

Şok Krom(VI) Yüklenmesinin Aktif Çamur Prosesine Etkisi

Ülkü YETİŞ, Göksel DEMİRER, Hüseyin TEKİN

*Orta Doğu Teknik Üniversitesi,
Çevre Mühendisliği Bölümü 06531 Ankara-TÜRKİYE*

Geliş Tarihi 06.08.1996

Özet

Bu çalışmada, şok Cr(VI) yüklenmesinin aktif çamur prosesine etkisi; laboratuvar ölçeğinde sabit seyrelme hızında (0.12 saat^{-1}) çalışan, geri döngüsüz reaktörler kullanılarak incelenmiştir. Farklı derişimlerde Cr(VI) yüklemeleri (1.0, 2.0, 3.0, 5.0, 10.0, 25.0 ve 50 mg/l), Cr(VI) içermeyen sentetik atıksu ile denge halinde beslenmekte olan reaktörlerde aniden başlatılmış ve proses performanslarının izlenmesine yeni bir denge hali gözlenene kadar devam edilmiştir. Şok Cr(VI) yüklemesi, aktif çamur proses performansını 1.0 ve 2.0 mg/l gibi düşük derişimlerde bile önemli ölçüde olumsuz etkilemiş; şok sonrası, daha önceki araştırmalarda alıştırmış kültürle elde edilmiş olan performanslara ulaşamamıştır. Düşük derişimlerde şok Cr(VI)'nın, biyokütle derişiminde ani düşüğe sebep olurken, KOİ gideriminde ani bir etki yapmadığı; KOİ giderimini daha geç etkilediği görülmüştür. Buna karşılık, 25.0 ve 50.0 mg/l gibi yüksek derişimlerde, KOİ gideriminin çok daha kısa sürede ya da hemen etkilendiği ve arttığı gözlenmiştir. Şok Cr(VI) dozu artarken, yeni bir denge haline ulaşılması için gereken süre de artmış; bu süreler sonunda şok öncesi proses performansına tümüyle dönmek mümkün olmamıştır. 50.0 mg/l Cr(VI) yüklenmesinde, 1000 saat (=120 hidrolik bekleme süresi) sonunda dahi denge haline ulaşamamış, reaktör çıkış suyu KOİ derişimi salınmaya devam etmiştir.

Anahtar Sözcükler: Aktif çamur, Cr(VI), ağır metaller, şok yükleme.

Effect of Shock Chromium(VI) Load on the Activated Sludge Process

Abstract

The effects of shock doses of Cr(VI) on activated sludge process operating at a fixed dilution rate (0.12 h^{-1}) without recycle has been investigated. Different levels of Cr(VI) (1.0, 2.0, 3.0, 5.0, 10.0, 25.0 and 50.0 mg/l) were suddenly dosed to activated sludge units, operating at steady state with a synthetic wastewater devoid of chromium and continued until a new steady state has been reached. The results have shown that Cr(VI) even at very low dosages of 1.0 and 2.0 mg/l was toxic to the activated sludge process when shock injection was applied. The process performances observed at these levels of Cr(VI) with acclimatised cultures in previous studies have never been reached. It has been observed that shock Cr(VI) doses at low levels have immediately influenced the reactor biomass concentration, but not the COD removal efficiency. However, higher levels of Cr(VI) (25.0 and 50.0 mg/l) caused immediate adverse effects, and dramatic reductions in COD removal efficiency have been observed. The time elapsed to reach a new steady state after the shock, has been observed to increase with increasing Cr(VI) dosages. However, the shock injection of 50.0 mg/l Cr(VI) caused complete destruction of microbial population and lead to oscillations in in effluent COD concentration without a new steady state taking place even after 1000 h (=120*hydraulic retention time).

Key Words: Activated sludge, Cr(VI), heavy metals, shock load.

1. Giriş

Metal kaplama, deri ve benzeri pekçok endüstriden açığa çıkan Cr(VI) içeren atıksular, ya bir ön arıtım sonrasında, ya da hiç arıtılmadan kanalizasyon sistemlerine deşarj edilerek çoğunlukla aktif çamur biyolojik arıtma sisteminin uygulandığı evsel atıksu arıtma tesislerine ulaşmaktadır. Literatürde, düşük konsantrasyonlarda Cr(VI)'nın bile biyolojik arıtım için toksik olduğu ve biyolojik sistemlere belirli konsantrasyonların üzerinde Cr(VI) geldiği koşullarda biyolojik arıtmadan önce kimyasal ön arıtımın gerektiği belirtilmektedir. Atıksularda genellikle çözülmüş olarak bulunan ağır metallerin toksisitesinin, çözünürlüğe bağlı olarak değiştiği ve çözünürlük arttıkça mikroorganizmaların yaşamsal aktivitelerini etkileyecek ağır metal konsantrasyonunun da artması nedeniyle toksisitenin de arttığı bilinmektedir (Sujarittanonta ve Sherrard, 1981).

Diğer yandan, genel olarak, düşük dozlarda ağır metallerin mikroorganizmaları olumlu etkiledikleri; bazı ağır metallerin, düşük konsantrasyonlarda bakteriler için enzim aktifleyici rol oynadıkları ve elektron transfer zincirinde gerekli birer parça oldukları; fakat yüksek konsantrasyonlarda bakteriyel metabolik prosesleri birçok yolla engelledikleri bilinmektedir (Wood ve Tchobanoglous, 1975; McCarty, 1964).

