

Uygundur.
Uedat UYAK





104756

**ANAEROBİK ARITMA GİRİŞ ATIK SULARINDA
İNERT FRAKSİYONLARIN SAPTANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
DOĞU MANTASTON MERMERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Çevre Müh. Ayşe ŞİMŞEK

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 05 Haziran 1995
Tezin Savunulduğu Tarih: 30 Haziran 1995

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Fatoş GERMİRLİ (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. İzzet ÖZTÜRK (İTÜ)
Prof.Dr. Nazik ARTAN (İTÜ)

[Handwritten signatures of Prof. Dr. Fatoş GERMİRLİ, Prof. Dr. İzzet ÖZTÜRK, and Prof. Dr. Nazik ARTAN]

HAZİRAN 2001

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin hazırlanmasında bana yol gösteren sayın hocam Doç. Dr. Fatoş Germirli'ye, deney düzeneğinin kurulmasında tüm yardımlarından dolayı Ar. Gör. Dr. İbrahim Demir'e, tezin hazırlanmasında, sabrı, hoşgörüsü ve tüm desteğinden dolayı sevgili arkadaşım İlker Fırat'a, tezin yazılmasına katkılarından dolayı sevgili Berna Şenol'a, Nazife Arpacı'ya, İnci Kayın'e ve tüm Novo Nordisk çalışanlarına teşekkür ediyorum.

Haziran 1995

AYŞE ŞİMŞEK



İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam Ve Önemi	1
1.2. Amaç Ve Kapsam	2
2. ANAEROBİK ATIKSU ARITIMI	3
2.1. Anaerobik Sindirimde Dönüşüm Prosesleri	5
2.1.1. Biyopolimerlerin Hidrolizi	7
2.1.2. Monosakkaritlerin ve Aminoasitlerin Fermantasyonu	8
2.1.3. Ara İndirgenme Ürünlerinin Anaerobik Oksidasyonu (Propyonat, Bütirat)	8
2.1.4. Asetattan Kaynaklanan Metanojenesis	8
2.1.5. Hidrojenden Kaynaklanan Metanojenesis	9
2.2. Anaerobik Arıtımın İzlenmesi Ve Kontrolü	9
3. KAĞIT ENDÜSTRİSİ VE KİRLİLİK ÖZELLİKLERİ	13
3.1. Endüstrinin Tanımı ve Kirlilik Özellikleri	14
3.2. Araştırma Konusu Tesisin Özellikleri	21
3.2.1. Üretim Teknolojisi	21
3.2.2. Su Kullanımı, Atık Su Miktarı, Kirlilik İlişkileri	22
3.2.3. Fabrikanın Arıtma Tesisi	26
4. BİYOLOJİK ARITMADA KOİ KARAKTERİZASYONU	29
4.1. Biyolojik Sistemlerde Organik Madde Ölçüm Yöntemleri	29
4.2. Atık Sudaki KOİ Karakterizasyonu	31
4.3. Aktif Çamur Sistemlerinde Çözünmüş Kalıcı KOİ Oluşumu	35
4.4. Kalıcı KOİ Ölçüm Yöntemleri	37
4.4.1. Karşılaştırmalı Yöntem	38
4.4.2. Kademeli Yöntem	40
4.4.3. Tezin Deneysel Çalışmalarında Kullanılan Yaklaşım	41
5. DENEYSEL ÇALIŞMA	45

5.1. Deneyisel Yaklaşım	45
5.2. Deney Düzeni	47
5.2.1. Analiz Yöntemleri	50
5.3. Deney Sonuçları Ve Değerlendirilmesi	50
SONUÇ VE ÖNERİLER	56
KAYNAKLAR	58
ÖZGEÇMİŞ	97



TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1. Anaerobik Arıtımın İzlenmesi Ve Kontrolü İçin Önerilen Parametreler	8
Tablo 2.2. Anaerobik Arıtım İçin Biyolojik Olarak Optimal Koşullar	8
Tablo 2.3. Alkali Ve Toprak Alkali Katyonların İnhibisyon Konsantrasyonu	10
Tablo 3.1. Kağıt Hamuru Fabrikaları İçin Emisyon Standartları	16
Tablo 3.2. Kağıt Fabrikaları İçin Avrupa' nın Emisyon Standartları.....	17
Tablo 3.3. Kraft - Kağıt Fabrikası Atıksu Karakteristikleri	17
Tablo 3.4. Kağıt Sanayiinde Çeşitli Üretim Kademeleri İçin Su Kullanımı ve Kirlilik Yükleri	20
Tablo 3.5. Kağıt Ve Karton Tesislerinde Atıksu Özellikleri	23
Tablo 3.6. Tesisin Atıksu Miktarı ve Özellikleri	23
Tablo 3.7. Tesisin Üretim, Atıksu Miktarı Ve Özellikleri Arasındaki İlişki	24
Tablo 3.8. Anaerobik, Aerobik Tank Ve Lagün Çıkışsuyu KOİ Değerleri	25
Tablo 4.1. Atıksudaki İnert Organik Fraksiyonların Hesaplanması İçin Metodlar	34
Tablo 5.1. Atıksu Karakterizasyon Değeri	45
Tablo 5.2. Solüsyon A'nın Bileşenleri	46
Tablo 5.3. 95 Gün Süresince Yapılan KOİ Ölçüm Deneyleri	50
Tablo 5.4. Kağıt Endüstrisi Atıksuyunun İnert KOİ Deney Sonuçları	53
Tablo 5.5. İnert KOİ' nin Değerlendirilmesi	53

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1.Asetik Asidin Aerobik ve Anaerobik İndirgenmesinin Enerji Dengesi	2
Şekil 2.2.Karbonun Aerobik ve Anaerobik İndirgenmesinin Karşılaştırılması	3
Şekil 2.3.Anaerobik Sindirimde Dönüşüm Prosesleri	5
Şekil 3.1.Kağıt Üretimi Prosesi ve Atıkların Oluşumu	13
Şekil 3.2.Kraft İşlemi ve Atık Karakteristikleri	14
Şekil 3.3.Saman Hamuru ve Saman Fluting Üretim Prosesi Akım Şeması	21
Şekil 3.4.Testliner Üretim Prosesi Akım Şeması	22
Şekil 3.5.Fabrikanın Arıtma Tesisi Akım Şeması	26
Şekil 4.1.Evsel Atıksuyun KOİ Bileşenleri	30
Şekil 4.2.Atıksudaki Toplam KOİ' nin Fraksiyonları	31
Şekil 4.3.Arıtma Tesisi Çıkışındaki Çözünmüş Organik Madde Fraksiyonları	32
Şekil 4.4.Arıtma Tesisi Çıkışındaki Partiküler Organik Madde Fraksiyonları	32
Şekil 4.5.Kesikli Reaktörde Çözünmüş KOİ Eğrisi	35
Şekil 4.6.Girişteki Kalıcı Çözünmüş KOİ 'nin Belirlenmesi için Karşılaştırmalı Yöntem	37
Şekil 4.7.Girişteki Kalıcı Çözünmüş KOİ'nin Belirlenmesi için Kademeli Yöntem	38
Şekil 4.8. X_{11} ve S_{11} 'in Deneysel Değerlendirilmesi	42
Şekil 5.1.Deney Düzenegi	47
Şekil 5.2..Kağıt endüstrisi atıksuyu inert KOİ deney sonuçları (a) süzülmemiş atıksu (b) süzölmüş atıksu	52

SEMBOL LİSTESİ

BOİ	Biyolojik oksijen ihtiyacı (ML^{-3})
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı (ML^{-3})
θ_x	Çamur yaşı (T)
Y_H	Dönüşüm oranı
B	Spesifik içsel solunum hızı (T^{-1})
f_E	Aktif biyokütlenin inert partiküler maddeye dönüşen fraksiyonu
X_I	İnert partiküler madde konsantrasyonu (ML^{-3})
X_S	Yavaş ayrışabilir partiküler madde konsantrasyonu (ML^{-3})
S_I	İnert çözülmüş madde konsantrasyonu (ML^{-3})
S_P	Sistemde oluşan inert çözülmüş madde konsantrasyonu (ML^{-3})
S_S	Kolay ayrışabilen organik madde konsantrasyonu (ML^{-3})

ANAEROBİK ARITMA GİRİŞ ATIK SULARINDA İNERT FRAKSİYONLARIN SAPTANMASI

ÖZET

Atıksuların, organik içerik açısından giriş karakterlerinin tanımlanması, biyolojik atıksu arıtımında proses seçimi ve işletme stratejisi bakımından oldukça yararlıdır. Bu tanımlama için yaygın biçimde kullanılan kollektif parametrelerden biri KOİ ' dir. Bu parametrenin organik substrat , biyokütle ve oksijen kullanımı arasında enerji ve elektron dengesi bağıntısını kurmasından dolayı diğerlerine göre tercih edilir. Ancak, biyolojik olarak indirgenebilen ve inert organik madde arasında bir ayrım yapmaz. Öteyandan atıksular genellikle biyolojik indirgenme açısından geniş bir organik spektrumu içerir. Çözünmüş inert fraksiyon biyolojik arıtmayı değişmemiş bir formda geçer. Konvansiyonel atıklarda kritik olmayan bu fraksiyon endüstriyel çıkış sularında önemli olur ve özellikle kompleks atıklarda biyolojik arıtılabilirlik sonuçlarının yanlış yorumlanmasına yol açar. Hatta bir çok endüstriyel kategori için, KOİ'e göre açıklanan limit kriterlerinin yerine getirilmesini güçleştirir.

Bu çalışmada, yeni geliştirilen bir metot kullanılarak, anaerobik proseslerden geçecek olan atıksular için, çözünmüş ve partiküler, başlangıçta ve mikrobiyal arıtım sürecinde oluşan inert ürünler ayrı ayrı tanımlanmıştır. Bu doğrultuda, aerobik şartlar için geliştirilen bu metot anaerobik koşullarda kullanmak için düzenlenerek kağıt ve selüloz fabrikası atıksularına deneysel olarak uygulanmıştır.

Deneysel çalışmalar biri filtre edilmemiş atıksu ile beslenen diğeri filtre edilmiş atıksu ile beslenen, iki paralel anaerobik kesikli reaktörün işletilmesini, bütün biyolojik aktivitenin pratik olarak tamamlandığı bir süre sonunda toplam ve çözünmüş KOİ'nin son eşik değerlerinin kaydedilip yorumlanmasını içerir.

95 gün süren deney çalışmasının sonunda, atıksuyun inert KOİ kısmının %5.8' i partiküler inert fraksiyon, %6.1' i çözünmüş inert fraksiyondur. Buna göre X_1 , 754 mg/l'tir; S_1 , 793 mg/l'tir. Toplam inert fraksiyon 1547 mg/l'tir. Bundan dolayı, örnek tesisin anaerobik arıtma tesisi çıkışında, KOİ konsantrasyonu 1547 mg/l'tnin altına inmeyecektir. Elde edilen bu sonuç tesisin arıtma verileri ile uyum göstermektedir.

ASSESSMENT OF INERT COD IN PULP AND PAPER MILL EFFLUENT UNDER ANAEROBIC CONDITIONS

SUMMARY

In this study, an experimental method for the direct assessment of the influent inert COD fractions is applied to a wastewater sample obtained from a pulp and paper mill under anaerobic conditions.

Anaerobic treatment systems widely used in industrial wastewater treatment. When compared with aerobic treatment, anaerobic biological treatment has following advantages that: less sludge production, energy saving and higher proportion of degradation; and disadvantages of slow microbial growth and unstable conditions. Six different conversion processes can be identified in anaerobic systems. These are:

- 1- Hydrolysis of biopolymers
 - a-Hydrolysis of proteins
 - b-Hydrolysis of carbohydrates
 - c-Hydrolysis of lipids
- 2- Fermentation of aminoacids and sugars
- 3- Anaerobic oxidation of long chain fatty acids and alcohol
- 4- Anaerobic oxidation of intermediary products eg volatile acids (except acetate)
- 5- Conversion of acetate to methane
- 6- Conversion of hydrogen to methane

In order to maintain the system balance it is important to control alkalinity, pH and temperature.

Pulp and paper industry generates strong wastewaters. When two stage biological treatment system is applied to pulp and paper industry, first stage is anaerobic, since lignin in the wastewaters generated from pulp and paper mills only cannot be removed by applying aerobic treatment system.

COD is the most commonly used parameter for the indicator of the organic content of such wastewaters. The traditional approach in biological treatment systems assumes the effluent COD is composed of the remaining fraction of the influent COD. Therefore, practically the effluent COD may be reduced to zero by increasing the sludge age. On the contrary, recent studies show that increasing the sludge age does not lead a higher COD removal but it increases the effluent COD levels.

The COD of wastewaters contain two fractions: biodegradable and nonbiodegradable (inert) fraction. Biodegradable fraction and nonbiodegradable fraction is also divided into two parts as soluble and particulate.

Total COD of the influent can be given as:

$$C_{TO} = S_{SO} + X_{SO} + S_I + X_I$$

Whereas soluble fraction of influent wastewater is:

$$S_{TO} = S_{SO} + S_I$$

Total COD fraction of effluent

$$C_T = S_S + X_S + S_I + X_I + S_P + X_P$$

Where;

X_I : Initially inert particulate COD

S_I : Initially inert soluble COD

X_P : Particulate residual metabolic products

S_P : Readily biodegradable COD

X_S : Slowly degradable COD

At the end of the experiment, since all biological activity is entirely finished and all biodegradable substrate is assumed to be consumed, total COD and soluble COD can be formulated as:

$$C_{T1} = S_{P1} + S_I + X_I + X_{P1}$$

$$S_{T1} = S_{P1} + S_I$$

For the second reactor which is fed with the filtered wastewater total and soluble COD values cover the following fractions:

$$C_{T2} = S_{P2} + S_I + X_{P2}$$

$$S_{T2} = S_{P2} + S_I$$

The initial and the final threshold values total and soluble COD's obtained from both reactors are used to determine the initial inert fractions of the wastewater concerned. This procedure depends on the conception that the microbially produced particulate and soluble COD, namely X_P and S_P are constant fractions of influent biodegradable COD. The inert fractions are important to meet the standards applied to industries generating strong wastewaters.

An experimental method developed by Orhon et. al, 1992 which can directly assess the inert fractions of wastewaters that will pass through aerobic systems. The method given in literature for the experimental determination of X_I involves kinetic analysis of a lab-scale completely mixed activated sludge operated at steady state. To perform this kinetic analysis it is necessary to experimentally find the observed fraction of inert particulate products, f_E ; biomass death rate, b_H ; and heterotrophic yield; Y_H . Experimental determination of the mentioned kinetic constants on the other hand is difficult and the results of such an application become especially unreliable for industrial wastewaters. Furthermore, this experimental procedure which also overcomes the interference of S_P on the determination of particulate inert COD, deals with running two aerobic batch reactors one fed with the unfiltered wastewater, C_{TO} (Reactor I), and the other with the filtered wastewater, S_{TO} (Reactor II). In order to get rid of the interference of the residual COD release due to the biomass decay, the seeding is performed with a minimum amount of biomass namely 1-50 mg/l VSS. The soluble and total COD values of periodical samples from both reactors are analyzed until all the biological activity is completely depleted, where the COD profiles reach a plateau and stay unchanged.

Under anaerobic conditions, VFAs neutralization and carbondioxide equilibrium should be maintained for having a steady state. Therefore alkalinity is added. Sodium bicarbonat is generally used for alkalinity because it is quite soluble and supply the bicarbonat alkalinity directly. However, sodium may cause inhibition when its concentration is in excess of 3000 mg/l (strongly inhibitory over 8000 mg/l). On the other hand, it is stimulatory at a concentration of 100-200 mg/l. For this purpose the initial COD concentration of the batch reactors are set to be under 5000 mg/l and 1 mg/l of $CaCO_3$ alkalinity for each mg/l COD added at the beginning of the test. Experimental studies includes wastewater characterization, anaerobic microorganism acclimation and daily routine COD tests.

Characterization of wastewater sample can be given as: Total COD of 13000 mg/l, soluble COD of 11000 mg/l, TKN of 120 mg/l, total phosphorus of 15 mg/l, alkalinity of 2940 mg CaCO₃/lt and pH of 7.4.

Two cylindrical anaerobic batch reactors, one fed with the unfiltered wastewater (C_{TO}) diluted to have an initial COD of 1325 mg/l and the other with the filtered wastewater (S_{TO}) having the same dilution, of 3 liter volumetric capacity are used for the experiment. Within the context of the study it is necessary to define the term 'soluble'. For this reason the wastewater sample GF/C glass fibre filter paper. The filtrates are taken as the soluble fraction.

The reactors are placed in a water bath to maintain a temperature of 35 °C. The seed is obtained from the full scale anaerobic treatment plant operated with the same wastewater and an initial biomass concentration of 40 mg/l VSS is sustained in both reactors. Magnetic stirrers are supplied to get complete mixing. Nutrients in the ratio of 300/5/1 as COD/N/P were added to each reactor.

According to COD test of 95 days 5.8 % COD is particulate inert fraction and 6.1 % soluble inert fraction. The Wastewater which will pass through anaerobic treatment system has 13000mg/l, particulate and inert concentration for this influent are:

$$X_i: 13000 * 5.8\% = 754 \text{ mg/l}$$

$$S_i: 3000 * 6.1\% = 793 \text{ mg/l}$$

Total inert COD of influent is:

$$X_i + S_i = 754 + 793 = 1547 \text{ mg/l}$$

Therefore, it is not possible to get a lower COD value than 1547 mg/l with the mentioned wastewater when an anaerobic treatment is applied to it.

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam Ve Önemi

Son yüzyıllarda, nüfusun ve üretim kapasitesinin global ölçekte hızla artması ekolojik dengeler üzerinde, düzeltilemeyecek tahribatlar yapmıştır. Bugün tüm ekolojik dengeler bozulmuş, yüzlerce canlı türü yok olmuş ve doğal kaynaklar tükenme noktasına gelmiştir. Yaşam için temel gereksinimler olan hava, su ve topraktaki kirlilik miktarı insan yaşamını da tehdit etme seviyesine yükselmiştir.

Günümüzde, doğaya verilen zararları minimize etmek ve doğadaki yaşam koşullarını korumaya yönelik önemli çalışmalar yapılmaktadır. Bunlar arasında, nüfus planlaması, yenilenebilir enerji kaynaklarının araştırılması, endüstriyel atık yönetimi ile ilgili çalışmalar sayılabilir. Kirletici kaynakların sınıflandırılmasında, oran olarak en düşük, nitelik olarak en önemli grubu oluştururlar. Endüstriyel kaynaklı kirlenmenin kontrolü için temiz proses kullanımının ve arıtma teknolojilerinin geliştirilmesi ve yaygınlaştırılması gibi çalışmaların yanı sıra, denetim amacıyla standart, mevzuat vb. yasal tüzüklerin düzenlemeleri de yapılmaktadır.

Endüstriyel kaynaklı atıksuların arıtımına yönelik çeşitli arıtma teknolojileri geliştirilmiştir. Uygun arıtma teknolojisinin seçilmesi ve doğru olarak boyutlandırılması aşamasında, atıksuların arıtma tesisine girişteki karakteristiklerinin doğru olarak tanımlanması önem taşır. Kompleks organik madde içeren atıksuların organik madde içeriğinin ölçülmesi, bu maddeleri ayrı ayrı ölçme olanağı olmadığından, biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve toplam organik karbon (TOK) gibi kolektif parametrelere dayanır. Atıksu karakteristiklerinin tanımlanmasında yaygın olarak kullanılan kolektif parametre KOİ'dir. Ancak bu parametrenin en önemli dezavantajı, inert organik madde ile biyolojik olarak kolay ayrışabilen organik madde arasındaki farkı belirleyememesidir. Bu nedenle, arıtma tesislerinin boyutlandırılmasının ikinci

aşaması olarak, arıtma reaksiyonuna etkiyen etmenlerin ve sistem bileşenlerinin belirlenmesi gelmektedir. Bu amaçla, aktif çamur sistemleriyle çalışan bir endüstriyel atıksu arıtma tesisinin arıtılabilirliğinin belirlenmesi için, atıksudaki kalıcı organik maddenin saptanması gerekmektedir. Böylece, sözkonusu endüstri dalı için yürürlükte olan deşarj standartlarının sağlanıp sağlanamayacağı konusuna açıklık getirilmiş olacaktır.

