Chudoba 1985, van Niekerk 1987, Jenkins ve ark. 1993). Yüksek konsantrasyonda karbon ve çözülmüş oksijen içeren aerobik seçicilerde şekilsiz zoogloea koloniler meydana gelir. Bu koloniler özellikle, *Zoogloea ramigera* tarafından üretilir. Şekil 2.7'de de görüldüğü gibi yüksek substrat konsantrasyonlarında, yüksek yarı-doygunluk sabiti (K_s) ve yüksek spesifik büyüme hızına (μ) sahip olan *Z. ramigera*, düşük yarı-doygunluk sabitine (K_s) ve düşük spesifik büyüme hızına (μ) sahip olan filamentli bakterilerden çok daha hızlı ve yüksek miktarda büyüyerek aerobik seçiciler içerisinde filamentli bakterileri baskı altında tutarlar. *Zoogloea ramigera* tarafından üretilen şekilsiz koloniler, oluşacak biyolojik floğun daha iyi sıkışmasını ve daha stabil kalmasını sağlayarak çökeltim tankında kolayca ayrılmasını temin ederler. Ancak tam karışimli klasik aktif çamur sistemlerinde, büyüme şartlarından yoksun olan *Z. ramigera* baskın hale geçemez ve diğer bakteri türlerinin çoğalmasına fırsat verir.



Şekil 2.7 Substrat konsantrasyonunun spesifik büyüme oranı üzerindeki etkisi (Bitton 1994)

Bir çok araştırmacı *Zoogloea ramigera*'nın yüksek substrat varlığında polisakkaritleri biriktirerek adsorpsiyon sayesinde çözümlerden büyük miktarlarda ağır metal giderdiklerini kanıtlamışlardır (Dugan ve Pickrum 1972, Brown ve Lester 1979, Sterritt ve Lester 1981, Taşdemir 1992, Su ve ark. 1995, Sağ ve Kutsal, 1995). Hücre dışı polimerler hücre yüzeyinde metal iyonu konsantrasyonunu düzenlerler. Bunu da düşük metal konsantrasyonlarında metalleri çözümlerden çekerek, toksik seviyedeki yüksek metal konsantrasyonlarında ise geçirimsiz duvar görevi yaparak gerçekleştirirler (Geese ve Jang 1989).

2.6.2.2.2 HDP Konsantrasyonunu Etkileyen Faktörler

1- Polimer üretiminde büyüme koşullarının etkisi

Aktif çamur ve bakteriyel kültürlerde üretilen hücre dışı polimerlerin konsantrasyonunu etkileyen faktörler; büyüme ortamındaki C:N, C:P ve C:S oranları, çözümlü oksijen miktarı, biyolojik oksijen ihtiyacı ve biyokütle yükleme oranları olarak tespit edilmiştir. Casey ve Wu (1977) yaptıkları çalışma ile şiddetli fosfor sınırlandırıldığı ortamlarda üretilen kapsüller matreyallerin mikroorganizmaların metal bağlama kapasitelerini geliştirdiğini gözlemişlerdir (Hughes ve Poole 1989). Birçok

araştırmacı, bazı bakteri türlerinin aşırı karbonhidrat varlığında, polisakkaritleri biriktirdiğini belirtmişlerdir (Brown ve Lester 1979).

Norval (1969) lag fazı ve durgun fazda *K.Aerogenes* de sentezlenen hücredışı polimer oranının çok benzer olduğunu açıklamıştır. Yaşlı kültür hücredışı polimer sentezleme yeteneğini kaybederler. Deguid ve Wilkinson (1953), kesikli kültürlerde logaritmik büyüme fazının sonuna doğru hücredışı polimer sentezinin oranının çok yüksek olduğunu ve bundan sonra devamlı olarak azaldığını bulmuşlardır. Aktif çamur gibi sürekli karışımı bakteriyel kültürlerde bakterilerin bazı türleri logaritmik fazda substratı aktif olarak kullanırken çoğu bakteri içsel solunum fazındadır. Uloth ve Mavinic (1977) aktif çamur sistemlerinde çamur yaşının 10 günden 20 güne artırılmasının, hücredışı polimer üretiminde artış ile sonuçlanacağını açıklamışlardır. Wilkinson (1958) hücredışı polimer sentezinde çözülmüş oksijen konsantrasyonu ve sıcaklığın da etkili olduğunu belirtmiştir (Brown ve Lester 1979).

2- Hücredışı polimerlerin oksidasyonu

Aktif çamurda bulunan hücredışı polimer miktarının kontrolünde önemli olan bir diğer faktör de hücredışı polimerlerin oksidasyonudur. Wilkinson (1958) bakterilerin genel olarak kendi hücredışı polimerlerini parçalamaya yeteneksiz olduğunu belirtmiştir. Tezuka (1973) *Zoogloea* türleri tarafından üretilen hücredışı polimerlerin atıksu mikrofloresındaki hareketliliğe dayanıklı olduğunu keşfetmiştir. Novak ve ark. (1977) aktif çamurda hücredışı polimer konsantrasyonunu etkileyen faktörler üzerinde çalışmışlardır. Doğal polimerin bozulma oranını belirlemede çözülmüş oksijen konsantrasyonunun önemli rol oynadığını belirtmişlerdir. Havalandırmadan sonra anaerobik büyüme periyodunun üç saat içinde polimerlerin bozunmasına neden olduğunu ve bu periyottan sonra hücredışı polimerler konsantrasyonunun tekrar artmaya başladığını bulmuşlardır. Hücredışı polimerlere adsorplanmış metal iyonları, aktif çamurda polimerlerin oksidasyonu ile ya hücre içinde biriktirilir ya da ortama geri verilir (Brown ve Lester 1979).

2.6.2.3 Çözülmüş Metallerin Hücre Tarafından Biriktirilmesi

Canlı organizmaların hücreleri tarafından metallerin biriktirilmesi kanıtlanmış bir olaydır (Christensen, 1961; Patrick ve Loutit, 1976; Peterson, 1971). Organizma farklı metalleri çeşitli derecelerde biriktirebilir (Peterson, 1971).

EC İKİBİNGÖRÜMLER
SÖZLEŞİMİNE ÜYE
SÖZLEŞİMİNE ÜYE

Bazı aktif çamur bakterileri kapsül veya hücre dışı materyal üretmez. Bu bakterilerde, metaller ya stoplazmada ya da hücre duvarına adsorpsiyon ile biriktirilebilir. Bazı araştırmacılar bu adsorpsiyon fazının çamurun canlılığı ile ilişkili olduğunu belirtmişler ve bunun aktif çamur flokları tarafından metallerin gideriminde yavaş faz olduğu belirtilmiştir (Cheng ve ark., 1975; Lamb ve Tollefson, 1973).

Sigg (1987) hücre içi birikim için olası bir senaryo ortaya koymuştur (Gaylarde ve Vileda 1995);

- a- hücre içi veya hücre duvarına bağlanmış ligantlar metalleri bağlar
- b- bu ligantlar yardımıyla yavaş bir taşıma adımıyla hücre duvarı içinde kompleks oluşturmuş metallerin geçişi sağlanır
- c- metaller hücrenin iç tarafında serbest bırakılır ve biyokimyasal yollarla içeri alınır veya diğer yüksek ilgiye sahip ligantlar ile kompleksleşmesi ile aktif olmayan formda engel olunur.

Friedman ve Dugan (1968), metal gideriminin sadece yarısının hücre dışı polimerler tarafından giderildiğini, diğer kısmının hücrede biriktirildiğini belirtmişlerdir. Patterson (1971), yüksek metal konsantrasyonlarını tolare edebilen mikroorganizmaların değişik mekanizmalar kullandığını belirtmiş ve bunların da hücre duvarı ve elementlerin metabolizmasına bağlamıştır. Bir çok bakteri türünde elementler metabolik faaliyetlere katılırlar. Jernelöv ve Martin (1975) organizmalarda 4 temel metal taşıma şeklini şu şekilde tanımlamışlardır:

- 1- organik ligantlara metallerin bağlanması ile kompleks (kelat) oluşumu
- 2- metal değerliliğinin değişimi
- 3- iyon değişimi
- 4- metallerin mikroorganizmalar tarafından biyometilasyonu (Brown ve Lester 1979).

2.6.2.4 Metallerin Atmosfere Karışması

Bir çok araştırmacı, metallerin gaz fazına geçerek bulunduğu ortamdan uzaklaşabileceğini tespit etmişlerdir. Yamada ve Tonomura (1959), bir aktif çamur sisteminden civanın uçuculuk özelliğinden dolayı atmosfere karıştığını belirlemişlerdir (Brown ve Lester 1979). Magos ve ark. (1964), civayı buharlaştıran *K.aerogenes* tipindeki bir mikroorganizmayı izole etmişlerdir. Bu mikroorganizma çeşidi ise

atıksularda yaygın bir şekilde bulunduğundan dolayı, buradaki civa gideriminin bu tip bir mikroorganizma ile mümkün olabileceğini tespit etmişlerdir (Brown ve Lester 1979).

2.7 Biyolojik Seçiciler

Biyolojik seçiciler, filamentli mikroorganizmaları kontrol altına almak için, kesikli arıtma sistemleri veya piston akımlı sistemler yerine kullanılır. Genellikle flok yapıcı mikroorganizmaları filamentli mikroorganizmalara karşı baskın hale getirmeyi amaçlayan ve havalandırma havuzlarından önce dizayn edilen küçük proses konfigürasyonlarıdır. Genellikle 3 tip biyolojik seçici kullanılır (Bitton 1994):

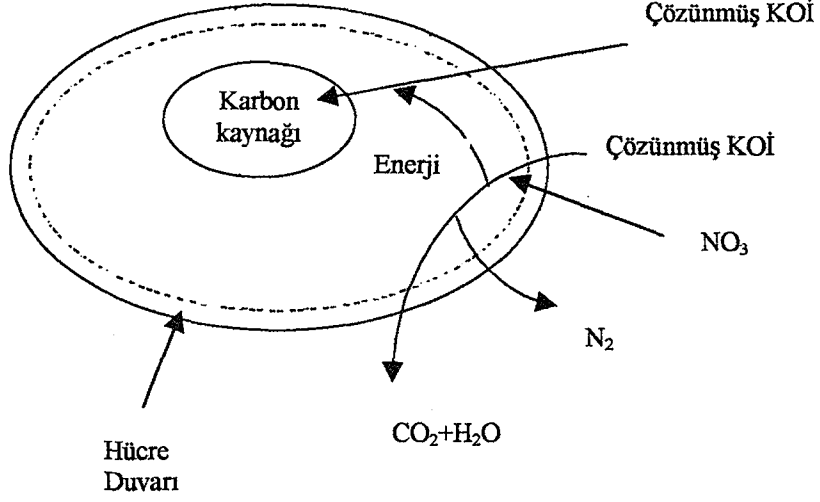
2.7.1 Anoksik Seçiciler

Anoksik ortam, oksijenin bulunmadığı fakat elektron alıcısı olarak NO_3^- veya NO_2^- 'nin mevcut olduğu ortamı ifade eder (Şekil 2.8). Nitrat veya Nitrit'i elektron alıcısı olarak kullanma yeteneğine sahip olan flok yapıcı mikroorganizmalar, anoksik seçicilerde bu yetenekten yoksun olan filamentli mikroorganizmalara karşı baskın hale gelirler. Anoksik seçiciler, filamentli mikroorganizmalardan "*Nocardia*" üzerinde etkili olmuştur.

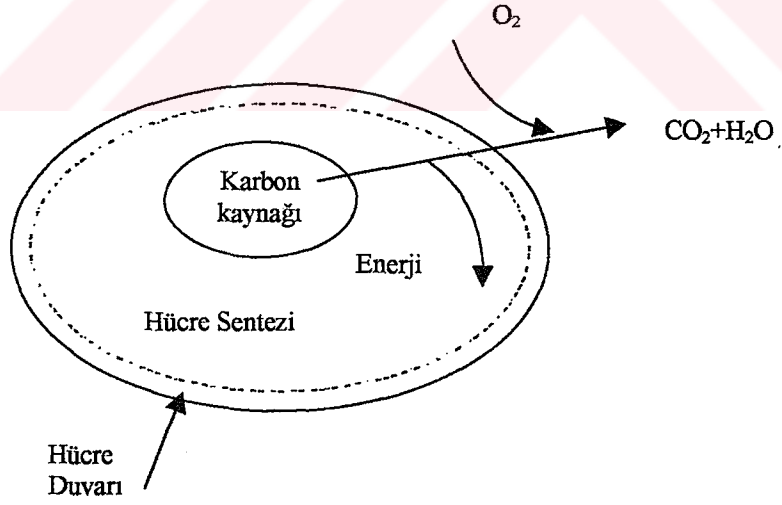
2.7.2 Anaerobik Seçiciler

Anaerobik ortam hem oksijenin hem de elektron alıcısı olarak Nitrat veya Nitrit'in bulunmadığı ortamdır. Flok yapıcı mikroorganizmalar polifosfatları kullanma yeteneğine sahiptirler. Anaerobik şartlara maruz bırakılan flok yapıcı mikroorganizmalar polifosfatları depolarlar ve bunları çözünür organik substrata dönüştürerek enerji gereksinimlerini karşılarlar. Yüksek enerjili içsel olarak depolanmış fosfatların hidrolizi ile ortafosfatlar serbest kalır (Şekil 2.9). Bu özelliklerden yoksun olan filamentli mikroorganizmalar anaerobik seçicide etkisiz hale gelirler (Örn: *S.Natans*, Tip 021N)

Anoksik Seçiciler

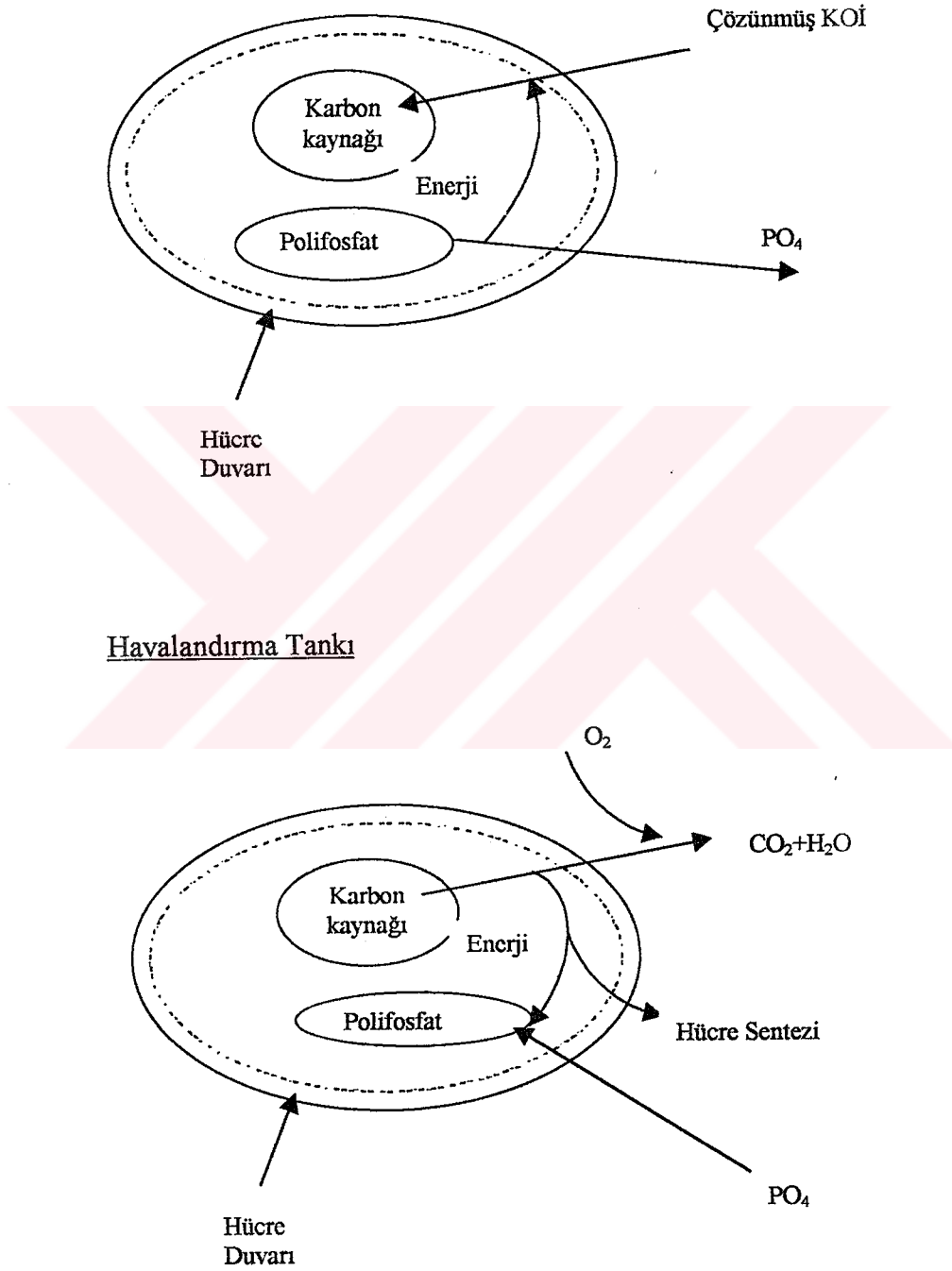


Havalandırma Tankı



Şekil 2.8 Anoksik seçicilerde organik madde kullanımı (Jenkins ve ark. 1993)

