

**AĞIR METALLERİN AKTİF ÇAMURA
İNHİBİSYON ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Müh. R. NEDA SEÇKİN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 21 Haziran 1993

Tezin Savunulduğu Tarih : 7 Temmuz 1993

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Olcay Tünay

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Derin Orhon

: Doç. Dr. İlhan Talınlı

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın bütün aşamalarında her türlü destek ve yardımı sağlayan Sayın Prof.Dr.Olcay Tünay'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalışmanın değerlendirilmesinde yaptığı olumlu öneriler için Sayın Prof.Dr.Derin Orhon'a teşekkürümü sunmalıyım.

Bütün çalışma boyunca daima yanımda olan ve çalışmanın sonuna kadar gösterdiği destek, hoşgörü, verdiği moral ve bilgi yardımlarından ötürü sevgili Erdem Görgün'e teşekkür ederim.

Ayrıca, bütün sorularımı büyük bir sabırla yanıtlayan, çalışmanın gerçekleşmesinde çok büyük payı olan ve bütün çalışma boyunca gösterdiği dostluk için sevgili Işık Kabdaşlı'ya;

Gösterdikleri hoşgörü ve yardımdan ötürü İ.T.Ü. Çevre Laboratuvarı personeline ve Sayın Cengiz Baske'ye;

Çalışma sırasında gösterdiği çabadan ve yardımlardan ötürü Süreyya Meriç'e;

Sevgili Fatoş'a ve Rüya'ya;

Tezin yazılması sırasında verdikleri destekten ötürü sevgili Kamile, Meliha, Sedat ve Hilmi'ye;

Her zaman yanımda olan ve sınırsız hoşgörüsüyle büyük destek veren sevgili aileme çok teşekkür ederim.

NEDA SEÇKİN
1993

İÇİNDEKİLER

	<u>sayfa</u>
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vi
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
BÖLÜM I GİRİŞ	1
1.1. ÇALIŞMANIN ÖNEMİ	1
1.2. ÇALIŞMANIN AMAÇ VE KAPSAMI	1
BÖLÜM II AKTİF ÇAMURDA İNHİBİSYON	3
2.1. İNHİBİSYON OLAYININ TANIMI	3
2.1.1. İnhibisyon Olayı ve Modellenmesi	3
2.1.2. Metal Etkileri	9
2.1.3. Metal Giderimi	10
2.1.4. İşletme Problemleri	11
2.2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	12
2.2.1. Giriş	12
2.2.2. Metal Etkileri	12
2.2.3. Metal Giderimi	24
2.2.4. İşletme Problemleri	33
BÖLÜM III ETKİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÇALIŞMANIN TANIMI	35
3.1. LİTERATÜR DEĞERLENDİRMESİ	35
3.1.1. Metal Etkisi	35
3.1.2. Metal Giderimi	36
3.1.3. İşletme Problemleri	37
3.2. ÇALIŞMANIN TANIMLANMASI	38
BÖLÜM IV DENEYSEL ÇALIŞMA	39
4.1. DENEYİN PLANLANMASI	39

4.2. MATERYAL VE METOD	39
4.2.1. Sentetik Atıksuyun Kalıcı KOİ'si Tayini	41
4.3. DENEY SONUÇLARI	44
BÖLÜM V DEĞERLENDİRME VE SONUÇLAR	50
5.1. DEĞERLENDİRME	50
5.1.1. Metalin Aktif Çamur Giderme Verimi Üzerine Etkisi	50
5.1.2. İşletme Parametrelerinin Değişimi	57
5.1.3. Metal Giderimi	58
5.2. SONUÇ	59
KAYNAKLAR	61
ÖZGEÇMİŞ	63

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Enzim üzerinde substrat ile inhibitörün rekabeti	4
Şekil 2.2. İnhibisyon türlerinin konsantrasyonla değişimi	7
Şekil 2.3. İnhibisyon denklemlerinin doğrusal gösterimi	8
Şekil 2.4. Nikel bulunduran atıksuyun oksijen tüketimi-kümülatif (Malaney vd.,1959)	14
Şekil 2.5. Çeşitli konsantrasyonlarda kadmiyumun inhibisyon etkisinin çamur yaşı ile değişimi (Neufeld ve Hermann, 1975).	15
Şekil 2.6. Kadmiyumun aktif çamur ve sıvı fazdaki dağılımı (Neufeld ve Hermann, 1975).	16
Şekil 2.7. Cd=● 0 mM ▲ 1 mM ■ 2 mM de substrat konsantrasyonlarının β -galaktosidaz reaksiyon hızına etkisi (Katayama-Hırayama, 1986)	21
Şekil 2.8. Cd=○ 0 mM △ 0.1 mM □ 0.5 mM de substrat konsantrasyonlarının dehidrojenaz reaksiyon hızına etkisi (Katayama-Hırayama, 1986)	21
Şekil 2.9. Hg=● 0 mM ▲ 0.005 mM ■ 0.01 mM de substrat konsantrasyonlarının β -galaktosidaz reaksiyon hızına etkisi (Katayama-Hırayama, 1986)	21
Şekil 2.10. Hg=○ 0 mM △ 0.01 mM □ 0.05 mM de substrat konsantrasyonlarının dehidrojenaz reaksiyon hızına etkisi (Katayama-Hırayama, 1986)	21
Şekil 2.11. KOİ gideriminin ortalama çamur yaşı ile değişimi	23
Şekil 2.12. Girişteki toplam metal konsantrasyonunun sistemdeki toplam katı maddeye oranının bir fonksiyonu olarak KOİ giderim verimi	24
Şekil 2.13. Aktif çamurda Cu , Ni , Ag ,ve Zn giderimine çamur yaşının etkisi	31
Şekil 2.14. Aktif çamurda Cd , Cr , Co , Pb , Mn ve Mo giderimine çamur yaşının etkisi	31
Şekil 4.1. Deneysel düzenek	40
Şekil 4.2. Girişteki kalıcı çözünmüş KOİ 'nin belirlenmesi için <i>karşılaştırmalı yöntem</i> (Germirli, 1990).	42
Şekil 4.3. Kalıcı KOİ tayini	49
Şekil 5.1. Kinetik sabit tayini	52

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Gelişme Denklemlerinin Doğrusal Yazılışları ve Özel Noktaları	9
Tablo 2.2. Metallerin Biyokimyasal Oksidasyona Etkileri (Heukelekian ve Gellmann, 1955)	13
Tablo 2.3. Farklı Ni_{+2} Konsantrasyonlarının Aktif Çamur Kinetiğine Etkisi (Yetiş ve Gökçay, 1991)	14
Tablo 2.4. Kontrol Reaktörü, Kararlı Hal (Weber ve Sherrard, 1980)	17
Tablo 2.5. 5.15 mg/l Kadmiyum Reaktörü, Kararlı Hal (Weber ve Sherrard, 1980)	18
Tablo 2.6. 9,98 mg/l Kadmiyum Reaktörü, Kararlı Hal (Weber ve Sherrard, 1980)	19
Tablo 2.7. Aktif Çamur Karışımına Etkisi İncelenen Metal Karışımlarının Bileşimleri (Barth vd., 1963)	22
Tablo 2.8. Gold Bar Atıksu Arıtma Tesisine Gelen Hidrolik Yükler ve Metal Yükleri (üç adet 24 saatlik periodlarda -09:00-09:00) (Nielsen ve Hrudey, 1983)	24
Tablo 2.9. Gold Bar Atıksu Arıtma Tesisinin farklı ünitelerinde metal giderimleri (Nielsen ve Hrudey, 1983)	25
Tablo 2.10. Arıtılmış Atıksudaki ve Çamurdaki Metal Konsantrasyonları (Nielsen ve Hrudey, 1983)	25
Tablo 2.11. 8 Saatlik Kompozit Numunede Toplam ve Çözünmüş Ağır Metal Konsantrasyonları (Oliver ve Cosgrove, 1973)	27
Tablo 2.12. Bir Konvansiyonel Aktif Çamur Tesisinde Metal Giderim Verimleri (Oliver ve Cosgrove, 1973)	28
Tablo 2.13. Çalışma Boyunca Gözlenen ortalama Metal Konsantrasyonları ve Giderim Yüzdeleri (Petrosek ve Kugellmann, 1983)	29
Tablo 2.14. Çamurda Gözlenen Metal Konsantrasyonları (Petrosek ve Kugellmann, 1983)	30
Tablo 2.15. Aktif Çamur Sistemine Giren Toksik Maddelerin Konsantrasyonları (mg/l) (Kempton vd., 1983)	32
Tablo 2.16. Farklı Çamur Yaşı Değerleri İçin Ortalama AKM ve KOI Değerleri (Kempton vd., 1983)	33
Tablo 2.17. Farklı Çamur Yaşı Değerlerinde Her Bir Toksik Elementin Ortalama Giderimi (Kempton vd., 1983)	33
Tablo 4.1. Sentetik Atıksu Bileşimi	41
Tablo 4.2. Pepton İçin Substrat Giderimi ve Biyokitle Oluşumunun θ İle Değişimi (mg/l)	45

Tablo 4.3. Pepton + Kadmiyum İçin Substrat Giderimi ve Biyokitle Oluşumunun θ İle Değişimi (mg/l)	46
Tablo 4.4. Pepton ve Pepton + Kadmiyum Reaktörleri İçin Hesaplanan Ortalama Çıkış Değerleri (mg/l)	47
Tablo 4.5. $\theta = 18$ Saatlik Reaktörün Çökelme Özellikleri	
Tablo 4.6. Pepton + Kadmiyum Reaktörü Kadmiyum Konsantrasyonları (mg/l)	47 48
Tablo 4.7. Sentetik Atıksu Ve Glukoz'un Kalıcı KOI Tayini (mg/l)	49
Tablo 5.1. Peptonlu Sistemin S ve X Konsantrasyonlarının Çamur Yaşıyla Değişimleri	50
Tablo 5.2. Peptonlu Sistemde Kinetik Sabit Tayini İçin Nokta Koordinatları	51
Tablo 5.3. Pepton + Kadmiyumlu Sistemin S ve X Konsantrasyonlarının Çamur Yaşıyla Değişimleri	51
Tablo 5.4. Pepton + Kadmiyumlu Sistemde Kinetik Sabit Tayini İçin Nokta Koordinatları	52

ÖZET

Kullanılmış sularda inhibitör adı verilen evsel ve özellikle endüstriyel kaynaklı maddeler bulunmaktadır. Ağır metaller ve bazı zehirli maddeler inhibitörlere örnek olarak gösterilebilir. Bu maddeler biyolojik gelişmeyi engelleyici etkilere sahiptirler ve arıtma tesislerinde verim azalması gibi sakıncalara yol açmaktadırlar. İnhibitörlerin kullanılmış sulardaki miktarı gelişen teknolojiye paralel olarak gün geçtikçe artmaktadır.

Bu çalışmada da ağır metallerin biyolojik arıtma yöntemlerinden biri olan aktif çamur prosesine etkisi incelenmiştir. 1300 mg/l KOİ içeren sentetik bir atıksuya 10 mg/l kadmiyum ilavesiyle aktif çamura etkisi bir kemostat sistemde farklı çamur yaşları için incelenmiştir. Sentetik atıksuyun organik madde kaynağı olarak proteoz – pepton kullanılmıştır. Ayrıca, kadmiyumun sistemdeki giderimi ve sistemde meydana gelen işletme problemleri ele alınmıştır.

Çalışmada meydana gelen işletme problemleri ve süre kısıtı nedeniyle kinetik sabit tayini yapılamamıştır. Fakat kadmiyumlu sistemde peptonlu sisteme göre genel bir verim düşüklüğü saptanmıştır. Metal giderim verimi sonuçlarından sistemde % 60 oranında metal giderilebileceği görülmüştür. Kadmiyum giderim verimi için bulunan bu değer literatürle uyum içerisindedir. Sistem işletme açısından incelendiğinde ise peptonlu sistem zaten olumsuz koşullara sahip olduğu için kadmiyumlu sistemde buna göre önemli bir fark gözlenmemiştir.

SUMMARY

INHIBITION EFFECT OF HEAVY METALS ON THE ACTIVATED SLUDGE

The presence of inhibitors in wastewater is of concern, in terms of both the discharges of inhibitor into receiving waters which may be detrimental to the environment and reduced efficiency in biological wastewater treatment plants. Greater emphasis has been given on the efficient and effective treatment of wastewaters in recent years because of the passage of increasingly stringent effluent requirements, which has led to a revived interest in the effect of various toxic materials on biological treatment processes. As a result, research has been undertaken to increase the level of understanding of the effects of such inhibitors.

Heavy metals are one of the most toxic group which strongly reduces the activity of microorganisms in activated sludge systems and also decreases the quality of receiving media.

The aim of this study is to investigate the inhibition and its consequences of in the activated sludge by heavy metals. In this manner, the effects and removal of cadmium in activated sludge system have been searched by using experimental techniques.

In biochemical reactions any effect which hinders the formation or reduces the rate of the reaction is called *inhibition* and the factors causing these effects are termed *inhibitors*. Most important factors for the biological activity are the concentrations of the food and energy sources existing at the environment. This concept is valid only when the environmental conditions are at normal levels and when no inhibitor exists. Existence of the inhibitors affect the biological growth. Inhibition of biochemical reactions is subject to the reduction of the activities of enzymes catalyzing the reactions or changes at the permeability of the cell wall.

Generally two types of inhibition are considered; the first one is competitive inhibition where the inhibition degree depends on the substrate concentration. The second type is non-competitive inhibition. Heavy metals are considered as non-competitive inhibitors.

In the literature, many methods developed for the evaluation of effects of inhibition upon the activated sludge. The methods mostly employed to measure the effect of heavy metals depend on the determination of activity, changes in biochemical or chemical oxygen demand, oxygen uptake rate, enzyme inhibition or nitrification rate. Due to the complexity of the inhibition mechanisms, measuring or evaluating the effects is difficult.

The methods used for removal of heavy metals from wastewaters are mostly chemical or physical processes such as hydroxide or sulfide precipitation, ion exchange, membrane processes, etc. But these methods are feasible for industrial units. For domestic wastewaters which contain relatively low concentrations of heavy metals, the activated sludge system is widely used to remove heavy metal while treating the organic substances.

Consequently it can be said that low metal concentrations have little effect on activated sludge systems. In some studies it is shown that low metal concentrations have a positive effect on the growth. On the other hand some studies indicate that metals have an inhibitory effect, however, they rarely cause the death of organisms unless extreme concentration are reached. The degree of the effect of heavy metals on the activated sludge depends on the ratio of the total metal concentration to the total suspended solids of the system. When this ratio increases, the removal efficiency of the system decreases. This decrease is because of the interactions between the cell components and the heavy metals resulting in the formation of metal-enzyme complexes. The literature survey showed that heavy metals are removed up to a certain extent in biological treatment. Metals can be removed in biological treatment at primary sedimentation or activated sludge stages. Every metal has a different removal efficiency in the system.

It should also be considered that the metal accumulated in the waste sludge may cause some undesirable effects to the environment when land applications are practiced to dispose of the sludge. In order to avoid this problem some treatment techniques should be developed to remove the metals from waste sludge.

There have been numerous studies in the literature on the subject of metal inhibition. Experimental studies are run to determine the effect of metal ions on activated sludge systems treating domestic wastewaters or synthetic wastewaters having similar characteristics as domestic wastewaters. However, the studies on the inhibition effect at high substrate concentrations are very limited. On the other hand, there is no study for cadmium inhibition at high substrate concentration systems.

The presence of heavy metals may also cause operational problems in activated sludge plants. It is reported by various researchers that sludge bulking problems have been observed. It is also pointed out that turbidity problems may occur in relation to heavy metal inhibition.

In this context, the purpose of this study is to investigate the effect of cadmium to the activated sludge treating high substrate concentration, to evaluate the metal treatment capability of activated sludge and operational problems caused by the metal.

In the experimental planning stage, accordingly, *proteose-peptone* was selected as substrate and the feeding concentration of substrate was 1300 mg/l COD. By considering the kinetic parameters of the system, residence times are chosen in the range of 0.5 to 1 day. Experiments were run in a series of chemostat reactors.

The cadmium concentration for the evaluation of inhibition effect is determined as 10 mg/l.

COD and suspended matter are measured to evaluate the system performance. Sludge volume index and total suspended solids concentration in treated phase are the parameters to control the operational efficiency of the system. Metal analysis are done to evaluate metal removal on the filtered phase and solid phase of the samples obtained from activated sludge aeration tank.

The inert soluble COD of the synthetic wastewater is assessed according to the comparison method which was developed by Germirli, (1990). This method consisted of running two parallel batch reactors started with acclimated seed and with the same initial COD, one with the wastewater tested and the other with the glucose. When the test is continued for a period long enough to entirely deplete the degradable substrate, the difference between the COD level in the reactor operated and that of in glucose is assumed to be equal to S_{10} .

Results and conclusions of the study are summarized as follows;

–The kinetic constants for the activated sludge systems operated with peptone and peptone + cadmium could not be accurately determined because of the variations in the system efficiencies which prevented the attainment of steady-state during the experimental phase of the study. The residual COD of the peptone system and viability of the suspended solids are measured and calculated to assess if these parameters has a marked effect on the determination of kinetic parameters. The results show that the viability of the system is very high being over 90 % and the residual COD is around 60 mg/l. However, a comparison of the average efficiencies of the two systems indicated a reduction of substrate removal efficiency in the system with cadmium. The degree of the loss of efficiency is similar to those given in the literature.

– The results of the experiments concerning the metal removal efficiency showed that the system has a capability of 60 % cadmium removal. This value is slightly lower than the ratio reported in the literature.

–When the systems are evaluated in terms of operation, it is not possible to compare the effects of cadmium on the system, because the peptone system itself showed poor operational stability as measured by SVI and suspended

BOLUM I

GİRİŞ

1.1. ÇALIŞMANIN ÖNEMİ

Evsel ve endüstriyel atıksularda çok fazla rastlanan inhibitörlerden ağır metaller, alıcı ortama verilmeleriyle ortamdaki yaşama hem zararlı etkilerde bulunup alıcı ortamın kalitesini düşürürler hem de biyolojik arıtma tesislerinin verimlerinin düşmesine neden olurlar. Su kaynaklarının giderek değerlenmesiyle ve buna koşut olarak artan oranda sıkılaşılan deşarj limitlerinin zorlamasıyla atıksu arıtma verimlerinin daha da yükseltilmesi giderek zorunlu olmaktadır. Dolayısıyla çeşitli toksik maddelerin biyolojik arıtmaya olan etkilerinin ve giderim mekanizmalarının da yoğun olarak araştırılması büyük önem kazanmıştır.