1.2. Amaç Ve Kapsam

Bu çalışmada, kağıt ve selüloz üretimi yapan bir örnek tesise ait atıksuyun, laboratuvar ölçekli kesikli sistemde, anaerobik arıtma koşulları altında organik madde fraksiyonları deneysel olarak saptanmış ve değerlendirilmiştir. Tez çalışmasında yer alan bölümlerin içerikleri aşağıda açıklanmıştır:

Bölüm 2' de Anaerobik arıtım özellikleri, anaerobik mekanizmadaki biyolojik dönüşüm prosesleri, anaerobik sistemin kontrol parametreleri anlatılmaktadır. Bölüm 3'de kağıt endüstrisi ile ilgili genel bilgiler, deneysel çalışmalarda kullanılan atıksu örneğinin alındığı tesisin üretim özellikleri, tesise ait arıtma sistemi ile ilgili bilgiler verilmiştir. Bölüm 4'de KOİ karakterizasyonunun önemi, KOİ karakterizasyonunu belirlenmesine yönelik deneysel prosedürler açıklanmıştır. Bölüm 5'de, deneysel prosedür yaklaşımı ile ilgili açıklamalar, deney düzeni, sonuçların değerlendirilmesi verilmiştir. Bölüm 6'da ise çalışma ile ilgili sonuç ve öneriler ortaya konmuştur.

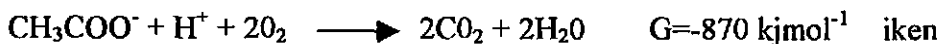
2. ANAEROBİK ATIKSU ARITIMI

Anaerobik atıksu arıtma prosesleri endüstriyel ölçekte yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu prosesler oksijen eklenmesine ihtiyaç duyulmadan gerçekleşmekte, daha az atık ortaya çıkmakta ve organik bileşiklerin indirgenmesinden kaynaklanan biyogaz tesisin enerji gereksinimini karşılamak için kullanılmaktadır. Bundan başka, biyokütlenin yeterli birikiminden dolayı oksijen beslemesi yüzünden mümkün olamayan, hacimle ilişkili olarak yüksek indirgenme oranlarına ulaşmak mümkündür [1].

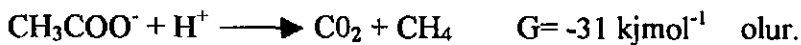
Anaerobik atıksu arıtma proseslerinin uygulanmasında bazı güçlükler vardır. Çünkü karışık kültürlerin etkileşimleri oldukça karmaşıktır. Ayrıca, anaerobik indirgenmede, indirgenme prosesleri çeşitli mikroorganizmaların varlığından dolayı zincirleme ilerler, aerobik atıksu arıtımında ise paralel meydana gelir.

Yüksek enerjili organik maddelerin atıksudan arıtımında aerobik ve anaerobik proses dizileri arasında temel farklılıklar vardır: Aerobik olarak, organik kirlilik, solunum süresince "biyolojik yanma" yardımıyla karışık bakteri kültürü tarafından CO₂ ve suya aynı anda büyük bir oranda indirilir. Anaerobik indirgenme, benzer olarak karışık bir kültür ile gerçekleştirilir. Bununla birlikte bu kez, atıksu bileşenleri sıra ile çeşitli bakteriler ile metana ve bir çeşit biyolojik yanma ile CO₂ ye geniş ölçüde fermente edilir. Çeşitli mikroorganizmalar ile anaerobik prodesteki ardarda indirgenme adımlarının bir süre gerektirmesi bu adımların karışıklıktan kaçınmak için aynı hızda ilerlemesi gerektiğini ifade eder. Bu durum, anaerobik proseslerin, giriş suyunun karıştırılmasına aerobik proseslerden daha duyarlı olduğunu gösterir.

Aerobik ve anaerobik indirgenmenin farklı ürünleri, mikroorganizmalar için enerji elde edilmesinin alternatif olasılıklarını da sunar. Örneğin, asetik asidin aerobik arıtımında,



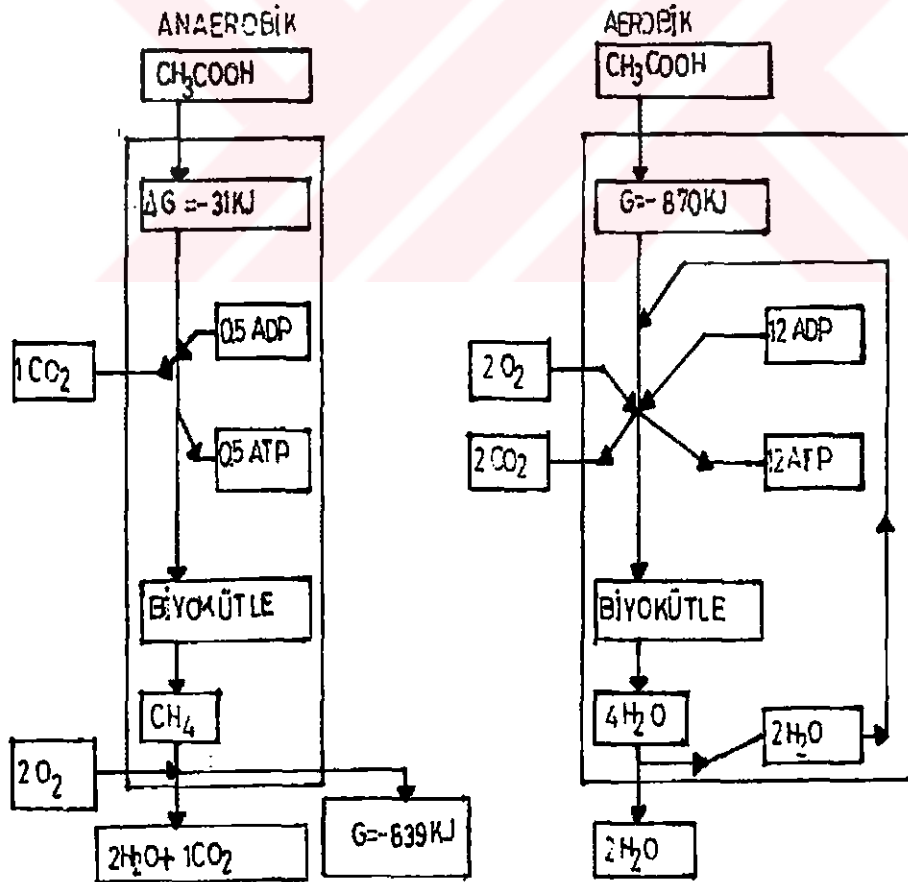
Anaerobik arıtımda ise,



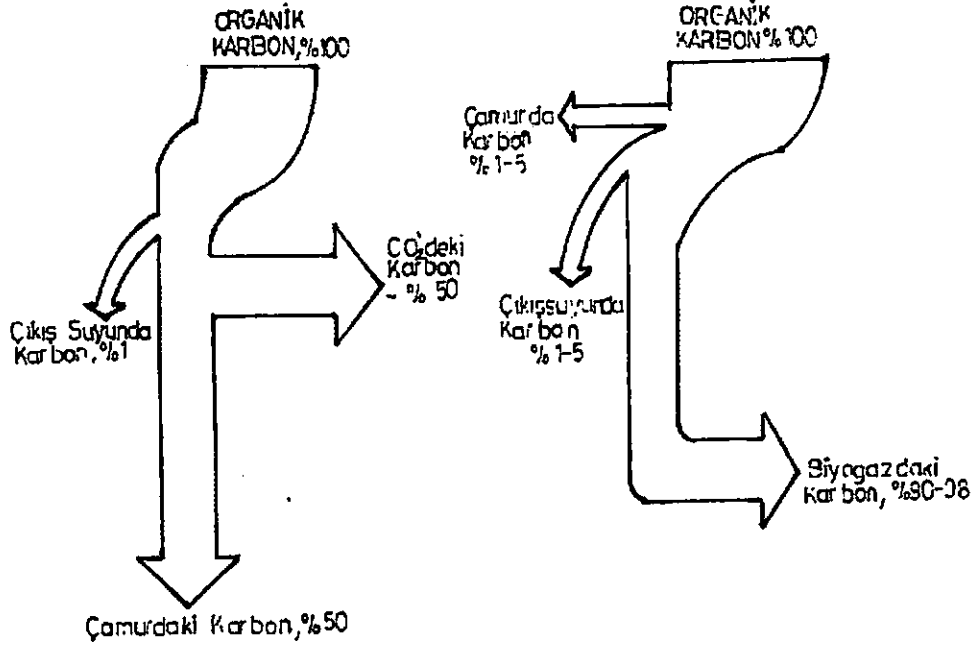
Ürünlerin yüksek enerji içeriklerinden dolayı, aerobik elde edilen enerjinin sadece % 4'ü anaerobik olarak serbest bırakılır. ATP'de depolanabilen enerji oranı, aerobik ve anaerobik reaksiyon arasındaki bakteriyel birikim bu serbest enerjiye benzerdir; bununla birlikte tek organizmanın termodinamik etkisine bağlıdır (Şekil 2.1).

Yeni hücre maddesinin sentezi hücre için serbest bırakılan enerjiye bağlıdır. Bundan dolayı, sürekli anaerobik atıksu arıtımı boyunca elde edilen organik karbonun %50' si kadarı hücre kütlesi içine dahil edilir. Bu oran aerobik arıtma için %3 civarındadır.

Anaerobik atıksu arıtımı için aşağıdaki avantajlar yukarıda tanımlanan iki prosesin özelliklerinden kaynaklanır: Çok az çamurun çıkması, havalandırma ihtiyacının olmaması (enerji korunması ve basit reaktörler), biyogaz kullanımı ile enerji elde edilmesi (direkt yanma, elektrik üretimi) ve çözünmeyen sülfütlere dönüştürme ile reaktörde ağır metal çökeltilmesi.



Şekil 2.1 Asetik Asidin Aerobik ve Anaerobik İndirgenmesinin Enerji Dengesi



Şekil 2.2 Karbonun Aerobik ve Anaerobik İndirgenmesinin Karşılaştırılması

Dezavantajları ise, mikroorganizmaların yavaş büyümeleri (karıştırılmalı tank reaktörde düşük verim, prosedürün başlama süresine kadar zaman kaybı) ve zincirleme ürün indirgemesidir (stabil olmayan durum).

2.1. Anaerobik Sindirimde Dönüşüm Prosesleri

Partiküler organik maddenin (biyopolimerler), metana indirgenmesinde altı farklı dönüşüm prosesi tanımlanmaktadır. Partiküler maddenin hidrolizini, hidrolizin indirgenmesi ve bağımsız beş mikroorganizma grubunun ara ürünleri takip eder.

1977'de Kaspar [2], partiküler organik maddenin anaerobik indirgenmesi süresince substrat akışı için bir şema önermiştir. Bu şemanın düzenlenmiş şekli Şekil 2.3'te gösterilmektedir. Protein, karbonhidrat ve lipitler (yağ, gres) gibi partiküler polimerler ya substrat olarak fermentatif mikroorganizmalar tarafından (aminoasitler, şekerler) ya da anaerobik oksitleyiciler (yağ asitleri) tarafından, kullanılabilen organik monomerlere öncelikle hidrolize olurlar. Bu indirgenme adımlarının ürünleri ya asetat ve hidrojen ya da daha sonra, mikrobiyal metanın esas işaretleri olan asetat ve hidrojene indirgenebilen, uçucu asitler (propiyonat, bütirat) gibi ana bileşiklerdir. İki ayrı mikrobiyal sistem daha sonra asetat ve hidrojeni metana dönüştürür. Bir aerobik sindiricide altı farklı proses tanımlanabilir:

1- Biyopolimerlerin hidrolizi

a. Proteinlerin hidrolizi

b. Karbonhidratların hidrolizi

c. Lipidlerin hidrolizi

2- Aminoasitlerin ve şekerlerin fermentasyonu

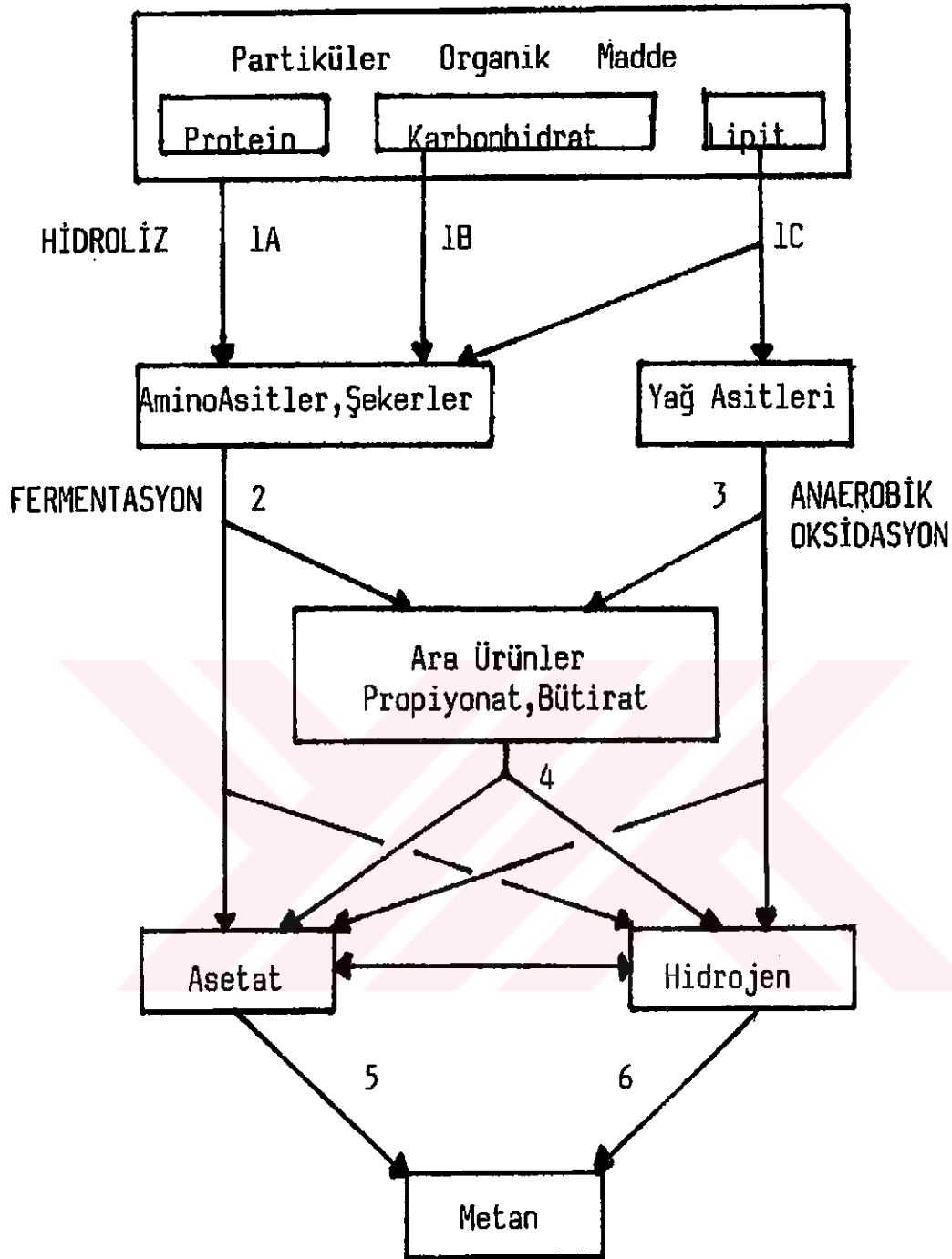
3- Uzun zincirli yağ asitlerinin ve alkollerin anaerobik oksidasyonu

4- Uçucu asitler (asetat dışında) ara ürünlerin anaerobik oksidasyonu

5- Asetatın metana dönüşümü

6- Hidrojenin metana dönüşümü





Şekil 2.3 Anaerobik Sindirimde Dönüşüm Prosesleri

2.1.1. Biyopolimerlerin Hidrolizi

Bakteriler, genelde, partiküler organik maddeyi doğrudan kullanamazlar. Partiküler organik madde, bu nedenle, öncelikle çözünmüş polimerlere ya da monomerlere parçalanmalıdır. Bundan dolayı, hidroliz, kompleks biyopolimerlerin mikrobiyal kullanımı için gerekli ilk adımdır. Öncelikle partiküler katıları arıyan bir

sindiricide anaerobik indirgenme proseslerine giren substrat, partiküler maddenin sindiriciye beslenmesinden kaynaklanmaz, hidroliz ürünlerinden kaynaklanır. Hidroliz adımının, genellikle, birinci dereceden kinetikleri izlediği kabul edilmektedir. Hidroliz kinetikleri üzerinde yapılan çalışmalar, bu adımın kompleks substratın metana tam dönüşümünde sınırlandırıcı adım olduğunu göstermiştir [3].

2.1.2. Monosakkaritlerin ve Aminoasitlerin Fermantasyonu

Fermentasyon, organik bileşiklerin hem elektron alıcısı hem de elektron vericisi olarak görev yaptıkları mikrobiyal bir proses olarak tanımlanmaktadır. Fermentasyon süresince üretilen herhangi bir hidrojen, prüvatin hidrojen kaybetmesinden kaynaklanır. Hidrojen üretiminin bu mekanizması hidrojenin artan kısmi basıncı ile inhibe edilemez [4]. Fermentasyon için substrat, aminoasitler ve şekerlerdir. Ürünler, biyokütle ara indirgenme ürünleri (propiyonat, bütirat v.s) ve metan işaretçileri, asetat ve hidrojendir (Şekil 2.3., reaksiyon 2).

Fermentatif organizmalar için büyüme kinetikleri ile ilgili mevcut veriler, bu reaksiyonun, anaerobik sindiricilerin verimini sınırlamadığını göstermektedir. Bu reaksiyon doygunluktan çok uzaktır ve aşırı derecede pH bağımlısı değildir.

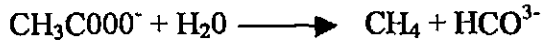
2.1.3. Ara İndirgenme Ürünlerinin Anaerobik Oksidasyonu (Propiyonat, Bütirat)

Bütirat muhtemelen daha yüksek yağ asitleri gibi indirgenmektedir. McInerny ve diğerleri [5], Syntrophomonas Wolfei'nin sadece bütiratu değil caproate, caprylate, valerate, heptanoate ve isoheptonatı da okside etmekte olduğunu göstermişlerdir. Yalnız elektron alıcısı olarak protonları kullanarak daha yüksek yağ asitlerini ve bütiratu okside edebilecek diğer bir organizma henüz ayırt edilmemiştir. Propiyonat, asetat, CO₂ ve H₂'ye indirgenmektedir. Boon ve Bryant [6], bu reaksiyonu katalize edebilen, syntropik kültür olarak tanımlanan birşey tarif etmişlerdir. Bununla birlikte, propiyonat oksidasyonunun daha yüksek yağ asitlerinin oksidasyonu ile biyokimyasal olarak aynı olup olmadığı şüphelidir.

