

T. C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AEROBİK SELEKTÖRLÜ AKTİF ÇAMUR SİSTEMİNDE
AĞIR METAL GİDERİMİ**

S. SİDDİK CİNDORUK

95246

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

BURSA - 2000



TC
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AEROBİK SELEKTÖRLÜ AKTİF ÇAMUR SİSTEMİNDE
AĞIR METAL GİDERİMİ**

S.SİDDİK CİNDORUK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

Bu tez, 21/12/2000 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Yrd.Doç.Dr.Ufuk ALKAN
(Danışman)

Doç.Dr. Songül SONAL

Yrd.Doç.Dr.YücelTAŞDEMİR

Bursa,2000

ÖZET

Bu çalışmanın temel amacı, aktif çamur sistemlerine ilave edilen aerobik seçicilerin, ağır metal biyosorpsiyonunu teşvik ederek ağır metal giderim verimini artırıp arttırmadığını araştırmaktır. Laboratuvar ölçekli aktif çamur sistemlerinden alınan çamurla kesikli sorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, aerobik seçicili aktif çamur sisteminin klasik aktif çamur sisteminden daha fazla ağır metal giderme kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. Her iki sistemden alınan aktif çamurun bakıra, krom (VI)'dan daha yüksek bir eğilim gösterdiği tespit edilmiştir. Aktif çamurda ortalama giderim verimleri, Cu için %74, Cr (VI) için ise %37 oranında gerçekleşmiştir. Aktif çamurun metal adsorpsiyonları Freundlich izotermine göre düzenlenmiştir. Metal gideriminin büyük kısmının ilk 15-30 dakikada gerçekleştiği, denge durumuna ise 3-8 saatte ulaştığı tespit edilmiştir. Freundlich izotermi, aerobik seçicili sistemin adsorpsiyon kapasitesinin Cu^{+2} için %15, Cr (VI) için ise %30 oranında klasik sistemden daha yüksek olduğunu göstermiştir. Ayrıca kesikli deneylerden elde edilen sonuçlar, adsorpsiyonun pH değişimlerinden doğrudan etkilendiğini ve bu etkinin Cu^{+2} ve Cr (VI) metalleri için ters etki yaptıklarını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: aerobik seçici, aktif çamur, adsorpsiyon, metal giderimi, bakır, krom (VI), hücre dışı polimer, biyosorpsiyon

ABSTRACT

The overall objective of this study was to determine whether the installation of an aerobic selector enhanced biosorption of heavy metals, thus increasing the removal efficiency of the activated sludge system. Batch sorption experiments were conducted using sludge harvested from the continuous Lab-scale activated sludge systems. The results indicated that the selector sludge had a greater capacity of metal adsorption compared to that of the conventional system sludge. Affinities of metals for activated sludge from both systems were found to be greater for Cu^{+2} than that of Cr (VI). Average removal efficiencies by activated sludge appeared to be 74% and 37 % for Cu^{+2} and Cr (VI), respectively. Adsorptions of metals by activated sludge were fitted to Freundlich equilibrium isotherm. The majority of metal uptake occurred within the first 15-30 minutes and equilibrium was attained in 3-8 hours. Freundlich isotherms suggested that the adsorption capacity of selector system sludge in comparison to conventional system sludge was 15 % and 30 % greater for Cu^{+2} and Cr (VI), respectively. The results of the batch experiments also showed that adsorptions of Cu^{+2} and Cr (VI) were pH dependent; the effect being reverse for the two metals examined.

Key Words: aerobic selector, activated sludge, adsorption, metal removal, copper, hexavalent chromium, extracellular polymer, biosorption

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	v
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1 Aktif Çamur Sistemleri.....	3
2.1.1 Aktif Çamur Sistemlerinin Modifikasyonları.....	6
2.1.2 Aktif Çamur Prosesinin Mikrobiyolojisi.....	9
2.2 Ağır Metaller ve Kaynakları.....	11
2.2.1 Krom (VI) (Cr^{+6}).....	12
2.2.2 Bakır (Cu^{+2}).....	14
2.3 Aktif Çamurla Ağır Metal Giderimi.....	14
2.3.1 Ağır Metaller ile Aktif Çamur Arasındaki Etkileşimler.....	15
2.3.2 Aktif Çamurda Ağır Metal Giderimini Etkileyen Faktörler.....	19
2.4 Aktif Çamurda Ağır Metal Adsorpsiyonu.....	21
2.4.1 Adsorpsiyon Mekanizması.....	21
2.4.2 Biyosorpsiyon.....	25
2.5 Biyolojik Seçiciler.....	31
2.5.1 Anoksik Seçiciler.....	31
2.5.2 Anaerobik Seçiciler.....	32
2.5.3 Aerobik Seçiciler.....	32
3. MATERYAL VE METOT.....	37
3.1 Deney Düzenegi.....	37
3.2 Deneysel Prosedür.....	37
3.3 Bakır ve Krom(VI) adsorpsiyon deneyleri.....	43
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	45
4.1 Elde Edilen Bulgular ve Tartışma.....	45
4.1.1 Aerobik Seçicili ve Klasik Aktif Çamur Sistemlerinin Performansları.....	45
4.1.2 Aktif Çamurda Cu^{+2} ve Cr (VI) Giderimi.....	48
4.2 Sonuçlar.....	60
5. KAYNAKLAR.....	61
6. TEŞEKKÜR.....	65
7. ÖZGEÇMİŞ.....	66

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Aerobik biyolojik arıtma.....	5
Şekil 2.2 Atıksulardaki organik kirliliğin aktif çamur mikroorganizmaları tarafından giderimi.....	6
Şekil 2.3 Artan metal konsantrasyonunun anaerobik ve aerobik arıtma üzerindeki olumsuz etkisi.....	18
Şekil 2.4 Ağır metallerin biyolojik reaksiyon üzerindeki etkisi.....	18
Şekil 2.5 Substrat konsantrasyonunun spesifik büyüme oranı üzerindeki etkisi.....	31
Şekil 2.6 Aerobik seçicilerde organik madde kullanımı.....	32
Şekil 2.7 Çözünmüş kalıntı substratın zamana bağlı değişimi.....	33
Şekil 2.8 Oksijen kullanım oranının zamana bağlı değişimi.....	34
Şekil 3.1 Laboratuvar ölçekli aktif çamur sistemlerinin şematik diyagramları.....	38
Şekil 3.2 Laboratuvar ölçekli klasik ve aerobik seçicili sistemler.....	39
Şekil 3.3 Sistemde kullanılan havalandırma tankı.....	40
Şekil 3.4 Sistemde kullanılan çökeltim tankı.....	41
Şekil 3.5 Sistemde kullanılan Aerobik Seçiciler.....	42
Şekil 4.1 Klasik ve Aerobik Seçicili sistemlerin CH_2 değerlerinin karşılaştırılması.....	47
Şekil 4.2 Aktif çamurun metal adsorpsiyon kinetikleri.....	49
Şekil 4.3 AKM Konsantrasyonunun metal giderimi üzerindeki etkisi	52
Şekil 4.4 pH'nın metal giderimindeki etkisi.....	53
Şekil 4.5 Cu^{+2} ve Cr (VI) Metallerinin Freundlich izotermelerinin karşılaştırılması.....	56
Şekil 4.6 Aerobik Seçicili ve Klasik sistemden elde edilen Freundlich izotermelerinin karşılaştırılması.....	57

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Atıksu arıtımında kullanılan temel biyolojik prosesler.....	4
Çizelge 2.2 Aktif çamurdaki mikroorganizmaların metabolik grupları.....	10
Çizelge 2.3 Önemli kirletici ağır metal çeşitleri ve kaynakları.....	12
Çizelge 3.1 Sentetik atıksu içeriği.....	42
Çizelge 3.2 Aktif çamur sistemlerinin işletme parametreleri.....	43
Çizelge 4.1 Cu ⁺² ve Cr (VI) metalleri için belirlenen Freundlich İzotermi katsayıları.....	58



1. GİRİŞ

Hızlı nüfus artışı ve sanayileşme ile su tüketimi artmış, buna bağlı olarak da evsel ve endüstriyel atıksuların miktarında büyük artış meydana gelmiştir. Bu atıksular kirletici madde içerikleri ve miktarları ile deşarj edildikleri alıcı ortamlarda önemli problemlere yol açarlar. Alıcı ortamların kimyasal ve biyolojik dengelerini olumsuz yönde etkileyen atıksular, estetik ve rekreasyonel yönlerden de kötü sonuçlar doğururlar.

Atıksular içinde endüstriyel kaynaklı olanlar içerdikleri kirleticiler bakımından önem arz ederler. Endüstriyel atıksular, evsel atıksulara oranla çok daha toksik ve zararlı organik, inorganik kirleticiler içerirler. Ağır metal içeren atıksular ise endüstriyel atıksular içinde en fazla toksik ve kirletici etkiye sahip atıksuların başında gelir. Bu tip atıksular, genellikle otomotiv, kaplama, deri, metal sanayilerinden, maden işletmelerinden ve bu tip metalleri kullanan değişik birçok endüstriden kaynaklanırlar. Ülkemizde, kanalizasyona deşarj yönetmeliğinin bulunmadığı illerde veya mevcut yönetmeliklerin etkin bir şekilde hayata geçirilemediği illerde evsel ve endüstriyel atıksular, aynı kanalizasyon hattına verilmekte, dolayısıyla kanalizasyon sularında beklenenden çok daha yüksek miktarda ağır metallere rastlanmaktadır.

Ağır metal içeren atıksuların arıtımı ve bertarafı, çevre yönetiminde bazı önemli problemlere sebep olmaktadır. Bu atıksular toksik yapılarından dolayı, biyolojik arıtma proseslerini olumsuz yönde etkilerler. Ayrıca bu atıksular uygun arıtma yöntemleri ile arıtılmadan deşarj edildikleri takdirde alıcı su ortamlarındaki canlı yaşamını tehlikeye sokarlar. Ağır metal içeren atıksular, fiziksel, kimyasal, elektrolitik ve biyolojik yöntemlerle arıtılabilmekte ve bu da yüksek maliyet gerektirmektedir. Ayrıca daha etkili su kalite standartlarının yürürlüğe konması, daha verimli ve ekonomik bir şekilde çalışabilen arıtma alternatiflerinin de geliştirilmesini sağlamıştır. Bunların içinde, ağır metal içeren atıksuları çok verimli ve ekonomik bir şekilde arıtarak kaliteli çıkış suyu sağlayan biyolojik arıtma tesislerinin yer alması, biyolojik prosesleri daha cazip hale getirmiştir. Buna bağlı olarak, biyolojik arıtmanın temelini teşkil eden aktif çamur prosesinin mikrobiyolojisinin incelenmesi ve bunun teknoloji ile birleştirilmesi sonucu, ağır metallerin biyolojik arıtma sistemlerinde verimli bir şekilde giderimi ve geri kazanımı mümkün olmuştur.

Aerobik seçicili aktif çamur sisteminin, ağır metal toksisitesinin ve şişkin çamur probleminin yaşandığı Bursa'daki bazı klasik aktif çamur sistemlerine sahip olan özellikle otomotiv, tekstil, deri ve gıda gibi sanayilerde faydalı bir teknoloji olacağı düşünülmektedir. Bursa, başlıca tekstil, deri, otomotiv ve metal kaplama endüstrilerinin yer aldığı bir endüstri kentidir. Bu sektörlerden kaynaklanan atıksular önemli miktarlarda bakır ve krom metallerini içerirler ve çevre yönetiminde önemli problemlere yol açarlar. Bu çalışmanın temel amacı, aerobik seçicili aktif çamur sisteminin Cu^{+2} ve Cr (VI) metallerinin giderim verimlerini araştırmaktır.



2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

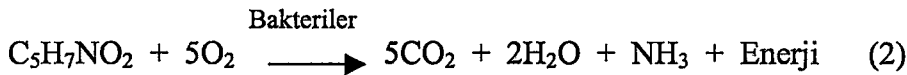
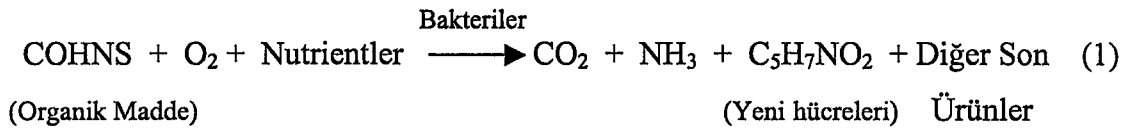
2.1 Aktif Çamur Sistemleri

Evsel ve endüstriyel atıksuların arıtılmasında gittikçe yaygınlaşan biyolojik arıtma prosesleri başlıca beş gruba ayrılırlar (Tchobanoglous ve Burton 1991):

- aerobik prosesler
- anoksik prosesler
- anaerobik prosesler
- aerobik-anoksik/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.

Aktif çamur sistemleri, aerobik prosesler grubuna dahildirler. Aerobik prosesler ise temelde atıksu içerisindeki kolloidal veya çözülmüş haldeki organik maddelerin aerobik heterotrof bakteriler tarafından oksitlenmesine dayanır. Aşağıda reaksiyon denklemi verilen bu oksidasyon sonucu yeni bakteri hücreleri ve çeşitli gazlar oluşur.



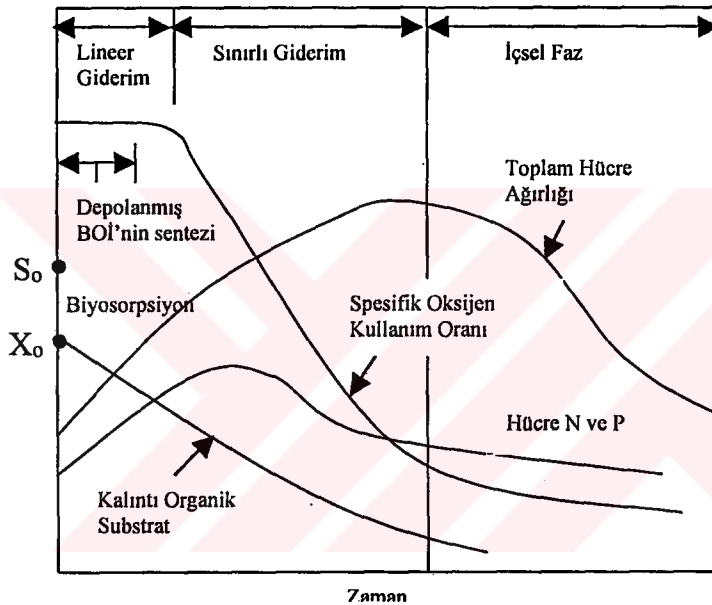
Aerobik aktif çamur proseslerinde organik madde, biyolojik metabolizma yolu ile çözüldüğüden ayrılır. Bu sırada organizmalar oksijen tüketirler ve yeni hücreler sentezlenir. Oksidasyon ve çökeltme prosesleri, aktif çamur sistemlerinde sırasıyla havalandırma ile çökeltim tanklarında gerçekleştirilir. 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).

Çizelge 2.1 Atıksu arıtımında kullanılan temel biyolojik prosesler

Proses Tipi	Arıtma Sistemi	Kullanım Amacı
Aerobik Prosesler 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
Kombinasyonlu Prosesler	Damlatmalı Filtre-Aktif Çamur	BOİ Giderimi
Anoksik Prosesler Askıda Büyüme Bağlı Büyüme	Denitrifikasyon Sabit Film Denitrifikasyonu	Denitrifikasyon Denitrifikasyon
Anaerobik Prosesler Askıda Büyüme Bağlı Büyüme	Anaerobik Çürütme Anaerobik Kontakt Proses Anaerobik Filtre Geniş Yataklı	Stabilizasyon, BOİ Giderimi BOİ Giderimi BOİ Giderimi BOİ Giderimi,Stabilizasyon
Aerobik-Anoksik/Anaerobik Prosesler 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
Havuz Prosesleri	Aerobik Havuzlar Olgunlaştırma Havuzları Fakültatif Havuzlar Anaerobik Havuzlar	BOİ Giderimi BOİ Giderimi, Nitrifikasyon BOİ Giderimi BOİ Giderimi, Atık Stabil.

