



**T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**ENDÜSTRİYEL ATIKSULARDAN
BİYOKATALİTİK OLARAK
KALSİYUM GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Samet ÖZCAN

DANIŞMAN

Doç. Dr. Mustafa IŞIK

HAZİRAN 2011

AKSARAY

Her hakkı saklıdır

T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEZ KABUL ve ONAY BELGESİ

Samet ÖZCAN'ın “Endüstriyel Atıksulardan Biyokatalitik Olarak Kalsiyum Giderimi” başlıklı Yüksek Lisans tez çalışması, Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 13.06.2011 tarih ve 2011/20-17 sayılı kararı ile oluşturulan aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

İmza

Danışman : Doç. Dr. Mustafa IŞIK (Aksaray Üniversitesi)

1. Jüri : Doç. Dr. Şükrü DURSUN (Selçuk Üniversitesi)

2. Jüri : Yrd. Doç. Dr. Levent ALTAŞ (Aksaray Üniversitesi)

Tezin Savunulduğu Tarih : 17.06.2011

ONAY

Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 21.6.2011 tarih ve 20.11/21-7 sayılı kararı ile **Samet ÖZCAN**'ın Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans/~~Doktora~~ derecesi alması onaylanmıştır.



Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Selçuk REİS

ÖNSÖZ

Endüstriyel atıksuların arıtılarak tekrar kullanılmasının öneminin anlaşılması, araştırmacıları bu suların arıtılması için farklı arıtım yöntemlerini bulmaya yöneltmiştir. Endüstriyel atıksular; üretim proseslerine bağlı olarak spesifik kirleticiler içermektedir ve bunların giderimine yönelik etkin ve ekonomik arıtım yöntemleri sürekli bir şekilde araştırılmaktadır.

Şeker endüstrisi atıksuları, deponi sızıntı suları, ters ozmos ünitesi konsantre atıksuları ve kağıt geri kazanım fabrikalarının atıksuları aşırı derecede kalsiyum içermektedir. Yüksek miktarda kalsiyum içeren sular, su borularında ve ısıtıcılarda çökelek oluşturarak tıkanma ve ısı aktarım problemlerine neden olmaktadır. Bu tür suların anaerobik arıtımında ise kalsiyum karbonat çökelekleri reaktör hacminin azalmasına, akımın homojen olarak dağılımını engelleyen kanallaşmaya ve metanojenik aktivitenin azalmasına sebebiyet verirler. Günümüzde içme ve atıksulardan kalsiyum gideriminde kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler oldukça etkindir ancak işlemin sürekli izlenmesi ve kontrolü gerekmektedir. Ayrıca kimyasal yöntemlerle kalsiyum gideriminde başlıca dezavantajlar reaktif kullanımı ve arıtılmış suların yüksek alkali karakteridir.

Son yıllarda sulardan inorganik kirleticilerin gideriminde alternatif olarak biyomineralizasyon ve biyosorbsiyon mekanizmaları bilim insanları tarafından araştırılmaktadır. Mikroorganizmaların kullanıldığı bu prosesler, kirleticiye özel yöntemleri ve işletim kolaylığı (ucuz, kontrolü kolay v.s) bakımından fizikokimyasal yöntemlerden avantajlı olmaktadır. Mikroorganizmaların deniz, okyanus, toprak, tuz gölleri gibi doğal ortamlarda CaCO_3 çökeleği oluşumunu katalizlediği uzun süredir bilinmektedir ve bu işleme Mikrobiyolojik Karbonat Çökelimi (MKÇ) ismi verilmektedir. Bu prosesin esas alındığı reaktörler ise Biyokatalitik Kalsifikasyon Reaktörü (BKR) olarak anılmaktadır.

Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı'na Yüksek Lisans Tezi olarak sunulan ve "TÜBİTAK ÇAYDAG 105Y262" nolu proje tarafından desteklenen "Endüstriyel Atıksulardan Biyokatalitik Olarak Kalsiyum Giderimi" konulu tez çalışması ile klasik yöntemlere alternatif bir yöntem olarak görülen MKÇ'nin gerçekleştirildiği BKR'ün tasarım parametreleri ve kalsiyum giderim

potansiyelinin belirlenmesi hedeflenmektedir. Çalışma giriş, kaynak özetleri, materyal ve metot, bulgular ve tartışma ve sonuçlar ve öneriler olmak üzere beş bölümden oluşmaktadır.

TEŞEKKÜR

Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı'na yüksek lisans tezi olarak sunulan bu çalışmada ilgi ve alakasını esirgemeyen ve bana olan güveni ile kazandığım tecrübelerde en büyük pay sahibi olan danışman hocam Doç. Dr. Mustafa IŞIK'a sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

“TÜBİTAK ÇAYDAG 105Y262” nolu proje tarafından desteklenen tez çalışmamın yürütülmesi için her türlü cihaz ve sarf malzeme alımında maddi kaynak olan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'a ve proje çalışma grubunda bulunan tüm hocalarıma ve mesai arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Laboratuar analizlerinde ve reaktörlerin düzenli beslenmesi ve işletilmesinde benden yardımlarını esirgemeyen, başta mesai arkadaşım Arş.Gör. İsmail ŞİMŞEK ve diğer tüm hocalarıma ve küçükte olsa emeği geçen herkese sonsuz teşekkür ederim.

Tez çalışmamın her aşamasında manevi desteklerini hissettiğim arkadaşlarım Zeynep AYMAN ve Arş.Gör. Emine BAŞTÜRK'e teşekkür ederim.

Ayrıca yaşamım boyunca iyi ve kötü her durumda desteklerini hissettiğim, hayata atılmamda, lisans ve lisansüstü çalışmalarımada maddi ve manevi olarak beni destekleyen anne ve babama sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖNSÖZ	i
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	5
2.1. Kalsiyum Metalinin Özellikleri	5
2.2. Kalsiyum Bileşikleri	5
2.3. Kalsiyum Bileşiklerinin Endüstride Kullanımı ve Etkileri	6
2.4. Kalsiyum Karbonat'ın (CaCO_3) Özellikleri ve Kullanım Alanları	7
2.5. Kalsiyum Hidroksit'in ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) Özellikleri ve Kullanım Alanları	8
2.6. Kalsiyum Oksit'in (CaO -Kireç) Özellikleri ve Kullanım Alanları	9
2.7. Kalsiyum ve Bileşiklerinin Sağlık Etkileri	10
2.8. Endüstriyel Su Kullanımı	11
2.8.1. Kazan besleme suları	11
2.8.2. Soğutma suları	12
2.8.3. Endüstri proses suları	14
2.9. Sulardan Kalsiyum Giderim Yöntemleri	15
2.9.1. Sulardan kimyasal kalsiyum giderimi	15
2.9.1.1. Kimyasal çöktürme yöntemleri ile sertlik giderimi	15
2.9.1.2. İyon değiştirme yöntemi	20
2.9.2. Doğal mikrobiyolojik karbonat çökelim prosesleri	21
2.9.2.1. Ototrofik metabolik prosesler	22
2.9.2.2. Heterotrofik metabolik prosesler	23
2.9.2.2.1. Pasif CaCO_3 çökelim prosesleri	23
2.9.2.2.2. Aktif CaCO_3 çökelim prosesleri	25
2.10. Arıtım Teknolojileri Açısından Kalsiyumun Zararları	26
2.11. Kalsiyum Gideriminin Atıksu Arıtım Biyoteknolojisi Açısından Önemi	26
2.12. Çalışmanın Amacı	27

3. MATERİYAL ve METOT	29
3.1. Üre Hidrolizini Gerçekleştiren Mikroorganizmaların Üretilmesi	29
3.2. Çalışmalarda Kullanılan Reaktörler	30
3.2.1. Aerobik BKR'nün özellikleri	31
3.2.2. YAÇYR'nün özellikleri	31
3.3. Çalışma Planı	32
3.3.1. Kesikli çalışmalar	32
3.3.2. Sürekli çalışmalar	33
3.3.2.1. Sürekli çalışmalarda kullanılan reaktör sistemler	34
3.3.3. Şeker fabrikası atıksuyu ile ilgili çalışmalar	40
3.4. Analitik Yöntemler	42
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	44
4.1. Kesikli Çalışmalar	44
4.1.1. Zamanın kalsiyum giderimi üzerindeki etkisi	44
4.1.2. Üre miktarının kalsiyum giderimine etkisi	47
4.1.3. Kalsiyum derişiminin etkisi	54
4.1.4. Kalsiyum giderimi üzerinde pH etkisi	60
4.1.5. Kalsiyum giderimi üzerine biyokütle derişiminin etkisi	64
4.1.6. Kalsiyum giderim sürecinin üzerinde organik madde derişiminin etkisi	68
4.2. Sürekli Çalışmalar	71
4.2.1. BKR'üne çamur yaşının etkisi	71
4.2.2. BKR'üne HBS'nin etkisi	75
4.2.3. KOİ'nin BKR'ün performansı üzerindeki etkisi	79
4.2.4. Üre'nin BKR'ün performansı üzerindeki etkisi	82
4.2.5. Kalsiyumun BKR'ün performansı üzerindeki etkisi	84
4.2.6. YAÇYR performansı üzerinde kalsiyumun etkisi	88
4.2.7. BKR+YAÇYR sistemi ile simüle atıksuyun arıtımı	93
4.2.8. YAÇYR döngüsünde BKR ile simüle atıksuyun arıtımı	95
4.2.9. Kalsiyum içeren BKR'de kinetik katsayıların bulunması	98
4.3. Şeker Fabrikası Atıksuyu İle ilgili Arıtım Çalışmaları	100
4.3.1. BKR+YAÇYR sistemi ile şeker fabrikası atıksuyu arıtımı	100
4.3.2. YAÇYR döngüsünde BKR ile şeker fabrikası atıksuyu arıtımı	102
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	105
KAYNAKLAR	109
ÖZGEÇMİŞ	111

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ENDÜSTRİYEL ATIKSULARDAN BİYOKATALİTİK OLARAK KALSİYUM GİDERİMİ

Samet ÖZCAN

T.C.

Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mustafa IŞIK

Yüksek miktarda kalsiyum içeren atıksular; su boruları, kaynama kazanları ve ısı değıştircilerde farklı biçimde çökelekler (karbonat, sülfat ve fosfat) oluşturmakta, aerobik ve anaerobik reaktörlerin arıtım performansını olumsuz etkilemektedir. Bu problemleri ortadan kaldırmak için endüstrilerde kimyasal prosesler kullanılmakta ancak bu prosesi içeren reaktörlerin işletimi ve kontrolü oldukça zordur. Ayrıca arıtılmış suyun pH değerleri de yüksektir. Sulardan Ca gideriminde biyomineralizasyon iyi bir alternatif olarak görünmektedir. Biyokatalitik Kalsifikasyon Reaktörleri (BKR) endüstriyel atıksulardan Ca’u kalsit olarak gidermek için bakterilerin gerçekleştirdiği üre hidrolizi esasına dayanır. Bu çalışmada BKR’ün Ca içeren sentetik ve gerçek şeker endüstrisi atıksularından Ca giderimindeki potansiyel kullanımı araştırılmıştır. Çalışmanın başlıca aşamaları; (1) kesikli reaktörlerde Ca⁺² giderimini katalizleme yeteneğine sahip çamur üretimi, (2) kesikli reaktörlerde optimum Mikrobiyal Karbonat Çökelimi (MKÇ) için uygun süre, pH değerleri, üre, Ca, biyokütle ve organik derişimleri gibi optimum koşulların belirlenmesi, (3) sürekli beslemeli sistemde optimum tasarım ve işletme parametrelerinin araştırılması, (4) YAÇYR(Yukarı Akışlı Çamur Yatak Reaktör)’de metanojenik bakteriler üzerine Ca’un etkisinin belirlenmesi, (5) Ca’lu atıksuların arıtımı için ardışık BKR/YAÇYR sisteminin araştırılması, (6) Ca’lu atıksuların YAÇYR’de arıtımında geri döngü hattına BKR’ün ilave edilmesi ile CO₂ sıyırıcı sistemin modifikasyonu. Mineral ortam ve Glikoz-KOİ’sin sürekli yenilendiği inkübasyon süresinin Ca giderimine etkisinin araştırıldığı kesikli çalışmalarda optimum inkübasyon süresi 6 gün bulunmuştur. Kesikli reaktörde Ca giderimi üzerinde ürenin etkisinin araştırıldığı çalışmada optimum üre derişiminin Ca derişiminden fazla olması gerekmektedir. Kesikli reaktörde Ca giderimi üzerinde Ca derişiminin etkisinin araştırıldığı çalışmada 900 mg/L sabit üre ve 0-2500 mg/L arasında Ca derişimleri içeren sentetik atıksuda sonuçlar Ca derişimi arttıkça giderilen miktarın da arttığını göstermiştir. Kesikli reaktörde Ca giderimi üzerinde 4-10 arası değışik başlangıç pH’larının etkisinin araştırıldığı çalışmada Ca gideriminin yüksek pH’larda daha iyi olduğu, ve çökelme ile beraber alkalinitenin tükenmesi ile birlikte son pH değerlerinin tüm reaktörlerde yaklaşık aynı olduğu (pH=7) bulunmuştur. Kesikli reaktörde Ca giderimi üzerine biyokütle derişiminin etkisinin araştırıldığı çalışmada sonuçlar Ca gideriminin biyolojik aktiviteye kesinlikle bağlı olduğunu göstermiştir. Ca giderim süreci üzerinde organik madde derişiminin etkisinin araştırıldığı çalışmada Ca giderimi için en uygun derişiminin deneysel şartlarda 750 mg/L glikoz-KOİ’si olduğu tespit edilmiştir. Ca giderimi üzerinde yaklaşık 2-20 gün arasında çamur yaşlarının araştırıldığı sürekli beslemeli çalışma kalsiyum gideriminde ÇY’nın önemli bir parametre olduğunu ve 11.5 saat’lik HBS’de Ca ve KOİ giderimi için 5 gün civarında olduğunu göstermiştir. Çalışma HBS’nin önemli bir parametre olduğunu ve kalsiyumca zengin atıksulardan Ca giderimi için 5-6 saatlik HBS’nin optimum olduğunu göstermiştir. Bu HBS’nde KOİ, TN, ve Ca giderim verimleri sırasıyla % 63, % 14 ve % 72 elde edilmiştir. Elde edilen optimum ÇY ve HBS’nde 0-1500 mg/L arasında değışen glikoz-KOİ’sinin etkisinin araştırıldığı sürekli beslemeli çalışmada KOİ’nin düşük değerlerinin bile Ca giderimi için yeterli olduğunu göstermektedir. 5-20 mM arasında üre derişiminin 15 mM Ca içeren sentetik atıksuyu artan ürolitik karışık kültür üzerindeki etkisinin araştırıldığı çalışmada Ca giderimi için optimum üre derişimi 15 mM bulunmuştur. Ca içeren bir şeker fabrikasından temin edilen gerçek atıksuyun sürekli beslemeli arıtım çalışmasında YAÇYR’ün önüne ve geri döngüsüne yerleştirilen BKR’ü atıksudan Ca’u etkin şekilde gidermiştir. Sonuç olarak çalışmada önerilen MKÇ esasına dayanan BKR’ü, Ca açısından zengin endüstriyel atıksuların yeniden kullanılacağı durumlarda kullanılabilir olmakla birlikte üreden kaynaklanan azot kirliliğine neden olması en büyük dezavantajdır.

2011, 111 Sayfa

Anahtar kelimeler; Biyokalsifikasyon, Karbonat, Endüstriyel atıksu, Kağıt, Şeker, Anaerobik, Biyoteknoloji

Bilim Kodu: 903

ABSTRACT

Master of Science Thesis

BIOCATALYTIC CALCIUM REMOVAL FROM INDUSTRIAL WASTEWATERS

Samet ÖZCAN

T.R.

Aksaray University Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa IŞIK

Wastewaters having high calcium content; produce precipitates of different structure (as carbonate, sulfate or phosphate) in pipelines, boilers and heat exchangers and, affects adversely to aerobic and anaerobic reactors. As a remedy to this problem, the industry typically uses chemical crystallization reactors which are efficient but often require complex monitoring and control and, as a drawback, can give rise to highly alkaline effluents. Biomineralization are emerging as alternative mechanisms for the removal of Ca from aqueous environments. Bio-catalytic Calcification Reactors (BCR) utilize microbial urea hydrolysis by bacteria for the precipitation-removal of Ca, as calcite, from industrial wastewater. In this study, potential use of BCR for Ca removal from synthetic wastewater and real sugar wastewater were investigated. The main stages of this study were; (1) production of sludge which has ability to biocatalysing of Ca^{2+} removal in batch reactors, (2) determination of optimal conditions such as; time, pH value, urea, Ca, biomass, and organic matter concentrations, for effective Microbial Calcium Precipitation (MCP) (3) investigation of optimum design and operational parameters of BCR reactor in continuous feeding system, (4) determination of Ca effect on methanogenic microorganisms in UASB reactor, (5) researching of sequential BCR/UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) reactor system for treatment of Ca-rich wastewaters, (6) modification of CO_2 -stripper system with addition of BCR reactor installing in the recycle line at UASB treatment of Ca-rich wastewaters. In batch study, investigation of incubation time on Ca removal at synthetic wastewater where mineral medium and glucose-COD continuously refreshed, optimum incubation time was found as 6 days at these conditions. In batch study, investigation of urea effect on Ca removal, it was found that optimum urea concentration for effective Ca removal should be greater than Ca concentration required removal from water. In batch study, investigation of Ca concentration effect on Ca removal, removed Ca concentration was increased at samples containing higher Ca concentrations in synthetic wastewater with constant urea of 900 mg/L and varying Ca concentration between 0 and 2500 mg/L. In batch study, the investigation of initial pH of samples between 4-10 on calcium removal, calcium was better removed at samples with higher pH and final pHs of all samples finally were approximately same (pH=7) due to precipitation of Ca as CaCO_3 and consumption of alkalinity. In batch study, investigation of biomass concentration on Ca removal, it was found that Ca removal certainly depends on biological activity. In batch study, investigation of organic matter effect on Ca removal, the most suitable concentration of glucose-COD was 750 mg/L at experimental conditions. The continuous fed study of sludge retention times between about 2 and 20 days on Ca removal showed that SRT is important parameter for Ca removal and optimum SRT was about 5 days in terms of Ca and COD removal at HRT of 11.5 hours. Study showed that HRT is important parameter and HRT of 5-6 hours is optimum for Ca removal from Ca-rich wastewaters. At this HRT, the removal efficiencies of COD, TN, and Ca were obtained a 63 %, 14 % and 72 %, respectively. At obtained optimum SRT and HRT, continuous fed study, investigation of glucose-COD between 0 and 1500 mg/L effect on Ca removal, showed that low levels of COD was also sufficient for calcium removal. The study, carried out to determine urea concentrations between 5-20 mM on ureolytic mixed culture treating synthetic wastewater containing Ca of 15 mM, showed that optimum urea concentration was found as 15 mM for effective Ca removal. In continuous study carried out with a real wastewater of a sugar fabric, BCR reactor established at prior to and recycle of UASB reactor removed efficiently Ca from wastewater. Consequently, the proposed BCR based on MCP can be used in case of reusing of treated Ca-rich industrial wastewater, however the most important disadvantage of this process is N pollution from urea.

2011, 111 Pages

Key Words: Biocalcification, Carbonate, Industrial Wastewater, Paper, Sugar, Anaerobic, Biotechnology
Science Code: 903

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	BKR'nün işleme mekanizması	3
Şekil 3.1.	Üreyi hidrolize eden bakteriler ile yapılan kesikli çalışmalar	30
Şekil 3.2.	Aerobik olarak işletilen BKR'lerin genel görünümü	31
Şekil 3.3.	YAÇYR'lerin genel görünümü	32
Şekil 3.4.	Kullanılan BKR sisteminin şematik gösterimi	34
Şekil 3.5.	Kullanılan YAÇYR sisteminin şematik gösterimi	35
Şekil 3.6.	Kullanılan sürekli beslemeli BKR+YAÇYR'ün şematik gösterim	36
Şekil 3.7.	Kullanılan sürekli beslemeli YAÇYR geri döngüsünde aerobik BKR sistemi	37
Şekil 3.8.	Sürekli beslemeli BKR ve anaerobik reaktör sisteminden görünüm	39
Şekil 3.9.	Sürekli beslemeli BKR+YAÇYR sisteminin ve YAÇYR geri döngüsünde aerobik BKR sisteminde gerçek şeker fabrikası atıksularının arıtımının laboratuvar görüntüleri	42
Şekil 4.1.	İnkübasyon süresinin kalsiyum giderimi üzerine etkisi	45
Şekil 4.2.	İşletim süresi boyunca pH, Alkalinite ve Amonyum değişimleri	46
Şekil 4.3.	İnkübasyon süresi boyunca UAKM/AKM ve kalsiyum derişimi değişimleri	47
Şekil 4.4.	0-64 mM arası üre dozlarında işletme süresi boyunca pH değişimleri	49
Şekil 4.5.	0-64 mM arası üre dozlarında işletme süresi boyunca Amonyum değişimleri	49
Şekil 4.6.	0-64 mM arası üre dozlarında işletme süresi boyunca Ca^{+2} değişimleri	50
Şekil 4.7.	0-64 mM arası üre dozlarında işletme süresi boyunca AUKM/AKM değişimleri	51
Şekil 4.8.	3 günlük bekleme süresinde 0-64 mM arası üre dozlarının Amonyum, Ca^{+2} ve pH değerleri üzerine etkisi	52
Şekil 4.9.	3 günlük bekleme süresinde 0-64 mM arası üre dozlarının Ca^{+2} ve AUKM/AKM değerleri üzerine etkisi	53
Şekil 4.10.	0-2500 mg/L arası Ca^{+2} derişimlerinin işletme süresi boyunca TOK değeri üzerine etkisi	55
Şekil 4.11.	0-2500 mg/L arası Ca^{+2} derişimlerinin işletme süresi boyunca TN değeri üzerine etkisi	56

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

Şekil 4.12.	0-2500 mg/L arası Ca^{+2} derişimlerinin işletme süresi boyunca pH değeri üzerine etkisi	57
Şekil 4.13.	0-2500 mg/L arası Ca^{+2} derişimlerinin işletme süresi boyunca İletkenlik değeri üzerine etkisi	57
Şekil 4.14.	0-2500 mg/L arası Ca^{+2} derişimlerinin işletme süresi boyunca İletkenlik değeri üzerine etkisi	58
Şekil 4.15.	0-2500 mg/L arası Ca^{+2} derişimlerinin işletme süresi boyunca AUKM/AKM değeri üzerine etkisi	59
Şekil 4.16.	0-2500 mg/L arası Ca^{+2} derişimlerinin işletme süresi boyunca Ca^{+2} değeri üzerine etkisi	59
Şekil 4.17.	0-2500 mg/L arası Ca^{+2} derişimlerinde giderilen Ca^{+2} miktar	60
Şekil 4.18.	4-10 arası pH değerlerinin işletme süresi boyunca TOK değeri üzerine etkisi	61
Şekil 4.19.	4-10 arası pH değerlerinin işletme süresi boyunca TN değeri üzerine etkisi	62
Şekil 4.20.	4-10 arası pH değerlerinin işletme süresi boyunca pH değeri üzerine etkisi	63
Şekil 4.21.	4-10 arası pH değerlerinin işletme süresi boyunca Ca^{+2} değeri üzerine etkisi	64
Şekil 4.22.	0-1600 mg/L arası biyokütle derişimlerinin işletme süresi boyunca TOK değeri üzerine etkisi	65
Şekil 4.23.	0-1600 mg/L arası biyokütle derişimlerinin işletme süresi boyunca pH değeri üzerine etkisi	66
Şekil 4.24.	0-1600 mg/L arası biyokütle derişimlerinin işletme süresi boyunca Amonyum değeri üzerine etkisi	67
Şekil 4.25.	0-1600 mg/L arası biyokütle derişimlerinin işletme süresi boyunca Ca^{+2} değeri üzerine etkisi	68
Şekil 4.26.	0-1500 mg/L arası organik madde derişimlerinin işletme süresi boyunca TOK değeri üzerine etkisi	69
Şekil 4.27.	0-1500 mg/L arası organik madde derişimlerinin işletme süresi boyunca Amonyum değeri üzerine etkisi	70
Şekil 4.28.	0-1500 mg/L arası organik madde derişimlerinin işletme süresi boyunca Ca^{+2} değeri üzerine etkisi	70

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

Şekil 4.29.	Değişik çamur yaşlarında Kalsiyum, TOK ve TN giderim verimi yüzdeleri	73
Şekil 4.30.	Değişik çamur yaşlarında Alkalinite, Amonyum azotu ve pH derişimleri	74
Şekil 4.31.	Değişik çamur yaşlarında AKM, UAKM ve UAKM/AKM oranları	75
Şekil 4.32.	Değişik HBS'lerinde BKR'ünde KOİ, TN ve Ca^{+2} giderim verimi yüzdeleri	77
Şekil 4.33.	Değişik HBS'lerinde BKR çıkış suyunda Amonyum, Alkalinite ve pH değerleri	78
Şekil 4.34.	Değişik HBS'lerinde BKR'ünde UAKM/AKM (%), ÇHİ ve AKM değerleri	79
Şekil 4.35.	0-1500 mg/L arasında organik madde derişimlerinde BKR'ünde KOİ, TN ve Ca^{+2} giderim verimi yüzdeleri	80
Şekil 4.36.	0-1500 mg/L arasında organik madde derişimlerinde BKR çıkış suyunda Amonyum, Alkalinite ve pH değerleri	81
Şekil 4.37.	0-1500 mg/L arasında organik madde derişimlerinde BKR'ünde UAKM/AKM (%), ÇHİ ve AKM değerleri	81
Şekil 4.38.	0-20 mM arasındaki üre dozlarında BKR'ünde KOİ, TN ve kalsiyum giderim verimi yüzdeleri	83
Şekil 4.39.	0-20 mM arasındaki üre dozlarında BKR çıkış suyunda Amonyum, Alkalinite ve pH değerleri	83
Şekil 4.40.	0-20 mM arasındaki üre dozlarında BKR'ünde UAKM/AKM (%), ÇHİ ve AKM değerleri	84
Şekil 4.41.	0-800 mg/L arası Ca^{+2} derişimlerinde KOİ, TN ve Ca^{+2} giderim yüzdeleri	85
Şekil 4.42.	0-800 mg/L arası Ca^{+2} derişimlerinde Amonyum, pH ve Alkalinite değışimi	86
Şekil 4.43.	0-800 mg/L arası Ca^{+2} derişimlerinde UAKM/AKM, ÇHİ, ve AKM değerleri	87
Şekil 4.44.	Besiyer ve BKR çıkışında ölçülen Ca^{+2} derişimleri	87
Şekil 4.45.	Kalsiyumsuz YAÇYR'de UYA, B.Alk. ve pH değerleri	90
Şekil 4.46.	Kalsiyumsuz YAÇYR'de TOK, KOİ ve % TOK giderim verimleri	90
Şekil 4.47.	Kalsiyumlu YAÇYR'de UYA, B.Alk. ve pH değerleri	91

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

Şekil 4.48.	Kalsiyumlu YAÇYR'de TOK, KOİ ve % TOK giderim verimleri	91
Şekil 4.49.	Kalsiyumlu ve kalsiyumsuz YAÇYR'de TOK giderim verimleri	92
Şekil 4.50.	90 günlük işletme süresi boyunca Giriş, BKR ve YAÇYR çıkış Ca^{+2} derişimleri ve BKR Ca^{+2} giderim yüzdeleri	94
Şekil 4.51.	80 günlük işletme süresi boyunca BKR+YAÇYR'ünde TOK değerleri % TOK giderim verimleri	94
Şekil 4.52.	90 günlük işletme süresi boyunca Giriş, BKR ve YAÇYR çıkış Ca^{+2} derişimleri ve BKR Ca^{+2} giderim yüzdeleri	96
Şekil 4.53.	80 günlük işletme süresi boyunca reaktör sisteminde TOK değerleri ve % TOK giderim verimleri	97
Şekil 4.54.	1/Qc ye karşı U grafiği	99
Şekil 4.55.	1/U ye karşı 1/S grafiği	99
Şekil 4.56.	33 günlük işletme süresi boyunca Giriş, BKR ve YAÇYR çıkış Ca^{+2} derişimleri ve BKR Ca^{+2} giderim yüzdeleri	101
Şekil 4.57.	33 günlük işletme süresi boyunca BKR+YAÇYR sisteminde TOK değerleri % TOK giderim verimleri	102
Şekil 4.58.	33 günlük işletme süresi boyunca Giriş, BKR ve YAÇYR çıkış Ca^{+2} derişimleri ve BKR Ca^{+2} giderim yüzdeleri	103
Şekil 4.59.	Reaktör sisteminde TOK değerleri % TOK giderim verimleri	104

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Kazan besleme suyu kimyasal özellikleri	12
Çizelge 2.2.	Endüstride önerilen soğutma suyu özellikleri	13
Çizelge 2.3.	Bazı endüstri dallarında üretim için su ihtiyacı	14
Çizelge 2.4.	Çeşitli gıda endüstrilerinde kullanılan suların karakteristik özellikleri	15
Çizelge 2.5.	Suların sertlik derecelerine göre sınıflandırılması	17
Çizelge 2.6.	Suya geçici ve kalıcı sertlik veren anyon ve katyonlar	18
Çizelge 2.7.	Ototrofik bakteri faaliyeti neticesinde CaCO_3 oluşumu	22
Çizelge 2.8.	Heterotrofik faaliyet ve azot döngüsü esnasında pasif CaCO_3 çökelişi	24
Çizelge 2.9.	Heterotrofik faaliyet ve kükürt döngüsü esnasında pasif CaCO_3 çökelişi	25
Çizelge 3.1.	Biyokütle üretiminde ve kesikli çalışmalarda kullanılan evsel atıksuların simulasyonunun esas alındığı sentetik atıksuyun bileşimi	30
Çizelge 3.2.	Çalışmalarda kullanılan analitik yöntemler ve cihazlar	43
Çizelge 4.1.	Deneysel koşullar ve bileşim	44
Çizelge 4.2.	Sentetik kağıt fabrikası atıksuyu bileşimi	48
Çizelge 4.3.	Üre etkisi için deneysel koşullar ve bileşim	48
Çizelge 4.4.	Deneysel koşullar ve bileşim	54
Çizelge 4.5.	Deneysel koşullar ve bileşim	61
Çizelge 4.6.	Deneysel koşullar ve bileşim	65
Çizelge 4.7.	Deneysel koşullar ve bileşim	69
Çizelge 4.8.	Sürekli beslemeli çalışmalarda kullanılan sentetik atıksuyun bileşimi	71
Çizelge 4.9.	KOİ etkisinin araştırıldığı atıksuyun bileşimi	80
Çizelge 4.10.	Üre etkisinin araştırıldığı atıksuyun bileşimi	82
Çizelge 4.11.	BKR reaktör performansı üzerinde kalsiyum etkisinin araştırıldığı sentetik atıksu bileşimi	85
Çizelge 4.12.	YAÇYR reaktörlerin işletilmesinde kullanılan sentetik atıksuyun bileşimi ve işletme parametreleri	88
Çizelge 4.13.	Besleme tankına koyulan bileşikler	88

ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

Çizelge 4.14.	Mineral ortam bileşikleri	89
Çizelge 4.15.	SMA test sonuçları	92
Çizelge 4.16.	BKR + YAÇYR sistemi işletme parametreleri	93
Çizelge 4.17.	YAÇYR döngüsünde BKR sistemi işletme parametreleri	95
Çizelge 4.18.	SMA ve % AUKM/AKM değerleri	97
Çizelge 4.19.	Şeker fabrikası atıksularının karakterizasyonu	100
Çizelge 4.20.	BKR + YAÇYR sistemi işletme parametreleri	101
Çizelge 4.21.	YAÇYR döngüsünde BKR sistemi işletme parametreleri	103

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

μ	Spesifik Büyüme Hız Sabiti, gün ⁻¹
μm	Mikrometre
μ_{maks}	Maksimum Spesifik Büyüme Hız Sabiti, gün ⁻¹
cm	Santimetre
K	Spesifik KOİ giderim hızı, gün ⁻¹ KOİ/mg.AUKM.gün,
k_d	Ölüm hız katsayısı, gün ⁻¹
K_S	Yarı doyumluk sabiti, mg KOİ/L,
L	Litre
meq	Milliequivalent
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
mM	Milimolar
Qc	Çamur yaşı, gün
U	Spesifik substrat giderimi, mg/L
Y	Verim katsayısı, g AUKM/g KOİ
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
AKM	Askıda Katı Madde
AUKM	Askıda Uçucu Katı Madde
BKR	Biyokatalitik Kalsifikasyon Reaktör
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
ÇHİ	Çamur Hacim İndeksi
ÇY	Çamur Yaşı
EPA	Çevre Koruma Ajansı
GCC	Doğal Kalsiyum Karbonat
HBS	Hidrolik Bekleme Süresi
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma-Optic Emission Spectroscopy (İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektroskopisi)
İK	İnorganik Karbon

KOI	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MKÇ	Mikrobiyolojik Karbonat Çökelimi
PCC	Sentetik Kalsiyum Karbonat
POC	Uçucu Organik Karbon
PVC	Polivinil Klorür
SMA	Spesifik Metanojenik Aktivite
TÇKM	Toplam Çözünmüş Katı Madde
TN	Toplam Azot
TOC	Toplam Organik Karbon
ÜKM	Ürolitik Kültür Mikroorganizma
YAÇYR	Yukarı Akışlı Anaerobik Çamur Yatak Reaktör

BÖLÜM I

1. GİRİŞ

Dünyadaki suyun tatlı ve kullanılabilir durumda olan kısmı 1/100'den azdır. Artan nüfus, yüzeysel suların ve yeraltı sularının kirlenmesi, su kaynaklarının düzensiz dağılımı ve periyodik kuraklıklar, insanları su sağlamak için yeni ve ileriye dönük kaynaklar aramaya yöneltmiştir. Su ihtiyacının giderek artması, atıksuyun yeniden kullanılması kavramını gündeme getirmektedir. Günümüzde önemli bir su sıkıntısı yaşanmasa da, var olan su potansiyelinin yer ve zaman içinde homojen dağılmaması nedeniyle yerel su sıkıntılarından ve krizlerden korunmak için atıksuların arıtıldıktan sonra yeniden kullanılmaları düşünülmelidir. Yeniden kullanımın ekonomik anlamda katkısı da göz ardı edilemeyecek kadar yüksek olabilir. Atıksuların faydalı amaçlar için yeniden kullanılabilceği yerler tarımsal sulama, kentsel kullanım (tuvalet temizliği, araba yıkama, yangın suyu olarak kullanım vb.), yeraltı suyu beslemesi ve endüstriyel amaçlı kullanım olarak sayılabilir (Asano, 1991).

Endüstriyel suların tekrar kullanımına etki eden başlıca faktörler suyun bulunabilirliği, endüstrinin deşarj standardı, su kalitesi ve miktarı, ekonomisi ve uygulanabilirliğidir. Endüstriler verimli üretim için gerekli kalite ve miktarlarda su kullanmak durumundadır (Marcucci, 2002).

Geri kazanılmış su, özellikle içme suyu kalitesinde su gerektirmeyen endüstriyel faaliyetlerde kullanılabilir. Endüstriyel faaliyetlerde kullanılabilir geri kazanılmış su ya tesis içindeki proses atıksularından ve/veya kentsel atıksu arıtma tesislerinden sağlanabilir. Geri kazanılmış su endüstrilerde; soğutma, kazan besleme ve proses suyu olarak kullanılabilmektedir. En yaygın uygulamalar soğutma suyu olarak kullanımdır. Geri kazanılmış suyun endüstrilerde proses suyu olarak kullanılabilirliği kullanım yerine göre değişmektedir. Örneğin elektronik sanayinde distile suya yakın kalitede su istenirken, tekstil, kağıt ve metal endüstrilerinde daha düşük kaliteli su kullanılabilir (Crook vd., 1992).

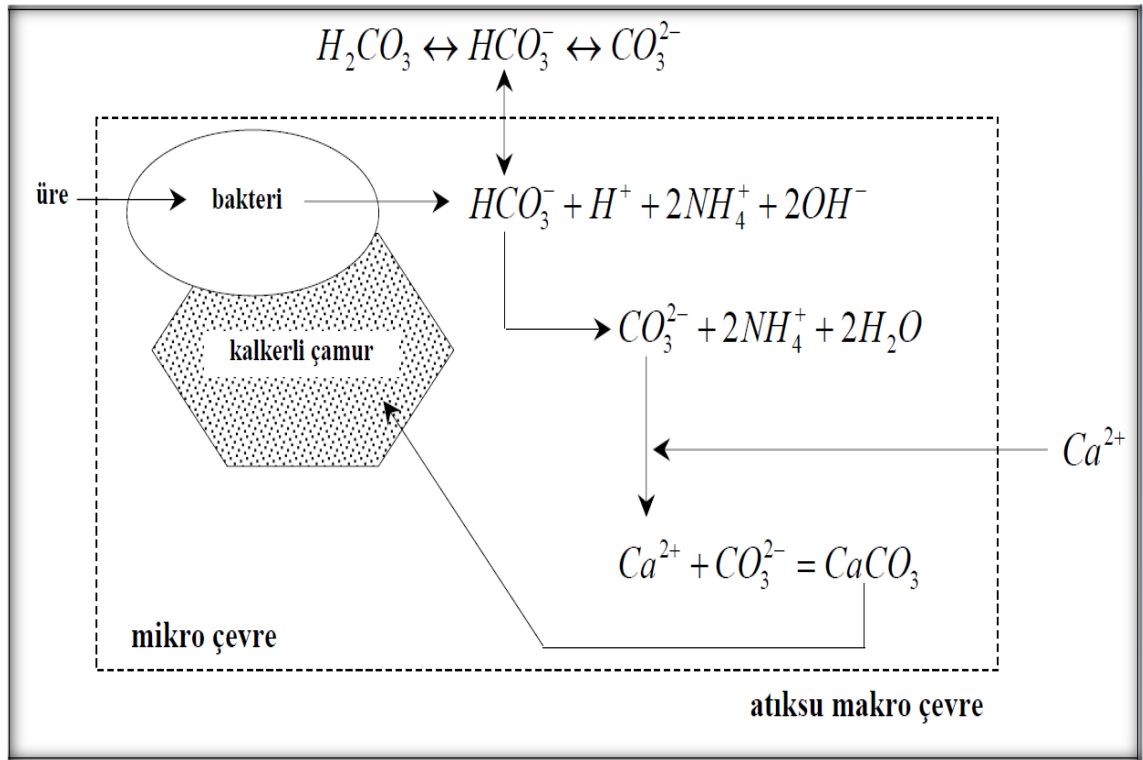
Proses atıksularının arıtılarak tekrar kullanılması giderek önem kazanmaktadır. Endüstriyel atıksular kullanılan proseslere bağlı olarak spesifik kirleticiler oluşturduğu için bu kirleticilerin giderimine yönelik etkin ve ekonomik arıtım yöntemleri sürekli bir şekilde araştırılmaktadır (Işık vd., 2008).

Sularda bulunan spesifik kirleticilerden bir tanesi çözünür formdaki kalsiyumdur. Kalsiyum doğada çok yaygın olarak bulunur ve genellikle kalsit (CaCO_3) ve dolomit [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$] olarak tortulaşmış haldedir (Hammes vd., 2003a). Bir çok endüstriyel faaliyet (şeker üretimi, kağıt geri kazanımı, kemik işleme, katı atık deponi sahalarında oluşan sızıntı suları, ters osmozda oluşan proses atıksuları, sitrik asit üretimi) sonucu oluşan yüksek kalsiyum derişimleri ($500\text{-}1500 \text{ mg Ca}^{+2}/\text{L}$) borularda, kazanlarda, ısı değıştiricilerde kalsiyum karbonat, sülfat ve fosfat çökelekleri oluşturarak ekonomik kayıplara neden olmaktadır (Habets vd.,1997). Ayrıca, özellikle anaerobik reaktörlerin iyi işletilmesine engel olurlar (Van Langerak vd.,1997). Reaktör içerisindeki granüller üzerine çökelen CaCO_3 çökelekleri anaerobik bakterilerin spesifik aktivitelerini düşürür. Bu problemleri çözmek için, pH değışerinin yükseltilmesiyle kalsiyumun CaCO_3 olarak çöktürüldüğü kimyasal kristalizasyon yöntemleri kullanılır. Bu yöntemler oldukça etkindir ancak işlemin sürekli izlenmesi ve kontrolü gerekmektedir. Ayrıca kimyasal yöntemlerle kalsiyum gideriminde başlıca dezavantajlar reaktif kullanımı ve arıtılmış suların yüksek alkali karakteridir (Hammes vd., 2003b).

Kimyasal yöntemlerde karşılaşılan dezavantajlar nedeniyle kalsiyum gideriminde yeni proses arayışına yönelinmiştir. Bunlardan bir tanesi anaerobik arıtım çıkış sularında bulunan CO_2 'in bir sıyrıcı vasıtasıyla giderildiğı ve bu sayede pH değışerinin yükseldiğı kombine ünitelerdir. pH değışerinin yükselmesi Ca^{+2} 'nin CaCO_3 şekline dönüşerek çökmesini sağlar (Kim vd., 2004). Bu yöntem sadece Yukarı Akışlı Anaerobik Çamur Yatak Reaktör (YAÇYR)'de geçerli olduğundan uygulamada sınırlamalar söz konusudur. Sulardan inorganik kirleticilerin gideriminde alternatif olarak biyomineralizasyon ve biyosorbsiyon yöntemleri bilim insanları tarafından yoğun bir biçimde çalışılmaktadır. Mikroorganizmaların kullanıldığı bu prosesler kirleticiye özel yöntemleri, ucuz ve kontrolü kolay olması sebebiyle fizikokimyasal yöntemlere göre avantajlıdır.

Mikroorganizmaların deniz, okyanus, toprak, tuz gölleri gibi doğal ortamlarda CaCO_3 çökeleğı oluşumunu katalizlediğı uzun süredir bilinmektedir ve bu işleme

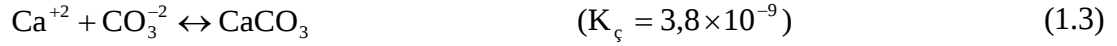
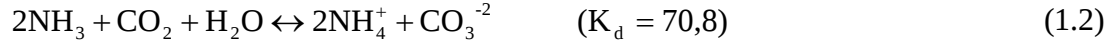
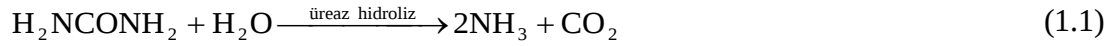
Mikrobiyolojik Karbonat Çökeli (MKÇ) ismi verilmektedir. Bu prosesin kabul gören mekanizması mikroorganizmaların faaliyeti sonrasında ortamda pH ve çözünmüş inorganik karbondaki artıştır. Bu işlem çözünmüş Ca^{+2} iyonlarının immobilizasyonu için kullanılabilir (Castanier vd., 1999; Douglas ve Beveridge, 1998). Bu prosesin esas alındığı reaktörler ise Biyokatalitik Kalsifikasyon Reaktörü (BKR) olarak anılmaktadır. Ortamdaki bakteriler $CaCO_3$ oluşumu için çekirdek görevi görerek çökeltim işlemini hızlandırmaktadırlar. Bu sistemin önemli avantajlarından bir tanesi de sistemdeki kimyasal denge gereği pH seviyesinin bakteri aktivitesini engellemeyecek aralıkta kalması ve pH, CO_3^{2-} seviyesinin $CaCO_3$ oluşumu için uygun değerlerde olmasıdır. Bu reaktörde gerçekleşen prosesler şematik olarak Şekil 1.1.'de verilmiştir.



Şekil 1.1. BKR'nün işleme mekanizması

MKÇ proseslerinden en çok bilineni ürenin mikrobiyolojik olarak parçalanması temeline dayanan ve bu sayede pH değerinin belli bir değere yükseldiği prostestir. Bu olayda üre üreaz enzimi ile amonyum ve karbondioksit hidroliz olur (Denklem 1.1). Bu ürünler daha sonra amonyak ve karbonata dönüşür (Denklem 1.2). Ortamda çözünmüş kalsiyum iyonları mevcut ise Denklem 1.3'de görüldüğü gibi $CaCO_3$ çökeleği meydana gelir (Hammes vd., 2003a). Üreaz enzimi amonyumun üreden

hidroliz yolu ile elde edilmesini sağlayan hücre içi enzimdir ve çeşitli bitki, mantar ve bakteriler tarafından üretilebilirler (Bachmeier vd., 2002).



Bu çalışmada araştırılan MKÇ prosesinin uygulamaları henüz çevre biyoteknolojisine aktarılmamıştır. Bu açıdan bakıldığında, bu işlemin endüstride oluşan kalsiyum içeriği yüksek atıksuların arıtımında kullanım potansiyeli vardır. Bir araştırma grubu tarafından bildirilen bu prosesin gerçek atıksuların arıtımında başarılı olup olmayacağı veya hangi ölçüde başarılı olacağı hakkında yeterli bilgi mevcut değildir. Bu tez çalışmasının amacı; MKÇ proseslerinden yararlanılarak tasarlanan BKR'ün ve anaerobik reaktörleri temsil eden YAÇYR kombinasyonunun simüle olarak hazırlanan kağıt sanayi atıksuyunda tasarım parametrelerinin belirlenmesi, elde edilen tasarım parametreleri ışığında gerçek atıksuda kalsiyum giderim veriminin belirlenmesi ve kalsiyumun anaerobik reaktörlerde meydana getirdiğı olumsuzlukların önlenmesidir.

BÖLÜM II

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Kalsiyum Metalinin Özellikleri

Kalsiyum, toprak alkalileri grubundan metalik bir elementtir. Sembolü “Ca” dır. Özgül ağırlığı 1,55 g/cm³’tür. 851 °C’de erir, 1439 °C’de kaynar. Elektriği iyi iletir. Kırılgan olmasına rağmen yumuşaktır. Sertliği sodyum ile alüminyum arasındadır. Oksidasyon değeri +2’dir. Atom numarası 20, atom ağırlığı 40,08’dir. Yeryüzünde altı tabîi izotopu bulunmaktadır: ⁴⁰Ca, ⁴²Ca, ⁴⁴Ca, ⁴⁶Ca ve ⁴⁸Ca. Dünya üzerindeki kalsiyum elementinin % 97’si ⁴⁰Ca izotopudur (Plane, 1984).

Kalsiyum metali kurşundan daha sert olmasına rağmen, kurşunun sekizde biri ağırlığındadır. Su ile işleme tutulan kalsiyum metali, suyu ayrıştırarak hidrojen gazı ve hidroksit verir (Plane, 1984).

Kalsiyum yeryüzünde en bol bulunan beşinci elementtir. Volkanik kayaların % 3-63’ünü teşkil eder. Kimyevî reaktivitesi yüksek olduğundan serbest halde bulunmaz. Yer kabuğunda genellikle karbonat, sülfat, silikat ve fosfat bileşikleri şeklinde bulunur. En çok rastlanan mineralleri kireçtaşı, mermer, kalsit (CaCO₃), dolomit [CaMg(CO₃)₂], fluspat (CaF₂), apatit [(Ca₅(PO₄,CO₃)₃ (F,Cl,OH)], jips (CaSO₄.2H₂O) ve fosforittir Ca₃(PO₄)₂. Ayrıca deniz suyunda çözülmüş olarak ve kemiklerde kalsiyum fosfat, kabuklu hayvanların kabuklarında ise kalsiyum karbonat hâlinde bulunmaktadır (Demir, 2002).