Çeşitli araştırmacılar tarafından da ifade edildiği gibi mikroorganizmaların tolere edebileceği metal dozu, mikroorganizmaların ve metal iyonlarının türüne göre değişmektedir (Chang vd., 1986; Sterrit ve Lester, 1981; Poon ve Bhayani, 1971). Ayrıca, tolere edilebilir ağır metal dozunun mikroorganizmaların adaptasyonu ile arttırılabileceği de bilinmektedir (Lamb ve Tollefson, 1973; Chang vd., 1986). Adaptasyon, aktif çamur sistemindeki mikroorganizmalardan metallere dayanıklı olanların doğal seleksiyona uğrayarak bu metallere karşı daha dayanıklı hale gelip, yaşamsal fonksiyonlarını sürdürmeleri olarak tanımlanmaktadır (McCarty, 1964; Chang vd., 1986).

Daha önce yapılmış çalışmalarda, Cr(VI) içeren atıksuların aktif çamur prosesinde arıtılabilirliği hakkında çelişkili bilgiler elde edilmiştir. Barth vd. (1965), pilot bir aktif çamur ünitesinde gerçekleştirdikleri çalışmalar sonucunda, 10 mg/l'ye kadar ağır metallerin (Cr, Cu, Ni, ve Zn) BOİ giderim verimini yalnızca % 5 dolayında azalttıklarının yazmışlar; McDermott vd. (1965), mikroorganizmaların tolere edebileceği Cr(VI) dozunu 1 mg/l olarak belirtmişlerdir. Bu bul-

gulara karşın, Yetiş ve Gökçay (1989), adapte edilmiş aktif çamur kültürünün tolere edebileceği Cr(VI) dozunun 25 mg/l'nin ötesinde olduğunu göstermişlerdir. Bu çelişki, Yetiş (1988), Yetiş ve Gökçay (1989), Gökçay ve Yetiş (1991) Yetiş vd. (1994) ve Demirer (1991) tarafından Ni(II), Cr(VI) ve Cu(II) ile yapılan çalışmalar sonucunda aydınlanmış, mikroorganizmaların tolere edebilecekleri ağır metal dozunun adaptasyonla arttırılabileceği ortaya konmuş ve adapte kültür ile çalışmanın önemine dikkat çekilmiştir. Ancak, bu çalışmaların tümünde standart bir adaptasyon yöntemi uygulanmış ve reaktörlerin adaptasyon sonrası denge halindeki performansları ile ilgilenilmiştir. Bu çalışmada ise, aktif çamur mikroorganizmalarının şok Cr(VI) yüklemesi durumundaki davranışının incelenmesi ve elde edilen verilerin, mikroorganizmaların çok Cr(VI)'ya adaptasyonunun daha detaylı olarak araştırılması amacına yönelik olmak üzere değerlendirilmesi hedeflenmiştir.

2. Materyal ve Metod

Teçhizat

Deneyisel çalışmalarda çok kanallı bir pompa (Ismatec SA) kullanılarak beslenen ve boşaltılan, böylelikle 1 litre sabit hacimde çalışabilen geri döngüsüz reaktörler kullanılmış ve hava pompaları yardımıyla, her reaktör içinde üç ayrı noktadan sürekli havalandırılma yapılmıştır. Bu yolla, reaktörler içinde havalandırmaya ek olarak, homojen bir karışım sağlanmıştır. Ayrıca, sabit deney sıcaklığı olarak seçilen 25°C, reaktörlerin oturduğu su banyosu (Mammert) ile temin edilmiştir. Deneyel pH değeri olarak seçilen 7.0, sürekli olarak izlenmiş ve gerektiğinde asit ya da baz eklenerek sabit pH (pH=7.0±0.5) elde edilmiştir.

Deneyler sırasında, besin kaynağı olarak proteose-pepton içeren ve kompozisyonu Tablo 1'de verilen sentetik besin ya da atıksu kullanılmıştır. Tabloda da belirtildiği gibi sentetik atıksuya proteose-pepton 1221.7 mg/l konsantrasyonda eklenmiş ve bu proteose-pepton konsantrasyona karşılık gelen protein konsantrasyonu, 650 mg/l olarak ölçülmüştür.

Fosfat tuzu(K₂HPO₄), hem mikroorganizmaların fosfor gereksinimlerinin sağlanması, hem de tampon görevi görmesi için eklenmiştir. Bu arada mikroorganizmaların tüm gereksinimlerinin sağlanması amacıyla diğer tüm elementler de, gerekli miktar-

larda eklenirken; C:N:P oranı, büyümenin karbonla sınırlandırılacağı biçimde ayarlanmıştır. Krom(VI) olarak da potasyum 2-kromat (K_2CrO_4) tuzu, istenilen konsantrasyonu verecek miktarlarda bu sentetik atıksuya eklenmiştir.