2.1.4. Asetattan Kaynaklanan Metanojenesis

Asetat, metanojenler için çok önemli bir substrattır. Evsel atıksu çamur sindiricilerinde üretilen metanın yaklaşık %70'i asetat metil grubunun indirgenmesi yoluyla oluşur. Bundan dolayı asetat metan üretimi için başlıca işarettir. Bir

sindiricide üretilen metan aşağıdaki reaksiyona göre asetatin dekarboksilizasyonundan kaynaklanır:



2.1.5. Hidrojenden Kaynaklanan Metanojenesis

Vogels ve diğerleri Metanojenik bakterilerin çoğunun, büyümek için hidrojen ve karbondioksit kullandıkları gösterilmiştir [6]. Karbonhidrat ve proteinlerin fermentasyonu süresince üretilen hidrojenin, etkili giderimi ve yağ asitlerinin metanojenler tarafından anaerobik oksidasyonu, adı geçen reaksiyonların doğal, fizyolojik koşullar altında ilerlemesini sağlar. Bir evsel atıksu sindiricisinde, üretilen metanın üçte birinin H_2 kullanarak CO_2 'nin indirgenmesinden kaynaklanmasına rağmen, H_2 üreten reaksiyonların hızını, hidrojenin kısmi basıncını kontrol ederek düzenlemesinden dolayı, türler arası H_2 transferi ve kullanımı çok daha önemlidir.

Zehnder ve diğerleri [7], aşağıdaki reaksiyona göre metan üretimini katalize eden bir çok mikroorganizma izole etmişlerdir.



2.2. Anaerobik Arıtımın İzlenmesi Ve Kontrolü

Prensip olarak, anaerobik arıtmada gerçek anlamda kontrole ihtiyaç duyulan çok az parametre vardır. Tablo 2.1'de önemli izleme parametreleri ve izleme periyotları verilmiştir. ideal olarak, bunlardan yalnızca bir kaçının izlenmesi şarttır.

Örneğin; eğer girişsuyu tanımlanmışsa, yalnızca SRT ve sıcaklık izlenebilir. Pratikte buna ulaşılmadığından, prosesin performansını kontrol etmek için diğer parametreler izlenmelidir. Bundan dolayı uygulamada anaerobik proses kontrolü esas olarak, mümkün olduğu kadar proses dengesizliğinin işaretlerini farketmeyi amaçlar.

Tablo 2.1 Anaerobik Arıtımın İzlenmesi ve Kontrolü İçin Önerilen Parametreler

PARAMETRE	İZLEME SIKLIĞI
GİRİŞSUYU (debi, konsantrasyon kompozisyon,toksosite)	Sürekli
SRT	Sürekli
pH	Sürekli
Qg ve % CH ₄	Günlük
ARITMA VERİMİ	Günlük
Vas ve ALKALİNİTE	Gerektiğinde

Tablo 2.2. Anaerobik Arıtım için Biyolojik Olarak Optimal Koşullar

PARAMETRE	OPTİMUM KOŞULLAR
ATIKSU KOMPOZİSYONU	Karbon kaynağı,makro ve mikro nutrientler arasında denge Okside edilen bileşiklerin olmaması: O ₂ , NO ₃ ⁻ , H ₂ O ₂ , SO ₄ ⁻² Toksik maddelerin olmaması
SICAKLIK	30-40(±1)/55-60 °C
pH	6.8 – 8.0

Tez için yapılan laboratuvar çalışmalarında sıcaklık, pH ve alkalinite sistem kontrolü için sürekli olarak izlenen parametreler oldular.

Sıcaklık: Metanın bakteriyel oluşumunun 0 °C ile 97 °C arasında olduğu gösterilmiştir. Anaerobik arıtımda yer alan mikroorganizmaların daha yüksek sıcaklıklarda daha hızlı parçaladıkları, literatürden bilinmektedir.

Literatürden elde edilen sıcaklık verileri, biyometanasyon için optimum sıcaklığın mezofilik sistemler için 55 °C ve termofilik sistemler için 55 °C civarında olduğunu göstermiştir.

Arıtma süresince nispeten sabit bir sıcaklık istenir. Mosey [8], sıcaklığın bir günde 2 °C'den daha fazla dalgalanmaması gerektiğini ifade etmiştir. Küçük bir derece de olsa, reaktör sıcaklığındaki hızlı değişimler, mikrobiyal metabolizmada belirgin bir bozulmaya neden olabilir ve yeniden düzelmesi uzun sürebilir.

Daha hızlı büyüme hızlarından dolayı, asidojenler değişen koşullara daha çabuk aklime olurlar ve bu, metabolik ürünlerin birikimine neden olur (uçucu yağ asitleri gibi). Sonuçta sistemin dengesi bozulur.

pH : Anaerobik arıtma prosesi basit olarak, ilki bir asit üretim (hidroliz+asidifikasyon), ikincisi asit tüketim (metanojenesis) adımlarından oluşur.

Metanojenik bakteriler, pH değişimlerine asidojenik bakterilerine göre daha hassastırlar. Optimum pH, 6.8-8.0 (7.4) arasındadır ve eğer pH 6.2'nin altına düşerse, metan üretim hızı son derece hızlı bir şekilde düşer. Asidojenik bakteriler düşük pH değerleri için daha iyi bir toleransa sahiptir ve metana dönüşümün engellenmesine rağmen, asit üretimi nispeten bozulmadan devam eder.

Propiyonat oksidasyonu, asetat dekarboksilasyonu ve hidrojen oksidasyonu arasındaki uyum, kararlı bir anaerobik sindirim prosesi için çok önemlidir. Üç reaksiyon için optimal sıra son derece sınırlıdır ve serbest propiyonat, hidrojen ve asetat konsantrasyonları tarafından kontrol edilir.

Hidrojen birikimi propiyonat oksidasyonunu engeller, tersi olarak asetat birikimi pH'ı azaltır (yaklaşık bir gün sonra). Sonuç olarak, hidrojen kısmi basıncının artması sureti ile hidrojen oksidasyonunun verimi düşer. Bundan dolayı, propiyonat oksidasyonunun yüksek asetat konsantrasyonları vasıtasıyla istenmeyen bir aralığa getirilmesine kadar, bir sindiricinin sabit kalacağı muhtemel değildir.

Bu nedenlerle, bir anaerobik sindiriciyi izlemek için iki yol önerilir :

1- Proses bozukluklarını anlık olarak gösteren bir parametre olan hidrojenin kısmi basıncını kontrol ederek,

2- Bir pH düşüşünün erken uyarısını verebilen bir parametre olan, reaktördeki asetat konsantrasyonunu kontrol ederek.

Alkalinite: Bir sindiricide alkalinite, pH'da meydana gelen hızlı değişimleri engelleyen bir tampon olarak görev yapar. Sindirici stabilitesi bundan dolayı, yüksek bir alkalinite konsantrasyonu ile artar. Genellikle pH'daki hızlı bir değişimden önce, normal işletme seviyesinin altında alkalinitedeki bir düşüş, bozulma anının bir göstergesi olarak kullanılmaktadır. Normal işletme koşulları altında, ana tamponlama sistemi, esas katyon olarak amonyum iyonu ile birlikte CO₂ bikarbonat sistemidir [9].

Metan bakterileri, yeterli sayıda bulunmazlarsa veya sistem için uygun olmayan koşullardan dolayı azalırlarsa asit yapıcıların ürettikleri uçucu yağ asitlerini yaklaşık aynı hızda kullanamayacaklardır. Uçucu yağ asitlerinin artmasıyla ve pH'nın azalmasıyla sonuçlanan bu durum sistemin tamponlama kapasitesine zarar verir. Bundan dolayı, uçucu yağ asitlerinin nötralizasyonu ve karbondioksit dengesi için sisteme alkalinite eklenmelidir. Doğrudan bikarbonat alkalinitesi sağladığı ve kolay çözüldüğü için sodyum bikarbonat, anaerobik prosesin pH kontrolü için kullanılmalıdır. Bununla birlikte, sodyum 3000 mg/l'ten fazla konsantrasyonlarda inhibisyona sebep olabilir (8000 mg/l'tnin üstünde inhibitör etkisi daha güçlüdür). Diğer yandan 100-200 mg/l't arasındaki konsantrasyonları sistemi canlandırır. Anaerobik sindirimde tuzların toksisitesinin, tuzların katyon kısımlarıyla ilgili olduğu gösterilmiştir [5,10]. Tablo 2.3'de, katyonların zayıf ve güçlü inhibisyon konsantrasyonları gösterilmiştir.

Tablo 2.3. Alkali ve Toprak Alkali Katyonların İnhibisyon Konsantrasyonu

KATYON	İNHİBİSYON	KONSANTRASYONU (mg/l)
	ZAYIF	GÜÇLÜ
Na ⁺	3500-5500	8000
K ⁺	2500-4500	12000
Ca ⁺	2500-4500	8000
Mg ⁺	1000-1500	3000

3. KAĞIT ENDÜSTRİSİ VE KİRLİLİK ÖZELLİKLERİ

Selüloz ve kağıt fabrikaları, en genel anlamda, selüloz üretimi ve kağıt üretimi şeklinde iki ana gruba ayrılabilir. Bu üretim işlemleri, birlikte veya tek tek uygulanabilir.

Kağıt imali iki adımda gerçekleşir:

1-Odundan kağıt hamuru elde edilmesi,

2-Kağıt imali.

Kağıt esas olarak selülozdan imal edilir. Hammadde olarak odun, pamuk, ince paçavra, saman, kendir, keten ve atık kağıt kullanılır. Her çeşit lifli malzeme hammadde olarak uygundur. Ham stokların %70'ini odun, %20 'sini atıkkağıt ve %10'unu da paçavra, diğer bitkisel malzemeler sağlamaktadır. Paçavralar ve atık kağıtlar, iyi kalitede kağıt üretiminde kullanılmazlar. Odun, selülozik ve selülozik olmayan kısımlardan oluşur; bileşenleri selüloz nişasta ve şeker gibi karbonhidratlar ve selülozik olmayan lignindir. Kuru odun ağırlıkça %60 selüloz, %30 lignin, %10 şeker ve reçineleri içermektedir. Selüloz bir glükoz polimeridir. Bitki hücrelerinin çoğunda duvar dokularının ana kısmını oluşturur. Temel çözümlerde selüloz stabil haldedir, çözünmez kağıt hamuru hazırlanmasında bu önemli bir olaydır.

Lignin tam anlamıyla anlaşılamamış yapısıyla son derece karmaşık bir polimerdir. Aromatik halkalardan (değişen tek ve çift bağlı karbon halkalarından), bunlara bağlı hidroksil (OH) ve metoksil (CH₃O) gruplarından oluşur. Lignin kağıt fabrikaları atıklarına karışır ve atıksuya verdiği renk kolayca giderilemez. Ayrıca ligninin aerobik bakteriler tarafından parçalanması oldukça güçtür ve organik bir madde olmasına karşın, kağıt fabrikaları atıksuyuna BOİ testi uygulandığında son derece küçük değerler verir. Bundan dolayı kağıt fabrikası atıksularında kirliliğin ölçülmesi için BOİ deneyi yerine KOİ deneyinin yapılması tavsiye edilir [11].

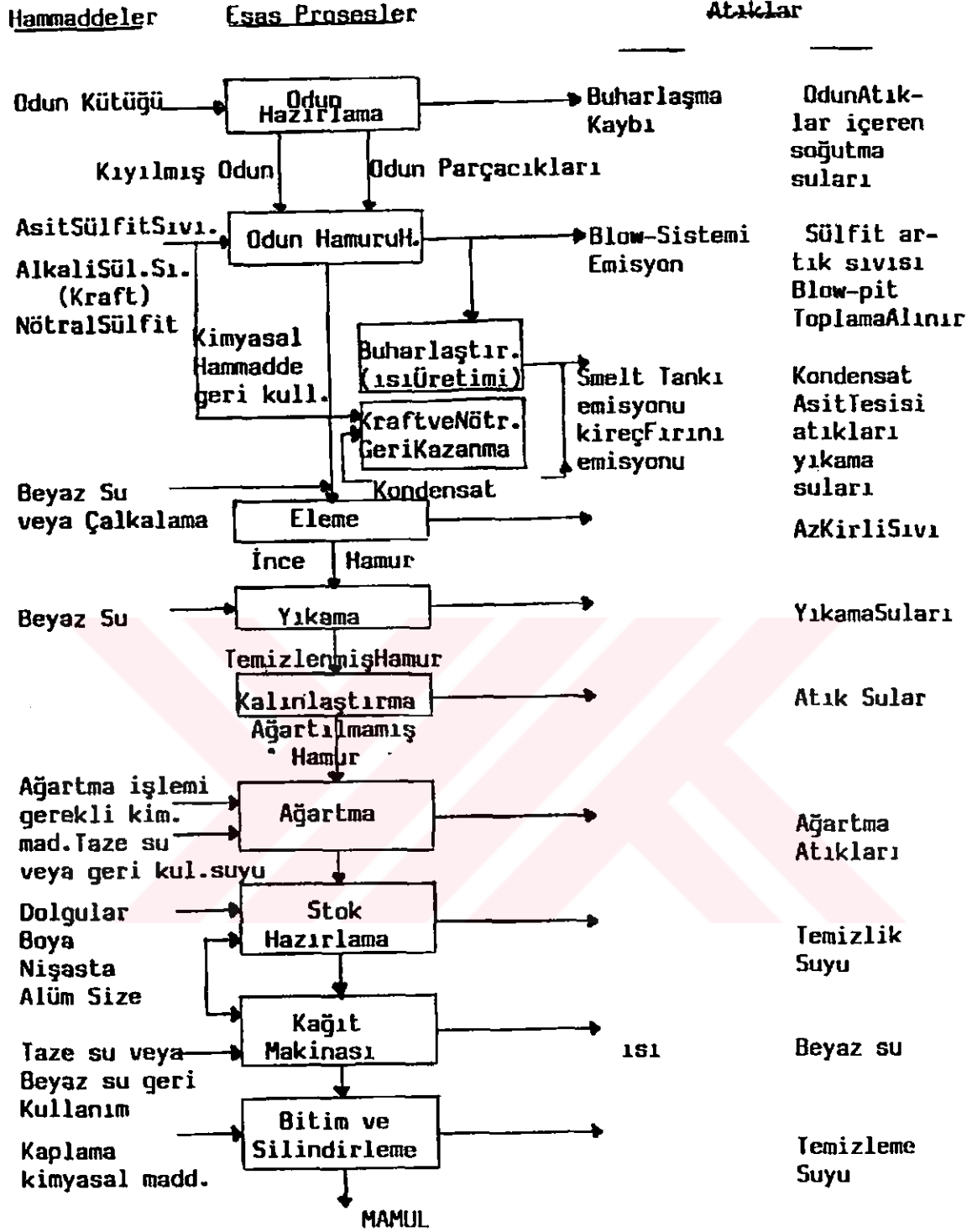
3.1. Endüstrinin Tanımı ve Kirlilik Özellikleri

Selüloz ve kağıt üreten bir fabrika, üretim işlemini dört temel adımda gerçekleştirmektedir. Bu adımlar;

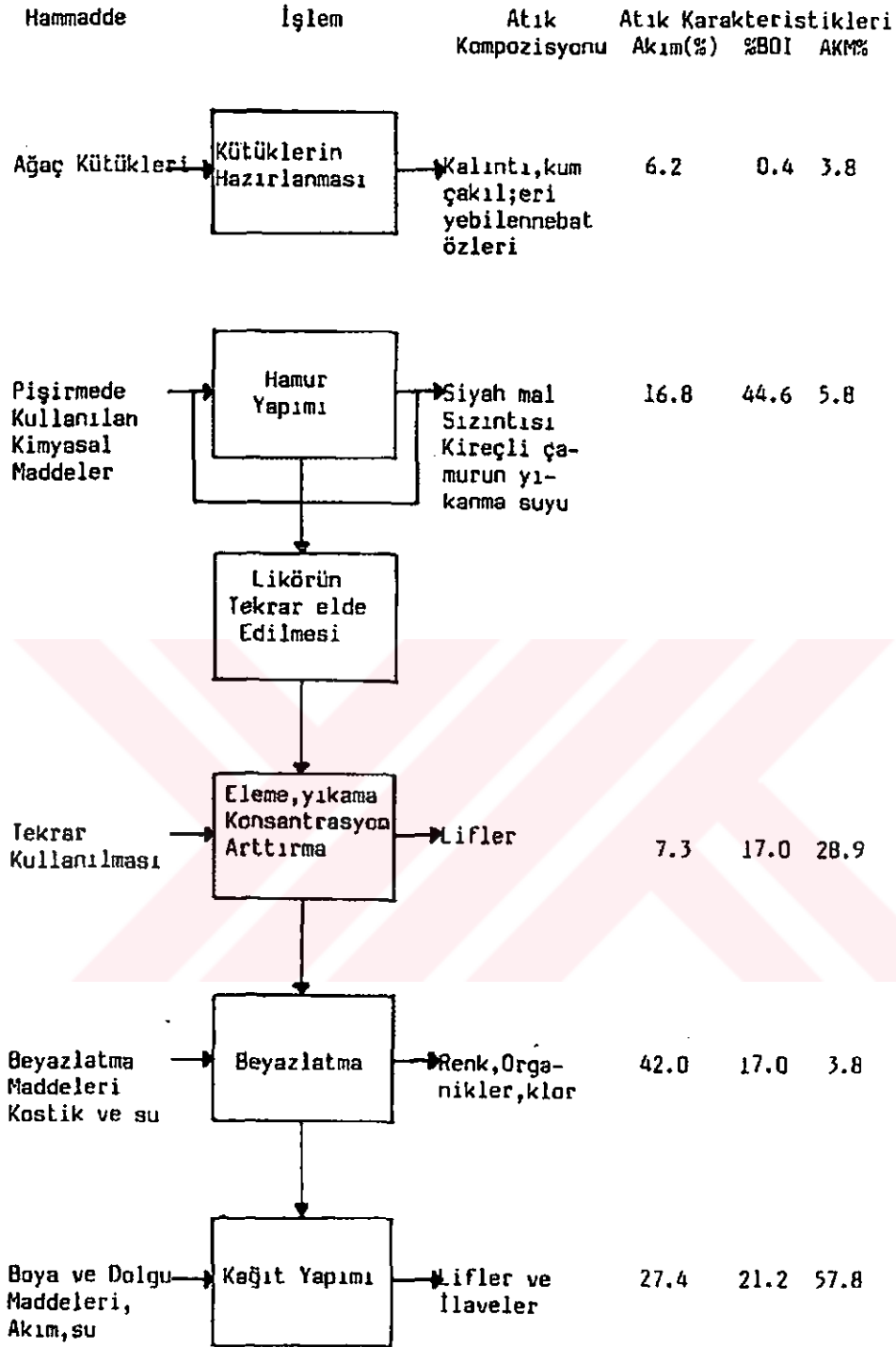
- 1- Hammaddeyi mekanik anlamda ince parçalara ayırma,
- 2- Lignini ve diğer selüloz olmayan bileşikleri hamur haline getirebilmek için kimyasal olarak çözme,
- 3- Daha sonra kağıt makinasında kurutulup selüloz liflerinden hasır ve sayfa haline gelecek sıvı kağıt hamurunun oluşturulması,
- 4- Prosesin çeşitli kademelerinde, kağıdın son kullanımına bağlı olarak, boyaların, kaplama malzemelerinin ve diğer koruyucuların ilave edilmesi.

