

METAL SANAYİ ATIK SULARININ YUKARI AKIŞLI ANAEROBİK DOLGULU YATAK REAKTÖRDE ARITILABİLİRLİĞİ VE KİNETİK MODELLEMESİ

Saadet Selin Erşen^{1,a}, Cansu Filik İşçen^{2,b,*}



¹ Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 26480, Eskişehir, Türkiye

² Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, 26480, Eskişehir, Türkiye

*Corresponding Author:

E-mail: cfilik@ogu.edu.tr

(Received 02th April 2024; accepted 22th May 2024)

a:  ORCID 0000-0002-3606-874X, b:  ORCID 0000-0001-5463-8825

ÖZET. Dünya nüfusunun hızla artması, kentleşmenin ve sanayileşmenin hızlanmasıyla birlikte metalurji endüstrisi ve metal aksam ve parça üretimi hızla büyümeye ve gelişmeye başlamıştır. Bu gelişmelerle birlikte metal bileşen ve parça imalatının çevresel etkisi de artmıştır. Metalurji endüstrisinden gelen atık suların uygun şekilde arıtılmadan alıcı ortama boşaltılması su kalitesinin bozulmasına ve alıcı ortamın içme ve kullanma suyu için kullanılamaz hale gelmesine yol açacaktır. Metalurji endüstrisinden gelen atık su yüksek düzeyde organik madde ve ağır metal içerdiğinden, bu atık suyun uygun ve yeterli şekilde arıtılması gerekir. Bu çalışmada yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde 255 gün boyunca süren deneysel çalışmalarda hidrolik alıkonma süresinin 96 saat olduğu koşullarda arıtılabilecek en yüksek atık su konsantrasyonu ve organik yüklemeye değeri gibi işletme parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Optimum koşullarda metal sanayi atık suyunun %98,8 oranında KOİ giderimi sağlanmıştır. Elde edilen veriler Stover-Kincannon kinetik modeline uyarlanarak U_{max} ve K_B gibi kinetik sabitler belirlenmiş ve çalışmanın bu modele uygun olduğu görülmüştür. Yapılan metal testleri sonucu atık sudaki ağır metallerin %55-89 oranında giderildiği ve başlangıçta toksik olan atık suyun prokaryot hücrelerde toksik etkisinin azaldığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Metal sanayi atık su, Anaerobik arıtım, Kinetik, Yukarı akışlı dolgulu yatak reaktör

GİRİŞ

Günümüzde nüfusun hızla artmasıyla birlikte sanayileşme önem kazanmıştır. Gelişen sanayinin ürettiği atıklar ve atık sular çevre ve insanlar için tehlikelidir. Ayrıca gelişmekte olan ülkelerin vizyonu göz önünde bulundurulduğunda çevre kirliliğinin önlenmesi amacıyla atık su arıtma tesislerinin yapımı da artmaktadır.

Atık sudaki başlıca endüstriyel kirlilik kaynakları metal ve metal kaplama endüstrileridir [1, 2]. Metal endüstrisinde kullanılan hammaddelerden kaynaklanan atıkların genel olarak oldukça toksik olduğu, çevreye ve insanlara zararlı olduğu görülmektedir [2, 3]. Metal kaplama endüstrisi gibi endüstriyel atık sular, organik bileşikler, yağ giderici solventler, yağ-gres, krom, nikel, bakır, çinko, siyanür gibi çeşitli zararlı ağır metallerin yanı sıra bazı anyon ve katyonları içeren toksik maddeleri de içermektedir [1, 4, 5]. Bu atık sular herhangi bir arıtılmadan yüzey sularına deşarj edildiğinde çok tehlikelidir [4, 6]. Metal endüstrisi atık sularının arıtılmasında adsorpsiyon, biyosorpsiyon, çökeltme, iyon değişimi, ters ozmoz, filtrasyon ve membran ayırma gibi fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemler kullanılmaktadır [1].

Metal endüstrisi atık suları yüksek organik madde içeriğine sahip atık su olduğundan biyolojik arıtmaya oldukça uygundur. Biyolojik arıtma aerobik ve anaerobik arıtma olmak üzere iki şekilde yapılabilir. Anaerobik arıtma, düşük enerji kullanımı, düşük miktarda atık çamur oluşumu ve daha düşük işletme maliyetleri gibi avantajlarından dolayı aerobik arıtmaya göre tercih edilmektedir [7, 8]. Anaerobik arıtma, organik maddelerin oksijensiz bir ortamda asit ve metan bakterileri ile mikrobiyolojik olarak parçalanarak CH₄, CO₂, NH₃ ve H₂S gibi son ürünlere dönüştürülmesi olarak tanımlanmaktadır [9]. Anaerobik arıtma, yüksek molekül ağırlıklı katı ve çözünmüş organik maddelerin hidrolizi, asit üretimi ve metan üretimi olmak üzere üç ana aşamadan oluşur [10].

Artan enerji ihtiyaçları mevcut arıtma sistemlerinin yatırım ve işletme maliyetleri açısından incelenmesini beraberinde getirmiştir. Sonuç olarak hem çeşitli atık sulara uygulanabilirliği hem de enerji tasarrufu gibi avantajlarından dolayı son yıllarda anaerobik arıtma teknolojilerine olan ilgi giderek artmaktadır [11].

Bu çalışmada, metal endüstrisi atık suyunun, yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım koşulları optimize edilerek Stover-Kincannon kinetik modeline uygunluğu araştırılmıştır.

MATERYAL VE METHOD

Metal Sanayi Atık Suyu ve Analitik Yöntemler

Bu çalışma kapsamında Eskişehir Organize Sanayi Bölgesi'ndeki metal asma tavan fabrikasından alınan atık su kullanıldı. Metal sanayi atık suyu +4°C'de buzdolabında muhafaza edildi.