1.2. ÇALIŞMANIN AMAÇ VE KAPSAMI

Konuyla ilgili literatürde ağır metallerin aktif çamur sistemine etkilerinin ve giderimlerinin incelendiği çalışmaların genellikle düşük miktarda organik madde içeren atıksularla, farklı işletme koşullarında yapıldığı görülmektedir. Yüksek konsantrasyonda organik madde içeren substratla yapılan araştırmalarda ise kadmiyumun etkisini inceleyen bir çalışmaya raslanamamıştır.

Bu çalışmanın amacı, yüksek konsantrasyonda çözünmüş organik madde içeren substrat ile beslenen aktif çamur sistemlerine kadmiyum metalinin etkisinin ve gideriminin farklı işletme koşullarında incelenmesidir.

Bu çerçevede; II. Bölüm'de inhibisyon olayının tanımı ve modellenmesi hakkında bilgi verilerek, ağır metallerin aktif çamur sistemlerine etkilerini, giderimlerini ve oluşabilecek işletme problemlerini kapsayan bir literatür araştırması yapılmıştır.

solids concentration in the settled effluent. While the average SVI of the peptone system was 15 ml/g, the suspended solids concentration in the settled effluent was 300 – 400 mg/l.

Therefore, a definite difference between the systems cannot be determined.



Bu literatür araştırmasının ışığında metallerin etkilerinin değerlendirildiği III. Bölüm, aynı zamanda yürütülen çalışmanın tanımlanmasını da içermektedir.

Deneysel çalışmanın tanımı ve planlanması yapılan çalışmanın temelini oluşturmaktadır. Bu çerçevede inhibisyon etkilerinin belirlenmesi için seçilen işletme ve izleme parametreleri, kullanılan deneysel yöntemler ve materyal IV. Bölüm'de açıklanmaktadır. Yürütülen deneylerin sonuçları da bu bölümde verilmektedir.

Deney sonuçlarıyla ilgili gerekli hesaplar yapılarak, çalışmanın değerlendirilmesi ve elde edilen sonuçlar ise son bölümde ele alınmıştır.



BÖLÜM II

AKTİF ÇAMURDA İNHİBİSYON

2.1. İNHİBİSYON OLAYININ TANIMI

2.1.1. İnhibisyon Olayı ve Modellenmesi

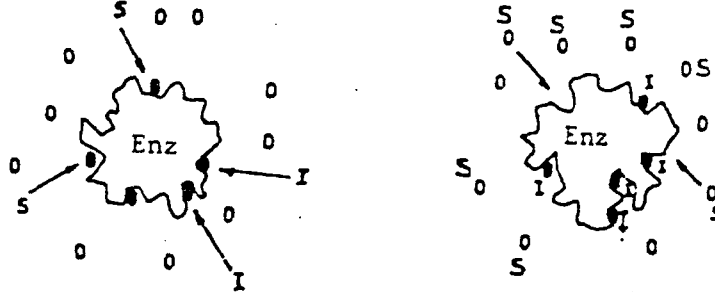
Herhangi bir reaksiyonda, reaksiyonun yürüyüşü veya oluşum hızının herhangi bir etkiyle düşürülmesi, yavaşlatılması veya engellenmesi olayı *inhibisyon* olarak tarif edilmekte ve bu olaya neden olan etkilere de *inhibitör* adı verilmektedir. Reaksiyonun oluşumunda etkili basınç, sıcaklık, pH gibi fiziksel, kimyasal ve çevresel parametreler inhibitör tanımı çerçevesinde incelenebileceği gibi reaksiyonun üzerine her hangi bir şekilde etkili olabilen bazı maddelerin de (örneğin metaller, zehirli maddeler) aynı şekilde tanımlanabilmesi mümkündür.

Çevre mühendisliğinde ise biyolojik yaşam, mikroorganizmaların yaşam faaliyetleriyle tanımlanmıştır. Bu faaliyetlerin gelişme, enerji temini gibi başlıcaları bir dizi biyokimyasal reaksiyondan oluşmaktadır. Meydana gelen biyokimyasal reaksiyonlar, organizmanın yaşadığı ortamdaki koşullara bağımlı olarak oluşurlar.

Biyolojik gelişmelerin izlediği ortamlarda en önemli faktörler, belli çevresel koşullarda bu ortamlarda bulunan besin ve enerji kaynaklarının konsantrasyonları olarak kabul edilirler.

Bu kavram çevresel koşulların normal mertebelerinin değişmemesi ya da inhibisyon etkisi gösterebilecek maddelerin ortamda bulunmaması halinde geçerli olur. Aksi halde inhibitörler en az besin ve enerji kaynakları kadar biyolojik gelişmede etkili olurlar.

Biyokimyasal reaksiyonların inhibisyonlarında ise bu olay inhibitörlerin, reaksiyonları katalizleyen enzimlerin aktivitelerini düşürmesi veya hücre duvarının geçirgenliğini değiştirmesi ile ortaya çıkmaktadır. Enzim üzerindeki aktif bölgelere tersinir veya tersinir olmayan bir şekilde bağlanan inhibitörler enzim üzerindeki bu aktif bölgeleri pasifleştirmekte, bir başka deyişle enzimin substrat ile yapacağı komplekse engel olmaktadır. İnhibitörle substratın enzim üzerinde bir rekabeti olarak değerlendirilen bu olay Şekil 2.1 de şematik olarak gösterilmiştir (Orhon, 1981).



Şekil 2.1. Enzim üzerinde substrat ile inhibitörün rekabeti

İnhibisyon Modellemesinde Enzim Kinetiği Yaklaşımı

Biyokimyasal reaksiyonların inhibisyonunda esas etkenin enzimler olması nedeniyle enzim–inhibitör reaksiyonları ile ilgili kinetik modeller geliştirilmiştir. Bu modeller genellikle enzim–substrat ilişkilerini *Michaelis–Menten* denklemlerine dayandırmaktadır. Bu model, aktif çamurda substrat giderimini ifade eden *Monod Modeli* ile eşdeğerdir. Enzim kataliz reaksiyonunun hızını belirleyen Michaelis Denklemi esas olarak;

$$v = \frac{V \cdot S}{K_m + S} \quad (2.1)$$

şeklinde verilmektedir. Burada;

v : reaksiyonun herhangi bir anındaki hızını

V : maksimum hızı,

S : substrat konsantrasyonunu,

K_m : maksimum reaksiyon hızının yarısına karşılık gelen substrat konsantrasyonunu ifade etmektedir.

2.1 denkleminin doğrusal yazılması ile enzim kinetiği analizleri yapılmaktadır.

Doğrusallaştırılmış 2.1 denklemini;

$$\frac{1}{v} = \frac{K_m}{V} \left(\frac{1}{S} \right) + \frac{1}{V} \quad (2.2)$$

şeklinde olup $1/v$ ile $1/S$ arasındaki grafiğin çizilmesiyle kinetik sabitler elde edilmektedir.

İnhibisyon Türleri ve Enzim-İnhibisyon Kinetiği Analizleri

Kompetitiv, non-kompetitiv ve un-kompetitiv inhibisyon olmak üzere en yaygın olarak bilinen üç tür inhibisyon şekli mevcuttur.

Kompetitiv İnhibisyon

İnhibitörün enzim ile tersinir olarak yaptığı komplekste, inhibitör enzim üzerindeki aktif bölge ile az veya çok gevşek olarak birleşmektedir. Bu durumda inhibitör, substrat ile, aynı aktif bölge için rekabet halindedir. Reaksiyon hızı, inhibitör konsantrasyonuna substrat konsantrasyonuna ve inhibitör ile substratın enzim üzerindeki aktif bölgelere olan göreceli ilgilerine bağlıdır. Bu durum Michaelis-Menten denkleminde K_m nin $(1 + I/K_i)$ kadar artması ilereaksiyon hızının düşmesi sonucunu doğurmaktadır. Kompetitiv inhibisyon için kinetik denklem;

$$v = \frac{V[S]}{K_m \left(1 + \frac{I}{K_i} \right) + [S]} \quad (2.3)$$

ile verilmektedir. Burada;

I : İnhibitör konsantrasyonunu,

K_i : EnI kompleksinin tersinir denklemine ait dissosiyasyon sabitini göstermektedir.

Non-kompetitiv İnhibisyon

Bu inhibisyon türünde, inhibitör enzim üzerindeki aktif bölge ile tersinir olmayan kuvvetli bir bölge oluşturmakta ve substratın enzim üzerindeki bağlanma bölgelerini kapatmaktadır. Buna bağlı olarak substrat konsantrasyonu inhibisyon derecesini

etkilememektedir. Non-kompetitiv inhibisyon için kinetik denklem;

$$v = \frac{V \left(\frac{k_i}{k_i + I} \right) [S]}{K_m + [S]} \quad (2.4)$$

ile verilmektedir. İnhibisyon derecesi, inhibitör konsantrasyonu, $[I]$ ve k_i ye bağlı olarak değişmekte ve $[I]/k_i$ oranı arttıkça inhibisyon etkisi artmaktadır.

Michaelis–Menten denklemlerindeki v 'nin Monod Modelindeki μ ve V 'nin de $\hat{\mu}$ ile eşdeğer olduğu kabul edilirse (2.1) denklemi için;

$$\mu = \hat{\mu} \frac{S}{K_s + S} \quad (2.5)$$

Kompetitiv inhibisyon için;

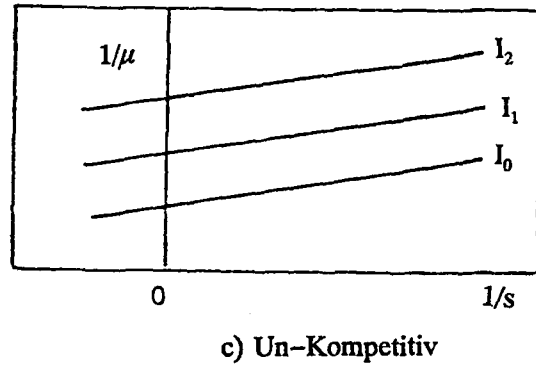
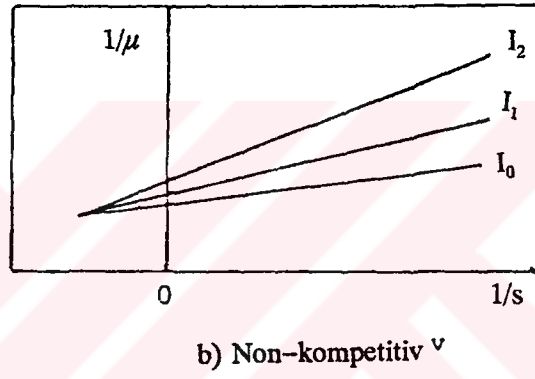
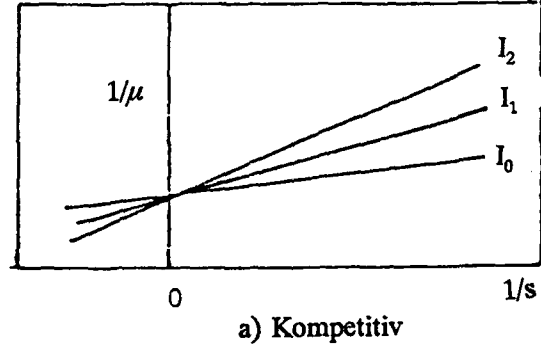
$$\mu = \hat{\mu} \frac{S}{K_s \left(1 + \frac{I}{k_i} \right) + S} \quad (2.6)$$

ve non-kompetitiv inhibisyon için;

$$\mu = \hat{\mu} \frac{\left(\frac{k_i}{k_i + I} \right) S}{K_s + S} \quad (2.7)$$

denklemleri yazılabilir. (2.2) denkleminde olduğu gibi (2.6) ve (2.7) denklemlerinin doğrusal yazılışları ile kompetitiv inhibisyon halinde denklem elde edilir .

$$\frac{1}{\mu} = \left(1 + \frac{I}{k_i} \right) \frac{K_s}{\hat{\mu}} \frac{1}{S} + \frac{1}{\hat{\mu}} \quad (2.8)$$



Şekil 2.2. İnhibisyon türlerinin konsantrasyonla değişimi

(2.8) denklemine göre $1/\mu$ ve $1/S$ arasında çizilen grafiğe göre (Şekil 2.2a), inhibitör konsantrasyonunun artması halinde doğrunun eğimi artmaktadır. Substrat konsantrasyonunun artması halinde ise inhibitörün etkisi düşmekte ve substratın doygunluk noktasında ($1/S = 0$) inhibitör etkisini hissettirmeyecek duruma gelmektedir. İnhibisyon denklemlerinin doğrusallaştırılması ile çizilen grafik Şekil 2.3'de ve çoğalma noktalarının özel yazılışları ile verdiği özel noktalar Tablo 2.1'de gösterilmiştir.

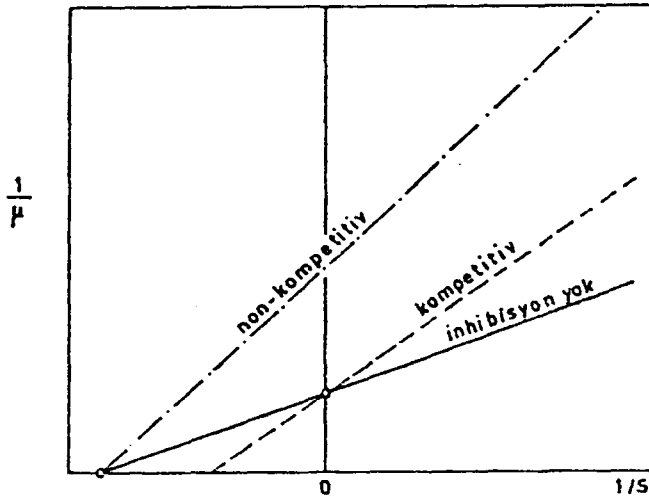
Non-kompetitiv inhibisyon halinde ise;

$$\frac{1}{\mu} = \left(1 + \frac{I}{K_i}\right) \left(\frac{K_s}{\mu} \cdot \frac{1}{S} + \frac{1}{\mu}\right) \quad (2.9)$$

denklemini elde edilir. Non-kompetitiv inhibisyon için $1/\mu$ ve $1/S$ arasında çizilen grafikten (Şekil 2.2b) artan inhibitör konsantrasyonları ile hem eğimin hem de kesim noktalarının arttığı görülmektedir.

Un-kompetitiv İnhibisyon

Bu inhibisyon türünde ise, inhibitör ve substrat özel enzim türlerini seçerek ayrı ayrı enzimler üzerinde kompleks oluşturmaktadır. Serbest enzim üzerinde inhibitör ve substrat arasında doğrudan bir rekabet olmakta, bu durumda artan inhibitör konsantrasyonları ile yalnızca $1/\mu$ ekseninde kesim noktaları artmaktadır (Şekil 2.2c). Bu inhibisyon türü için tam bir matematik model ifade edilmemiştir.



Şekil 2.3. İnhibisyon türlerinin konsantrasyonla değişimi

Tablo 2.1 Gelişme denklemlerinin doğrusal yazılışları ve özel noktaları

	inhibisyon tipi		
	inhibisyon yok	kompetitif inhibisyon	non-kompetitif inhibisyon
Denklemler	$\frac{1}{v} = \frac{K_s}{v} + \frac{1}{s} + \frac{1}{v}$	$\frac{1}{v} = \left(1 + \frac{I}{K_i}\right) \frac{K_s}{v} + \frac{1}{s} + \frac{1}{v}$	$\frac{1}{v} = \left(1 + \frac{I}{K_i}\right) \left(\frac{K_s}{v} + \frac{1}{s} + \frac{1}{v}\right)$
1/v ekseninde kesim noktası	$\frac{1}{v}$	$\frac{1}{v}$	$\frac{1}{v} \left(1 + \frac{I}{K_i}\right)$
1/s ekseninde kesim noktası	$-\frac{1}{K_s}$	$-\frac{1}{K_s \left(1 + \frac{I}{K_i}\right)}$	$-\frac{1}{K_s}$
Eğim	$\frac{K_s}{v}$	$\frac{K_s}{v} \left(1 + \frac{I}{K_i}\right)$	$\frac{K_s}{v} \left(1 + \frac{I}{K_i}\right)$

2.1.2. Metal Etkileri

Kullanılmış sularda *inhibitör* adı verilen evsel ve özellikle endüstriyel kaynaklı maddeler bulunmaktadır. Ağır metaller ise bu inhibitörler arasında en önemlilerindendir. Bu maddeler biyolojik gelişmeyi engelleyici etkilere sahip olup arıtma tesislerinde verim azalması gibi sakıncalara yol açarlar.

Biyolojik arıtma sistemleri esas olarak kimyasal reaksiyonlara dayanmaktadır. Dolayısıyla bu sistemler, arıtılacak sularda bulunan inhibitörlerden etkilenmektedirler. Kullanılmış sularda bulunan inhibitörler yalnızca biyolojik arıtma sistemi için zararlı olmayıp arıtma tesislerinden çıkışlarında verildikleri ortamlarda (akarsu, göl vb.) zehirli etkiler göstermekte ve buralardaki biyolojik faaliyetlere çeşitli mertebelerde zararlı olmaktadır.

Ağır metallerin aktif çamura yaptıkları etkinin ölçülmesi için birçok yöntem geliştirilmiştir. Sistemde meydana gelen etkilerin belirlenmesinde canlılık tayini, biyolojik ve kimyasal oksijen ihtiyaçlarındaki değişim, çıkış akımındaki bulanıklık, oksijen kullanım hızı, aktif çamurdaki enzim inhibisyonu ve nitrifikasyon inhibisyonu gibi faktörler incelenmiştir. Fakat inhibisyon mekanizmasının karmaşık olması nedeniyle, inhibisyon etkilerinin ölçülmesi ve değerlendirilmesinde birçok zorluklar meydana gelmektedir. Inhibisyon etkilerinin ölçülmesinde çoğu zaman farklı

teknikler kullanılması da sonuçların karşılaştırılmasını ve dolayısıyla genel bir sonuç çıkartılmasını zorlaştırmaktadır. Örneğin, mikroorganizmaların inhibitörler karşısındaki davranışı, inhibitör konsantrasyonuna bağlı olabildiği gibi, inhibisyon derecesi ortamdaki koşullardan (besin maddesi konsantrasyonu vb.) etkilenmektedir. Tüm koşulların aynı kalması halinde dahi, aynı mikroorganizma, fizyolojik durumuna (beslenme, solunum) bağlı olarak belirli konsantrasyondaki bir inhibitörden farklı şekil ve derecelerde etkilenmektedir. Aktif çamur bakterilerine metal toksisitesini etkileyen faktörler; metal konsantrasyonu, metalin kendisi, metalin formu, ortamdaki mevcut organizma türleri, askıda madde konsantrasyonu, çamur yaşı, diğer katyonların konsantrasyonları olarak sayılabilir.

