

Metal Sanayi Atık Sularının Anaerobik Arıtılabilirliği Ve Kinetik Modellemesi

Saadet Selin ERŞEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Biyoloji Anabilim Dalı

Mayıs 2021

Anaerobic Treatability and Kinetic Modeling of Metal Industry Wastewater

Saadet Selin ERŞEN

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Biology

May 2021

Metal Sanayi Atık Sularının Anaerobik Arıtılabilirliği Ve Kinetik Modellemesi

Saadet Selin ERŞEN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Biyoloji Anabilim Dalı
Temel ve Endüstriyel Mikrobiyoloji Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Cansu FİLİK İŞÇEN

Bu tez ESOGÜ BAP Komisyonu tarafından 201921A110 no'lu proje çerçevesinde desteklenmiştir.

Mayıs 2021

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Cansu FİLİK İŞÇEN danışmanlığında hazırlamış olduğum “Metal Sanayi Atık Sularının Anaerobik Arıtılabilirliği Ve Kinetik Modellemesi” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim.

20/05/2021

Saadet Selin ERŞEN

ÖZET

Dünya nüfusunun hızla artması, şehirleşme ve endüstrileşmenin de hızlanmasıyla birlikte metal sektörü ve metalden üretilen yapı ve parçaların imalatı hızla büyüme ve gelişmeye başlamıştır. Bu gelişmelerle birlikte metalden üretilen yapı ve parçaların üretiminin çevreye olan etkileri de artmıştır. Metal endüstrisinden kaynaklı atık suların uygun arıtım yapılmaksızın alıcı ortamlara deşarj edilmesi su kalitesinin düşmesine, alıcı ortamın içme ve kullanma suyu olarak kullanılamaz hale gelmesine sebep olarak toksik etki göstermektedir. Metal sanayi atık sularının organik madde ve ağır metal konsantrasyonlarını yüksek olduğundan bu atık suların uygun ve yeterli bir arıtmadan geçmesi gerekmektedir.

Geçmişten günümüze metal sanayi atık sularının arıtımında fizikokimyasal arıtma teknolojileri kullanılmaktadır. Ancak biyolojik arıtımın popülerliği de artmaktadır. Bu çalışmada, Tam Faktöriyel deney tasarımı uygulanarak kesikli anaerobik koşullarda metal sanayi atık suyunun farklı başlangıç atık su konsantrasyonları (%0.5, %1, %2) ve kosubstrat çeşidi (glukoz, propiyonik asit, asetik asit-butirik asit-propiyonik asit-ABP) değişkenleri dikkate alınarak 9 farklı deneysel çalışma oluşturuldu. Denemeler 35°C’de 30 gün süre ile iki paralel şekilde gerçekleştirildi. Süreç sonunda denemelerin giriş ve çıkış KOİ (kimyasal oksijen ihtiyacı) değerlerine göre organik madde giderimleri belirlendi. Sonuç olarak en yüksek KOİ giderimi %0,5’lik atık su konsantrasyonunda, kosubstrat olarak glukoz kullanıldığında %97 olarak belirlendi. Daha sonra Yukarı akışlı dolgulu yatak reaktörde 255 gün boyunca süren deneysel çalışmalarda hidrolik alıkonma süresinin 96 saat olduğu koşullarda arıtılabilecek en yüksek atık su konsantrasyonu ve organik yükleme değeri (14,160 g KOİ L⁻¹ gün⁻¹) gibi işletme parametrelerinin etkileri incelenerek %98,8 verimle gerçekleştiği belirlendi. Elde edilen veriler Stover-Kincannon kinetik modeline uyarlanarak U_{max} ve K_B gibi kinetik sabitler belirlendi ve çalışmanın bu modele uygun olduğu görüldü. Yapılan metal testleri sonucu atık sudaki ağır metallerin %55-89 oranında giderildiği ve başlangıçta toksik olan atık suyun prokaryot hücrelerde toksik etkisinin azaldığı belirlendi.

Anahtar Kelimeler: metal sanayi, atık su, kesikli reaktör, yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktör, kinetik, tam faktöriyel

SUMMARY

With the rapid increase of the world population, the acceleration of urbanization and industrialization, the metal sector and the production of metal reproductive structures and parts started to grow and develop rapidly. The environmental impact of the production of metal structures and parts has also increased. Discharge of waste water originating from the metal industry to receiving environments without proper treatment causes a decrease in water quality and a toxic effect by causing the receiving environment to become unusable as drinking and utility water. Since the organic matter and heavy metal concentrations of metal industry wastewater are high, these wastewater must be treated appropriately and adequately.

Physicochemical treatment technologies, which increase in metal industry wastewater, are used from the past to the present. However, the popularity of biological treatment is also increasing. In this study, different initial waste water concentrations (0.5%, 1%, 2%) and cosubstrate type (glucose, propionic acid, acetic acid-butyrac acid-propionic acid-ABP) of metal industry wastewater in batch anaerobic conditions by applying the Full Factorial experiment design considering the variables, 9 different experimental studies were created. Trials were carried out in two parallel at 35°C for 30 days. COD removals according to the input and output COD (chemical oxygen demand) values of the trials at the end of the process. As a result, it was reported that the highest COD removal was %97 glucose as cosubstrate in the %0.5 diluted wastewater. Then, in the experimental studies in the upstream packed bed reactor for 255 days, the hydraulic retention time of 96 hours was examined and the effects of the operational parameters such as the highest waste water concentration and organic loading value ($14.160 \text{ g COD L}^{-1} \text{ day}^{-1}$) were examined and %98.8 It was determined that it was realized with efficiency. The data obtained were adapted to the Stover-Kincannon kinetic model, and it was seen that they were in the form of kinetic constants such as U_{\max} and K_B and fit for this model. As a result of the metal tests, it was observed that %55-89 of heavy metals in the wastewater were removed and the toxic effect of the initially toxic wastewater on prokaryotic cells decreased.

Keywords: metal industry, wastewater, batch reactor, upflow anaerobic packed bed reactor, kinetic, full factorial

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	2
2.1 Metal Sanayi ve Atık Suları	2
2.2 Metal Sanayi Atık Sularının Karakterizasyonu	2
2.3 Metal Sanayi Atık Sularının Arıtım Yöntemleri	3
2.3.1 Anaerobik Arıtım ve Biyokimyasal Dönüşüm Prosesleri	4
2.3.2. Anaerobik Arıtımın Avantaj ve Dezavantajları	7
2.3.3 Anaerobik Arıtımda Kullanılan Reaktör Çeşitleri	8
2.3.3.1. <u>Askıda Coğalan Sistemler</u>	8
2.3.3.2. <u>Biyofilm Sistemleri</u>	9
2.3.4 Anaerobik Arıtımı Etkileyen Çevresel Faktörler	11
2.3.4.1. <u>Sıcaklık</u>	11
2.3.4.2. <u>Besin maddeleri</u>	12
2.3.4.3 <u>İnhibisyon</u>	12
2.3.4.4 <u>pH</u>	13
2.3.4.5 <u>Uçucu Asitler</u>	14
2.4 Anaerobik Arıtma Kinetiği	14
2.4.1. Monod Kinetik Modeli	17
2.4.2. Contois Kinetik Modeli	17
2.4.3. Chen ve Hashimoto Kinetik Modeli	18
2.4.4. Barthakur Kinetik Modeli	18

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.4.5. Stover – Kincannon Kinetik Modeli	19
2.5. Deneysel Tasarım (Tam Faktöriyel Analiz)	21
2.5.1. Tam Faktöriyel Deney Tasarımı	21
3. MATERYAL VE YÖNTEM	23
3.1. Materyal	23
3.1.1. Metal Sanayi Atık Suyu	23
3.1.2. İnokulum (Anaerobik Çamur).....	23
3.1.3. Çözeltiler ve Kimyasallar.....	23
3.1.4. Metal Analiz Kitleri	26
3.2. Yöntem.....	28
3.2.1. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)	28
3.2.2. Yağ-Gres Analizi.....	28
3.2.3. Katı maddeler	29
3.2.3.1. <u>Toplam katı madde (TKM)</u>	29
3.2.3.2. <u>Askıda katı madde (AKM)</u>	30
3.2.3.3. <u>Uçucu katı madde (UKM)</u>	30
3.2.4. pH.....	30
3.2.5. Alkalinite.....	31
3.2.6. Uçucu yağ asitleri.....	32
3.2.7. Atık suyun kesikli reaktörde anaerobik koşullarda artırılabilirliğine ilişkin deneysel tasarım	32
3.2.8. Sürekli Reaktör Çalışmaları	33
3.2.8.1. <u>Reaktörün devreye alınması</u>	34
3.2.8.2. <u>Çevresel faktörlerin kontrolü</u>	35
3.2.8.3. <u>Deneysel çalışma planı</u>	36
3.2.9. <i>Vibrio fischeri</i> toksisite testi.....	36
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	38
4.1. İnokulum Özellikleri.....	38
4.2. Metal Sanayi Atık Suyunun Özellikleri.....	38

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.3. Kesikli Reaktör Çalışmaları.....	39
4.4. Sürekli Reaktör Bulguları	44
4.5. Yağ/Gres Analizi Sonuçları	48
4.6. Ekotoksikolojik Çalışmalar.....	48
4.7. Stover – Kincannon Kinetik Modeli	53
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	56
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	61

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2. 1. Anaerobik proseslerdeki biyokimyasal dönüşüm (Öztürk, 2007).....	6
2. 2. Askıda Çoğalan Reaktör Çeşitleri (Öztürk, 2007).....	8
2. 3. Biyofilm Sistemlerinin Reaktör Çeşitleri (Öztürk, 1999)	10
2. 4. Anaerobik Parçalanma Prosesi İçin Sıcaklık Aralıkları (Alvarez, 2003).....	12
2. 5. Metanojenlerin reaktif aktivitelerinin (R) pH ile değişimi.....	14
2. 6. Michaelis-Menten doygunluk eğrisi.....	15
2. 7. Lineweaver-Burk grafiği	16
3. 1. Kesikli reaktör (Oxitop C Şişeleri).....	33
3. 2. Yukarı akışlı anaerobik dolgulu yataklı reaktör	34
3. 3. Microtox® cihazının kuyucuk yerleşimi.....	37
4. 1. KOİ gideriminde atık su konsantrasyon ve kosubstrat etkileşiminin profil grafiği	44
4. 2. Yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım sürecindeki OYO değişimi ..	46
4. 3. Yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım sürecindeki giriş pH ve çıkış pH değişimi	46
4. 4. Yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım sürecindeki giriş KOİ ve çıkış KOİ değişimi	47
4. 5. Yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım sürecindeki UYA değişimi ..	47
4. 6. Stover-Kincannon Model Grafiği.....	54
4. 7. OLR-%KOİ giderim grafiği	55

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2. 1. Metal Son İşlemleri Endüstrisi Deşarj Standartları Sektör: Metal Sanayi Genelde Metal Hazırlama ve İşleme*. (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2004)	3
2. 2. Anaerobik mikroorganizmalar için optimum çevre şartları (Öztürk, 1999).....	11
2. 3. Zararlı Maddelerin Anaerobik Ayrışma Sürecini Engelleyen Konsantrasyonları (Öztürk, 2007)	13
2. 4. Çeşitli organik maddelerin mezofilik anaerobik arıtımı için kinetik sabitler (Öztürk, 2007).....	16
2. 5. 3 ^k çok etmenli deney sayısı tablosu	22
3. 1. Alkalinite miktarının hesaplanması.....	31
3. 2. Reaktör İşletim Planı	36
4. 1. İnokulum özellikleri.....	38
4. 2. Metal Sanayi Atık Suyunun Özellikleri	39
4. 3. Kesikli reaktör KOİ giderim sonuçları	40
4. 4. KOİ giderimi için varyans analizi tablosu.....	41
4. 5. Kosubstrat çeşidi ile KOİ arasındaki ilişki	41
4. 6. KOİ gideriminde kosubstrat etkisi.....	42
4. 7. Atık su konsantrasyon oranları ile KOİ giderimi arasındaki istatistiksel ilişki.....	42
4. 8. Atık su konsantrasyon oranlarının KOİ giderimine etkisi.....	43
4. 9. Sürekli reaktör anaerobik arıtım sonuçları	45
4. 10. Sürekli reaktör çalışmaları sonrası atık sudan metal giderim oranları	45
4. 11. 23 ml, 35ml ve 50 ml atık su konsantrasyonlarının yağ/gres analizi bulguları	48
4. 12. 5 ml'lik konsantrasyonun anaerobik arıtım öncesi <i>Vibrio fischeri</i> toksisite test sonuçları	49
4. 13. 5 ml'lik konsantrasyonun anaerobik arıtım sonrası <i>Vibrio fischeri</i> toksisite test sonuçları	49
4. 14. 18,5 ml'lik konsantrasyonun anaerobik arıtım öncesi <i>Vibrio fischeri</i> toksisite test sonuçları	50

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4. 15. 18,5 ml' lik konsantrasyonun anaerobik arıtım sonrası <i>Vibrio fischeri</i> toksisite test sonuçları	50
4. 16. 23,125 ml' lik konsantrasyonun anaerobik arıtım öncesi <i>Vibrio fischeri</i> toksisite test sonuçları	51
4. 17. 23,125 ml' lik konsantrasyonun anaerobik arıtım sonrası <i>Vibrio fischeri</i> toksisite test sonuçları	51
4. 18. 50 ml' lik konsantrasyonun anaerobik arıtım öncesi <i>Vibrio fischeri</i> toksisite test sonuçları	52
4. 19. 50 ml' lik konsantrasyonun anaerobik arıtım sonrası <i>Vibrio fischeri</i> toksisite test sonuçları	52
4. 20. 1/OLR ve V/Q(Si-Se) bulguları.....	54

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
mg	Miligram
g	Gram
ml	Mililitre
μm	Mikrometre
meq	Miliekivalen
l	Litre
kg	Kilogram
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
Cd	Kadmiyum Elementi Simgesi
Cr	Krom Elementi Simgesi
Cu	Bakır Elementi Simgesi
Ni	Nikel Elementi Simgesi
As	Arsenik Elementi Simgesi
Pb	Kurşun Elementi Simgesi
Zn	Çinko Elementi Simgesi
$\text{NH}_4\text{-N}$	Amonyum Azotu Elementi Simgesi
$\text{NO}_2\text{-N}$	Nitrit Azotu Elementi Simgesi
Cl_2	Klor Elementi Simgesi
S^{-2}	Sülfür Elementi Simgesi
CN^{-}	Siyanür Elementi Simgesi
Hg	Civa Elementi Simgesi
Al	Alüminyum Elementi Simgesi
Fe	Demir Elementi Simgesi
F ⁻	Florür Elementi Simgesi
Ag	Gümüş Elementi Simgesi
ZSF	Zehirlilik Seyreltme Faktörü
S	Substrat konsantrasyonu
μ_{max}	Maksimum spesifik mikroorganizma büyüme hızı

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
Y	Hücre çevrim katsayısı (biyokütle dönüşüm oranı)
X	Biyokütle Konsantrasyonu
K_s	Yarı doygunluk konsantrasyonu (Monod Sabiti)
U_{max}	Maksimum substrat giderme hız sabiti
Q	Debi
V	Reaktör hacmi
OLR	Organik Yükleme Değeri
K_B	Hız sabiti

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
AKM	Askıda Katı Madde
TKM	Toplam Katı Madde
UAKM	Uçucu Askıda Katı Madde
TUA	Toplam Uçucu Asit
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
BOİ	Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
YAADYR	Yukarı Akışlı Anaerobik Dolgulu Yatak Reaktör
YADYR	Yukarı Akışlı Dolgulu Yatak Reaktör
HAS	Hidrolik Alıkonma Süresi
OYO	Organik Yükleme Oranı
BO	Bazal Ortam
UYA	Uçucu Yağ Asitleri

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Dünyadaki nüfusun hızla artmasıyla birlikte sanayileşme ve metal endüstrisi de gelişmektedir. Gelişen sanayi ile birlikte metal endüstrisi atık suları çevreye ve yer altı sularına deşarj edilmektedir. Bu durum çevresel kirliliklere neden olmakta ve başta canlılar olmak üzere dünyamız için ciddi bir tehlike oluşturmaktadır (Ersen ve Iscen, 2021). Çünkü metal sanayi atık suları; ağır metaller, yüksek organik madde ve yağ/gres içermektedirler.

Metal sanayi atık sularının çoğu düşük maliyet ve kolay proses kontrolü nedeniyle hidroksit veya kireçtaşı ile çökeltilme yoluyla veya ters ozmos, iyon değişimi ve elektrodializ gibi diğer gelişmiş prosesler ile arıtılmaktadır (Fu ve Wang, 2011). Mevcut yöntemlerin kullanımıyla ilgili teknik ve ekonomik endişeler nedeniyle biyolojik arıtma prosesleri, atık sudan ağır metal giderimi için daha uygun görünmektedir. Biyolojik yöntemler, ağır metal giderimi için fiziko-kimyasal yöntemlere göre daha ekonomik ve çevre dostudur (Pires vd., 2011). Özellikle, sülfat indirgeyen bakteriler (SRB) tarafından desteklenen metal çökeltilmesinin fiziko-kimyasal ve diğer yöntemlere göre alternatif bir arıtım yöntemi olduğu bildirilmiştir (Kieu vd., 2011). Johnson ve Halberg (2005) biyolojik arıtım sistemlerini pasif ve aktif diye ayırmaktadır. Anaerobik arıtım da aktif biyolojik arıtım sistemleri içinde yer almaktadır. Biyoreaktörler, yüksek verimlilik nedeniyle asidik ve metal içeren atık suların arıtılması için geleneksel kimyasal işlemlere bir alternatif haline gelmektedir (Şahinkaya, 2009).

Bu çalışmada metal sanayi atık suyunun laboratuvar ölçekli kesikli ve sürekli sistemde anaerobik arıtılabilirliği incelenmiştir. Metal sanayi atık suyunun öncelikle kesikli reaktörde deneysel tasarım kullanılarak arıtım koşulları belirlenmiştir. Daha sonra sürekli sistemde yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım koşulları optimize edilerek Stover-Kincannon kinetik modeline uyarlanmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1 Metal Sanayi ve Atık suları

Dünyada nüfusun hızla artmasıyla birlikte doğal kaynak tüketimi azalarak endüstrileşme ve sanayi önem kazanmıştır. Metal sanayi de hızla gelişen endüstrileşmenin önemli bir parçasıdır. Ülkemizde ve dünyada metal sanayi; madencilik, imalat sanayi ve demir-çelik endüstrisini de kapsayan önemli bir proses dalıdır (Tünay, 1996). Metal sanayi atık suları Cd, Cr, Cu, Ni, As, Pb ve Zn gibi ağır metaller içerdiğinden dolayı toprak ve su gibi yüzeylere arıtılmadan deşarj edilmesi canlılar için tehlike oluşturmaktadır (Barakat, 2011; Abdolali vd., 2016). Bu endüstriden kaynaklanan atık sular arıtılmadan deşarj edildiğinde besin zinciri aracılığıyla üst basamaktaki canlılara ulaşarak ciddi sağlık sorunlarına yol açmaktadır (Barakat, 2011).

Metal sanayi atık sularının hem miktarını azaltmak hem de arıtılmış atık suyun kalitesini iyileştirmek için çevre dostu, uygun maliyetli ve daha etkili teknolojiler geliştirilmektedir (Barakat, 2011; Abdolali vd., 2016).

2.2 Metal Sanayi Atık Sularının Karakterizasyonu

Metal sanayi atık suları; demir-çelik üretimi, demir-çelik işlenmesi, metal hazırlama ve işleme, metal galvanizleme, metal taşlama-zımparalama, metal renklendirme, metal boyama gibi işlemlerden geçtiğinden oluşan atık suların her birinin kimyasal özellikleri ve hacimleri farklıdır (Çay, 2013; SKKY, 2004).

Metal sanayi faaliyetleri sonucu oluşan atık suların; bulanıklık, koku, renk, toplam katı madde, Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), Biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ), yağ-gres, pH, alkalinite, azot, fosfor gibi fiziksel ve kimyasal kirlilik parametrelerinin yanında atık sudaki bakteriler ve algler gibi mikroorganizmalar da biyolojik kirlilik parametreleri olarak sınıflandırılabilir (ER, 2016). Çizelge 2.1'de metal sanayi atık sularının deşarj standartları verilmiştir.

Çizelge 2. 1. Metal Son İşlemleri Endüstrisi Deşarj Standartları Sektör: Metal Sanayi Genelde Metal Hazırlama ve İşleme*. (Su Kirliliğı Kontrolü Yönetmeliğı, 2004)

Parametre	Kompozit Numune 2 saatlik (mg/L)	Kompozit Numune 24 saatlik (mg/L)
KOİ	200	100
AKM	125	50
Yağ-gres	20	10
NH ₄ -N	100	-
NO ₂ -N	10	5
Cl ₂	0,5	-
S ⁻²	2	-
Toplam krom	2	1
Cr ⁺⁶	0,5	0,5
Pb	2	1
CN ⁻	0,5	0,1
Hg	0,05	0,01
Cd	0,5	0,1
Al	3	2
Fe	3	-
F ⁻	50	30
Cu	3	1
Ni	3	2
Zn	5	3
Ag	0,1	-
Balık Biyodeneyi (ZSF)	10	-
pH	6-9	6-9

2.3 Metal Sanayi Atık Sularının Arıtım Yöntemleri

Metal sanayi atık suları organik bileşikler, yağ çözücü solventler, yağ-gres, krom, nikel, bakır, çinko, siyanür gibi çeşitli zararlı ağır metallerle birlikte bazı anyon ve katyonları da dâhil olmak üzere toksik maddeler içerir (Al-Shannag vd., 2015; Akbal ve Camcı, 2011; Qin, vd., 2002). Metal endüstrisi atık sularını arıtmak için adsorpsiyon, biyosorpsiyon, çökteltme, iyon

değişimi, ters osmoz, filtrasyon ve membran ayırma yöntemleri gibi fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreçlerden faydalanılır (Al-Shannag vd., 2015).

