

66546

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ANTİBİYOTİK TÜREVİ ÜRETİMİ ATIKSUYUNUN ANAEROBİK ARITIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kim. Müh. Berna ULUÖZLÜ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20 Ocak 1997

Tezin Savunulduğu Tarih : 5 Şubat 1997

Tez Danışmanı: Prof Dr.Nuran DEVECİ

Diğer Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Ayşe AKSOY

Doç. Dr. Yüksel AVCIBAŞI GÜVENİLİR

ŞUBAT 1997

ÖNSÖZ

Günümüzde hızla gelişen endüstrileşmeye paralel olarak endüstriyel atıksuların içerdikleri kirlilik yükü ile miktarı da hızla artmaktadır. İlaç endüstrisi atıksularının önemli bir bölümünü oluşturan antibiyotik üretimi atıksuları da yüksek miktarda organik madde içerdiklerinden arıtılarak çevreye bırakılmaları gerekmektedir. Bu çalışmada antibiyotik türevi atık suyunun anaerobik olarak arıtılabilirliği incelenmiştir.

Bana bu konuda çalışma fırsatı veren destek ve yardımlarını her an gördüğüm değerli hocam Sayın Prof. Dr. Nuran Deveci' ye, her konuda yardımcı olan Sayın Kim. Yük. Müh. Gülen Çiftçi' ye ve tezimin yazılmasında büyük emeği geçen arkadaşım Ebru Algantürk ile tez çalışmam süresince bana destek olan Sedef Gürvardar ve tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Yetişmemin her aşamasında emeği geçen aileme sevgilerimi ve şükranlarımı sunarım.

Şubat, 1997

Berna Uluözlü

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
SEMBOL LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
TABLO LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
BÖLÜM 1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
BÖLÜM 2. ATIKSULARIN GENEL ÖZELLİKLERİ ve ARITMA YÖNTEMLERİ	2
2.1. Atıksu Karakteristikleri	2
2.1.1. Fiziksel karakteristikler	2
2.1.2. Kimyasal karakteristikler	2
2.1.3. Biyolojik karakteristikler	2
2.2. Atıksu Arıtma Yöntemleri	3
2.2.1. Fiziksel yöntemler	3
2.2.2. Kimyasal yöntemler	3
2.2.3. Biyolojik yöntemler	4
BÖLÜM 3. YAPAY BİYOLOJİK ARITMA YÖNTEMLER	6
3.1. Aerobik Arıtma	6
3.2. Anaerobik Arıtma	7
3.2.1. Anaerobik arıtma kademeleri	7
3.2.1.1. Hidroliz kademesi	8
3.2.1.1. Asit oluşumu kademesi	8
3.2.1.3. Metan oluşumu kademesi	9
3.2.2. Anaerobik arıtmaya etki eden faktörler	10
3.2.2.1. Sıcaklık etkisi	10
3.2.2.2. pH etkisi	10
3.2.2.3. Kalkilik etkisi	11
3.2.2.4. Redoks potansiyeli	11
3.2.2.5. Besinler	11
3.2.3. Anaerobik arıtma mikrobiyolojisi	11
3.2.4. Anaerobik arıtmada inhibisyon	12
3.2.4.1. Asit inhibisyonu	12
3.2.4.2. Toksik madde inhibisyonu	12

3.2.4.3. Substrat inhibisyonu	12
3.2.5. Anaerobik arıtma işlemini başlatma (start-up)	13
BÖLÜM 4. ANTİBİYOTİK ÜRETİMİ ve ATIKSULARI	15
4.1. Antibiyotik Üretimi	15
4.2. Antibiyotik Üretimi Atıksuları	15
BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMA	18
5.1. Materyal	18
5.2. Yöntem	18
5.2.1. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) tesbiti	19
5.2.2. Uçucu Yağ Asitlerinin (UYA) tesbiti	21
5.2.3. Kalemilik tesbiti	22
5.2.4. Katı madde tesbiti	23
5.2.4.1. Toplam katı madde (TKM) tesbiti	23
5.2.4.2. Toplam askıda katı madde (TAKM) tesbiti	24
5.2.4.3. Uçucu askıda katı madde (UAKM) tesbiti	24
5.2.5. pH	25
5.2.6. Fosfat miktarının tesbiti	25
5.2.7. Sülfat miktarının tesbiti	26
5.3. Deneyler	28
5.3.1. Deney düzeneği ve işlem	28
5.3.2. Antibiyotik türevi atıksuyunun anaerobik arıtılması	29
5.3.2.1. Atıksu karakterisiliği	29
5.3.2.2. Atığın diyetiler ile ekstraksiyonu	30
5.3.2.3. Deney tasarımı	30
5.3.2.4. deneysel veriler ve değerlendirilmeleri	31
SONUÇLAR ve ÖNERİLER	51
KAYNAKLAR	53
ÖZGEÇMİŞ	57

SEMBOL LİSTESİ

KOI : Kimyasal Oksijen İhtiyacı

BOİ : Biyolojik Oksijen İhtiyacı

TKM : Toplam Katı Madde

TAKM : Toplam Askıda Katı Madde

UAKM : Uçucu Askıda Katı Madde

UYA : Uçucu Yağ Asitleri

FAS : Demir Amonyum Sülfat



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 3.1	Çok kademeli anaerobik arıtma	8
Şekil 3.2	Anaerobik arıtma işlemini başlatma için önemli parametreler	14
Şekil 5.1	Anaerobik arıtım sisteminin akış diyagramı	28
Şekil 5.2	Anaerobik arıtma sistemi	29
Şekil 5.3	Ekstraksiyon işlemi akış diyagramı	31
Şekil 5.4	KOİ değişimi (Giriş KOİ=10000 mgO ₂ /l)	33
Şekil 5.5	UYA değişimi (Giriş KOİ=10000 mgO ₂ /l)	33
Şekil 5.6	Kalevilik değişimi (Giriş KOİ=10000 mgO ₂ /l)	34
Şekil 5.7	pH değişimi (Giriş KOİ=10000 mgO ₂ /l)	34
Şekil 5.8	Biyogaz değişimi (Giriş KOİ=10000 mgO ₂ /l)	35
Şekil 5.9	KOİ değişimi (Giriş KOİ=15000 mgO ₂ /l)	36
Şekil 5.10	pH değişimi (Giriş KOİ=15000 mgO ₂ /l)	37
Şekil 5.11	UYA değişimi (Giriş KOİ=15000 mgO ₂ /l)	37
Şekil 5.12	Kalevilik değişimi (Giriş KOİ=15000 mgO ₂ /l)	38
Şekil 5.13	Biyogaz değişimi (Giriş KOİ=15000 mgO ₂ /l)	38
Şekil 5.14	KOİ değişimi (Giriş KOİ=20000 mgO ₂ /l)	40
Şekil 5.15	pH değişimi (Giriş KOİ=20000 mgO ₂ /l)	40
Şekil 5.16	UYA değişimi (Giriş KOİ=20000 mgO ₂ /l)	41
Şekil 5.17	Kalevilik değişimi (Giriş KOİ=20000 mgO ₂ /l)	41
Şekil 5.18	Biyogaz değişimi (Giriş KOİ=20000 mgO ₂ /l)	42
Şekil 5.19	KOİ değişimi (Giriş KOİ=25000 mgO ₂ /l)	43
Şekil 5.20	pH değişimi (Giriş KOİ=25000 mgO ₂ /l)	44

Şekil 5.21 UYA değişimi (Giriş KOİ=25000 mgO ₂ /l)	44
Şekil 5.22 Kalevilik değişimi (Giriş KOİ=25000 mgO ₂ /l)	45
Şekil 5.23 Biyogaz değişimi (Giriş KOİ=25000 mgO ₂ /l)	45
Şekil 5.24 KOİ değişimi (Giriş KOİ=30000 mgO ₂ /l)	47
Şekil 5.25 UYA değişimi (Giriş KOİ=30000 mgO ₂ /l)	47
Şekil 5.26 pH değişimi (Giriş KOİ=30000 mgO ₂ /l)	48
Şekil 5.27 Kalevilik değişimi (Giriş KOİ=30000 mgO ₂ /l)	48
Şekil 5.28 Çeşitli konsantrasyonlardaki orjinal atıksuyun KOİ değişimleri	49
Şekil 5.29 Çeşitli konsantrasyonlardaki ekstrakte edilmiş atıksuyun KOİ değişimleri	50



TABLO LİSTESİ

Tablo 5.1	Antibiyotik türevi üretimi atıksuyunun karakteristik değerleri	30
Tablo 5.2	10000 mgO ₂ /l KOİ ile başlatılan sistemin KOİ, UYA, pH, kalevilik ve kümülatif biyogaz değerlerinin zamana göre değişimi	32
Tablo 5.3	15000 mgO ₂ /l KOİ ile başlatılan sistemin KOİ, UYA, pH, kalevilik ve kümülatif biyogaz değerlerinin zamana göre değişimi	36
Tablo 5.4	20000 mgO ₂ /l KOİ ile başlatılan sistemin KOİ, UYA, pH, kalevilik ve kümülatif biyogaz değerlerinin zamana göre değişimi	39
Tablo 5.5	25000 mgO ₂ /l KOİ ile başlatılan sistemin KOİ, UYA, pH, kalevilik ve kümülatif biyogaz değerlerinin zamana göre değişimi	43
Tablo 5.6	30000 mgO ₂ /l KOİ ile başlatılan sistemin KOİ, UYA, pH, kalevilik ve kümülatif biyogaz değerlerinin zamana göre değişimi	46

ANTİBİYOTİK TÜREVİ ÜRETİMİ ATIKSUYUNUN ANAEROBİK ARITILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

İlaç endüstrisinde,antibiyotik üretiminden kaynaklanan atıksuların, yüksek organik madde içerdiklerinden dolayı, çevreye bırakılmadan önce arıtılmaları gerekmektedir.

Bu çalışmada antibiyotik türevi üretimi atıksularının, yüksek organik kirliliklerinin giderilmesi için etkin biyolojik arıtım sistemlerinden olan anaerobik arıtma prosesinde arıtılabilirliği incelenmiştir.

Antibiyotik türevi üretimi atıksuyu ile organik yükü ekstraksiyon yöntemi ile azaltılmış olan atıksu beş değişik KOİ değerine seyreltilmiş ve anaerobik olarak arıtılabilirlikleri incelenmiştir. Düşük KOİ konsantrasyonlarına (10000, 15000, 20000 mgO₂/l) seyreltilmiş her iki atıksu için arıtmanın gerçekleştiği görülmüştür. Orjinal atıksuda 25000 mgO₂/l ile 30000 mgO₂/l KOİ konsantrasyonlarında substrat inhibisyonundan dolayı arıtma gerçekleşmemiştir. Orjinal yükü ekstraksiyon yöntemi ile azaltılmış atıksuda ise 30000 mgO₂/l KOİ konsantrasyonunda yeterli oranda arıtma sağlanamamıştır.

ANAEROBIC TREATABILITY OF ANTIBIOTIC DERIVATIVE WASTEWATER

SUMMARY

Environmental problems have been dramatically increasing and efficient uses of the natural sources have been decreasing in our world due to the increasing population and industrial development. As a result of technological development different characteristics of the wastewater become. For this reason, wastewater has to be discharged after pretreatment and treatment. In this way, the negative influence effect on the ecological balance in the nature decrease.

Wastewater characteristics vary widely from one type of industry to another and even among plants within the same industry category. Generally, the pollutional characteristics of industrial wastes have been divided into three main categories; the physical and mechanical, the chemical, and the biological.

The physical characteristics of wastewaters are;

- temperature
- color
- turbidity
- odor
- flow varriability
- conductivity
- radio activity
- insoluble components
- foamability
- corrosiveness
- settleability.

The chemical characteristics of wastewaters are;

- chemical oxygen demand
- pH
- alkalinity
- solids
- total organic carbon
- surfactants
- hazardous matters

- heavy metals
- pesticides
- carbonhydrats
- phenols
- nitrogen, chlorine, sulfide, phosphorus
- fats, oils and greases.

The biological characteristics of wastewaters are;

- biochemical oxygen demand
- viruses, pathonegic bacteria.

Physical processes include flow equalization and solids seperation using screening, sedimentation, or flotation.

Chemical processes are neutralization, oxidation, coagulation, extraction and precipitation. They are generally used for reduction of heavy metals or incompetible pollutants such as cyanide. Coagulants include lime, costic soda, and certain sulfides. Oxidants generally used are chlorine, hydrogen peroxide, ozone, or oxygen.

Extraction technologies are used to treat wastes containing a variety of organic constituents and a broad range total organic content. The basic principle of operation in extraction technologies is to remove constituents from a waste by mixing the waste with a solvent. That solvent will preferentially dissolve the waste constituents of concern from the waste.

Biological treatment is used for influence containing simple organic materials, and for producing high-quality influence from general waste streams. The majority of the organic chemicals present in this type of waste are biodegradable, allowing for an acclimatized microbial popullation to develop.

Biological processes include both aerobic and anaerobic systems. In aerobic treatment, as represented by the activated sludge and trickling filter processes, the waste is mixed with large quantities of microorganisms and air. Microorganisms use the organic waste for food, and use the oxygen in the air to burn a portion of this food to carbondioxide and water for energy. Since these organisms obtain much energy from this oxidation their growth is rapid and a large portion of the organic waste is converted into new cells.

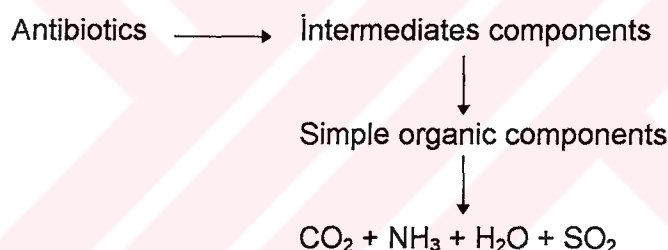
Anaerobic wastewater treatment is a biological process in which organic matter is decomposed in the absence of molecular oxygen. The primary products of anaerobic process are methane and carbondioxide; however, some intermediate organics are also produced. Usage anaerobic treatment techniques, as primary treatment followed by aerobic processes as post treatment seems to be more practical alternative. The advantages of anaerobic treatment are;

- A possibility of a high degree of waste stabilization
- Low production of waste biological sludge
- Low nutrient requirements
- No oxygen requirements
- A useful end product which is methane.

The major disadvantage is that relatively high temperatures are required for optimum operation; temperatures in the range from 30 °C to 37 °C are preferred. Another disadvantage of anaerobic treatment is related to the slow rate of growth of the methane producing bacteria. Because of it, longer periods of the time are required for starting the process. This slow rate of growth also limits the rate at which the process can adjust to change waste loads, temperatures, or other environmental conditions. The advantages of anaerobic treatment are quite significant, while the disadvantages are relatively few. The advantages normally far outweigh the disadvantages for more concentrated wastes.

Antibiotics, is produced on a very large scale. It is obtained by mould-fermentation of a mash containing starchy materials, lactose and nutrient inorganic salts. After fermentation, the mycelium is separated from the mash by filtration. The mash is next acidified to a suitable pH using phosphoric acid, and the antibiotics removed by extraction with amly acetate. The solution of antibiotic is again extracted, but this time with a buffered solution of sodium chloride; the isolated antibiotic is finally purified by extraction with an organic solvent. If the mycelium is very carefully and exactly separated from the mash, the waste liquors are fairly clear. The combined content of organic and inorganic suspended solids in a filtered antibiotic mash is about 400 mg/l., but in spite of this the wastes are milky-yellow in colour and are clarified with difficulty.

Antibiotics is the most important pharmaceuticals. The biodegradable of antibiotics are;



Antibiotic production wastewaters can be divided into the following groups:

- Spent fermentation mash
- Waters from washing or floors and equipment
- Wastes containing acids, bases and solvents
- Wastewaters from recovery process.

Because wastewaters consist of complex organic matters and it is impossible to measure the organic content each of them individually, it is necessary to use collective parameters such as chemical oxygen demand (COD), biological oxygen demand (BOD), volatile fatty acids (VFA).

The chemical oxygen demand specifies the volume related oxygen quantity required to completely oxidize the organic constituents of the wastewater. The COD value is suitable as a summary measure for determining the pollution of the wastewater or the quality of the purification procedure. It is the most important parameter in the wastewater. Oxidation is carried out in a defined sulfuric acid-potassium dichromate solution ($K_2Cr_2O_7$). Potassium dichromate is reduced by the organic constituents of the wastewater to Cr^{+3} . The excess potassium dichromate quantity is inversely proportional to the COD.

In this study, anaerobic treatability of antibiotic derivative wastewaters were experimentally investigated. The properties of the wastewater are determined at the beginning of the study and the values are given below:

- Chemical oxygen demand (COD)	: 76400 mgO ₂ /l
- pH	: 4.47
- SO ₄ ²⁻	: 15235 mg/l
- PO ₄ ³⁻	: 4240 mg/l
- Color	: dark yellow
- Total solids (TS)	: 112000 mg/l
- Total suspended solids (TSS)	: 4540 mg/l
- Volatile suspended solids (VSS)	: 2240 mg/l

In the experimental study, the anaerobic reactors (oxid) were used. The reactors were operated in an incubator at which the temperature was kept at 37±1°C during experimental studies. The anaerobic reactors have one liter volume and in all experiments the anaerobic reactors were fed with diluted wastewater (180 ml) and anaerobic sludge. The biogas formation in anaerobic treatment was measured with a gas measuring system.

At the beginning of all experiments samples of 3 ml were taken in the system, in order to determine COD, VFA (volatile fatty acids), alkalinity and pH parameters.

In this study the original wastewater of antibiotic production was extracted with ether to remove organic matter as it was shown in Fig.1.

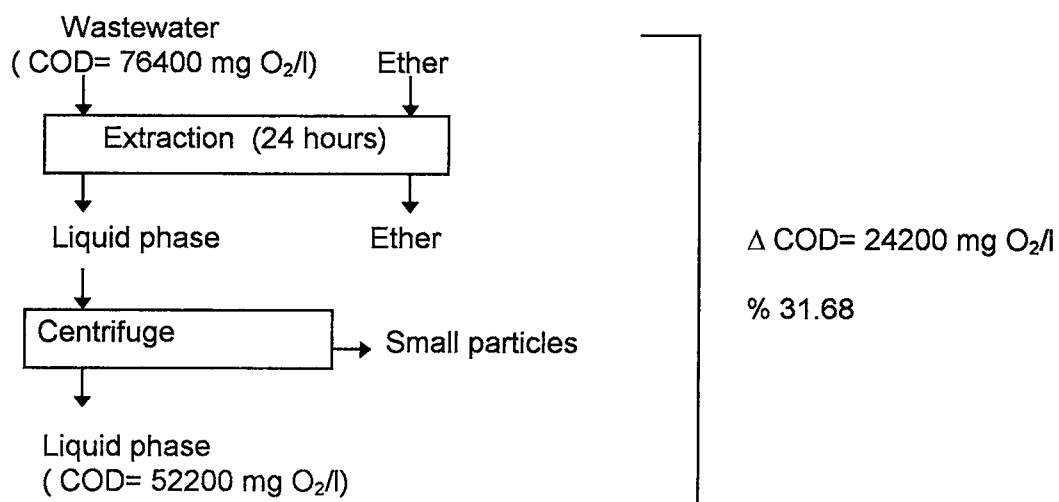


Fig. 1 Flow Diagram of Extraction Process

Original wastewater was diluted to five different concentrations of COD (10000, 15000, 20000, 25000 and 30000 mg O₂/l). The diluted original wastewater which had 10000, 15000, 20000 mg O₂/l COD values were treated anaerobically and the COD values of the diluted wastewaters decreased to 3072, 3571, 5332 mg O₂/l. But in the other studies an inhibition was observed. In the same way, the diluted extracted wastewater which had 10000, 15000, 20000, 25000 mg O₂/l COD values were treated anaerobically and the COD values of the diluted wastewaters decreased to 1535, 2533, 3999, 10814 mg O₂/l. But the diluted 30000 mg O₂/l COD wastewater was inhibited.