2.1.3. Metal Giderimi

Halihazırda atıksulardan metallerin giderilmesi için hidroksit ve sülfür çöktürmesi, iyon değişimi, membran prosesler gibi kimyasal ve fiziksel yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler ancak büyük endüstriyel üniteler için ekonomik olabilmektedir. Düşük konsantrasyonda metalin bulunduğu kentsel atıksularda, metallerin giderildiği başlıca sistem aktif çamur sistemidir. Bu sistemde yüksek oranda metal giderimi elde edilmektedir. Aktif çamur sisteminde ağır metalin bir kısmı ön çöktürme ünitesinde ya çöktürme yoluyla ya da partiküler maddenin üzerine adsorpsiyon yoluyla giderilirken çözünmüş veya askıda formda bulunan metaller aktif çamur ünitesine geçerler. Aktif çamur sisteminde metal giderim mekanizmaları şu şekilde sıralanabilir:

1. Çökelmiş metalin çamur yumağı üzerinde fiziksel olarak tutunması,
2. Hücre dışı polimerlerle çözünmüş metalin kompleks yapması,
3. Çözünmüş metalin hücre içinde biriktirilmesi,
4. Metalin buharlaştırılarak atmosfere geçmesi.

Literatürde aktif çamur ünitesinde, ön çöktürmeye kıyasla daha çok metal giderimi gerçekleştiği belirtilmektedir. Farklı ağır metal türleri için giderim verimleri de farklıdır.

Krom, bakır, kurşun ve çinkonun genellikle % 50 den büyük verimlerde aktif çamur ünitesinde giderildiği belirtilirken nikel ve manganez için giderme daha çok düşük olmaktadır.

Aktif çamurda metal giderimini birçok farklı neden etkiler. Bunlar tesisin işletme parametreleri, fiziksel ve kimyasal faktörler ve biyolojik faktörler olarak ayrılabilir. Metal giderimine etki eden işletme parametreleri; çamur hacim indisi (ÇHI), çamur yaşı (θ_C), askıda katı madde giderimi, çözünmüş oksijen konsantrasyonu ve çöktürme süresidir. Fiziksel ve kimyasal faktörler; sıcaklık, pH, metal iyon konsantrasyonu, metal çözünürlüğü, metal değeriği, kompleks yapıcı madde konsantrasyonu ve partikül boyutudur. İşletme parametresi kapsamına giren gelişme hızı ve çamur yaşı da ayrıca sistem için biyolojik faktörlerdir. İşletme parametresi sayılmayan önemli bir biyolojik faktör de bakteriyel hücre dışı polimer konsantrasyonudur.

2.1.4. İşletme Problemleri

Ağır metaller aktif çamur sisteminde daha önce belirtildiği gibi sistemin hem biyolojik yapısını hem de buna bağlı olarak giderim verimini etkilemektedir. Bunun yanında ağır metallerin aktif çamur sisteminde bulunmaları sistemin işletmesinde çeşitli değişikliklere neden olmaktadır. Bu değişiklikler ortamdaki metalin konsantrasyonuna ve özelliklerine bağlı olarak sistem için bazen iyi bazen de kötü sonuçlar doğurmaktadır.

Literatürde belirli metal konsantrasyonlarında sistemde çamurun çökelme karakterinin iyileştiği belirtilmiştir. Hatta çamur kabarması probleminin metal ilavesi olmayan sistemlerde görüldüğü halde, metal ilavesi olan sistemde görülmediği önesürülmüştür. Buna karşın bazı çalışmalarda da metallerin çıkış suyu bulanıklığını arttırdığı gözlenmiştir.

2.2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.2.1. Giriş

Bugüne kadar aktif çamur prosesinde inhibisyon etkileriyle ilgili pekçok çalışma yapılmıştır. İlk çalışmalar laboratuvar ölçeğinde kesikli çalışmalar olarak yürütülmüş daha sonra pilot tesisler ve arıtma tesislerinde de aynı konuya ilişkin araştırmalar yapılmıştır. Çalışmaların çoğu, inhibisyon etkisinin belli bir matematik esasa bağlanmasını amaçlamaktan çok, inceleme sırasındaki koşullarda sistem üzerine inhibisyon etkisinin saptanması şeklinde yürütülmüştür.

Aktif çamur prosesinde inhibisyon etkisiyle ilgili çalışmaları incelerken bu çalışmaları 3 ayrı grupta ele almak uygun görülmüştür. İlk grupta ağır metallerin aktif çamur prosesine etkilerini, ikinci grupta aktif çamur prosesinde metal giderimini ve üçüncü olarak da ağır metallerin aktif çamur prosesinde meydana getirdiği işletme problemleriyle ilgili çalışmalar ele alınmıştır. Literatürle ilgili bu incelemeler yapılırken, çalışmalarda sırasıyla kullanılan atıksuyun evsel veya sentetik olmasına, giriş akımı konsantrasyonlarına, çalışmada tek metalin veya birçok metalin birarada bulunmasına dikkat edilmiş, incelenen çalışmalar yukarıda belirtilen sırayla ele alınmıştır.

2.2.2. Metal Etkileri

Heukelekian ve Gellman (1955) yaptıkları çalışmada biyokimyasal oksidasyon reaksiyonuna Cu, Ni, Zn, Cd, Cr⁺⁶ ve Co metal iyonlarının etkisini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada evsel kullanılmış suların oksijen sarfiyatları (BOİ değerleri) ölçülmüştür. Deney, metal bulundurmayan ve 5–100 mg/l konsantrasyonunda olacak şekilde metal iyonu ilave edilen atıksu numunelerinin 5 gün boyunca BOİ değerlerinin ölçülmesi şeklinde yürütülmüştür. Bu çalışmanın sonuçları Tablo 2.2 de verilmiştir.

Tablo 2.2. Metallerin biyokimyasal oksidasyonuna etkileri (Heukelekian ve Gellman, 1955).

Metal	konsantrasyon (mg/l)							
	0	1	2,5	5	10	25	50	100
Cu ⁺⁺	100	78	72	68	66	66	5	–
Ni ⁺⁺	100	–	–	76	68	8	5	–
Zn ⁺⁺	100	–	–	88	88	76	72	60
Cd ⁺⁺	100	–	–	84	78	67	61	–
Cr ⁺³	100	–	–	–	100	86	73	–
Cr ⁺⁶	100	–	–	–	97	90	85	67
Co ⁺⁺	100	–	–	76	64	50	6	–

Araştırmacılar inhibisyon etkisini, oksidasyonu yapacak mikroorganizma topluluğunun kimyasal koagulasyonla azalması ve metallerin hücrenin temel fonksiyonlarına etkisi olarak yorumlamışlardır. Ayrıca çeşitli metallerin farklı etkileri metalin enzim sistemleri üzerindeki farklı etkilerine bağlanmıştır. Biyokimyasal ayrışma reaksiyonu hızının, ortama ilave edilen metal iyonları etkisiyle düştüğü belirtilmiş, bu etkinin artan metal konsantrasyonu ile artmakta olduğu, ortamda bulunan aktif çamur konsantrasyonu ile azaldığı ifade edilmiş ve her iki parametrenin inhibisyon için önemli parametreler olduğu sonucuna varılmıştır.

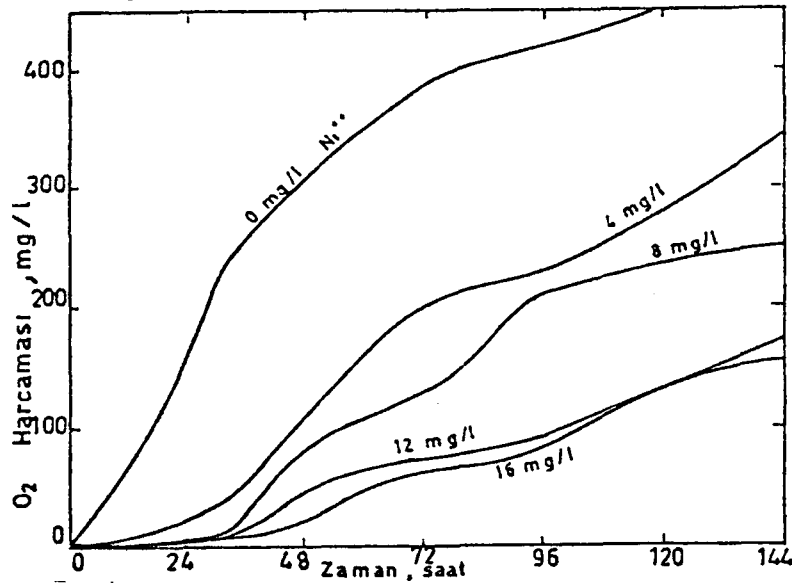
Malaney ve arkadaşları (1959), yaptığı benzer çalışmada yine metal iyonlarının kullanılmış suların oksijen harcamalarına etkisini incelemiştir, Şekil (2.4). Çalışma sonunda elde edilen değerler Heukelekian'ın sonuçlarına benzer olup, metal ilavesiyle harcanan oksijen miktarında bir azalma izlenmiştir. Metallerin mikroorganizmalar üzerine etkilerinin öldürücü değil engelleyici olduğu, ani metal yüklemeleri sonucu sistemde oluşan etkilerin geçici olup, yükleme kesilince sistemin zamanla eski verimine eriştiği belirtilmiştir.

Evsel atıksularda ağır metal etkisiyle ilgili yapılan bu çalışmalardan başka literatürde ağır metal etkisi sentetik atıksularda da incelenmiştir. Yetiş ve Gökçay (1991); geri devirsiz tam karışımlı aktif çamur sisteminde 5, 10 ve 25 mg/l konsantrasyonlarda Ni⁺² nin toksik etkisini araştırmışlardır. Sentetik besleme çözeltisi olarak 1300 mg/l KOİ değerine sahip *proteos-pepton* kullanılmıştır. 10 mg/l ye kadar olan Ni⁺²

konsantrasyonları aktif çamur kinetiğini olumsuz etkilememiş, ancak 25 mg/l lik Ni konsantrasyonu mikroorganizmaların büyüme hızında beklenmedik salınımlara neden olmuştur. Bu konsantrasyonda kararlı hale ulaşamadığı için kinetik sabit tayini yapılamamıştır. Tablo 2.3 'de verilen değerlere göre 5 mg/l Ni^{+2} konsantrasyonunda μ_m değeri iki katına çıkarken, K_s değeri aşağı yukarı aynı kalmıştır. Bu sonuç 5 mg/l Ni^{+2} konsantrasyonunun aktif çamur performansını arttırdığını göstermektedir. Ayrıca gözlenen başka bir gelişme de 5 mg/l Ni^{+2} konsantrasyonunun çamurun çökelme karakterini iyileştirmesidir.

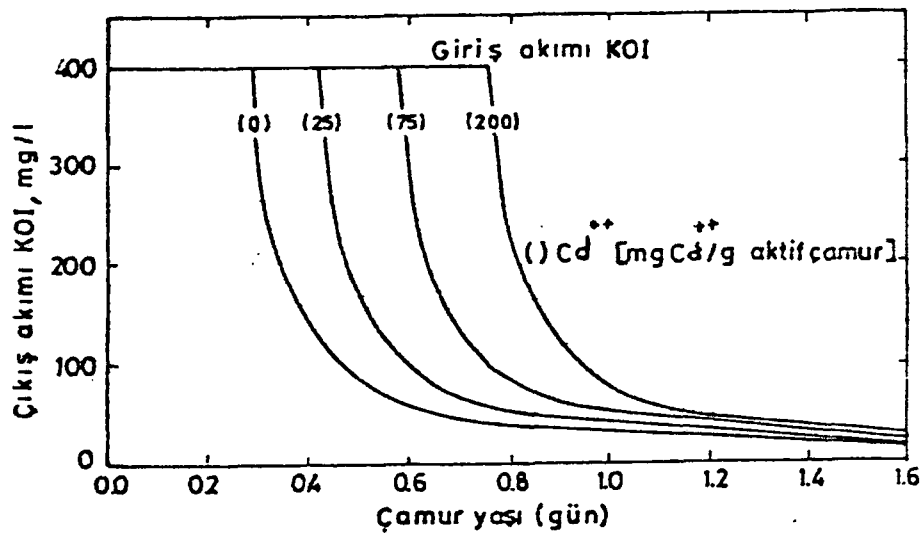
Tablo 2.3. Farklı Ni konsantrasyonlarının aktif çamur kinetiğine etkisi (Yetiş ve Gökçay, 1991).

Ni^{+2} Konsantrasyonu (mg/l)	Kinetik sabitler	
	μ_m (saat ⁻¹)	K_s (mg/l)
Şahit ($\text{Ni}^{+2} = 0$)	0.31	85
5	0.67	97
10	0.32	105
25	–	–

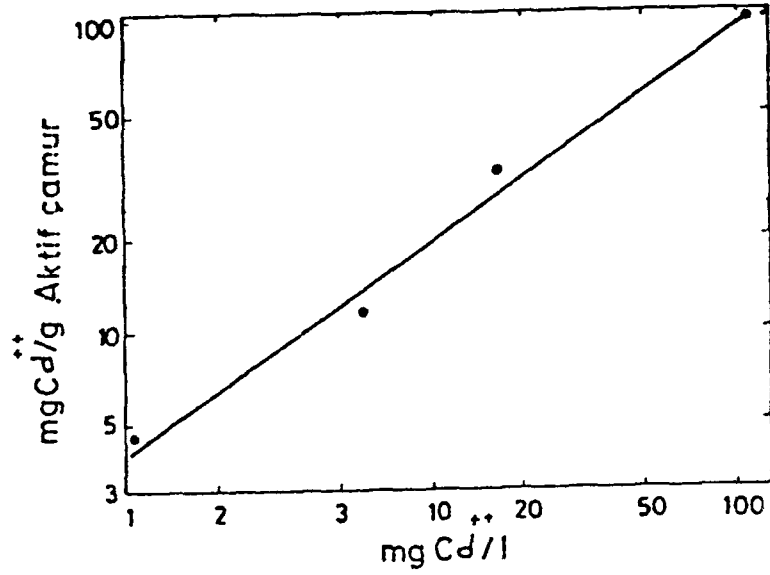


Şekil 2.4. Nikel bulunduran atıksuyun oksijen tüketimi-kümülatif (Malaney vd. 1959)

Laboratuvar ölçekli yapılan bir çalışmada (Neufeld ve Hermann, 1975) aktif çamur sistemine civa, kadmiyum ve çinko metallerinin inhibisyon etkisi, çamur ve sıvı fazda dağılımları araştırılmıştır. Çalışmada besi maddesi olarak neo-pepton, şeker, maya özü ve mono ve di-bazik fosfordan oluşan sentetik çözelti kullanılmıştır. Aktif çamur kinetiği Michaelis – Menten tipi denklemlerle karakterize edilmiş ve her bir metal konsantrasyonunda gelişim hızı tayin edilmiştir. Kadmiyum ve çinko için gelişim hızı, metal konsantrasyonlarının bir eşik değerine kadar sabit, daha sonra metal konsantrasyonuyla değişken olarak bulunmuştur. Gelişim hızının, kadmiyum konsantrasyonunun 13 mg/l olması halinde % 62 kadar, çinko konsantrasyonunun 2.6 mg/l olması halinde ise % 67 kadar azaldığı görülmüştür. İncelenen metallerin inhibisyon etkilerinin çamur yaşına bağlı değişimi araştırılmış ve artan çamur yaşı ile inhibisyon etkisinin incelenen metaller için azaldığı kaydedilmiştir. Kadmiyum metali için çamur yaşı ile inhibisyon etkisini karakterize eden çıkış akımı KOI değeri arasındaki ilişki Şekil 2.5 'de gösterilmiştir. Ayrıca, metallerin aktif çamur ve sıvı faz arasındaki dağılımı araştırılmış ve metalin aktif çamurdaki konsantrasyonu ile sıvı fazdaki konsantrasyonları arasındaki bağıntının Freundlich izotermine uyduğu belirtilmiştir. Kadmiyumun aktif çamur ve sıvı fazdaki dağılımı Şekil 2.6 'da verilmiştir. Kullanılan metallerin fazlar arasındaki denge durumuna ulaşması için iki hafta kadar bir zaman gerekirken ise de 3 saatlik bir temas sonunda denge durumuna çok yakın bir dağılım elde edildiği, bu nedenle metallerin çamurla sistemden kolayca uzaklaştırılabileceği saptanmıştır.



Şekil 2.5. Çeşitli konsantrasyonlarda kadmiyumun inhibisyon etkisinin çamur yaşı ile değişimi (Neufeld ve Hermann, 1975).



Şekil 2.6. Kadmiyumun aktif çamur ve sıvı fazdaki dağılımı (Neufeld ve Hermann, 1975).

Weber ve Sherrard (1980), geri devirli aktif çamur sisteminde 400 mg/l KOİ eşdeğerini veren Bacto-pepton sentetik atıksuyu kullanarak kadmiyumun, aktif çamur prosesinin performansına etkisini incelemiştir. Biri kontrol olmak üzere üç adet tam karışımli geri devirli reaktörde farklı çamur yaşı değerlerinde 5 ve 10 mg/l lik kadmiyum konsantrasyonlarının etkisi araştırılmıştır. Her üç reaktör için deney sonuçlarını özetleyen tablolar aşağıda verilmiştir (Tablo 2.4, 2.5 ve 2.6). 5 ve 10 mg/l kadmiyum ilavesiyle çalıştırılan diğer iki reaktörü kontrol amacıyla oluşturulan reaktörde kararlı denge durumuna 5.7 ve 16.3 gün'lük çamur yaşları arasında ulaşılmıştır. Bu reaktördeki KOİ giderim verimi θ_c değeriyle çok farklılık göstermemekte ve ortalama olarak % 93 oranında olmaktadır. Reaktördeki toplam mikroorganizma konsantrasyonu en düşük ve en yüksek θ_c değeri arasında büyük bir artış göstermektedir. Çalışılan her θ_c değeri için sistemde nitrifikasyon gözlenmekte ve nitrifikasyon derecesi artan θ_c değeriyle artmaktadır.

Tablo 2.4. Kontrol reaktörü, kararlı hal (Weber ve Sherrard, 1980).