Table 1. Sentetik Atıksu Kompozisyonu

Bileşen	Konsantrasyon, mg/l
Proteose-pepton	1221.7
NaCl	407.4
Na_2SO_4	44.6
K_2HPO_4	44.6
$MgCl_2.6H_2O$	3.7
$FeCl_2.2H_2O$	3.7
$CaCl_2.2H_2O$	3.7
$MnSO_4$	57×10^{-3}
H_2MoO_4	31×10^{-3}
NaOH	8×10^{-3}
$ZnSO_4$	46×10^{-3}
$CoSO_4$	49×10^{-3}
$CuSO_4$	76×10^{-3}

Analitik Yöntemler

Substrat derişimi, 0.45 μ membran filtrelerden süzülerek elde edilmiş reaktör örneklerinde, Folin-Ciocalteu protein ölçüm yöntemine (Lowry vd., 1951) göre, Bovine Albümin çözeltisi (Immucor Inc.) referans olarak ve Merck tarafından üretilen Folin-Ciocalteu çözeltisi reagent olarak kullanarak ölçülmüştür. Substrat derişimini KOİ olarak ifade edebilmek için, çok sayıda sentetik atıksu ve reaktör çıkışı örnekleri üzerinde yapılan ölçümler sonucu belirlenen “protein/KOİ=0.5” oranı kullanılmıştır. KOİ ölçümleri gerçekleştirilirken, Standard Methods’da tarif edilen yöntem uygulanmıştır (APHA, 1975).

Biyokütle derişimi (MLSS) ölçümleri gravimetrik olarak, alınan örnekleri 0.45 μ m membran filtreden süzüp, 105°C’a kadar kurularak gerçekleştirilmiştir. Yatışkın hali izlerken sürekli tekrarlanan biokütle ölçümleri sırasında -daha ekonomik oluşu nedeniyle- optik yöntem kullanılmış, optik yoğunluk-biyokütle derişimi kalibrasyonu hazırlanarak, biyokütle derişimi izlenmiştir. Bu sırada, peptonun vereceği optik yoğunluk göz önünde bulundurularak, santrifüj edilmiş renkli supernatant’a göre optik yoğunluk okunmuştur. Her ölçümde en az iki paralel numune alınmış ve ölçümlerin aritmetik ortalaması o ölçümün sonucu olarak değerlendirilmiştir.

Şok Cr(VI) Yükleme Çalışmaları

Elde edilecek bulguların, daha önce gerçekleştirilmiş olan adapte kültür çalışmaları sonuçları ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilebilmesi için, Gökçay ve Yetiş (1991) tarafından daha önce uygulanan Cr(VI) dozları olan; 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 10.0, 25.0 ve 50.0 mg/l ile çalışılmıştır. Her doz için öncelikle Cr(VI) içermeyen atıksu ile 0.12 saat⁻¹ seyrelme hızında (hidrolik bekleme süresi=8.3 sa) yatışkın halde çalışmakta olan biyo-reaktörler kullanılmış ve Cr(VI) içeren atıksu ile beslemeler ani olarak başlatılmıştır. Ani Cr(VI) dozlamasından itibaren reaktörler izlenerek, biyokütle ve KOİ derişimleri belirli zaman aralıklarıyla ölçülmüştür. Aşağıdaki bölümlerde, her doz ile gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen sonuçlar verilmekte ve bulgular tartışılmaktadır.

1.0 mg/l Cr(VI) Şok Yüğü

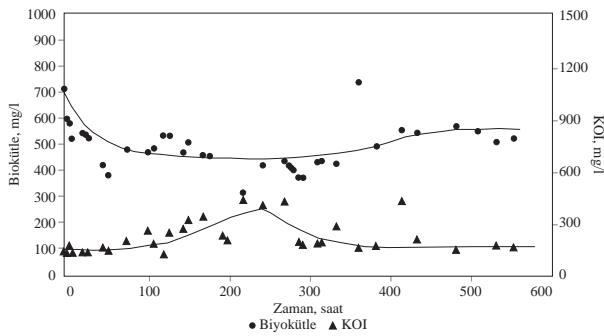
1.0 mg/l Cr(VI) içeren atıksu ile şok olarak beslenmeye başlanan biyo-reaktörde elde edilen bulgular Şekil 1’de sunulmaktadır. Görüldüğü gibi, reaktörün aniden 1.0 mg/l Cr(VI) içeren besin ile yüklenmesi sonucu; reaktör performansı olumsuz etkilenmiş, ilk saatlerde biyokütle derişiminde ani bir düşüş olmuş ve biyokütle derişimi, ilk değeri olan 700 mg/l’den, 100. saat sonunda 450 mg/l dolayına düşmüştür. Bu süre sonunda mikroorganizmalar kendilerini mevcut koşullara alıştırmışlar, biyokütle derişiminde gözlenen azalma durmuş ve bu düzeyde sabit kalmıştır.

Bu değişime paralel olarak, ilk 250 saat içerisinde reaktör çıkış suyu KOİ derişimi artmıştır. Bu süre içinde mikroorganizmalar şok Cr(VI)’dan olumsuz etkilenmiş ve ortam koşullarına adapte olmaya çalışmışlardır. Daha sonra mikroorganizmaların Cr(VI)’ya adapte olmaları ile, çıkış KOİ’si düşmeye başlamış ve 350. saatten sonra sabitleşmiştir. Bu sabit değerler, 1.0 mg/l Cr(VI) içeren atıksu ile beslenmekte olan reaktörün yatışkın duruma ulaştığının göstergesi olarak alınmıştır. Deneyin sonuçlandırıldığı 550 saat sonunda ise; reaktör, başlangıçta bulunduğu duruma KOİ giderimi açısından dönmüş, ancak biyokütle konsantrasyonu daha düşük bir değerde sabitleşmiştir. Sonuç olarak, bu dozda Cr(VI)’nın olumsuz etkisi, 300 saatten sonra önemli oranda giderilebilmiştir.