Adsorpsiyon, sıvı fazda çözünen belirli bileşenlerin katı bir yüzeye yapışmasına dayanır. Günümüzde adsorpsiyon fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreçlerde önemli olmakla birlikte pH, sıcaklık, yüzey alanı gibi faktörlerden de etkilenmektedir (Veli vd., 2012). Kimyasal çökeltme, ağır metalleri atık sudan ayırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bazık koşulları (pH 11) ayarladıktan sonra, kireç gibi çökelticiler ile kimyasal bir reaksiyon yoluyla, çözünmez bir katı faza dönüştürülürler. Çözelti içinde metal çökmesi genellikle hidroksit şeklinde meydana gelir (Saraç, 1999).

İyon değişimi; atık su içerisindeki iyonların katı bir yüzeyde bulunan benzer yüklü iyonlarla katı ve sıvı fazlar arasında tersinir olarak yer değiştirme esasına dayanmaktadır. Katyonlar hidrojen veya sodyum ile anyonlar ise hidroksil iyonları ile yer değiştirir (Kurniawan vd., 2006).

Ters osmoz ile atık su arıtımında; istenmeyen tortu, partikül, kireç, ağır metaller ve tuz gibi iyonların temel prensibi basınca dayalı şekilde çalışan yarı geçirgen bir membran ile atık sudan uzaklaştırılması esasına dayanmaktadır (Atay, 2010).

Nanofiltrasyon ayırma mekanizması eleme ve elektriksel etkileri içerirken ultrafiltrasyon yarı geçirgen membranların kullanıldığı ters osmoza kıyasla daha düşük basınçla çalışan bir membran ayırma yöntemidir (Çay, 2013).

Metal sanayi atık suları; yüksek organik madde içerikli atık sular olduğundan biyolojik arıtmaya çok uygundur. Biyolojik arıtım aerobik ve anaerobik olarak iki şekilde yapılabilmektedir. Anaerobik arıtım; düşük enerji kullanımı, düşük miktarda atık çamur oluşturmaları ve daha düşük işletme maliyetleri gibi avantajlarından dolayı aerobik arıtmaya göre daha fazla tercih edilmektedir (Değirmentaş, 2001; Çifçi, 2005).

2.3.1 Anaerobik Arıtım ve Biyokimyasal Dönüşüm Prosesleri

Anaerobik (havasız) arıtım, atık sudaki kompleks organik maddelerin, oksijensiz ortamda anaerobik mikroorganizma gruplarının faaliyetleri sonucunda parçalanarak CH₄, CO₂,

NH_3 ve H_2S gibi son ürünlere dönüştürülmesi olarak tanımlanabilmektedir. Anaerobik arıtma; psikrofilik (10–25 ° C), mezofilik (25–45 ° C) ve termofilik (45–65 ° C) olmak üzere üç farklı sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir (Yu vd., 2013). Termofilik sıcaklıklarda çalışan arıtma tesislerinin genellikle metanojenik çeşitliliği daha az olmakla birlikte sıcaklık dalgalanmalarına karşı daha hassastır ve yeni bir sıcaklığa uyum sağlamaları için daha fazla zaman gerekmektedir (Karakashev vd., 2005; Levén vd., 2007). Bu yüzden biyogaz üretimini olumsuz yönde etkileyen sıcaklık dalgalanmalarını önlemek için anaerobik arıtım sırasında sabit sıcaklık korunmalıdır.

Polimerik bileşiklerin anaerobik arıtımı sırasında oluşan biyokimyasal reaksiyonlar hidroliz, asetojenesis, asidojenesis ve metanojenesis olmak üzere dört kademede meydana gelmektedir. Bu çok karmaşık reaksiyonlar, ekstrasellüler enzimlere sahip fermentatif, H_2 tüketen / H_2 üreten asetojenik bakteriler, CO_2 redükleyici ve finalde asetoklastik metanojenik bakterileri içeren bir mikroorganizma konsorsiyumu aracılığıyla gerçekleşir (Appels vd., 2008; Chynoweth ve Isaacson, 1987).

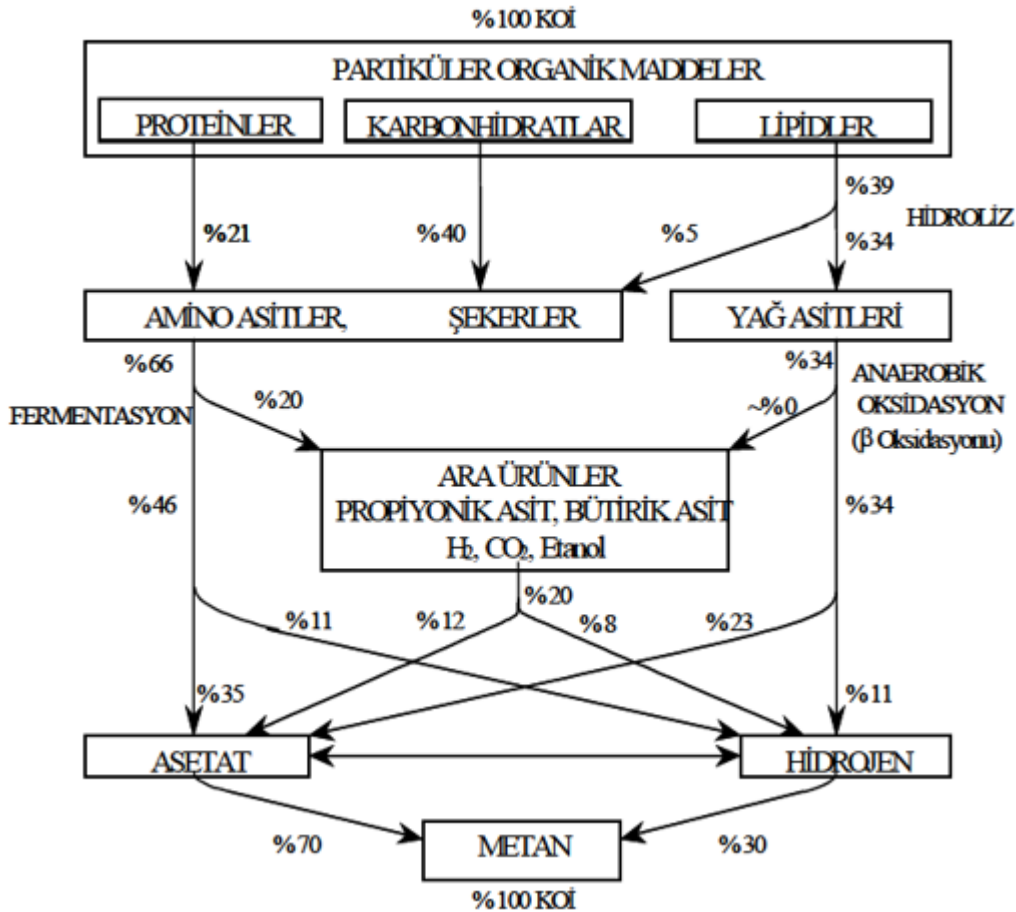
Atık sudaki yüksek moleküllü organik bileşikler **hidroliz** aşamasıyla (örn. Lipitler, proteinler ve karbonhidratlar) hücre dışı enzimler (örn. Lipaz, proteaz ve selüloz) tarafından biyolojik olarak ayrıştırılır ve daha sonra metabolik süreçlerle bakteri hücre zarları boyunca taşınabilen ve enerji-karbon kaynağı olan monosakkaritler, amino asitler ve serbest yağ asitlerine dönüşürler. Hidroliz aşamasında ortam pH'ı, sıcaklık, çamur yaşı ve hidrolik bekletme süresi reaksiyon hızını etkileyen en önemli parametrelerdir (Öztürk, 2007). Hidroliz hızı yavaş olan yağ, selüloz ve lignin gibi maddeler içeren atık suların anaerobik arıtımında bu kademe hız sınırlayıcıdır (Öztürk, 2017)

Asit üretimi kademesi; asetojenesis ve asidojenesis olarak ikiye ayrılabilir. **Asetojenesis** kademesinde hidroliz sonucu oluşan monomerik maddeler, asetojenik bakteriler tarafından asetik asit ve hidrojene oksitlenir. Bu kademede asetojenler tarafından hidrojen ve karbondioksitten asetat üretimi gerçekleşmektedir.

Asit üretimi olan (**asidojenesis**) üçüncü kademede, asetojenik bakteriler hidroliz ürünlerini asetik, bütirik, izobütirik, valerik ve izovalerik asit gibi yağ asitlerine dönüştürürler. Kararlı anaerobik süreçlerde yağ asitleri konsantrasyonu düşük seviyelerde bulunur (100-300 mg HAc/l). İşletmeye alma sürecinde anaerobik reaktörlerin uçucu asit konsantrasyonunun

1000-1500 mg Hac/l'yi geçmemesi istenilmektedir (Öztürk, 2007). Asit bakterilerinin çoğalma sürelerinin kısa olması ve ortam şartlarına kolay uyum sağlamaları, asit üretim hızının metan üretim hızına göre daha fazla olması ve çözülmüş organik madde konsantrasyonundaki ani artış sonucu sistemde asit birikimine yol açmaktadır. Böyle bir durum bir sonraki adım olan metanojenesis kademesinde inhibisyona sebep olabilmektedir (Bhatti vd., 1996).

Son aşama olan **metanojenesis** kademesinde diğer kademeler sonucu oluşan ürünler metanojenler tarafından metan gazına dönüştürülür. Metan üretimi yavaş bir süreç olup anaerobik arıtmada hız sınırlayıcıdır. Metan, asetik asidin parçalanması veya H₂ ile CO₂' in sentezi sonucu üretilir (Bagi vd., 2007). Şekil 2.1' de görüldüğü gibi oluşan metanın yaklaşık %30' u H₂ ve CO₂ den, %70' si ise asetik asidin parçalanmasından oluşmaktadır.



Şekil 2. 1. Anaerobik proseslerdeki biyokimyasal dönüşüm (Öztürk, 2007)

2.3.2. Anaerobik Arıtımın Avantaj ve Dezavantajları

Anaerobik süreçler, ön arıtma ünitelerinden veya biyolojik arıtma proseslerinden oluşan, yüksek miktarda su (%95) ve organik madde içeren çamurların arıtılmasında kullanılmaya başlanmış ve bu proseslerde çamurun çürütülmesiyle çamur hacminde azalma ve patojenlerin giderilmesi sağlanabilmiştir. Yüksek organik madde ($BOI_5 > 1000-1500$ mg/l) ve düşük katı madde içeren atık suların arıtılmasında aerobik arıtımın maliyetli oluşu anaerobik arıtımın ön plana çıkmasına sebep olmuştur (UNIDO, 1992). Anaerobik arıtımın avantajları şu şekilde sıralanabilmektedir (Speece, 1996);

- Proses kararlılığının sağlanabilmesi
- Atık biyokütlenin bertaraf edilmesinin maliyetinin düşüklüğü
- Besi maddesi sağlama maliyetinin düşüklüğü
- Proses işletme alanı gereksiniminin azlığı
- Enerjinin korunması ile ekolojik ve ekonomik fayda sağlanması
- İşletme kontrolü gereksiniminin basit olması
- Oluşan gazın hava kirlenmesi açısından kontrol edilebilir olması
- Köpük probleminin olmaması
- Biyolojik olarak parçalanamayan maddelerin anaerobik şartlarda parçalanabilmesi
- Atık sudaki mevsimsel değişikliklerde arıtmanın kararlılığının sağlanabilmesi

Anaerobik arıtmanın avantajları olduğu gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Anaerobik arıtmanın dezavantajlarının başında arıtımı gerçekleştiren mikroorganizmaların büyüme hızlarının yavaş olması gelmektedir. Aerobik arıtımdaki mikroorganizmaların çoğalma hızlarına göre anaerobik arıtımda önemli olan metanojenlerin çoğalma hızları yarı yarıya daha azdır. Buna bağlı olarak, anaerobik süreçlerde hem başlangıçta sistemin dengeye gelme süresi uzun olmakta, hem de olumsuz çevre şartlarından dolayı sistemde biyokütle kaybı yaşanması durumunda sistemin tekrar eski haline gelmesi uzun sürmektedir. Anaerobik arıtma biyoteknolojisinin dezavantajları genel olarak aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Biyokütle gelişimi için başlangıç evresinin uzun olması
- Seyreltik atık sularda alkalitenin düşük olması
- Bazı durumlarda deşarj suyunda istenilen kriterlerin sağlanamaması
- Seyreltik atık suların arıtımında az miktarda biyogaz oluşumu ve elde edilen enerjinin sistemi ısıtmaya yetmemesi
- Aşırı sülfatlı atık sularda koku probleminin olması

- Nitrifikasyon imkânı olmaması
- Metanojenlerin toksik maddelere ve çevre şartlarına aşırı duyarlı olması
- Düşük sıcaklıklarda kinetik hızının da düşük olması
- Maksimum biyokütle aktivitesi için gerekli olan azot konsantrasyonunun daha yüksek seviyelerde olması gereksinimi

2.3.3 Anaerobik Arıtmada Kullanılan Reaktör Çeşitleri

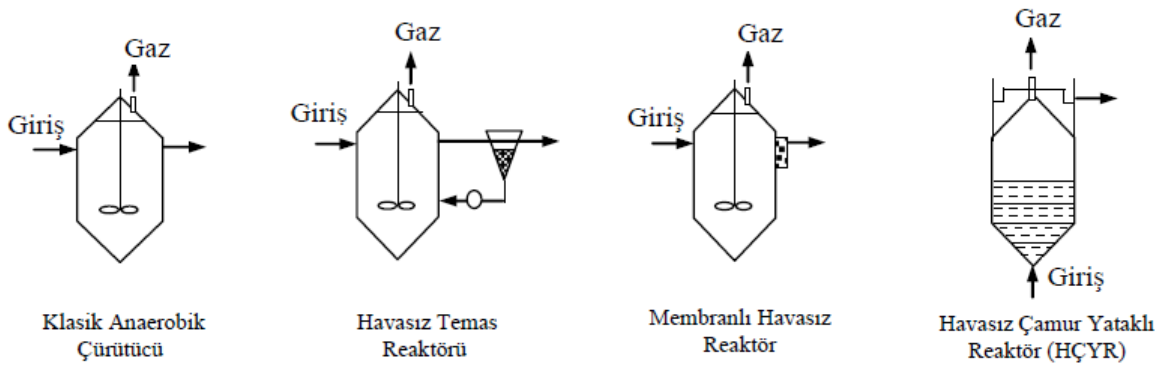
Anaerobik reaktör çeşitleri; mikroorganizmaların askıda çoğaldığı reaktörler ve biyofilm reaktörler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır.

2.3.3.1 Askıda Çoğalan Sistemler

Askıda çoğalan sistemlerin başlıca uygulamaları:

- Klasik Havasız Çürütücüler
- Havasız Temas Reaktörler
- Membranlı Havasız Reaktörler
- Havasız Çamur Yataklı Reaktörler'dir.

Bu sistemlerin reaktör tipleri şekil 2.2'de verilmektedir.



Şekil 2. 2. Askıda Çoğalan Reaktör Çeşitleri (Öztürk, 2007)

Klasik anaerobik çürütücüler; evsel arıtma çamurlarının parçalanmasında kullanılan eski ve en basit reaktör çeşididir. Bu reaktörlerde mikroorganizma bekletme süresi, hidrolik alıkonma süresine eşittir. Metan bakterilerinin yıkanmasını engellemek için çamur yaşının 10-12 günden az olmaması gerekir. Bu sebeple, 15-20 günlük hidrolik alıkonma sürelerinde işletilirler ve reaktör hacimleri büyüktür. Büyük hacimli olmaları ve çıkış suyunda AKM

konsantrasyonunun yüksek olmasından dolayı endüstriyel atık su arıtımında tercih edilmemektedirler (Öztürk, 1999).

Havasız temas reaktörler; klasik anaerobik çürütücülere çöktürme tankı ilavesi ile geliştirilmiştir. Bu durum sisteme geri devir yapılabilmesini imkan verdiğinden daha uzun çamur yaşlarında işletilebilirler. Böylece, hidrolik alıkonma süresi düşürülerek reaktör hacimleri küçültülmektedir (Öztürk, 2007). Bu sistemlerde yaşanan en önemli problem çamurun çöktürülmesidir. Çöktürme tankına çıkış suyu ile aktarılan biyokütle çöktürme esnasında da biyogaz oluşturmaya devam eder ve çöktürme istenilen etkinliğe ulaşamaz (Rittmann ve McCarty, 2001). Çöktürme verimini arttırmak için vakumlu gaz ayırıcı, termal şok veya plakalı çökelticiler kullanılmaktadır.

Membranlı havasız reaktörlerde ana reaktör tam karışimli bir anaerobik reaktör olup katı madde ayrımı ultrafiltrasyon ile sağlanır. Membran üzerinde geçerken suyu uzaklaştırılan biyokütlenin sisteme geri devri sağlanarak çamur yaşı istenilen seviyede tutulmaktadır. Genelde KOİ değeri 10000 mg/l'nin üzerindeki konsantre ve debisi küçük endüstriyel atık sular için uygun sistemlerdir.

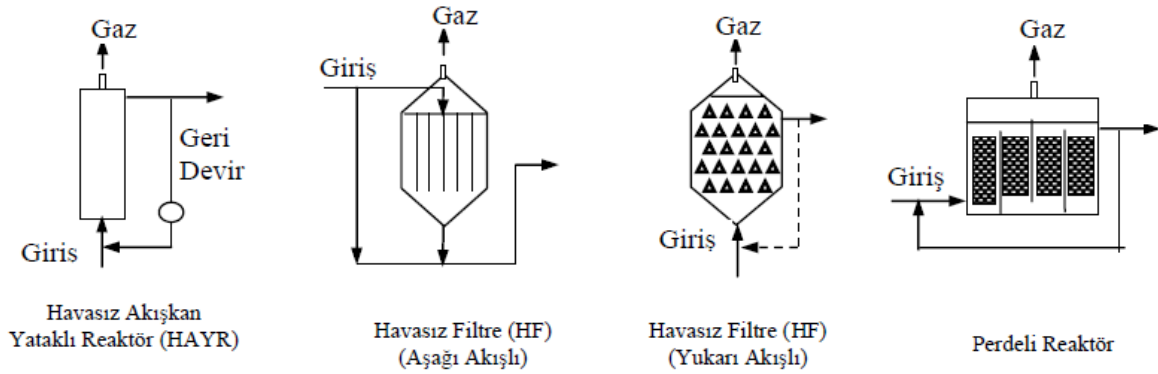
Havasız çamur yataklı reaktörlerde (HÇYR) arıtma, reaktörün alt kısmındaki granüler çamur yatağı ile bunun üst kısmındaki çamur örtüsünde gerçekleşir. Reaktöre atık su tabandan, uygun yukarı akış hızında verilerek çamur yatağının genişmesi sağlanır ve granüler çamur ile atık suyun teması arttırılmış olur. Kararlılığı sağlanmış reaktörün çamur yatağında 100-150 g/l konsantrasyonlarında olabilen çamur sayesinde yüksek organik yüklemelerde çalışma sağlanabilmektedir. Pilot tesislerde yapılan çalışmalarda, 15-40 kg KOİ/m³-gün aralığındaki yüklemelerde 3-8 saatlik alıkonma süreleri ile yüksek arıtım verimlerinin sağlanabileceği belirlenmiştir.

2.3.3.2. Biyofilm Sistemleri

Biyofilm sistemlerinin başlıca uygulamaları:

- Havasız Akışkan Yataklı Reaktörler (HAYR)
- Havasız Filtreler (HF)
- Havasız Döner Diskler
- Perdeli Reaktörler'dir.

Bu sistemlerin reaktör tipleri Şekil 2.3’de verilmektedir.



Şekil 2. 3. Biyofilm Sistemlerinin Reaktör Çeşitleri (Öztürk, 1999)

Havasız akışkan yataklı reaktörlerde (HAYR) biyokütle akışkan haldeki, 0,1-0,6 mm çaplı kum, aktif karbon, antrasit, gibi ince tanecikli yatak malzemesi üzerinde 30000 mg/l gibi yüksek konsantrasyonlarda biyokütle tutulabilmektedir. Akışkan haldeki yatak malzemesinin üzerinde havasız akışkan yataklı reaktörler 40-60 kg KOİ/m³-gün gibi yüksek organik yükler uygulanabilen ve hidrolik alıkonma süresi 1,5-3 saate kadar indirilebilen sistemlerdir. Bu reaktörlerin en büyük dezavantajı, yatağın akışkan tutulabilmesi için gerekli olan geri devirdeki yüksek maliyetidir.

Havasız filtreler; yukarı veya aşağı akışlı olarak işletilebilen, içerisinde kırma taş veya plastik dolgu malzemesi bulunan reaktörlerdir. Reaktördeki dolgu malzemesi mikroorganizmaların tutunması için yüzeyi arttırarak biyofilm oluşumuna katkı sağlar. Havasız filtrelerle yapılan çalışmalarda, filtre içerisindeki biyokütlenin yaklaşık %60’ının filtre malzemesinin boşluklarında bulunduğu ve arıtımın büyük ölçekte bu boşluklarda gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. 100.000 mg/L konsantrasyonlarında biyokütle filtre içinde tutulabilmekte ve çeşitli inhibitörler ile biyokütle kaybı sınırlandırılarak, sistemin beklenmedik durumlara adapte olabilmesi daha rahat sağlanabilmektedir. Bu reaktörlerde, biyofilm oluşumunun zaman alması, yüksek oranda askıda katı madde içeren atık sulara kanallanma, tıkanma ve kısa devre ihtimalleri oluşu ve özellikle dolgu malzemesinin pahalı olması bu reaktörlerin dezavantajlarından (Öztürk, 2007).