	θ_c (gün)			
	5.7	11.4	12.1	16.3
KOİ				
giriş (mg/l)	386	405	390	396
çıkış (")	19	23	28	26
net değişim (%)	-95.1	-91.3	-93.4	-93.4
pH				
giriş	7.1	7.2	7.1	7.2
çıkış	7.5	6.6	6.8	6.6
AKM				
reaktor (mg/l)	1156	1920	2120	2680
çıkış (")	15	5	30	4
Alkalinite (CaCO₃)				
giriş (mg/l)	248	259	228	263
çıkış (")	297	106	165	102
net değişim (%)	+19.8	-59.1	-27.6	-61.2
NH₄-N				
giriş (mg/l)	59.2	54.7	51.0	57.7
çıkış (")	78.3	48.7	51.2	49.4
net değişim (%)	+32.2	-11.0	+0.4	-14.4
Org-N				
giriş (mg/l)	48.7	52.5	51.1	49.6
çıkış (")	3.8	2.5	3.0	2.8
net değişim (%)	-92.2	-95.2	-94.1	-94.4
NO₃-N				
çıkış (mg/l)	8.8	41.5	30.3	42.2
Y_{göz}	0.323	0.256	0.283	0.260
Günlük atık (1/gün)	1.3	0.7	0.5	0.5

Tablo 2.5. 5.15 mg/l Cd²⁺ reaktörü, kararlı hal (Weber ve Sherrard, 1980).

	θ_c (gün)			
	4.2	5.6	9	12.3
KOI				
giriş (mg/l)	423	414	415	403
çıkış (")	38	38	31	42
net değişim (%)	-91.0	-90.8	-92.5	-89.6
Kadmiyum				
giriş (mg/l)	5.15	5.15	5.15	5.15
reaktor (")	27.17	35.95	33.78	30.71
çıkış, çözünmüş (")	1.26	1.09	2.24	-
toplam (")	2.30	2.76	3.63	3.71
net değişim (%)	-55.3	-46.4	-29.5	-28
pH				
giriş	7.2	7.2	7.2	7.2
çıkış	7.7	7.7	7.1	6.9
AKM				
reaktor (mg/l)	877	1020	1763	2218
çıkış (")	36	43	65	20
Alkalinite (CaCO ₃)				
giriş (mg/l)	240	245	241	244
çıkış (")	351	363	225	169
net değişim (%)	+46.3	+48.2	-6.6	-30.7
NH ₄ -N				
giriş (mg/l)	51.8	52.6	52.9	51.2
çıkış (")	84.4	88.5	68.5	52.2
net değişim (%)	+62.9	+68.3	+29.5	+2
Org-N				
giriş (mg/l)	57.4	56.5	56.1	54.6
çıkış (")	7.5	6.4	6.1	4.3
net değişim (%)	-86.9	-88.7	-89.1	-92.1
NO ₃ -N				
çıkış (mg/l)	0.8	1.6	19.4	25.9
Y _{güz}	0.320	0.282	0.286	0.292
Günlük atık (1/gün)	1.6	1.2	0.45	0.60

Tablo 2.6. 9.98 mg/l Cd²⁺ reaktörü, kararlı hal (Weber ve Sherrard, 1980).

	θ_c (gün)			
	5.1	7.6	10.6	13.1
KOI				
giriş (mg/l)	417	404	418	404
çıkış (")	41	71	33	37
net değişim (%)	-90.2	-82.4	-92.1	-90.8
Kadmiyum				
giriş (mg/l)	9.98	9.98	9.98	9.98
reaktor (")	55.8	81.8	76.20	76.09
çıkış, çözünmüş (")	1.44	1.62	1.76	-
toplam (")	4.34	3.1	3.85	3.94
net değişim (%)	-56.5	-68.9	-62.4	-60.5
pH				
giriş	7.1	7.1	7.2	7.1
çıkış	7.6	7.5	7.3	7.3
AKM				
reaktor (mg/l)	997	1340	1918	2333
çıkış (")	27	26	57	14
Alkalinite (CaCO ₃)				
giriş (mg/l)	247	245	241	241
çıkış (")	361	361	258	258
net değişim (%)	+46.2	+47.3	+7.1	+7.1
NH ₄ -N				
giriş (mg/l)	51.5	51.8	52.8	52.1
çıkış (")	83.9	86.9	74.1	73.9
net değişim (%)	+62.9	+67.8	+40.3	+41.8
Org-N				
giriş (mg/l)	56.0	56.5	56.8	54.9
çıkış (")	8.3	8.8	4.0	5.0
net değişim (%)	-85.2	-84.4	-93.0	-90.9
NO ₃ -N				
çıkış (mg/l)	0.8	1.0	16.9	14.1
Y _{göz}	0.323	0.308	0.274	0.284
Günlük atık (1/gün)	1.4	0.9	0.4	0.60

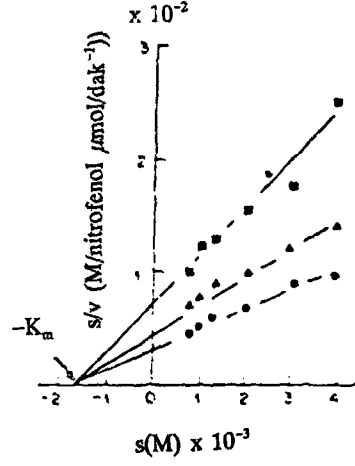
5 mg/l kadmiyum ilavesi yapılan reaktör, 4.2 ve 12.3 gün θ_c değerleri arasında çalıştırılmıştır. Bu aralıkta KOI gideriminin θ_c 'den bağımsız ve ortalama % 91 olduğu görülmüştür. Sistemin çamur yaşı arttıkça, reaktördeki toplam mikroorganizma konsantrasyonu artmakta ve Y_{göz} düşmektedir. Her θ_c değerinde nitrifikasyon meydana gelmekle beraber kontrol reaktöründeki kadar yüksek bir

derecede değildir. Reaktördeki ve çıkış akımındaki kadmiyum konsantrasyonları izlenmiş ve reaktörde 27.2 – 36.0 mg/l 'ye ulaşan bir birikim saptanmıştır. Giriş ve çıkış akımlarındaki kadmiyum giderim verimi % 28 – 55 arasında değişmektedir ve bu verimin artan θ_c ile azalmakta olduğu görülmüştür.

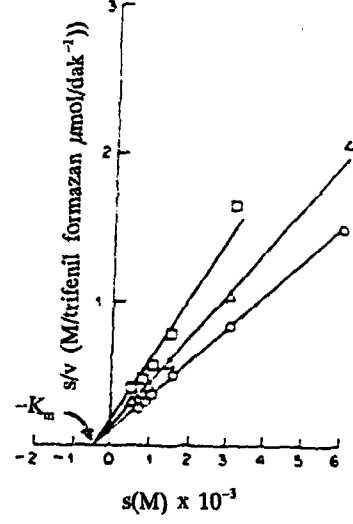
5.1 ve 13.1 gün çamur yaşı değerleri arasında 9.98 mg/l kadmiyum giriş konsantrasyonu için yapılan çalışmada da 5 mg/l ilavesindeki gibi birikim gözlenmiştir. Çıkış akımındaki kadmiyum konsantrasyonu 3.10 ile 3.94 mg/l ve 1.44 ile 1.76 mg/l arasında değişirken, reaktördeki kadmiyum konsantrasyonu 55.8 ile 81.8 mg/l arasında bulunmuştur. Artan θ_c değerleri için $\text{NO}_3\text{-N}$ seviyeleri 0.8 – 14.1 mg/l aralığında değişmekte, 5 mg/l kadmiyum ilavesine göre nitrifikasyonun daha çok inhibe olduğu gözlenmektedir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre bütün reaktörlerden elde edilen KOI giderim verimlerinin çalışılan θ_c değerinden bağımsız olduğu, giriş akımında 5 ve 10 mg/l kadmiyum konsantrasyonu bulunan reaktörlerin KOI giderim veriminin kontrol reaktöründen çok az düşük olduğu ve artan kadmiyum konsantrasyonunun $Y_{\max}$ ve b gibi kinetik parametreler üzerine ya çok az ya da hiç etkisi olmadığı belirlenmiştir. Ayrıca belirli bir θ_c değerinde, girişteki kadmiyum konsantrasyonu arttıkça nitrifikasyon hızının azaldığı gözlenmiştir.

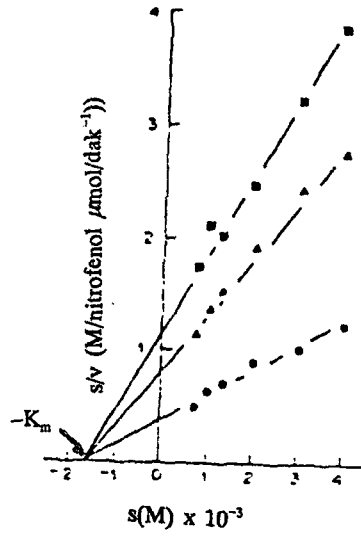
Katayama–Hirayama (1986);ise ağır metallerin aktif çamur sistemine etkisini farklı bir çalışmayla ele almışlar ve süt endüstrisi atıksularıyla alıştırılan aktif çamur kültüründeki β -galaktosidaz ve dehidrojenaz enzimlerinin ağır metallere karşı tepkisini incelemişlerdir. Bu deneylerde kullanılan aktif çamur süt endüstrisi arıtma tesisi çamurundan elde edilmiştir. Alıştırma işlemi doldur – boşalt sistemle yürütülmüştür. β -galaktosidaz'ın Kuby Yöntemiyle , dehidrojenazın aktivitesi ise Sudho Yöntemiyle belirlenmiştir. Ağır metal inhibisyonunun tipinin belirlenmesi için ortamda ağır metalin bulunması ve bulunmaması durumlarında ve farklı substrat (s) konsantrasyonlarıyla başlangıçtaki reaksiyon hızları (v) belirlenmiş ve s değerlerine karşılık s/v değerini gösteren grafik elde edilmiştir. Substrat konsantrasyonu ve ağır metalin bu iki enzimin reaksiyon hızlarına etkisi aşağıdaki şekillerde verilmiştir (Şekil 2.7, 2.8, 2.9, 2.10).



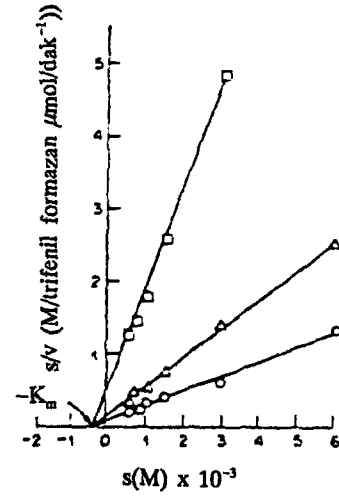
Şekil 2.7. Cd=● 0 mM ▲ 1 mM ■ 2 mM de substrat konsantrasyonlarının β -galaktosidaz reaksiyon hızına etkisi



Şekil 2.8. Cd=○ 0 mM △ 0.1 mM □ 0.5 mM de substrat konsantrasyonlarının dehidrojenaz reaksiyon hızına etkisi



Şekil 2.9. Hg=● 0 mM ▲ 0.005 mM ■ 0.01 mM de substrat konsantrasyonlarının β -galaktosidaz reaksiyon hızına etkisi



Şekil 2.10. Hg=○ 0 mM △ 0.01 mM □ 0.05 mM de substrat konsantrasyonlarının dehidrojenaz reaksiyon hızına etkisi

Her iki enzimin de 1.3 mmol Cd/gAKM ve 0.004 mmol Hg/gAKM değerlerinde % 50 oranında inhibe olduğu saptanmıştır. Cd ve Hg 'nin bu enzimler için tersinir non-kompetitiv inhibitörler olduğunun belirtildiği çalışmada Cd ve Hg 'nin β -galaktosidaz için inhibisyon sabitleri (K_i)'nin sırasıyla 1.6 ve 0.005 mM dehidrojenaz için 0.6 ve 0.02 mM olduğu bulunmuştur.

Lester vd. (1979), 50 mg/l lik şok dozlardaki kadmiyum, krom, bakır ve kurşunun, bir kemostat sistemdeki aktif çamur kültürüne etkisini araştırmışlardır. Çalışmada organik madde kaynağı besi yeri olan sentetik bir atıksu kullanılmıştır. Aktif çamur kültürü, *Alcaligenes*, *Pseudomonas*, *Brevibacterium* ve tanımlanmamış bir gram-gramnegatif bakteri türünün karışımından oluşmaktadır.

Sonuçta ağır metallere karşı *Alcaligenes* türünün en hassas, *Brevibacterium*'un ise en dayanıklı organizma türü olduğu, öte yandan en çok toksik etkiyi yapan metalin bakır olduğu ve daha sonra kadmiyum, kurşun ve kromun sıralandığı anlaşılmıştır.

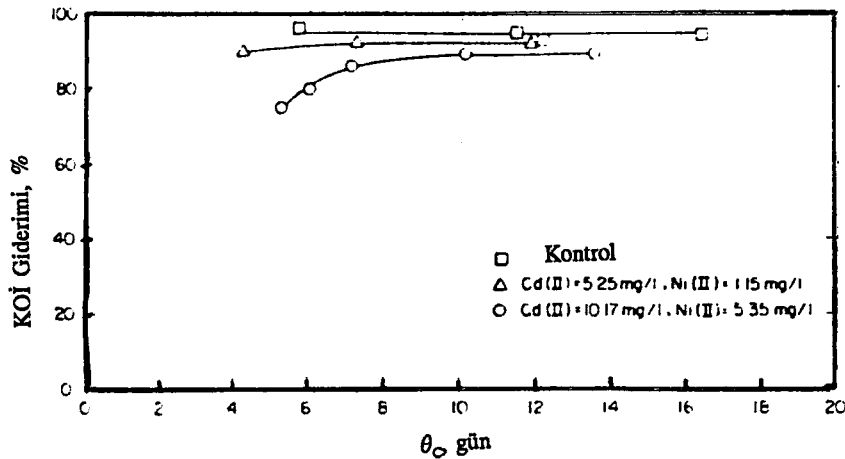
Barth ve arkadaşları (1963), laboratuvar ölçekli sürekli bir aktif çamur sistemine metal karışımlarının etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmada kullanılan karışımlar Tablo 2.7 de verilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda, metallerin, birlikte oldukları zaman tek tek etkilerinin toplamından fazla bir etkisi gözlenmemiştir. Çamurda tutulan metal oranları, çinko için % 90, bakır için % 54, krom için % 37, nikel için % 31 olarak bulunmuş ve metallerin birlikte olmalarının çamur tarafından tutulma oranlarına etkide bulunmadığı ifade edilmiştir.

Tablo 2.7. Aktif çamur karışımına etkisi incelenen metal karışımlarının bileşimleri (Barth vd., 1963).

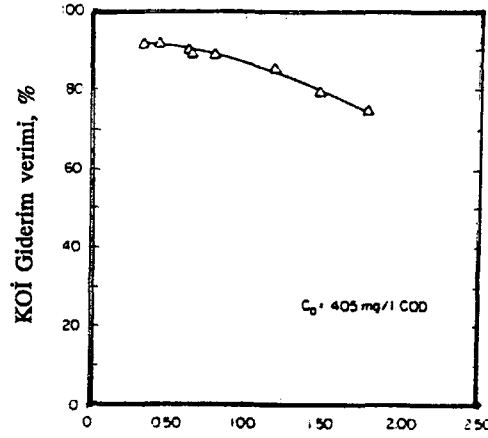
metal iyonları bileşimi	konsantrasyon, mg/l				toplam
	Cu ⁺⁺	Cr ⁺⁶	Ni ⁺⁺	Zn ⁺⁺	
grup 1	0.4	4.0	2.0	2.5	8.9
grup 2	0.4	–	2.0	2.5	4.9
grup 3	0.3	–	0.5	1.2	2.0

Bagby ve Sherrard (1981); Weber ve Sherrard (1980)'nin kadmiyumla yaptığı çalışmayı geliştirerek, aktif çamur sistemine kadmiyum ve nikelin yaptığı ortak etkiyi incelemişlerdir. Çalışmada organik madde kaynağı olarak Bacto-pepton içeren bir sentetik atıksu kullanılmıştır. Bu çalışmada da biri kontrol olmak üzere üç adet tam karışımlı geri devirli reaktörde farklı çamur yaşlarında reaktörlerden birinde 5 mg/l kadmiyum , 1 mg/l nikel, diğerinde 10 mg/l kadmiyum, 5 mg/l nikel kullanılmıştır. Şekil 2.11 'de görüldüğü gibi belirli metal giriş konsantrasyonu için arıtma tesisinin performansı yüksek θ_c değerlerinde arttırılabilmekte ve metal konsantrasyonu düştükçe daha yüksek KOİ giderim verimleri elde edilmektedir.

Şekil 2.12 'de de görüldüğü üzere girişteki toplam metal konsantrasyonunun toplam askıda katı madde miktarına oranı arttıkça KOİ giderim verimi düşmektedir. KOİ giderim verimi, girişteki metal konsantrasyonu ve θ_c arasındaki ilişki, Adams vd., (1975) tarafından geliştirilen *metal-enzim kompleksi teorisi* ile açıklanabilir. Adams vd., (1975) ağır metalin biyokitleye toksisitesinin nedeninin, solunum enzimleri gibi hücresel bileşiklerle ağır metaller arasındaki metal-enzim komplekslerinin oluşmasına neden olan bir karşılıklı etkileşime bağlanabileceğini belirtmişlerdir. Toplam AKM'deki bir artışın ya da metal konsantrasyonundaki bir düşüşün, oluşan metal-enzim kompleksi oranını düşürdüğü ve dolayısıyla metalin, biyokitleye inhibisyon etkisinin azaldığı belirtilmektedir.



Şekil 2.11. KOİ gideriminin ortalama çamur yaşı ile değişimi



Şekil 2.12. Girişteki toplam metal konsantrasyonunun sistemdeki toplam katı maddeye oranının bir fonksiyonu olarak KOİ giderim verimi

2.2.3. Metal Giderimi

Literatürde evsel atıksularda metal giderimiyle ilgili çalışmalara sıkça rastlanmaktadır. Nilsen ve Hrudey (1983); Kanada'daki Edmonton Gold Bar Atıksu Arıtma Tesisi atıksuları ile yaptıkları bir çalışmada sisteme giren kadmiyum, krom, bakır, nikel ve çinko konsantrasyonlarının giderim verimlerini incelemişlerdir. Tablo 2.8, Tablo 2.9, Tablo 2.10 'da sırasıyla tesise giren hidrolik yükler ve metal yükleri, arıtma tesisinin çeşitli kademelerindeki giderim yüzdeleri ve arıtılan atıksudaki ve çamurdaki metal konsantrasyonları gösterilmektedir.

Tablo 2.8. Gold Bar Atıksu Arıtma Tesisine gelen hidrolik yükler ve metal yükleri (üç adet 24 saatlik periodlarda – 09:00–09:00) (Nielsen ve Hrudey, 1983)

Zaman	Hidrolik	Yüklemeler				
		Metal (kg/gün)				
		Cd	Cr	Cu	Ni	Zn
8–9 Haz.1990	240	0.87	42	18	7.9	48
10–11 Haz.1990	280	1.2	140	36	15	120
12–13 Haz.1990	280	1.1	220	34	17	80

Tablo 2.9. Gold Bar Atıksu Arıtma Tesisinin Farklı Ünitelerinde Metal Giderimleri (Nielsen ve Hrudey, 1983).