Kağıt imalinde dört tip kağıt hamuru kullanılır. Bunlar; odun hamuru, soda, sülfat (kraft) ve sülfat hamurudur. Kağıt hamuru mekanik veya kimyasal yöntemle elde edilebilir [12].





Şekil 3.1. Kağıt Üretimi Prosesi ve Atıkların Oluşumu



Şekil 3.2. Kraft İşlemi ve Atık Karakteristikleri

Kağıt imalinde kullanılan selüloz içerikli hammaddelerin yanısıra, yardımcı maddeler olarak dolgu maddeleri ve yapıştırıcı maddeler kullanılır. Dolgu maddeleri; BaSO₄, CaSO₄, BaCO₃, CaCO₃, MgCO₃, litopon, kaolin, Al₂O₃, talk, TiO₃

ve kiselgur gibi maddelerdir. Yapıştırıcı maddeler ise sodyum rezinant, $Al_2(SO_4)_3$ veya alüminyum şapı, tutkal, kazein, nişasta, kollofon ve sentetik yapıştırıcılardır [12].

Hammaddeler su ile hollonderde öğütülerek hamur haline getirilir, dolgu ve boyar maddelerin ilavesinden sonra temiz hamur, kağıt makinalarına verilir. Kağıt üretiminin sebep olduğu çevre kirliliği problemleri üç sınıfta incelenebilir [11].

- 1- Odunun kağıt hamuruna dönüşümü sırasında hava kirliliği problemi ortaya çıkar.
- 2- Hamur haline getirme işlemi BOİ'yi yükseltir (En önemli kirlenme problemi budur.).
- 3- Hamurun sayfa haline dönüşmesi yüksek miktarda enerji gerektirir. Ayrıca bu işlem sırasında yüksek BOİ ve bazı belirli kimyasallar içeren atıksu ortaya çıkar.

Şekil 3.1.'de kağıt prosesi ve atıkların oluşumu, Şekil 3.2.'de ise kraft işlemi ve atık karakteristikleri verilmiştir.

Kağıt hamuru hazırlama atıksuları "siyah su", kağıt imal kısmı atıksuları ise "beyaz su" olarak adlandırılırlar. Kağıt hamuru atıksuları, pişirme, yıkama, ağartma, kalınlaştırma, elyaflara ayırma işlemlerinden gelir. Bu atıklar sülfite sıvısı, ince hamur, ağartma için kullanılan kimyasal maddeler, merkaptanlar, sodyum sülfite, karbonat, hidroksiller, kağıt, kazein, kil, mürekkep, boyalar, yağ-gres ve elyafları içermektedir.

Beyaz su olarak adlandırılan kağıt makinası atıkları; eleklerden, duşlardan, kağıt makinasından, karıştırma tanklarından geçen sulardan oluşur. Kağıt hamuru tesislerinden, çözünmüş, BOİ ve AKM içeriği yüksek atıksular kaynaklanır. Atıksu debileri kağıt hamuru atıklarında 100-200 lt/kg kağıt hamuru ve BOİ, 1000-2000 mg/lt'dir. Kağıt imal işlemlerinden gelen atıkların hacmi yaklaşık değerine eşittir, ancak BOİ'si kağıt hamuru atığının BOİ'sinin 1/10'u kadardır. Kağıt üretiminde su kullanımı yaklaşık 400-600 m³ su/ton kağıtdır. En iyi cins kağıt üretiminde 10000 m³ su/ton-kağıt kullanılır [13].

Tablo 3.1'de EEC'nin kağıt hamuru fabrikaları için emisyon standartları ve Tablo 3.2'de EEC'nin kağıt fabrikaları için emisyon standartları verilmiştir.

Kağıt yapımında meydana gelen kirliliğin büyük bir kısmı hamur hazırlama işlemi ve özellikle kraft prosesinden kaynaklanmaktadır. Kraft-kağıt fabrikası atıksu emisyon standartları Tablo 3.3'de verilmiştir.

Kraft selülozu beyazlatma prosesi, beyazlatmada kullanılan maddeler ile esmer selülozda bulunan maddeler arasındaki bir dizi kimyasal prosesleri içeren bir mekanizma olup, pişirme ya da delignifikasyon işleminin devamı olarak kabul edilebilir. Proses sırasında, ideal şartlar altında, sadece lignin ve esmer selüloza renk veren maddeler ayrılmaktadır. Ancak ortam şartlarından selülozun da bir dereceye kadar etkilendiği anlaşılmaktadır. Esmer selülozun beyazlatılması, çeşitli kademelerde gerçekleştirilir ve her kademe kullanılan kimyasala göre karakterize edilir. Beyazlatma üç kademede gerçekleştirilir,[13].

Bu kademeler:

- 1- Esmer selülozun kimyasalla karıştırılması
- 2- Gerekli reaksiyon süresi boyunca beklenilmesi
- 3- Bir sonraki kademeye girmeden önce, geride kalan kimyasal maddelerin selülozdan ayrılması için selülozun yıkanmasıdır.

Tablo 3.1. Kağıt Fabrikaları İçin Avrupa'nın Emisyon Standartları [14].

PARAMETRE	BİRİM	BELÇİKA (1986)	FRANSA (1972)	ALMANYA (1989)	PORTEKİZ (1988)	İSPANYA
SU	m ³ /t ₉₀	120	-	-	-	-
TOP. AKM	mg/lt	120	-	-	-	-
	kg/t		2.5-8.5	-	2.5 – 12.5	4 – 38
KOI	mg/lt	525	-	300	-	-
	kg/t ₉₀	(63)	-	5 ^B – 70	-	-
BOI ₅	mg/lt	45	-	(2050)		
	kg/t ₉	(5.4)	5-80	5	5 – 45	24 – 24.5
AOX	kg/t ₉₀		1	-	-	1.2
N-NH ₄	mg/lt	2	5 ^C	-	-	-
TOP.P	mg/lt	2	0.1 ^D	-	-	-

A : 1972'deki yönetmeliklere göre

B : Mekanik olarak kağıt yapımı

C : $\text{NH}_3 + \text{NO}_2 + \text{NO}_3$

D : Fosfor limiti yüke bağımlı

Tablo 3.2. Kağıt Fabrikaları İçin Avrupa'nın Emisyon Standardı [15].

PARAMETRE	BİRİM	BELÇİKA	FRANSA	ALMANYA	İSPANYA
SU	m^3/t_{90}	40 – 70	-	-	-
TOP. AKM	mg/lt	60 – 70	-	50	-
	kg/t_{90}		0.7 – 1.9		2.0 – 14.6
KOİ	mg/lt	180 – 450	-	-	-
	kg/t_{90}	(13 – 18)	2.5 – 8	2 - 12	-
BOİ ₅	mg/lt	69 -150	-	25	-
	kg/t_9		0.7 – 2	1 – 6	1.2 – 25
AOX	Kg/t_{90}	-	-	0.01 – 0.04	-
N-NH ₄	Mg/lt	2	-	10 – 25	-
TOP.P	Mg/lt	2	3-10	-	-

Tablo 3.3. Kağıt Fabrikaları İçin Avrupa'nın Emisyon Standardı [16].

KARAKTERİSTİK PARAMETRE	MAKSİMUM	MİNİMUM	ORTALAMA
PH	9.5	7.6	8.2
TOPLAM ALKALİNİTE, ppm	300	100	175
FENOLFTALEYN ALKALİNİTESİ, ppm	50	0	0
TOPLAM KATI MADDE, ppm	2000	800	1200
UÇUCU KATILAR, %	75	60	6
TOPLAM AKM, ppm	300	75	150
BOİ ₅ , ppm	350	100	175
RENK, ppm	500	100	250

Beyazlatma projesinin kademeleri tesisten tesise deęişiklik gösterir. Etkili olan faktörler:

- 1- Beyazlatma sisteminin tipi
 - 2- Selüloz tipi
 - 3- Odun türü
 - 4- Esmer selülozun saflık derecesi ya da Kappa numarası ile istenilen parlaklık derecesi
 - 5- Selülozun üretim amacı
 - 6- Çevresel faktörler
- olarak sıralanabilir.

Beyazlatmada kullanılan başlıca kimyasal maddeler; klor (Cl_2), klordioksit (ClO_2), sodyum hidroksit (NaOH), sodyum hipoklorit (NaOCl) ve kalsiyum hipoklorit ($\text{Ca}(\text{OCl})_2$)'tir.

Seyrek kullanılan ağartıcılar ise oksijen (O_2) ve peroksit (H_2O_2)'tir. En sık kullanılan ağartıcı klordur. Kullanım amacı, bir aromatik polimer olan lignini uzaklaştırmaktır [17].

Beyazlatma kademelerinde, yukarıda belirtilen kimyasal maddelerden biri yada herhangi ikisi birarada kullanılmaktadır. Klor, selülozu elde etmek için gerekli olan reaksiyonlara bir anlamda devam ederek ya lignini çözünür hale getirmekte ya da lignini bir sonraki kimyasal arıtımda daha kolay parçalanabilir şekle dönüştürmektedir. Sodyum hidroksit, suda ya da reaksiyon ortamında çözünmemiş klorlu lignin bileşiklerini çözünür hale getirmektedir. Hipoklorit, selülozda kalan ve selüloza renk veren lignin türevi maddeleri parçalayarak bu maddeleri selülozdan ayırmaktadır. Klordioksit sadece lignin ile reaksiyona girmekte ve son olarak selülozda kalan renk veren maddeleri, selüloza zarar vermeden, selülozdan ayırmaktadır.

Selüloz üretiminden ortaya çıkan organik klorlu bileşiklerin, doğada yaptıkları tahribat ve toksik etkiler gözönüne alınarak, bu endüstri atıksuları için yıllar içerisinde giderek daha da sıklaştırılan AOX (adsorblanabilen organik halojenler: Klorlu organikler ve klorlu lignin bileşikleri) standartları geliştirilmiştir. Bu amaçla iki yaklaşım göze çarpmaktadır: Birinci yaklaşım, ağartma kademelerinde değişiklikler yapılarak enaz miktarda AOX/ton selüloz deşarjının sağlanmasını

içermektedir. Enaz AOX veren proses kombinasyonlarının uygulamasında en önemli kısıt, ürün kalitesinin bozulmasıdır.

Kağıt endüstrisi atıksularındaki kirletici parametreler EPA'nın yaptığı sınıflamaya göre BOİ₅, TAM, yağ-gres, fekal koliform gibi konvansiyonel kirleticiler ve KOİ, NH₃, renk gibi konvansiyonel olmayan kirleticilerdir. Bunlardan, biyolojik olarak ayrışabilir maddeleri temsil eden parametrelerin, üçüncü kademe arıtma prosesinden önce büyük ölçüde giderilmesi gerekir. Üçüncü kademe arıtma ile biyolojik arıtmada tam olarak giderilememiş veya giderilemeyen organiklerin uzaklaştırılması sağlanabilir. Aktif karbon adsorbsiyonu uygulanarak, su ve atıksudaki çözünmüş ve kolloidal kirleticilerin büyük bir oranla giderilmesi sağlanabilir [18].

Kompleks ve doğal organikleri işleyen endüstrilerden biri olan kağıt endüstrisi, diğerleri gibi yüksek KOİ içerikli, biyolojik olarak güç ayrışan atıklar üretir. Atıksuyun bu yapısından dolayı, yüksek giderme verimi elde etmek için, bu tip endüstrilerde iki aşamalı biyolojik arıtma uygulamaları sıkça görülmektedir. İki aşamalı biyolojik arıtma uygulamalarında ilk aşama, önemli bir enerji koruma sağlamasından dolayı anaerobik arıtmadır.

3.2. Araştırma Konusu Tesisin Özellikleri

3.2.1. Üretim Teknolojisi

Bu tesis, samandan selüloz üretilen yarı kimyasal saman selüloz fabrikası ile hurda kağıtdan saman fluting kağıdı ve hazır esmer kraft selülozdan testliner kağıdı üreten entegre bir karton fabrikasıdır. Yarı kimyasal saman selüloz fabrikasında hammadde olarak kuru saman kullanılmaktadır. Buradan elde edilen saman selülozu, atık kağıtla birlikte, saman fluting kağıt üretiminde hammadde olarak kullanılırlar. Testliner üretimi için hammadde olarak kullanılan selüloz dışarıdan hazır alınmaktadır. Tesisin üretim akımı olarak kullanılan selüloz dışarıdan hazır alınmaktadır. Şeması Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'de verilmiştir.

Tesisin kurulu kapasitesi 95000 ton/yıl olup kullanılan kapasite 90000 ton/yıl'dır. Tesis, Türkiye'nin karton üretiminin % 9'unu karşılamaktadır.

3.2.2. Su Kullanımı, Atık Su Miktarı, Kirlilik İlişkileri

Selüloz ve kağıt sanayii, gerek su kullanımı gerekse kirleticiler bakımından çevre kirlenmesine yol açan en önemli endüstrilerden biri durumundadır. Bu endüstride birim üretim başına su kullanımı, açığa çıkan atıksu miktarı ve kirlilik yükü, diğer sanayii kollarına oranla oldukça fazladır. Selüloz ve kağıt sanayiinden kaynaklanan kirlenme, büyük ölçüde üretimde kullanılan hammaddeler ve ilave katkı maddeleri ile imalat proses ve teknolojisine bağlıdır. Bu endüstri, çok çeşitli ürünlerin imal edildiği bir kategori olup aynı cins imalat için tamamen farklı karakterde atıksu veren çeşitli metodlar söz konusu olabilmektedir.

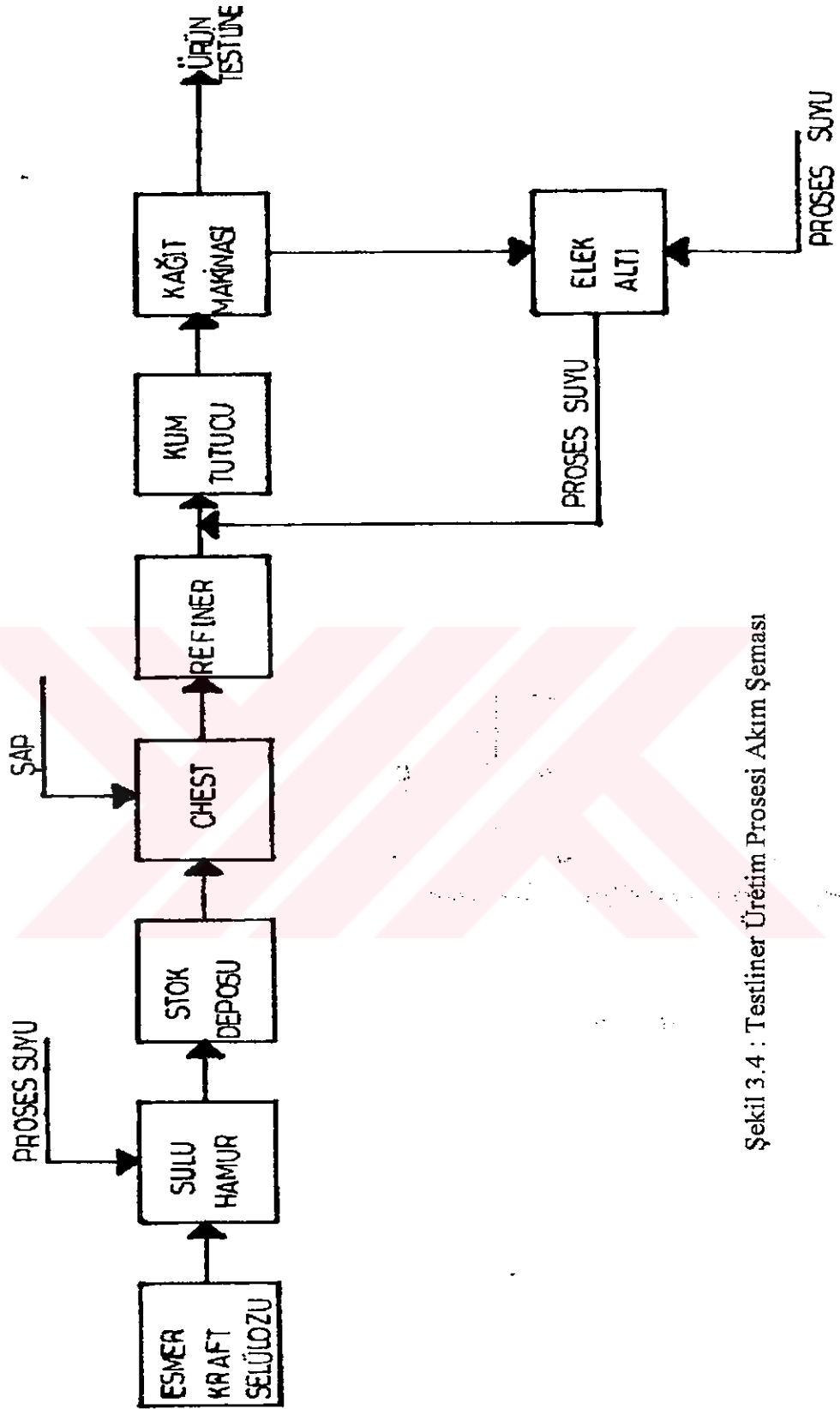
Selüloz ve kağıt sanayiinde çeşitli üretim kademelerindeki su kullanım ve konvansiyonel kirleticilerin kirlilik yükleri Tablo 3.4.'te verilmiştir.

Tablo 3.4. Kağıt Sanayünde Çeşitli Üretim Kademeleri İçin Su Kullanımı ve Kirlilik Yükleri

PARAMETRE	BİRİMİ	ODUN HAZIRLAMA	SELÜLOZ İMALATI (KRAFT)	BEYAZLATMA	KAĞIT İMALATI
DEBI	m ³ /tkgt	1 – 4	50 - 150	115 - 230	40-80
BOİ ₅	mg/lt	60 - 250	100 - 3500	500 - 1500	100 - 2500
TKM	mg/lt	800 - 1650	800 - 2000	1000 - 2000	-
AKM	mg/lt	500-2400	75-350	50-75	500-1000
RENK	-	50	100-1000	-	-
pH	-	-	7,6-9,5	4,5-8,0	

Su kullanım yeri ve miktarı özellikle selüloz üretim metoduna göre geniş bir aralıkta değişmektedir.

Kağıt ve karton üretiminden ortaya çıkan atıksulara "Beyaz Su" da denilmektedir. Bu atıksuların özelliği, diğer proseslerin atıksularından oldukça farklıdır. Toplam askıda katı madde (TAM) dışında kalan kirlilik parametreleri, selüloz üretimi ve beyazlatma prosesi atıksularına nazaran daha büyüktür.



Şekil 3.4 : Testliner Üretim Prosesi Akım Şeması

Beyaz suda, üretilen kağıt ve karton kalitesine bağlı olarak elyaf ve dolgu maddeleri bulunur. Beyaz su içerisindeki çözünmüş maddeler, kimyasal selülozların öğütülmesinden, mekanik selülozlardan ya da geri devrettirilen selülozdan ileri gelir. Kağıt ve karton üretim tesislerindeki atıksu özelliklerinin değişim miktarları Tablo 3.5.'te verilmiştir.

Tablo 3.5. Kağıt ve Karton Tesislerinde Atıksu Özellikleri

TESİS	SPESİFİK TÜKETİMİ m ³ /tkağıt	ASILI KATI MADDELER kg/tkağıt	BOİ kg/tkağıt
GAZETE KAĞIDI	20-30	8-20	2-4
MAGAZİN KAĞIDI	20-30	10-20	2-4
ODUNSUZ BASKI KAĞIDI	30-50	12-25	3-6
KRAFT KAĞIDI	10-20	8-15	1-3
FOLDING BOXBOARD	20-30	2-8	2-5
FOOD BOARD	20-40	2-8	2-5
CORRUGATING MEDIUM	10-20	10-25	1-3

Sözkonusu tesis, proses suyunu kuyulardan temin etmektedir. Kuyulardan çekilen günlük su miktarı 2500 m³'tür. Bu su, proses içinde devrettirilerek tekrar kullanılmaktadır.