2.2. Kalsiyum Bileşikleri

Kalsiyum metali yer kabuğunda karbonatlar, sülfatlar ve silikatlar halinde bulunur. Kalsiyum, kireçtaşı (CaCO₃), mermer (kireç taşının diğer bir şekli olup, daha sert ve daha sıkı bir kristal yapıya sahiptir) olarak önemli bileşikler halinde bulunduğu gibi,

yumurta kabuğu, tebeşir, deniz hayvanlarının kabukları, inci gibi, daha az önemli şekillerde de bulunabilir. Bunlardan başka doğada kalsiyumun diğer önemli bileşikleri ise; dolomit [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$], anhidrid (CaSO_4), jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), fluspat (CaF_2), apatit [$(\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3 (\text{F}, \text{Cl}, \text{OH}))$], kireç-güherçilesi, [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$]'dir (Biçer ve Yalçın, 2007).

2.3. Kalsiyum Bileşiklerinin Endüstride Kullanımı ve Etkileri

Kalsiyum, pek çok metalin alaşımlarının elde edilmesinde kullanılır. Kalsiyum-silikon alaşımları çelikte kristallerin tanecik büyüklüğünü kontrol eder. Alüminyumlu alaşımlarda ise kalsiyum, metallerin mekanik ve elektrik özelliklerini iyileştirir. Kalsiyum-lityum alaşımları, çelik, bakır ve nikel alaşımlarında deoksidan olarak kullanılır (Biçer ve Yalçın, 2007).

En fazla çelik endüstrisinde oksijen, kükürt ve fluoru uzaklaştırmak için kullanılır. CaCO_3 ; tebeşir, mermer, kalsit yapımında, ilaç endüstrisinde diş macunu üretiminde, kozmetik sanayinde ve sakız yapımında kullanılmaktadır. Kirecin Cl_2 ile reaksiyonu sonucu oluşan Ca-hipoklorid beyazlatıcı olarak kullanılır (Biçer ve Yalçın, 2007).

Kalsiyum kolayca elektron kaybettiğinden dolayı, çok iyi bir indirgeyicidir. Bu amaç için kullanılan metalik sodyumdan pahalı olmasına rağmen, zirkonyum, hafniyum, vanadyum, tungsten, toryum, uranyum, yitriyum, skandiyum, sezyum ve nadir toprak metalleri gibi az bulunan metallerin elde edilmesinde yaygın olarak kullanılır. Bu metaller, oksitleri veya florürlerinin indirgenmesi sonucu elde edilir. Suyu aşırı hassaslığından dolayı, kalsiyum aynı zamanda alkol gibi organik çözücülerini kurutmak için de kullanılır. Deniz altında ses veren aletlerde kullanılması, su ile olan reaksiyonunda hidrojen gazı açığa çıkarmasına dayanır (Biçer ve Yalçın, 2007).

Önemli bir kalsiyum bileşiği olan kalsiyum asetat, asetat ve asetik asit imalatında, tekstil kurutmasında ve baskısında; kalsiyum bromür, fotoğrafçılıkta, su alıcı madde olarak yiyecek ve ahşabın korunmasında; kalsiyum siyanamid, sunî gübrede istenmeyen otlara karşı ve demir-çeliğin sertleştirilmesinde; kalsiyum sikkamat, alkolsüz içkilerde, düşük kalorili ve diyabetik yiyeceklerde sunî tat verici olarak; kalsiyum hipoklorit, bakterilere, mantarlara karşı; kalsiyum tungstat ışık veren boyalarda ve floresan

lambalarda kullanılır. Bu bileşiğin sentetik kristalleri laser ve maserler için bir başlangıç maddesidir (Biçer ve Yalçın, 2007).

2.4. Kalsiyum Karbonat'ın (CaCO_3) Özellikleri ve Kullanım Alanları

Kalsiyum karbonat (kalsit) son yılların en çok tüketilen mineral maddelerinden biridir ve tüketimi gün geçtikçe de artmaktadır. Kalsiyum karbonat, halk arasında kireç taşı olarak bilinen bir tür kimyasal bileşiktir. Bileşik formülü CaCO_3 şeklindedir. Bu bileşik doğada en fazla eski kayalarda ve deniz kabuklarında bulunur. Kalsiyum karbonat, antiasitlerin bir üyesi olsa da, fazlası biyolojik olarak zararlıdır. Kalsiyum karbonatın doğada bulunduğu kayalar içinde en yoğun bilinenleri, aragonit, kalsit, vaterit, tebeşir, kireç taşı, mermer ve travertendir. Kalsiyum karbonat, sanayide, mermer, tebeşir ve kireç taşı gibi farklı malzemelerin üretiminde yoğun olarak kullanılır. Aynı şekilde boya malzemelerinin üretilmesinde yoğun olarak bu bileşikten yararlanılır. Polivinil klorür (PVC) üretiminde de kullanılan kalsiyum karbonat, seramik yapımında kullanılan bir moleküldür. Tıp alanında, kandaki fosfatlı bileşiklerin dengelenmesinde kullanılır. Gıda alanında ise E170 (kalsiyum karbonat) adıyla katkı maddesi şeklinde ve soya sütünde kullanılır. Son yıllarda çevresel dengenin sağlanmasında kalsiyum karbonatın önemli bir yere sahip olduğu görülmüştür (Erkan ve Malayoğlu, 2001).

Kalsitin kullanım yerine göre belli bir tane boyut aralığında olması gerekmektedir. Örneğin plastik sektöründe en büyük tane $36-38 \mu\text{m}$ 'ye kadar izin verildiği halde dolgu kağıt sanayinde kalsitin $18-20 \mu\text{m}$ 'yi aşması istenmemektedir (DPT, 2001).

Kağıt-karton üretiminde dolgu ve kaplama pigmenti olarak kalsiyum karbonat kullanımı, kağıt üretim teknolojisini (alkali kağıt üretimi) dünya ölçeğinde değiştirmiş, 70'li yıllarda araştırma amaçlı birkaç ton CaCO_3 tüketilirken günümüzde bu rakam milyonlarca tona (10 milyon ton üzeri) ulaşmıştır (Sabah ve Erkan, 2004).

Kağıt sektöründe, alkali kağıt üretimine geçişle birlikte, yüksek beyazlık ve opaklık, kağıdın yüzey özelliklerini iyileştirme, üretimde kullanılan makinelerin hızlarını arttırma, yüksek baskı kaliteli kağıt üretme vs. şeklinde özetlenen yeni görüş, özellikle Batı Avrupa'da mikronize kalsiyum karbonata olan talebi hızla arttırmıştır. 20 yıl önce, kaplama pigmentleri arasında, % 20 oranında öğütülmüş Doğal Kalsiyum Karbonat (GCC) tüketilirken 2002 yılına gelindiğinde bu oran Sentetik (çöktürülmüş) Kalsiyum Karbonat (PCC) tüketimi ile birlikte % 62'lere yükselmiştir. 1980'li yıllarda tercih

edilen kaolin 1992 yılından itibaren yerini CaCO_3 'e terk etmeye başlamıştır (Naydowski, 1999).

Özellikle Kuzey Amerika'da yaygın bir şekilde kullanılan PCC, kimyasal bir işlemle geçirildiği için kaolin, tebeşir ve GCC'ye nazaran daha yüksek saflığa sahip olup, beyazlık değeri çok daha yüksek bir pigmenttir. Kaolin, tebeşir ve mermerin beyazlık yüzdelерinin düşük olmasının nedeni değişen oranlarda renk verici safsızlıklar içermeleridir. PCC'nin beyazlık derecesine eşdeğer düzeyde beyazlık veren GCC ise mikronize boyutta öğütölmüş mermerdir. Kağıt ve kartonun kaplama işlemlerinde tane inceliğinin ve formunun önemi büyüktür (Naydowski, 1999).

Öğütölmüş doğal CaCO_3 'ün kaplama pigmenti olarak kağıda kazandırdığı özellikler;

- Yüksek beyazlık,
- Reolojik özelliklerin iyileşmesi,
- Yüksek katı oranı sağlaması,
- Kaplama makinelerinin hızını arttırma,
- Düşük enerji tüketimi,
- Bağlayıcı tüketiminde azalma,
- Yüksek baskı kalitesi.

2.5. Kalsiyum Hidroksit'in (Ca(OH)_2) Özellikleri ve Kullanım Alanları

Kalsiyum hidroksit sönmemiş kirece su ilave edilmesiyle elde edilen kimyasal bileşiktir. Kristal beyaz renkli toz halde bulunur. Suda çözüldüğünde hamurumsu görüntü veren bir alkalidir. Geleneksel adı söndürölmüş kireç veya hidratik kireçtir. Eğer 512 °C'ye kadar ısıtılırsa bozunarak kalsiyum oksit ve suya dönüşür.

Su içerisindeki atıkları temizlemede ve toprağı nötralleştirmede kullanılır. Ağartıcılarda, harç ve beton malzemelerinde, tabaklama endüstrisinde, petrol arıtma endüstrisinde, akvaryumlarda salyangoz, algler ve mercanlar gibi canlıların yaşaması için biyolojik denge oluşturmada, gıdalarda ve alkollü içeceklerde, diş hekimliğinde tedavi materyali olarak da kullanılır (Biçer ve Yalçın, 2007).

Şeker endüstrisinde ekstraksiyon ve presleme işlemlerinden sonra ortamda kalan katı maddeler şerbeti bulanık yaptığı için şeker şerbetindeki katı maddelerin ayrılması gerekmektedir. Bu işlemin aynı zamanda rengin açılmasına da katkısı vardır. En genel işleme tekniklerinden birisi karbonatlama olarak bilinir. Karbonatlama kalsiyum hidroksit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in eklenmesiyle ve karbondioksit baloncuklarının çözeltinin içinden geçirilmesiyle yapılır. Gaz kireçle reaksiyona girerek kalsiyum karbonatın ince kristaller şeklini almasını sağlar, buda katı maddeleri absorbe eder ve katı parçacıkların bir araya gelip çökmesini sağlar. Reaksiyon koşullarının dikkatlice kontrol edilmesi gerekir. Şeker dışında tüm maddelerin birleşmesiyle oluşan katı çökeltiler filtrelenerek uzaklaştırılır. Kireç taşı bu maddelerden bir tanesidir. Bu işlemleri yaptıktan sonra şeker şerbeti ağartma işlemi için hazır duruma gelir (Biçer ve Yalçın, 2007).

2.6. Kalsiyum Oksit'in (CaO-Kireç) Özellikleri ve Kullanım Alanları

Kalsiyum karbonat içeren kireçtaşlarının 900-1000 °C de kalsinasyonu ile kireç (CaO) elde edilir. Kirece sönmemiş kireç de denir. Sönmüş kireç, sönmemiş kirecin su ile reaksiyonu neticesinde oluşan kalsiyum hidroksittir (Austin, 1984).

20. yüzyılın başında hızla gelişen kimya ve demir çelik endüstrisi ile çok büyük miktarlarda kireç kullanılmaya başlanmıştır. Kirecin endüstri, tarım ve çevre sektörlerindeki gittikçe artan kullanımı, kireç üretim yerlerinin yaygınlığının, kullanım yerlerine yakınlığının, üretim teknolojisinin geliştirilmesinin ve bu sayede fiyatının diğer rakip kimyasallara oranla oldukça ucuz olmasının bir neticesidir.

Kirecin kullanım alanları sayılamayacak kadar çoktur. Kireç, kullanım alanları olarak, sanayiden, inşaata geniş bir yelpazeye sahiptir. Kireç direkt veya dolaylı olarak çeşitli endüstri ürünlerinde kullanılan bir kimyasaldır. Ülkemizde sönmemiş kireç üretimi yaklaşık 10 milyon ton/yıl civarındadır.

Yoğun olarak kullanıldığı bazı sektörler ise;

- Metalürji ve madencilik (demir, çelik, demir dışı metal),
- Yapı malzemeleri (inşaat, harç ve sıva katkısı, otoklav, gazbeton, karayolları),
- Çevre rehabilitasyonu (atıksu, çöp suyu arıtma, körfez-göl pH dengelemesi, atık çamurlarının kaplanması, dere ıslahı, baca gazı desülfürizasyonu, toprak ıslahı),

- Kimya endüstrisi (anorganik, organik tarım, gübreleme),
- Diğer endüstriler (gıda, deri, cam, refrakter, kâğıt, PVC, lastik) endüstrisidir.

Endüstride, kullanım alanlarının sayısı açısından 1. ve tüketim miktarı açısından ise 5. sıradadır (Çiçek, 1999).

2.7. Kalsiyum ve Bileşiklerinin Sağlık Etkileri

Yumuşak sular, agresif oldukları için iletim hatlarında korozyona neden olurlar. Bu sular, yüksek çözücü etkileri nedeniyle temas ettikleri kurşun, bakır, çinko, kadmiyum ve buna benzer toksik metalleri daha yüksek yoğunluklarda içerebilirler.

Sularda kalsiyum ve magnezyum bikarbonatları karbondioksit ile denge halindedir. Yüksek karbondioksit derişimine sahip yumuşak sular kireç suyuna karşı agresiftir. Suyun sertlik derecesi, sağlık koşullarından ziyade, ekonomik ve estetik bakımdan daha önemlidir. Yumuşak sulara göre sert sularda, gerek banyo gerekse çamaşır yıkama amaçlı uygulamalarda daha fazla sabun tüketilmektedir. İçilmesi zor olacak kadar kaba olmamak şartıyla, sert suların içilmesinin, sağlık için zararlı olduğu kanıtlanamamıştır. Hatta büyüme çağında bulunanlar için bu sular faydalıdır. Suyun sertliğinin sağlık üzerine herhangi bir etkisi yoktur ancak; içimi hoş olan sular, daha çok orta sertlikte sulardır. Sert sular, fazla sabun sarfına neden olmaları ve endüstriyel kullanıma uygun olmamaları nedeniyle tercih edilmezler (Park vd., 2007).

Fazla sert suların, böbreklerde, safra kesesinde, mesanede taş oluşturduğu, damarların kireçlenmesine neden olduğu hakkındaki iddialar kanıtlanamamıştır. Aksine, kireçsiz sularla beslenen hayvan yavrularının büyüyemedikleri; kireçli sularla beslenen hayvan yavrularına oranla büyümelerinin geri kaldığı saptanmıştır. Ancak fazla sert suların sindirilmeleri yumuşak sulara göre biraz güçtür (Park vd., 2007).

Kurşun, bakır ve kadmiyum gibi zararlı maddelerin, sert sularda daha az olduğu düşünülmektedir. Sudaki kalsiyum, bu koruyucu etkide önemli rol oynamaktadır. Biyolojik olarak kalsiyum, zehirli iyonların, bağırsaklardan emilerek kana karışmasını da engeller. Suyun sertliği ile kalp-damar hastalıklarındaki ölüm oranları arasında ters ilişki saptanmıştır. Ama bunun sudaki kalsiyum veya magnezyumdan herhangi birinin bulunup bulunmamasına ait kesin deliller yoktur (Park vd., 2007).

2.8. Endüstriyel Su Kullanımı

Endüstride su kullanım oranı, sanayileşmiş ülkelerde, genel su tüketiminin % 50-80'ine ulaşmıştır. Üçüncü dünya ülkelerinde bu oran % 10-30 arasında değişmektedir. Ancak suyun kıt bir kaynak haline gelmesi sonucu, alınan teknik önlemlerle, sanayide kullanılan su miktarı önemli ölçüde düşürülmüştür. Örneğin Amerika Birleşik Devletleri'nde (ABD), 1 ton çelik için tüketilen 280 ton su miktarı, geri kazanma tekniği ile 14 tona düşürülmüştür. Aynı şekilde Almanya'da yeni tekniklerle, kağıt üretiminde harcanan suda % 99 oranında tasarruf sağlanabilmektedir.

Geri kazanılmış suyun endüstride kullanımı, gelişmiş ülkelerde oldukça yaygındır. İçme suyu niteliğindeki suya ihtiyaç duymayan birçok endüstri için, geri kazanılmış su idealdir. Atıksuyun geri kazanılması, endüstriyel atıksuyun tesis içinde geri çevrimi ile ve/veya evsel atıksu arıtıma tesislerinde arıtılan suyun kullanılmasıyla olabilmektedir. Endüstrinin kendi içinde sularının geri çevrimi, çoğunlukla prosesin bir parçası olarak uygulanmaktadır. Çelik, bira, elektronik sanayi gibi pek çok endüstri ya suları korumak ya da sıkı çıkış suyu standartlarını sağlamak veya bunlardan kaçınmak için, atıksularını arıtıp sistemlerine geri çevirmektedirler (EPA, 1992).

Endüstride kullanılan suları;

- Kazan besleme suları,
- Soğutma suları,
- Endüstri proses suları, olmak üzere üç grup altında toplayabiliriz.

2.8.1. Kazan besleme suları

Buhar üretilen kazanlarda kullanılan suların içerdikleri madde miktarları büyük önem taşır. Özellikle yüksek basınçlı kazanlarda, su içinde çok az miktarda bulunan bazı bileşenler bile zararlı, hatta tehlikeli olabilir. Kazanda kullanılan sular buharlaşma sonucu kazan cidarlarında tortu (kazan taşı) bırakır. Kazan taşı ısı iletimini azaltmakla kalmayıp, çatlaklardan buharın girmesi sonucu kazanın aniden delinmesine neden olabilir. Kazan taşları üniform yapıda değildir. Taşlaşma kalınlığının az olduğu kazanın bazı noktalarında aşırı sıcaklık yükselmesi meydana gelir.

Genel olarak, ister içme suyu ile ister arıtılmış su ile çalışsınlar, tüm kazanlarda sertliğin sifıra yakın olması istenir. Kazanlarda çökelek oluşumuna neden oldukları için kalsiyum, magnezyum, silisyum ve alüminyumun arıtılması istenir (EPA, 1992). Kazan taşı oluşumu, borularda iç kesitin daralmasına hatta tıkanmasına neden olur. Boru içinde biriken taşların mekanik olarak zaman zaman temizlenmesi mümkün ise de, bu son derece zahmetli ve ekonomik olmayan bir işlemdir. Ancak kazan içinde ince bir kabuk oluşmasına, demirin korozyonunu önleyici etki yapması bakımından müsaade edilir. Değişik basınçlarda buhar üreten kazanlarda besleme suyu olarak kullanılacak olan suların kimyasal özellikleri Çizelge 2.1.'de verilmektedir (Biçer ve Yağın, 2007).

Çizelge 2.1. Kazan besleme suyu kimyasal özellikleri (Biçer ve Yağın, 2007)

Bileşenler, mg/L	20 bar	40 bar	60 bar	80 bar
Oksijen,	0,03	0,03	0,03	0,03
Toplam Sertlik, mg/L CaCO ₃	1,00	0,5	0,5	Eser
Demir,	0,05	0,05	0,05	0,03
Bakır,	0,01	0,01	0,01	0,005
Serbest CO ₂	1,0	1,0	1,0	1,0
pH	7,0-9,5	7,0-9,5	7,0-9,5	7,0-9,5
Silis asidi,	0,3	0,3	0,3	0,3
Yağ,	0,5	0,5	0,5	0,5

2.8.2. Soğutma suları

Endüstride kullanılan suyun büyük bir kısmı soğutma amacıyla kullanılır. Bu sularda aranan özellikler çok fazla değildir. Soğutma suyunda bulanıklık, geçici sertlik veren maddeler, karbon dioksit ve yosun bulunması istenmez. Soğutma sularında en önemli özellik sıcaklıktır. Su sıcaklığının mümkün olduğunca düşük, yaklaşık 15 °C civarında olması istenir. Soğutma suyu ısındığında tesisatta tortu ve taş yapmamalıdır. Bu amaçla genellikle dinlendirilmiş sular kullanılır ve suya korozyonu önleyici inhibitörler ilave edilir.

Soğutma sularının sistem içinde korozif etki yapması istenmediği gibi, aşırı taş yapıcı olması da istenmez. Soğutma sularının kondenser içinde taş yapmasını önlemek için aşağıdaki önlemler alınır.

- Sistem içinde çökelme olayı esas olarak suyun geçici sertliğinden kaynaklanır. Suyun geçici sertliğinin giderilmesi gerekir.
- Asit katılarak suyun pH değeri düşürülür. Böylece suyun stabilite indeksi 0,4 > 0,15 arasında kalacak şekilde ayarlanır.
- Oluşan çökeltinin yüzeylerde birikerek taş yapmasını önlemek üzere, çökeltiyi çamur halinde askıda tutabilen kimyasal katkıları katılır. Su içinde biriken çamur blöf yapılarak zaman zaman dışarı atılır.

Temiz su kaynaklarının kirlenmesi ve azalmasına bağlı olarak sanayiciler, açık çevrimli soğutma sistemlerinde ikincil atıksu arıtma üniteleri çıkış sularını kullanmaya yönelmektedir. Ancak, soğutma suyu olarak arıtılmış atıksuların kullanılması durumunda korozyon, çökelek oluşması, mikrobiyal büyüme gibi konulara dikkat edilmesi gereklidir (EPA, 1992). Önerilen soğutma suyu özellikleri Çizelge 2.2.'de verilmektedir.

Çizelge 2.2. Endüstride önerilen soğutma suyu özellikleri (EPA, 1992)

Parametre, mg/L	Önerilen Limit Değer
Cl ⁻ ,	500
TÇKM,	500
Sertlik,	650
Alkalinite, mg CaCO ₃ /L	350
pH	6,9-9
KOİ	75
AKM,	100
BOİ,	25
NH ₄ ⁺ -N,	1
PO ₄ ⁻³ ,	4
SiO ₂ ,	50
Al ⁺³ ,	0,1
Demir,	0,5
Mn ⁺² ,	0,5
Ca ⁺² ,	50
Mg ⁺² ,	0,5
HCO ₃ ⁻ ,	24
SO ₄ ⁻² ,	200

2.8.3. Endüstri proses suları

Su, endüstrisinin her dalı için gerekli bir maddedir. Arıtılmış suların proses suyu olarak kullanımı durumunda her bir endüstri için ayrı inceleme yapmak gereklidir. Bazı endüstriler çok iyi kalitede suya ihtiyaç duyarken (elektronik sanayi), bazı endüstriler daha az kaliteli suyla da üretim yapabilmektedir (deri sanayi). Bir çok endüstri dalında süreç suları büyük miktarlara ulaşır. Özellikle, tekstil, dericilik, kağıt, gıda, konserve, şeker, süt ve meşrubat sanayilerinde fazla miktarlarda suya gerek vardır. Örneğin, rafinerilerde 1 litre benzin üretimi için 10 litre su kullanılır. 1 kg şeker üretimi içinde yaklaşık 80 litre su kullanılması gerekir. Bazı endüstri dallarında birim üretim başına gerekli su miktarları Çizelge 2.3.'de verilmiştir (Biçer ve Yalçın, 2007).

Çizelge 2.3. Bazı endüstri dallarında üretim için su ihtiyacı (Biçer ve Yalçın, 2007)

Endüstri Adı	Birim üretim için su ihtiyacı
Meşrubat	20 L/L
Petrol	180 L/kg
Çelik	20-200 L/kg
Otomotiv	380 L/kg
Amonyak	180-400 L/kg
Kağıt	400-1000 L/kg
Süt	4-5 L/L
Şeker	80 L/kg
Deri	70 L/kg
Soda	60 L/kg
Sülfirik Asit	15 L/kg

Meşrubat sanayi gibi suyun doğrudan içme amaçlı üretim bileşeni olarak kullanıldığı alanlarda içme suyu standartları kullanılır ve su kalitesi daha büyük önem kazanır. Gereken suyun, bulunan doğal sudan farklı olması halinde arıtma ve saflaştırma işlemleri uygulanır. Bazı halde çevre nehir ve göl sularının durultularak ve süzülerek doğrudan kullanılması yoluna gidilir. Birçok halde suyun yalnız sertliğinin giderilerek yumuşatılması yeterli olabilir. Su kalitesi özellikle gıda ve meşrubat üretiminde büyük önem taşır. Çeşitli endüstrilerde kullanılan suların özellikleri Çizelge 2.4.'de verilmektedir (Biçer ve Yalçın, 2007).

Çizelge 2.4. Çeşitli gıda endüstrilerinde kullanılan suların karakteristik özellikleri (Biçer ve Yalçın, 2007)

Özellikler , mg/L	Konserve	Nişasta	Şeker	Süt Ürünleri
Buharlaştırma kalıntısı ₁	500	600	300-500	500-600
CaO,	120	120	200	200
MgO,	30	30	-	Çok az
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ ,	6-7	7	< 7.5	< 7.5
Cl ⁻ ,	30	60	50	30
SO ₄ ⁻² ,	36	70	60	120
NO ₃ ⁻ ,	Çok az	0	Çok az	< 15
NO ₂ ⁻ ,	-	0	0	0
Alkalinite, mg CaCO ₃ /L	2.5-4.5	4-5	60	4.5-5.5
NH ₄ ⁺	0	0	0	Çok az

2.9. Sulardan Kalsiyum Giderim Yöntemleri

Kalsiyum sulardan sertlik gidermede de kullanılan klasik kimyasal yöntemlerle giderilmektedir. Bu yöntemler oldukça etkindir ancak işlemin sürekli izlenmesi ve kontrolü gerekmektedir. Ayrıca kimyasal yöntemlerle kalsiyum gideriminde başlıca dezavantajlar reaktif kullanımı ve arıtılmış suların yüksek alkali karakteridir (Hammes vd., 2003b). Klasik yöntemlerde yaşanan önemli dezavantajlar nedeniyle kalsiyumun giderilmesi için yeni arıtma prosesleri arayışına yönelinmiştir. Aşağıda sırasıyla kimyasal arıtım yöntemleri ve alternatif biyolojik arıtım sistemleri ele alınacaktır.

2.9.1. Sulardan kimyasal kalsiyum giderimi

2.9.1.1. Kimyasal çöktürme yöntemleri ile sertlik giderimi

Su sertliği başlıca su içinde bulunan kalsiyum ve magnezyum iyonlarından ileri gelir. Sulardaki sertliğin içme sularının tadını bozması, yıkama sularında sabun ve deterjan sarfiyatını arttırması ve kazan sularında taş oluşumuna neden olması gibi sakıncaları vardır. Bu nedenle başta meşrubat sanayi ve kazan besleme suları olmak üzere birçok endüstride su sertliğinin giderilmesi veya sertlik derecesinin azaltılması yoluna gidilir. Kalsiyum ve magnezyum bikarbonatlarının oluşturduğu sertliğe karbonat sertliği adı verilir. Eğer alkalinite toplam sertlikten küçükse, alkalinite karbonat sertliğine eşit ve karbonat olmayan sertlik ise alkalinitenin toplam sertlikten çıkarılmasına eşittir. Eğer alkalinite toplam sertlikten büyük veya eşit ise toplam sertlik karbonat sertliğine eşittir. Aşağıda bu ifadeler eşitlik halinde verilmiştir.

Alkalinite < Toplam Sertlik olduğunda;

- Alkalinite = Karbonat Sertliği
- Toplam Sertlik – Alkalinite = Karbonat Olmayan Sertlik

Alkalinite $\geq$ Toplam Sertlik olduğunda;

- Toplam Sertlik = Karbonat Sertliği

Kalsiyum bikarbonat, ısıtılınca karbonat olarak çökeldiği için karbonat sertliğine geçici sertlik de denilmektedir. Kalsiyum ve magnezyumun bikarbonat dışındaki bileşikleri karbonat olmayan sertliği oluşturur. Buna da kalıcı sertlik denir. Geçici sertlik ve kalıcı sertliğin toplamı, toplam sertliği verir (Biçer ve Yalçın, 2007). Toplam sertlik, kalsiyum ve magnezyum iyonlarının sebep olduğu sertlik olarak ifade edilmektedir. Genellikle mg CaCO₃/L olarak ifade edilir.

- Toplam Sertlik = Karbonat sertliği + Karbonat olmayan sertlik

Sertlik değişik ülkelerde farklı derişimlerle ifade edilmektedir. Aşağıda Fransa, Almanya ve İngilizlerin kullandığı sertlik birimleri ifade edilmektedir. Doğal sularda normal pH düzeylerinde alkalinite pratik olarak bikarbonattan oluşur. Bu nedenle suyun bikarbonat alkalinitesi geçici sertliği belirler. Sular sertlik derecelerine göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir (Biçer ve Yalçın, 2007).

- Fransız Sertlik Derecesi = 10 mg CaCO₃/L
- Alman Sertlik Derecesi = 17,8 mg CaCO₃/L
- İngiliz Sertlik Derecesi = 14,3 mg CaCO₃/L

Sularda genellikle bikarbonat ya da sülfat tuzları şeklinde bulunan kalsiyum ve magnezyum tuzlarının neden olduğu sertliğin en belirgin özelliği kalsiyum ve magnezyum iyonlarının sabunla reaksiyonu sonucu köpüğün kesilerek katılaşmasıdır. Sabunlar yüksek moleküler ağırlıklı yağ asidi tuzları içerirler.

CaCO_3 sıcak su sistemlerinin yüzeylerini kaplayarak sıcak su hatlarında tıkanmalara neden olur ve ısı transferini engeller. Su sertliğinin neden olduğu bir diğer problem, mineralleşmedir. Kalsiyum ve bikarbonat içeren sular ısıtıldığında çözünmeyen kalsiyum karbonat oluşturur (Denklemler 2.1).

Suların sertlik derecelerine göre sınıflandırılması Çizelge 2.5.'de, suya geçici ve kalıcı sertlik veren anyonlarda Çizelge 2.6.'da verilmiştir.



Çizelge 2.5. Suların sertlik derecelerine göre sınıflandırılması

Sertlik derecesi	meq/L	mg CaCO_3 /L
Yumuşak	< 1.5	< 75
Orta sert	1.5-3	75-150
Sert	3-6	150-300
Çok sert	>6	>300

Sertlik gidermenin faydaları;

- Aşırı sabun tüketiminin önlenmesi,
- Sıcak su sistemlerinde tabakalaşmanın önlenmesi,
- Dezenfeksiyona katkı ve depolarda alg birikiminin azalması,
- Organik bileşenlerin ve TOK'un azaltılması,
- Demir ve mangan giderimi,
- Yüzeysel sulardaki bulanıklığın giderilmesi,
- Florür giderimi.

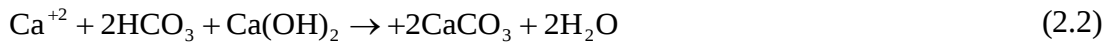
Çizelge 2.6. Suya geçici ve kalıcı sertlik veren anyon ve katyonlar

Katyonlar	Anyonlar	
Ca^{+2}	HCO_3^-	
Mg^{+2}	CO_3^{-2}	Geçici Sertlik, Alkalinite
	OH^-	
Na^+	SO_4^{-2}	
K^+	Cl^-	Kalıcı Sertlik
	NO_3^-	

Kimyasal çöktürme yöntemleri ekonomik olması dolayısı ile büyük ölçekli uygulamalarda sıkça kullanılan bir yöntem olup sonuçta ancak 30-40 mg/L değerlerine kadar sertlik düşürülebilmektedir. Bu amaçla kullanılan uygulamalar şöylece sıralanabilir:

- Kireç-soda yöntemi
- Sodyum hidroksitle çöktürme
- Fosfatlar ile çöktürme

Suyu yumuşatmak (sertliğini gidermek) için değişik prosesler kullanılmaktadır. Yumuşatılacak su hacmi çok fazla ise, kireç-soda yöntemi kullanılır. Bu proseste su $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve Na_2CO_3 ile muamele edilir. Muamele sonucu $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, CaCO_3 olarak, magnezyum ise $\text{Mg}(\text{OH})_2$ olarak çökeltir. Sadece kalsiyum bikarbonat sertliği varsa, tek başına $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile sertlik giderilebilir (Denklem 2.2).



Kimyasal çöktürmenin avantajları;

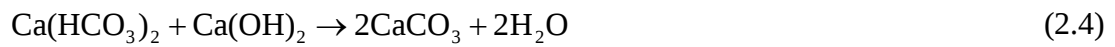
- Demir ve mangan giderimi,
- Katı maddelerin azaltılması,
- Kireç-soda yöntemi kullanıldığında yüksek pH nedeniyle bakteri ve virüslerin, giderimi/etkisiz hale getirilmesi,
- Fazla florür'ün giderimi,

- Korozyon ve kabuklaşmanın önlenmesi,
- Aşırı sabun tüketiminin önlenmesi,
- Sıcak su sistemlerinde tabakalaşmanın önlenmesi,
- Dezenfeksiyona katkı ve depolarda alg birikiminin azalması,
- Organik bileşenlerin ve TOK'un azaltılması,
- Yüzeysel sulardaki bulanıklığın giderilmesi.

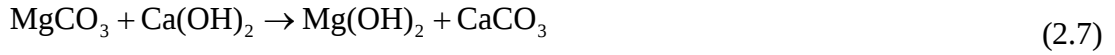
Kimyasal çöktürmenin dezavantajları;

- Bütün sertliğin giderilememesi,
- Operatör kontrolünün gerekliliği,
- Yüksek miktarda çamur üretiminin gerçekleşmesi,
- Kimyasal kullanımının gerekliliği.

Kireç ve soda ile sertlik gidermede temel reaksiyonlar aşağıda açıklamalarıyla gösterilmiştir. Kireç ilavesi ile pH 10 civarına getirilir ve aşağıdaki reaksiyonlar (2.3, 2.4, 2.5 ve 2.6 nolu reaksiyonlar) gerçekleşir. Aşırı kireç uygulanmadığında sadece bu reaksiyonlar geçerlidir. Bu reaksiyonlar sadece ilgili sertlik yapıcı bileşikler (örn; $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, NaHCO_3) mevcut olduğunda gerçekleşir. NaHCO_3 mevcut olduğunda gerçekleşen reaksiyon sonucu oluşan Na_2CO_3 soda olup, oluşan bu miktar gerekli soda miktarından düşülebilir.



Aşırı kireç ilavesi ile pH 11 civarına çıkartılır ve aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşir. Aşırı kireç miktarı genel olarak 1 meq/L dozajında verilir. 2.7 nolu reaksiyonda giderilen MgCO_3 , $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ bileşiğinin giderilmesi ile oluşur. Oluşan ve mevcut CaSO_4 kireç ile giderilemez. Sadece soda ile giderilebilir.



Soda ilavesi ile aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşir. Soda ilavesi ile giderilen kireç aşırı olarak verilen kireç miktarıdır.



Kireç ve soda ile yumuşatma prosesini etkileyen faktörler;

- Sıcaklık
- Kristal oluşumu (ortamda çekirdek oluşturan maddelerin varlığı)
 - Çökelen çamurun geri devri ile sağlanabilir
- Çökme Hızları
 - Pıhtılaştırıcı veya polimer kullanımı
 - Çökme için yeterli süre
- Kimyasal Madde Beslemesi
 - Yeterli süre ve şiddette karıştırma

2.9.1.2. İyon değiştirme yöntemi

İyon değiştirme reçineler yardımı ile yapılır. Su içerisindeki sertlik yapıcı iyonlarla reçinedeki aynı yükte bulunan iyonların yer değiştirmesi sonucu oluşan bir yumuşatma işlemidir. Küçük ölçekli uygulamalarda ve sıfır seviyedeki sertlik istenen durumlar için oldukça idealdir. İyon değiştirmeden geçen su genelde elektriksel iletkenliği düşük sudur. Özellikle son zamanlarda geliştirilen reçineler iyonik yer değiştirme kabiliyeti yüksek ve kolayca rejenere edilir olmalarından dolayı sıkça kullanılmaktadır.

Reçinelerin kapasiteleri sınırlı olduğundan belirli bir süre sonunda doyarlar. Bu durumda tekrar kullanımları amacı ile rejenere edilmeleri gerekir. Katyonik formdaki reçineler asitlerle, anyonik formdaki reçineler ise bazlarla rejenere edilir. Bu durumda

iyon değiştirme sistemlerinin ekonomisinde rejenerasyon sağlayacak kimyasalın tipi miktarı önemli rol oynamaktadır.

Yumuşatılacak su, iyon değiştirici kolonundan geçerken sudaki Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonları Na^+ iyonları ile yer değiştirir. Yer değiştirme reaksiyonları aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir.



Buradaki R, reçine ve slfone kömür esaslı reçinelerde organik kök, zeolit tipi reçinelerde ise Al_2O_3 , SiO_2 ve H_2O 'dur.

2.9.2. Doğal mikrobiyoloğik karbonat kelim prosesleri

Doğada kalsiyum kelim prosesleri genel olarak;

- Buharlaşma, sıcaklık artışı ve basınç düşmesi gibi etkiler dolayısıyla abiyotik kimyasal giderim,
- Kalsiyumun canlılarda iskelet oluşumunda kullanımı,
- Ototrofik metabolizmada (fotosentez, metanogenez) CO_2 kullanımı sonucu,
- Mantarların ve
- Heterotrofik metabolizmanın neden olduğu yollarla gerçekleşebilir.

Bakteriyel faaliyetlerin neden olduğu karbonat kelim prosesleri bakterilerin kullanıldığı atıksu arıtım işlemlerinde bazı durumlarda önemli olmaktadır. Bu açıdan bakıldığında bakterilerin neden olduğu karbonat kelim prosesleri ototrofik ve heterotrofik metabolizmalara göre sınıflandırılabilir. Atıksu arıtımı genellikle heterotrof mikroorganizmalarla gerçekleştirildiği için evre biyoteknolojisinde heterotrof biyokatalitik karbonat kelimi prosesi daha büyük öneme sahiptir.

2.9.2.1. Ototrofik metabolik prosesler

Ototrofik metabolizma atıksu arıtım işlemlerinde yaygın olarak kullanılmamasına rağmen bazı durumlarda reaktörlerde gözlenen çökeleklerden bu tür mikroorganizmalar sorumlu olmaktadır. Çizelge 2.7.'de ototrofik metabolizmada kalsiyum çökelimini meydana getiren süreçler gösterilmiştir.

Çizelge 2.7. Ototrofik bakteri faaliyeti neticesinde CaCO_3 oluşumu (Castanier vd., 1999)

OTOTROF BAKTERİLER		
(Bakteriler hücresel karbonu atmosferden veya solunum ve fermantasyon sonucu oluşan gaz veya su fazındaki CO_2 'den temin eder)		
METABOLİK YOL		
OTOTROFİK METANOGENESİZ	ANOKSİJENOGENİK FOTOSENTEZ	OKSİJENOGENİK FOTOSENTEZ
Metanojenik Archaeobacteria	Sülfür ve mor ve yeşil fotosentetik bakteriler	Cyanobacteria
ÇEVRESEL KOŞULLAR		
ANAEROBİK	ANAEROBİK	AEROBİK
	Kızılötesi Işık	Görünür Işık
BAKTERİ KULLANIMI		
CO_2, H_2	$\text{CO}_2, \text{H}_2, \text{S}, \text{H}_2\text{S}$	CO_2
SONUÇ		
CO_2 'nin kullanılarak ortamda azalması sonucu CaCO_3 çökelekleri		
$\text{Ca}^{+2} + 2\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$		

Özellikle anaerobik reaktörlerin çıkış borularında görülen CaCO_3 çökelekleri ve bunların daha önce ifade edilen olumsuz etkileri ototrofik metan bakterilerinin CO_2 'i kullanımı sonucu meydana gelmektedir. Reaktör çıkışında CO_2 'in sıyrılıp atmosfere kaçması da çökelim prosesinin hızını ve verimini arttırmaktadır.

2.9.2.2. Heterotrofik metabolik prosesler

Heterotrofik metabolizmada aktif ve pasif olarak iki şekilde kalsiyum çökelişi gerçekleşmektedir. Pasif çökeltmede aynı ototrofik metabolizmada olduğu gibi açığa çıkan ürünler yada kullanılan substratlar çökelmeye neden olurken, aktif çökeltmede bakterilerin kalsiyumu doğrudan kullanımı söz konusudur.

2.9.2.2.1. Pasif CaCO_3 çökeltim prosesleri

Pasif CaCO_3 çökeltim prosesleri esas itibariyle azot ve sülfür döngüsü esnasında gerçekleşmektedir. Azot döngüsü esnasında karbonatın üç şekilde çökelişi söz konusudur. Bu durum Çizelge 2.8.'de özetlenmiştir. Azot içeren organik maddelerin aerobik ortamda amonifikasyonu esnasında son ürün olarak amonyak ve CO_2 oluşur. Anoksik koşullarda (denitrifikasyon) ise ortama alkalinite verilirken suyun pH değeri yükselir. Aerobik koşullarda üre, organik karbon mevcudiyetinde heterotrof bakteriler azot ihtiyacını karşılamak için üreaz enzimi ile üreyi hidroliz ederler ve ürenin yapısında bulunan azot ve aerobik solunumun son ürünü olan CO_2 ortama verilir.

Bu üç proseste ortama CO_2 oluşumu sonucu CO_3^{-2} verilirken, diğer yandan suyun pH seviyesi yüksek tutularak Ca^{+2} iyonunun çökmesi için uygun ortam oluşmaktadır. Eğer ortamda Ca^{+2} iyonu mevcut değilse benzeri iki değerlikli iyonların çökmesi mümkün olabilir. Eğer ortamda +2 değerlikli iyonlar yok veya çok az ise CO_3^{-2} ve HCO_3^- su ortamında birikir, artan pH ve bakteri aktivitesi soda göllerinde gözlenen zeolit oluşumuna neden olur (Castanier vd., 1999).

Çizelge 2.8. Heterotrofik faaliyet ve azot döngüsü esnasında pasif CaCO_3 çökelişi (Castanier vd., 1999)

HETOTROFİK BAKTERİLER, PASİF ÇÖKELİM-AZOT DÖNGÜSÜ		
(Bakteriler hücresel karbonu ortamdaki organik karbondan sağlar)		
METABOLİK YOL		
AMİNOASİTLERİN AMONİYASYONU	DENİTRİFİKASYON (Nitratin İndirgenmesi)	ÜREİN HİDROLİZİ
ÇEVRESEL KOŞULLAR		
AEROBİK Azotlu organik madde ve Ca^{+2} mevcut	ANAEROBİK/MİKROAEROFİLİK Organik madde, Ca^{+2} ve NO_3^- mevcut	AEROBİK Organik madde, Ca^{+2} ve üre mevcut
BAKTERİ AKTİVİTESİ		
Karbonat ve bikarbonat iyonlarının ve amonyak üretimi sonucu pH artması		
CO_3^{-2} ↑	HCO_3^- ↑	H^+ ↓
SONUÇ		
Yukarıdaki aktivite sonucu karbondioksit'ten karbonat oluşumu		
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CO}_3^{-2} + 2\text{H}^+$		
CaCO_3 Çökelekleri oluşumu		
$\text{Ca}^{+2} + \text{CO}_3^{-2} \rightarrow \text{CaCO}_3$		

Sülfür döngüsünde heterotrofik bakteriler anaerobik ortamda sülfatı elektron alıcısı, organik karbonu karbon kaynağı olarak kullandığında H_2S ve CO_2 açığa çıkar (Çizelge 2.9.). H_2S gazının daha sonra ortamda nasıl davranacağını karbonat çökelişinin olup olmaması belirler. Açığa çıkan H_2S gazı eğer gaz fazında ortamdaki alınırsa, H_2S gazının sudan desorbsiyonu sonucu pH yükselir, çünkü bu gaz suda çözündüğünde ortama hidrojen iyonu vermektedir. Oluşan hidrojen sülfürü diğer bakteri türleri de kullanabilir. Eğer ortam anaerobik ise fotototrofik sülfür bakterileri H_2S 'ü kullanır ve hücre içi ve hücre dışı elemental kükürde dönüştürürler. Yine aynı şekilde ortamdaki H_2S uzaklaştığı için pH yükselir ve karbonat çökelişi meydana gelir. Eğer ortamda H_2S okside eden aerobik ototrofik bakteriler var ise sülfat ve H^+ iyonu oluşur. pH değeri azaldığı için ortamda kalsiyum iyonu olsa dahi çökme işlemi gerçekleşmez.

Çizelge 2.9. Heterotrofik faaliyet ve kükürt döngüsü esnasında pasif CaCO_3 çökelişi (Castanier vd., 1999)

HETOTROFİK BAKTERİLER, PASİF ÇÖKELİM-KÜKÜRT DÖNGÜSÜ			
(Bakreriler hücresel karbonu ortamdaki organik karbondan sağlar)			
METABOLİK YOL			
SÜLFAT İNDİRGENMESİ			
ÇEVRESEL KOŞULLAR			
ANAEROBİK			
Organik madde, Ca ⁺² ve sülfat mevcut			
BAKTERİ AKTİVİTESİ			
CO ₃ ⁻²	HCO ₃ ⁻		H ₂ S
H ₂ S desorbsiyonu sonucu pH artması	H ₂ S'in bakterilerce kullanımı		H ₂ S birikimi sonucu pH azalması
H ₂ S ↑↔ HS ⁻ + H ⁺ ↓	Anaerobik fotoototrofik sülfür bakterisi H ₂ S → S ⁰	Sülfür okside eden ototrofik aerobik bakteri 2O ₂ + H ₂ S → SO ₄ ⁻² + H ⁺	H ₂ S ↑↔ HS ⁻ + H ⁺ ↑
SONUÇ			
Ca ⁺² + CO ₃ ⁻² → CaCO ₃		pH değeri azaldığı için kalsiyum çökelişi gözlenmez	

2.9.2.2.2. Aktif CaCO_3 çökeliş prosesleri

Aktif CaCO_3 çökelişi yukarıda sayılan mekanizmalardan bağımsız olarak hücre içinde Ca ve CO_3 'ün metabolize edildiği ve henüz tam anlamıyla mekanizması belirlenemeyen faaliyetler sonucu meydana gelmektedir. Mikroorganizmaların negatif yük ve üzerinde değişik fonksiyonel gruplara sahip hücre duvarı Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi katyonları tutma yeteneğine sahiptir. Bu özellik bakterilere kristal oluşumu için çekirdekleşme yeteneği kazandırır. Aktif çökeliş için diğer hipotez; bakterilerin salgılamış oldukları hücre dışı polimerik maddelerin kalsiyum iyonlarını tutması ve çökelişine yardımcı olmasıdır. Son hipoteze göre mikroorganizmaların suda çökelişine neden olduğu varsayılan hücre içi kalsiyum metabolizmasının CaCO_3 çökeliş prosesini sağladığıdır (Hammes vd., 2003a).

2.10. Artım Teknolojileri Açısından Kalsiyumun Zararları

Kalsiyum derişimi yüksek endüstriyel atıksular borularda, kaynama kazanlarında, ısı değiştiricilerde karbonat, sülfat ve fosfat çökelekleri oluşturdukları için problem oluşturmaktadırlar. Yüksek kalsiyum derişimine sahip atıksular şeker fabrikaları, kağıt geri kazanım fabrikaları, kemik işleme, sitrik asit üretimi gibi endüstrilerden ve katı atık depolama sahalarında sızıntı suyu oluşumundan kaynaklanır. Kalsiyum özellikle ısı değiştiriciler ve pompalarda kireçlenme olarak bildiğımız tabakalaşmayla bu sistemlerin çalışmasını engeller ve fazla enerji sarfiyatına neden olmaktadır. Ayrıca, özellikle anaerobik reaktörlerin iyi işletilmesine engel olurlar (Van Langerak vd., 1997). Çünkü reaktör içerisindeki mikroorganizmaların üzerine granüller şeklinde çökelen CaCO_3 çökelekleri anaerobik bakterilerin spesifik aktivitelerini düşürür.

2.11. Kalsiyum Gideriminin Atıksu Artım Biyoteknolojisi Açısından Öne mi

Günümüzde anaerobik biyoteknoloji, enerji maliyetlerinin gün geçtikçe yükselmesine bağılı olarak klasik aerobik sistemlerin alternatifi olmaya başlamıştır. Parçalanabilir organik maddesi yüksek olan atıksuların arıtımında anaerobik sistemlerin kullanımı, aerobik sistemlerin düşük işletme performansı yüzünden zaten artık kabul edilen bir gerçektir. Günümüzde evsel ve organik madde içeriğı düşük atıksuların anaerobik sistemlerde arıtılabilirliğı henüz tam olarak kanıtlanmamasına rağmen, son yıllarda yüksek hızlı anaerobik sistemlerin teknolojisinin ve uygulamalarının gelişmesiyle tropik olmayan bölgelerde dahi bu sistemlerin kullanılabilecekleri ifade edilmektedir.