BÖLÜM 1

GİRİŞ ve AMAÇ

Çevrenin korunması bütün canlılar için hayati derecede önem taşımaktadır. Ancak hızla gelişen endüstrileşme ve buna paralel olarak doğaya zararlı olan ve çevreyi kirleten maddeleri taşıyan atıksu miktarının artması ve bu atıksuların arıtılmadan çevreye boşaltılmaları doğanın dengesini gitgide bozmuştur. Bu durumu engellemek için atıksuların içindeki zararlı maddelerin fiziksel, kimyasal veya biyolojik yöntemler kullanılarak uzaklaştırılması gerekmektedir.

İlaçların en önemli grubunu oluşturan, antibiyotikler bulaşıcı hastalıkların tedavisinde kullanılan kuvvetli bakterisit maddelerdir. Yüksek organik yüke sahip olan antibiyotik atıksularının çevreye boşaltılmadan önce mutlaka arıtılmaları gereklidir. Bundan dolayı bu çalışmada, antibiyotik türevi üretimi atıksularının anaerobik olarak arıtılabilirliği incelenmiştir.

BÖLÜM 2

ATIKSULARIN GENEL ÖZELLİKLERİ ve ARITMA YÖNTEMLERİ

Evlerden ve sanayi kuruluşlarından gelen kullanılmış sular atıksuları oluşturmaktadır.

2.1. Atıksu Karakteristikleri:

Endüstriyel kaynaklı atıksuların bileşimleri kullanılan hammaddelere ve proseslere göre değişmektedir. Temel olarak atıksu karakteristikleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üç grup altında toplanabilirler.

2.1.1. Fiziksel karakteristikler:

Atıksuyun fiziksel karakteristikleri sıcaklık, koku, renk, bulanıklık, iletkenlik, çökebilir katı madde içeriğidir.

Genellikle atıksuyun biyolojik aktivitesi sıcaklığa bağlıdır. Atıksularının rengi içlerinde bulunan çözünmüş, askıda ve kolloidal maddelere bağlıdır ve normal taze bir atıksuyun rengi gridir.

Koku ise atıksuyun kaynağına göre değişmektedir. Genellikle, taze atıksular küf kokarlar [1] .

2.1.2. Kimyasal karakteristikler:

Atıksuların içerdikleri kimyasal kirlilikler azot, klor, kükürt, yağlar, fenoller, proteinler, karbonhidratlar, ağır metaller ve zehirli bileşiklerdir [2].

2.1.3. Biyolojik karakteristikler:

Atıksulardaki biyolojik karakteristiklerin başlıcaları, hastalık yapan patojenik organizmalar, virüsler ve bunlarla birlikte bitkisel, hayvansal kirlilikler, mantarlar ve alglerdir [3].

2.2. Atıksu Arıtma Yöntemleri:

Atıksuların karakteristikleri bir endüstriden bir diğerine değişiklik göstermektedir. Bu yüzden de arıtma için atıksu karakteristiklerine en uygun yöntem tespit edilmelidir. Genel olarak arıtma prosesleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üç grupta sınıflandırılır.

2.2.1. Fiziksel yöntemler:

Fiziksel yöntemlerle atıksuyun içindeki askıda ki maddeler uzaklaştırılır. Bu yöntemlerin en önemlileri sedimentasyon (çöktürme), flotasyon (yüzdürme), filtrasyondur (süzme). Bu yöntemler atıksular için önarıtma olarak da adlandırılabilirler.

2.2.2. Kimyasal yöntemler:

Kimyasal yöntemler, atıksulara kimyasal madde ilavesi ile kirleticilerin uzaklaştırılmasıdır. Bunlar nötralizasyon, koagülasyon, oksidasyon, ekstraksiyon ve ağır metallerin uzaklaştırılması için hava veya buhar ile stripping (sıyırma), ozon ile oksidasyon, aktif karbon veya sentetik reçineler üzerinde adsorpsiyondur.

Koagülasyon (çöktürme) ; kimyasal madde ilavesi ile atıksu içindeki inorganik iyonlarla istenmeyen maddelerin reaksiyona girip, floklar halinde çökmesidir.

Nötralizasyon, diğer bir ismi de pH ayarlanmasıdır. Asidik ve bazik karakterli atıklar gerekli kimyasal madde ilavesi ile yaklaşık pH=7 olacak şekilde ayarlanır.

Adsorpsiyon ise, aktif karbon gibi adsorbanlar kullanarak organik maddelerin ayrılmasıdır [4].

Bir başka yöntem olan ekstraksiyon ise, değişik organik özellikler içeren atıkların arıtılmasında kullanılan bir teknolojidir. Bu yöntem hidrokarbon içeren atıklar (petrol ve petrokimyasal endüstrisi atıkları gibi) ve organik kimyasal endüstrileri için kullanılmaktadır.

Ekstraksiyon teknolojilerinde çalışmanın temel prensibi; çözücü ve atık karışımından, atıktaki uzaklaştırılması istenen kısmın uzaklaştırılmasıdır. Basit ekstraksiyon sistemlerinde iki komponent karıştırılır. Bunlar ekstrakte edilecek atık ve çözücüdür. Çözücü ile atık, atıktan çözücüye doğru, çözünenin kütle transferine

izin verecek şekilde karıştırılırlar. Karışımdan sonra yerçekimi ile karışmayan iki faz fiziksel olarak ayrılırlar. Bu yöntem kesikli veya sürekli olabilir ve önarıma işlemi olarak da kullanılmaktadır[5].

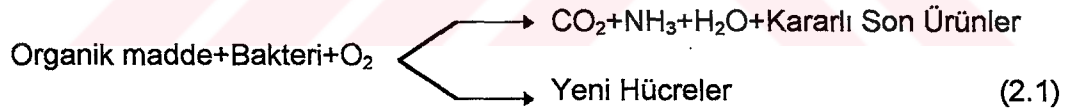
İlaç endüstrileri için önerilen önarıma yöntemleri

- Nötralizasyon
- Solvent ekstraksiyonu
- Koagülasyondur [6].

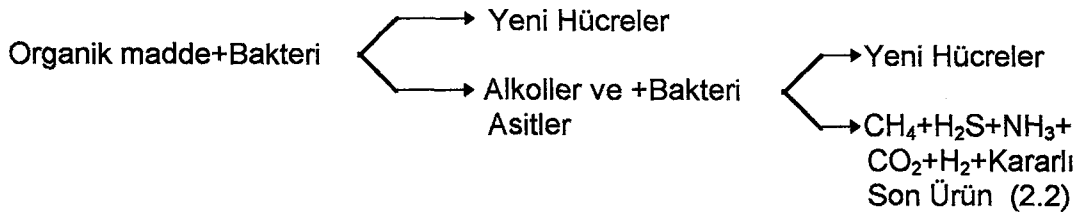
2.2.3. Biyolojik yöntemler:

Biyolojik yöntemler, atıksulardaki organik maddelerin mikroorganizmalar aracılığı ile parçalanmasıdır. Bu yöntem oksijenli ve oksijensiz ortamlarda gerçekleşmektedir. Burada kullanılan bakteri çeşitlerine göre başlıca üç gruba ayrılırlar. Aeroblar; oksijenli ortamda faaliyet gösterenler, anaeroblar; oksijensiz ortamda yaşayanlar ve son olarakta fakültatif olanlar; hem oksijenli hemde oksijensiz ortamda faaliyet gösterenler.

Atıksuların doğaya bırakılmasıyla biyolojik oksidasyon başlar ve ilk önce aerob mikroorganizmalar ortamdaki oksijeni kullanıp, organik maddeleri karbondioksit ve suya dönüştürürler. Bu olay aşağıdaki reaksiyonla gerçekleşir.



Anaerobik mikroorganizmalar da ortamdaki O_2 tükendiği zaman faaliyete geçerler ve organik maddeleri parçalayarak CO_2 , CH_4 ve H_2S gibi gazları oluştururlar. Bu işlem de aşağıdaki reaksiyon bitinceye kadar sürer.



Biyolojik yöntemler doğal ve yapay diye ikiye ayrılırlar. Doğal biyolojik arıtma yöntemleri doğada gerçekleştiğinden oluşan pis kokulardan, çevresinde bulunan sinek ve böceklerden dolayı çevreye karşı dezavantajları vardır. Buna karşılık yapay biyolojik arıtma yöntemleri kapalı alanlarda yapıldığından böyle sorunlarla karşılaşmaz. Yapay biyolojik yöntemlerde aerobik ve anaerobik diye iki gruba ayrılırlar [7].

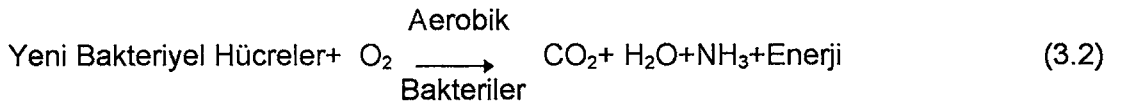
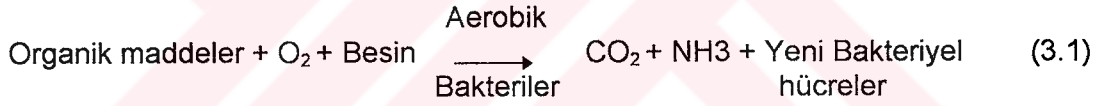


BÖLÜM 3

YAPAY BİYOLOJİK ARITMA YÖNTEMLERİ

3.1. Aerobik Arıtma:

Aerobik arıtma, organik maddelerin mikroorganizmalar aracılığıyla parçalandığı biyolojik arıtım prosesidir. Mikroorganizmalar, havadaki oksijenin bir kısmını kullanarak organik atığı kendi enerji gereksinimleri için gerekli olan CO₂ üretiminde kullanırlar. Bu organizmaların büyümeleri hızlıdır ve büyük oranda organik atık yeni hücrelere dönüşür. Bu olay aşağıdaki reaksiyonlarla gerçekleşir [8].



Aerobik arıtma prosesi açık tanklarda ve reaktörlerde gerçekleştirilir ve genel olarak iki büyük sınıfa ayrılırlar. Birincisi; arıtmayı yapan bakterilerin sabit bir tabaka oluşturduğu sistemler, olan damlatmalı filtreler ve biodisklerdir. İkincisi ise, arıtmayı yapan bakterilerin askıda bulunduğu sistemler, olan aktif çamur sistemleridir [8].

Aerobik arıtma prosesleri için temel çalışma parametreleri diğer aerobik biyolojik proseslerle benzerdir. Parametrelerin başlıcaları, çözünmüş oksijen, pH, aktif biyokütle ve sıcaklıktır[9].

3.2. Anaerobik Arıtma:

Anaerobik arıtma, çok farklı tipteki organik maddelerin oksijensiz ortamda mikroorganizmalar yardımıyla parçalanmasıdır. Anaerobik arıtmanın başlıca ürünleri CH_4 ve CO_2 dir.

Anaerobik arıtmada oksijen gerekmediğinden arıtma hızı oksijen transferi ile sınırlanamaz. Enerji açısından ise oksijen kullanılmadığı için enerji tasarrufu sağlanır ve arıtma sonunda üretilen CH_4 , CO_2 , H_2 ve H_2S gazlarından oluşan biyogaz iyi bir enerji kaynağıdır.

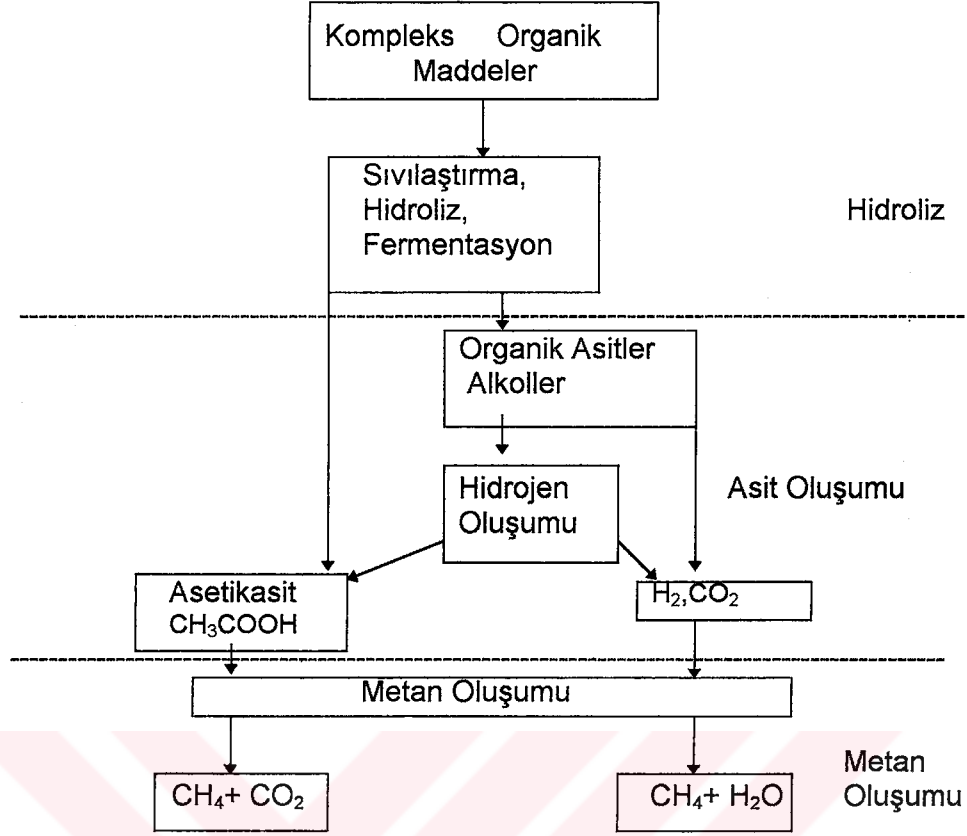
Anaerobik arıtmanın diğer proseslere göre tercih edilmesinin sebepleri şunlardır;

- Biyolojik çamur (biyokütle) miktarının az olması
- Besin gereksinimin az olması
- Oksijene gerek olmayışı
- Üretilen biyogazın enerji kaynağı olarak kullanılabilmesi
- Mekanik ekipman maliyetinin düşük olması

Başlıca dezavantajlarından biri de, metan oluşturan bakterilerin büyüme oranının yavaş olmasıdır. Bundan dolayı prosesin başlaması için uzun süre gerekmektedir. Büyümenin yavaş olması, prosesin atık yükünün, sıcaklığın ve diğer çevre koşullarının ayarlanmasıyla hızlandırılabilir. Diğer dezavantajı ise optimum çalışma için $32\text{-}35^\circ\text{C}$ sıcaklığa gerek olmasıdır. Daha düşük sıcaklıklarda çalışmak için uygun tasarımlara gerek vardır. Bu avantajları ve dezavantajları mukayese edildiğinde yüksek oranda organik içeren atıksuların arıtılmasında anaerobik arıtmanın avantajları, dezavantajlarına göre daha ağır basmaktadır [10-12]. Bu sebeple organik yükü fazla olan atıkların arıtılmasında tercih edilmektedir.

3.2.1. Anaerobik arıtma kademeleri:

Organik maddelerin anaerobik indirgenmesi, birbirine bağlı, çeşitli, ardarda gelen ve paralel reaksiyonların oluşturduğu karmaşık mikrobiyal prosestir. Kompleks organik maddelerin metan ve karbondioksit anaerobik olarak indirgenmesi üç kademede gerçekleşmektedir. Bunlar hidroliz, asit oluşumu ve metan oluşumu kademeleridir (Şekil-3.1).



ŞEKİL: 3.1. Çok Kademeli Anaerobik Arıtma [13].

3.2.1.1. Hidroliz kademesi:

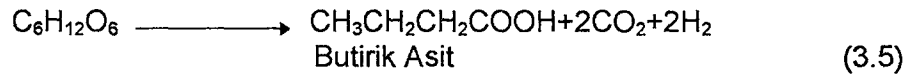
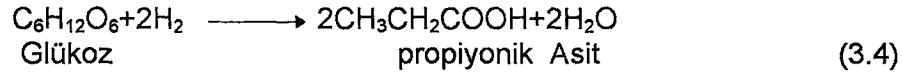
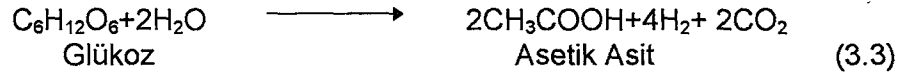
Bu kademede proteinler, ligninler, lipidler, selüloz ve yağlardan oluşan yüksek yapıdaki organik bileşikler hücre dışı enzimler (lipaz, amilaz, proteaz, selüloz) ile küçük molekülü organik yağ asitlerine, amino asitlere, alkollere, CO_2 , H_2 ve NH_3 gibi ara ürünlere parçalanırlar. Buradaki reaksiyonlar hidroliktir ve etkin olan bakterilerde hidrojen oluşturan bakteriler diye isimlendirilirler [14].

Anaerobik arıtmada, hidroliz kademesinde kompleks organiklerin (çokça selüloz) organik yağ asitlerine parçalanmaları yavaş olduğundan mikroorganizmaların sağladıkları enzimler katalizör görevi yaparak parçalanmanın hızını artırırlar. Lignin, enzimlerin selüloza girmesini engellediğinden büyük molekülü organiklerin parçalanmalarını yavaşlatır ve bir çoğu bu sebepten dolayı hiç parçalanamaz. Böyle yavaş hidroliz olan maddeler içeren eden atıkların anaerobik arıtımında hidroliz kademesi hız sınırlayıcı bir faktör olabilmektedir [15].

2.1.2. Asit oluşumu kademesi:

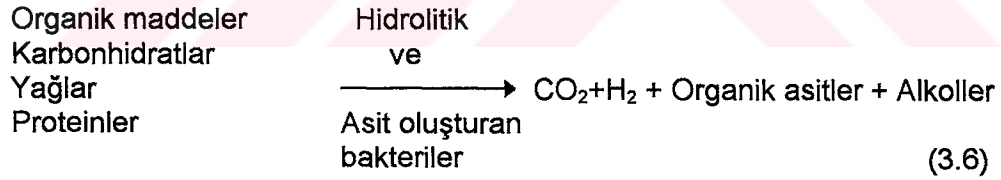
Hidroliz sonucu oluşan ürünler fermentasyon gerçekleştiren bakteriler tarafından enerji ve karbon kaynağı olarak kullanılarak asetik asit, propiyonik,

butrik, valerik, kaproik asit gibi uçucu asitlere aşağıdaki reaksiyonlarla dönüşürler[17].



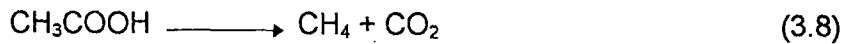
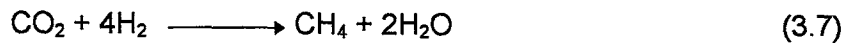
Asit üretim hızı metan üretim hızına göre büyüktür. Bu nedenle çözünmüş organik madde konsantrasyonundaki ani artışın asit üretimini yükseltmesi sonucu sisteminde asit birikir ve pH düşer. Eğer olay bu safhada kalır ve ilerlemezse, pH derecesini dahada düşürür. Bir sonraki kademe olan metan oluşum safhasında inhibisyona neden olur [17].

Hidroliz ve asit oluşumu genel olarak aşağıdaki şekilde özetlenebilir [14].



3.2.1.3. Metan oluşumu kademesi:

Bu kademe de metan oluşturan bakteriler faaliyettedirler. Bu bakteriler iki grupta sınıflandırılabilirler ve ilk grup H_2 ve CO_2 ' i metana, ikinci grup da asetik asit'i metan ve CO_2 'ye çevirir. Metan oluşumunun iki temel reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



Metan oluşturan bakterilerin büyümeleri yavaştır ve bunlar  evre koşullarına çok hassastırlar. Bu bakteriler genellikle organizmaların hız belirleyenleridir. Bundan dolayı bu kademe anaerobik arıtmada hız kısıtlayıcı adım olmaktadır [18].

Yapılan  alışmalar anaerobik arıtmada açığa çıkan CH_4 ' n %70'nin CH_3COOH 'in bozunması ile %30'nun ise H_2+CO_2 'den sentez yoluyla üretildiğini göstermektedir [16].

3.2.2. Anarobik arıtmaya etki eden faktörler:

Anaerobik prosesler  evre koşullarından çok etkilenirler. Çevresel faktörlerdeki ani değişiklikler prosesin kararlılığına olumsuz etki yapmakta ve verimin düşmesine sebep olmaktadır. Bunun başlıca sebebi de, atıkların stabilizasyonunda çok etkili olan metan bakterilerinin  evre koşullarına hassas olmasıdır. Anaerobik prosesleri etkileyen  evre faktörlerinin başlıcaları sıcaklık, pH, kalemilik, redoks potansiyeli ve besinlerdir.

