

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AFYON ALKALOİDLERİ ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ
ANAEROBİK ARITILMASI**

YÜKSEK LİSAN TEZİ

Çevre Mühendisi Elif Banu GENÇSOY

Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Programı : ÇEVRE BİLİMLERİ VE MÜHENDİSLİĞİ

MAYIS 2003

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AFYON ALKALOİDLERİ ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ
ANAEROBİK ARITILMASI**

YÜKSEK LİSAN TEZİ

Çevre Mühendisi Elif Banu GENÇSOY

(501011862)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 5 Mayıs 2003

Tezin Savunulduğu Tarih : 30 Mayıs 2003

Tez Danışmanı : Prof. Dr. İzzet ÖZTÜRK (İ.T.Ü.)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Lütfi AKÇA (İ.T.Ü.)

Prof. Dr. Ahmet DEMİR (Y.T.Ü.)

MAYIS 2003

ÖNSÖZ

Bu çalışmada,

Değerli hocam Prof. Dr. İzzet ÖZTÜRK'e çalışmanın her aşamasında beni yönlendirdiği ve deneyimleri ile yol gösterdiği,

Araş. Gör. Ali Fuat AYDIN ve Araş. Gör. Mahmut ALTINBAŞ'a çalışmam süresince gösterdikleri ilgi ve deneysel çalışmam sırasındaki büyük yardımları,

Araş. Gör. Çiğdem YANGIN GÖMEÇ'e çalışmam sırasında verdiği ilgi ve destek,

Aileme bütün öğrenim hayatım boyunca verdikleri büyük destek,

Tüm arkadaşlarıma gösterdiği destek ve sabır,

İ.T.Ü. Çevre Müh. Laboratuvarı çalışanlarına çalışmam süresince verdikleri yardım,

Afyon-Bolvadin'deki T.M.O. Afyon Alkaloidleri Fabrikası yetkililerine numune alma ve taşımada gösterdikleri yardım

Araş. Gör. Azize AYOL'a Amerikada olmasına rağmen çalışmam için gösterdiği ilgi ve destek

için en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Haziran, 2003

Elif Banu GENÇSOY

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	viii
SEMBOL LİSTESİ	x
ÖZET	xi
SUMMARY	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı	2
2. HAVASIZ ARITMA BİYOTEKNOLOJİSİ	3
2.1. Havasız Arıtmanın Esasları	3
2.1.1. Havasız Arıtma Sistemlerinin Avantajları	4
2.1.2. Havasız Arıtma Sistemlerinin Kısıtları	5
2.2. Havasız Arıtma Mikrobiyolojisi	6
2.2.1. Mikrobiyolojik Prosesler	7
2.2.2. Biyoreaksiyonlar	9
2.2.3. Mikroorganizmalar Arasındaki Karşılıklı İlişkiler	11
2.2.4. Metanojen Populasyonunun pH ile Değişimi	12
2.3. Havasız Arıtma Teknolojileri	13
2.3.1. Havasız Reaktör Tipleri	13
2.3.1.1. Askıda Çoğalan Sistemler	14
2.3.1.2. Biyofilm Sistemleri	16
2.3.1.3. Diğer Sistemler	17
2.3.2. Havasız Reaktörlerin Karşılaştırılması	18
2.4. İşletmeye Alma ve Proses Kontrolü	19
2.4.1. Çevre Şartları	19
2.4.1.1. İşletmeye Alma	19
2.4.1.2. Optimum Çevre Şartları	22
2.4.2. Havasız Süreçlerin İzlenmesi ve Kontrolü	26
2.4.2.1. Proses Kontrolü	26
2.4.2.2. Prosesteeki Kararsızlıklar	27
3. MİKROBİYAL REAKSİYON KİNETİĞİ	29
3.1. Temel Proses Kinetiği	29
3.2. Mikroorganizma Çoğalma Kinetiği	30
3.3. İnhibisyon	32
3.3.1. İnhibisyonun Özgül Çoğalma Hızına Etkisi	32
3.4. Havasız Arıtma Proses Kinetiği	33
3.4.1. Organik Polimerlerin Hidrolizi	33
3.4.2. Organik Monomerlerin Fermantasyonu	35

3.4.3. Hidrojen Üreten Asidojenler ve Hidrojen Kullanan Metanojenlerin Prosesi	35
3.4.4. Asetat Kullanan Metanojenlerin Prosesi	36
3.5. Kinetik ve Stokiyometrik Sabitler	37
3.6. Havasız Reaktörler İçin Kinetik Modeller	38
3.6.1. Birinci Derece Kinetik Model	39
3.6.2. Grau Modeli	40
3.6.3. Monod Modeli	40
3.6.4. Contois Modeli	41
3.6.5. Chen ve Hashimoto Modeli	41
3.6.6. İkinci Derece Kinetik Model	42
3.6.7. Barthakur Modeli	43
3.6.8. Karma Model	44
3.6.9. Sundstorm Modeli	45
4. AFYON ALKALOİDLERİ ENDÜSTRİSİ	46
4.1. Afyon Alkaloidleri Üretim Prosesi	46
4.2. Afyon Alkaloidleri Endüstrisi Atıksularının Karakterizasyonu	49
4.2.1. Endüstride Atıksu Kaynakları ve Miktarı	49
4.2.2. Atıksu Karakterizasyonu	49
4.3. Afyon Alkaloidleri Endüstrisi Atıksularında Yapılan Arıtılabilirlik Çalışmaları	53
5. DENEYSEL ÇALIŞMA PROGRAMI	59
5.1. Deney Düzeneyi	59
5.2. Analiz Yöntemleri	61
6. DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	62
6.1. Çalışmada Kullanılan Alkaloid Endüstrisi Atıksuyunun Karakterizasyonu	62
6.2. Afyon Alkaloid Endüstrisi Atıksunun Yukarı Akışlı Havasız Çamur Yatkı Reaktörde Arıtımı	68
7. MODELLEME SONUÇLARI	78
7.1. İkinci Derece Kinetik Model	78
7.1.1. Uygulama 1	79
7.1.2. Uygulama 2	83
7.1.3. Uygulama 3	85
7.2. Chen ve Hashimoto Metan Fermantasyon Modeli	87
7.3. Modifiye Edilmiş Gompertz Eşitliği	92
7.3.1. Uygulama 1	93
7.3.2. Uygulama 2	95
7.3.3. Uygulama 3	97
8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	100
KAYNAKLAR	102
ÖZGEÇMİŞ	105

KISALTMALAR

AKM	: Askıda Katı Madde
AKR	: Ardışık Kesikli Reaktör
AMA	: Acetoclastic Methanogenic Archaea
BOİ	: Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
COD	: Chemical Oxygen Demand
HA	: Homoacetogenic Archaea
HAYR	: Havasız Akışkan Yataklı Reaktör
HBS	: Hidrolik Bekletme Süresi
HÇYR	: Havasız Çamur Yataklı Reaktör
HÇYF	: Havasız Çamur Yataklı Filtre
HF	: Havasız Filtre
HMA	: Hydrogenofil Methanogenic Archaea
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
NRB	: Nitrate-Reducing Bacteria
OHPAs	: Obligate Hydrogen-Producing Acetogens
SBR	: Sulphate-Reducing Bacteria
TÇM	: Toplam Çözünmüş KOİ
TKM	: Toplam Katı Madde
TKN	: Toplam Kjeldahl Azotu
TMO	: Toprak Mahsülleri Ofisi
TOK	: Toplam Organik Karbon
TUA	: Toplam Uçucu Asit
TUM	: Toplam Uçucu Madde
UAKM	: Uçucu Askıda Katı Madde
UASBR	: Up-flow Anaerobic Sludge Blanket Reactor

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1 : Çeşitli Atıklarda Üretilen Biyogazların CH ₄ Muhtevaları ve Kalorifik Değerleri	4
Tablo 2.2 : Anaerobik Biyoteknolojinin Olumlu Özellikleri	4
Tablo 2.3 : Anaerobik Biyoteknolojisinin Olumsuz Özellikleri	6
Tablo 2.4 : Bazı Anaerobik Biyoreaksiyonların Serbest Enerji Değerleri	11
Tablo 2.5 : Tek ve İki Kademeli İşletmenin Mukayesesi.....	18
Tablo 2.6 : Havasız Arıtma Sistemlerinin, Organik Yük ve Verim Bakımından Karşılaştırılması	18
Tablo 2.7 : HÇYR, HF ve HAYR Sistemlerinin Başlıca İşletme Sorunları	19
Tablo 2.8 : Havasız Reaktörlerin Avantaj ve Kısıtları.....	20
Tablo 2.9 : İşletmeye Alma Süresini Etkileyen Faktörler	21
Tablo 2.10 : Anaerobik Mikroorganizmalar İçin Optimum Çevre Şartları.....	22
Tablo 2.11 : Havasız Çamur Yataklı Sistemlerde Tasarım Yükünün Sıcaklıkla Değişimi	23
Tablo 2.12 : Anaerobik Arıtma İçin Nutrient Gereksinimi	25
Tablo 2.13 : Zararlı Maddelerin Anaerobik Ayrışma Sürecini Engelleyen Konsantrasyonları	26
Tablo 2.14 : Havasız Arıtma Proses Kontrolü İçin İzlenmesi Gereken Parametreler	26
Tablo 2.15 : Anaerobik Reaktörlerdeki Kararsızlıklar ve Tahmini Sonuçları.....	28
Tablo 3.1 : Hidroliz Sabiti Değerleri	38
Tablo 3.2 : Fermantasyonun Kinetik ve Stokiyometrik Sabitleri.....	38
Tablo 3.3 : Asidojenler İçin Kinetik ve Stokiyometrik Sabitler.....	38
Tablo 3.4 : Metanojenler İçin Kinetik ve Stokiyometrik Sabitler	38
Tablo 4.1 : Üretimde Kullanılan Su Miktarları	49
Tablo 4.2 : Arıtma Tesisine Gelen Atıksu Miktarları	49
Tablo 4.3 : Ekstraksiyonda Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Miktarları	50
Tablo 4.4 : Atıksuyun Kirletici Parametreleri	51
Tablo 4.5 : Afyon Alkaloidleri Endüstrisi Atıksuyu Karakterizasyonu	52
Tablo 4.6 : Arıtma Tesisi İşletme Parametreleri	54
Tablo 4.7 : Sulara Boşaltılabilecek Atıklar İçin Sınır Değerler	55
Tablo 6.1 : Deneysel Sonuçlar ile Literatürün Karşılaştırılması	67
Tablo 6.2 : Deneysel Çalışmada Uygulanan Hidrolik Bekletme Süreleri ve Organik Yüklemeler	68
Tablo 7.1 : Uygulama 1 İçin İkinci Derece Kinetik Model Bileşenleri.....	79
Tablo 7.2 : Uygulama 1 İçin İkinci Derece Kinetik Model Sonuçları.....	82
Tablo 7.3 : Uygulama 2 İçin İkinci Derece Kinetik Model Bileşenleri.....	83
Tablo 7.4 : Uygulama 2 İçin İkinci Derece Kinetik Model Sonuçları.....	84
Tablo 7.5 : Uygulama 3 İçin İkinci Derece Kinetik Model Bileşenleri.....	85
Tablo 7.6 : Uygulama 3 İçin İkinci Derece Kinetik Model Sonuçları.....	86
Tablo 7.7 : Metan Fermantasyon Modeli Bileşenleri.....	88