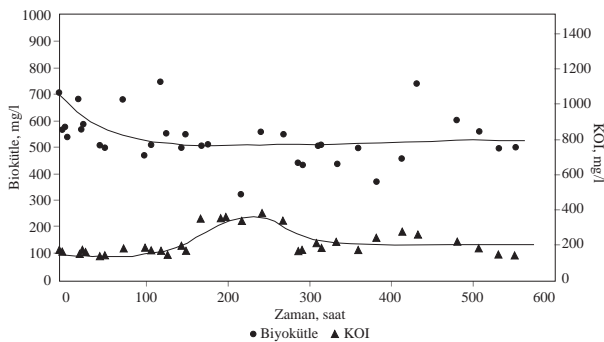
2.0 mg/l Cr(VI) Şok Yüğü

2.0 mg/l Cr(VI) şok yüklemesi ile gerçekleştirilen

çalışmanın sonuçları Şekil 2’de gösterilmektedir. Görüldüğü gibi, şok olarak yüklenen 2.0 mg/l Cr(VI); reaktör performansını aşağı yukarı 1.0 mg/l Cr(VI) ile benzer şekilde etkilemiş, ilk anda 700 mg/l olan biyokütle konsantrasyonu yaklaşık 100 saatte 500 mg/l düzeyine düşmüştür. Bu değişime paralel olarak artan çıkış KOİ’si, 300-350 mg/l’ye kadar yükselmiştir. Daha sonra, biokütle değişimi sabit kalırken; KOİ giderimi iyileşerek, çıkış KOİ’si düşmeye başlamıştır. Yatışkın duruma ulaşılabilmesi 300 saatlik bir süre alırken, bu zamana ulaşıldığında KOİ başlangıç derişiminden yaklaşık % 30 daha yüksek bir değerde sabitlemiştir. Benzer şekilde, reaktör biyokütle derişimi başlangıç değerinden % 30 oranında düşük bir değer olan 500 mg/l’de sabit kalmıştır. Yaklaşık 300 saat sonra, sistem şok yükün etkisinden önemli oranda kurtulmuş olmakla beraber, tamamen kurtulması mümkün olmamış, reaktör şok yükleme öncesi performansına ulaşamamıştır.



Şekil 1. 1.0 mg/l Cr(VI) Şok Yükleme Sonuçları

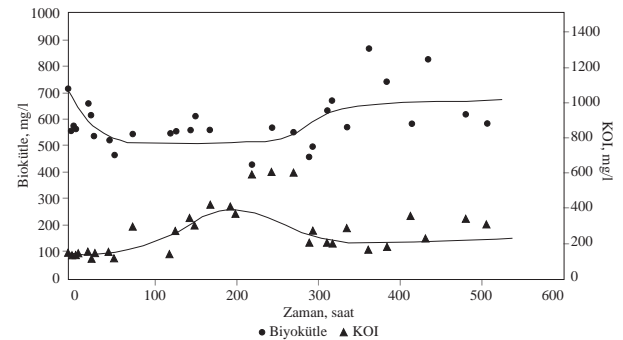


Şekil 2. 2.0 mg/l Cr(VI) Şok Yükleme Sonuçları

3.0 mg/l Cr(VI) ŞokYükü

Krom(VI) içeriği 3.0 mg/l olan sentetik atıksuyun ani olarak dozlanması sonucu başlangıçta yaklaşık 700 mg/l olan biyokütle derişimi, azalmaya başlamış ve yaklaşık 50. saat sonunda biyokütle derişimi 500 mg/l'ye kadar düşerek, 250. saate kadar bu düzeyde seyretmiştir (Şekil 3). Daha sonra, mikroorganizmaların Cr(VI)'ya alışmaya başlamaları ile birlikte; biyokütle derişimi, tekrar artmaya başlamış ve 300-350. saat dolaylarında yaklaşık 650 mg/l'ye ulaşarak bu değerde sabitlemiştir.

Reaktör çıkışı KOİ değeri ise başlangıçta 125-150 mg/l civarında iken, Cr(VI) ile birlikte artmaya başlamış ve 200 saatte 350-400 mg/l'ye kadar artmıştır. Daha sonra, mikroorganizmaların şok yükün etkisinden kurtulmaya başlamaları ile birlikte, KOİ değeri azalmaya başlamış ve 300. saatte dengeye gelerek, 200-250 mg/l'de sabitlemiştir. Bu sırada, biyokütle derişimi de dengeye ulaşarak yaklaşık 650 mg/l'de sabitlemiştir. Üç yüz saatlik bu zaman dilimi ise, 3.0 şok Cr(VI) yüklemesini takiben reaktörün yeniden yatışkın duruma dönebilmesi için gerekli süre olarak kabul edilmiştir. Reaktörde bu süre sonunda ulaşılan KOİ giderim performansı şok yük öncesi düzeyinin altında kalmıştır.