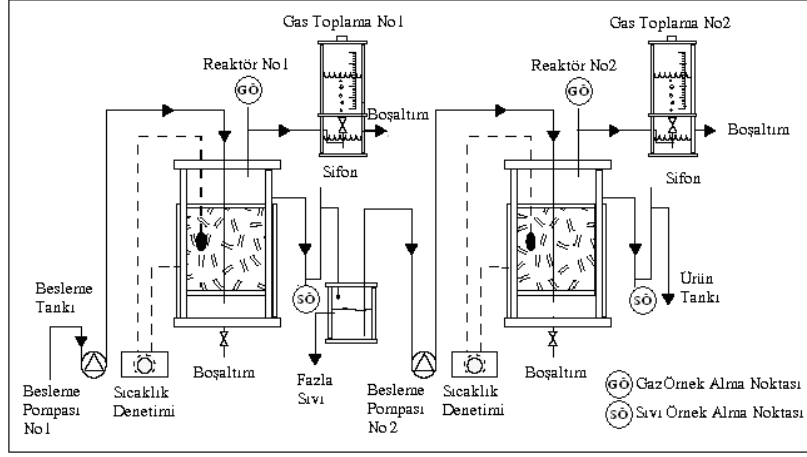
pH, alkalinite, uçucu yağ asitleri, renk, KOİ, Askıda Katı Madde (AKM), Uçucu Askıda Katı Madde (UAKM) analizleri standart yöntemlere göre yapılmıştır [12].

İnokulum (Anaerobik Çamur)

Sürekli reaktörde kullanılan anaerobik çamur, Eskişehir Atık Su Arıtma Tesisi'nden temin edilmiştir. Anaerobik çamur kullanılmadan önce pH, toplam katı madde ve uçucu katı madde gibi önemli etkili arıtma parametreleri belirlendi. Kullanımdan önce anaerobik çamur iyice karıştırıldı ve gözenek çapı 1 mm olan bir filtreden süzüldü.

Sürekli Reaktör Çalışmaları

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



Figür. 1. Yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktör

Deneysel çalışma planı

Yukarı akışlı dolgulu yatak reaktörde mikrobiyal popülasyonun aktive olması için kullanılan anaerobik besleme çözeltisini takiben 5 ml konsantrasyonda atık su ile beslenilmeye başlandı. Atık su konsantrasyonu artırılarak çalışmaya devam edildi. *Tablo 1* de reaktör işletim planı verilmektedir.

Tablo 1. Reaktör İşletim Planı

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

Toksisite Çalışmaları

Metal sanayi atık suyunun arıtım öncesi ve sonrası alıcı ortamda toksik etkisinin olup olmadığı Microtox toksisite ölçüm cihazı ile belirlenmiştir. Microtox testi üretici firma tarafından belirtilen standart metotlara göre deniz bakterisi *Vibrio fischeri* kültürü kullanılarak, %2 NaCl canlandırma çözeltisi içinde, 15°C’de, 490 nm dalga boyunda, toksik maddelerin varlığında kültürün ışık yayma özelliğinin azalmasıyla belirlenmiştir. Sonuçlar 5 ve 15 dakikada ışık yayılımının %50 sinin kaybolduğu (EC50) konsantrasyon olarak ifade edilmektedir [13].

BULGULAR VE TARTIŞMA**İnokulum Özellikleri**

Eskişehir Atık Su Arıtım Tesisinin Anaerobik Arıtım Birimi’nden temin edilen anaerobik çamura ait bazı özellikler *Tablo 2*’ de verilmektedir.

Tablo 2. İnokulum özellikleri

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

Metal Sanayi Atık Suyunun Özellikleri

Eskişehir Organize Sanayi Bölgesindeki metal asma tavan üretimi yapan fabrikadan temin edilen atık su örneğine Çevre ve Su Kalitesi Kontrol Yönetmeliği'nde [14] yer alan parametrelere göre yapılan analizler ve sonuçları *Tablo 3'* de verilmektedir.

Tablo 3. *Metal Sanayi Atık Suyunun Özellikleri*

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

Sürekli Reaktör Bulguları

Metal sanayi atık suyunun kesikli reaktör çalışmalarından elde edilen sonuçlar doğrultusunda sürekli reaktörde kosubstrat olarak glukoz içeren atık suyun farklı konsantrasyonlarının giderimi çalışıldı [15]. Anaerobik Yukarı Akışlı Dolgulu Yatak Reaktör (YADYR) çalışmaları 255 gün sürdürüldü. Reaktöre ilk 32 gün boyunca anaerobik mikroorganizmalar için hazırlanan besleme çözeltisi verildi. Mikroorganizmalar aktifleştikten sonra atık su konsantrasyonu 5 mL (2820 KOİ mg.L⁻¹) olacak şekilde arıtıma başlandı ve 65 mL (15730 KOİ mg.L⁻¹)'ye kadar miktar artırılarak arıtıma devam edildi. Hidrolik alıkonma süresi 96 saat olarak belirlendi. Bununla birlikte reaktörlerde çalışma süresince redoks potansiyeli ölçümü yapılarak, -340 ile -410 mV arasında değişimler gözlemlendi. Deneme süresince elde edilen veriler *Tablo 4'* de verilmektedir.