Perdeli reaktörler; atık suyun reaktörde bulunan perdelerle yukarı akışa getirildiği anaerobik çamur yataklı reaktörlerdir. Perdeli reaktörlerde biyokütle, oluşan biyogaz ve atık su akımının etkisiyle aşağı/yukarı hareket etmenin yanı sıra boyuna istikamette de yavaş bir hızla

çıkışa doğru ilerler. Bu reaktörlerde biyokütle granüler yapıda olmak zorunda değildir. Ortalama hidrolik kalış süresi 6-24 saat arasında değişkenlik gösterirken biyokütle konsantrasyonu 4-20 g/L aralıklarındadır (Öztürk, 2007).

2.3.4 Anaerobik Arıtımı Etkileyen Çevresel Faktörler

Anaerobik arıtım aerobik arıtıma kıyasla çevresel faktörlerin değişimine karşı oldukça duyarlı olmakla birlikte çevresel faktörlerdeki ani değişimler sistem veriminin büyük ölçüde etkilemektedir. Bu yüzden anaerobik sistemlerde stabilitenin korunması ve yüksek oranda bir verim elde edilmesi için anaerobik mikroorganizmaların yaşayabileceği ve çoğalabileceği en uygun (optimum) çevre şartlarının sağlanması gereklidir. Bu koşullar Çizelge 2.2’de görülmektedir.

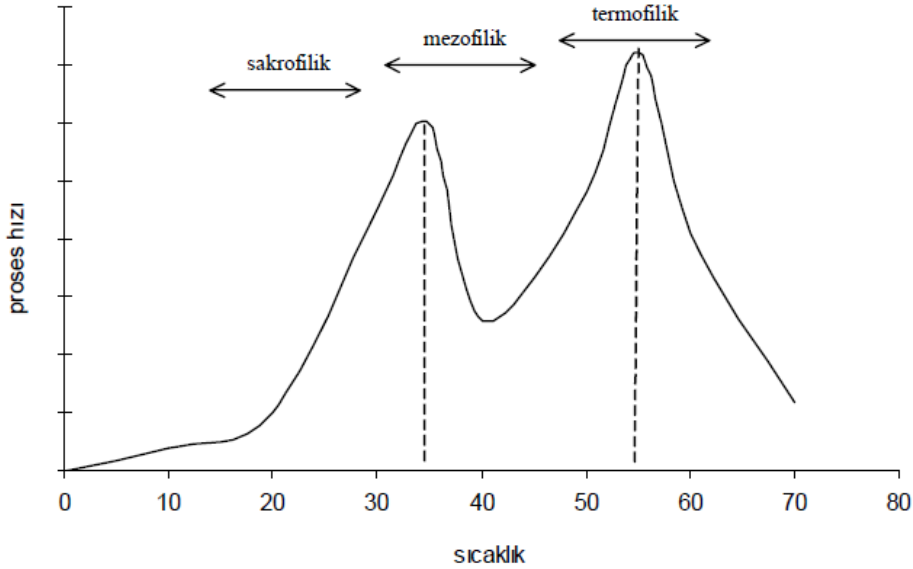
Çizelge 2. 2. Anaerobik mikroorganizmalar için optimum çevre şartları (Öztürk, 1999).

Parametre	Optimum Şartlar
Arıtılan atığın bileşimi	Karbon, temel (N, P) ve iz (Cu, Mo, Fe gibi) elementler dengeli olmalı, O ₂ , NO ₃ , H ₂ O ₂ , SO ₄ gibi oksitleyici maddeler, toksik maddeler ve inhibitör elementler içermemelidir.
KOİ/N/P	300/5/1
pH	6,5-8,2
Sıcaklık	25-40 (35-37) ^o C (mezofilik) ~50-60 (55) ^o C (termofilik)
Alkalinite	1000-4000 (2000) mg CaCO ₃ /L
TUA	<1000-1500 mg/L (asetik asit olarak)
TUA/Alkalinite	<0,1

2.3.4.1 Sıcaklık

Anaerobik arıtma prosesi diğer proseslere kıyasla daha duyarlı olduğu için sıcaklık, anaerobik sistemleri kinetik ve termodinamik açıdan etkileyen bir parametredir. Anaerobik proseslerde, sıcaklığın artması ile biyokütlenin çoğalma hızı da artmakta ve parçalanma

reaksiyonlarının daha hızlı olması sebebiyle proses verimi de sıcaklık ile doğru orantılı bir şekilde elde edilmektedir. Şekil 2.4’de anaerobik parçalanma proses hızının sıcaklık ile değişimi gösterilmektedir.



Şekil 2. 4. Anaerobik Parçalanma Prosesi İçin Sıcaklık Aralıkları (Alvarez, 2003)

2.3.4.2 Besin maddeleri

Anaerobik proseslerde de diğer tüm biyolojik proseslerde olduğu gibi ortamda besin maddelerinin ve iz elementlerin bulunması gerekmektedir. Anaerobik arıtımda uygulanan KOİ/N/P dengesinin 300/5/1~500/5/1 aralığında olması çok önemlidir. Anaerobik sistemde bu denge yok ise üre, H_3PO_4 , amonyum fosfat gibi kimyasal maddeler ilave edilerek bu denge sağlanılmaktadır.

Anaerobik süreçlerde, biyokütlenin metabolik aktiviteleri için Azot (N) ve fosfor (P) gibi makro besinlerin yanı sıra Na, K, Mg, Fe, S, Ni, Co, Mo, Se ve W gibi iz elementler de proses için gereklidir. Özellikle tüm çevresel koşullar optimal olduğunda, etkili KOİ giderimi ve düşük UA içeriği elde edilemiyorsa, iz elementlerin eksikliğinden söz edilebilir.

2.3.4.3 İnhibisyon

Anaerobik arıtımda oksijen kimyasal olarak bağlı olsa bile arıtım sürecini olumsuz yönde etkilediğinden, stabilitenin sağlanabilmesi için ortamda kesinlikle serbest oksijen

bulunmamalıdır. Bu nedenle, NO_3 , H_2O_2 , SO_4^{2-} , HS^- vb. maddeler anaerobik proseslerin verimini düşürmektedir.

Atık su içerisinde sülfat miktarının fazla olması durumunda, sülfat indirgeyen bakteriler baskın duruma gelir ve reaksiyon sonucunda ara ürün olarak H_2S ortaya çıkar. H_2S 'in fazla miktarda oluşması anaerobik arıtımın inhibisyonuna sebep olmaktadır.

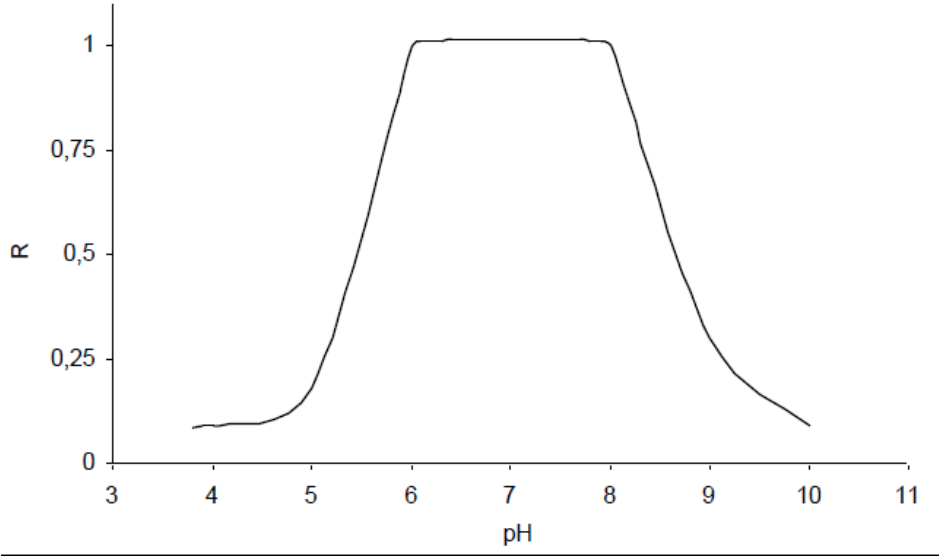
Yüksek miktarda NH_4 veya protein içeren atık sularda NH_3 toksisitesi de önemli bir problemdir. Su ortamındaki serbest (iyonize olmamış) NH_3 yüzdesi pH ve sıcaklığa bağlı olmakla birlikte anaerobik proses de amonyak inhibisyonu derecesini de etkilemektedir. Bu tür zararlı maddelerin anaerobik parçalanma sürecini olumsuz etkileyen konsantrasyonları Çizelge 2.3' de verilmektedir.

Çizelge 2. 3. Zararlı Maddelerin Anaerobik Ayrışma Sürecini Engelleyen Konsantrasyonları (Öztürk, 2007)

Madde	Zararlı Konsantrasyon Seviyesi (mg/l)
NH_4 , NH_3	1500-2000 (pH>7,5 halinde)
Çözülmüş H_2S , HS^- , S_2^-	100-150
Na	4000-6000
K	3000-5000
Ca^{2+}	3000-5000
CN^-	0,5-1
Alkil benzen sülfonat	500-700

2.3.4.4 pH

Metanojenler için optimum pH aralığı 6,5-8,2 kabul edilmektedir. Ortamdaki serbest amonyak miktarı, pH>8 halinde aktivitenin aniden düşmesine neden olur. pH<5,5 halinde ise hem metan hem de asit bakterileri inhibisyona uğrarlar. Anaerobik parçalanma sürecinde reaktör içinde pH, CO_2 ve alkalinite parametreleri birbirlerine bağlı parametrelerdir. Şekil 2.5' de metanojenlerin reaktif aktivitelerinin (R) pH ile değişimi verilmektedir.



Şekil 2. 5. Metanojenlerin reaktif aktivitelerinin (R) pH ile değişimi

2.3.4.5 Uçucu Asitler

Anaerobik arıtım prosesinin bir ara ürünü olan uçucu asitler, sistemin stabilitesi hakkında bilgi veren bir parametredir. Uçucu asit konsantrasyonu 50-300 mg/ l⁻¹ aralığında değişim göstermektedir. Stabilitesi bozulan bir anaerobik sistemde kararsızlık ilk önce sistemdeki uçucu yağ asidi konsantrasyonunun artması sonucu pH'ın da ani bir şekilde düşmesiyle birlikte alkalinite de hızlı bir azalma gözlenmesine sebep olur. Bu değişiklikler sonucu gaz oluşumunun yavaşlaması sebebiyle gaz debisinde azalma ve gazdaki %CH₄ miktarında düşüş gözlenmektedir. Sonuç olarak reaktör çıkışındaki KOİ konsantrasyonu yükselir ve sistemin verimi düşer.

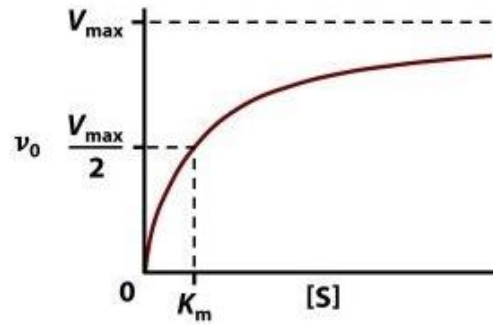
2.4 Anaerobik Arıtma Kinetiği

Atık suların anaerobik arıtımında klasik çürütücüler, anaerobik filtreler, anaerobik aktif çamur sistemleri, anaerobik çamur yatak reaktörler ve anaerobik akışkan yatak reaktörler gibi çeşitli sistemler kullanılmaktadır (Samsunlu, 2006). Bu nedenle bu sistemlerin kinetik modellenmesinde öncelikle reaktörlerin hidrolik özellikleri çok iyi bilinmelidir. Anaerobik arıtma gibi hız kısıtlayan basamağı olan kompleks bir proses kinetiği incelenirken mikrobiyolojik ve biyokimyasal koşullar büyük önem taşımaktadır (Öztürk, 2007).

Atık su arıtma sistemlerinin tasarımı, optimizasyonu ve kontrolü için literatürde birçok matematiksel tasarım modeli bulunmaktadır. Sürekli çalıştırılan anaerobik reaktörlerde organik madde giderimi için de geliştirilmiş kinetik modeller vardır (Lomas vd., 1999; Deveci ve Çiftçi, 2001). Biyolojik sistemlerin kinetik modellerinin çoğu Michaelis–Menten kinetik modeline dayanmaktadır. Bu modele göre reaksiyon hızı (V), substrat konsantrasyonu (S) cinsinden betimlenmektedir (Reuveni vd., 2014).

$$v = \frac{V_{\max} [S]}{K_m + S} \quad (2.1)$$

Burada V_{\max} ; maksimum reaksiyon hızını, K_m ; Michaelis–Menten kinetik sabitini, S ise substrat konsantrasyonunu temsil etmektedir. Substrat konsantrasyonu ile reaksiyon hızı arasındaki ilişki Michaelis-Menten sabiti diyagramında Şekil 2.6’da gösterilmektedir.

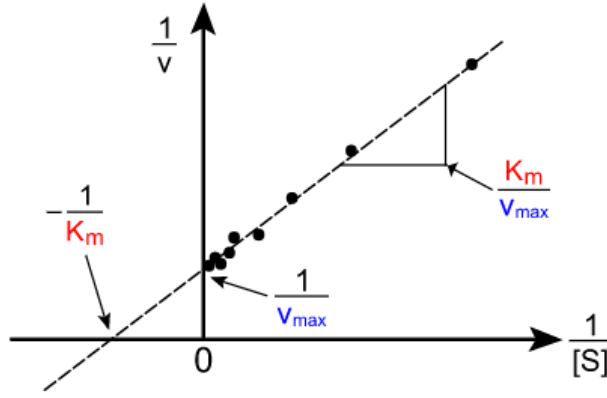


Şekil 2. 6. Michaelis-Menten doygunluk eğrisi

Denklem (2.1) lineerize edilirse;

$$\frac{1}{v} = \frac{K_m + S}{V_{\max} [S]} = \frac{K_m}{V_{\max}} \frac{1}{S} + \frac{1}{V_{\max}} \quad (2.2)$$

Denklemini elde edilir. x eksenine $1 / [S]$, y eksenine $1 / V$ değerleri yazılarak Lineweaver-Burk enzim kinetiği denkleminin grafiksel bir temsili Şekil 2.7’ de verilmektedir (Khyade vd., 2019). Grafikte K_m / V_{\max} doğrunun eğimini, $1 / V_{\max}$ ise doğrunun kayma noktasını ifade etmektedir.



Şekil 2. 7. Lineweaver-Burk grafiği

Monod kinetik modeli ve onun benzeri olan kinetik modeller, substrat içinde çözünebilen organik madde ve mikrobiyal büyümeyi ifade etmektedir. Anaerobik arıtım sırasında çeşitli organik maddelerin mezofilik şartlarda elde edilen Monod kinetiği sabitleri Çizelge 2.4’de verilmektedir.

Çizelge 2. 4. Çeşitli organik maddelerin mezofilik anaerobik arıtımı için kinetik sabitler (Öztürk, 2007)

Organik madde (substrat)	Anaerobik arıtma kademesi	k (g KOİ/g UAKM* gün)	K _s (yarı doygunluk hız sabiti) (mg KOİ/L)	μ _{max} (gün ⁻¹)	Y(biyokütle Dönüşüm oranı) (g UAKM/g KOİ)	b (k _d) (gün ⁻¹)
Karbonhidratlar	Asit oluşumu	1,33-70,6	22,5-630	7,2-30	0,14-0,17	6,1
Uzun zincirli yağ asitleri	Hidroliz	0,77-6,67	105-3180	0,085-0,55	0,04-0,11	0,01-0,015
Kısa zincirli yağ asitleri*	Hidroliz	6,2-17,1	12-500	0,13-1,2	0,025-0,047	0,01-0,027
Asetat	Metan oluşumu	2,6-11,6	11-421	0,08-0,7	0,01-0,054	0,004-0,037
H ₂ /CO ₂	Metan oluşumu	1,92-90	4,8.10 ^{-5**} (0,6 mgKOİ/L)	0,05-4,07	0,017-0,045	0,088

*asetat hariç, ** atm H₂

2.4.1. Monod Kinetik Modeli

Mikroorganizma çoğalma hızı zamanla hız kısıtlayıcı olan substrat konsantrasyonuna bağlı olarak ifade edilir ve Michaelis-Menten enzim reaksiyon kinetiği temel alınmaktadır. Bu modelde özgül büyüme hızı;

$$\mu = \frac{\mu_{max} * S}{K_S + S} - b \quad (2.3)$$

Substrat tüketim hızı;

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{\mu_{max} * X * S}{Y * (K_S + S)} \quad (2.4)$$

Substrat Konsantrasyonu;

$$S = \frac{K_S * (1 + b * \theta_c)}{\theta_c * (\mu - b) - 1} \quad (2.5)$$

ile ifade edilmektedir (Öktem, 2019). Burada;

S: Substrat konsantrasyonu

μ_{max} : Maksimum spesifik mikroorganizma büyüme hızı (gün^{-1})

Y: Hücre çevrim katsayısı (biyokütle dönüşüm oranı)

K_s: Yarı doyumluk konsantrasyonu (Monod Sabiti) (mg KOİ/L)

2.4.2. Contois Kinetik Modeli

Kütle transferinin büyüme hızı üzerine etkisini yansıtan mikrobiyal popülasyon yoğunluğunu belirleyen bu kinetik modelde mikroorganizma özgül büyüme hızı;

$$\mu = \frac{\mu_{max} * S}{B * X + S} - b \quad (2.6)$$

Substrat tüketim hızı;

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{\mu_{max} * X * S}{Y * (B * X + S)} \quad (2.7)$$

Substrat konsantrasyonu;

$$S = \frac{B * Y * S_0 * (1 + b * \theta_c)}{B * Y * (1 + b * \theta_c) + \theta_c * (\mu_{max} - b) - 1} \quad (2.8)$$

İle ifade edilmektedir. (Öktem, 2019) Burada;

B: biyokütle konsantrasyonunun yüksek olduğu durumda, biyokütle konsantrasyonu ile orantılı yarı doygunluk sabiti olarak ifade edilmektedir. Contois modeli, Monod modeline $K_s = B \cdot X$ bağıntısı ile ilişkilidir.

2.4.3. Chen ve Hashimoto Kinetik Modeli

Chen ve Hashimoto, bu modeli 1978 yılında Monod ve Contois modellerini temel alarak giriş substrat konsantrasyonu etkisinin Contois ifadesine ilavesi ile geliştirmiştir (Elreedy vd., 2019).

Özgül büyüme hızı;

$$\mu = \frac{\mu_{max} \cdot S}{K \cdot S_0 + (1-K) \cdot S} - b \quad (2.9)$$

Substrat tüketim hızı;

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{\mu_{max} \cdot X \cdot S}{K \cdot X + Y \cdot S} \quad (2.10)$$

Substrat konsantrasyonu;

$$S = \frac{K \cdot S_0 \cdot (1 + b \theta_C)}{(K-1)(1 + b \theta_C) + \mu_{max} \cdot \theta_C} \quad (2.11)$$

Denklemleri ile ifade edilir.

2.4.4. Barthakur Kinetik Modeli

Bu kinetik model de; kompleks substratları ele alarak substrat kullanımını modelleyen ve hidrolize edilen maddeleri Monod modeline uyarlamıştır (Setiadi ve Djajadiningrat, 1996). Bu modelde çıkıştaki toplam substrat konsantrasyonu;

$$S_T = \frac{S_{T_0} (1-R) A + \frac{K_S}{S_{T_0}}}{\mu_{max} \theta_C + A - 1} + R \quad (2.12)$$

Spesifik metan verimi;

$$B = B_{max} \left[\frac{A + \frac{K_S}{(S_{T_0} - R \cdot S_0)}}{\mu_{max} \cdot \theta_C + A - 1} \right] \quad (2.13)$$

Ortalama çamur yaşı θ_C ;

$$\theta_C = \frac{X_R \cdot V_R}{X_e \cdot F} \quad (2.14)$$

Denklemleri ile ifade edilmektedir. Bu denklemlerde;

A: kinetik parametre ($=K_s \cdot k \cdot Y / K_h$)

B: spesifik metan verimi (LCH₄ /g substrat)

B_{max}: maksimum spesifik metan verimi

S_T: çıkıştaki toplam substrat konsantrasyonu (g/L)

S_{To}: girişteki toplam substrat konsantrasyonu

S_{Tmin}: mümkün olan min. S_T

R: refraktör katsayısı (S_{Tmin} / S_{To})

F: volumetrik giriş debisi (L/gün)

k: hidrolize substrat taşınım hızı faktörü (zaman⁻¹)

K_h: substrat hidroliz hız faktörü (zaman⁻¹)

K_s: hidrolize substrat yarı doyumluk sabiti (g/L)

X_R: reaktördeki biyokütle konsantrasyonu (mg UAKM/L)

X_E: çıkış suyundaki biyokütle konsantrasyonu (mg UAKM/L)

Y: hücre çevrim katsayısı (biyokütle dönüşüm oranı)

V_R: reaktör hacmi (L)

μ_{max}: maksimum spesifik büyüme hızı (gün⁻¹)

2.4.5. Stover – Kincannon Kinetik Modeli

Stover ve Kincannon, 1982’de substrat kullanma hızının, organik yükleme hızının bir fonksiyonu olan bir kinetik model geliştirerek biyofilm reaktörlere uygulamışlardır (Stover ve Kincannon, 1982).