Tablo 7.8 : K Sabitinin Belirlenmesi.....	91
Tablo 7.9 : Metan Fermantasyon Modeli İçin Gözlenen ve Tahmini Çıkış Substrat Konsantrasyonlarının Karşılaştırılması.....	91
Tablo 7.10 : Uygulama 1 İçin Modifiye Edilmiş Gorpertz Eşitliği Bileşenleri.....	93
Tablo 7.11 : Uygulama 1 İçin Karşılaştırmalı Kümülatif Metan Üretim Değerleri.....	95
Tablo 7.12 : Uygulama 2 İçin Modifiye Edilmiş Gorpertz Eşitliği Bileşenleri.....	96
Tablo 7.13 : Uygulama 2 İçin Karşılaştırmalı Kümülatif Metan Üretim Değerleri.....	97
Tablo 7.14 : Uygulama 3 İçin Modifiye Edilmiş Gorpertz Eşitliği Bileşenleri.....	98
Tablo 7.15 : Uygulama 3 İçin Karşılaştırmalı Kümülatif Metan Üretim Değerleri.....	99

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1 : Anaerobik Proseslerdeki Karbon Dönüşümünün Şematik Gösterilmesi	8
Şekil 2.2 : Anaerobik Proseslerde Enerji Akımı	9
Şekil 2.3 : Kompleks Maddelerin Biyoreaksiyon Adımları	10
Şekil 2.4 : Metanolden Metan Üretimi (a) pH= 7,0 için, (b) pH= 5,0-6,0 için...	13
Şekil 2.5 : Askıda Çoğalan Reaktör Tipleri	14
Şekil 2.6 : Biyofilm Sistemlerinin Reaktör Tipleri	16
Şekil 2.7 : Uygulanan Diğer Reaktör Tipleri	17
Şekil 2.8 : Anaerobik Parçalanma Prosesi İçin Sıcaklık Aralıkları.....	23
Şekil 2.9 : Metan Bakterilerinin Reaktif Aktivitelerinin (R) pH ile Değişimi....	24
Şekil 4.1 : Afyon Alkaloidleri Endüstrisi Üretim Prosesi Akım Şeması	47
Şekil 5.1 : Deney Düzeneyi: (a) Havasız Çamur Yatkı Reaktör, (b) Besleme Kabı.....	60
Şekil 5.2 : Biyogaz Ölçme Düzeneyi: (a) Gaz Yıkama Hunisi, (b) Islak Gaz Ölçer.....	60
Şekil 5.3 : Havasız Arıtma Deney Düzeneyi.....	61
: Ham Atıksuda Toplam KOİ Değerleri.....	63
: Toplam KOİ Değerlerinin Eklenik Frekans Dağılım Grafiği	63
Şekil 6.1 : Ham Atıksuda pH Değerleri	63
Şekil 6.2 : Ham Atıksuda TKN Değerleri	64
Şekil 6.3 : TKN Değerlerinin Eklenik Frekans Dağılım Grafiği	64
Şekil 6.4 : Ham Atıksuda NH ₃ -N Değerleri	65
Şekil 6.5 : NH ₃ -N Değerlerinin Eklenik Frekans Dağılım Grafiği	65
Şekil 6.6 : Ham Atıksuda Toplam-P Değerleri	66
Şekil 6.7 : Toplam-P Değerlerinin Eklenik Frekans Dağılım Grafiği.....	66
Şekil 6.8 : Ham Atıksuda AKM Değerleri	66
Şekil 6.9 : AKM Değerlerinin Eklenik Frekans Dağılım Grafiği	67
Şekil 6.10 : Deneysel Çalışmadaki Organik Yükler ve KOİ Besleme Değerleri	
Şekil 6.11	69
Şekil 6.12 : Deneysel Çalışmadaki Organik Yükler ve Hidrolik Bekletme Süreleri	69
Şekil 6.13 : Reaktörde Giriş ve Çıkış pH Değerleri	70
: KOİ Giderim Veriminin pH ile Değişimi	70
Şekil 6.14 : Reaktörde Giriş pH'sına Bağlı Olarak Giriş ve Çıkış Alkalinite	
Şekil 6.15 Değerleri	70
Şekil 6.16 : Çıkış Alkalinite Değerlerinin KOİ Giderim Verimi ile Değişimi....	71
: KOİ Giriş ve Çıkış Değerlerine Bağlı Olarak Reaktörde Elde	
Şekil 6.17 Edilen KOİ Giderim Verimleri	72
Şekil 6.18 : Hacimsel Organik Yüklemelere Karşı Elde Edilen KOİ Giderim Verimleri	72
Şekil 6.19 : Farklı Hacimsel Yüklemeler İçin Elde Edilen KOİ Giderme Verimleri	

Şekil 6.20	: Zamana Bağlı Olarak Elde Edilen Biyogaz Debileri	73
	: Farklı Organik Yüklemelerde Elde Edilen Biyogaz Debileri	74
Şekil 6.21	: Farklı Hacimsel Yüklemeler İçin Elde Edilen Biyogaz Miktarları...	74
Şekil 6.22	: Giderilen KOİ Miktarları ile Biyogaz Oluşumu Arasındaki	74
Şekil 6.23	Etkileşim	
Şekil 6.24	: Giderilen KOİ Miktarı Başına Oluşan Metan Hacimleri	75
	: Çalışmada Elde Edilen TKN Değerleri.....	75
Şekil 6.25	: Çalışmada Elde Edilen NH ₃ -N Değerleri	76
Şekil 6.26	: Çalışmada Elde Edilen Toplam-P Değerleri	76
Şekil 6.27	: Çalışmada Elde Edilen AKM Değerleri	76
Şekil 6.28	: Reaktör İçindeki Toplam Katı Madde ve Toplam Uçucu Madde	77
Şekil 6.29	Konsantrasyonları	
Şekil 6.30	: I. Grup Veriler İçin İkinci Derece Kinetik Model Uygulaması.....	77
	: II. Grup Veriler İçin İkinci Derece Kinetik Model Uygulaması.....	80
Şekil 7.1	: III. Grup Veriler İçin İkinci Derece Kinetik Model Uygulaması.....	80
Şekil 7.2	: IV. Grup Veriler İçin İkinci Derece Kinetik Model Uygulaması.....	81
Şekil 7.3	: Uygulama 1 İçin Tahmini ve Gözlenen Çıkış Substrat	81
Şekil 7.4	Konsantrasyonlarının Karşılaştırılması.....	
Şekil 7.5	: Uygulama 2 İçin İkinci Derece Kinetik Model Uygulaması.....	83
	: Uygulama 2 İçin Tahmini ve Gözlenen Çıkış Substrat	84
Şekil 7.6	Konsantrasyonlarının Karşılaştırılması.....	
Şekil 7.7	: Uygulama 3 İçin İkinci Derece Kinetik Model Uygulaması.....	85
	: Uygulama 3 İçin Tahmini ve Gözlenen Çıkış Substrat	86
Şekil 7.8	Konsantrasyonlarının Karşılaştırılması.....	
Şekil 7.9	: Metan Fermantasyon Modeli İçin B ve $1/\theta$ Arasındaki İlişki.....	87
	: Metan Fermantasyon Modeli İçin θ ile $B/(B_0 - B)$ Arasındaki	89
Şekil 7.10	Lineerlik.....	
Şekil 7.11	: Metan Fermantasyon Modeli İçin Gözlenen ve Tahmini Çıkış	89
	Konsantrasyonlarının Karşılaştırılması.....	
Şekil 7.12	: Metan Fermantasyon Modeli İçin Gözlenen ve Tahmini Çıkış	92
	Konsantrasyonlarının İçerisinde İnert KOİ Olmadan	
Şekil 7.13	Karşılaştırılması.....	
	: Uygulama 1 İçin Kümülatif Metan Üretim Eğrisi.....	92
	: Uygulama 1 İçin Kümülatif Metan Üretim Değerlerinin Model İle	94
Şekil 7.14	Uyumu.....	
Şekil 7.15	: Uygulama 2 İçin Kümülatif Metan Üretim Eğrisi.....	95
	: Uygulama 2 İçin Kümülatif Metan Üretim Değerlerinin Model İle	96
Şekil 7.16	Uyumu.....	
Şekil 7.17	: Uygulama 3 İçin Kümülatif Metan Üretim Eğrisi.....	97
	: Uygulama 3 İçin Kümülatif Metan Üretim Değerlerinin Model İle	98
Şekil 7.18	Uyumu.....	
Şekil 7.19		99

SEMBOL LİSTESİ

X	: biyokütle konsantrasyonu (mgUAKM/l)
μ	: biyokütle özgül çoğalma hız sabiti (gün^{-1})
q	: substrat kullanım hızı sabiti (gün^{-1})
Y	: biyokütle dönüşüm oranı (mgUAKM/mgKOİ)
b	: biyokütle içsel solunum hızı (gün^{-1})
S	: substrat konsantrasyonu (mgKOİ/l)
K_S	: yarı doygunluk sabiti (KOİ/KOİ _{hücre})
I	: inhibitör konsantrasyonu (mg/l)
K_I	: inhibisyon katsayısı
X_S	: substrat konsantrasyonu (mgKOİ/l)
X_B	: biyokütle konsantrasyonu (mgKOİ _{hücre} /l)
Θ_c	: çamur yaşı (gün)
Θ	: hidrolik bekletme süresi (gün)
$k_{2(S)}$	: ikinci derece substrat giderim hızı sabiti (gün^{-1})
B	: spesifik metan oluşumu (ltCH ₄ /gr eklenen substrat)
F	: giriş debisi (lt/gün)
k	: hidroliz olan substrat taşınım hız sabiti (gün^{-1})
K_h	: substrat hidroliz hızı sabiti (gün^{-1})
R	: katsayı ($= S_{T\min} / S_{T0}$)
X_R	: reaktördeki biyokütle konsantrasyonu (mgUAKM/l)
X_e	: çıkıştaki biyokütle konsantrasyonu (mgUAKM/l)
V_R	: reaktör hacmi (lt)

AFYON ALKALOİD ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ ANAEROBİK ARITILMASI

ÖZET

Yüksek KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı), düşük pH ve koyu renk ile karakterize edilen afyon alkaloidleri endüstrisi atıksuları bu özellikleri nedeniyle önemli çevre problemlerine yol açmaktadır. Bu endüstri atıksularının yüzeysel sulara deşarjı su kaynakların kirlenmesine neden olmaktadır. Dolayısıyla, afyon alkaloidleri endüstrisi atıksuyunun çevreye zarar vermeyecek şekilde arıtılması zorunlu gerekmektedir.