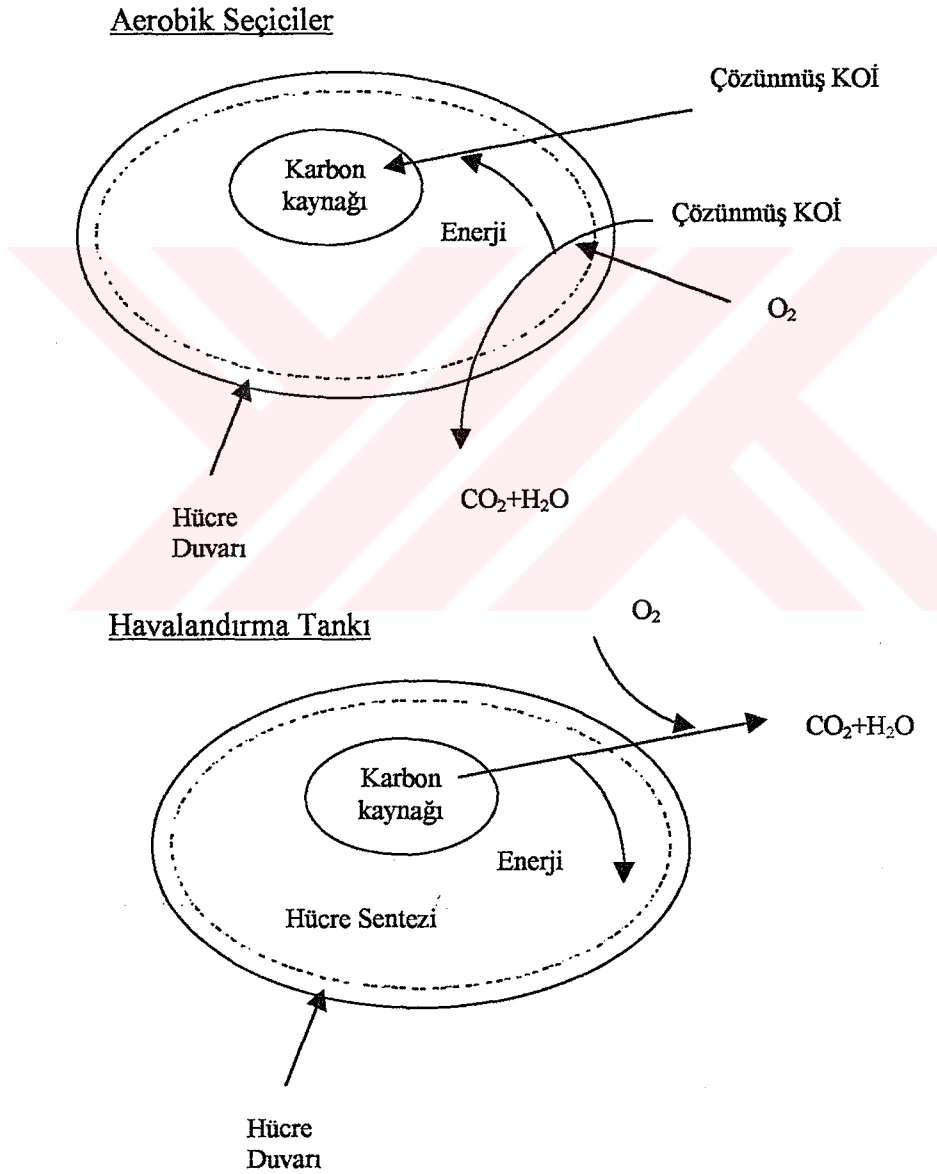
Anaerobik Seçiciler



Şekil 2.9 Anaerobik seçicilerde organik madde kullanımı (Jenkins ve ark. 1993)

2.7.3 Aerobik Seçiciler

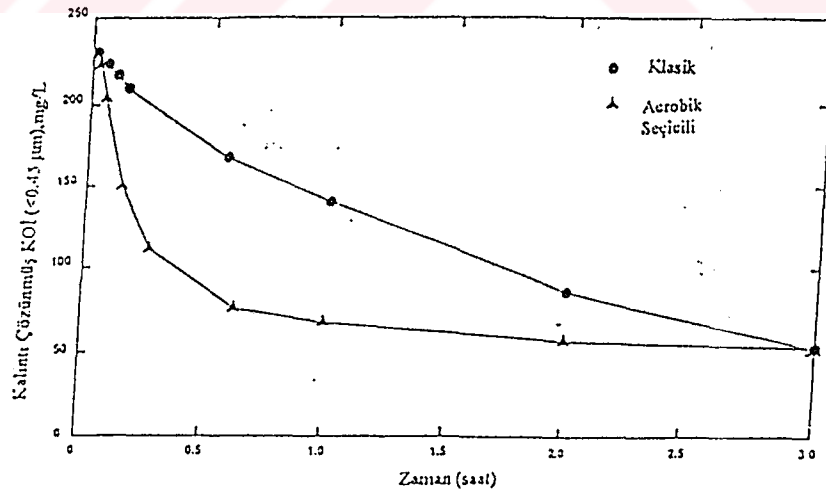
Aktif çamur kültürü, ilk önce besleneceği daha sonra da açlığa bırakılacağı çevresel şartlara maruz bırakıldığı zaman, ilk önce hızlı bir şekilde substratı alır ve depolar. Daha sonra açlığa maruz kaldığı durumlarda, depoladığı substratı enerji gereksinimi için kullanır. Şekil 2.10'da aerobik seçicili sistemde organik maddenin nasıl kullanıldığı basit bir şekilde şematize edilmiştir. Aktif çamur kültürü bu yeteneği, doldur-boşalt sistemlerde veya seçicili sistemlerde kazanır.



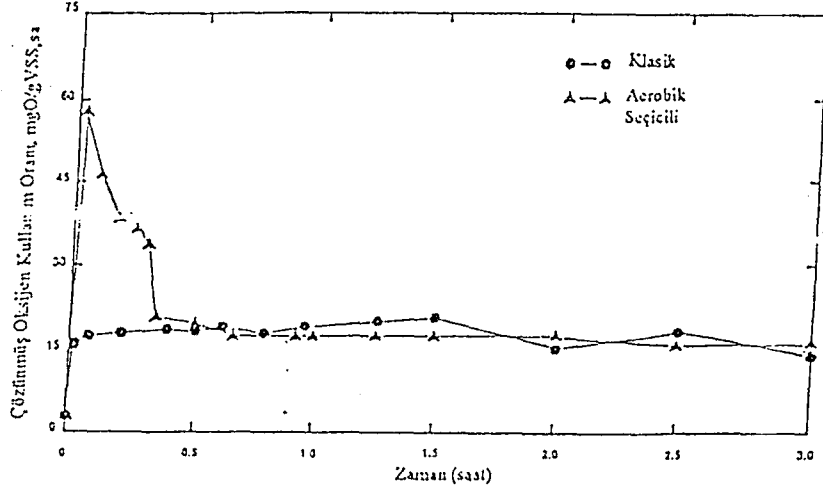
Şekil 2.10 Aerobik seçicilerde organik madde kullanımı (Jenkins ve ark. 1993)

Çözünmüş KOİ' nin depolanması için enerjiye ihtiyaç vardır. Aerobik ve anoksik şartlar altında çözünmüş KOİ' nin bir kısmının oksidasyonu ile bu enerji sağlanır (Prendl ve Kroiß 1998).

Çözünmüş substratı alıp depolama özelliği, seçicilerin, flok yapıcı mikroorganizmalar ile filamentli mikroorganizmalar üzerindeki farklı etkilerinin temelini teşkil eder. Seçicilerin bir çeşidi olan aerobik seçiciler içinde, flok yapıcı mikroorganizmalar filamentli mikroorganizmalardan çok daha hızlı ve verimli bir şekilde çözünmüş substratı kullanıp depolayabilirler. Bu da aktif çamur sistemlerinin en yaygın problemlerinden biri olan filamentli şişkin çamurun ortadan kaldırılmasında büyük rol oynamaktadır. Aerobik seçiciler, iyi çökelebilen flok oluşumunu sağlayarak ve organik maddelerin parçalanma verimini artırarak aktif çamur sistemlerinin daha verimli bir şekilde çalışmasını sağlayabilmektedir. Şekil 2.11' de ve Şekil 2.12'de aerobik seçicilerin klasik sistemler üzerindeki etkisi gösterilmiştir. Şekil 2.11'de kalıntı çözünmüş substrat konsantrasyonunun (çözünmüş KOİ'nin) aerobik seçicili ve tam karışımli klasik aktif çamur sistemlerinde zamana bağlı değişimi verilirken, van Niekerk (1987)'e göre Şekil 2.12'de çözünmüş oksijen kullanım oranının zamana bağlı değişimi verilmiştir (Jenkins ve ark. 1993).



Şekil 2.11 Aerobik seçicilerde organik madde kullanımı (Jenkins ve ark. 1993)



Şekil 2.12 van Niekerk (1987)'e göre çözünmüş kalıntı substratın zamana bağlı değişimi (Jenkins ve ark. 1993)

Görüldüğü gibi, aerobik seçicili sistemdeki aktif çamur, çözünmüş KOİ'yi klasik sistemden çok daha çabuk kullanmaktadır. Çözünmüş oksijen kullanım oranının, çözünmüş KOİ'nin giderildiği aerobik seçicilerde arttığı görülmektedir. Aerobik seçicilerde toplam çözünmüş KOİ ve tüketilen çözünmüş oksijen miktarı ölçüldüğünde, çözünmüş KOİ'nin sadece % 10-25'i oranında çözünmüş oksijen tüketildiğini tespit edilmiştir. Bu sonuca göre, çözültiden ayrılan çözünmüş KOİ'nin tüketilen çözünmüş oksijen nispetinde parçalanmakta, diğer büyük bölümü ise depolanmaktadır (Jenkins ve ark. 1993).

Aerobik seçicili sistemler, sadece flok yapıcı mikroorganizmaları değil, aynı zamanda çözünmüş substratı hızlı bir şekilde depo edebilen mikroorganizmaları da baskın hale getirir. Dolayısıyla, aerobik seçicilerdeki organizmalar, çözünmüş substratı yüksek miktarda giderme ve depolama kapasitesine sahip olmalıdırlar. Bu özellik, klasik sistemdeki flok yapıcı mikroorganizmalarda mevcut değildir.

Organik substratlar, mikrobiyal hücre içine taşınıp depolama ürünlerine dönüştürüldükleri zaman, bir enerji kaynağı gerekir. Bu enerji substratın bir kısmının oksidasyonu ile sağlanır. Daha önce de belirtildiği gibi seçiciler, aerobik, anoksik ve anaerobik olarak 3 sınıfa ayrılırlar. Aerobik seçicilerin çalışma mekanizması, substratı

hızlı bir şekilde depolama yeteneğine sahip mikroorganizmaların ortaya çıkarılması esasına dayanır (Jenkins ve ark. 1993).

Aerobik Seçicilerin Dizaynı

Jenkins ve ark. (1993), iyi bir aerobik seçici dizaynı için bazı kurallara uyulması gerektiğini belirtmişlerdir:

1. Aerobik seçicilerin ilk bölümünde gerekli F/M oranının sağlanması gerekir. (minimum 12 kg KOİ/kgAKM/gün)
2. Aerobik seçiciler, metabolize edilebilir, kolayca taşınabilir ve çözünebilir organik karbonun giderilmesi için yeterli zamanı sağlamalıdır. Ayrıca çözünmüş KOİ'nin teorik olarak yaklaşık %80'inin seçicilerde giderilebilmesi gerekir.
3. Seçicilerdeki boylamsal karışımı azaltma ihtiyacı ve biyokütle karakteristiğinin değişme ihtimalinden dolayı, aerobik seçiciler birkaç bölmeden oluşturulmalıdır. Genellikle 3 bölmeli aerobik seçiciler kullanılır. Bu bölmeler de, aşağıdaki yüklemeler göz önünde bulundurularak boyutlandırılmalıdır:

Birinci bölme :	12 kg KOİ / kgMLSS/gün
İkinci bölme :	6 kg KOİ / kgMLSS/gün
Üçüncü bölme :	3 kg KOİ / kgMLSS/gün

4. Aerobik seçicilerdeki çözünmüş oksijen konsantrasyonu tipik olarak KOİ'nin %15-25'i oranında temin edilmelidir. Minimum 1-2 mg/L olması gerekmektedir.

Prendl ve Kroiß (1998) yaptıkları çalışmada, çözünebilir substratın büyük kısmının aerobik seçicilerde giderilmesi gerektiğini ve bunun için de yeterli zamanın sağlanması gerektiğini belirtmişlerdir. Seçici dizaynı yapılırken de aşağıdaki denklemi kullanarak gerekli minimum seçici hacmini hesaplamışlardır:

$$V_{sel} = \frac{Q_{inf} \times Ss_{inf}}{MLVSS_{sel} \times q_{\min}(Ss, OUR)} \quad (8)$$

V_{sel}	: gerekli seçici hacmi	(m^3)
Q_{inf}	: giriş atıksu debisi	(m^3/sa)
Ss_{inf}	: çözünmüş ve parçalanabilir giriş substrat miktarı	$(gKOİ/m^3)$

$MLVSS_{sel}$: seçicideki uçucu askıda katı madde konsantrasyonu (kg/m^3)

$Q_{min(Ss,OUR)}$: seçicilerdeki oksijen kapasitesi ve parçalanabilir substrat konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak belirlenen minimum spesifik substrat giderim oranı ($kg\ KOI/ kg.MLVSS.sa$)

Q_{min} oranı, sadece seçicilere ve atıksuya adapte olmuş aktif çamurlarda, aerobik seçicileri boyutlandırmak için kullanılır. Bu sınırlama, var olan bir seçicinin çalışma şartlarını optimum hale getirmek için ya da pilot ölçekli seçicili sistemlerde uygulanır ve 0.2'den küçük tutulmamalıdır. Bununla birlikte, seçiciler birkaç bölmeye ayrılırlarsa daha verimli çalışırlar. Çoğu durumda seçicilerin dizaynında, seçici 2 veya 4 basamaklı ve hidrolik bekletme süresi (giriş ve çamur geri devirine bağlı) 10-30 dakika olur (Prendl ve Kroiß, 1998).

Prendl ve Kroiß (1998), seçicilerde, substrat gideriminin temel sebebinin depolama olduğunu, depolama kapasitesinin çamur yaşıyla ilişkili olduğunu ve depolanan substratın havalandırma tankında giderildiğini belirtmişlerdir.

Su ve ark. (1995) ve Cindoruk (2000) yaptıkları çalışmalarda, aerobik seçicili sistemin klasik sistemden daha yüksek metal adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Su ve ark. (1995), aerobik seçicili sistemden elde ettikleri "k" adsorpsiyon kapasitesi değerinin Cd, Ni ve Zn metalleri için klasik sistemden ortalama % 45 daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Cindoruk (2000) ise, aerobik seçicili ve klasik sistem arasındaki adsorpsiyon kapasitesi farkının Cu(II) iyonunda %30, Cr(VI) iyonunda ise %15 olarak belirlemiştir. Aerobik seçicili sistemde meydana gelen bu fark, aerobik seçicilerde hücre dışı polimer üreten bakteriler olan *Zoogloea ramigera*'nın popülasyonlarının artırılmasına bağlanmaktadır. Bir çok araştırmacı çamur yaşının aktif çamur sistemlerinde meydana getirdiği etkiyi incelemek üzere değişik çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmalara göre, aktif çamur prosesinin kontrolü için kullanılan parametrelerden bir tanesi olan çamur yaşı, bakteriler tarafından metal gideriminin kontrolü için kullanılabilir. Pek çok araştırmacı (Neufeld ve Hermann, 1975; Bailey, 1965; Trahern ve ark., 1981; Sujarittanonta ve Sherrard, 1981; Bagby ve Sherrard, 1981) tarafından çamur yaşının, metalin etkisini belirleyen, önemli bir parametre olduğu düşünülmektedir. Örneğin; Sujarittanonta ve Sherrard (1981) yaptıkları deneysel çalışmada nikelin toksisitesinin yüksek çamur yaşlarında azaldığını belirlemişlerdir (Gökçay ve Yetiş 1991). Poon ve Bhayani (1971) toksisitede çamur yaşının önemli bir

rol oynadığını ve yaşlı kültürlerin toksik metallere daha az etkilendiğini tespit etmişlerdir (Brown ve Lester 1979).