3.2.2.1. Sıcaklık etkisi:

Sıcaklık, anaerobik çalışmalarda diğer biyokimyasal çalışmalara benzer etkilere sahiptir.örneğin, sıcaklık arttırıldığında mikroorganizmaların spesifik büyüme hızları da artacaktır.

Anaerobik prosesler sıcaklık değişimlerine karşı çok duyarlıdırlar. Ani yapılan sıcaklık değişimleri sistem üzerinde çok etkisi yaparlar ve mikroorganizmaların faaliyetlerini tamamen durdurabilirler.

Mikroorganizmalar psikrofilik ($<20^\circ C$), mezofizik ($20-40^\circ C$), termofilik ($50-60^\circ C$) sıcaklıklarda etkili olmalarına göre üç grupta toplanırlar. Anaerobik arıtma proseslerinde optimum sıcaklık aralığı ($34-39^\circ C$) olarak belirlenmiştir [15].

3.2.2.2. pH etkisi:

Anaerobik arıtmada optimum pH değeri $7.0-7.1$ arasındadır. Metan oluşturan bakteriler pH değerine karşı çok hassastırlar. Bu yüzden metan bakterilerinin büyümesi için uygun olan $6.5-7.7$ pH aralığında çalışır. Anaerobik arıtmada pH 6.5 değerinin altına d ş ld  nde metan bakterileri inhibisyona uğrar ve metan üretimi düşer. Böyle durumlarda organik yük azaltılarak ve/veya

kimyasallar (NaOH, Kireç, NaHCO_3 gibi) kullanarak pH istenen değere ayarlanmalıdır [10].

3.2.2.3. Kalevilik etkisi:

Anaerobik arıtma prosesinde, toplam uçucu asit miktarı düşükse bikarbonat kaleviliği yaklaşık olarak sistemdeki toplam kaleviliğe eşit olur.

Eğer uçucu asit miktarı artarsa bunun ayarlanması ve sistemin kalevilik değerinin 2500-5000 mg/l olması için NaHCO_3 ve kireç eklenir. [10].

3.2.2.4. Redoks potansiyeli:

Sıvının proton aktifliğinin pH elektrotu ile ölçülmesi gibi, redoks potansiyeli de elektron aktifliğinin ölçümünü göstermektedir.

Redoks potansiyelinin (-300 den -400mV) uygun değerlerinde ortamda serbest O_2 bulunsa da anaerob mikroorganizmaların üremeleri için uygun olan anaerobik ortam sağlanmış olur [19].

3.2.2.5. Besinler:

Anerobik çalışmalar için en önemli besin kaynakları karbon ve fosfordur. Bunların oranı C:P= 75: 16-1 dir. Genellikle karbonlu maddeler enerji kaynağı olarak da kullanıldığı için bu tür maddeler hem besin hemde enerji kaynağı olmak üzere iki işi birden görebilmektedirler.

Gerekli olan besin miktarı mikroorganizmaların miktarının büyümesi ile orantılıdır. Birçok organizma hücrelerinin büyümesi için mikobesinler denilen Fe, Cu, Mn, Zn, Mo gibi iz elementlere gerek vardır [13].

3.2.3. Anaerobik arıtma mikrobiyolojisi:

Anaerobik arıtma prosesinde etkili olan bakteriler kendi aralarında üç gruba ayrılırlar. Bunlar hidrolitik, heteroasetojenik ve metanojeniktir. Hidrolitik bakteriler, genellikle asidik olarak gösterilir, çünkü başlangıçta substrat, kısa zincirli organik asitler ve diğer küçük moleküllere hidroliz olurlar. İkinci grup olan heteroasetojenik bakteriler başlıca asetik asit ve hidrojen üretirler . Son grup olan metanojenikler metan üretirler. Bu grup kendi arasında hidrojen kullanıcılar (lithotrophs) ve asetik asit kullananlar (acetotrophe) diye ayrılabilirler.

Hidrolitik bakteriler anaerob veya fakültatiflerdir. Bu bakterilerin başlıcaları *laktobasillus*, *öbakteri*, *peptostreptokokus*, *bakteriodes*, *klostridum*, *streptokokusdur*. Metan üreten bakteriler çevre koşullarına çok hassastırlar özellikle pH değeri 6.5'in altına düşmemelidir. Bu bakterilerin başlıcaları *metanobakterium*, *methanokoksus*, *methanosarkina* ve *methana microbialestir*. [20].

3.2.4. Anaerobik arıtmada inhibisyon:

Anaerobik arıtmada inhibisyon mikroorganizmaların faaliyetlerini yavaşlatarak veya durdurarak arıtmaya engel olur. Anaerobik arıtma prosesini etkileyen çeşitli inhibisyon türleri vardır. Bunların başlıcaları asit, toksik madde ve substrat inhibisyonlarıdır.

3.2.4.1. Asit inhibisyonu:

Anaerobik proseslerde , uçucu yağ konsantrasyonları düşük olmalıdır. Bunların konsantrasyonlarının artması sisteme yapılan organik yüklemedeki değişimlerden veya sistemin maksimum yüklerde çalıştırılmasından kaynaklanmaktadır. Uçucu yağ asitlerindeki ani artışlar, metan üreten bakteriler üzerinde inhibisyon etkisi yapmaktadır [9].

Uçucu asitlerin ve alkollerin asetata dönüştürülebilmesi için, ortamdaki H_2 'nin kısmi basıncının çok düşük bir seviyede tutulması gereklidir. Aksi takdirde, propiyonik asit ve bütirik asit gibi, daha yüksek moleküllü asitler ortamda birikecektir. Bu durum metan bakterilerinin büyümelerini engellemektedir [21].

3.2.4.2. Toksik madde inhibisyonu:

Bazı metal iyonları düşük seviyedeki konsantrasyonlarda, mikrobiyolojik faaliyetleri arttırırken, belirli konsantrasyonun üzerinde prosesi inhibe ederler.

Anaerobik ortamlarda, H_2 ve asetik asit konsantrasyonları sınırlı olduğu zaman, metan üretimi yerine, SO_4 indirgenmesi enerji yönünden tercih edilmektedir. Bu yüzden, yüksek konsantrasyonlarda tiyosülfat ve sülfat içeren endüstriyel atıksular, H_2S konsantrasyonu arttırması nedeniyle problemlere sebep olmaktadır [9].

Anaerobik arıtma proseslerinde, protein ve amino asit gibi organik maddelerin ayrışmasında NH_4 açığa çıkar. Bu olay azotça zengin atıksuların

arıtımında problem oluşturur. Amonyak, sistemde ortamın pH'ına bağlı olarak NH_4 iyonu şeklinde bulunduğunda anaerobik mikroorganizmalar için zehirli etkiye sahiptir [9].

Toksik maddelerin ve ilaçların inhibisyona etkileri, türlerine ve konsantrasyonlarına göre değişmektedir. Ayrıca bu etki ilaç ve toksik maddelerin hücre zarından aktarım gücüne göre de değişir. Kimi zaman hücre zarının geçirgenliği inhibisyon için birinci derecede önemli etken olmaktadır. Antibiyotikler (penisilinler, sefalosporinler), asit oluşturan bakteriler için tehlike kaynağıdır ve inhibisyona sebep olurlar [22].

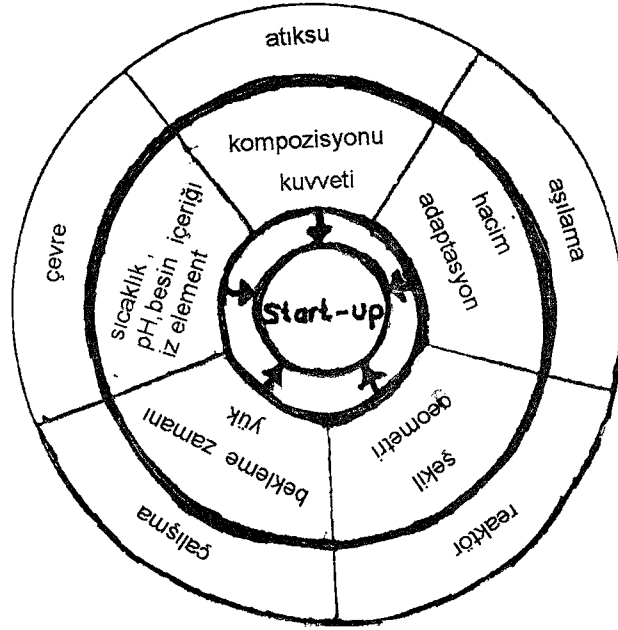
3.2.4.3. Substrat inhibisyonu:

Arıtma sisteminde, düşük konsantrasyonlarda substratlarda mikroorganizmanın büyümesi için gereklidir. Eğer substrat konsantrasyonu yüksek ise sistemde inhibisyona sebep olur [9].

3.2.5. Anaerobik arıtma işlemini başlatma (Start-up):

Start-up anaerobik arıtma proseslerinin en önemli bölümlerinden biridir. Start-up süresi bir çok fiziksel, kimyasal ve biyolojik parametrelere bağlıdır. Şekil 3.2 de görüldüğü gibi, start-up üzerinde atıksu bileşimi, hacim, aşılamanın adaptasyonu ve aktifliği, çevresel etkiler olan sıcaklık, pH, besleme ve iz elementlerin içeriği, çalışma etkileri olan yük oranı, kalma süresi ve sıvı karışımı ile son olarakta reaktör şekli ve büyüklüğü etkilidir.

Başlangıç kültürlerinin büyüme hızını arttırmak için, optimum çevre koşulları gereklidir. Reaktör sıcaklığı (33-37°C) ve pH (6.5-7.8) değerleri arasında olmalı ve besin içeriği dengelenmelidir. C:P oranının 75: 16-1 olması uygun görülmüştür. Atıksuların dengesizliği, durumunda start-up çalışması boyunca besin ilavesi gereklidir. Demir, nikel, kobalt ve molibden gibi iz elementler start-up süresini çok etkileyebilirler. Çünkü bu iz elementleri metan bakterilerin büyümesini etkilerler. Arıtma işleminin başlama evresinde uçucu yağ asitleri konsantrasyonun düşük olmasına bağlı olarak biyogazın metan içeriği de düşük olur [27,28].



ŞEKİL:3.2. Anaerobik Arıtma İşlemini Başlatma için Önemli Parametreler [23].

BÖLÜM 4

ANTİBİYOTİK ÜRETİMİ ve ATIKSULARI

4.1. Antibiyotik Üretimi:

Antibiyotikler, bulaşıcı hastalıkların tedavisinde kullanılan güçlü ilaçlardır. Geniş ölçüde üretilen, en önemli antibiyotiklerden birisi penisilindir. Yaklaşık 140-160 saatlik fermentasyon sonucu üretilen antibiyotik, önce filtrasyon yoluyla katı ortamdan (miselyum ve besiyeri) ayrılır. Daha sonra sulu ortamdaki antibiyotik, ters akım prensibi ile çalışan ekstraktörlerde bütanol fazına geçirilir, derişikleştirilir, çeşitli çözücüler yardımı ile potasyum veya sodyum tuzu halinde kristallendirilir.

Biyosentezle oluşan antibiyotik çeşitli fiziksel ve kimyasal ayırma yollarıyla saf hale getirilir. Ayrıca modifiye edilerek etki profili artırılır [29].

4.2. Antibiyotik Üretimi Atıksuları :

Genel olarak ilaç atıksuları çeşitli organikler olan asitler, aldehitler ve fenoller ile serbest yağlar içerirler.

Penisilin ve benzeri antibiyotikleri üreten ilaç fabrikalarının atıklarının organik yükü fazla olduğundan arıtılmadan doğaya bırakılmamaları gereklidir.

İlaç üretimi atıkları, özellikle fermentasyonla üretilen antibiyotik üretimi atıksuları çok büyük farklılıklar gösterirler. Bunların nedenleri;

- Çok farklı atıksu kaynaklarının olması
- Atıkların büyük bir kısmının yüksek KOİ' ye, çözünmüş katılara, pH değişimine sahip olması

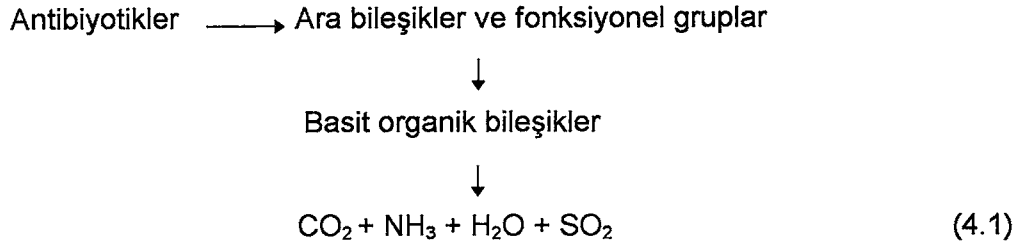
- Atık bileşiminin, üretim değişikliğinden etkilenmesidir

Antibiyotik atıksuları genel olarak aşağıdaki gruplara ayrılırlar:

- Fermentasyon proseslerinden gelen atıksular
- Ekstraksiyon ve temizleme proseslerinden gelen atıksular
- Geri elde etme proseslerinden gelen atıksular
- Zemin ve alet yıkama suları
- Laboratuvar atıkları ve çeşitli atıklar

- Sıhhi atıklar
- Soğutma suyu atığı [27].

Antibiyotiklerin biyolojik olarak parçalanması aşağıdaki şekilde gerçekleşir [28].



Antibiyotikler (sefalosporinler, penisilinler gibi) bulaşıcı hastalıkların tedavisinde kullanılırlar. Bunlar hücre duvarını inhibe edip mikroorganizmaları öldüren (bakterisit) yapıya sahiptirler. Bu yüzden asit oluşturan bakteriler için inhibitördürler. Dolayısıyla biyolojik olarak arıtmak istenen atıksudaki antibiyotik miktarının inhibisyon sınırının altında olması gerekir.

Literatürdeki bir çalışmada, 20000 mgO₂/l KOİ 'ye sahip ilaç atıksuyunun yukarı akışı anaerobik biyolojik filtre prosesiyle arıtılması incelenmiştir ve sonuçta %93 KOİ giderimi sağlanmıştır [29].

Liu ve çalışma arkadaşları [30], yüksek konsantrasyonlu ve kuvvetli asidik olan ilaç atığının kimyasal ekstraksiyon ve nötralizasyon işlemleriyle önartmasını yapıp biyolojik olarak arıtmışlardır.

Xi ve çalışma arkadaşlarının [31], penisilin üretimi atıksuyunun (KOİ=4565-40303 mgO₂/l, BOİ=1440-6802 mgO₂/l, SO₄²⁻ =430-41305 mg/l) aerobik-anaerobik mikroorganizmalarca pH ayarı yapıldıktan sonra arıtılması konusunda patentleri mevcuttur.

Luo ve çalışma arkadaşları [32], bir çeşit antibiyotik olan linkomisin'in derişik konsantrasyonlardaki atıksuyunun arıtımındaki biyolojik hidroliz (asidifikasyon) kademesini pilot ölçekde gerçekleştirmişler ve işlemi mikroorganizmalar ile arıtma verimleri açısından incelemişlerdir.

Literatürde, antibiyotik üretimi atıksuyunun anaerobik arıtılabilirliği çeşitli KOİ konsantrasyonlarında denenmiştir. Anaerobik arıtılabilirlik için gerekli olan

seyrelme oranının azaltılması amacıyla atıksu ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur [33].



BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1. Materyal:

Antibiyotik türevi atıksuyunun anaerobik olarak arıtılabilirliğinin incelendiği bu çalışmada İstanbul 'da faaliyet gösteren bir ilaç fabrikasından temin edilen antibiyotik üretimi atıksuyu kullanılmıştır. Bu çalışma için sisteme beslenen anaerobik çamur Pakmaya/Kocaeli fabrikası anaerobik arıtma tesisinden temin edilmiştir.

Deneyde Kullanılan Sarf Malzemeleri:

- Sülfirik asit %98 (H_2SO_4 , Merck)
- Sodyum hidroksit (NaOH, Merck)
- Amonyum molibdat [$(NH_4)_6 Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, Merck]
- Hidroklorik asit %37 (HCl, Merck)
- Potasyum dihidrojen fosfat (KH_2PO_4 , Merck)
- Gümüş sülfat (Ag_2SO_4 , Merck)
- Civa sülfat ($HgSO_4$, Merck)
- Sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$, Riedelde Häen)
- Demir amonyum sülfat (FAS, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, Merck)
- Potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$, Merck)
- Amonyum meta vanadat (NH_4VO_3 , Riedelde Häen)
- Potasyum hidrojen ftalat ($KHC_8H_4O_4$, Merck)
- Gliserin ($C_3H_8O_3$, Merck)
- Sodyum klorür (NaCl, Merck)
- Dietil eter ($C_4H_{10}O$, Merck)
- Demir sülfat ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$, Merck)
- 1.10 Fenatrolin monohidrat (Merck)
- Sodyum karbonat (Na_2CO_3 , Merck)
- Asetik asit (CH_3COOH , Merck)
- Filtre kağıdı (Millipore AP40)

Deneylerde Kullanılan Cihazlar:

- Anaerobik reaktör (Oksoid)
- pH metre (NEL, pH 890)
- Santrifüj (Heraeus Christ GMBH, UJ, 3)
- Vakum pompası (Vakum brand GMBH)
- Etüv (Elektromag)
- UV-Spektrofotometre (Hewlett Packard 845-2A)
- Fırın (Nüve MF 120)
- İnhibitör (Elektromag)

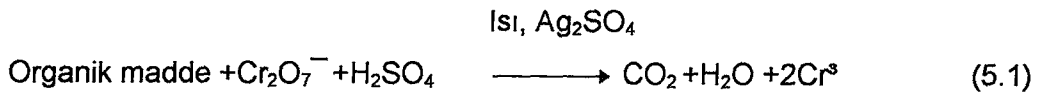
5.2. Yöntem:

5.2.1. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) tespiti:

Kullanılan Metod: Açık Riflaks Metodu (Open Reflux Method)

Temel Prensip: Atıksuyun içinde bulunan organik madde içeriğini tespit etmek için kullanılmaktadır. Oksitlenebilir organik maddeye denk olan oksijen miktarı asitli bir ortamda, güçlü bir kimyasal oksitleyici olan potasyum dikromat kullanılarak temin edilir. Bazı organik bileşiklerin oksitlenmesine yardım etmek için katalizör (Ag_2SO_4) gereklidir. Klor bileşiklerinin olumsuz etkisini ortadan kaldırmak için HgSO_4 da kullanılır.

Organik maddenin oksitlenmesi sonucunda aşağıdaki reaksiyona göre dikromat üç değerli kroma dönüşür.



Kullanılan Cihaz ve Malzemeler:

1. Geri soğutma düzeneği
2. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ çözeltisi (0.0417 M)
3. Ag_2SO_4 'lü H_2SO_4 çözeltisi
5.5g. Ag_2SO_4 %98'lik 1000 g. H_2SO_4 'te çözülür.
4. Ferroin indikatör çözeltisi

0.695 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ile 1.485 g. 1.10 fenatrolin monohidrat distile suda çözülüp 100 ml'ye tamamlanır.

5. Ferro amonyum sülfat çözeltisi (FAS) (0.25M)

98 g $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ distile suda çözülür. 20 ml derişik H_2SO_4 eklenir, soğutulur ve 1000 ml 'ye tamamlanır. Bu çözeltinin normalitesi her kullanımda $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ çözeltisi (0.0417M) ile titre edilerek aşağıda açıklanan formüle göre belirlenir.