Anaerobik reaktörlerin önem kazanmasıyla birlikte işletme problemlerinin çözümü ile ilgili araştırmalarda artmıştır. Bu problemlerden bir tanesi kalsiyum içeriğı yüksek atıksuların olumsuz etkileridir. Yapılan çalışmalar yüksek kalsiyum derişimlerinin reaktör içerisinde çökelekler oluşturarak anaerobik reaktörlerin iyi işletilmesine engel olduğunu göstermiştir. Reaktör duvarlarında ve çıkış yapılarında olan çökelme ve tıkanma problemleri, karbonatın tüketilmesiyle reaktörün tamponlama kapasitesinin azalması, reaktörden fazla çamur çıkışına sebep olması, reaktör içerisindeki granüller üzerine çökelen CaCO_3 çökeklerinin spesifik bakteri aktivitelerini düşürmesi, çökeklerin reaktörün etkin hacmini azaltması gibi problemlere neden olmaktadır (Lettinga vd., 1997). Bu problemlerin çözümünde; NaOH ve Ca(OH)_2 gibi kimyasalların ilavesi ile pH yükseltilerek kum tanecikleri gibi kristalizasyon

yardımcıları varlığında CaCO_3 olarak çöktürme işleminin yapıldığı kimyasal kristalizasyon reaktörü kullanımı klasik olarak uygulanmakta olan bir yöntemdir. Klasik yöntemler oldukça etkin olmasına karşın genellikle işlemin izlenmesi ve kontrolü gereklidir. Ayrıca kimyasal kullanımı ve çıkış sularının oldukça alkali olması en önemli dezavantajlarından (Hammes vd., 2003b). Bu problemleri çözmek için, pH değerinin yükseltilmesiyle kalsiyumun CaCO_3 olarak çöktürüldüğü kimyasal kristalizasyon yöntemleri kullanılır. Bu yöntemler oldukça etkindir ancak işlemin sürekli izlenmesi ve kontrolü gerekmektedir. Ayrıca kimyasal yöntemlerle kalsiyum gideriminde başlıca dezavantajlar reaktif kullanımı ve arıtılmış suların yüksek alkali karakteridir (Hammes vd., 2003b).

Yapılan bir çalışmada kalsiyum içeriği yüksek bir atıksuyun arıtımı, tasarlanan kristalizasyon reaktörü ile başarıyla gerçekleştirilmiştir. YAÇYR'ü çıkış suyunda sağlanan bikarbonat alkalinitesi giriş suyu ile birleştirilerek kalsiyum içerisinde kum taneleri olan kristalizasyon reaktörü ile yüksek verimlerde (% 97-100) giderilmiştir (Lettinga vd., 1997). Bu proseste rektör veriminin aynı seviyede devam edebilmesi için reaktöre kum ilavesi ve tıkanma olmaması için karışımın çok iyi yapılması gereklidir.

Kalsiyumun anaerobik reaktör üzerindeki olumsuz etkisini minimize etmek için önerilen model sistemlerden bir tanesi de reaktör çıkış suyu geri döngüsüne yerleştirilen CO_2 sıyrıcı sistemdir. Böyle bir sistem kağıt fabrikası atıksularına uygulanmıştır. YAÇYR'ün geri döngüsüne CO_2 sıyrıcı sistem yerleştirilmiş ve geri döngü içindeki kalsiyum, suyun CO_2 'inin sudan uzaklaştırılması ile CaCO_3 şeklinde çöktürülerek sudan ayrılmıştır. Sistemin verimini arttırmak için geri sıyrıcı reaktöre NaOH ilavesi yapılmıştır (Kim vd., 2004).

2.12. Çalışmanın Amacı

Bu tez çalışmasında endüstriyel atıksularda bulunan kalsiyumun, arıtılan suların yeniden kullanılması amacıyla MKÇ prosesi yardımıyla giderimi çalışılmıştır. Öncelikle üre hidroliz eden mikroorganizmaların üretilmesi sağlanarak, kesikli beslemeli ve sürekli beslemeli reaktörlerde kalsiyum içeriği yüksek sentetik atıksulardan kalsiyum giderimini etkileyen çevresel şartlar ve işletme parametreleri araştırılmıştır. Optimum işletme şartları belirlendikten sonra BKR'ü ile gerçek şeker fabrikası atıksuyundan kalsiyum giderimi araştırılmıştır. MKÇ prosesi uzun zamandır bilinmesine rağmen

atıksulardan biyokatalitik kalsiyum giderimi üzerine literatürde son yıllarda birkaç çalışma haricinde çalışmalara rastlanmamıştır. Bu tez çalışmasında BKR'ün kalsiyum giderimi üzerindeki performansı bir çok değişken parametre dikkate alınarak araştırılmıştır.

BÖLÜM III

3. MATERİYAL ve METOT

3.1. Üre Hidrolizini Gerçekleştiren Mikroorganizmaların Üretilmesi

Aksaray evsel atıksularını arıtan uzun havalandırmalı aktif çamur tesisinden alınan mikroorganizmalar sürekli üre ile tazelenen ortama aşıl原因arak biyokütle üretimi gerçekleştirilmiştir. Üre hidroliz eden mikroorganizmalar aerobik ortamda inkübe edilmiştir. Dikkate alınan endüstriyel atıksuların KOİ içeriği (şeker üretimi, kağıt geri kazanımı, kemik işleme, katı atık deponi sahalarında oluşan sızıntı suları, ters osmozda oluşan proses atıksuları, sitrik asit üretimi) yüksek olduğu için aerobik heterotrof mikroorganizma kültürünün hem KOİ hemde kalsiyum giderimi için uygun olacağı düşünülmüştür. Aerobik üre hidrolizinin daha hızlı olduğu ve üreyi hidroliz eden üreaz enziminin aerobik metabolizmada daha fazla sentezleneceği düşünülmüştür. Ototrofik mikroorganizmaların CO₂'i kullanması sonucunda suyun pH değerinin artmasıyla su içerisindeki Ca⁺²'un CaCO₃ olarak çöktüğü bilinmektedir.

Biyokütle üretimi; çalkalama hızı 150 rpm ve ortam sıcaklığı 30 °C'ye ayarlanmış inkübatörde bileşimi Çizelge 3.1.'de verilen ve aşılı aktif çamurun bulunduğu kesikli reaktörlerde (500 mL'lik erlen) gerçekleşmiştir. Üst sıvılar gün aşırı değiştirilerek sentetik ortam yenilenmiş, bakterilere taze karbon, azot, fosfor ve iz elementler sağlanmıştır. Çamur üretiminde kullanılan sentetik atıksuyun bileşimini aşırı kirli karaktere getirebilmek için Holakoo vd., (2007) tarafından orta kirlilikte bir evsel atıksu bileşimi için verilen KOİ değeri belli oranda artırılmıştır. Şekil 3.1.'de üretilen ve Ca⁺² gideriminin yapıldığı bakteri kültürlerinin fotoğrafları verilmiştir.

Çizelge 3.1. Biyokütle üretiminde ve kesikli çalışmalarda kullanılan evsel atıksuların simulasyonunun esas alındığı sentetik atıksuyun bileşimi

Bileşik	Derişim, mg/L
Glikoz-KOI	600
Üre ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)	600
CaCl_2	33
Mineral ortam	
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	142
KH_2PO_4	62
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	39
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,24
$\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,42
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,25
ZnCl_2	0,46
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,81
Na_2CO_3	858
NaHCO_3	336



a. Karışık kültür üre hidroliz eden bakteriler



b. Kalsiyum karbonat çökeleklili inkubasyon sonrası bakterilerin görünümü (beyaz renk CaCO_3 tortularından ileri gelmektedir)

Şekil 3.1. Üreyi hidrolize eden bakteriler ile yapılan kesikli çalışmalarda.

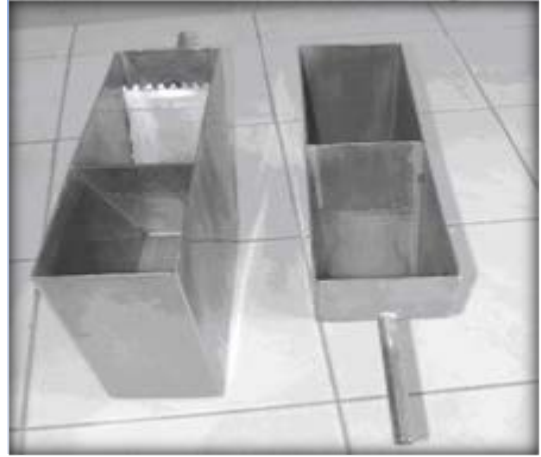
3.2. Çalışmalarda Kullanılan Reaktörler

Kesikli çalışmalarda Şekil 3.1.'de verilen erlenler içerisinde sıcaklık kontrollü çalkalayıcı içerisinde gerçekleştirilmiştir.

3.2.1. Aerobik BKR'nün özellikleri

Sürekli beslemeli çalışmalarda Şekil 3.2.'de fotoğrafı verilen BKR'ü kullanılmıştır. Reaktörün özellikleri aşağıda verilmektedir.

- Aerobik reaktörler 7x18x30 cm boyutlu olup işletme hacmi 1,5 L olan havalandırma havuzu ile işletme hacmi 0,75 L olan çöktürme havuzundan oluşmaktadır. Kullanılan malzemenin tamamı paslanmaz krom çelikdir.
- Havalandırma havuzundan çöktürme havuzuna su ve biyokütle geçişinin sağlanması için havalandırma ve çöktürme havuzu elekli bir perde ile birbirinden ayrılmıştır. Perdenin su seviyesinin üst kısmına yakın bölgesinde açılan 0,5 cm'lik delikler ile su ve biyokütle transferi gerçekleştirilmiştir.
- Perdenin su içindeki kısmının en uç noktası ile reaktörünün dip kısmı arasındaki 2 cm açıklık ile sistemde geri çamur döngüsü % 100 olarak gerçekleşmesi planlanmıştır.
- Çöktürme ünitesine savakla donatılmış çıkış yapısı eklenmiştir. Yüzen katı maddelerin su ile kaçışını engellemek amacı ile savak kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Aerobik olarak işletilen BKR'lerin genel görünümü

3.2.2. YAÇYR'nün özellikleri

Kalsiyum içeriği yüksek atıksuların anaerobik reaktörler üzerindeki etkilerini araştırmak için kullanılan reaktör Şekil 3.3.'de verilen YAÇYR seçilmiştir. Kullanılan bu reaktörün özellikleri aşağıda verilmektedir.

- Boyutlar: iç çap = 4,6 cm; yükseklik = 120 cm; toplam hacim = 2 L),
- Malzeme: paslanmaz krom çelik,
- Reaktörde kullanılan vana, çek valf ve borularda paslanmaz malzemeden imal edilmiştir.
- Her birinde 8 adet numune ve çamur musluğu bulunmaktadır,
- Geri devirli işletileceği de düşünülerek giriş yapısı üç yollu ve çekvalfli vana ile donatılmıştır,
- Çıkış yapısı reaktör gövdesine eklenebilen kapak şeklinde tasarlanmıştır çıkış yapısında gaz ve su ayrımını sağlayacak dalgıç perdeler ile iki adet su çıkış hattı ve iki adet de gaz çıkış hattı bulunmaktadır. Bunların tamamı akım kontrolü amacıyla vana ile donatılmıştır,



Şekil 3.3. YAÇYR'lerin genel görünümü

3.3. Çalışma Planı

3.3.1. Kesikli çalışmalar

Öncelikli olarak laboratuvarımız da Aksaray evsel atıksularıyla beslenen uzun havalandırılmalı aktif çamur tesisinden alınan aşırı mikroorganizmalar, içerisinde üre bulunan Çizelge 3.1.'de verilen sentetik atıksu ortamında çoğaltılarak çalışmalarda

kullanılacak biyokütleye dönüştürülmüştür. Bu mikroorganizmalarla kesikli reaktörlerde aşağıdaki ana başlıklar halinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

- Üre hidroliz eden mikroorganizmaların çoğaltılması,
- Zamanın kalsiyum giderimi üzerindeki etkisinin incelenmesi,
- Kalsiyum giderimi üzerinde üre derişimi etkisinin incelenmesi,
- Kalsiyum giderimi üzerinde kalsiyum derişiminin etkisinin araştırılması,
- Kalsiyum giderimi üzerinde pH etkisinin incelenmesi,
- Kalsiyum giderimi üzerinde biyokütle derişiminin etkisinin araştırılması,
- Kalsiyum giderimi üzerinde organik madde derişiminin etkisinin araştırılması.

3.3.2. Sürekli çalışmalar

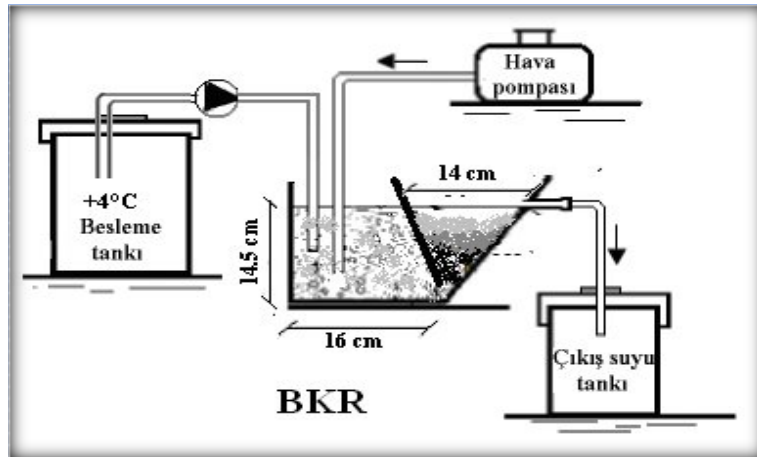
Kesikli olarak aerobik ortamda üretilen Ürolitik Kültür Mikroorganizmalar (ÜKM) ile aşıl原因 BKR'ü yeterince biyokütle derişimine erişilinceye kadar kesikli biçimde beslenmiştir. Yeterli miktarda (1500–2000 mg AKM/L) biyokütle elde edildiğinde sürekli beslemeye geçilmiştir. Bu mikroorganizmalarla sürekli reaktörlerde aşağıdaki ana başlıklar halinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

- Üre hidroliz eden mikroorganizmalarla aşıl原因 sürekli beslemeli tam karışımli BKR'de sabit işletme koşullarında gerekli biyokütle oluşumunun ve kemostat şartlarının sağlanması,
- Çamur Yaşının (ÇY) BKR'nün kalsiyum ve üre hidroliz verimi üzerine etkisinin belirlenmesi,
- Optimum çamur yaşıyla işletilen sürekli sistemde HBS'nin BKR'ün kalsiyum ve üre hidroliz verimi üzerine etkisinin araştırılması,
- Optimum ÇY ve HBS ile işletilen sürekli sistemde farklı kalsiyum derişimlerinin BKR'nün kalsiyum ve üre hidroliz verimi üzerine etkisinin belirlenmesi,
- Üre derişiminin BKR'nün kalsiyum ve üre hidroliz verimi üzerine etkisinin araştırılması,
- KOİ derişiminin BKR'nün KOİ giderim verimi, kalsiyum giderim verimi ve üre hidrolizi performansı üzerinde etkisinin araştırılması,
- Kalsiyum derişiminin BKR'ün performansına etkisinin araştırılması,

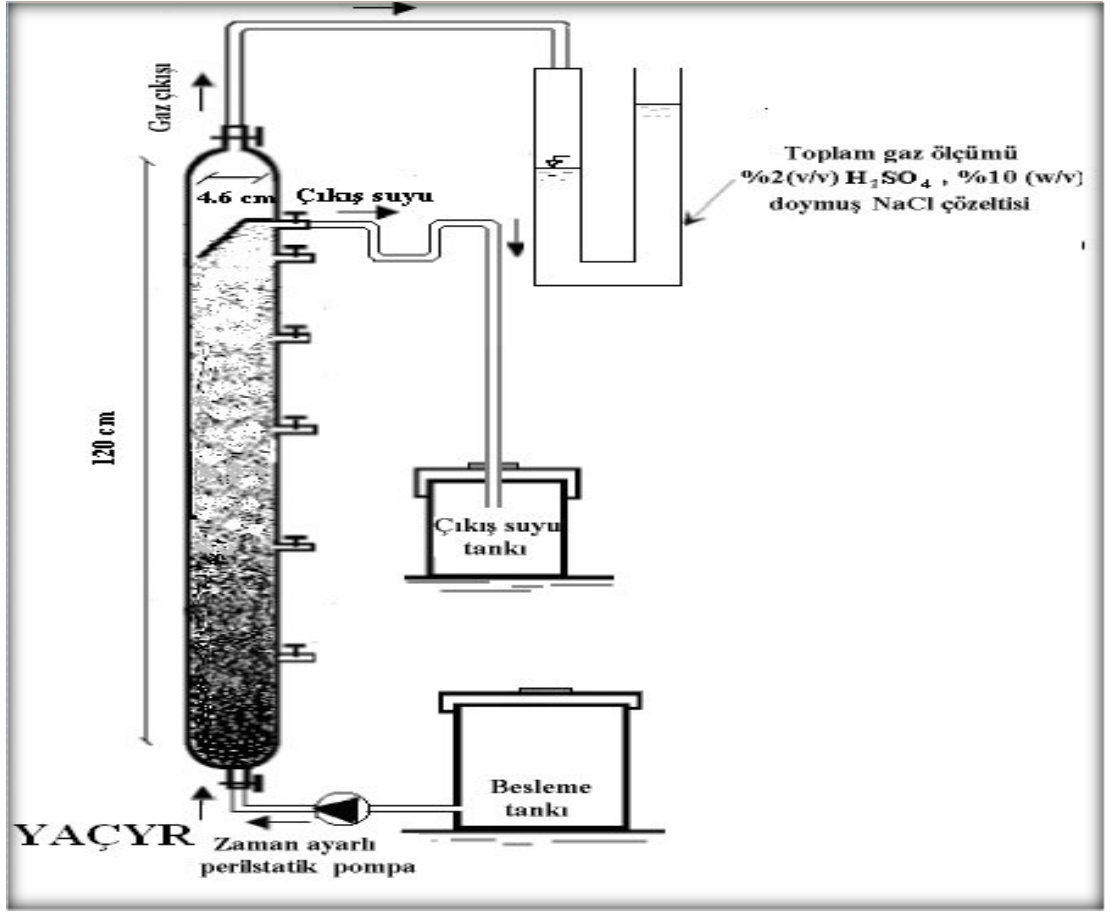
- Kalsiyum içeriği yüksek atıksuları temsilen hazırlanan simule kağıt fabrikası atıksuyunun anerobik arıtıma uygunluğu ve kalsiyumun anaerobik arıtıma olumsuz etki derecesinin araştırılması,
- Simule atıksu ile kalsiyum etkisini azaltmak için sürekli beslemeli BKR+YAÇYR kontak reaktör sistemi,
- Simule atıksu ile kalsiyumun etkisini azaltmak için sürekli beslemeli YAÇYR döngüsünde BKR işletilmesi,
- Gerçek bir şeker fabrikası atıksuyu karakterizasyonu ve arıtım çalışmaları, sırasıyla gerçekleştirilmiştir.

3.3.2.1. Sürekli çalışmalarda kullanılan reaktör sistemleri

Sürekli çalışmalarda Şekil 3.4-3.7. arasındaki reaktör sistemleri kullanılmıştır. Şekil 3.4. de BKR'nün şematik bir görünümü verilmektedir. Klima ile sağlanan 25 °C'lik ortamda sentetik atıksuların bozulmalarını minimize etmek amacıyla sabit sıcaklığı +4 °C olan bir soğutucudan peristaltik pompalar aracılığı ile reaktörlere verilmiştir. ÜKM'lar aerobik heterotrofik oldukları için aerobik şartlar için aynı zamanda havuzun tam karışımını da sağlayan hava pompaları kullanılmıştır.

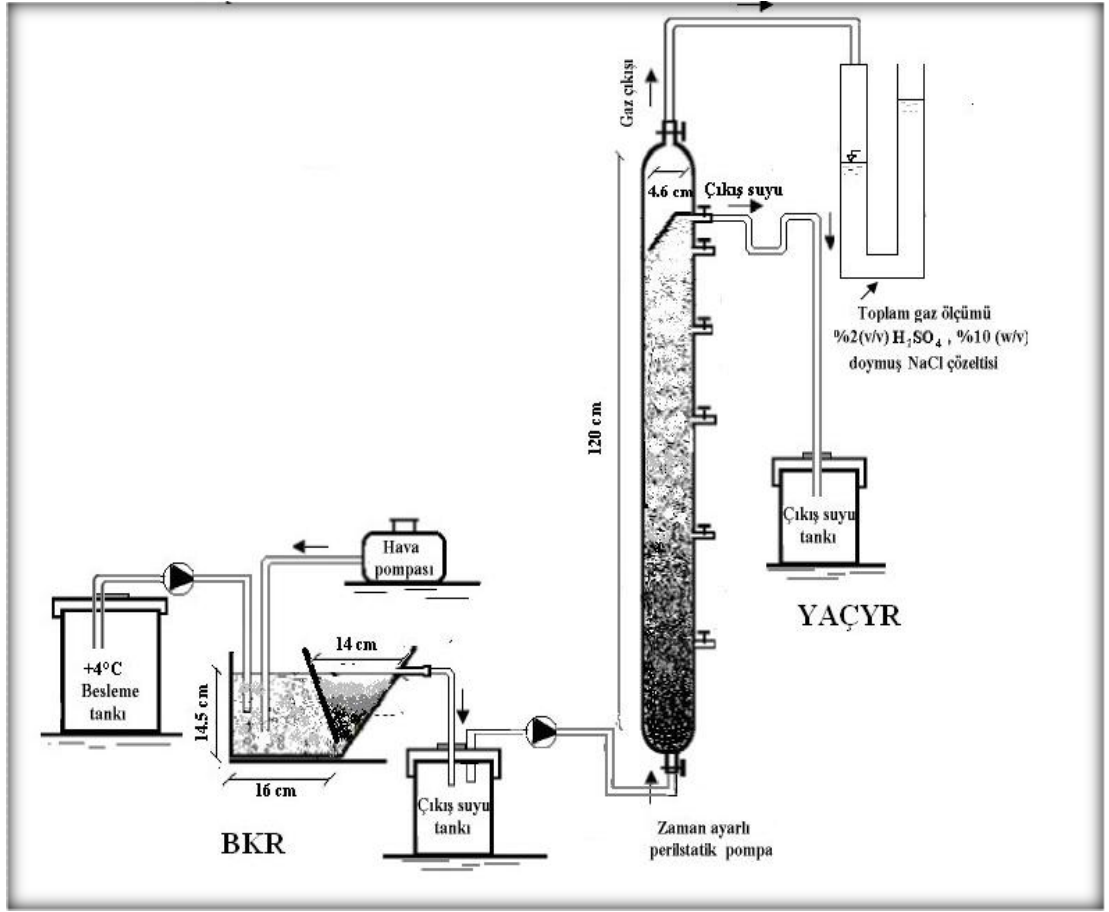


Şekil 3.4. Kullanılan BKR sisteminin şematik gösterimi



Şekil 3.5. Kullanılan YAÇYR sisteminin şematik gösterimi

Şekil 3.5.'de YAÇYR'nün şematik bir görünümü verilmektedir. Aynı şekilde, sentetik atıksular sabit sıcaklığı $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$ olan bir soğutucudan peristaltik pompalar aracılığı ile reaktörlere verilmiştir. Oluşan toplam gaz ölçümleri hacimce % 2 (V/V)'lik H_2SO_4 ve ağırlıkça % 10 (W/V)'luk doymuş NaCl içeren çözelti ile sıvı yer değiştirme metoduna göre yapılmış ve günlük olarak reaktörün gaz üretim miktarı izlenmiştir.

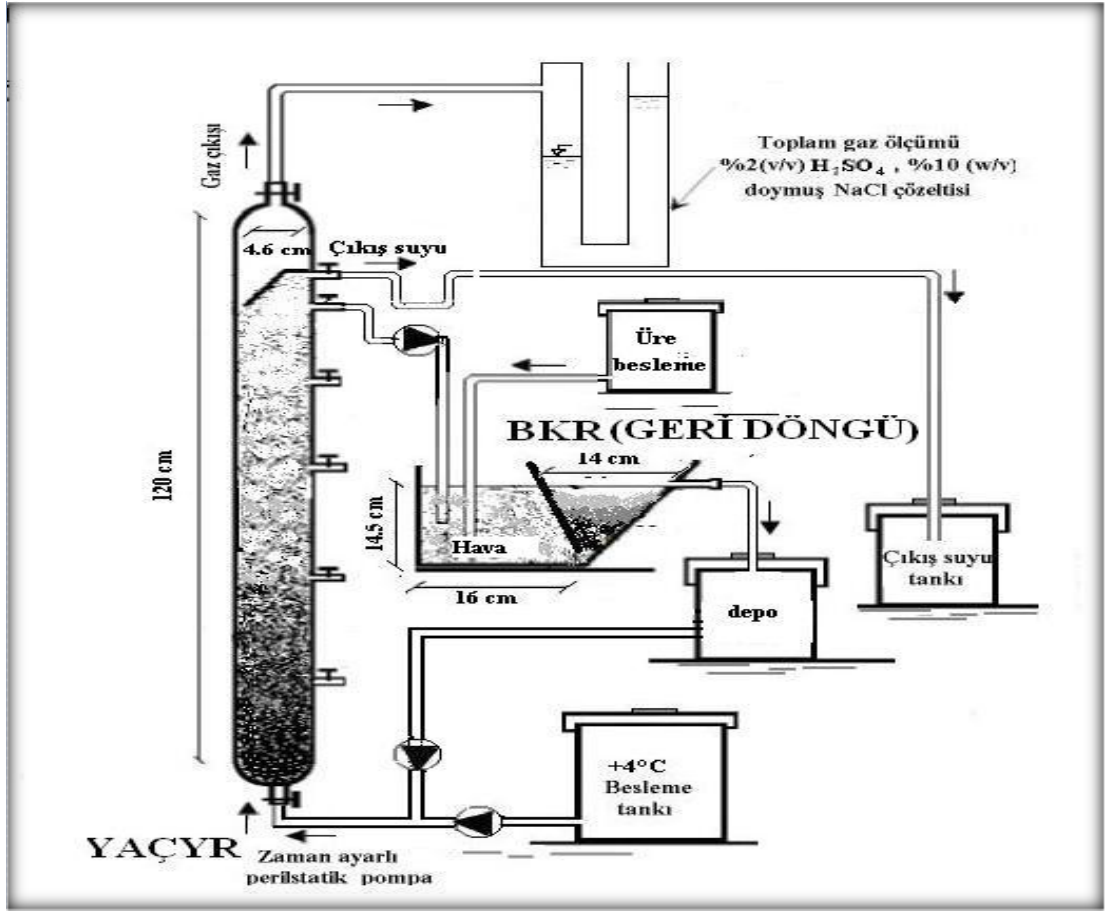


Şekil 3.6. Kullanılan sürekli beslemeli BKR+YAÇYR'ün şematik gösterim

Şekil 3.6.'da BKR+YAÇYR'ün şematik görünümü verilmektedir. Bu reaktör sisteminin amacı kalsiyumun anaerobik reaktörler üzerindeki olumsuz etkilerinin önlenmesi amacıyla, öncesine konulacak BKR sistemi ile bu etkilerin hangi ölçüde değiştiğinin izlenmesidir.

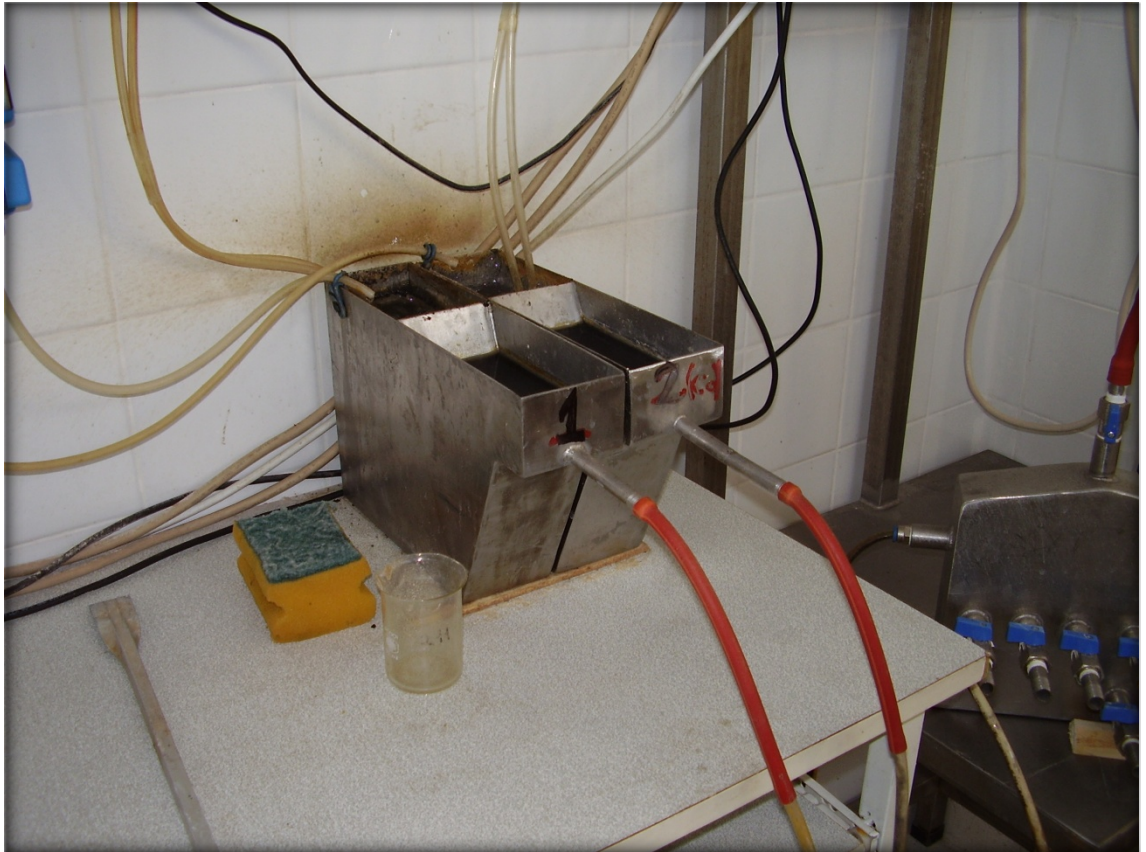
Şekil 3.7.'de YAÇYR geri döngüsünde aerobik BKR sisteminin şematik görünümü verilmektedir. Bu sistemin tasarlanmasındaki amaçlardan birtanesi YAÇYR çıkışındaki CO_2 'in karıştırma ile doğal olarak sıyrılması sonucu pH'ı yükseltmek, bir diğeri ise üre hidrolizi ile pH ve alkalinitenin yükselmesidir.

Şekil 3.8.'de laboratuvar ortamında reaktör sistemlerinden görüntüler verilmektedir.



Şekil 3.7. Kullanılan sürekli beslemeli YAÇYR geri döngüsünde aerobik BKR sistemi







Şekil 3.8. Sürekli beslemeli BKR ve anaerobik reaktör sisteminden görünüm

3.3.3. Şeker fabrikası atıksuyu ile ilgili çalışmalar

Kesikli ve sürekli çalışmaların ardından son olarak gerçek bir atıksuyun reaktör sistemlerimizde olan giderim performansları ve gerçek atıksuyun reaktör sistemleri üzerinde ne gibi etkilerinin olacağı araştırılmıştır. Bunun için sürekli sistemlerde kullanılan; YAÇYR'ün öncesine konulan BKR ile kalsiyumun anaerobik reaktörler üzerine olan olumsuz etkisinin araştırıldığı BKR+YAÇYR sistemi ve YAÇYR geri döngüsünde aerobik BKR sistemi işletilmiş ve sonuçlar izlenmiştir. Şekil 3.9.'da gerçek atıksuyla yapılan BKR+YAÇYR sisteminin ve YAÇYR geri döngüsünde aerobik BKR sisteminin laboratuvar görüntüleri yer almaktadır.







Şekil 3.9. Sürekli beslemeli BKR+YAÇ YR sisteminin ve YAÇ YR geri döngüsünde aerobik BKR sisteminde gerçek şeker fabrikası atıksularının arıtımının laboratuvar görüntüleri

3.4. Analitik Yöntemler

Çalışmalarımızda kullanılan analitik yöntemler ve cihazlar Çizelge 3.2.'de verilmiştir. Yapılan tüm çalışmalar standart metotlara uygun bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Analizlerde kullanılan cihazların kalibrasyonları zamanında ve teknik şartlara uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan tüm çözeltiler zamanında tüketilmeye çalışılmış, bozulmaların olduğunu düşündüğümüz reaktif ve çözeltiler kesinlikle kullanılmamıştır.

Çizelge 3.2. Çalışmalarda kullanılan analitik yöntemler ve cihazlar

Deney	Yöntem ve kullanılan cihaz ve gereçler	Referans
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	Kapalı refluks yöntemi spektrofotometrik UV-VIS Spektrofotometer Spectro UV-VIS RS (USA) Termoreaktör (WTW CR 4200 ve CR 2010-Germany)	APHA-AWWA-WEF(2005).5220 D
Toplam Organik Karbon ve TN (TOK/TN)	Enstrümental-Shimadzu TOC-VCPN model TOC/TN cihazı	APHA-AWWA-WEF(2005) 5310 B
Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ ₅)	Enstrümental WTW OxiTop 12 ve 6 (BOD) TS606/2-i	APHA-AWWA-WEF(2005) 5210 D
Sertlik ve Kalsiyum	Titrimetrik	APHA-AWWA-WEF(2005) 2340 C
Alkalinite	Titrimetrik	APHA-AWWA-WEF(2005) 2320 B
Amonyum	14752 Merc Spectroquant-Germany ölçüm kiti ThermoSpectronic- Aquamate Spectrophotometer-England	
Nitrat	Enstrümental-Dionex ICS-1000 Ion Chromatography (İyon Kromatografi) ve kit	APHA-AWWA-WEF(2005) 4110 B:C:D
Nitrit	Enstrümental-Dionex ICS-1000 Ion Chromatography (İyon Kromatografi)ve kit	APHA-AWWA-WEF(2005) 4110 B:C:D
Toplam Askıda Katı Madde (AKM)	Gravimetrik-pH SERIES OVEN/INCUBATOR PH050A ve MEMMERT UNB-400 model etüvler ve KNF model vakumpompları	APHA-AWWA-WEF(2005) 2540 D
Toplam Uçucu Katı madde (TUKM)	Gravimetrik-Külfırını (Protherm-TURKEY)	APHA-AWWA-WEF(2005) 2540 E
pH	Enstrümental-pH 330i/SET (ORP ve pH problu)	
İletkenlik	Enstrümental-WTW LF330/SET-Germany model iletkenlik ölçer	APHA-AWWA-WEF(2005) 2510 B
Çözülmüş Oksijen	Enstrümental-WTW Oxi 340i/SET-Germany	APHA-AWWA-WEF(2005) 4500 G
Çamur Hacim İndeksi	İmhoff hunisinde AKM değeri ölçülen karışımın yarım saat bekletildikten sonra çamur hacmi ölçümü	APHA-AWWA-WEF(2005) 2710 D.
Mikroskopik gözlem	Dijital kameralı SOIF BA2303i China (Işık Mikroskobu)	
Safsu üretimi	Ultra Safsu cihazı Millipore Direct-Q® 3 Ultrapure Water Systems (France)	
Çamurda metal analizi	Mikrodalga cihazı (MILESTONE START D Microwave Digestion System (Italy)	
Kesikli çalışma inkubatörü	Çalkalayıcı-inkubatör (ZHICHENG ZHWY 200B-China)	
Numune hazırlama	Santrüfuj Cihazları Sigma 1-6-Germany	
Anaerobik reaktörlerde metan yüzdesi tayini	Dräger Pax®Ex metan gazı yüzde ölçme cihazı	
Tartımlar	Hassas Teraziler AND GF 600 ve AND GR-200 (Japan Presica XB 220A)	

BÖLÜM IV

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Kesikli Çalışmalar

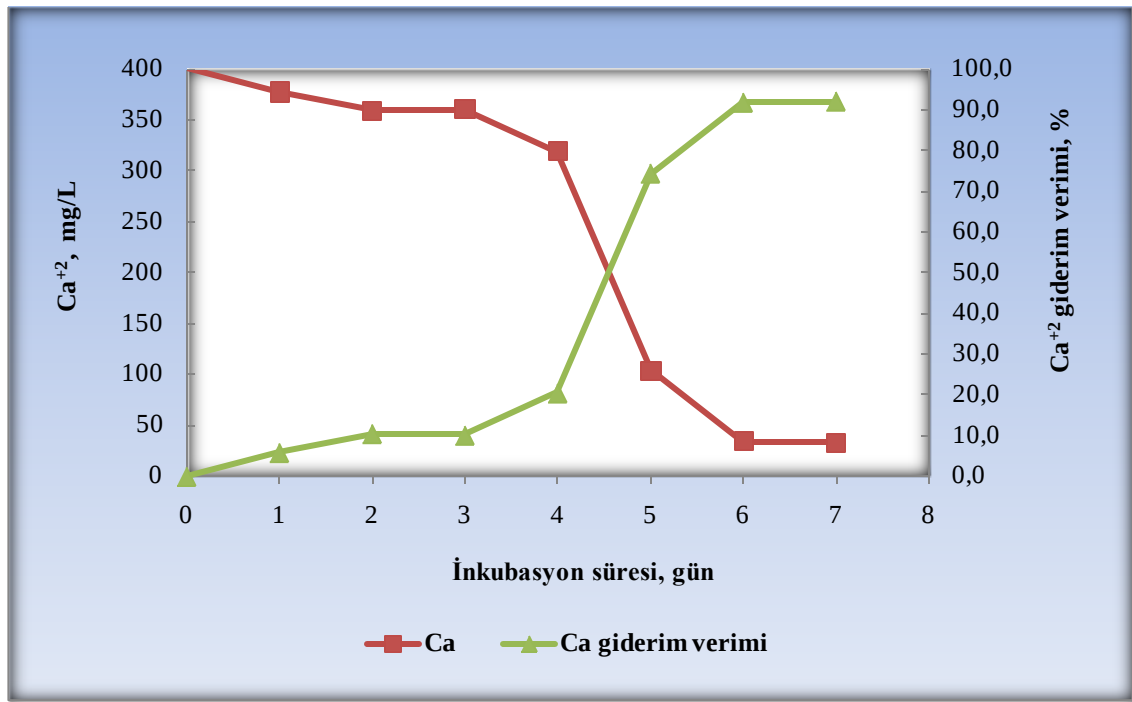
4.1.1. Zamanın kalsiyum giderimi üzerindeki etkisi

Bu çalışmada inkübasyonla birlikte kalsiyum giderimi için optimum sürenin tespiti amaçlanmıştır. 10 mM (600 mg/L) üre, 10 mM (400 mg/L) Ca^{+2} , 600 mg $\text{KOİ}_{\text{glikoz}}/\text{L}$ ve Çizelge 4.1.'deki bileşim ikili örnekleme ile çalkalayıcıda 25 °C'de inkübasyona bırakılmıştır. Her gün glikoz-KOİ'si ve mineral ortam stok çözeltiden örneklerin üzerine ilave edilmiştir. Üre ve Ca^{+2} ilave edilmemiştir. Toplam 14 adet 250 ml'lik erlen kullanılmış, her gün iki erlende ölçüm yapılmıştır. Kalsiyum derişimi ve giderim yüzdeleri Şekil 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Deneysel koşullar ve bileşim

Bileşim ve parametre	Değer
Deney süresi, gün	7
Etkin hacim, mL	150
Çamur derişimi, mg VSS L ⁻¹	221±5
KOİ* mg/L	1002.5±5
Üre derişimi mg/L (10 mM)	600,6 (10)
Ca^{+2} derişimi mg L ⁻¹ (10 mM)	400,8 (10)
Mineral ortam*	Çizelge3.1.'deki bileşim
pH	7,00±0,1
Sıcaklık, T, °C	25
Çalkalama hızı, rpm	150

*günlük ortama eklenmiştir, ± standart sapma.



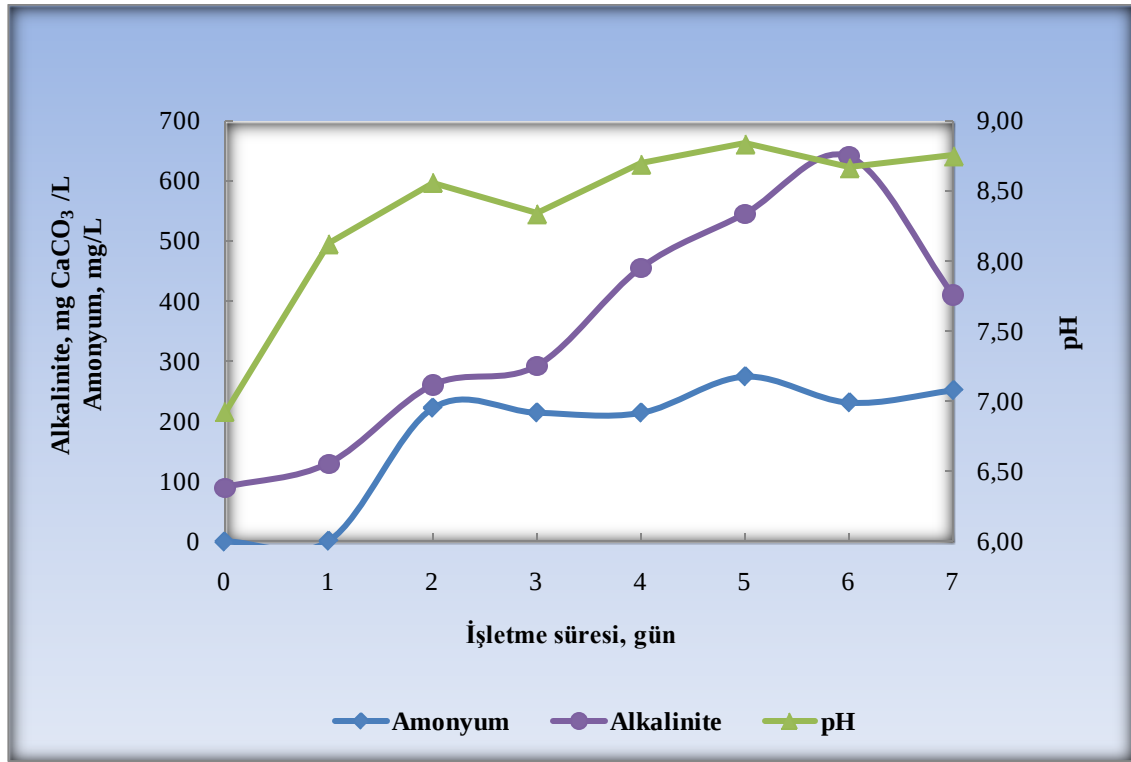
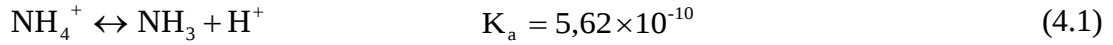
Şekil 4.1. İnkubasyon süresinin kalsiyum giderimi üzerine etkisi

Üre hidrolizinin sürekliliği için ortama başlangıçtaki miktarı kadar substrat ve mineral ortam derişik halde verilmiştir. Ayrıca buharlaşma sonucu hacim azalmasına karşı yapılan gerekli ilavelerle ortam her zaman aynı tutulmaya çalışılmıştır.

Optimum Ca^{+2} gideriminin 5. günde % 75; 6. günden sonra ise % 92 değerlerine ulaştığı görülmüştür. Hammes vd., (2003a) aynı koşullarda yaptıkları bir çalışmada, benzer sonuçlar (6. günde % 90 kalsiyum giderimi) elde etmişlerdir. 6. güne kadar geçen süreye start up süresi ismi verilmiştir. Bu süre sonunda üreaz aktivitesi artması ile beraber kalsifikasyon işleminin başlangıç şartlarından olan çökeltme çekirdeği oluşumu da gerçekleşmiştir. Şekil 4.2.'de bu süre zarfında diğer parametrelerin değişimleri verilmiştir.

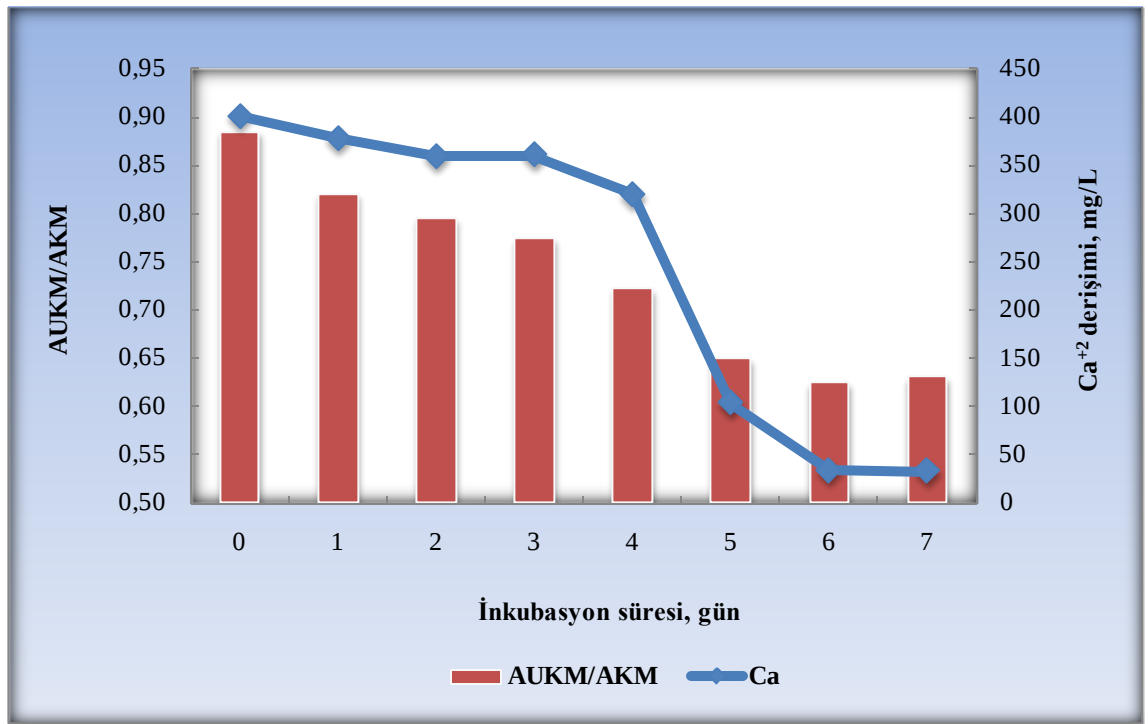
Teorik olarak amonyum oluşumunun Denlem 1.1'de görüldüğü gibi 1 mol ürenin hidrolizi sonucu 2 mol amonyum oluştuğu düşünülerek 10 mM'lık üre miktarının bulunduğu ortamda (360 mg/L (20 mM)) amonyum derişimlerinin olması beklenirken bu değer 260 mg/L seviyesinde ölçülmüştür. Bu fark; amonyumun bir kısmının Denklemler 4.1 uyarınca amonyak formunda kalıp uçmasından ve bir kısmının da ürolitik (üre hidroliz eden bakteriler) kültürün gelişimi esnasında hücre sentezinde kullanılmasından ileri geldiği sanılmaktadır. 6. günde alkalinite 640 mg CaCO_3/L iken

CaCO_3 çökeltme işleminde CO_3 'ın kullanımı nedeni ile 7. günde 410 mg/L ye düşmüştür. pH 8,84 seviyesini aşmamıştır. Denklem 4.1 uyarınca pH değerinin yükselmesi engellenmiş olmaktadır. Bunun sebebi üre hidrolizinden açığa çıkan NH_4^+ ve CO_3^{2-} organik maddenin parçalanması sonucu oluşan CO_2 'den kaynaklanan asiditenin tamponlanmasındır (Ferris vd., 2003). Bu sayede ortamın pH değeri mikrobiyal gelişim için sürekli uygun halde kalabilmektedir. Bu özellik biyokatalitik kalsiyum giderim proseslerinin kimyasal kalsiyum giderim prosesleri ile kıyaslandığında avantajlarından birini oluşturmaktadır.