Stover ve Kincannon (1982), döner biyodisklerle yaptıkları çalışmada biyokütleyi immobilize biyokütle ile karşılaştırarak askıda bulunan biyokütleyi ihmal edilebilir kabul etmişlerdir (Kapdan, 2004). Bu modele göre Substrat Giderim Hızı;

$$\frac{dS}{dt} = \frac{U_{max}(Q*S_i/V)}{K_B+(Q*S_i/V)} \quad (2.14)$$

Bu eşitlik aşağıdaki gibi lineerize edilirse;

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)^{-1} = \frac{V}{Q*(S_i-S_e)} = \frac{K_B}{U_{max}} \left[\frac{1}{OLR} \right] + \frac{1}{U_{max}} \quad (2.15)$$

Burada:

dS/dt : substrat giderim hızını (gKOİ/L*gün)

S_i : giriş substrat konsantrasyonunu (gKOİ/L)

S_e : çıkış substrat konsantrasyonunu (gKOİ/L)

U_{max} : maksimum substrat giderme hız sabiti (g/L*gün)

Q : debi (m³/gün)

V : reaktör hacmi (L)

OLR : organik yükleme değeri (gKOİ/L*gün)

$$OLR = \frac{Q*S_i}{V} \quad (2.16)$$

K_B : hız sabiti (g/L*gün)

$\frac{V}{Q*(S_i-S_e)}$, ye karşılık $\frac{1}{OLR}$ grafiği çizilirse, elde edilen doğrunun eğimi $\frac{K_B}{U_{max}}$ 'ı; kesim

noktası da $\frac{1}{U_{max}}$ 'ı verir.

$$y = ax + b \quad (2.17)$$

$$\frac{V}{Q*(S_i-S_e)} = \frac{K_B}{U_{max}} * \frac{1}{OLR} + \frac{1}{U_{max}} \quad (2.18)$$

$y = ax + b$ doğru denkleminde; a, eğimi; b, kesim noktasını verir.

2.5. Deneysel Tasarım (Tam Faktöriyel Analiz)

Deneysel tasarım; deneysel bir süreci ve deneyin girdi ve çıktıları arasındaki neden-sonuç ilişkisini etkileyen değişken faktörlerin kavranması ve aralarındaki ilişkileri belirlemeye yarayan proaktif bir istatistiksel yöntemdir. Bu yöntem ilk kez 1920' ler de İngiliz bilim adamı Sir Ronald Fisher tarafından ortaya konulmuştur (Anonim, 2012).

Deney tasarımı tarım, kimya, ilaç ve endüstriyel alanlarda kullanılmış fakat ilerleyen süreçte kullanımı kısıtlı kalmıştır. 1980' lerin başında Prof. Genici Taguci'nin deneysel tasarıma yenilikler getirmesiyle imalat sektöründe de başarılı bir şekilde uygulanmıştır (Şirvancı, 1997).

Deneysel tasarımı kullanırken amaç; kısa sürede az maliyetle yüksek verimle proses geliştirmektir. Bu süreçte deney tasarımı; problem seçme ve tanımlama, faktörleri, seviyelerini ve aralıklarını seçme, çıktı değişkeninin seçilmesi, deney tasarımı seçme, deneyi gerçekleştirme, verilerin istatistik analizini yapma ve bu analiz sonuçlarına göre öneriler de bulunularak gerekirse doğrulama deneyleri yapma aşamalarından oluşur (Özkurt, 1999).

2.5.1. Tam Faktöriyel Deney Tasarımı

Hem nitel hem nicel girdiler için geçerli, iki ve daha fazla düzeyli faktörlerle yapılabilen ve her faktör hakkında bilgi veren kolayca planlanıp analiz edilebilen bir deneysel tasarım yöntemidir. Faktörler ve düzeyler seçilirken dikkat edilmelidir, çok fazla faktör ve düzey olduğunda deney kombinasyonları artabilir bu da deneyin uzun sürmesine neden olarak maliyeti arttırabilir. Çok etmenli bir deneyde faktörlerin tek başına ve birlikte ürün performansına olan etkilerini belirlemek için gerekli deney sayısı a^k 'dır. 3^k faktöriyel tasarımda, her biri 3 düzeye sahip toplam k tane faktör vardır. Faktör düzeyleri genellikle (a_0, a_1, a_2) veya $(0, 1, 2)$ sembolleriyle gösterilir. Faktör sayısı 2 olduğunda, 3^k faktöriyel tasarım, 3^2 faktöriyel tasarım olarak adlandırılır ve $(a_0, b_0), (a_0, b_1), (a_0, b_2), (a_1, b_0), (a_1, b_1), (a_1, b_2), (a_2, b_0), (a_2, b_1), (a_2, b_2)$ veya $(0, 0), (0, 1), (0, 2), (1, 0), (1, 1), (1, 2), (2, 0), (2, 1), (2, 2)$ sembolleriyle gösterilen toplam $3^2 = 9$ tane deneme vardır. Benzer şekilde 3^3 faktöriyel tasarımda, toplam $3^3 = 27$, 3^k faktöriyel tasarımda ise toplam 3^k tane deneme vardır (Şenoğlu ve Acıtaş, erişim tarihi: 10.05.2021). Çizelge 2.5' de 3^k çok etmeli deney sayısı tablosu verilmektedir.

a: faktörün düzey sayısı (a=2,3,4)

k: ilgilenilen faktör sayısı

Çizelge 2. 5. 3^k çok etmenli deney sayısı tablosu

Faktör Sayısı	Deney Sayısı
2	9
3	27
4	81
5	143

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Metal Sanayi Atık Suyu

Bu çalışma kapsamında Eskişehir Organize Sanayi Bölgesi'ndeki ASPEN Yapı ve Zemin A.Ş' ye ait metal asma tavan fabrikasından temin edilen atık sular kullanılarak kesikli anaerobik ve sürekli beslemeli anaerobik (yukarı akışlı dolgulu yatak reaktör-YADYR) reaktör sistemi ile biyolojik giderimi araştırıldı. Metal sanayi atık suyu +4°C'de buzdolabında muhafaza edildi.

3.1.2. İnokulum (Anaerobik Çamur)

Kesikli ve sürekli reaktör çalışmalarında kullanılan anaerobik çamur Eskişehir Atık su Arıtma Tesisi'nden sağlandı. Anaerobik çamur kullanılmadan önce pH, toplam katı madde, uçucu katı madde gibi arıtımda etkili olan önemli parametreleri belirlendi. Kullanımdan önce çamur iyice karıştırılıp, 1 mm por çaplı filtreden süzüldü.

3.1.3. Çözeltiler ve Kimyasallar

Çözelti 1: 1N NaOH Çözeltisi

NaOH	4 g
Saf su	100 ml' ye tamamlandı.

pH ayarlamada kullanıldı.

Çözelti 2: 1N HCl Çözeltisi

HCl (%37'lik)	8,4 ml
Saf su	91,6

pH ayarlamada ve yağ/gres analizinde kullanıldı.

Çözelti 3: Bazal Ortam (BO)

NH ₄ Cl	1200 mg
MgSO ₄ .7H ₂ O	400 mg
KCl	400 mg
Na ₂ S.9H ₂ O	300 mg
CaCl ₂ . 2H ₂ O	50 mg
(NH ₄) ₂ .HPO ₄	80 mg
FeCl ₂ .4H ₂ O	40 mg
CoCl ₂ .6H ₂ O	0,5 mg
KI	0,5 mg
MnCl ₂ .4H ₂ O	0,5 mg
CuCl ₂ .2H ₂ O	0,5 mg
ZnCl ₂	0,5 mg
AlCl ₃ .6H ₂ O	0,5 mg
NaMoO ₄ .2H ₂ O	0,5 mg
H ₃ BO ₃	0,5 mg
NiCl ₂ .6H ₂ O	0,5 mg
NaWO ₄ . 2H ₂ O	0,5 mg
Na ₂ SeO ₃	0,5 mg
Sistein	10 mg
NaHCO ₃	6000 mg
Saf su	1000 ml

Bazal ortam bileşenleri hassas terazide tartılarak saf suda çözdürüldükten sonra kullanılmıştır. Bazal ortam, anaerobik mikroorganizmaların gereksinim duyduğu iz elementleri karşılamak amacıyla kullanıldı (Demirer ve Speece, 1998).

Çözelti 8: Fenolftalein İndikatör Çözeltisi

Fenolftalein	5 g
Etil alkol (%95'lik)	500 mL
Saf su	500 mL

Alkalinite ve uçucu yağ asitleri deneylerinde kullanıldı (APHA, 2000).

Çözelti 9: Metil Oranj İndikatör Çözeltisi

Metil Oranj	0,5 g
Saf su	1000 mL

Azot Gazı

Oxitop C şişeleri ile yapılan kesikli reaktör denemelerinde anaerobik koşulların oluşturulması için kullanıldı.

n-heksan/ metil-tert bütül eter Çözücüleri

Yağ/gres analizinde kullanıldı.

Sodyum sülfat (Na₂SO₄) Bileşiği

Yağ/gres analizinde kullanıldı.

Çözelti 10: Besleme Çözeltisi

Glukoz	8 g. L ⁻¹
Amonyum hidrojen karbonat	0,4 g. L ⁻¹
Potasyum hidrojen fosfat	0,4 g. L ⁻¹
Sodyum hidrojen karbonat	0,4 g. L ⁻¹
İz element çözeltisi A	1 mL
İz element çözeltisi B	1 mL

Anaerobik arıtımda mikroorganizmaları sürekli reaktörde ortama alıştırmak için kullanıldı.

Çözelti 11: İz Element Çözeltisi A

MgSO ₄ .7H ₂ O	5 g. L ⁻¹
--------------------------------------	----------------------

Besleme çözeltisinde kullanıldı.

Çözelti 12: İz Element Çözeltisi B

FeCl ₃	5 g. L ⁻¹
-------------------	----------------------

CaCl ₂	5 g. L ⁻¹
KCl	5 g. L ⁻¹
CoCl ₂	1 g. L ⁻¹
NiCl ₂	1 g. L ⁻¹

Besleme çözeltisinde kullanıldı.

Osmotik Ayarlama Sıvısı (OAS) (SDI)

Toksisite deneyinde kullanıldı.

Sulandırma Sıvısı (SDI)

Toksisite deneyinde kullanıldı.

Seyreltme Sıvısı (SDI)

Toksisite deneyinde kullanıldı.

Diluent (SDI)

Toksisite deneyinde kullanıldı.

3.1.4. Metal Analiz Kitleri

Atık sudaki ağır metal analizleri için MERCK marka metal analiz kitleri kullanıldı.

Kurşun (Pb) Test Kiti (1.14833.0001)

Sürekli reaktörde anaerobik arıtmadan önce ve sonra atık sudaki kurşun konsantrasyonunu belirlemek için kullanıldı.

Siyanür (CN⁻) Test Kiti (1.14561.0001)

Sürekli reaktörde anaerobik arıtmadan önce ve sonra atık sudaki siyanür konsantrasyonunu belirlemek için kullanıldı.

Krom (Cr) Test Kiti (1.14758.0001)

Sürekli reaktörde anaerobik arıtmadan önce ve sonra atık sudaki krom konsantrasyonunu belirlemek için kullanıldı.

Nikel (Ni) Test Kiti (1.14785.0001)

Sürekli reaktörde anaerobik arıtmadan önce ve sonra atık sudaki nikel konsantrasyonunu belirlemek için kullanıldı.

Demir (Fe) Test Kiti (1.14761.0001)

Sürekli reaktörde anaerobik arıtmadan önce ve sonra atık sudaki demir konsantrasyonunu belirlemek için kullanıldı.

Alüminyum (Al) Test Kiti (1.14825.0001)

Sürekli reaktörde anaerobik arıtmadan önce ve sonra atık sudaki alüminyum konsantrasyonunu belirlemek için kullanıldı.

Bakır (Cu) Test Kiti (1.14767.0001)

Sürekli reaktörde anaerobik arıtmadan önce ve sonra atık sudaki bakır konsantrasyonunu belirlemek için kullanıldı.

Çinko (Zn) Test Kiti (1.14566.0001)

Sürekli reaktörde anaerobik arıtmadan önce ve sonra atık sudaki çinko konsantrasyonunu belirlemek için kullanıldı.

Sülfür (S²⁻) Test Kiti (1.14779.0001)

Sürekli reaktörde anaerobik arıtmadan önce ve sonra atık sudaki sülfür konsantrasyonunu belirlemek için kullanıldı.

Florür (F⁻) Test Kiti (1.14557.0001)

Sürekli reaktörde anaerobik arıtmadan önce ve sonra atık sudaki florür konsantrasyonunu belirlemek için kullanıldı.

Amonyum Azotu (NH₄-N) Test Kiti (1.14752.0001)

Sürekli reaktörde anaerobik arıtmadan önce ve sonra atık sudaki amonyum azotu konsantrasyonunu belirlemek için kullanıldı.

Nitrit Azotu (NO₂-N) Test Kiti (1.14776.0001)

Sürekli reaktörde anaerobik arıtmadan önce ve sonra atık sudaki nitrit azotu konsantrasyonunu belirlemek için kullanıldı.

3.2. Yöntem

3.2.1. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)

Evsel ve endüstriyel atık suların kirlilik yükünün belirlenmesinde kullanılan parametredir. Biyokimyasal oksijen ihtiyacından farklı olarak organik maddenin biyokimyasal reaksiyonlarla değil redoks reaksiyonlarıyla oksitlenmesine dayanır. Atık suların içeriğindeki organik maddeler, kimyasal oksidasyonları için gerekli oksijen miktarı bakımından belirlenir. Yöntem organik maddelerin, kuvvetli oksitleyicilerle asidik ortamlarda oksitlenebilecekleri temeline dayanmaktadır (APHA, 2000; Özdemir ve Eltem, 2001).

KOİ analizleri Spectroquant hazır test kitleri ile yapıldı. Bu test kitlerinde analiz için gereken tüm kimyasallar 16 mm'lik yuvarlak küvetler içinde yer almaktadır. Gerekli ön işlemlerden geçirilen atık su 3 ml olacak şekilde küvetlere konulduktan sonra termoreaktörde 148°C'de 2 saat bekletildi. Sürenin sonunda soğutulan küvet UV visible spektrofotometreye yerleştirilerek absorbans değeri okunuldu.

3.2.2. Yağ-Gres Analizi

Çözünmüş ve emülsifiye yağlar sudan organik çözücülerle ekstrakte edilir. Organik çözücüler bazı numuneler ile çalkalandığında yapısı çok zor bozulabilen emülsiyon oluştururlar. Bu yöntem emülsiyon tayinini içerir. Örneğin öncelikle pH'ı 2 veya daha düşük oluncaya kadar HCl ile asitlendirildi. 100 ml örnek ayırma hunisine alındı. Numune şişesi 30 ml ekstraksiyon çözültisi (n-heksan/ metil-tert bütül eter) ile yıkanılarak ve ayırma hunisine aktarılarak 2 dakika çalkalandı ve fazların ayrılması için beklenildi. Çözücü faz, içerisinde önceden çözücü ile ıslatılmış süzgeç kâğıdı ve 10 g Na₂SO₄ bulunan huniden süzülerek temiz ve darası alınmış damıtma balonuna konuldu. Eğer çözücü faz berrak değilse 5 dakika 2400 rpm hızda santrifüjlenir. Santrifüjlenmiş kısım uygun bir ayırma hunisine alındı. Çözücü faz tekrar önceden ıslatılmış süzgeç kâğıdı ve 10 g Na₂SO₄ bulunan huniden süzülür, temiz ve darası alınmış damıtma balonuna konuldu. Huni ve süzgeç kâğıdı 10-20 ml çözücü ile yıkanarak damıtma balonuna aktarıldı. Ekstraksiyon işlemi iki kez daha tekrarlanarak hacim 10 ml

kalıncaya kadar su banyosunda 85°C’ de damıtma balonu içindeki ekstraktlar damıtıldı. Geri kalan çözücü aynı sıcaklıkta kaynatılarak uzaklaştırıldı. Balon su banyosunda kurutulularak desikatörde 30 dakika soğutulup tartıldı (APHA, 2000; Baltacı, 2000). Sonuç aşağıdaki şekilde hesaplandı:

$$\text{Yağ ve gres mg/l} = (A-B) \times 1000 / V$$

A: Toplam ağırlık, (mg)

B: Balon darası, (mg)

V: ml örnek

3.2.3. Katı maddeler

Atık su içinde bulunan organik ve inorganik bileşenler hem çözünebilir hem de çözünemeyen halde bulunurlar. Atık su içindeki bu maddeler askıda katı madde (AKM), toplam çözünmüş katı madde (TÇKM) ve uçucu askıda katı madde (UAKM) olarak üç tipte tanımlanırlar. Toplam katı madde (TKM), AKM ile TÇKM’ nin toplamı olarak bilinir. AKM ile TÇKM’ nin birbirinden ayrılmasında, kullanılan filtre kâğıdının gözenek çapı önemli bir faktördür. Süzme sonunda filtre kâğıdı üzerinde hem organik hem de inorganik maddeleri içeren bir katı kalır. Ancak filtre kâğıdı 550°C’de yakıldığında organik maddeler yanar ve uzaklaşır, geriye kül olarak inorganik kısım kalır (APHA, 2000).

3.2.3.1. Toplam katı madde (TKM)

Belirli hacimde alınan örnek, sabit tartıma getirilmiş kroze içinde 105°C’de etüvde kurutuldu ve desikatörde soğutuldu. Sabit tartıma gelince hassas terazide tartıldı. Aşağıdaki şekilde hesaplama yapıldı (APHA, 2000).

$$\text{TKM, (mgL}^{-1}\text{)} = (A-B) \times 1000 / \text{ml, örnek hacmi}$$

A: Kroze + örnek ağırlığı, (mg)

B: Krozenin darası, (mg)

3.2.3.2. Askıda katı madde (AKM)

Askıda katı madde filtre kâğıdından geçmeyen katı maddeler olarak ifade edilir. AKM Filtre Kâğıdının 103°C de etüvde 1 saat kurutulduktan sonra desikatörde soğutulup tartılmasıyla belirlenmektedir (APHA, 2000).

- Önceden standart filtre kâğıdı (0,2µm por çaplı) sabit tartıma getirilir.
- Belli hacimde su örneği filtre edilir.
- Filtre kâğıdı 103°C de etüvde en az 1 saat kurutulur.

Hesaplama aşağıdaki şekilde yapılır.

$$\text{AKM, (mgL}^{-1}\text{)} = (A-B) \times 1000 / \text{ml, örnek hacmi}$$

A: Filtre kâğıdı + örnek ağırlığı, (mg)

B: Filtre kâğıdının darası, (mg)

3.2.3.3. Uçucu katı madde (UKM)

Toplam katı madde deneyinden sonra 550±50°C’de kül fırınında kap ve içinde kalan maddeler 20 dakika bekletilir ve tekrar tartılır (APHA, 2000).

Hesaplama aşağıdaki şekilde yapılır.

$$\text{UKM (mgL}^{-1}\text{)} = (A-B) \times 1000 / \text{ml, örnek hacmi}$$

A: Kap+ içindeki madde ağırlığı (fırında yakmadan önce) , (mg)

B: Kap+ içindeki madde ağırlığı (fırında yakıldıktan sonra) , (mg)

3.2.4. pH

pH su içinde bulunan hidrojen iyonları derişiminin eksi logaritması olarak tanımlanır.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

Bu bağıntıya göre hidrojen iyonu derişimi arttıkça pH değeri düşer. Atık Suların pH’ları pH metre (WTW-Inolab) ile belirlendi.

3.2.5. Alkalinite

Alkalinite suyun proton alma kapasitesidir. Sulardaki alkalinite kalsiyum, magnezyum, sodyum ve potasyum hidroksit, karbonat ve bikarbonatları ile amonyağın varlığından ileri gelir. Hidroksit, karbonat ve bikarbonat olmak üzere üç çeşit alkalinite vardır. Alkalinite fenolftalein ve metil oranj indikatörleri kullanılarak asit titrasyonu ile belirlenir.

Alkalinite sonuçları verilirken pH değerine dikkat edilmelidir. $pH > 8,3$ ise karbonat alkalinitesi vardır. $pH > 9$ ise karbonat alkalinitesi ile birlikte hidroksit alkalinitesi de olabilir. $pH < 8,3$ ise bikarbonat alkalinitesi söz konusudur (APHA, 2000).

- 10 ml örnek porselen kapsüle alındı.
- 2 damla fenolftalein indikatörü varlığında standart H_2SO_4 çözeltisi ile pembe renkten renksiz oluncaya kadar titre edildi (Kullanılan asit çözeltisi P ml olarak kaydedildi).
- Aynı örnek 2 damla metil oranj indikatörü varlığında sarı renkten turuncuya dönünceye kadar titre edildi (Toplam kullanılan asit çözeltisi T ml olarak kaydedildi).

Örnekteki alkalinite miktarı Çizelge 3.1.'e göre hesaplanır. Buradaki değerler meq/L cinsindedir.

$$\text{meq/L} = \text{mg/L} \times \text{TD/MA}$$

Çizelge 3. 1. Alkalinite miktarının hesaplanması

Titrasyon sonucu	Hidroksit Alkalinitesi CaCO ₃ olarak	Karbonat Alkalinitesi CaCO ₃ olarak	Bikarbonat Alkalinitesi CaCO ₃ olarak
P=0	0	0	0
P<1/2T	0	2P	T-2P
P=1/2T	0	2P	0
P>1/2T	2P-T	2(T-P)	0
P=T	T	0	0

P: Fenolftalein alkalinitesi T: Toplam Alkalinite

3.2.6. Uçucu yağ asitleri

Uçucu yağ asitleri atmosfer basıncında distile edilebilen, suda çözünen yağ asitleri olarak bilinirler. Yüksek kaynama noktasına sahip olmalarına rağmen su ile karışımları damıtma ile ayrılabilir. Damıtma yönteminde uçucu yağ asitleri asetik asit cinsinden hesaplanır. Anaerobik ayrıştırma işleminde kademeler arasındaki uyumu kontrol etmek amacıyla kullanılır.