Ülkemizde bu endüstriye örnek olarak, Afyon-Bolvadin’de kurulu olan Toprak Mahsülleri Ofisi (TMO) Afyon Alkaloidleri Fabrikası mevcuttur. Bu fabrikanın mevcut atıksu arıtma tesisi iki kademeli aktif çamur prosesi olarak kurulmuştur. Ancak, tesis çıkış sularında "Su Ürünleri Yönetmeliği"indeki yüzeysel sulara deşarj standartları sağlanamamaktadır.

Afyon alkaloidleri endüstrisi atıksuları çok yüksek orada organik madde içerdikleri için aerobik arıtma öncesi ön arıtma uygulanması gerekmektedir. Literatürde biyolojik olarak arıtılabilecek atıksular için çeşitli yöntemler tanımlanmaktadır. Bunlardan, aktif çamur yöntemi enerji gereksinimleri ve işletme maliyetleri yüksek olmasına rağmen yaygın ve etkili şekilde kullanılmaktadır. Arıtma maliyetleri özellikle çamur susuzlaştırma ve uzaklaştırma işlemlerinden kaynaklanmaktadır. Yüksek maliyette olması bu sistemlere alternatif olarak anaerobik sistemleri geliştirmiştir ve anaerobik arıtma sistemleri birçok ülkede son yıllarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, afyon alkaloidleri endüstrisi atıksularının anaerobik olarak arıtılabilirliğini araştırmaktır. Birçok anaerobik proses arasında Havasız Çamur Yataklı Reaktör (HÇYR), endüstriyel atıksuların arıtılmasında en yaygın kullanılan yöntem olduğu için deneysel çalışmalar laboratuvar ölçekli bir HÇYR’de yürütülmüştür.

Tez başlıca sekiz bölüm içermektedir:

Birinci bölümde, konunun anlam ve önemi ile çalışmanın amaç ve kapsamı açıklanmıştır.

İkinci ve üçüncü bölümlerde, anaerobik arıtmanın mikrobiyolojisi ve mikrobiyal reaksiyon kinetiği temelleriyle ve uygulamalarıyla açıklanmıştır.

Dördüncü bölümde, afyon alkaloid endüstrisi ve bu endüstrinin atıksu karakterizasyonu hakkında bilgi verilmiştir.

Beşinci bölümde, çalışmada kullanılan deney ve analiz teknikleri açıklanmıştır.

Altıncı bölümde, kullanılan atıksuyun karakterizasyonu ve deneysel çalışma sonuçları açıklanmıştır.

Yedinci bölümde, kinetik modelleme çalışmaları açıklanmış ve elde edilen sonuçlar tartışılmıştır.

Sekizinci bölümde, deneysel çalışma sonuçları değerlendirilmiş ve ileriye dönük önerilerde bulunulmuştur.

Afyon alkaloidleri endüstrisi atıksularının laboratuvar ölçekli HÇYR’de arıtılabilirliğinin araştırılmasında KOİ giderimleri esas alınmıştır. Anaerobik reaktör mezofilik şartlarda 3,75 ile 10 kgKOİ/m³-gün arasında çeşitli organik yüklerde çalıştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, HÇYR çıkış suyunda 5 kgKOİ/m³-gün’lük organik yükte %87 KOİ giderimi sağlanmıştır. Çalışmada ayrıca, reaktörde oluşan biyogazdaki metan oranının %72 olduğu saptanmıştır.

Kinetik modelleme çalışmasında, elde edilen deneysel verilere lineerleştirilmiş ikinci derece kinetik model ile Chen ve Hashimoto metan fermentasyon modeli uygulanmıştır. Kinetik model uygulamaları sonucunda, tahmini ve gözlenen çıkış KOİ konsantrasyonları arasında yüksek derecede uyum gözlenmiştir.

Sonuç olarak, bu çalışma anaerobik ön arıtmanın alkaloid endüstrisinin mevcut aerobik sisteminin geliştirilmesinde uygun bir ön arıtma seçeneği olduğunu göstermektedir.

ANAEROBIC TREATMENT OF THE OPIUM ALKALOID INDUSTRY WASTEWATER

SUMMARY

The wastewater produced in the opium alkaloid industry characterized by high COD contents, low pH and dark color, can cause environmental hazards due to these properties. The discharge of this industrial wastewater into surface waters causes the pollution of these sources. Therefore, not to cause harm to environment the treatment of wastewater from opium alkaloid industry is necessary.

As an example of this industry in our country, is Agricultural Products Office Opium Alkaloid Industry established in Afyon-Bolvadin. In the treatment plant of this industry, two-stage biological activated sludge treatment process is founded. However the discharge standards cannot be obtained in effluent.

Since this wastewater contains very high concentrations of organic matter, pretreatment is required prior to aerobic treatment. Different techniques are indicated in literature for biological treatable wastewater. Activated sludge has been used successfully for treatment of industrial wastewater. However, it consuming energy and has high operating costs. Especially the costs of the sludge dewatering and sludge disposal have increased the operation costs. As a result, the use of anaerobic technologies for treating organic wastewater has gained acceptance in many countries recently.

The aim of this study was to investigate the treatment of process effluent from an opium alkaloid industry by anaerobic treatment processes. Among several anaerobic processes, the Up-flow Anaerobic Sludge Blanket Reactor (UASBR) is the most widely applied for treatment of industrial wastewater. For this reason, in this study UASBR was used in the anaerobic treatability study.

This report includes eight chapters as following:

In the first chapter, the importance and the general objectives of the study are defined in detail.

In the second and third chapter, the microbiology and microbial reaction kinetics of anaerobic treatments includes anaerobic principles and applications are described.

In the fourth chapter, the information about an opium alkaloid industry and its wastewater characterization are given.

In the fifth chapter, the experimental techniques used in this study are explained.

In the sixth chapter, the wastewater characterization of the opium alkaloid industry wastewater explained and the results of the experimental studies are explained.

In the seventh chapter, kinetic modeling studies are explained and the obtained results are discussed.

In the eighth chapter, the experimental results are evaluated and some suggestions are expressed.

The investigation results of the performance of laboratory scale UASBR treating opium alkaloid industry process effluents were determined by COD removal rate. A laboratory scale UASBR was operated at different organic loading rates varying from 3,75 to 10 kgCOD/m³-day at mesophilic conditions. The results obtained show that COD concentrations in an anaerobic treatment effluents can be reduced by 87% using UASBR at 5 kgCOD/m³-day organic loading rate. In addition, the rate of CH₄ content in biogas composed from UASBR has been determined, is 72%.

Different kinetic models like second-order model and methane fermentation model were applied to the experimental data. Model evaluations indicated that there is an excellent correlation between observed and predicted effluent COD concentrations from the models.

As a result, the study has shown that anaerobic pre-treatment is a very feasible treatment option to upgrade the existing full-scale activated sludge system for the industry.

1. GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi

Endüstriyel kirlenme kontrolü, farklı alanlarda değişik üretim proseslerinin uygulanması nedeniyle zamanla daha karışık ve zor hale gelmektedir. Üretim prosesleri farklı olan endüstrilerde atıkların miktarları, türleri ve özellikleri de farklı olmaktadır. Günümüzde çeşitli arıtma teknolojilerin varlığı, istenilen deşarj limitlerine ulaşmak için en ekonomik arıtma alternatifinin seçilmesini mümkün kılmaktadır.

Afyon alkaloidleri endüstrisi atıksuları kuvvetli atık özelliği gösteren, düşük pH'lı, yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) olan atıksulardır. Bu atıksuyun kirlilik potansiyelinin büyük olması güvenilir arıtma proseslerinin seçimini ve kullanımını zorunlu kılmaktadır. Arıtma uygulamalarının seçimi ve tasarımı oluşan atıksuyun özelliklerine, çıkış suyu deşarj standartlarına, teknolojik alternatiflere ve maliyete bağlı olarak yapılmalıdır.

Ülkemizde, bu endüstriye örnek olarak Afyon-Bolvadin'de kurulu bulunan Toprak Mahsülleri Ofisi (T.M.O.) Afyon Alkaloidleri Fabrikası bulunmaktadır. Üretim aşamasında haşhaş kapsülünden başta baz morfin olmak üzere baz kodein, baz etil morfin, kodein fosfat ve dionin elde edilmektedir. Fabrikada mevcut atıksu arıtma tesisi iki kademeli aktif çamur sistemi olarak kurulmuştur. Ancak, bu tesis çıkışında "Su Ürünleri Yönetmeliği"indeki yüzeysel sulara deşarj standartları sağlanamamaktadır. Bu nedenle, tesisin ilave arıtma birimleriyle iyileştirilmesi gerekmektedir.

İstenilen standartlarda çıkış suyunun elde edilememesi hem Afyon bölgesini, hem de çıkış suyunun deşarj edildiği Akarçay ile Eber gölünü çevre kirlenmesi açısından tehdit etmektedir. Bu nedenle amaçlanan çıkış suyu kalitesinin sağlanabilmesi için mevcut havalı (aerobik) arıtmadan önce havasız (anaerobik) arıtmanın uygulanabileceği düşünülmüştür. Ayrıca, havasız arıtma ünitesinin ön arıtma alternatifi olarak seçilmesinde, aerobik arıtma ünitesi için gerekli olan havalandırma

enerjisinin ve oluşacak biyolojik çamur miktarının azalacağı, havasız ünite de oluşacak metan gazının enerji kaynağı olarak kullanılabileceği gibi ek faydalar da dikkate alınmıştır. Bu nedenle, çalışmada Afyon-Bolvadin’de kurulu olan Afyon Alkaloidleri Fabrikası atıksularının karakterizasyonu ve anaerobik arıtılabilirliği araştırılmıştır.

2.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Bu çalışmanın amacı, Afyon-Bolvadin’de kurulu olan Afyon Alkaloidleri Fabrikası atıksularının karakterizasyonu ve anaerobik arıtılabilirliğinin incelenmesidir. Bu amaç doğrultusunda çalışma süresince;

- Afyon alkaloidleri endüstrisi atıksuyu karakterizasyonuna ve arıtımına ilişkin yapılmış çalışmalar ortaya konulmuştur,
- Deneysel çalışmalarda laboratuvar ölçekli yukarı akışlı havasız (anaerobik) çamur yataklı reaktör (HÇYR) kullanılmıştır,
- Arıtılabilirlik çalışması esnasında farklı organik yükler uygulanmış ve kirlilik parametrelerindeki değişimler tespit edilmiştir,
- Deney sonuçları bir bütün olarak değerlendirilmiş ve kinetik modelleme yapılmıştır.