Şekil 4.2. İşletim süresi boyunca pH, Alkalinite ve Amonyum değişimleri

7 günlük süresinin sonrasında düşük olan UAKM/AKM değeri kalsiyumun çamur ile birlikte çöktüğünü göstermektedir. Şekil 4.3.'de UAKM/AKM oranı ve kalsiyum değerlerinin zamana göre değişimleri verilmiştir. UAKM madde derişimi 221 mg/L den 1767 mg/L ye artarken, AKM derişimi 250 mg/L'den 2805 mg/L'ye artmıştır. İnkübasyon başlangıcında 0.88 olan UAKM/AKM oranı inkübasyon sonrası 0.62'ye düşmüştür.



Şekil 4.3. İnkübasyon süresi boyunca UAKM/AKM ve kalsiyum derişimi değışimleri

4.1.2. Üre miktarının kalsiyum giderimine etkisi

Çalışmanın bu kısmında üre derişiminin kalsiyum giderimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Kalsiyum giderim çalışmaları genellikle spesifik atıksular için uygulanabileceği için bu çalışma da bileşimi Çizelge 4.2.'de verilen kağıt fabrikası atıksuyunu temsil eden bir sentetik atıksu bileşimi oluşturulmuştur. Bu bileşim Kim vd., (2003), Kim vd., (2004) ve Holakoo vd., (2007) tarafından verilen mineral ortamların modifiye edilmesi ile hazırlanmıştır. Tüm çalışmalarda mineral ortamlar çalışmada hangi parametrenin değerlendirileceğine göre çeşitli modifikasyonlara uğramaktadır. Üre derişimleri reaktörlere 0-3844 mg/L (0-64 mM) arasındaki çeşitli derişimlerde verilmiştir ve işletim parametrelerindeki değışiklikler gözlenmiştir.

Ürenin kalsiyum giderimi üzerindeki etkisini araştırmak için Çizelge 4.3.'de verilen bileşim ve işletme koşulları hazırlanmıştır. Havalandırma işlemi difüzörlü hava pompaları ile gerçekleştirilmiştir.

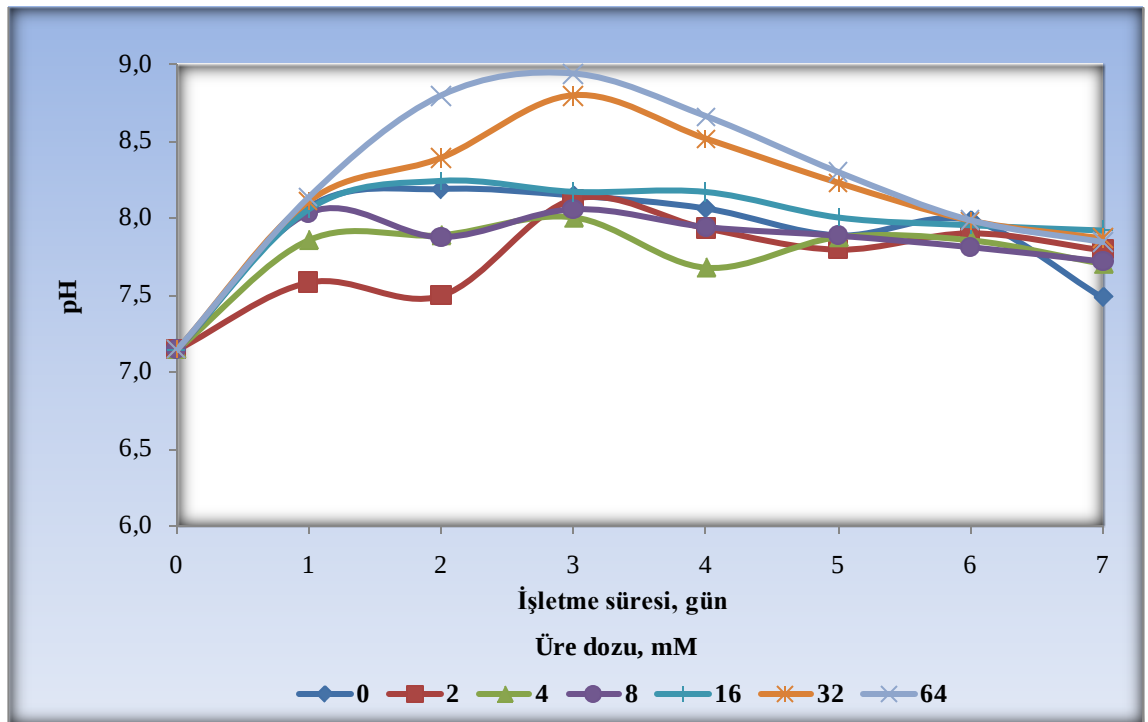
Çizelge 4.2. Sentetik kağıt fabrikası atıksuyu bileşimi

Amaç	Bileşik	Derişim, mg/L
Kağıt fabrikası	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1540
Kağıt fabrikası	Na_2CO_3	477
Kağıt fabrikası	NaHCO_3	378
Eysel atıksu	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	19
Eysel atıksu	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.118
Eysel atıksu	$\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.210
Eysel atıksu	CaCl_2	33
Eysel atıksu	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.123
Eysel atıksu	ZnCl_2	0.229
Eysel atıksu	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.404
Eysel atıksu	KH_2PO_4	132

Çizelge 4.3. Üre etkisi için deneysel koşullar ve bileşim

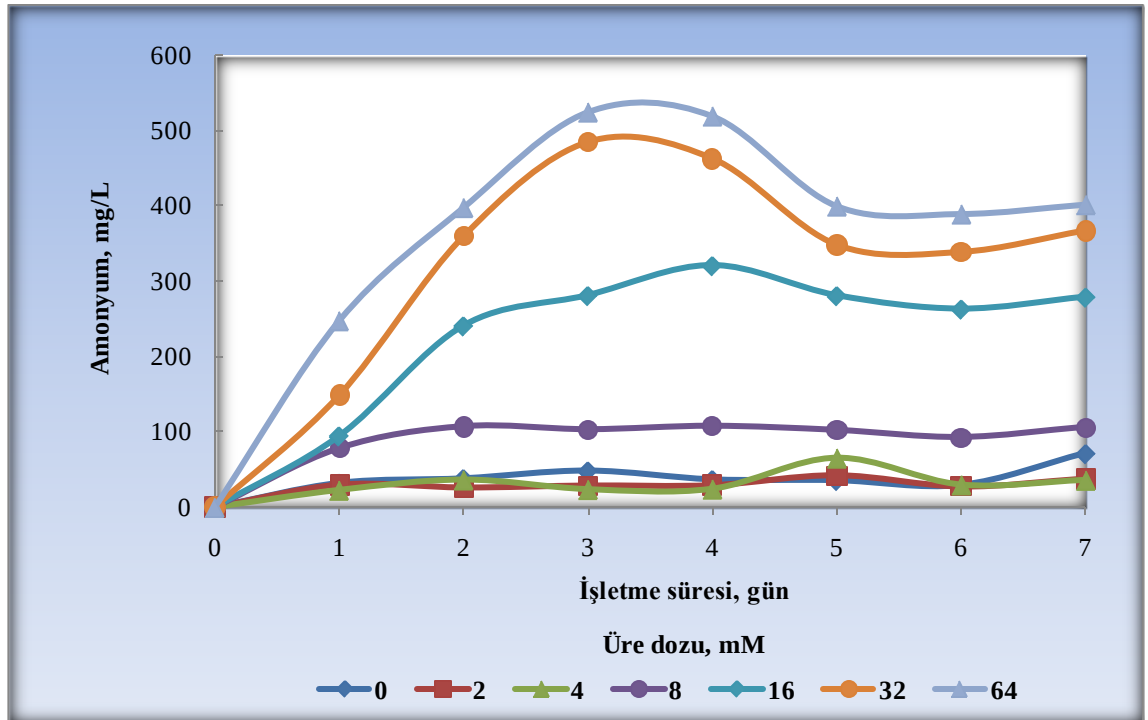
Bileşim ve parametre	Değer
Deney süresi, gün	7
Etkin hacim, mL	450
Çamur, mg UAKM/L; mg AKM/L	901; 1024
Glikoz-KOİ, mg/L	3000±5
Üre derişimi, mg/L (mM)	0-3844 (0-64)
Ca^{+2} derişimi mg/L (mM)	600,12 (15)
pH	7,00±0,1
Sıcaklık, T, °C	yaklaşık 20
Ç.O, mg/L	>2
Mineral ortam*	Çizelge 3.1.'deki bileşim
Alkalinite, mg CaCO_3 /L	900

Şekillerden görüldüğü gibi üre dozu kalsiyum gideriminde önemli bir parametredir. Üre ticari olarak temin edilecek bir kimyasal olduğu için optimum dozunun belirlenmesinin sürecin işletilmesinde önemli bir yeri vardır. İşletim süresinin de önemli bir parametre olduğu açıkça görülmektedir. Şekil 4.4-4.7.'de 7 günlük işletme sürecinde izlenen parametre değişimleri, Şekil 4.8. ve 4.9.'da ise 3. günde izlenen parametrelerin değişimi verilmektedir.



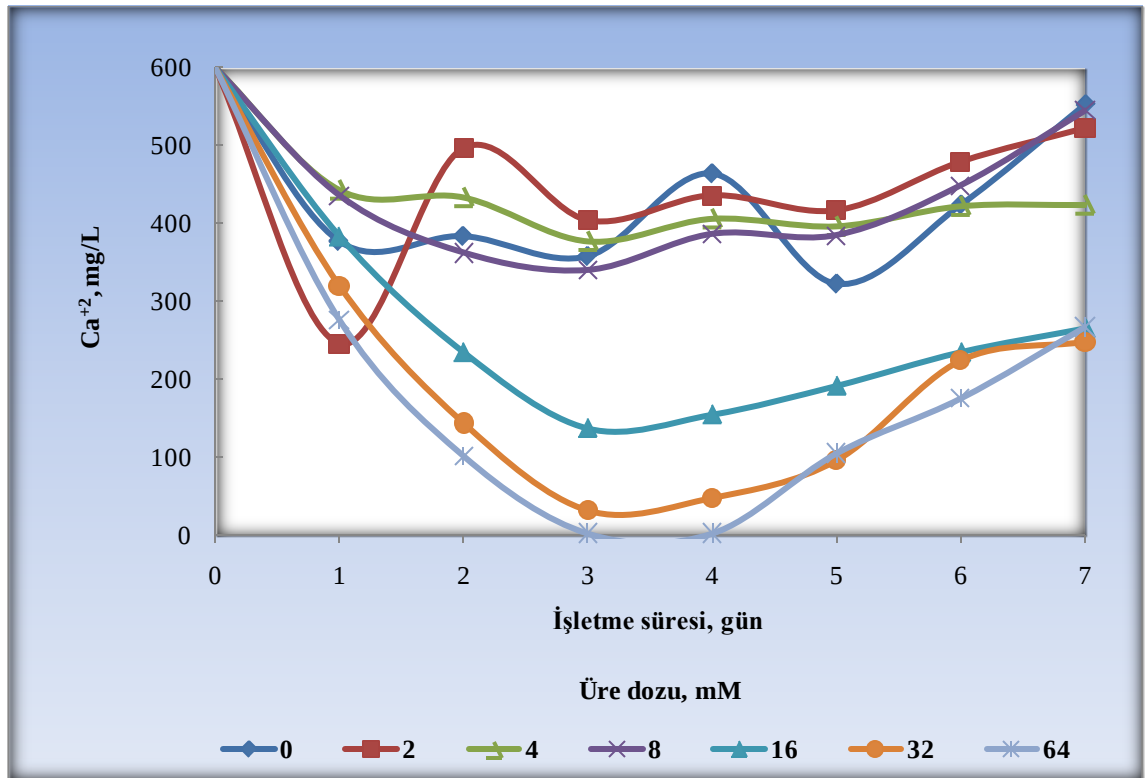
Şekil 4.4. 0-64 mM arası üre dozlarında işletme süresi boyunca pH değişimleri

Şekil 4.4. incelendiğinde 3 günlük bekleme süresinde üre dozunun 32-64 mM olduğu reaktörlerde pH seviyelerinin 8.5-9 arasında olduğu ve bu değerlerin ürenin hidrolizi ve Ca^{+2} 'nin CaCO_3 olarak çökelebilmesi için uygun pH aralığında olduğu görülmektedir.



Şekil 4.5. 0-64 mM arası üre dozlarında işletme süresi boyunca Amonyum değişimleri

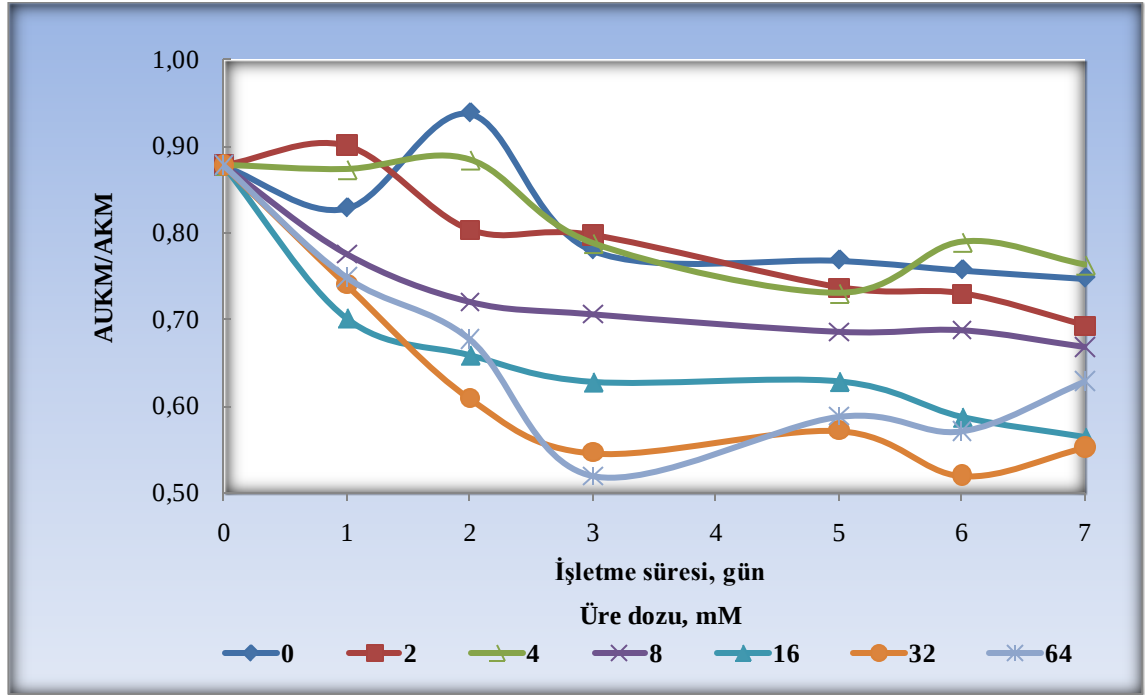
Şekil 4.5.'e baktığımızda artan üre dozlarında, ürenin hidrolizine bağlı olarak oluşan amonyum miktarının da giderek arttığını, ancak 3. günden sonra amonyum değerinde azalmalar olduğunu görmekteyiz. 3 günlük bekleme süresinde üre dozunun 32-64 mM olduğu reaktörlerde oluşan amonyum seviyelerinin en yüksek miktarlarda olduğu ancak teorik olarak 32 mM'lık üre dozlamasının da beklenen 1152 mg/L (64 mM) amonyum oluşumunun 483 mg/L seviyelerinde kaldığını görmekteyiz. Daha önceki bölümde de bahsedildiği gibi bunun muhtemel nedeninin amonyumun bir kısmının Denklem 4.2 uyarınca amonyak formunda kalıp uçmasından ve bir kısmının da ürolitik (üre hidroliz eden bakteriler) kültürün gelişimi esnasında hücre sentezinde kullanılmasından ileri geldiği sanılmaktadır. 3 günlük bekleme süresinden sonraki günlerde amonyumun azalması tahmini olarak ortamda nitrifiye edici bakterilerin çoğalması ve bununla beraber amonyumun tüketilmesiyle ortamda amonyum derişiminin azalması şeklinde yorumlanabilir.



Şekil 4.6. 0-64 mM arası üre dozlarında işletme süresi boyunca Ca^{+2} değişimleri

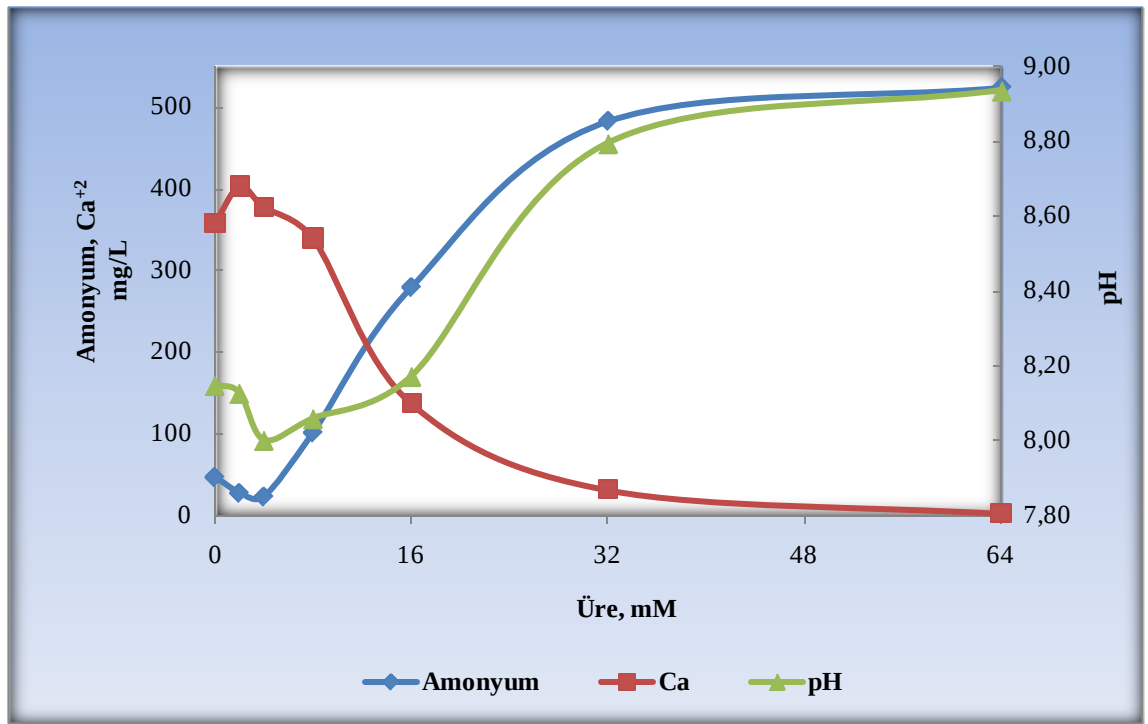
Şekil 4.6. incelendiğinde üre dozunun 32-64 mM olduğu reaktörlerde 3. gün sonunda % 99'un üzerinde bir kalsiyum giderimi elde edilmiştir. Sürenin etkisinin araştırıldığı çalışmada ise 5-6 günlük sürede kalsiyum giderimi % 75-92 seviyesinde sağlanabilmektedir. Bu sonuçlardan üre dozunun da önemli olduğu, teorik ihtiyacın biraz

üstünde daha iyi giderim verimi elde edildiği gözlenmiştir. Bunun muhtemel nedenlerinden bir tanesi üreden kaynaklanan azotun bir kısmının bakteriler tarafından hücre sentezinde kullanılması ve amonyağın bir kısmının sudan uçmasıdır. Denklem 1.1, 1.2 ve 1.3 incelendiğinde teorik olarak ortamdaki kalsiyumun mol sayısı kadar üreye ihtiyaç olduğu görülmektedir (Hammes vd., 2003b).



Şekil 4.7. 0-64 mM arası üre dozlarında işletme süresi boyunca AUKM/AKM değişimleri

Şekil 4.7.'ye baktığımızda düşük üre dozlarında Ca^{+2} 'nin $CaCO_3$ olarak yeterince çökelemediğini düşük olan AUKM/AKM oranlarından görülmektedir. 3 günlük bekleme süresinde üre dozunun 32-64 mM olduğu reaktörlerde kalsiyumun biyokütle ile birlikte çökelediğini ve AKM derişimine katkı sağladığını, bu nedenle başlangıçta 0.85-0.90 aralıklarında olan AUKM/AKM oranının bu reaktörlerde 0.52 seviyelerine düşmesine neden olmuştur. 3. günden sonra özellikle 5. ve 7. günlerde AUKM/AKM oranının yükselmesi, sürenin uzaması ile olası bir nitrifikasyon işlemi sonucu amonyumun ortamda kullanılması ve buna bağlı olarak pH azalması sonucu çöken kalsiyumun yeniden çözünür forma geçmesiyle AKM derişiminin azalmasından kaynaklanmış olabilir.



Şekil 4.8. 3 günlük bekleme süresinde 0-64 mM arası üre dozlarının Amonyum, Ca^{+2} ve pH değerleri üzerine etkisi

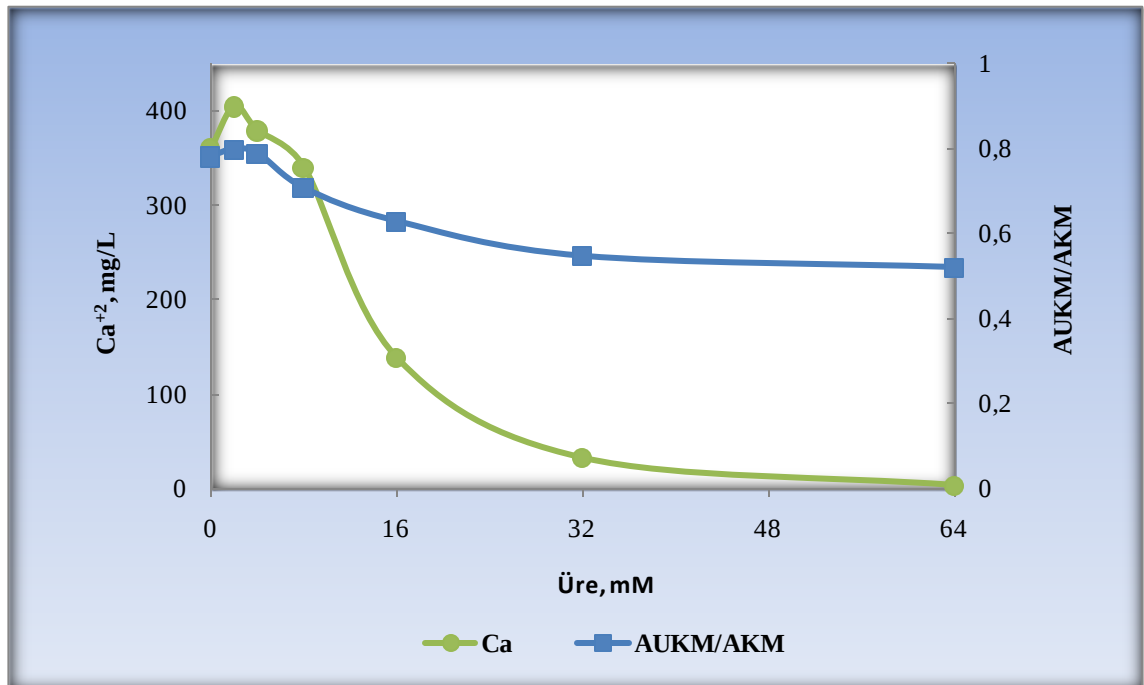
Şekil 4.8. incelendiğinde 3 günlük bekleme süresinde amonyum, Ca^{+2} ve pH parametreleri gösterilmektedir. Amonyum değeri üre hidrolizi sonucu olduğu için düşük derişimlerden yüksek derişimlere doğru bir artış olduğu ve 32 mM'lık üre derişimi bulunan reaktörde 484 mg/L olan değer, 64 mM'lık üre derişimi bulunan reaktörde ise 525 mg/L olduğu ölçülmüştür. Kalsiyum gideriminin düşük üre derişimlerinde çok az olduğu görülmektedir. Ortama verilen üre miktarının artmasıyla beraber giderilen kalsiyum miktarında artış olduğu ölçülmüştür.

32 mM'lık üre derişiminin bulunduğu reaktörde kalsiyum değerinin 32 mg/L seviyelerine kadar düştüğü ölçülmüştür. 64 mM'lık üre derişiminde ise çözünmüş kalsiyumun tamamına yakını ortamda çökmüştür. pH değeri de diğer parametrelere benzer biçimde üre derişiminin artışıyla beraber yükselmektedir. Bunun nedeni üre hidrolizi sonucu oluşan amonyumun ortamın pH değerini yükseltmesi olarak söylenebilir. 32 mM'lık üre derişiminde 8.8 olan pH değerinin 64 mM'da 8.9 değerine ulaştığı görülmektedir.

Şekil 4.9.'da 3 günlük bekleme süresinde kalsiyum giderimi ve buna paralel olarak değişen AUKM/AKM oranları değerlendirilmektedir. 32 mM ve 64 mM'lık üre derişimlerinde gerek kalsiyum giderimlerinin gerekse AUKM/AKM oranlarının birbirine yakın olduğu görülmektedir.

Ürenin ticari olarak temin edilecek bir kimyasal olduğu düşünülerek 32-64 mM'lık üre derişimlerinde tüm bu parametreler değerlendirildiğinde çok büyük farklar olmadığından 32 mM'lık üre derişimi bu şartlarda kalsiyum giderimi için uygun doz kabul edilebilir.

Alıkonma süresinin uzatılması kalsiyum giderim verimini yükseltmemekte, aksine ortamda nitrifikasyonun başlaması ihtimalini de artırmaktadır. Bilindiği gibi nitrifiye edici mikroorganizmaların spesifik büyüme hız sabitleri (μ) daha küçük olduğu için ancak belli sürede çoğalabilirler. Nitrifikasyonun gerçekleştiği reaktörlerde ototrofik faaliyet sonucu alkalinite tüketilir. Alkalinite tüketimi (CO_3^{2-} , HCO_3^-) pH değerinin düşmesine ve dolayısıyla CaCO_3 şeklinde çökelen kalsiyumun yine çözünür forma dönüşmesine neden olur.



Şekil 4.9. 3 günlük bekleme süresinde 0-64 mM arası üre dozlarının Ca^{+2} ve AUKM/AKM değerleri üzerine etkisi

4.1.3. Kalsiyum derişiminin etkisi

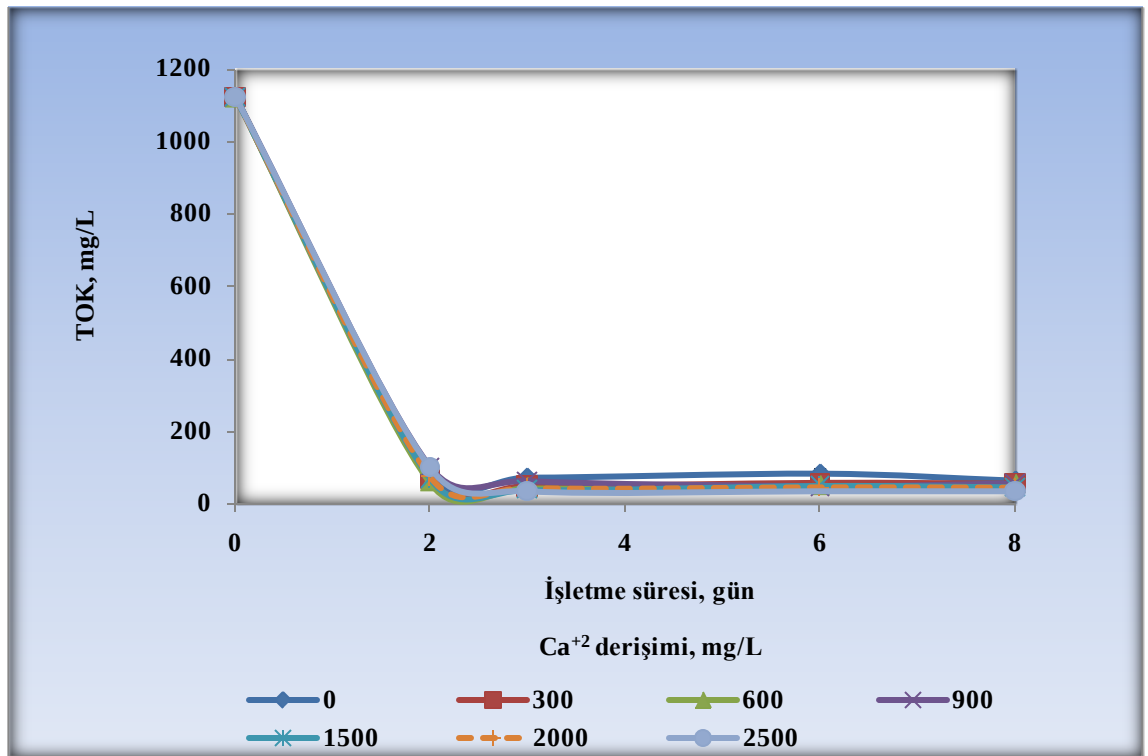
Çalışmanın bu kısmında kalsiyum derişiminin etkisi araştırılmıştır. Bunun için Çizelge 4.4.'de verilen bileşim ve işletme koşullarına sahip reaktörler, çalkalayıcı içerisinde inkübasyona bırakılmıştır. 2, 3, 6 ve 8. günlerde reaktörlerden örnekler alınıp analiz edilmiştir. Kalsiyum derişimleri reaktörlere 0-2500 mg/L (0-62.5 mM) arasındaki çeşitli derişimlerde verilmiştir ve işletim parametrelerindeki değişiklikler gözlenmiştir.

İşletim süresi boyunca izlenen parametrelerinin değişimi Şekil 4.10-4.17.'de verilen grafiklerde gösterilmiştir.

Çizelge 4.4. Deneysel koşullar ve bileşim

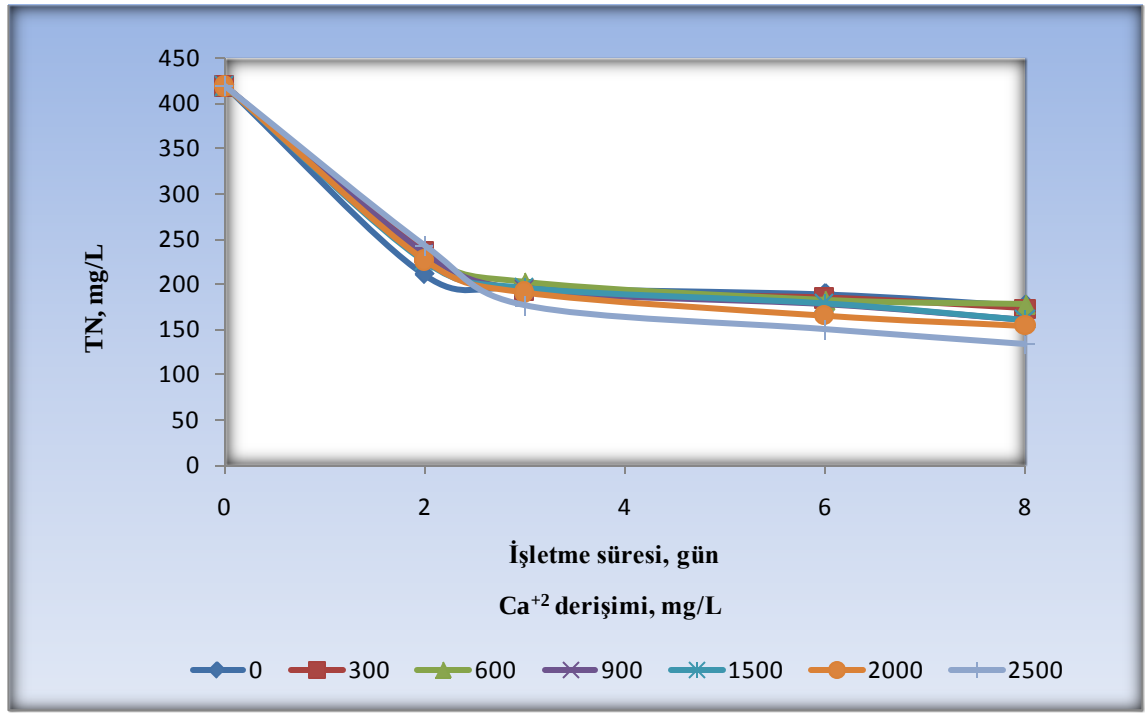
Bileşim ve parametre	Değer
Deney süresi, gün	8
Etkin hacim, mL	100
Çamur, UAKM mg UAKM/L	500
AKM mg AKM/L	556
ÇHI mL/g	28
Glikoz-KOI, mg/L	3000
Glikoz TOK, mg/L	1125
Toplam Azot, TN, mg/L	420
Üre derişimi, mg/L (mM)	900.9 (15mM)
Ca ⁺² derişimi mg/L (mM)	0-2500 (0-62.5)
pH	7,00±0,1
Sıcaklık, T, °C	20
Çalkalama hızı, rpm	150
Mineral ortam*	Çizelge 3.1.'deki bileşim
Alkalinite, mg CaCO ₃ /L	900

Şekil 4.10.'da çeşitli kalsiyum derişimlerinde işletme süresi boyunca TOK derişimleri gösterilmiştir. Yaklaşık olarak 3. günde tüm kalsiyum derişimlerinde TOK değerinin % 95'nin giderildiği gözlemlenmiştir. Bu durum 3. günde ortamda organik maddenin önemli bir kısmının mikroorganizmalar tarafından tüketildiğini göstermektedir. Organik madde tükendiği için 3. günden sonra biyokütle, metabolizması için gerekli enerjiyi içsel solunumla sağlamaktadır.



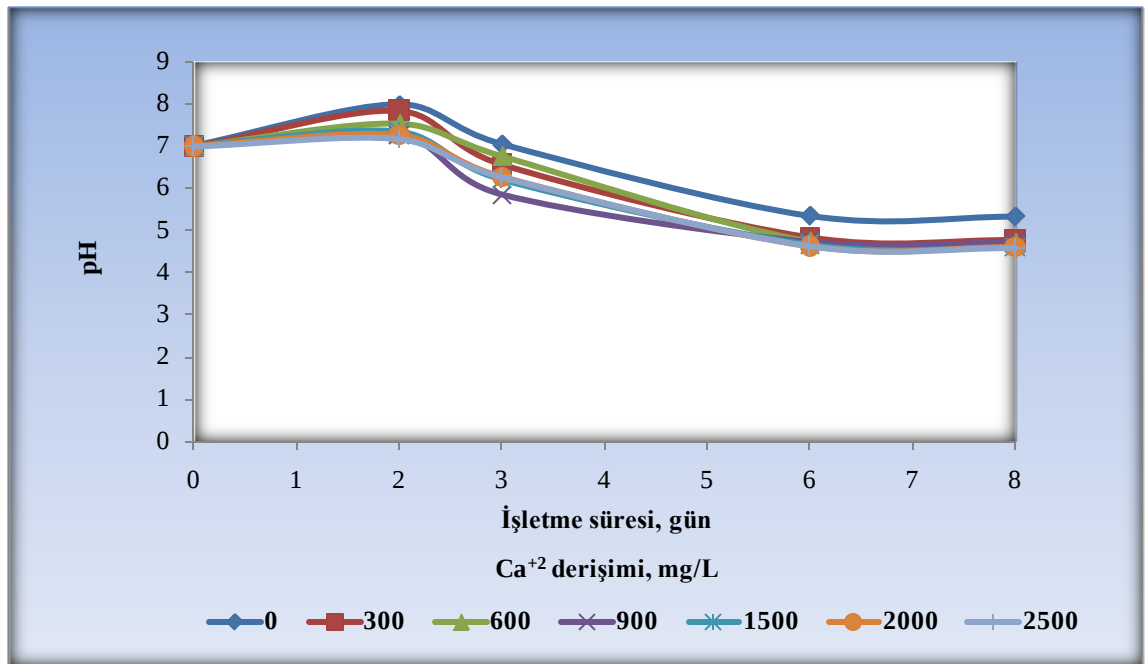
Şekil 4.10. 0-2500 mg/L arası Ca^{+2} derişimlerinin işletme süresi boyunca TOK değeri üzerine etkisi

Şekil 4.11.'de çeşitli kalsiyum derişimlerinde işletme süresi boyunca TN değerleri gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde 3 günlük bekleme süresinde başlangıçla 420 mg/L olan TN derişiminin 170 mg/L seviyelerine düştüğü görülmektedir. 6.günde ise 150 mg/L seviyelerine düşmektedir. TN giderimi tüm örneklerde TOK giderimi ile paralel olmuştur. Üreden gelen azot biyokütle sentezinde organik madde ile birlikte kullanılmaktadır. 3. günden sonra organik madde kullanımının yavaşlaması ile birlikte ortamdaki azot kullanımının da düştüğü şekilden görülmektedir.



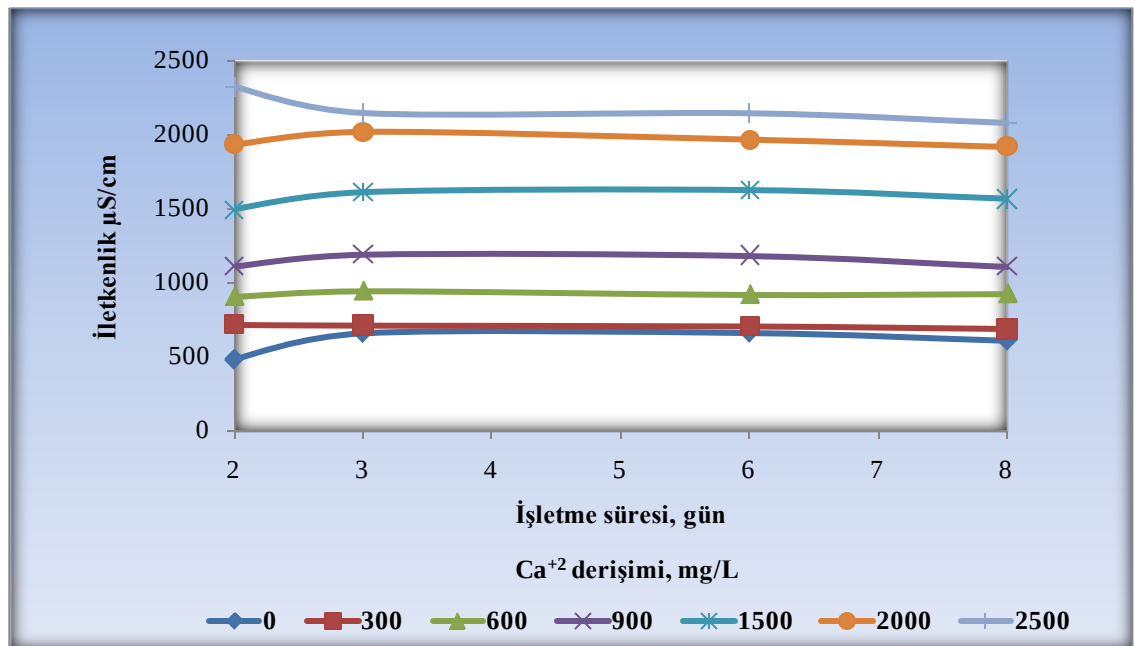
Şekil 4.11. 0-2500 mg/L arası Ca^{+2} derişimlerinin işletme süresi boyunca TN değeri üzerine etkisi

Şekil 4.12.'de örneklerde işletme süresi boyunca ölçülen pH değerleri gösterilmiştir. İşletme süresinin ikinci gününde hemen hemen tüm reaktörlerde pH değerinin 7-8 arasında olduğu görülmektedir. İlerleyen günlerde üre hidrolizi sonucu oluşan amonyumun nitrifiye edici bakteriler tarafından kullanılmasının, tüm örneklerde pH değerinde olan azalmaların nedeni olduğu düşünülmektedir. Ayrıca amonyağın bir kısmının zamanla uçması da pH azalmasının muhtemel nedenlerinden biri olabilir. Kalsiyum içermeyen örnekteki pH azalması kalsiyum içeren örneklerdeki pH düşüşü ile karşılaştırıldığında daha az olduğu görülmektedir. CaCO_3 çökeliminin pH'ı düşürdüğü bilinmektedir. Bu nedenle CaCO_3 çökelimi olan örneklerde pH'lar daha düşük gözlenmiştir.



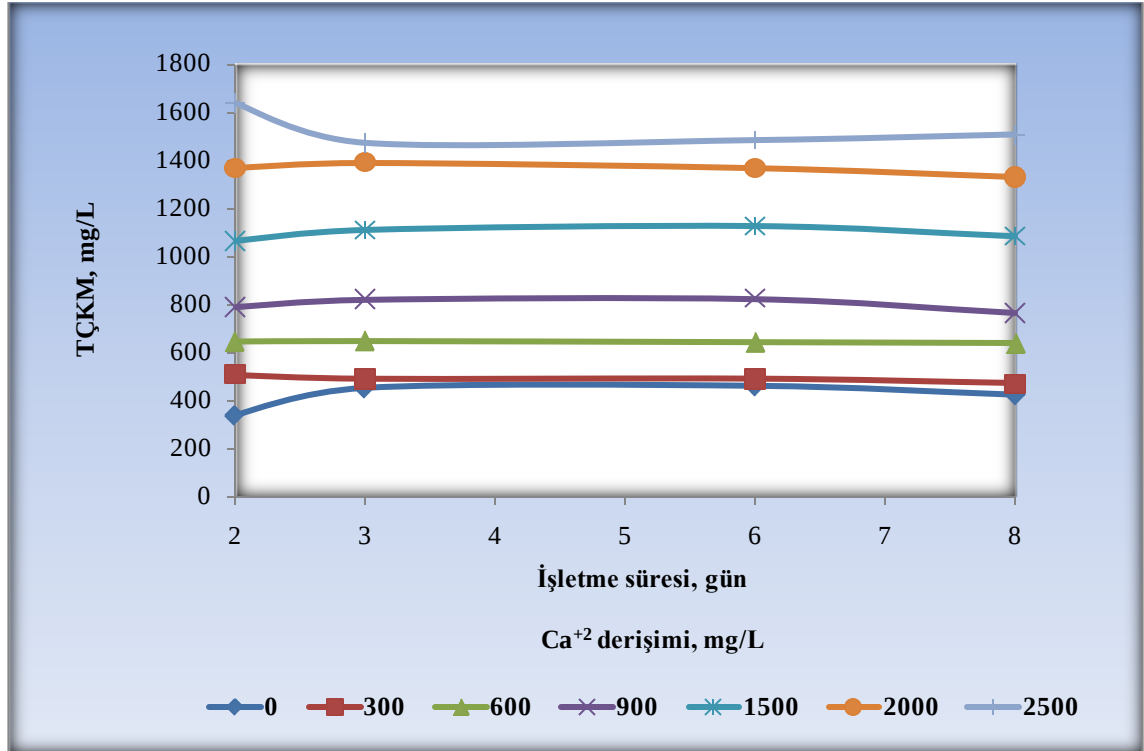
Şekil 4.12. 0-2500 mg/L arası Ca^{+2} derişimlerinin işletme süresi boyunca pH değeri üzerine etkisi

Şekil 4.13.'de çeşitli kalsiyum derişimlerinde işletme süresi boyunca iletkenlik değeri ölçülmüş ve kalsiyum derişiminin fazla olduğu reaktörlerde doğal olarak iletkenlik değerin de yüksek olduğu düşük derişimlerde ise düşük iletkenlik değerin de olduğu gözlenmiştir.



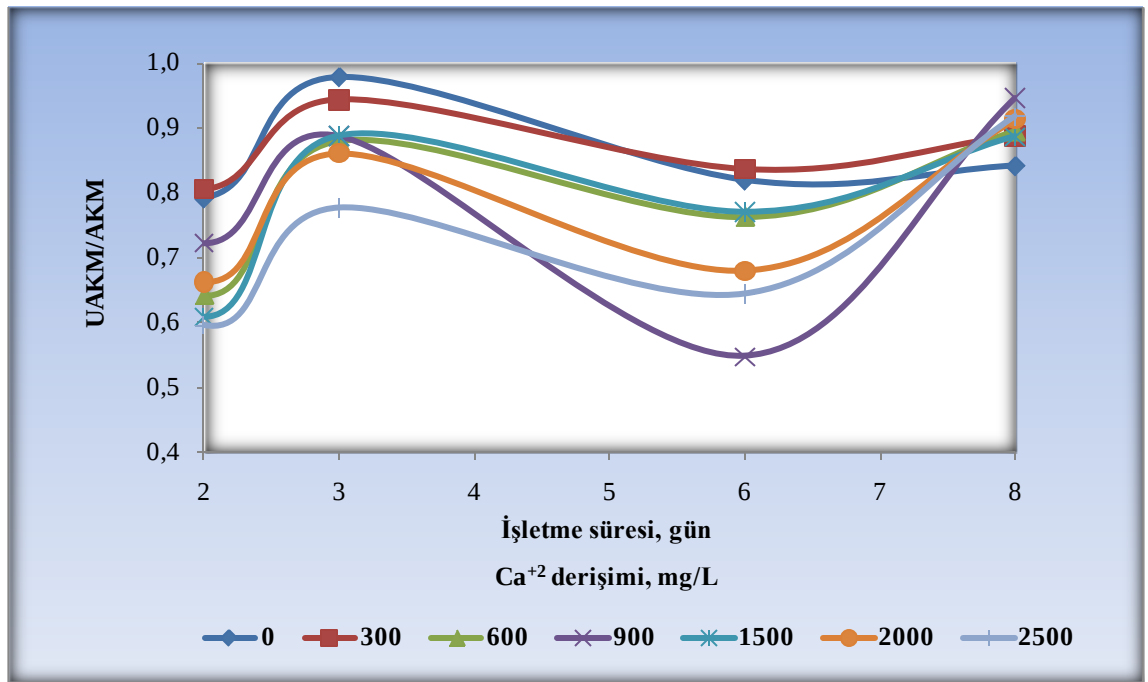
Şekil 4.13. 0-2500 mg/L arası Ca^{+2} derişimlerinin işletme süresi boyunca iletkenlik değeri üzerine etkisi

Şekil 4.14.'de çeşitli kalsiyum derişimlerinde işletme süresi boyunca TÇKM değerleri izlenmiş ve iletkenlik değerleriyle doğru orantılı olarak artan kalsiyum derişimlerinde yüksek TÇKM değerlerine, düşük derişimlerde ise giderek azalan TÇKM değerleri ölçülmüştür.