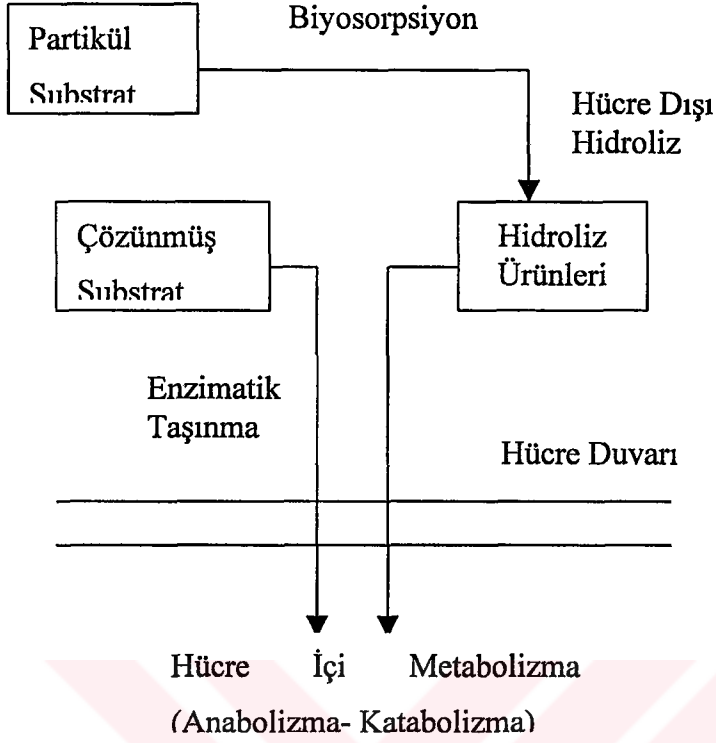
KAYNAK: Tchobanoglous ve Burton 1991. Metcalf&Eddy p:1334

Şekil 2.1, organik madde içerikli bir atıksuyun biyo-oksidasyon eğrisini göstermektedir. Atıksuya alışmamış (acclime) aktif çamur ile karışma durumunda, kolayca parçalanabilen organik maddelerde ani bir sorpsiyon gerçekleşebilir. Bu organik maddeler, bir sonraki oksidasyon aşaması için hücre içinde depolanırlar. Bu temel mekanizma biyosorpsiyon olarak adlandırılır. Havalandırma başladığı zaman, organik maddelerin giderimi de başlar. Sorplanan organik maddeler parçalandığı için ilk olarak oksijen kullanma oranı yüksektir, daha sonra kalıntı substrat miktarı azaldıkça oksijen kullanımı da azalır. Hücre sentezi organik madde giderimine orantılı olarak gerçekleşir.



Şekil 2.1 Aerobik biyolojik arıtma (Eckenfelder ve Musterman 1995)

Evsel ve endüstriyel atıksular, değişik formlarda organik madde karışımlarını içerdikleri için, organik maddelerin oksitlenerek giderilmesi tek basamakta gerçekleşmez. Aksine, fiziko-kimyasal ve biyokimyasal prosesleri ve reaksiyonları gerektirir. Bu karmaşık mekanizma şematik olarak Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.2 Atıksulardaki organik kirliliğin aktif çamur mikroorganizmaları tarafından giderimi (Wanner 1994)

2.1.1 Aktif Çamur Sistemlerinin Modifikasyonları

Aktif çamur sistemleri en yaygın olan klasik (konvansiyonel) sistemlerin yanında diğer modifikasyonları da içerir. Bu modifikasyonlar genellikle atıksu karakteristiğine, gerekli arıtma verimine, işletme şartlarına, inşa maliyeti, yeri ve işletme ekonomisine bağlı olarak çıkarılmıştır. Başlıca çeşitleri aşağıda verilmiştir (Tchobanoglous ve Burton 1991):

2.1.1.1 Klasik Aktif Çamur Sistemi

Havalandırma tankı, çökeltim tankı ve geri devir hattından meydana gelir. Yukarıda bu sisteme ayrıntılı olarak değinilmiştir.

2.1.1.2 Sürekli Akımlı ve Tam Karışım Tanklar

İdeal bir tam karışım ve havalandırma sağlamaya yönelik dizayn edilmiştir. Bu tip sistemlerde çökeltilmiş su ve geri devir çamuru havalandırma tankına birkaç noktadan verilir. Havalandırma tankına gelen organik yük ve oksijen ihtiyacı bir uçtan diğer uca üniformdur. Atıksu çamur karışımı, giriş orifislerinden çıkış kanalına gelinceye kadar kabarcıklı veya mekanik havalandırıcılar tarafından iyice karıştırılır.

2.1.1.3 Kademeli Havalandırma

Bu sistemlerde, F/M oranını üniform hale getirmek amacıyla, havalandırma tankı dört veya daha fazla paralel bölüme ayrılmıştır. Her kanal ayrı kademe olup birkaç kademe seri olarak birbirine bağlanmıştır. İlk kademeye çökeltilmiş atıksu ile geri devir çamuru birlikte verilir, ancak istenirse birinci kademe sadece geri devir çamurunun havalandırılmasına ayrılır ve atıksu girişi diğer kademelerde tatbik edilir. İşletmenin değişen şartlara daha kolay adapte edilebilmesi de bu sistemin üstünlüğü teşkil eder. Atıksuyun birçok noktadan tanka verilmesi, aktif çamurun atıksuya adaptasyonunu ve içindeki organik kirleticileri tüketim verimini artırır. Bu sebeple, kısa bekletme sürelerinde nispeten daha fazla çözünmüş organik maddenin giderimi sağlanmış olur. Böylece, havalandırma havuzunun birim hacim başına, daha fazla BOI yüklerinin verilmesi mümkün olur. Çalışmamızda kullanılan aerobik seçiciler de bu sistemin çalışma prensibine benzerlik gösterir.

2.1.1.4 Saf Oksijenle Havalandırılan Sistemler

Aktif çamur sistemlerinde saf oksijen kullanımı, oksijen transferi için daha düşük enerji gerektirmesi ve daha iyi bir aktif çamur biyokinetiği meydana getirmesinden dolayı daha çok tercih edilir. Havalandırma tanklarının üzeri kapalı olup arıtım sürecinde oluşan CO₂ ve N₂ gazları için çıkış bölümü mevcuttur. Sisteme verilen saf oksijen bakteriyel faaliyeti hızlandırdığı için çamur oluşumunu azaltır. İnşa malzemesi seçilirken, saf oksijenin havadan daha korozif olduğu, yağ ve gres ile daha çabuk reaksiyona girdiği göz önünde bulundurulmalıdır.

2.1.1.5 Modifiye Havalandırmalı Tanklar

Genellikle kısmi arıtma amacıyla kullanılırlar. 0.5 ila 2.0 saat arasında değişen çok kısa bekletme sürelerine sahiptirler. Oksijen gereksinimleri düşük ancak oluşan çamur miktarı yüksektir. Hidrolik ve organik yüklemdeki salınımlara oldukça duyarlı olup yüksek kalitede çıkış suyu temini sağlayamazlar.

2.1.1.6 Kontakt Stabilizasyon Tankları

Klasik aktif çamur sistemlerinde giderim, iki fazda gerçekleşir. Birinci fazda 20-40 dakikalık bir bekletme zamanı içinde absorpsiyon mekanizması ile atıksudaki organik maddelerin çoğu aktif çamur içine alınır. İkinci fazda ise absorplanan organik maddeler metabolik olarak tüketilirler. Kontakt stabilizasyon sistemlerinde bu iki faz birbirinden ayrılır. Bu sistemde ön çökeltimden çıkan atıksu, geri devir çamuru ile karıştırılıp kontakt tankında 30-90 dakika havalandırılır. Bu sırada, organik maddeler, çamur yumakları tarafından absorplanır. Son çökeltim alınan karışım çöktürüldükten sonra çöken çamur 3-6 saat çamur havalandırma tankında havalandırılır. Bu sırada absorplanan organik maddeler parçalanır. Bu sistemlerde havalandırma için gerekli hacim klasik sistemdekilere göre daha azdır.

2.1.1.7 Uzun Havalandırmalı

Bu tip sistemlerde atıksu doğrudan havalandırma tankına alınır ve uzun bekletme süresince havalandırılır. Organik yüklemenin yüksek olduğu durumlarda ve gündüz saatlerinde oksijen gereksinimi artmaktadır. Bunun temini için havalandırma süresi yüksek tutulur. Buna bağlı olarak nitrifikasyon da gerçekleşebilir.

2.1.1.8 Oksidasyon Hendeği

Oksidasyon hendekleri esas itibariyle uzun havalandırmalı sistemlere benzerler. 1-1.5 m derinliğe sahip olan bu hendekler genellikle halka şeklinde kanallardan meydana gelirler. Kessner fırçasından ibaret olan bir rotor sayesinde havalandırma ve atıksu devri sağlanır. Bu sistemlerde düşey olarak monte edilmiş mekanik havalandırıcılar, oksijen teminini sağlamak ve havalandırma kanallarında çökelmeye

mani olmak amacıyla yeterli bir yatay hızı sağlamak için kullanılır. Sisteme ilave edilen son çökeltim havuzu sayesinde çökeltmiş katı maddeler havalandırma hendeklerine geri devrettirilir. Atılan fazla çamur, genellikle kum yataklarında drene edilerek uzaklaştırılır.

2.1.2 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.

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).

2.1.2.1 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	Kümeli,Fil
Kükürt Oksitleyenler	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. p: 53

2.1.2.2 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).

2.1.2.3 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).

2.1.2.4 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.

2.2 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. 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.

Ağır metaller çeşitli birçok endüstriden kaynaklanırlar. Bunların içinde, alıcı ortamlarda önemli etkilere sebep olan bazı önemli ağır metal çeşitleri ve potansiyel kaynakları Çizelge 2.2'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.

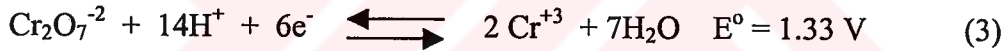
Çizelge 2.3 Önemli kirletici ağır metal çeşitleri ve kaynakları

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 ⁺²)	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

2.2.1 Krom (VI) (Cr⁺⁶)

Krom, -2'den +6'ya kadar değişebilen oksidasyon değerlikleri 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) olarak kromat (CrO_4^{-2}) ve dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$) şeklinde bulunur. Cr (VI) genellikle çözeltide bulunurken, Cr(III) partiküllere adsorbe halde bulunur. Oksidasyon basamağındaki değişim, toksisite ve biyolojik olarak kullanılabilirlik üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Mertz (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 (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) 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, 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. Krom (VI) giderimi için başlıca, indirgeme ve çöktürme, iyon değişimi, buharlaştırarak geri kazanma ve diğer metotlar kullanılır (Patterson 1985).

2.2.2 Bakır (Cu⁺²)

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 sülfürleri şeklinde çökeltilerek 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).

2.3 Aktif Çamurla Ağır Metal Giderimi

Ağır metal içeren atıksuların, deşarj edildikleri ortamda ve bu ortamdan faydalanan canlılar üzerinde olumsuz etkiler meydana getirmemesi için, içlerinde çözülmüş olarak bulunan ağır metallerin konsantrasyonlarının, standartlarla belirlenmiş zararsız seviyelere indirilmesi gerekir. Yüksek seviyedeki ağır metaller ayrıca evsel ve endüstriyel atıksuların arıtımında yaygın bir şekilde kullanılan biyolojik arıtma proseslerinin de çalışmasını olumsuz yönde etkilemektedirler.

Çözülmüş ağır metalleri gidermek için uygulanan metotlar arasında kimyasal çöktürme, kimyasal oksidasyon ve indirgeme, iyon değişimi, filtrasyon, elektrokimyasal arıtma, buharlaştırma-geri kazanım, ters ozmoz 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. Yerel yönetimler ve ilgili bakanlıklar tarafından daha etkili su kalite standartlarının da yürürlüğe konmasıyla birlikte, araştırmacılar daha ekonomik ve daha verimli çalışabilecek arıtma alternatifleri üzerinde çalışmaya başlamışlardır. Bunların içinde en çok üzerinde durulan sistem, biyolojik arıtma sistemleri olmuştur. Arıtma verimlerinin ve ekonomilerinin çok uygun olması, ağır metaller ve diğer değerli metallerin geri kazanımına imkanı vermeleri bakımından biyolojik arıtma sistemleri, bu konuda popüler hale gelmiş ve kullanımının yaygınlaştırılması için değerlik alternatifler ve modifikasyonlar geliştirilmiştir. Özellikle klasik aktif çamur sistemleri üzerinde fiziksel, kimyasal ve biyolojik araştırmalar yapılmış ve aktif çamur mikrobiyolojisi üzerinde önemle durulmuştur. Aşağıda belirtilen araştırmacılar, klasik aktif çamur sistemlerinin ağır metal giderimleri üzerinde çalışmışlar ve bazı sonuçlar elde etmişlerdir. Bu araştırmacılara göre, ön çöktürme tankı bulunan klasik aktif çamur sistemlerinde metal iyonları, iki kademedede giderilebilir. Ön çöktürme tankında, çözünmemiş veya partiküllere tutunan metallerin bir kısmı giderilebilir. Bundan sonraki giderim ise havalandırma tankı ve son çökeltim tankında gerçekleştirilir. Burada, partikül yapıda metaller giderilir. Brown ve ark. (1973) ve Chen ve ark. (1974) gibi bir çok araştırmacı havalandırma ve son çökeltim tankında, ön çökeltim tankından çok daha fazla metal giderildiğini belirtmiştir (Brown ve Lester 1979). Aktif çamurda metal giderimi üzerine yapılan birçok çalışmada araştırmacılar, aktif çamur mikroorganizmalarının ağır metallerle nasıl bir etkileşime girip onları atıksudan nasıl ayırdıklarına cevap aramış ve büyük oranda da başarılı olmuşlardır. Bu araştırmalar, birçok metal çeşidi, birçok atıksu karakterizasyonu, birçok mikroorganizma çeşidi ve pH, AKM, çözünmüş oksijen konsantrasyonu, metal konsantrasyonu, organik madde miktarı vb. birçok değerik üzerinde gerçekleştirilmiştir.

2.3.1 Ağır Metaller ile Aktif Çamur Arasındaki Etkileşimler

Bazı metallerin insanlara ve diğer canlılara toksik etkisinin bulunduğu uzun yıllardan beri bilinmektedir. Bunların içinde ağır metaller, özellikle çevresel yönden önemlidir. Bunlar genellikle krom, bakır, demir, kobalt, çinko, kadmiyum, molibden, gümüş, civa ve nikelidir. 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 proseslerinde, ağır metallerin aktif çamur mikroorganizmaları üzerinde meydana getirdiği etkiyi ortaya çıkarmak üzere birçok araştırma yapılmıştır. Ancak tüm mikroorganizma türlerinin tam olarak belirlenememesi ve tür sayısının çokluğu toksisite çalışmalarını güçleştirmiştir. Daha önce su ortamında bulunan ağır metallerin sadece toplam konsantrasyonları değerlendirilmekteydi; ancak günümüzde, metal türlerinin kimyasal formlarının miktarlarından çok daha önemli olduğu ortaya çıkarılmıştır. Ayrıca serbest iyonların sucul yaşama daha yüksek derecede toksik etkide bulunduğu belirlenmiştir. Ancak 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 nitrilotriasetik 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). EDTA iyi bir kelatlaştırıcı maddedir. Oksijen ve azot gibi elektron verici atomları içerir. Yaygın olan diğer bir ligant ise TRIEN'dir ve metal katyonlarla çok stabil kompleksler oluşturur. Atıksuda bulunabilecek amonyum, sitrat, tertrat, EDTA vb. çeşitli kompleksleştirici maddeler, ağır metallerin taşınması ve hidroksitleri şeklinde çöktürülmesini 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, ağır metallerin biyolojik aktiviteye olan toksik etkileri düşer (Demirer 1991). Sulu ortamda gerçekleşebilecek yukarıda bahsedilen fizikokimyasal olayların yanında, arıtma tesislerindeki atıksu karakterizasyonu ve çok kısa zaman periyotlarında bile toksik etkiye uyum sağlayabilen mikroorganizmaların var olduğu durumlarda toksisite

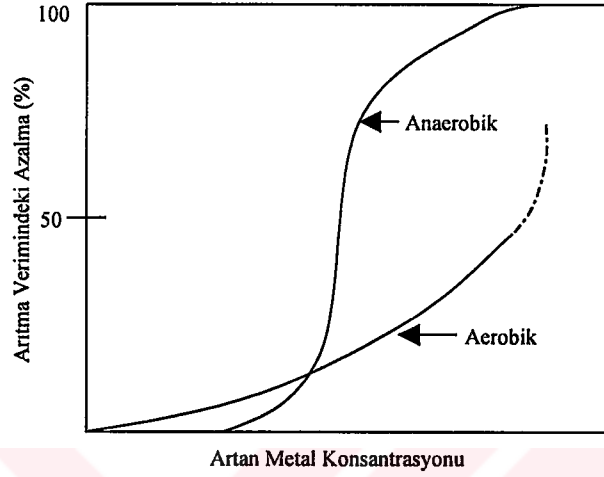
çalışmaları olumsuz yönde etkilenmiştir. Toksikite çalışmaları genellikle iki şekilde yapılmaktadır (Demirer 1991):

1. BOI_5 , KOI , AKM, bulanıklık ve azot konsantrasyonlarının çıkış suyundaki değerlerini belirlemek ve aktif çamurun birim zamandaki oksijen tüketimini ölçmek suretiyle gerçekleştirilir (En yaygın yöntem).
2. Bakteriyel büyüme kinetiği katsayılarının belirlenmesi esasına dayanılarak gerçekleştirilebilir (Daha az kullanılan yöntem).