Uçucu yağ asitlerinin belirlenmesi için, sistemden alınan 100 ml örnek 4500 dev/dak hızla 10 dakika santrifüj edilir. 100 ml saf su ve 5 ml H₂SO₄ çözeltisi eklenir ve karışım damıtılır. H₂S ve CO₂ den gelebilecek hataları önlemek amacıyla ilk 15 ml'lik distilat uzaklaştırılır. Sonra gelen 150 ml distilat erlende biriktirilir ve fenolftalein indikatörü ile 0,1 N NaOH'e karşı titre edilir. Pembe renk kalıcı hale geldiğinde harcanan NaOH miktarı kaydedilir. Uçucu yağ asitleri asetik asit cinsinden mg.l⁻¹ olarak aşağıdaki eşitlikle hesaplandı (APHA, 2000).

$$\text{UYA (mg l}^{-1}\text{)} = \text{NaOH sarfiyatı (ml)} \times \text{N} \times 60000 / \text{numune hacmi (ml)} \times \text{f}$$

N: NaOH'in normalitesi,

f: Düzeltme faktörü

Derişimi belli olan standart bir asetik asit çözeltisi ile aynı işlem yapılarak düzeltme faktörü (f) aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$f = \frac{\text{Distilattan geri kazanılan asit miktarı (mg. L}^{-1}\text{)}}{\text{Standart çözeltideki asit miktarı (mg. L}^{-1}\text{)}}$$

3.2.7. Atık suyun kesikli reaktörde anaerobik koşullarda arıtılabilirliğine ilişkin deneysel tasarım

Kesikli çalışmalarda istatistiksel temelli deneysel tasarım uygulanarak metal sanayi atık sularının anaerobik arıtımının optimizasyonu çalışıldı. Kesikli çalışmalar 200 ml hacme sahip BMP (biyokimyasal metan potasyeli) analiz sistemi ile Oxitop C şişelerinde karıştırılmalı şekilde gerçekleştirildi. Tam Faktöriyel denemelerinde; farklı başlangıç derişimlerinde atık su konsantrasyonları (%0.5, %1, %2) ve atık suya ilaveten farklı kosubstratlar (a-glukoz, b-propiyonik asit c-asetik asit, propiyonik asit ve bütirik asit içeren uçucu yağ asitleri karışımı) kullanılarak 9 farklı deney düzeneği kuruldu. Tüm çalışmalarda ayrıca anaerobik

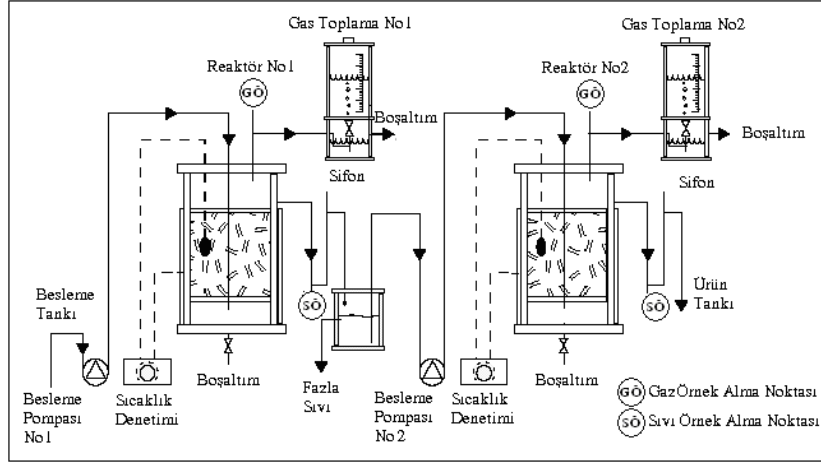
mikroorganizmaların gelişimi için gerekli olan maddeleri içeren bir mineral ortam kullanıldı. pH stabilitesi NaHCO_3 ilavesi ile çözülmüş oksijenin giderimi ise $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ile sağlandı. pH $7\pm 0,1$ değerine ayarlandı. Denemeler $35\text{ }^\circ\text{C}$ ' de Şekil 3.1.'de görülen inkübatörde 30 gün deney süresince bekletildi. Süre sonunda KOİ giderim oranları ve toplam biyogaz miktarı belirlendi. Denemeler iki paralel yapıldı. İstatistiksel analiz ve yorumlamalar SPSS 18 (PASW Statistics) programı kullanılarak gerçekleştirildi.



Şekil 3. 1. Kesikli reaktör (Oxitop C Şişeleri)

3.2.8. Sürekli Reaktör Çalışmaları

DeneySEL çalışmalarda kullanılan Yukarı akışlı dolgulu yatak reaktör (YADYR) Şekil 3.2.'de görülmektedir. Sistem 5 litre sıvı hacmine sahip iki reaktörden oluşmaktadır. Reaktörlerin çalışma hacimleri ise 4,3 litredir. Besleme değişik hızlarda peristaltik pompa ile sağlanmaktadır. Reaktörde kullanılan dolgu materyali plastiktir. İlk reaktörden çıkan sıvı toplama kabına gider. İkinci reaktörün beslenmesi de peristaltik pompa ile değişik hızlarda olmaktadır. 1 ve 2. reaktörlerde üretilen gaz 5 litre kapasiteli kaplarda toplanmaktadır. Gaz toplama, su yer değişimi esasına göre olmaktadır. Her reaktörde elektrikli ısıtma ceketli bulunmaktadır.



Şekil 3. 2. Yukarı akışlı anaerobik dolgulu yataklı reaktör

3.2.8.1. Reaktörün devreye alınması

YADYR devreye alma süreci sistemin temelini oluşturmakta olup; ancak doğru seçilmiş bir aşı çamuru ve kontrollü besleme düzeniyle istenen biyofilm elde edilebilmektedir.

Metanojenik olarak aktif olan inokulum çamuru reaktöre 2,5 litre eklenerek reaktör bir süre kendi haline bırakıldı. Reaktörde biyofilm oluşumu için besleme çözeltisi kullanıldı.

3.2.8.2. Çevresel faktörlerin kontrolü

Anaerobik reaktörler çevresel faktör değişimlerine çok duyarlı olmaları nedeniyle işletilme sırasında bu faktörlerin düzenli şekilde kontrolü gerekmektedir (İlkiliç ve Deviren, 2011).

Sıcaklık: Bu tip reaktörlerde optimum sıcaklık 30-37°C arasındadır. Bu nedenle çalışma boyunca sıcaklık 35±1°C'de tutuldu.

pH Kontrolü: Anaerobik mikroorganizmalar için önemli bir parametre olan pH 6,5-7,8 aralığında korundu. Reaktörde pH, alkalinite ve UYA derişimi uygun günlerde kontrol edildi. Alkaliniteyi 1500-2000 mg. L⁻¹ civarında tutmak üzere besleme çözeltilisindeki NaHCO₃ miktarı ayarlandı.

Uçucu Yağ Asitlerinin Kontrolü: Uçucu yağ asitleri genellikle 3 g. L⁻¹'nin üzerinde anaerobik parçalanma sürecinde iş gören organizmalara toksik etki yaptığı bilinmektedir. Bu nedenle UYA kontrolü önem taşımaktadır.

Redoks potansiyeli: Anaeroblar, farklı oksidasyon redüksiyon potansiyellerinde (redoks potansiyeli, E_h) büyüebilme yeteneklerine göre sınıflandırılırlar. E_h, bir çözeltilideki maddelerin elektronları verme ya da alma (yani oksitlenmiş ya da indirgenmiş hale gelmesi) eğiliminin bir ölçümüdür. Pozitif E_h değerleri anaerobların büyümesini inhibe edecektir, ama sınırlayıcı E_h, E_h y1 ayarlamada iş gören oksidantlara bağlıdır. Bazı anaeroblar O₂'den başka bir maddenin E_h y1 artırması halinde pozitif redoks potansiyelinde büyüebilme yeteneğindedir. Mikrobiyal türe bağlı olarak fakültatif anaeroblar +300 ve -420 mV arasında büyüebilirken obligat anaeroblar -150 ila -420 mV arasında yaşayabilirler. E_h çözülmüş oksijen varlığıyla yükseldiğinde, çoğu obligat anaerob -100 mV dan daha yüksek bir E_h da inhibe edilir. Bazı metanojenler gibi zorunlu anaeroblar -330 mV dan daha yüksek bir E_h da büyümeye başlamayacaktır (Johnson, 1999). Bu sebeple reaktördeki redoks potansiyeli ölçümü önemlidir.

3.2.8.3. Deneysel çalışma planı

Yukarı akışlı dolgulu yatak reaktörde mikrobiyal popülasyonun aktive olması için kullanılan anaerobik besleme çözeltisini takiben 5 ml konsantrasyonda atık su ile beslenilmeye başlandı. Atık su konsantrasyonu artırılarak çalışmaya devam edildi.

Çizelge 3. 2. Reaktör İşletim Planı

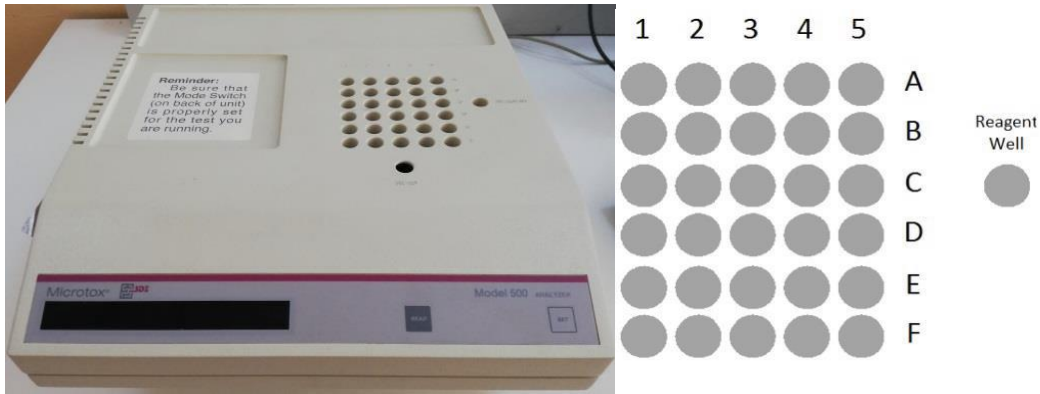
	Reaktör İçeriği	Zaman (öngörülen yaklaşık süre)
1.	Hazırlık aşaması: %100 besleme çözeltisi	35 gün
2.	Besleme çözeltisi + 5 mL atık su	15 gün
3.	Besleme çözeltisi + 12,5 mL atık su	15 gün
4.	Besleme çözeltisi + 18,5 mL atık su	15 gün
5.	Besleme çözeltisi + 23,125 mL atık su	15 gün
6.	Besleme çözeltisi + 35 mL atık su	15 gün
7.	Besleme çözeltisi + 50 mL atık su	15 gün
8.	Besleme çözeltisi + 65 mL atık su	15 gün

3.2.9. *Vibrio fischeri* toksisite testi

Atık suyun arıtım öncesi ve sonrası prokaryotik organizmalar üzerine etkisi *Vibrio fischeri* toksisite testi ile belirlendi. Deney SDI (Amerika Birleşik Devletleri) marka M500 Microtox® cihazında aşağıdaki işlemler sırasıyla uygulanarak yapıldı (Şekil 3.3). Toksisitenin belirlenmesi, deniz bakterisi *Vibrio fischeri* kültürünün toksik maddelerin varlığında ışık yayma özelliğinin azalması ilkesine dayanmaktadır. Denemeler %2 NaCl çözeltisi içinde 15°C'de gerçekleştirildi. Luminesans 490 nm'de ölçüldü. Sonuçlar 5 ve 15. dakikada ışık yayılımının %50 sinin kaybolduğu (EC₅₀) konsantrasyon olarak ifade edildi (Gottlieb vd., 2003).

1. Microtox cihazı için özel olan boş kuvvetler A1'den A5'e, B1'den B5'e ve reagent kuyucuğuna yerleştirilir. Reagent kuyucuğuna 1000 µl yeniden canlandırma (reconstitution) çözeltisi konur.
2. B1'den B5'e kadar olan bütün kuyucuklara 500 µl dilüent eklenir. A1'den A4'e kadar olan kuyucuklara 1000 µl dilüent konulur.

3. Toksikite testi yapılacak örnekten 2500 µl A5 kuyucuğuna konulur ve 250 µl osmotik ayarlama çözeltisi (OAS) eklenir ve karıştırılır. Daha sonra 750 µl atılır. 1:2 seri dilüsyon için A5'ten 1000 µl alınarak ve her seferinde karıştırılarak A5, A4, A3 ve A2 kuyucuğuna kadar işlem yapılır. A2 kuyucuğundan 1000 µl dışarı atılır. 5 dakika beklenir. Reagent kuyucuğundaki canlandırma çözeltisi bakterinin olduğu kaba alınır ve en az 10 defa pipetaj yapılarak karıştırılır, tekrar kuyucuğa konulur. Reagent kuyucuğundan alınan bakteri solüsyonu, B sırasındaki bütün kuyucuklara 10 µl konulur ve 15 dakika beklenir.
4. B sırası 1'den 5'e kadar sırasıyla okuma kuyucuğunda okutulur ve hemen ardından üstteki kuyucuklardan alttakilere 500 µl transfer edilir. (A1'den B1'e, A2'den B2'e şeklinde...) 5 ve 15 dakikalık zaman dilimlerinde okuma kuyucuğuna koyularak ışımaya miktarları ölçülür.



Şekil 3. 3. Microtox® cihazının kuyucuk yerleşimi

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. İnokulum Özellikleri

Eskişehir Atık Su Arıtım Tesisinin Anaerobik Arıtım Birimi'nden temin edilen kesikli ve sürekli reaktör çalışmalarında kullanılan anaerobik çamura ait bazı özellikler Çizelge 4.1.'de verilmektedir.

Çizelge 4. 1. İnokulum özellikleri

Parametre	Anaerobik Çamur
pH	7,8
TKM (g.L ⁻¹)	27,6
AKM (g.L ⁻¹)	20,7
UAKM (g.L ⁻¹)	12,3

4.2. Metal Sanayi Atık Suyunun Özellikleri

Eskişehir Organize Sanayi Bölgesinde ki metal asma tavan üretimi yapan fabrikadan temin edilen atık su örneğine Çevre ve Su Kalitesi Kontrol Yönetmeliği'nde (Çevre Mevzuatı Cilt 2, 1999) yer alan parametrelere göre yapılan analizler ve sonuçları Çizelge 4.2' de verilmektedir.

Çizelge 4. 2. Metal Sanayi Atık Suyunun Özellikleri

Parametre	Sonuç
Yağ/Gres (mg.L ⁻¹)	797,580
KOİ (mg.L ⁻¹)	650,000
pH	7,9
Pb (mg.L ⁻¹)	31,8
Cr (mg.L ⁻¹)	123,2
NH ₄ -N (mg.L ⁻¹)	139,2
S ⁻² (mg.L ⁻¹)	177,4
Al (mg.L ⁻¹)	72,5
Fe (mg.L ⁻¹)	330,5
Zn (mg.L ⁻¹)	150,4
F ⁻ (mg.L ⁻¹)	142,8
Cu (mg.L ⁻¹)	601
Ni (mg.L ⁻¹)	208
CN ⁻ (mg.L ⁻¹)	34,6
NO ₂ -N (mg.L ⁻¹)	2,3

4.3. Kesikli Reaktör Çalışmaları

Metal endüstrisi atık suyunun kesikli çalışmalarda kurulan tam faktöriyel deney düzeneği ve her bir deney sonucunda elde edilen ortalama KOİ giderim oranları Çizelge 4.3’ de verilmektedir.

Çizelge 4. 3. Kesikli reaktör KOİ giderim sonuçları

Atık su Konsantrasyonu			Kosubstrat Çeşidi		
Deneyler	Gerçek (Başlangıç KOİ mg/l)	Kod	Gerçek	Kod	KOİ Giderimleri (%)
1	%0,5 (7480 mg.L ⁻¹)	-1	Glukoz	-1	97,22
2	%0,5 (7480 mg.L ⁻¹)	-1	Propiyonik asit	0	86,66
3	%0,5 (7480 mg.L ⁻¹)	-1	ABP	1	89,84
4	%1 (10690 mg.L ⁻¹)	0	Glukoz	-1	95,12
5	%1 (10690 mg.L ⁻¹)	0	Propiyonik asit	0	69,13
6	%1 (10690 mg.L ⁻¹)	0	ABP	1	81,26
7	%2 (13680 mg.L ⁻¹)	1	Glukoz	-1	90,14
8	%2 (13680 mg.L ⁻¹)	1	Propiyonik asit	0	74,62
9	%2 (13680 mg.L ⁻¹)	1	ABP	1	75,14

Metal sanayi atık suyunun kesikli çalışmalarda kurulan tam faktöriyel deney düzeneği ve her bir deney sonucunda elde edilen ortalama KOİ giderim oranları Çizelge 4.3’de verilmektedir. Deney düzenlerine ilişkin olarak faktörler, düzeyler ve kodları yer almaktadır. Her düzey için Çizelge 4.3’ de verilen deney düzenekleri 2 tekrarlı olarak gerçekleştirildi. Bu tablodaki sonuçlar doğrultusunda varyans analizleri, faktörlerin tek başına ve ikili etkileşim analizleri yapıldı. Deneysel tasarım sonuçları SPSS 18 (PASW Statistics) yazılımı ile hesaplanmıştır. Çizelge 4.4’ de KOİ giderimi için varyans analizi görülmektedir.

Çizelge 4. 4. KOİ giderimi için varyans analizi tablosu

Kaynak	Kareler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F	Sig.
Düzeltilmiş Model	1537,879 ^a	8	192,235	2089,509	,000
Kesen	127832,534	1	127832,534	1389484,064	,000
Konsantrasyon	438,065	2	219,033	2380,791	,000
Kosubstrat	958,901	2	479,451	5211,421	,000
Konsantrasyon *	140,912	4	35,228	382,913	,000
Kosubstrat					
Hata	,828	9	,092		
Genel Toplam	129371,241	18			
Düzeltilmiş Toplam	1538,707	17			

a. R Kare = ,999 (Düzeltilmiş R Kare = ,999)

Çizelge 4.4’de çalışmada kullanılan kosubstrat çeşitlerinin ve konsantrasyon oranlarının KOİ gideriminde istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık gösterdiği görülmektedir. (sig<0,05)

Kullanılan kosubstrat çeşitlerinin KOİ giderimi ile arasındaki istatistiksel ilişki Çizelge 4.5’de homojen alt küme tablosunda verilmektedir.

Çizelge 4. 5. Kosubstrat çeşidi ile KOİ arasındaki ilişki

Kosubstrat	N	Alt Küme		
		1	2	3
Propiyonik asit	6	76,6400		
ABP	6		82,0700	
Glukoz	6			94,1067

Buna göre en iyi KOİ giderimin kosubstrat olarak glukoz kullanıldığında olduğu görülmektedir. Kesikli reaktörde, kosubstrat çeşidi olarak propiyonik asit yerine ABP kullanımı KOİ giderimini %5,43 artırırken, glukoz kullanımı ise KOİ giderimini %17,46 artırmaktadır. ABP yerine glukoz kullanımı ise KOİ giderimini %12 artırmaktadır.

İstatiksel verilere göre Çizelge 4.6'da KOİ gideriminde kosubstratların birbirleriyle karşılaştırmaları verilmektedir.

Çizelge 4. 6. KOİ gideriminde kosubstrat etkisi

(I) Kosubstrat	(J) Kosubstrat	Ortalama Fark (I-J)	Std. Hata	Sig.	95% Güven aralığı	
					Alt sınır	Üst sınır
Glukoz	Propiyonik asit	17,4667*	,17512	,000	16,9777	17,9556
	ABP	12,0367*	,17512	,000	11,5477	12,5256
Propiyonik asit	Glukoz	-17,4667*	,17512	,000	-17,9556	-16,9777
	ABP	-5,4300*	,17512	,000	-5,9189	-4,9411
ABP	Glukoz	-12,0367*	,17512	,000	-12,5256	-11,5477
	Propiyonik asit	5,4300*	,17512	,000	4,9411	5,9189

Çizelge 4.6 incelendiğinde glukoz kullanımı, propiyonik asit kullanımına göre KOİ giderimini %17,4667 oranında arttırmakta ve ABP ye göre %12,0367 daha fazla KOİ giderimini sağlamaktadır. Kosubstrat olarak glukoz yerine propiyonik asit kullanıldığında KOİ giderimi %17,4667 azalmakta iken ABP yerine kullanımı % 5,43 oranında KOİ giderimini azaltmaktadır. ABP nin glukoz ve propiyonik aside tercih edilmesi durumunda ise sırasıyla %12,0367 oranında KOİ giderimi azalırken, %5,43 oranında KOİ giderimi artmaktadır.

Atık su konsantrasyon oranları ile KOİ giderimi arasındaki istatiksel ilişki Çizelge 4.7' de ki alt kümede verilmektedir.

Çizelge 4. 7. Atık su konsantrasyon oranları ile KOİ giderimi arasındaki istatiksel ilişki

Konsantrasyon	N	Alt Küme		
		1	2	3
%2	6	80,0000		
%1	6		81,6317	
%0,5	6			91,1850
Sig.		1,000	1,000	1,000

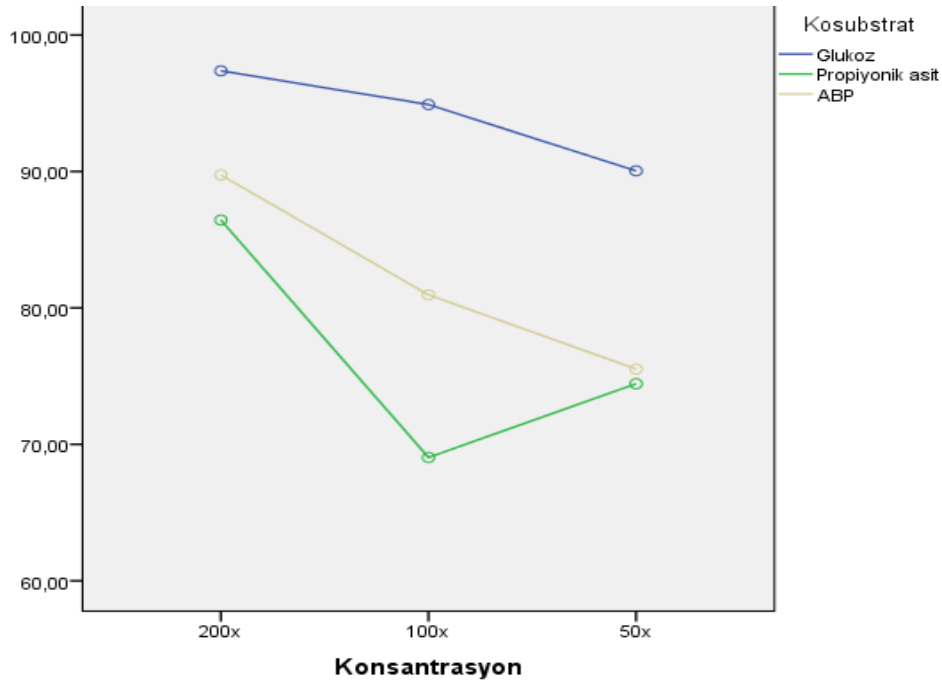
Bu tabloya göre %0,5 seyrelttiğimiz atık suda KOİ gideriminin daha fazla olduğu görülmektedir. İstatiksel değerlendirme, %0,5 seyrelttiğimiz atık suyun kesikli reaktörde KOİ gideriminin %2 ve %1 seyreltilen atık suya göre sırasıyla %11,18 ve %9,55 daha yüksek olduğu sonucunu vermektedir. Bu değerler istatiksel olarak anlamlıdır.