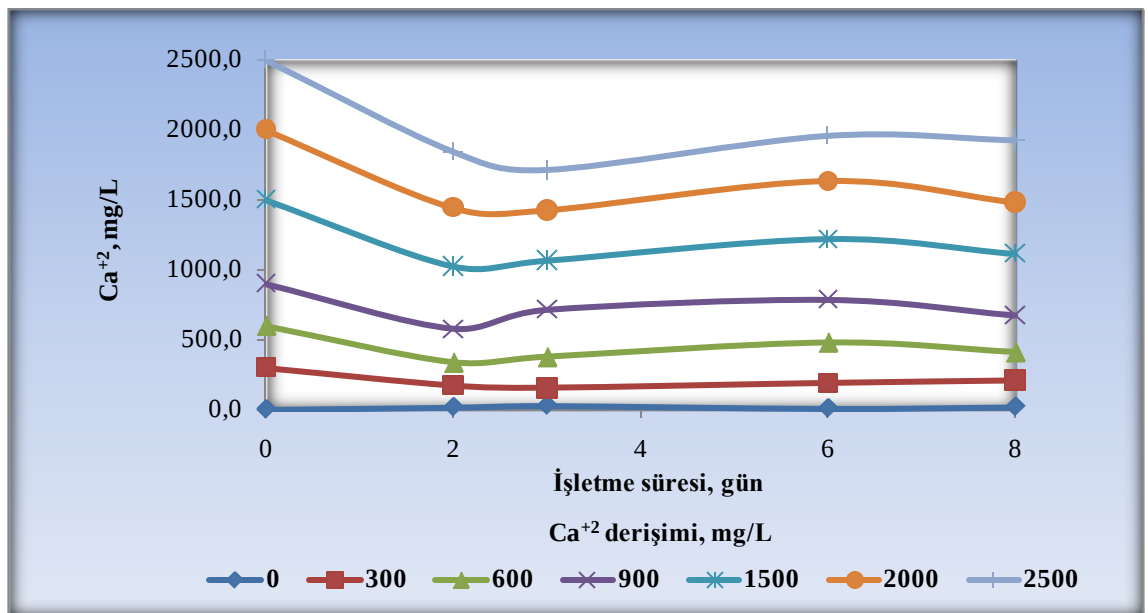
Şekil 4.14. 0-2500 mg/L arası Ca^{+2} derişimlerinin işletme süresi boyunca İletkenlik değeri üzerine etkisi

Şekil 4.15.'de çeşitli kalsiyum derişimlerinde işletme süresi boyunca AUKM/AKM oranları izlenmiş 3 günlük bekleme süresinde ortamdaki kalsiyumun tamamen çökmediği söylenebilir. Hiç kalsiyumun olmadığı reaktörde 0.98 olan AUKM/AKM oranının, derişim yükseldikçe arttığı ve 2500 mg/L kalsiyum derişimi olan reaktörde 0.78 seviyelerine çıktığı, buda kalsiyum derişimi arttıkça kalsiyumun çökebilirliğinin arttığı ve AKM derişimine katkı sağladığı yönünde açıklanabilir. 6. günde 900 mg/L kalsiyum derişimine sahip reaktörde 0.55 olan AUKM/AKM oranının 8. günde 0.95 seviyelerine çıkması ortamda nitrifiye edici bakterilerin çoğaldığı yönünde düşünülebilir. Üre hidrolizi sonucu üretilen amonyumun bu bakteriler tarafından tüketilmesi ve bunun sonucunda da pH azalmasına bağlı olarak kalsiyumun ortamda yeniden çözünür forma geçmesiyle birlikte azalan AKM derişiminin AUKM/AKM oranında yükselmeye yol açması şeklinde yorumlanabilir.



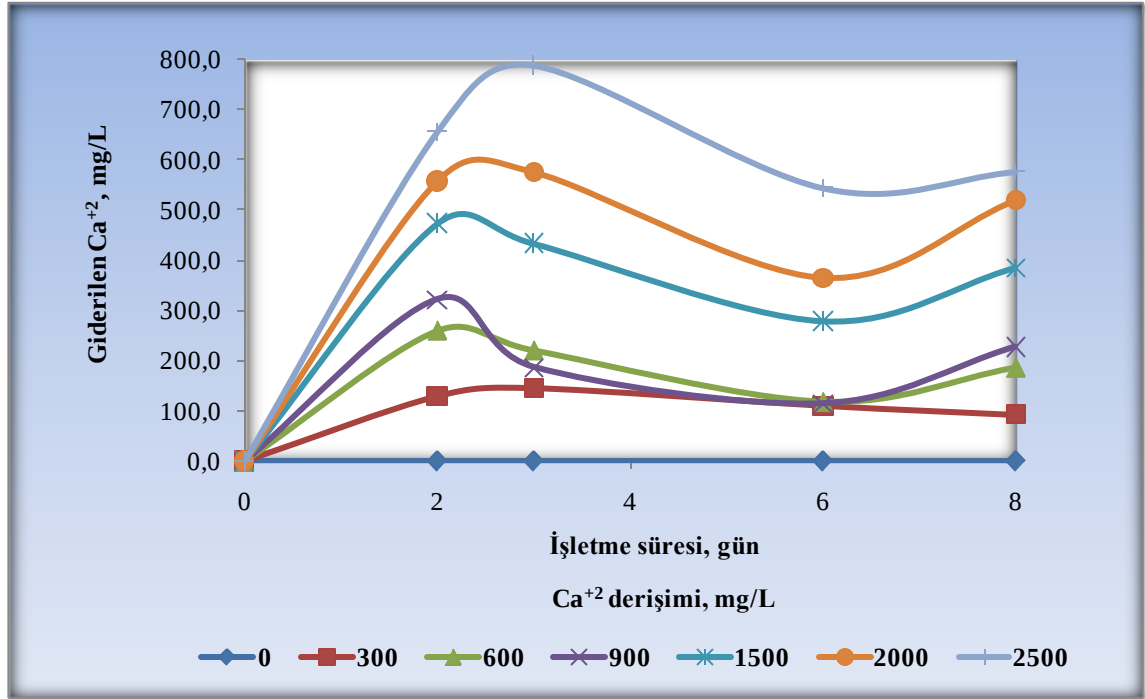
Şekil 4.15. 0-2500 mg/L arası Ca^{+2} derişimlerinin işletme süresi boyunca AUKM/AKM değeri üzerine etkisi

Şekil 4.16.'da çeşitli kalsiyum derişimlerinde işletme süresi boyunca kalsiyum miktarları izlenmiş ve artan kalsiyum derişimlerinde daha fazla çökeltme olduğu ve yaklaşık olarak 3. günden sonra kalsiyum değerinin ortamda çok büyük bir değişikliğe uğramadığı gözlenmiştir.



Şekil 4.16. 0-2500 mg/L arası Ca^{+2} derişimlerinin işletme süresi boyunca Ca^{+2} değeri üzerine etkisi

Şekil 4.17.'de çeşitli kalsiyum derişimlerinde işletme süresi boyunca kalsiyum giderim miktarları izlenmiş ve artan kalsiyum derişimlerinde daha fazla giderim olduğu ölçülmüştür. Çalışma sonuçları genellikle kalsiyum derişimi arttıkça giderilen miktarın da arttığını göstermiştir. Bu durum CaCO_3 'ın çözünürlük çarpımı ve CaCO_3 oluşum hızının kalsiyum miktarı ile doğru orantılı olarak artışı ile açıklanabilir. 3. günden sonra çok fazla olmasa da azalan kalsiyum giderim değerleri kalsiyumun ortamda çözünür forma geçmesinden kaynaklanabilir.



Şekil 4.17. 0-2500 mg/L arası Ca^{+2} derişimlerinde giderilen Ca^{+2} miktarı

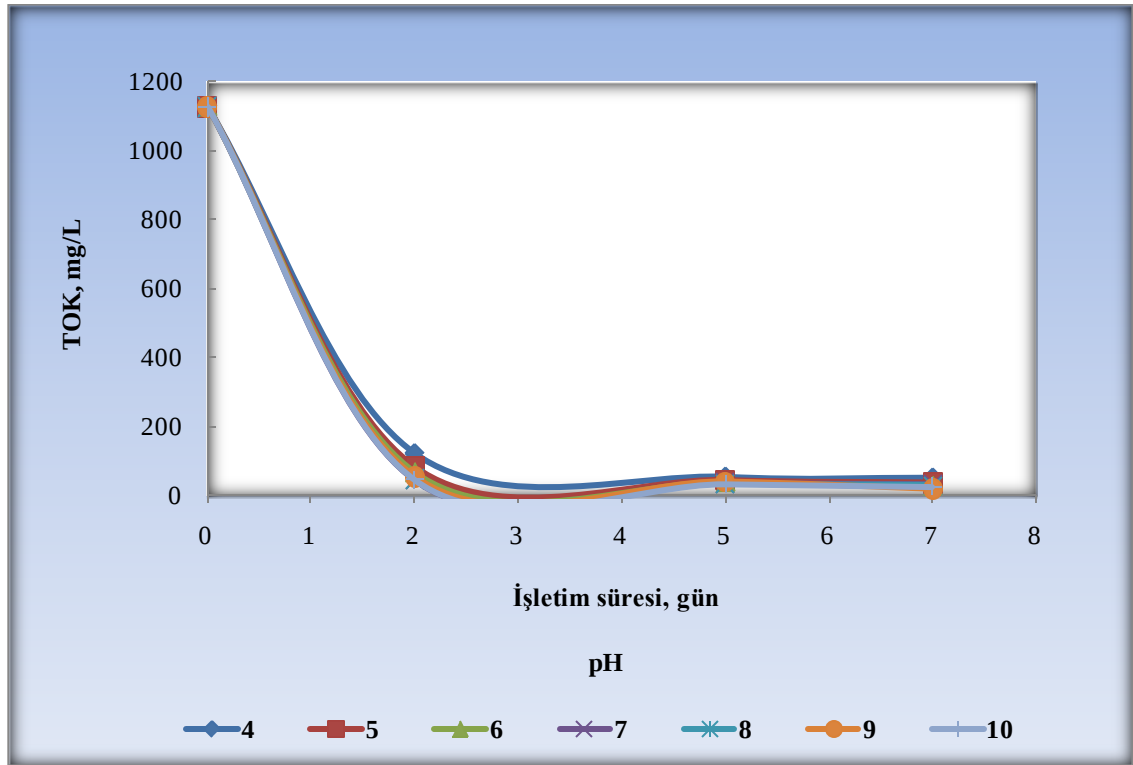
4.1.4. Kalsiyum giderimi üzerinde pH etkisi

Başlangıç pH değerinin etkisini araştırmak için Çizelge 4.5.'de verilen bileşim hazırlanıp çalkalayıcıda inkübasyona bırakılmıştır.

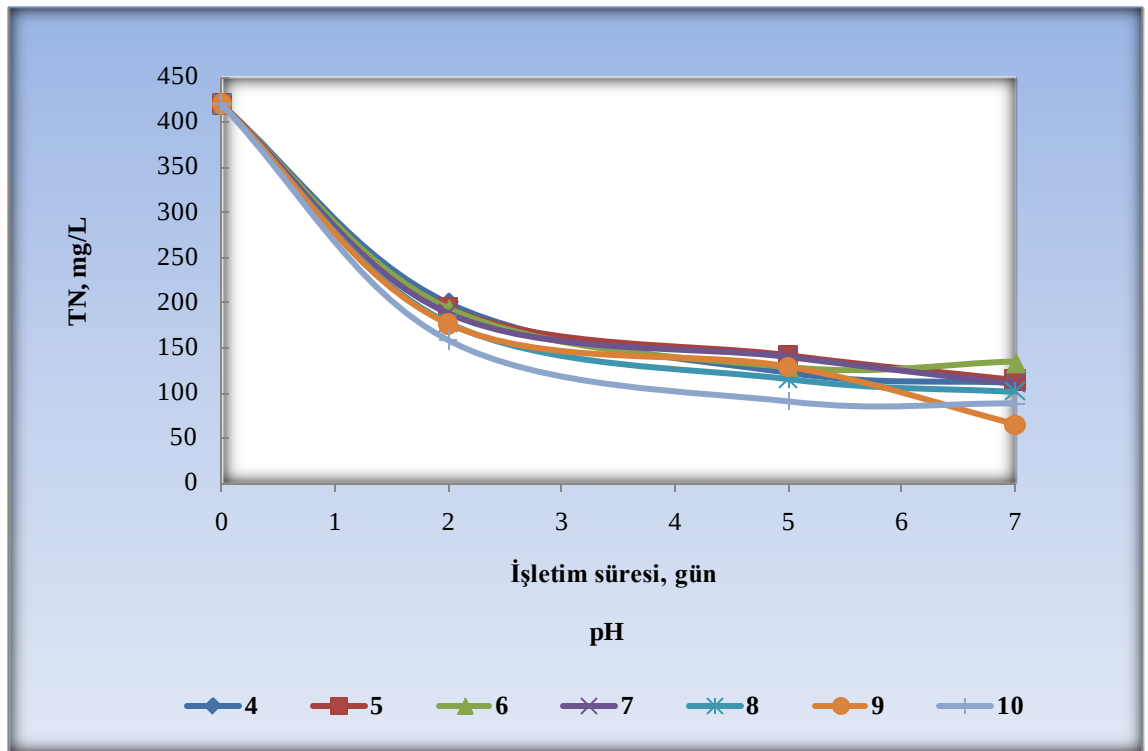
Çizelge 4.5. Deneysel koşullar ve bileşim

Bileşim ve parametre	Değer
Deney süresi, gün	7
Etkin hacim, mL	100
Çamur,	
UAKM, mg UAKM/L	250
AKM, mg AKM/L	224
ÇHI, mL/g	55.2
UAKM/AKM g/g	0.89
Glikoz-KOİ, mg/L	3000
Glikoz TOK, mg/L	1125
Toplam Azot, TN, mg/L	420
Üre derişimi, mg/L (mM)	900.9 (15mM)
Ca ⁺² derişimi mg/L (mM)	600 (15mM)
pH	4-10
Sıcaklık, T, °C	20
Çalkalama hızı, rpm	150
Mineral ortam*	Çizelge 3.1.'deki bileşim
Alkalinite, mg CaCO ₃ /L	900

Şekil 4.18.'de zamana karşı TOK değerlerinin değişimi verilmiştir. Başlangıç pH derişiminin organik madde giderimi üzerinde belirgin bir etkisi gözlenmemiştir.



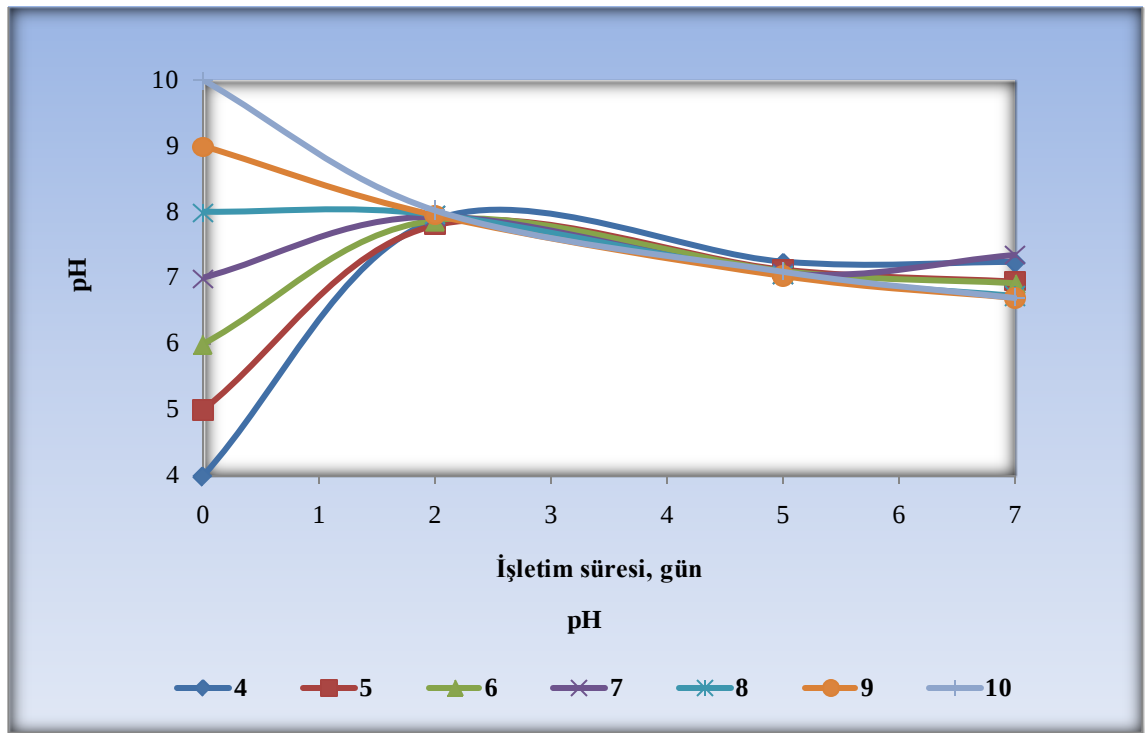
Şekil 4.18. 4-10 arası pH değerlerinin işletme süresi boyunca TOK değeri üzerine etkisi



Şekil 4.19. 4-10 arası pH değerlerinin işletme süresi boyunca TN değeri üzerine etkisi

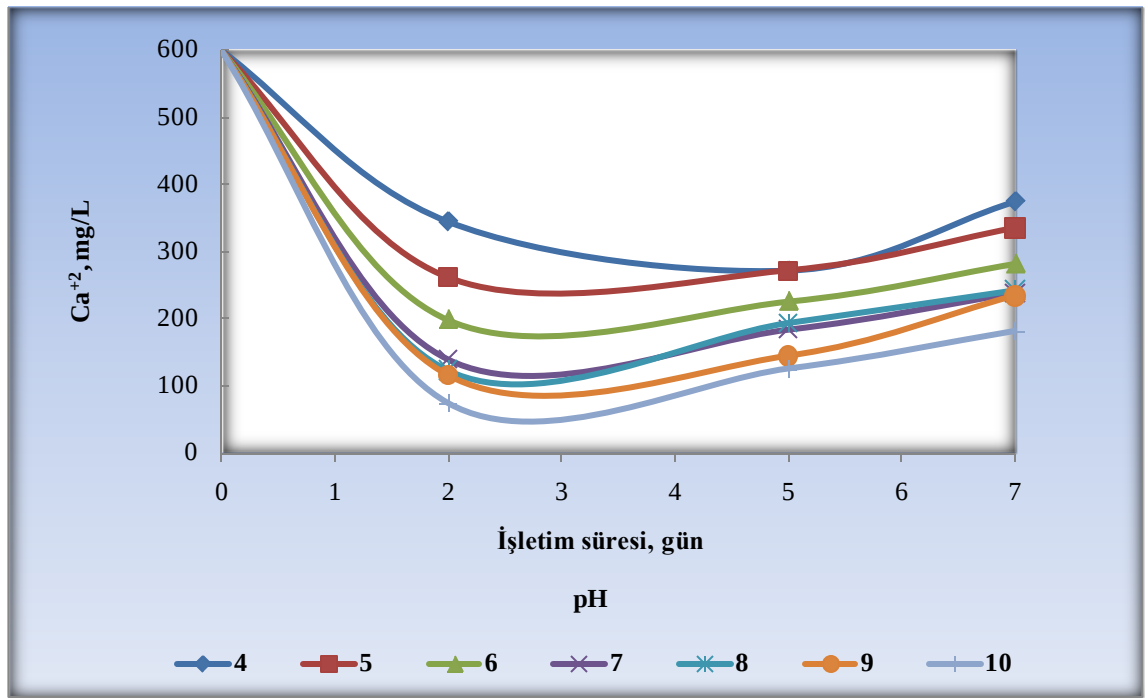
Şekil 4.19.'da TN değişimleri verilmektedir. TOK giderimine paralel olarak biyokütle sentezinde üreden kaynaklanan amonyum azotu kullanımı olduğundan zamanla tüm örneklerde TN değerlerinin benzer oranlarda azaldığı gözlenmiştir.

Örneklerin pH değişimleri Şekil 4.20.'de verilmektedir. İkinci gün sonucunda hemen hemen tüm örneklerde pH değerleri 8 değerine gelmiştir. Bunun nedeni $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ve $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ türlerinin ortam pH'ını tamponlama özelliğidir. Daha sonraki günlerde nitrifikasyonla amonyum tükenmesi, amonyum kullanımı, amonyak kaçıışı ve CaCO_3 çökelişi gibi olaylar nedeni ile alkalinite azalması ile birlikte pH değeri düşmüştür.



Şekil 4.20. 4-10 arası pH değerlerinin işletme süresi boyunca pH değeri üzerine etkisi

Şekil 4.21.'de başlangıç pH değerlerinin inkübasyon süresi boyunca Ca^{+2} giderimi üzerine etkisi görülmektedir. Düşük pH'larda inkube edilen örneklerde kalsiyum çökelimi daha yavaş gerçekleşmiştir. CaCO_3 çökelimi doğrudan pH'a bağlı olduğundan ve pH'ın CaCO_3 çökelimi için uygun seviyeye gelmesi de düşük pH'lı örneklerde zaman almıştır. İnkübasyon süresi uzadığında ise tüm örneklerde yukarıda söylenen gerekçelerle ortamdaki CaCO_3 çözünür duruma geçmiştir.



Şekil 4.21. 4-10 arası pH değerlerinin işletme süresi boyunca Ca^{+2} değeri üzerine etkisi

4.1.5. Kalsiyum giderimi üzerine biyokütle derişiminin etkisi

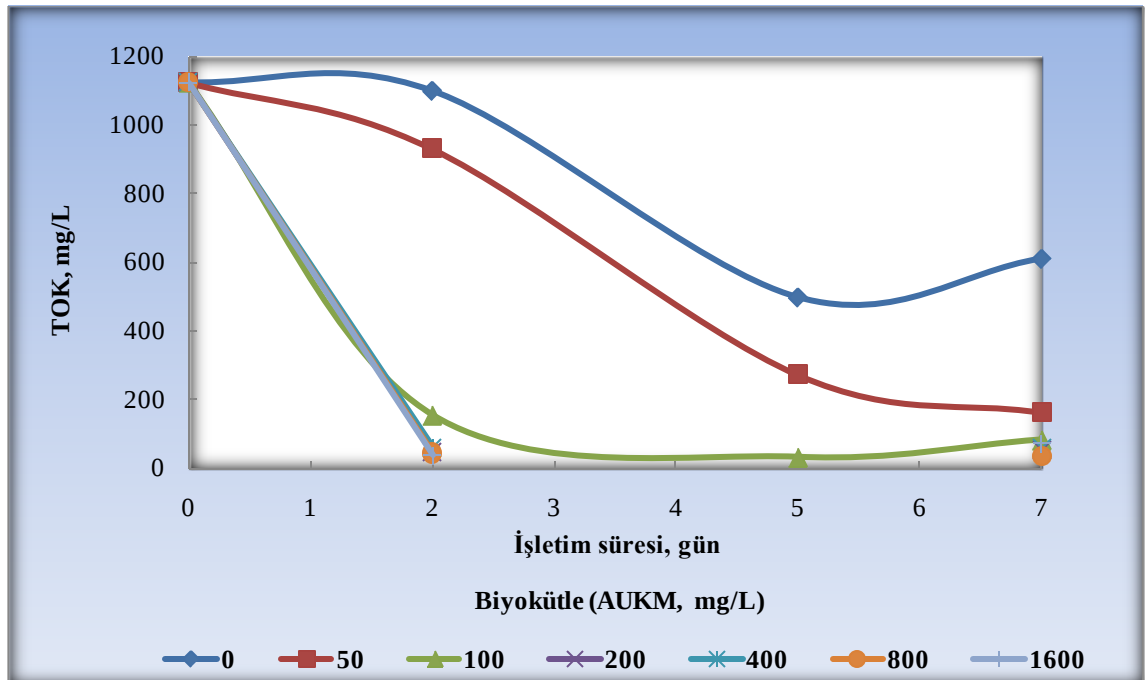
Çalışmanın bu kısmında biyokütle derişiminin kalsiyum giderimi üzerinde etkisi araştırılmıştır. Çizelge 4.6.'daki bileşim ve şartlar oluşturulmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.22-4.25.'de verilmiştir.

Başlangıç biyokütle derişimi 0 olan reaktörlerde, şartlar ürolitik mikroorganizmalar için uygun olduğu için yavaşta olsa biyokütle üreyi tamamen hidrolize edecek miktarda çoğalmıştır. 50 mg/L başlangıç biyokütleyle sahip reaktörlerde kalsiyum giderimi yavaş olsa da 7. gün sonunda amonyum ve kalsiyum derişimi diğer örneklerdeki (> 50 mg UAKM/L) değerlere yakın elde edilmiştir. Sonuçlar kalsiyum gideriminin biyolojik aktiviteye kesinlikle bağlı olduğunu göstermiştir. Ancak 100 mg/L den daha fazla biyokütle derişiminin verimi artırmadığı gözlenmiştir. Üre hidrolizi organik madde giderimi ile birlikte mikroorganizmaların salgılamış oldukları üreaz enzimi ile gerçekleşmektedir.

Çizelge 4.6. Deneysel koşullar ve bileşim

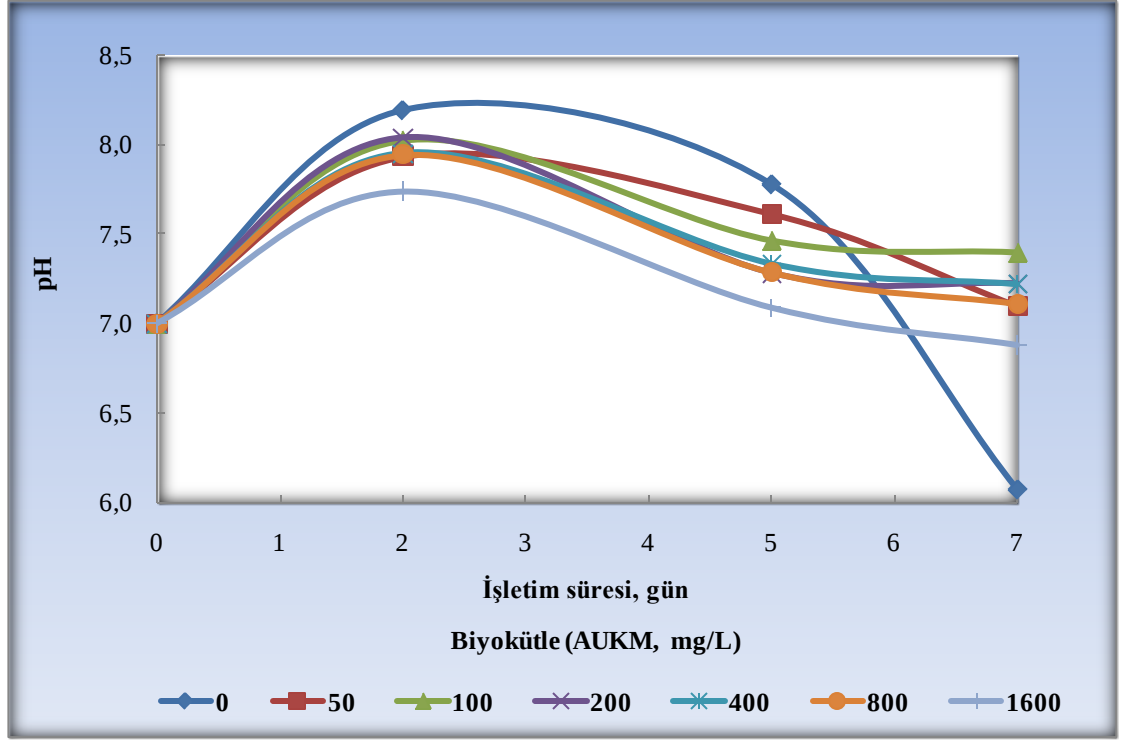
Bileşim ve parametre	Değer
Deney süresi, gün	7
Etkin hacim, mL	100
Çamur,	
UAKM, mg UA KM/L	0-1600
AKM, mg AKM/L	0-1818
UAKM/AKM g/g	0.88
Glikoz-KOI, mg/L	3000
Glikoz TOK, mg/L	1125
Toplam Azot, TN, mg/L	420
Üre derişimi, mg/L (mM)	900.9 (15mM)
Ca ⁺² derişimi mg/L (mM)	600 (15mM)
pH	8
Sıcaklık, T, °C	20
Çalkalama hızı, rpm	150
Mineral ortam*	Çizelge 3.1.'deki bileşim
Alkalinite, mg CaCO ₃ /L	900

Şekil 4.22.'de biyokütle derişimi yüksek olan örneklerde TOK gideriminin daha hızlı olduğu belirgin şekilde gözlenmiştir. 5.günde 0 ve 50 mg AUKM/L başlangıç biyokütlesi içeren örneklerde sırasıyla 600 mg C/L ve 350 mg C/L civarında iken daha yüksek başlangıç biyokütleli örneklerde 5. günde TOK değeri 50 mg/L'nin altında elde edilmiştir.

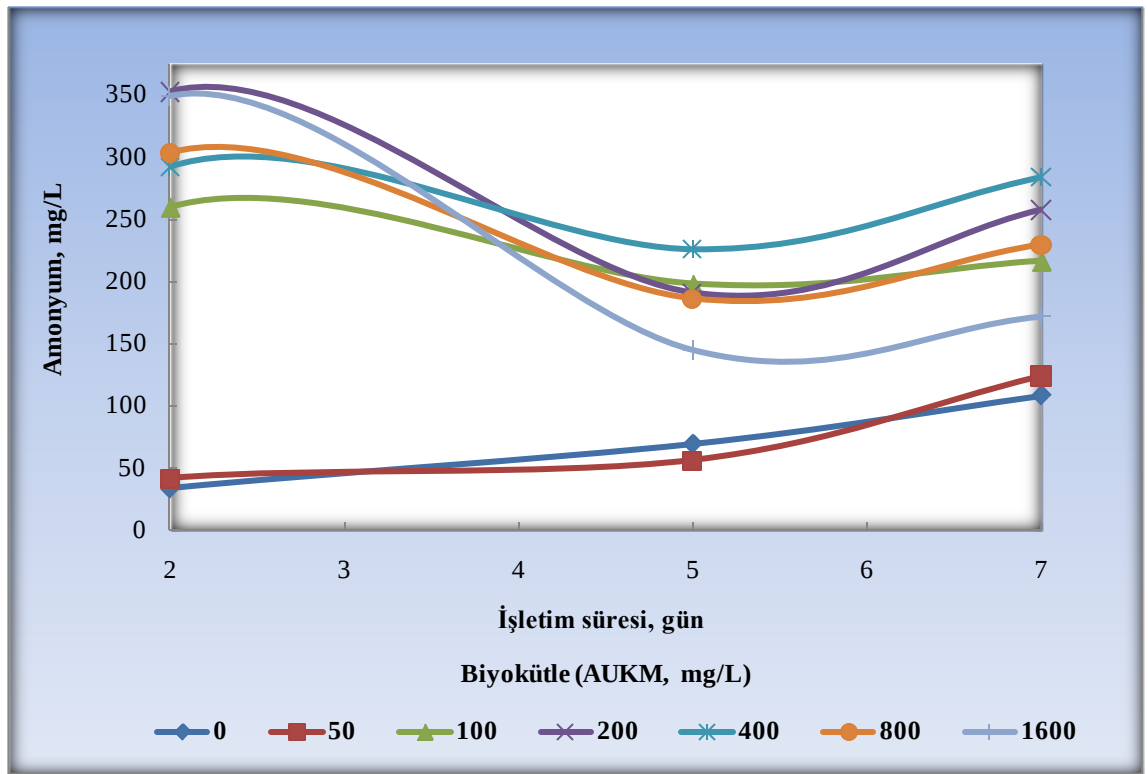


Şekil 4.22. 0-1600 mg/L arası biyokütle derişimlerinin işletme süresi boyunca TOK değeri üzerine etkisi

Örneklerde pH değişimleri Şekil 4.23.'de görülmektedir. Biyokütle içermeyen ve düşük biyokütle içeren örneklerde pH yükselmesi Şekil 4.24.'de görüldüğü gibi amonyak oluşumundan ileri gelmektedir. Biyokütle derişimi düşük olsa da üre hidrolizi kolay gerçekleşen bir biyokimyasal reaksiyon olduğundan istenen seviyede olmasa da gerçekleşmiş ve ortama amonyak ve CO_3^{-2} alkalitesi verilmiştir. pH'ların bu örneklerde 7.günde hızlı düşüşü ise çökelme ile beraber düşen pH'a karşı ortamda yeterince tampon görevi yapacak $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ olmaması ile açıklanabilir.

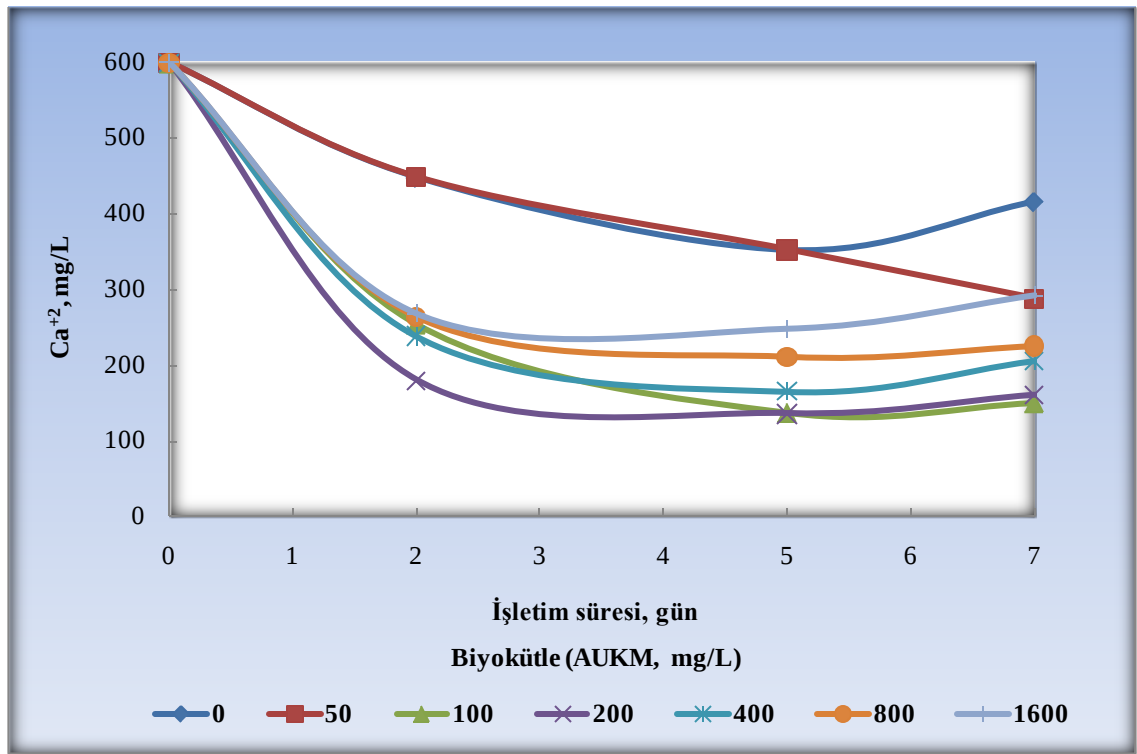


Şekil 4.23. 0-1600 mg/L arası biyokütle derişimlerinin işletme süresi boyunca pH değeri üzerine etkisi



Şekil 4.24. 0-1600 mg/L arası biyokütle derişimlerinin işletme süresi boyunca Amonyum değeri üzerine etkisi

İnkübasyon süresine karşı Ca^{+2} derişimindeki değışim Şekil 4.25.'de verilmektedir. Başlangıç biyokütle derişimi 0 olan reaktörlerde, şartlar ürolitik mikroorganizmalar için uygun olduğu için yavaşta olsa biyokütle üreyi tamamen hidrolize edecek miktarda çoğalmıştır. 50 mg/L başlangıç biyokütleye sahip reaktörlerde kalsiyum giderimi yavaş olsa da 7. gün sonunda amonyum ve kalsiyum derişimi diğer örneklerdeki (> 50 mg UAKM/L) değerlere yakın elde edilmiştir. Sonuçlar kalsiyum gideriminin biyolojik aktiviteye kesinlikle bağlı olduğunu göstermiştir. Ancak 100 mg/L den daha fazla biyokütle derişiminin verimi artırmadığı gözlenmiştir. Üre hidrolizi organik madde giderimi ile birlikte mikroorganizmaların salgılamış oldukları üreaz enzimi ile gerçekleşmektedir.



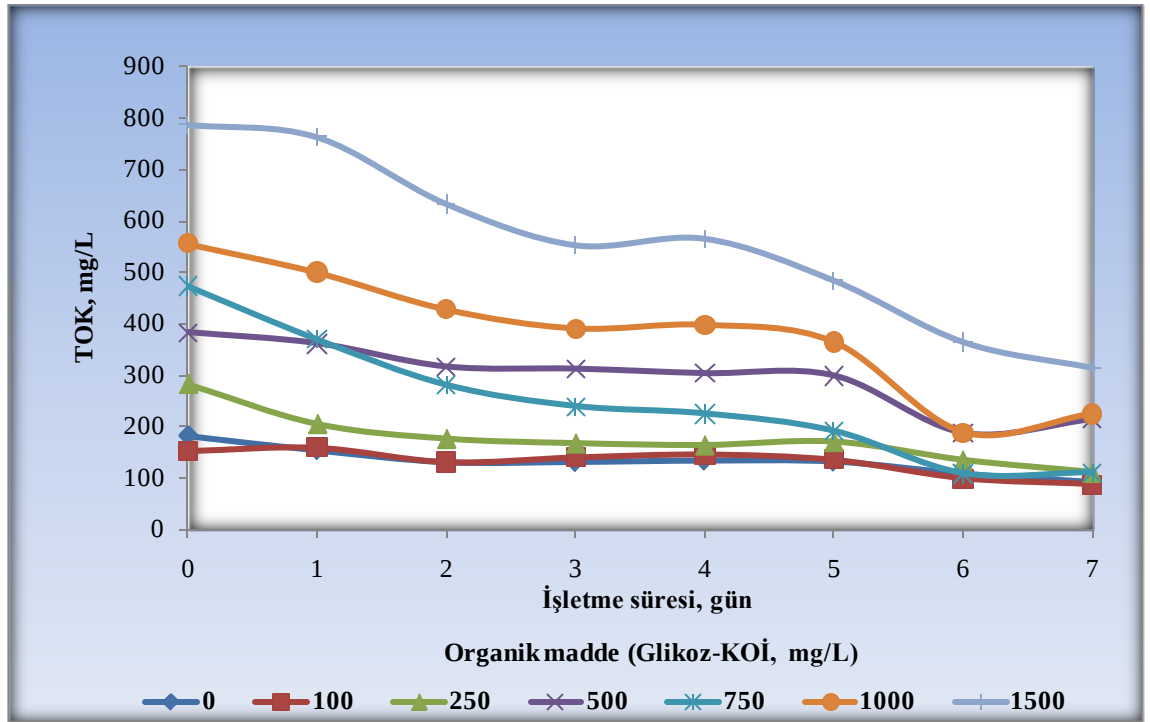
Şekil 4.25. 0-1600 mg/L arası biyokütle derişimlerinin işletme süresi boyunca Ca^{+2} değeri üzerine etkisi

4.1.6. Kalsiyum giderim sürecinin üzerinde organik madde derişiminin etkisi

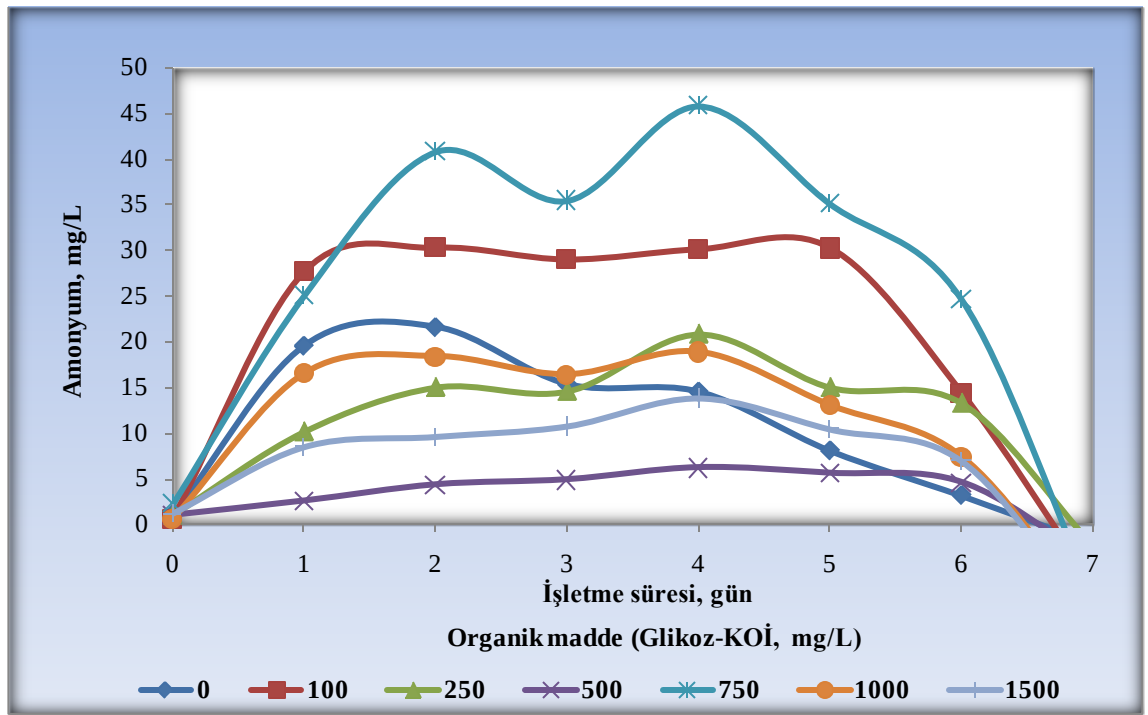
Çalışmanın bu kısmında ortamdaki KOİ derişiminin kalsiyum giderim sürecine etkisi araştırılmıştır. Ortam şartları Çizelge 4.7.'de verilmektedir. TOK değışimleri Şekil 4.26.'da, amonyum değışimleri Şekil 4.27.'de gösterilmektedir. Ürolitik kalsiyum gideriminde rol alan heterotrofik kültürün azot ihtiyacı ürenin hidrolizi ile karşılanmaktadır. KOİ derişimleri arttıkça aktivite artacağı için üre hidroliz hızı da artacaktır ve açığa hızlı bir şekilde amonyak salınımı olacaktır. Ancak fazla KOİ'de biosentezde ortamdaki amonyum azotunun harcanmasına neden olacağı için ortam pH'ının düşmesine neden olacaktır. Kalsiyum giderimi için en uygun KOİ derişiminin 750 mg/L glikoz-KOİ'si olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.7. Deneysel koşullar ve bileşim

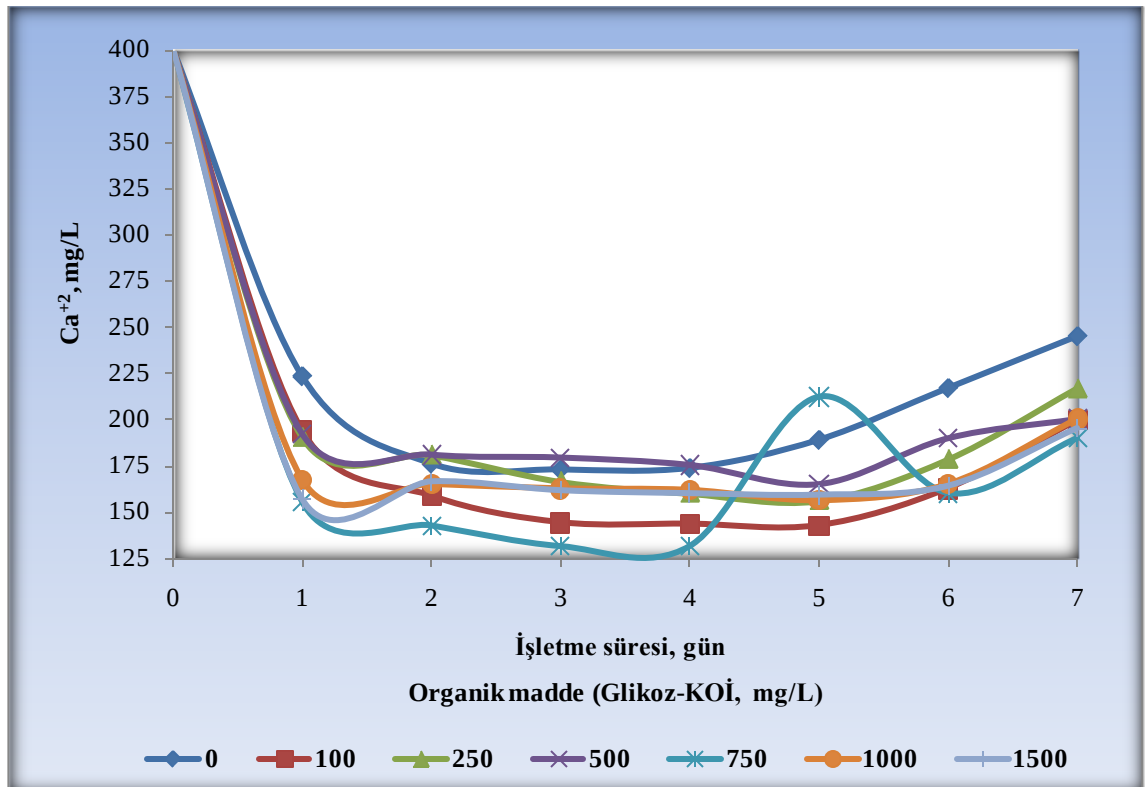
Bileşim ve parametre	Değer
Deney süresi, gün	7
Etkin hacim, mL	180
Çamur, mg UAKM/L	250
Glikoz-KOİ, mg/L	0–1500
Üre derişimi, mM	10
Ca ⁺² derişimi, mM	10
pH	8
Sıcaklık, T, °C	20
Çalkalama hızı, rpm	150



Şekil 4.26. 0-1500 mg/L arası organik madde derişimlerinin işletme süresi boyunca TOK değeri üzerine etkisi



Şekil 4.27. 0-1500 mg/L arası organik madde derişimlerinin işletme süresi boyunca Amonyum değeri üzerine etkisi



Şekil 4.28. 0-1500 mg/L arası organik madde derişimlerinin işletme süresi boyunca Ca⁺² değeri üzerine etkisi

4.2. Sürekli Çalışmalar

Amacımıza uygun olarak, sürekli beslemeli çalışmalarda kullanılan sentetik atıksuyun bileşimi; Holakoo vd., (2007) tarafından önerilen orta seviyede kirlilik derecesine sahip evsel bir atıksu ile Kim vd., (2003) tarafından içeriği önerilen kağıt fabrikası atıksuyu bileşimi esas alınarak hazırlanmıştır. Hazırlanan ve çalışmalarda kullanılan sentetik bileşim Çizelge 4.8.'de verilmiştir. Evsel atıksu bileşimiyle kağıt fabrikası atıksuyu bileşiminin birleştirilmesindeki amaç, kağıt fabrikalarında çalışan personelden kaynaklanan evsel nitelikli atıksuların birlikte arıtımı ve bu sayede kağıt fabrikası atıksuyunda olası bir major ve minor besi elementi eksikliğinin önüne geçilmesidir. Atıksuyun KOİ/N/P oranı 100/28/1 olarak sağlanmıştır.

Çizelge 4.8. Sürekli beslemeli çalışmalarda kullanılan sentetik atıksuyun bileşimi

Amaç	Bileşik	Derişim, mg/L	Amaç derişim, mg/L
Kağıt fabrikası-evsel atıksu	$C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$	1548	1500 mg glikoz-KOİ/L
Kağıt fabrikası-evsel atıksu	$CaCl_2$	1665	601.2 mg Ca/L
Kağıt fabrikası-evsel atıksu BKR prosesi	$CO(NH_2)_2$ (üre)	901	420 mg N/L
Kağıt fabrikası-evsel atıksu	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	1540	300 mg SO_4 /L
Kağıt fabrikası-evsel atıksu	Na_2CO_3	477	270 mg $CaCO_3$ /L
Kağıt fabrikası-evsel atıksu	$NaHCO_3$	378	270 mg $CaCO_3$ /L
Evsel atıksu	KH_2PO_4	66	15 mg P/L
Evsel atıksu	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	19	4 mg Fe/L
Evsel atıksu	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	0.404	0.10 mg Co/L
Evsel atıksu	$ZnCl_2$	0.229	0.11 mg Zn/L
Evsel atıksu	$NaMoO_4 \cdot 2H_2O$	0.208	0.08 mg Mo/L
Evsel atıksu	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	0.118	0.03 mg Cu/L
Evsel atıksu	$MnSO_4 \cdot H_2O$	0.123	0.04 mg Mn/L

4.2.1. BKR'üne çamur yaşının etkisi

Çamur yaşı (ÇY), mikroorganizmaların aktif çamur prosesinde kaldıkları zaman olarak tanımlanır. Mikroorganizmalar üreme yerine yaşam fonksiyonlarını devam ettirmeyi tercih etmektedirler. Yüksek ÇY'na bağlı olarak mikroorganizmaların elde ettiği besi maddesi azalmakta ve mikroorganizma hücrelerinin muhafazası için kullanılan enerji ve mikroorganizmaların kendi hücrelerini sindirmelerinde (iç solunum) artış meydana gelmektedir. İç solunum sonucu, prosese giren besi maddesi karbondioksit ve suya dönüşmekte ve proseste aşırı çamur üretimi azalmaktadır. Bu sebeplerden dolayı reaktörler için uygun ÇY'nın bulunması önem taşımaktadır.