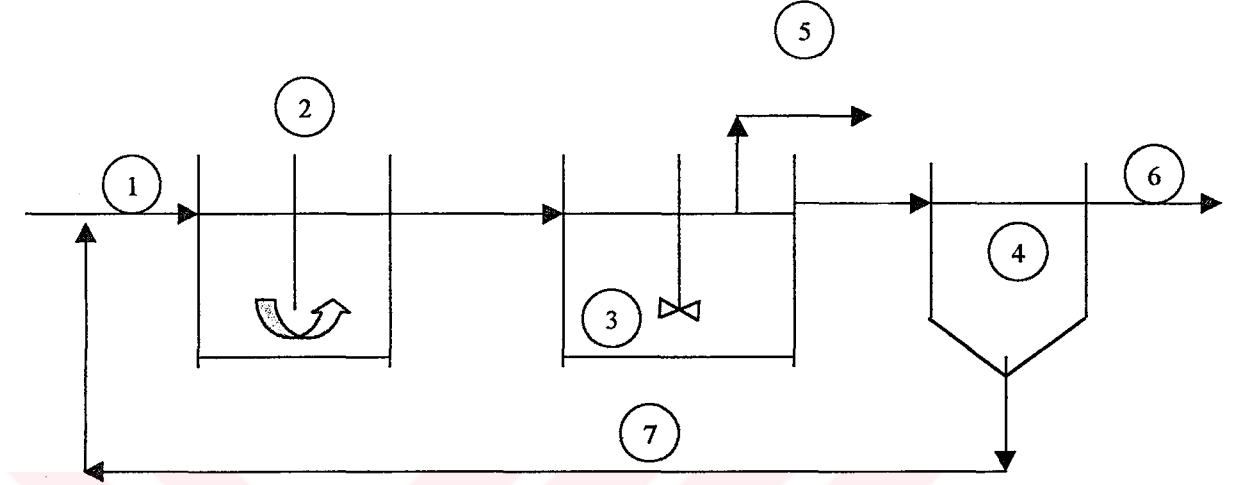


3. MATERYAL VE METOT

3.1. Deney düzeneği

Laboratuvar ölçekli iki aktif çamur ünitesi imal edilmiş ve sürekli olarak çalıştırılmıştır. Aerobik seçicili aktif çamur sistemleri; aerobik seçiciler, havalandırma tankı ve çökeltim tankından meydana gelmektedir (Şekil 3.1, Şekil 3.2). Aerobik seçiciler, havalandırma havuzlarından ayrı bir ünite olarak yapılmıştır. Bu ünite havalandırma havuzunun bölmelere ayrılması vasıtası ile de oluşturulabilir. Bu üniteler, birincil arıtmadan çıkmış atıksu ile geri devir çamurunun karıştığı bir temas zonu vazifesi görür. Aerobik seçiciler, yeterli çözülmüş oksijenin sağlandığı havuzlardır. Aerobik ve flok oluşturan mikroorganizmaların yüksek besin konsantrasyonlarında baskın hale gelmesini sağlarlar. Aerobik seçici ünitesi PVC malzemeden imal edilmiş ve 2x288 mL (6 cm x 6 cm x 8 cm) toplam iki bölmeden oluşturulmuştur. Havalandırma havuzunda, atıksu içerisinde bulunan organik maddenin oksidasyonu gerçekleştirilmektedir. Birincil arıtmadan çıkmış atıksu, çökeltim tankından geri devir ettirilen çamur ile birlikte seçici ünitesinde karıştıktan sonra bu tanka girmektedir. Havalandırma tankları 5 L (r=12 cm, h=11cm)'lik plastik silindirden meydana getirilmiş ve tam karışımı sağlamak için mekanik karıştırıcılar kullanılmıştır (Şekil 3.3). Seçiciler ve havalandırma tankları hava taşları ile havalandırılmıştır. Havalandırma için gerekli olan hava, kompresör yardımıyla sağlanmıştır. Çökeltme havuzu, havalandırma tankında oksidasyon fazı esnasında meydana gelen biyokütlenin ve diğer katı maddelerin gravimetrik olarak çöktürülmesi amacıyla kullanılmaktadır. Çökeltme tankında, çöktürülen çamurun belirli bir kısmı aerobik seçici ünitesine geri devir ettirilirken, diğer bir kısmı ise sistemde daha önceden belirlenen çamur yaşının sabit bir değerde tutulması amacıyla sistemden uzaklaştırılmıştır. Çökeltim tankları ise 1,8 L (h=26,5 cm, r=8 cm)'lik hacime sahip olup paslanmaz çelikten konik şekilde imal edilmiştir (Şekil 3.4). Üniteler arasındaki bağlantılar 8 mm çaplı silikon hortumlarla sağlanmıştır. İki adet peristaltik pompa yardımıyla sentetik atıksu her iki sisteme ayrı ayrı pompalanmıştır. Aynı pompalar, son çökeltim tanklarından seçicilere çamur geri devrini de sağlamada kullanılmıştır. Çökeltim tanklarında cidarda biriken aktif çamuru sıyırmak amacıyla mekanik sıyırıcılar kullanılmıştır. Çamur geri devir oranı %100

olarak gerçekleştirilmiştir. Aerobik seçicilerden havalandırma tankına ve havalandırma tankından çökeltim tankına akım yer çekimi ile sağlanmıştır.

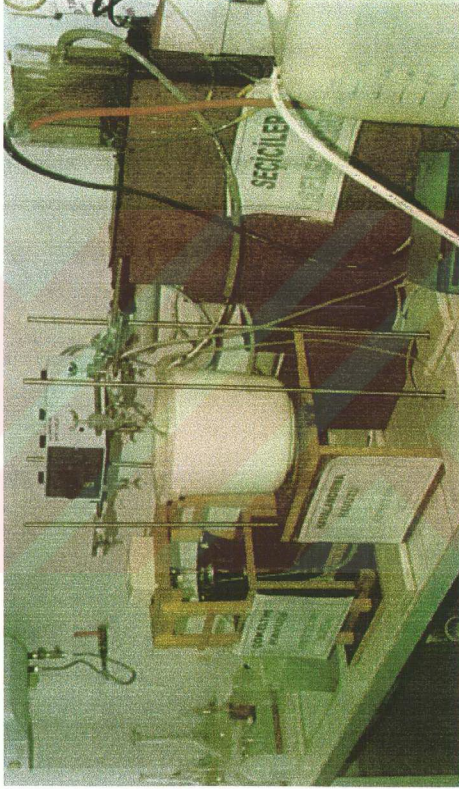


1. Giriş
2. Aerobik Seçiciler
3. Havalandırma Tankı

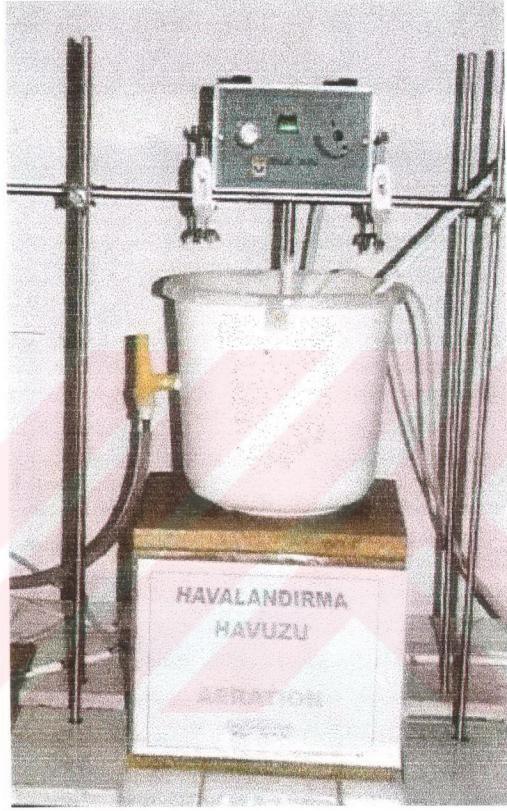
4. Çökeltim Tankı
5. Atılan Çamur
6. Çıkış

7. Geri Devir

Şekil 3.1. Laboratuvar ölçekli aerobik seçicili aktif çamur sisteminin şematik diyagramı



Şekil 3.2 Laboratuvar ölçekli aerobik seçicili sistem



Şekil 3.3 Sistemde kullanılan havalandırma tankı



Şekil 3.4 Sistemde kullanılan çökeltim tankı

3.2. Deneysel Yöntem

Sistemlerin İşletimi

Reaktörler, Bursa' da bir biyolojik atıksu arıtma tesisinden alınan aktif çamur örneği ile çalıştırılmaya başlatılmıştır. Her iki sistemde de 5 ve 15 günlük çamur yaşlarını sağlamak amacıyla, havalandırma tanklarından her gün hesaplanan miktarda çamur atılmıştır. Her iki sistemin kararlı duruma gelmesi için, çamur yaşlarının yaklaşık 3 katı bir süre geçmiştir (Bisogni ve Lawrence, 1971). Sistemler kararlı duruma (denge haline) geldikten sonra adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Sistemlerde kullanılan sentetik atıksuyun içeriği Çizelge 3.1' de verilmiş olup yaklaşık olarak 264 mg/L'lik KOİ' ye eşdeğerdir. Atıksuyun sistemlere giriş debileri 25 L/gün ve havalandırma havuzlarındaki hidrolik bekleme süreleri ise 4,8 saattir. Diğer işletme parametreleri ise Çizelge 3.2' de verilmiştir.

Seçici ünitesi ve havalandırma tankında çözülmüş oksijen konsantrasyonu $6,5 \pm 0,5$ mg/L olarak ayarlanmıştır. Sistemlerde, NaOH ve HCl stok çözeltileriyle pH' nın $7,0 \pm 0,5$ olması sağlanmıştır.

Çizelge 3.1 Sentetik atıksu içeriği

İçerik	mg/L
Glukoz ($C_6H_{12}O_{10}.H_2O$)	120
Pepton	120
$(NH_4)NO_3$	36
KH_2PO_4	20
$MgSO_4.7H_2O$	12
$FeCl_3.6H_2O$	15,2
$CaCl_2.2H_2O$	10,2
$ZnSO_4$	$0,4 \times 10^{-2}$
$MnSO_4$	8×10^{-2}

Çizelge 3.2 Seçicili aktif çamur sistemlerinin işletme parametreleri

Parametreler	1 nolu sistem	2 nolu sistem
Çamur Yaşı (gün)	5	15
F/M (mg KOİ/ mg UAKMgün)	0,81	0,18
<u>Hidrolik Yükleme (saat)</u>		
Havalandırma Tankı	4,8	4,8
Seçici Ünitesi	0,277	0,277
Çökeltim Tankı	1,73	1,73
AKM (mg/L)	1200	5400
PH	7,0-7,5	7,0-7,5
Sıcaklık (°C)	Oda sıcaklığı (22±3 °C)	Oda sıcaklığı(22±3 °C)

Çamur Yaşı

Yapılan çalışmanın ilk bölümünde çamur yaşı temel proses değişkeni olarak kabul edilmiştir. Sistemler 5 gün ve 15 günlük çamur yaşları ile çalıştırılmıştır.

Sabit bir çamur yaşının sağlanması amacıyla sistemden uzaklaştırılması gereken çamur miktarının hesabında, literatürden elde edilen çamur yaşı formülü kullanılmıştır (Horan, 1990).

$$\theta_c = \frac{VX}{(Q - Q_w)X_e + Q_w X_r + k_d XV} \quad (9)$$

Burada;

- θ_c : Çamur yaşı (gün)
- V : Havalandırma havuzu hacmi (L)
- X : Havalandırma havuzundaki askıda katı madde konsantrasyonu (mg/L)
- X_e : Çıkış suyundaki askıda katı madde konsantrasyonu (mg/L)
- X_r : Geri devirdeki askıda katı madde konsantrasyonu (mg/L)
- Q : Sisteme giren atıksu giriş debisi (L/gün)
- Q_w : Sistemden uzaklaştırılacak çamur miktarı (L/gün)
- k_d : Bozunma katsayısı (gün^{-1})

Bu formülle çamur yaşının 5 gün ve 15 gün olarak kabul edilmesi ile bulunan atılması gerekli çamur miktarı her iki sistemden de uzaklaştırılmıştır. Literatürde k_d

değerleri 0,03-0,06 gün⁻¹ olarak belirtilmektedir. bu çalışmada çamur yaşının hesabında bu değer ortalama olarak 0,05 olarak kullanılmıştır.

Analitik Yöntemler

KOİ Ölçümleri

KOİ deneyleri Mikro KOİ (Apha, 1992) yöntemine göre yapılmıştır. Deney tüpüne 5 mL örnek alınmış, örnek üzerine 3 mL K₂Cr₂O₇ ve 7 mL AgSO₄' lü H₂SO₄ ilave edilmiştir. Hazırlanan tüp 150 °C sıcaklıktaki kül fırın içerisinde 2 saat bekletildikten sonra fırından alınan tüpler soğutulup içerisindeki çözelti 100 mL' lik erlene alınmıştır. Tüp içerisindeki çözelti miktarı kadar saf su erlene ilave edilip (15 mL saf su), erlen içerisine 3-4 damla ferroin indikatörü ilave edilmiş ve 0,05 N FAS (Demir amonyum sülfat) çözeltisi ile titre edilmiştir (Çözelti rengi mavi-yeşilden kırmızımsı kahverengine dönüşmektedir). Aynı işlemler 5 mL saf su kullanılarak şahit çözelti için tekrarlanmıştır. Titrasyonda otomatik büret ve manyetik karıştırıcı kullanılmalıdır.

KOİ miktarını hesaplamada şu formül kullanılmaktadır;

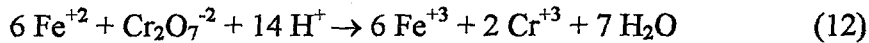
$$\text{KOİ (mg/L)} = [(A-B) \cdot N \cdot 8000] / \text{Örnek Hacmi} \quad (11)$$

A: Şahit çözeltisinin titrasyon harcaması (mL)

B: Örnek çözeltisinin titrasyon harcaması (mL)

N: FAS çözeltisinin normalite değeri (N)

KOİ deneyinde büretten akıtılan demir amonyum sülfat çözeltisi indirgen (Fe⁺²) içeren bir çözeltidir. Demir amonyum sülfat ve dikromat arasındaki reaksiyon aşağıdaki gibidir;



Bu reaksiyondan da anlaşılacağı üzere atıksuda dikromat çözeltisi bulunduğu, titrasyon sırasında demir iyonları ile reaksiyona girerek daha fazla indirgen çözelti sarfiyatına ve KOİ deneyi sonuçlarının hatalı çıkmasına neden olur. Bu nedenle sürekli sisteme Cr(VI) dozlaması yapıldığında çıkış suyunda TOC (Toplam

organik karbon) değerleri ölçülmüştür. Giriş atıksuyunda ve çıkış suyunda TOC değerleri ölçülmüş ve KOİ/TOC oranları belirlenmiştir. Bu oran bu atıksu için heriki örnekte de 2,65 olarak tespit edilmiştir. Bulunan bu orandan yararlanılarak ölçülen TOC değerleri üzerinden KOİ değerlerine geçiş yapılmıştır.

HDP Tayini

Polimer ekstraksiyonu EDTA ekstraksiyon metoduna göre yapılmıştır (Zhang ve ark.1999; Sanin, 1999). Busch ve Stumm (1968) iki değerlikli katyonların rolünün, bakteri ve hücre dışı polimerlerin fonksiyonel grupları arasında bir çift iyon yapısı veya kompleks oluşumu olduğunu belirtmişlerdir. Forster ve Lewin (1972) aktif çamurda bakteri ile hücre dışı polimerler ve hücre dışı polimerlerin kendileri arasında köprü oluşturma yeteneğinden dolayı Ca^{++} iyonlarının çok önemli olduğunu belirtmişlerdir (Keiding ve Nielsen 1997). Kalsiyum iyonları floktan kimyasal yöntemlerle çekildiğinde polimerler, flok kompozisyonundan ayrılarak sıvı faza geçer ve bunun sonucunda sıvı fazdaki karbonhidrat miktarı önemli ölçüde yükselir. Bu bulgu kalsiyum iyonlarının polimerlere bağlanarak aktif çamur flok oluşumu sırasında önemli bir rol oynadığını göstermektedir (Sanin, 1999). Turakhia ve ark. (1983), Ca^{++} iyonlarının, özel kelat olan EGTA (Ethylenebis(oxethylenenitrilo) tetraasetik asit) ile çamur flok yapısından daha fazla giderildiğini belirtmiştir (Keiding ve Nielsen 1997). Ancak EDTA ilavesi ile de Ca^{++} iyonlarının uzaklaştırılması veya aktif çamurdaki hücre dışı Ca^{++} iyonlarının yer değiştirmesini sağlamak mümkündür (Kakii v.d., 1985).

Çamur örnekleri herhangi bir polimer ayırım işlemine tabi tutulmadan önce atıksu kaynaklı polimerlerin sistemden uzaklaştırılabilmesi için bir yıkama işlemine tabi tutulmuştur. Bunun için çamur örnekleri 250 mL' lik hacimlerdeki santrifüj tüplerine koyularak 1500G santrifüj kuvvetinde 5 dakika santrifüj edilmiştir. Santrifüj işleminin sonunda üst sıvı kısım atılarak geriye kalan çökelek kısmı pH sı 7,2 olan fosfat tampon solüsyonunda çalkalanarak homojen hale getirilmiştir. Bu yıkamanın ardından çamur EDTA metodu ile polimer ayırım/kazanım işlemlerine alınmıştır.

EDTA metodu ile polimer ayırımı

EDTA kalsiyum iyonlarını kompleksleyen bir kimyasaldır. Çamurun floklaşmasındaki mekanizmalardan birisi hücre dışı polimerler ve kalsiyum iyonlarının etkileşimi ve reaksiyonudur. Bundan dolayı EDTA çamura eklendiğinde çamur floklarındaki kalsiyumu kompleksleyip, flok yapısından ayırır. Bunun sonucunda

hücre dışı polimerler çözülüp flok yapısı dağılır. Bu nedenle çamura üç ayrı dozda (4, 6 ve 10 mM) EDTA eklenmiştir.

Çamurun yıkanmasının ardından 500 mL çamur örneğinin içine EDTA, hazırlanan stok solüsyonundan (pH 7) çamurda 4, 6 ve 10 mM konsantrasyonu sağlayacak şekilde eklenmiştir. Örnekler 1,5 saat oda sıcaklığında karıştırılıp, daha sonra çamur çöktürülerek üst sıvısı ayrılmıştır. Sıvı kısım cam lifli (elyafı, fiberli) filtreden süzülerek polimer analizine alınmıştır. EDTA eklenmeden, tümüyle aynı prosedüre tabi tutulan bir çamur örneği de kontrol numunesi olarak kıyaslamalarda kullanılmıştır.

Polimer ölçümü

Polisakkaritler, HDP kompozisyonunun en önemli birimidir. HDP miktarını temsil eden polisakkaritler karbonhidrat olarak belirlenmiştir (Sanin, 1999). EDTA ile polimer ayırımı sonrasında ayrılan sıvı faz alınıp içeriğindeki karbonhidrat miktarı spektrofotometrik olarak (Gaudy, 1962) ölçülmüştür.

Karbonhidrat Tayini (Anthrone Metodu)

Polisakkaritler Anthrone metodu kullanılarak spektrofotometre ile ölçülmüştür (Gaudy, 1962). 5 mL örnek 50 mL' lik balon jöje içerisindeki 25 mL' lik anthrone ayırıcı üzerine ilave edilerek hafifçe çalkalandıktan sonra tüm balon jöjeler kaynamakta olan su banyosuna yerleştirilmiştir. Kaynayan suda 15 dakika kalan balon jöjeler çıkarılarak musluk suyunda soğumaya bırakılmıştır. Soğutmayı takiben en geç 3 saat içerisinde standart ve numuneler için 620 nm dalga boyunda spektrofotometrede okuma yapılmıştır.

Metal Ölçümleri

Metal ölçümleri DR. LANGE spektrofotometresi kullanılarak yapılmıştır. Toplam metal konsantrasyonunun belirleneceği örneklerde yakma işlemi yapılmıştır.