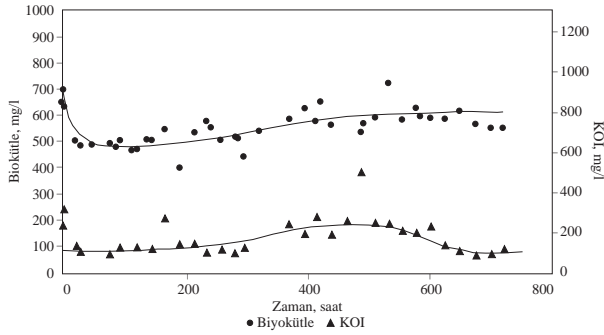
Şekil 3. 3.0 mg/l Cr(VI) Şok Yükleme Sonuçları

5.0 mg/l Cr(VI) ŞokYükü

Bu dozdaki çalışmalar, daha önceki Cr(VI) seviyelerine oranla daha uzun bir süre yapılmıştır. Bu dozda, daha düşük Cr(VI) derişimlerinde yeterli olan 500 saat yeterli olmamış ve izleme süreci 750 saate kadar uzamıştır (Şekil 4). Reaktör çıkışı suyu KOİ derişimi, yaklaşık 300 saatlik bir süre için değişmemiş ve ilk düzeyi olan 150 mg/l dolayında kalmış; diğer bir deyişle, KOİ giderim verimi olumsuz

etkilenmemiştir. Bu sürede biyokütle derişiminin, yaklaşık 475 mg/l'ye kadar düşmesi, mikroorganizmaların idame gereksinimlerinin, ortamda bulunan 5.0 mg/l Cr(VI) ile birlikte artmasına bağlanmıştır. Kullanılan substrat biyokütleyle dönüşmemiş, oksidasyon sonucu ortaya çıkan enerji mikroorganizmaların metabolik aktiviteleri için kullanılmıştır.

Bu durum 300. saatten sonra değişmeye başlamış; çıkış KOİ'si 250 mg/l'nin üzerine kadar çıkmış ve daha sonra yeniden azalarak -beklenmedik biçimde- 100 mg/l'ye kadar düşmüştür. Bu koşullar altında, biyokütle derişimi yatışkan durumun temel indikatörü olarak alınmış ve biyo-reaktörün 450. saatten sonra sentetik atıksuya adapte olarak, yatışkan duruma ulaştığı kabul edilmiştir. Bu zaman sonunda, biyokütle derişimi şok öncesi durumuna göre yaklaşık % 20 azalarak, 575-600 mg/l'ye ulaşmıştır. KOİ giderme verimi ise, ancak 700 saat sonunda şok öncesi düzeyine ulaşmıştır.



Şekil 4. 5.0 mg/l Cr(VI) Şok Yükleme Sonuçları

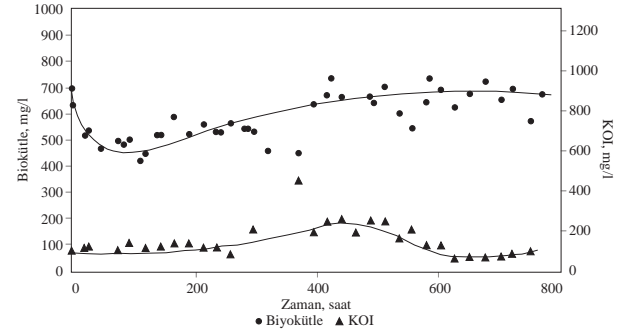
10.0 mg/l Cr(VI) Şok Yüğü

Bu set deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 5'de gösterilmektedir. Krom(VI)'nın yatışkan durumda çalışmakta olan reaktöre 10.0 mg/l derişimde aniden verilmesi, başlangıçta 700 mg/l olan biyokütle derişiminin, yaklaşık 100 saat içerisinde 450 mg/l'ye kadar düşmesine yol açmıştır. Bu zaman diliminde, ortalama % 30 oranında azalan biyokütle derişimi, daha düşük dozlarda olduğu gibi, KOİ artımında ani bir değişikliğe sebep olmamıştır. Biyokütle derişimi 100. saatten sonra, mikroorganizmaların Cr(VI)'ya adapte olmaya başlamaları nedeniyle, yavaş yavaş artmaya başlamış ve 400. saatten sonra yaklaşık 650-700 mg/l'ye ulaşmıştır. Paralel olarak, 450. saatten sonra çıkış KOİ değeri düşmeye başlamış ve 600. saatten itibaren sabitleşerek başlangıçtaki değeri olan 100 mg/l'ye ulaşmıştır. Sonuç olarak, reaktör 600 saatlik süre sonunda şok dozun etkisinden

den kurtulmuştur.

25.0 mg/l Cr(VI) Şok Yüğü

Reaktöre 25.0 mg/l şok Cr(VI) dozlaması yapılmaması ile reaktör performansında görülen değişimler Şekil 6'da sunulmuştur. Başlangıçta yaklaşık 700 mg/l olan biyokütle derişimi şok dozlamasının etkisi ile yaklaşık 200 saat sonra 250 mg/l'ye kadar inmiştir. Bu değer, daha sonra yükselmeye başlayarak 600. saatten sonra 750 mg/l'ye ulaşmıştır. Yaklaşık 400 saat gibi çok uzun bir süre devam eden bu süreklilik, reaktörün çalıştığı koşullar altında denge halinde olduğunu göstermiştir. Biyokütle verimi, beklenmedik biçimde metalsiz besinle elde edilen değerden biraz üstünde gerçekleşmiş; yaklaşık 700 mg/l ile başlayan biyokütle derişimi 750 mg/l düzeyine eriştiğinden 600 saat sonra mikroorganizmaların 25.0 mg/l Cr(VI)'ya adapte oldukları anlaşılmıştır.