2. HAVASIZ ARITMA BİYOTEKNOLOJİSİ

2.1 Havasız Arıtmanın Esasları

Havasız arıtma prosesleri organik maddelerin oksijensiz ortamda ayrıştırılması esasına dayanmaktadır. Arıtma esnasında oluşan biyogaz genelde yaklaşık olarak %65-85 metan ve %15-35 karbondioksit karışımından oluşmaktadır. Havasız arıtma teknolojilerinin gelişimi 19. yüzyılın başlarına dayanmaktadır ve II. Dünya Savaşı sonrası enerji kaynaklarında yaşanan kriz nedeni ile hızlı bir gelişme yaşanmıştır (Alvarez, 2003).

Havasız arıtma sistemleri endüstriyel ve evsel nitelikli, askıda katı madde içeren veya içermeyen sıvı atıkların arıtımında uygulandığı gibi biyolojik ve fizikokimyasal arıtmalarda oluşan arıtma çamurlarının şartlandırılmasında da kullanılmaktadır.

Atıksu içerisindeki organik maddelerin havasız ortamda ayrışması iki temel aşamada meydana gelmektedir. İlk aşamada, organik maddelerin asit bakterileri tarafından organik asitlere, alkollere ve CO₂'ye dönüşümü gerçekleşmektedir. İkinci aşama ise metan arkeleri tarafından, asit bakterilerinin parçalama reaksiyonları sonucunda meydana getirdikleri ürünlerin metan, CO₂ ve suya dönüştürülmesini içermektedir.

Bu prosesler sonucu oluşan metan gazının kalorifik değeri yüksektir ve enerji kaynağı olarak kullanılabilir. Anaerobik arıtma esnasında yağlar, proteinler, karbonhidratlar, amino asitler ve organik asitler gibi kompleks veya monomer yapıda olan çeşitli organik maddeler parçalanabilmektedir. Bu farklı reaksiyonlar sonucunda oluşacak metan miktarları da farklılık göstermektedir. Örneğin; yağların ayrışması sonucunda yüksek metan yüzdesine sahip biyogaz elde edilebilirken, protein ve karbonhidratların parçalanmasında daha az miktarda biyogaz ve metan yüzdesi elde edilmektedir (UNIDO, 1992). Çeşitli atıkların arıtılmasından elde edile biyogazların CH₄ muhtevaları ve kalorifik değerleri Tablo 2.1'de verilmektedir.

2.1.1 Havasız Arıtma Sistemlerinin Avantajları

Havasız prosesler, ilk uygulamalarda ön arıtma ünitelerinden veya biyolojik arıtma proseslerinden oluşan, yüksek miktarda su (%95) ve organik madde ihtiva eden çamurların arıtılmasında kullanılmıştır. Bu proseslerde çamurun çürütülmesiyle susuzlaştırma sağlanarak çamur hacminde azalma ve pathenojik bakterilerin giderilmesi sağlanabilmektedir.

Tablo 2.1 Çeşitli Atıklarda Üretilen Biyogazların CH₄ Muhtevaları ve Kalorifik Değerleri (Öztürk, 1999)

Biyogaz tipi	CH ₄ (%)	Kalorifik değeri (kW-sa/m ³)
Çamur çürütücü gazı	60-70	6-7
Havasız endüstriyel atıksu arıtma tesisi gazı	50-85	5-8,5
Çiftlik atıklarının havasız arıtımı sonunda oluşan gaz	55-75	5,5-7,5
Çöp depolama sahası gazı	35-55	3,5-5,5

Yüksek organik madde (BOİ₅>1000-1500 mg/lit) ve düşük katı madde içeren konsantre atıksuların arıtılmasında aerobik proseslerin uygulanmasının pahalı oluşu anaerobik proseslerin gelişmesine neden olmuştur (UNIDO, 1992). Anaerobik arıtma teknolojisinin faydaları Tablo 2.2’de verilmektedir.

Tablo 2.2 Anaerobik Biyoteknolojinin Olumlu Özellikleri (Speece, 1996)

Olumlu özellikler
• Proses stabilitesinin sağlanabilmesi • Biyokütle atığının bertaraf maliyetinin düşüklüğü • Besi maddesi sağlama maliyetinin düşüklüğü • İnşa alanı gereksiniminin azlığı • Enerjinin korunması ile ekolojik ve ekonomik fayda sağlaması • İşletme kontrolü gereksiniminin minimize edilmiş olması • Oluşan gazın hava kirlenmesi açısından kontrol edilebilir olması • Köpük probleminin olmaması • Aerobik şartlarda biyolojik olarak parçalanamayan maddelerin parçalanabilmesi • Atıksudaki mevsimsel değişiklerde arıtmanın stabilitesinin sağlanabilmesi

Anaerobik ile aerobik biyoteknolojiler karşılaştırıldığında anaerobik arıtmanın birçok avantajı olduğu görülmektedir. İlk olarak, anaerobik proseslerde biyolojik büyüme hızı aerobik sistemlere göre daha azdır. Anaerobik proseslerde organik maddenin sadece %5-15’i biyokütleyle dönüşmektedir. Bu durum, arıtma sonrasında biyolojik çamur bertarafının aerobik sistemlere göre daha kolay ve düşük maliyetli olacağını göstermektedir.

Biyolojik proseslerde biyokütle sentezi için ortamda fosfor ve azot gibi önemli besi maddeleri mutlaka bulunmalıdır. Endüstriyel atıksular her zaman bu maddeleri yeterli oranda ihtiva etmediklerinden biyolojik arıtma öncesi besi maddesi ilavesi gerekmektedir. Ancak anaerobik sistemlerde biyolojik büyüme hızının düşük olmasına bağlı olarak ilave madde gereksinimi de daha az olmaktadır.

Anaerobik arıtma esnasında metan gazının oluşması sistemin diğer bir avantajıdır. Metan elektrik veya ısı enerjisi üretimi için kullanılabilir enerji kaynağıdır ve enerji değeri standart şartlarda (0°C, 760 mmHg basıncı) 35,8 kJ/l'tir. Aerobik sistemlerin işletilmesi esnasındaki yüksek enerji gereksimine karşın, anaerobik sistemlerde hem enerji sarfıyatı daha az olmakta, hem de sistem kullanılabilir enerji kaynağı üretmektedir.

Anaerobik sistemler yüksek organik yüklemelerde çalıştırılabilmektedir. Buna karşın, aerobik sistemlerde oksijen transferi sınırlı olduğundan yüksek yükler uygulanamamaktadır. Bu durumda KOİ değeri 5000 mg/l'ten büyük olan atıksuların arıtılmasında anaerobik sistemlerin kullanılması daha iyi arıtma sağlamaktadır (Rittmann ve McCarty, 2001).

2.1.2 Havasız Arıtma Sistemlerinin Kısıtları

Anaerobik biyoteknolojisinin genel olarak olumsuz özellikleri Tablo 2.3'de verilmektedir. Anaerobik arıtmanın kısıtlarının başında mikroorganizmaların büyüme hızlarının düşük olması gelmektedir. Anaerobik arıtma için önemli olan metan bakterilerinin çoğalma hızları, aerobik mikroorganizmalara göre yarı yarıya daha azdır. Buna bağlı olarak, hem başlangıçta sistemin dengeye gelme süresi uzun olmakta, hem de olumsuz çevre şartlarından dolayı sistemde biyokütle kaybı yaşanması durumunda sistemin tekrar eski haline gelmesi uzun sürmektedir.

Anaerobik sistemlerin diğer bir olumsuz tarafı atıksuda sülfat bileşiklerinin olması durumunda ortaya çıkmaktadır. Sülfatların indirgenmesi veya proteinlerin parçalanması sonucu ortaya çıkan H₂S hem toksik, hem de korozyon niteliktedir. Ayrıca, gazdaki H₂S istenmeyen kötü kokulara neden olmaktadır. Biyogazın yakılması durumunda H₂S'nin SO₂'ye oksitlenmesi ile koku problemi azalmaktadır. Ancak, bu durumda da hava kirletici parametre olan SO₂ meydana gelmektedir. Bu nedenle, anaerobik sistemlerde H₂S oluşumu her zaman kontrol altında tutulmalıdır.

Tablo 2.3 Anaerobik Biyoteknolojisinin Olumsuz Özellikleri (Speece, 1996)

Olumsuz özellikler
• Biyokütle gelişimi için uzun başlangıç evresinin gereksinimi • Seyreltik atıksularda yeterli alkalinitenin üretilmemesi • Bazı durumlarda çıkış suyunda istenilen standart değerlerin sağlanamaması • Seyreltik atıksuların arıtılması durumunda oluşan biyogaz miktarının az olması ve elde edilen enerjinin sistemi ısıtmaya yetmemesi • Aşırı sülfatlı atıksularda koku probleminin olması • Nitrifikasyonun mümkün olmaması • Metanojenlerin toksit maddelere ve çevre şartlarına aşırı duyarlı olması • Düşük sıcaklıklarda kinetik hızların daha da düşük olması • Biyokütlenin maksimum aktivitesi için gerekli olan azot konsantrasyonunun daha fazla olması

Anaerobik ayrışma esnasında ara ürün olarak organik asitlerin oluşması ortamın pH değerini sürekli düşürmektedir. Metanojenlerin yaşayabileceği pH aralığı 6,5 ile 8,0 olduğundan sistemlerde sürekli pH kontrolü yapılmalı ve tampon maddesi ilave edilmelidir. Bu gereksinimin sağlanması aerobik sistemlere göre hem daha hassas, hem de daha maliyetli olmaktadır.

Bunlara ek olarak, KOİ değeri 1000 mg/l'ten az olan seyreltik atıksuların anaerobik proseslerde arıtılması durumunda aerobik sistemlere göre daha düşük arıtma verimi elde edilmektedir. Ancak, gelişmekte olan ülkelerde evsel atıksuların arıtılmasında anaerobik sistemler, istenilen çıkış standart değerleri elde edilememesine rağmen yukarıda belirtilen avantajlardan dolayı kullanılmaktadır (Rittmann ve McCarty, 2001).