Sistemimizde havalandırma havuzunda atılan çamurla ÇY değiştirilmiş, çıkışla sistemden kaçan çamur da dikkate alınarak gerçek ÇY hesaplanmıştır. Çıkış suyu ile de bir miktar çamur atıldığı için ÇY her zaman ayarlanan ÇY’ndan küçük çıkmıştır. ÇY’nın ayarlanması için 4.2 nolu formül kullanılırken, gerçek ÇY için 4.3 nolu formül kullanılmıştır.

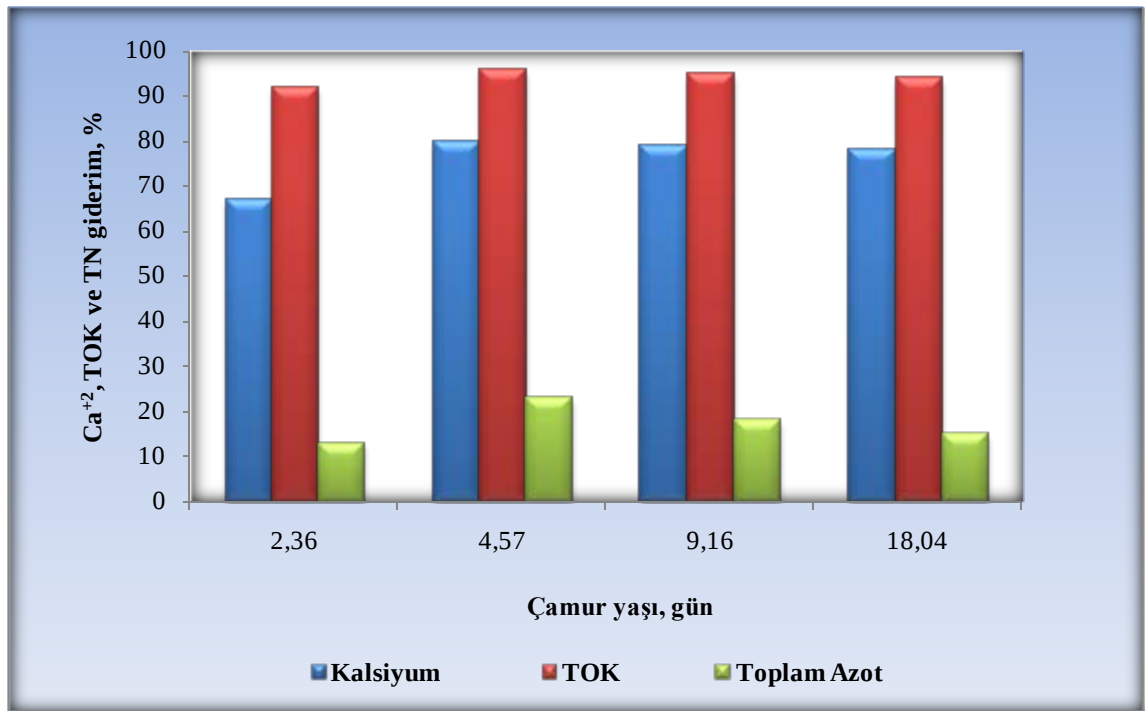
$$\text{ÇY}_{\text{ayar}} = \frac{V \cdot X_{\text{hav.}}}{W \cdot X_{\text{hav.}}} = \frac{V}{W} \quad (4.2)$$

$$\text{ÇY}_{\text{gerçek}} = \frac{V \cdot X_{\text{hav.}}}{(W \cdot X_{\text{hav.}}) + (Q \cdot X_e)} = \frac{V}{W} \quad (4.3)$$

Burada;

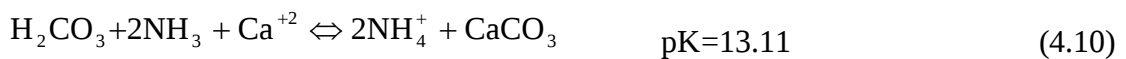
ÇY_{ayar}	=	Ayarlanmak istenen ÇY, gün
$\text{ÇY}_{\text{gerç.}}$	=	Hesaplanan gerçek ÇY, gün
Q	=	Atıksu debisi, L/gün
W	=	Günlük atık çamur debisi, L/gün
V	=	Havalandırma havuzu hacmi, (1.5 L)
X_{hav}	=	Havalandırma havuzu AKM derişimi, mg/L
X_e	=	Çıkış suyu AKM derişimi, mg/L

Elde edilen verilerde kalsiyum, TOK ve TN giderimi üzerinde ÇY’nın etkisini Şekil 4.29.’da verilmiştir. Bu verilere göre, 4.57 gün’lük ÇY, kalsiyum giderimi için çalışılan çamur yaşları içinde optimum değer olarak belirlenmiştir. 4.57 günlük ÇY’nda % 96 TOK, % 23 TN ve % 80 kalsiyum giderimi elde edilmiştir.



Şekil 4.29. Değişik çamur yaşlarında Kalsiyum, TOK ve TN giderim verimi yüzdeleri

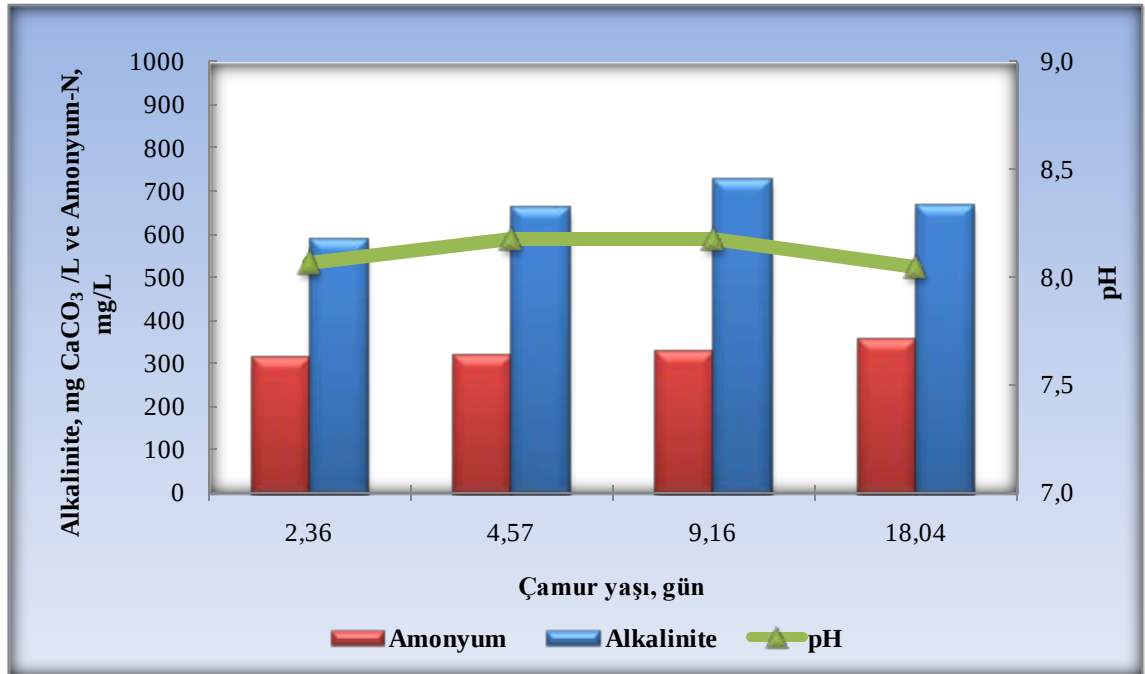
Kalsiyum, TOK ve TN giderimi 2.36'lık ÇY'nda düşük çıkmıştır. Kalsiyum giderimi ortamda ürenin hidrolizi ve organik maddenin parçalanması ile en uygun koşulların sağlanması ile en yüksek verimde sağlanabilir. Araştırmacılar ürenin hidrolizi ile kalsiyum giderimi arasındaki ilişkiyi aşağıdaki reaksiyonlarla açıklamıştır (Bachmeier vd., 2002; Hammes vd., 2003a; Işık vd., 2008).



Kimyasal ve biyokimyasal olarak gelişen bu reaksiyonlardan görüldüğü gibi kalsiyumun giderimi için kilit nokta ürenin hidrolizi ile amonyak oluşumunu sağlanması ve aynı zamanda CO_2 oluşumu ile alkalinite üretimidir. CO_2 aracılığı ile alkalinite

üretimi hem üre hidrolizi hem de organik maddenin oksidasyonu ile sağlanmaktadır. Mikroorganizmalar üreyi organik formdaki azotu inorganik form olan NH_4^+ formuna biyokütle sentezinde kullanmak için üreaz enzimi aracılığı ile hidroliz reaksiyonu ile dönüştürürler.

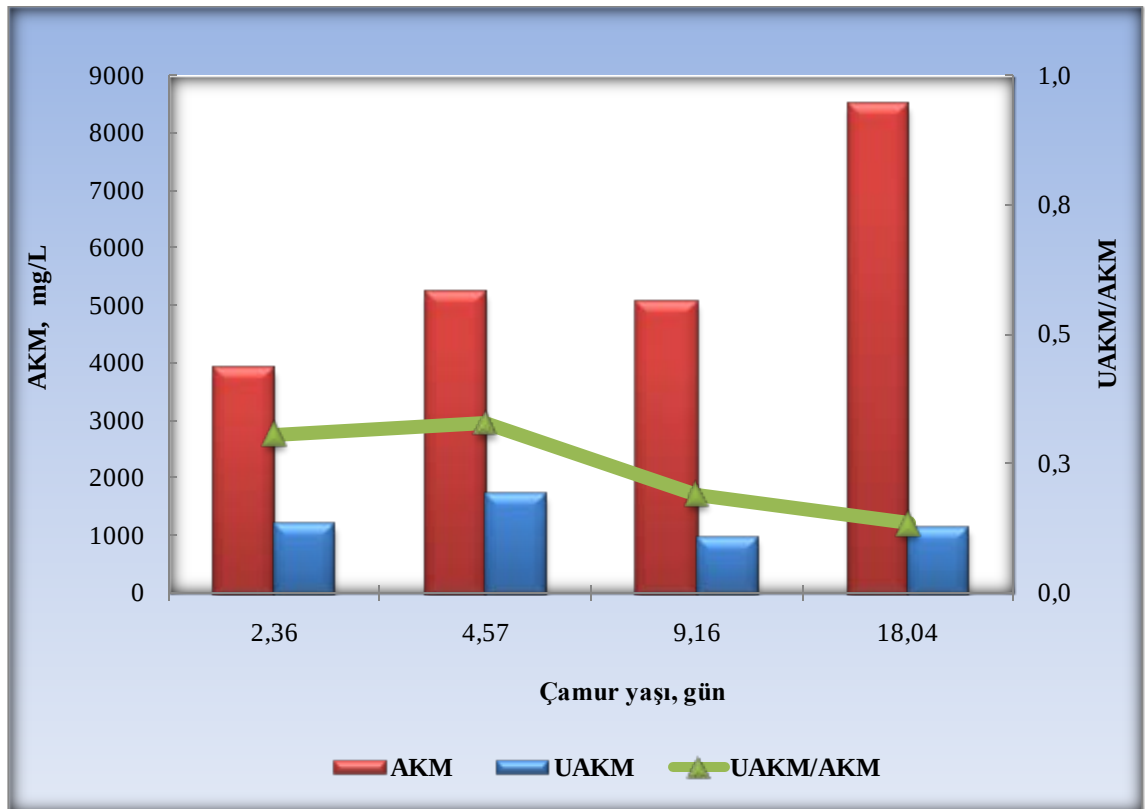
Biyolojik sistemlerde ÇY önemli bir işletim parametresidir. Sistemde mikroorganizmaların üreyip çoğalarak işlev görmesi için için gerekli sürenin mutlaka sağlanması gereklidir. Bu çalışmada olduğu gibi karışık kültür mikroorganizmaların görev aldığı mikroorganizma türlerinin hepsi için uygun bir ÇY sağlanması çok önemlidir. Amonyum formundaki azotu biyosentezde kullanabilen ve üre hidroliz eden tüm bakteri türleri için uygun ÇY'nın 5 gün civarlarında olduğu bu çalışma sonuçlarından görülmektedir. 2.36 gün'lük ÇY'nda bazı bakteri türlerinin çoğalamadığı anlaşılmaktadır. Düşük ÇY'na bağlı olarak üre hidrolizi düşük, organik madde ve azot giderimi daha düşük gerçekleşmiştir. Şekil 4.30.'da amonyum, pH ve alkalinite ölçümleri de bu sonuçları desteklemektedir. ÇY arttıkça alkalinite ve amonyum derişimi artmıştır. pH sistemde $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$ ve $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ dengesi ile kontrol edilerek tamponlandığı için yaklaşık sabit kalmıştır (Hammes vd., 2003c).



Şekil 4.30. Değişik çamur yaşlarında Alkalinite, Amonyum azotu ve pH derişimleri

Şekil 4.31.'de verilen AKM, UAKM ve UAKM/AKM oranları sentetik atıksudaki kalsiyumun kalsit (CaCO_3) ve ortamda Mg'da bulunduğu için muhtemelen dolomit [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$] olarak mikroorganizma ile birlikte AKM olarak havalandırma havuzunda bulunduğu yönünde söylenebilir. Kristalleşme sonrası yumak haline gelme bakteri tanecikleri üzerinde meydana geldiğinden, oluşan kalsitin çökebilirliği çok iyidir. Yüksek ÇY'nda kalsit oluşum hızı çamur atım hızından büyük olduğu için ortamda AKM'nin artması normaldir.

Yapılan çalışmada sentetik kağıt fabrikasının atıksularını 30 °C'lik şartlarda arıtan BKR reaktörde optimum ÇY'nın 4-5 gün civarında olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.31. Değişik çamur yaşlarında AKM, UAKM ve UAKM/AKM oranları

4.2.2. BKR'üne HBS'nin etkisi

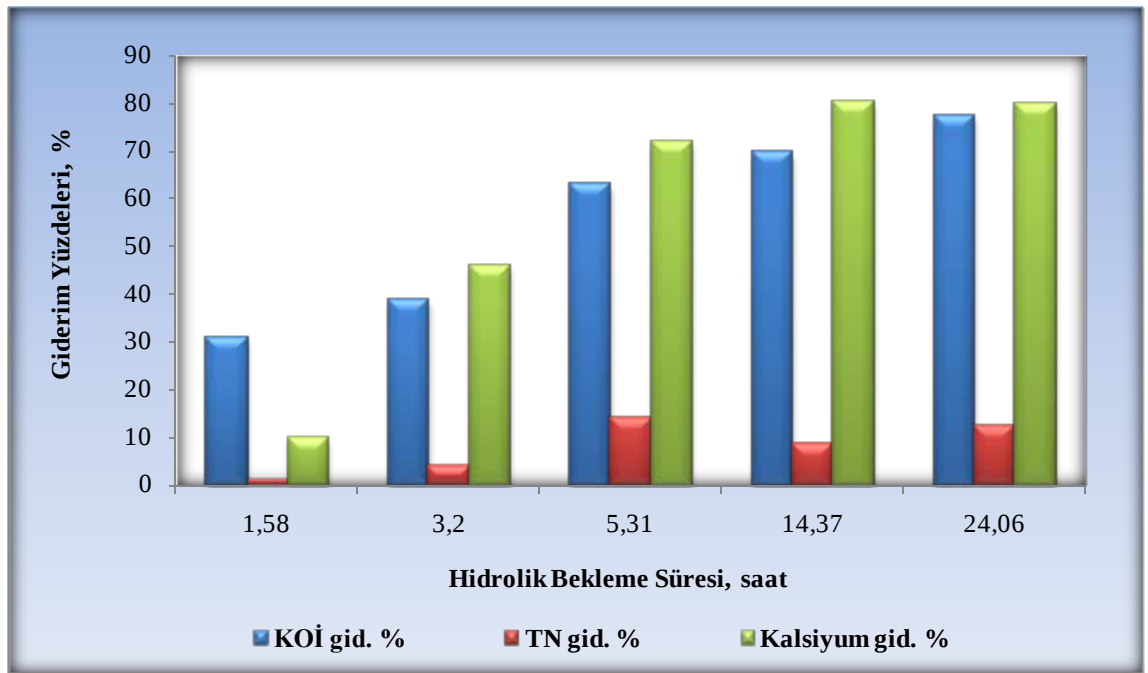
Atıksuyun havalandırma havuzundaki bekleme süresi HBS olarak tanımlanır ve Denklem 4.11'de görüldüğü gibi reaktör hacminin günlük debiye oranı olarak hesaplanır.

$$HBS = \frac{\text{Reaktör Hacmi(m}^3\text{)}}{\text{Günlük Debi(m}^3\text{/gün)}} \quad (4.11)$$

Reaktör kararlı koşullara ulaştıktan sonra yaklaşık 15 günde bir HBS değiştirilerek 98 gün işletilmiştir. Yatışkın durumda sistemden elde edilen Şekil 4.32., 4.33. ve 4.34.'deki sonuçlar standart sapmalarıyla birlikte ortalama olarak verilmiştir.

Biyolojik reaktörlerde, substratın reaktör çıkış suyundaki derişimini teorik olarak sadece mikroorganizmaların sistemde kalış süresi olan ÇY parametresi belirlemekle beraber, HBS'inde uygun olması gereklidir. Atıksular içerisinde bulunan organik maddelerin hepsi mikroorganizmaların kullanabileceği formda değildir. Bu nedenle biyolojik reaktörler için uygun HBS değerlerinin tespiti önem arz etmektedir. Bazı büyük moleküllu selüloz, nişasta, yağ gibi organik maddeleri içeren atıksuların arıtımında KOİ giderimi için öncelikle bu maddelerin çözünebilir ve kolaylıkla mikroorganizmalar tarafından kullanılabilir forma dönüşmesi gereklidir (Speece, 1996). Biyoreaktörlerde kullanılan HBS'nin minimum ÇY'ından daha küçük olmaması tavsiye edilen genel bir kuraldır (Grady, 1999). Ayrıca HBS'nin değişmesi ile organik yükleme değiştiği için, sistemde çıkış substrat derişimini belirleyen ÇY değiştirilmediği durumlarda teorik olarak çıkış suyunun aynı değeri alabilmesi için biyokütle derişiminin artması ya da azalması gereklidir. Özellikle HBS süreleri düşürüldüğünde şişkin çamur ve yetersiz havalandırma problemleri olacağından sistemin performansı azalacaktır.

Sabit ÇY'nda değişik HBS'lerde işletilen BKR'ünde KOİ, TN ve Ca⁺² giderim verimleri Şekil 4.32.'de görülmektedir. 1.58 saatlik HBS'de tüm parametrelerde çok düşük yüzdelerde giderim varken 5.31 saatlik HBS'de elde edilen sonuçlar HBS'nin optimuma yaklaştığını göstermektedir. Bu bekleme süresinde % 63'lük KOİ, % 14 azot (N) ve % 72 kalsiyum giderimi elde edilmiştir. KOİ kullanımına paralel biyokütle oluşumu için gereken N ise üreden temin edilerek kullanılmıştır. Yapılan çalışmada, 780-1200 mg KOİ/L ve 480-1000 mg Ca⁺²/L içeren anaerobik reaktör çıkış suyunu arıtan ardışık kesikli BKR'ün 8 saatlik HBS ve 1000 mg üre /L dozlamasında çıkış suyunda ortalama 695 mg KOİ/L, 219 mg NH₄-N/L ve 79 mg Ca⁺²/L elde edilmiştir.

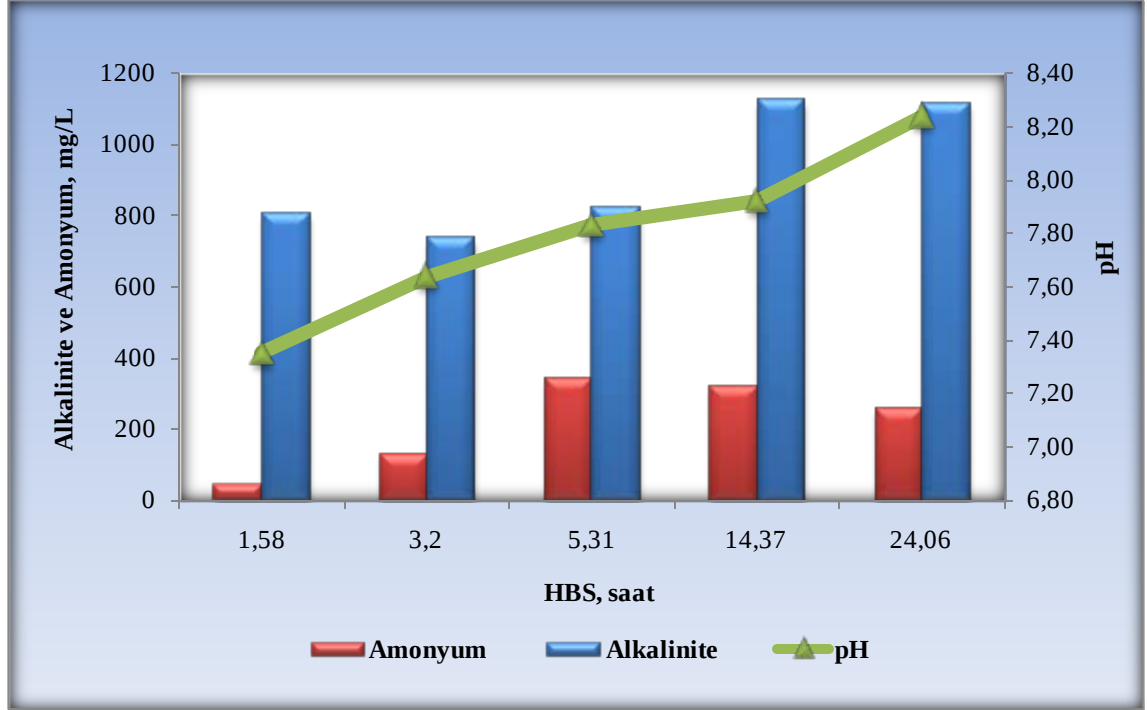


Şekil 4.32. Değişik HBS'lerinde BKR'ünde KOİ, TN ve Ca^{+2} giderim verimi yüzdeleri

Artan HBS ile KOİ giderimi ve üre hidrolizi sonucu alkalinite, amonyum iyonu ve pH artışı Şekil 4.33.'de görülmektedir. Üre hidrolizi ile pH ve alkalinite artışı ÇY bölümündeki denklemlerde verilmektedir. 4.4 ve 4.5 nolu reaksiyonla ürolitik karışık kültür N ihtiyacını karşılamak için üreyi hidroliz ederek öncelikle 1 mol karbamat (NH_2COOH) ve 1 mol amonyağa (NH_3), daha sonra karbamattanda 1 mol NH_3 ve 1 mol karbonik asit (H_2CO_3) oluşturur. H_2CO_3 , zayıf asittir ve öncelikle HCO_3^- 'a, HCO_3^- da CO_3^{2-} 'a (Denk. 4.6 ve 4.7) belli oranda iyonize olmaktadır. Ürenin hidroliziyle oluşan amonyağın suyun pH değerini yükseltmesi (Denk. 4.8) bu dönüşümleri büyük verimle sağladığı için, CO_2 nihai olarak CO_3^{2-} iyonuna kolaylıkla dönüşmektedir. Bu sayede ortamda yüksek olan Ca^{+2} ve CO_3^{2-} , denklem 4.9 uyarınca $CaCO_3$ olarak çökelmektedir. Genel denge denklemi (4.10) 4.6, 4.7, 4.8 ve 4.9 nolu denklemler ters çevrilip toplanarak bulunabilir.

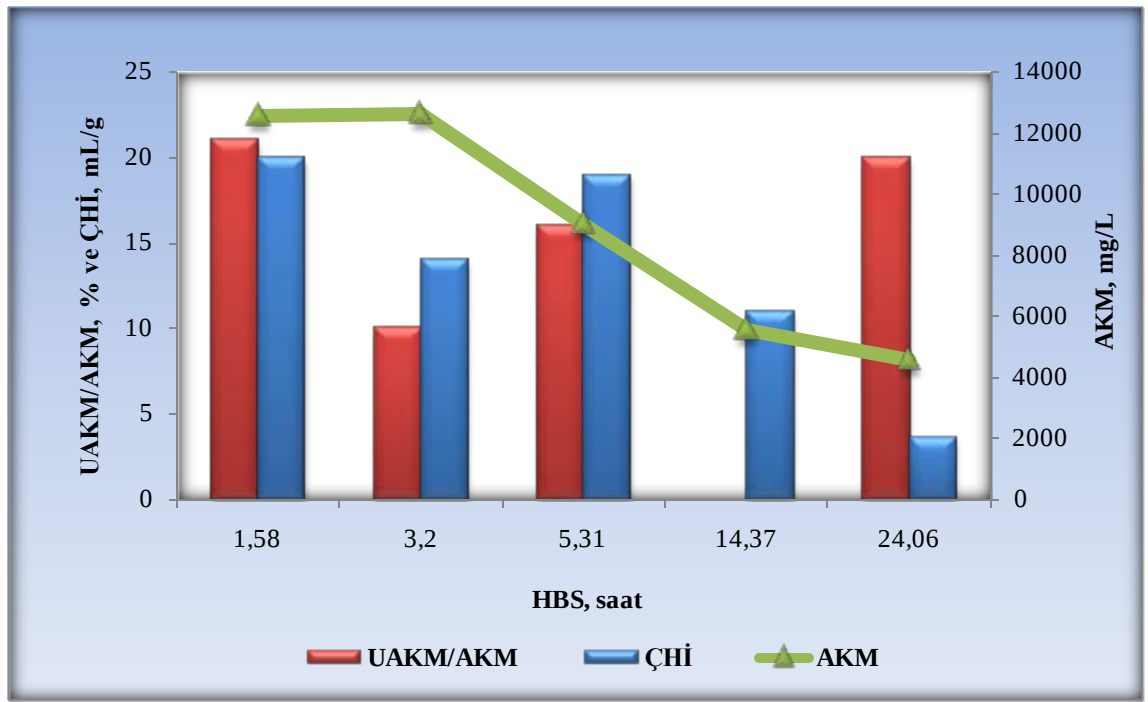
Düşük HBS'nde organik madde parçalanması ve buna paralel olarak üre hidroliz oranının düşük olması ortamın pH ve alkalinitesini düşürmüştür. Sürekli sistem koşullarında 5.31 saatlik HBS'nin üre hidrolizi ve kolay kullanılabilir substrat için uygun olduğu görülmektedir. Bu HBS'ine karşılık gelen 5.94 kg KOİ / m^3 .gün'lük ve 4.14 kg üre/ m^3 .gün yüklemeinde % 72 kalsiyum giderimi elde edilmiştir. Çıkış amonyum derişimleri (269 mg NH_4-N/L) ürenin büyük ölçüde amonyuma dönüştüğünü göstermektedir. Ürenin tam hidroliz olduğu dikkate alındığında, değer 420 mg NH_4-

N/L'den az olmasının biyokütle sentezinde kullanılan azot ve amonyak olarak ortamdan uzaklaşmasından kaynaklandığı söylenebilir (Hammes vd., 2003a; Işık vd., 2008). Nitrat ölçümleri nitrifikasyon olmadığı göstermektedir.



Şekil 4.33. Değişik HBS'lerinde BKR çıkış suyunda Amonyum, Alkalinite ve pH değerleri

Kalsiyum gideriminin göstergelerinden olan UAKM/AKM, AKM ve Çamur Hacim İndeksi (ÇHİ) değerleri Şekil 4.34.'de verilmektedir. Normal biyokütlede UAKM/AKM oranı 0.60–0.80 arasında değişmekle beraber reaktörden alınan çamurlarda bu oranın düşük olması CaCO_3 oluşumunu göstermektedir. CaCO_3 'ün çamurun çökebilirliğini de artırdığı ÇHİ ölçümlerinden anlaşılmaktadır.



Şekil 4.34. Değişik HBS'lerinde BKR'ünde UAKM/AKM (%), ÇHİ ve AKM değerleri

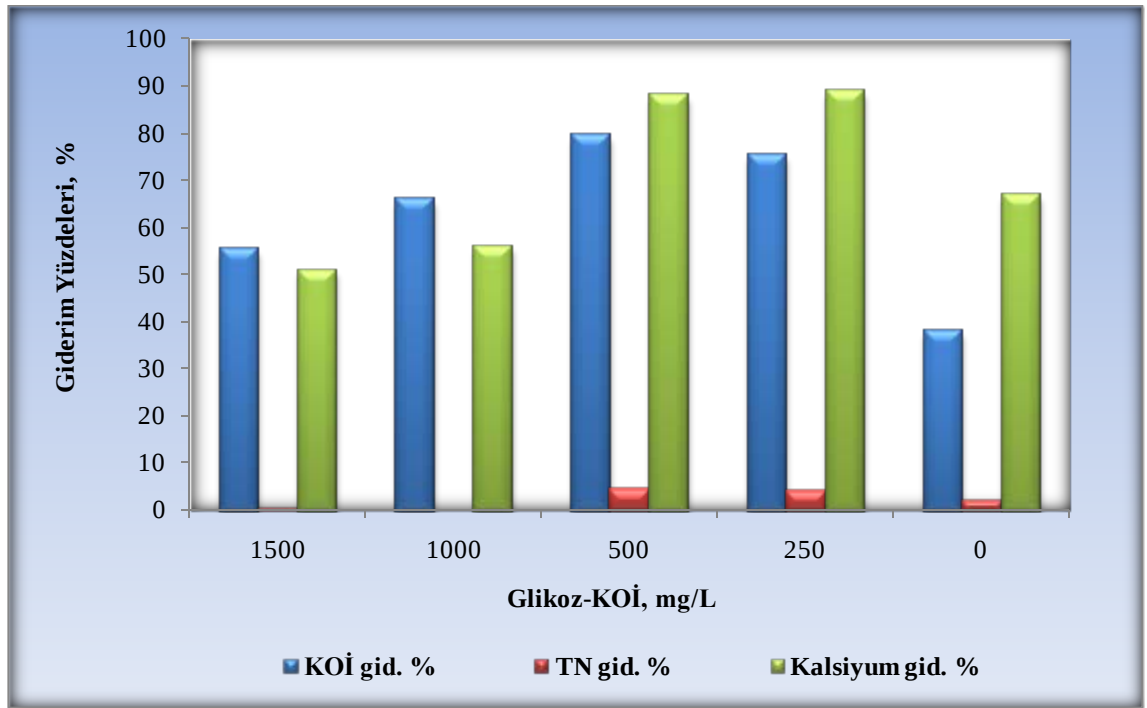
4.2.3. KOİ'nin BKR'ün performansı üzerindeki etkisi

Çalışmanın bu aşamasında aşağıda Çizelge 4.9.'da bileşimi verilen sentetik atıksuyu arıtan BKR'ü işletilmiştir. Bu aşamanın amacı KOİ'nin reaktör performansı üzerindeki etkisini araştırmaktır.

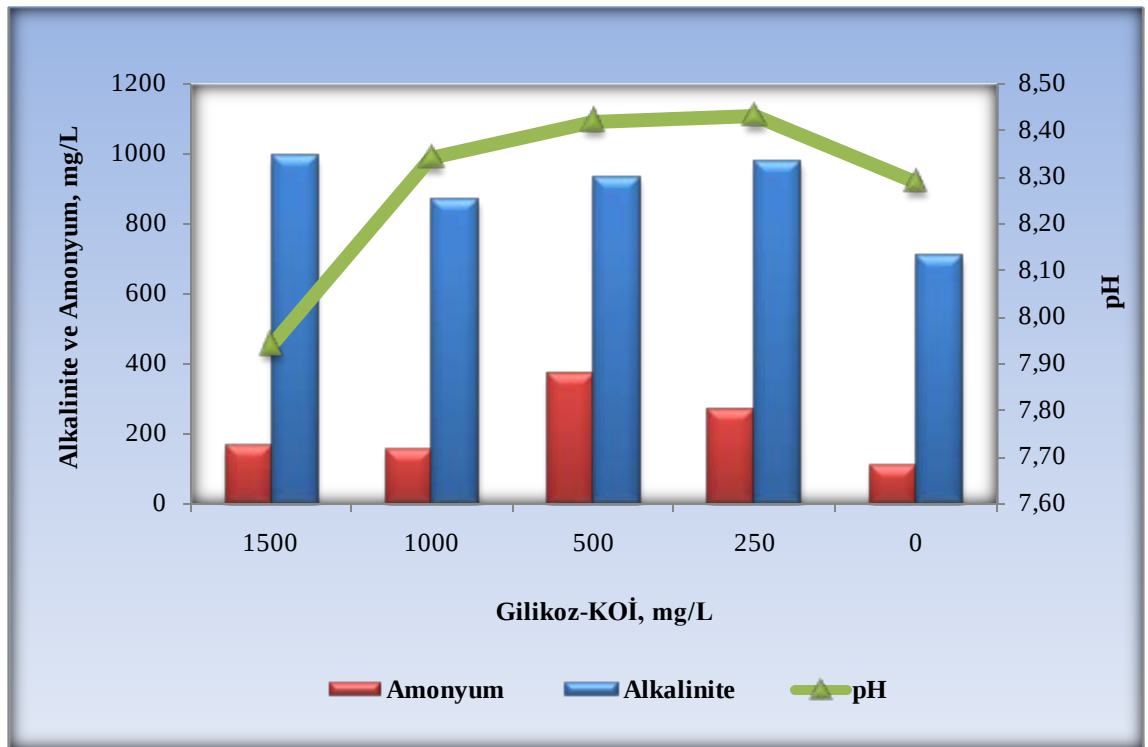
Elde edilen sonuçlar Şekil 4.35-4.37.'de verilmektedir. Sonuçlar KOİ'nin düşük değerlerinin bile kalsiyum giderimi için yeterli olduğunu göstermektedir. KOİ yüksek olduğu durumda kalsiyum giderim oranının düşük olması ortamda yüksek organik madde ve yüksek biyokütle nedeni ile amonyumun harcanması dolayısıyla pH düşmesine bağlanabilir. Amonyum ve pH ölçümleri bu iddiayı doğrulamaktadır. Düşük ÇHİ'i, düşük UAKM/AKM değerleri de kalsiyumun sudan çökerek ayrıldığını göstermektedir.

Çizelge 4.9. KOİ etkisinin araştırıldığı atıksuyun bileşimi

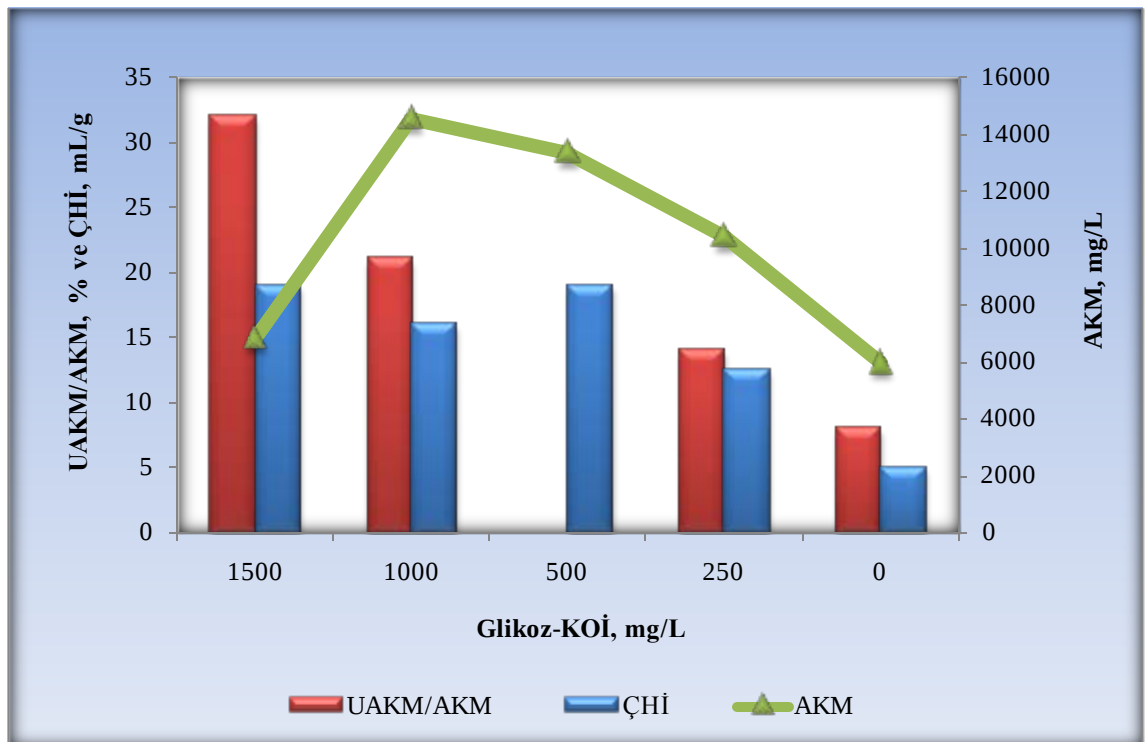
Amaç	Bileşik	Derişim, mg/L	Amaç derişim, mg/L
Kağıt fabrikası-evsel atıksu	$C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$	Glikoz 1548 1032 516 258 0	Glikoz-KOİ/L 1500 1000 500 250 0
Kağıt fabrikası-evsel atıksu	$CaCl_2$	1665	601.2 mg Ca/L
Kağıt fabrikası-evsel atıksu - BKR prosesi	$CO(NH_2)_2$ (üre)	901	420 mg N/L
Kağıt fabrikası-evsel atıksu	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	1540	600 mg SO_4 /L
Kağıt fabrikası-evsel atıksu	Na_2CO_3	477	270 mg $CaCO_3$ /L
Kağıt fabrikası-evsel atıksu	$NaHCO_3$	378	270 mg $CaCO_3$ /L
Evsel atıksu	KH_2PO_4	66	15 mg P/L
Evsel atıksu	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	19	4 mg Fe/L
Evsel atıksu	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	0.404	0.10 mg Co/L
Evsel atıksu	$ZnCl_2$	0.229	0.11 mg Zn/L
Evsel atıksu	$NaMoO_4 \cdot 2H_2O$	0.208	0.08 mg Mo/L
Evsel atıksu	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	0.118	0.03 mg Cu/L
Evsel atıksu	$MnSO_4 \cdot H_2O$	0.123	0.04 mg Mn/L



Şekil 4.35. 0-1500 mg/L arasında organik madde derişimlerinde BKR'ünde KOİ, TN ve Ca^{+2} giderim verimi yüzdeleri



Şekil 4.36. 0-1500 mg/L arasında organik madde derişimlerinde BKR çıkış suyunda Amonyum, Alkalinite ve pH değerleri



Şekil 4.37. 0-1500 mg/L arasında organik madde derişimlerinde BKR'ünde UAKM/AKM (%), ÇHİ ve AKM değerleri

4.2.4. Üre'nin BKR'ün performansı üzerindeki etkisi

Çalışmanın bu aşamasında aşağıda bileşimi Çizelge 4.10.'da verilen sentetik atıksuyu arıtan BKR'ü işletilmiştir. Bu aşamanın amacı üre'nin reaktör performansı üzerindeki etkisini araştırmaktır.

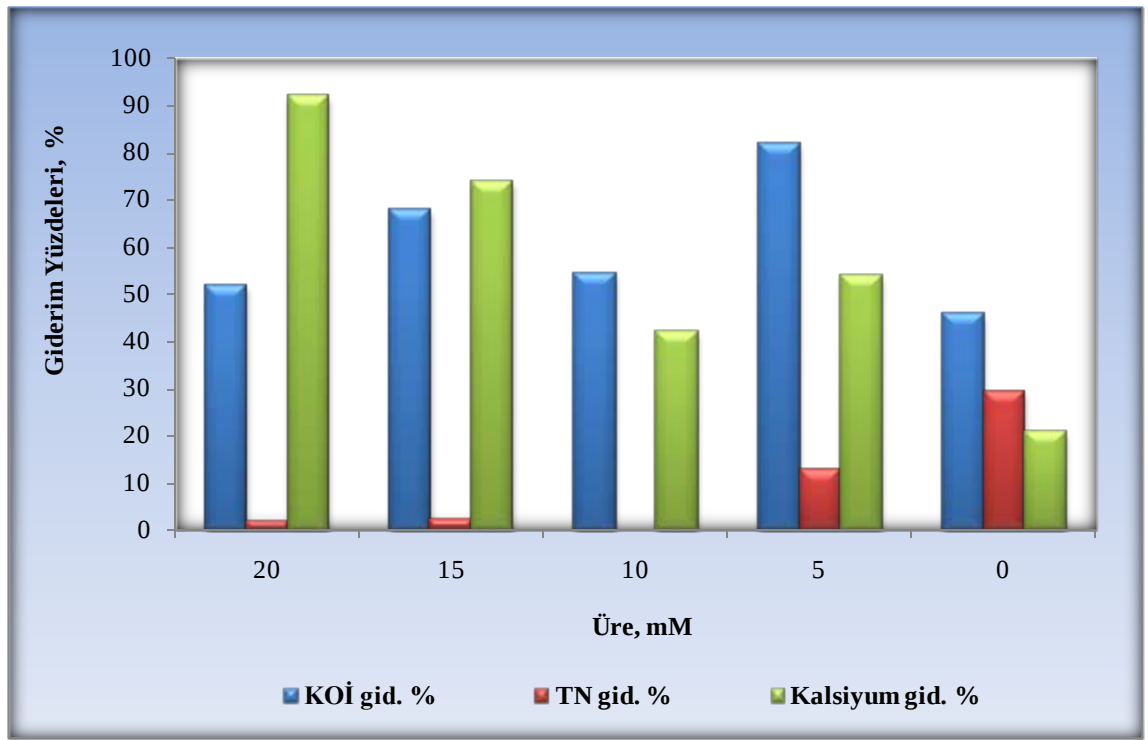
Çizelge 4.10. Üre etkisinin araştırıldığı atıksuyun bileşimi

Amaç	Bileşik	Derişim, mg/L	Amaç derişim, mg/L
Kağıt fabrikası-evsel atıksu BKR prosesi	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (üre)	mg üre/L 1202 901 601 300 0	mg N/L 560 420 280 140 0
Kağıt fabrikası-evsel atıksu	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1548	1500
Kağıt fabrikası-evsel atıksu	CaCl_2	1665	601.2 mg Ca/L
Kağıt fabrikası-evsel atıksu	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1540	600 mg SO_4 /L
Kağıt fabrikası-evsel atıksu	Na_2CO_3	477	270 mg CaCO_3 /L
Kağıt fabrikası-evsel atıksu	NaHCO_3	378	270 mg CaCO_3 /L
Evsel atıksu	KH_2PO_4	66	15 mg P/L
Evsel atıksu	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	19	4 mg Fe/L
Evsel atıksu	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.404	0.10 mg Co/L
Evsel atıksu	ZnCl_2	0.229	0.11 mg Zn/L
Evsel atıksu	$\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.208	0.08 mg Mo/L
Evsel atıksu	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.118	0.03 mg Cu/L
Evsel atıksu	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.123	0.04 mg Mn/L

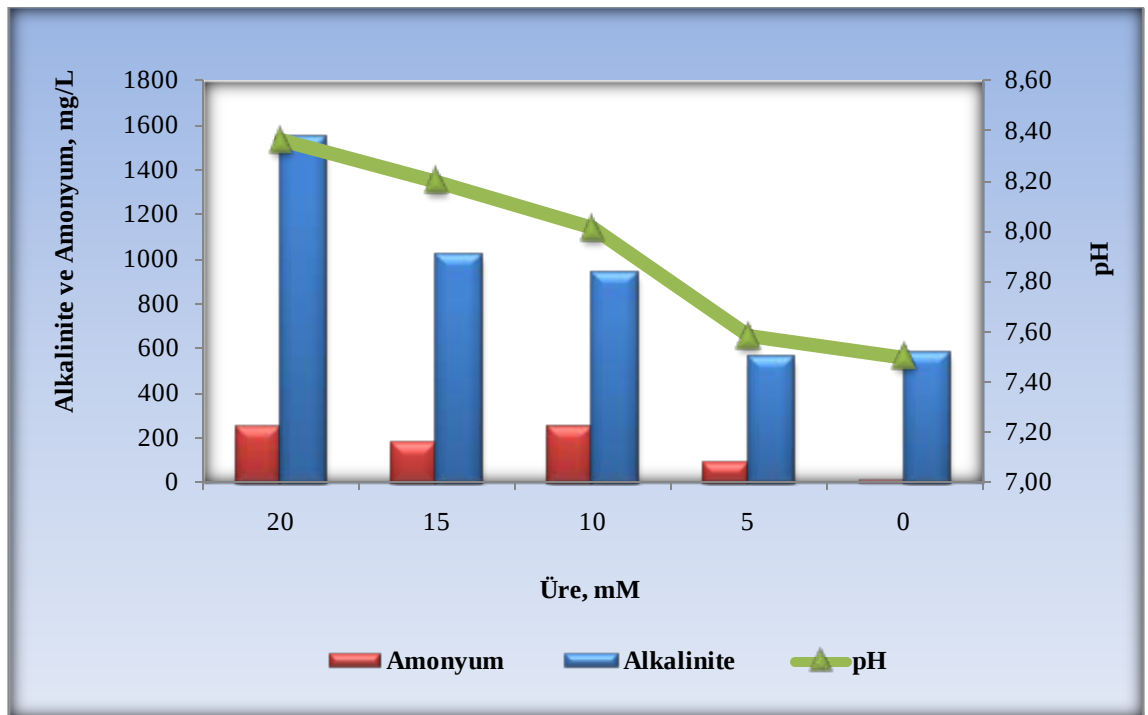
Elde edilen sonuçlar Şekil 4.38-4.40.'da verilmektedir. Şekil 4.38.'e bakıldığında 0-20 mM arasındaki üre dozlarında BKR'ünde KOİ, TN ve kalsiyum giderim verimi yüzdeleri görülmektedir. 15 mM'lık üre derişiminde % 74'lük bir kalsiyum giderimi ve % 68'lik KOİ gideriminin olduğu görülmektedir.

Şekil 4.39.'da 0-20 mM arasındaki üre dozlarında BKR çıkış suyunda amonyum, alkalinite ve pH değerleri verilmektedir. Üre derişimin artmasına bağlı olarak alkalinite, amonyum ve pH değerleri de artmaktadır.