Titrasyonda kullanılan $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 'nin hesaplanması için; 10 ml 0.0417 M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ çözeltisi 100 ml'ye seyreltilir. 30 ml konsantre H_2SO_4 eklenir ve soğutulur. 3 damla ferroin indikatörü kullanılarak $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisiyle titre edilir.

$$\text{FAS çözeltisinin normalitesi} = 0.25^* \frac{\text{Titre edilen 0.0417 M } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ Çözeltisi (ml)}}{\text{Titrasyonda harcanan FAS(ml)}} \quad (5.2)$$

6. Kristal HgSO_4

İşlem: Anaerobik ortamdan alınan 3 ml numune 5 dakika 4000 devir/dakikada santrifüj edildikten sonra yeterli oranda seyreltilir, hazırlanan bu çözeltiden 25 ml örnek pipetle çekilir ve 250 ml 'lik ağzı şilifli balona konur ve örneğe 0.5 g HgSO_4 , 2.5 ml Ag_2SO_4 'lü H_2SO_4 çözeltisi ve 12.5 ml 0.0417 M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ çözeltisi eklenir. Son olarak karışıma 35 ml Ag_2SO_4 'lü H_2SO_4 çözeltisi yavaş yavaş ilave edilir. Balon geri soğutucuya bağlanır ,soğutma suları açılır ve karışım 2 saat kaynatılır. Bunu takiben 75 ml distile su geri soğutucunun üstünden doğrudan ve çok yavaş olmak koşulu ile cam balon içine boşaltılarak soğutucu yıkanır. Balon oda sıcaklığına geldiğinde karışım 3 damla ferroin indikatörü ilave edilerek, 0.25 M standart FAS çözeltisi ile titre edilir. Titrasyona rengin mavi-yeşilden kırmızı-kahverengiye döndüğü yere kadar devam edilir ve harcanan FAS miktarı (ml) büretten okunur.

Şahit deney,numune yerine distile su kullanılarak yukarıda yapılan işlemlerin tekrarıyla gerçekleştirilir [34] .

Hesaplama:

$$KOİ(mg O_2/l) = \frac{(A-B) * N * 8000}{\text{numune}(ml)} \quad (5.3)$$

A= Şahit için harcanan FAS çözeltisi (ml)

B= Numune için harcanan FAS çözeltisi (ml)

N= FAS çözeltisi normalitesi

Hesaplama sonucunda bulunan değer numunenin seyrelme oranıyla düzeltilerek gerçek KOİ değeri hesaplanır.

5.2.2. Uçucu yağ asitlerinin (UYA) tespiti:

Kullanılan Cihaz ve Malzemeler:

1. Isıtıcı
2. Kondenser (~76 cm uzunluğunda)
3. Distilasyon balonu (500 ml)
4. Sülfirik asit (1 hacim H₂SO₄ + 1 hacim distile su)
5. Santrifüj
6. Fenolftalein indikatör çözeltisi
7. NaOH çözeltisi (0.1 N)
8. Asetik asit stok çözeltisi.

1.9 ml konsantre asetik asit distile su ile 1000 ml'ye seyreltilir. 0.1 N NaOH 'e karşı standardize edilir.

Düzeltilme Faktörünün (f) Tespiti :

Kullanılan deney düzeneği için düzeltilme faktörü bulunurken asetik asit stok çözeltisinin bir kısmı 250 ml'ye seyreltilir. Bu seyreltik çözelti distilasyona tabi tutulur.

Düzeltilme Faktörü (f);

$$f = \frac{a}{b} \text{ ifadesinden hesaplanır.} \quad (5.4)$$

a: Distilat olarak geri kazanılan uçucu asit miktarı (mg/l)

b: Başlangıçta standart çözeltide kullanılan uçucu asit miktarı (mg/l).

İşlem:

Anaerobik ortamdan alınan 3 ml numune 5 dakika 4000 devir/dakika da santrifüj edilir. Sıvı kısım 100 ml'lik volumetrik balona boşaltılır ve distile suyla tamamlanır. 100 ml'ye seyreltilmiş olan numune distilasyon balonuna alınır ve üzerine 100 ml distile su, 5 ml (1+1)'lik H_2SO_4 çözeltisi ilave edilerek distilasyona tabi tutulur. CO_2 ve H_2S 'den gelen hataları önlemek için ilk 15 ml'lik distilat atılır. Daha sonra 150 ml distilat alınarak distilasyon sona erdirilir. Distilat fenolftalein indikatörü eklenerek 0.1 N NaOH ile titre edilir. Renk pembeye döndüğünde NaOH sarfiyatı okunur[34].

Hesaplama:

$$\text{Asetik asit cinsinden toplam uçucu yağ asitleri (mg/l)} = \frac{60000 \cdot N \cdot \text{Harcanan NaOH (ml)}}{\text{Numune (ml)} \cdot f} \quad (5.5)$$

N= NaOH'ın normalitesi

f= Düzeltme faktörü

5.2.3. Kalevilik tesbiti:

Kullanılan Cihaz ve Malzemeler:

1. Erlen (100 ml)
2. Büret (50 ml)
3. pH metre
4. Sodyum Karbonat (0.02 N)
5. HCl (0.02 N)

20 ml'lik Na_2CO_3 çözeltisi (0.02 N) bir erlene alınır, içine brom krezol yeşili+metil kırmızısı indikatörü (2-3 damla) eklenir. Na_2CO_3 çözeltisi; pH'sı 4.5 'a gelinceye kadar 0.02 N HCl ile titre edilir. Renk maviden kırmızı-pembeye döndüğünde titrasyon sona erer. Harcanan 0.02 N HCl büretten okunur [35].

$$\text{Normalite} = \frac{A \cdot B}{\text{Harcanan HCl (ml)}} \quad (5.6)$$

A= Sodyum karbonat çözeltisinin normalitesi (0.02 N)

B= Sodyum karbonat çözeltisinin hacmi (20 ml)

6. Brom krezol yeşili + metil kırmızısı indikatörü

İşlem:

Anaerobik ortamdan alınan numune 4000 devir/dakika da 5 dakika santrifüj edilir. Sıvı kısım bir erlene alınır ve içine brom krezol yeşili +metil kırmızısı indikatörü eklenir. 0.02 N HCl çözeltisi ile titre edilir. Renk mavi-yeşilden kırmızı-pembeye döndüğünde titrasyon sona erer. Harcanan asit miktarı büretten okunur [35].

$$\text{Kalevilik değeri (mg CaCO}_3\text{ /l)} = \frac{A \cdot N \cdot 50000}{\text{Numune (ml)}} \quad (5.7)$$

A= Harcanan asit miktarı (ml)

N= HCl'nin normalitesi

5.2.4. Katı madde tespiti :

5.2.4.1. Toplam katı madde (TKM) tesbiti :

Kullanılan Cihaz ve Malzemeler:

1. Desikatör
2. Etüv (103-105°C)
3. Buharlaştırma krezelleri (25ml)
4. Hassas terazi

İşlem :

Sabit tartıma gelmiş krozenin darası alınır. Anaerobik arıtımın yapıldığı reaktörden alınan 4 ml numune kroze konur. Etüvde 103-105°C de kuruyuncaya kadar (yaklaşık 3 saat) bekletilir. Sıcak kroze desikatöre alınır ve soğuması beklenir. Sabit tartıma gelmiş olan kroze hassas terazide tartılır [34].

Hesaplama:

$$\text{Toplam katı madde (mg TKM/l)} = \frac{(A-B) \cdot 1000}{\text{Numune (ml)}} \quad (5.8)$$

A= Etüv sonrası arta kalan kurumuş numune + kroze (mg)

B= Boş kroze ağırlığı (mg)

5.2.4.2. Toplam askıda katı madde (TAKM) tesbiti :

Kullanılan Cihaz ve Malzemeler:

1. Filtre kağıdı (millipore, AP 40)
2. Vakum pompası + nuçe erleni
3. Desikatör
4. Etüv (103-105°C)
5. Hassas terazi

İşlem:

4 ml numune sabit tartımadaki filtre kağıdından süzülür. Daha sonra filtre kağıdı 103-105°C'deki etüvde kurumaya bırakılır. kuruyan filtre kağıdı desikatörde soğutulur, tartılır [34].

Hesaplama:

$$\text{Toplam Askıda Katı Madde (mg TAKM/l)} = \frac{(A-B) \cdot 1000}{\text{Numune (ml)}} \quad (5.9)$$

A=Etüv sonrası arta kalan kurumuş numune+filtre kağıdı (mg)

B=Filtre kağıdının ağırlığı (mg)

5.2.4.3. Uçucu askıda katı madde (UAKM) tesbiti:

Kullanılan Cihaz ve Malzeme:

1. Fırın (550± 50°C)
2. Filtre Kağıdı (Millipore AP40)

İşlem:

Toplam askıda katı madde tesbitinden sonra filtre kağıdı 550°C'deki fırında yarım saat kurutulur. Böylece numuneden uçu maddeler uzaklaştırılır. Fırından alınan filtre kağıdı ve numune desikatörde soğutulur tartılır [34].

Hesaplama:

$$\text{Uçucu askıda katı madde (mg UAKM/l)} = \frac{(A-C) \cdot 1000}{\text{Numune (ml)}} \quad (5.10)$$

A= 105°C'de kurutulmuş ve soğutulmuş filtre kağıdı + numune (mg)

C= 550°C'de kurutulmuş ve soğutulmuş filtre kağıdı + numune (mg)

5.2.5. pH :

Deneylerde pH tayini NEL-890 pH metre ile yapılmıştır

5.2.6. Fosfat miktarının tespiti:

Kullanılan Cihaz ve Malzemeler:

1. Spektrofotometre
2. Konsantre HCl
3. Amonyum vanadat-molibdat çözeltisi

25 g amonyum molibdat 300 ml distile suda 1.25 g amonyum metavanadat da 300 ml distile suda çözülürler. Hazırlanan bu iki çözelti karıştırılır ve üzerine 330 ml konsantre HCl yavaş yavaş eklenerek distile suyla litreye tamamlanır.

4. Standart fosfat çözeltisi

0.2195 g KH_2PO_4 distile suda çözülür ve litreye tamamlanır.

İşlem:

Kalibrasyon eğrisinin hazırlanması:

Bir dizi halindeki (4-5 tane) 50 ml'lik volumetrik balonlara sırasıyla artan hacimlerde (1-20 ml) standart fosfat çözeltisi ve 10 ml amonyum vanadat-molibdat çözeltisi konduktan sonra hacimleri distile su ile 50 ml'ye tamamlanır. İyi karıştırılır ve renk oluşumu için 2 dakika beklenir. Şahit çözelti; 10 ml amonyum vanadat-molibdat çözeltisini distile su ile 50 ml'ye tamamlanmasıyla elde edilir [34].

Spektrofotometredeki optik hücreye şahit çözelti konur ve spektrofotometre sıfır optik yoğunluğa ayarlanır. Bundan sonra 470 nm'de sırasıyla her bir kalibrasyon çözeltisinin absorbansı ölçülür. Ölçülen bu absorbanslar volumetrik balonlardaki fosfat miktarına (mg/l) karşı grafiğe geçirilir ve bir doğru elde edilir.

Numune çözeltisinin hazırlanması:

Yeterli oranda seyrelen numuneden 35 ml alınır. 50 ml'lik volumetrik balona konur. Üzerine 10 ml amonyum vanadat-molibdat çözeltisi eklenir ve distile su ile 50 ml'ye tamamlanır. Renk oluşumu için 2 dakika beklenir. Şahit çözelti ile sıfır optik yoğunluğa ayarlanmış spektrofometrede 470 nm'de absorbansı ölçülür. Ölçülen bu absorbansdan kalibrasyon doğrusu vasıtasıyla fosfat miktarına (mg/l) geçilir. Kalibrasyon doğrusundan okunan fosfat miktarı seyrelme oranı ile çarpılır [34].

Hesaplama:

$$\text{PO}_4^{3-} \text{ (mg/l)} = A \cdot B \quad (5.11)$$

A= Numunenin ölçülen absorbansına karşılık kalibrasyon doğrusundan bulunan fosfat miktarı (mg/l)

B= Numunenin seyrelme oranı (ml/ml)

5.2.7. Sülfat miktarının tesbiti :

Kullanılan Cihaz ve Malzemeler:

1. Spektrofotometre
2. Volumetrik balon (50 ml)
3. Magnetik karıştırıcı
4. Erlen (250ml)
5. Kronometre
6. Baryum klorür
7. Standart sülfat çözeltisi

105 °C 'de bir saat kurutulmuş susuz sodyum sülfat (Na_2SO_4) distile suda çözülür ve litreye tamamlanır.

8. Sodyum klorür (NaCl)
9. İzopropil alkol
- 10 .Stok çözelti

Aşağıda adı geçen maddeler sırasıyla 600 ml'lik beherde karıştırılır:

- 50 ml gliserin
- 30 ml konsantre hidrolik asit

- 300 ml distile su
- 100 ml izopropil alkol
- 75 g. sodyum klorür
- 11. Gliserin (C₃H₈O₃)
- 12. Konsantre HCl

İşlem:

Kalibrasyon eğrisinin hazırlanması:

Bir dizi halindeki (4-5 tane) 50 ml'lik volumetrik balonlara sırasıyla artan hacimlerde (1-40 ml) standart sülfat çözeltisi konduktan sonra hacimleri distile suyla 50 ml'ye tamamlanır. Volumetrik balonlardaki çözeltiler erlenlere boşaltılır, üzerlerine 3 ml stok çözelti konur ve sabit hızda çalışan magnetik karıştırıcıda karıştırılmaya başlanır. Karışmakta olan çözeltilere yaklaşık 0.0085 g BaCl₂ eklendiği anda kronometre çalıştırılır. Çözelti 4 dakika boyunca sabit hızda karıştırılır. Karıştırma biter bitmez şahit çözelti ile optik yoğunluğu sıfıra ayarlanmış spektrofotometrede 420 nm'de absorbansları okunur. Okunan bu absorbanslar numunelerdeki sülfat çözeltisi yerine distile su konmasıyla ve yukardaki işlemlerin tekrarlanmasıyla elde edilir.

Numune çözeltisinin hazırlanması:

Yeterli oranda seyrelen numuneden 50 ml alınır, 250 ml'lik erlene konur ve üzerine 3 ml'lik stok çözelti ilave edilir. Bu karışım magnetik karıştırıcıda karıştırılırken BaCl₂ eklendiği an kronometre çalıştırılır. 4 dakika sonra karıştırma sona erer ve spektrofotometrede karışım absorbansı okunur. Okunan absorbansdan kalibrasyon doğrusu vasıtasıyla sülfat miktarı (mg/l) geçilir. Kalibrasyon doğrusundan elde edilen sülfat miktarı seyrelme oranı ile çarpılır [35].

Hesaplama:

$$\text{SO}_4^{2-} \text{ (mg/l)} = A \cdot B \quad (5.12)$$

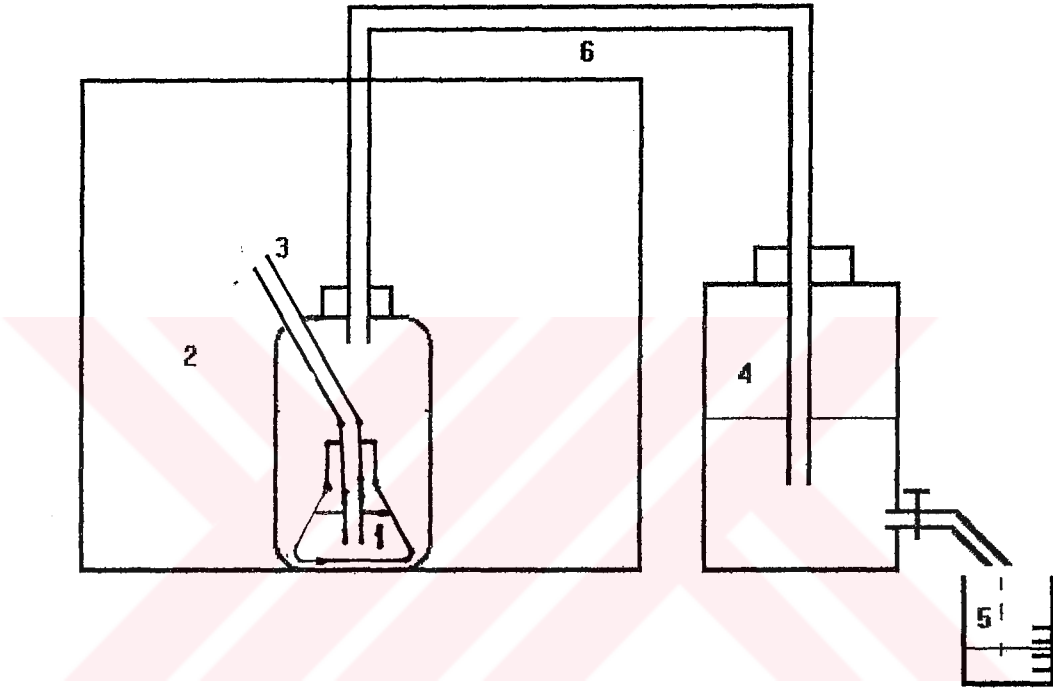
A=Numunenin kalibrasyon doğrusundan bulunan sülfat miktarı (mg/l).

B=Numunenin seyrelme oranı.

5.3. Deneyler:

5.3.1. Deney düzeneği ve işlem:

Antibiyotik türevi atıksularının anaerobik olarak arıtılabilirliğinin incelendiği bu çalışma Şekil-5.1 ve 5.2' de akış diyagramı ve resmi görülen deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir.



1- Anaerobik Kavanoz, 2- Inkibator, 3- Numune Alma Hattı, 4- Aspiratör Şişesi, 5- Yağ Toplama Kabı Olarak Kullanılan Mezür, 6- Biyogaz Hattı.

ŞEKİL: 5.1. Anaerobik Arıtım Sisteminin Akış Diyagramı.

Bütün deneyler 1lt' lik anaerobik reaktörün içine 300 ml' lik erlen yerleştirilerek, sistem %70 oranında, arıtılacak karışım + çamur ile doldurularak gerçekleştirilmiştir. Arıtma 37 °C' de glükoz ile beslenen anaerobik çamur ile gerçekleştirilmiştir.

Deney düzeneğinde, hem anaerobik kavanoza giriş ve çıkışlarda, hem de aspiratör şişesinde ve boru hattında her türlü kaçak ve sızıntıyı önlemek için gerekli tedbirler alınmış ve sızdırmazlık sağlanmıştır. Anaerobik ortam reaktöre azot gazı beslenerek temin edilmiştir. Sabit sıcaklıkta (37±1 °C) yapılan tüm deneylerde sisteme belirlenen oranda atıksu ve çamur karışımı beslenmiş, anaerobik ortam oluşturulmuştur.

Deneyler boyunca ortam pH' sının mikroorganizmalar için uygun pH aralığında (6.8-7.5) olması sağlanmıştır. Bu aralık dışına çıktığında gerekli kimyasal ilavesi ile tampon madde olarak NaHCO_3 ilave edilmiştir.

Anaerobik arıtma işleminde oluşan biyogaz, yağ ile doldurulmuş aspiratör şişesinde toplanmıştır. Aspiratör şişesindeki biyogaz ile yağ yer değiştirerek biyogaz toplama kabı olarak kullanılan mezürün içinde toplanan yağ miktarından biyogazın hacim olarak değeri tespit edilmiştir.



ŞEKİL: 5.2. Anaerobik Arıtma Sistemi.

5.3.2. Antibiyotik türevi atıksuyunun anaerobik arıtılması:

İstanbul' da bulunan bir ilaç fabrikasından temin edilen antibiyotik türevi atıksuyunun arıtılabilirliğinin incelenmesi amacı ile çeşitli oranlarda seyreltilen, orjinal atık su ile ekstraksiyon yöntemi uygulanarak bir miktar organik yükü giderilmiş atıksu, anaerobik olarak arıtma tabi tutulmuştur.

5.3.2.1. Atıksu karakteristiği:

Bu çalışmada kullanılan antibiyotik türevi atıksuyunun tespit edilmiş olan karakteristik değerleri Tablo-5.1' de verilmiştir.

TABLO: 5.1. Antibiyotik Türevi Atıksuyunun Karakteristik Değerleri.

Bileşenler	Değerler
KOl (mg O ₂ /l)	76400
TKM (mg/l)	112000
TAKM (mg/l)	4540
UAKM (mg/l)	2240
Renk	Koyu Sarı
pH	4.47
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	15235
PO ₄ ³⁻ (mg/l)	4240

Scherer ve çalışma arkadaşları [35] atıksuda bulunan fosforun C:P oranının 16:1 ile 75:1 (ağırlık/ağırlık) arasında olması gerektiğini bildirmişlerdir. Arıtılan atıksuda bu oran 18.7:1 olup yeterli düzeydedir.