Kesikli reaktör çalışmaları istatiksel verilerine göre atık su konsantrasyon oranları ile KOİ giderimi arasındaki ilişki Çizelge 4.8’de verilmektedir.

Çizelge 4. 8. Atık su konsantrasyon oranlarının KOİ giderimine etkisi

(I) Konsant rasyon	(J) Konsantrasyon	Ortalama Fark (I-J)	Std. Hata	Sig.	95% Güven Aralığı	
					Alt Sınır	Üst Sınır
%0,5	%1	9,5533*	,17512	,000	9,0644	10,0423
	%2	11,1850*	,17512	,000	10,6961	11,6739
%1	%0,5	-9,5533*	,17512	,000	-10,0423	-9,0644
	%2	1,6317*	,17512	,000	1,1427	2,1206
%2	%0,5	-11,1850*	,17512	,000	-11,6739	-10,6961
	%1	-1,6317*	,17512	,000	-2,1206	-1,1427

%0,5 seyreltilen atık su ile %1 seyreltilen atık suda elde edilen KOİ giderim oranı incelendiğinde KOİ gideriminin %1 seyreltilen atık suya göre %9,5533 arttığı; %2 seyreltilen atık suya oranla %11,1850 arttığı görülmektedir. %1 seyreltilen atık su ile %0,5 seyreltilen atık suda elde edilen KOİ giderimine bakıldığında KOİ gideriminin %9,5533 azaldığı, %2 seyreltilen atık suya oranla KOİ gideriminin %1,6317 arttığı görülmektedir. %2 seyreltilen atık suda elde edilen KOİ giderimine bakıldığında %0,5 ve %1 seyreltilen atık sularda elde edilen KOİ giderimine kıyasla giderimin sırasıyla %11,1850 ve %1,6317 azaldığı görülmektedir. Bu değerler istatiksel olarak anlamlıdır. Atık su konsantrasyonu ve kosubstrat etkileşimine ait profil grafiği Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4. 1. KOİ gideriminde atık su konsantrasyon ve kosubstrat etkileşiminin profil grafiği

Şekil 4.1 incelendiğinde KOİ giderimi, % 0,5 oranında seyreltilmiş atık su konsantrasyonu ve kosubstrat olarak glukoz kullanıldığında maksimuma çıkmıştır.

4.4. Sürekli Reaktör Bulguları

Metal sanayi atık suyunun kesikli reaktör çalışmalarından elde edilen sonuçlar doğrultusunda sürekli reaktörde kosubstrat olarak glukoz içeren atık suyun farklı konsantrasyonlarının giderimi çalışıldı.

Anaerobik Yukarı Akışlı Dolgulu Yatak Reaktör (YADYR) çalışmaları 255 gün sürdürüldü. Reaktöre ilk 32 gün boyunca anaerobik mikroorganizmalar için hazırlanan besleme çözeltisi verildi. Mikroorganizmalar aktifleştikten sonra atık su konsantrasyonu 5 mL (2820 KOİ mg.L⁻¹) olacak şekilde arıtıma başlanıldı ve 65 mL (15730 KOİ mg.L⁻¹)'ye kadar miktar artırılarak arıtıma devam edildi. Hidrolik alıkonma süresi 96 saat olarak belirlendi. Bununla birlikte reaktörlerde çalışma süresince redoks potansiyeli ölçümü yapılarak, -340 ile -410 mV arasında değişimler gözlemlendi. Deneme süresince elde edilen veriler Çizelge 4.9.' da verilmektedir.

Çizelge 4. 9. Sürekli reaktör anaerobik arıtım sonuçları

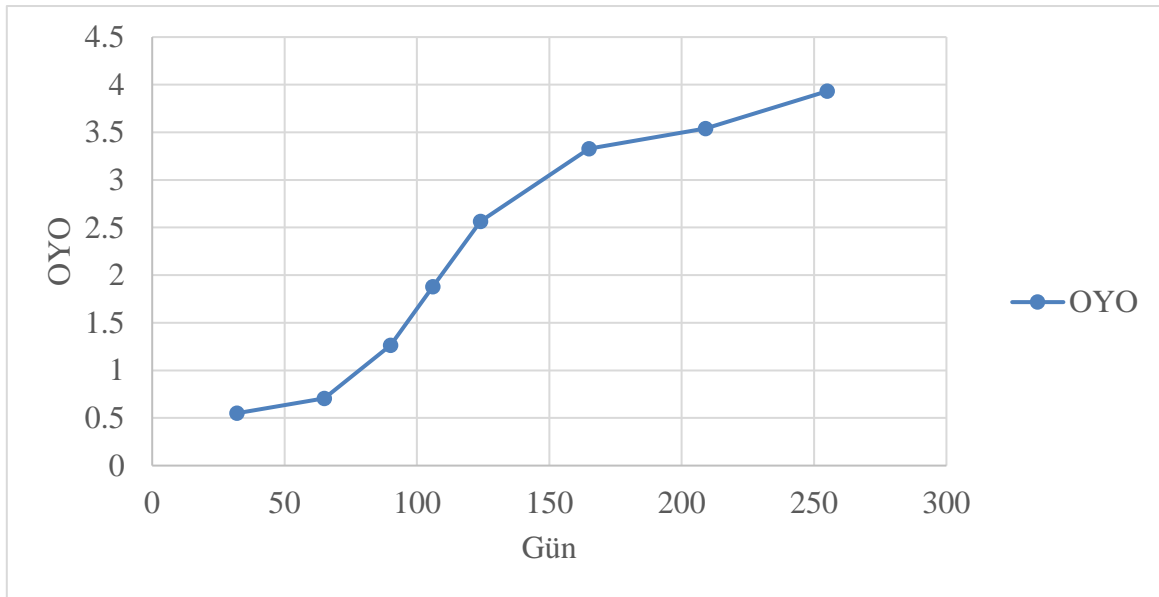
Giriş parametreleri							Çıkış parametreleri						
Gün	Atık su kons. (ml)	HAS (saat)	KOİ	pH	OYO	Alkali nite	KOİ	pH	Biyogaz	Alkalinite	UYA	KOİ gid. (%)	U/A
1-32	-	96	2200	7,9	0,550	2195	300	7,8	0,2	2179	265,65	%86,36	0,122
33-65	5	96	2820	7,9	0,705	2197	276	7,8	0,4	2158	363,6	%87,45	0,168
66-90	12,5	96	5060	7,9	1,265	2186	178	7,8	0,6	2126	309,09	%96,48	0,145
91-106	18,5	96	7520	7,8	1,88	2156	178	7,8	0,5	2188	454,5	%97,6	0,207
107-124	23	96	10260	7,9	2,565	2129	150	7,9	0,5	2115	290,9	%98,5	0,137
125-165	35	96	13320	7,9	3,33	2185	266	7,8	0,6	2179	454,5	%98	0,208
166-209	50	96	14160	7,9	3,54	2107	164	7,9	0,5	2059	454,5	%98,8	0,220
210-255	65	96	15730	7,9	3,932	2189	3020	7,8	0,5	2137	545,45	%80,8	0,255

KOİ(mg. L⁻¹); OYO (g KOİ L⁻¹ gün⁻¹); alk: bikarbonat alkalitesi (mg CaCO₃ L⁻¹); UYA (mg. L⁻¹); biyogaz L⁻¹ atık su gün⁻¹

Çizelge 4. 10. Sürekli reaktör çalışmaları sonrası atık sudaki metal giderim oranları

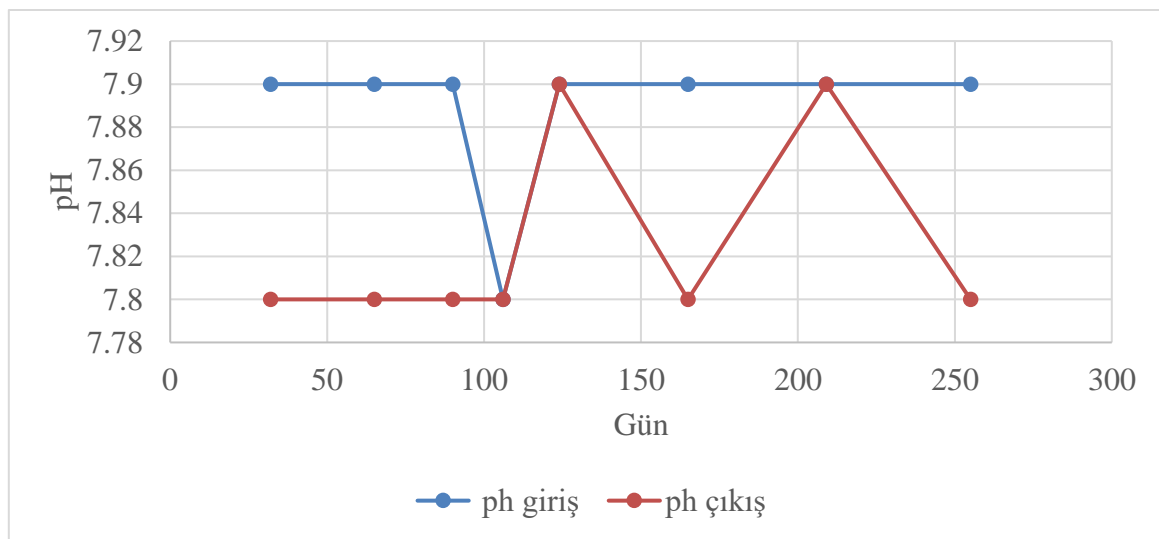
Parametre	Giriş	Çıkış	% Metal Giderim
Pb (mg.L ⁻¹)	0,159	0,034	%78,6
Cr (mg.L ⁻¹)	0,616	0,275	%55,3
NH ₄ -N (mg.L ⁻¹)	0,696	0,372	%46,5
S ⁻² (mg.L ⁻¹)	0,887	0,177	%80
Al (mg.L ⁻¹)	0,362	0,121	%66,5
Fe (mg.L ⁻¹)	1,652	0,593	%64
Zn (mg.L ⁻¹)	0,752	0,344	%54,1
F ⁻ (mg.L ⁻¹)	0,714	0,078	%89
Cu (mg.L ⁻¹)	3,005	1,316	%56,2
Ni (mg.L ⁻¹)	2,08	1,690	%18,75
CN ⁻ (mg.L ⁻¹)	1,04	0,126	%87,8
NO ₂ -N (mg.L ⁻¹)	0,011	0,002	%81,8

Şekil 4.2' de yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım sürecindeki organik yüklenme oranlarındaki değişim verilmektedir.



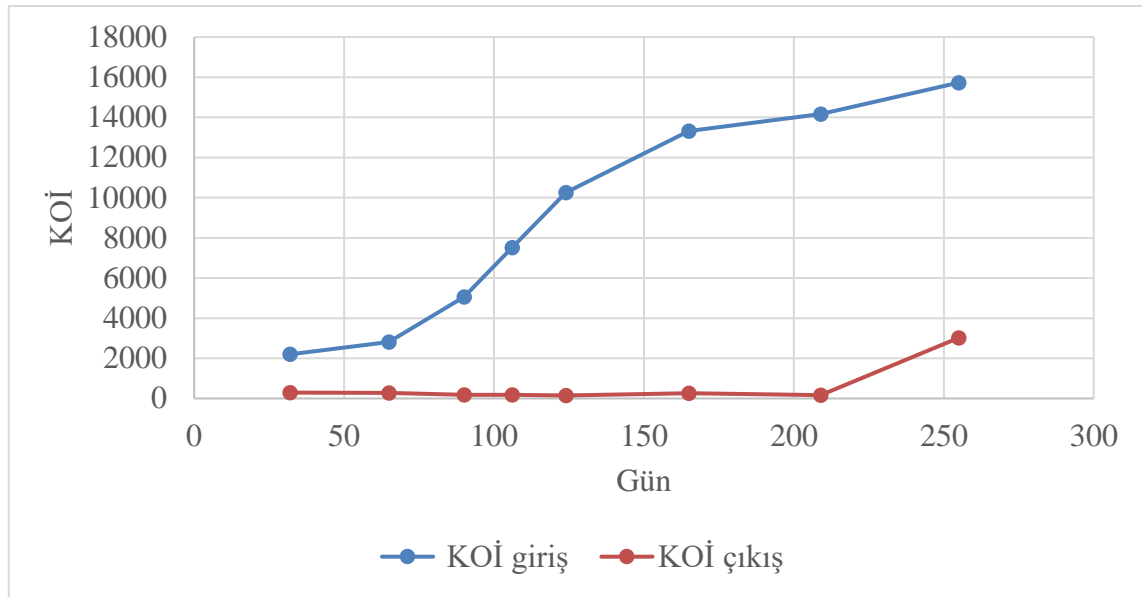
Şekil 4. 2. Yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım sürecindeki OYO değişimi

Şekil 4.3' de yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım sürecindeki giriş pH ve çıkış pH bulgularının değişimi verilmektedir.



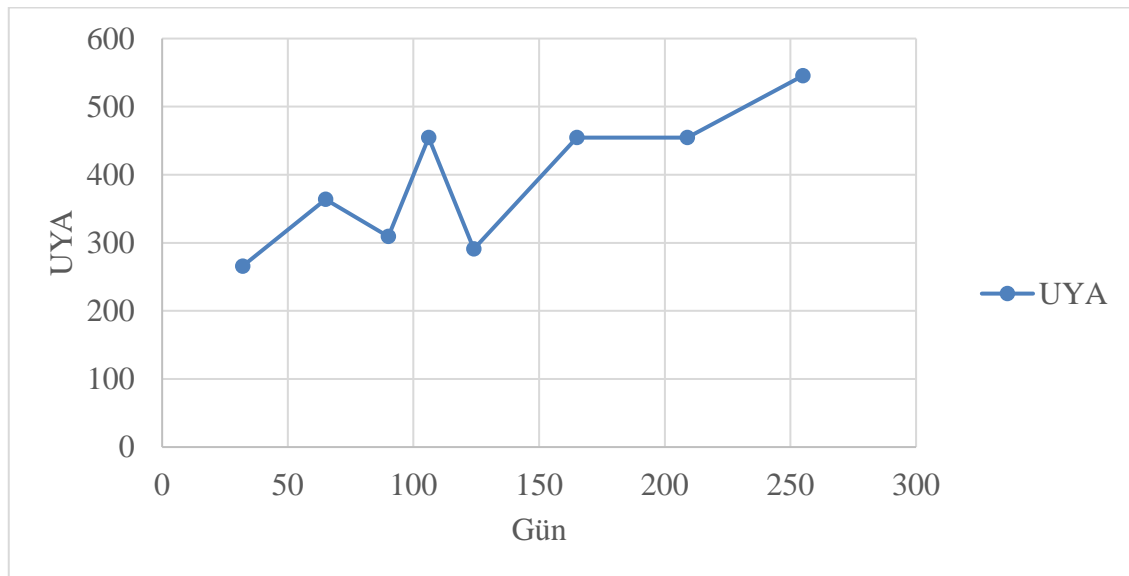
Şekil 4. 3. Yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım sürecindeki giriş pH ve çıkış pH değişimi

Şekil 4.4' de Yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım sürecindeki giriş KOİ ve çıkış KOİ değerlerinin değişimi verilmektedir.



Şekil 4. 4. Yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım sürecindeki giriş KOİ ve çıkış KOİ değişimi

Şekil 4.5' de Yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım sürecindeki uçucu yağ asit değişimi verilmektedir.



Şekil 4. 5. Yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım sürecindeki UYA değişimi

4.5. Yağ/Gres Analizi Sonuçları

Çizelge 4.11’ de 23 ml, 35 ml ve 50 ml atık su konsantrasyonları için yağ/gres analizi sonuçları verilmektedir. Atık su konsantrasyonu 35 ml’ ye çıkarıldığında yağ/gres gideriminin %50,3 olduğu görülmektedir.

Çizelge 4. 11. 23 ml, 35ml ve 50 ml atık su konsantrasyonlarının yağ/gres analizi bulguları

Konsantrasyon	Giriş	Çıkış	% Verim
23 ml	389,97 mgL ⁻¹	244,62 mgL ⁻¹	%37,2
35 ml	349,63 mgL ⁻¹	173,65 mgL ⁻¹	%50,3
50 ml	678,05 mgL ⁻¹	585,05 mgL ⁻¹	%13,7

4.6. Ekotoksikolojik Çalışmalar

Vibrio fischeri Toksikite Testi

Yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım öncesi ve arıtım sonrası farklı konsantrasyonlardan alınan örneklerin (5 ml, 18,5 ml, 23 ml, 50 ml, 65 ml) *Vibrio fischeri* toksisite testi ile prokaryot hücrelerdeki toksisitesine bakılmıştır. Toksikite sonuçları çizelge 4.12, çizelge 4.13, çizelge 4.14, çizelge 4.15, çizelge 4.16, çizelge 4.17, çizelge 4.18 ve çizelge 4.19’da verilmektedir.

Çizelge 4. 12. 5 ml'lik konsantrasyonun anaerobik artım öncesi *Vibrio fischeri* toksisite test sonuçları

Örnek	Konsantrasyon (mg. L ⁻¹)	5. Dakika				15. Dakika		
		I ₀	I _{5dk}	Gama	Etki %	I _{15dk}	Gama	Etki%
Kontrol	0,000	82,25	126,19	1.000#		150,25	1.000#	
1	0,019	86,89	120,91	0.0000#	9.000%	139,12	0.0000#	12.00%
2	0,039	90,49	115,30	0.0000#	16.00%	126,64	0.0000#	23.00%
3	0,078	87,39	116,91	0.0000#	12.00%	139,16	0.0000#	12.00%
4	0,156	85,01	116,70	0.0000#	10.00%	134,45	0.0000#	13.00%
5	0,312	92,97	120,44	0.0000#	15.00%	140,65	0.0000#	17.00%
6	0,625	84,35	115,45	0.0000#	10.00%	135,90	0.0000#	11.00%
7	1,25	83,76	105,59	0.0000#	17.00%	120,30	0.0000#	21.00%
8	2,5	85,63	92,00	0.0000#	29.00%	103,78	0.0000#	33.00%
9	5	95,17	92,80	0.0000#	36.00%	95,98	0.0000#	44.00%

Çizelge 4. 13. 5 ml'lik konsantrasyonun anaerobik artım sonrası *Vibrio fischeri* toksisite test sonuçları

Örnek	Konsantrasyon (mg. L ⁻¹)	5. Dakika				15. Dakika		
		I ₀	I _{5dk}	Gama	Etki %	I _{15dk}	Gama	Etki%
Kontrol	0,000	85,49	119,21	1.000#		145,19	1.000#	
1	0,019	82,26	109,60	4.000*	4.000%	126,38	0.0000#	9.000%
2	0,039	82,34	108,75	5.000#	5.000%	127,94	9.000#	8.000%
3	0,078	80,64	115,26	0.0000*	-2.000%	137,07	-8.000*	-8.000%
4	0,156	84,52	114,97	2.000*	2.000%	137,73	4.000*	4.000%
5	0,312	84,71	110,98	6.000#	6.000%	131,17	9.000#	8.000%
6	0,625	85,34	100,04	0.0000#	15.00%	122,74	0.0000#	15.00%
7	1,25	82,09	85,59	0.0000#	25.00%	108,16	0.0000#	22.00%
8	2,5	78,76	74,31	0.0000#	32.00%	93,08	0.0000#	30.00%
9	5	81,70	64,66	0.0000#	43.00%	81,98	0.0000#	40.00%

5 ml'lik giriş konsantrasyonunda anaerobik arıtım öncesi bu konsantrasyon bakterinin %44'ü üzerine toksik etki gösterirken, arıtım sonrası ise bu oran %40'a düşmüştür. Bu durum atık suyun toksik değerinin azaldığını göstermektedir.