Nitrik asit –Hidroklorik Asit Yakması

Çalışmanın ikinci bölümünde yapılan yakma işleminde nitrik asit-hidroklorik asit yöntemi uygulanmıştır (Apha, 1992). Çamur örneklerinden 50 mL alınıp erlenlere aktarılmıştır. Bu örneklerle 2 mL HNO₃ ve 10 mL HCl ilave edilmiş, ısıtıcı yüzey üzerinde yaklaşık 25 mL kalana kadar ısıtılmıştır. Daha sonra bu kalan kısım

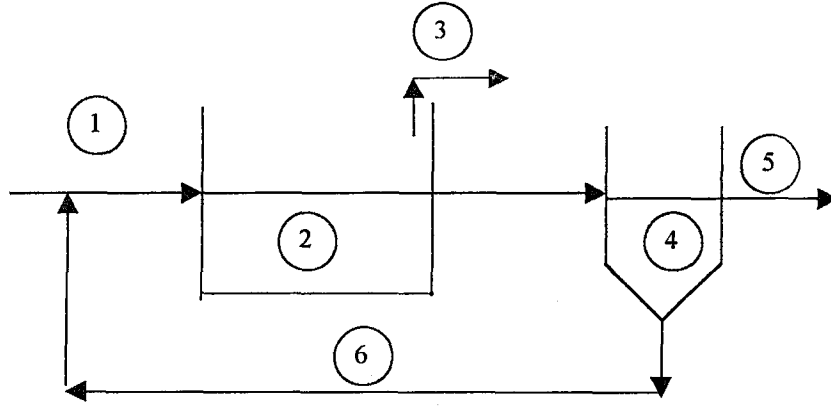
soğutulmuş ve çözünmemiş materyalleri gidermek için filtre edilmiştir. Saf su ile ilk hacmine tamamlanıp karıştırılmış ve metal ölçümü yapılmıştır.

Cr(VI) ve Cu(II) Metallerinin Adsorpsiyon Deneyleri

Birinci çalışmada, adsorpsiyon verimlerini tespit etmek üzere manyetik karıştırıcılarla karışımı sağlanan 250 mL' lik erlenlerle kesikli reaktörler oluşturulmuştur. 5 ve 15 günlük çamur yaşına sahip sistemlerin havalandırma tanklarından alınan çamurlar kesikli reaktörlere aktararak, 0,5, 1,0, 3,0, 10,0 ve 25,0 mg/L' lik artan Cu(II) iyonu konsantrasyonlarında ve 0,5, 1,0, 3,0, 10,0 mg/L' lik artan Cr(VI) iyonu konsantrasyonlarında metal giderim verimleri belirlenmiştir.

Cu(II) ve Cr(VI) metalleri için CuSO_4 ve $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ stok çözeltileri hazırlanmıştır. Reaktörler, metal eklenmesini takiben 24 saat karıştırıldıktan sonra, karışımdan 50 mL örnek alınmış ve 0,45 μm ' lik membran filtreden süzöldükten sonra DR. LANGE spektrofotometresi kullanılarak çözünmüş metal konsantrasyonları belirlenmiştir. Cindoruk (2000) yaptığı çalışmada, sürekli aerobik seçicili ve klasik aktif çamur sistemlerinin havalandırma tanklarından 250 mL aktif çamur örnekleri alıp, 250 mL' lik kesikli reaktörlere aktarmıştır. Reaktörlerden 5., 15., 30., 45., 90., 180., 480. ve 1440. dakikalarda alınan çamur örneklerindeki çözünmüş metal konsantrasyonu sonuçlarına göre, Cu(II) ve Cr (VI) metallerinin ikisinde de adsorpsiyonun büyük bir bölümünün ilk bir saat içinde süratli bir şekilde gerçekleştiğini tespit etmiştir. İkinci fazda ise nispeten daha yavaş ve önemsiz bir metal giderimi gerçekleşmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, her iki sistem 8 saat içinde denge durumuna ulaşmış ve bunu takip eden 16 saat içinde Cu(II) giderim verimine önemli bir katkı gerçekleşmemiştir. Cr(VI) giderim kinetiği de ilk 3 saatte hemen hemen dengeye ulaşarak, Cu(II) giderim kinetiğine benzerlik göstermiştir. Daha önce yapılan birçok çalışmada da metal giderim eğrisinin aynı karakteristiğe sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu durum aktif çamurun metal iyonları tarafından hızlı bir şekilde sarılmasından sonra herhangi bir metal bağlanmasının gerçekleşmemesine sebebine dayandırılmıştır (Nelson ve ark. 1981, Norberg ve Persson 1984, Chang ve ark. 1996). Aerobik seçicili sistemde sistemlerin performanslarının kontrolü için pH, KOİ, AKM, ÇHİ ve çözünmüş oksijen gibi günlük rutin ölçümler, standart metotlara uygun olarak yapılmıştır (Apha, 1992).

İkinci çalışmada ise, sürekli olarak işletilen laboratuvar ölçekli klasik (Şekil 3.5) ve aerobik seçicili aktif çamur sistemlerinde (Şekil 3.1) Cr(VI) ve Cu(II) metallerinin



- | | |
|-----------------------|---------------------------|
| 1. Giriş suyu | 4. Çökeltim tankı |
| 2. Havalandırma tankı | 5. Çıkış suyu |
| 3. Atık çamur | 6. Aktif çamur geri devri |

Şekil 3.5 Laboratuvar ölçekli klasik aktif çamur sisteminin şematik diyagramı

sürekli giderim verimleri araştırılmıştır. Bu amaçla, sentetik atıksu içine 2 mg/L'lik Cr(VI) ve 0,5 mg/L'lik Cu(II) konsantrasyonu sağlanacak şekilde ayrı ayrı potasyumdikromat ve bakırsülfat çözeltilerinden ilave edilmiştir. Sistemlerin havalandırma tankı, geri devir hattı ve çökeltim tankı çıkışından günlük olarak 100 mL'lik örnekler alınmıştır. Bu örneklerin 50 mL'lik kısmı biyokütle ve çözeltideki toplam metal konsantrasyonlarını belirlemek üzere yakmaya tabi tutulmuştur (Apha, 1992). Geri kalan 50 mL'lik kısmı ise 0,45 µm' lik membran filtreden süzölmüş ve metal analizine hazırlanmıştır. Her iki örnekteki metal konsantrasyonları belirlenmiş ve aradaki farktan biyokütlede tutulan metal miktarı hesaplanmıştır.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Elde Edilen Bulgular ve Tartışma

Çamur yaşının metal giderimine olan etkisini belirlemek üzere, 5 gün (Sistem I) ve 15 günlük (Sistem II) çamur yaşlarına sahip iki adet laboratuvar ölçekli sürekli aerobik seçicili aktif çamur sistemi işletilmiştir. Sistemlerin performanslarının karşılaştırılması, çıkış KOİ konsantrasyonları ve çamur hacim indekslerinin günlük ölçümleriyle gerçekleştirilmiştir. Sistem I ve Sistem II'nin çıkış KOİ konsantrasyonları sırasıyla $11,3 \pm 2,8$ mg/L ve $13,9 \pm 4,4$ mg/L olarak tespit edilmiştir. ÇHI değerlerinin 114 ± 16 L/g olması, aerobik seçicilerin, aktif çamurun fiziksel özelliklerinde ve kompozisyonundaki olumlu etkisini göstermektedir.

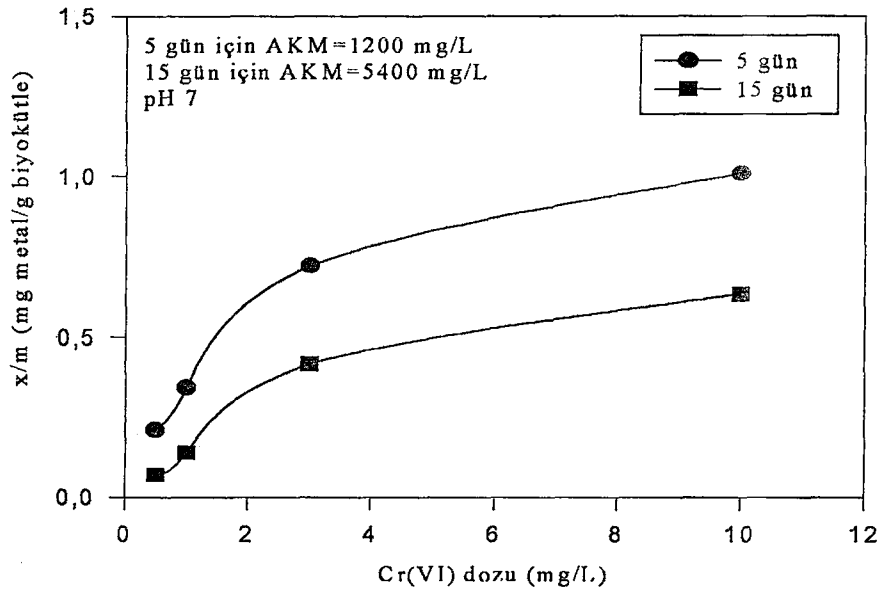
Farklı çamur yaşlarında işletilen sistemlerden alınan çamurlarda Cu(II) ve Cr(VI) metallerin biyosorpsiyonları karşılaştırılmıştır. Aktif çamur örnekleri, her iki sistem denge durumuna ulaştıktan sonra alınmıştır. Çamur örneklerinin biyosorpsiyon karakteristiklerini karşılaştırmak için kesikli deneyler yapılmıştır.

Cindoruk (2000) yaptığı çalışmada, Cu(II) ve Cr (VI) metallerin ikisinde de adsorpsiyonun büyük bir bölümünün ilk bir saat içinde süratli bir şekilde gerçekleştiğini tespit etmiştir. İkinci fazda ise nispeten daha yavaş ve önemsiz bir metal giderimi gerçekleşmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, her iki sistem 8 saat içinde denge durumuna ulaşmış ve bunu takip eden 16 saat içinde Cu(II) giderim verimine önemli bir katkı sağlamamıştır. Cr(VI) giderim kinetiği de ilk 3 saatte hemen hemen dengeye ulaşarak, Cu(II) giderim kinetiğine benzerlik göstermiştir.

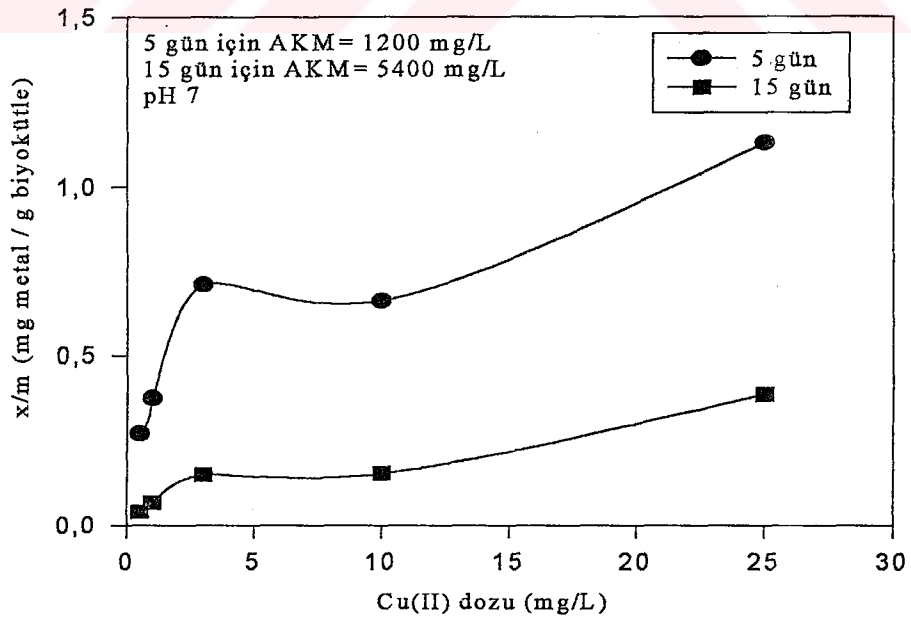
4.1.1 Aktif Çamurda Cu(II) ve Cr (VI) Giderimine Çamur Yaşının Etkisi

Aktif çamur prosesinin kontrolü için kullanılan parametrelerden bir tanesi olan çamur yaşı, bakteriler tarafından metal gideriminin kontrolü için kullanılabilir. Çamur yaşı, aktif çamur sisteminde mevcut olan mikroorganizmaların canlılığını, atıksu ile temas süresini ve dolayısıyla arıtma verimini doğrudan etkileyen bir kontrol parametresidir. Çamur yaşı mikrobiyal büyüme hızını tanımlar, biyokütlenin fizikokimyasal durumunu belirtir. Düşük çamur yaşı yüksek mikrobiyal büyüme hızı, yeni hücre yapıları ve minimum hücre dışı materyal üretimi ile tanımlanır. Yüksek çamur yaşının sonucu ise olgun kültürler ve önemli miktarda hücre dışı materyaldir (Matson ve Characklis, 1976).

Çamur yaşının Cu(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonu üzerindeki etkisini incelemek üzere 5 gün ve 15 gün çamur yaşına sahip sistemler işletilmiş ve bu sistemlerin havalandırma havuzlarından alınan biyokütle ile kesikli adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Şekil 4.1 ve 4.2' de görüldüğü gibi sırasıyla, 0,5, 1,0, 3,0, 10,0 mg/L' lik artan Cr(VI) iyonu konsantrasyonlarında ve 0,5, 1,0, 3,0, 10,0 ve 25,0 mg/L' lik artan Cu(II) iyonu konsantrasyonlarında metal giderim verimleri belirlenmiştir. Şekil 4.1 ve 4.2' de, her iki metal için de giriş metal konsantrasyonunun artmasıyla biyokütle başına giderilen metal miktarının da arttığı görülmektedir. Beş günlük çamur yaşı ile çalışan sistemden alınan biyoküttelede, karışık sıvıdaki (MLSS) giriş metal konsantrasyonundan bağımsız olarak her iki metalin de daha fazla miktarda giderildiği açıkça görülmektedir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, Brown ve Lester (1982)' in yaptıkları çalışma ile örtüşmektedir. Brown ve Lester (1982) yaptıkları çalışmada çamur yaşının 3 günden 9 güne çıkmasıyla aktif çamur karışık sıvısında bulunan hücre dışı polimer konsantrasyonunun yükseldiğini belirtmişlerdir. Ancak çamur yaşındaki daha fazla artma hücre dışı polimer konsantrasyonunda sadece küçük bir etkiye neden olmuştur. Bu sonuçla çamur yaşı, sentetik aktif çamur karışım sıvısından elde edilen hücre dışı polimer konsantrasyonları üzerinde direkt olarak etkili değildir. Bu sonuçlar karışık sıvıda askıda katı madde ve hücre dışı polimer konsantrasyonları arasında sabit bir ilişki olduğunu ortaya koymaktadır. Sterrit ve Lester (1986)' de bu çalışmaya paralel olarak canlılığın kaybının nikelin gideriminde önemli bir düşüşe neden olduğunu öne sürmüşlerdir. Stoveland ve Lester (1980), kadmiyum gideriminin 1.5 gün ile 12 gün arasındaki çamur yaşlarından bağımsız olduğunu bulmuşlardır.



Şekil 4.1 Biyokütle ağırlığı başına giderilen çözünmüş Cr(VI) miktarı



Şekil 4.2 Biyokütle ağırlığı başına giderilen çözünmüş Cu(II) miktarı

Bu çalışmaların aksine, Stoveland (1978) özellikle kurşun ve çinko için yüksek çamur yaşlarında yüksek miktarda ağır metal giderildiğini bulmuştur (Brown ve Lester, 1979). Aynı şekilde Nelson ve ark. (1981), kadmiyum, bakır ve çinko için, 1 ve 5 günlük çamur yaşlarındaki aktif çamur sistemlerindeki adsorpsiyon izotermelerini belirlemişlerdir. Bakır metali önemsiz derecede etkilenmesine rağmen 5 günlük çamur yaşına sahip sistemdeki bakteriyel kültürler metaller için 1 günlük çamur yaşına sahip sistemdeki kültürlerden daha büyük afinite (ilgi) sergilemiştir.

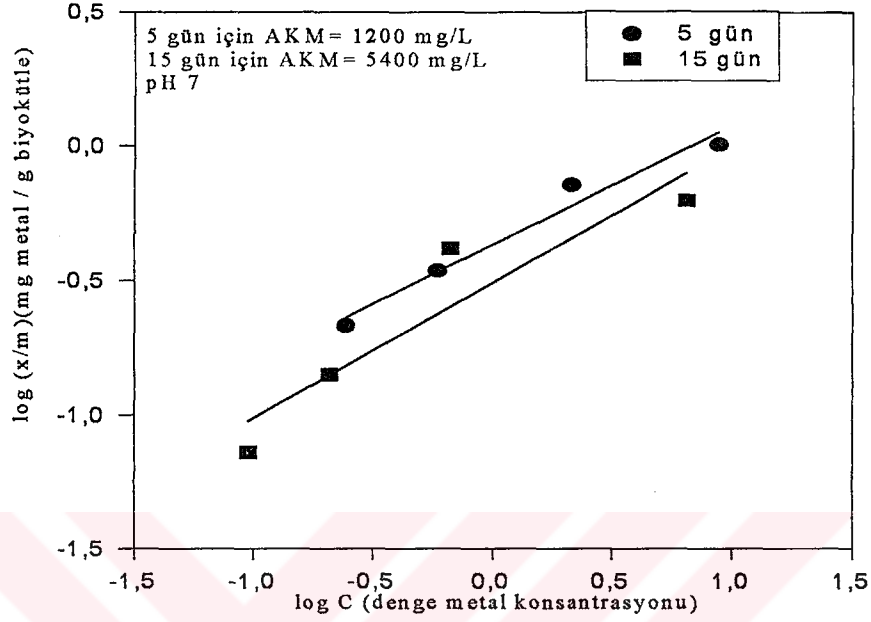
Çalışmalardaki kesikli deneylerin sonuçları değerlendirildiğinde, 15 günlük çamur yaşında Cu(II) için ortalama giderim seviyesi % 16 olarak belirlenirken 5 günlük çamur yaşında %84 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara benzer olarak Cr(VI) için ise 15 günlük çamur yaşında %15 ve 5 günlük çamur yaşında ise %33'lük bir giderim seviyesi tespit edilmiştir. Artan metal konsantrasyonu ile birim biyokütle ağırlığı başına giderilen çözülmüş metal miktarındaki değişimler Şekil 4.1 ve 4.2'de verilmiştir. Cindoruk (2000) yaptığı çalışmada, 7 gün çamur yaşına sahip, klasik aktif çamur ve aerobik seçicili aktif çamur sistemlerinin metal ilgilerini karşılaştırmış ve Cu(II) iyonunun Cr(VI) iyonundan daha yüksek değere sahip olduğunu belirtmiştir. Bunun nedeni olarak, adsorpsiyon veriminde etkili olan metal değerliliği düşünülebilir. Burada bulunan ortalama giderim verimleri, Cindoruk (2000) tarafından yapılan çalışmada bulunan değerler ile benzerlik göstermektedir. Cindoruk (2000) yaptığı çalışmada ortalama giderim verimlerini Cu(II) için %74, Cr(VI) için %37 olarak tespit etmiştir.