Choi ve çalışma arkadaşları [36] yaptıkları çalışmada metan oluşturan bakteriler ile sülfat parçalayan bakterilerin KOİ/SO₄ oranı 1.7 ile 2.7 arasında olduğunda birbirleri ile baskın olmak amacı ile yarıştıklarını, bu oran arttığında metan oluşturan bakterilerin, oran azaldığında sülfat parçalayan bakterilerin sisteme hakim olduklarını ve ürettikleri hidrojen sülfür ile inhibisyona sebebiyet verdiklerini saptamışlardır. Bu çalışmada KOİ/SO₄ oranı 5.18 olduğundan SO₄²⁻ inhibisyonu söz konusu değildir.

5.3.2.2. Atığın dietileter ile ekstraksiyonu:

Arıtma işlemi uygulanacak olan antibiyotik türevi atıksuyu yüksek organik yüke sahip olduğundan, anaerobik olarak arıtılabilmesi için yaklaşık 7.8-8 kat seyreltilmesi uygulama açısından pratik olmadığından, anaerobik arıtma işlemi uygulanmadan önce atıksuyun organik yükünün azaltılması için ön bir işlem uygulanması gereklidir.

Bunun içinde atıksuyun termodinamik dengesinin bozulup, içinde bulunan organik yükün (antibiyotik ve antibiyotik saflaştırılmasında kullanılan çözücü) uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu amaç ile bu çalışmada atıksuyun dietileter ile ekstraksiyonu yapılarak organik yükünün azaltılması gerçekleştirilmiştir.

5.3.2.3. Deney tasarımı:

Orjinal atıksu ile ekstrakte edilmiş atıksuyun değişik oranlarda (KOİ=10000, 15000, 20000, 25000 ve 30000 mg O₂/l) seyreltilmeleri ile elde edilen çözeltiler anaerobik arıtmaya tabi tutulmuşlardır. Anaerobik arıtma işlemi, pH değeri 6.8 ile

7.5 aralığında, sıcaklık 37 ± 1 °C' de gerçekleştirilmiştir. Reaktörde biyokütle + atıksu hacmi 180 ml olacak şekilde hesaplanmıştır.

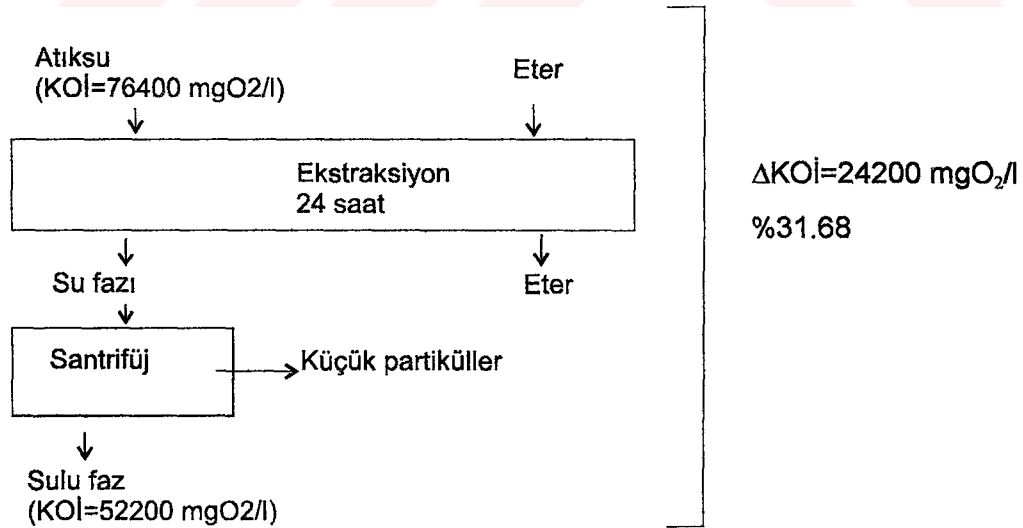
Biyokütle miktarı ise, her denemede anaerobik sistemdeki UAKM miktarının (UAKM=2112 mg/l) aynı olmasına özen gösterilerek hesaplanmıştır.

Atıksuyun asidik olması nedeni ile; belli oranda seyreltilerek hazırlanan farklı derişimlerdeki atıksuların pH' sı NaOH kullanılarak yaklaşık 7.0 civarına getirilmiş ve atıksuyun uygun oranda biyokütle ile karıştırılmasından sonra 2 g/l NaHCO_3 ilave edilmesi ile arıtma işlemine başlanmıştır. Aynı KOİ değerine sahip 2 tip çözelti ile aynı anda paralel olarak çalıştırılmıştır. Bu çalışmalarda KOİ, UYA, klevlilik, pH, kümülatif biyogaz değışimi izlenmiştir.

5.3.2.4. Deneysel veriler ve değlendirmeleri

İlk olarak orijinal atıksuyun organik yükü ekstraksiyon yöntemi ile bir miktar azaltılarak, KOİ giderimi sağlanmıştır.

Ekstraksiyon işleminde, eşit miktarlarda alınan atıksu ($\text{KOİ}=76400 \text{ mgO}_2/\text{l}$) ve dietileter ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuş ve 24 saat sonunda karışım su ve eter fazına ayrılmıştır (Şekil 5.3). 10 dakika santrifüjlenerek katı partiküllerden kurtarılmış olan sulu fazın KOİ değeri $52200 \text{ mgO}_2/\text{l}$ olarak tespit edilmiştir. Başlangıç değerine göre KOİ değeriindeki azalma atıksudaki çözücülerin ve çözünmesi olası diğer organik bileşiklerin dietileter fazına geçmesiyle olmuştur.



Şekil 5.3. Ekstraksiyon işlemi akış diyagramı

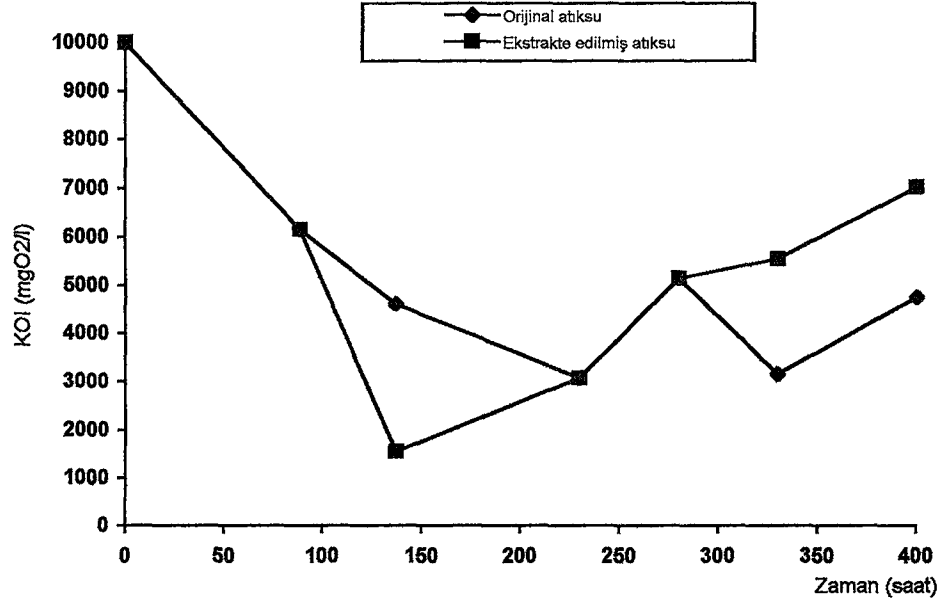
Orjinal ve ekstraksiyon işlemi uygulanmış atık sular 10000 mgO₂/l KOİ değerine kadar seyreltilmiş ve anaerobik arıtmaya tabi tutulmuşlardır. Arıtma süresince elde edilen parametre değişim değeri Tablo 5.2'de ve Şekil 5.4, 5.5'de verilmiştir.

TABLO : 5.2. 10000 mgO₂/l KOİ İle Başlatılan Sistemin KOİ, UYA, pH, Kalemilik ve kümülatif Biyogaz değerlerinin zamana göre değişimi

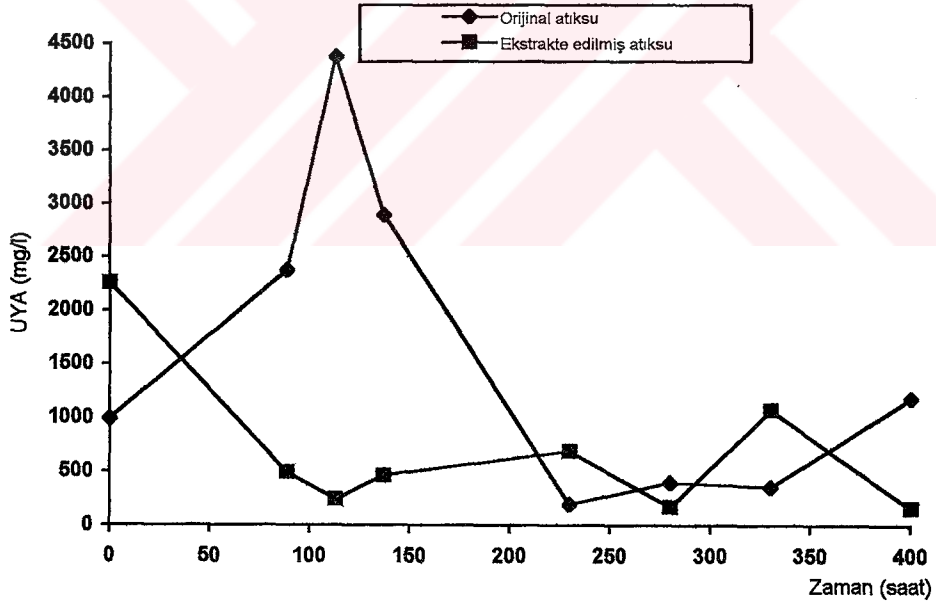
Zaman (saat)	KOİ (mgO ₂ /l)		UYA (mg/l)		pH		Kalemilik (mg/l)		Biyogaz (ml)	
	*	**	*	**	*	**	*	**	*	**
0	10000	10000	994	2255	7.00	7.00	998	739	9.91	9.91
89	6144	6144	2374	495	7.66	7.60	1497	1194	19.82	19.82
113			4376	247	7.60	7.58	2430	1887	26.83	51.99
137	4600	1536	2893	469	7.48	7.53	1847	1727	46.89	87.1
230	3070	3070	197	692	7.50	7.28	2409	1325	107.19	147.2
280	5136	5136	400	173	7.58	7.73	2817	2286	126.28	166.2
330	3150	5530	357	1072	7.82	7.8	2266	2572	132	180.29
400	4728	7000	1180	160	7.71	7.65	3062	2082	140	223.29

* : Orjinal atık

** : Ekstrakte edilmiş atık



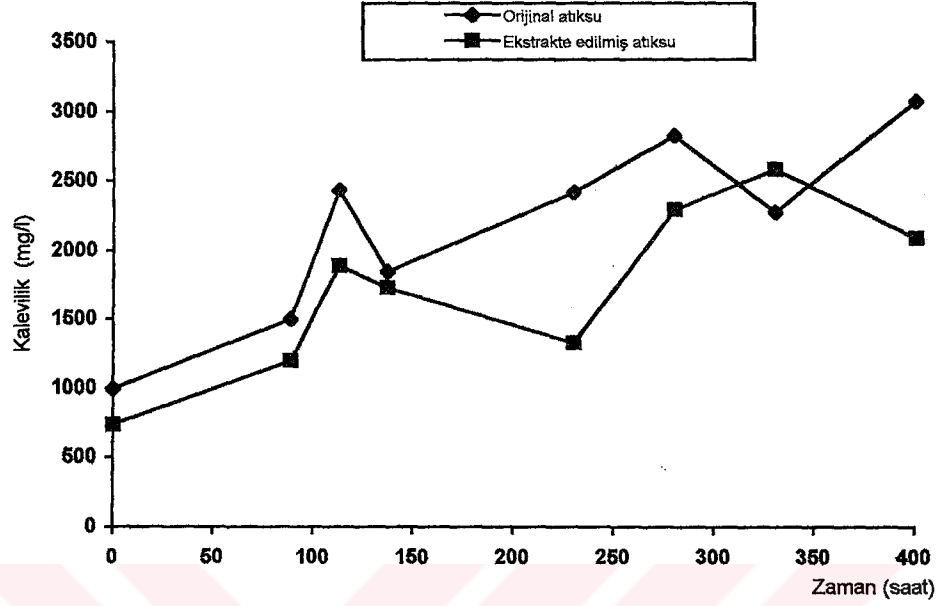
ŞEKİL: 5.4. KOİ değişimi (Giriş KOİ=10000 mgO₂/l)



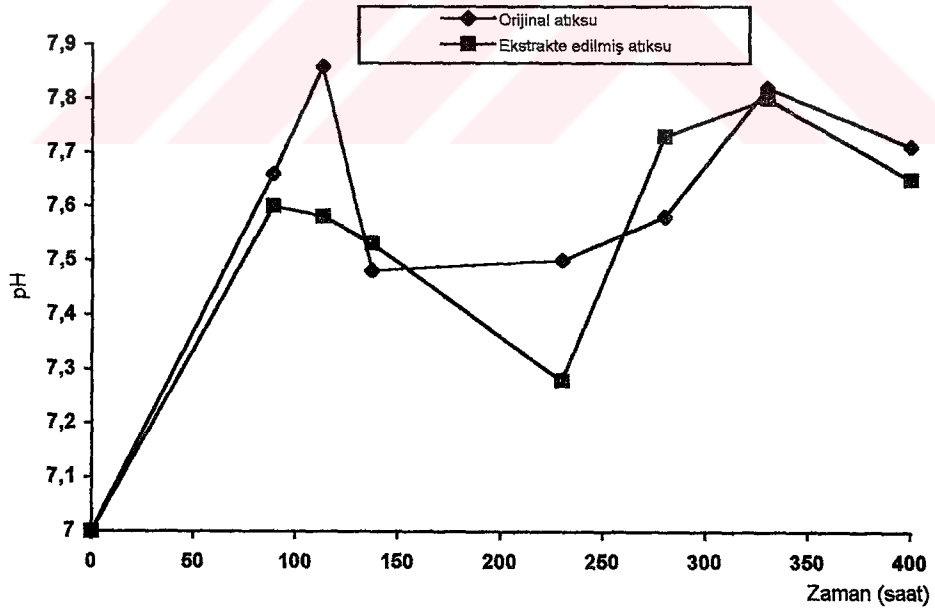
ŞEKİL: 5.5. UYA değişimi (Giriş KOİ=10000 mgO₂/l)

Şekil 5.4'de görüldüğü gibi orjinal atıksuyun yaklaşık 230 satte KOİ değeri 3070 mgO₂/l 'ye ekstraksiyon işlemi uygulanmış atıksuyun ise 137 sate KOİ değeri 1536 mgO₂/l 'ye düşmektedir. Bu sistemde ekstraksiyon yöntemi uygulanmış

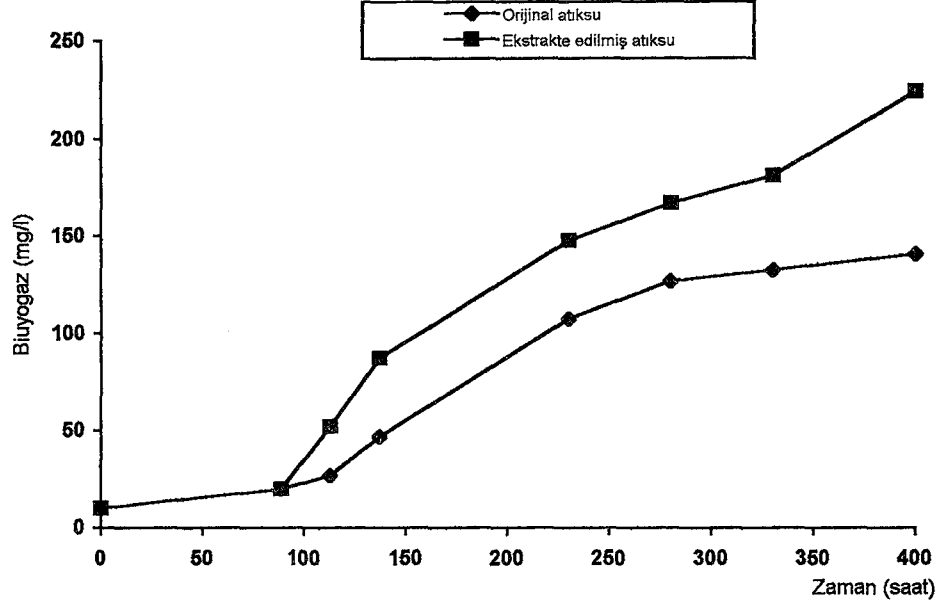
atıksuyun orijinal atıksuya göre daha az zamanda KOİ giderdiği ve %85 verime ulaştığı gözlenmiştir.



ŞEKİL: 5.6. Kalevilik değişimi (Giriş KOİ=10000 mgO₂/l)



ŞEKİL: 5.7. pH değişimi (Giriş KOİ=10000 mgO₂/l)



ŞEKİL: 5.8. Biyogaz değişimi (Giriş KOİ=10000 mgO₂/l)

Şekil 5.6'de kareliklik değerleri iki atıkta da paralellik göstermiştir. Sistemde biriken biyogaz miktarı ölçülmüş ve standart sıcaklık ve basınca çevrilerek Tablo 5.2'de sunulmuştur. Biyogaz ilk 89 saatte her iki atıkta da aynı miktar gelmiştir. Daha sonraki saatlerde ekstraksiyon işlemi uygulanmış atığın biyogaz miktarı, orijinal atığa göre çok hızla artmıştır.

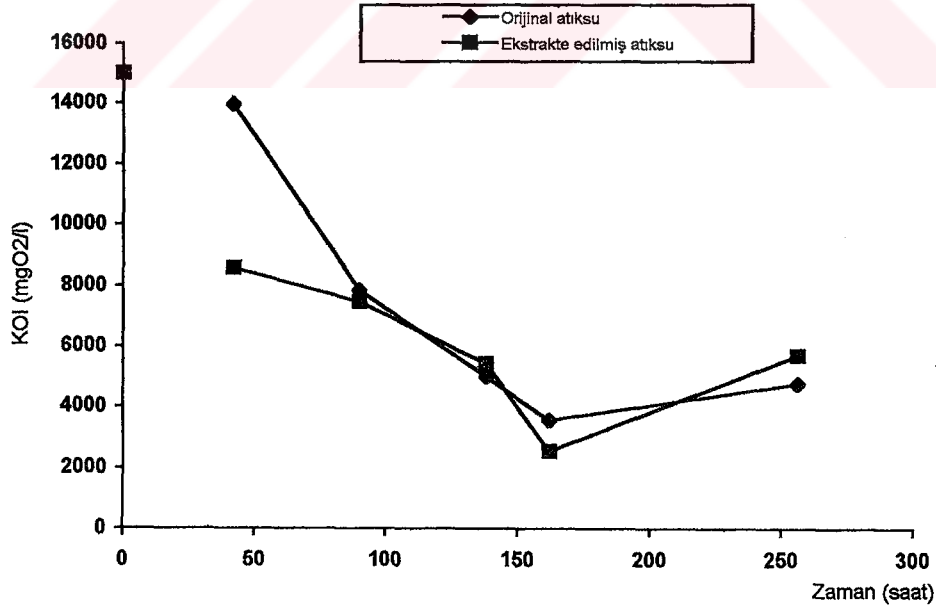
Bir sonraki denemede KOİ miktarı artırılmış ve her iki tip atığın arıtma verimi incelenmiştir. Tablo 5.3'de KOİ değeri 15000 mgO₂/l olan atıkların deneysel sonuçları gösterilmiştir.