	% Giderim				
	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn
Toplam Arıtma					
Aralık	83-96	81-97	88-98	0-80	4-75
Geometrik Ort.	92	92	93	43	54
Ön Arıtma					
Aralık	0-87	42-88	38-77	0-81	0-63
Geometrik Ort.	39	68	60	50	44

Tablo 2.10. Arıtılmış Atıksudaki ve Çamurdaki Metal Konsantrasyonları (Nielsen ve Hrudey, 1983).

Atık	Metal Konsantrasyonu (ppm)*				
	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn
Atıksu					
Önçöktürme çıkışı	0.001-0.0046 (0.0018)*	0.037-0.17 (0.074)	0.03-0.081 (0.045)	0.015-0.65 (0.036)	0.13-0.28 (0.18)
Sonçöktürme çıkışı	0.0001-0.0014 (0.0003)	0.01-0.035 (0.018)	0.008-0.015 (0.042)	0.018-0.54 (0.042)	0.12-0.58 (0.20)
Çamur					
Reaktör içi	11.2-18.3 (25.1)	660-860 (765)	166-283 (224)	47-198 (93)	300-920 (452)
Geridevir aktif çam.	12.4-16.2 (13.4)	790-1020 (880)	187-278 (234)	84-130 (107)	530-880 (660)
Önçöktürme çam.	11.2-32.0 (14.7)	910-1910 (1160)	225-1586 (381)	71-176 (105)	630-830 (720)
Çürütülmüş çam.	19.2-204 (33.0)	990-1240 (1140)	189-363 (258)	58-115 (80)	650-770 (700)

* Birimler atıksu için mg/l , çamur için mg/kg kuru ağırlık.

* Geometrik ortalama

Tablolardan da görüldüğü gibi kadmiyum, krom ve bakır için giderim verimleri yüksek iken nikel ve çinko için bu oran değişken ve genellikle düşük olmaktadır. Ayrıca kadmiyum dışındaki metallerin büyük ölçüde giderildiği görülmektedir. Çıkış atıksuyundaki metal konsantrasyonlarının Kanada içme suyu standartlarını aşmadığı belirtilmiştir. Çürütülmüş çamur örneklerindeki nikel dışındaki metal türleri için çamurun arazi uygulamalarıyla uzaklaştırılmasını olumsuz etkilemedikleri söylenebilmektedir.

Oliver ve Cosgrove (1973), ham kullanılmış atıksuda yaptıkları çalışmada bir konvansiyonel aktif çamur tesisinin çeşitli noktalarında toplam ve çözünmüş kadmiyum, krom, kobalt, bakır, demir, kurşun, mangan, cıva, nikel ve çinko konsantrasyonlarını ölçmüşlerdir. Tesisteki ağır metal giderim verimleri 4 haftalık bir süre boyunca giriş ve çıkış akımlarındaki metal seviyelerinin izlenmesiyle belirlenmiştir. Ayrıca arıtma tesisinin çeşitli noktalarındaki metal konsantrasyonunun belirlenmesi için üç saatlik kompozit numuneler alınmıştır. Çözünmüş metal içeriğinin belirlenmesi için alınan numuneler 0.45 μm membran filtreden süzülmüş ve süzüntü asitlendirilmiştir.

özültideki toplam ve çözünmüş metal konsantrasyonları standart atomik adsorpsiyon teknikleriyle belirlenmiştir. Tablo 2.11 4 haftalık çalışma süresince 8 saatlik kompozit numunelerdeki metal aralık ve seviyelerini göstermektedir. Bu sonuçlar, tesisteki ortalama metal yüküyle toplam ve çözünmüş metaller arasındaki dağılım hakkında fikir vermektedir.

Metaller aktif çamur sisteminde iki aşamada giderilirler: Birincisi, çözünmemiş metaller ve partiküllere adsorplanan metallerin önöktürmesi; ikincisi çözünmüş veya çok ince partiküler metallerin havalandırma tankında adsorpsiyonu ile son çöktürmede bu maddelerin öktürölmesidir. Tablo 2.12 'de de aktif çamur prosesindeki ağır metal giderim verimleri gösterilmiştir.

Tablo 2.11 8 saatlik kompozit numunede toplam ve çözülmüş ağır metal konsantrasyonları (Oliver ve Cosgrove, 1973).

Metal	Ham Atıksu		Birincil çıkış		Son çıkış	
	Toplam	Çözülmüş	Toplam	Çözülmüş	Toplam	Çözülmüş
Cd	(0.006)* 0.003 0.02	(<0.001) <0.001 0.002	(0.003) 0.002 0.01	(<0.001) <0.001 0.002	(0.001) <0.001 0.005	(<0.001) <0.001 0.001
Cr	(0.29) 0.01 1.64	(0.02) <0.01 0.32	(0.13) 0.03 0.80	(0.01) <0.01 0.14	(0.06) <0.02 0.68	(<0.01) <0.01 0.02
Co	(0.002) <0.001 0.05	(0.001) <0.001 0.001	(0.001) <0.001 0.001	(0.001) <0.001 0.001	(0.001) <0.001 0.001	(0.001) <0.001 0.001
Cu	(0.31) 0.06 0.98	(0.17) <0.01 0.72	(0.21) 0.04 0.66	(0.16) <0.01 0.56	(0.08) 0.01 0.22	(0.07) <0.01 0.18
Fe	(1.54) 0.5 3.9	(0.15) <0.05 0.8	(0.82) 0.3 2.4	(0.12) <0.05 0.3	(0.36) 0.1 1.2	(0.08) <0.05 0.2
Pb	(0.23) 0.04 1.16	(0.012) 0.007 0.02	(0.09) 0.01 0.49	(0.012) 0.007 0.017	(0.015) 0.001 0.05	(0.006) <0.001 0.014
Mn	(0.06) 0.04 0.16	(0.03) 0.02 0.1	(0.04) 0.02 0.1	(0.03) 0.02 0.09	(0.04) 0.02 0.07	(0.03) 0.01 0.04
Hg	(0.007) <0.001 0.020	(0.0006) <0.00005 0.002	(0.003) <0.001 0.009	(0.00005 0.001) <0.00005 0.001	(0.00003) <0.001 0.001	(0.00005 0.0001) <0.00005 0.0001
Ni	(0.33) <0.03 1.89	(0.22) <0.03 1.62	(0.28) <0.03 1.6	(0.22) <0.03 1.35	(0.27) <0.03 0.72	(0.22) <0.03 0.58
Zn	(2.40) 0.23 25.99	(0.57) 0.07 4.27	(1.13) 0.23 8.94	(0.58) 0.13 3.4	(0.56) 0.16 2.41	(0.40) 0.06 1.75

* Ortalama değer

Tablo 2.12. Bir konvansiyonel aktif çamur tesisinde metal giderim verimleri (Oliver ve Cosgrove, 1973).

Metal	3 günlük çalışma % giderim			4 haftalık çalışma % giderim		
	Birincil	İkincil	Tüm Proses	Birincil	İkincil	Tüm Proses
Cd	56	50	78	60	50	80
Cr	60	65	86	55	54	79
Co	-*	-	-	-	-	-
Cu	30	59	71	33	60	73
Fe	36	59	74	49	55	77
Pb	60	78	91	66	79	93
Mn	32	9	38	33	6	37
Hg	60	>50	>80	60	>62	>85
Ni	19	>1	18	15	1	16
Zn	68	31	78	54	50	77

* Co değerleri giderimi belirleyebilmek için son derece küçük.

Sonuç olarak aktif çamur sistemlerinin ağır metalleri belli bir düzeyde arıttıkları anlaşılmaktadır. Bu arıtma işlemi sonucunda tüm metaller, artık çamurda birikirler. Dolayısıyla bu çamurun, arazi uygulamalarıyla çevreye verilmesinden önce bu metalleri giderecek arıtma yöntemlerinin geliştirilmesi gerektiği öne sürülmüştür.

Petrosek ve Kugelman (1983), Oliver ve Cosgrove (1983)'ün yaptıkları çalışmaya benzer bir çalışma yaparak Cincinnati şehir atıksu arıtma tesisinden aldıkları ham atıksudaki metal konsantrasyonlarını ölçüp, metallerin giderim verimlerini belirlemişlerdir. Çalışmada, geri devirli, tam karışımli aktif çamur sistemi kullanılmıştır. Bu çalışma süresince bütün proses akımlarından ve çamurdan 24 saatlik kompozit numuneler toplanmıştır. Sistemin bütün akımlarından 4 saat arayla alınan altı tane tekil numune kompozit hale getirilmiştir. Ön çöktürme çamuru 8 saat arayla alınan üç tane tekil numunenin kompozit hale getirilmesiyle elde edilmiştir. 24 saatlik kompozit numunelerde, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), toplam organik karbon (TOK), amonyak azotu (NH₃-N) ve toplam Kjeldahl azotu (TKN) yapılmıştır.

24 saatlik kompozit numunelerden hazırlanan iki set, ve haftalık numunelerden bir set asitlendirilmiş ve bu numuneler metal analizleri için kullanılmıştır. Tablo 2.13'de giriş akımı, ön çöktürme ve aktif çamur çıkışlarındaki metal konsantrasyonları ve giderim verimleri görülebilir. Tablo 2.14'de ise hem aktif çamur çıkışında hem de ön çöktürme çıkışındaki çamurun metal konsantrasyonları verilmiştir.

Tablo 2.13. Çalışma boyunca gözlenen ortalama metal konsantrasyonları ve giderim yüzdeleri (Petrosek ve Kugelman, 1983).

Parametre	Giriş (mg/l)	Ön Çökt. Çıkış (mg/l)	Ön Çökt. Giderim (%)	Akt.Çam Çıkış (mg/l)	Akt.Çam Giderim (mg/l)	Toplam Giderim (%)
Ag ^a	8.0	9.0	0	<5.0	44	38
As ^a	20.6	16.0	16	16.7	0	19
Ca	86.0	81.0	6	81.0	0	6
Cd ^a	20.9	17.0	19	7.9	54	62
Cr	0.63	0.51	19	0.34	33	46
Cu	0.80	0.57	29	0.16	72	80
Fe	4.29	2.44	43	1.01	59	77
Hg ^a	<2.0	<2.0	0	<2.0	0	0
Mg	17.6	18.0	0	17.9	1	0
Mn	0.65	0.55	15	0.4	27	39
Ni	0.45	0.27	40	0.18	33	60
Pb	0.88	0.58	34	0.11	81	88
Zn	1.24	1.28	0	0.46	64	63
Cl	269	277	0	291	0	0
F	0.6	0.7	0	0.7	0	0
SO ₄	288	279	3	289	0	0
SiO ₂	45.1	46.7	0	40.0	14	11
TDS	1537	1446	6	1389	4	10

^a µg/l

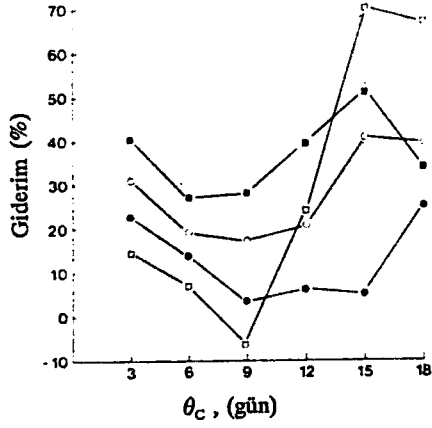
Tablo 2.14. Çamurda gözlenen metal konsantrasyonları (Petrosek ve Kugelman, 1983).

Metal	Giriş (mg/l)	Atık Aktif Çamur		Ön Çöktürme Çamuru	
		(mg/l)	mg/kg	(mg/l)	(mg/kg)
Ag	0.008	0.12	18.8	0.18	5.47
As	0.021	0.16	25.1	0.114	3.49
Ca	86.0	106	16609	524	16024
Cd	0.021	0.088	13.8	0.139	4.25
Cr	0.63	15.8	2474	20.4	625
Cu	0.80	18.0	2817	31.0	948
Fe	4.29	42.6	6678	51.5	1574
Hg	<0.002	-	<1.4	0.018	<0.55
Mg	17.6	24.0	3761	64.3	1966
Mn	0.65	10.7	1669	20.5	628
Ni	0.45	4.5	699	14.6	445
Pb	0.88	15.1	2368	32.2	985
Zn	1.24	19.0	2977	46.4	1417

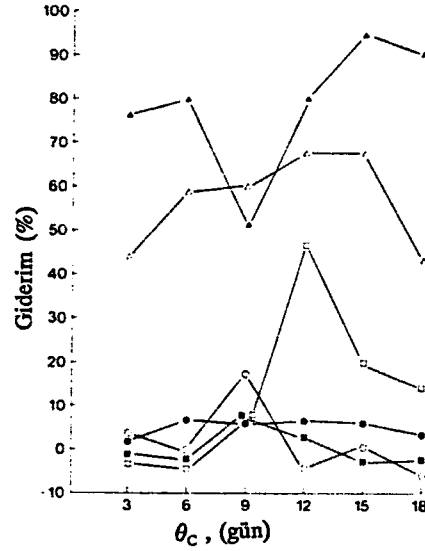
Ag^{+2} , Hg^{+2} , Mg^{+2} , Zn gibi metallerin önçöktürme kademesinde giderilmediği, sistemdeki toplam giderimin aktif çamur kademesine olduğu Tablo 2.13'ten görülebilir. Aktif çamur çıkışındaki çamurda metal konsantrasyonunun ön çöktürme çamuruna göre daha düşük olduğu gözlenmiştir.

Evsel atıksulardaki metal giderimi çalışmalarından başka sentetik atıksuyla metal giderimi araştırmaları da yapılmıştır.

Sterrit ve Lester (1981), 10 farklı metalin 6 farklı çamur yaşında aktif çamura olan etkisini incelemek için bir dizi laboratuvar çalışması yürütmüşlerdir. Giriş konsantrasyonları 10 mg/l olarak ayarlanan 10 tür metal, reaktörde ve çıkış akımında 5 gün süreyle (her bir çamur yaşında stabiliteye ulaşılan kadar) ölçülmüştür. Ağır metal giderimi kütle dengesiyle hesaplanmıştır. 10 farklı ağır metal için farklı θ_c değerlerinde ulaşılan metal giderim verimleri Şekil 2.13 ve 2.14 de gösterilmiştir.



Şekil 2.13. Aktif çamurda Cu, Ni, Ag ve Zn giderimine çamur yaşının etkisi



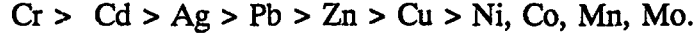
Şekil 2.14. Aktif çamurda Cd, Cr, Co, Pb, Mn ve Mo giderimine çamur yaşının etkisi

Çamur yaşının artmasıyla bakır, nikel, gümüş ve çinkonun giderim verimlerinin değişimi, birbirlerine benzer bir eğilim göstermektedir (Şekil 2.13). Şekilden de görüldüğü gibi bakır, gümüş ve çinko için 15 günlük θ_c değerinde, nikel için ise 18 günlük θ_c değerinde maksimum giderim gözlemlenmiştir. Şekil 2.14 'de de görüldüğü gibi krom için maksimum giderme 15 günlük θ_c de gözlemlenmiştir. Kobalt, manganez ve molibden ise çok düşük giderme verimlerine sahiptirler ve bu durum θ_c nin artmasıyla da fazla bir değişim göstermemektedir. Çünkü bu metaller büyük oranda çözünmüş formda bulunmaktadır.

Metal gideriminin çamur yaşıyla değişimi göstermektedir ki bazı metaller için spesifik işletme parametrelerine bağımlılık söz konusudur. Bakır, nikel, gümüş ve çinkonun giderme verimlerindeki değişim, çıkış KOİ si ile bir ilişki olduğunun göstermektedir. Buradan anlaşılmaktadır ki bu metaller, çözünmüş organik bileşiklerle kolaylıkla kompleks oluşturabilirler ve çamur tarafından adsorpsiyonları, sadece bu bileşiklerin ayrışabilmesiyle mümkün olur.

Kobalt, manganez ve molibden dışındaki birçok metal için maksimum giderme veriminin yüksek çamur yaşlarında olduğu belirtilmiştir. Herbir çamur yaşında

sistem dengesinin sağlandığı kabul edilmiş ve bu nedenle metallerin rölatif ilgilerinin karşılaştırılması mümkün olmuştur. Maksimum ilginin gözlemlendiği çamur yaşı değerinde (10.5 gün) biyokitle için metallerin ilgisinin aşağıdaki sırada olduğu saptanmıştır:



Kempton vd. (1983) 16 farklı ağır metali, 6 farklı çamur yaşı değerindeki aktif çamur inhibisyonunu incelemişlerdir. Çalışma süresince 400 mg/l KOI eşdeğeri olan bakteriyel–Pepton'dan oluşan sentetik bir atıksu kullanılmıştır. Tablo 2.15 girişteki metal konsantrasyonlarını özetlemektedir.

Tablo 2.15. Aktif çamur sistemine giren toksik maddelerin konsantrasyonları (mg/l) (Kempton vd., 1983)

Element	Giriş konsantrasyonu	
	Nominal	Ortalama belirlenen
Ag	0.01	0.054
As	0.10	0.085
Bi	0.01	0.010
Cd	0.01	0.038
Co	0.10	0.081
Cr	0.10	0.093
Cu	0.10	0.140
Mn	0.10	0.093
Mo	0.05	0.055
Ni	0.10	0.128
Pb	0.10	0.063
Sb	0.10	0.110
Sn	0.10	0.035
Tl	0.01	0.005
V	0.10	0.087
Zn	0.50	0.457

Farklı çamur yaşı değerlerinde, toksik elementlerin sürekli olarak eklendiği sistemde, aktif çamur performansını TAKM, çıkıştaki AKM, çıkıştaki KOİ ve % KOI giderimi olarak veren tablo ise aşağıda sunulmuştur (Tablo 2.16).

Tablo 2.16. Farklı çamur yaşı değerleri için ortalama AKM ve KOİ değerleri (Kempton vd., 1983)

Çamur yaşı (gün)	TAKM (mg/l)	Çıkış AKM (mg/l)	Giriş KOİ (mg/l)	Çıkış KOİ (mg/l)	KOİ giderimi (%)
3	2200	44	314	43	86
6	3340	44	408	36	91
9	5350	31	383	59	85
12	3860	38	385	62	84
15	5980	21	357	51	86
18	5250	44	423	86	79

Artan çamur yaşı değerlerine karşılık TAKM miktarı da artmakta, ancak çıkıştaki AKM miktarında önemli bir değişim gözlenmemektedir. Bu da sistemin tamamen stabil koşullarda çalıştığını gösterir.