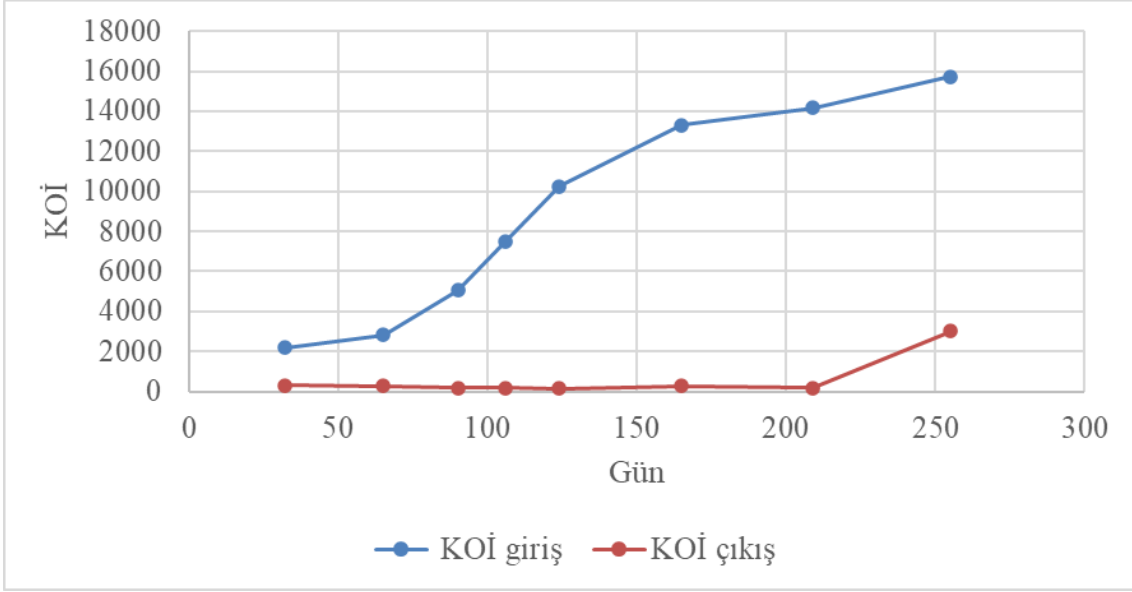
Tablo 4. *Sürekli reaktör anaerobik arıtım sonuçları*

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

KOİ(mg. L⁻¹); OYO (g KOİ L⁻¹ gün⁻¹); alk: bikarbonat alkalinitesi (mg CaCO₃ L⁻¹); UYA (mg.

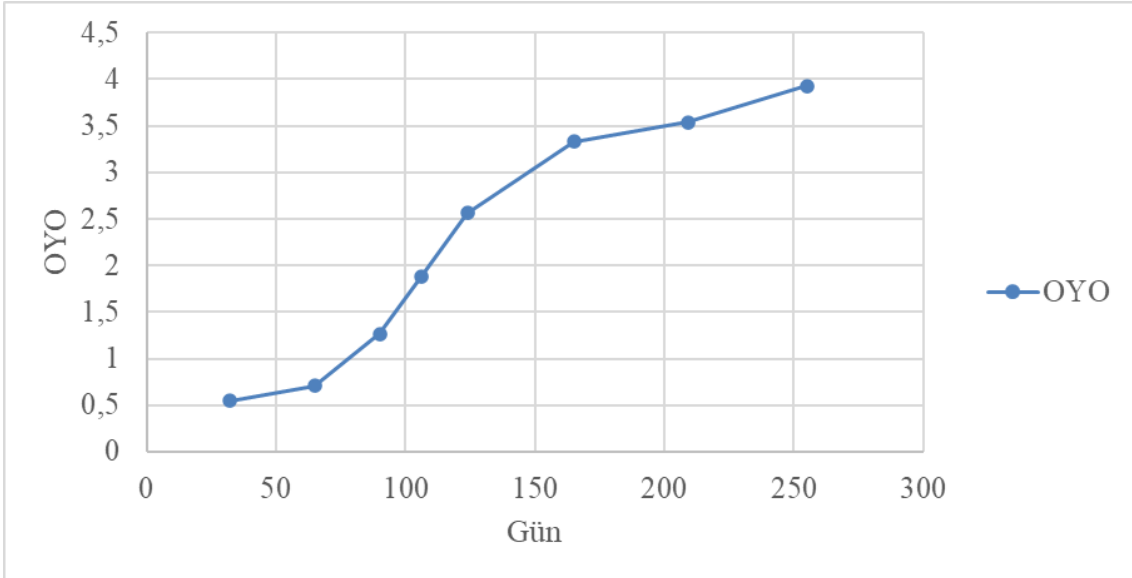
L⁻¹); biyogaz L⁻¹ atık su gün⁻¹

Figür 2' de Yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım sürecindeki giriş KOİ ve çıkış KOİ değerlerinin değişimi verilmektedir.



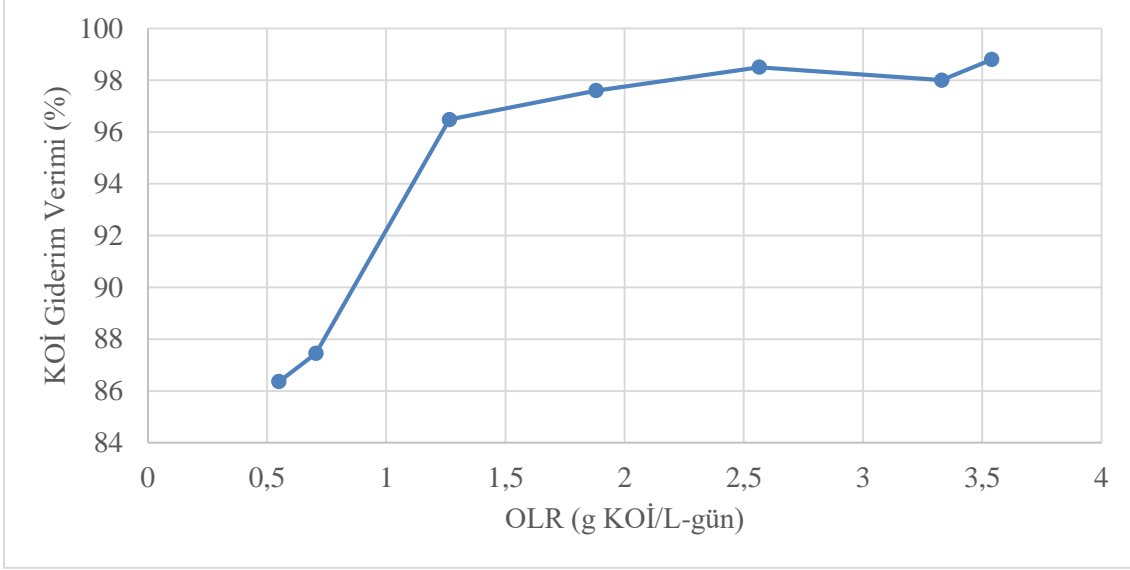
Figür. 2. Yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım sürecindeki giriş KOİ ve çıkış KOİ değişimi

Figür 3' de yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım sürecindeki organik yükleme oranlarındaki değişim verilmektedir.