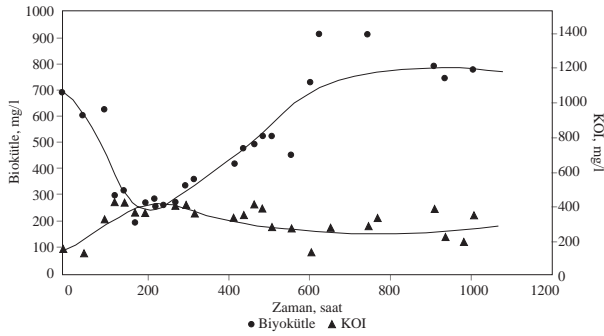
Şekil 5. 10.0 mg/l Cr(VI) Şok Yükleme Sonuçları

Diğer taraftan, şok Cr(VI) yüklemesini takiben çıkış KOİ değeri biyokütle miktarındaki düşüşe paralel olarak, artmaya başlamış ve 200. saatte 400 mg/l'ye kadar ulaşmıştır. Bu değer, yaklaşık 50 saatlik bir süre için değişmemiş ve 300. saatten itibaren hafif bir azalma ile 300 mg/l'de sabitlenmiştir. Gözlenen bu reaktör çıkışı KOİ değeri, şok yüklemenin başladığı andaki KOİ derişiminden oldukça yüksektir. Yani mikroorganizmalar ani olarak bu dozda Cr(VI) ile karşılaştırıldıklarında, 600 saatlik bir adaptasyon dönemi sonrası, her ne kadar biyokütle dönüşümü açısından orijinal düzeyin ötesine ulaşmışlarsa da; KOİ giderimi açısından, ciddi biçimde etkilenmiş ve bu olumsuz etki kalıcı olmuştur. Bu durum, Cr(VI) yükü sonrası biyokütle dönüşüm oranı daha yüksek bir grup mikroorganizmanın mikrobiyal kültürde hakim hale gelmiş olabileceğine bağlanmıştır.

50.0 mg/l Cr(VI) Şok Yükü

Reaktöre şok 50 mg/l Cr(VI) yüklemesi sonucu, biyokütle ve KOİ derişimlerinde görülen salınımlar Şekil 7'de gösterilmiştir. Biyokütle derişimi başlangıçta 700 mg/l dolayında iken 250 saat içinde sürekli düşerek yaklaşık 350 mg/l'ye kadar inmiştir. Daha sonra, sistem yavaş yavaş Cr(VI) dozlamasına alışarak biyokütle derişimi artmış ve 400. saatte 550 mg/l seviyesine ulaşmıştır. Ancak, 400. ve 700. saatler arasında tekrar azalmış ve 700 saat sonrasında tekrar artmıştır. 1000 saat sonunda yatışkan hale ulaşılmaması, 50 mg/l nin olumsuz etkisinden reaktörün kurtulamadığını göstermiştir.

Reaktör çıkış suyu KOİ derişimi yine yaklaşık 150 mg/l'den başlayarak, reaktör biyokütle derişimindeki azalmaya paralel olarak artmaya başlamış, 100. saatte 550 mg/l gibi oldukça yüksek bir değere ulaşmıştır. KOİ, daha sonra yavaş yavaş düşmeye başlamış ve biyokütle derişiminin artmaya başladığı an olan 250. saat ve sonrasında 350-500 mg/l aralığında salınım göstermiştir. Biyokütle derişimine benzer şekilde, KOİ gideriminde de yatışkan hale ulaşamamıştır. Bu durum mikroorganizmaların 50.0 mg/l'lik Cr(VI) yüklemesinden olumsuz etkilendiğini göstermiştir.

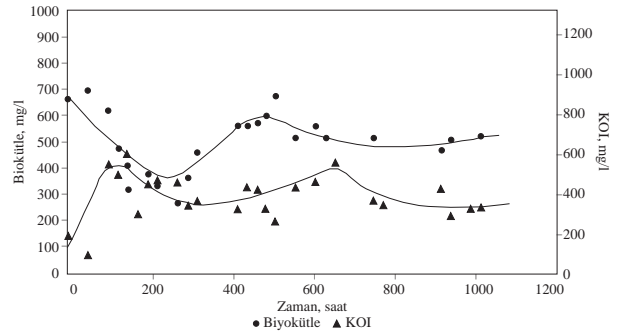


Şekil 6. 25.0 mg/l Cr(VI) Şok Yükleme Sonuçları

Tartışma ve Sonuçlar

Krom(VI) içeren atıksuların yatışkan durumda çalışmakta olan aktif çamur reaktörlerine aniden beslenmeye başlamalarını takiben, reaktörlerin Cr(VI)'dan olumsuz etkilendikleri ve bu olumsuz etkinin düzeyinin, atıksuda bulunan Cr(VI)'nın derişimine bağlı olduğu görülmüştür. Genel olarak, düşük düzeyde Cr(VI)'nın, biyokütle derişiminde ani düşüşe sebep olurken, KOİ gideriminde ani bir etki yapmadığı; KOİ giderimini daha geç etk-