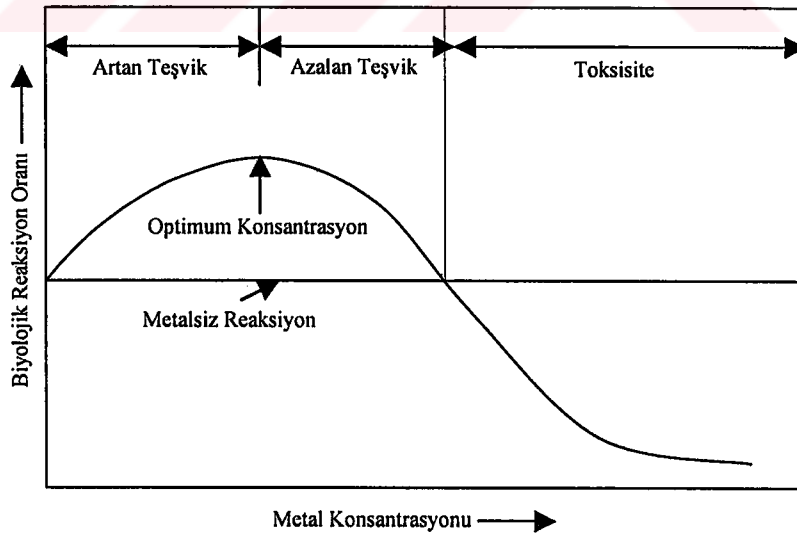
Cheng (1975)'e göre ağır metallerin yüksek konsantrasyonları çoğu mikroorganizmalara toksik etki yapar ve çoğunlukla biyolojik arıtma tesislerinin işletilmesini engellerler. Fakat ağır metal konsantrasyonu çok yüksek olmayıp mikroorganizmalar da bu metale uyum sağlamış ise biyolojik sistem bu konsantrasyondaki metali, olumsuz yönde etkilenmeden giderecektir. Hatta düşük konsantrasyondaki metal iyonu, biyolojik reaksiyonların gerçekleşmesini teşvik edecektir. İz miktardaki metaller, optimum büyüme için mikroorganizmalara gereklidir. Bu konsantrasyondaki metaller, biyolojik reaksiyonlar için uyarıcı etkiye sahiptirler ancak bu konsantrasyonu geçen miktarlar ters etki gösterebilir (Gökçay ve Yetiş, 1991). Bagby ve Sherrard (1981), metal konsantrasyonunun toplam katı madde miktarına olan oranının 1.0 mg/L'nin üzerine çıktığı durumlarda, KOI giderme veriminde kayda değer bir düşüş olduğunu belirtmişlerdir ayrıca, Hartz ve ark. (1985)'nin yaptıkları çalışmada ise 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 Hruvey (1981)'e göre de ağır metaller, hücre enzimlerinde değişiklik yaparak onları inhibe ederler veya enzimlerin aktif bölgelerine bağlanarak onları pasif hale getirirler (Demirer 1991).

Barthe ve ark. (1965) yaptıkları çalışmada, çözülmüş metal konsantrasyonunun biyolojik arıtma verimi üzerinde nasıl bir etki gösterdiğini araştırmışlar ve Şekil 2.3 deki gibi şematize etmişlerdir. Ancak bu şekil, biyolojik arıtmanın olumsuz yönde etkilenmeye başlamasından sonraki durumu göstermektedir (Demirer 1991).

Mc Carty (1964) ise, karşılaştırmalı bir yaklaşımla, ağır metallerin biyolojik reaksiyon üzerindeki genel etkisini Şekil 2.4'deki gibi ifade etmiştir (Demirer 1991).



Şekil 2.3 Barthe ve ark. (1965)'e göre, artan metal konsantrasyonunun anaerobik ve aerobik arıtma üzerindeki olumsuz etkisi (Demirer 1991)



Şekil 2.4 Mc Carty (1964)'e göre ağır metallerin biyolojik reaksiyon üzerindeki etkisi (Demirer 1991)

Karbon oksidasyonu yapan bakterilerin yanında, nitrifikasyon, denitrifikasyon ve fosfor giderimi gibi diğer reaksiyonları gerçekleştiren bakteriler de, ağır metallerin biyolojik reaksiyonlar üzerine olan etkilerinin ölçülmesinde kullanılmaktadır. Örneğin, Pettet (1958), Stones (1961), Stoveland ve ark. (1979), Nielsen ve Hruday (1981) ve King ve Painter (1985) gibi araştırmacılar, nitrifikasyon bakterilerinin düşük büyüme oranlarından dolayı, toksik maddelere, karbon oksitleyen maddelerden daha az dayanıklı olduklarını belirtmişlerdir; hatta 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). Buna bağlı olarak, Barthe ve ark.(1965), bakır, krom, nikel ve çinkodan oluşan karışımın oluşturduğu etkinin, bu metallerden birinin aynı konsantrasyondaki etkisinden yüksek olmadığını tespit etmişlerdir. Whetland (1971)'in yaptığı çalışma da, bunu destekleyecek şekildedir ki 2-10 mg/L konsantrasyondaki nikel, aynı konsantrasyondaki krom, bakır, nikel ve çinko karışımından daha etkili olup çıkış suyundaki BOİ değerini yükseltmiştir (Demirer 1991). Metallerin toksik etkileri, artan konsantrasyonla doğru orantılı değildir. Mesela, 4 mg/L konsantrasyonda, bakır, aynı konsantrasyondaki Cr (VI) ve nikelden daha toksik olmasına rağmen, Holfer (1968)'e göre, konsantrasyonunun 10 mg/L'ye doğru artması halinde, nikelin toksisitesi bakırın toksisitesinden çok daha yükseğe çıkmıştır (Demirer 1991).

2.3.2 Aktif Çamurda Ağır Metal Giderimini Etkileyen Faktörler

Aktif çamurda metal giderimini etkileyen birçok faktör vardır. Bu faktörleri üç kısma ayırabiliriz (Tchobanoglous ve Burton 1991):

1. İşletme parametreleri
2. Fiziksel veya kimyasal faktörler
3. Biyolojik faktörler

İşletme parametreleri olarak, çamur hacim indeksi, çamur yaşı, MLSS giderim verimi, çözülmüş oksijen konsantrasyonu ve çökelme zamanı gibi değişkenler gösterilebilir. Rudolfs ve Zuber (1953), aktif çamurda ÇHI değerindeki artışın metal giderim kapasitesini düşürdüğünü; Stoveland (1978), yüksek çamur yaşlarında yüksek metal gideriminin gerçekleştiğini, Brown ve ark. (1973) ve Chen ve ark. (1974), MLSS

gideriminin yüksek olduğu durumda yüksek metal gideriminin gerçekleştiğini belirtmişlerdir (Brown ve Lester 1979). Fiziksel ve kimyasal faktörler olarak sıcaklık, pH, metal iyonu konsantrasyonu, metal çözünürlüğü, metal değeri, kompleksleştirme maddesinin konsantrasyonu ve partikül büyüklüğü gibi değişkenler gösterilmektedir. Stum ve Bilinski (1973), metallerin doğal sularda serbest metal iyonu şeklinde, inorganik kompleks veya organik kompleks şeklinde, yüksek molekül ağırlıklı organik maddelere bağlı şekilde, kolloidler veya organik partiküller üzerine çökelmiş şekillerde bulunabileceklerini belirtmişlerdir (Brown ve Lester 1979). Buna bağlı olarak Cheng ve ark. (1975), yüksek pH değerlerinde metal hidroksit çökeltilerinin oluştuğunu, düşük pH değerlerinde ise organik maddelerle metaller arasında daha fazla etkileşimin meydana geldiğini belirtmişlerdir. Brown ve ark. (1973), evsel atıksu arıtma sistemlerinde kadmiyumun çok düşük oranda giderildiğini tespit etmişler ve bunu da kadmiyumun çözünürlüğünün pH= 7-9 arasında yüksek olmasına bağlamışlardır (Brown ve Lester 1979). Biyolojik faktörler olarak da hücre dışı polimerlerin konsantrasyonunu etkileyen faktörler gösterilebilir ki bu faktörler de ilk iki faktörle iç içedir.

5'den büyük pH değerlerinde Pb^{+2} , Cu^{+2} iyonları çökelek oluşturur; 2.5'dan büyük pH değerlerinde ise Fe^{+2} çökelek oluşturur (Sağ ve Kutsal 1995). pH değeri yükseldikçe çökelen metal miktarı artar. Bundan dolayı, çökelenin minimum oranda gerçekleşip çözünmenin maksimum olduğu pH değeri tespit edilmelidir. Daha sonra diğer faktörler göz önünde bulundurularak metal ve mikrobiyal etkileşimler incelenirler. Mikrobiyal flok ve metal iyonu etkileşimi ise metal toksisitesine bağlı olarak değişim gösterir. Metal toksisite derecesi ise metal konsantrasyonuna, metalin bulunma formuna, mevcut organizma türlerine, AKM konsantrasyonuna, çamur yaşına ve katyonların konsantrasyonuna bağlıdır. Cheng (1974), metallerin toksisitesinin, iyonik formda en yüksek seviyede olduğunu açıklamıştır (Brown ve Lester 1979). Metal toksisitesindeki değişimler, metalin iyonik aktivitesi, kompleks oluşumu ve çökeltme özelliklerine bağlıdır (Brown ve Lester 1979). Uloth ve Maunic (1977), 20 gün ve üzerindeki çamur yaşına sahip olan flokların daha büyük metal toksisitesi meydana getirdiğini tespit etmişlerdir (Sterritt ve Lester 1981). Bunun aksine, Poon ve Bahayani (1971) ise çamur yaşının artmasıyla metal toksisitesinin azaldığını savunmuşlardır (Demirer 1991).

2.4 Aktif Çamurda Ağır Metal Adsorpsiyonu

2.4.1 Adsorpsiyon Mekanizması

Adsorpsiyon, temel olarak iki faz arasındaki ara yüzeyde birikmeyi (akümülyasyonu) ifade eder. Bir gazın katı üzerinde, bir sıvının katı üzerinde, partikül, iyon veya kolloidlerin bir katı üzerinde tutunması buna örnek gösterilebilir. Bunların içinde çevresel bakımdan en önemlisi sıvı faz içinden katı yüzeye tutunmadır (Tchobanoglous ve Schroeder 1987).

Adsorpsiyon mekanizması 3 basamakta gerçekleşir: Makrotaşımaya, mikrotaşımaya ve sorpsiyon. Makrotaşımaya, organik materyalin suyun içerisinden sıvı-katı ara yüzeyine adveksiyon (hava kütlelerinin taşınması) 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 organik materyalin adsorbant üzerine bağlanmasını ifade eder. Sorpsiyon teriminin kullanılma sebebi ise kimyasal ve fiziksel adsorpsiyondan ayrı olarak tanımlanmasının zor olmasıdır. Sorpsiyon ve desorpsiyon oranlarının birbirine eşit olduğu durumda dengeye ulaşılmış olur. Adsorbant maddenin adsorpsiyon kapasitesindeki küçük bir değişiklik, teorik olarak adsorpsiyon izotermi ile hesaplanır (Tchobanoglous ve Burton 1991). 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. Deneysel izotermilerin açıklanmasında kullanılan denklemler, Freundlich, Langmuir ve Burunaver, Emmet ve Teller (BET) tarafından geliştirilmiştir. Üç izoterm içinden en yaygın olanı Freundlich izotermidir (Tchobanoglous ve Burton 1991).

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

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

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

k = Adsorpsiyon kapasite katsayısı

1/n = Adsorpsiyon afinite katsayısı (adsorpsiyon şiddeti)

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

$$\log(x/m) = \log k + (1/n) \log(C) \quad (2)$$

Rasyonel faktörlerden elde edilen Langmuir adsorpsiyon izotermi aşağıdaki şekildedir:

$$\frac{X}{m} = \frac{a \cdot b \cdot C_e}{a + b \cdot C_e} \quad (3)$$

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

b = Adsorpsiyon enerjisi ile ilişkili katsayı

C_e = Çözeltide adsorpsiyondan sonra kalan madde miktarı

Langmuir izotermi, iki şartın gerçekleştiği varsayılarak oluşturulur:

i. Adsorbant madde üzerinde sabit sayıda ve aynı enerjiye sahip bağlanma bölgeleri mevcuttur

ii. Adsorpsiyon tersinirdir

Langmuir izotermi, adsorpsiyon miktarı ile kalıntı çözünmüş madde konsantrasyonu arasındaki oranı esas alır. Langmuir denklemine göre deneysel verilerin karşılaştırılması yapılırken, bu denklemin özel sistemler için de geçerli olacağı düşünülmemelidir; çünkü sistemdeki bazı değişiklikler bu denklemin kullanımına engel olabilir. Langmuir izotermindeki a ve b katsayıları, aşağıdaki denklemden elde edilen grafikte hesaplanabilir (Tchobanoglous ve Burton 1992).

$$\frac{C_e}{x/m} = \frac{1}{a \cdot b} + \frac{1}{a} \cdot C_e \quad (4)$$

Adsorpsiyon izotermi oluşturabilmek için gereken verilerin toplanması için kullanılan en yaygın yöntem “şişe nokta tekniği”dir (bottle point technique). Bu yöntemde konsantrasyonları kesin olarak belirlenmiş adsorbe edilecek madde, on veya daha fazla şişeye yerleştirilir. Bu on şişe de değişik miktarlarda adsorbant içerir. Şişeler iyi bir karışım ve adsorbant ile temas zamanı sağlanana ve çözeltide sabit konsantrasyonda madde kalana kadar karıştırılır. Daha sonra şişelerden elde edilen veriler aşağıdaki denkleme göre düzenlenir (Droste 1997):

$$V(C_0 - C) = M(q_e - q_i) \quad (5)$$

- V = Örnek hacmi
 C₀ = İlk andaki çözünmüş madde konsantrasyonu (adsorbe edilecek madde)
 C = Çözeltideki denge konsantrasyonu (kalıntı)
 M = Şişedeki adsorbant maddenin kütlesi
 q_e = Denge halinde birim adsorbant üzerinde adsorbe edilen kütle veya mol olarak katı faz madde konsantrasyonu
 q_i = İlk andaki adsorbe edilecek maddenin katı faz konsantrasyonu

Bu denge verileri, daha sonra bir adsorpsiyon izoterm modeline dönüştürülür. Langmuir'in teorisine göre sadece tek bir adsorpsiyon tabakası mevcuttur. Bu teori, gazlar için geçerli olabilir; çünkü gazların adsorbanta kimyasal bağlanma gücü bir tabakanın ötesine geçemez. Denge durumunda, adsorbantın yüzeyi adsorbe edilen madde ile kaplanır ve adsorpsiyon ve desorpsiyon oranı birbirine eşit olur. Adsorbantın çekim kuvveti birkaç tabakadan etkili olmadığı için sadece yüzeye çarpan moleküller

burada tutunabilirler. Aynı şekilde adsorbe olmuş moleküllerin yüzeyden giderim oranı, onların sardığı yüzey oranı ile orantılıdır.

λ , denge durumunda adsorbe edilen madde tarafından çevrilen yüzey alanını ifade etmekle beraber $(1 - \lambda)$ ise kalan yüzey alanını belirtir. Bu durumda,

$$k.C(1-\lambda) = k^1. \lambda \quad (6)$$

C = Adsorplanan madde konsantrasyonu (eğer bu madde bir gaz ise C yerine gazın kısmi basıncı kullanılır)

k, k^1 = Sırasıyla, adsorpsiyon ve desorpsiyon oranını belirten katsayılar

Tüm izoterm, 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.

2.4.2 Biyosorpsiyon

Metallerin, kolloidlerin ve diğer bileşiklerin biyolojik adsorpsiyon yolu ile sıvı fazdan ayrılmasına biyosorpsiyon denir. Canlı ve ölü tüm hücreler, onların ekstrakte ürünleri, hücre duvarı, pigmentler ve polisakkaritler, metal iyonlarını sıvıdan giderme yeteneğine sahiptirler (Gadd, 1990).

Aktif çamur prosesi, sudaki organik bileşikleri kullanan bakterilerin biyoflokülasyonuna dayanır. Bakteriler, biyolojik prosesleri sırasında, hem biyoflokülasyonu sağlayan hem de ağır metallerin atıksulardan gideriminde önemli rolü bulunan hücre dışı polimerleri üretirler (Sterrit ve Lester 1981, Brown ve Lester 1982, Rudd ve ark. 1983, Norberg ve Persson 1984, Su ve ark. 1995, Sağ ve Kutsal 1995). Aktif çamur tesislerinde yaygın olarak bulunan *Zooglea ramigera*, metal iyonlarının bağlanmasında önemli rolü bulunan hücre dışı polimerleri (zoogloal matris) büyük miktarda üretme yeteneğine sahiptirler (Norberg ve Persson 1984, Loaec ve ark. 1997).

Mikroorganizmaların biyosorpsiyon özelliklerinden dolayı ağır metal gideriminde kullanılmaları, detoksifikasyon ve değerli ağır metallerin geri kazanımı bakımından diğer metotlara potansiyel bir alternatif teşkil eder (Shumate ve ark. 1978, Norberg ve Persson 1984, Gadd 1990, Chang ve ark. 1996).

Proteinler ve polisakkaritler, iyonik ve kovalent bağlanma ile biyosorpsiyona katılırlar. Hücre içi metal giderimi genellikle toksisite sonucu ölüme yol açar. Bazı toksik etkiler, örneğin membranın parçalanması, hücre içi bağlanma bölgelerini açığa çıkararak biyosorpsiyonun artmasına sebep olur (Gadd 1990).