Her bir metalin farklı çamur yaşı değerindeki giderim verimlerini gösteren tablo aşağıda verilmiştir (Tablo 2.17).

Tablo 2.17. Farklı çamur yaşı değerlerinde herbir toksik elementin ortalama giderim verimi (Kempton vd., 1983).

Çamur Yaşı, gün	Giderme verimi, %															
	As	Sb	Co	V	Mn	Ni	Tl	Zn	Cu	Cr	Pb	Mo	Bi	Cd	Ag	Sn
3	0	0	0	12	0	0	20	1	27	16	41	39	77	88	70	100
6			19	5	17	0	23	47	0	10	47	93	73	74	64	100
9			0	0	0	26	0	18	23	38	47	53	60	67	92	100
12			0	0	0	22	0	0	42	24	54	69	79	86	88	100
15	0	0	0	6	0	16	28	9	35	29	29	67	57	74	83	100
18	0	0	0	0	6	0	0	17	15	33	33	58	73	65	94	100

Tabloda da görülen sonuçların literatür değerleriyle benzerlik gösterdiği belirtilmiştir.

2.2.4. İşletme Problemleri

Yetiş ve Gökçay (1991), geri devirsiz aktif çamur sisteminde 5, 10 ve 25 mg/l konsantrasyonlarda Ni^{+2} 'nin toksik etkisini araştırmışlardır. Yapılan bu çalışma sonucunda 5 mg/l Ni^{+2} konsantrasyonunun çamurun çökelme karakterini iyileştirdiği gözlenmiştir.

Buna karşılık Neufeld (1975), kadmiyum toksisitesinin bir başka sonucunun da katı – sıvı ayırımını güçleştirmesi olduğunu göstermiştir. Kadmiyum uygun biyokitle yumaklarını inhibe ettiği ve bunların son çöktürme havuzunun savaklarından kaçtığını ifade etmiştir.

Sierp ve Fransmeier (1983), yaptıkları çalışmada metallerin aktif çamurda işletme problemi meydana çıkardığını belirtmişlerdir. 1 mg/l'den fazla bakırın aktif çamur sistemine belirgin bir etkisinin gözlemlendiğini ifade etmişlerdir. Söz konusu araştırmacılar bu dozda bakırın, çıkış suyunun bulanıklığını arttırdığını belirtmişlerdir.

Yine bakırla yapılan bir çalışmada Barth v.d. (1963), evsel atısu kullanarak geri devirsiz aktif çamur sistemine 0.4 ve 1.2 mg/l bakırın etkisini incelemişlerdir. Beş yıllık çalışma periyodunda metal ilavesi olan sistemde herhangi bir çamur kabarması etkisi görülmemiş, çöktürücüdeki yumaklar kolayca çökelebilmişlerdir. Ancak metal ilavesiz kontrol sisteminde sık sık çökelme problemleriyle karşılaşmıştır.

BÖLÜM III

ETKİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÇALIŞMANIN TANIMI

3.1. LİTERATÜR DEĞERLENDİRMESİ

3.1.1. Metal Etkisi

Literatürde hem evsel hem de sentetik atıksularda yapılmış, aktif çamurda metal etkisini inceleyen birçok çalışmaya rastlanmıştır.

Yapılan çalışmalarda metallerin biyokimyasal ayrışma hızında değişimlere neden olduğu gözlenmiştir. Biyokimyasal ayrışma hızının ortama eklenen metal iyonlarının etkisiyle düştüğü, bu etkinin artan metal konsantrasyonu ile atmakta olduğu belirtilmiştir. Ayrıca çalışmalarda her bir metalin, sistem substrat giderimi üzerinde etki yarattığı gözlenmiş ve her metalin farklı etkisi, metal-enzim sistemindeki farklı etkisine bağlanmıştır (Heukelekian ve Gellman, 1955; Malaney vd., 1959).

Ağır metallerin aktif çamurdaki etkileri sistemde tüketilen O₂ miktarındaki değişimle gösterilmiş ve metal konsantrasyonu arttıkça sistemde tüketilen O₂ miktarının azaldığını belirtilmiştir. Bu azalmanın nedeni metallerin enzim faaliyetlerini olumsuz yönde etkileyerek tesisin düşük hızda çalışmalarına neden olmaları olarak gösterilmiştir. Öte yandan, metallerin mikroorganizmaları öldürücü değil, biyokimyasal faaliyetlerini engelleyici bir etkiye sahip oldukları ve sisteme yapılan metal yüklemeleri kaldırıldığında mikroorganizmaların yaşamsal faaliyetlerinin normale döndüğü belirtilmiştir (Malaney vd., 1959).

Evsel ve sentetik atıksuyla yapılan çalışmalarda, aktif çamur sistemi girişindeki toplam metal konsantrasyonunun, toplam askıda madde miktarına oranı arttıkça KOI giderim veriminin düştüğü gözlenmiştir. Bunun nedeni, metal enzim kompleksi teorisi

ile açıklanabilir. Bu teoriye göre, ağır metalin biyokitleye toksisitesinin nedeni, solunum enzimleri gibi hücrel bileşiklerle ağır metaller arasındaki metal – enzim kompleksinin oluşmasına neden olan bir karşılıklı etkileşmeye bağlanmıştır (Heukelekian ve Gellman, 1955; Bagby ve Sherrard, 1981).

Yapılan bir çalışmada, 5 mg/l kadmiyum ilavesinin sistemin performansını iyileştirdiğini, μ_m 'un kontrol sistemine göre 2 kat arttığını belirtilmiştir. 10 mg/l kadmiyum ilavesiyle kontrol sistemiyle büyük farklar gözlenmediği, ancak 25 mg/l kadmiyum ilavesinde sistemde mikroorganizma büyüme hızında salınımlar meydana geldiği ve kinetik sabit tayini yapılamadığı gözlenmiştir (Yetiş ve Gökçay, 1991).

Literatürde yapılan bazı çalışmalarda tek bir metal ilavesinde KOİ gideriminin çamur yaşından bağımsız olduğunu belirtirlerken, ortamda birden fazla metal bulunması durumunda, artan çamur yaşıyla sistemin KOİ giderim performansının da arttığı ileri sürülmüştür. Ayrıca metallerin birlikte oldukları zaman, tek tek etkilerinin toplamından fazla bir etki gözlemlendiği de görülmüştür (Weber ve Sherrard, 1980; Bagby ve Sherrard, 1981; Barth vd., 1973) .

Şok metal yüklemelerinde aktif çamur büyüme hızında değişiklikler meydana gelmektedir. Belirli bir metal konsantrasyonu eşik değerine kadar büyüme hızı sabit kalmakta, sonra değişmeye başlamaktadır (Neufeld ve Hermann, 1975).

3.1.2. Metal Giderimi

Literatürde yapılan çalışmalarda görülmüştür ki aktif çamur sisteminde metal giderimi iki aşamada meydana gelmektedir. İlk aşama, ön çöktürmede çözünmemiş metaller ve partiküllere adsorplanan metallerin çöktürmesi, ikinci aşama ise çözünmüş veya ince partiküler metallerin havalandırma tankında adsorpsiyonu ile son çöktürmede bu metallerin giderilmesi şeklindedir. Aktif çamurda iki aşamadan meydana gelen bu metal giderim mekanizmasının metal giderme yüzdeleri farklıdır. Yapılan çalışmalarda aktif çamurun metal giderim oranı ön çöktürmeye göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bazı metaller için sistemdeki metal gideriminin tamamı aktif çamurda gerçekleşmektedir (Petrasek ve Kugelman, 1983).

Hem evsel hem de sentetik atıksularda yapılan çalışmalarda her metalin aktif çamur sisteminde farklı giderim oranlarına sahip olduğu görülmüştür. Evsel atıksuda farklı metaller için metal giderimini inceleyen bir çalışmada; kadmiyum, krom ve bakırın giderim verimlerinin nikel ve çinkoya göre yüksek olduğunu belirlenmiştir. Yapılan benzer bir çalışmada kadmiyumun % 80, krom % 79 ve bakırın % 73 oranında giderildiğini, nikel için bu oranın % 16, çinko için % 77 olduğunu saptanmıştır (Oliver ve Cosgrove, 1973; Nielsen ve Hrudey, 1983).

Evsel atıksularda metal giderim verimleri arasında görülen bu çelişkiye sentetik atıksular için yapılan çalışmalarda da rastlanmıştır. Metal gideriminin çamur yaşıyla ilgisi araştırılırken, birçok metal içinden bakır, nikel, gümüş ve çinkonun artan θ_c lerle giderim verimlerinin benzer eğilim gösterdikleri, kobalt, manganez ve molibdenin ise maksimum giderim verimlerinin yüksek çamur yaşlarında elde edildiğini belirlenmiştir. Buna karşın kobalt, manganez ve molibden için başka bir çalışmada maksimum giderim veriminin en yüksek θ_c değeriyle elde edilemediği belirtilmiştir (Steritt ve Lester, 1981; Kempton vd., 1983).

Aktif çamur sisteminde ki metal giderimi sonucunda metaller çamurda yoğunlaşırlar. Bu nedenle, araştırmacılar, artık çamurun arazi uygulamalarıyla çevreye verilmesinden önce metalleri giderecek yöntemlerin geliştirilmesi gerektiğini öne sürmüşlerdir. Fakat kadmiyum, krom, bakır, nikel ve çinko ile yaptıkları çalışmada, çamurun nikel dışındaki metaller için arazi uygulamalarında ön bir işleme tabi tutmadan kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

3.1.3. İşletme Problemleri

Literatürde yapılan çalışmalar sonucunda ağır metallerin aktif çamur sistemine işletme açısından hem olumlu hem de olumsuz etkileri olduğu gözlenmiştir.

Yetiş ve Gökçay, (1991), farklı nikel konsantrasyonlarıyla yaptıkları çalışmada 5 mg/l nikel konsantrasyonunun çamurun çökeltme karakterini iyileştirdiğini gözlemişlerdir. Barth v.d. (1963)'de yaptıkları çalışmada beş yıllık çalışma periyodunda metal ilavesi

olan sistemde herhangi bir çamur kabarması problemine rastlamadıkları halde metal ilavesiz kontrol sisteminde sık sık çökme problemleriyle karşılaştıldığını belirtmişlerdir.

Fakat Neufeld (1976), yaptığı çalışmada kadmiyumun katı - sıvı ayırımını güçleştirdiğini, uygun biyokitle yumaklarını yapısını bozduğunu ve bunların son çöktürme havuzunun savaklarından kaçtığını ifade etmiştir.

Ayrıca ağır metallerin aktif çamur sistemine negatif etkisini Sierp ve Fransmeier (1983), 1 mg/l bakır ilavesinin çıkış suyunun bulanıklığını arttırmasıyla belirtmişlerdir.

3.2. ÇALIŞMANIN TANIMLANMASI

Metal iyonlarının aktif çamura etkisini belirlemek ve değerlendirmek üzere yapılmış çalışmalar daha ziyade evsel atıksular ve evsel atıksu karakterine yakın sentetik atıksularda yürütülmüştür. Yüksek substrat konsantrasyonlarında metal etkisiyle ilgili çalışmalar son derece sınırlıdır. Diğer taraftan günümüzde evsel organik madde konsantrasyonu giderek artmakta bunun yanında çoğunlukla yüksek organik madde konsantrasyonuna sahip endüstrilerde biyolojik arıtma uygulamaları giderek yaygınlaşmaktadır. Yüksek konsantrasyonda organik madde için inhibisyon incelemesi ile ilgili çalışmada çeşitli metallerin değerlendirilmesi yapılmış buna karşın kadmiyumla ilgili çalışma yapılmamıştır. Diğer literatür çalışmaları inhibisyon etkisinin kadmiyum halinde daha belirgin olarak ortaya çıktığını göstermektedir.

Bu çerçevede çalışmamızın amacı yüksek konsantrasyonda ($KOİ = 1300 \text{ mg/l}$) yürütülen literatürdeki çalışmanın (Yetiş ve Gökçay, 1991) koşulları paralelinde kadmiyumun aktif çamur sistemine etkisinin araştırılması ve bu etkilerin yanında yukarıda literatür değerlendirmesi bölümünde belirtilen metal giderim ve işletme problemleriyle ilgili ölçüm ve değerlendirmelerin de yapılmasıdır.

BÖLÜM IV

DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1. DENEYİN PLANLANMASI

Deneyleerin planlanmasında yüksek konsantrasyonda çalışma düzeni esas olarak alınmıştır. Buna göre substrat olarak *proteos* – *pepton*, besleme konsantrasyonu 1300 mg/l KOİ esas alınmış, inhibisyon etkisinin *kemostat* tipi aktif çamur reaktöründe değerlendirilmesi planlanmıştır. Deneyleerde bekletme süresi, sistemle ilgili kinetik parametreler dikkate alındığında 0.5 – 1 gün arasında seçilmiştir.

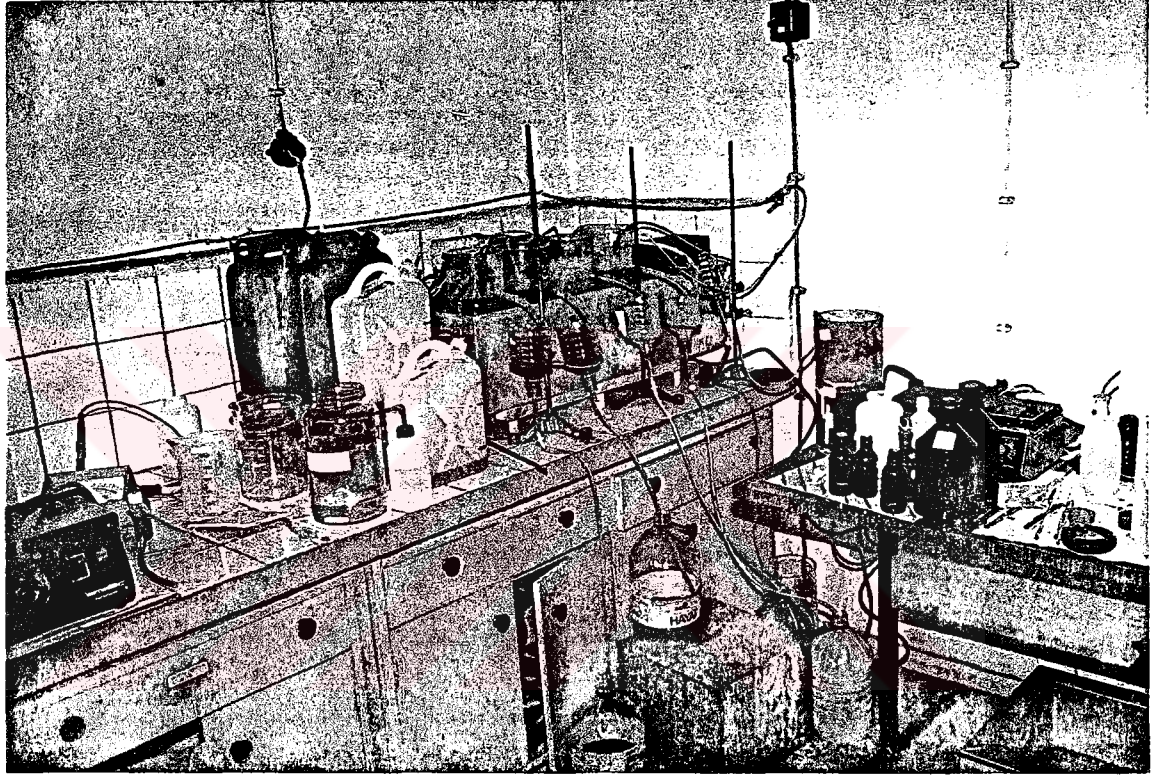
İnhibisyon etkilerinin değerlendirilmesi için seçilen kadmiyum konsantrasyonu, etkilerin görülebileceği değer olarak belirlenen ve literatürde de yapılmış çalışmalar dikkate alınarak 10 mg/l olarak saptanmıştır.

Sistem performansını belirlemek üzere KOİ ve Askıda Madde (mikroorganizma kütlesi ölçümleri), sistem özelliklerini saptamak üzere çamur indisi, çökelmiş suda toplam askıda madde konsantrasyonu, metal giderimini de belirlemek üzere aktif çamur havalandırma tankından alınan numunelerde süzölmüş fazda ve katı maddede metal analizleri yapılması planlanmıştır.

4.2. MATERYAL VE METOD

Deneyleerde reaktör olarak 2 litrelik silindirik cam beherler kullanılmıştır. Beherlerin üzerine faydalı reaktör hacmi 1 litre olacak şekilde çıkış delikleri açılmıştır. Sistem için gerekli havanın ve karışımın sağlanabilmesi için reaktörlerin dibine hava difüzörleri yerleştirilmiştir. Reaktörlerin beslemesi için 5'er litrelik plastik stok besleme çözeltisi bidonları kullanılmıştır. Çalışmada seçilen farklı θ (bekletme süresi) değerleri için gereken debileri besleme bidonlarından reaktörlere basan

peristaltik bir pompa kullanılmıştır. Çalışma sırasında yapılan θ değışiklikleri için pompada ayrıca gerekli debi ayarlamaları yapılmıştır. Sistemin çöktürme ünitesi pet şişelerden kesilerek hazırlanmıştır. Çalışmanın sabit sıcaklıkta yürütülebilmesi için reaktörler termostatlı bir su banyosunda muhafaza edilmiştir. Çalışmalar süresince reaktör sıcaklıkları 20 ± 3 °C olacak şekilde ayarlanmıştır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Deney düzeneği

Deneylerde sentetik bir atıksu kullanılmıştır. Sentetik atıksuyun kimyasal bileşimi Tablo 4.1.'de verilmektedir. Sistemin karbon kaynağı 650 mg/l protein 1300 mg/l KOI eşdeğerine sahip Difco marka proteos-pepton dur.

Pepton + kadmiyumlu reaktörde 10 mg/l kadmiyum konsantrasyonu, besleme çözeltilisine $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tuzundan gerekli metal konsantrasyonunu sağlayacak şekilde hazırlanmış stok çözeltiden eklenerek elde edilmiştir.