Adsorpsiyon İzotermi

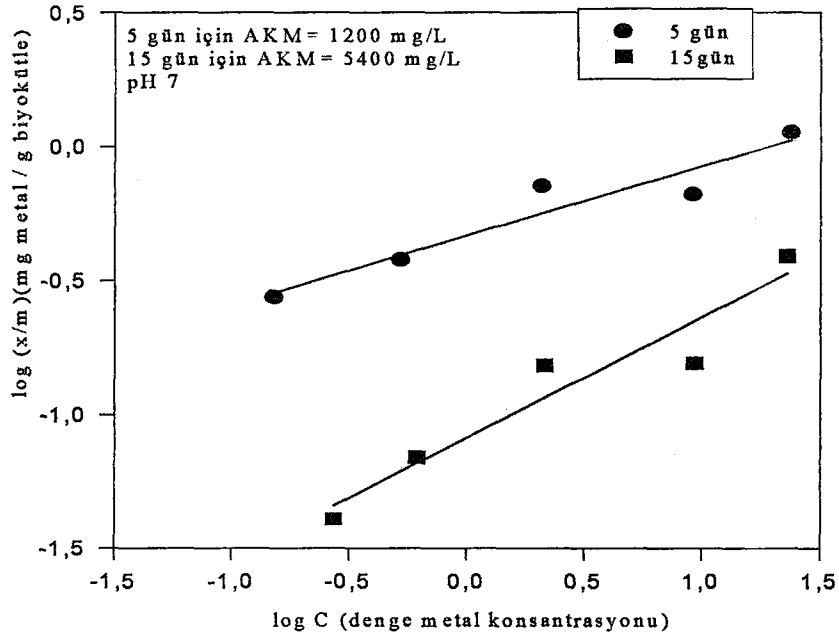
Çamur yaşının bakır ve krom metallerinin adsorpsiyon verimine ne derecede bir etki gösterdiği Freundlich izotermi kullanılarak belirlenmiştir. Yapılan literatür araştırmasında, Freundlich izotermine göre daha güvenilir sonuç verdiği ve daha yaygın olarak kullanıldığı tespit edilmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen veriler, her iki izotermde de hesaplanmış ve Freundlich izoterminden elde edilen r^2 değerlerinin daha güvenilir olduğu görülmüştür.

İki farklı çamur yaşında giderim verimlerini karşılaştırmak için, aktif çamur tarafından adsorplanan metaller ile denge metal konsantrasyonları arasındaki ilişkiyi

gösteren Freundlich izotermi Şekil 4.3 ve 4.4'de verilmiştir. Freundlich izoterminden hesaplanan adsorpsiyon ile ilgili katsayılar Çizelge 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.3 Cr(VI) için Freundlich İzotermi



Şekil 4.4 Cu(II) için Freundlich İzotermi

Çizelge 4.1 Aerobik seçicili aktif çamur sisteminde Cu(II) ve Cr(VI) metalleri için belirlenen Freundlich izoterm katsayıları

Katsayılar	Cu(II)		Cr(VI)	
	$\theta_c=5$ gün	$\theta_c=15$ gün	$\theta_c=5$ gün	$\theta_c=15$ gün
k	0,4649	0,0822	0,4317	0,3110
1/n	0,2586	0,4487	0,4402	0,5042
r^2	0,91	0,92	0,97	0,87

“1/n” adsorpsiyon kapasitesinde konsantrasyonun etkisini gösteren adsorpsiyon ilgi katsayısını (adsorpsiyon şiddetini) ifade ederken, “k” adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini ifade eder. Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi, 5 günlük çamur yaşı ile çalıştırılan sistemden elde edilen “k” değerleri 15 günlük çamur yaşı ile çalıştırılan sistemden elde edilen “k” değerlerinden daha büyüktür. Cu(II) metali için, iki farklı çamur yaşında “k” değerleri arasında daha belirgin bir fark olduğu görülmektedir. Bu farklar istatistiksel olarak değerlendirildiğinde, Dummy Değişkenleri Metodu’ na göre $\alpha=0,05$ önem derecesi ve Cu(II) için 6, Cr(VI) için 4 serbestlik derecesinde her iki sistemden elde edilen kesme noktaları ve eğimleri belli olan doğrulara istatistiksel test uygulanmış ve Cr(VI) için $t_{hesap}=0,77 < t_{0,05}=2,78$; Cu(II) için $t_{hesap}=10,11 > t_{0,05}=2,78$ sonuçları belirlenmiştir. Buna göre de Cu(II) metali için iki farklı çamur yaşında tespit edilen “k” değerleri arasında daha belirgin bir fark olduğu görülmektedir. Farklı çamur yaşlarına sahip sistemlerin “1/n” değerleri arasındaki fark ise daha düşük seviyededir. Bu durum, “1/n” katsayısının adsorpsiyon eğilimine bağlı olmasına ve 5 ve 15 günlük çamur yaşına sahip sistemlerin çamurlarının sorpsiyon mekanizmalarının birbirlerine benzemesine bağlanmıştır (Su ve ark., 1995). Aktif çamurun adsorpsiyon kapasitesini ifade eden “k” değerleri her iki metal için de çamur yaşının artması ile azalmıştır. Benzer şekilde, Brown ve Lester (1982b), konvansiyonel aktif çamur sisteminden alınan örneklerdeki tüm giriş metal konsantrasyonlarında nikel ve kadmiyum gideriminin, çamur yaşının 18 günden 9 güne düşmesi ile hemen hemen aynı kaldığını, ancak 9 günden 3 güne düştüğünde hızlı bir artış meydana geldiğini belirtmişlerdir. Bu sonuçlar aktif çamurun metal adsorplama kapasitesinin, düşük çamur yaşında (3 gün) daha yüksek olduğunu göstermiştir.

Aktif çamurun metal biyosorpsiyon kapasitesi, çamur yaşı ile doğrudan ilişkili olan polimer oksidasyonu, seyrelme oranı, canlı sayısı ve biyokütlenin metabolik koşulları gibi pek çok faktöre bağlıdır (Obayashi ve Gaudy, 1973; Brown ve Lester,

1982a). Metal giderim derecesini direkt olarak etkilediği için bu çalışmada aktif çamurun içerdiği HDP de ölçülmüştür. 5 ve 15 günlük çamur yaşlarında işletilen sistemler için AKM içindeki HDP'nin yüzde miktarı sırasıyla %3,45 ve %4,00 olarak ölçülmüştür. Brown ve Lester (1982) tarafından hücre dışı materyalin askıda katı maddenin %4,7 si (%4,2-5,2) olduğu ifade edilmiştir. Bu yüzden aktif çamurdaki hücre dışı polimer konsantrasyonları büyük ölçüde çamur yaşı ile kontrol edilen karışık sıvıda askıda katı madde konsantrasyonunun ayarlanması ile değiştirilebilir. Böylece çamur yaşı aktif çamurda bulunan hücre dışı polimer konsantrasyonunda dolaylı yoldan etkili olarak kullanılabilir. Uloth ve Mavinic (1977), çamur yaşının artması ile HDP üretiminin artacağını ve böylece biyokütlenin metal giderim verimi ve çökelebilen özelliğinin de artacağını belirtmişlerdir. Ancak yapılan bu çalışmada, çamur yaşının artması ile birlikte HDP konsantrasyonunun arttığı belirlenmesine rağmen AKM içindeki yüzde miktarının önemli ölçüde değişmediği tespit edilmiştir (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.2 Çamur yaşına bağlı olarak belirlenen HDP miktarları

Çamur yaşı (θ_c) (gün)	HDP miktarı (mg/L)	HDP/ AKM (%)
5 gün	39,17	3,45
15 gün	193,55	4,00

Aktif çamur sisteminde en önemli işletme parametrelerinden biri olan çamur yaşı, aerobik seçicili aktif çamur sisteminde metal giderim verimini etkileyen önemli bir faktör olarak ortaya çıkmaktadır.

Brown ve Lester (1979), canlı ve cansız hücrelerin metal giderimini karşılaştırmak için deneyler yürütmüşlerdir. Cansız hücrelerin giderim veriminin canlı hücrelerden daha düşük olduğu belirlenmiştir. Reaksiyonun canlı hücreler için zamandan bağımsız, cansız hücreler için zamana bağımlı olduğu gözlemlenmiştir. Engel ve Owen (1969), bakterilerin öldüklerinde metabolik olarak aktif iken topladıklarından daha az metal iyonu topladığını deneysel olarak ispatlamışlardır (Brown ve Lester, 1979). Norval (1969), yaşlı kültür hücre dışı polimer sentezleme yeteneğini kaybettiğini ileri sürmektedir. Sterrit ve Lester (1986)' de bu çalışmaya paralel olarak canlılığın kaybının nikelin gideriminde önemli bir düşüşe neden olduğunu öne sürmüşlerdir. Düşük çamur yaşına sahip sistemin (5 gün) daha fazla metal adsorplaması, düşük çamur

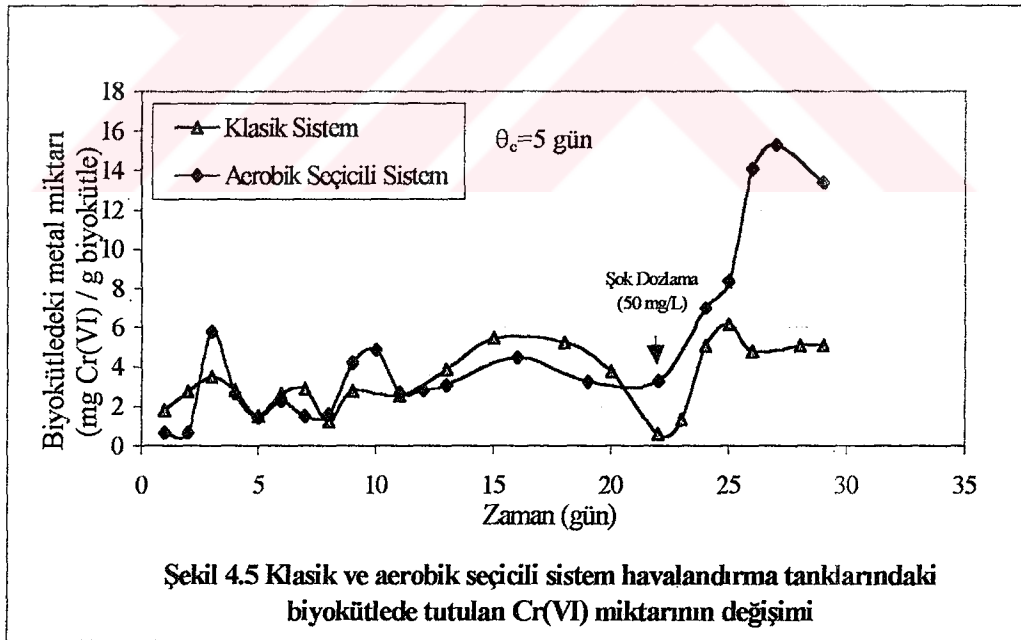
yaşındaki sistemde bakteri canlılığının fazla olmasına ve 15 günlük çamur yaşına sahip sistemdeki bakterilerin hücre dışı polimer sentezleme yeteneğini kaybetmesine de bağlanabilir.

4.1.2 Sürekli Sistemde Cu(II) ve Cr(VI) Biyosorpsiyonu

Cr(VI) ve Cu(II) metallerinin sürekli klasik ve aerobik seçicili sistemlerdeki giderim verimlerini araştırmak üzere yapılan çalışmada, havalandırma tankı, geri devir hattı ve çıkış suyundaki toplam ve süzüntüdeki çözünmüş metal konsantrasyon değerleri tespit edilip değerlendirilmiştir. Beş günlük çamur yaşında işletilen her iki sistem kararlı duruma geldikten sonra (çamur yaşının yaklaşık 3 katı kadar bir süre (15 gün)) metal ilavesi gerçekleştirilmiştir. Klasik ve aerobik seçicili sistemlerin her ikisinde de 29 gün boyunca metal ilavesi sürekli olarak yapılmıştır. Her iki sisteme, 2 mg/L'lik Cr(VI) konsantrasyonu sağlanacak şekilde potasyum dikromat çözeltisi ilave edilmiştir. Klasik ve aerobik seçicili sistemlerin her ikisinde de 22 günlük veriler elde edildikten sonra 22. gün 50 mg/L'lik şok dozlamaya geçilmiştir ve çalışmanın son günü olan 29. güne kadar 50 mg/L'lik dozlamaya devam edilmiştir. 29. gün elde edilen son verilerle birlikte çalışma sona ermiştir. Günlük olarak alınan numunelerde daha önce belirtilen şekilde metal konsantrasyonları ölçülmüş ve değerlendirilmiştir. Her iki sistemin havalandırma tankındaki biyoküttele biriken metal miktarının zamana bağlı değişimi ele alınmıştır.

Süzüntüdeki, başka bir ifadeyle çözeltideki metal konsantrasyonu ile yakma yapılarak ölçülen toplam metal konsantrasyonları arasındaki farktan elde edilen ve havalandırma tankındaki biyoküttele biriken günlük metal miktarının zamana bağlı değişimi Şekil 4.5'de gösterilmiştir. 2 mg/L'lik Cr(VI) dozlamasının yapıldığı ilk 22 günde, biyoküttele biriken Cr(VI) miktarı her iki sistemde de salınım göstermektedir. Aerobik seçicili sistemde, 2 mg/L'lik Cr(VI) dozlamasının yapıldığı ilk 22 gün boyunca ortalama metal birikimi $2,83 \pm 1,48$ mgCr(VI)/g biyokütle (n=16) iken, klasik sistemde bu değer $2,89 \pm 1,35$ mgCr(VI)/g biyokütle (n=15) olarak tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar, istatistiksel olarak da değerlendirilmiştir. %5'lik önem derecesi ve 29 serbestlik derecesinde yapılan "t" testi sonunda $t_{\text{hesap}} = -0,1122 < t_{0,05} = -2,0405$ sonucu elde edilmiştir. Buna göre 2 mg/L'lik Cr(VI) dozlamasının yapıldığı ilk 22 gün boyunca klasik ve aerobik seçicili sistem arasında belirgin bir fark yoktur. Cr(VI) konsantrasyonunun 50 mg/L'ye çıkarılması, her iki sistemin havalandırma tankındaki

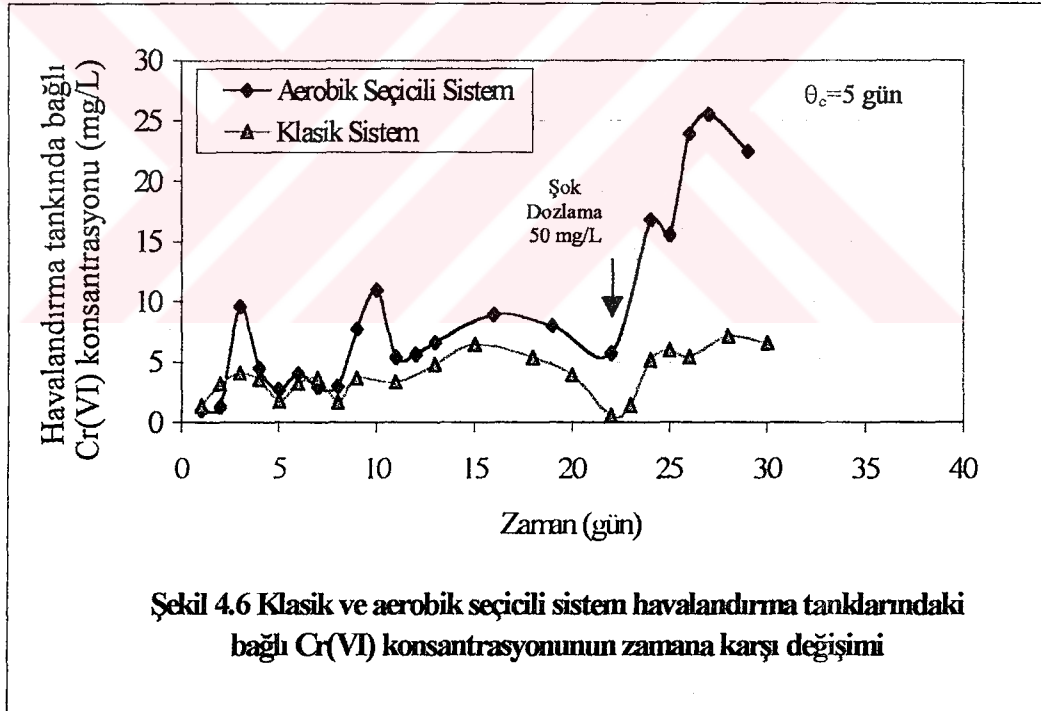
biyokütlerde tutulan metal miktarları arasındaki farkı da ortaya çıkarmıştır. Şok dozlama yapıldıktan sonra, aerobik seçicili sistem havalandırma tankında gram biyokütle başına tutulan ortalama Cr(VI) miktarı $11,61 \pm 3,70$ mgCr(VI)/g biyokütle ($n=5$) olarak belirlenirken, klasik sistemde bu değer $4,58 \pm 1,66$ mgCr(VI)/g biyokütle ($n=6$) olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar da istatistiksel olarak değerlendirildiğinde; %5' lik önem derecesi ve 9 serbestlik derecesinde yapılan "t" testi sonunda $t_{hesap} = 4,2128 > t_{0,05} = 2,262$ sonucu elde edilmiştir. Buna göre 50 mg/L şok dozlamadan sonra, aerobik seçicili sistemin havalandırma tankındaki biyokütlerde klasik sistemdekinden daha başarılı bir şekilde Cr(VI) tutulmuştur. Tüm çalışma boyunca elde edilen değerlerin ortalamaları karşılaştırıldığında aerobik seçicili sistem Cr(VI) metalini klasik sistemden yaklaşık olarak %32 daha fazla tutmaktadır. 50 mg/L Cr(VI) dozlamasına 22. günden sonra 29. güne kadar devam edilmiştir. Bu nedenle biyokütle tutabileceği maksimum Cr(VI) miktarını tutuncaya kadar biyokütlerde tutulan Cr(VI) miktarı artmıştır. Maksimum değerden sonra biyokütlerde tutulan Cr(VI) miktarında meydana gelen azalmanın Cr(VI)' nin toksik etkisinden dolayı biyokütlerin oksidasyonuna bağlanabilir.