Mikroorganizmaların ağır metallerle olan sorpsiyon mekanizmaları kompleks olmakla beraber metal iyonu ve biyolojik sisteme bağlıdır. Ayrıca hücre dışı ve hücre içi metal bağlanmasını içerirler (Macaski ve ark. 1989). Mikroorganizmalar çözülmüş metalleri iki temel mekanizmayla giderirler (Sağ ve Kutsal 1995):

1. Hücre duvarında yüzeysel bağlanmadan oluşan hızlı metal iyonu giderimi
2. Bunu takip eden ve metal iyonunun hücre içine membrandan taşınmasını ifade eden yavaş ve aktif giderim

Çözülmüş metallerin, hücre dışı polimerlere bağlanması basit adsorpsiyon, iyon değişimi ve ligantlarla kompleks oluşumu şekillerinde gerçekleşir. Örneğin, *Z. ramigera* 115, potasyum iyonlarını, flok tarafından tutulan diğer metal iyonları ile değiştirir

(Dugan ve Pickrum 1972). Bu prosesler çok çabuk gerçekleşir ve sabit bir dengeye ulaşana kadar devam eder.

Biyolojik arıtma sırasında, çözünemeyen metal türleri çökerek ve aktif çamur biyokütlesi ile birlikte çökerek giderilir; fakat çözünebilir metal türlerinin giderimi, metal iyonlarının sistem içerisindeki çökelebilen veya çökelemeyen partiküllere karşı gösterdikleri bağıl afinitelerine (ilgilerine) bağlıdır (Rudd ve ark. 1983). Brown ve Lester (1979) ve Eckenfelder ve Mustermann (1992), aktif çamur prosesinde 4 temel giderim mekanizması olduğunu belirtmişlerdir. Bu mekanizmalar,

- i. Çökelek oluşturmuş metallerin çamur flok matrisinde fiziksel olarak tutunması,
- ii. Hücre dışı polimerlere çözünmüş metallerin bağlanması
- iii. Çözünmüş metallerin hücre tarafından biriktirilmesi
- iv. Metallerin atmosfere karışması şeklindedir.

2.4.2.1 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 ya da 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).

2.4.2.2 Çözünmüş Metallerin Bakteriye 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 türü 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 (çıkardıkları, ayırdıkları) 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.

2.4.2.2.1 Hücre Dışı Polimer (HDP)

Aktif çamurdan izole edilen bir çok bakteri türünün HDP ürettiği görülmüştür. Bakteriyel hücre dışı polimerler, aktif çamur kültürlerinin flokülasyonunda önemli rol oynamaktadırlar. Bu polimerler, polisakkaritleri, proteinleri ve nükleik asitleri ihtiva etmektedirler. Saf bakteri kültürlerinin hücre dışı polimerleri ise heksoz şekerleri, pentoz şekerleri, heksuronik asitleri, ve heksozaminleri içerirler. Bunların içinde de heksoz D-glükoz, D-galaktoz ve D-mannoz en yaygın monosakkariti teşkil ederler. Bu polimerler, hücre duvarına yapışık halde bulunan ortamın, kapsülün veya mikrokapsülün viskozitesini artırır. 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 sümüksü yapıdaki hücre dışı polimerleri üretirler (Brown ve Lester 1979).

Dugan (1975), çabuk çözünebilen HDP'nin hücrelerden ayrılıp çözeltide kolloidal halde kaldıklarını belirtmiştir. Aktif çamurda, sümüksü polimerler, çıkış suyunda çözülmüş veya kolloidal halde bulunurken kapsüler polimerler ise floklara bağlı halde bulunurlar ve çamurla birlikte çökerler (Brown ve Lester 1979). Saunders (1975), aktif çamurda çamur bekletme zamanı arttıkça, sümüksü polimer konsantrasyonunun azaldığını belirtmiştir (Brown ve Lester 1979). Hücre dışı polimerlerin bir çeşidi de Zoogloea türleri tarafından üretilenleridir. Zoogloea olarak üretilen HDP, yüksek derecede polimerize olup kapsüle benzerlik gösterirler. Bazı kesin şartlar altında, mesela oksijen konsantrasyonunun sınırlı olduğu durumlarda, Zoogloea türlerinden parmaklı görünümde çöküntüler meydana gelir. Bunların hücre kümelerinin

bireysel ve kolon yapısında olmaları sonucuna bağlanmıştır (Firedman ve Dugan,1968). Unz ve Farrah (1976) ise, bu oluşumun, hücre dışı polimer üreten bakterilerin çoğalmasından ve doğrusal olmayan hareketlerinden kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir (Brown ve Lester 1979). Tenney ve Verhoff (1973) ise hücre dışı polimerlerin konsantrasyonlarında meydana gelen artışın, aktif çamur bakterilerinin yüzeyssel negatif yüklerinde de artış sağladığını belirtmişlerdir (Brown ve Lester 1979).

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 arttırılabilir (Chudoba 1985, van Niekerk 1987, Jenkins ve ark. 1993). Yüksek konsantrasyonda karbon ve çözünmüş oksijen içeren aerobik seçicilerde şekilsiz zoogloea koloniler meydana gelir. Bu koloniler özellikle, *Zoogloea ramigera* tarafından üretilir. Şekil 2.5'de de görüldüğü gibi yüksek substrat konsantrasyonlarında, yüksek yarı-doygunluk sabiti (K_s) ve yüksek spesifik büyüme oranına (μ) sahip olan *Z.ramigera*, düşük yarı-doygunluk sabitine (K_s) ve düşük spesifik büyüme oranına (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 karışımli klasik aktif çamur sistemlerinde, büyüme şartlarından yoksun olan *Z.ramigera* baskın hale geçemez ve diğer bakteri türlerinin çoğalmasına fırsat verir.

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 (Geeseey ve Jang 1989).

2.4.2.2.2 HDP Konsantrasyonunu Etkileyen Faktörler

a) Büyüme Şartlarının Etkisi

Birçok araştırmacı, bazı bakteri türlerinin aşırı karbonhidrat varlığında, polisakkaritleri biriktirdiğini belirtmişlerdir (Brown ve Lester 1979). Büyüme ortamında, C/N, C/P ve C/S oranları değiştirilerek hücre dışı polimer sentezi arttırılabilir. Aktif çamur sistemlerinde, çamur yaşının 10 günün üzerinde olması da hücre dışı polimer üretimini arttırmaktadır. Bunun yanında sıcaklık ve çözünmüş oksijen konsantrasyonunun da hücre dışı polimer sentezinde etkili olduğunu belirtmek gerekir. Ayrıca Deguid ve Wilkinson (1953), hücre dışı polimer sentez oranının, logaritmik büyüme fazının sonunda yüksek miktarda gerçekleştiğini vurgulamışlardır (Brown ve Lester 1979).

b) Hücre Dışı Polimerlerin Oksidasyonu

Aktif çamurda hücre dışı polimerlerin konsantrasyonunu etkileyen bir diğer faktör de hücre dışı polimerlerin oksidasyonudur. Bakteriler genellikle kendi hücre dışı polisakkaritlerini parçalama yetenekli değildirler. Sadece bazı tür bakteriler, hücre dışı polimerleri metabolize ederler. Novak ve ark. (1977), aktif çamurdaki hücre dışı polimer konsantrasyonunu etkileyen faktörleri incelemek üzere yaptığı çalışmada, doğal polimer parçalama oranının belirlenmesinde çözünmüş oksijen konsantrasyonunun önemli bir yer teşkil ettiğini belirtmişlerdir (Demirer 1991). Anaerobik büyümeyi takip eden havalandırma ile polimerlerin 3 saat içinde parçalandığını ve bu periyottan sonra da hücre dışı polimer konsantrasyonunun tekrar artmaya başladığını gözlemlemişlerdir. Doğal polimer parçalanmaları ile polimerlerin biyolojik oksidasyonu aynı anlamı taşımaktadır. Polimer oksidasyonunun gerçekleştiği durumlarda, hücre dışı polimere adsorbe olan metal iyonu, ya hücre içinde biriktirilir ya da ortama geri döner.

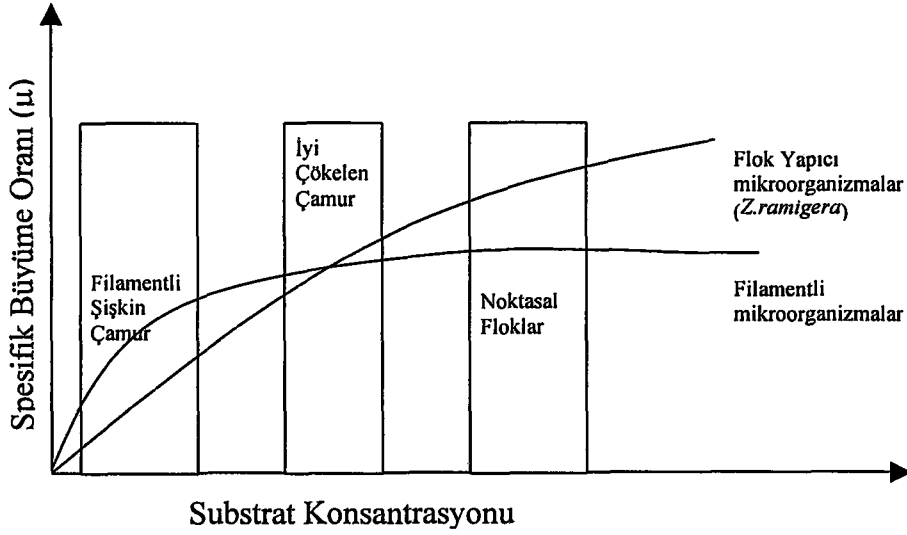
2.4.2.3 Çözünmüş Metallerin Hücre Tarafından Biriktirilmesi

Peterson (1971), Nelson ve Colwell (1975) ve Patrick ve Loutit (1976), bir organizma çeşitli derecelerde farklı elementleri biriktirebileceği ve topraktaki bakterilerin metalleri farklı miktarlarda biriktirdikleri ve bunun da besin zinciri yoluyla yüksek canlılara geçtiği tespit edilmiştir (Brown ve Lester 1979). Bazı aktif çamur bakterileri, hücre dışı polimer üretmezler. Bu bakterilerde metaller, ya sitoplazmada biriktirilirlirler ya da hücre duvarında adsorbe edilirler. Metallerin aktif çamur tarafından gideriminde yavaş gerçekleşen bir faz tanımlanır; bazı araştırmacılar bu adsorpsiyon fazının çamurun hareketliliğine bağlı olduğunu belirtmişlerdir (Lamb ve Tollefson 1973, Cheng ve ark. 1975,). 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. Organizmalarda 4 temel metal taşıma şeklini Jernelöv ve Martin (1975),

- i. Metallerin organik ligantlara bağlanarak kompleks (şelat) oluşturmaları,
- ii. Metal değerliklerinde değişme,
- iii. İyon değişimi
- iv. Biyometilasyon olarak tanımlamışlardır (Brown ve Lester 1979).

2.4.2.4 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).



Şekil 2.5 Substrat konsantrasyonunun spesifik büyüme oranı üzerindeki etkisi (Bitton 1994)

2.5 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):

2.5.1 Anoksik Seçiciler

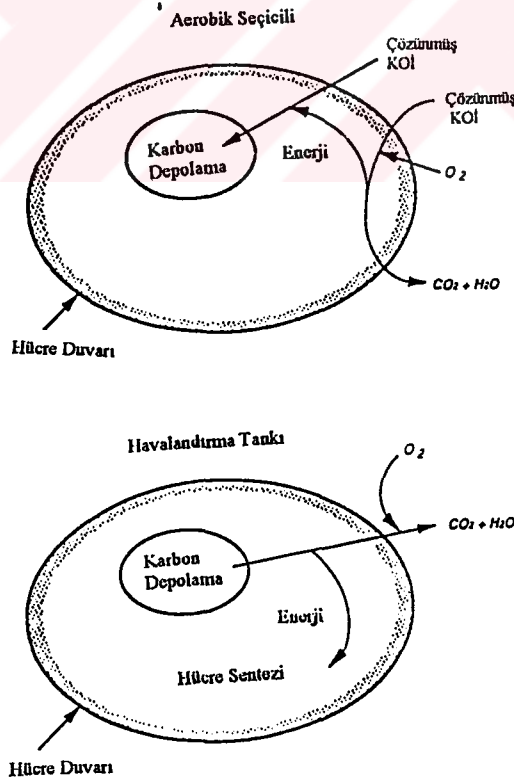
Anoksik ortam, oksijenin bulunmadığı fakat elektron alıcısı olarak NO_3^- veya NO_2^- 'nin mevcut olduğu ortamı ifade eder. Nitrat veya Nitrit'i elektron kaynağı olarak kullanma yeteneğine sahip olan flok yapıcı mikroorganizmalar, anoksik seçicilerde bu yetenekten yoksun olan filamentli mikroorganizmalara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

2.5.2 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. Bu özelliklerden yoksun olan filamentli mikroorganizmalar anaerobik seçicide etkisiz hale gelirler (Örn: *S.Natans*, *Tip 021N*).

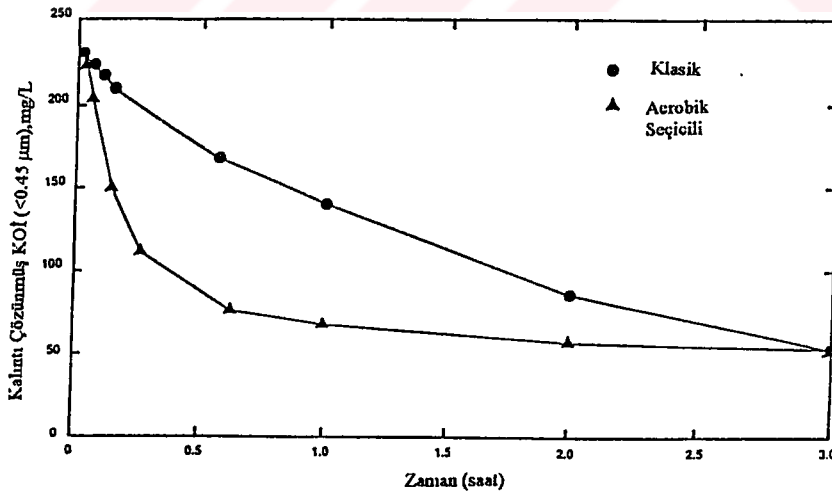
2.5.3 Aerobik Seçiciler

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 2.6'de aerobik seçicili sistemde organik maddenin nasıl kullanıldığı basit bir şekilde şematize edilmiştir. Aktif çamur kültürü bu yeteneği, doldur-boşalt sistemlerde veya seçicili sistemlerde kazanır.

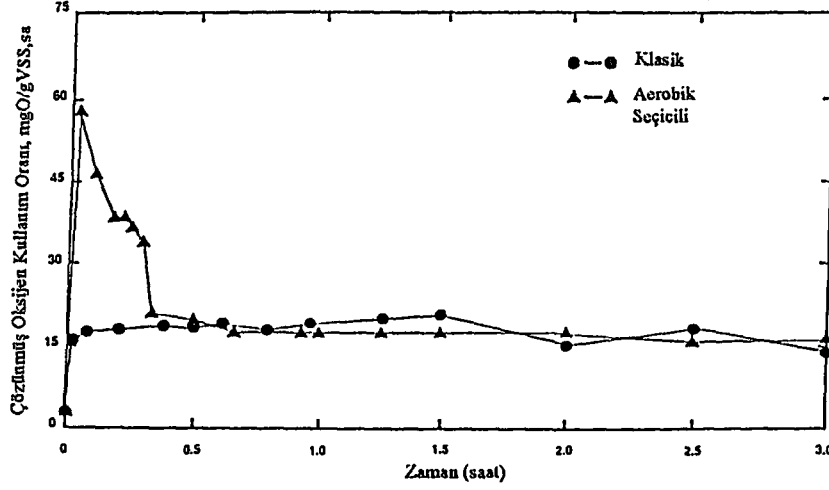


Şekil 2.6 Aerobik seçicilerde organik madde kullanımı (Jenkins ve ark. 1993)

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 arttırarak aktif çamur sistemlerinin daha verimli bir şekilde çalışmasını sağlayabilmektedir. Şekil 2.7’de ve Şekil 2.8’de aerobik seçicilerin klasik sistemler üzerindeki etkisi gösterilmiştir. Şekil 2.7’de kalıntı çözünmüş substrat konsantrasyonunun (çözünmüş KOİ’nin) aerobik seçicili ve tam karışimli klasik aktif çamur sistemlerinde zamana bağlı değişimi verilirken, van Niekerk (1987)’e göre Şekil 2.8’de çözünmüş oksijen kullanım oranının zamana bağlı değişimi verilmiştir (Jenkins ve ark. 1993).