Tesisin çıkışsuyu üzerinde 1994 yılı boyunca yapılan KOİ, AKM, sıcaklık tespit ölçümlerine ait ortalamalar Tablo 3.6.'da verilmistir.

Üretim ile atıksu miktar ve özelliklerinin ilişkisi Tablo 3.7.' de verilmiştir.

Tablo 3.6. Tesisin Atıksu Miktar ve Özellikleri

PARAMETRE	BEYAZ LİKÖR	SIYAH LİKÖR	ORTALAMA
DEBİ (m ³ /gün)	2000	250	2250
KOİ (mg/l)	6500-10000	50000-80000	15000
AKM (mg/l)	2000-3500	8000-10000	3200
SICAKLIK (°C)	25-30	40-50	37
pH	7,0-7,5	5,5-7,0	7,3

Tablo 3.7. Üretim İle Atıksu Miktarı ve Özellikleri Arasındaki İlişki

PARAMETRE	BEYAZ LİKÖR	SIYAH LİKÖR	ORTALAMA
DEBİ (m ³ /tkağıt)	8	1	9
KOİ (kg/tkağıt)	50-80	50-80	150
AKM (kg/tkağıt)	15-30	10	30

3.2.3. Fabrikanın Arıtma Tesisi

Kompleks yapıdaki doğal organikleri işleyen birçok agro endüstrisi gibi selüloz ve kağıt fabrikaları da arıtılması güç olan atıklar üretirler. Bu atıksulara uygulanan emisyon standartları, genelde, uygun olan biyolojik arıtma teknolojileriyle ulaşılabilecek seviyelerin altındadır. KOİ içeriği 2000-3000 mg/l'tnin üzerinde olan atıksular için genellikle iki aşamalı biyolojik arıtma uygulanır: Aerobik arıtmanın ilk aşama olduğu arıtma sistemlerine nazaran benzer bir arıtma verimiyle birlikte, önemli derecede enerji koruması sağladığı için tercih edilen başlangıç aşaması genellikle anaerobiktir. Ayrıca bu sistemin daha küçük arıtma hacmiyle daha iyi çıkışsuyu kalitesi sağlaması ve ilk yatırım ve işletme maliyetlerinde önemli azalmalar göstermesi avantajı sözkonusudur.

Bunların dışında, karbon giderme sistemleriyle ilgili son çalışmalar göstermiştir ki; arıtma prosesi boyunca üretilen, atıksudaki inert KOİ ve inert mikrobiyal) ürünlerden dolayı, girişsuyu KOİ'sinin indirgenebilen kısmının kinetikleri, çıkışsuyunun artık fraksiyonlarına kıyasla, önemi daha azdır. %95 KOİ gideriminden daha fazlasına ihtiyaç gösteren arıtılması güç atıklar için bu betimleme daha önemlidir. Bu iki bileşenin ayırt edilmesinin pratik bir yarara sahip olmadığı durumların olmasına karşın iki aşamalı sistemler için önemli olmaktadır. Teorik olarak anaerobik faz süresi boyunca üretilen inert ürünlerin, sonraki aerobik faz süresi için başlangıç inert maddeler olarak etki etmesi beklenir. Bununla birlikte pratikte bu kavram tamamıyla doğru olmayabilir ve

deneysel teknikler gerektirir. Çünkü, bir faz için artık olan komponent, diğerinde kısmen indirgenebilir [19].

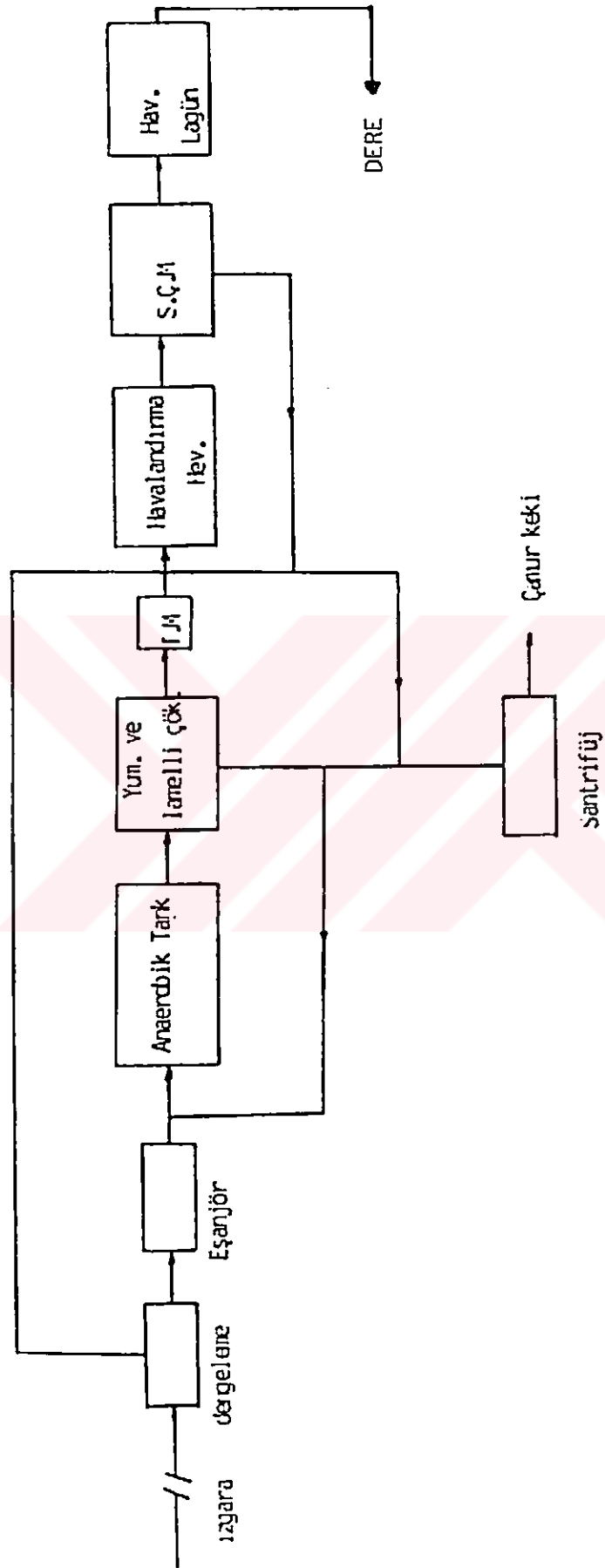
Bir selüloz ve kağıt fabrikası olan sözkonusu tesisin incelenen atıksuları iki aşamalı biyolojik arıtmadan geçirilmektedir ve atıksuda bulunan lignin anaerobik arıtma ile giderilebildiğinden ilk aşama anaerobiktir. Şekil 3.5.'te görüldüğü gibi arıtma tesisindeki birimler, sırasıyla, "yarı kimyasal saman selüloz fabrikası" ndan gelen siyah likör ve kullanılmış kağıttan "saman fluting kağıdı üretim fabrikası" ndan gelen beyaz likörün toplandığı dengeleme tankı, anaerobik tank, lamelli çöktürme, yumaklaştırma tankı, aerobik tank, son çöktürme ve mekanik havalandırmalı havuzdan oluşmaktadır.

Arıtma tesisinin çıkışsuyundaki KOİ değerleri Tablo 3.8.' de verilmiştir. Bu tezin deneysel çalışmaları, anaerobik giriş atıksuyu üzerinde yapılmıştır. Deney sonuçlarının anaerobik tank çıkışsuyu ile karşılaştırılması amacıyla, bu birimden çıkan suyun KOİ değerleri Tablo 3.8.'de verilmiştir. Bu karşılaştırma Bölüm 5'te yapılacaktır.

Tablo 3.8. Anaerobik, Aerobik Tank ve Lagün Çıkışsuyu KOİ Değerleri

BİRİM	KOİ (mg/lt)
ANAEROBİK TANK ÇIKIŞI	4000
AEROBİK TANK ÇIKIŞI	3500
LAGÜN* ÇIKIŞI	1500

*Mekanik Havalandırmalı Havuz



Şekil 3.5 Fabrika Arıtma Tesisi Akım Şeması

4. BİYOLOJİK ARITMADA KOİ KARAKTERİZASYONU

4.1. Biyolojik Sistemlerde Organik Madde Ölçüm Yöntemleri

Biyolojik arıtma sistemlerinde, mikroorganizmaların çoğalma ve organik maddeyi kullanma hızları, sistemdeki hız kısıtlayıcı besin maddesi konsantrasyonu ile orantılıdır. Burada hız kısıtlayıcı olan madde, aynı zamanda sistemde giderilmesi istenen maddedir. Bu nedenle, bu maddenin nasıl ölçüleceği önem taşımaktadır [20].

Arıtma sistemlerinde, sistemin verimi, giderilmesi istenen maddenin konsantrasyonunun ölçülmesi ile belirlenebilir. Ancak organik madde içeriği açısından kompleks bir yapıya sahip atıksuyun, çözünmüş organik maddelerin biyolojik olarak arıtılması için tasarlanmış bir sistemde arıtma veriminin özel analizlerle ölçülmesi hemen hemen olanaksızdır.

Biyolojik arıtma sistemlerinde, birincil substrat olarak adlandırılan karbonlu organik maddelerin metabolize edilmesi sırasında, biyolojik olarak ayrışabilen ara ürünler oluştuğu veya ölen mikroorganizmaların hidrolizi ile ayrışabilir organik maddeler üretildiği göz önüne alınırsa, spesifik organik madde ölçüm yöntemlerinin kullanılması arıtma amacına uymaktadır [21].

Bu nedenle, organik madde ölçümünde; toplam organik karbon (TOK), biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) gibi spesifik olmayan ancak herbiri birbirinden farklı bilgiler veren analiz yöntemleri kullanılabilir.

TOK testi; atıksu içindeki organik maddelerin karbondioksit ve suya okside edilip, karbondioksitin standart bir kostik çözelti içinde tutulduktan sonra, titrimetrik olarak ölçülmesi esasına dayanır. Bu yöntem, BOİ ve KOİ yöntemlerine göre daha uygun olmasına karşın, iki önemli dezavantaja sahiptir. Birincisi, biyolojik olarak ayrışabilen ve ayrışamayan organik maddeler arasında

ayrım yapamaz. İkincisi ise, organik maddenin oksidasyon kademesi hakkında hiç bir bilgi verememesidir.

BOİ testi; atıksu içindeki biyolojik olarak ayrışabilen organik maddelerin, aerobik heterojen mikrobiyal topluluk tarafından stabilize edilmeleri için gerekli olan oksijen miktarının ölçülmesi esasına dayanır [22]. Bu yöntemde, karbonlu organik maddenin biyokimyasal yükseltgenmesi 5 günde tamamlandığından BOİ₅ değeri, atıksudaki organik madde düzeyini tamamen yansıtmaz. Ayrıca, deneyde aşı olarak kullanılan mikroorganizmalar, atıksudaki organik maddeye aklime edilmediğinde veya atıksu biyolojik gelişmeyi engelleyici inhibitörler içerdiğinde, hatalı BOİ sonuçları elde edilecektir. İnert organik maddeler de farklı bir tarzda BOİ deneyinin önemli hata kaynaklarından birini oluştururlar. Ayrıca, yöntemin oldukça zahmetli olması, en az beş gün sürmesi, deney koşullarından çok fazla etkilenmesi gibi dezavantajları, BOİ₅ parametresinin, biyolojik arıtma sistemlerinin tasarım ve işletmesinde kullanışlılığını azaltmaktadır.

KOİ testi; bir asit çözeltisindeki Dikromat (veya Permanganat) oksidasyonundan etkilenen bir atıksu örneğinin, organik kısmının oksijen eşdeğeri cinsinden ölçülmesi esasına dayanır. Böylece, KOİ deneyi ile kuvvetli asidik şartlar ve yüksek kaynama sıcaklığında enaz iki saat süreyle Dikromat ile yükseltgenebilir organik ve inorganik maddelerin atıksudaki konsantrasyonu bulunmuş olur.

KOİ deneyinin yetersizliği, mikroorganizmalar için uygun organik madde oluşturmayan yükseltgenebilir maddelerin ve bu arada biyolojik olarak inert organik maddelerin Cr^{+6} 'yı indirgemeleri nedeniyle ölçüm sonuçlarına yansımalarından ileri gelir. Diğer bir dezavantajı da, biyolojik olarak ayrışabilen bazı aromatik hidrokarbonların vb. organik maddelerin Cr^{+6} ile organik yükseltgenmeleridir.

Ancak bunlara rağmen, kollektif bir parametre olan ve atıksuyun yapısı hakkında bize genel olarak bilgi veren KOİ testi diğerlerine karşın tercih edilir. Çünkü; bu parametre aynı zamanda organik madde, biyokütle ve tüketilen oksijen arasında bir elektron ve enerji dengesi sağlar [22]. Ayrıca daha az zahmetli olması ve iki saat gibi kısa bir sürede tamamlanabilmesi en önemli avantajlarıdır.

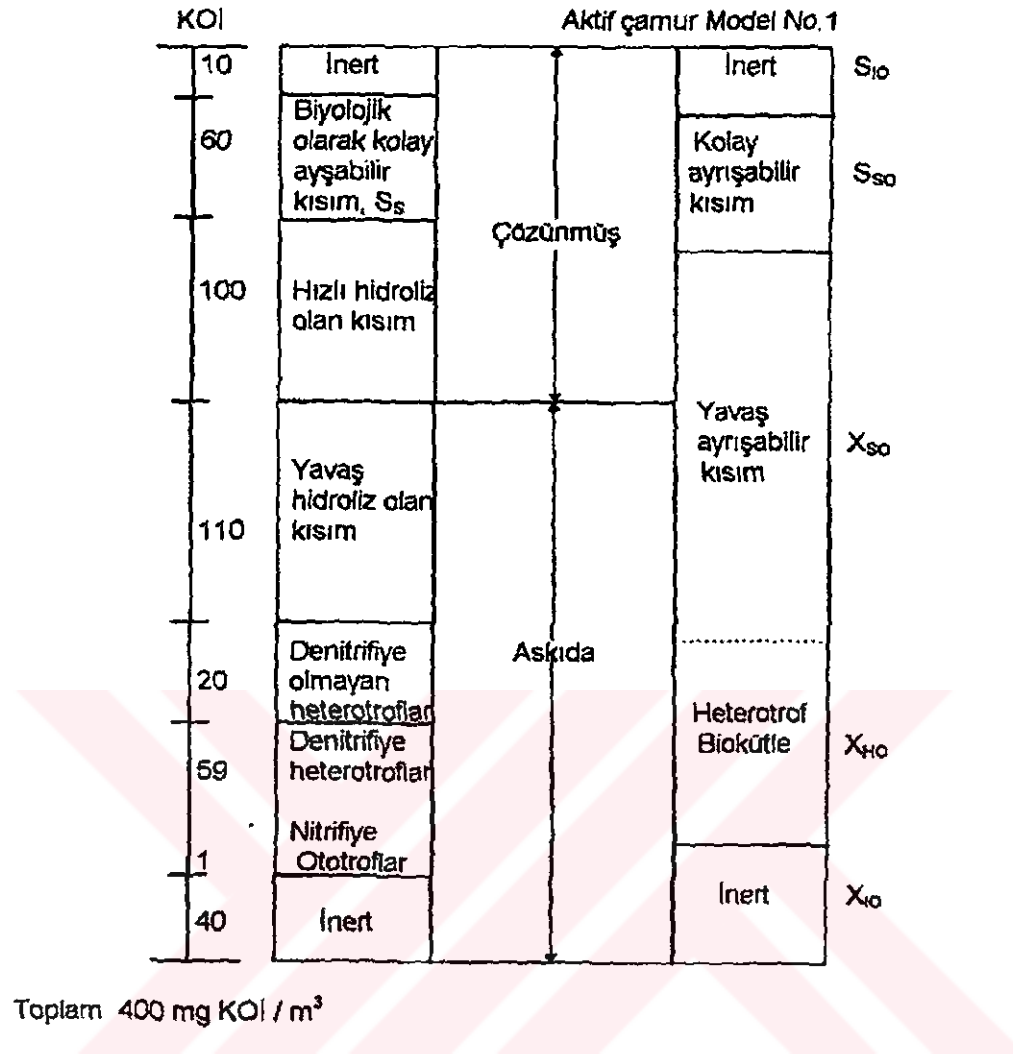
4.2. Atık Sudaki KOİ Karakterizasyonu

Biyolojik olarak inert ve ayrışabilir organik maddeler arasında ayrım yapamamasına rağmen, en çok kullanılan organik madde ölçüm yöntemi olduğu için atıksudaki KOİ fraksiyonlarını tanımlamak gerekir.

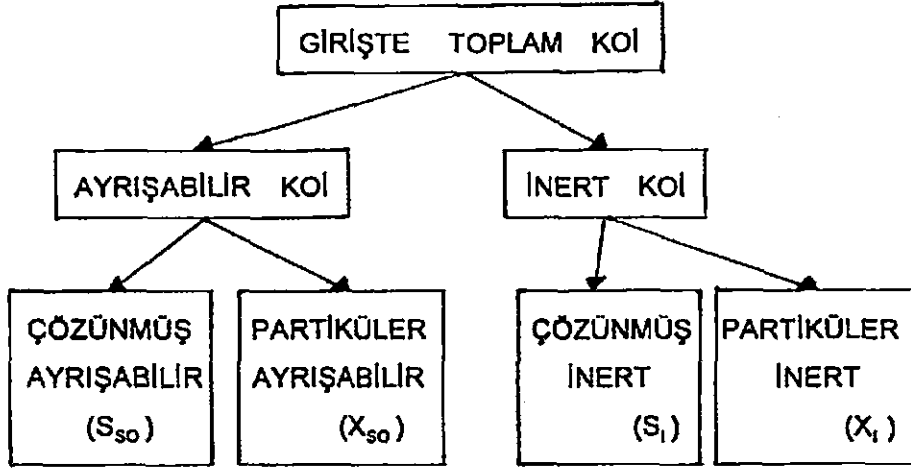
Ekama [23], atıksuyun toplam KOİ'sinin iki bileşeni olduğunu belirtmiştir: Biyolojik olarak ayrışabilen KOİ ve biyolojik olarak ayrışamayan inert KOİ. Aynı şekilde, ayrışabilen ve ayrışamayanlar da, kendi aralarında, çözünmüş ve partiküler olarak ikiye ayrılırlar (Şekil 4.1.):

$$C_{TO} = S_{SO} + X_{SO} + S_I + X_I \quad (4.1)$$

$$S_{TO} = S_{SO} + S_I \quad (4.2)$$



Şekil 4.1 Evsel Atıksuyun KOİ Bileşenleri



Şekil 4.2 Atıksudaki Toplam KOİ' nin Fraksiyonları

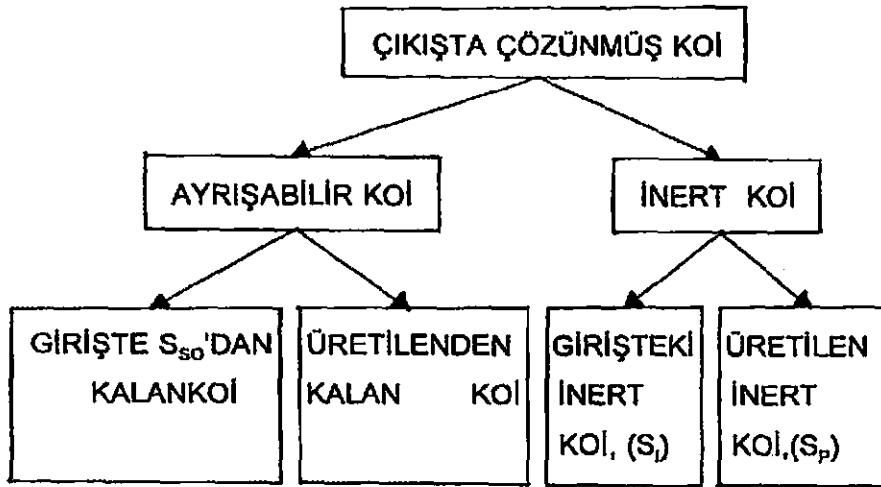
Toplam KOİ'si 400 mg/lt olan tipik bir evsel atıksuya ait bu bileşenler Şekil 4'de detaylı olarak gösterilmiştir.