ilediği görülmüştür. Buna karşılık, 25.0 ve 50.0 mg/l gibi yüksek derişimlerde, KOİ gideriminin çok daha kısa sürede ya da hemen etkilendiği ve düştüğü gözlenmiştir. Bu durum, düşük konsantrasyonlarda Cr(VI)'nın aktif çamur reaktörlerine verilmeye başlaması ile; mikroorganizmaların, giren Cr(VI)'nın toksik etkisini yok edebilmek amacı ile, hücre içinde yeni mekanizmalar geliştirmeye başlamaları, ortamda bulunan besini bu amaçla kullanmaları ve bu sırada ürettikleri enerjinin daha az bir kısmını biyokütleyle dönüştürmeleri biçiminde açıklanabilir. Düşük Cr(VI) derişimlerinde (1-3 mg/l), KOİ değerinin düşük düzeyde seyri, sürekli olarak Cr(VI) ile beslenmekte olan reaktörlerde 200-300 saat gibi bir süre devam etmiş ve daha sonra KOİ artmaya başlamıştır. Bu artış, Cr(VI)'nın biyokütle bünyesinde birikerek dengeye ulaştıktan sonra, mikrobiyal aktiviteyi olumsuz etkilemesine bağlanmıştır. Bakteriyel biyokütle tarafından üretilen ve hücre duvarına ince bir film ya da mikrokapsüller şeklinde tutunan polimerik yapıların, kendi ağırlıklarının % 25'ine kadar metal iyonlarını adsorpsiyonla tutabildikleri bilinmektedir (Dugan ve Pickrum, 1972; Lester ve Sterrit, 1985). Ancak, şok yükleme sonrası sürekli Cr(VI) içeren atıksu ile beslenen aktif çamur reaktörlerinde, bu adsorpsiyon sürecinin belirli bir zaman dilimi sonunda dengeye ulaşmasını beklemek doğaldır. Bu zaman dilimi sonrasında; Cr(VI), mikrobiyal kütle tarafından adsorplanamayarak, hücre içinde birikmeye ve metabolik aktivitesi olumsuz etkilemeye başlamaktadır. Ancak, daha sonra mikrobiyal kültürün Cr(VI)'ya alışma sürecinin tamamlanması ile birlikte -2.0 mg/l Cr(VI) yüklemesi hariç- biyokütle tekrar artmaya başlamaktadır.



Şekil 7. 50.0 mg/l Cr(VI) Şok Yükleme Sonuçları

Diğer taraftan, çıkış KOİ'sinin artmaya başladığı zamanın, artan Cr(VI) derişimleri ile artma-

ması da, biyokütlenin adsorpsiyon kapasitesinin ortamda bulunan Cr(VI) konsantrasyonu ile artışına bağlanmıştır. Nitekim, pekçok araştırmacı tarafından çeşitli mikroorganizmaların ağır metal adsorplama özelliklerine ilişkin olarak yayımlanan bulgular, bu olayın Freunlich ya da Langmuir gibi adsorpsiyon izoterm modelleri ile tanımlanabileceğini göstermiştir (Volesky, 1990a; Volesky, 1990b; Churchill vd., 1995).

Çalışmadan elde edilen sayısal sonuçlar toplu olarak Tablo 2'de özetlenmektedir. Tablo 3'de ise, daha önce Cr(VI)'ya alıştırmış kültürle gerçekleştirilen aktif çamur çalışmalarından elde edilen bulgular bu çalışmadan elde edilenlerle karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Söz konusu iki tablonun ayrı ayrı ve karşılaştırmalı olarak irdelenmesinden, aşağıdaki sonuçlara ulaşılmaktadır:

1. Şok Cr(VI) yüklemesi, geri-döngüsüz aktif çamur proses performansını 1.0 ve 2.0 mg/l gibi düşük bir derişimde dahi önemli ölçüde olumsuz etkilemekte; şok sonrası, alıştırmış kültürle elde edilen performansa ulaşamamaktadır.

2. Cr(VI) yükünün 1.0 mg/l'den 50.0 mg/l'ye

çıkartılması, denge haline ulaşılması için gereken sürede önemli artışlara yol açmaktadır.

3. Şok sonrası görülen biyokütle azalması ya da KOİ giderim verimi artışı; 10 mg/l Cr(VI) düzeyine kadar önemli oranda değişmemekte, Cr(VI) derişiminin 25 mg/l ve yukarısında bulunması halinde ciddi ani olumsuz etkiler gözlenmektedir.

4. Denge hali KOİ giderim verimi, artan Cr(VI) dozları ile birlikte sistematik bir biçimde değişmemekte; ancak, şok sonrası aynı süre sonunda -örneğin 400. saat sonunda- gözlenen performansın, artan Cr(VI) dozları ile olumsuz etkilendiği gözlenmektedir.

5. Biyokütle çevrim katsayısı, Cr(VI) derişiminin değişmesi ile birlikte farklı biçimlerde etkilenmekte; 10.0 ve 25.0 mg/l gibi yüksek derişimlerde, uzun bir alışma süreci sonrası olumlu etki gözlenmekte, yüksek biyokütle derişimlerine ulaşılmaktadır.

6. Tüm bu bulgular, ağır metallerin aktif çamur prosesine olumsuz etkilerinin mikroorganizmaların ağır metallerle adapte edilmeleri durumunda -ağır metal derişimine bağlı olarak- giderilebileceğini ya da azaltılabileceğini somut olarak göstermektedir.

Tablo 2. Değişik Şok Cr(VI) Dozlarının Aktif Çamur Prosesinin Performansına etkilerinin Karşılaştırılması

Cr(VI) mg/l	Biyokütle azalması mg/l	KOİ Artışı mg/l	Denge haline ulaşılncaya kadar geçen süre	Denge halinde gözlenen Performans	
			saat	KOİ artışı %	Biyokütle azalması %
1.0	250	200	300	0	20
2.0	200	200	300	30	30
3.0	200	200	300	50	10
5.0	225	150	450	0	15
10.0	250	150	600	0	0
25.0	500	300	600	65	0
50.0	350	400	?	?	?