Şekil 2.7 van Niekerk (1987)’e göre çözünmüş kalıntı substratın zamana bağlı değişimi (Jenkins ve ark. 1993)



Şekil 2.8 van Niekerk (1987)'e göre oksijen kullanım oranının zamana bağlı değişimi (Jenkins ve ark. 1993)

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

Aerobik seçicili sistemler, sadece filamentli mikroorganizmalara karşı seçicilik özelliğini ortaya çıkarmaz, aynı zamanda çözülmüş substratı hızlı bir şekilde depo edebilen mikroorganizmaları da baskın hale getirir. Dolayısıyla, aerobik seçicilerdeki organizmalar, çözülmüş 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. Şekil 2.8'de de görüldüğü gibi, aerobik seçicilerde oksijen kullanılarak çözülmüş KOİ'nin bir kısmının oksidasyonu ile elde edilen enerjiden yararlanılarak kalan çözülmüş KOİ'nin karbon kaynağı olarak depolanması sağlanır. 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 çözülmüş 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 çözülmüş oksijen konsantrasyonu tipik olarak KOİ'nin %15-25'i oranında temin edilmelidir. Mesela 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:

$$V_{sel} = \frac{Q_{inf} \times Ss_{inf}}{MLVSS_{sel} \times q_{min(Ss,OUR)}} \quad (7)$$

- V_{sel} = gerekli seçici hacmi (m³)
 Q_{inf} = giriş atıksu debisi (m³/sa)
 Ss_{inf} = çözülmüş ve parçalanabilir giriş substrat miktarı (gKOİ/m³)
 $MLVSS_{sel}$ = Seçicideki uçucu askıda katı madde konsantrasyonu (kg/m³)
 $q_{min(Ss,OUR)}$ = Seçicilerdeki oksijen kapasitesi ve parçalanabilir substrat

konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak belirlenen minimum spesifik substrat giderim oranı (kg KOİ/ 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 (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.

3. MATERYAL VE METOT

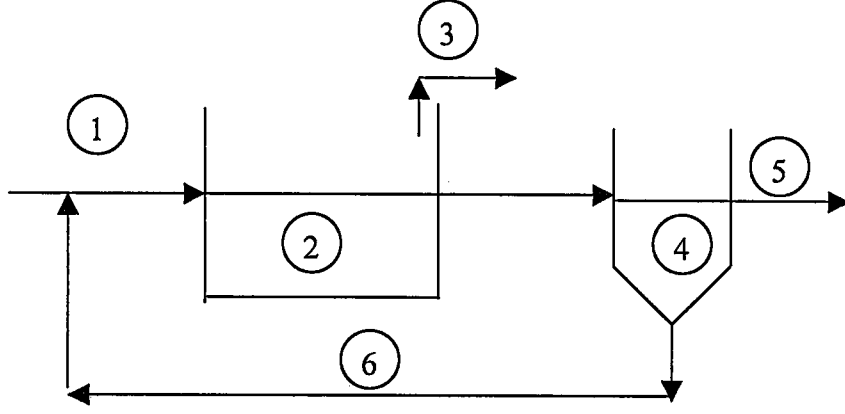
3.1 Deney Düzenegi

Laboratuvar ölçekli iki aktif çamur ünitesi imal edilmiş ve sürekli olarak çalıştırılmıştır. Aerobik seçicili ve klasik aktif çamur sistemi, havalandırma ve çökeltim tanklarından oluşturulmuş, aerobik seçicili sisteme ise havalandırma tankından önce seçiciler ilave edilmiştir. Şekil 3.1’de her iki sistemin şematik diyagramı, Şekil 3.2’de ise laboratuvar ölçekli fotoğrafı görülmektedir. Aerobik seçici ünitesi PVC malzemedен imal edilmiş ve 2x190 mL ve 2x160 mL’lik toplam dört bölmeden oluşturulmuştur. Havalandırma tankları 5 L’lik plastik silindirden meydana getirilmiş ve tam karışımı sağlamak için mekanik karıştırıcılar kullanılmıştır. Seçiciler ve havalandırma tankları hava taşları ile havalandırılmıştır. Çökeltim tankları ise 1.8 L’lik hacme sahip olup paslanmaz çelikten konik şekilde imal edilmiştir. Şekil 3.3’de havalandırma tankı, Şekil 3.4’de çökeltim tankı, Şekil 3.5’de ise aerobik seçiciler görülmektedir. 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 havalandırma tankına ve seçicilere çamur geri devrini de sağlamada kullanılmıştır. Çökeltim tanklarında cidarda biriken mikroorganizmaları sıyırmak amacıyla mekanik sıyırıcılar kullanılmıştır. Çamur geri devir oranı ise %100 olarak gerçekleştirilmiştir. Aerobik seçicilerden havalandırma tankına ve havalandırma tankından çökeltim tankına akım yer çekimi ile sağlanmıştır.

3.2 Deneysel Prosedür

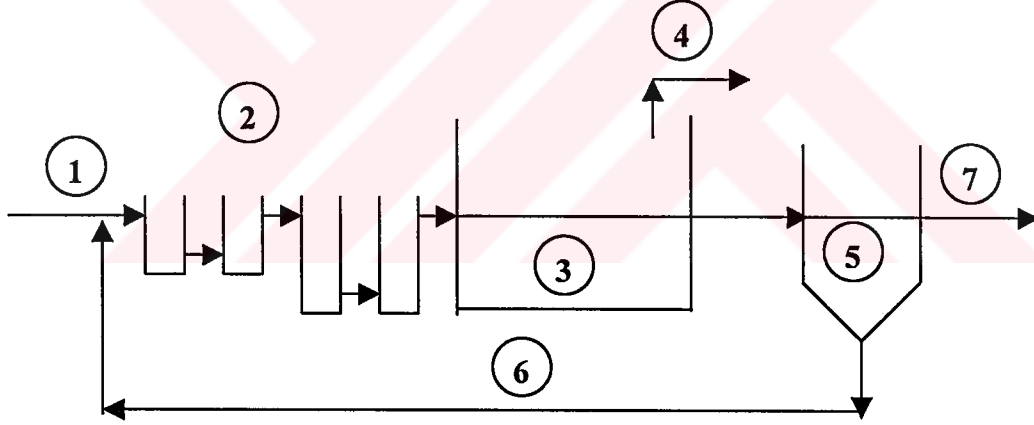
Sistemlerin işletimi

Reaktörler, Bursa Coca Cola Fabrikası’nın evsel atıksu arıtma tesisinin havalandırma tankından alınan çamurla işletmeye alınmış ve adsorpsiyon deneylerine başlamadan önce yaklaşık 8 hafta çalıştırılmıştır. İçeriği Çizelge 3.1’de verilen sentetik atıksuyla beslenen her iki sistem 15 L /gün’lük debi ile işletilmiş ve havalandırma tankındaki hidrolik bekletme süresi 8 saat olarak belirlenmiştir. Ayrıca diğer işletme parametreleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.



(A)

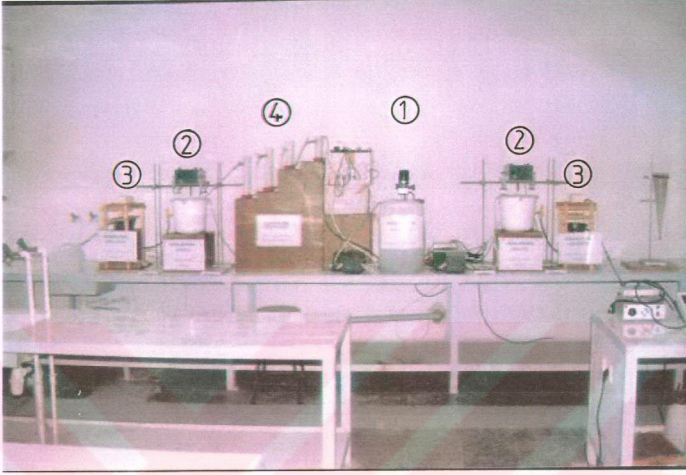
- | | |
|----------------------|--------------------------|
| 1.Giriş suyu | 4.Çökeltim tankı |
| 2.Havalandırma tankı | 5.Çıkış suyu |
| 3.Atık çamur | 6.Aktif çamur geri devri |



(B)

- | | | |
|----------------------|--------------------------|--------------|
| 1.Giriş suyu | 4. Atık çamur | 7.Çıkış suyu |
| 2.Aerobik seçici | 5. Çökeltim tankı | |
| 3.Havalandırma tankı | 6.Aktif çamur geri devri | |

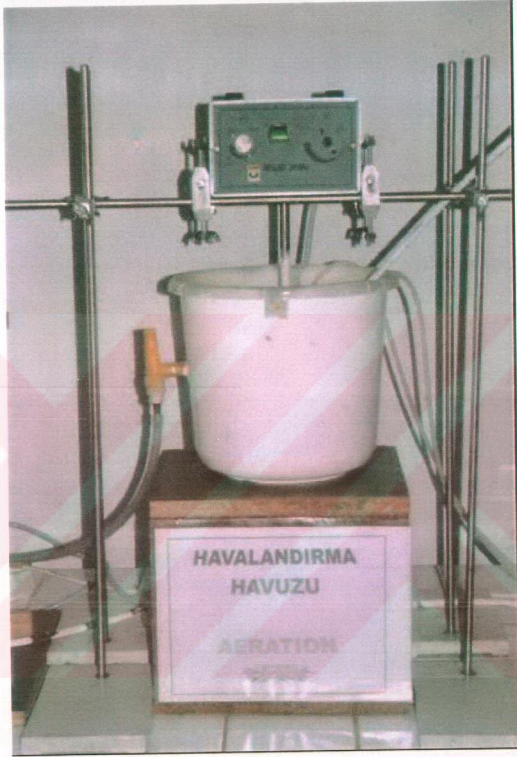
Şekil 3.1 Laboratuvar ölçekli aktif çamur sistemlerinin şematik diyagramları. A) Klasik Sistem B) Aerobik Seçicili Sistem



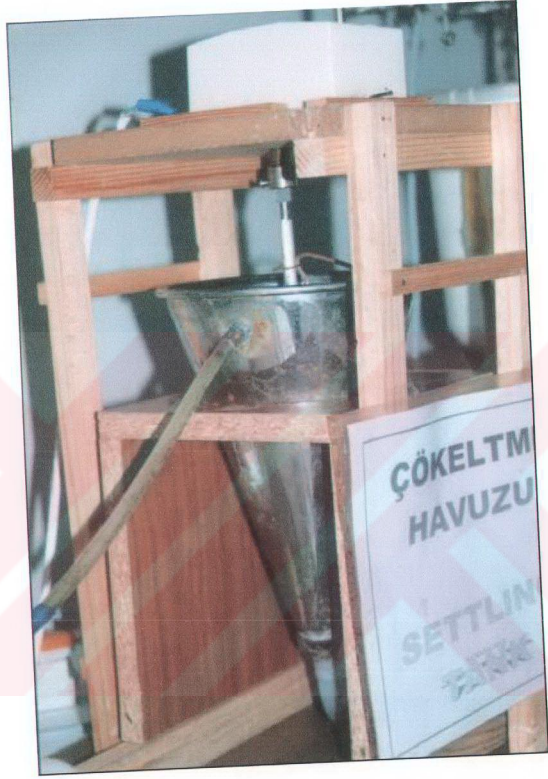
Şekil 3.2 Laboratuvar ölçekli klasik ve aerobik seçicili sistemler

- | | |
|---------------------------|-----------------------|
| (1) Sentetik atıksu tankı | (3) Çökeltim tankı |
| (2) Havalandırma tankı | (4) Aerobik seçiciler |

Çamur yaşı ile ifade edilen aktif çamur bekleme süresi 7 gün olarak esas alınmış ve bunu temin etmek üzere havalandırma tanklarından günlük hesaplanan miktarlarda çamur atılmıştır. Çözülmüş oksijen konsantrasyonu aerobik seçiciler ve havalandırma tanklarında 6.0 ± 0.5 mg/L düzeyinde tutulurken pH, 7.0 ± 0.3 değerinde NaOH ve HCl kullanılarak sabit tutulmuştur. Ayrıca seçici teknolojisinin filamentli şişkin çamur üzerindeki etkisini görmek üzere günlük çamur hacim indeksi (ÇHİ) ölçümleri yapılmıştır.



Şekil 3.3 Sistemde kullanılan havalandırma tankı



Şekil 3.4 Sistemde kullanılan çökeltim tankı



Şekil 3.5 Sistemde kullanılan Aerobik Seçiciler

Çizelge 3.1 Sentetik atıksu içeriği

Bileşenler	(mg/L)
Glükoz ($C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$).....	100
Pepton.....	100
$(NH_4)_2NO_3$	30
KH_2PO_4	16×10^{-3}
$MgSO_4$	10×10^{-3}
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	3.75
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	12.5
$ZnSO_4$	8.5×10^{-5}
$MnSO_4$	8.7×10^{-5}

Çizelge 3.2 Aktif çamur sistemlerinin işletme parametreleri

Parametre	Klasik Sistem	Aerobik Seçicili Sistem	Literatür Değeri
Çamur yaşı (gün).....	7	7	5-15
F/M (mgKÖİ/mgAKM/gün).....	0.44	0.44	0.1-1.0
Hidrolik bekletme süresi (saat)			
Havalandırma tankı.....	8	8	4-18
Aerobik seçiciler.....	-	0.256	0.06-1.4
Organik yükleme oranı(aerobik seçiciler)(mgBOİ/mg AKM/gün).....	-	13.75	-
Askıda Katı Madde (mg/L).....	1500	1500	-
pH	7.0±0.3	7.0±0.3	6.5-7.5
Çözünmüş Oksijen(mg/L).....	6.0±0.5	6.0±0.5	2-8
Sıcaklık (°C).....	Oda sıcaklığı	Oda sıcaklığı	-

3.3 Bakır ve Krom(VI) adsorpsiyon deneyleri

Aktif çamurun metal adsorpsiyon kapasitesini araştırmak üzere, her iki sistemden belirlenen miktarda çamur alınmıştır. Alınan çamur örnekleri kesikli reaktörlere aktarılmış ve her iki sistem arasındaki giderim verimlerini karşılaştırmak amacıyla metal giderimleri belirlenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında Cu^{+2} ve Cr (VI) metalleri kullanılmıştır. Kesikli reaktör olarak da manyetik karıştırıcılarla karışımı sağlanan 250 mL'lik erlenler kullanılmıştır.

Alınan aktif çamur 1500 mg/L'lik AKM değerine ayarlanmış ve reaktörlere aktarılmıştır. Her bir metal için toplam 4 reaktör gerekmiş, bunlardan ikisi adsorpsiyonu, diğer ikisi de oluşabilecek metal çökeltme miktarını belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Bu deneme pH 7.0 değerinde gerçekleştirilmiş ve GFA filtre kağıdından süzülükten sonra metal ölçümleri yapılmıştır.

İkinci bir kesikli reaktör seti de, her iki metalin her iki sistemdeki adsorpsiyon izotermelerini belirlemek üzere kurulmuş ve 0.5, 1.0, 3.0 ve 10 mg/L'lik giriş metal konsantrasyonlarının giderim verimleri belirlenmiştir. pH ve AKM değerleri bir önceki çalışma ile aynı tutulmuştur. Bu denemede ise her metal için 10 reaktör kullanılmış;

bunlardan 5'i aerobik seçicili aktif çamur sistemi için, diğer 5'i de klasik aktif çamur sistemi için kullanılmıştır.

Üçüncü ve dördüncü denemeler ise AKM ve pH'nın metal adsorpsiyonuna olan etkilerini incelemek üzere yapılmıştır. 750, 1500 ve 2500 mg/L'lik AKM değerlerinde ve 5.0, 6.0 ve 7.0 pH değerlerinde gerçekleşen metal giderim verimleri tespit edilmiştir. Metal dozları ayrı ayrı ve 10 mg/L'lik konsantrasyonu sağlayacak şekilde yapılmıştır.

Cu^{+2} ve Cr (VI) çözeltileri için CuSO_4 ve $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ stok çözeltileri hazırlanmıştır. Konsantre olarak hazırlanan bu çözeltilerden hesaplanan miktarlarda alınıp kesikli reaktörlere ilave edilmiştir. Reaktörlere metaller eklendikten sonra 24 saat karıştırılmış ve 24 saat sonunda karışımdan 20 mL örnek alınmış ve $0.45\mu\text{m}$ 'lik membran filtreden geçirilmiştir. Süzüntü suyunda PU-9200X-PHILIPS Atomik Absorpsiyon Spektrofometresiyle çözülmüş metal konsantrasyonları belirlenmiştir. Proses kontrolü için pH, Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), Askıda Katı Madde (AKM), Çamur Hacim İndeksi (ÇHİ) ve çözülmüş oksijen gibi günlük rutin ölçümler yapılmış ve bu ölçümler standart metotlara uygun olarak gerçekleştirilmiştir (APHA, 1992).