2.2 Havasız Arıtma Mikrobiyolojisi

Anaerobik proseslerde kompleks organik bileşiklerin metana dönüştürülmesinde çeşitli tür ve özellikle mikroorganizma grupları yer almaktadır. Bu dönüşüm aşamalarının ilk basamağını hidroliz bakterileri oluşturmaktadır. Bu bakteriler karbonhidrat, protein ve yağ gibi kompleks yapıdaki organik maddeleri daha basit yapılara çevirirler. Daha sonra, bu organik maddeler fermantasyon bakterileri tarafından enerji kaynağı olarak kullanarak çeşitli organik asitler ve hidrojen oluştururlar. Bu maddeler ortamda baskın olan ara ürünlerdir. Oluşan organik asitlerin bir kısmı yine fermantasyon bakterileri tarafından oksitlenerek asetik asit ve ilave hidrojene dönüştürülürler. Hidrojen ve asetik asit metan oluşturan mikroorganizmalar için temel substrat kaynağıdır. Hidrojenden metan oluşumu,

hidrojenin elektron vericisi ve karbondioksitin elektron alıcısı olarak kullanılması ile gerçekleşmektedir. Asetattan metan oluşumu ise, fermantasyon reaksiyonları sonucu asetatin metil grubundan metanın, karboksil grubundan da karbondioksitin oluşması ile gerçekleşmektedir. Bu kompleks ve birbirlerine etki eden prokaryotik organizmalar literatürde temel olarak asit bakterileri ve metan arkeleri olarak tanımlanmaktadır.

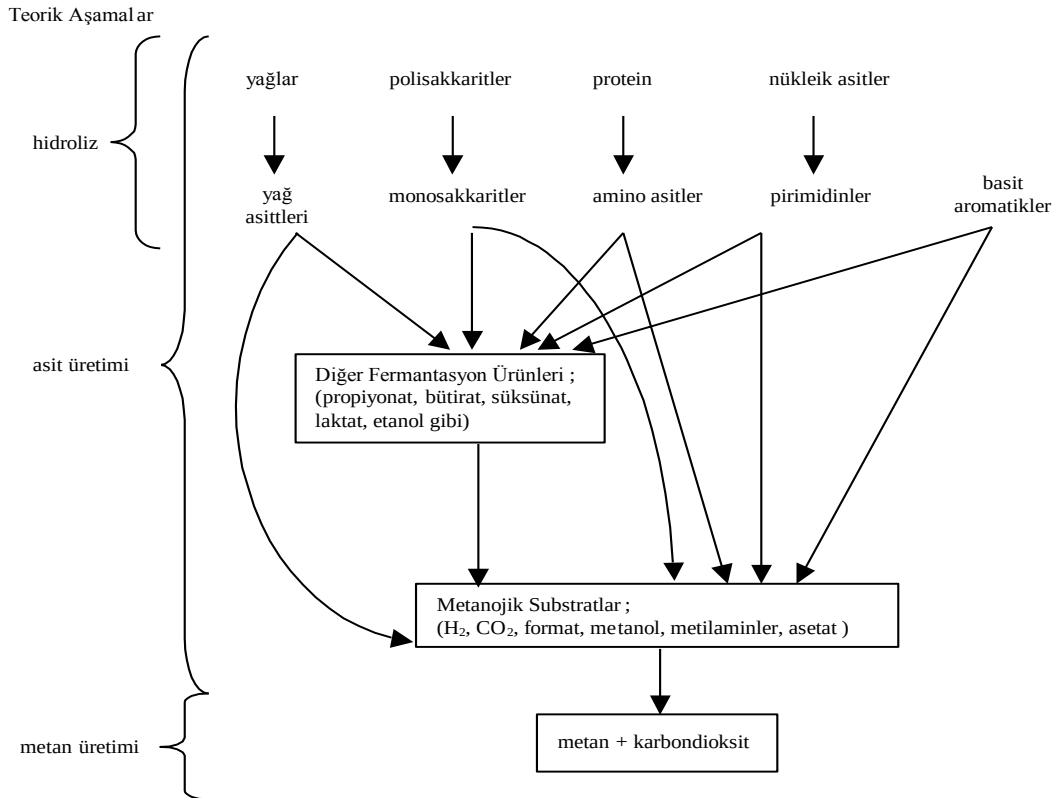
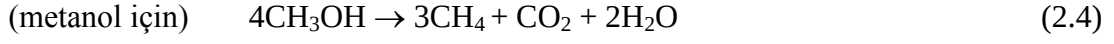
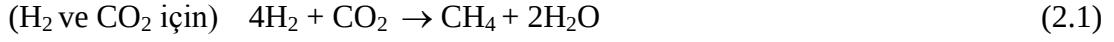
Kompleks organiklerin metan gazına dönüştürülmesi esnasında proseslerde organik asit ve hidrojen oluşum hızı metan oluşum hızına göre daha hızlıdır. Bunun sebebi, ilk aşamada gerçekleşen fermantasyon reaksiyonlarında oluşan serbest enerjinin metan oluşumundakinden daha fazla olmasıdır. Bu nedenle, metanojenlerin çoğalma hızları düşüktür ve proste hız kısıtlayıcıdır. Ancak, hidrolizi zor olan kompleks yapıdaki organikleri içeren atıksu veya çamurun ayrıştırılmasında hidroliz aşaması hız kısıtlayıcı aşama olmaktadır (Rittmann ve McCarty, 2001).

2.2.1 Mikrobiyolojik Prosesler

Anaerobik arıtmada organik maddelerin biyolojik çevrimi üç aşamada gerçekleşmektedir. Bu aşamalar Şekil 2.1’de gösterilmektedir.

Proses süresince birbirleriyle etkileşim halinde olan mikroorganizmaların birinci grubu, organik polimer ve yağların monosakkaritler ve amino asitler gibi daha basit ve temel yapılara hidrolizinden sorumludurlar. İkinci grup anaerobik bakteriler parçalanmış ürünleri organik asitlere dönüştürürler. Bu gruptaki mikroorganizmalar metanojik olmayan, fakültatif ve zorunlu anaerobik bakterilerdir. Bunlar literatürde “asitojenler” veya “asit üreticiler” olarak adlandırılırlar. Bu hidroliz ve fermantasyon bakterilerine *Clostridium spp.*, *Peptococcus anaerobus*, *Bifidobacterium spp.*, *Desulphovibrio spp.*, *Corynebacterium spp.*, *Lactobacillus*, *Actinomyces*, *Staphylococcus* ve *Escherichia coli* gibi örnekler verilebilir.

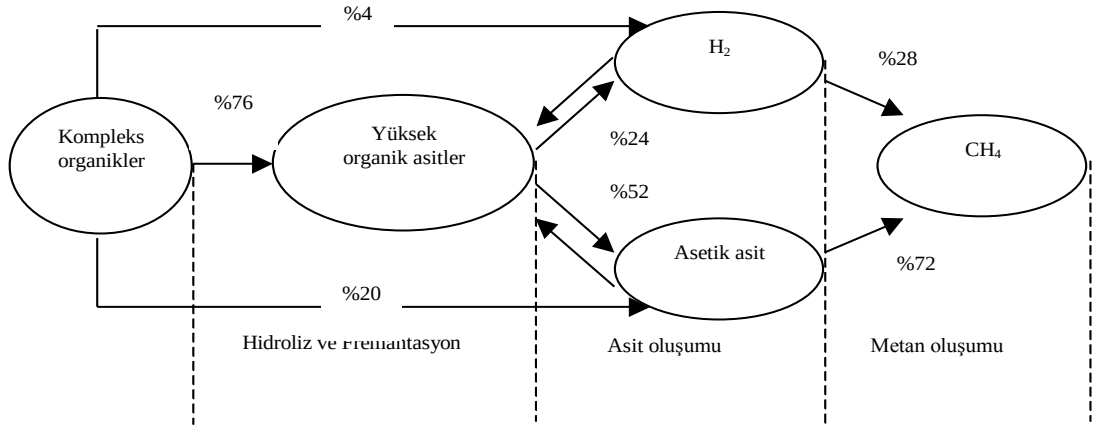
Üçüncü grup mikroorganizmalar temel olarak, hidrojen ($H_2 + CO_2$) ve asetik asitten, metan gazı ve CO_2 üretenlerdir. Diğer substrat kaynakları format, metanol ve metilaminlerdir. Bu bakterilerin gerçekleştirdiği metan oluşum reaksiyonları aşağıda verilmektedir. Bu organizmalar anaerobiktirler ve “metanojenler (archaea)” veya “metan üreticiler” olarak adlandırılırlar. Bu organizmalarda, çubuksu olan *Methanobacterium* ve *Methanobacillus* ile küresel olan *Methanococcus* ve *Methanosarcina* proste hakim durumdadır.



Şekil 2.1 Anaerobik Proseslerdeki Karbon Dönüşümünün Şematik Gösterilmesi (Tchobanoglous ve Burton, 1991)

Anaerobik prosesler içerisinde birbirleriyle ilişki halinde olan tüm bu mikroorganizmalar arasındaki enerji akımı şematik olarak Şekil 2.2’de gösterilmektedir. Sistem stabilitesinin amaçlanan şekilde elde edilebilmesi için yukarıda ifade edilmiş olan hidroliz, fermantasyon ve metan arkeleri birbirleriyle dinamik dengede olmaları gereklidir. Bu stabilitenin sağlanabilmesi temel olarak, ortamda oksijenin ve inhibe edici kimyasalların bulunmamasına ve gerekli ortam şartlarının sağlanmasına bağlıdır. Bu uygun şartların sağlanması mikroorganizmalar

arasındaki dengenin kurulmasını sağlayacaktır ve proses stabil hale gelecektir (Tchobanoglous ve Burton, 1991).



Şekil 2.2 Anaerobik Proseslerde Enerji Akımı (Tchobanoglous ve Burton, 1991)