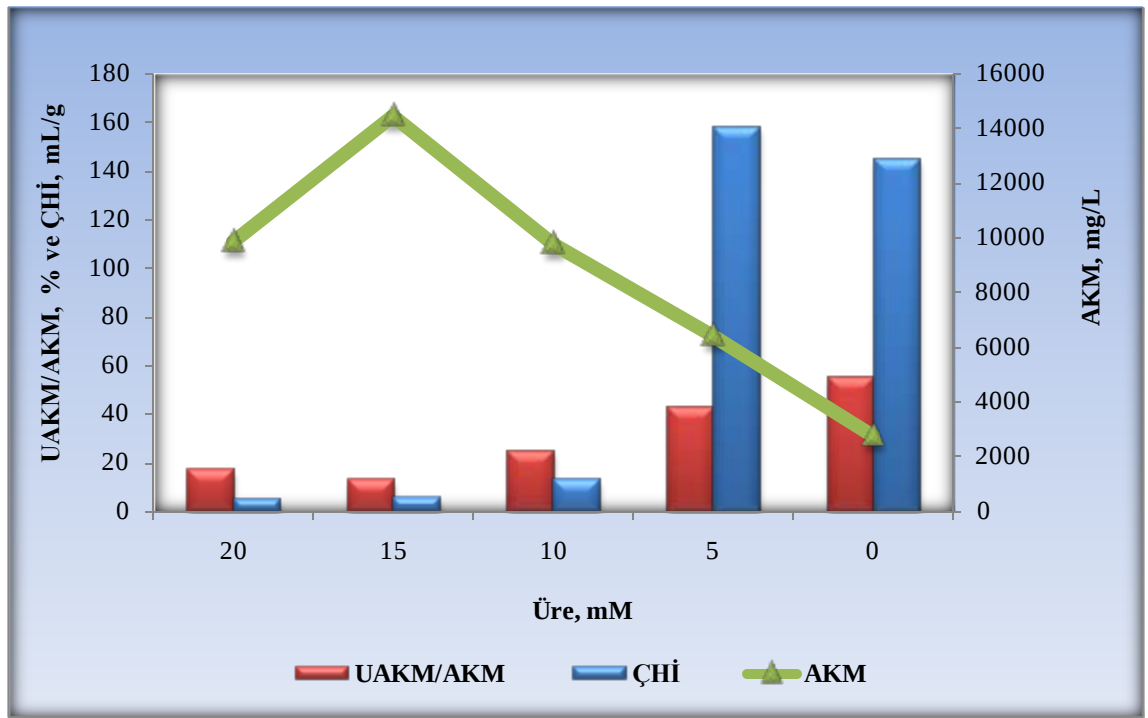
Şekil 4.40.'da 0-20 mM arasındaki üre dozlarında BKR'ünde UAKM/AKM (%), ÇHI ve AKM değerleri verilmektedir. Şekil incelendiğinde 15 mM'lık üre derişiminde AKM değerinin en yüksek noktasına ulaştığı görülmektedir. Buradan 15 mM'lık üre derişimin kalsiyumun çökebilmesi için en uygun derişim olduğu AKM, UAKM/AKM ve ÇHI değerlerinden anlaşılmaktadır.



Şekil 4.38. 0-20 mM arasındaki üre dozlarında BKR'ünde KOİ,TN ve kalsiyum giderim verimi yüzdeleri



Şekil 4.39. 0-20 mM arasındaki üre dozlarında BKR çıkış suyunda Amonyum, Alkalinite ve pH değerleri



Şekil 4.40. 0-20 mM arasındaki üre dozlarında BKR'ünde UAKM/AKM (%), Çİİ ve AKM değerleri

Sonuçlardan kalsiyum gideriminin üreye bağımlı olduğu açıkça görülmektedir. Üre derişimi arttıkça kalsiyum giderimi artmıştır. Teorik seviye olan 15 mM, kalsiyum gideriminde üre ihtiyacını belirlemek için yapılan çalışmada optimum üre derişimi olarak elde edilmiştir. 20 mM'lık üre derişiminde KOİ gideriminin düşmesi oluşan amonyak toksisitesinden kaynaklanmış olabilir.

4.2.5. Kalsiyumun BKR'ün performansı üzerindeki etkisi

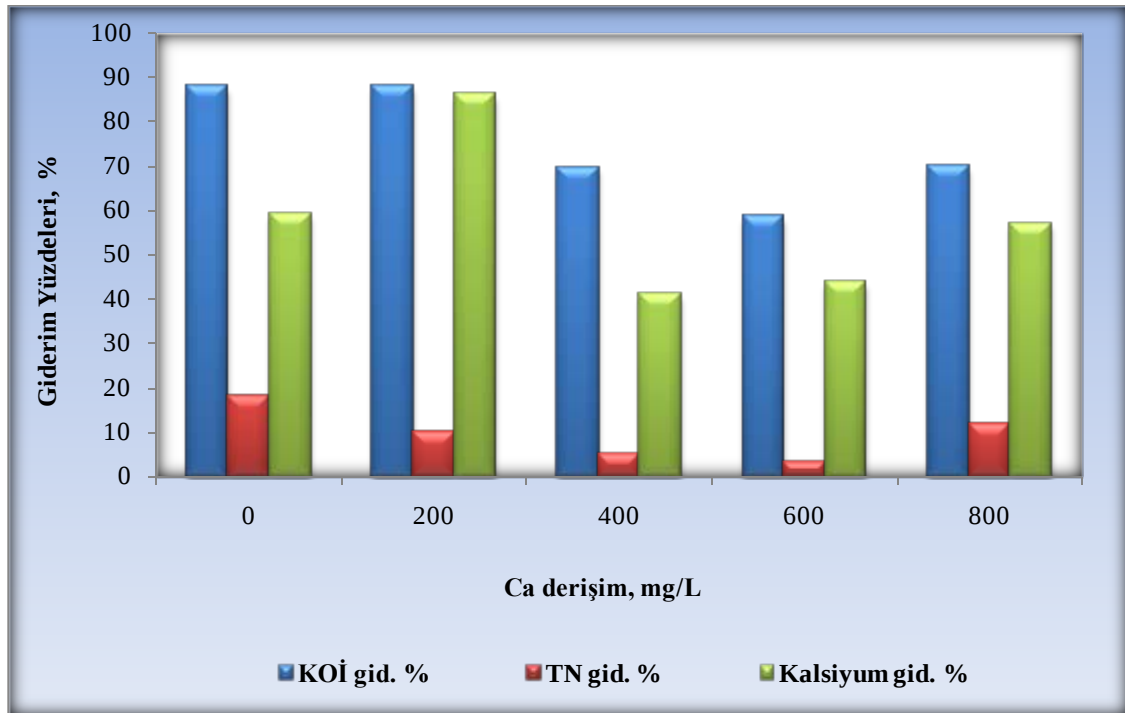
BKR'ün performansı üzerinde kalsiyum etkisinin araştırıldığı çalışmalarda kullanılan sentetik bileşim Çizelge 4.11.'de verilmiştir. Çalışmanın başında da belirtildiği gibi, evsel atıksu bileşimiyle kağıt fabrikası atıksuyu bileşiminin birleştirilmesindeki amaç, kağıt fabrikalarında çalışan personelden kaynaklanan evsel nitelikli atıksuların birlikte arıtımı ve kağıt fabrikası atıksuyunda olası bir major ve minor besi elementi eksikliğinin önüne geçilmesidir. Atıksuyun KOİ/N/P oranı 100/19/1 olarak sağlanmıştır.

Bu çalışma döneminde sürekli beslemeli BKR'ün performansı üzerine kalsiyum etkisi 74 gün boyunca araştırılmıştır. Çizelge 4.11.'deki bileşim HBS ortalama 8.03 saat olacak ve ÇY 5 gün olacak şekilde beslenmiştir.

Çizelge 4.11. BKR performansı üzerinde kalsiyum etkisinin araştırıldığı sentetik atıksu bileşimi

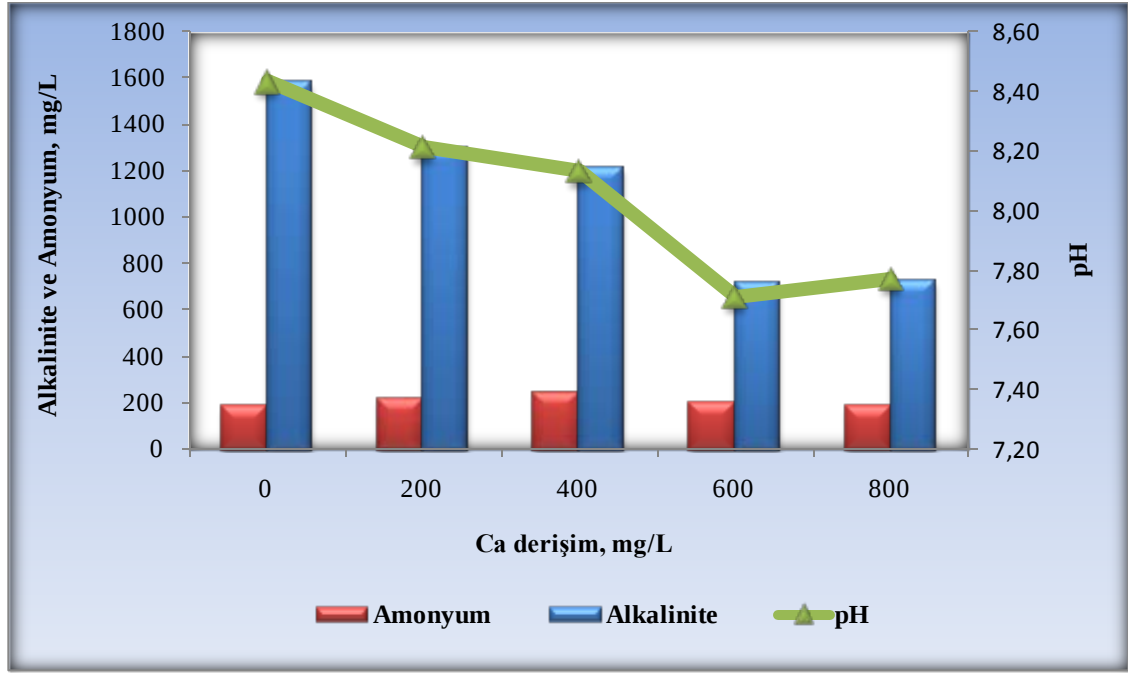
Amaç	Bileşik	Derişim, mg/L	Amaç derişim, mg/L
Kağıt fabrikası-evsel atıksu	$C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$	1548	1500 mg gliko z-KOİ/L
Kağıt fabrikası-evsel atıksu	$CaCl_2$	42.17, 31.63, 21.09, 10.54, 0 (g/L)	20, 15, 10, 5, 0 (mM Ca)
Kağıt fabrikası-evsel atıksu BKR prosesi	$CO(NH_2)_2$ (üre)	601	280 mg N/L
Kağıt fabrikası-evsel atıksu	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	1540	600 mg SO_4 /L
Kağıt fabrikası-evsel atıksu	Na_2CO_3	477	270 mg $CaCO_3$ /L
Kağıt fabrikası-evsel atıksu	$NaHCO_3$	378	270 mg $CaCO_3$ /L
Evsel atıksu	KH_2PO_4	66	15 mg P/L
Evsel atıksu	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	19	4 mg Fe/L
Evsel atıksu	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	0.404	0.10 mg Co/L
Evsel atıksu	$ZnCl_2$	0.229	0.11 mg Zn/L
Evsel atıksu	$NaMoO_4 \cdot 2H_2O$	0.208	0.08 mg Mo/L
Evsel atıksu	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	0.118	0.03 mg Cu/L
Evsel atıksu	$MnSO_4 \cdot H_2O$	0.123	0.04 mg Mn/L

Şekil 4.41.'de 0-800 mg/L arası kalsiyum derişimlerinde BKR'nün KOİ, TN ve kalsiyum giderim verimleri görölmektedir. En yüksek kalsiyum gideriminin 200 mg/L kalsiyum derişiminde olduğu görölmektedir. Ayrıca bu derişimde % 88 oranında bir KOİ gideriminin olduğu da görölmektedir.



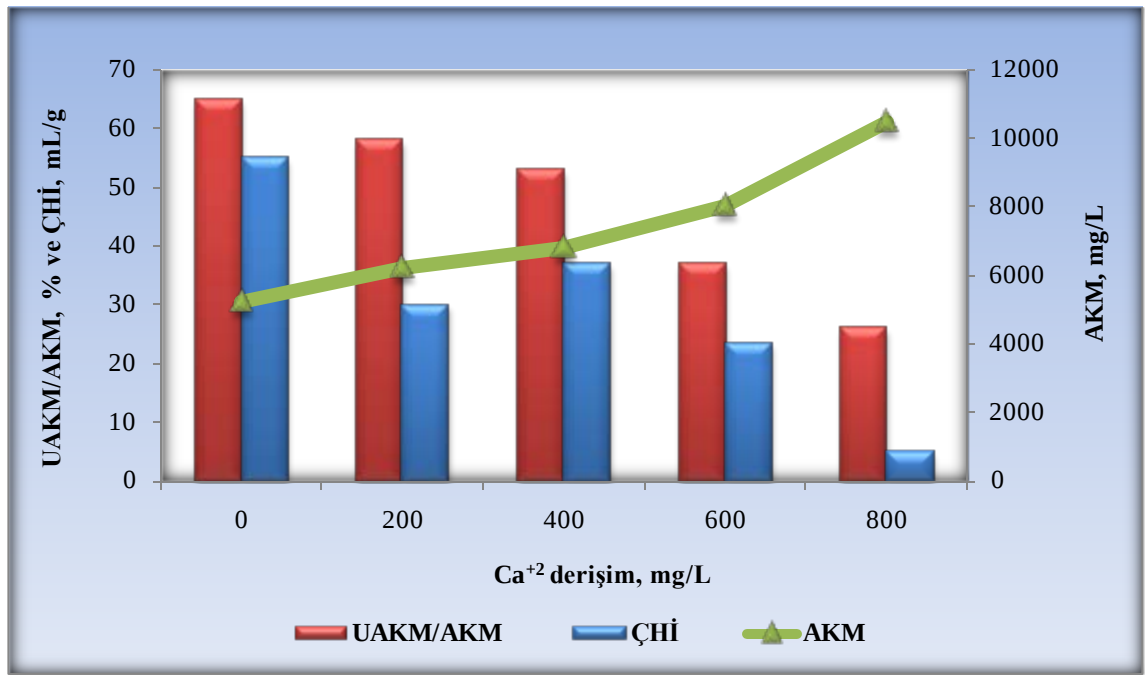
Şekil 4.41. 0-800 mg/L arası Ca^{+2} derişimlerinde KOİ, TN ve Ca^{+2} giderim yüzdeleri

Şekil 4.42.'de 0-800 mg/L arası kalsiyum derişimlerinde amonyum, pH ve alkalinite sonuçları görölmektedir. Amonyum değeri yaklaşık olarak aynı olmasına rağmen alkalinite ve pH'ta artan kalsiyum ile beraber düşme eğilimi vardır. Bu ortamdaki alkalinitenin (CO_3^{2-} , HCO_3^-) Ca^{+2} ile CaCO_3 olarak çökerek ortamdaki uzaklaşması ile açıklanabilir.



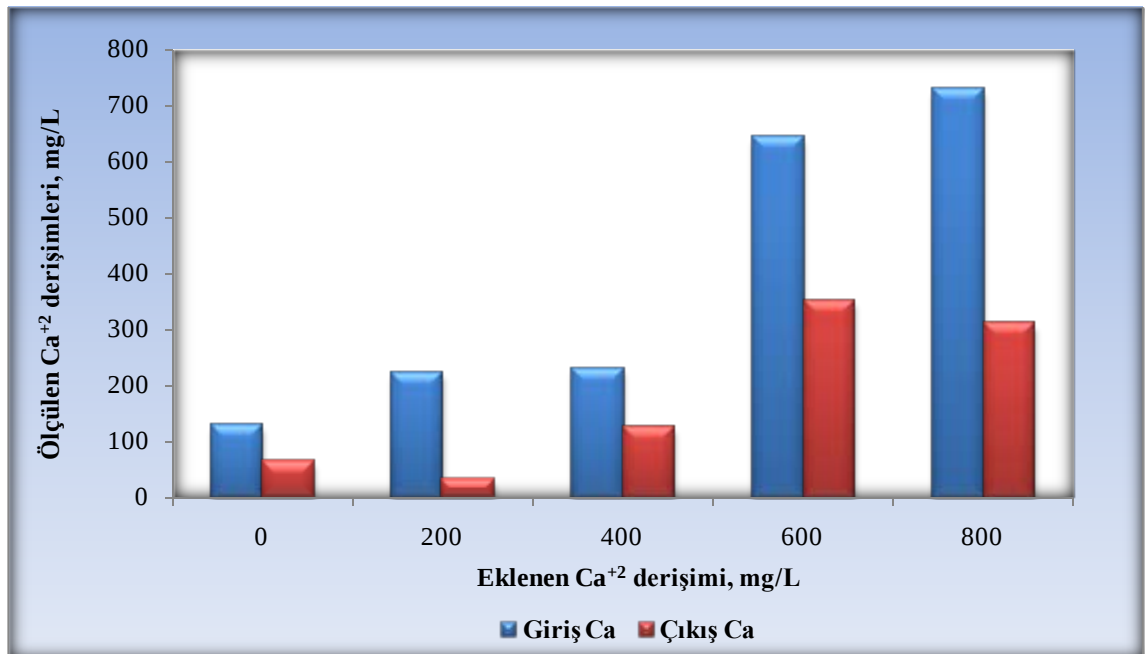
Şekil 4.42. 0-800 mg/L arası Ca^{+2} derişimlerinde Amonyum, pH ve Alkalinite değışimi

Şekil 4.43.'de 0-800 mg/L arası kalsiyum derişimlerinde UAKM/AKM yüzdeleri, CHI ve AKM değeri gösterilmektedir. Artan kalsiyum ile beraber çöken kalsiyum miktarları da arttığı için AKM değeri yükselmektedir. Canlı mikroorganizma AUKM ile temsil edildiği ve ortamda artmadığı için çamurun sadece AKM değeri, oluşan CaCO_3 derişimlerinin artması ile yükselmektedir. Çamurun inorganik çökeleklerinin (kalsit) artması ile daha iyi çökebilir özelliklere ulaştığı CHI değeri görölmektedir.



Şekil 4.43. 0-800 mg/L arası Ca²⁺ derişimlerinde UAKM/AKM, Çİİ, ve AKM değerleri

Şekil 4.44.'de 0-800 mg/L arası kalsiyum derişimlerinde besiyerinde ve çıkış suyunda ölçülen kalsiyum değerleri verilmektedir. Girişte eklenen teorik değerler çoğu zaman elde edilememektedir. Bunun muhtemelen nedeni besleme tankı her ne kadar +4 °C de saklansa da ürenin hidroliz olması ve kalsiyumun çökmesi ile açıklanabilir.



Şekil 4.44. Besiyer ve BKR çıkışında ölçülen Ca²⁺ derişimleri

4.2.6. YAÇYR performansı üzerinde kalsiyumun etkisi

Kalsiyum içeriği yüksek sentetik atıksuyun anaerobik arıtımını ve kalsiyumun arıtmadaki olumsuz etkisini gözlemlemeyi amaçlayan çalışma için biri kontrol reaktörü olmak üzere iki adet YAÇYR, toplam 158 günlük sürede işletilmiş (start up periyodu üç ay dahil) ve çalışma amacına uygun şekilde yürütülmüştür.

YAÇYR'lerin işletilmesinde kullanılan sentetik besiyer bileşimini oluşturan parametreler Çizelge 4.12.'de ve bu parametreleri oluşturan bileşikler ise Çizelge 4.13. 4.14. ve 4.15.'de verilmiştir. Hazırlanan sentetik atıksuyun KOİ/N/P oranı besi elementlerine göre ideal işletme şartları olan 350/7/1 oranını (Speece, 1996) sağlayacak şekilde ayarlanmıştır. Kalsiyum ile beslenen reaktöre 15 mM (601, mg Ca⁺²/L) olacak şekilde kalsiyum verilerek etkisi araştırılmıştır. Çalışmaya paralel olarak bir reaktör de içerisinde sadece kalsiyum olmayan aynı suyla işletilmiştir. Çalışmalarda Şekil 3.5.'de gösterilen YAÇYR'ler kullanılmıştır. Her iki reaktör de 28 °C'lik klimalı ortamda işletilmiştir.

Çizelge 4.12. YAÇYR'lerin işletilmesinde kullanılan sentetik atıksuyun bileşimi ve işletme parametreleri

Parametre	Değer	Birim
KOİ	2500	mg KOİ/L
TOK	938	mg C/L
TN	123	mg N/L
P	21.9	mg P/L
Ca ⁺²	601.2	mg Ca ⁺² /L
Sertlik	1710	mg CaCO ₃ /L
Alkalinite	1500	mg CaCO ₃ /L
KOİ:N:P	100:4.9:0.88	
C:N:P	100:13.1:2.34	
Hidrolik Bek. Süresi (kalsiyumlu)	13.1±2.5	Saat
Hidrolik Bek. Süresi (kalsiyumsuz)	12.7±1.7	Saat
Organik Yükleme (kalsiyumlu)	4.60±1.31	kg KOİ/m ³ .gün
Organik Yükleme (kalsiyumsuz)	4.87±1.21	kg KOİ/m ³ .gün

Çizelge 4.13. Besleme tankına koyulan bileşikler

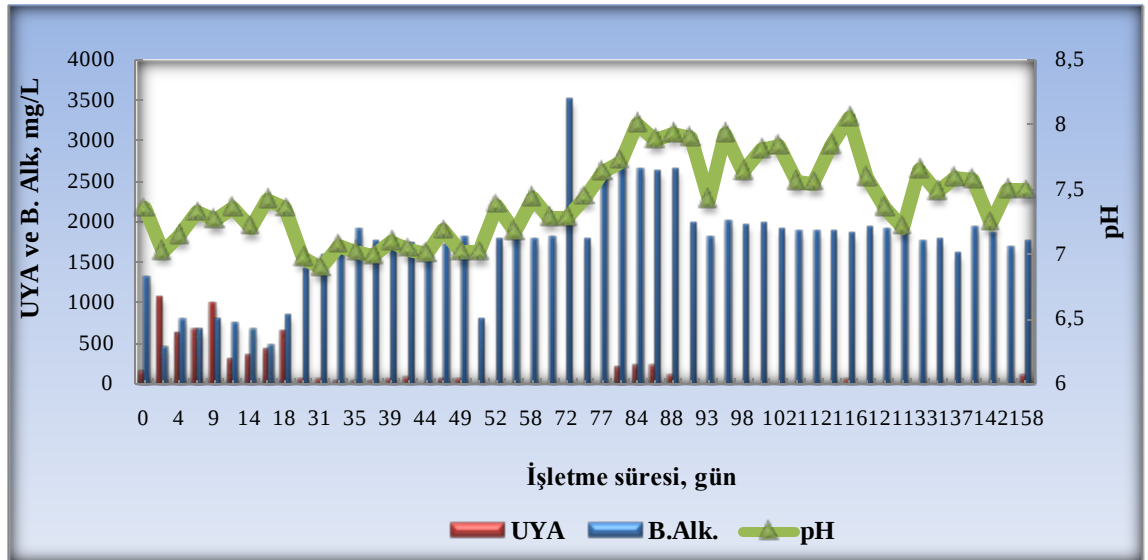
Bileşik	Değer	Birim
CaCl ₂	1665	mg/L
Glikoz	2580	mg/L
NaHCO ₃	2520	mg/L
Mineral Ortam	Çizelge 3.1.'deki bileşim	mg/L

Çizelge 4.14. Mineral ortam bileşikleri

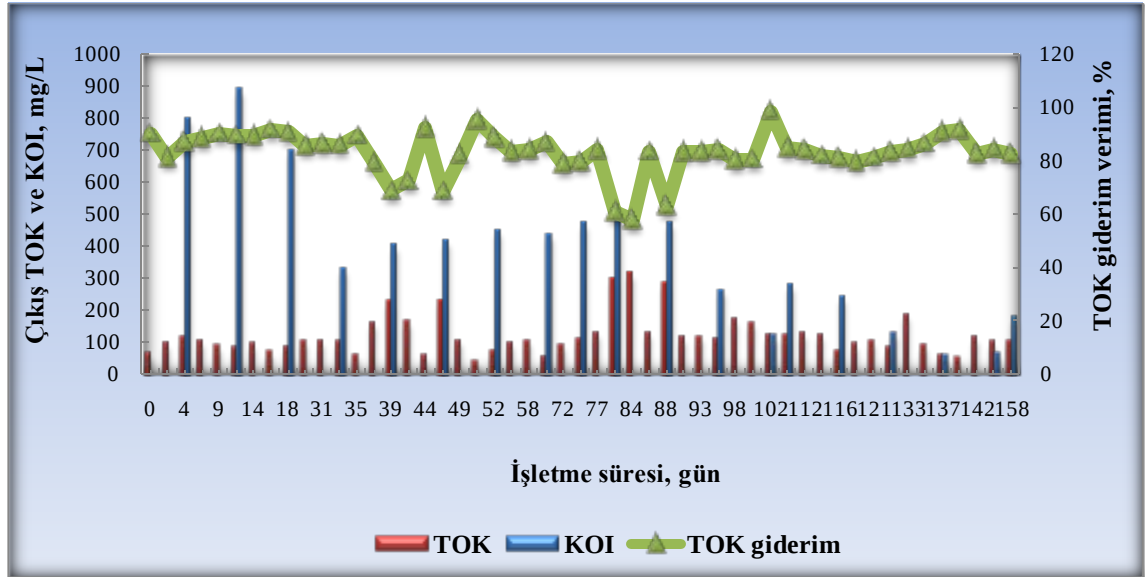
Bileşik	Değer (mg/L)	Açıklama (mg/L)
NH ₄ Cl	400	104.7 mg N/L
MgSO ₄ .7H ₂ O	400	39.4 mg Mg/L
KCl	400	209.8 mg K/L
(NH ₄) ₂ HPO ₄	80	18.8 mg P/L 16.97 mg N/L
CaCl ₂	50	18.1mg Ca ⁺² /L
FeCl ₂ .4H ₂ O	40	11.2 mg Fe/L
CoCl ₂ . 6H ₂ O	10	2.5mg Co/L
KI	10	7.6 mg I/L 2.4 mg K/L
(NaPO ₃) ₆	10	3.0 mg P/L
Cysteine, C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₄ S ₂	10	1.2 mg N/L
AlCl ₃ .6H ₂ O	0.5	0.10 mg Al/L
MnCl ₂ .4H ₂ O	0.5	0.14 mg Mn/L
CuCl ₂	0.5	0.2 mg Cu/L
ZnCl ₂	0.5	0.2mg Zn/L
KH ₂ PO ₄	0.5	0.1 mg P/L 1.74mg K/L
NH ₄ VO ₃	0.5	0.2 mg V/L
Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	0.5	0.2 mg Mo/L
H ₃ BO ₃	0.5	0.1 mg B/L
NiCl ₂ .6H ₂ O	0.5	0.1 mg Ni/L
Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O	0.5	0.3 mg W/L
Na ₂ SeO ₃ .5H ₂ O	0.5	0.2 mg Se/L

Kalsiyumsuz olarak işletilen reaktörde uçucu yağ asitleri, B. Alk. ve pH değerleri Şekil 4.45.'de verilmektedir. Şekil incelendiğinde başlangıçta ortamda bulunan uçucu yağ asitlerinin reaktör için uygun şartlar sağlandıktan sonra (start up periyodu) ortamda bulunmadığı görülmüştür. Buradan reaktör içerisindeki mikroorganizma kültürünün özelliğini koruduğu asit bakterilerinin ortamda üremediği sonucuna varılabilir.

Şekil 4.46.'da organik madde giderim performansının göstergesi olarak çıkış TOK, KOİ ve TOK giderim verimi yüzdeleri verilmektedir. Şekil incelendiğinde işletme süresinin sonlarına doğru TOK ve KOİ çıkış derişimlerinde gözle görülür azalmalar olduğu görülmektedir.

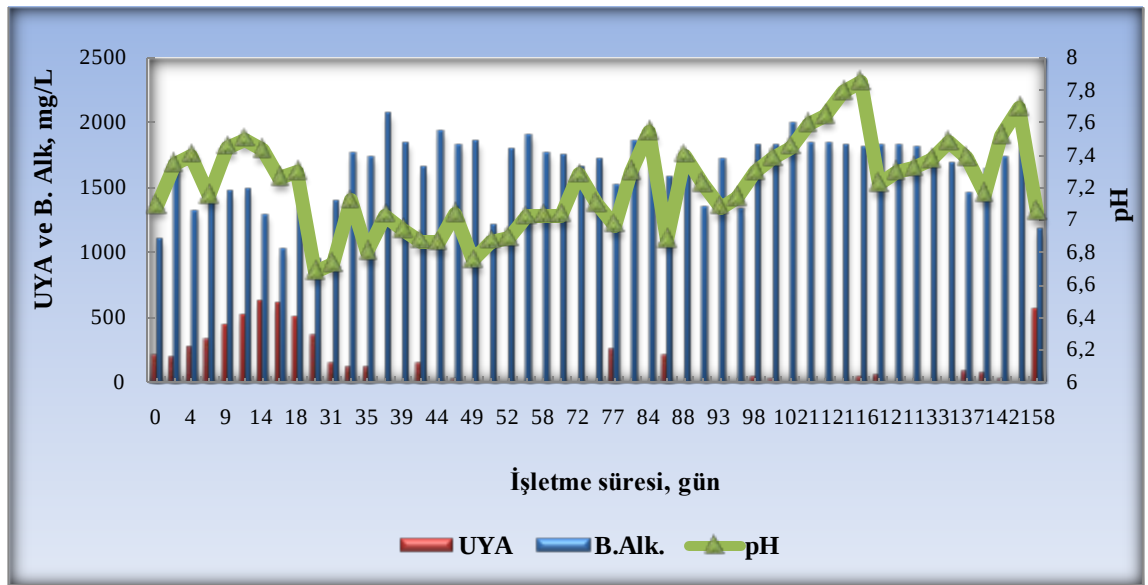


Şekil 4.45. Kalsiyumsuz YAÇYR’de UYA, B.Alk. ve pH değerleri

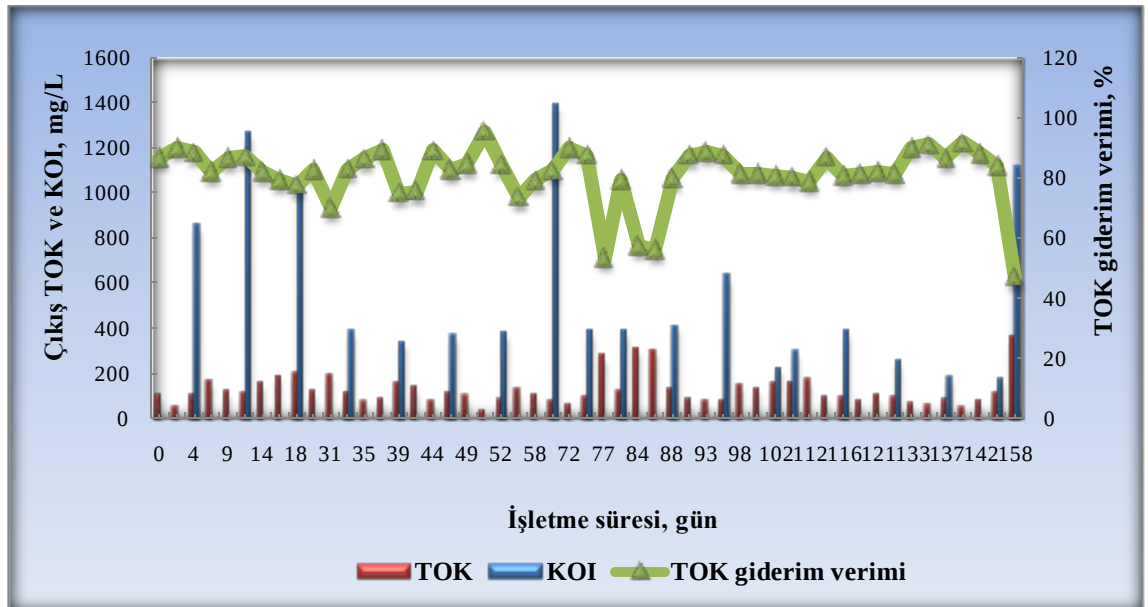


Şekil 4.46. Kalsiyumsuz YAÇYR’de TOK, KOİ ve % TOK giderim verimleri

Kalsiyum beslemeli reaktörde uçucu yağ asitleri, B. Alk. ve pH değerleri Şekil 4.47.’de ve organik madde giderim performansının göstergesi olarak çıkış TOK, KOİ ve TOK giderim verim yüzdeleri Şekil 4.48.’de verilmektedir. Şekiller incelendiğinde işletme süresinin sonlarına doğru azda olsa kalsiyumun etkisi görülmektedir. Uçucu yağ asitlerinde görülen artış kalsiyumun reaktörde ölü hacimler oluşturduğunu ve asit bakterilerinin ortamda çoğaldığını göstermektedir. TOK ve KOİ giderimlerine bakıldığında son günlere doğru verim azalmaları görülmektedir. İşletme süresinin uzatılması durumunda bu olumsuz etkilerin giderek artacağı düşünülmektedir.

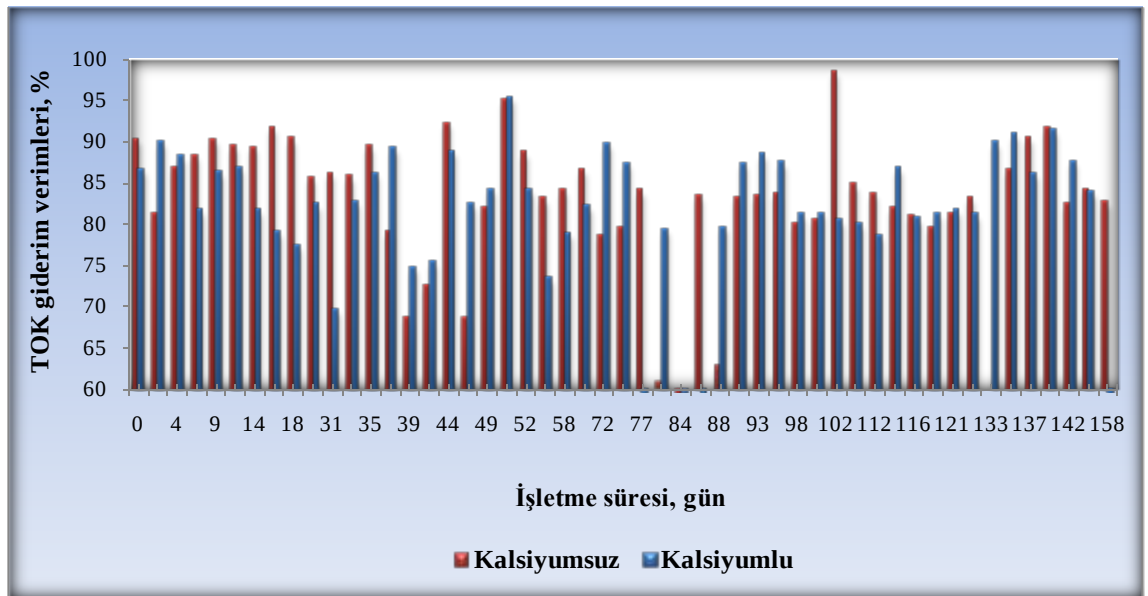


Şekil 4.47. Kalsiyumlu YAÇYR’de UYA, B.Alk. ve pH değerleri



Şekil 4.48. Kalsiyumlu YAÇYR’de TOK, KOİ ve % TOK giderim verimleri

TOK giderim verimlerinin karşılaştırılması Şekil 4.49.’da verilmiştir. Şekil incelendiğinde genellikle kalsiyumsuz reaktörün giderim verimlerinin çoğu zaman çok azda olsa daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 4.49. Kalsiyumlu ve kalsiyumsuz YAÇYR’de TOK giderim verimleri

Kalsiyumun etkisinin çok daha iyi anlaşılması için birkaç kez reaktörlerden alınan çamurun metanojenik aktivite testleri iki tekrarlı olarak yapılmış ve karşılaştırılmıştır. Spesifik Metanojenik Aktivite (SMA) birim zamanda birim kütle mikroorganizmanın maksimum ürettiği metan gazı veya metan gazı eşdeğeri parçaladığı KOİ olarak tarif edilebilir. Çizelge 4.15.’de gerçekleştirilen SMA testlerinin sonuçları verilmektedir.

Çizelge 4.15. SMA test sonuçları

Tarih ve işletme günü	Spesifik Metanojenik Aktivite, (g CH ₄ -KOİ/g AKM.gün)	
	Kalsiyumsuz reaktör	Kalsiyum beslemeli reaktör
51.gün	1.21±0.20	1.83±0.24
85. gün	1.22±0.17	1.50±0.00
119. gün	1.50±0.39	1.40±0.45

SMA test sonuçları kalsiyumla beslenen reaktörden alınan g çamurun çok daha fazla metan ürettiğini dolayısıyla reaktör içerisindeki metanojenik kültürün başlangıçta kalsiyumsuz reaktörden etkin ve popülasyonunun yüksek olduğunu göstermiştir. Ancak ilerleyen zamanlarda kalsiyumlu reaktörde SMA değeri azalırken kalsiyumsuz reaktörde artması kalsiyumun olumsuz etkisine işaret etmektedir.

Reaktörler içerisindeki çamurlardaki kalsiyum miktarı da ölçülmüştür. 1’er gram çamur asidik parçalama işlemine tabi tutulmuş ve ICP-OES cihazında analizleri gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonucunda kalsiyum beslemeli reaktör çamurunda 33.516

mg Ca/g AKM elde edilirken kalsiyumsuz olarak beslenen reaktörde 0.0129 mg Ca/g AKM bulunmuştur. Bu sonuçlar kalsiyumun reaktör içerisinde çamur üzerine çökeldiğini ve bu çökeltme sonucu ölü hacim oluşturarak reaktörde verim azalmasına neden olduğunu göstermektedir.

4.2.7. BKR+YAÇYR sistemi ile simule atıksuyun arıtımı

Kalsiyumun YAÇYR üzerindeki etkisinin araştırıldığı reaktör sistemlerinde kalsiyumun olumsuz etkisinin önüne geçmek için tez’de önerilen atıksuların anaerobik arıtıldığı YAÇYR önüne BKR’ün eklendiği aerobik BKR+YAÇYR sistemi (Şekil 3.6.), Çizelge 4.11.’de bileşimi verilen suyla beslenmiştir. Çizelge 4.12.’deki bileşime ek olarak kalsiyumun ortamdaki uzaklaştırılması için gerekli olan 901.2 mg/L üre ilavesi yapılmıştır. BKR+YAÇYR sisteminin BKR’ü ve geri döngü sisteminin YAÇYR’leri kalsiyumlu olarak işletilmiş ve 15 mM (601, mg Ca^{+2} /L) olacak şekilde kalsiyum verilerek kalsiyumlu kağıt fabrikası atıksularını arıtan YAÇYR önüne konulan BKR’ün kalsiyumun YAÇYR üzerindeki kötü etkisini gidermesi hedeflenerek sonuçları izlenmiştir. İşletme parametreleri Çizelge 4.16.’da verilmektedir.

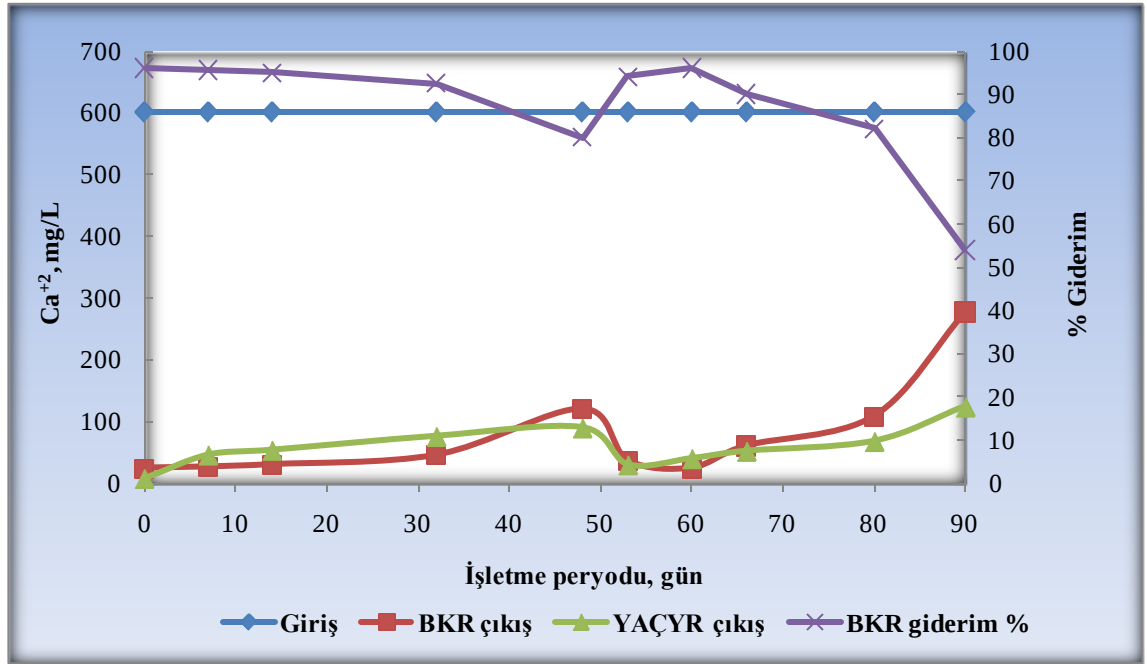
Çizelge 4.16. BKR + YAÇYR sistemi işletme parametreleri

Parametre	BKR	YAÇYR	BKR+YAÇYR
Hidrolik Bekleme, saat	7.5	10	17.5
Organik Yükleme, kg KOİ/m ³ .gün	8.85±0.73	4.14±1.68	3.79±0.31
Çamur Yaşı, gün	5	-	-
İşletme süresi, gün	90	90	90

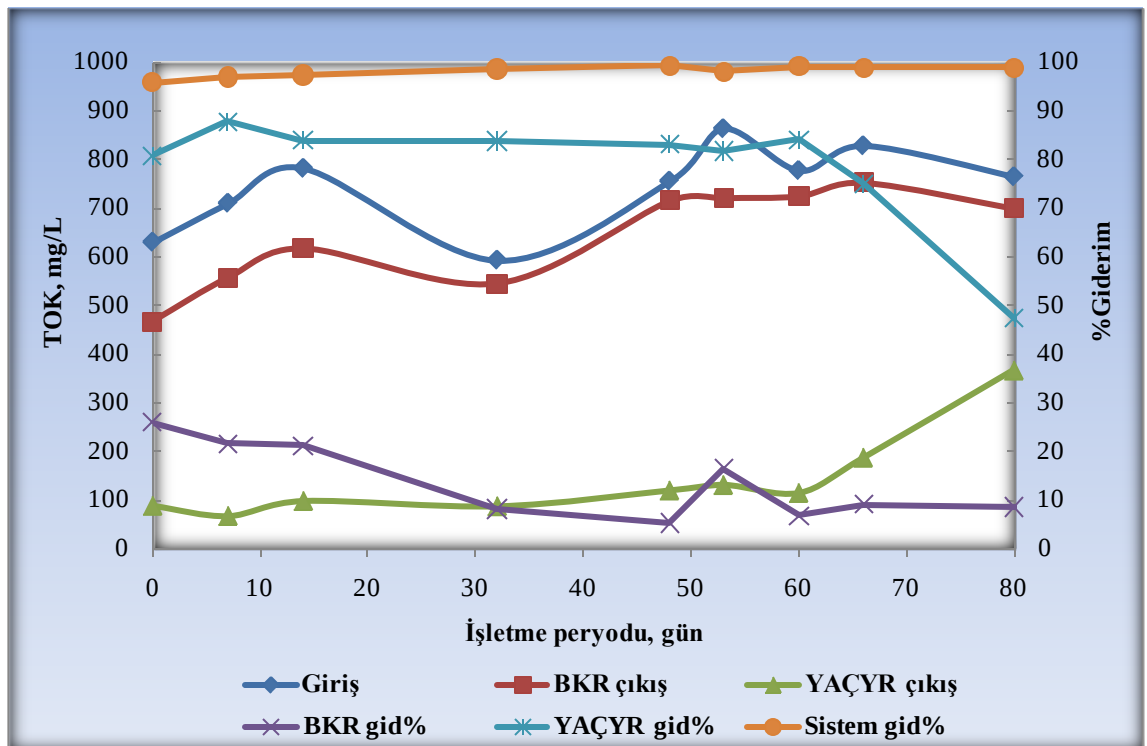
Çalışmadaki amacımız kalsiyumun YAÇYR’ler üzerindeki olumsuz etkilerini, bu reaktör öncesine monte edeceğimiz BKR ile kalsiyum giderimi yaparak azaltmaktır. Reaktörlerdeki kalsiyum değerleri ve BKR’ün kalsiyum giderim verimi Şekil 4.50.’de ve organik madde giderim performanslarının göstergesi olarak giriş TOK, çıkış TOK, BKR çıkış, BKR, YAÇYR ve sistem TOK giderim verim yüzdeleri Şekil 4.51.’de verilmektedir.

Şekil 4.50.’den açıkça görüleceği gibi kalsiyum etkin şekilde BKR’de giderilmiştir. Reaktörde % 80’lerin üzerinde bir kalsiyum giderimi genellikle elde edilmiştir. BKR

çıkış kalsiyum değerleri reaktörü olumsuz etkileyecek düzeyde değil normal atıksular ve sularda bulunan değerlerdedir.



Şekil 4.50. 90 günlük işletme süresi boyunca Giriş, BKR ve YAÇYR çıkış Ca^{+2} derişimleri ve BKR Ca^{+2} giderim yüzdeleri



Şekil 4.51. 80 günlük işletme süresi boyunca BKR+YAÇYR'ünde TOK değerleri % TOK giderim verimleri

Şekilde 4.51.'de görüldüğü gibi BKR+YAÇYR de organik madde giderimi esas itibarı ile YAÇYR'de yapılmaktadır. Kalsiyum önemli oranda BKR'de giderilirken organik madde YAÇYR'de giderilmiştir. Bu sonuç istenen bir durumdur. Aerobik BKR'de karbon (C) giderimi için çok fazla O₂'ye ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca organik madde gideriminin YAÇYR'de gerçekleştirilmesinin metan gazından enerji elde edilmesi ve daha az atık biyokütle üretilmesi gibi avantajları da vardır.

4.2.8. YAÇYR döngüsünde BKR ile simüle atıksuyun arıtımı

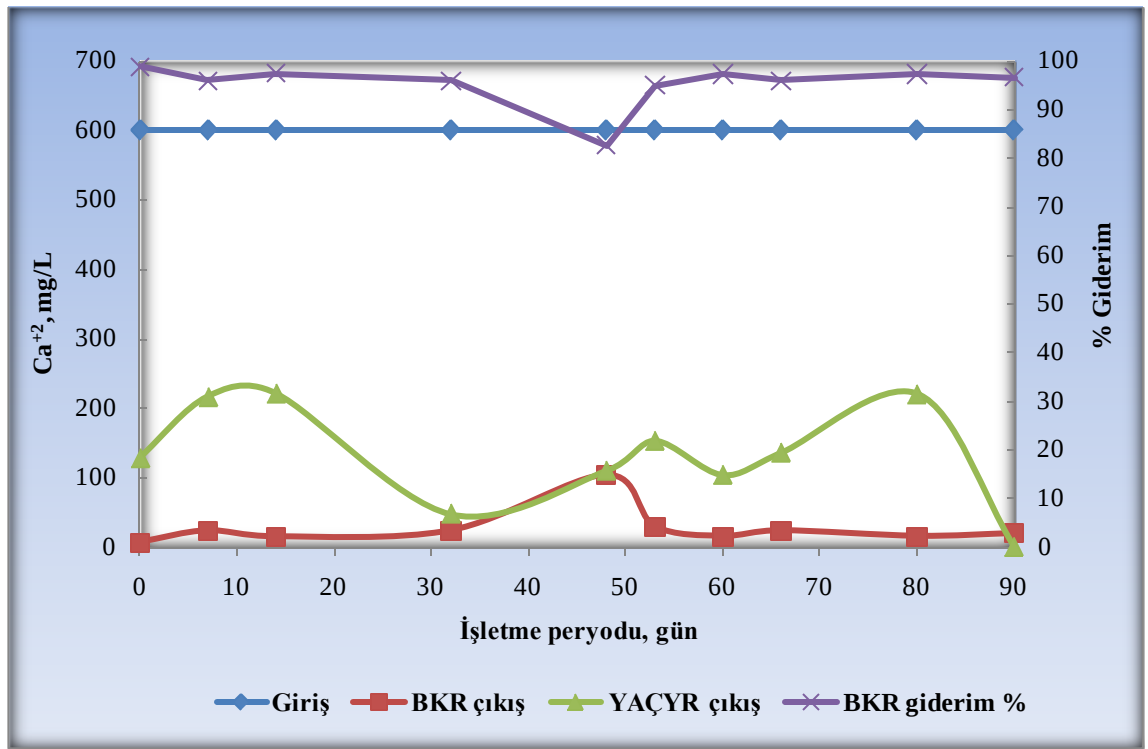
Kalsiyumun YAÇYR üzerindeki etkisinin araştırıldığı reaktör sistemlerinde kalsiyumun olumsuz etkisinin önüne geçmek için YAÇYR geri döngüsünde aerobik BKR sisteminin önerildiği sistemin şematik görünümü Şekil 3.7.'de verilmektedir.