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Elde Edilen Bulgular ve Tartışma

4.1.1 Aerobik Seçicili ve Klasik Aktif Çamur Sistemlerinin Performansları

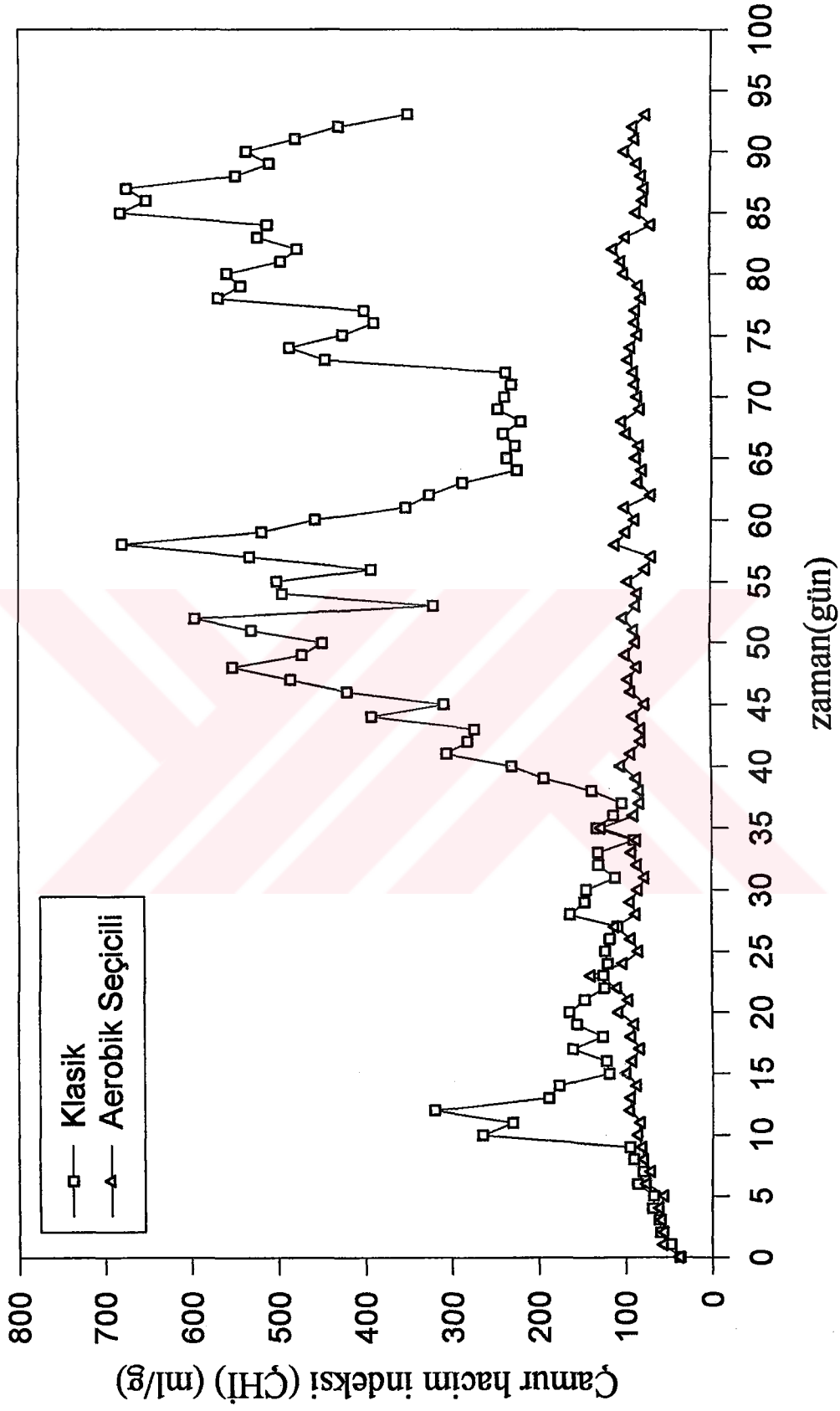
Sistemlerin performansları günlük CHİ ve çıkış suyu KOİ değerleri belirlenerek karşılaştırılmıştır. Çıkış suyu KOİ değerleri aerobik seçicili sistem ve klasik sistemde sırasıyla ortalama 20-25 mg/L ve 50-55 mg/L olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre KOİ giderim verimleri aerobik seçicili sistemde yaklaşık %90, klasik sistemde ise yaklaşık %75'dir. Her iki sistemdeki çamurun çökelme özellikleri işletme süresince gözlenmiş ve her iki sistemi karşılaştırmak için önemli bir parametre olduğu belirlenmiştir. Elde edilen CHİ değerleri Şekil 4.1'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Her iki sistemde de 38 mL/g'lık bir CHİ değeriyle başlanmasına rağmen, Şekil 4.1'de de görüldüğü gibi, çalışmanın ilk 10 gününden sonra klasik aktif çamur sisteminde önemli bir artış meydana gelmiştir. Buna bağlı olarak klasik sistemde CHİ 150 mL/g değerinin üzerine çıkmış ve belirgin bir şişkin çamur oluşmuştur. Bunun aksine, aerobik seçicili sistemde işletme süresince, kolayca çökelebilen bir çamur oluşumu mevcuttur. Aerobik seçicili sistemin CHİ değeri ortalama 100 mL/g'ın altında bulunması, aerobik seçicilerin şişkin çamur üzerine olan etkisini açıkça ortaya koymaktadır. Klasik sistemin CHİ değeri ise çalışmanın 10. gününde 265 mL/g'a sıçramış ve hiçbir müdahale yapılmadan çalışmanın 15. gününde 120 mL/g'a kadar düşmüştür. Bu salınım, belirlenen çamur yaşının sağlanabilmesi için atılan çamur miktarlarına bağlanmıştır. Çalışmanın 38. gününe kadar klasik sistemin CHİ değeri 100-150 mL/g değerleri arasında değişim göstermiş, bu günden itibaren yükselmeye başlamış ve yüksek değerlerde salınım göstermiştir. Klasik sistemin CHİ değeri, 56. ve 85. günde pik nokta olan 700 mL/g değerine kadar yükselmiş ve bu yüksek değerlerin olduğu günlerde havalandırma tankına şişkin çamuru kontrol etmek amacıyla 3 mg/L'lik Cl_2 ilave edilmiştir. Tüm çalışma boyunca, ortalama CHİ değerleri, aerobik seçicili sistemde 87.4 ± 4.5 mL/g olarak belirlenirken, klasik sistemde 311.6 ± 1.9 mL/g olarak belirlenmiştir. Yapılan istatistiksel "Z" testi ile aerobik seçicili sistemin CHİ değerlerini düşürmede klasik sistemden daha etkili olduğu kanıtlanmıştır.

Mikrobiyoloji laboratuvarında ayrıca her iki sistemden alınan çamur örnekleri kalitatif olarak incelenmiştir. Mikrobiyolojik incelemede klasik sistemden alınan

çamurda büyük oranda filamentli bakteri tespit edilmiştir. Bununla birlikte, aerobik seçicili sistemden alınan çamur örneğinde, klasik sistemdekinden farklı olarak boyutları yaklaşık 50-150 µm olan şekilsiz zoogloea kolonilerden yüksek miktarda tespit edilmiş ve filamentli bakterilerin miktarının azlığı dikkat çekmiştir. Bazı zoogloea türler tarafından oluşturulan hücre dışı polimerler, hücrelerin etrafında zoogloea deneni jelimsi bir matris oluştururlar ki bu da flok oluşumuna katkıda bulunur (Friedman ve Dugan 1968). Bu şekilsiz koloniler, flok yapıcı bakterilerden olan *Zoogloea ramigera*'nın varlığıyla ilişkilendirilmiştir (Chudoba 1985, Jenkins ve ark. 1993). Friedman ve Dugan (1968) zoogloeanın kapsüle benzeyen yüksek derecede polimerize olmuş HDP içerdiğini belirtmişlerdir.

Filamentli şişkin çamurun kontrolünde aerobik seçicilerdeki hidrolik bekletme süresi önemli bir işletme parametresidir. Çalıştırılan sistemde, aerobik seçicilerdeki bekletme zamanı 15 dakika olarak ayarlanmış ve bu süre ÇHI'nin 100 mL/g dolaylarında olmasını sağlamıştır. Bu da iyi çökelp sıkışabilen ve yüksek miktarda zoogloea koloni içeren çamur oluşumunun varlığını ifade etmektedir. van Niekerk (1987), aerobik seçicilerdeki bekletme zamanının 16 dakika olduğu durumda şişkin çamur probleminin kontrol altına alındığını tespit etmiştir. Ayrıca, hidrolik bekletme süresinin 8 dakikanın altına düştüğü ve 30 dakikanın üzerine çıktığı durumlarda da şişkin çamur probleminin oluşabileceğini de belirtmiştir. Wanner (1994), filamentli bakterilerin belli bir miktarda tutulduğu takdirde iyi çökeltme özelliklerine sahip büyük ve kararlı flok oluşumuna katkıda bulunduğunu belirtmiştir. Ancak, filamentli bakterilerin gerekenden fazla miktarda çoğalması ise çökeltme ve sıkışma problemleri meydana getirmektedir (Jenkins ve ark. 1993).

Bu çalışmada, klasik sistemde şişkin çamur probleminin devam ettiği süre içinde çamur çökeltme problemi ortaya çıkmıştır. Bu problem genellikle yüksek ÇHI değerlerinde ortaya çıkmış ve çıkış suyunun bozulmasına sebep olmuştur. Çökeltim tankında iyi çökeltmeyen ve sıkışmayan çamur flokları çıkış suyuna karışarak çıkış suyu AKM ve KOİ değerlerini yükseltmiş, böylece klasik sistemin arıtma verimi olumsuz yönde etkilenmiştir.



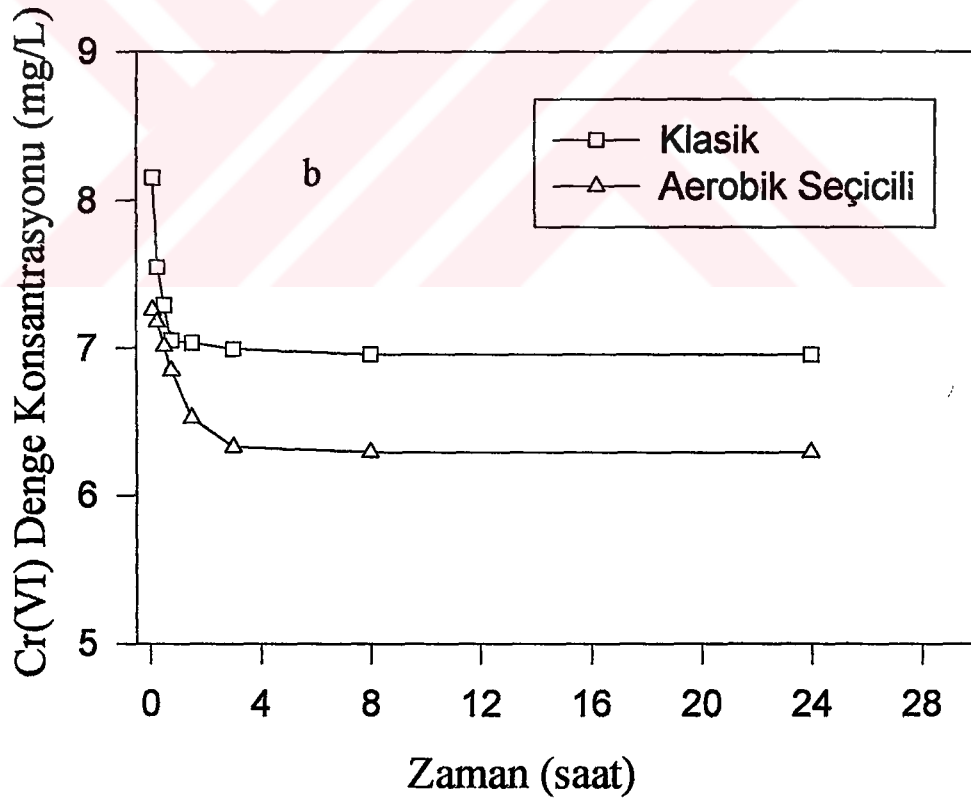
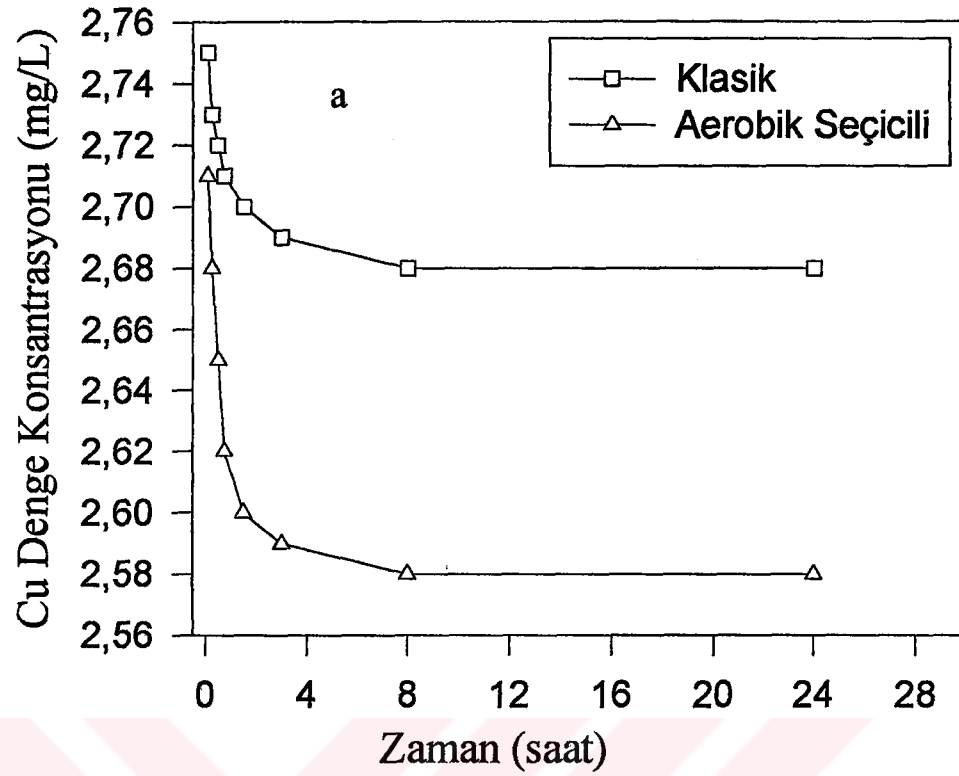
Şekil 4.1 Klasik ve Aerobik seçicili sistemlerin ÇHI değerlerinin karşılaştırılması

4.1.2 Aktif Çamurda Cu^{+2} ve Cr (VI) Giderimi

250 mL'lik kesikli reaktörler kullanılarak, aerobik seçicili ve klasik aktif çamur sistemlerinin ağır metal giderim verimleri tespit edilmiş ve karşılaştırılmıştır. Sürekli olarak çalıştırılan laboratuvar ölçekli sistemler yaklaşık 2 ay işletildikten sonra, bu sistemlerin havalandırma tanklarından 250 mL aktif çamur örnekleri alınıp 250 mL'lik reaktörlere konulmuştur. Adsorpsiyon deneylerine başlamadan önceki ÇHI değerleri aerobik seçicili ve klasik sistemde sırasıyla 90 mL/g ile 250 mL/g olarak ölçülmüştür. Diğer işletme parametreleri ise daha önce belirtilen değerlere ayarlanmış ve deneysel prosedür takip edilmiştir.

Reaktörlerden 5., 15., 30., 45., 90., 180., 480. ve 1440. dakikalarda alınan çamur örneklerindeki çözülmüş metal konsantrasyonu sonuçlarına göre, Cu^{+2} ve Cr (VI) metallerinin ikisinde de adsorpsiyonun büyük bir bölümünün ilk bir saat içinde süratli bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 4.2). İkinci fazda ise nispeten daha yavaş ve önemsiz bir metal giderimi gerçekleşmektedir. 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). Şekil 4.2'de de görüldüğü gibi Cu^{+2} giderim oranı ilk giriş anında % 65 gibi büyük bir oranda gerçekleşmekte ve bunu daha yavaş bir giderim kinetiği izlemektedir. Her iki sistem 8 saat içinde denge durumuna ulaşmakta ve bunu takip eden 16 saat içinde Cu^{+2} giderim verimine önemli bir katkı sağlamamaktadır.

Cu^{+2} metalinin çökelek oluşturma oranı yapılan deneyler sonunda üç pH değerinde de % 25 olarak belirlenmiş (pH=5.0, 6.0 ve 7.0) ve bu değer adsorpsiyon seviyelerinin belirlenmesinde kalıntı çözülmüş metal konsantrasyonu olarak hesaba katılmıştır. Baskın olan bakır hidroksil kompleksleri, genellikle CuOH^+ veya dinükleer kompleks $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{+2}$ şeklinde oluşur (Imai ve Gloyna 1990). Norberg ve Persson (1984), bakır hidroksil kompleksinin pH=6.0'da % 15 ± 5 oranında olduğunu tespit etmişlerdir. Deneylerin tamamlanmasından sonra kalıntı çözülmüş bakır konsantrasyonları klasik sistemde 2.68 mg/L olurken aerobik seçicili sistemde 2.58 mg/L olarak ölçülmüştür. Sonuç olarak, klasik sistemdeki Cu^{+2} giderimi % 73 oranında gerçekleşirken, aerobik seçicili sistemde bu oranın % 74 olduğu tespit edilmiştir. Cu^{+2}



Şekil 4.2 Aktif çamurun metal adsorpsiyon kinetikleri

(a) Bakır (b) Krom(VI)

giderim verimlerinin her iki sistemde de yüksek olduğu belirlenirken, iki sistem arasındaki farkın da önemsenmeyecek derecede olduğu tespit edilmiştir.