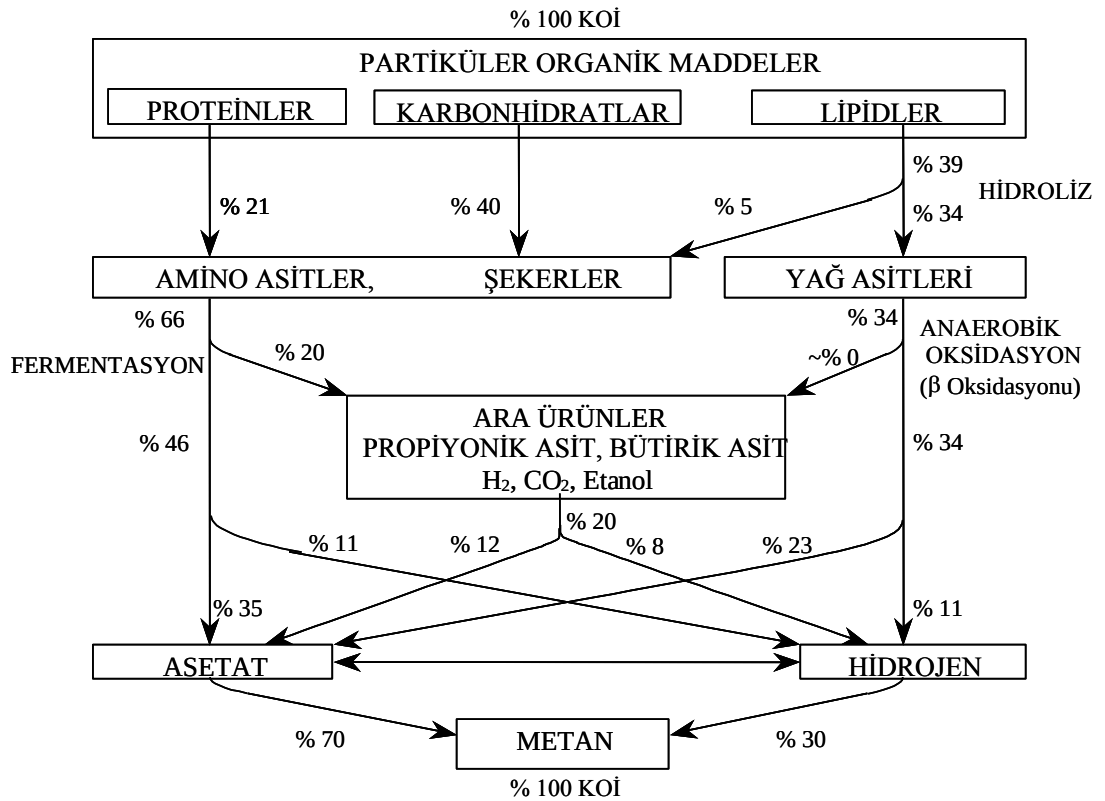
2.2.2 Biyoreaksiyonlar

Anaerobik proseslerde organik maddelerin parçalanması çok sayıda mikrobiyal populasyon ile gerçekleşmektedir. Bakteri türlerinin çok olması parçalanmadaki reaksiyon adımlarını da çeşitli ve kompleks hale getirmektedir. Parçalanma reaksiyonlarındaki adımların KOİ akım yüzdeleriyle gösterimi Şekil 2.3'de verilmektedir. Bu reaksiyonları sağlayan mikroorganizma populasyonlarının dağılımı substratların yapısına, proses süresince oluşan ara ürünlerin konsantrasyonlarına ve pH, sıcaklık, H₂ konsantrasyonu gibi çevresel şartlara bağlıdır.

Biyoreaksiyon adımları şu şekilde tanımlanmaktadır;

1. Polimerlerin monomerik organiklere hidrolizi hidrolitik mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilir. Bu türler çözülmüş veya çözünmemiş halde bulunan yüksek moleküler ağırlıklı organik bileşiklerin indirgenmesini sağlayan enzimlere sahiptirler ve ürettikleri enzim türüne göre sınıflandırılırlar. Ortamda şeker veya amino asit birikmesiyle inhibe olurlar.
2. Monomerik organik substratlardan hidrojen veya format, CO₂, pirüvat, uçucu yağ asitleri, etanol ve laktik asit gibi diğer organik ürünlerin oluşması fermantasyon bakterileri tarafından gerçekleştirilir. Bu reaksiyonlar bakterilerin bünyelerinde meydana gelmektedir.
3. İndirgenmiş bileşiklerin H₂, CO₂ ve asetata oksidasyonu hidrojen üreten asitojenler (OHPAs) tarafından gerçekleştirilir.

4. Bikarbonatların asitojenik solunumu homoasitojenlerce (HA) olmaktadır. Ancak bu bakteriler hidrojen tükettikleri için metanojenler ile rekabete girerler.
5. Ortamda sülfat veya nitrat olması durumunda alkoller, bütirik ve propiyonik asitler gibi indirgenmiş bileşiklerin CO₂ ve asetata oksidasyonu sülfat indirgeyen (SRB) ve nitrat indirgeyen (NRB) bakteriler tarafından meydana gelmektedir.
6. SRB ve NRB'ler asetatin karbondioksit oksidasyonunu gerçekleştirirler.
7. SRB ve NRB'ler hidrojenin oksidasyonunda rol oynarlar.
8. Asetik asidin metana dönüşümü metanojenler tarafından meydana gelir. Bunlar asetik asidi kullanarak metan üreten arkeleridir (AMA) ve en önemlileri *Methanothrix* ile *Methanosarcina* dır. Her iki mikroorganizmanın çoğalma hızları düşüktür ve iki katına çıkma süreleri yaklaşık olarak 24 saattir. Ayrıca bunların aktiviteleri ortamdaki hidrojenin varlığına bağlıdır.
9. Karbondioksitten metan oluşumu hidrojen kullanan metanojenler (HMB) tarafından gerçekleştirilen metanojik solunum ile olur. Bunlar AMA'lara göre daha hızlı çoğalırlar ve iki katına çıkma süreleri 4 ila 6 saat arasındadır (Alvarez, 2003).



Şekil 2.3 Kompleks Maddelerin Biyoreaksiyon Adımları (Alvarez, 2003)

Yukarıda ifade edilen biyoreaksiyonların serbest enerji değerleri Tablo 2.4’de verilmektedir.

Tablo 2.4 Bazı Anaerobik Biyoreaksiyonların Serbest Enerji Değerleri (Alvarez, 2003).

	Reaksiyon	ΔG_0 , kJ
Oksidasyon Reaksiyonları		
propiyonat → asetat	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- + 3\text{H}_2$	+76,1
bütirat → asetat	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$	+48,1
etanol → asetat	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$	+9,6
laktat → asetat	$\text{CHCHOHCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$	-4,2
laktat → propiyonat	$3\text{CHCHOHCOO}^- \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	-165
laktat → bütirat	$2\text{CHCHOHCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + 2\text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2$	-56
asetat → metan	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{CH}_4$	-31
glikoz → asetat	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{HCO}_3^- + 4\text{H}^+ + 4\text{H}_2$	-206
glikoz → etanol	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{HCO}_3^- + 2\text{H}^+$	-226
glikoz → laktat	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2\text{CHCHOHCOO}^- + 2\text{H}^+$	-198
glikoz → propiyonat	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	-358
Solunum Reaksiyonları		
$\text{HCO}_3^- \rightarrow$ asetat	$\text{HCO}_3^- + 4\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	-104,6
$\text{HCO}_3^- \rightarrow$ metan	$\text{HCO}_3^- + 4\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	-135,6
sulfat → sülfid	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{S}$	-151,9 -59,9
nitrat → amonyak	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + \text{NH}_4^+$	-599,6 -511,4
nitrat → azot gazı	$2\text{NO}_3^- + 5\text{H}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	-1120,5

2.2.3 Mikroorganizmalar Arasındaki Karşılıklı İlişkiler

Anaerobik arıtmada 3 grup bakterinin kollektif çalışması gerekmektedir. Asetat kullanan metan bakterileri fermantasyon bakterileri ile müşterek çalışarak asetik asit konsantrasyonunu ve pH değerini kontrol ederler. Asetat kullanan metan arkelerinin çoğalma hızları fermantasyon bakterilerine göre daha yavaş olduğundan organik yükün artması durumunda asit üretimi istenilen düzeyde gerçekleşebildiği halde,

metan üretimi aynı hızda olmayabilir ve reaktörde aşırı asit birikimi ile karşılaşılabilir.

Gaz fazındaki H_2 konsantrasyonunun artması halinde hidrojen kullanan bakterilerce CO_2 ve H_2 'den CH_4 üretimi azalmaktadır. Organik madde ani olarak verildiğinde fermantasyon bakterileri bu şok yüke kısa sürede uyum göstererek asetik asit ve hidrojen gazı üretirler. Ancak, bu durum pH'yı düşürür ve metan bakterilerinin rol oynadığı reaksiyonların hızını yavaşlatarak ortamda H_2 birikmesine yol açar.

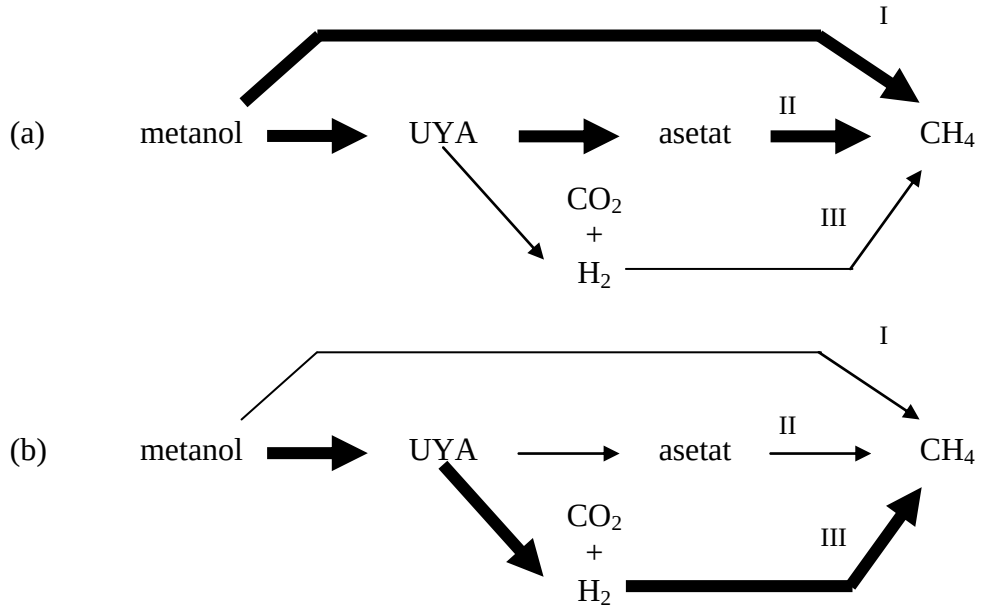
Kompleks organik maddelerin metana dönüştürülmesinde hidrojen üreten ve hidrojen kullanan bakterilerinin yine müşterek çalışması önemlidir. Buna göre, propiyonik asidin asetik asit ve hidrojene parçalanabilmesi için ortamdaki H_2 'nin kısmi basıncının 10^{-4} atmosferi (100 mg/l) aşmaması gerekmektedir. Bu düşük basınç ortamında hidrojen kullanan metan bakterileri için gerekli enerji kısmi basıncın 1 atm. olması haline göre önemli ölçüde azaltılmış olmakta ve sonuç olarak reaksiyon kolaylaşmaktadır. Diğer bir değişle birim hacim H_2 'yi kullanmak için gerekli bakteri miktarı daha az olmaktadır. Bu nedenle, H_2 kullanan metan arkelerinin maksimum hızla faaliyeti için H_2 kısmi basıncının 10^{-4} - 10^{-6} atm. aralığında tutulması büyük önem taşır (Öztürk, 1999).

Ortamda elektron vericisi olarak sülfatın bulunması durumunda, sülfat indirgeyen bakteriler aktif hale gelir. Sülfatın sülfide indirgenmesi esnasında hidrojen kullanımı vardır. Bu durumda, sülfat indirgeyen bakteriler, metanojen ve homoasitojenlerle rekabete girerler. Ortamda H_2 konsantrasyonunun kısıtlı olması durumunda, rekabet halinde olan bu bakterilerin aktiviteleri, sülfat indirgeyenler>metanojenler>homoasitojenler şeklinde olur ve prosesteki biyolojik denge bozulur (Weijma ve diğ., 2002).