Hetetrofik bakteriler tarafından doğrudan alınan ve yeni biyokütlelerin çoğalması için kullanılan, organik maddenin kolay ayrışabilir kısmı, görel olarak basit moleküllerden oluşur. Daha kompleks moleküllerden oluşan yavaş ayrışan kısım ise kullanılmadan önce, hidroliz yolu ile kolay ayrışabilir organik maddeye dönüştürülür [24].

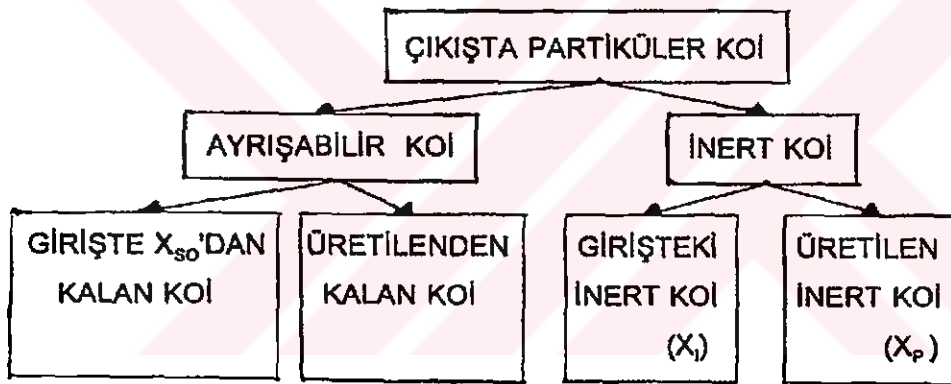
Şekil 4.3. ve 4.4'de görüleceği gibi, çıkış akımındaki çözünmüş ve partiküler KOİ'de biyolojik olarak, ayrışabilir ve inert olmak üzere iki kısma ayrılabilir [25].

Çıkışta toplam KOİ fraksiyonları :

$$C_T = S_S + X_S + S_I + X_I + S_P + X_P \quad (4.3)$$



Şekil 4.3. Arıtma Tesisi Çıkışındaki Çözünmüş Organik Madde Fraksiyonları



Şekil 4.4. Arıtma Tesisi Çıkışındaki Partiküler Organik Madde Fraksiyonları

Bu şemaya göre, çözünmüş inert organik madde, atıksudaki çözünmüş organik madde (S_I) ile çözünmüş inert mikrobiyal ürünlerin (S_P) toplamından ibarettir. Buradan S_S, S_P ve S_I arasında aşağıdaki ilişki kurulabilir :

Çıkış akımındaki toplam çözünmüş KOİ;

$$S_T = S_S + S_P + S_I \quad (4.4)$$

Aynı şekilde partiküler organik madde için çıkış akımındaki toplam partiküler KOİ;

$$X_T = X_S + X_P + X_I \quad (4.5)$$

4.3. Aktif Çamur Sistemlerinde Çözünmüş Kalıcı KOİ Oluşumu

Çok iyi işletilen ve iyi tasarlanmış bir aktif çamur tesisinin çıkışında bile bir miktar biyolojik olarak ayrışamayan çözünmüş organik madde bulunduğu bilinmektedir. Bu organik kalıntılar, uzun temas süreleri sonunda dahi giderilememekte, belirli bir süreden sonra çözeltilde organik madde artışı gözlenmektedir. Yapılan araştırmalar bu maddelerin biyokütle tarafından üretildiğini düşündürmektedir.

Biyokütle tarafından üretilen bu kalıcı organik bileşikler, laboratuarda basit ölçekte işletilen aktif çamur sistemlerinde, saf, basit ve tamamıyla ayrışabilir organik bileşiklerden oluşan sentetik organik maddeler kullanılarak gözlenebilir ve ölçülebilirler [26].

Arıtılmakta olan atıksuyun organik bileşikleri aktif çamur modellerinin önemli bileşenleridir. Atıksu karakterizasyonunun esas amacı farklı biyolojik indirgenme özellikleri olan organik fraksiyonları tanımlamaktır. Bu, aktif çamur üretimi ve elektron akseptör ihtiyacının doğru tahmini için modele gerekli deneysel desteği sağlar. Bu konuda, organik maddenin inert fraksiyonlarının incelenmesi çok önemlidir. Çünkü bu, mikrobiyal büyüme ve elektron akseptör kullanımı için mevcut substrat gibi, biyolojik indirgenebilen organik madde olan diğer esas fraksiyonu dolaylı olarak gösterir. Tablo 4.1.'de liste edildiği gibi bir atıksudaki inert fraksiyonların değerlendirilmesi için bir çok sayıda metod önerildi.

Tablo 4.1. Atıksudaki İnert Organik Fraksiyonların Hesaplanması İçin Metodlar

ORGANİK FRAKSİYON	TEST METODU	REFERANS	
Çözünmüş İnert	Kesikli	Chudoba	[26]
Organikler	Sürekli	Ekama ve diğ.	[23]
	Kesikli	Henze ve diğ.	[24]
	Kesikli	Boero ve diğ.	[27]
	Kesikli	Germirli ve diğ.	[31]
	Kesikli/Sürekli	Sollfrank ve diğ.	[29]
	Kesikli	Lesouef ve diğ.	[30]
	Kesikli	Orhon ve diğ.	[25]
Partiküler İnert	Sürekli + Model		
Organikler	Hesaplanması	Ekama ve diğ.	[23]
	Çamur üretimiyle		
	kalibre edilmiş	Henze ve diğ.	[24]
	Kesikli	Kappeler ve Guje	[32]
	Kesikli	Orhon ve diğ.	[25]
	Kesikli	Lesouef ve diğ.	[30]
	Kesikli	Orhon ve diğ.	[19]

Başlangıç çözünmüş inert organik madde, S_{10} 'ın önemi literatürde tanımlanmıştır [26]. Ekama ve diğ. [23], 10 ile 20 gün arasındaki çamur yaşlarında işletilen, tam karışımli bir laboratuvar sisteminin kullanımını önerdi ve girişsuyundaki çözünmüş inert organiklerin, filtre edilmiş çıkışsuyu KOİ' sine eşit olmasını şart koştu. Daha sonra IAWPRC Task Grubu, 10 günden fazla bir çamur yaşında işletilen, sürekli beslemeli tam karışımli reaktörden alınan, karışımli sıvının belirli bir kısmının alınmasını ve onun kesikli bir reaktörde havalandırılmasını içeren, farklı bir metot önerdi [24]; periyodik numune alma ve analizle hesaplanan nihai çözünmüş artık KOİ' nin, besindeki çözünmüş artık KOİ' ye eşit olduğu kabul edildi. Bu tip metodların en büyük eksikliği, girişsuyundaki çözünmüş inertler ile mikrobiyal ürünlerin çözünmüş artık fraksiyonu arasında ayırım yapmaması ve bunları beraber ölçmesidir.

Sadeleştirilmiş bu yaklaşım, artık ürünlerin varlığını, diğer organik fraksiyonların hesaplanmasının açıklanmasını sağlayan, evsel atıksular için tolere edilebilir. Bununla birlikte, artırılması güç endüstriyel atıkların karakterizasyonunda önemli problemlere neden olacağı muhtemeldir.

Benzer olarak önemli bir araştırma çabası, Tablo 4.1'de gösterildiği gibi, başlangıç partiküler inert organiklerin, X_{IO} , incelenmesine ayrılmaktadır. Amprik bir metod, X_{IO} 'nun düşük yüklü bir aktif çamur tesisinin çıkışsuyundaki nihai BOI ile partiküler KOI arasındaki farka aşağı yukarı eşit olacağı kabulunu yapar [32].

$$X_{IO} = (\text{Toplam } KOI - \text{Çözünmüş } KOI) - 1/f (\text{Toplam } BOI_5 - \text{Çözünmüş } BOI_5)$$

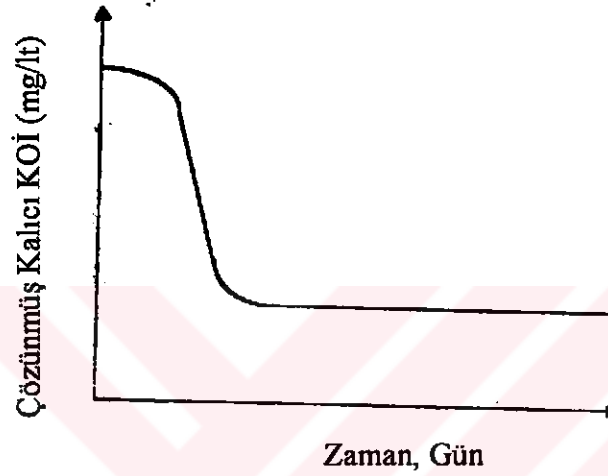
KOI ve BOI 'yi birlikte kullandığı ve arıtma boyunca inert KOI 'yi hesaba katmadığından, bu metod, sadece kaba bir yaklaşım sağlar. Daha sonra geliştirilen prosedürler, 5 günden daha fazla bir θ_x değerli olan kararlı halde işletilen laboratuvar ölçekli tam karışımli bir aktif çamur biriminin kinetik analizini içerir: Ekama ve diğ. [23], proses kinetikleri bazında hesaplanan değer ile ölçülen $MLVSS$ konsantrasyonunun kıyaslanmasıyla X_{IO} 'nun hesaplanmasını önerdi. Task Grubu, gözlenen ve hesaplanan çamur üretiminin karşılaştırılmasına dayanan benzer bir yaklaşım önermektedir. Bu prosedürler, bağımsız deneysel metodlarla doğru olarak ölçülecek y_H , b ve f_{ex} kinetik sabitlerini gerektirir.

4.4. Kalıcı KOI Ölçüm Yöntemleri

Özellikle kuvvetli atıksularda giriş akımındaki çözünmüş KOI 'nin bileşenleri, sistemin arıtılabilirliğine önemli ölçüde etki etmekte ya da farklı endüstri kategorileri için geliştirilmiş deşarj limitlerine ulaşılmasını engelleyebilmektedir. Ayrıca, girişteki çözünmüş KOI 'nin inert kısmı da sistemde hiç bir değişikliğe uğramadan çıkış akımına karıştığından dolayı; özellikle endüstriyel deşarjlarda ve kuvvetli atıksularda oldukça etkin bir öneme sahiptir [23, 33].

Germirli [33], kesikli bir sistemde, kolay ayrışabilen organik madde S_s , tamamen tükendiği zaman ($S_s=0$), KOI profilinin minimum bir değere ulaştığını ve bu noktada kalan organik maddenin ise S_R ve S_I 'nin toplamından ibaret olduğunu belirtmiştir.

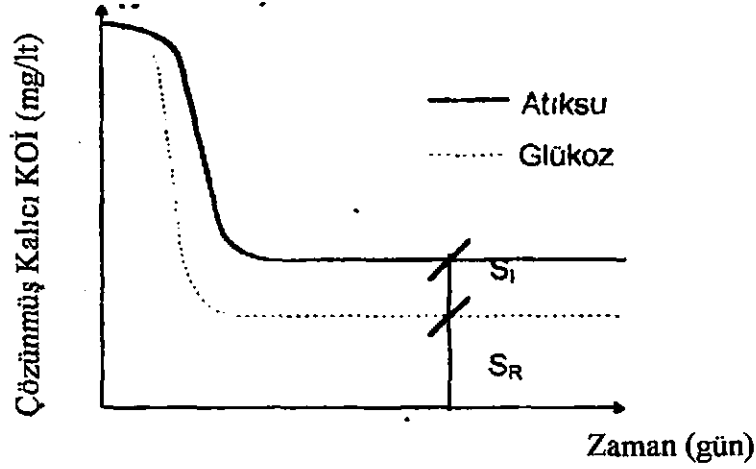
Bu çalışmada, giriş akımındaki S_{IO} 'ın belirlenmesi için iki farklı yöntem önerilmiştir. Her iki yöntem için de ilave organik madde olarak, inert KOİ'sinin (S_{IO} 'nun) bulunmadığı ve tamamen kolay ayrışabilir organik maddeden meydana geldiği kabul edilen glüköz kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan biyokütlenin aklımasyonu ise, laboratuarda belirli bir °C'de işletilen doldur-boşalt (Fill-Draw) reaktörlerde %50 atıksu ve %50 glüköz çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil4.5).



Şekil 4.5 Kesikli Reaktörde Çözünmüş KOİ Eğrisi

4.4.1. Karşılaştırmalı Yöntem

Bu yöntemde, endüstriyel çözünmüş atıksu ve aynı konsantrasyonda glüköz çözeltisi, iki ayrı kesikli reaktörde aşı mikroorganizma ve gerekiyorsa nütrient ilavesi ile kesikli olarak çalıştırılmış ve zamana karşı çözünmüş KOİ değerleri izlenmiştir (Şekil 4.6.)



Şekil 4.6. Girişteki Kalıcı Çözünmüş KOİ 'nin Belirlenmesi için Karşılaştırmalı Yöntem

Atıksu ve glükoz reaktörlerindeki çözünmüş (süzülmüş) KOİ değerleri minimum bir değere ulaşıp değişmeden kaldığında, süzölmüş atıksu ile işletilen reaktördeki minimum KOİ değeri, S_R , tüm biyolojik olarak ayrışabilir substrat, S_s , tüketildiğinden, inert çözünmüş KOİ, S_I , ve çözünmüş inert metabolik ürünlerin toplamına eşit olur [28]. Glükoz reaktöründeki minimum KOİ değeri ise atıksu reaktöründeki minimum KOİ değerinden daha düşük bir S_P değerine ulaşır. Bunun nedeni; glükozun saf bir madde olması dolayısı ile başlangıçta inert fraksiyona sahip olmamasındandır.

Atıksudaki S_I fraksiyonu;

$$S_I = (S_P)Atıksu - (S_P)Glükoz \quad (4.6)$$

şeklinde,

$$(S_P)Atıksu \cong (S_P)Glükoz \quad (4.7)$$

varsayılarak hesaplanabilir. (4.6) ile verilen varsayım, her iki reaktörde de başlangıçta aynı çözünmüş KOİ konsantrasyonları bulunduğu için gerçekçidir. S_I bir Y_I katsayısı ile S_{TO} 'ya bağlı olarak ifade edilebilir.

$$Y_I = \frac{S_I}{S_{TO}} \quad (4.8)$$

S_P için de aynı şekilde bir stokiyometrik korelasyon kurulabilir [14].

$$Y_P = \frac{S_R - S_I}{S_{TO} - S_I} = \frac{S_P}{S_{SO}} \quad (4.9)$$

4.4.2. Kademeli Yöntem

Biyolojik bir arıtma sisteminde, kontak süresi, tüm ayrışabilir substratın kullanılmasına yetecek düzeyde uzun ise, (4.4) denkleminde verilen reaktördeki çözülmüş KOİ değeri, inert KOİ'ye, S_R eşittir.

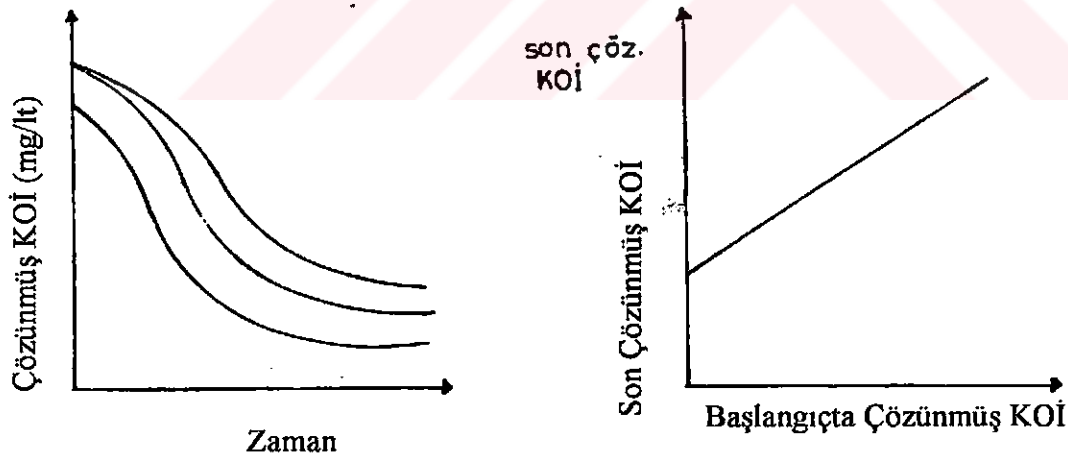
$$S_R = S_P + S_I \quad (4.10)$$

Denklem (4.2)'de verilen S_{SO} değeri, denklem (4.8)'de yerine konulup elde edilen sonuç denklem (4.10)'da düzenlenerek yazılacak olur ise;

$$S_R = Y_P S_{TO} + (1 - Y_P) S_I \quad (4.11)$$

ifadesi bulunur.

Kademeli yöntem denklem (4.11)'de verilen; başlangıçtaki KOİ konsantrasyonunun, S_{TO} , S_{SO} değerleri arttırarak gerçekleştirilecek olan deneylerde elde edilecek kalıcı KOİ değerlerine, S_R lineer bağımlılığı sonucu kağıt sanayiinde çeşitli üretim kademeleri için su kullanımı ve kirlilik yükleri geliştirilmiştir (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. Girişteki Kalıcı Çözülmüş KOİ'nin Belirlenmesi için Kademeli Yöntem

Bu yönteme göre, kesikli reaktörde aynı konsantrasyonda seyreltik çözülmüş atıksu üzerine kademeli olarak artan konsantrasyonlarda glukoz ilavesi

ile elde edilen sistemlerin, düşük konsantrasyonda aşı mikroorganizma ilave edilerek işletilmesi ve reaktördeki çözünmüş KOİ değerlerinin zamana karşı izlenmesi adımlarından oluşmaktadır [28].

Bu yöntemle, herbir reaktördeki S_{IO} konsantrasyonu (reaktörlerde eşit miktarda atıksu bulunduğu için) sabit tutulmakta, ancak S_{SO} konsantrasyonları farklı olduğundan farklı S_R değerlerine ulaşılmaktadır. Bütün reaktörlerdeki çözünmüş KOİ değerlerinin ulaştıkları nihai değerler esas alınarak çözünmüş KOİ' ye karşı, çözünmüş giriş KOİ değerleri çizilmiş ve bu doğrunun KOİ eksenini kestiği değer, atıksuyun çözünmüş inert KOİ değeri olarak hesaplanmıştır.

4.4.3. Tezin Deneysel Çalışmalarında Kullanılan Yaklaşım

Giriş suyundaki partiküler ve çözünmüş inert fraksiyonları, deneysel yöntemlerle, doğrudan hesaplayabilen bu yeni metot Orhon ve diğ. tarafından önerildi [31].