Figür. 3. Yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım sürecindeki OYO değişimi

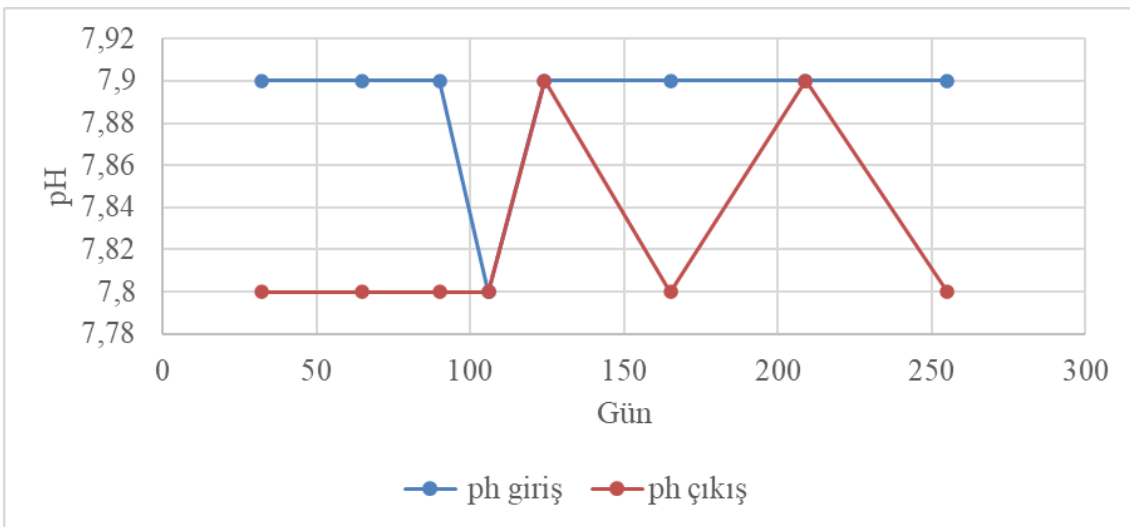
Figür 4' de ise organik yüklemelere karşılık %KOİ giderim verimleri görülmektedir. Grafikte organik yükleme değerleri arttıkça reaktörün KOİ giderim hızının arttığı görülmektedir.



Figür. 4. OLR-%KOİ giderim grafiği

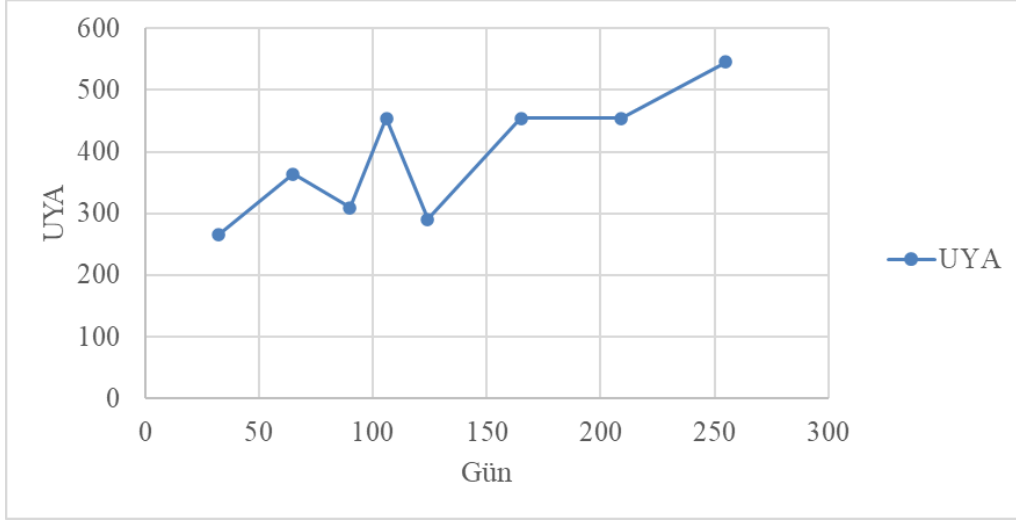
Sürekli reaktör çalışmaları sırasında giriş parametreleri olan KOİ ve OYO değiştirilerek arıtım veriminin en yüksek olduğu koşullara ulaşılmaya çalışıldı. 255 günlük çalışmada organik yükleme günde $0,55 - 3,93 \text{ g KOİ L}^{-1} \text{ gün}^{-1}$ arasında olup KOİ gideriminin ise $\%86,36 - 98,8$ arasında değiştiği görüldü. Şahinkaya vd. [16] sülfat ve çeşitli metaller içeren atık suyun 35°C 'de etanol beslemeli sülfat azaltıcı akışkan yataklı bir reaktörde arıtılmasını çalışmıştır. Prosesin sağlamlığı, kademeli sülfat, etanol ve metal yükleme hızları artırılarak ve besleme pH'ı ve hidrolik alıkonma süresi azaltılarak test edilmiştir. En yüksek sülfat indirgeme oranı (4.6 g / L gün) besleme sülfat konsantrasyonu 2.5 g / L , KOİ / sülfat oranı 0.85 ve HAS 12 saat ile elde edildi. Karşılık gelen sülfat ve KOİ giderim verimleri sırasıyla yaklaşık $\% 90$ ve $\% 80$ 'dir.