2.2.4 Metanojen Populasyonun pH ile Değişimi

Anaerobik arıtmada pH temel proses kontrol parametrelerindendir. Metanojenler pH değişimine hassastırlar ve buna bağlı olarak, metan üretimindeki reaksiyonlar değişiklik gösterir. Metan gazının hidrojen veya asetik asit kullanılarak meydana gelme yüzdeleri en ufak pH değişimi ile farklılık gösterir. Biyoreaksiyon adımlarındaki bu değişim Şekil 2.4'de verilmektedir. Burada pH'nın $\approx 7,0$ değeri ve pH'nın 5,0-6,0 aralığındaki değerleri için metanolün parçalanma reaksiyonlarındaki baskın adımlar gösterilmektedir.

Metanolden metan üretimi aşamalarında $\text{pH} \approx 7,0$ değeri için I. ve II. adımların baskın olduğu ve ortamda asetik asit birikiminin yaşanmadığı belirlenmiş. Buna karşılık olarak, $\text{pH}=5,0-6,0$ aralığında ise metan oluşumunda hidrojen kullanan metanojenlerin daha aktif olduğu görülmüş. Sonuç olarak, ortamda asetik asit birikmesi gözlenmiş ve bunun nedeninin düşük pH değerlerinde asetik asitten metan oluşumunu sağlayan metanojenlerin aktivitesinin düşmesinden olduğu saptanmış. (Bhatti ve diğ., 1996).



Şekil 2.4 Metanolden Metan Üretimi (a) $\text{pH} \approx 7,0$ için, (b) $\text{pH} = 5,0-6,0$ için (Bhatti ve diğ., 1996)

2.3 Havasız Arıtma Teknolojileri

Havasız reaktörler üst kısmı kapalı, hava ile temasın olmayacağı şekilde inşa edilirler. Tank içerisinde karışım atıksuyun tabandan beslenmesiyle, oluşan biyogazın hareketiyle veya geri devriyle, mekanik karıştırıcılarla ve çamur geri devriyle sağlanmaktadır. Ayrışmanın daha hızlı ve tam olması için reaktör ısıtılır. Bunun için gerekli olan enerji, proses esnasında oluşan biyogazdan sağlanabilmektedir. Tüm reaktörlerde sıvı-katı-gaz fazlarının birbirlerinde ayrılması amaçlanmaktadır (UNIDO, 1992).

2.3.1 Havasız Reaktör Tipleri

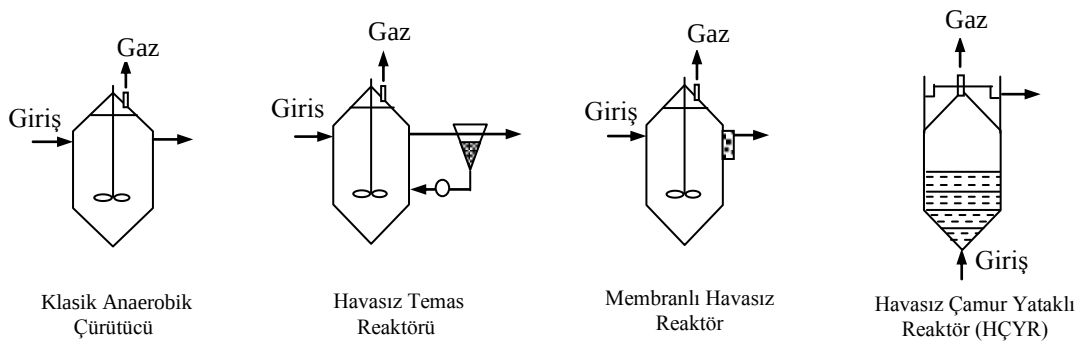
Anaerobik reaktör tipleri; mikroorganizmaların askıda çoğaldığı reaktörler ve biyofilmlili reaktörler olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır.

2.3.1.1 Askıda Çoğalan Sistemler

Askıda çoğalan sistemlerin başlıca uygulamaları:

- Klasik Havasız Çürütücüler
- Havasız Temas Reaktörler
- Membranlı Havasız Reaktörler
- Havasız Çamur Yataklı Reaktörler'dir.

Bu sistemlerin reaktör tipleri Şekil 2.5'de verilmektedir.



Şekil 2.5 Askıda Çoğalan Reaktör Tipleri (Öztürk, 1999)

Klasik anaerobik çürütücüler; tam karışım ve geri devirsiz reaktörlerdir. Geri devirsiz olduklarından çamur yaşı hidrolik bekletme süresine eşittir. Yavaş çoğalan metan arkelerinin sistemden yıkanmaması için çamur yaşı en az 10 gün olmalıdır. Bu nedenle, 15-20 günlük hidrolik bekletme sürelerinde işletilirler ve buna bağlı olarak, reaktör hacimleri büyüktür. Hem hacmin büyüklüğü, hem de çıkış suyundaki askıda katı madde konsantrasyonunun yüksekliği bu sistemlerin en önemli mahzurlarındandır. Uygulamada, atıksuların arıtılmasından ziyade arıtma çamurlarının çürütülmesi için kullanılırlar.

Havasız temas reaktörler; klasik anaerobik çürütücülere çöktürme tankı ilavesi ile geliştirilmiştir. Çöktürme tankının olması, sisteme geri devir yapılabilmesini mümkün kıldığından daha uzun çamur yaşlarında işletilebilirler. Böylece, hidrolik bekletme süresi azaltılarak reaktör hacimleri küçültülmektedir (Öztürk, 1999). Bu sistemlerde yaşanan en önemli problem çamurun çöktürülmesidir. Çöktürme tankına çıkış suyu ile aktarılan biyokütle çöktürme esnasında da biyogaz oluşturmaya devam eder ve çöktürme istenilen etkinliğe ulaşamaz (Rittmann ve McCarty, 2001).

Çöktürme verimini arttırmak için vakumlu gaz ayırıcı, termal şok veya plakalı çökelticiler kullanılmaktadır.

Membranlı havasız reaktörler; ana kısmı tam karışimli anaerobik reaktör olan bu sistemlerde katı madde ayrımı için çöktürme yerine ultrafiltrasyon birimi kullanılır. Membran üzerinde akarken suyu alınan biyokütle sisteme geri döndürülerek çamur yaşı istenilen seviyede tutulmaktadır. Genelde KOİ değeri 10000 mg/lit'nin üzerindeki konsantrasyon ve debisi küçük endüstriyel atıksular için uygun sistemlerdir.

Havasız çamur yataklı reaktörlerde; arıtma, reaktörün alt kısmındaki çamur yatağı ile bunun üst kesimindeki çamur örtüsünde gerçekleşir. Beslenen atığın organik madde muhtevasına bağlı olarak kuvvetli atıklarda çamur yatağı, seyreltik atıklarda ise çamur örtüsü arıtmada ağırlıklı rol oynamaktadır (Öztürk, 1999). Reaktöre atıksu tabandan, uygun yukarı akım hızında verilerek reaktörde çamur yatağının genişlemesi sağlanır ve bunun sonucu olarak, granüler çamur ile atıksuyun teması arttırılmış olur. Çamur yatağının genişlemesi ile etkin çökelmenin birlikte sağlanabilmesi için gerekli akım hızı 0,5-3 m/saat'tir. Ancak, gerekli karışımın sağlanamadığı durumlarda bu değer 6,0 m/saat'e kadar arttırılabilir (Annachatre, 1996). Yapılan araştırmalar sonucunda, granüler çamur oluşumunun 15 mg/lit Ca^{2+} ile arttırılabileceği ve 5-10 mg/lit Fe^{2+} ilavesi ile de filamentli bakterilerin oluşumunun engellenebileceği bulunmuştur. Stabilitesi sağlanmış reaktörün çamur yatağında 100-150 gr/lit konsantrasyonlarında çamur olabilmektedir. Bu da, yüksek organik yüklemelerde çalışmayı mümkün kılmaktadır. Pilot tesislerde yapılan çalışmalarda, 15-40 kg KOİ/m³-gün aralığındaki yüklemelerde 3-8 saatlik bekletme süreleri ile etkin giderme verimlerinin sağlanabileceği tespit edilmiştir.

Sistemde, ayrışma atıksu çamur yatağından yukarı çıkarken ayrışma gerçekleşir ve biyogaz üretimi olur. Oluşan bu biyogaz reaktörün sıvı-katı-gaz ayırıcı birimine ulaştığında ortamdan ayrılır. Bu esnada, yukarı ulaşan biyokütle de sıvı fazdan ayrılarak tekrar çamur yatağına döner ve çıkışta katı madde gözlenmez (Eckenfelder, 1989).

Reaktörün proses stabilitesi, çamur çökmesinde yaşanan problemlerden veya granüler çamurun aktivitesinin düşmesinden kolayca etkilenmektedir. Çamurun çökmesinde yaşanan problemler çamur yatağının homojenliğini bozar ve çamurun aşırı kabarak kaçmasına neden olur. Atıksu içerisindeki inorganik yapının artması

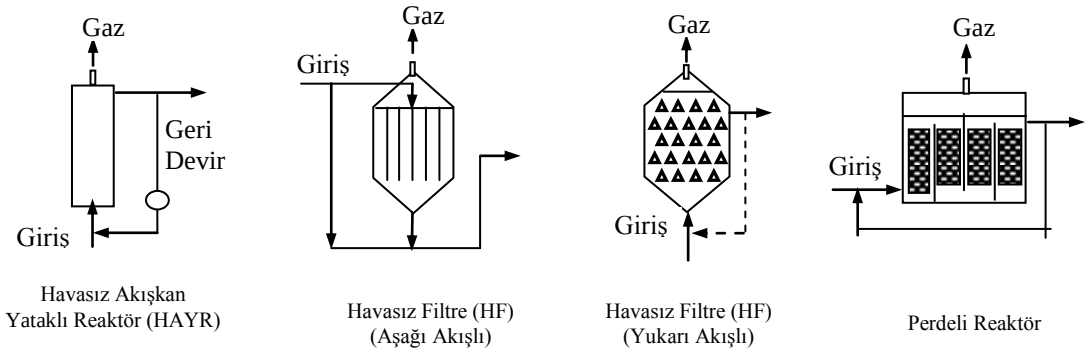
ise granüler çamurun aktivitesinin düşmesine neden olabilmektedir. Ayrıca, giriş suyunda askıda katı madde ve yağ muhtevasının artması tıkanma, çamur yatağında kanallanma ve köpük oluşumu gibi işletme problemlerinin ortaya çıkmasına neden olmaktadır (Annachhatre, 1996).