Cr (VI) giderim kinetiği de ilk 3 saatte hemen hemen dengeye ulaşarak Cu^{+2} giderim kinetiğine benzerlik göstermiştir (Şekil 4.2). Aktif çamurun Cr (VI) giderim verimi, Cu^{+2} giderim veriminden daha düşük seviyededir. Aerobik seçicili sistemde yaklaşık 6.3 mg/L değerinde çözülmüş kalıntı Cr (VI) konsantrasyonu tespit edilirken klasik sistemde bu değer yaklaşık 7.0 mg/L değerinde kalmıştır. Toplam giderme verimi aerobik seçicili sistemde % 37, klasik sistemde % 30 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre, aerobik seçicili sistem, Cr (VI) gideriminde klasik sistemden daha verimlidir. Elde edilen bu sonuç, istatistiksel olarak da kanıtlanmıştır. %5'lik önem derecesi ve 9 serbestlik derecesinde yapılan "t" testi sonunda $t=3.21 > t_{0.05}=2.26$ sonucu elde edilmiştir. Buna göre, aerobik seçicili sistemin Cr (VI) giderim verimi, klasik sistemin giderim veriminden yüksektir. Cr (VI) ile yapılan çökeltme testinde, sonuçları etkileyecek bir çökeltme tespit edilmemiştir.

4.1.2.1 AKM Konsantrasyonunun Giderme Verimine Etkisi

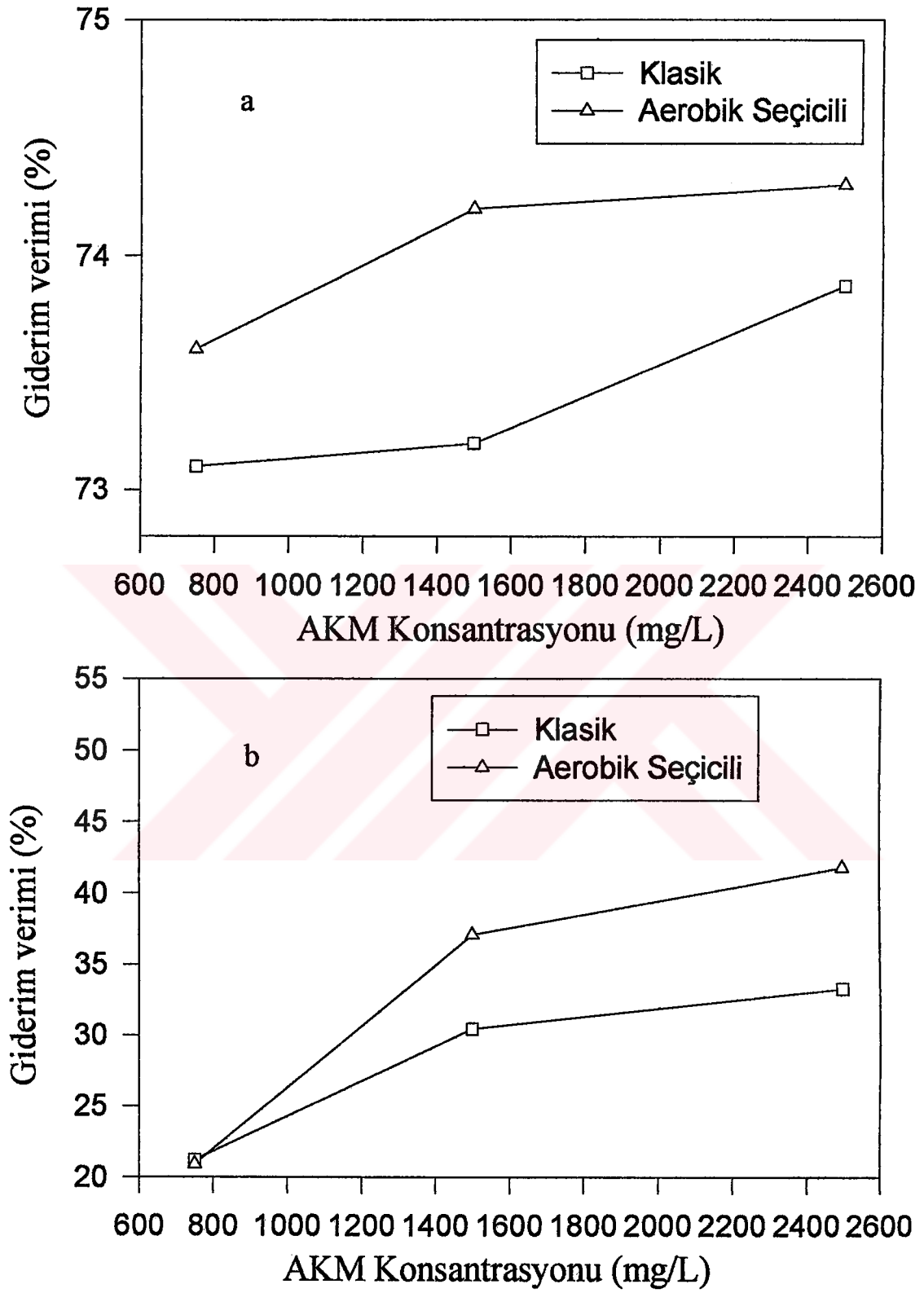
Aktif çamurdaki metal giderimini etkileyen faktörler arasında temel bir biyolojik faktör vardır ki bu da AKM konsantrasyonuna bağlı olan hücre dışı polimerlerin miktarıdır (Brown ve Lester 1982-II). Flok yapıcı bakterilerin ürettiği hücre dışı polimerler, metal iyonlarının bağlanabileceği bölgeler içerirler (Friedman ve Dugan 1968, Cheng ve ark. 1975 ve Sterritt ve Lester 1981). Bağlanma mekanizması ise farklı metallerde değişik özellik gösterir (Dugan ve Pickrum 1972). Chen ve ark. (1974), krom, bakır ve kadmiyum metallerinin 8µm'den daha büyük çaptaki aktif çamur partikülleri ile daha kolay bağlanabildiğini, nikel, kurşun ve manganez metallerinin ise bu çaptan daha küçük partiküllere kolayca bağlanabildiğini belirtmişlerdir (Sterritt ve Lester 1981).

Metal giderim verimi, biyokütlenin metabolik şartlarına da bağlıdır. Friedman ve Dugan (1968), *Zoogloea ramigera* kültüründe çinko ile yaptığı çalışmada, büyümenin 5. ve 7. gününde, metal birikiminde bir düşüş tespit etmiş ve bunu da gerçekleştirecek metabolik aktivite dönüşümüne bağlamıştır. Şekil 4.3'de de görüldüğü gibi AKM konsantrasyonunun artmasıyla Cu^{+2} ve Cr (VI) giderim verimleri de artmaktadır. Ayrıca aerobik seçicili sistem ile klasik sistem arasındaki metal giderim farkı ise Cr (VI)

metalinde daha belirgindir. 2500 mg/L'lik AKM konsantrasyonunda klasik sistemde %33, aerobik seçicili sistemde ise % 42' lik bir Cr (VI) giderme verimi olduğu görülmektedir. Şekil 4.3, aynı zamanda, aerobik seçicili sistemin 1500 mg/L'lik AKM konsantrasyonundaki adsorpsiyon veriminin 2500 mg/L'lik AKM konsantrasyonundaki verimine hemen hemen eşitlendiğini de göstermektedir. Klasik sistemde aynı durum gözlenmemiştir. Aradaki bu farkın aerobik seçicili sistemde üretilen hücre dışı polimerlere bağlanmıştır. Hücre dışı polimerlerin, Cr (VI) giderimi üzerinde meydana getirdikleri etkinin Cu^{+2} giderimi üzerindeki daha önemli olduğu görülmüştür.

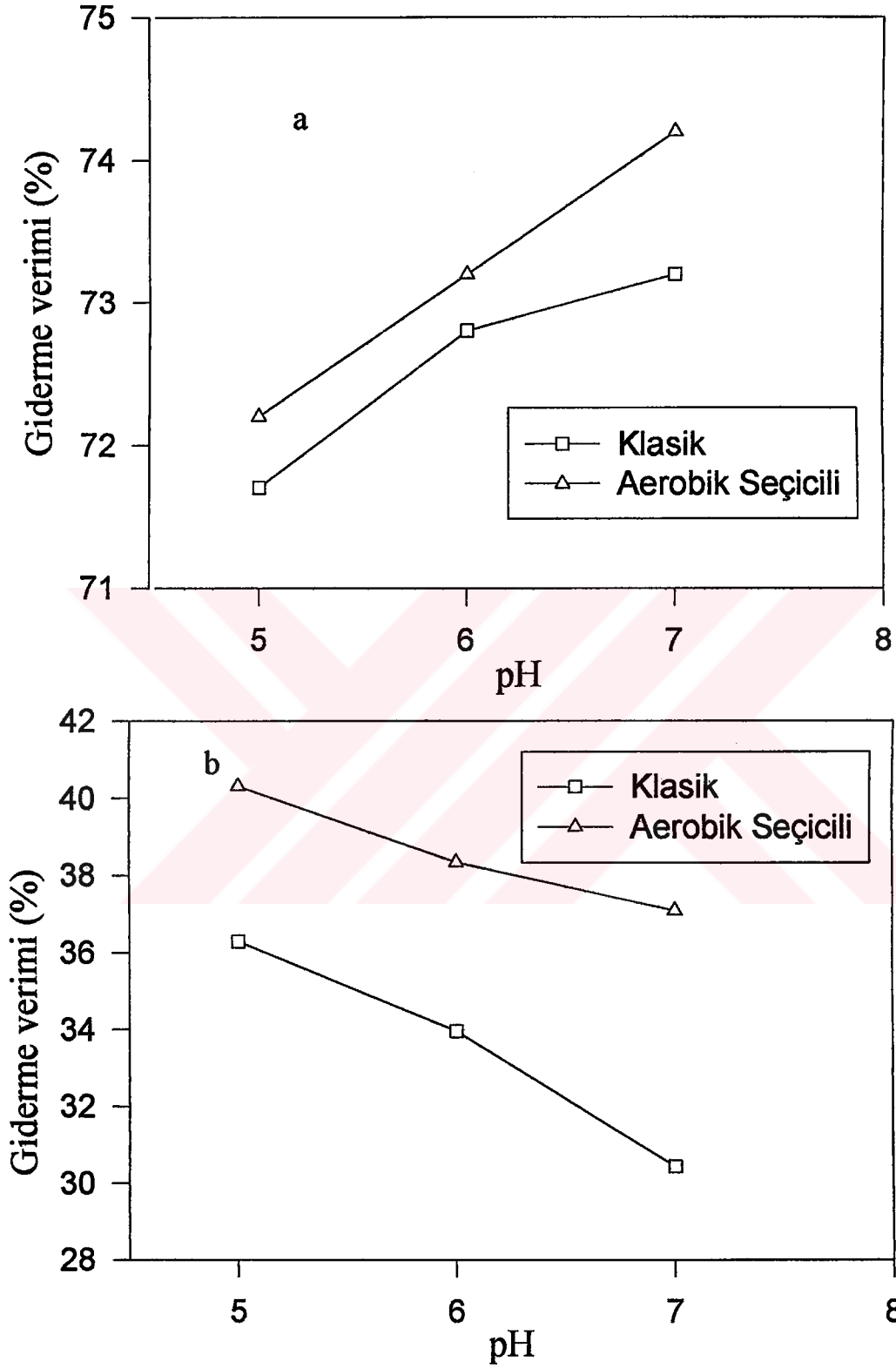
4.1.2.2 pH'nın Giderme Verimine Etkisi

pH'nın Cu^{+2} ve Cr (VI) adsorpsiyonu üzerindeki etkisini incelemek üzere pH=5.0, 6.0 ve 7.0 değerlerinde denemeler yapılmıştır. Şekil 4.4, pH'nın her iki metal adsorpsiyonu üzerindeki etkisinin birbirine ters yönde olduğunu göstermektedir. Cu^{+2} adsorpsiyonu pH'nın artmasıyla artarken Cr (VI) adsorpsiyonu pH'nın ters yönde etkisi sonucu azalmaktadır. Çökelme seviyeleri ayrıca belirlenmiş ve adsorpsiyon verimlerinin hesaplanmasında göz önünde tutulmuştur. Aerobik seçicili sistemdeki Cu^{+2} adsorpsiyon verimi, pH'nın 5.0'ten 7.0'ye yükselmesi ile %72'den %74'e yükselmiştir. Bununla birlikte, yine aerobik seçicili sistemde pH'nın 5.0'ten 7.0'ye çıkmasıyla Cr (VI) adsorpsiyon verimi %40'dan %37'ye düşmüştür. Bu düşüş, klasik sistemde %36'dan %30'a olarak gerçekleşmiştir. pH'nın artmasıyla Cu^{+2} gideriminin artması, hidrojen iyonları ile bakır iyonlarının hücre dışı polimerlere tutunma yarışına bağlanabilir. Bilindiği gibi pH'nın artması ile hidrojen iyonu konsantrasyonu azalır; dolayısıyla metal iyonları hücre dışı polimere tutunmak için daha yüksek şansa ve daha fazla alana sahip olurlar. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, Norberg ve Persson'un 1983 yılında yaptıkları çalışma ile de örtüşmektedir. Chang ve ark. (1997), pH değerinin 3.0'dan 6.0'a doğru yükselmesiyle adsorpsiyon veriminde de bir artış tespit etmişler bunu pH değerinin artmasıyla, çözeltide negatif yüklü hücre yüzeyine bağlanacak H^+ iyonu miktarının azalmasına bağlamışlardır. Düşük pH değerlerinde pozitif yüklenmiş hücre yüzeyi ile pozitif yüklü metal iyonu arasında bir itme kuvveti ortaya çıkmaktadır. Nelson ve ark. (1981) ise pH=7-8 aralığında maksimum oranda adsorpsiyon gözlemişler ancak bu değer üzerinde $\text{Cu}(\text{OH})_2$ kompleksinin oluşumundan dolayı adsorpsiyon veriminde bir düşüş tespit etmişlerdir.



Şekil 4.3 AKM konsantrasyonunun metal giderimi üzerindeki etkisi

(a) Bakır (b) Krom (VI)

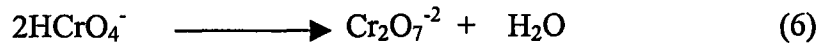


Şekil 4.4 pH'nın metal giderimindeki etkisi (a) Bakır (b) Krom (VI)

Sağ ve Kutsal (1995), değişik pH değerlerinde, metallerin doğasına ve mikrobiyal hücrelerle olan kimyasal etkileşimlerine bağlı olarak değişik bağlanma profilleri çizdiğini, ayrıca bu farklı bağlanma profillerinin hücrelerin izoelektrik noktaları ile ilişkili olduğunu belirtmişlerdir. Hücrelerin izoelektrik noktalarının üzerindeki pH değerlerinde, hücre üzerinde net bir negatif yük bulunur. İyonik haldeki karboksil, fosfat, imidazol ve amino grupları gibi ligantlar, katyonlarla oluşacak reaksiyonda öncülük ederler. Düşük pH değerlerinde hücre yüzeyinin tümü pozitif yükle yüklenir ki bu da pozitif yüklü metal iyonları ile olan çekim gücünü ortadan kaldırır.

Pozitif yüklü Cu^{+2} iyonlarının tersine, Cr (VI) nötr pH değerine yaklaştıkça anyonik özellik kazanırlar. Bu yüzden, adsorpsiyon veriminin azalmasının pH değerinin artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Imai ve Gloyna (1990), Cr (VI)'nın oksidasyon basamağı ve aktif çamur prosesinde pH'nın Cr (VI)'nın davranışını nasıl etki gösterdiğini araştırmışlardır. Bu araştırmacılar, Cr(III)'ün pH değeri arttıkça kolay giderildiğini, Cr (VI)'da ise durumun tam tersi olduğunu gözlemlemişlerdir.

Martel ve Smith (1976), Cr (VI)'nın büyük miktarda hidrolize olduğunu ve sulu çözeltilerde sadece nötr veya anyonik halde bulunabileceğini belirtmişlerdir (Imai ve Gloyna 1990):



Sonuç olarak yapılan çalışmada, aktif çamurda metal adsorpsiyon kapasitesinin pH ile değişebileceği ve proseste metal giderim veriminin de belirlenebileceği tespit edilmiştir.

4.1.2.3 Metal İyonu Konsantrasyonunun Etkisi

Metal konsantrasyonunun bakır ve krom metallerinin adsorpsiyon verimine ne derecede bir etki gösterdiği Freundlich izotermi kullanılarak belirlenmiştir. Yapılan literatür araştırmasında, Freundlich izoterminin Langmuir izotermine göre daha güvenilir sonuç verdiği ve daha yaygın olarak kullanıldığı tespit edilmiştir.