Bu çalışmanın tasarlanmasındaki amaçlardan bir tanesi YAÇYR çıkışındaki CO₂'in karıştırma ile doğal olarak sıyrılması sonucu pH'ı yükseltmek diğeri ise üre hirolizi ile pH ve alkalitenin yükseltilmesidir. Geri döngüye yerleştirilen BKR'ünde üre hidroliziyle kalsiyum çöktürebilmek için ortama ek olarak üre (30 mM) BKR'e ayrı bir pompayla (2L/gün) verilmiştir. İşletme parametreleri Çizelge 4.17.'de verilmektedir.

Çizelge 4.17. YAÇYR döngüsünde BKR sistemi işletme parametreleri

Parametre	BKR	YAÇYR	BKR+YAÇYR
Hidrolik Bekleme, saat	5.29	5	8.75
Organik Yükleme, kg KOİ/m ³ .gün	0.60±0.16	6.64±1.08	3.80±0.62
Çamur Yaşı, gün	5	-	-
İşletme süresi, gün	90	90	90

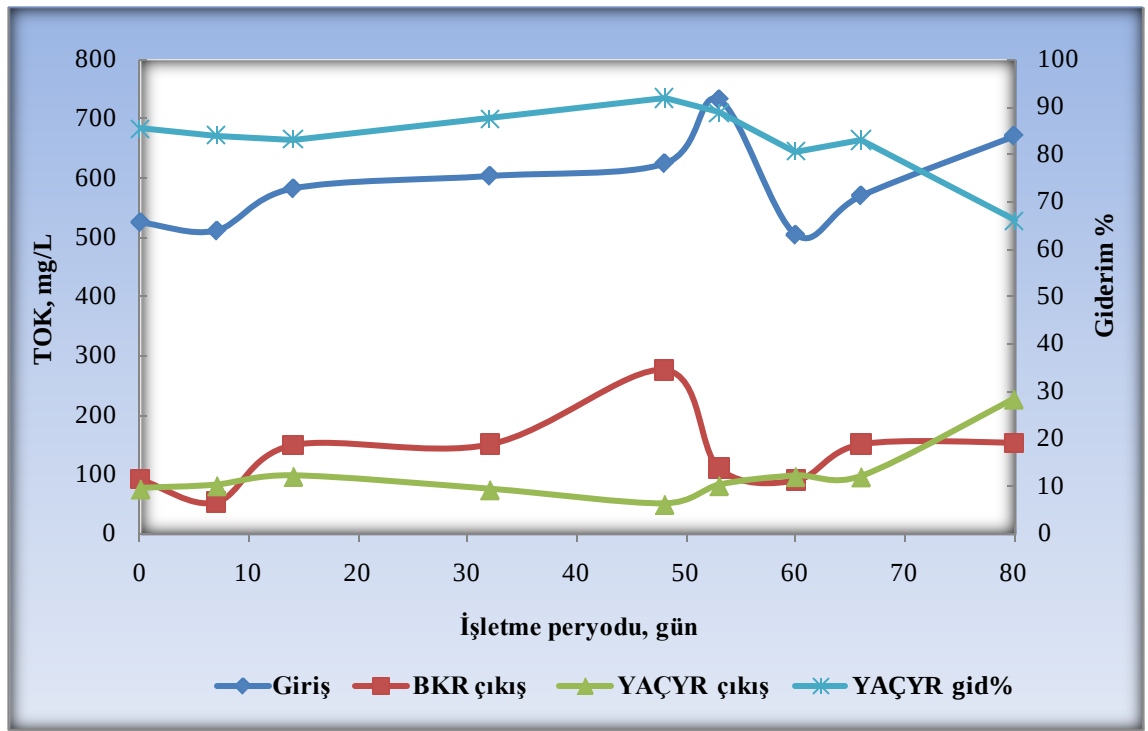
YAÇYR döngüsünde BKR'ünün olduğu sistemde kalsiyum ve organik madde giderim performansları Şekil 4.52. ve 4.53.'de verilmektedir. Sistemde arıtılmış su çıkışı BKR'den gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.52. 90 günlük işletme süresi boyunca Giriş, BKR ve YAÇYR çıkış Ca^{+2} derişimleri ve BKR Ca^{+2} giderim yüzdeleri

Şekil 4.52. incelendiğinde kalsiyumun geri döngüye yerleştirilen BKR'le giderildiği görülmektedir. Burada geri döngüde kalsiyum; CO_2 sıyrılması ile esas olarak giderilmektedir. Şekil 4.53.'e bakıldığında TOK giderimi BKR'de gerçekleşmemiştir. TOK giderimi YAÇYR'de esas olarak giderilmektedir. BKR'de hiçbir şekilde biyokütle üretiminin olmaması anaerobik rektör çıkışındaki gazların (H_2S) ürolitik kültürlerle toksik etkisine bağlanabilir.

Kalsiyumun etkisinin çok daha iyi anlaşılması her iki alternatif işletmede birkaç kez reaktörlerden alınan çamurun metanojenik aktivitesi iki tekrarlı ölçülmüş ve karşılaştırılmıştır. Çizelge 4.18.'de ölçülen metanojenik aktivite testlerinin sonuçları ve kalsiyumun reaktör çamurlarında birikip birikmediğini anlamak için yapılan AUKM testlerinden elde edilen değerlerin AKM ye oranları verilmiştir.



Şekil 4.53. 80 günlük işletme süresi boyunca reaktör sisteminde TOK değerleri ve % TOK giderim verimleri

Çizelge 4.18. SMA ve % AUKM/AKM değerleri

İşletme günü	Spesifik Metanojenik Aktivite, (g CH ₄ -KOI/g AKM.gün)		% VSS/SS	
	Sistem 1	Sistem 2	Sistem 1	Sistem 2
30. gün	1,12±0.03	0.88±0.36	69.171	67,87
58. gün	0.89±0.05	0.93±0	67,901	56.558
90.gün	1.27±0	0,89±0.03	71,282	56,827

Sistem 1. BKR+YA ÇYR; Sistem 2. YA ÇYR Döngüsünde BKR'ü

Çizelgedeki değerler esas olarak reaktörde kalsiyum birikmediğini, aktivite azalımının olmadığını, dolayısıyla kalsiyum içeriği yüksek kağıt fabrikası atıksularının yada kalsiyum içeriği yüksek atıksuların anaerobik arıtımında; reaktör önüne veya geri döngüye BKR eklenmesi ile kalsiyumun neden olduğu olumsuz etkilerin ortadan kaldırılmasının mümkün olacağı ifade edilebilir. Şekil 3.9.'da BKR+YAÇYR sisteminin ve YAÇYR geri döngüsünde aerobik BKR sisteminin biyoteknoloji laboratuvarındaki görüntüleri verilmiştir.

4.2.9. Kalsiyum içeren BKR’de kinetik katsayıların bulunması

Bu çalışmada BKR’de, yaklaşık 9 saatlik sabit HBS, sabit üre (15 mM) ve sabit kalsiyum (15 mM), derişimlerinde Çizelge 4.8.’deki bileşimle beslenerek kinetik katsayıları elde etmek için çalıştırılmıştır. Bunun için havalandırma havuzundan farklı miktarlarda çamur atılması ile farklı çamur yaşlarında sistem kararlı hale gelinceye kadar işletilmiştir. Kararlı şartlarda alınan veriler aşağıda sürekli beslemeli tam karışımli tanklar için elde edilen aşağıdaki doğrusallaştırılmış kinetik denklemlerden biyokinetik katsayılar bulunmuştur.

$$\frac{1}{\theta_C} = YU - k_d \quad (4.11)$$

$$\frac{1}{U} = \frac{K_s}{k} \frac{1}{S} + \frac{1}{k} \quad (4.12)$$

Burada;

Y= Verim katsayısı, g AUKM/g KOİ,

k_d = Ölüm hız katsayısı gün⁻¹,

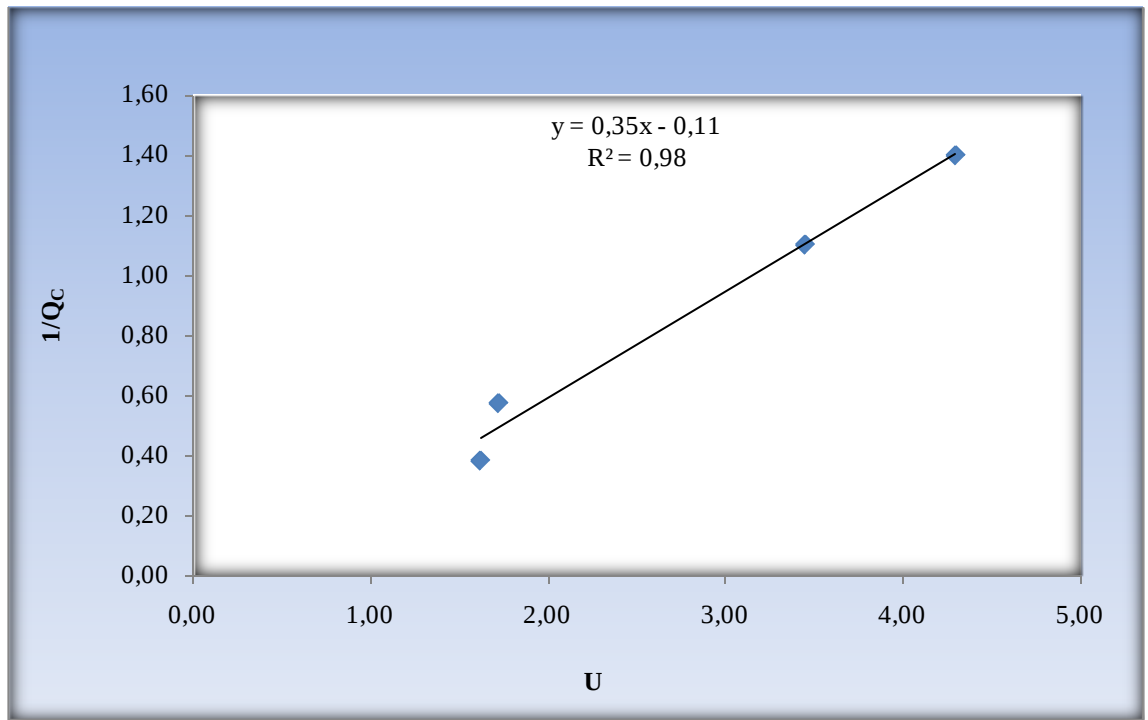
U= Spesifik substrat giderimi, mg/L,

K_s = Yarı doygunluk sabiti, mg KOİ/L,

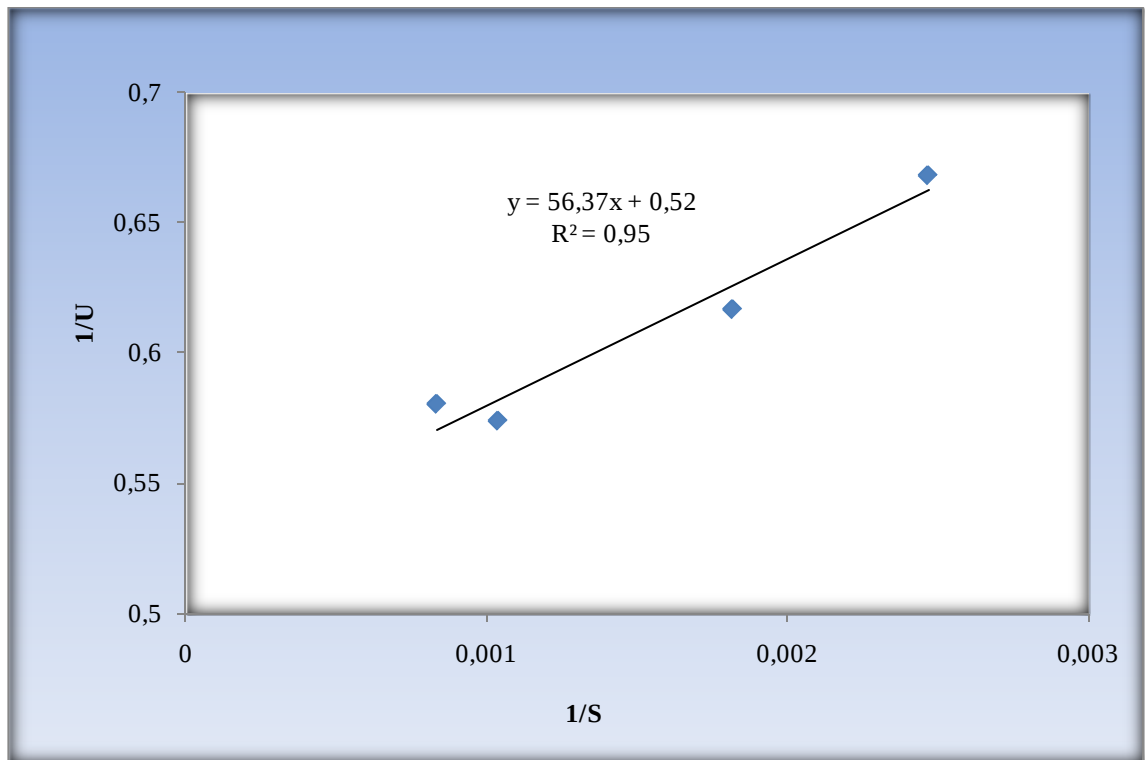
K= Spesifik KOİ giderim hızı, gün⁻¹KOİ/mg. AUKM.gün,

Q_c = Çamur yaşı, gün.

Denklemlerinden monod büyüme kinetiği ve substrat giderim kinetiğine uygun şekilde kinetik katsayılar tespit edilmiştir. Şekil 4.54.’deki grafikte çalışmadan elde edilen veriler yardımıyla çizilen doğrunun eğiminden Y dönüşüm katsayısı, 0.35 g AUKM/g KOİ, y eksenini kestiği noktadan k_d ölüm hızı katsayısı 0.11 gün⁻¹ bulunmuştur.



Şekil 4.54. $1/Q_c$ ye karşı U grafiği



Şekil 4.55. $1/U$ ye karşı $1/S$ grafiği

Şekil 4.55.'deki grafikte çizilen doğrunun Y eksenini kestiği nokta $1/k$ dan k spesifik KOİ giderim hızı katsayısı, $1,88 \text{ gün}^{-1}$, doğrunun eğimi K_s/k dan k yerine koyularak K_s

değeri 98.7 mg/L elde edilmiştir. $k = \mu_{maks}/Y$ eşitliğinden μ_{maks} spesifik ürolitik karışık kültür büyüme hız sabiti, 0.666 gün⁻¹ hesaplanmıştır. Elde edilen kinetik katsayılar heterotrof aerobik mikroorganizmalar için literatürdeki değerlere yakın değerlerdir. Bu katsayılar kalsiyum gideriminin yapıldığı BKR'lerin tasarımında kullanılabilir.

4.3. Şeker Fabrikası Atıksuyu İle İlgili Arıtım Çalışmaları

Konya yolu üzerinde bulunan bir şeker fabrikasının atıksularının kalsiyum içerip içermediği ve biyolojik arıtmaya uygun olup olmadığının anlaşılması için karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Arıtım çalışmaları süresince değişik parametreler ölçülmüştür. Çizelge 4.19.'da ölçüm sonuçları verilmektedir.

Çizelge 4.19. Şeker fabrikası atıksularının karakterizasyonu

Parametre	Değer	S. Sapma
pH	6,60	0.39
Alkalinite, mg CaCO ₃ /L	2494	818
Toplam Sertlik, mg CaCO ₃ /L	2400	228
Kalsiyum, mg/L	634	78
KOİ, mg/L	4180	831
Çözünmüş KOİ, mg/L	4002	737
TOK, mg/L	1057	118
TN, mg/L	41,6	7.1

Çizelge incelendiğinde kalsiyum ve KOİ değeri yüksek bir atıksu görülmektedir. Bu karakterdeki su, kullanılan ve önerilen BKR sistemi için iyi bir örnek teşkil etmektedir. Kalsiyum değeri sentetik olarak hazırlanan ve kullanılan atıksuda bulunan değerine oldukça yakındır. 4180 mg/L'lik toplam KOİ değeri atıksuyun önemli bir organik madde içerdiğini göstermektedir. Önerilen sistemle atıksuyun hem KOİ'si hem de kalsiyum derişiminin azaltılması hedeflenmiştir.

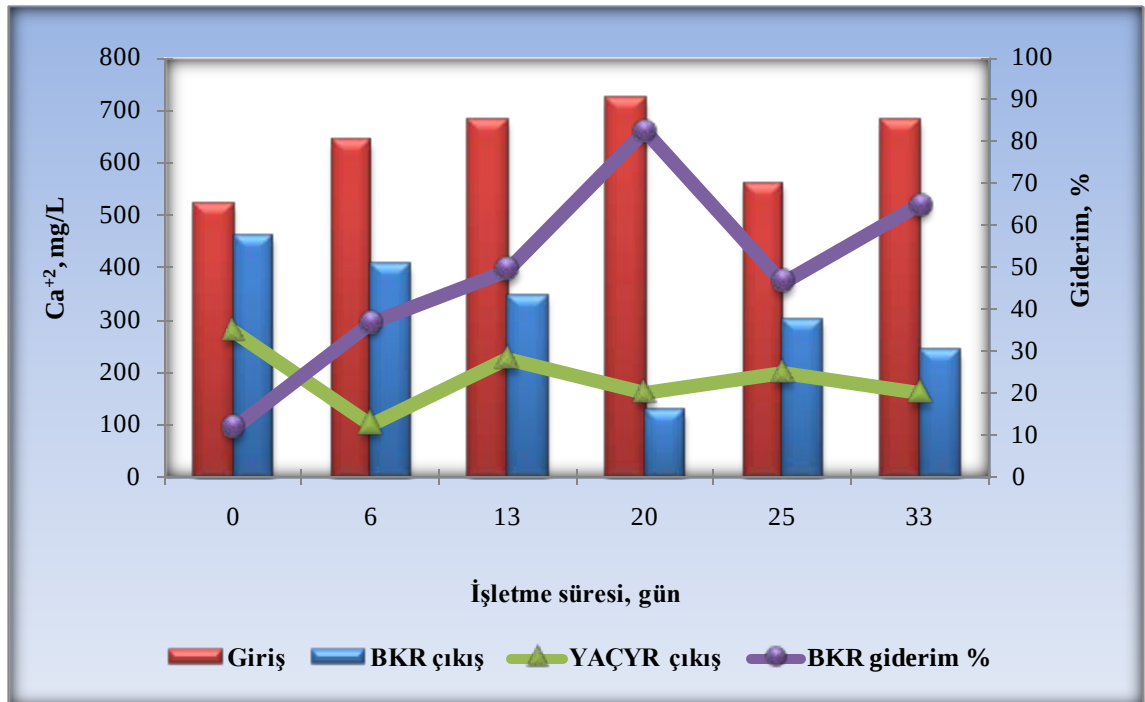
4.3.1. BKR+YAÇYR sistemi ile şeker fabrikası atıksuyu arıtımı

Şeker fabrikasından haftalık olarak tedarik edilen ve ortalama bileşimi Çizelge 4.19.'da verilen gerçek atıksu Şekil 3.6.'da verilen BKR + YAÇYR sisteminde sürekli beslemeli olarak 33 gün boyunca 28 °C'lik ortamda Çizelge 4.20.'de verilen şartlarda arıtım çalışmaları sürdürülmüştür. Amaçlanan kalsiyumun atıksudan giderilmesi olduğundan

atıksuya 901.2 mg/L (15 mM) üre ilavesi yapılmıştır. Bu üre derişimi kalsiyum gidermek için teorik olarak gerekli üre derişimine yakın bir değerdir.

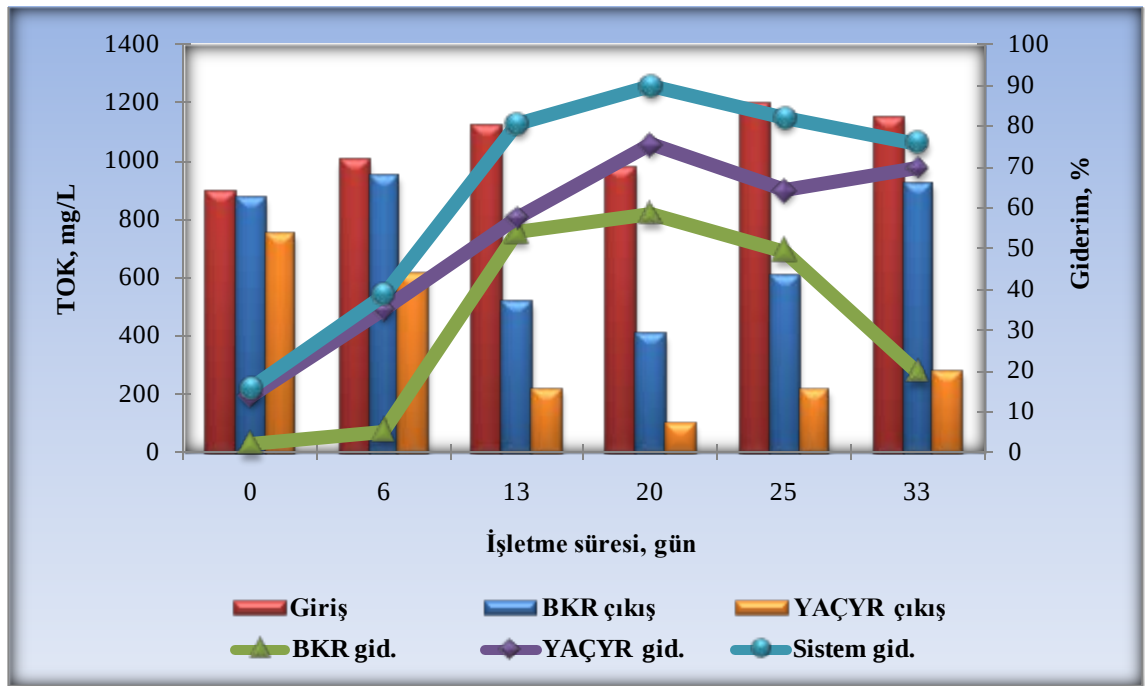
Çizelge 4.20. BKR + YAÇYR sistemi işletme parametreleri

Parametre	BKR	YAÇYR	BKR+YAÇYR
Hidrolik Bekleme, saat	7.14	9.52	16.7
Organik Yükleme, kg KOİ/m ³ .gün	16.16±2.79	8.65±1,61	6.93±1.20
Çamur Yaşı, gün	5	-	-
İşletme süresi, gün	33	33	33



Şekil 4.56. 33 günlük işletme süresi boyunca Giriş, BKR ve YAÇYR çıkış Ca²⁺ derişimleri ve BKR Ca²⁺ giderim yüzdeleri

Şekil 4.56.'da sistemde kalsiyum giderimi görülmektedir. BKR'ne 500-700 mg/L arasında gelen kalsiyum ortalama 200 mg/L seviyesine düşmektedir. BKR başlangıçta belli bir periyotta sentetik beslendiği için şeker fabrikası atıksuyuna adaptasyonu için belli bir süre geçmiştir. Bu süreden sonra (10-15 günler) kalsiyum giderim verimi % 70-80'ler seviyesine çıkmıştır. Şekil 4.57.'de sistemin organik madde giderim performansı TOK parametresi cinsinden verilmiştir. Başlangıçta BKR'de yeterince mikroorganizma mevcut olmadığı ve başlangıç periyodunda mevcut kültürler adapte olmadığı için düşük TOK giderim verimleri işletim süresinin sonuna doğru % 80-90'lar seviyesine ulaşmıştır.



Şekil 4.57. 33 günlük işletme süresi boyunca BKR+YAÇYR sisteminde TOK değerleri ve % TOK giderim verimleri

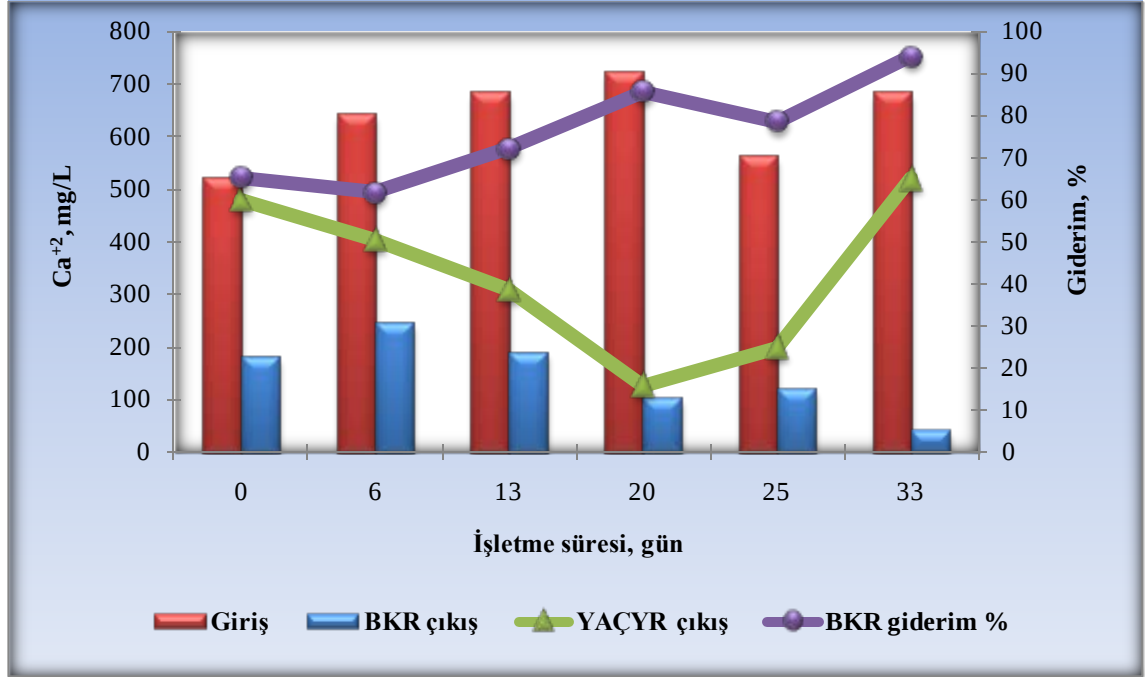
4.3.2. YAÇYR döngüsünde BKR ile şeker fabrikası atıksuyu arıtımı

Şeker fabrikası atıksuları Şekil 3.7.'de verilen sistemde 33 gün boyunca araştırılmıştır. Çizelge 4.21.'de işletme parametreleri verilmektedir. HBS ve organik yüklemelerin hesabında geri döngünün debisi ve organik yükü hesaba katılmıştır. Geri döngüye yerleştirilen BKR'de üre hidroliziyle kalsiyumu çöktürebilmek için ortama ek olarak üre (30 mM) BKR'ne ayrı bir pompayla (2L/gün) verilmiştir.

YAÇYR döngüsünde BKR'ünün olduğu sistemde kalsiyum ve organik madde giderim performansları Şekil 4.58. ve 4.59.'da verilmektedir. Sistemden arıtılmış su çıkışı BKR'den gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.58.'de BKR'de kalsiyum önemli bir yüzde ile (% 70-90) giderildiği görülmektedir. Bu giderimde üre hidrolizi ile pH artışının yanında anaerobik çıkış suyunda bulunan CO₂'in sudan sıyrılmasının da katkısının olduğu bilinmelidir (Kim vd., 2003; Kim vd., 2004).

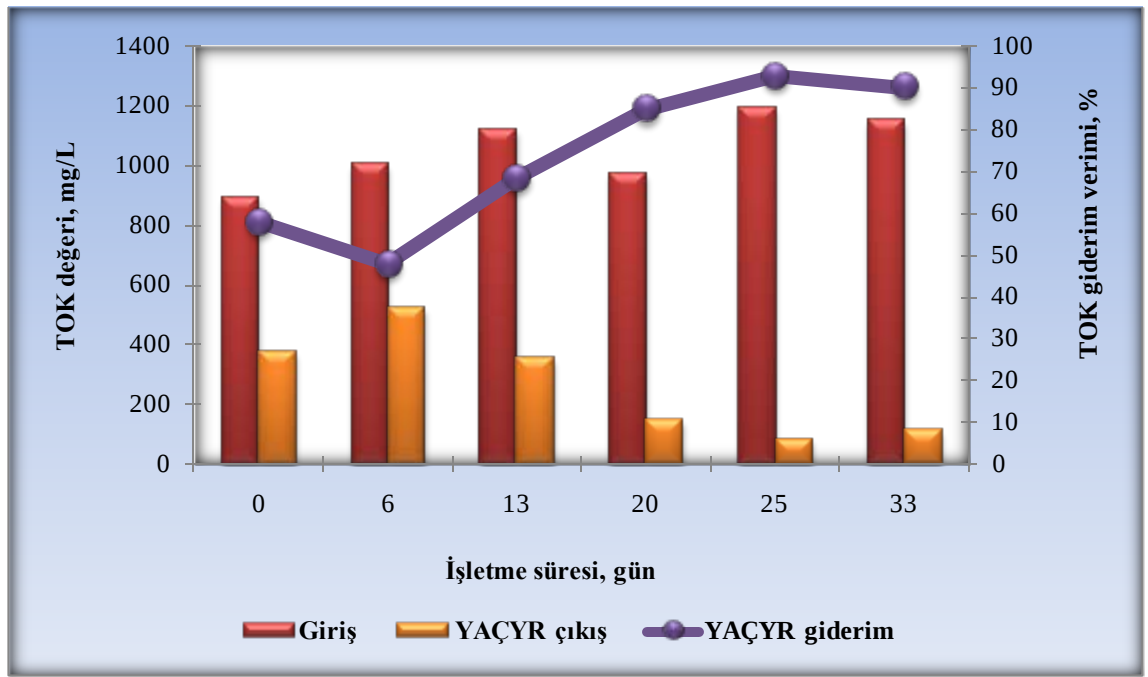
Çizelge 4.21. YAÇYR döngüsünde BKR sistemi işletme parametreleri

Parametre	BKR	YAÇYR	BKR+YAÇYR
Hidrolik Bekleme, saat	5.11	4.76	8.33
Organik Yükleme, kg KOİ/m ³ .gün	6.46	15.38	8.79
Çamur Yaşı, gün	5	-	-
İşletme süresi, gün	33	33	33



Şekil 4.58. 33 günlük işletme süresi boyunca Giriş, BKR ve YAÇYR çıkış Ca²⁺ derişimleri ve BKR Ca²⁺ giderim yüzdeleri

Şekil 4.46.'da YAÇYR'ün geri döngüde BKR'le kullanıldığında TOK giderim performansı gösterilmektedir. Böyle bir sistemde organik madde de etkin bir şekilde giderilmektedir. İşletimin son zamanlarına doğru giderim yüzdesi % 90'lar seviyesinde elde edilmiştir.



Şekil 4.59. Reaktör sisteminde TOK değerleri % TOK giderim verimleri

BÖLÜM V

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Sulardan kalsiyum giderim prosesi ve etkileyen şartların açığa çıkarılmasını amaçlayan bu tez çalışmasında, çalışmalar kesikli ve sürekli olmak üzere iki kısımda gerçekleştirilmiştir. Kesikli çalışmalarda sırasıyla şu sonuçlar elde edilmiştir.

Literatürden yararlanılarak hazırlanan kalsiyumca zengin kağıt fabrikası ve evsel atıksuların karışımını temsil eden ve 10 mM üre ve 10 mM kalsiyum içeren sentetik bir atıksu da çoğalan ve KOİ gideren ürolitik mikroorganizmalar tarafından işletilen BKR'ün işletme parametreleri araştırılmıştır. Çalışmada KOİ tüketilmesi ile üre hidrolizi eş zamanlı olarak gerçekleştiği, ortamda KOİ tükendiği zaman üre hidrolizinin sonlandığı ve sonrasında nitrifikasyonla amonyak azalmasına bağlı olarak çöken kalsiyumun pH düşüşüne bağlı olarak çözünerek tekrar suya geçtiği sonucuna ulaşılmıştır. KOİ tükendiği zaman ve yüksek çamur yaşlarında gelişebilecek nitrifiye edici mikroorganizma faaliyetinin kalsifikasyon prosesini inhibe ettiği bulunmuştur.

Kalsiyum ve üre dışında mineral ortam ve Glikoz-KOİ'sin sürekli yenilendiği HBS'nin kalsiyum giderimine etkisinin araştırıldığı kesikli çalışmalarda optimum hidrolik alıkonma süresi bu şartlarda 6 gün bulunmuştur.

Kesikli reaktörde kalsiyum giderimi üzerinde ürenin etkisinin araştırıldığı çalışmada optimum üre derişiminin teorik değer olan sudaki kalsiyumun mol sayısından fazla olması gerekmektedir. Kalsiyum gideriminde üre dozunun da önemli olduğu, teorik ihtiyacın biraz üstünde daha iyi giderim verimi elde edildiği gözlenmiştir. Bunun muhtemel nedenleri üreden kaynaklanan azotun bir kısmının bakteriler tarafından hücre sentezinde kullanılması ve amonyağın sudan uçmasıdır.

Kesikli reaktörde kalsiyum giderimi üzerinde kalsiyum derişiminin etkisinin araştırıldığı çalışmada 900 mg/L sabit üre ve 0-2500 mg/L arasında kalsiyum

derişimlerini içeren sentetik atıksuda sonuçlar kalsiyum derişimi arttıkça giderilen miktarın da arttığını göstermiştir.

Kesikli reaktörde kalsiyum giderimi üzerinde 4-10 arası değişik başlangıç pH'larının etkisinin araştırıldığı çalışmada kalsiyum gideriminin yüksek pH'larda daha iyi olduğu, ve çökelme ile beraber alkalitenin tükenmesi ile birlikte son pH'ların tüm reaktörlerde yaklaşık aynı olduğu (pH=7) bulunmuştur.

Kesikli reaktörde kalsiyum giderimi üzerine biyokütle derişiminin etkisinin araştırıldığı çalışmada sonuçlar kalsiyum gideriminin biyolojik aktiviteye kesinlikle bağlı olduğunu göstermiştir. Başlangıç biyokütle derişimi 0 olan reaktörlerde, şartlar ürolitik mikroorganizmalar için uygun olduğu için yavaşta olsa biyokütle üreyi tamamen hidrolize edecek miktarda çoğalmıştır. 50 mg/L başlangıç biyokütleye sahip reaktörlerde kalsiyum giderimi yavaş olsa da 7. gün sonunda amonyum ve kalsiyum derişimi diğer örneklerdeki (> 50 mg UAKM/L) değerlere yakın elde edilmiştir. Sonuçlar kalsiyum gideriminin biyolojik aktiviteye kesinlikle bağlı olduğunu göstermiştir. Ancak 100 mg/L den daha fazla biyokütle derişiminin verimi artırmadığı gözlenmiştir.

Kalsiyum giderim süreci üzerinde organik madde derişiminin etkisinin araştırıldığı çalışmada kalsiyum giderimi için ortam pH'ı, alkalinite (CO_3^{-2}) derişimi ve biyokütle derişimi için en uygun KOİ derişiminin deneysel şartlarda 750 mg/L glikoz-KOİ'si olduğu tespit edilmiştir. Ürolitik kalsiyum gideriminde rol alan heterotrofik kültürün azot ihtiyacı ürenin hidrolizi ile karşılanmaktadır. KOİ derişimleri arttıkça aktivite artacağı için üre hidroliz hızı da artacaktır ve açığa hızlı bir şekilde amonyak salınımı olacaktır. Ancak fazla KOİ'de, biosentezde ortamdaki amonyum-azotunun harcanmasına neden olacağı için ortam pH'ının düşmesine neden olacaktır.

Kağıt ve evsel atıksu bileşimi esas alınarak hazırlanan sentetik atıksudan kalsiyum giderimin çalışıldığı sürekli beslemeli BKR ile yapılan çalışmalarda ÇY, HBS, KOİ derişimi, üre derişimi ve kalsiyum derişimin reaktörün kalsiyum ve KOİ giderim verimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

Kalsiyum, TOK ve TN giderimi üzerinde yaklaşık 2-20 gün arasında çamur yaşlarının etkisinin araştırıldığı 11.5 saat'lik HBS sabit tutularak yapılan çalışmada veriler 4.57

gün'lük ÇY, kalsiyum giderimi için çalışılan çamur yaşları içinde optimum değer olarak belirlenmiştir. 4.57 günlük ÇY'nda % 96 TOK, % 23 TN ve % 80 kalsiyum giderimi elde edilmiştir. Karışık kültür mikroorganizmaların görev aldığı mikroorganizma türlerinin hepsi için uygun bir ÇY sağlanması çok önemlidir. Amonyum formundaki azotu biosentezde kullanabilen ve üre hidroliz eden tüm bakteri türleri için uygun ÇY'nın 5 gün civarlarında olduğu bu çalışma sonuçlarından elde edilmiştir.

Sabit ÇY'nda 1.58 ile 24.06 saat arasında değişen HBS'lerinde işletilen BKR'ünde KOİ, TN ve kalsiyum giderim verimleri araştırılmıştır. 5.31 saatlik HBS'de elde edilen sonuçlar HBS'nin optimuma yaklaştığını göstermektedir. Bu bekleme süresinde % 63'lük KOİ, % 14 azot (N) ve % 72 kalsiyum giderimi elde edilmiştir. KOİ kullanımına paralel biyokütle oluşumu için gereken N ise üreden temin edilerek kullanılmıştır.

Elde edilen optimum çamur yaşı ve HBS'inde 0-1500 mg/L arasında değişen glikoz-KOİ'sinin etkisinin araştırıldığı sürekli beslemeli çalışmada KOİ'nin düşük değerlerinin bile kalsiyum giderimi için yeterli olduğunu göstermektedir. KOİ yüksek olduğu durumda kalsiyum giderim oranının düşük olması ortamda yüksek organik madde ve yüksek biyokütle nedeni ile amonyumun harcanması dolayısıyla pH düşmesine bağlanmıştır.

0-1200 mg/L arasında üre derişimi ve yaklaşık 600 mg/L kalsiyum derişimi içeren sentetik atıksu ile üre derişiminin etkisinin incelendiği sürekli beslemeli çalışmalardan elde edilen veriler kalsiyum gideriminin üreye bağımlı olduğunu doğrulamıştır. Üre derişimi arttıkça kalsiyum giderimi artmıştır. Teorik seviye olan 15 mM kalsiyumun giderilmesi için 15 mM üre ihtiyacı optimum üre derişimi olarak elde edilmiştir.

Kalsiyumun BKR performansı üzerindeki etkisinin araştırıldığı sürekli beslemeli çalışmada 8 saatlik HBS ve 5 günlük ÇY'nda 0-800 mg Ca⁺²/L arasında değişen kalsiyum derişimleri kullanılmıştır. Artan kalsiyum derişimlerinde BKR'ün KOİ, TN ve kalsiyum giderim verimleri en iyi olarak 200 mg/L kalsiyum derişimde elde edilmiştir. Bu değer teorik mol sayısının altında olması üreden hidroliz olarak oluşan amonyağın biosentezde kullanımı ve uçarak azalması ile açıklanmaktadır.

Kalsiyum içeriği yüksek sentetik atıksuyun anaerobik arıtımını ve kalsiyumun arıtmadaki olumsuz etkisini gözlemlemeyi amaçlayan çalışma için biri kontrol reaktörü

olmak üzere iki adet YAÇYR, toplam 158 günlük sürede işletilmiştir. Bu süre zarfında kalsiyumun YAÇYR'ün performansında düşüşe neden olmadığı gözlenmesine rağmen her iki reaktörün çamurlarında yapılan kalsiyum ölçümleri kalsiyum ile beslenen reaktörde kalsiyum birikimi olduğunu göstermiştir. Daha uzun sürelerde biriken bu kalsiyumun ölü hacim oluşturması ve kanallaşma problemine neden olacağı kaçınılmazdır. Gerçekleştirilen SMA testleri sonuçlarında, kalsiyumlu reaktörde SMA değeri azalırken kalsiyumsuz reaktörde artması kalsiyumun olumsuz etkisine işaret etmektedir.

Kalsiyum içeren biri sentetik ve biri şeker fabrikasından temin edilen gerçek atıksuyun anaerobik YAÇYR'de arıtımında karşılaşılabilecek kalsiyumdan kaynaklanacak problemleri engellemek için YAÇYR'ün önüne ve geri döngüsüne BKR'ü dahil ederek gerçekleştirilen çalışmalarda kalsiyumun atıksulardan giderimi sağlanmıştır. Kalsiyum ve KOİ içeriği yüksek atıksuların anaerobik arıtımında bu sistemlerin kullanılabilirliğini gösteren veriler elde edilmiştir.

Çalışmada önerilen MKÇ esasına dayanan BKR'ü, kalsiyum açısından zengin endüstriyel atıksuların yeniden kullanılmasının gerekli olduğu durumlarda veya tercih edildiğinde kullanılabilir olmakla beraber üreden kaynaklanan azot kirliliğine neden olması en büyük dezavantajdır. Organik azot içeriği yüksek atıksuların bileşiminde yüksek derişimde kalsiyum bulunduğunda önerilen bu reaktör ile kalsiyum giderimi daha uygun olacaktır. Mikrobiyal CaCO_3 çökeliminin aşınan tarihi eserlerin aşınan yerlerinin yenilenmesi şeklinde endüstriyel biyoteknoloji, oluşan kalsit ve dolomit gibi yumaklar içerisine ve yüzeyine sorpsiyon ile sudan ağır ve toksik metallerin giderimi gibi çevre biyoteknojisinin uygulama alanlarında kullanım potansiyelleri de vardır.

KAYNAKLAR

- APHA–AWWA–WEF., 2005. Standard Methods of Examination of Water and Wastewater, 21st ed. American Public Health Association, Washington DC, USA.
- Asano, T., 1991. Planning and Implementation of Water Reuse Projects, Wat. Sci. & Tech., 24/9: 1–10.
- Austin, G.T., 1984. Shreve's Chemical Process Industries, Fifth Edition, Mc-Graw-Hill International Editions.
- Bachmeier, K.L., Williams, A.E., Warmington, J.R., Bang, S.S., 2002. Ureas activity in microbiologically-induced calcite precipitation, J. Biotechnology, 93:171-178.
- Bıçer, A ve Yalçın, H., 2007. İnorganik Kimyasal Teknoloji, Bölüm 3.
- Castanier, S., Metayer-Levrel, G.L., Perthuisot, J.P., 1999. Ca-Carbonates precipitation and limestone genesis-the microbiogeologist point of view, Sedimentary Geology, 126:9–23.
- Çiçek, T., 1999. Kireç ve Kullanımı, 3.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, 184-194.
- Crook, J., Ammerman, D., K., Okun, D.A., Matthews, R.L., 1992. Guideline for Water Reuse, Camp Dresser and McKee Inc., Cambridge, Massachusetts, U.S.
- D.P.T., 2001. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 2618-ÖİK: 629, Ankara.
- Demir, M., Demirci, Ş., Usanmaz, A., 2002. Anorganik Kimya, 4.Akşam Sanat Okulu Matbaası, Ankara.
- Douglas, S., Beveridge, T.J., 1998. Mineral formation by bacteria in natural microbial communities, FEMS Microbiol Ecol, 26:79-88.
- DPT, 2000. Kağıt Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 8. Beş Yıllık Kalkınma Planı, DPT:2525-ÖİK: 541, Ankara, 78 s.
- EPA Manual. Guidelines for Water Reuse, EPA/62/R-92/004, 1992.
- EPA Manual. Guidelines for Water Reuse, USA. EPA/625/R-04/108, 2004.
- Erkan, Z.E. ve Malayoğlu, U., 2001. Kağıt-Karton Sanayinde Kullanılan Endüstriyel Hammaddeler.
- Ferris, F.G., Phoenix, V., Fujita, Y., Smith, R.W., 2003. Kinetics of calcite precipitation induced by ureolytic bacteria at 10 to 20 °C in artificial groundwater , Geochimica et Cosmochimica Acta, 67: 8, 1701–22.
- Grady, P.L., Daigger, G.T., Lim, H.C., 1999. Biological Wastewater Treatment, 2nd Ed. Marcel Dekker, Newyork.

- Habets, L.H.A., Knelissen, H.J., 1997, In line biological water regeneration in a zero discharge recycle paper mill., *Water Sci Technol*, 35(2-3):41-48.
- Hammes F., Seka A., Knijf S., Verstraete W., 2003a A novel approach to calcium removal from calcium-rich industrial wastewater. *Water Research* 37:699-704.
- Hammes, F., Boon, N., Clement, G., Villiers de J., Siciliano, W.S.D., 2003c. Verstraete Molecular, biochemical and ecological characterisation of a biocatalytic calcification reactor, *Appl Microbiol Biotechnol*, 62:191-201.
- Hammes, F., Seka, A., Hege, K.V., Wiele, T.V., 2003b. Calcium Removal from industrial wastewater by bio-catalytic CaCO_3 precipitation. *J Chem Technol Biotechnol*, 78:670-677.
- Işık, M., 2008. Batch investigation of biocatalytic calcium removal from synthetic wastewater *Fresenius Environmental Bulletin*. 17, 197-202.
- Işık, M., Altaş, L., Kurmaç, Y., Özcan, S. ve Oruç, Ö., 2009. Biyokatalitik Kalsifikasyon Reaktöründe Çamur Yaşının Etkisi Su-Enerji-Sağlık (SES'08) Sempozyumu 20-23 Ekim, Aksaray Üniversitesi- Aksaray .Sayfa: 55-61.
- Kim, Y.H., Yeom, S.H., Ryu, J.Y., Song, B.K., 2004. Development of a novel UASB/ CO_2 -stripper system for the removal of calcium ion in paper wastewater. *Process Biochemistry*. 39:1393-1399.
- M, Marcucci, G, Ciardelli, A, Natteucci, L, Ranieri, M, Russo., 2002. Experimental campaigns on Textile Wastewater For Reuse by Means of Diferent Mem brane Processes, *Desalination*, 149, 137-143.
- National Lime Association., 1999. Lime facts, Arlington, U.S.A.
- Naydowski, C., 1999. Füllstoffe in der Papierindustrie, Plüss-Staufer AG/OMYA, Oftringen-Schweiz, 10 s.
- Naydowski, C., 1999. The Contribution of Minerals in the Paper Value Creating Chain, Plüss-Staufer AG/OMYA, Oftringen-Schweiz, 7 s.
- Park, J., Song, J., Yeon, K., Moon, S., 2007. Removal of hardness ions from tap water.
- Plane, R.A., Sienko, M.J., 1984. *Temel Kimya*, Savaş Kitap ve Yayınevi, Ankara, s: 334 -335.
- Lettinga, G., Razo-Flores, E., Luitjen, M., Donlon, B.A., Field, J.A., 1997. Complete biodegradation azo dye Azodisalicylate under anaerobic conditions. *Environmental Science and Technology*, 31(7), 2098-2103.
- Sabah E ve Erkan Z.E., 2004. Kağıt Üretim Teknolojisini Değiştiren Mineral: Kalsiyum Karbonat (CaCO_3) 5.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 13-14 Mayıs Sayfa(101-109) İzmir, Türkiye.
- Van Langerak, E.P.A., Hamelers, H.V.M., Lettinga, G., 1997. Influent calcium removal by crystallization reusing anaerobic effluent alkalinity., *Water Sci Technol*, 36:341-348.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Samet ÖZCAN

Doğum Yılı : 1985

Doğum Yeri : Ankara

Eğitim Durumu:

Lisans : 2003-2007 Aksaray Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre
Mühendisliği Bölümü

Haberleşme Adresi:

Adres : Aksaray Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre
Mühendisliği Bölümü 68100 Aksaray

Tlf : 382 2882313

e-posta : sametozcan@hotmail.com
sametozcan@aksaray.edu.tr