Figür 5' de yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım sürecindeki giriş pH ve çıkış pH bulgularının değişimi verilmektedir.



Figür. 5. Yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım sürecindeki giriş pH ve çıkış pH değişimi

Figür 6' de Yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım sürecindeki uçucu yağ asit değişimi verilmektedir.



Figür. 6. Yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım sürecindeki UYA değişimi

Anaerobik arıtımın kararlılığı hakkında bilgi edinmemizi sağlayan pH, alkalinite ve uçucu yağ asit değişimi çalışma süresinde takip edildi. pH değerleri incelendiğinde reaktörde uygulanan tüm OYO değişimlerinde pH'nın 7,8 – 7,9 arasında değiştiği görülmektedir (*Tablo 4, Figür 5*). Anaerobik reaktörleri kontrol etmek için kullanılacak diğer bir stabilite faktörü, UYA / alkalinite oranıdır [17]. Proses stabilitesinin takibinde kullanılan UYA/Alkalinite oranlarının 0,4'den küçük olması reaktörün kararlı, 0,4-0,8 arasında olması kısmen kararlı, 0,8'den büyük olması ise reaktörün kararsız olduğunu göstermektedir [18, 19]. Çalışma süresince reaktör çıkışında UYA/Alkalinite oranı 0,122 – 0,220 arasında değişmektedir. Bu veriler tüm deney süresince reaktörün kararlı olduğunu göstermektedir.

Sürekli reaktörde yapılan arıtım çalışmaları sonrası atık sudaki metal giderim oranları *Tablo 5'* te verilmektedir.

Tablo 5. Sürekli reaktör çalışmaları sonrası atık sudaki metal giderim oranları

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

Yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde atık su arıtılmadan önce başlangıçta atık su da kurşun (Pb), siyanür (CN⁻), krom (Cr), nikel (Ni), demir (Fe), alüminyum (Al), bakır (Cu), çinko (Zn), sülfür (S⁻), florür (F⁻) gibi ağır metallerin yanında amonyum azotu (NH₄-N) ve nitrit azotu (NO₂-N) ihtiva ettiği belirlendi. Arıtım sonrası bu ağır metallerin giderimleri %18,75 ile %89 arasında değişmektedir. Şahinkaya vd. [16] yaptıkları çalışmada asit maden drenaj atık suyunun anaerobik arıtımı sonrası metal uzaklaştırma yüzdesi Al için (başlangıçkonsantrasyonu 55 mg / L) %99,9'un üzerinde iken Co (9.0 mg / L), Cu (49 mg / L), Fe (435 mg / L), Ni (3,8 mg / L), Pb (7,5 mg / L) ve Zn (6,6 mg / L) ve Mn (7,21 mg / L) için % 94 olarak belirlemiştir.

Metal sanayi atık suları yüksek oranda yağ/gres içermektedirler. Arıtım öncesi atık suyun yağ/gres oranı 797,58 mg.L⁻¹ iken sürekli reaktör çalışmaları sırasında atık su konsantrasyonu arttırıldıkça yağ/gres giderim oranlarının 23 ml (%37,2), 35 ml (%50,3), 50 ml (%13,7) olarak değiştiği gözlemlendi. Atık sudan yağı ve gresi ayırmak için fiziksel, kimyasal, fiziko-kimyasal, biyolojik ve enzimatik aktivite kullanılarak biyolojik arıtma gibi çeşitli arıtma yöntemleri kullanılmıştır [20, 21]. Jeganathan vd. [22], dolgulu yataklı reaktör ve ardından yukarı akışlı anaerobik çamur örtüsüne sahip laboratuvar ölçekli hibrit reaktör sistemi kullanarak 35 °C' de yağlı atık suyun arıtılabilirliği için bir çalışma yürütmüştür. 100 günlük bir süre sonunda yağ/gres ve KOİ giderim verimleri %90'ın üzerinde elde edilmiştir.

Ekotoksikolojik Çalışmalar

Vibrio fischeri Toksikite Testi

Yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım öncesi ve arıtım sonrası farklı konsantrasyonlardan alınan örneklerin *Vibrio fischeri* toksisite testi ile prokaryot hücrelerdeki toksisitesine bakılmıştır. Toksikite sonuçları *tablo 6-9* da verilmiştir.

Tablo 6. 7520 mg/L giriş KOİ li atık suyun anaerobik arıtım öncesi toksisite test sonuçları

Örnek	Konsantrasyon (mg. L ⁻¹)	I ₀	5. Dakika			15. Dakika		
			I _{5dk}	Gama	Etki %	I _{15dk}	Gama	Etki%
Kontrol	0,000	113,09	150,38	1.000#		160,03	1.000#	
1	29,375	120,00	157,61	1.000*	1.000%	174,19	-2.000*	-2.000%
2	58,75	129,08	165,31	3.000*	3.000%	174,72	4.000*	4.000%
3	117,5	120,90	158,60	1.000*	1.000%	173,46	-1.000*	-1.000%
4	235	120,06	154,01	3.000*	3.000%	161,88	4.000*	4.000%
5	470	124,03	143,20	0.0000#	13.00%	151,38	0.0000#	13.00%
6	940	127,09	122,90	0.0000#	27.00%	129,86	0.0000#	27.00%
7	1880	121,89	94,28	0.0000#	41.00%	98,92	0.0000#	42.00%
8	3760	108,27	72,52	0.0000#	49.00%	77,49	0.0000#	49.00%
9	7520	116,24	70,87	1.000#	54.00%	77,80	1.000#	52.00%

Tablo 7. 7520 mg/L giriş KOİ li atık suyun anaerobik arıtım sonrası toksisite test sonuçları