Şekil 4.5 Klasik ve aerobik seçicili sistem havalandırma tanklarındaki biyokütlerde tutulan Cr(VI) miktarının değişimi

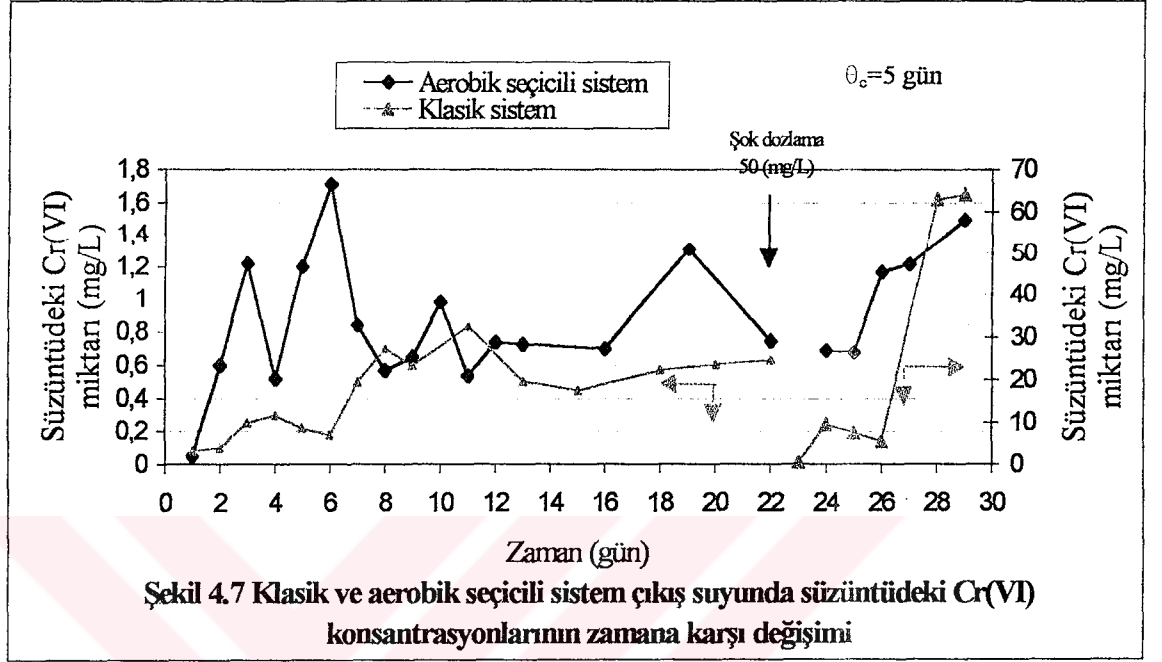
Şekil 4.6, her iki sistemin havalandırma tankındaki bağlı Cr(VI) konsantrasyonunun zamana karşı değişimini göstermektedir. Aerobik seçicili sistemde, 2 mg/L' lik Cr(VI) dozlamasının yapıldığı 22 gün boyunca havalandırma tankındaki biyokütlerde bağlı Cr(VI) konsantrasyonunun ortalaması $5,51 \pm 2,97$ mg/L ($n=16$) iken,

klasik sistemde bu değer $3,37 \pm 1,57$ mg/L ($n=15$) olarak tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar, istatistiksel olarak değerlendirildiğinde; %5' lik önem derecesi ve 29 serbestlik derecesinde yapılan "t" testi sonunda $t_{\text{hesap}} = 2,4747 > t_{0,05} = 2,0405$ sonucu elde edilmiştir. Buna göre 2 mg/L' lik Cr(VI) dozlamasının yapıldığı ilk 22 gün boyunca klasik ve aerobik seçicili sistem arasında belirgin bir fark yoktur. Şok dozlama yapıldıktan sonra, aerobik seçicili sistem havalandırma tankında daha fazla miktarda Cr(VI) bağlandığı göze çarpmaktadır. Şok dozlamadan sonra aerobik seçicili sistemde ortalama bağlı Cr(VI) konsantrasyonu $20,82 \pm 4,42$ mg/L ($n=5$) iken, klasik sistemde $5,27 \pm 2,02$ mg/L ($n=6$) olarak tespit edilmiştir. %5' lik önem derecesi ve 9 serbestlik derecesinde yapılan "t" testi ile $t_{\text{hesap}} = 7,7409 > t_{0,05} = 2,262$ sonucu elde edilmiştir. Bu sonuç ile şok dozlamadan sonra aerobik seçicili sistemde bağlanan Cr(VI) konsantrasyonunun daha fazla olduğu ispat edilmiştir.

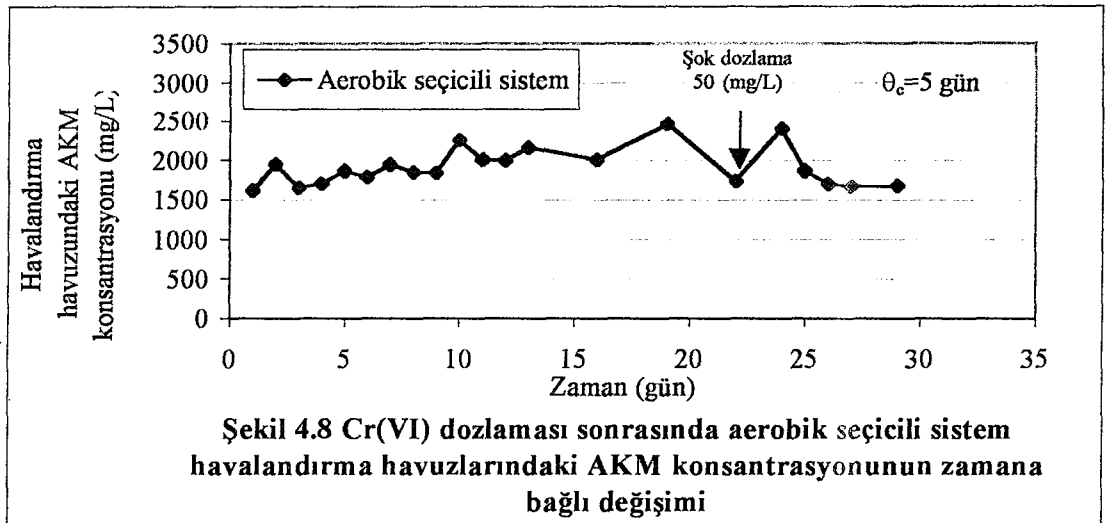


Cr(VI) dozlamasının yapıldığı sistemlerde çıkış suyunda süzüntüdeki Cr(VI) konsantrasyonları Şekil 4.7' de verilmiştir. 2 mg/L' lik dozlamamanın yapıldığı ilk 22 gün boyunca aerobik seçicili sistemde ortalama Cr(VI) konsantrasyonu $0,82 \pm 0,39$ mg/L ($n=16$) iken, klasik sistemde $0,45 \pm 0,23$ mg/L ($n=16$) olarak tespit edilmiştir. 50 mg/L şok Cr(VI) dozlamasından sonra ise aerobik seçicili sistemde ortalama Cr(VI)

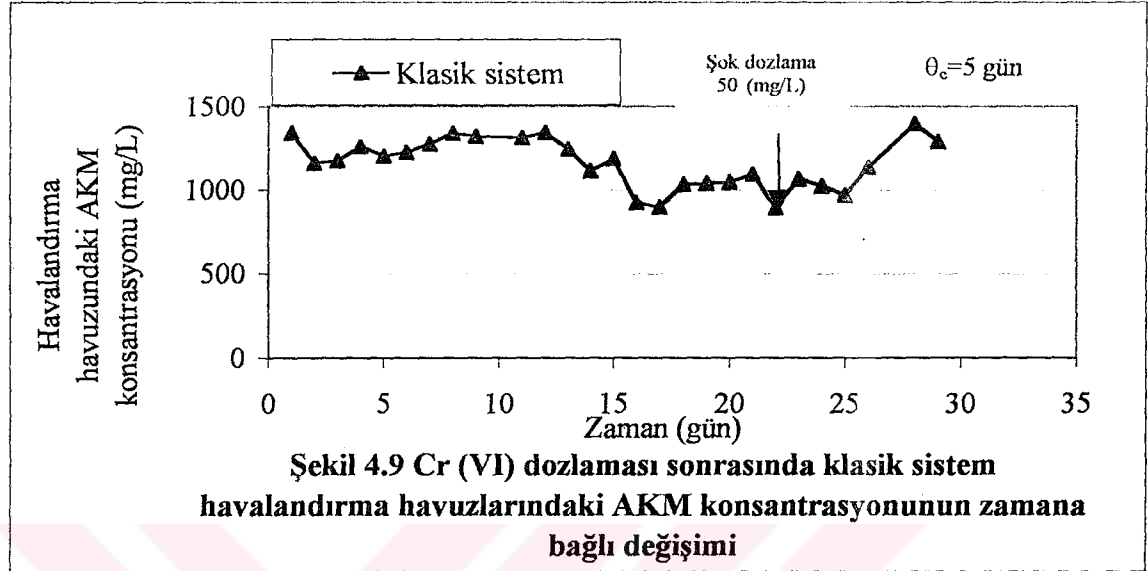
konsantrasyonu $40,85 \pm 13,8$ mg/L ($n=5$), klasik sistemde ise $29,97 \pm 30,75$ mg/L ($n=5$) olarak belirlenmiştir.



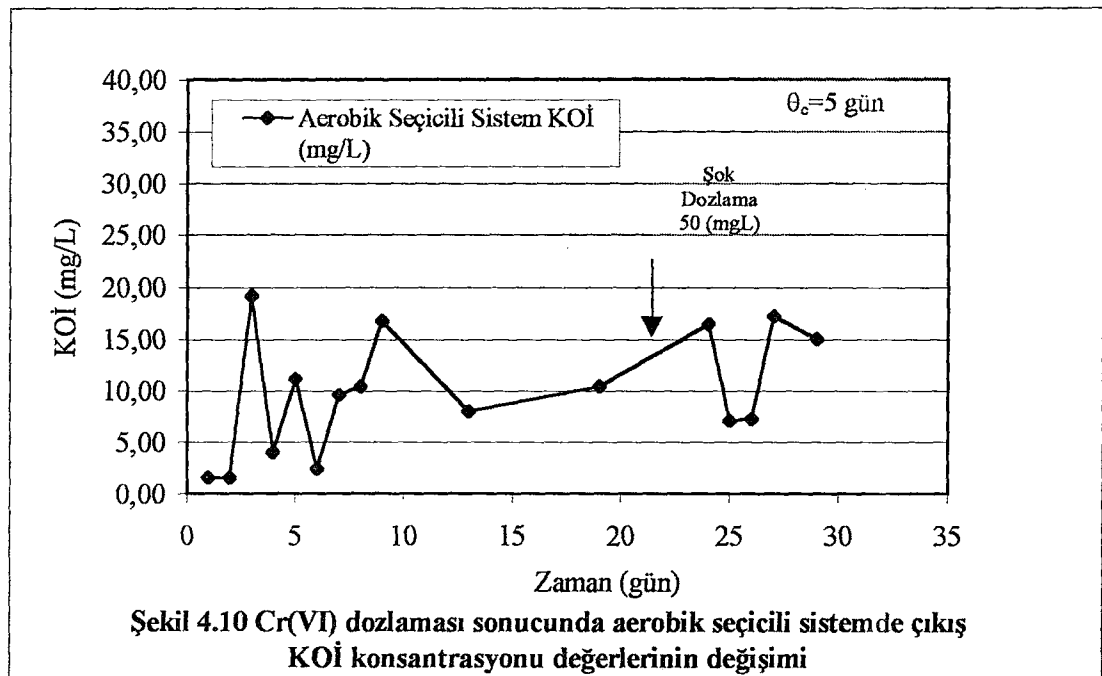
Cr(VI) dozlaması boyunca, aerobik seçicili sistemin AKM konsantrasyonu hemen hemen sabit kalmıştır. Ancak şok dozlamadan sonra aerobik seçicili sistemin havalandırma tankında tutulan ve bağlı Cr(VI) konsantrasyonundaki düşüğe paralel olarak AKM konsantrasyonunda bir düşüş gözlenmiştir (Şekil 4.8).

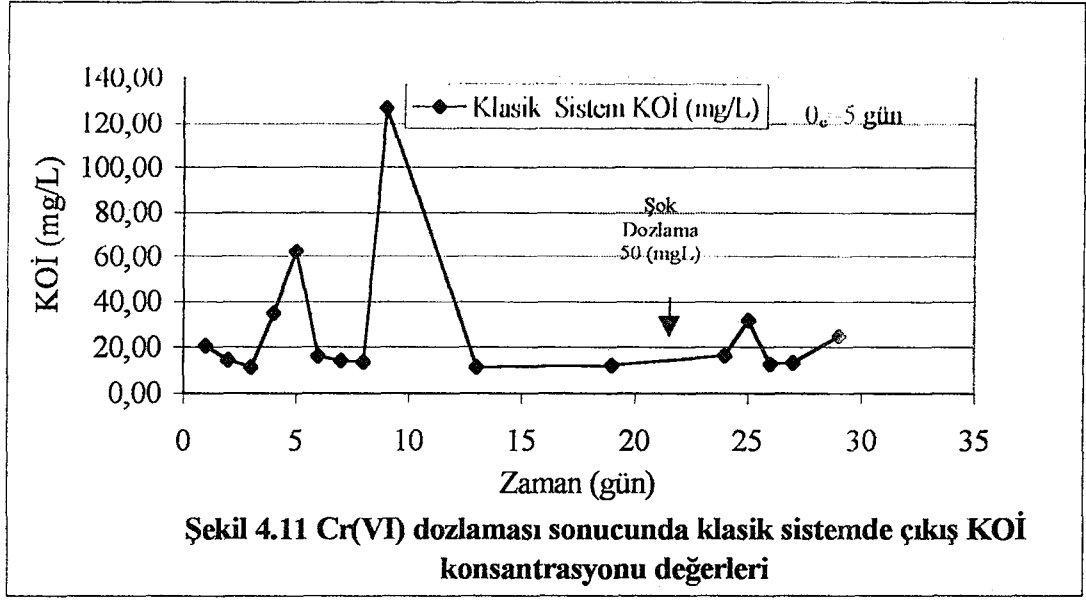


Klasik sistemin havalandırma tankında tutulan ve bağlı Cr(VI) konsantrasyonundaki kararlılığa paralel olarak AKM konsantrasyonu da salınım göstermiştir (Şekil 4.9).



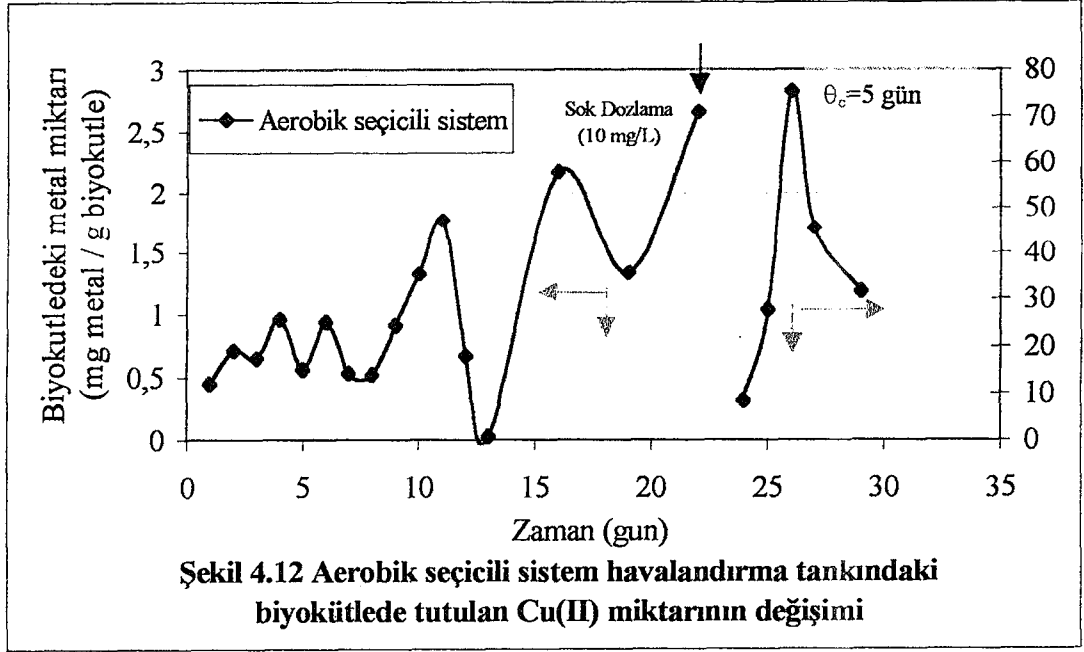
Ayrıca Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’ de çıkış KOİ konsantrasyonu değerleri verilmiştir. Bu değerler ilk 22 gün boyunca, aerobik seçicili sistemde $8,65 \pm 5,93$ mg/L ($n=11$), klasik sistemde $21,08 \pm 16,19$ mg/L ($n=10$) olarak tespit edilmiştir. 50 mg/L’ lik şok dozlamadan sonra bu değerler aerobik seçicili sistemde $12,62 \pm 5,03$ mg/L ($n=5$), klasik sistemde $19,84 \pm 8,42$ mg/L ($n=5$) olarak tespit edilmiştir.