Tablo 3. Cr(VI)'ya Alıştırılmış ve Şok Cr(VI) ile Yüklenmiş Aktif Çamur Ünitelerinin Performans Karşılaştırılması

Cr(VI)	Alıştırılmış Kültür*		Şok yüklemeli	
	KOI	Biokütle	KOI	Biokütle
1.0	125	500	150	550
2.0	200	850	200	500
3.0	200	650	225	650
5.0	200	500	100	600
10.0	175	500	300	675
25.0	200	500	250	750
50.0	?	?	?	?

*Yetiş vd., 1994; Gökçay ve Yetiş, 1991

?Yatışkın duruma ulaşamadığından, belirlenmemiştir.

Teşekkür

Bu çalışmaya TÜBİTAK tarafından KTÇAG-9

No'lu proje çerçevesinde sağlanan destek nedeniyle yazarlar, TÜBİTAK'a şükranlarını sunarlar.

Kaynaklar

APHA, "Standard Methods for the Examination of Waste and Wastewater", 13th Edition, American Public Health Association, Washington, D.C., 1975.

Barth, E.F., Ettinger, M.G., Salotto, B.V. and McDermott, G.N., "Summary Report on the Effects of Heavy Metals on the Biological Treatment Processes", J.Wat.Pollut. Control Fe,Vl.37, pp.86-96, 1965.

Chang, S.Y., Huang, J.C. and Liu, Y.C., "Effects of Cd(ii) and Cu(ii) on a Biofilm System", J. Envir. Engng, Vol.112, No.1, pp.94-104, 1986.

Churchill, S.A., walters, J.V., and Churchill, P.F., 1996. "Sorption of heavy Metals by Prepared Bacterial Cell Surfaces", J. of Environmental Engineering, Vol.121, No.10, pp.706-711.

Demirer G., "Stimulative Effects of Cr(VI) on Activated Sludge", Yüksek Lisans Tezi, 126 sayfa, ODTÜ, Ankara, 1991.

Dugan, P.R. and Pichrum, H.M., 1972. "Removal of Mineral Ions from Water by Microbially Produced Polymers". Proceedings of the 27th Industrial Waste Conference, Purdue University, Eng.Ext.Ser.10, 19, 141.

Gökçay C. F. ve Yetiş Ü., 1991. "Effect of Cr(VI) on Activated Sludge", Wat. Res., Vol.25, No.1, pp.65-73.

Lamb, A., and Tollefson, E.L., "Toxic Effects of Cupric, Chromate and Chromic Ions on Biological Oxidation", Wat. Res., Vol.7, pp.599-613, 1973.

Lester, J.N. and R.M. Sterrit, 1985, "Microbial Accumulation of heavy Metals in Wastewater Treatment Processes" J.of applied bacteriology Symposium Supplement, 1419.

Lowry, O.H., Rosenbrough N.J., Farr, A.L. and Randall R.J., "Protein Measurement with the Folin Phenol Reagent", J.Biol.Chem., Vol.193, pp.265-275, 1951.

McCarty, P., "Anaerobic Waste Treatment Fundamentals, Part III, Toxic Materials and their Control", Public Works, pp.91-94, 1964.

McDermott, G.N., Post, M.A., Jackson, B.N., and Ettinger, M.B., "Effects of Copper on Aerobic Biological Sewage Treatment, J.Wat.Pollut. Control Fed., Vol.35, No.2, p.227, 1963.

Pavoni, J.L., 1970. "Fractional Composition of Microbiologically Produced Exocellular Polymers and Their Relationship to Biological Flocculation", Ph.D. Thesis, Univ.of Notre Dame.

Poon, C.P.C. and K.H. Bhayani, 1971. J. Sanit.Engng.Div.Am.Soc. Civ.Enggr., Vol.97, pp.161-169, 1971.

Sterrit, R.M., and Lester, J.N., 1981, " The Influence of Sludge Age on Heavy Metal Removal in the Activated Sludge Proses", Wat. Res., Vol.15, pp.253-262.

Sujarittanonta, S., and Sherrard, J.H., 1981. "Activated Sludge Nickel Toxicity Studies, J.Wat.Pollut. Control Fed., Vol.53, pp.1314-1322.

Yetiş Ü., 1988. Effect of Ni(II) and Cr(VI) on Activated Sludge Kinetics, Doktora Tezi, ODTÜ, Eylül 1988.

Yetiş, Ü., Demirer G. and Tekin, H., 1994. "Effects of Cr(VI) on Activated Sludge Process with Acclimated and Non-Acclimated Cultures" presented at the 49th Annual Purdue Industrial Waste Conference, May 9-11, 1994, West Lafayette, IN 47907-1284, U.S.A.

Yetiş, Ü. ve Gökçay, C.F., 1989. "Effect of Ni(II) on Activated Sludge", Wat. Res., Vol.23, No.8, pp.1003-1007.

Volesky, B., 1990a."Biosorption and Biosorbents",

Biosorption of Heavy Metals, B.Volesky, ed., CRC Press Inc., Boca Raton, Fla., 3-43.

Volesky, B., 1990b."Biosorption by Fungal Biomass", Biosorption of Heavy Metals, B.Volesky, ed., CRC Press Inc., Boca Raton, Fla., 139-171.

Wood D.K. and Tchobanoglous G., 1975. "Trace Elements in Biological Waste Treatment", J.Wat. Control Fed., Vol.47, pp.1933-1945.