TABLO: 5.3. 15000 mgO₂/l KOİ ile Başlatılan Sistemin KOİ, UYA, pH, Kalevilik ve Kümülatif Biyogaz Değerlerinin Zamana Göre Değişimi

Zaman (saat)	KOİ (mgO ₂ /l)		UYA (mg/l)		pH		Kalevilik (mg/l)		Biyogaz (ml)	
	*	**	*	**	*	**	*	**	*	**
0	15000	15000	1179	1572	7.06	7.02	2576	3123	0	0
89			1286	500	7.78	7.28	1347	1470	4	4
113	13975	8570	750	2859	7.20	6.75	2143	1837	214.3	214.8
137	7840	7463	1894	465	7.66	7.18	1916	1616	221.9	221.9
230	5000	5434	465	3074	7.14	7.14	1676	2335	254.8	369.8
280	3570	2533	572	1572	7.20	7.54	1856	1516	282.3	518.7
330			143	238	6.94	7.60	1437	2395	289.4	810.5
400	4760	5710	179	822	7.20	7.51	1556	1434	322.4	820.5

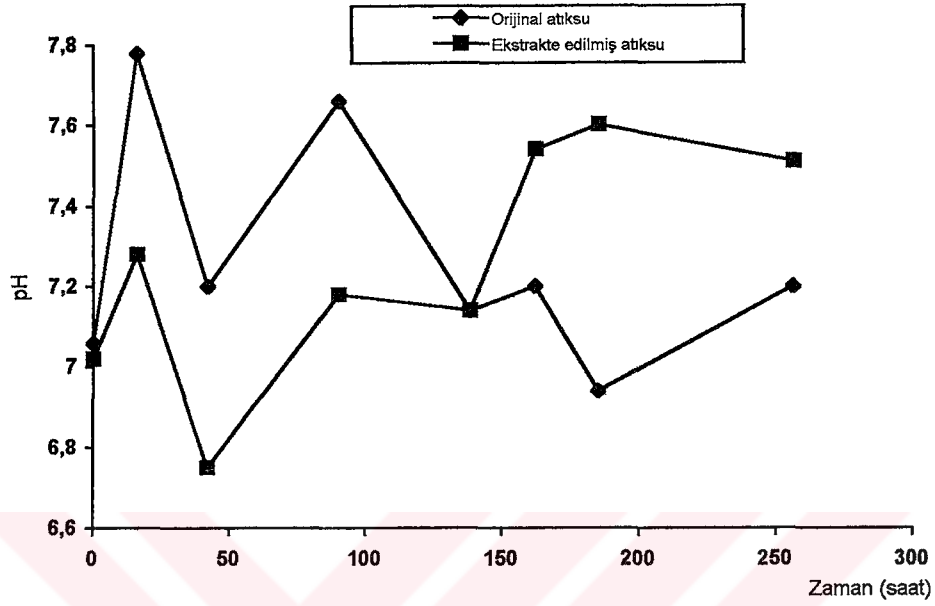
* : Orijinal atık

** : Ekstrakte edilmiş atık

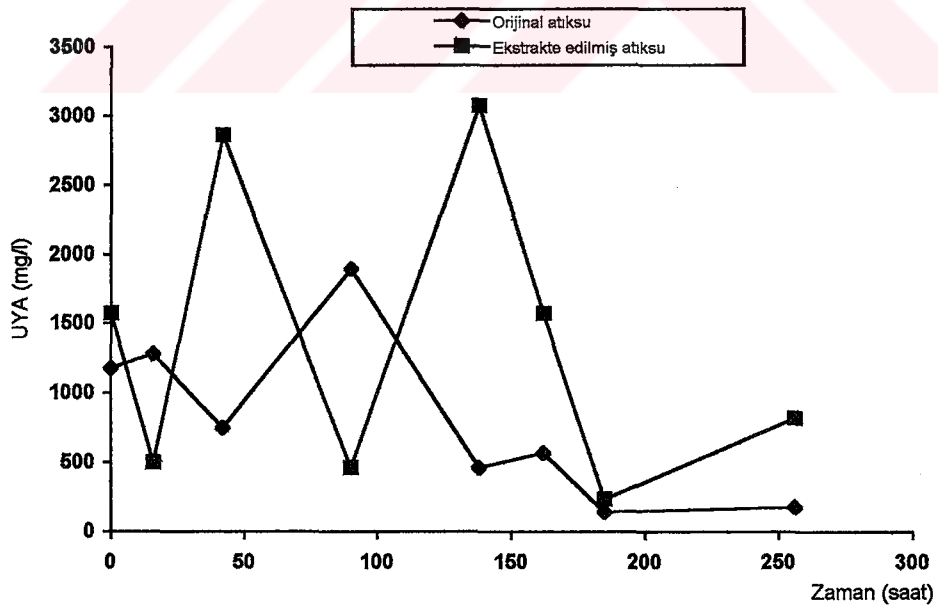


ŞEKİL: 5.9. KOİ değişimi (Giriş KOİ=15000 mg O₂/l)

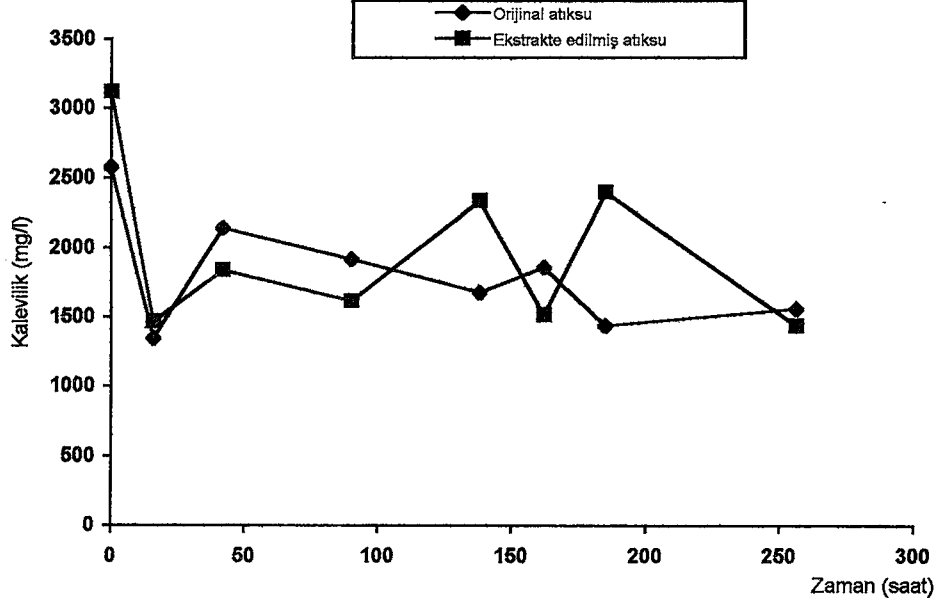
Şekil 5.9'de görüldüğü gibi orijinal atıksuyun KOİ değeri verimi 162 saat sonunda %76 olarak bulunmuştur. Buna karşılık ekstraksiyon yöntemi uygulanmış atıksuda ise %83'lük verime ulaşılmıştır.



ŞEKİL: 5.10. pH değişimi (Giriş KOİ=15000 mg O₂/l)



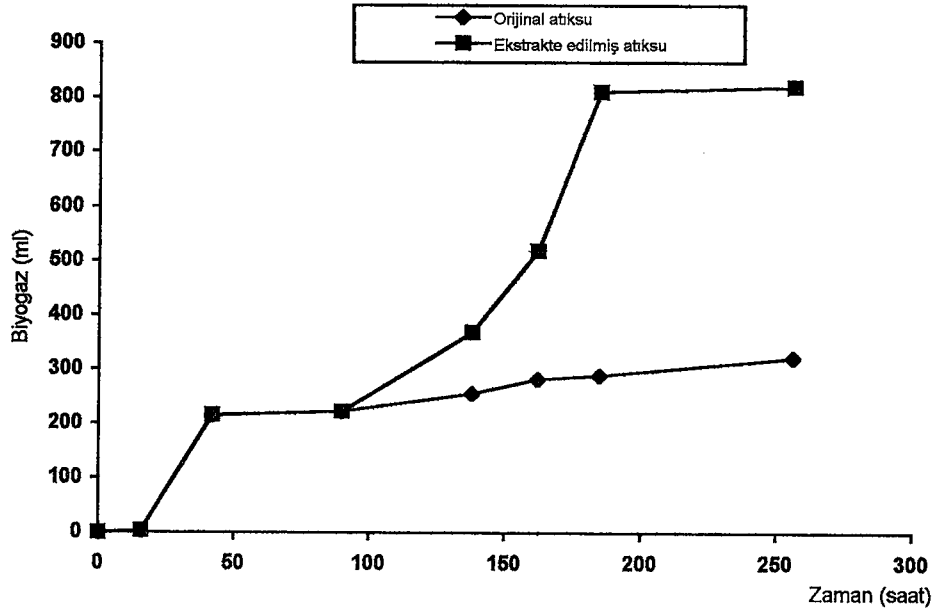
ŞEKİL: 5.11. UYA değişimi (Giriş KOİ=15000 mg O₂/l)



ŞEKİL: 5.12. Kalevilik değişimi (Giriş KOİ=15000 mg O₂/l)

Şekil 5.10'da görüldüğü gibi pH değişimi orjinal atıksuda 19. ve 90.5 saatlerde pH aşırı yükseldiği için HCl ile ayarlanmıştır. Ekstraksiyon yöntemi uygulanmış atıksuda böyle bir durumla karşılaşılmasıdır.

Genellikle kalevilik değeri düştüğünde UYA'dinde artış görüldüğünden Şekil 5.11'daki UYA değişimleri ile Şekil 5.12'deki kalevilik değerlerin değişimleri arasında paralellik görülmektedir.



ŞEKİL: 5.13. Biyogaz değişimi (Giriş KOİ=15000 mg O₂/l)

Şekil-5.13'deki biyogaz değişiminin ilk 90 saatte her iki sistemde de aynı miktarda olduğu görülmüştür. Her iki sistemde de 162 saatten sonra KOİ giderimi sağlanmadığından biyogaz miktarındada azalma görülmüştür. Bu da bize artmanın 162 saat sürdüğünü göstermiştir.

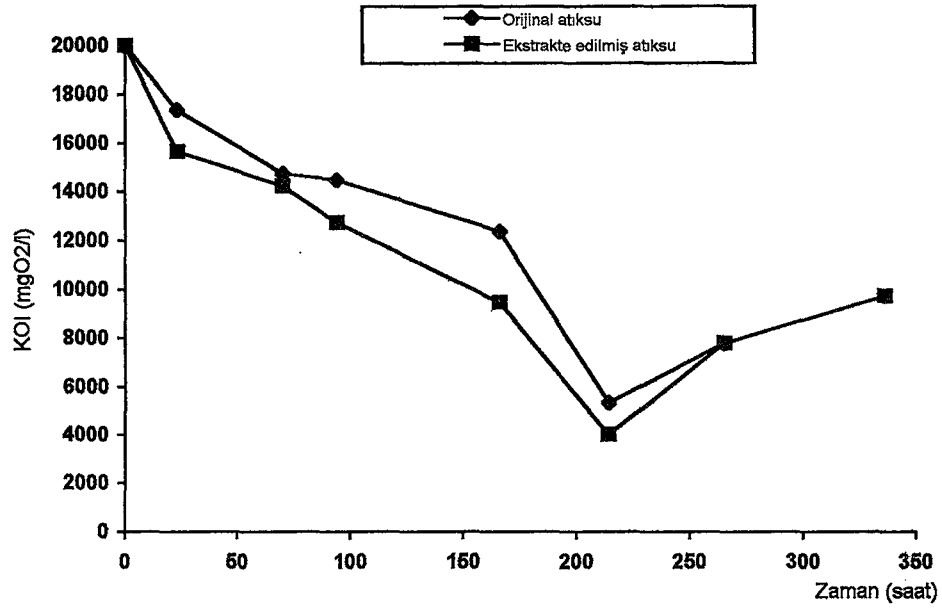
KOİ değeri 20000 mgO₂/l'ye ayarlanmış çalışmada bulunan deneysel veriler Tablo 5.4'de gösterilmiştir.

TABLO: 5.4. 20000 mgO₂/l KOİ ile Başlatılan Sistemin KOİ, UYA, pH, Kalkivilik ve Kümülatif Biyogaz Değerlerinin Zamana Göre Değişimi

Zaman (saat)	KOİ (mgO ₂ /l)		UYA (mg/l)		pH		Kalkivilik (mg/l)		Biyogaz (ml)	
	*	**	*	**	*	**	*	**	*	**
0	20000	20000	893	786	6.98	6.97	1975	2215	0	0
23	17358	15658	643	393	7.50	7.42	1800	1556	8	4
70	14726	14224	428	2144	6.26	7.44	3487	1511	12.04	109.4
94	14450	12723	714	571	6.92	7.50	4417	1395	21.31	128.9
166	12359	9451	285	786	7.6	7.4	1197	1796.5	40.61	295.56
214	5330	3999	2073	1215	7.56	7.12	1395	1627	104.26	321
237	-	-	357	786	7.02	7.46	1860	1742	106	523.13
265	7755	7755	714	714	7.16	7.36	1109	1801	126.3	625.13
336	9693	9693	214	357	7.23	7.30	958	1796	1543	630.18

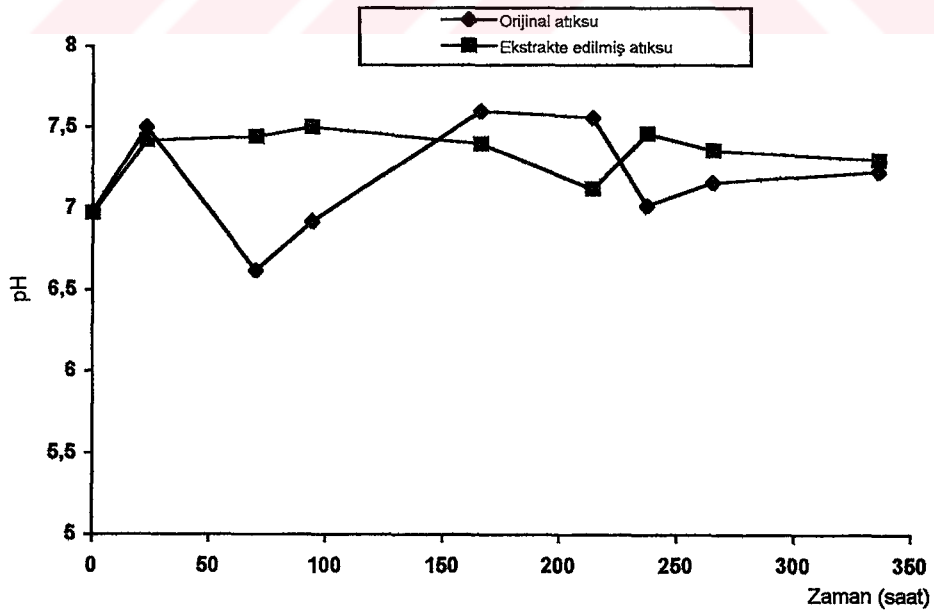
* : Orijinal atık

** : Ekstrakte edilmiş atık

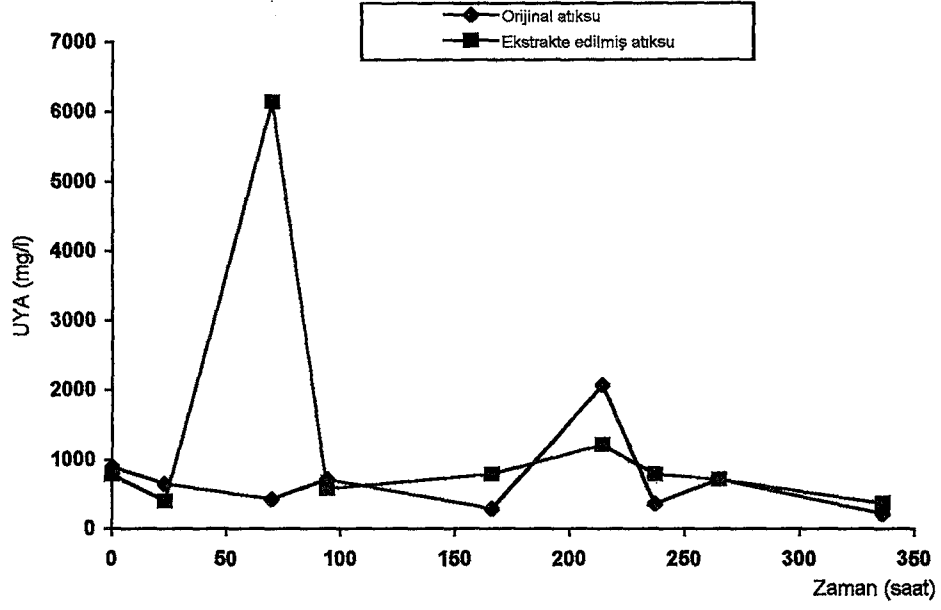


ŞEKİL: 5.14. KOİ değişimi (Giriş KOİ=20000 mg O₂/l)

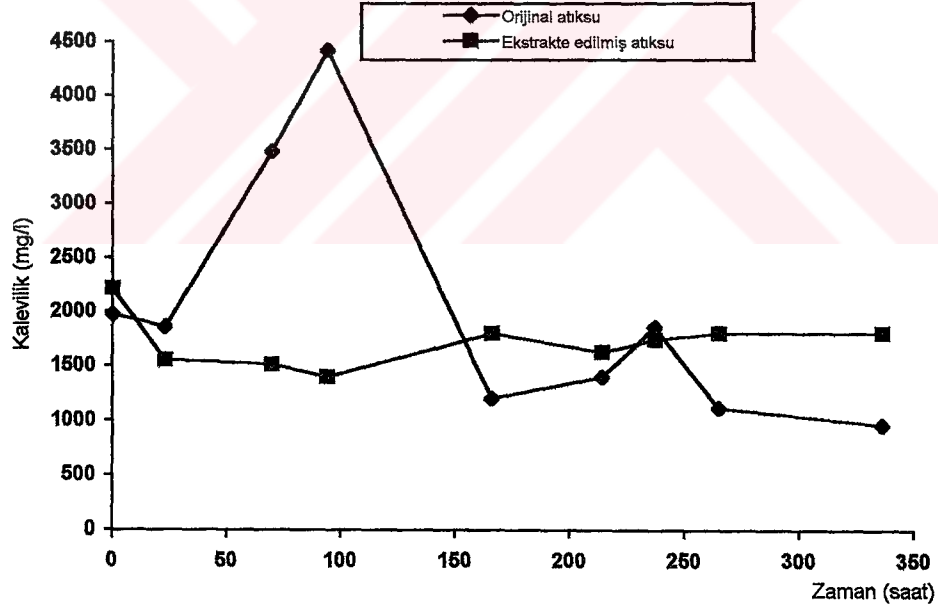
Şekil 5.14'deki KOİ değişiminden her iki atıksuyun paralel çalıştığı ve aralarında çok fark olmadığı görülmüştür. Arıtma işlemi 214 saat sonunda bitmiş ve orijinal atıksuda %73, ekstraksiyon yöntemi uygulanmış atıksuda %80 KOİ giderimi sağlamıştır.



ŞEKİL: 5.15. pH değişimi (Giriş KOİ=20000 mg O₂/l)



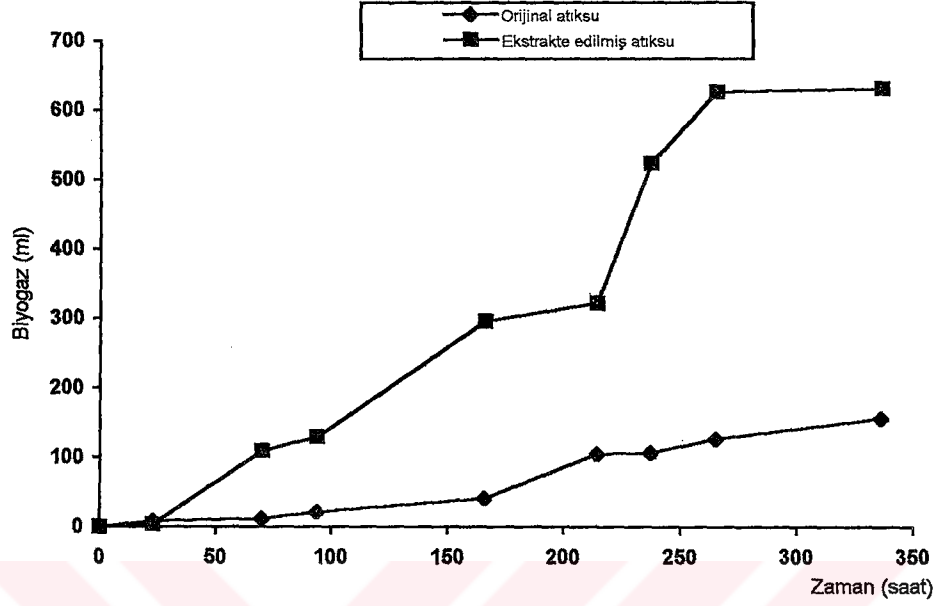
ŞEKİL: 5.16. UYA değişimi (Giriş KOİ =20000 mg O₂/l)



ŞEKİL: 5.17. Kalevilik değişimi (Giriş KOİ=20000 mg O₂/l)

Şekil 5.15'de görüldüğü gibi pH değişimi orijinal atıksuda 23 ve 214. saatlerde pH yükseldiği için HCl ile ayarlanmıştır. Ekstraksiyon yöntemi uygulanmış atıksuda böyle bir durumla karşılaşılmamıştır.