			5. Dakika			15. Dakika		
Örnek	Konsantrasyon (mg. L ⁻¹)	I ₀	I _{5dk}	Gama	Etki %	I _{15dk}	Gama	Etki%
Kontrol	0,000	162,80	194,17	1.000#		191,41	1.000#	
1	29,375	162,12	197,81	-2.000*	-2.000%	188,77	9.000*	0.0000%
2	58,75	152,15	195,51	-7.000*	-7.000%	184,28	-2.000*	-3.000%
3	117,5	156,74	194,72	-3.000*	-4.000%	187,18	-1.000*	-1.000%
4	235	161,78	183,59	5.000	-4.000%	179,57	5.000	5.000%
5	470	169,33	192,70	4.000*	4.000%	174,95	0.0000	12.00%
6	940	161,92	188,08	2.000*	2.000%	194,96	-2.000*	-2.000%
7	1880	161,72	172,51	0.0000	10.00%	176,91	7.000	6.000%
8	3760	117,95	128,38	9.000	8.000%	130,59	0.0000	5.000%
9	7520	148,76	130,79	0.0000	26.00%	130,64	0.0000	25.00%

7520 mg/L'lik giriş konsantrasyonunda anaerobik arıtım öncesi bu konsantrasyon bakterilerin %52'si üzerine toksik etki gösterirken, arıtım sonrası ise bu oran %25'e düşmüştür. Bu durum atık suyun toksik değerinin azaldığını göstermektedir.

Tablo 8. 14160 mg/L giriş KOİ li atık suyun anaerobik arıtım öncesi toksisite test sonuçları

			5. Dakika			15. Dakika		
Örnek	Konsantrasyon (mg. L ⁻¹)	I ₀	I _{5dk}	Gama	Etki %	I _{15dk}	Gama	Etki%
Kontrol	0,000	125,78	182,00	1.000#		199,57	1.000#	
1	55,31	113,39	153,04	0.0000#	6.000%	171,10	5.000#	4.000%
2	110,62	119,78	160,93	7.000#	7.000%	178,29	6.000#	6.000%
3	221,25	123,42	148,58	0.0000#	16.00%	180,44	0.0000#	7.000%
4	442,5	116,67	135,52	0.0000#	19.00%	144,43	0.0000#	21.00%
5	885	119,83	142,56	0.0000#	17.00%	137,49	0.0000#	27.00%
6	1770	125,59	127,86	0.0000#	29.00%	109,65	0.0000#	44.00%
7	3540	117,54	104,48	0.0000#	38.00%	79,51	1.000#	57.00%
8	7080	120,33	92,93	0.0000#	46.00%	52,92	2.000#	72.00%
9	14160	127,95	79,43	1.000#	57.00%	30,64	5.000#	84.00%

Tablo 9. 14160 mg/L giriş KOİ li atık suyun anaerobik arıtım sonrası toksisite test sonuçları

Örnek	Konsantrasyon (mg. L ⁻¹)	I ₀	5. Dakika			15. Dakika		
			I _{5dk}	Gama	Etki %	I _{15dk}	Gama	Etki%
Kontrol	0,000	108,52	154,32	1.000#		177,96	1.000#	
1	55,31	105,02	150,01	-4.000*	0.0000%	158,47	8.000#	7.000%
2	110,62	100,68	137,93	3.000*	3.000%	132,89	0.0000#	19.00%
3	221,25	92,96	145,18	-8.000*	-9.000%	159,58	-4.000*	-4.000%
4	442,5	99,88	144,92	-1.000*	-2.000%	161,16	1.000*	1.000%
5	885	107,02	145,05	4.000*	4.000%	160,97	9.000#	8.000%
6	1770	107,94	137,44	0.0000#	10.00%	151,57	0.0000#	14.00%
7	3540	106,60	112,79	0.0000#	25.00%	120,51	0.0000#	31.00%
8	7080	104,21	94,34	0.0000#	36.00%	104,74	0.0000#	38.00%
9	14160	111,44	80,30	0.0000#	49.00%	91,24	1.000#	50.00%

14160 mg/L lik giriş konsantrasyonunda anaerobik arıtım öncesi bu konsantrasyon bakterilerin %84'ü üzerine toksik etki gösterirken, arıtım sonrası ise bu oran %50'ye düşmüştür. Bu durum atık suyun toksik değerinin azaldığını göstermektedir.

Metal sanayi atık suyunun biyolojik arıtımı sonrasında organik madde, metal giderimi ve yağ/gres analizinin yanı sıra toksisitesinin belirlenmesi de önemli bir parametredir. *Vibrio fischeri* toksisite testi sonuçlarına bakıldığında arıtım sonrası incelenen örneklerde arıtım öncesine göre toksik etkinin azaldığı görülmektedir. Choi ve Meier [23], metal kaplama atık suyu ile yaptıkları toksisite çalışmasın da Microtox testinin bu tür endüstriyel atık suların toksik etkisinin takip edilmesi için çok uygun olduğunu bildirmişlerdir.

Stover – Kincannon Kinetik Modeli

Sürekli reaktörde anaerobik arıtım süreci sonucunda elde edilen KOİ verileri Stover-Kincannon kinetik modeline uyarlandı. Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen bulgular *Tablo 10'* da verilmektedir.