Tablo 4.1. Sentetik Atıksu Bileşimi

Bileşenler	Konsantrasyon (mg/l)
Proteos-Pepton	1.2217 (1300 mg/l KOİ için)
NaCl	407.4
Na ₂ SO ₄	44.6
K ₂ HPO ₄	44.6
MgCl ₂ .6H ₂ O	3.7
FeSO ₄ .7H ₂ O	6.3
CaCl ₂ .2H ₂ O	3.7
MnSO ₄ .H ₂ O	0.0638
NaOH	0.008
ZnSO ₄ .H ₂ O	0.051
CoCl ₂ .6H ₂ O	0.075
CuSO ₄ .5H ₂ O	0.119

Tüm analizler Standart Metotlarda belirtilen yöntemlere sadık kalınarak yürütülmüştür (APHA, 1989). KOİ ve metal analizlerinde çözünmüş substrat ölçümü esas alınmış, bu amaçla da atıksu numuneleri vakum filtrasyon yöntemi ile Whatman GF/C filtre kağıdından süzölmüş ve filtreden geçen substrat, *çözünmüş substrat* olarak kabul edilmiştir.

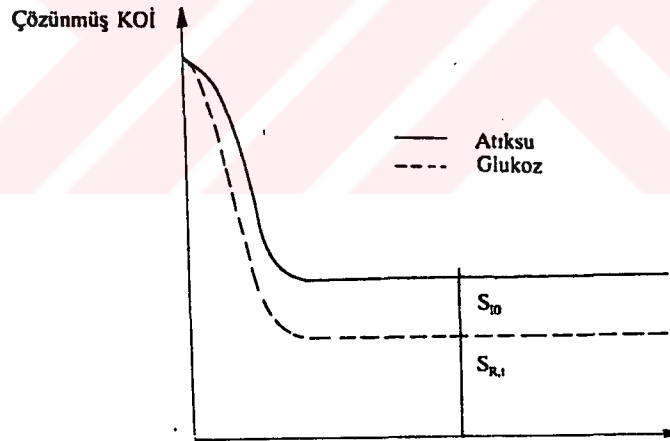
Yapılan metal analizlerinde katı fazdaki metal konsantrasyonunun belirlenmesi için ilk önce HNO₃ asit hidroliz yöntemi kullanılmıştır. Hidroliz edilen numunelerdeki metal tayini Renk Hilger marka Model No. H1550 atomik absorpsiyon aletiyle yapılmıştır.

pH ölçümleri, Beckman Marka, Model No. 72 pH metre ile yapılmış ve besleme çözeltilerinin ve reaktörlerin pH 'ları sürekli kontrol altında tutulmuştur. Besleme çözeltilerinin pH 'sı 7±0.1, reaktör pH 'ları 7.4±0.1 olarak korunmuştur.

4.2.1. Sentetik Atıksuyun Kalıcı KOİ'si Tayini

Çalışma kapsamında kullanılan sentetik atıksuyun *kalıcı (inert) KOİ*'sinin tayini yapılmıştır.

Girişteki çözünmüş KOİ'nin inert kısmının (S_{10}) belirlenmesi için araştırmacılar çeşitli yöntemler önermektedir. Germirli (1990), kesikli bir sistemde, kolay ayrışabilen substrat, S_s , tamamen tükendiğinde ($S_s=0$) KOİ profilinin bir minimuma eriştiğini belirtmiştir. Bu çalışmada giriş akımındaki S_{10} 'ın belirlenmesi için kademeli ve karşılaştırmalı olmak üzere iki farklı yöntem önermiştir. Her iki yöntem için de ilave substrat olarak, kalıcı KOİ 'sinin (S_{10}) bulunmadığı, tamamen kolay ayrışabilen substrattan meydana geldiği kabul edilen *glukoz* kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan biyokitlenin alıştırılması doldur-boşalt reaktörlerde % 50 glukoz çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kalıcı KOİ tayini için, bu çalışmada karşılaştırmalı yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemde çözünmüş endüstriyel atıksu ve aynı konsantrasyonda glukoz çözeltisi iki ayrı reaktörde, aş ilavesi ile kesikli olarak çalıştırılmış ve zamana karşı çözünmüş KOİ değerleri izlenmiştir. Atıksu ve glukoz değerleri için bir minimuma ulaşıldığında, aradaki farkın S_{10} olduğu belirtilmiştir (Şekil 5.1).



Şekil 4.2. Girişteki kalıcı çözünmüş KOİ 'nin belirlenmesi için *karşılaştırmalı yöntem* (Germirli, 1990).

$S_{R,t}$ t anındaki çözünmüş kalıcı ürün miktarını göstermek üzere, incelenen atıksuyun çözünmüş KOİ profilinin minimum seviyesi $S_{10} + S_{R,t}$ değerine eşit olduğundan ve glukozun S_{10} 'ının sıfır olması nedeniyle ulaştığı minimum seviyenin $S_{R,t}$ yi ifade etmesi bekleneceğinden;

$$(S_{10})_{\text{atıksu}} = (S_{10} + S_{R,t})_{\text{atıksu}} - (S_{R,t})_{\text{glukoz}}$$

eşitliği elde edilir. Burada;

$$(S_{R,U})_{atıksu} = (S_{R,U})_{glukoz}$$

kabulu yapılmaktadır. Her iki sistem de aynı çözünmüş KOİ değerlerine sahip olduğundan ve aşı mikroorganizmanın hem atıksuyasa hem de glukoz aklime edilmiş olması nedeniyle, böyle bir kabulün rahatlıkla geçerli olduğu belirtilmiştir.

DeneySEL Çalışma

Yürütülen çalışmada sentetik atıksu KOİ = 1300 mg/l olduğu için toplam hacmi 1 l. olmak üzere 500 ml, 650 mg/l KOİ içeren atıksu çözeltisi ve 500 ml, 650 mg/l KOİ içeren glukoz çözeltisi hazırlanmıştır. Glukoz için gerekli aktif çamur reaksiyonlarının gerçekleşmesi için C:N:P oranının 100:5:1 olmasını sağlayacak *Çözelti A* ve *Çözelti B* çözeltileri de eklenmiştir.

Çözelti A:

$$K_2HPO_4 = 320 \text{ gr/l}$$

$$KH_2PO_4 = 320 \text{ gr/l}$$

$$NH_4Cl = 120 \text{ gr/l}$$

Çözelti B:

$$MgSO_4 \cdot 7H_2O = 15 \text{ gr/l}$$

$$FeSO_4 \cdot 7H_2O = 0.5 \text{ gr/l}$$

$$ZnSO_4 \cdot 7H_2O = 0.5 \text{ gr/l}$$

$$MnSO_4 \cdot 3H_2O = 0.5 \text{ gr/l}$$

$$CaCl_2 = 2 \text{ gr/l}$$

maddelerini içermektedir.

10 gün süreyle % 50 atıksu ve % 50 glukoz içeren çözeltiliye aktif çamur alıştırılmıştır. Alıştırılmış çamur örneğinden 20 mg/l alınarak hem atıksu hem de glukoz numuneleri için aşılama yapılmıştır. Atıksu 1452 mg/l KOİ, glukoz 1360 mg/l KOİ başlangıç konsantrasyonlarıyla beslenmiş ve 336 saat boyunca KOİ 'nin zamanla değişimi incelenmiştir.

4.3. DENEY SONUÇLARI

Bu çalışma kapsamında yapılacak deneyler daha önce belirtilmiştir. Yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar aşağıda tablolar halinde verilmiştir.

Pepton ve pepton + kadmiyumlu sistemlerde substrat giderimi ve biyokitle oluşumunun θ ile değişimini gösteren değerler Tablo 4.2. ve Tablo 4.3. de verilmiştir. Tablo 4.4. ise bu değerlerin aritmetik ortalamalarını vermektedir.

Tablo 4.2 ve 4.3'de sadece (*) işaretli değerlerin ortalaması alınarak Tablo 4.4. oluşturulmuştur. Bunun nedeni ilk günlerde kararlı hale ulaşamaması, deneysel hatalar ve sistemin genel düzenidir.

Tablo 4.5 'de sistemin çökme özelliklerinin belirlenmesi için $\theta = 18$ saatte yapılan deney sonuçları, ve Tablo 4.6 'de ise pepton + kadmiyumlu sistemin kadmiyum giderim verimleriyle ilgili değerler verilmiştir.

Tablo 4.7. ve Şekil 4.3'de daha önce Materyal ve Metot Bölümünde bahsedilen pepton için kalıcı KOI tayini deney sonuçları verilmiştir.

Tablo 4.2. Pepton için substrat giderimi ve biyokitle oluşumunun θ ile değişimi (mg/l)

$\theta = 12$ saat			$\theta = 18$ saat			$\theta = 24$ saat		
Tarih	X	KOİ (Çıkış) *	Tarih	X	KOİ (Çıkış) *	Tarih	X	KOİ (Çıkış) *
27.03.93	658	352	26.04.93	610	144	17.03.93	944	92
29.03.93	486	457	27.04.93	859	167	18.03.93	1212	149
30.03.93	490	454	28.04.93	824	182	19.03.93	1256	147
31.03.93	384	408	29.04.93	803	150	21.03.93*	960	147
05.04.93*	450	431	05.05.93*	821	144	25.03.93*	956	150
06.04.93*	392	420	10.05.93*	791	144			
07.04.93*	349	473	11.05.93*	889	107			
12.04.93	369	311						
13.04.93	426	302						
15.04.93*	331	453						
16.04.93*	354	450						
20.04.93*	497	417						

* Aritmetik ortalamanın hesaplandığı değerler

* Süzölmüş atıksu

Tablo 4.3. Pepton + Kadmiyum için substrat giderimi ve biyokitle oluşumunun θ ile değişimi (mg/l)

$\theta = 12$ saat			$\theta = 18$ saat			$\theta = 24$ saat		
Tarih	X	KOİ (Çıkış) ^a	Tarih	X	KOİ (Çıkış) ^a	Tarih	X	KOİ (Çıkış) ^a
27.03.93	1004	259	26.04.93	771	485	17.03.93	558	350
29.03.93	1014	341	27.04.93	660	485	18.03.93*	596	327
30.03.93	888	315	28.04.93	697	470	19.03.93*	608	305
31.03.93	672	362	29.04.93*	704	400	21.03.93*	704	344
05.04.93*	612	390	05.05.93*	621	542	25.03.93*	1248	317
06.04.93*	563	462	10.05.93	592	599			
07.04.93*	422	436	11.05.93*	605	431			
12.04.93	454	338	14.05.93*	758	313			
13.04.93*	768	466						
15.04.93*	751	468						
16.04.93*	660	563						
20.04.93*	793	492						

* Aritmetik ortalamanın hesaplandığı değerler

^a Süzölmüş atıksu

Tablo 4.4. Pepton ve pepton + Kadmiyum reaktörleri için hesaplanan ortalama çıkış değerleri (mg/l)

	$\theta = 12$ saat			$\theta = 18$ saat			$\theta = 24$ saat		
	X	S	Y	X	S	Y	X	S	Y
Pepton	396	440	0.46	834	132	0.71	958	149	0.83
Pepton + Kadmiyum	653	468	0.78	672	422	0.76	789	325	0.081

Tablo 4.5. $\theta = 18$ saatlik reaktörün çökelme özellikleri.

	Çökelme hacmi, ml/l	ÇHI ₁ ml/gr	ÇHI ₂ ml/gr	Üst Fazda	
				AKM, mg/l	Toplam KOİ, mg/l
Pepton	10-20	12	24	300-400	500

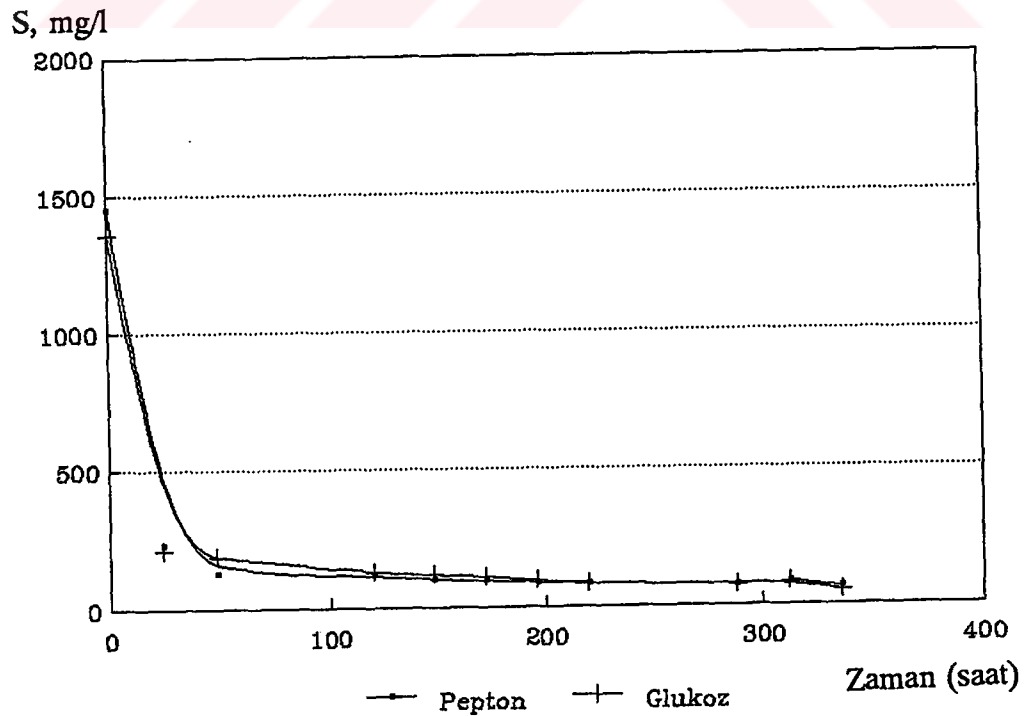
Tablo 4.6. Pepton + Kadmiyum reaktörü kadmiyum konsantrasyonları (mg/l)

$\theta = 12$ saat					$\theta = 18$ saat					$\theta = 24$ saat				
Tarih	X	Sıvı Cd	Katı Cd	Toplam Cd	Tarih	X	Sıvı Cd	Katı Cd	Toplam Cd	Tarih	X	Sıvı Cd	Katı Cd	Toplam Cd
31.03.93	672	3.88	7.32	11.20	29.04.93	704	4.00	7.39	11.39	25.3.93	956	3.70	7.63	11.13
05.04.93	606	3.80	6.66	10.46	05.05.93	621	3.30	7.80	11.10					
07.04.93	417	3.00	7.50	9.50	10.05.93	592	3.38	7.80	11.18					

Tablo 4.7. Sentetik atıksu ve glukoz 'un KOİ 'sinin değişimi (mg/l)

Zaman (saat)	Pepton	Glukoz
0	1452	1360
24	233	215
48	130	190
120	119	130
148	102	119
172	96	113
196	90	96
220	84	84
288	76	76
312	85	84
336	65	51

Tablo 4.7 ve Şekil 4.3 den de görüleceği gibi pepton için KOİ'nin zamanla değişimi glukozla aşağı yukarı aynı değerleri vermiştir. Buna göre peptonun da glukoz gibi S_t içermediği ve toplam çözünmüş kalıcı substratın sadece S_p 'den meydana geldiği kabul edilmiştir. Ve pepton için S_p değeri deney sonucunda 65 mg/l olarak bulunmuştur.



Şekil 4.3. Pepton için kalıcı KOİ tayini

BÖLÜM V

DEĞERLENDİRME VE SONUÇLAR

5.1. DEĞERLENDİRME

Değerlendirme yapılırken metallerin aktif çamurdaki çeşitli etkilerini ortaya koymak üzere 3 grupta inceleme yapılmıştır. İlk grupta metalin aktif çamur giderme verimi üzerine etkisi, ikinci olarak işletme parametrelerinin değişimi, üçüncü olarak da metal giderimi ile ilgili değerlendirme yapılmıştır.

5.1.1. Metalin Aktif Çamur Giderme Verimi Üzerine Etkisi

Kadmiyumun sistem verimine etkisini değerlendirmek için kadmiyumlu ve kadmiyumsuz sistemdeki giderme hızları belirlenmeye çalışıldı. Bu amaçla kinetik yaklaşım ve sistem verimlerinden yararlanılmıştır. Kinetik yaklaşım eldeki veriler kısıtlı olması nedeniyle sadece bir gösterge olarak değerlendirilecektir. Bu çerçevede peptonlu sistem için K_s ve k 'nın tayini yapılmak üzere Monod Modeli'nin doğrusallaştırılmış halinden yararlanılmış ve K_s ve k 'yı hesap etmek üzere deney sonuçları kısmında verilen Tablo 4.4 'deki ortalama değerlerden yararlanılarak Şekil 5.1'deki grafik üstünde noktalar işaretlenmiştir.

Noktaların hesabı ve grafik Tablo 5.1 ve 5.2 ile Şekil 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Peptonlu sistemin S ve X konsantrasyonlarının çamur yaşıyla değişimleri.

Birim No.	S_0 mg/l KOİ	S mg/l KOİ	$\theta=\theta_C$ gün	X mg/l AKM
1	1300	149	1	958
2	1300	132	0.75	834
3	1300	440	0.5	396

Tablo 5.2. Peptonlu sistemde kinetik sabit tayini için nokta koordinatları.

$S_0 - S$ mg/l	$X\theta$ mg AKM/gün/l	$X\theta/(S_0 - S)$ gün	$1/S$ (mg/l) ⁻¹
1152	958	0.83	0.0067
1168	626	0.54	0.0076
960	198	0.23	0.0022

Şekil 5.1.'de 12 ve 18 saatlik sistemlere karşı gelen noktaların hız belirlemesi açısından anlamlı olmakla birlikte 24 saatlik değer bu doğrultunun çok dışında kaldığı zaten bu noktanın da giderim bakımından çok anlamlı olmadığı görülmüştür. Bu çerçevede 24 saatlik deneyin yeterli süre devam ettirilemediği için, devam ettirilemediği de dikkate alınarak giderim hızıyla ilgili bir fikir vermek üzere 12 ve 18 saatlik değerlerden hareket edilerek $K_s = 59$ mg/l, $k = 10$ gün⁻¹ bulunmuştur.

Pepton + kadmiyum için aynı şekilde noktalar teşkil edildiğinde bunların yine kinetik sabit tayini açısından anlamlı olmadığı buna karşın noktaların konumu ve Tablo 4.4. de verilen ortalama değerler esas alındığında giderme hızının diğer bir deyimle k'nın peptonlu sisteme göre daha küçük olduğu söylenebilmektedir.