Çizelge 4. 14. 18,5 ml' lik konsantrasyonun anaerobik arıtım öncesi *Vibrio fischeri* toksisite test sonuçları

Örnek	Konsantrasyon (mg. L ⁻¹)	I ₀	5. Dakika			15. Dakika		
			I _{5dk}	Gama	Etki %	I _{15dk}	Gama	Etki%
Kontrol	0,000	113,09	150,38	1.000#		160,03	1.000#	
1	0,072	120,00	157,61	1.000*	1.000%	174,19	-2.000*	-2.000%
2	0,144	129,08	165,31	3.000*	3.000%	174,72	4.000*	4.000%
3	0,289	120,90	158,60	1.000*	1.000%	173,46	-1.000*	-1.000%
4	0,578	120,06	154,01	3.000*	3.000%	161,88	4.000*	4.000%
5	1,156	124,03	143,20	0.0000#	13.00%	151,38	0.0000#	13.00%
6	2,312	127,09	122,90	0.0000#	27.00%	129,86	0.0000#	27.00%
7	4,625	121,89	94,28	0.0000#	41.00%	98,92	0.0000#	42.00%
8	9,25	108,27	72,52	0.0000#	49.00%	77,49	0.0000#	49.00%
9	18,5	116,24	70,87	1.000#	54.00%	77,80	1.000#	52.00%

Çizelge 4. 15. 18,5 ml' lik konsantrasyonun anaerobik arıtım sonrası *Vibrio fischeri* toksisite test sonuçları

Örnek	Konsantrasyon (mg. L ⁻¹)	I ₀	5. Dakika			15. Dakika		
			I _{5dk}	Gama	Etki %	I _{15dk}	Gama	Etki%
Kontrol	0,000	162,80	194,17	1.000#		191,41	1.000#	
1	0,072	162,12	197,81	-2.000*	-2.000%	188,77	9.000*	0.0000%
2	0,144	152,15	195,51	-7.000*	-7.000%	184,28	-2.000*	-3.000%
3	0,289	156,74	194,72	-3.000*	-4.000%	187,18	-1.000*	-1.000%
4	0,578	161,78	183,59	5.000	-4.000%	179,57	5.000	5.000%
5	1,156	169,33	192,70	4.000*	4.000%	174,95	0.0000	12.00%
6	2,312	161,92	188,08	2.000*	2.000%	194,96	-2.000*	-2.000%
7	4,625	161,72	172,51	0.0000	10.00%	176,91	7.000	6.000%
8	9,25	117,95	128,38	9.000	8.000%	130,59	0.0000	5.000%
9	18,5	148,76	130,79	0.0000	26.00%	130,64	0.0000	25.00%

18,5 ml'lik giriş konsantrasyonunda anaerobik arıtım öncesi bu konsantrasyon bakterinin %52'nin üzerine toksik etki gösterirken, arıtım sonrası ise bu oran %25'e düşmüştür. Bu durum atık suyun toksik değerinin azaldığını göstermektedir.

Çizelge 4. 16. 23,125 ml' lik konsantrasyonun anaerobik arıtım öncesi *Vibrio fischeri* toksisite test sonuçları

Örnek	Konsantrasyon (mg. L ⁻¹)	I ₀	5. Dakika			15. Dakika		
			I _{5dk}	Gama	Etki %	I _{15dk}	Gama	Etki%
Kontrol	0,000	199,13	176,50	0.0000#		115,31	0.0000#	
1	0,090	185,20	188,23	0.0000*	-14.00%	173,49	0.0000*	-61.00%
2	0,180	188,98	199,98	0.0000*	-19.00%	198,36	0.0000*	-81.00%
3	0,361	184,28	159,29	0.0000*	2.000%	161,07	0.0000*	-50.00%
4	0,722	191,03	136,52	0.0000#	19.00%	137,34	0.0000*	-24.00%
5	1,445	182,72	115,78	0.0000#	28.00%	113,20	-6.000*	-6.000%
6	2,890	190,64	107,78	0.0000#	36.00%	107,00	3.000*	3.000%
7	5,781	190,41	106,63	0.0000#	36.00%	108,76	1.000*	1.000%
8	11,562	184,83	93,13	0.0000#	43.00%	61,76	0.0000#	42.00%
9	23,125	188,78	62,78	1.000#	62.00%	62,91	0.0000#	42.00%

Çizelge 4. 17. 23,125 ml' lik konsantrasyonun anaerobik arıtım sonrası *Vibrio fischeri* toksisite test sonuçları

Örnek	Konsantrasyon (mg. L ⁻¹)	I ₀	5. Dakika			15. Dakika		
			I _{5dk}	Gama	Etki %	I _{15dk}	Gama	Etki%
Kontrol	0,000	16,25	22,20	1.000#		25,91	1.000#	
1	0,090	15,82	20,15	7.000#	6.000%	22,42	0.0000#	11.00%
2	0,180	13,81	18,08	4.000*	4.000%	20,28	8.000#	7.000%
3	0,361	12,09	16,35	1.000*	1.000%	17,82	8.000#	7.000%
4	0,722	14,79	18,98	6.000#	6.000%	20,59	0.0000#	12.00%
5	1,445	15,47	18,70	0.0000#	11.00%	20,17	0.0000#	18.00%
6	2,890	15,20	17,60	0.0000#	15.00%	20,24	0.0000#	16.00%
7	5,781	14,70	15,52	0.0000#	22.00%	17,59	0.0000#	24.00%
8	11,562	15,37	14,19	0.0000#	32.00%	16,47	0.0000#	32.00%
9	23,125	15,48	12,61	0.0000#	40.00%	15,15	0.0000#	38.00%

23,125 ml'lik giriş konsantrasyonunda anaerobik artım öncesi bu konsantrasyon bakterinin %42'si üzerine toksik etki gösterirken, artım sonrası ise bu oran %38'e düşmüştür. Bu durum atık suyun toksik değerinin azaldığını göstermektedir.

Çizelge 4. 18. 50 ml' lik konsantrasyonun anaerobik artım öncesi *Vibrio fischeri* toksisite test sonuçları

Örnek	Konsantrasyon (mg. L ⁻¹)	I ₀	5. Dakika			15. Dakika		
			I _{5dk}	Gama	Etki %	I _{15dk}	Gama	Etki%
Kontrol	0,000	125,78	182,00	1.000#		199,57	1.000#	
1	0,195	113,39	153,04	0.0000#	6.000%	171,10	5.000#	4.000%
2	0,390	119,78	160,93	7.000#	7.000%	178,29	6.000#	6.000%
3	0,781	123,42	148,58	0.0000#	16.00%	180,44	0.0000#	7.000%
4	1,562	116,67	135,52	0.0000#	19.00%	144,43	0.0000#	21.00%
5	3,125	119,83	142,56	0.0000#	17.00%	137,49	0.0000#	27.00%
6	6,25	125,59	127,86	0.0000#	29.00%	109,65	0.0000#	44.00%
7	12,5	117,54	104,48	0.0000#	38.00%	79,51	1.000#	57.00%
8	25	120,33	92,93	0.0000#	46.00%	52,92	2.000#	72.00%
9	50	127,95	79,43	1.000#	57.00%	30,64	5.000#	84.00%

Çizelge 4. 19. 50 ml' lik konsantrasyonun anaerobik artım sonrası *Vibrio fischeri* toksisite test sonuçları

Örnek	Konsantrasyon (mg. L ⁻¹)	I ₀	5. Dakika			15. Dakika		
			I _{5dk}	Gama	Etki %	I _{15dk}	Gama	Etki%
Kontrol	0,000	108,52	154,32	1.000#		177,96	1.000#	
1	0,195	105,02	150,01	-4.000*	0.0000%	158,47	8.000#	7.000%
2	0,390	100,68	137,93	3.000*	3.000%	132,89	0.0000#	19.00%
3	0,781	92,96	145,18	-8.000*	-9.000%	159,58	-4.000*	-4.000%
4	1,562	99,88	144,92	-1.000*	-2.000%	161,16	1.000*	1.000%
5	3,125	107,02	145,05	4.000*	4.000%	160,97	9.000#	8.000%
6	6,25	107,94	137,44	0.0000#	10.00%	151,57	0.0000#	14.00%
7	12,5	106,60	112,79	0.0000#	25.00%	120,51	0.0000#	31.00%
8	25	104,21	94,34	0.0000#	36.00%	104,74	0.0000#	38.00%
9	50	111,44	80,30	0.0000#	49.00%	91,24	1.000#	50.00%

50 ml'lik giriş konsantrasyonunda anaerobik arıtım öncesi bu konsantrasyon bakterinin %84'ü üzerine toksik etki gösterirken, arıtım sonrası ise bu oran %50'ye düşmüştür. Bu durum atık suyun toksik değerinin azaldığını göstermektedir.

4.7. Stover – Kincannon Kinetik Modeli

Sürekli reaktör anaerobik arıtım süreci sonucunda elde edilen KOİ veriler Stover-Kincannon kinetik modeline uyarlandı. Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen bulgular Çizelge 4.9' da verilmektedir.

$$\frac{dS}{dt} = \frac{U_{max}(Q*S_i/V)}{K_B+(Q*S_i/V)} \quad (4.1)$$

Bu eşitlik aşağıdaki gibi lineerize edildiğinde;

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)^{-1} = \frac{V}{Q*(S_i-S_e)} = \frac{K_B}{U_{max}} \left[\frac{1}{OLR} \right] + \frac{1}{U_{max}} \quad (4.2)$$

Burada:

dS/dt : substrat giderim hızını (gKOİ/L*gün)

S_i : giriş substrat konsantrasyonu (gKOİ/L)

S_e : çıkış substrat konsantrasyonu (gKOİ/L)

U_{max} : maksimum substrat giderme hızı sabiti (g/L*gün)

K_B : hız sabiti (g/L*gün)

Q : debi (m³/gün)

V : reaktör hacmi (L)

OLR : organik yükleme değeri (gKOİ/L*gün)

$$OLR = \frac{Q*S_i}{V} \quad (4.3)$$

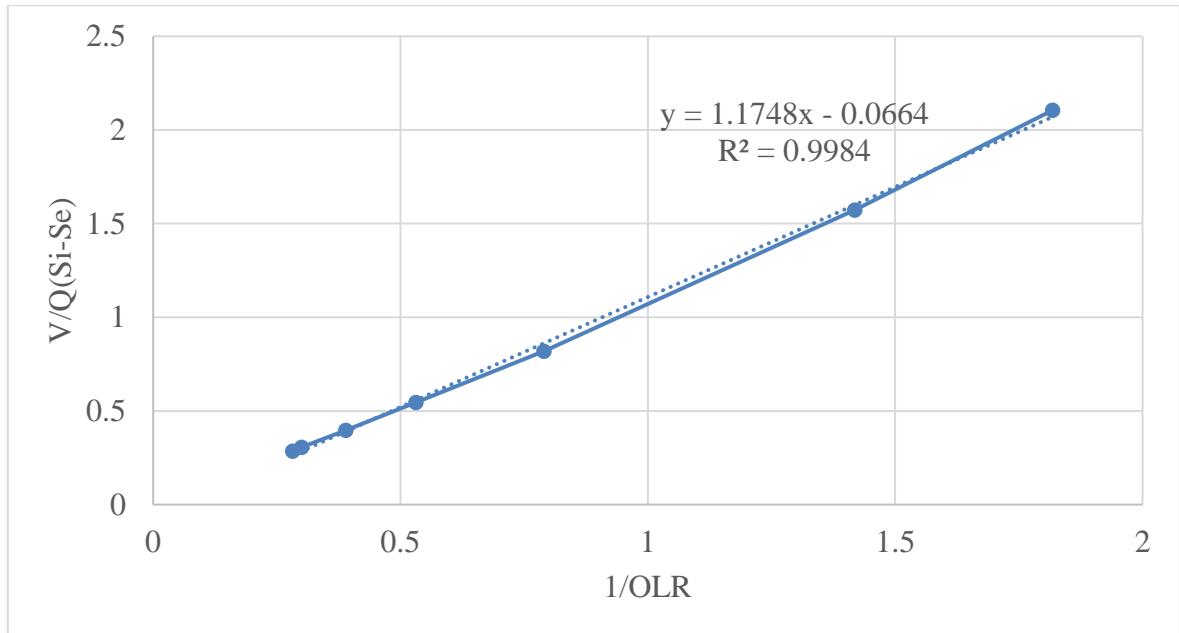
$$\frac{V}{Q*(S_i-S_e)} = \frac{K_B}{U_{max}} * \frac{1}{OLR} + \frac{1}{U_{max}} \quad (4.4)$$

$\frac{V}{Q*(S_i-S_e)}$ ye karşılık $\frac{1}{OLR}$ grafiği çizilirse, elde edilen doğrunun eğimi $\frac{K_B}{U_{max}}$ 'ı; kesim noktası da $\frac{1}{U_{max}}$ ' ı verir. Stover-Kincannon kinetik modeline göre elde edilen veriler Çizelge 4.20' de verilmektedir.

Çizelge 4. 20. 1/OLR ve V/Q(Si-Se) bulguları

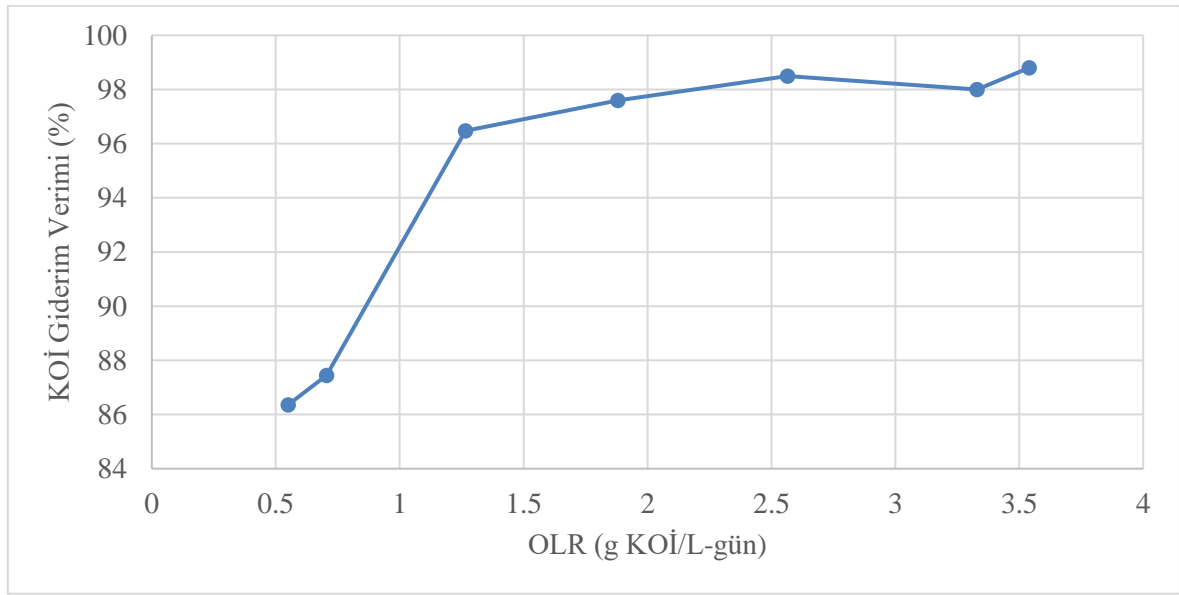
OLR ($(Q*Si)/V$) (gKOİ/Lgün)	1/OLR	V/Q(Si-Se)	% KOİ giderimi
0,55	1,818	2,105	86,36
0,705	1,418	1,572	87,45
1,265	0,790	0,819	96,48
1,88	0,531	0,545	97,6
2,565	0,389	0,396	98,5
3,33	0,300	0,306	98
3,54	0,282	0,286	98,8

Çizelge 4.20' de ki veriler; Stover-Kincannon Modeline uyarlandığında, Şekil 4.6'da gösterilen grafik elde edildi.



Şekil 4. 6. Stover-Kincannon Model Grafiği

Grafikte de görüldüğü üzere K_B/U_{max} : 1,1748, $1/U_{max}$: -0,0664 olarak hesaplandı. Bu verilere göre U_{max} : -15,06 g/Lgün; K_B : -17,7 g/Lgün olarak hesaplandı. Bu değerler yardımıyla reaktör hacmi, bekletme süresi hesaplanabilir veya istenilen çıkış KOİ değeri için, anaerobik arıtma tesisi planlaması yapılabilir. R^2 değerinin 1'e yakın olması, deneysel çalışma sonucu elde edilen verilerin bu modele uygulanabileceğini göstermektedir. Bu gibi çalışmalarda Stover-Kincannon kinetik modelinin modifiye edilerek kullanılabileceği görülmektedir.



Şekil 4. 7. OLR-%KOİ giderim grafiği

Şekil 4.7' de ki grafikte ise organik yüklemelere karşılık %KOİ giderim verimleri görülmektedir. Grafikte, organik yükleme değerleri arttıkça reaktörün KOİ giderim hızının arttığı görülmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Dünyada olduğu gibi ülkemizde de insan ve çevre sağlığı açısından suyun önemi bilimsel çalışmalarla ortaya konulmuş olsa da gün geçtikçe su kaynaklarımız tükenmekte ve yenilenebilir enerji kaynaklarımız azalmaktadır. Atık su arıtımının önemi bu noktada ortaya çıkmaktadır. Atık sular evsel, ticari, endüstriyel ve tarımsal kaynaklı olabilir. Metal sanayi atık suları da endüstriyel kaynaklı atık sulardır ve içeriğinde ağır metaller, çözücüler, alkali ajanlar, yüksek miktarda organik madde ve yağ/gres bulunmaktadır (Lee vd., 2016).

Ağır metaller, metaller ve diğer atıklardan oluşan kirleticiler çeşitli kaynaklardan ortaya çıkabilmekte ve çevre koşullarına dayanıklı olmalarından dolayı yaygın kirlenme sebebi olmaktadır. Kolaylıkla besin zincirine girerek, biyolojik sistemleri olumsuz etkilemekte ve artan yoğunluklarda canlılarda birikebilmeleri nedeniyle diğer kimyasal kirleticiler arasında ilk sırada yer almaktadırlar.

Canlıların yaşamı süresinde önemli roller üstlenen metaller, insan vücuduna küçük bir miktara kadar gıdalar, içme suyu ve hava yolu ile girebilmektedirler. İz elementler gibi bazı ağır metaller (örneğin; sodyum, potasyum, kalsiyum, demir, bakır, selenyum ve çinko) insan vücudunun metabolizmasını sürdürmek için gereklidirler. Redoks tepkimelerinde kullanılırlar, elektrostatik etkileşimlerde molekülleri stabilize ederler, enzimlerin yapısal bileşeni olarak görev alırlar ve osmotik basıncın düzenlenmesinde etkilidirler. Bununla birlikte yüksek konsantrasyonlarda toksik olabilirler ve ağır metal zehirlenmesine neden olabilirler. Bu yüzden yüzey sularına karışan metal sanayi atık sularının arıtılması gerekmektedir. Genelde bu tip atık sularda kimyasal ve fiziksel arıtım yöntemlerinden yararlanılırken biyolojik arıtım yöntemleri de bu tür atık sularda verim sağlayabilmektedir.

Biyolojik sistemlerde reaksiyonlar mikroorganizmalarca gerçekleştirildiğinden reaktör kinetiği mikrobiyal aktiviteye bağlıdır. Bu nedenle, proses davranışlarının tahmininde mikrobiyal büyüme, substrat kullanımı ve ürün oluşumu iyi bilinmelidir. Sistemin statik ve dinamik davranışını matematiksel olarak ifade edebilmek için geliştirilmiş Monod denklemlerine dayalı birçok kinetik model çalışılmıştır. Özellikle anaerobik arıtma gibi hız

sınırlayıcı adımı olan kompleks bir prosesin kinetiğinin incelenmesi ve modellenmesinde mikrobiyolojik ve biyokimyasal özellikler büyük önem taşımaktadır.

Bu çalışmada, metal sanayi atık suyunun anaerobik sistemlerde arıtılabilirliğini ortaya koyarak bu tip atık suların arıtımı için alternatif arıtım yöntemleri sunmak hedeflendi. Çalışma kapsamında laboratuvar ortamında farklı konsantrasyonlara sahip atık suyun ilk olarak kesikli anaerobik reaktörde arıtım koşulları belirlendi. Kesikli çalışmaların sonucunda elde edilen optimum veriler ve en iyi giderim sağlanan konsantrasyon ve kosubstratın belirlenmesi sürekli anaerobik sisteme geçilmesinde bir ön basamak oldu. Sürekli reaktör ile yapılan çalışmalarda anaerobik YADYR' de biyolojik yolla KOİ giderimi verimi dikkate alındı.

Anaerobik kesikli ve sürekli reaktör süreci

Anaerobik kesikli reaktör çalışmaları deneysel tasarım sonuçlarına göre; asma tavan fabrikasından alınan metal sanayi atık suyu ile hazırlanan deney prosesinde atık su konsantrasyonu 7480 mg. L^{-1} (% 0,5) ve kosubstrat olarak glukoz kullanıldığında en iyi KOİ giderimi (%97,22) elde edildi. İkili etkileşim açısından bakıldığında atık su konsantrasyonu ve kosubstrat çeşidinin KOİ giderimi üzerine etkili olduğu belirlendi. Anaerobik arıtımın verimli ve en düşük maliyetle olabilmesi için kesikli reaktör sonuçlarına göre en uygun atık su konsantrasyonu (% 0,5) ve kosubstrat çeşidi (glukoz) belirlenerek sürekli reaktör çalışmaları başlatıldı. Reaktörde 255 gün boyunca KOİ giderimi, metal giderimleri ve yağ/gres giderimi sırasıyla Çizelge 4.9, Çizelge 4.10 ve Çizelge 4.11' de belirtilen parametreler doğrultusunda takip edildi.

Sürekli reaktör çalışmaları sırasında giriş parametreleri olan KOİ ve OYO değiştirilerek arıtım veriminin en yüksek olduğu koşullara ulaşılmaya çalışıldı. Sürekli anaerobik reaktördeki anaerobik çamur glukoz içeren besleme solüsyonuyla beslenerek, anaerobik konsorsiyumun ortam şartlarına adapte olarak aktif hale gelmesi sağlandı. Konsorsiyumun aktivasyonundan sonra 5 mL (2820 mg.L^{-1}) atık su konsantrasyonundan başlayarak ve belirli aşamalarla arttırılarak 50 mL (14160 mg.L^{-1}) atık su konsantrasyonuna kadar çıkıldı. Çalışma süresinde HAS 96 saatte sabit tutuldu. 255 günlük çalışmada organik yükleme günde $0,55 - 3,93 \text{ g KOİ L}^{-1} \text{ gün}^{-1}$ arasında olup KOİ gideriminin ise %86,36 – 98,8 arasında değiştiği görüldü. Şahinkaya vd. (2011) sülfat ve çeşitli metaller içeren atık suyun 35° C 'de etanol beslemeli sülfat azaltıcı akışkan yataklı bir reaktörde arıtılmasını çalışmıştır. Prosesin sağlamlığı, kademeli sülfat, etanol ve metal yükleme hızları artırılarak ve besleme pH'ı ve hidrolük

alikonma süresi azaltılarak test edilmiştir. En yüksek sülfat indirgeme oranı (4.6 g / L gün) besleme sülfat konsantrasyonu 2.5 g / L, KOİ / sülfat oranı 0.85 ve HAS 12 saat ile elde edildi. Karşılık gelen sülfat ve KOİ giderim verimleri sırasıyla yaklaşık % 90 ve % 80'dir.

Yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde atık su arıtılmadan önce başlangıçta atık su da kurşun (Pb), siyanür (CN⁻), krom (Cr), nikel (Ni), demir (Fe), alüminyum (Al), bakır (Cu), çinko (Zn), sülfür (S⁻), florür (F⁻) gibi ağır metallerin yanında amonyum azotu (NH₄-N) ve nitrit azotu (NO₂-N) ihtiva ettiği belirlendi. Sürekli reaktörde yapılan anaerobik arıtım sonrası bu metallerin %55 ile %89 oranında giderildiği gözlenerek, metal giderim oranlarının Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde verilen Metal Son İşlemleri Endüstrisi Deşarj Standartları'na uygun olduğu belirlendi. Şahinkaya vd. (2011) yaptıkları çalışmada asit maden drenaj atık suyunun anaerobik arıtımı sonrası metal uzaklaştırma yüzdesi Al için (başlangıç konsantrasyonu 55 mg / L) % 99,9'un üzerinde iken Co (9.0 mg / L), Cu (49 mg / L), Fe (435 mg / L), Ni (3,8 mg / L), Pb (7,5 mg / L) ve Zn (6,6 mg / L) ve Mn (7,21 mg / L) için % 94 olarak belirlemiştir.

Metal sanayi atık suları yüksek oranda yağ/gres içermektedirler. Arıtım öncesi atık suyun yağ/gres oranı 797,58 mg.L⁻¹ iken sürekli reaktör çalışmaları sırasında atık su konsantrasyonu arttırıldıkça yağ/gres giderim oranlarının 23 ml (%37,2), 35 ml (%50,3), 50 ml (%13,7) olarak değiştiği gözlemlendi. Atık sudan yağı ve gresi ayırmak için fiziksel, kimyasal, fiziko-kimyasal, biyolojik ve enzimatik aktivite kullanılarak biyolojik arıtma gibi çeşitli arıtma yöntemleri kullanılmıştır (Azhdarpoor, A., 2014; Lafi, WK, 2009). Jeganathan vd. (2007), dolgulu yataklı reaktör ve ardından yukarı akışlı anaerobik çamur örtüsüne sahip laboratuvar ölçekli hibrit reaktör sistemi kullanarak 35 ° C' de yağlı atık suyun arıtılabilirliği için bir çalışma yürütmüştür. 100 günlük bir süre sonunda yağ/gres ve KOİ giderim verimleri % 90'ın üzerinde elde edilmiştir.

Anaerobik arıtımın kararlılığı hakkında bilgi edinmemizi sağlayan pH, alkalinite ve uçucu yağ asit değişimi çalışma süresinde takip edildi. pH değerleri incelendiğinde reaktörde uygulanan tüm OYO değişimlerinde pH'ın 7,8 – 7,9 arasında değiştiği görülmektedir (Çizelge 4.9). Anaerobik reaktörleri kontrol etmek için kullanılacak diğer bir stabilite faktörü, UYA / alkalinite oranıdır (Lettinga, 2005). Proses stabilitesinin takibinde kullanılan UYA/Alkalinite oranlarının 0,4'den küçük olması reaktörün kararlı, 0,4-0,8 arasında olması kısmen kararlı, 0,8'den büyük olması ise reaktörün kararsız olduğunu göstermektedir (Alvarez vd.,

2008).Çalışma süresince reaktör çıkışında UYA/Alkalinite oranı 0,122 – 0,220 arasında değişmektedir. Bu veriler tüm deney süresince reaktörün kararlı olduğunu göstermektedir.

Metal sanayi atık suyunun biyolojik arıtımı sonrasında organik madde, metal giderimi ve yağ/gres analizinin yanı sıra toksisitesinin belirlenmesi de önemli bir parametredir. Atık suyun sürekli reaktör ile anaerobik arıtımı öncesi ve sonrasında örneklerin toksisiteleri prokaryotik (*Vibrio fischeri*) hücrelerle araştırıldı. *Vibrio fischeri* toksisite testi sonuçlarına bakıldığında arıtım sonrası incelenen örneklerde arıtım öncesine göre toksik etkinin azaldığı görülmektedir. Choi ve Meier (2001), metal kaplama atık suyu ile yaptıkları toksisite çalışmasın da Microtox testinin bu tür endüstriyel atık suların toksik etkisinin takip edilmesi için çok uygun olduğunu bildirmişlerdir.

Sürekli reaktör çalışmaları sonucu elde edilen bulgular Stover-Kincannon kinetik modeline uyarlandığında kinetik sabitler U_{max} : -15,06 g / L.gün; K_B : -17,7 g / L.gün olarak belirlendi. R^2 değerinin 0,998 olarak elde edilmesi, 1'e yakın olması bu kinetik modelin anaerobik arıtım çalışmalarına modifiye edilerek uygulanabileceğini gösterdi. Ahmadi vd., (2017) taşınabilir yatak biyoreaktörde (MBBR) tuzlu atık sudan fenolün uzaklaştırmasını çalışmışlardır. Sonuçları Hamoda ve modifiye Stover-Kincannon modeline uyarlayarak kinetik parametreleri (U_{max} ve K_B) sırasıyla 47.61 g / L.gün ve 13.47 g / L.gün olarak hesaplanmıştır ve R^2 'nin sırayla 0.991 ve 1 olduğunu elde etmişlerdir.

Fard vd., (2019) yaptıkları çalışmada mezbaha atık suyunun yukarı akışlı anaerobik kolon reaktörde (UASB) arıtılabilirliğini ve Stover-Kincannon kinetik modeline uyarlanmasını amaçlamışlardır. Modifiye Stover-Kincannon modeli, 0.98'in üzerinde yüksek bir regresyon katsayısı değeri ile kinetik belirleme açısından iyi bir performans göstermiştir. Türkođan-Aydınoğ vd., (2011) evsel atık suların arıtımında UASB reaktörünün performansını değerlendirmek için Modifiye Stover-Kincannon kinetik modelini uygulamıştır. Deneysel sonuçlara dayanarak, modifiye edilmiş Stover-Kincannon modeli, çok yüksek bir korelasyon katsayısı değeri ($R = 0.9729$) elde edilerek başarıyla uygulanmıştır. Modifiye edilmiş Stover-Kincannon modelinin maksimum substrat kullanım oranı sabiti ve doğgunluk sabiti sırasıyla $U_{max} = 1.996$ g / L.gün ve $K_B = 1.536$ g / L.gün olarak belirlenmiştir.

Kesikli reaktör ve sürekli reaktörde yapılan anaerobik arıtım çalışmaları sonucunda metal sanayi atık suyunun toksisitesinin azaldığı, içerdığı ağır metallerin ve organik madde

yükünün yüksek oranda giderildiği görülmektedir. Yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde yapılan arıtım çalışmaları sonucu elde edilen bulguların modifiye Stover-Kincannon kinetik modeline uyarlanarak R^2 'nin 1'e yakın çıkması bu kinetik modelin anaerobik sistemlere uygun olduğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca bu kinetik modelin atık suların anaerobik arıtımında uygulanması ile çeşitli anaerobik reaktör tasarımlarının da gelişmesini arttıracığı öngörülmektedir. Anaerobik arıtma prosesleri diğer arıtım yöntemlerine kıyasla daha ekonomik ve kararlı proseslerdir. Ayrıca bu sistemlerde atık suların geri kazanımı, KOİ ve metal giderim verimliliğinin en iyi sonuçları elde edilmektedir. Anaerobik arıtım prosesleri laboratuvar ölçeğinde kapsamlı bir şekilde çalışılmasının yanında endüstriyel alanda da atık suların geri kazanılması ve deşarjı açısından uygulanmaktadır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abdolali, A., Ngo, H. H., Guo, W., Lu, S., Chen, S. S., Nguyen, N. C., ... & Wu, Y. (2016). A breakthrough biosorbent in removing heavy metals: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism analyses in a lab-scale study. *Science of the Total Environment*, 542, 603-611.
- Ahmadi, M., Jaafarzadeh, N., Rahmat, Z. G., Babaei, A. A., Alavi, N., Baboli, Z., & Niri, M. V. (2017). Kinetic studies on the removal of phenol by MBBR from saline wastewater. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 15(1), 1-7.
- Akbal, F., & Camcı, S. (2011). Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation. *Desalination*, 269(1-3), 214-222.
- Al-Shannag, M., Al-Qodah, Z., Bani-Melhem, K., Qtaishat, M. R., & Alkasrawi, M. (2015). Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: Kinetic study and process performance. *Chemical Engineering Journal*, 260, 749-756.
- Alvarez J., editor (2003). Biomethanation of the organic fraction of municipal solid wastes. Iwa Publishing, London.
- Alvarez JA, Armstrong E, Gomez M, Soto M (2008) Anaerobic treatment of low-strength municipal wastewater by a two-stage pilot plant under psychrophilic conditions. *Bioresour Technol* 99:7051–7062
- Anonim, 2012, Endüstri Mühendisleri İletişim Portalı, <http://endustrimuhendisligi.blogspot.com/2012/12/deneysel-tasarim.html>, erişim tarihi: 10.05.2021
- APHA, AWWA, 2000. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater Analysis, 23th ed., New York.
- Appels, L., Baeyens, J., Degreè, J., & Dewil, R. (2008). Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in energy and combustion science*, 34(6), 755-781.
- Atay, B. (2010). *Hidrokarbon İçeren Tuzlu Atıksuların Membran Biyoreaktör (mbr) İle Ön Arıtma Sonrası Nanofiltrasyon (nf) Ve Ters Osmoz (to) Membranları İle İleri Arıtımının Araştırılması* (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Azhdarpoor, A. ; Mortazavi, B. ; Moussavi, G. Oily Wastewaters Treatment Using Pseudomonas sp. isolated from the Compost Fertilizer. *J. Environ. Health Sci. Eng.* 2014, 12 , 77. DOI: 10.1186/2052-336X-12-77.
- Bagi, Z., Ács, N., Bálint, B., Horváth, L., Dobó, K., Perei, K. R., ... & Kovács, K. L. (2007). Biotechnological intensification of biogas production. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 76(2), 473-482.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Baltacı, F., 2000, Su Analiz Metotları, İçme suyu ve Kanalizasyon Dairesi Başkanlığı, 333 s.
- Barakat, M. A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian journal of chemistry*, 4(4), 361-377.
- Bhatti, Z. I., Furukawa, K., & Fujita, M. (1996). Feasibility of methanolic waste treatment in UASB reactors. *Water Research*, 30(11), 2559-2568.
- Choi, K., & Meier, P. G. (2001). Toxicity evaluation of metal plating wastewater employing the Microtox® assay: a comparison with cladocerans and fish. *Environmental Toxicology: An International Journal*, 16(2), 136-141.
- Chynoweth, D. P., & Isaacson, R. (1987). Anaerobic digestion of biomass.
- Çay, Ş. (2013). Bir metal son işlemleri endüstrisi atıksularında en uygun arıtma teknolojilerinin ve atıksu geri kazanmanın değerlendirilmesi (Master's thesis, Namık Kemal Üniversitesi).
- Çifçi, D. İ. (2005). *Evsel atıksuların doğal ortam sıcaklıklarında anaerobik arıtımı* (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Değirmentaş, İ. (2001). *Organik yükü yüksek olan antibiyotik üretimi atıksuyunun anaerobik arıtımı ve kinetik modellenmesi* (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Demirer, G. N., & Speece, R. E. (1998). Anaerobic biotransformation of four 3-carbon compounds (acrolein, acrylic acid, allyl alcohol and n-propanol) in UASB reactors. *Water Research*, 32(3), 747-759.
- Deveci, N., & Çiftçi, G. (2001). A mathematical model for the anaerobic treatment of Baker's yeast effluents. *Waste Management*, 21(1), 99-103.
- Deveci, N., & Çiftçi, G. (2001). A mathematical model for the anaerobic treatment of Baker's yeast effluents. *Waste Management*, 21(1), 99-103.
- Elreedy, A., Fujii, M. ve Tawfik, A. (2019). Anaerobik sıralı kesikli reaktör yoluyla petrokimyasal atık sudan psikrofilik hidrojen üretimi: tekno-ekonomik değerlendirme ve kinetik modelleme. *Uluslararası hidrojen enerjisi dergisi*, 44 (11), 5189-5202.
- Er, MB. (2016). *Metal Sanayi Atıksularının Arıtımı Ve Bu Atıksuların Çevre Üzerindeki Etkilerinin Araştırılması* (Master's thesis, Gazi Üniversitesi).
- Ersen, S. S., & Iscen, C. F. (2021). Anaerobic Treatability Studies of Metal Industry Wastewater in Batch Reactor. *International Journal of Sciences*, 10(03), 13-18.
- Fard, M. B., Mirbagheri, S. A., Pendashteh, A., & Alavi, J. (2019). Biological treatment of slaughterhouse wastewater: kinetic modeling and prediction of effluent. *Journal of*

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Environmental Health Science and Engineering*, 17(2), 731-741.
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of environmental management*, 92(3), 407-418.
- Gottlieb, A., Shaw, C., Smith, A., Wheatley, A., Forsythe, S., 2003. The toxicity of textile reactive azo dyes after hydrolysis and decolourisation. *Journal of biotechnology* 101, 49-56.
- İlkiliç, C., & Deviren, H. (2011, May). Biyogazın Üretimi ve Üretimi etkileyen faktörler. In *6th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11)* (pp. 16-18).
- Jeganathan, J., Nakhla, G. ve Bassi, A. (2006). Yağlı atık suların arıtılması için yüksek hızlı anaerobik reaktörlerin uzun vadeli performansı. *Çevre bilimi ve teknolojisi*, 40 (20), 6466-6472.
- Jeganathan, J., Nakhla, G. ve Bassi, A. (2007). Yeni bir hibrit PBR – UASB sistemi kullanarak yağlı atık su arıtımı. *Chemosphere*, 67 (8), 1492-1501.
- Johnson, D. B., & Hallberg, K. B. (2005). Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of the total environment*, 338(1-2), 3-14.
- Johnson, E., 1999. Anaerobic fermentations. *Manual of industrial microbiology and biotechnology*, 2nd edn. American society for Microbiology, Washington, DC, 139-150.
- Kapdan, İ. K., & Alparslan, S. (2004). Tekstil endüstrisi atıksularından anaerobik-aerobik ardışık reaktör sisteminde KOI ve renk giderimi. *I. Ulusal Çevre Kongresi*.
- Karakashev, D., Batstone, D. J., & Angelidaki, I. (2005). Influence of environmental conditions on methanogenic compositions in anaerobic biogas reactors. *Applied and environmental microbiology*, 71(1), 331-338.
- Khyade, V. B., Hershko, A., & Dongare, S. K. (2019). Euler's line for enzyme kinetics. *Int. J. Recent Acad. Res*, 1(9), 532-542.
- Kieu, H. T., Müller, E., & Horn, H. (2011). Heavy metal removal in anaerobic semi-continuous stirred tank reactors by a consortium of sulfate-reducing bacteria. *Water research*, 45(13), 3863-3870.
- Kurniawan, T. A., Chan, G. Y., Lo, W. H., & Babel, S. (2006). Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical engineering journal*, 118(1-2), 83-98.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lafi, W. K. ; Shannak, B. ; Al-Shannag, M. ; Al-Anber, Z. ; Al-Hasan, M. Treatment of Olive Mill Wastewater by Combined Advanced Oxidation and Biodegradation. *Sep. Purif. Technol.* 2009, 70 , 141–146. DOI: 10.1016/j.seppur.2009.09.008.
- Lee, C.-G. Song, M.-K. Ryu, J.-C. Park, C. Choi, J.-W., (2016), “Sang-Hyup Lee Application of carbon foam for heavy metal removal from industrial plating wastewater and toxicity evaluation of the adsorbent” *Chemosphere* 153 (2016) 1-9.)
- Lettinga G (2005) The anaerobic treatment approach towards a more sustainable and robust environmental protection. *Water Sci Technol* 52:1–11
- Levén, L., Eriksson, A. R., & Schnürer, A. (2007). Effect of process temperature on bacterial and archaeal communities in two methanogenic bioreactors treating organic household waste. *FEMS microbiology ecology*, 59(3), 683-693.
- Lomas, J. M., Urbano, C., & Camarero, L. M. (1999). Evaluation of a pilot scale downflow stationary fixed film anaerobic reactor treating piggery slurry in the mesophilic range. *Biomass and Bioenergy*, 17(1), 49-58.
- Lomas, J. M., Urbano, C., & Camarero, L. M. (1999). Evaluation of a pilot scale downflow stationary fixed film anaerobic reactor treating piggery slurry in the mesophilic range. *Biomass and Bioenergy*, 17(1), 49-58.
- Öktem, YA (2019). Bir anaerobik asidojenik biyoreaktörün mikrobiyal büyüme kinetiği. Olarak dönüştürülen ve Yeniden iyi sürdürülebilirlik Yaklaşımlar (s. 233-243). Springer, Cham.
- Özdemir, G. ve Eltem, R., 2001, Su ve atık suların mikrobiyolojik incelenmesi ve arıtım uygulamaları, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kitaplar Serisi No:167, 214 s.
- Özkurt, Ö. (1999). *Deney tasarımları ve istatistiksel veri analizleri* (Doctoral dissertation).
- Öztürk, İ. (2007). *Anaerobik arıtma ve uygulamaları*. Su Vakfı Yayınları.
- Öztürk, İ. (2017). *Atıksu Mühendisliği*. Teknik Kitaplar Serisi, İSKİ.
- Öztürk, İ., 1999. Anaerobik Biyoteknoloji ve Atık Arıtımındaki Uygulamaları, s. 11- 46, Su Vakfı Yayınları, İstanbul.
- Pires, C., Marques, A. P., Guerreiro, A., Magan, N., & Castro, P. M. (2011). Removal of heavy metals using different polymer matrixes as support for bacterial immobilisation. *Journal of hazardous materials*, 191(1-3), 277-286.
- Qin, J. J., Wai, M. N., Oo, M. H., & Wong, F. S. (2002). A feasibility study on the treatment and recycling of a wastewater from metal plating. *Journal of Membrane Science*, 208(1-2), 213-221. *Reactors, Wat. Res.*, 30, 11, 2559-2568.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Reuveni, S., Urbakh, M., & Klafter, J. (2014). Role of substrate unbinding in Michaelis–Menten enzymatic reactions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(12), 4391-4396.
- Rittmann, B.E. and McCarty, P.L., 2001. Environmental Biotechnology: Principles and Applications, pp. 570-596, McGraw-Hill, Inc., New York.
- Sahinkaya, E. (2009). Biotreatment of zinc-containing wastewater in a sulfidogenic CSTR: performance and artificial neural network (ANN) modelling studies. *Journal of hazardous materials*, 164(1), 105-113.
- Sahinkaya, E., Gunes, F. M., Ucar, D., & Kaksonen, A. H. (2011). Sulfidogenic fluidized bed treatment of real acid mine drainage water. *Bioresource technology*, 102(2), 683-689.
- Samsunlu, A. (2006). *Atık suların arıtılması*. Birsen Yayınevi.
- Saraç, A. S., & Sezer, E. (1999). Electro-induced oxidative polymerization of N vinylcarbazole. *Polymers for Advanced Technologies*, 10(3), 135-140.
- Sarı, B. (2005). *Metal sanayi atık çamurlarında ağır metal gideriminde biyoliç yönteminin kullanılması* (Doctoral dissertation, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana).
- Setiadi, T., & Djajadiningrat, A. (1996). Palm oil mill effluent treatment by anaerobic baffled reactors: recycle effects and biokinetic parameters. *Water Science and Technology*, 34(11), 59-66.
- SKKY, (2004). Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 31.12.2004 Tarih ve 25687 Sayılı Resmi Gazete, Ankara.
- Speece, R.E., 1996. Anaerobic Biotechnology For Industrial Wastewaters, pp. 3, 6, 36, Archae Press, USA.
- Stover, E. L., & Kincannon, D. F. (1982). *Rotating biological contactor scale-up and design*. OKLAHOMA STATE UNIV STILLWATER.
- Şenoğlu, B. ve Acıtaş, Ş., İstatistiksel Deneysel Tasarımı, https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/9511/mod_resource/content/1/B%C3%B61%C3%BCm%208%20Fakt%C3%B6riyel%20Tasar%C4%B1mlar%20%20Birinci%200K%C4%B1s%C4%B1m.pdf, erişim tarihi: 10.05.2021
- Şirvancı, M. (1997). Kalite için deney tasarımı yaklaşımı, taguchi yaklaşımı. *Wisconsin Üniversitesi İşletme Fakültesi, ABD*.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Turkdogan-Aydinol, F. I., Yetilmezsoy, K., Comez, S., & Bayhan, H. (2011). Performance evaluation and kinetic modeling of the start-up of a UASB reactor treating municipal wastewater at low temperature. *Bioprocess and biosystems engineering*, 34(2), 153-162.
- Tünay, O., Kabdasli, I., Eremektar, G., & Orhon, D. (1996). Color removal from textile wastewaters. *Water Science and Technology*, 34(11), 9-16.
- Türk Çevre Mevzuatı, Cilt 2, Türkiye Çevre Vakfı Yayını, 1999, Ankara.
- UNIDO, 1992. Anaerobic Treatment, *How to Staff Manufacturing Industries*, File:z18, Austria.
- Veli, S, Arslan, A, Olgun, A. (2012). Adsorpsiyon Yöntemi ile Cam Kırığı Üretim Atık Suyunda KOİ Gideriminin İncelenmesi. *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, 2 (1) , 41-46.
- Yönetmeliği, S. K. K., Amaç, K., Dayanak, H., Amaç, T., & Madde, K. (2004). Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği. *Resmi Gazete Sayısı*, 25687.
- Yu, L., Wensel, P. C., Ma, J., & Chen, S. (2013). Mathematical modeling in anaerobic digestion (AD). *J Bioremed Biodeg S*, 4(2).