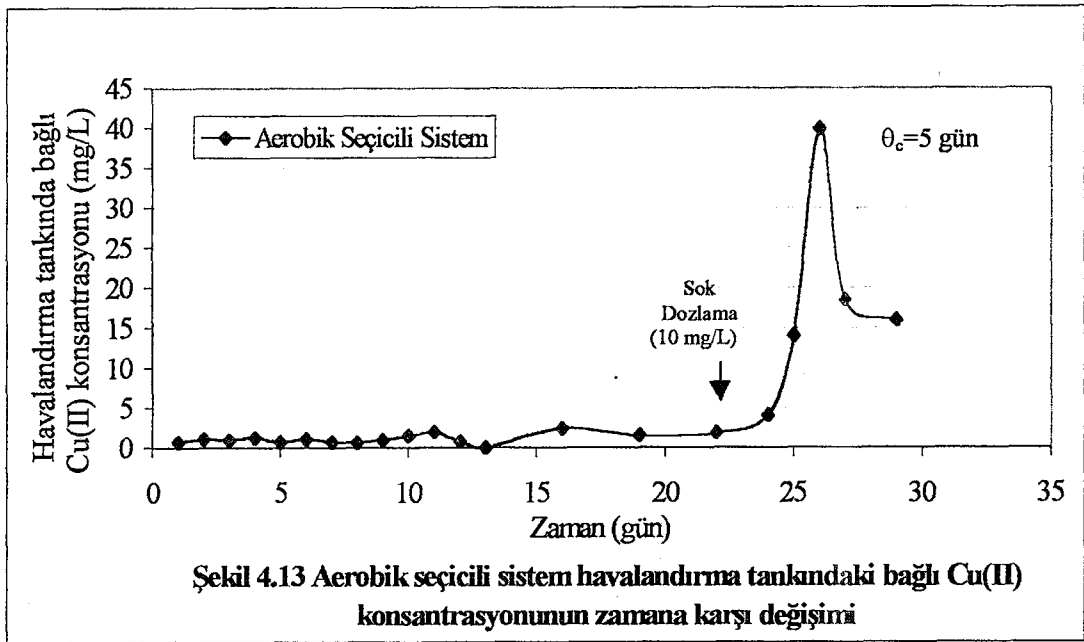


Literatürde verilen krom toksisite değerleri tartışmalıdır. Örneğin, Barth ve ark. (1965) 10 mg/L Cr(VI) konsantrasyonuna kadar tek başına veya bakır, nikel ve çinko ile birlikte uygulandığında arıtma veriminde önemli bir kayıp olmaksızın aerobik biyolojik arıtma tesislerinin bunu tolare edebileceğini belirtmişlerdir. Moore ve ark. (1961) 50 mg/L Cr(VI) konsantrasyonuna kadar laboratuvar ölçekli aktif çamur sisteminin arıtma veriminde önemli bir etki olmadığını belirtmişlerdir. Bunun yanında, 5 mg/L Cr(VI) konsantrasyonunda sistemin kontrol reaktöründen daha iyi performansa sahip olduğunu gözlemişlerdir (Gökçay ve Yetiş 1991). Demirel (1991) Cr(VI)'nın, 2,0, 3,0 ve 4,0 mg/L giriş konsantrasyonlarında aktif çamur prosesinin performansını olumlu yönde etkilediğini tespit etmiştir. Literatürde Cr(VI) aktif çamur sistemine sürekli dozlanması ile ilgili bir çalışma olmadığı için literatür değerleri ile karşılaştırma yapılamamıştır.

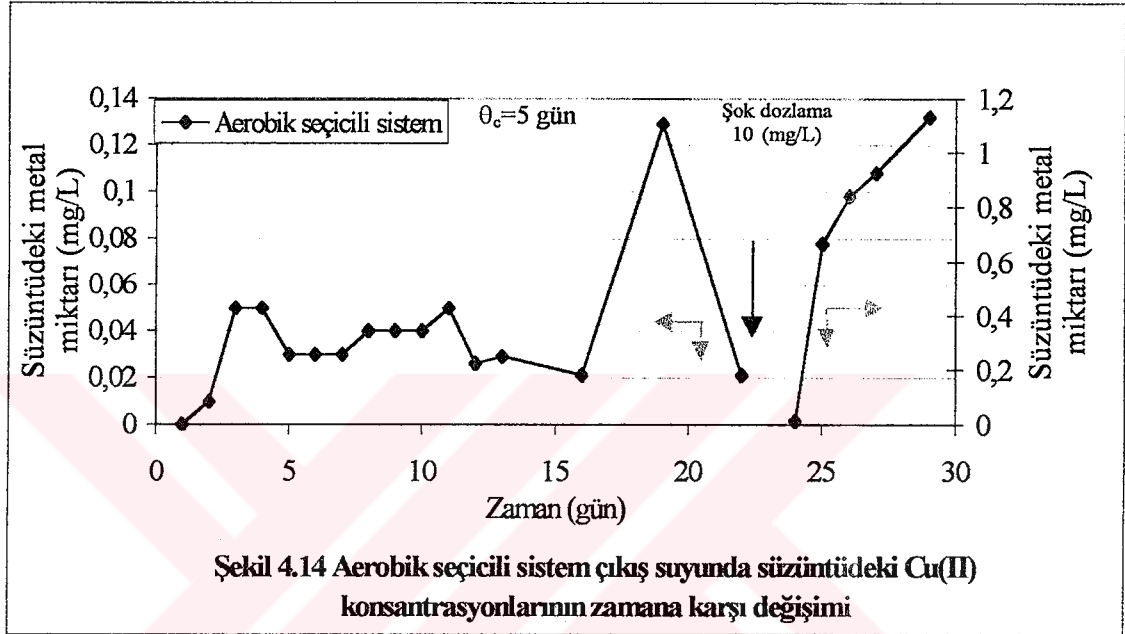
Sürekli sistemlerde Cr(VI) için yapılan çalışma, aerobik seçicili aktif çamur sistemi havalandırma tankında Cu(II) metali için tekrar edilmiş ve Şekil 4.12'de görülen eğri elde edilmiştir. İlk 22 günde ilave edilen 0,5 mg/L Cu(II) konsantrasyonunda, havalandırma tankında biyokütle tarafından tutulan ortalama Cu(II) miktarı $1,01 \pm 0,69$ mg Cu(II) /g biyokütle (n=16) olarak tespit edilmiştir. 10 mg/L'lik şok dozlamasının yapıldığı 22. günden sonra biyokütlede tutulan Cu(II) miktarı ortalama $37,69 \pm 24,83$ mg Cu(II) /g biyokütle (n=5) değerlerine kadar yükselmiştir.



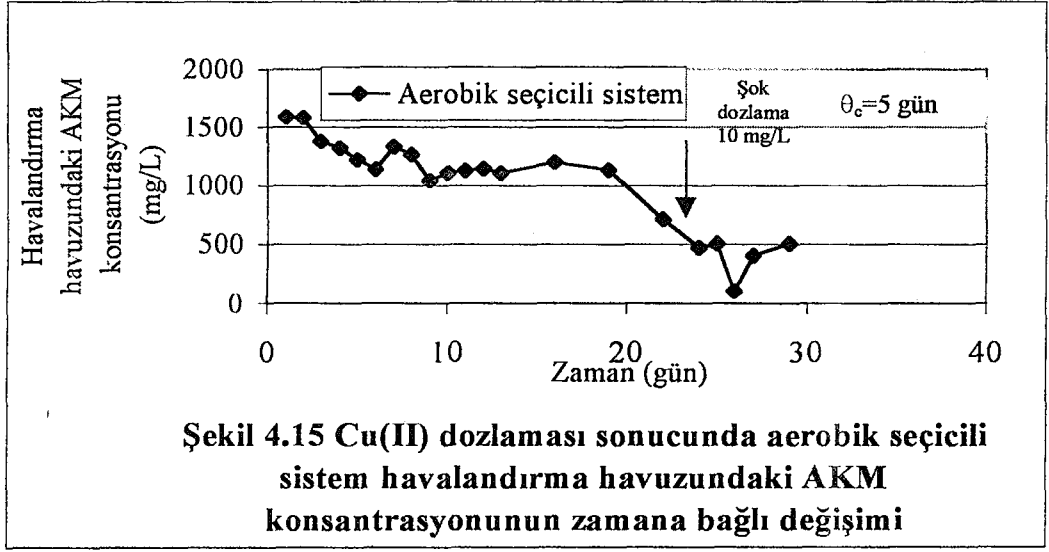
Şekil 4.13, aerobik seçicili sistemin havalandırma tankındaki bağlı Cu(II) konsantrasyonunun zamana karşı değişimini göstermektedir. Aerobik seçicili sistemde, 0,5 mg/L' lik Cu(II) dozlamasının yapıldığı 22 gün boyunca havalandırma tankındaki biyokütlede bağlı Cu(II) konsantrasyonunun ortalaması $1,13 \pm 0,6$ mg/L ($n=16$) iken, şok dozlamadan sonra bu değer $18,51 \pm 13,18$ mg/L ($n=5$) değerine ulaşmıştır.



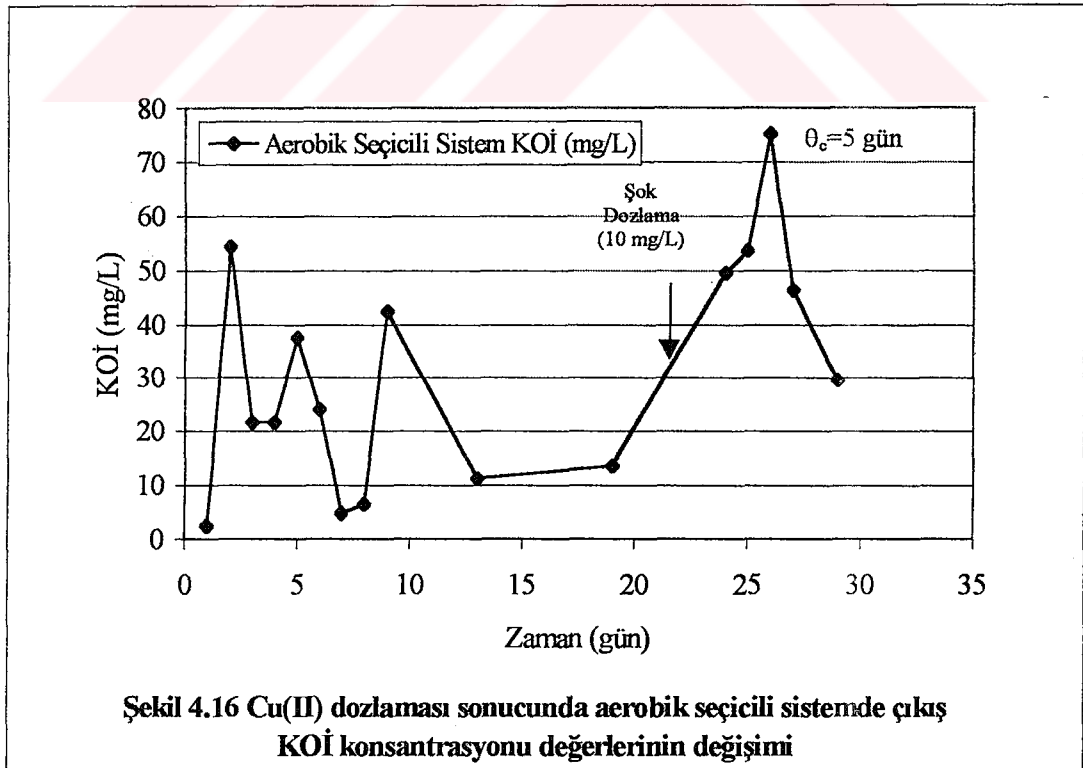
Cu(II) dozlamasının yapıldığı sistemde çıkış suyunda süzintüdeki Cu(II) konsantrasyonları Şekil 4.14' de verilmiştir. 2 mg/L' lik dozlamamanın yapıldığı ilk 22 gün boyunca aerobik seçicili sistemde ortalama Cu(II) konsantrasyonu $0,038 \pm 0,028$ mg/L ($n=16$) iken, 10 mg/L şok Cu(II) dozlamasından sonra ise aerobik seçicili sistemde ortalama Cr(II) konsantrasyonu $0,71 \pm 0,43$ mg/L ($n=5$) olarak belirlenmiştir.



Cu(II) dozlaması boyunca, aerobik seçicili sistemin AKM konsantrasyonu sürekli bir düşüş göstermiştir (Şekil 4.15). Şekil 4.12 ve Şekil 4.13' de şok dozlamalardan sonra havalandırma havuzlarında tutulan ve bağlı bulunan Cu(II) miktarındaki düşüğe paralel olarak AKM konsantrasyonu düşüş göstermiştir. Bunun nedeni olarak Cu(II)' nin çok düşük dozlamalarda dahi toksik etki yaratmasından kaynaklandığı düşünülebilir.



Ayrıca Şekil 4.16' da çıkış KOİ konsantrasyonu değerleri verilmiştir. Bu değerler ilk 22 gün boyunca, aerobik seçicili sistemde $21,84 \pm 17,71$ mg/L ($n=10$), 10 mg/L' lik şok dozlamadan sonra bu değerler $50,88 \pm 16,38$ mg/L ($n=5$) değerine kadar yükselmiştir.



Gerek sistemdeki AKM konsantrasyonunun düşmesi, sistemde tutulan ve bağlı bulunan Cu(II) miktarının düşmesi ve çıkış suyunda süzöntüdeki Cu(II) miktarının artmasına paralel olarak sistem çıkışındaki KOİ konsantrasyon değeri de artmıştır. Daha sonra AKM konsantrasyonunun yavaş yavaş yükselmeye başlaması sistemde tutulan ve bağlı bulunan Cu(II) miktarının kararlı hale gelmesi şok dozlamadan sonra sistemin kendini toparlamaya başladığının bir belirtisidir. Bu sonuçlar, Lamb ve Tollefson (1982)' un yaptıkları çalışma ile örtüşmektedir. Lamb ve Tollefson (1973) şok bakır dozlamasından sonra aktif çamur sisteminin yavaş yavaş toparlandığını gözlemişlerdir. Hızlı bir şekilde oksidasyon oranı düşmüş ve sadece birkaç saat sonra toparlanmaya başlamıştır (Brown ve Lester 1979).

Suthirak ve Sherrard (1981), 10 mg/L' nin üzerindeki krom ve nikel konsantrasyonlarının aktif çamur mikroorganizmalarını inhibe ettiğini ve prosesin KOİ giderim verimlerinin olumsuz yönde etkilendiğini belirtmişlerdir. Tan ve Chua (1997), bakır ve çinkonun 1 mg/L değerlerinde dahi aktif çamur sisteminin KOİ giderim verimini etkilediğini belirtmişlerdir (Chua 1998). Yaptığımız çalışmada, bu sonuçlara paralel olarak, Cr(VI)' nin aerobik seçicili sisteme dozlanması ile elde edilen çıkış KOİ değerlerinin, Cu(II)' nin aerobik seçicili sisteme dozlanması ile elde edilen çıkış KOİ değerlerinden daha düşük olduğu bulunmuştur.

Bu sistemlerde metal giderimi sırasında, metal konsantrasyonuna bağlı olarak ortaya çıkabilecek toksik etkiler de farklı şartlar için incelenmeye değer olacaktır. Nutrient eksikliğinin giderim verimi üzerindeki etkisi ve farklı metallerin aktif çamur sistemi üzerinde birlikte ve tek tek etkilerinin ileride çalışılması, konunun daha iyi bir şekilde değerlendirilmesine katkıda bulunacaktır.

4.2 SONUÇLAR

Yapılan deneysel çalışmalar ile aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

1. Cu(II) ve Cr(VI) metallerinin giriş konsantrasyonlarının artışıyla, 5 ve 15 günlük çamur yaşlarında işletilen aktif çamur sistemlerinde birim biyokütle ağırlığı başına biriken metal miktarı da artmaktadır.
2. Cu(II) ve Cr(VI) metalleri, bütün giriş metal konsantrasyonlarında, 5 günlük çamur yaşı ile çalıştırılan sistemde daha fazla miktarda giderilmiştir.
3. Freundlich İzotermi, çamur yaşının 5 günden 15 güne artması ile aktif çamurun metal adsorpsiyon kapasitesinin "k" azaldığını göstermektedir.
4. AKM konsantrasyonunun yüzdesi olarak aktif çamurun HDP miktarında çamur yaşı ile önemli bir değişim gözlenmemiştir.
5. İkinci çalışmada, aerobik seçicili sistemdeki Cr(VI) birikimi, klasik sistemdekinden daha verimli bir şekilde gerçekleşmekte, bu fark yüksek konsantrasyonda daha belirgin bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Şok dozlama yapıldıktan sonra Cr(VI) metali aerobik seçicili sistemde %32 kadar daha fazla tutulmaktadır.
6. Aerobik seçicili sistem havalandırma tankında tutulan Cr(VI) miktarının klasik sistem havalandırma tankında tutulandan yaklaşık 1.5 kat daha yüksek olduğu belirlenmiştir.
7. Sistemdeki AKM konsantrasyonunun düşmesi, sistemde tutulan ve bağlı bulunan Cu(II) miktarının düşmesi ve çıkış suyunda süzüntüdeki Cu(II) miktarının artmasına paralel olarak, sistem çıkışındaki KOİ konsantrasyon değerinin de artması ve sonra değerlerin tekrar yükselme eğilimine girmeleri Cu(II) şok dozlamasının sonra sistemin kendini kısa süre içinde toparlayabileceği göstermiştir.