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

Eqn. 1

Bu eşitlik aşağıdaki gibi lineerize edildiğinde;

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

Eqn. 2

Burada:

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

S_i : giriş substrat konsantrasyonu (gKOİ/L)

S_e : çıkış substrat konsantrasyonu (gKOİ/L)

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

K_B : hız sabiti (g/L*gün)

Q : debi (m³/gün)

V : reaktör hacmi (L)

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

$$OLR = \frac{Q \cdot S_i}{V}$$

Eqn. 3

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

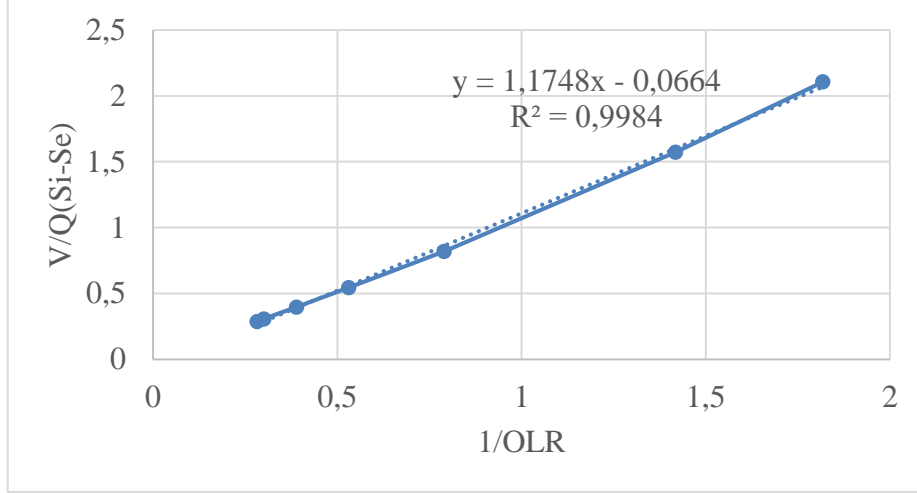
Eqn. 4

$\frac{V}{Q \cdot (S_i - S_e)}$ 'ye karşılık $\frac{1}{OLR}$ grafiği çizilirse, elde edilen doğrunun eğimi $\frac{K_B}{U_{max}}$ 'ı; kesim noktası da $\frac{1}{U_{max}}$ 'ı verir. Stover-Kincannon kinetik modeline göre elde edilen veriler Tablo 10' de verilmektedir.

Tablo 10. $1/OLR$ ve $V/Q(S_i-S_e)$ bulguları

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

Tablo 10' de ki veriler; Stover-Kincannon Modeline uyarlandığında, Figür 7'de gösterilen grafik elde edildi.



Figür. 7. Stover-Kincannon Model Grafiği

Grafikte de görüldüğü üzere K_B/U_{max} : 1,1748, $1/U_{max}$: -0,0664 olarak hesaplandı. Bu verilere göre U_{max} : -15,06 g/Lgün; K_B : -17,7 g/Lgün olarak hesaplandı. Bu değerler yardımıyla reaktör hacmi, bekletme süresi hesaplanabilir veya istenilen çıkış KOİ değeri için, anaerobik arıtma tesisi planlaması yapılabilir. R^2 değerinin 1'e yakın olması, deneysel çalışma sonucu elde edilen verilerin bu modele uygulanabileceğini göstermektedir. Bu gibi çalışmalarda Stover-Kincannon kinetik modelinin modifiye edilerek kullanılabilirliği görülmektedir. Ahmadi vd. [24] taşınabilir yatak biyoreaktörde (MBBR) tuzlu atık sudan fenolün uzaklaştırmasını çalışmışlardır. Sonuçları Hamoda ve modifiye Stover-Kincannon modeline uyarlayarak kinetik parametreleri (U_{max} ve K_B) sırasıyla 47.61 g / L.gün ve 13.47 g / L.gün olarak hesaplanmıştır ve R^2 'nin sırayla 0.991 ve 1 olduğunu elde etmişlerdir.

Fard vd. [17] yaptıkları çalışmada mezbaha atık suyunun yukarı akışlı anaerobik kolon reaktörde (UASB) arıtılabilirliğini ve Stover-Kincannon kinetik modeline uyarlanmasını amaçlamışlardır. Modifiye Stover-Kincannon modeli, 0.98'in üzerinde yüksek bir regresyon katsayısı değeri ile kinetik belirleme açısından iyi bir performans göstermiştir. Türkdoğan-Aydınol vd. [25] evsel atık suların arıtımında UASB reaktörünün performansını değerlendirmek için Modifiye Stover-Kincannon kinetik modelini uygulamıştır. Deneysel sonuçlara dayanarak, modifiye edilmiş Stover-Kincannon modeli, çok yüksek bir korelasyon katsayısı değeri ($R = 0.9729$) elde edilerek başarıyla uygulanmıştır. Modifiye edilmiş Stover-Kincannon modelinin maksimum substrat kullanım oranı sabiti ve doygunluk sabiti sırasıyla $U_{max} = 1.996$ g / L.gün ve $K_B = 1.536$ g / L.gün olarak belirlenmiştir.

SONUÇ

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

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

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

Bu çalışmada, metal sanayi atık suyunun anaerobik sistemlerde arıtılabilirliğini ortaya koyarak bu tip atık suların arıtımı için alternatif arıtım yöntemleri sunmak hedeflendi. Çalışma kapsamında laboratuvar ortamında farklı konsantrasyonlara sahip atık suyun ilk olarak kesikli anaerobik reaktörde arıtım koşulları belirlendi. Kesikli çalışmaların sonucunda elde edilen optimum veriler ve en iyi giderim sağlanan konsantrasyon ve kosubstratın belirlenmesi sürekli anaerobik sisteme geçilmesinde bir ön basamak oldu [15]. Sürekli reaktör ile yapılan çalışmalarda anaerobik YADYR' de biyolojik yolla KOİ giderimi verimi dikkate alındı. Sürekli reaktörde yapılan anaerobik arıtım çalışmaları sonucunda metal sanayi atık suyunun toksisitesinin azaldığı, içerdiği ağır metallerin ve organik madde yükünün yüksek oranda giderildiği görülmektedir. Yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde yapılan arıtım çalışmaları sonucu elde edilen bulguların modifiye Stover-Kincannon kinetik modeline uyarlanarak R^2 'nin 1'e yakın çıkması bu kinetik modelin anaerobik sistemlere uygun olduğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca bu kinetik modelin atık suların anaerobik arıtımında uygulanması ile çeşitli anaerobik reaktör tasarımlarının da gelişmesini arttıracığı öngörülmektedir. Anaerobik arıtım prosesleri diğer arıtım yöntemlerine kıyasla daha ekonomik ve kararlı proseslerdir. Ayrıca bu sistemlerde atık suların geri kazanımı, KOİ ve metal giderim verimliliğinin en iyi sonuçları elde edilmektedir. Anaerobik arıtım prosesleri laboratuvar ölçeğinde kapsamlı bir şekilde çalışılmasının yanında endüstriyel alanda da atık suların geri kazanılması ve deşarjı açısından uygulanmaktadır.