Şekil 5.16'den görüldüğü gibi UYA miktarı anaerobik arıtma için gerekli olan sınırlar arasındadır ve Şekil 5.17'deki kalevilik değerleri ile dengededir.



ŞEKİL: 5.18. Biyogaz değişimi (Giriş KOİ=20000 mg O₂/l)

Şekil 5.18'deki biyogaz değişiminden görüldüğü gibi orijinal atıksuda 214. saatten sonra biyogaz çıkışı azalmıştır. Ekstraksiyon yöntemi uygulanmış atıksudan kazanılan biyogaz miktarı orijinal atıksuya oranla çok daha fazladır.

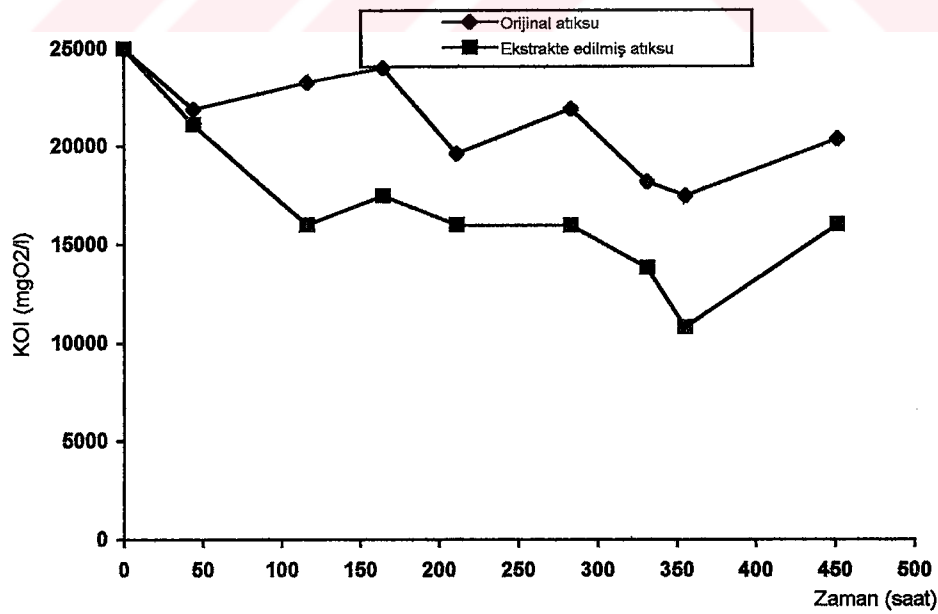
Bu çalışmada, 20000 mgO₂/l KOİ konsantrasyonundaki orijinal ve ekstrakte edilmiş atıksularda yüksek KOİ giderimi sağlanmış ve arıtma gerçekleşmiştir. Bir sonraki çalışmada KOİ değeri 5000 mgO₂/l arttırılarak her iki atıksuyun 25000 mgO₂/l KOİ değerindeki arıtma verimi incelenmiştir. Bulunan deneysel veriler Tablo 5.5'de verilmiştir.

TABLO: 5.5. 25000 mgO₂/l KOİ ile Başlatılan Sistemin KOİ, UYA, pH, Kalevilik ve Kümülatif Biyogaz Değerlerinin Zamana Göre Değişimi

Zaman (saat)	KOİ (mgO ₂ /l)		UYA (mg/l)		pH		Kalevilik (mg/l)		Biyogaz (ml)	
	*	**	*	**	*	**	*	**	*	**
0	25000	25000	1000	804	7.06	7.03	1357	3173	0	0
44	21880	21084	1072	2466	7.19	7.49	2634	4790	5	7
116	23265	15994	2144	1072	7.52	7.42	5029	4817	28.53	228.42
140	-	-	1465	2680	7.30	7.40	3293	3592	72.81	272.42
164	23990	17448	1072	2859	7.34	7.34	4191	3353	192.81	412.42
211	19630	15994	714	2216	7.17	7.28	2395	2155	217.7	457.23
283	21880	15954	1501	965	7.62	7.48	2467	3951	339.7	721.23
331	18176	13813	607	2502	7.52	7.42	4790	2395	363.93	866.65
355	17449	10814	929	2001	7.55	7.42	3592	6825	388.16	951.95
379	-	-	1072	1072	7.52	7.37	2694	2395	417.42	991.21
451	20357	15994	1000	1787	7.81	7.42	2993	3592	513.42	1011.21

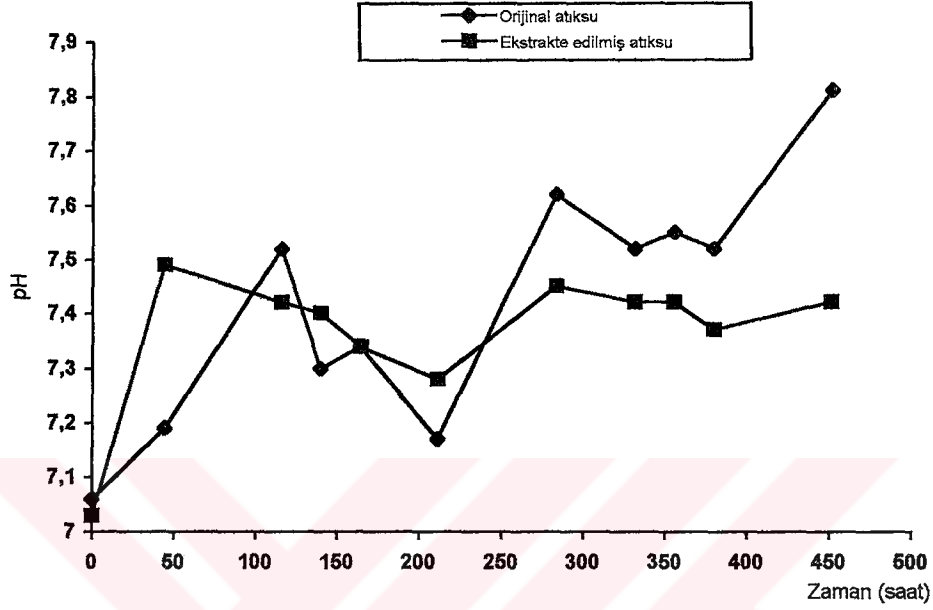
* : Orijinal atık

** : Ekstrakte edilmiş atık

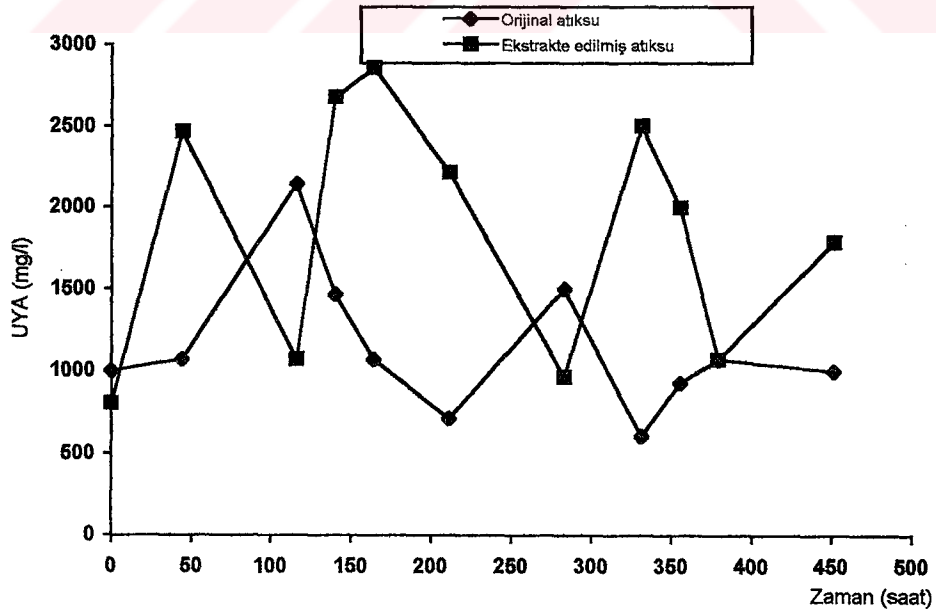


ŞEKİL: 5.19. KOİ değişimi (Giriş KOİ=25000 mg O₂/l)

Şekil 5.19'de görüldüğü gibi 25000 mgO₂/l KOİ'ye seyreltilmiş orjinal atıksuda önemli bir KOİ giderimi sağlanamamıştır ve arıtma gerçekleşmemiştir. Buna karşılık ekstraksiyon yöntemi uygulanmış atıksuda %56 KOİ giderimi sağlanmıştır.



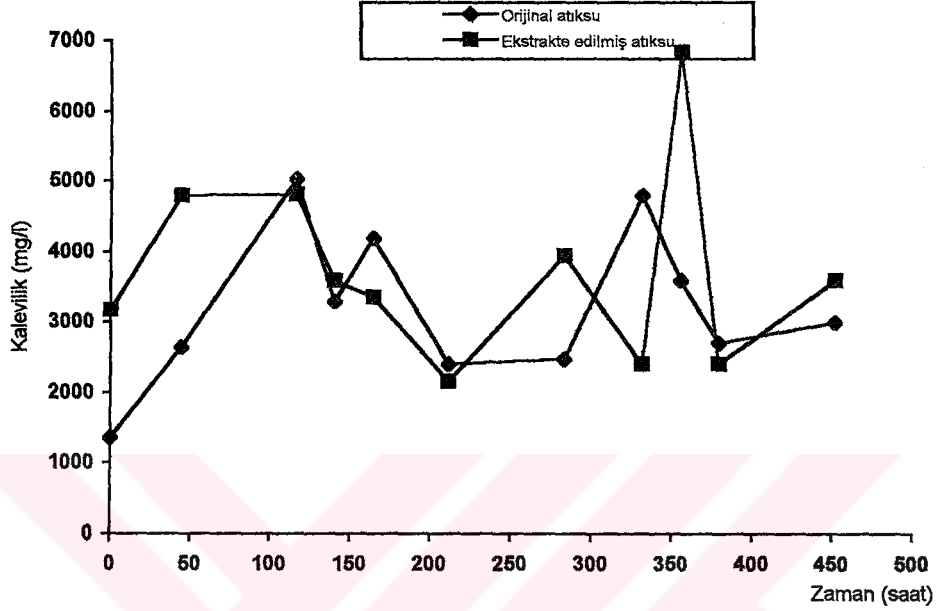
ŞEKİL: 5.20. pH değişimi (Giriş KOİ=25000 mg O₂/l)



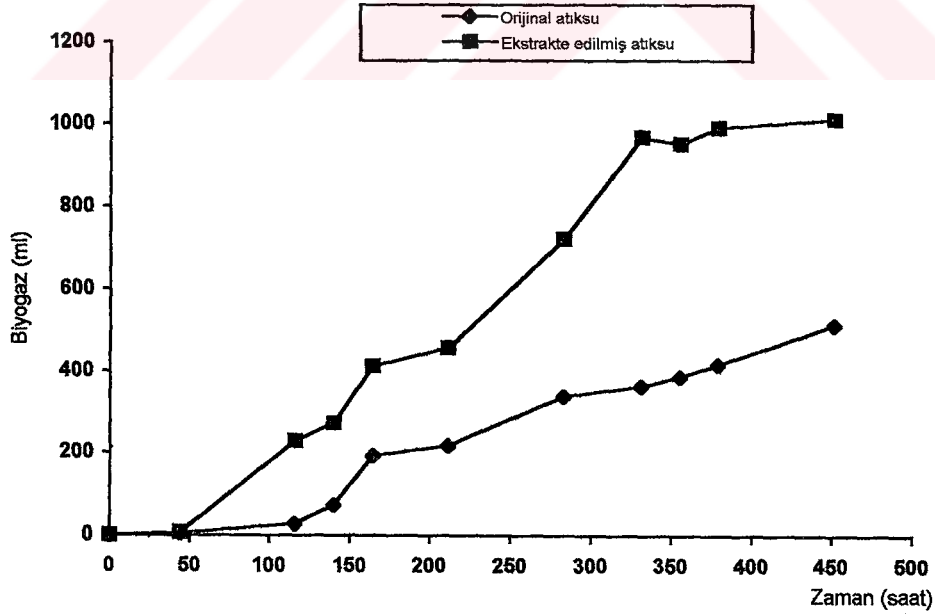
ŞEKİL: 5.21. UYA değişimi (Giriş KOİ=25000 mgO₂/l)

Şekil 5.20'da görüldüğü gibi orijinal atıksuda pH değişimi 116. ve 283. saatlerde pH miktarı yüksek olduğu için HCl ile ayarlanmıştır.

Şekil 5.21'deki UYA değerleri ile Şekil 5.22'deki kalevilik değerleri birbirleriyle dengededir. 331 saatteki kalevilik değerinin yüksek olmasından dolayı UYA miktarının da aynı saatte oldukça düşük olduğu Şekil 5.21'de görülmektedir.



ŞEKİL: 5.22. Kalevilik değişimi (Giriş KOİ=25000 mg O₂/l)



ŞEKİL: 5.23. Biyogaz değişimi (Giriş KOİ=25000 mgO₂/l)

Şekil 5.23'de görülen orijinal atıksu biyogaz değişimi ekstraksiyon yöntemi uygulanmış atıksuyunkine oranla daha azdır.

KOİ 25000 mgO₂/l 'deki yapılan çalışmadaki sonuçlardan yola çıkarak 30000 mgO₂/l KOİ değerindeki her iki atığın artırılması incelenmiştir. Bu çalışmadaki deneysel sonuçlar Tablo 5.6'da verilmiştir.

TABLO: 5.6. 30000 mgO₂/l KOİ ile Başlatılan Sistemin KOİ, UYA, pH, Kalevilik ve Kümülatif Biyogaz Değerlerinin Zamana Göre Değişimi

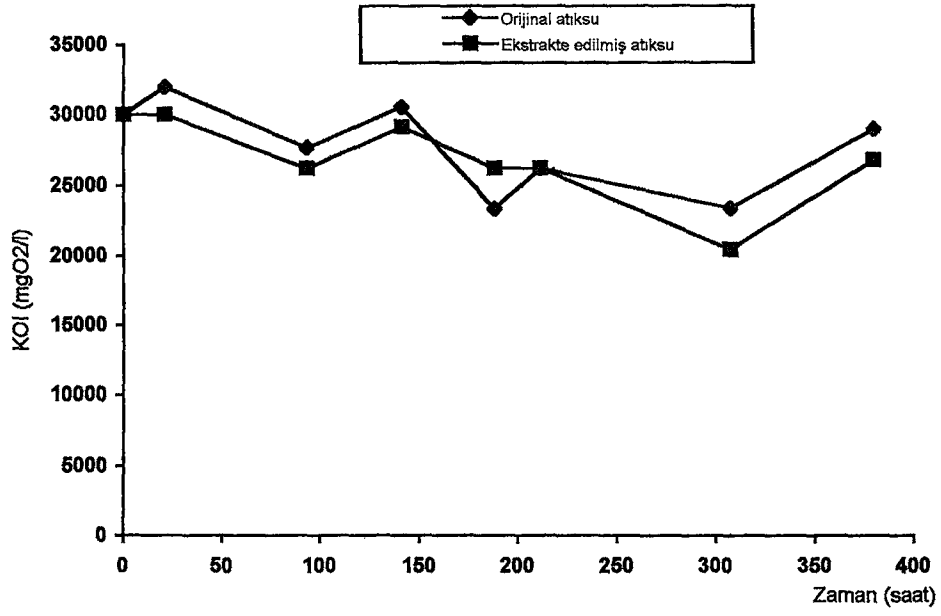
Zaman (saat)	KOİ (mgO ₂ /l)		UYA (mg/l)		pH		Kalevilik (mg/l)		Biyogaz (ml)	
	*	**	*	**	*	**	*	**	*	**
0	30000	30000	2144	2144	7.00	7.04	2395	4790	0	0
21	31989	90000	1430	2967	6.90	7.24	4072	2874	3.9	3.9
93	27628	26174	501	2001	7.36	7.26	3592	2395	47.9	128
141	30536	29082	1430	2859	7.55	7.05	3592	3592	208.9	289
164	-	-	1001	1117	7.44	7.19	3592	2994	488.2	428.4
188	23265	26173	2144	2144	7.51	7.21	3592	3592	492.16	487.8
211	26174	26173	687	1072	7.50	7.52	2994	-	515.74	716.46
307	23265	20357	197	343	7.50	7.51	-	-	540	961
379	28900	26700	1251	1251	7.60	7.45	-	2395	544	1005

* : Orijinal atık

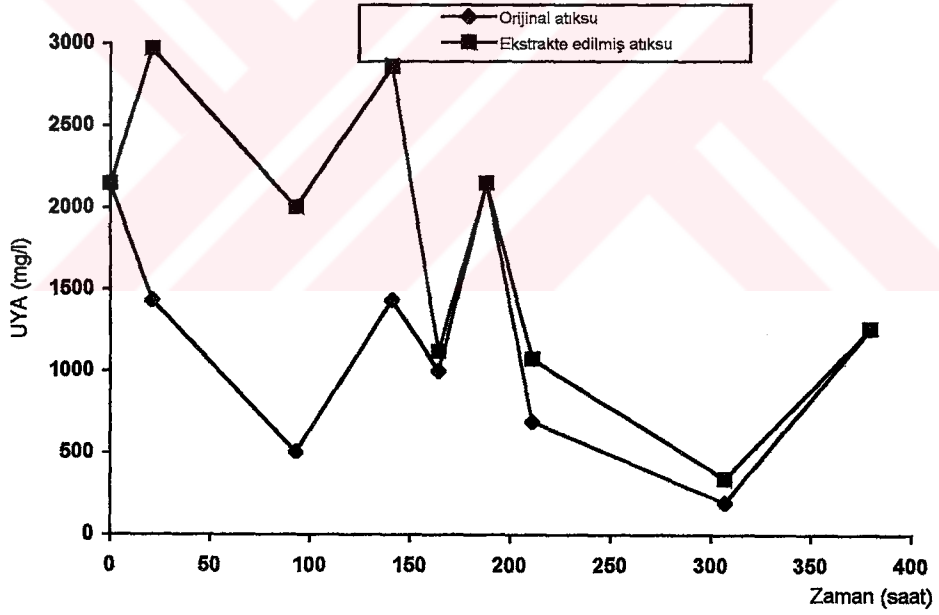
** : Ekstrakte edilmiş atık

Şekil 5.24'de görülen KOİ değerlerinin salınımından her iki atıkta da önemli KOİ düşüşü sağlanmamış ve arıtma başaranlamamıştır.