Ağır metaller canlılara olan toksik etkilerinden dolayı oldukça önemlidir. Ağır metallerin pek çok giderim yöntemleri olmasına karşın hem ekonomik olması hem de geri kazanım için potansiyel teşkil etmesinden dolayı aktif çamur sistemlerinin kullanımı yararlı olacaktır. Türkiye' de yaygın bir kullanım alanına sahip klasik aktif çamur sistemlerine fazla bir maliyet gerektirmeden ilave edilebilecek olan seçiciler sayesinde bu sistemlerde ağır metal giderimi daha verimli hale getirilebilir. Bu

çalışmadan elde edilen sonuçlara bağlı olarak, daha farklı çamur yaşlarında da bu sistemlerin performansları belirlenebilir ve en iyi verimi sağlayan çamur yaşı, halihazırda kullanılmakta olan sistemlerde temin edilerek daha yüksek metal giderim verimleri ile daha iyi çıkış suyu kalitesi sağlanabilir.



KAYNAKLAR

AKSU Z., Y. SAĞ. ve T. KUTSAL 1990. A Comparative Study of the Adsorption of Chromium(VI) ions *C. Vulgaris* and *Z. Ramigera*. *Environmental Technology*, 11 : 33-40

APHA, AWWA, WPCF 1992. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, 18th Edn. Washington, D.C.

BARTH, E.F., M.B. ETTINGER, B.V. SALATTO ve G.N. McDERMOTT 1965. Summary Report on the Effects of Heavy Metals on the Biological Treatment Process. *Journal of Water Pollution Control Federation* .37 : 86-89

BHATTACHARYYA, D. ve C.Y.R. CHENG 1987. Activated Carbon Adsorption of Heavy Metal Chelates from Single and Multicomponent Systems. *Environmental Progress*. 6(2) : 110-118

BISOĞNI J.J. ve A.W. LAWRENCE 1971. Relationship Between Biological Solids Retention Time and Settling Characteristics of Activated Sludge. *Water Research.*, 5 : 753-763

BITTON, G. 1994. *Wastewater Microbiology*. Wiley-Liss, USA. 478 p.

BROWN, H.G., C.P. HENSLEY, G.L. MCKINNEY ve J.L. ROBINSON 1973. Efficiency of Heavy Metals Removal in Municipal Sewage Treatment Plants. *Environmental Letters*. 5 : 103-114

BROWN, M.J. ve J.N. LESTER 1979. Metal Removal in Activated Sludge; the Role of Bacterial Extracellular Polymers. *Water Research*. 13 : 817-837

BROWN, M.J. ve J.N. LESTER 1982a Role of Bacterial Extracellular Polymers in Metal Uptake in Pure Bacterial Culture and Activated Sludge-I. Effect of Metal Concentration. *Water Research*. 16 : 1539-1571

BROWN, M.J. ve J.N. LESTER 1982b Role of Bacterial Extracellular Polymers in Metal Uptake in Pure Bacterial Culture and Activated Sludge-II. Effect of MCRT. *Water Research*. 16 : 1549-1562

BUTTER T.J., L.M. EVISON, I.C. HANCOCK ve F.S. HOLLAND 1998. The Kinetics of Metal Uptake by Microbial Biomass: Implications for the Design of a Biosorption Reactor. *Water Science and Technology*. 38(6) : 279-286

CHANG, D., K. FUKUSHI ve S. GHOSH 1996. Simulation of Activated Sludge Cultures for Enhanced Heavy Metal Removal. *Water Environment Research* 67(5) : 822

CHANG, J-S., R.LAW ve C-C.CHANG 1997. Biosorption of Lead, Copper and Cadmium by Biomass of *Pseudomonas Aeruginosa* PU21. Water Research. 31(7) : 1651-1658

CHEN, K.Y., C.S. YOUNG, T.K. JAN VE N.ROTATGI 1974. Trace Metals in Waste Water Effluents. Journal of Water Pollution Control Federation.46 : 2663-2675

CHENG, M.H., J.W. PATTERSON ve R.A. MINEAR 1975. Heavy Metals Uptake by Activated Sludge. Journal of Water Pollution Control Federation. 47(2) :362

CHUA, H. 1998. Effects of Trace Chromium on Organic Adsorption Capacity and Organic Removal in Activated Sludge, The Science of the Total Environment. 214: 239-245

CHUA, H., P.H.F. YU, S.N. SIN ve M.W.L. CHEUNG 1999. Sub-lethal Effects of Heavy Metals on Activated Sludge Microorganisms. Chemosphere, 39 (15) : 2681-2692

CHUDOBA, J. 1985. Control of Activated Sludge Filamentous Bulking-VI, Formulation of Basic Principles. Water Research, 19(8) :1017

ÇİNDORUK, S. 2000. Aerobik Selektörlü Aktif Çamur Sisteminde Ağır Metal Giderimi. Yüksek Lisans Tezi. Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Bursa. 66p.

DEMİRER, G.N. 1991. Simulative Effects of Chromium (VI) on Activated Sludge Process. M.Sc. Thesis.METU, Ankara. 116 p.

DIGNAC, M.-F., V. URBAIN, D. RYBACKI, A. BRUCHET, D. SNIDARO ve P. SCRIBE 1998. Chemical Description of Extracellular Polymers: Implication on Activated Sludge Floc Structure. Water Science and Technology, 38 (8-9) : 45-53

DROSTE, R.L. 1997. Theory and Practice of Water and Wastewater Treatment. John Wiley&Sons, Inc.USA. 800 p.

DUGAN, P.R. ve H.M. PICKRUM 1972. Removal of Mineral Ions from Water by Microbially Produced Polymer. 27th Annual Purdue Industrial Waste Conference, Purdue University, Lafayette, Indiana. 141 :1019

ECKENFELDER, W.W. ve PETR. GRAU 1992. Activated Sludge Process Design and Control Theory and Practice. Technomic Publishing Company, Inc. Lancaster, Pennsylvania,USA. 268 p.

ECKENFELDER, W.W. ve J.L. MUSTERMAN 1995. Activated Sludge Treatment of Industrial Wastewater. Technomic Publishing Company, Inc. Lancaster, Pennsylvania,USA. 325 p.

FLEMMING H.C ve J. WINGENDER 2001. Relevance of Microbial Polymeric Substances (EPSs)-Part I: Structural and Ecological Aspects. Water Science and Technology. 43(6) : 1-8

FLEMMING H.C ve J. WINGENDER 2001. Relevance of Microbial Polymeric Substances (EPSs)-Part II: Technical Aspects. Water Science and Technology. 43(6) : 9-16

FRIEDMAN, B.A. ve P.R. DUGAN 1968. Identification of *Zoogloea Species* and the Relationship to Zoogloal Matrix and Floc Formation. Journal of Bacteriology. 95 : 1903

FUKUSHI K., D. CHANG ve S. GHOSH 1996. Enhanced Heavy Metal Uptake by Activated Sludge Cultures Grown in the Presence of Biopolymer Stimulators. Water Science and Technology. 34(5-6) : 267-272

GADD, M.G. 1990. Biosorption. Chemistry and Industry. 13 : 421

GAUDY A.F. 1962. Colorimetric Determination of Protein and Carbohydrate., Industrial Water & Wastes., January-February, 17-22

GAYLARDE C.C. ve H.A.VILEDA 1995. Bioextraction and Biodeterioration of Metals. Syndicate of the University of Cambridge Publishing, Newyork, USA. 361 p.

GEESEY, G.G. ve L. JANG 1989. Interactions Between Metal Ions and Capsular Polymers. In Metal Ions and Bacteria. Edited by Beverage T.J. and Doyle R.J. Wiley Interscience

GERARDI H.M. (Chair) A Specialist Publications 1994. Wastewater Biology: The Life Process. Water Environment Federation. Alexandria, USA. 184 p.

GÖKÇAY, F.C. ve Ü. YETİŞ 1991. Effect of Chromium (VI) on Activated Sludge. Water Research. 25(1) : 65-73

HORAN N.J. 1990. Biological Wastewater Treatment Systems: Theory and Operation. John Wiley&Sons Inc. Newyork, USA. 307 p.

HUGHES M.N. ve R.K. POOLE 1989. Metals and Micro-organism. Chapman and Hall Ltd. Newyork, USA. 412 p.

IMAI, A. ve E.F. GLOYNA 1990. Effects of pH and Oxidation State of Chromium on the Behaviour of Chromium in the Activated Sludge Process. Water Research. 24(9) :1143

JANG A., S.M. KİM, S.Y.KİM, S.G.LEE VE I.S. KİM 2001. Effect of Heavy Metals (Cu, Pb, and Ni) on the Compositions of EPS in Biofilms, Water Science and Technology. 43(6) : 41-48

JENKINS, D., M.G. RICHARD ve G.T. DAIGGER 1993. Manual on the Causes and Control of Activated Sludge Bulking and Foaming. Lewis Publishers, INC, Michigan, USA. 191 p.

JIA X.S., H.H.P. FANG ve H. FURUMAI 1996 Surface Charge and Extracellular Polymer of Sludge in Anaerobic Degradation, Water Science and Technology. 34(5-6) : 309-316

KAKII K., S. KITAMURA, T. SHIRAKASHI ve M. KURIYAMA 1985. Effects of Calcium Ion on Sludge Characteristics, J. Ferment. Technol., 63 : 263-270

KAPLAN, D., A.A. BELIOVICH ve S.B. YAAKOV 1987. The Fate of Heavy Metals in Wastewater Stabilization Ponds. Water Research. 21(10) :1184-1194

KEIDING, K. ve P.H. NIELSEN 1997. Desorption of Organic Macromolecules from Activated Sludge Flocs: Effects of Ionic Composition, Water Res., 31 : 1665-1672

KOTAS, J. ve Z. STASICKA 2000. Chromium Occurrence in the Environment and Methods of its Speciation. Environmental Pollution. 107 : 263-283

KU, Y. ve R.W. PETERS 1986. The Effect of Weak Chelating Agent on the Removal of Heavy Metals by Precipitation Processes. Environmental Progress. 5(3) :147-153

LAMB, A. ve E.L. TOLLEFSON 1973. Toxic Effects of Cupric Chromate and Chromic Ions on Biological Oxidation. Water Research 7 : 599

LAWSON, P.S., R.M. STERRITT ve J.N. LESTER 1984. Adsorption and Complexation Mechanisms of Heavy Metal Uptake in Activated Sludge. Journal of Chem. Technology and Biotechnology 34(B) : 253

LIU Y., M.C. LAM ve H.H.P FANG 2001. Adsorptions of Heavy Metals by EPS of Activated Sludge. Water Science and Technology. 43(6) : 59-66

LOAEC, M., R. OLIVER ve J. GUEZENNEC 1997. Uptake of Lead, Cadmium and Zinc by a Novel Bacterial Exopolysaccharide. Water Research. 31(5) : 1171

MACASKI, L.E., A.C.R. DEAN ve A. MIZRAKI 1989. Advances in Biotechnological Process. Biology of Wastewater Treatment. 12 : 59

MATSON J.V VE W.G. CHARACLIS 1976. Diffusion into Microbial Aggregates. Water Research 10 : 877-885

MULLEN M.D., D.C. WOLF, F.G. FERRIS, T.J BEVERIDGE, C.A. FLEMMING ve G.W. BAILEY 1989. Bacterial Sorption of Heavy Metals. Applied and Environmental Microbiology. December : 3143- 3149

NELSON, P.O., A.K. CHUNG ve M.C. HUDSON 1981. Factors Affecting the Fate of Heavy Metals in the Activated Sludge Process. Journal of Water Pollution Control Federation 53(8) : 1323

NORBERG, A.B. ve S. RYDIN 1984. Development of Continuous Process for Accumulating *Zoogloea ramigera*. Biotechnology and Bioengineering. 26 : 265

NORBERG, A.B. ve H. PERSSON 1984 Accumulation of Heavy Metal Ions by *Zoogloea ramigera*. Biotechnology and Bioengineering. 26 : 239

OBAYASHI A.W. ve A.F. GAUDY 1969. Combination of Cellulosic Materials and Metallic Ions, J. Wat. Pollut. Control Fed, 44 : 414-431,

PATTERSON, J.W. 1985. Industrial Wastewater Treatment Technology. Butterworth Publishers, Stoneham. 467 p.

PRENDL, L. ve H. KROIB 1998. Bulking Sludge Prevention by an Aerobic Selector. Water Science and Technology. 38(8-9) : 19-27

RUDD, T.R., R.M. STERRITT ve J.N. LESTER 1983. Stability Constants and Complexation Capacities of Complexes Formed Between Heavy Metals and Extracellular Polymers from Activated Sludge. Journal of Chem. Technology and Biotechnology. 33(A) : 374

SAĞ, Y. ve T. KUTSAL 1995. Biosorption of Heavy Metals by *Zoogloea ramigera*, Use of Adsorption Isotherms and a Comparison of Biosorption Characteristics. The Chem. Engin. 60 : 181

SANİN F.D. 1999 Biyolojik Yumak Oluşumunda Hücre Dışı Polimerlerin ve Kalsiyum İyonlarının Etkisi. Türkiyede Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu III. Cilt-I. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü., : 196-205.

SAUNDERS F.M. 1975. Effect of Residence Time on the Extracellular Organic Compounds in Activated Sludge Suspensions. Ph.D. Thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign.

SHUMATE, S.E., G.W. STRANBERG ve J.R. PARLOTT 1978. Biological Removal of Metal Ions from Aqueous Process Streams. Biotechnology and Bioengineering. 8 : 13

STERRITT, R.M. ve J.N. LESTER 1981. The Influence of Sludge Age on Heavy Metal Removal in the Activated Sludge Process. Water Research. 15 : 59

SU, M.C., D.K. CHA ve P.R. ANDERSON 1995. Influence of Selector Technology on Heavy Metal Removal by Activated Sludge: Secondary Effects of Selector Technology. Water Research. 29(3) : 971

SUTHERLAND I.W. 1972. Bacterial Exopolysaccharides. *Adv. Microb. Physiol.* 8 : 143-213

TAŞDEMİR, Y. 1992. Evaluation of Aerobic Selector Technology for Heavy Metal Removal by Activated Sludge. M.Sc. Thesis, Illinois Institute of Technology, Chicago, USA. 42 p.

TCHOBANOGLOUS, G. ve E.D. SCHROEDER 1987. *Water Quality*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. USA. 768 p.

TCHOBANOGLOUS, G ve F.L. BURTON 1991. *Wastewater Engineering, Treatment, Disposal and Reuse*, 3rd Edn. Metcalf&Eddy, McGraw Hill, Inc. 1334 p.

TOPRAK, H. 1996. Aktif Çamur Sürecinin İşletilmesi, DEÜ Müh.Mim.Fak. Yayınları, No:257, İZMİR. 376 s.

ULOTH V.C. ve D.S. MAVINIC 1977. Aerobic Bio-Treatment of a High-Strength Leachate, *J.Envir. Engng Div. Am. Soc. Civ. Engrs.*, 103-EE4, 647-661

van NIEKERK, A. 1987. Competitive Growth of Flocculant and Filamentous Microorganisms in Activated Sludge. Ph.D. Dissertation, University of California at Berkeley

WANNER, J. 1994. *Activated Sludge Bulking and Foaming Control*. Technomic Publishing Company, Inc. Lancaster, Pennsylvania, USA. 327 p.

WHEATLAND A.B., C. GLEDHILL ve J.V. O'GORMAN 1975. Developments in the Treatment of Metal-Bearing Effluents. *Chem.Ind.* 632-638

WILKINSON J.F. 1958. The Extracellular Polysaccharides of Bacteria. *Bact. Rev.* 22 : 46-73

WUERTZ S., R.SPAETH, A. HINDERBERG, T. GRIEBE, H.-C. FLEMMING VE P.A. WILDERER 2001. A New Method for Extraction of Extracellular Polymeric Substances from Biofilms and Activated Sludge Suitable for Direct Quantification of Sorbed Metals. *Water Science and Technology.* 43(6) :25-31

WONG K.Y., M.Q. ZHANG, X.M. LI ve W. LO 1997 A Luminescence-Based Respirometer for Heavy Metal Toxicity Monitoring. *Biosensors Bioelectr.* 12 (2) : 125-133

ZHANG X., P.L. BISHOP ve B.K. KINKLE 1999. Comparison on Extraction Methods for Quantifying Extracellular Polymers in Biofilms, *Wat.Sci.Tech.*, 39 (7) : 211-218

TEŞEKKÜR

Öncelikle çalışmalarım sırasında sağladıkları bilgi, gösterdikleri sabır, özveri ve kalite anlayışı ile her zaman yol gösteren danışmanım Sayın Doç.Dr. Ufuk ALKAN' a,

Çalışmanın yürütülmesi konusunda verdikleri maddi destekten dolayı TÜBİTAK-ARAŞTIRMA ALTYAPISINI DESTEKLEME PROGRAMI, Yer Deniz Atmosfer Bilimleri Araştırma Grubu' na,

Tecrübesinden her zaman yararlandığımız bölüm başkanımız Sayın Prof.Dr. Hüseyin S. BAŞKAYA' ya,

Kimyasal analizlerde yardımını esirgemeyen Ziraat Fakültesi' nden Sayın Araş.Gör. Hakan ÇELİK' e,

Çalışmalarım sırasında maddi ve manevi yönden her zaman desteğini esirgemeyen aileme, iş arkadaşlarıma ve her zaman yanımda olup bana destek veren Mehmet ELEREN' e

En içten teşekkürlerimi sunarım.

ÖZGEÇMİŞ

16.07.1977 yılında Bursa' da doğmuştur. İlk öğrenimini Hamzabey İlkokulu' nda tamamladıktan sonra orta öğrenimini Bursa Kız Lisesi' nde tamamlamış ve 1994 yılında mezun olmuştur. Aynı yıl Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü' nü kazanmış ve 1998 yılında mezun olmuştur. 1999 yılı içerisinde Bursa Çevre Merkezi' nde bir proje kapsamında iki ay görev almıştır. Aynı yıl Ağustos-Ekim ayları arasında GESU Arıtma Sistemleri Sanayi ve Ticaret LTD. ŞTİ. adına TAT Konserve A.Ş. Karacabey Fabrikası Atıksu Arıtma Tesisi işletme sorumlusu olarak çalışmıştır. 1999 yılında yüksek lisansa başlamıştır. Halen U.Ü. Çevre Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
MÜHENDİSLİK-MİMARLIK FAKÜLTESİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