Teşekkür. Bu çalışma Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 201921A110 nolu proje kapsamında desteklenmiştir

KAYNAKLAR

- [1] Al-Shannag, M., Al-Qodah, Z., Bani-Melhem, K., Qtaishat, M. R., Alkasrawi, M. (2015): Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: Kinetic study and process performance. Chemical Engineering Journal, 260: 749-756.

- [2] Ozdemir, C., Karatas, M., Sahinkaya, S., Argun, M. E. (2009): Physico-chemical studies of enamel cover industry wastewater. *Asian Journal of Chemistry*, 21(2): 964.
- [3] Nauman, E. (2000): Overview and Economic Review of the South African Metal Finishing Industry, University of Cape Town, South Africa.
- [4] Akbal, F. Camcı, S. (2011): Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation. *Desalination*, 269(1-3): 214-222.
- [5] Qin, J., J. Wai, M. N., Oo, M. H., Wong, F. S. (2002): A feasibility study on the treatment and recycling of a wastewater from metal plating. *Journal of Membrane Science*, 208(1-2): 213-221.
- [6] Heidmann, I., Calmano, W. (2008): Removal of Zn (II), Cu (II), Ni (II), Ag (I) and Cr (VI) present in aqueous solutions by aluminium electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 152(3): 934-941.
- [7] Çiğçi, D.İ. (2005): Eysel atıksuların doğal ortam sıcaklıklarında anaerobik arıtımı (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [8] Değirmentaş, İ. (2001): Organik yükü yüksek olan antibiyotik üretimi atıksuyunun anaerobik arıtımı ve kinetik modellenmesi (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [9] Çiğçi, D.İ. (2012): Eysel Katı Atık Ve Arıtma Çamurlarındaki Ftalatların Anaerobik Arıtılabilirliği (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [10] Öztürk, İ. (2007): Anaerobik arıtma ve uygulamaları, 2. Baskı, Su Vakfı Yayınları, İstanbul
- [11] Gülşen, H., & Turan, M. (2010). Katı atık depolama alanı sızıntı sularının Anaerobik Akışkan Yataklı Reaktör'de arıtılabilirliği. *İTÜDERGİSİ/e*, 19(1-2).
- [12] Apha, A. (2000): Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater Analysis, 23th ed., New York.
- [13] Gottlieb, A., Shaw, C., Smith, A., Wheatley, A., Forsythe, S. (2003): The toxicity of textile reactive azo dyes after hydrolysis and decolourisation. *Journal of Biotechnology* 101: 49-56.
- [14] Türk Çevre Mevzuatı, (1999): Cilt 2, Türkiye Çevre Vakfı Yayını, Ankara
- [15] Ersen, S.S., Iscen, C.F. (2021): Anaerobic Treatability Studies of Metal Industry Wastewater in Batch Reactor. *International Journal of Sciences*, 10(03): 13-18.
- [16] Sahinkaya, E., Gunes, F. M., Ucar, D., Kaksonen, A. H. (2011): Sulfidogenic fluidized bed treatment of real acid mine drainage water. *Bioresource technology*, 102(2): 683-689.
- [17] Fard, M.B., Mirbagheri, S.A., Pendashteh, A., Alavi, J. (2019): Biological treatment of slaughterhouse wastewater: kinetic modeling and prediction of effluent. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 17(2): 731-741.
- [18] Lettinga, G. (2005): The anaerobic treatment approach towards a more sustainable and robust environmental protection. *Water Sci Technol*, 52: 1-11
- [19] Alvarez, J.A., Armstrong, E., Gomez, M., Soto, M. (2008): Anaerobic treatment of low-strength municipal wastewater by a two-stage pilot plant under psychrophilic conditions. *Bioresour Technol* 99: 7051-7062
- [20] Azhdarpoor, A., Mortazavi, B., Moussavi, G. (2014): Oily Wastewaters Treatment Using *Pseudomonas* sp. isolated from the Compost Fertilizer. *J. Environ. Health Sci. Eng.* 12, 77. DOI: 10.1186/2052-336X-12-77.
- [21] Lafi, W.K., Shannak, B., Al-Shannag, M., Al-Anber, Z., Al-Hasan, M. (2009): Treatment of Olive Mill Wastewater by Combined Advanced Oxidation and Biodegradation. *Sep. Purif. Technol.* 70, 141–146. DOI: 10.1016/j.seppur.2009.09.008.
- [22] Jeganathan, J., Nakhla, G., Bassi, A. (2007): Oily wastewater treatment using a novel hybrid PBR–UASB system. *Chemosphere*, 67(8): 1492-1501.

- [23] Choi, K., Meier, P.G. (2001): Toxicity evaluation of metal plating wastewater employing the Microtox® assay: a comparison with cladocerans and fish. *Environmental Toxicology: An International Journal*, 16(2): 136-141.
- [24] Ahmadi, M., Jaafarzadeh, N., Rahmat, Z. G., Babaei, A. A., Alavi, N., Baboli, Z., Niri, M. V. (2017): Kinetic studies on the removal of phenol by MBBR from saline wastewater. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 15(1), 1-7.
- [25] Turkdogan-Aydinol, F.I., Yetilmezsoy, K., Comez, S., Bayhan, H. (2011): Performance evaluation and kinetic modeling of the start-up of a UASB reactor treating municipal wastewater at low temperature. *Bioprocess and biosystems engineering*, 34(2): 153-162.