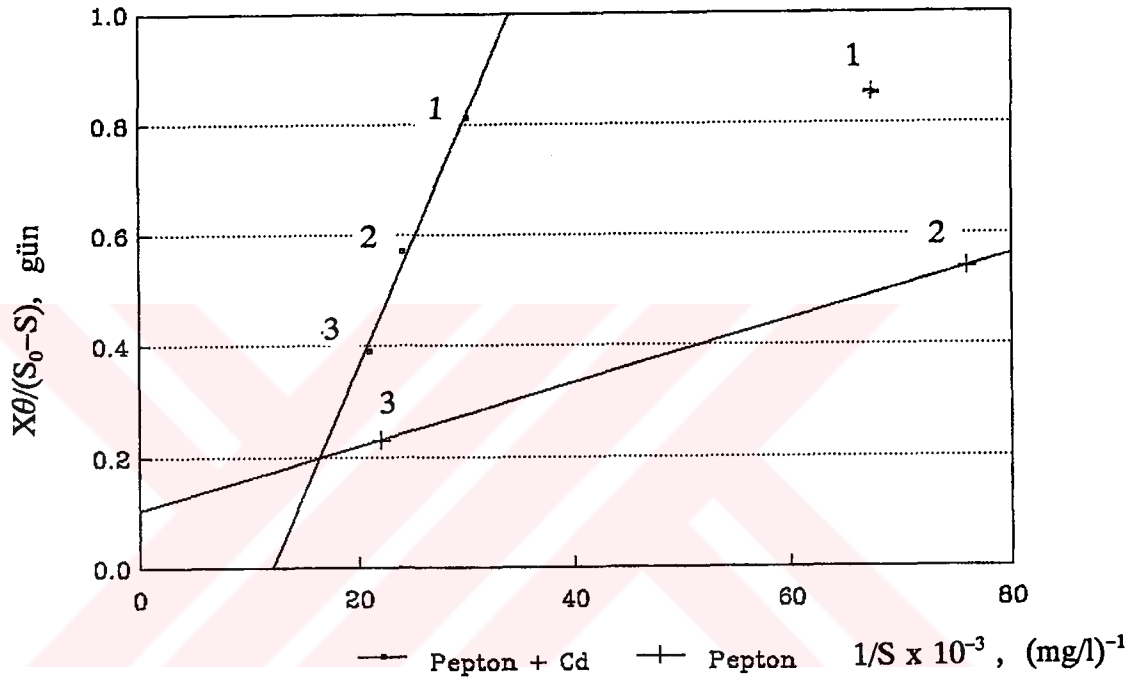
Pepton + kadmiyumlu sistem için noktaların hesabı ve noktalar Tablo 5.3 ve 5.4 ile Şekil 5.1' de verilmiştir.

Tablo 5.3 Pepton + kadmiyumlu sistemin S ve X konsantrasyonlarının çamur yaşıyla değişimleri.

Birim No	S_0 , mg/l KOI	S , mg/l KOI	$\theta=\theta_c$ gün	X , mg/l AKM/l
1	1300	325	1	789
2	1300	422	0.75	672
3	1300	468	0.5	653

Tablo 5.4. Pepton + kadmiyumlu sistemde kinetik sabit tayini için nokta koordinatları

$S_0 - S$ mg/l	$X\theta$ mg AKM/gün/l	$X\theta/(S_0 - S)$ gün	$1/S$ (mg/l) ⁻¹
975	789	0.81	0.0030
878	504	0.57	0.0024
832	327	0.39	0.0021

1 : $\theta = 24$ saat2 : $\theta = 18$ saat3 : $\theta = 12$ saat

Şekil 5.1. Kinetik sabit tayini

Elde edilen noktaların anlamlılıklarını değerlendirmek üzere gerek elde edilen sübstrat değeri gerekse mikroorganizmaların canlılık düzeyleri aşağıda verildiği şekilde kontrol edilmiştir.

Elde edilen noktaların anlamlılıkları, pepton için yapılan kalıcı KOI tayini ile kontrol edilecektir. Bu deneyde peptonun kalıcı KOI (S_T) içermediği kabul edilmiştir. Bu nedenle pepton için çıkıştaki toplam çözünmüş substratın (S_T),

$$S_T = S_S + S_p$$

den oluştuğu kabul edilmiştir.

Burada S_S ; kolay ayrışabilir çözülmüş substrat

S_p ; reaktörde oluşan çözülmüş kalıcı ürün konsantrasyonunu göstermektedir.

Deney sonuçlarından elde edilen S_p değeri, İçsel Solunum Modeli (Orhon,1993) ile de teorik olarak hesaplanmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Bu modele göre;

$$S_p = f_E \times b \times Y_{NH} \times (C_{S1} - C_S) \times \theta_C$$

Burada f_E ; biyokitlenin inert fraksiyonu

b ; aktif biyokitle için içsel solunum katsayısı

Y_{NH} ; gözlenen dönüşüm oranı

C_{S1} ; girişteki çözülmüş kolay ayrışabilir substrat

C_S ; çıkıştaki çözülmüş kolay ayrışabilir substrat

θ_C ; çamur yaşını göstermektedir.

Pepton sistem hesabı için literatürden seçilen kinetik ve stokiyometrik katsayılar;

$$f_E = 0.20$$

$$b = 0.24 \text{ gün}^{-1}$$

$$Y_H = 0.67 \text{ hücre KOI/KOI}$$

olarak seçilmiştir. Burada Tablo 4.3 'deki dönüşüm oranları incelendiğinde 0.67'nin elde edilen dönüşüm oranları mertebesinde kaldığı saptanmıştır.

$$Y_{NH} = \frac{Y_H}{1 + b \cdot \theta_c}$$

$\theta = 24$ saat için

$$Y_{NH} = \frac{0.67}{1 + 0.24 \cdot 1} = 0.54$$

olarak hesaplanmıştır.

Deney sonucu pepton için elde edilen $S_p = 65$ mg/l dir.

$\theta = 24$ saat için peptonun S_s değeri 149 mg/l dir.

Buna göre;

$$C_s = 149 - 65 = 84 \text{ mg/l}$$

olarak elde edileceği kabul edilirse, $C_{s1} = 1300$ mg/l olduğuna göre, teorik olarak hesaplanan S_p ,

$$S_p = 0.2 \times 0.24 \times 0.54 \times (1300 - 84) \times 1 = 32 \text{ mg/l}$$

olarak bulunmaktadır.

Bu hesaptan da görülebileceği gibi S_p 'nin en büyük değer alacağı $\theta_c = 24$ saat için bile bulunan S_p değeri çok küçük bir değer olmaktadır.

Sistemin canlılığı teorik olarak hesaplanmasında İçsel Solunum Modeli (Orhon, 1993) kullanılacaktır.

Bu modele göre arıtılan birim miktar atıksu başına reaktördeki canlı biyokitle miktarı;

$$X_H \times \theta_H = Y_{NH} \times (C_{S1} - C_S) \times \theta_C$$

$$X_H = Y_{NH} (C_{S1} - C_S) \frac{\theta_C}{\theta_H}$$

Sistemdeki partiküler kalıcı ürün;

$$X_P = f_{ex} \times b \times \theta_C \times X_H \text{ dir.}$$

Pepton için X_I ve X_S olmadığı kabulü yapılmıştır.

Buna göre;

$$X_T = X_H + X_P \text{ dir.}$$

Sistemin canlılığı ise;

$$Canlılık = \frac{X_H}{X_T}$$

şeklinde ifade edilir.

Literatürden alınan kinetik ve stokiyometrik katsayılar;

$$f_{ex} = 0.2$$

$$b = 0.024$$

$$Y_H = 0.67$$

Burada;

f_{ex} ; biyokitlenin inert fraksiyonudur.

$\theta_c = 24$ saat için

$Y_{NH} = 0.54$

$C_s = 149 - 65 = 84$ mg/l

$$X_H = 0.54 \times (1300 - 84) \times \frac{1}{1}$$

$X_H = 657$ mg/l

$X_p = 0.2 \times 0.24 \times 1 \times 657$

$X_p = 32$ mg/l

$X_T = 657 + 32 = 689$ mg/l

$$Canlılık = \frac{657}{689} = 0.95 \quad \text{.. \%95}$$

Sistemde en düşük canlılık değerinin bekleneceği, $\theta_c = 24$ saatlik çamur yaşında bile canlılık oranı % 95'tir.

Bu değerler gerek sistemde oluşan KOİ nedeni ile gerekse mikroorganizma canlılığı açısından önemli bir düzeltmenin söz konusu olmadığını, dolayısıyla noktaların konumunda önemli bir değişiklik olmayıp klasik sisteme göre yapılan değerlendirmenin geçerli olacağını göstermektedir.

5.1.2. İşletme Parametrelerinin Değişimi

Sistemin işletme parametreleri açısından değerlendirme yapmak üzere çökelme özellikleri incelenmiştir. Bu çerçevede $\theta = 18$ saatte Çamur Hacim İndeksi (ÇHI) tayini için çöktürme deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerde elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Peptonlu Sistem

18 saatteki ortalama X konsantrasyonu 834 mg/l ve çökelme hacmi 10–20 mg/l arasında değişmektedir. Bu değerler Tablo 4.3. de verilmiştir.

Buna göre;

$$\text{ÇHI}_1 = \frac{10 \text{ ml/l} \times 1000}{834 \text{ mg/l}} = 12 \text{ ml/gr}$$

$$\text{ÇHI}_2 = \frac{20 \text{ ml/l} \times 1000}{834 \text{ mg/l}} = 24 \text{ ml/gr}$$

Çöktürme deneylerinde üst fazda yapılan askıda madde konsantrasyonları 300 ila 400 mg/l olarak bulunmuştur. Bu değerlerden de anlaşıldığı gibi sistemin katı madde gideriminin %50 mertebesinde olduğu görülmüştür. Bu da sistemin verimsiz çalıştığının bir göstergesidir. Ayrıca üst fazda yapılan Toplam KOI sonucu 500 mg/l'dir.

Bu sonuçlara göre üst fazdaki 300 – 400 mg/l AKM için 500 mg/l Toplam KOI ölçülmüş bu da üst fazda, Toplam KOI'nin %80' ninin askıda maddeden kaynaklandığını göstermektedir.

Pepton + Kadmiyumlu Sistem

18 saatte ki ortalama X konsantrasyonu 672 mg/l' dir. Sistemde çökelme hacmi 15 mg/l' dir. Buna göre

$$\text{ÇHI} = \frac{15 \text{ ml/l} \times 1000}{672 \text{ mg/l}} = 28 \text{ ml/g}$$

Kadmiyumlu sistemde Peptona göre ne çökelme karakteristiği ne de çözünmüş KOI açısından pozitif ya da negatif fark görülmemiştir.

Deneysel çalışmanın yürütülmesi sırasında kadmiyumlu reaktörde flokların çok büyük olduğu ve homojen dağılmadıkları da gözlenmiştir.

Bu sonuçlar değerlendirildiğinde peptonlu sistemin işletme bakımından zaten olumsuz koşullara sahip olduğu kadmiyumlu sistemde bunlara nazaran önemli bir fark gözlenmediği dolayısıyla çalışılan sistem ve koşullarda kadmiyum ilavesinin işletme parametreleri üzerindeki negatif etkisinden söz edilemeyeceği sonucuna varılabilir.

5.1.3. Metal Giderimi

Bu çalışma kapsamında pepton + kadmiyumlu sistem için metal giderimi sistemin katı ve sıvı fazındaki metal ölçümleriyle incelenmiştir. Deney sonuçlarından da (Tablo 4.6.) görüleceği gibi sistemin katı fazında bulunan metal konsantrasyonu sisteme eklenen metalin % 60'ı civarındadır. Elde edilen sonuçlar sistemde % 60 civarında metal giderimi olduğunu gösterir ki bu da literatürle uyumlu bir değerdir.

5.2. SONUÇ

Bu çalışmada yüksek organik madde konsantrasyonunda kadmiyumun aktif çamur sistemine etkisi araştırılmıştır. Çalışma kapsamında, etkilerin yanında metal giderimi ve işletme problemleri de incelenmiştir. Çalışmamız için gerekli bilgilerin elde edilmesi ve çalışmaya bir baz oluşturması açısından yapılan literatür çalışmasında şu önemli noktalar elde edilmiştir:

Düşük metal konsantrasyonlarında aktif çamur sisteminde ya çok az etki meydana geldiği ya da sistemin bu konsantrasyondan hiç etkilenmediği belirtilmiştir. Hatta bazı çalışmalarda düşük metal konsantrasyonunun sistemi olumlu etkilediği saptanmıştır. Ayrıca birçok çalışma sonucu görülmüştür ki metaller aktif çamur sistemindeki mikroorganizma üzerinde öldürücü değil engelleyici etkiler meydana getirmektedir. Ağır metallerin aktif çamura yaptığı etkinin derecesi sistemdeki toplam metal konsantrasyonunun toplam askıda maddeye oranına bağlıdır. Bu oranın artmasıyla sistemin giderim verimi düşmektedir. Bu düşüşün nedeni, hücresel bileşiklerle ağır metal arasındaki metal–enzim kompleks oluşumuna neden olan karşılıklı etkileşmeye bağlıdır. Literatürde yapılan çalışmalar sonunda ağır metallerin biyolojik arıtmada belirli oranlarda giderildiği görülmüştür. Metaller, biyolojik arıtmada, önçöktürme ve aktif çamur kademelerinde giderilebilirler. Her metal sistemde farklı oranlarda giderilmektedir. Literatürde ağır metallerin artık çamurda biriktiği, bu nedenle bu çamurun, arazi uygulamalarıyla uzaklaştırılmadan önce bir arıtmaya tabi tutulması gerektiği belirtilmiştir. Ayrıca ağır metaller aktif çamur sisteminin işletilmesinde bazen olumlu bazen olumsuz değişikliklere neden olmaktadır.

Bu tez kapsamında deneysel çalışmayla kadmiyumun aktif çamura etkisi bir kemostat sistemde farklı çamur yaşları için incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlara varılmıştır:

- Bu çalışmanın yürütülmesi sırasındaki hem zaman hem de işletme problemleri nedeniyle metale maruz kalmış aktif çamur için kinetik sabit belirlemesi yapılamamıştır. Fakat kadmiyumlu sistemde peptonlu sisteme göre genel bir verim düşüklüğü saptanmıştır.

- Metal giderim verimi için yapılan deney sonuçlarından görülmüştür ki sistemde % 60 oranında metal giderilebilmektedir. Literatürde kadmiyumun giderim verimi için verilen daha yüksek giderim oranlarına, daha önce yukarıda bahsedilen, sistemle ilgili problemlerle karşılaşmadığı takdirde ulaşılacağı tahmin edilmektedir.
- Sistem işletme bakımından incelendiğinde peptonlu sistem zaten olumsuz koşullara sahip olduğu için kadmiyumlu sistemde buna göre önemli bir fark gözlenmediği dolayısıyla çalışılan sistem ve koşullarda kadmiyum ilavesinin işletme parametreleri üzerindeki olumsuz etkisinden söz edilemeyeceği sonucuna varılmıştır.



KAYNAKLAR

- ADAMS, C.E., vd., (1978), The Effects and Removal of Heavy Metals in Biological Treatment In Heavy Metals in the Aquatic Environment, P.A. Krenkel (Ed.), Pergamon Press.
- APHA, AWWA, WPCF, (1985), Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 16th Edition.
- BAGBY, M.M., SHERRARD, J.H., (1981), "Combined Effects of Cadmium and Nicel on the Activated Sludge Process," Journal WPCF, Vol.53, No.11 .
- BARTH, E.F., ETTINGER, M.B., SALOTTO, B.V., MC DERMOTT, G.N., (1965), "Summary Report on the Effects of Heavy Metals on the Biological Treatment Process," Journal WPCF, Vol.37, No.1.
- BROWN, M.J., LESTER, J.N. (1979), "Metal Removal in the Activated Sludge: The Role of Bacterial Extracellular Polymers," Wat. Res., Vol.13, pp.817-837,.
- GERMIRLI, F., (1990), The Incremental and Comparison Methods for the Assessment of Inital Soluble Inert COD, Doktora Tezi, I.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- HEUKELEKIAN, H., GELLMAN, I. (1955), "Studies of Biochemical Oxidation by Direct Methods," Sew. and Ind. Wastes, 27.
- KATAYAMA-HIRAYAMA, K., (1986), "Inhibition of the Activities of B - Galactosidose and Dehydrogenases of Activated Sludge by Heavy Metals," Wat. Res., Vol.23, No.4, pp.491-499.
- KEMPTON, S., STERRIT, R.M., LESTER, J.N., (1983), "Factors Affecting the Fate and Behaviour of Toxic Elements in the Activated Sludge Process," J. Environmental Poll., (Series A) 32, 51-78.
- LESTER, J.N., PERRY, R., DADD, A.H., (1979), "The Influence of Heavy Metals on a Mixed Bacterial Population of Sewage Origin in the Chemostat," Wat.Res., Vol.13, pp.1055-1063.
- MALANEY, G.W., SHEETS, W.D., QUILLIN, R., (1959), "Toxic Effects of Metallic Ions on Sewage Microorganisms," Sew. and Ind. Wastes, Vol.31, 11,.

- NEUFELD, R.D., HERMANN, E.R.,(1983), "Heavy Metal Removal at a Municipal Activated Sludge Plant," Wat.Res., Vol.17, No.9, pp.1041–1052.
- OLIVER, B.G., COSGROVE, E.G.,(1974), "The Efficiency of Heavy Metal Removal by a Conventional Activated Sludge Treatment Plant," Wat.Res., Vol.8, pp.869–874.
- ORHON, D., (1981), Temel İşlemler, Basılmamış Ders Notları, İTÜ, Çevre Müh. Böl.
- ORHON, D., ARTAN, N.,(1993), Modelling of Activated Sludge Systems, Technomic Publishing Co., Pennsylvania, (Baskıda).
- PETROSEK, A.C., KUGELMAN, I.J., (1983), "Metal Removals and Partitioning in Conventional Wsatewater Treatment Plants," Journal WPCF, Vol.55, No.9, pp.1183–1189.
- SIERP, F., TRANSEMEIER, F., (1986), "Copper and Biological Waste Treatment," Vom Wasser, 7, 239, 1983. Cited in: "Chang, vd., Effect of Cd(II) and Cu(II) on Biofilm System," J. of Env. Eng., 112, 94–104.
- STERITT, R.M., LESTER, J.N., (1981), "The Influence of Sludge Age on Heavy Metal Removal in the Activated Sludge Process," Wat.Res., Vol.15, pp.59–65.
- WEBER, A.S., SHERRARD, J.H., (1980), "Effects of Cadmium on the Completely Mixed Activated Sludge Process," Journal WPCF, Vol.52, No.9, pp.2378–2388.
- YETİŞ, Ü., GÖKÇAY, C.F.,(1991), " Effects of Cu(II) on a Chemostat Containing Activated Sludge", J. Environmental Technology, Vol.12, pp.1007–1016.

ÖZGEÇMİŞ

Neda Seçkin, 1968 yılında İstanbul'da doğdu. İlköğrenimine İstanbul'da ve 1979 yılında ortaöğrenimine İstanbul Erkek Lisesi'nde başladı. Ortaöğrenimini 1986'da tamamlayarak aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü'nde yüksek öğrenimine başladı. 1990 yılında mühendis ünvanını almaya hak kazanarak aynı yıl İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği programında yüksek lisans eğitimine başladı.