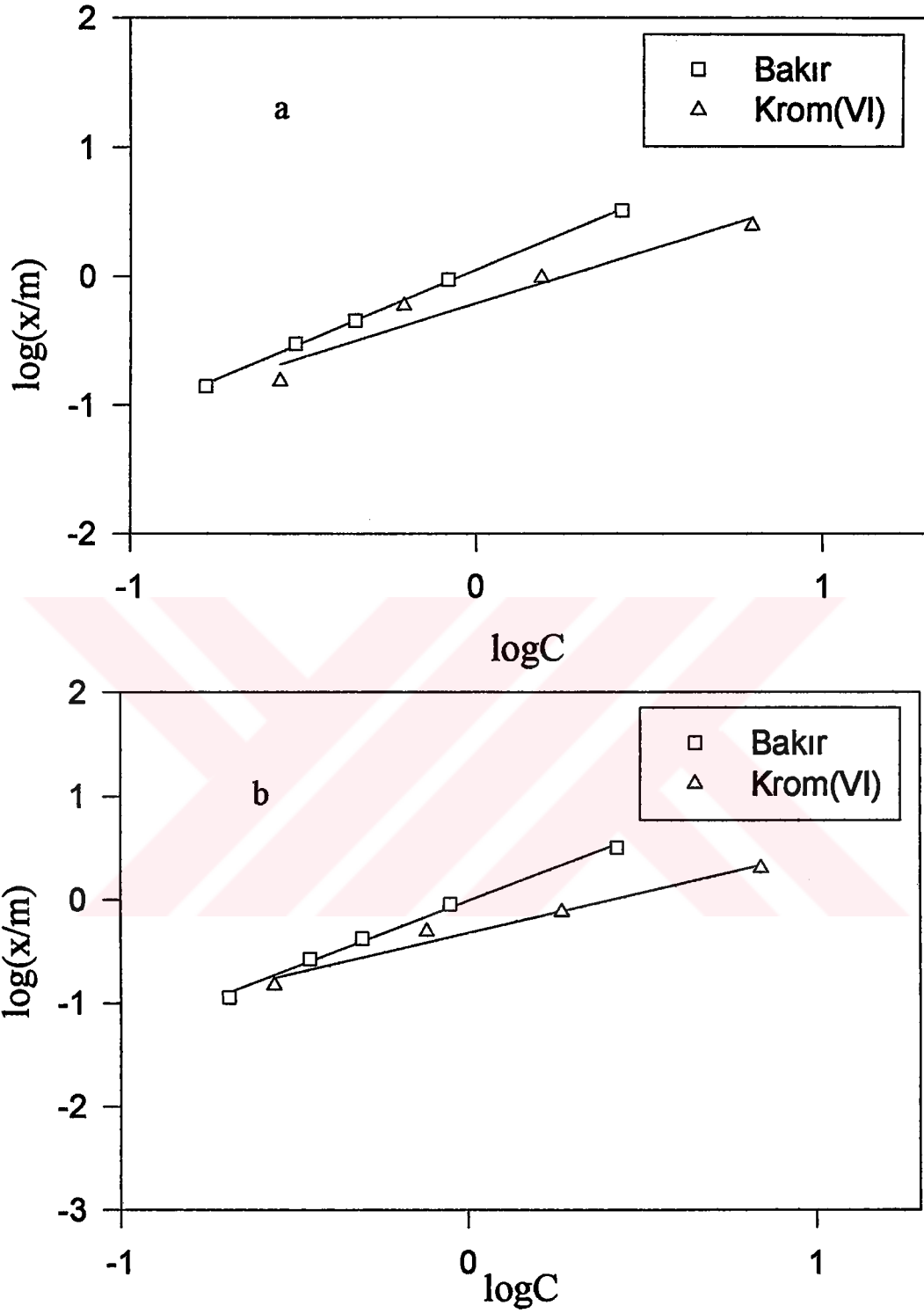
a) Adsorpsiyon İzotermilerinin Oluşturulması

Metal iyonlarının aktif çamur tarafından adsorpsiyonu, adsorpsiyon izotermi ile izah edilmektedir. Katı ve sıvı faz arasındaki metallerin dağılımı Freundlich İzotermi ile karakterize edilir.

Freundlich İzotermi adsorplanan metal miktarı ile çözültide kalan kalıntı metal konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi açıklar. Şekil 4.5’de aerobik seçicili ve klasik sistemlerin metal giderim verimlerinin karşılaştırılması yapılmıştır.

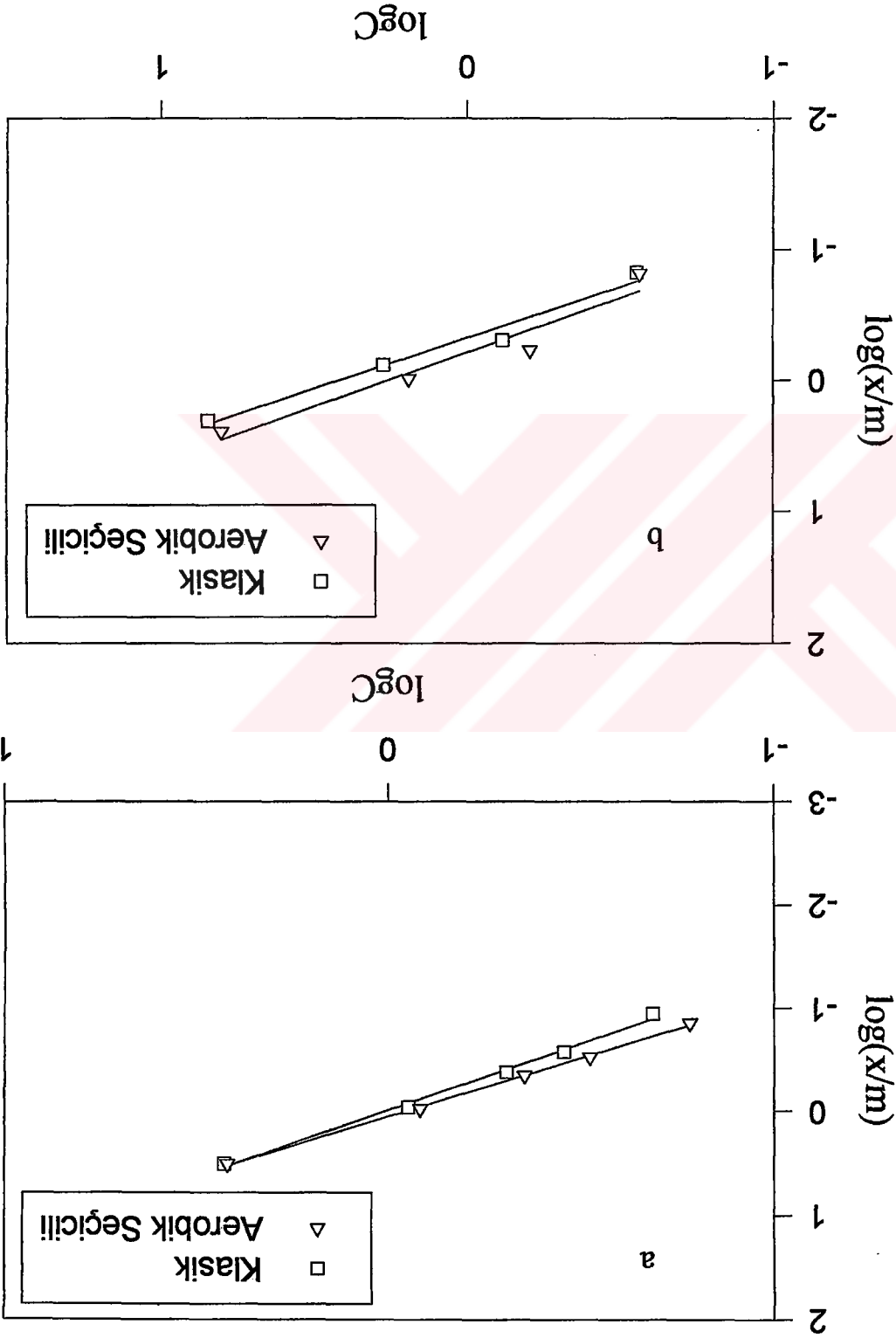
Freundlich İzotermilerinden elde edilen adsorpsiyon katsayıları, Çizelge 4.1’de verilmiştir. “k”, adsorbant maddenin adsorpsiyon kapasitesini, “1/n” ise adsorpsiyon şiddetini, yoğunluğunu veya eğilimini ifade etmektedir. “k” değerleri her iki metal için de aerobik seçicili sistemde daha yüksektir. Aradaki fark Cu^{+2} iyonu için %15, Cr (VI) iyonu için de %30 olarak tespit edilmiştir. Dummy Değişkenleri Metodu’na göre $\alpha=0.05$ önem derecesi ve 4 serbestlik derecesinde, her iki sistemden elde edilen kesme noktaları ve eğimleri belli olan doğrulara istatistiksel test uygulanmış ve Cr(VI) için $t_{\text{hesap}}=12.64 > t_{0.05}=2.78$; Cu^{+2} $t_{\text{hesap}}=80.68 > t_{0.05}=2.78$ sonuçları ile istatistiksel olarak da kanıtlanmıştır. Aerobik seçicili ve klasik sistemlerin “1/n” değerlerindeki fark ise daha düşük seviyede gerçekleşmiştir. Bu durum, “1/n” katsayısının adsorpsiyon eğilimine bağlı olmasına ve klasik ve aerobik seçicili sistem çamurlarının sorpsiyon mekanizmalarının birbirlerine benzemesine bağlanmıştır (Su ve ark. 1995).

Aerobik seçicili sistemde belirlenen yüksek “k” değerleri, yüksek miktarda metal giderimi için uygun adsorpsiyon bölgeleri sağlayan hücre dışı polimerlerin üretilmesine bağlanmaktadır. Cu^{+2} iyonu için belirlenen “k” değerleri, Cr (VI) iyonunun “k” değerine göre çok daha yüksek değerde olup Cu^{+2} iyonu için yoğun bir adsorpsiyonu ifade etmektedir. Şekil 4.6’de de görüldüğü üzere, Cu^{+2} adsorpsiyon eğilimi, Cr (VI) iyonundakine göre daha fazladır.



Şekil 4.5 Cu^{+2} ve Cr (VI) Metallerinin Freundlich izotermelerinin karşılaştırılması (a) Aerobik Seçicili (b) Klasik

Şekil 4.6 Aerobik Seçicili ve Klasik sistemden elde edilen Freundlich izotermelerinin karşılaştırılması (a) Bakır (b) Krom (VI)



Çizelge 4.1 Cu⁺² ve Cr (VI) metalleri için belirlenen Freundlich İzotermeleri katsayıları

Katsayılar	Bakır		Krom(VI)	
	Aerobik Seçicili	Klasik	Aerobik Seçicili	Klasik
k	1.125	0.976	0.617	0.476
1/n	1.129	1.286	0.833	0.781
r ²	0.998	0.995	0.938	0.975

Brown ve Lester (1982-II), aktif çamur flokları ile ekstrakte edilmiş hücre dışı polimerler arasında yaptıkları adsorpsiyon çalışmasında, polimerlerin çamur floklarından ortalama 10-17 kat daha fazla metal tuttuklarını tespit etmişlerdir.

Su ve ark. (1995) yaptıkları çalışmada, aerobik seçicili sistemin klasik sistemden daha yüksek metal adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Aerobik seçicili sistemden elde ettikleri “k” adsorpsiyon kapasitesi değerinin Cd, Ni ve Zn metalleri için klasik sistemden ortalama % 45 daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Bu sonuç, Cu⁺² ve Cr (VI) metalleri ile bizim yaptığımız çalışmayla da desteklenmiştir. Bununla birlikte, aerobik seçicili ve klasik sistem arasındaki adsorpsiyon kapasitesi farkı da Cu⁺² iyonunda %30, Cr (VI) iyonunda ise %15 olarak belirlenmiştir. Aerobik seçicili sistemde meydana gelen bu fark, aerobik seçicilerde hücre dışı polimer üreten bakteriler olan *Zoogloea ramigera*'nın popülasyonlarının arttırılmasına bağlanmaktadır. Lawson ve ark. (1984)'nin yaptıkları çalışmada da belirttikleri gibi hücre dışı polimer kompleksi ile yüksek miktarda metal gideriminin gerçekleştiği pasif adsorpsiyon mekanizmalarında, aktif giderim çok düşük oranda gerçekleşir.

Rudd ve ark. (1983), aktif çamur prosesinde gerçekleşen metal giderimini, hücre dışı polimerlerin, çözülmüş metal iyonları ile kompleks oluşturmalarına bağlamışlar bunu da hücre dışı polimerlere bağlanmak isteyen metaller ile diğer çözülmüş ligantlar arasındaki bağlanma yarışının sonucuna dayandırmışlardır.

Bu çalışmada elde edilen tüm sonuçlara göre, Cr (VI)'nın aktif çamur tarafından giderimi, Cu⁺² gideriminden çok daha zordur. Aktif çamurda Cr (VI) adsorpsiyonunun düşük derecede gerçekleşmesi, prosesin işletme şartlarında Cr (VI)'nın daha yüksek

çözünürlüğe sahip olmasına bağlanabilir. Genel olarak, aktif çamurda metallerin çözünürlüğü arttıkça giderimi de azalır.

Bu çalışmada, kesikli sistemlerle elde edilen metal giderim oranları, sürekli sistemde muhtemelen daha farklı boyutta gerçekleşir. Havalandırma tankında biyokütle tarafından adsorplanan metaller, istenen çıkış suyu standartlarının sağlanması için son çökeltim tankında çıkış suyundan tamamen ayrılmalıdırlar. Aerobik seçicili aktif çamur sisteminin diğer önemli bir özelliği de burada karşımıza çıkmaktadır. Klasik sistemde yüksek CHI değerlerinden dolayı, metal içeren biyokütlenin çıkış suyuna karışma olasılığı yüksektir.

Aktif çamurun metal biyosorpsiyonunda göz önünde tutulması gereken bir önemli faktör de toksisitedir. Metallerin aktif çamur mikroorganizmalarına olan toksik etkileri yapılan kesikli deneyler sırasında belirlenmemiştir. Çünkü, işletmeyi ve arıtma verimini olumsuz yönde etkileyen metal toksisitesinin sürekli sistemlerde daha çok ön plana çıktığı bilinmektedir. Bu bağlamda, ileride yapılacak çalışmada sürekli sistemde de adsorpsiyon miktarının belirlenmesi ile birlikte gerçekleştirilecek toksisite seviyesinin de tespit edilmesi önerilmektedir.

4.2 Sonuçlar

Bu çalışmada aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

1. Aerobik seçiciler, aktif çamur sistemlerinin metal giderim verimlerini arttırmaktadırlar.
2. Freundlich İzotermine göre, aerobik seçicili sistemin adsorpsiyon kapasitesi her iki metal iyonu için de klasik sistemden daha yüksektir ve Cr (VI) için %30'luk bir fark meydana gelirken Cu^{+2} için bu fark %15'de kalmıştır.
3. Her iki sistemden alınan çamurların metal afiniteleri karşılaştırıldıklarında Cu^{+2} iyonunun Cr (VI) iyonundan daha yüksek değere sahip olduğu grlmştir. Ortalama giderim verimleri Cu^{+2} için %74, Cr (VI) için %37 olarak gerçekleşmiştir.
4. Aktif amurun metal giderimi çok hızlı bir şekilde ve ilk 15-30 dakikada adsorpsiyonun büyük bölümü gerçekleşmektedir. 3-8 saate ise denge durumuna ulaşılmaktadır.
5. Genellikle, AKM konsantrasyonunun artışı metal giderimini de arttırmaktadır.
6. pH'nın Cu^{+2} ve Cr (VI) giderimine olan etkisi birbirine zıttır. Cu^{+2} adsorpsiyonu pH'nın artışı ile artarken Cr (VI) adsorpsiyonu pH'nın artışı ile azalmaktadır.

5. KAYNAKLAR

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

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

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

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 1982 Role of Bacterial Extracellular Polymers in Metal Uptake in Pure Bacterial Culture and Activated Sludge-I. Effect of MCRT. Water Research. 16, : 1539-1571

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

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

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

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

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

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 J.L. MUSTERMAN 1992. Activated Sludge Treatment of Industrial Wastewater. Technomic Publishing Company, Inc. Lancaster, Pennsylvania,USA. 325 p.

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

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

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

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

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

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.

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

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

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

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

NIEKERK, A.M., D. JENKINS ve M.G. RICHARD 1987. The Competitive Growth of *Zoogloea ramigera* and Type 021N in Activated Sludge and Pure Culture- A Model for Low F/M Bulking, Journal of Water Pollution Control Federation. 59(5)

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

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

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

PRENDL, L. ve H. KROIß 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

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

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.

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

TCHOBANOGLIOUS, 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.

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. The Implementation of Bulking Control in the Design of Activated Sludge Systems. Water Science and Technology. 29(7) : 193



6. TEŞEKKÜR

Bu çalışmada, bilgi birikimi, yönlendiriciliği ve kalite anlayışı ile her zaman yol gösteren danışmanım Sayın Yrd.Doç.Dr. Ufuk ALKAN'a, tecrübesinden her zaman faydalandığımız bölüm başkanımız Sayın Prof.Dr. Hüseyin S. BAŞKAYA'ya, çalışmanın hayata geçirilmesinde ve sonrasında her zaman yardımcı olan Sayın Doç.Dr.Yücel TAŞDEMİR'e, kimyasal analizlerde yardımını esirgemeyen Kimya Bölümü'nden Sayın Suat AKSOY'a ve Ziraat Fakültesi'nden Sayın Hakan ÇELİK'e, maddi ve manevi yönden büyük destek olan aileme, eşim Yıldız O. CİNDORUK'a ve iş arkadaşlarıma teşekkür ederim.



7. ÖZGEÇMİŞ

12/01/1975 yılında Bitliste doğmuştur. İlk öğrenimini Şems-i Bitlis İlkokulu'nda tamamladıktan sonra Bitlis Anadolu Lisesi'nden 1993 yılında mezun olmuştur. 1998 yılında Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünden mezun olmuş ve aynı yıl yüksek lisansa başlamıştır. Halen U.Ü. Çevre Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