Bu metod, KOİ ölçümlerine ve daha önceki yaklaşımların temel problemlerinin elimine edilmesine dayanır: Giriş suyunda olan ve sonradan üretilen çözünmüş inert organikler, ayrı ayrı tanımlanır ve partiküler inert organiklerin, incelenmesi sırasında S_p 'nin girişimine engel olur ve Y_H , b_H ve f_{EX} gibi stokiometrik katsayıları gerektirmez. Partiküler ve çözünmüş inert KOİ fraksiyonlarının doğrudan incelemesini yapan bu metod, biri filtre edilmemiş atık suyla (C_{TO}), diğeri filtre edilmiş (S_{TO}) atık su ile işletilmeye başlanan , havalandırılan iki reaktörde uygulanır.

Her bir reaktörde, bütün biyokütlenin mineralizasyonundan ve bütün biyolojik indirgenebilen substratın, bittiğinden emin olunan yeterli bir periyot için, toplam ve çözünmüş KOİ gözlenmektedir. Bu şekilde ölçülen C_T ve S_T değerleri, yalnız başlangıç inert KOİ ve artık ürünlerini içeren sabit eşik değerlerine ulaşır. Her iki reaktör başlangıçta, başlangıç aşısının çürümesiyle serbest bırakılan artık KOİ' nin girişiminden kaçınmak için, atık suya daha önce aklime edilen biyokütlenin minimum miktarıyla beslenir. Yüksek bir biyokütle canlılığından emin olmak için 1.0 gKOİ/ gUAKM ' den daha yüksek F/M oranlarında işletilen, doldur ve boşalt sistemlerde aklimasyon yürütülmesi ve test edilen atık suyun

yapısına bağılı olarak, aşı miktarının 10-50 mg/lt arasında ayarlanması önerilmektedir [31].

C_{TO} ile beslenen birinci reaktörde, başlangıç olarak:

$$C_{TO} = S_{SO} + X_{SO} + S_I + X_I = C_{SO} + S_I + X_I \quad (4.12)$$

Deneyin sonunda, S_S , X_H ve $X_S = 0$ kabulü ile

$$C_{T1} = S_{P1} + S_I + X_{P1} + X_I \quad (4.13)$$

$$S_{T1} = S_{P1} + S_I \quad (4.14)$$

İki parametre, birinci reaktörde testin başında ve sonunda yapılan ölçümlerden hesaplanabilir. Toplam ve çözünmüş KOİ ($C_{T1} - S_{T1}$) eşik değerleri arasındaki fark ve giderilen toplam KOİ'nin ΔC_{T1} miktarı :

$$C_{T1} - S_{T1} = X_{P1} + X_I \quad (4.15)$$

ve

$$\Delta C_{T1} = C_{TO} - C_{T1} = C_{SO} - S_{P1} - X_{P1} \quad (4.16)$$

Proses kinetikleri bazında, X_P ve S_P 'yi, S_{SO} 'ın sabit bir fraksiyonu olarak açıklamak mümkündür.

$$X_{P1} = Y_{XP} C_{SO} \quad (4.17)$$

$$S_{P1} = Y_{SP} C_{SO} \quad (4.18)$$

Eşitlik (4.16) yeniden düzenlenebilir:

$$\Delta C_{T1} = (1 - Y_{XP} - Y_{SP}) C_{SO} \quad (4.19)$$

S_{TO} ile beslenen ikinci reaktörde benzer olarak başlangıçta ;

$$C_{T2} = S_{P2} + S_I + X_{P2}$$

$$S_{T2} = S_{P2} + S_I$$

Yukarıda ölçülen KOİ değerleri kullanılarak ;

$$C_{T2} - S_{P2} = X_{P2} \quad (4.20)$$

ve

$$\Delta C_{T2} = S_{TO} - C_{T2} = S_{SO} - S_{P2} - X_{P2} \quad (4.21)$$

Birinci reaktördeki gibi ;

$$X_{P2} = Y_{XP} S_{SO} \quad (4.22)$$

$$S_{P2} = Y_{SP} S_{SO} \quad (4.23)$$

ve

$$\Delta C_{T2} = (1 - Y_{XP} - Y_{SP}) S_{SO} \quad (4.24)$$

X_{P2} deneylerde doğrudan ölçülür. (4.17) ve (4.22) eşitlikleri birleştirilerek

$$X_{P1} = X_{P2} C_{S0}/S_{S0}$$

(4.19) ve (4.24) Eşitliklerinin benzer kombinasyonları, C_{S0}/S_{S0} 'ın yerine doğrudan ölçülen $\Delta C_{T1}/\Delta C_{T2}$ oranının konmasına izin verir :

$$X_{P1} = X_{P2} \Delta C_{T1}/\Delta C_{T2} \quad (4.25)$$

Yukarıdaki terimin (4.15) eşitliğinde yerleştirilmesi X_1 ' i verir :

$$X_1 = C_{T1} - S_{T1} - X_{P1} \quad (4.26)$$

veya

$$X_1 = C_{T1} - S_{T1} - (C_{T2} - S_{T2}) \Delta C_{T1}/\Delta C_{T2}$$

Yukarıda özetlenen deneysel prosedür, test edilen atık suda S_1 değerini doğrudan elde etmek için kullanılabilir.

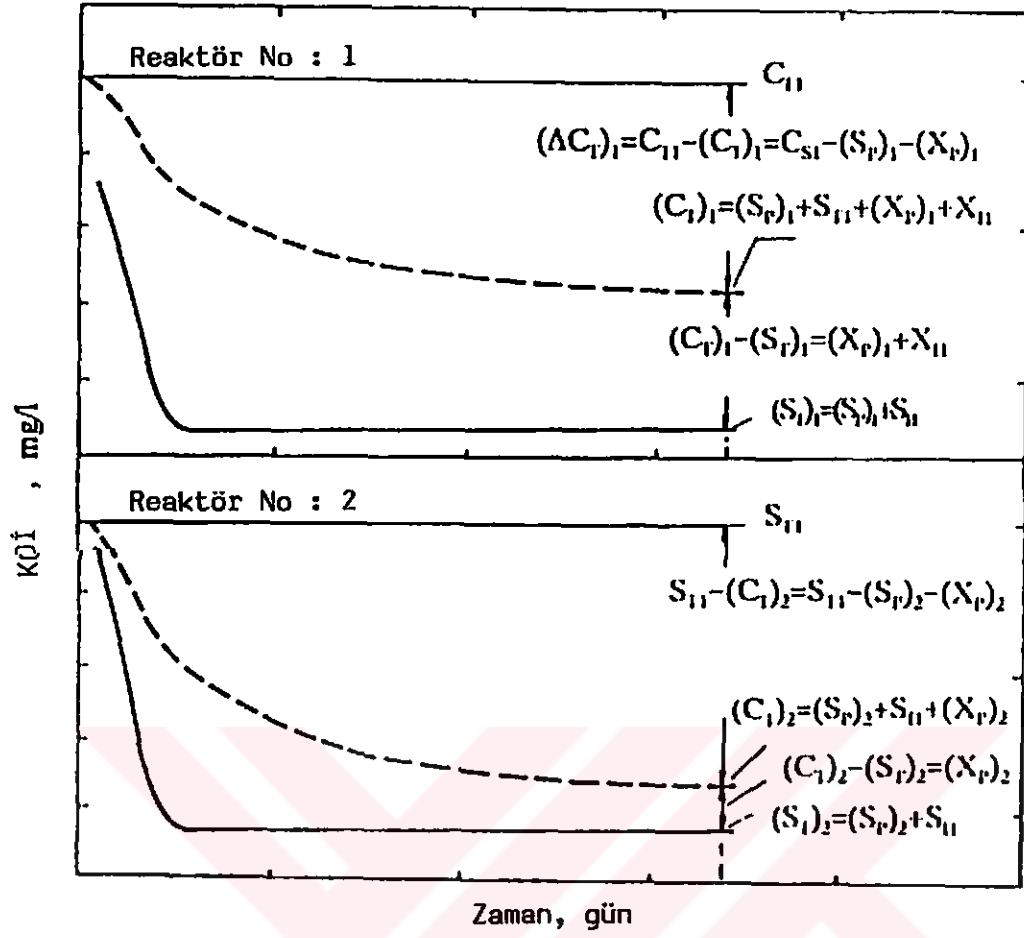
Gerçekte ;

$$S_{T1} - S_{T2} = S_{P1} - S_{P2} \quad (4.27)$$

$$S_{P1} / S_{P2} = \Delta C_{T1} / \Delta C_{T2}$$

$$S_{P1} = (S_{T1} - S_{T2}) / (1 - \Delta C_{T2} / \Delta C_{T1}) \quad (4.28)$$

Şekil 4.8.'de şematik olarak gösterildiği gibi, deney, 6 KOİ değerinin ölçümüne dayanır : Birinci reaktörde beslenen toplam çözünmüş atıksu KOİ ' si : C_{T0} , ikinci reaktörde beslenen toplam çözünmüş atıksu KOİ' si S_{T0} ve her bir reaktörde gözlenen eşik toplam ve çözünmüş KOİ seviyeleri : C_{T1} , S_{T1} , C_{T2} ve S_{T2} ' dir. Bu değerler, Şekil 4.8.'de tasvir edilen 5 temel parametreyi hesaplamak için kullanılır. Bunlar : Her bir reaktörde giderilen toplam KOİ : C_{T0} - ve S_{T0} ve $S_{T0} - C_{T2}$; her bir reaktörde eşikte toplam ve çözünmüş KOİ arasındaki fark : $C_{T1} - S_{T1}$ ve $C_{T2} - S_{T2}$; iki reaktör arasındaki, eşikteki çözünmüş KOİ farkı : $S_{T1} - S_{T2}$ ' dir.



Şekil 4.8 X_{11} ve S_{11} 'in Deneysel Değerlendirilmesi

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1. Deneyisel Yaklaşım

Karbon giderme sistemleri ile ilgili son çalışmalar, giriş suyu KOİ'sinin ayrışabilen kısmının kinetiğinin, arıtma prosesi boyunca üretilen inert mikrobiyal ürünleri ve atık suyun inert KOİ bileşenini içeren, çıkış suyunun inert KOİ fraksiyonuna kıyasla daha az önem taşıdığını göstermiştir [25, 34]. Kağıt endüstrisi gibi organik bileşik içeriği yüksek olan, endüstri atık suları için, biyolojik indirgenemeyen KOİ'nin düzeyi, özel bir dikkat gerektirir. Bu atık suların inert organik bileşenleri, çok düşük seviyelerde olsalar bile, çıkış suyu standartlarının sağlanması açısından önemlidir. Biyolojik olarak indirgenemeyen bileşenler arasında ayırım yapmak, pratik önem taşımaktadır. Bu nedenle, anaerobik koşullar altında inert bileşenleri incelemek için, deneysel prosedürleri geliştirmeye ihtiyaç vardır.

Biyolojik arıtma sistemlerindeki klasik yaklaşım, çıkış suyu KOİ'sinin arta kalan kısmından oluştuğunu kabul eder. Bu nedenle pratik olarak, çıkış suyu KOİ'si çamur yaşının artırılması ile sıfıra indirilebilir. Tersine, arttırılan çamur yaşının daha yüksek bir KOİ giderimiyle sonuçlandığı, çıkış suyu KOİ seviyelerini arttırdığını son çalışmalar göstermiştir [25]. Bu durum, yeni KOİ fraksiyonlarının varlığı ile açıklanabilir. Bunlar; başlangıç inert partiküler KOİ, X_I ; başlangıç inert çözünmüş KOİ, S_I ; partiküler inert metabolik ürünler, X_P ; çözünmüş inert metabolik ürünler, S_P ; biyolojik olarak kolay indirgenebilir KOİ, S_s ' den başka, biyolojik olarak yavaş indirgenebilen KOİ, X_s ' dir.

S_I ve X_I , arıtma sisteminden değişmeden geçerken, S_P ve X_P metabolik prosesler boyunca üretilmektedir. Çıkışsuyu KOİ seviyesi üzerinde ve sistem performansına doğrudan bir etki göstermesinden dolayı, atıksu karakterizasyonunda, giriş suyundaki S_I ve X_I değerlerinin doğru olarak incelenmesi çok önemlidir.

Çıkış suyundaki inert çözünmüş KOİ'yi deneysel olarak değerlendiren önceki çalışmalar, S_I ve S_P arasında bir ayrım yapmazlar [18] [19]. Bu yaklaşım, evsel atık su gibi düşük KOİ içerikli atık sular için tolere edilebilmekle birlikte, yüksek organik içerikli endüstriyel atık sularda, yanlış uygulamalara neden olur. Üstelik, X_I 'nin deneysel değerlendirilmesinin literatürde verilen metod; kararlı halde işletilen tam karışimli laboratuvar ölçekli bir aktif çamur sisteminin kinetik analizini gerekli kılar [18] [19]. Kinetik analiz çalışması, inert partiküler ürünlerin gözlenen fraksiyonu, f_E 'yi; biyokütle oluşum hızı, b_H yi ve heterotrofik ürün, y_H 'nin deneysel olarak bulunmasını gerektirir. Adı geçen bu kinetik sabitlerin deneysel hesaplanması güçtür ve bu tip bir uygulamanın sonuçları, özellikle endüstriyel atıksular için güvenilir olmamaktadır.

Bu çalışmada, anaerobik prosesden geçecek olan bir kağıt fabrikasının atık suyu için çözünmüş ve partiküler olan, başlangıç inert ve metabolik inert ürünleri, ayrı ayrı tanımlayan, yeni geliştirilmiş bir prosedür uygulanmıştır [19]. Bölüm 4.4.3.' te verilen bu prosedür, aerobik sistemlerden geçecek olan atıksuların giriş suyu inert KOİ fraksiyonlarının doğrudan incelenmesi için geliştirilmiştir. Dolayısıyla bu prosedür, anaerobik sistemlerden geçecek olan atıksular için kullanılacak şekilde düzenlenmiştir. Bölüm 2.2.'de anlatıldığı gibi asit oluşturucuların artarak metan bakterilerinin büyümelerini inhibe etmeleri ve sistemi bozmalarına engel olmak, dolayısıyla VFAs nötralizasyonu ve karbondioksit dengesi için, herbir mg/lt KOİ için ortalama 1 mg/lt $CaCO_3$, testin başlangıcında reaktörlere eklenmiştir. Doğrudan bikarbonat alkalitesi sağladığı ve kolay çözüldüğü için, pH kontrolünde $NaHCO_3$ kullanılmıştır. Ancak BÖLÜM 2.2.'de de belirtildiği gibi sodyumun, 3000 mg/lt' nin üzerinde olması durumunda, inhibe etkisinden dolayı (8000 mg/lt'nin üzerinde inhibisyon etkisi daha güçlüdür.), kesikli reaktörlerin başlangıç KOİ konsantrasyonları 5000 mg/lt ' nin altında tutulmuştur.

Deneysel çalışmada, biri filtre edilmemiş atık su, C_{TO} , diğeri filtre edilmiş atıksı, S_{TO} ile beslenen, iki anaerobik kesikli reaktör işletilmiştir ve biyolojik aktivasyon tamamıyla bitene kadar, numuneler, iki reaktörden de günlük periyotla alınarak, çözünmüş ve toplam KOİ değerleri ölçülmüştür. KOİ profilinin bir

platoya ulaşması ve değişmeden kalması durumunda tüm biyolojik aktivasyonun bittiği kabul edilmiştir.

5.2. Deney Düzeni

Deneysel çalışmalar; atıksu karakterizasyonu ve anaerobik mikroorganizma topluluğunun aklımasyonundan sonra, günlük yapılan KOİ testleri ile atık suda başlangıç ve sonuçta, çözünmüş ve partiküler inert bileşenlerin belirlenmesi aşamalarından oluşmaktadır. Bu amaçla, bir kağıt endüstrisinin arıtma tesisinin, aneorobik biyolojik arıtma ünitesinden alınan ve tesis atık suyuna aklime olmuş atık çamur kullanılmıştır. Laboratuarda, kesikli çalıştırılan, 3 lt'lik 2 adet silindirik reaktör kullanılmıştır.

Tablo 5.1.'de karakterizasyonu sonuçları verilen atıksu, birinci reaktörde filtre edilmeden, ikinci reaktöre filtre edilerek konulmuştur. Atık suyun, GF/C cam elyaf filtresinden vakumlanmasıyla elde edilen süzölmüş kısmı, çözünmüş fraksiyon olarak tanımlanmıştır. Filtre edilmemiş atıksu, reaktöre, konsantrasyonu 1325 mg/lt olacak şekilde seyreltilerek konulmuş ve aynı seyreltme oranı, filtre edilmiş atıksu için yapılmıştır. VAKM konsantrasyonu, her iki reaktörde 40 mg/lt UAKM olarak ayarlanmıştır. Anaerobik sistemde KOİ/N/P oranı olarak seçilen 300/5/1'e uygun olarak Azot ve Fosfor ilavesi solüsyon A'nın yeterli miktarının reaktörlere konulmasıyla sağlanmıştır. Solüsyon A'nın bileşenleri Tablo 5.2.'de verilmiştir:

Tablo 5.1. Atıksu Karakterizasyon Değeri

PARAMETRE	KONSANTRASYON
KOİ (Top)(mg/lt)	13 000
KOİ (Süz)(mg/lt)	10 800
TKN (mg/lt)	120
TP (mg/lt)	15
ALKALİNİTE (mgCaCO ₃ /lt)	2 940
pH	7.4

Tablo 5.2. Solüsyon A'nın Bileşenleri

SOLÜSYON A	K_2HPO_4	320 gr/lt
	KH_2PO_4	160 gr/lt
	NH_4Cl	120 gr/lt



-
- e: beslenme bağı
f: karıştırıcılar
g: pompa
h: ısıtıcı
i: termostat
k: azot balonları

49

Reaktörlerde, Bölüm 5.1'de anlatılan gerekli alkalinite miktarı, NaHCO_3 ile sağlandıktan sonra ağızları hava almayacak şekilde kapatılmıştır. Şekil 5.1.'de deney düzeneyinde gösterildiği gibi her bir reaktörün ağzında numune alma, besleme, gaz çıkışı ve azot gazı girişi olmak üzere toplam 4 giriş-çıkış vardır. Reaktörler bir su banyosu içine konulmuştur. Suyun sıcaklığı 35-37 °C arasında tutulmuştur. Suyu ısıtmak için bir akvaryum kullanılmıştır ve burada n reaktörlerin bulunduğu su banyosuna su sirküle edilmiştir. Reaktörler, manyetik çubuk ve karıştırıcılar yardımıyla sürekli olarak karıştırılmış, numuneler tam karışımdan alınmıştır.

5.2.1. Analiz Yöntemleri

Tüm analizler, standart metodlarda [30] belirtildiği şekilde yapılmıştır. Süzüntüdeki deneyler, Whatman GF/C cam elyaf filtreden süzülmuş numunelerde yapılmıştır. Yine AKM ve UAKM olarak ölçülen partiküler bileşenler için de Whatman GF/C cam elyaf filtreler kullanılmıştır.

5.3. Deney Sonuçları Ve Değerlendirilmesi

Kağıt endüstrisine ait olan atıksuyun KOİ fraksiyonlarının tespiti, anaerobik koşullar altında, 95 günlük deney süresi sonunda gerçekleşmiştir. 24 Saatlik periyotla, reaktörlerden numune alınmış ve KOİ ölçümü yapılmıştır. Şekil 5.2'de şematik olarak gösterildiği gibi KOİ profili 95 gün sonra değişmeden kalmıştır. Deney süresince yapılan KOİ ölçümleri Tablo 5.3.'te verilmiştir.