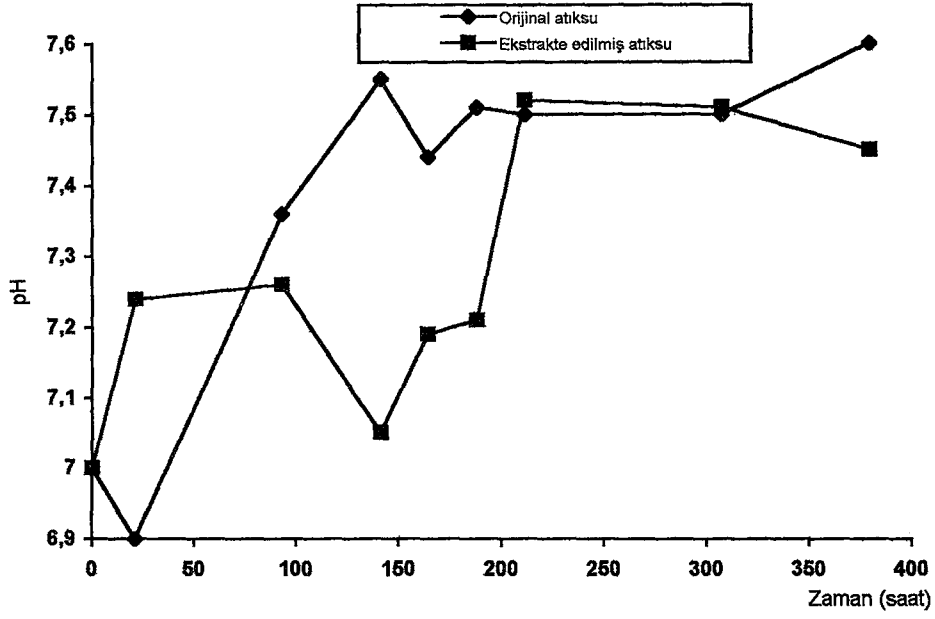
Şekil 5.25'deki UYA değerleri ile Şekil 5.27'daki kalevilik değerleri aralarında uyum içindedir. Bu çalışmada biyogaz çıkışı gözlenememiştir.



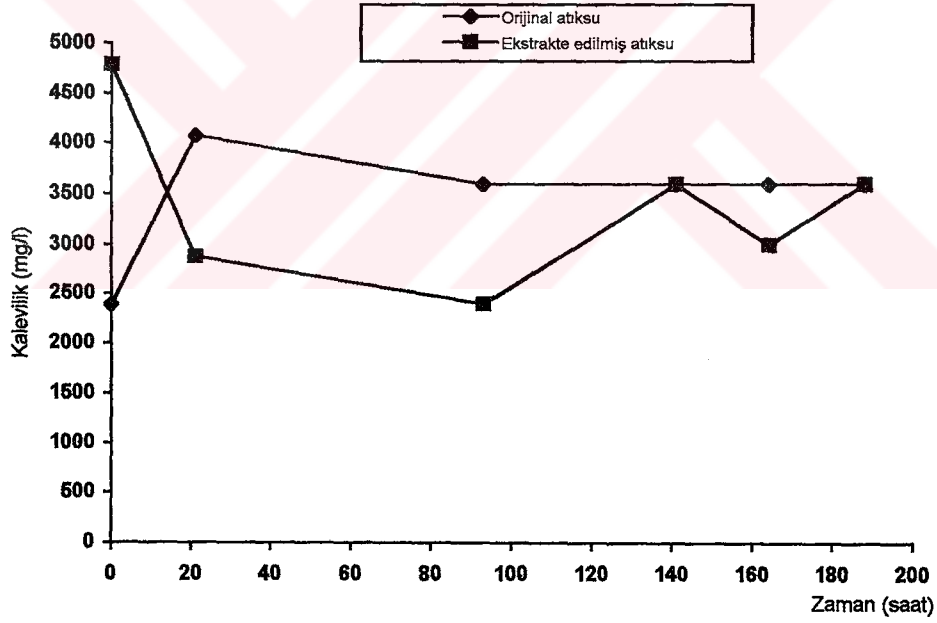
ŞEKİL: 5.24. KOİ değişimi (Giriş KOİ=30000 mgO₂/l)



ŞEKİL: 5.25. UYA değişimi (Giriş KOİ=30000 mgO₂/l)



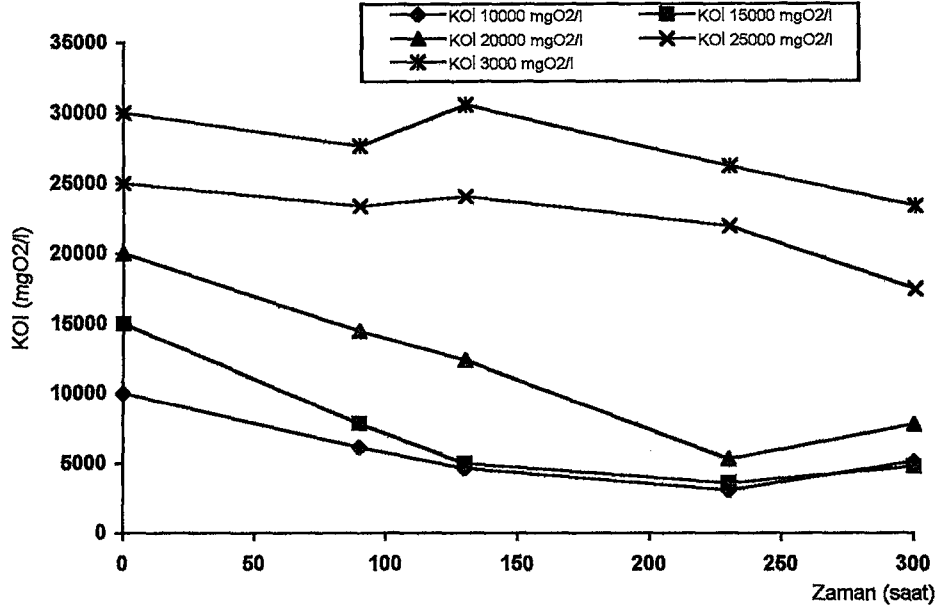
ŞEKİL: 5.26. pH değişimi (Giriş KOİ=30000 mgO₂/l)



ŞEKİL: 5.27. Kalevilik değişimi (Giriş KOİ=30000 mgO₂/l)

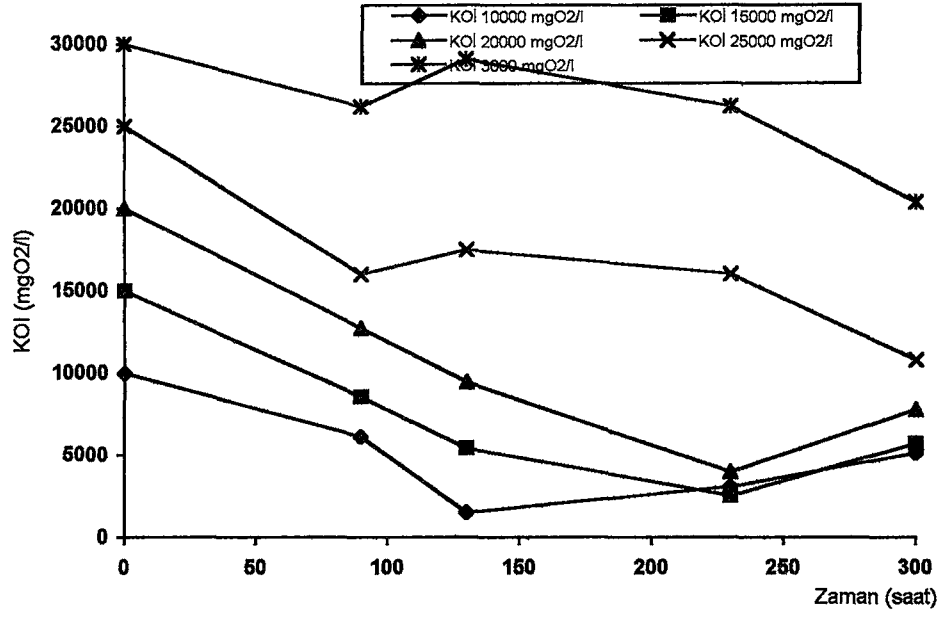
Şekil 5.28'da görüldüğü gibi orijinal atıksu için en yüksek verim olan %76 KOİ giderimi 15000 mgO₂/l KOİ'ye seyreltilmiş çalışmada elde edilmiştir. Bunu 20000 mgO₂/l 'lik çalışma %73 KOİ giderimi sağlayarak takip etmiştir. 25000 mgO₂/l ve 30000 mgO₂/l KOİ'ye seyreltilmiş çalışmalarda ise önemli bir giderme sağlanamamış

ve bu çalışmalarda arıtma başırlanamamıştır. Giriş KOİ'si 30000 mgO₂/l olan çalışmada inhibisyon gözlenmiştir.



ŞEKİL: 5.28. Çeşitli konsantrasyonlardaki orijinal atıksuyun KOİ değışimleri

Şekil 5.29'den görüldüğü gibi 10000 mgO₂/l, 15000 mgO₂/l, 20000 mgO₂/l, 25000 mgO₂/l ile 30000 mgO₂/l değerlerindeki ekstrakte edilmiş atıksu için en yüksek verim (%85) olarak 10000 mgO₂/l'ye seyreltilmiş atıksuda elde edilmiştir. Sırayla 15000 mgO₂/l'de %83, 20000mgO₂/l'de %80, 25000 mgO₂/l'de %56 ve son çalışma olan 30000 mgO₂/l KOİ değerinde ise önemli bir arıtma gerçekleştirilmemiştir.



ŞEKİL: 5.29. Çeşitli konsantrasyonlardaki ekstrakte edilmiş atık suyun KOİ değişimleri

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Günümüzde nüfus yoğunluğunun artmasıyla birlikte çevreye bırakılan kirlilik miktarı ihtiyaçlarla orantılı olarak önceki senelere kıyasla artmaktadır. İlaç atıksularının özellikle antibiyotik üretimi atıksularının organik yükü fazla olduğundan mutlaka arıtılarak çevreye bırakılması gerekmektedir.

Gerçekleştirilen çalışmada antibiyotik türevi üretimi atıksuyunun anaerobik arıtılabilirliği incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

İstanbul'da faaliyet gösteren bir antibiyotik üretim tesisinden temin edilen atıksuyun karakteristik değerleri $KOİ=76400 \text{ mgO}_2/\text{l}$, $TKM=112000 \text{ mg/l}$, $TAKM=4540 \text{ mg/l}$, $UAKM=2240 \text{ mg/l}$, Renk= koyu sarı, $pH=4.47$, $SO_4^{2-}=15235 \text{ mg/l}$, $PO_4^{3-}=4240 \text{ mg/l}$ olarak bulunmuş ve atıksuyun SO_4^{2-} ve PO_4^{3-} içeriğinin, anaerobik arıtma için literatüre göre uygun değerlerde olduğu saptanmıştır.

Bu çalışmada atıksuyun içindeki bir miktar organik yükün azaltılarak atıksudan uzaklaştırılması için ekstraksiyon işlemi kullanılmıştır. Atıksuyun ekstrasyonu ise, atıksu ve dietileter 1:1 oranında karıştırılarak atıksuyun içindeki bir miktar organik yükün eterli faza geçmesiyle gerçekleştirilmiştir. Hem orijinal atıksu hem de ekstraksiyon işlemi uygulanmış atıksuyun aynı şartlarda paralel olarak anaerobik arıtılabilirliği incelenmiştir.

Her iki atıksuda giriş $KOİ$ değeri $10000 \text{ mgO}_2/\text{l}$, $15000 \text{ mgO}_2/\text{l}$, $20000 \text{ mgO}_2/\text{l}$, $25000 \text{ mgO}_2/\text{l}$ ve $30000 \text{ mgO}_2/\text{l}$ olacak şekilde seyreltikten sonra herbiri anaerobik arıtma işlemine tabi tutulmuştur.

Orijinal atıksuda $10000 \text{ mgO}_2/\text{l}$ $KOİ$ değerinde 137 saatte %69 $KOİ$ giderimi sağlanmıştır. $15000 \text{ mgO}_2/\text{l}$ $KOİ$ değerindeki çalışmada ise 162 saat sonunda %76 $KOİ$ giderimi sağlanmıştır. $20000 \text{ mgO}_2/\text{l}$ 'lik çalışmada ise 214 saatte %73 $KOİ$ giderimi sağlanmıştır. $25000 \text{ mgO}_2/\text{l}$ ve $30000 \text{ mgO}_2/\text{l}$ $KOİ$ değerlerindeki çalışmalarda $KOİ$ değerleri dar bir aralıkta salınım yapmış ve sonuçta önemli bir $KOİ$ düşüşü sağlanmamış ve substrat inhibisyonu gerçekleşmiştir.

Ekstraksiyon işlemi uygulanmış atıksuyun, başlangıç $KOİ$ değerleri $10000, 15000, 20000, 25000 \text{ mgO}_2/\text{l}$ 'ye seyreltilerek yapılan anaerobik arıtmada sırasıyla 136 saatte %85 $KOİ$, 162 saatte %83 $KOİ$, 214 saatte %80 $KOİ$, 355 saat

sonunda %56 KOİ giderimi sağlanmıştır. Son deneme olan 30000 mgO₂/l KOİ değerine seyreltilmiş atıksuda önemli bir KOİ düşüşü gözlenememiş ve arıtma gerçekleşmemiştir.

Tüm denemelerde, orjinal atıksuyun arıtılmasından çıkan biyogaz miktarının, ekstraksiyon işlemi uygulanmış atıksuyun arıtılmasından elde edilen biyogaz miktarına göre oldukça az olduğu görülmüştür.

Bu çalışmada, ekstrakte edilmiş atıksuyun arıtımı orjinal atıksuya göre daha kısa zamanda gerçekleşmiş ve daha fazla KOİ giderimi sağlanmıştır. Ayrıca hem orjinal hem de ekstrakte edilmiş atıksuyun anaerobik arıtımında seyreltilme oranının azalması durumunda substrat inhibisyonunun söz konusu olduğu ve arıtma veriminin düştüğü gözlenmiştir.

Bundan sonraki çalışmalarda çeşitli iz elementler denenerek arıtma koşullarının optimizasyonuna gidilebilir.



KAYNAKLAR

- [1] Operation of Municipal Wastewater Treatment Plants, Manual of Practice, Printed in USA by Imperial Printing Co. St.Jospeh,.Mich.No.11, Vol.2, (1990).
- [2] LINKE, W. , Microbiology of Wastewater Treatment , CURI, K. (Ed.), Theory and Practice of Biological Wastewater Treatment, Boğaziçi University, İstanbul, (1976).
- [3] NEMEROW, N.L., Industrial Water Pollution Origins, Characteristics and Treatment, Addison-Wesley Publ. Company, in Canada,(1974).
- [4] Operation of Municipal Wastewater Treatment Plants, Manual of Practice, Printed in USA by Imperial Printing Co. St.Jospeh,.Mich.No.11, Vol.1, (1990).
- [5] EPA, Treatment Technologies, 2nd. Ed., Government Inst., Inc. Technologies, USA, (1991).
- [6] ELLIS, R.H., Pretreatment of Industrial Wastes, Manual of Practise, No.FD.3, The Global Enviromental, Newyork, (1981).
- [7] KARPUZCU, M., Çevre Müh. Giriş , İTÜ İnşaat Fakültesi Matbası, İstanbul, (1988).
- [8] GRADY, L. C. P., LİM , H. C. , Pollution Engineering and Technology, Biological Wastewater Treatment Theory and Application, Pergamon Press Ltd, London, (1980).
- [9] MACCARTY , P. L., Anaerobic Waste Treatment Funtamentals , Part one, Public Works, Stanford, (1964).
- [10] MCCARTY , P.L., Anaerobic Waste Treatment Fundamentals ,Part two, Public Works ,Stanford, (1964).
- [11] ÖZTÜRK, İ., Türkiye'de Endüstriyel Atıksularda Havasız Arıtma Tatbikatları, İTÜ, İstanbul, (1993).
- [12] O'ROURKE, J.T., Kinetics of Anaerobic Treatment at Reduced Temperatures, Pergamon Press Ltd, London, (1968).
- [13] ALEXANDRIA, Anaerobic Sludge Digestion, Manual of Practice, No. 16, pp3-5, (1987).

- [14] MUSLU, Y., Atıksuların Arıtılması, İTÜ Yayınları, Yayın No 1535, İstanbul,(1994).
- [15] IZA, J., COLLERAN, E., PARIS, J.M., WU, W., International Workshop on Anaerobic Treatment Technology for Municipal and Industrial Wastewaters, Summary Paper, Wat.Sci., Tech., Vol.24, No.8, pp1-16, (1991).
- [16] FROSTER, C.F., WASE,D.A.J., Enviromental Biotechnology, Ellis Horwood Series in Chemical Engineering, London, (1987).
- [17] MCCHARTY, P.L., History and Overview of Anaerobic Digestion, 2nd.,Int.Symp. on Anaerobic Digestion, Travemunde, Germany, (1981).
- [18] Operation of Municipal Wastewater Treatment Plants, Manual of Practice,Printed in USA by Imperial Printing Co. St.Jospeh,.Mich.No.11, Vol.3, (1990).
- [19] REHM, H.J., REED, G., Biotechnology, Vol.4, Weinheim, (1991).
- [20] BRANDROWSKI, J., Wastewater Treatment and Disposal Studies, Edited by GR.Nellist, Perganom Press,London, (1989)
- [21] MCCARTY, P.L., MOSEY, F.E., Modelling of Anaerobic Digestion Processes (A Discussion of Concepts), Wat. Sci. Tech., Vol.24, No.8,pp.17-33, (1991)
- [22] DEMAİN, A. L., SOLOMON, N. A. , Biology of Industrial Microorganisims, Butterworths, Newyork, (1985).
- [23] ANDERSON, G. K., KASAPGİL, B., İNCE, O., Microbial Study of Two-Stage Anaerobic During Start-Up , Wat., Res., Vol. 28, No11, pp. 2383-2392, (1994).
- [24] WEİLAND, P., ROZZI, A., The Start-Up, Operation and Monitoring of High-Rate Anaerobic Treatment Systems: Discusser's Report,Wat. Sci. Tech., Vol. 24, No.8, pp 257-277, (1991).
- [25] ERICKSON, L.E., YEE CHAH FUNG,D.,Handbook on Anaerobic Fermentations, Marcel Deker Inc., Newyork, (1989).

- [14] MUSLU, Y., Atıksuların Arıtılması, İTÜ Yayınları, Yayın No 1535, İstanbul,(1994).
- [15] IZA, J., COLLERAN, E., PARIS, J.M., WU, W., International Workshop on Anaerobic Treatment Technology for Municipal and Industrial Wastewaters, Summary Paper, Wat.Sci., Tech., Vol.24, No.8, pp1-16, (1991).
- [16] FROSTER, C.F., WASE,D.A.J., Enviromental Biotechnology, Ellis Horwood Series in Chemical Engineering, London, (1987).
- [17] MCCHARTY, P.L., History and Overview of Anaerobic Digestion, 2nd.,Int.Symp. on Anaerobic Digestion, Travemunde, Germany, (1981).
- [18] Operation of Municipal Wastewater Treatment Plants, Manual of Practice,Printed in USA by Imperial Printing Co. St.Jospeh.,Mich.No.11, Vol.3, (1990).
- [19] REHM, H.J., REED, G., Biotechnology, Vol.4, Weinheim, (1991).
- [20] BRANDROWSKI, J., Wastewater Treatment and Disposal Studies, Edited by GR.Nellist, Perganom Press,London, (1989)
- [21] MCCARTY, P.L., MOSEY, F.E., Modelling of Anaerobic Digestion Processes (A Discussion of Concepts), Wat. Sci. Tech., Vol.24, No.8,pp.17-33, (1991)
- [22] DEMAİN, A. L., SOLOMON, N. A. , Biology of Industrial Microorganisims, Butterworths, Newyork, (1985).
- [23] ANDERSON, G. K., KASAPGİL, B., İNCE, O., Microbial Study of Two-Stage Anaerobic During Start-Up , Wat., Res., Vol. 28, No11, pp. 2383-2392, (1994).
- [24] WEILAND, P., ROZZI, A., The Start-Up, Operation and Monitoring of High-Rate Anaerobic Treatment Systems: Discusser's Report,Wat. Sci. Tech., Vol. 24, No.8, pp 257-277, (1991).
- [25] ERICKSON, L.E., YEE CHAH FUNG,D.,Handbook on Anaerobic Fermentations, Marcel Deker Inc., Newyork, (1989).

- [36] CHOI, E., RIM, J.M., Competition and Inhibition of Sulfate Reducers and Methane Producers in Anaerobic Treatment , Wat. Sci. Tech. , Vol 23, pp. 1259-1264, (1991).



ÖZGEÇMİŞ

Berna Uluözlü, 1972 yılında İstanbul'da doğdu. Orta öğretimini Üsküdar Burhan Felek Lisesi'nde tamamladı. 1990 yılında girdiği Yıldız Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 1991 yılında İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'ne yatay geçiş yaptı. 1994 Haziran döneminde Kimya Mühendisi ünvanını aldı. Aynı yıl İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği programının Temel İşlemler Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı.