Tablo 5.4.'te gösterilen KOİ sonuçları, 1088 mg/l'tik başlangıç çözünmüş KOİ değerinin, deneyin sonunda, yalnız 288 mg/l'tik kısmının biyolojik olarak indirgenemeden kaldığını göstermektedir.

Tablo 5.5.'te verilen sonuç değerlendirmesine göre, çözünmüş inert KOİ için karakterizasyon değerleri $S_i = 82$ mg/l't ve $S_p = 146$ mg/l't'dir. Diğer bir deyişle, 82 mg/l't'lik başlangıç inert çözünmüş KOİ değeri, test süresince çözünmüş mikrobiyal ürünlerin üretiminden dolayı 288 mg/l't'ye çıkmaktadır. Benzer sonuçlar partiküler KOİ için de gözlenmektedir; başlangıçta biyolojik olarak indirgenemeyen partiküler KOİ değeri 78 mg/l't olarak hesaplanmakta ve bu değer deney sonunda 237 mg/l't'ye yükselmektedir.

Bu sonuçlara göre atıksudaki partiküler inert bileşen, atıksuyun % 5.8' ini, çözünmüş inert bileşen ise % 6.1'ini oluşturur. Atıksuyun seyreltilmemiş KOİ'sinin, 13000 mg/l civarında olduğu hatırlanırsa, anaerobik arıtma prosesinden değişmeden geçecek olan partiküler ve çözünmüş inert bileşenlerin konsantrasyonları:

$$X_I : 13\ 000 \cdot (\% 5.8) = 754 \text{ mg/l}$$

$$S_I : 13\ 000 \cdot (\% 6.1) = 793 \text{ mg/l}$$

$$X_I + S_I = 754 + 793 = 1547 \text{ mg/l}$$

olur.

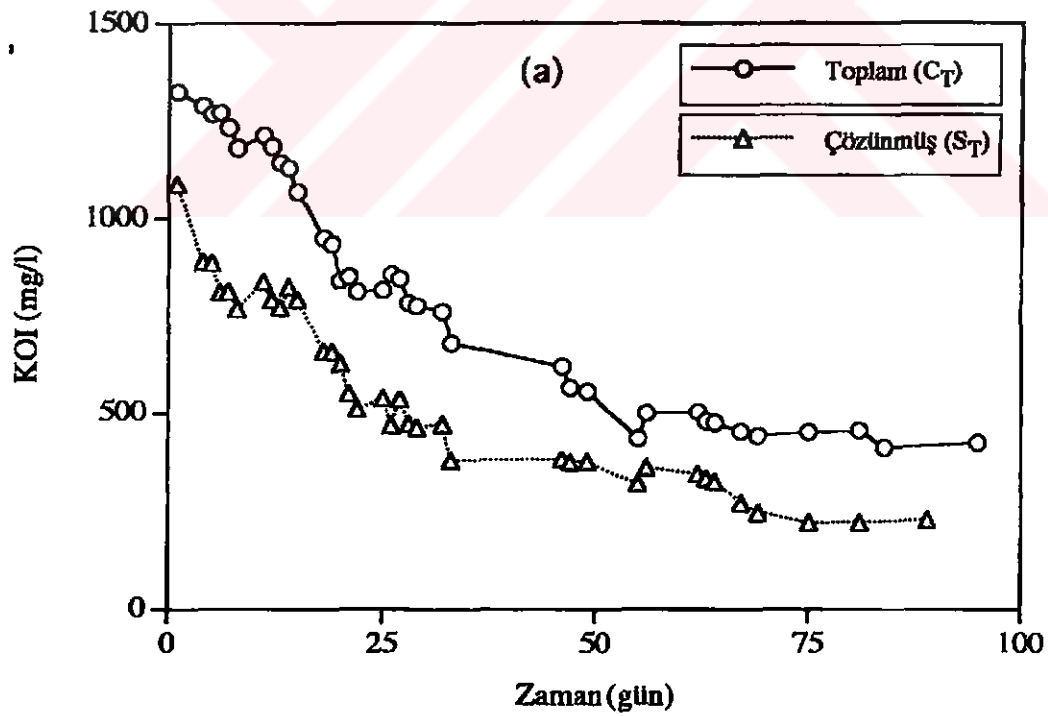
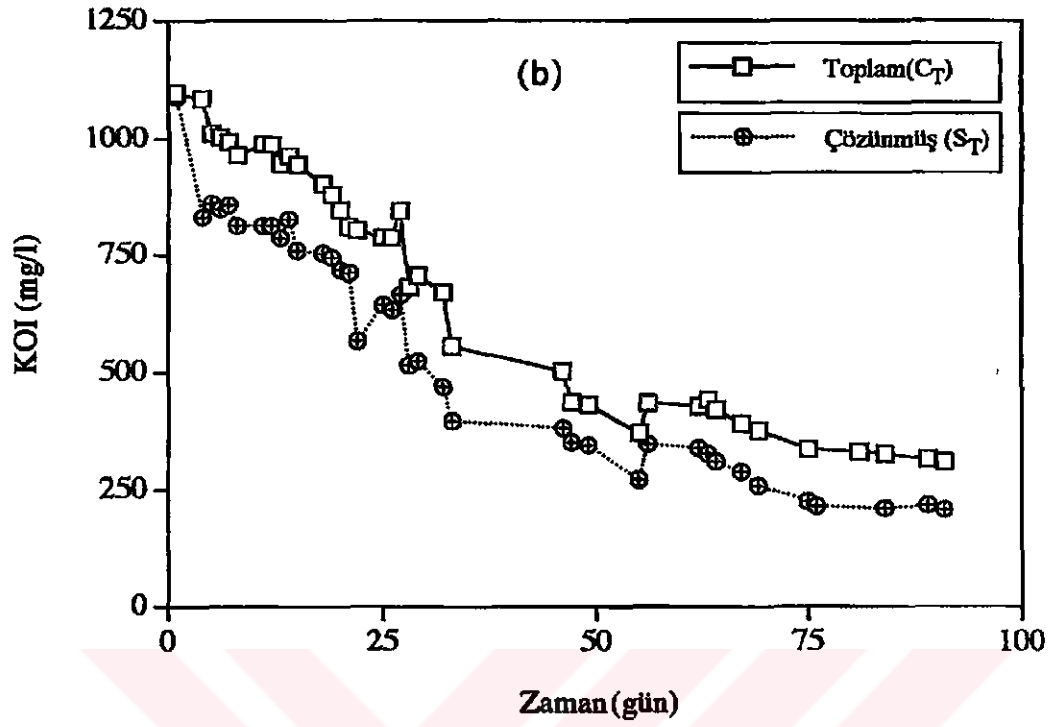


Tablo 5.3. 95 Gün Süresince Yapılan KOİ Ölçüm Değerleri

ZAMAN	REAKTÖR – 1 (FİLTRE EDİLMEMİŞ)		REAKTÖR – 2 (FİLTRE EDİLMİŞ)	
GÜN	C _{T1}	S _{T1}	C _{T2}	S _{T2}
1	1325	1088	1097	1088
4	1288	888	1084	832
5	1266	886	1012	862
6	1270	810	1003	850
7	1232	811	993	858
8	1180	766	966	813
11	1157	836	989	813
12	1184	790	987	813
13	1144	771	947	787
14	1130	823	963	828
15	1068	790	945	759
18	950	677	904	754
19	934	656	882	741
20	841	628	848	719
21	834	551	811	712
22	811	511	803	567
25	815	540	788	644
26	857	470	787	632
27	845	538	845	666
28	782	474	681	516
29	775	463	706	525
32	760	472	671	469
33	678	379	557	397
46	619	383	503	381
47	566	375	436	351
49	556	376	431	345
55	436	319	371	271
56	501	361	434	347

Tablo 5.3 Devamı

ZAMAN	REAKTÖR – 1 (FİLTRE EDİLMEMİŞ)		REAKTÖR – 2 (FİLTRE EDİLMİŞ)	
62	503	344	428	338
63	479	332	441	326
64	475	325	420	309
67	453	270	390	288
69	442	247	376	258
75	452	221	336	225
76	-	-	-	215
81	455	222	330	-
84	412	-	326	210
89	-	228	315	218
91	-	228	310	208
95	424	228	310	208



Şekil 5.2. Kağıt endüstrisi atıksuyu inert KOİ deney sonuçları (a) süzülmemiş atıksu (b) süzülmüş atıksu

Tablo 5.4. Kağıt Endüstrisine Ait Çıkışsuyunun, İnert KOİ Deney Sonuçları

ZAMAN	REAKTÖR 1 (FİLTRE EDİLMEMİŞ)		REAKTÖR 1 (FİLTRE EDİLMİŞ)	
	C_T	S_T	C_T	S_T
DENEY BAŞI	1 325	1 086	1 097	1 088
DENEY SONU	424	228	310	208
SÜRE, GÜN	95	95	95	95

Tablo 5.5. İnert KOİ Deney Sonuçları

PARAMETRE	KAĞIT ENDÜSTRİSİ ÇIKIŞSUYU
$C_{T1} - S_{T1} = X_{P1} + X_I$	196
$C_{T2} - S_{T2} = X_{P2}$	102
$\Delta C_{T1} = C_{T0} - C_{T1}$	901
$\Delta C_{T2} = S_{T0} - C_{T2}$	778
$X_{P1} = X_{P2} \cdot (\Delta C_{T1} / \Delta C_{T2})$	118
$X_I = (C_{T1} - S_{T1}) - X_{P1}$	78
$S_{T1} - S_{T2} = S_{P1} - S_{P2}$	20
$S_{P1} = (S_{P1} - S_{T2}) / (1 - \Delta C_{T2} / \Delta C_{T1})$	147
$S_I = S_{T1} - S_{P1}$	81

SONUÇ VE ÖNERİLER

Biyolojik arıtmada karbon giderme sistemleriyle ilgili son kavramsal gelişmeler; atıksuyun inert KOİ'si ve arıtma prosesi boyunca üretilen inert KOİ fraksiyonunun, girişsuyu KOİ'sinin indirgenebilen kısmının kinetiklerine göre daha önemli olduğunu göstermiştir. Biyolojik arıtma prosesinin çıkışsuyunda, prosesi biyolojik bir değişime uğramadan geçen, girişteki inert KOİ ve arıtma boyunca metabolik faaliyetler sırasında üretilen inert KOİ bulunmaktadır. Çıkışsuyunda bulunan bu fraksiyonlar, çıkışsuyu standartlarının sağlanması açısından önemlidir. Diğer taraftan inert fraksiyonlar, uygulanan arıtma prosesine göre tanımlandığında anlamlıdır. Aerobik arıtmaya yönelik olarak, atıksuların inert fraksiyonlarının incelenmesiyle ilgili literatürde birçok yayın olmakla birlikte, anaerobik arıtmayla ilgili çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmada, çözünmüş ve partiküler inert fraksiyonları ayrı ayrı tanımlayan yeni bir deneysel metod, anaerobik şartlar altında kağıt endüstrisi atıksuyuna uygulandı. Bu metod, aerobik sistemlerden geçen atıksulardaki inert KOİ fraksiyonlarının doğrudan incelenmesi için geliştirilmiştir [20]. Metod, anaerobik şartlarda kullanılmak için düzenlendi. Metodun önceki çalışmalara göre en önemli avantajı, inert KOİ'nin değerlendirilmesinde S_p 'nin girişimini engellemesidir.

Tezin deneysel çalışmasında, yukarıda sözü edilen metod kullanılmış, kağıt endüstrisine ait atıksuyun inert KOİ fraksiyonları değerlendirilmiştir. Deney sonuçları Bölüm 5'te verilmiştir. Buna göre, atıksuyun partiküler inert kısmı 754 mg/lt, çözünmüş inert kısmı ise 793 mg/lt'dir. Bu durumda, sözkonusu tesisin anaerobik arıtma biriminin çıkışında, KOİ konsantrasyonu 1547 mg/lt'nin altına düşmeyecektir. Bu sonuç, tesisin anaerobik arıtma çıkışı KOİ konsantrasyon verileriyle uyum göstermektedir (Tablo 3.8).

Sözkonusu tesisin arıtma sisteminde, anaerobik arıtma biriminin ardından aerobik birim yer almaktadır. Bundan sonraki aşamada aynı atıksuyun, aerobik şartlar altında KOİ fraksiyonlarının deneysel değerlendirilmesi yapılabilir. Aynı şekilde,

incelenen tesisin aerobik arıtma birimi giriş suyundan alınacak numune için de aerobik şartlar altında inert KOİ fraksiyonları deneysel metodla hesaplanabilir. Bulunan sonuçların değerlendirilmesiyle mevcut arıtma tesisinin, deşarj standartlarını sağlayıp sağlamayacağı yorumlanabilir veya daha uygun bir biyolojik arıtma sistemi önerilebilir.



KAYNAKLAR

- [1] Andrews, J. F., 1970. Dynamic Modeling and Simulation of the Anaerobic Digestion Process, Department of Environmental Systems Engineering, Clemson University, Clemson, S.C. 29631.
- [2] Kaspar, H. F., 1977. Untersuchungen zur Kopplung von Wasserstoff und Methanbildung im Faulschlamm, Dissertation, Swiss Federal Institute of Technology, No. 5984.
- [3] Gujer, W., Zehnder, A. J. B., 1983. Conversion Processes in Anaerobic Digestion, Wat. Sci.Tec. 15, Copenhagen, pp. 127-167.
- [4] Banta, A. P., Pomeroy, R., 1934. Hydrogen Ion Concentration and Bicarbonate Equilibrium in Digestion sludge, Sewage Work J., 6, 234.
- [5] Mcinerny, M. J., Brayant, M. P. and Stafford, D. A., 1980. Metabolic Stages And Energetics of Microbial Anaerobic Digestion in Anaerobic Digestion, Proceeding of the First International Symposium on Anaerobic Digestion, Cardiff, Applied Science Publishers Ltd., London.
- [6] Bryant, M. P., 1979. Microbial Methane Production – Theoretical Aspects, J. Animal Sci., 48, 193-201.
- [7] Zehnder, A. J. B. and Brock, T. D., 1980. Appl. Environ. Microbial., 111-199.
- [8] Mosey, F. E., 1982. New Developments in the Aerobic Treatment Industrial Wastes, Water Pollution Control, 81 (4), 540-552.
- [9] Doe/NWC, 1982. Standing Committee of Analysts, The Determination of Alkalinity and Acidity in Water HMSO, London.
- [10] Mccarty, P. L., 1964. Anaerobic Waste Treatment Fundamentals, Part 1, Chemistry and Microbiology, Public Works, 107-112.
- [11] Sell, N., Industrial Pollution Control Issues and Technics, University of Wisconsin -Green Bay.
- [12] Şengül, F., 1986. Endüstriyel Atıksuların Arıtılması, Dokuz Eylül Üniversitesi.
- [13] Selçuk, A., 1994. Seka Muesseseleri Beyazlatma Prosesi Atıksuları Klorlu Organik Bileşikler, I.T.Ü. 4.End. Kirlenme Sempozyumu.

- [14] Folke, J., 1990. Regulatory Requirements for Pulp and Paper Mill Effluent Control, Scientific Basis and Consequences, 3rd IAWPC Symposium.
- [15] Puhakka, J., 1991. Forest Industry Wastewaters, Wat. Sci. Tech., Vol. 24, No.3/4.
- [16] Nemerow, N. L., Industrial Water Pollution Origins Characteristics and Treatment.
- [17] Jackson, C. A., 1992. Treatment of Bleach Plant Effluent With the Biological Granular Activated Carbon, Wat.Sci. Tech., Vol. 26, No.1-2, pp. 427-434.
- [18] Baykal, B. B., 1993. Physicochemical Treatment Yüksek Lisans Ders Notları.
- [19] Orhon, D., Artan, N., Büyükmurat, S. and Görgün, E., 1992. The Effect of Residual COD on the Biological Treatability of Textile Wastewaters, Wat. Sci. Tech, 26(3-4). 815.
- [20] Grady, C. P. L. Jr and Williams, D. E., 1990. Effects of Influent Substrate Concentration on the Kinetics of Natural Mikrobial Populations in Continous Culture, Wat. Res. 24,10, 1251- 1258.
- [21] Artan, N., 1987. A Model for the Soluble Residual Product Formation in The Activated Sludge Process, Ph. D. Thesis, Technical Univ. of Istanbul.
- [22] Gaudy, A. F. and Gaudy, E. T., 1971. Biological Concepts for Design and Operation of the Activated Sludge Process, US Environmental Protection Agency, Water Pollution Research Series, Report No.17090, FQJ 09/71, US EPA, Washington D.C.
- [23] Ekama, G. A., Dold, P. L. and Marais, G. V. R., 1986. Procedures for Determining COP Fractions and the Maximum Spesific Growth Rate of Hetetrophs in Activated Sludge Systems; Wat. Sci. Tech., 18(6), 91-114.
- [24] Henze, M., Grady, C. P. L. Jr., Gujer, W., Marais, G. V. R. and Matsuo, T., 1987. Activated Sludge Model No.1, IAWPRC Scientific and Technical Report No.1.
- [25] Orhon, D., Artan, N. and Cimsit, Y., The Concept of Soluble Residual Product Formation in the Modeling of Activated Sludge, Wat. Sci. Tech., 21 (4/5), 339-350.
- [26] Chudoba, J., 1985. Quantitative Estimation in COD of Refractory Organic Compounds Produced by Activated Sludge Microorganisms, Wat. Res., 19, 37-43.
- [27] Boero, G. J., Eckenfelder Jr., W. W. and Bowers, A. R., 1991. Soluble Microbial Product Formation in Bilogical Systems, Wat. Sci. Tech., 23(4-6): 1067.
- [28] Germirli, F., Orhon, D. and Artan, N., 1991. Assessment of the Initial Inert Soluble COD in Industrial Wastewaters, Wat. Sci. Tech., 23(4-6): 1077.
- [29] Sollfrank, U., Kappeler, J. and Gujer, W., 1992. Temperature Effects on Wastewater Characterization and the Release of Soluble Inert Organic Material, Wat. Sci. Tech, 25(6): 33.

- [30] Lesouef, A., Payraudeau, M., Rogalla, F. and Kleiber, B., 1992. Optimizing Nitrogen Removal Reactor Configurations by On-Site Calibration of IAWPRC Activated Sludge Model, *Wat. Sci. Tech.*, 25(6): 105.
- [31] Germirli, F., Orhon, D., Artan, N., Ubay, E. ve Görgün, E., 1993. Effect of Two-Stage Treatment on the Biological Treatability of Strong Industrial Wastes, *Wat. Sci. Tech.*
- [32] Kappeler, J. and Gujer, W., 1992. Estimation of Kinetic Parametres of Heterotrophic Biomass Under Aerobic Condations and Characterization of Wastewater for Activated Sludge Modelling, *Wat. Sci. Tech.*, 25(6): 125.
- [33] Germirli, F., 1990. The Incremental and Comparison Methods for the Assessment of Initial Soluble Inert COD, Ph. D. Thesis, Technical Univ. of Istanbul.
- [34] Artan, N. and Orhon, D., 1989. The Effects of Reaktor Hydraulics on the Performans of Activated Sludge Systems II. the Formulation of Microbial Products, *Wat. Res.*, 23, 12, 1511- 1518.
- [35] Apha, AWWA, WPRC, 1989. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17. Edition, American Public Health Association, Washington D.C.

ÖZGEÇMİŞ

1969'da Şebinkarahisar'da doğdu. Orta Öğrenimini 1987'de, Nişantaşı Kız Lisesi'nde tamamladı. 1991 yılında I.T.Ü. İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. 1995 yılı Haziran Dönemi'nde Yüksek Lisans Öğrenimini tamamladı.