2.3.1.2 Biyofilm Sistemleri

Biyofilm sistemlerin başlıca uygulamaları:

- Havasız Akışkan Yataklı Reaktörler (HAYR)
- Havasız Filtreler (HF)
- Havasız Döner Diskler
- Perdeli Reaktörler'dir.

Bu sistemlerin reaktör tipleri Şekil 2.6'da verilmektedir.



Şekil 2.6 Biyofilm Sistemlerinin Reaktör Tipleri (Öztürk, 1999)

Havasız akışkan yataklı reaktörlerde; biyokütle akışkan haldeki, 0,1-0,6 mm çaplı kum, antrasit, aktif karbon gibi ince tanecikli yatak malzemesi üzerinde tutulur. Akışkan haldeki yatak malzemesinin üzerinde 30000 mg/lt gibi yüksek konsantrasyonlarda biyokütle tutulabilmektedir. 40-60 kg KOİ/m³-gün gibi yüksek organik yükler uygulanabilen ve hidrolik bekletme süresi 1,5-3 saate kadar indirilebilen sistemlerdir. Bunların en büyük mahzuru, yatağın akışkan tutulabilmesi için gerekli olan geri devirdeki terfi maliyetidir.

Havasız filtreler; içerisinde kırma taş veya plastik dolgu malzemesi bulunan reaktörlerdir. Yukarı veya aşağı akışlı olarak işletilebilirler. Dolgu malzemesi bakterilerin tutunması için yüzeyi artırır. Bununla birlikte, yapılan çalışmalar sonucunda, filtre içerisindeki mevcut biyokütlenin takriben %60'ının filtre

malzemesinin boşluklarında olduğu ve arıtmanın büyük bir kısmının burada gerçekleştiği tespit edilmiştir. 1000000 mg/lt konsantrasyonlarında biyokütle filtre içinde tutulabilmektedir. Çeşitli inhibitörler karşısında biyokütle kaybı sınırlı olup, sistemin yeni durumlara uyum sağlaması daha rahat olabilmektedir. Bunlara karşılık olarak, biyofilm teşekkülünün zaman alması, yüksek oranda askıda katı madde ihtiva eden atıksularda tıkanma, kanallanma ve kısa devre ihtimallerinin oluşu ve özellikle dolgu malzemesinin pahalı olması bu reaktörlerin mahzurlarındandır (Öztürk, 1999).

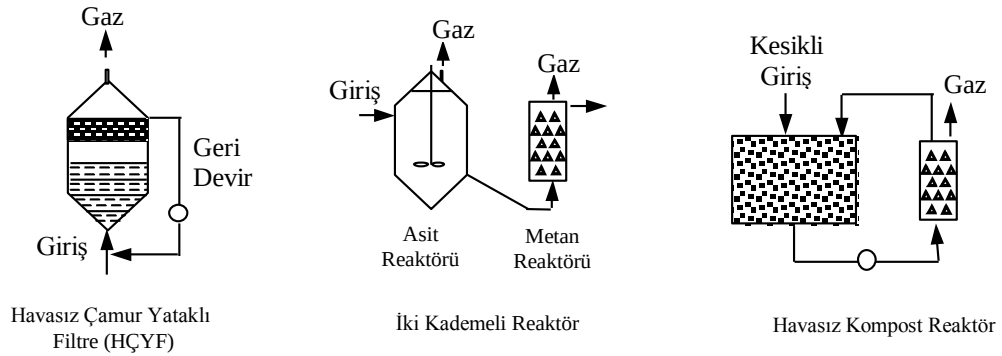
2.3.1.3 Diğer Sistemler

Farklı olarak uygulanan diğer reaktör tiplerinin önemli olanlarına:

- Hibrid Filtreler
- İki Kademeli Reaktörler
- Havasız Kompost Reaktörler

örnek olarak verilebilir.

Bu uygulama tipleri Şekil 2.7’de verilmektedir.



Şekil 2.7 Uygulanan Diğer Reaktör Tipleri (Öztürk, 1999)

Hibrid filtreler; alt kısım havasız çamur yatağı üst kısım ise havasız filtre olarak teşkil edilir. Filtre kısmındaki dolgu malzemesi yüksekliği 2 m’den az olmayacak şekilde filtre kısmını toplam hacmin %50-70’ini kapsamalıdır. Bu reaktörlerde biyolojik arıtmanın büyük kısmı çamur yatağında gerçekleşir. Üst kısımdaki filtre yapısı sıvı ve katı fazlarının ayrımını sağlar ve biyokütle kaçışını engeller. Ancak son uygulamalarda dolgu malzemesi içinden geçen biyogazdan dolayı çökeltmede istenilen etkinliğin sağlanamadığı saptanmıştır. Bu nedenle, dolgulu kısmın reaktör dışında ayrıca teşkilinin daha faydalı olacağı belirtilmiştir. Havasız çamur yataklı

filtrenin 5-10 kgKOİ/m³-gün'lük organik yüklerde başarıyla çalışan birçok kurulu örneği bulunmaktadır.

İki kademeli reaktörlerde, asit ve metan üretimi ayrı reaktörlerde gerçekleştirilir. Faz ayırımının uygulanmasıyla havasız arıtmada organik yükün %50'ye yakın oranda arttırılması mümkündür. Böyle bir uygulama ile toplam hacimde %30-40 oranında bir küçülme sağlanabilmektedir. Tam karışımli bir havasız tank veya derin havasız lagün asit reaktörü olarak kullanılabilir (Öztürk, 1999).

Havasız reaktörlerin, tek veya iki kademeli işletmelerine göre genel karşılaştırılması Tablo 2.5'de verilmektedir.

Tablo 2.5 Tek ve İki Kademeli İşletmenin Mukayesesi (Öztürk, 1999)

	Tek Kademeli	İki Kademeli
Avantajları	- o Daha az yatırım maliyeti - o İşletme ve kontrol kolaylığı	- o Daha hızlı işletmeye alma - o Prosesin daha kararlı olması - o Arıtma veriminin daha yüksek oluşu - o Katı organik maddelerin daha iyi ayrışması
Kısıtları	- o Daha uzun sürede işletmeye alma - o Daha kararsız proses - o Organik yük değişimlerine daha hassas oluşu	- o Daha yüksek yatırım maliyeti - o Kontrolun daha zor oluşu - o Dikkatli pH kontrolu gerekliliği

2.3.2 Havasız Reaktörlerin Karşılaştırılması

Hacimsel organik yükü olabildiğince yükseltilmesi havasız reaktör hacminin küçültülmesi ve karşılaşılan problemlerin giderilmesi için geliştirilen havasız arıtma sistemlerinin organik yük ve KOİ giderme verimleri bakımından karşılaştırılmaları Tablo 2.6'da verilmektedir.

Tablo 2.6 Havasız Arıtma Sistemlerinin, Organik Yük ve Verim Bakımından Karşılaştırılması (Öztürk, 1999)

Reaktör Tipi	Organik Yük (kg KOİ/m ³ -gün)	KOİ Giderme Verimi %
Havasız Temas Reaktörü	1-6	80-95
Havasız Filtre	1-18	80-95
Havasız Akışkan Yataklı Reaktör	1-60	80-90
Havasız Çamur Yataklı Reaktör	5-15	85-95
Membranlı Havasız Reaktör	1-30	85-95

Endüstriyel atıksuların arıtımı uygulamalarında yaygın olarak kullanılan havasız çamur yataklı reaktörlerde, havasız filtrelerde ve havasız akışkan yataklı reaktörlerde yaşanan en önemli işletme sorunları Tablo 2.7’de verilmektedir. Ayrıca, yaygın olarak kullanılan reaktörlerin genel avantajları ve kısıtları Tablo 2.8’de belirtilmektedir.

Tablo 2.7 HÇYR, HF ve HAYR Sistemlerinin Başlıca İşletme Sorunları (Öztürk, 1999)

HÇYR	HF	HAYR
Yatak genişleşmesinin kontrol gücü Değişken giriş suyu özelliklerine bağlı proses stabilitesi sorunu Şok yüklerde biyokütle kaybı İnert katı madde birikimi Biyokütle yüzmesi	Giriş akımının üniform dağıtma zorluğu Yatakta tıkanma ve kanallanma riski Filtrenin periyodik olarak geri yıkanma gereği İnert katı madde birikimi Çıkışta AKM ayırma (çökelme) ihtiyacı	Yatak genişleşmesini kontrol gücü Giriş akımının üniform dağıtma gücü Biyopartikül kaçı Akışkanlaşma özelliklerinin değişkenliği Biyofilm kopması Vanalarda arıza Sürekli geri devir gereği

2.4 İşletmeye Alma ve Proses Kontrolü

Havasız arıtma süreçlerinde birçok faktör arıtma verimini etkilemektedir. Bunlar; hidrolik bekletme süresi (HBS), çamur yaşı ve hacimsel organik yükleme (L_v) gibi yükleme faktörleri, sıcaklık, pH, besi maddesi, toksit maddeler gibi çevresel faktörler veya karıştırma ve atıksu özellikleri gibi işletme faktörleridir (Grady ve diğ., 1999). Bunlara bağlı olarak, proses kontrolünün hassas ve zor oluşu, işletmeye alma süresinin uzun olması anaerobik sistemlerin yaygın olarak kullanılmasını engellemektedir (Öztürk, 1999).

2.4.1 Çevre Şartları

2.4.1.1 İşletmeye Alma

Başarılı işletmeye alma aşaması ve uygun işletilme ile anaerobik sistemler mikrobiyal olarak dengeye gelir ve stabil verimler elde edilir. Bu dengenin kurulması öncelikle uygun aşının kullanılmasıyla olur. Daha sonra, işletmeye alma süresince organik asit oluşumunun ve pH’nın sürekli kontrolü gereklidir (Rittmann ve McCarty, 2001).

Tablo 2.8 Havasız Reaktörlerin Avantaj ve Kısıtları (Grady ve diğ., 1999)

	Avantajları	Kısıtları
Klasik Havasız Çürütücü	✓ Farklı atıksular için uygundur ✓ Yüksek askıda katı madde içeren atıksularda etkili olarak uygulanır ✓ Tam karışım ile homojen ortam kolaylıkla sağlanır ✓ Verim çamur stabilitesine bağlı değildir ✓ Özellikle biyolojik çamurda etkili arıtım sağlar	• Geniş reaktör hacmi gerekli • Parçalanamayan organik madde girişi ile çıkış kalitesi düşer • Aşırı biyokütle olması çıkış katitesini düşürür • Düşük çamur yaşmalarında stabilite ve verim çok düşer • Mekanik karıştırıcı gerekli
Havasız Temas Reaktörü	✓ Konsantre atıksular için uygundur ✓ Tam karışım ile homojen ortam kolaylıkla sağlanır ✓ Diğerlerine göre daha yüksek kaliteli çıkış suyu elde edilir ✓ Klasik havasız çürütücüye göre reaktör hacmi azdır ✓ Özellikle biyolojik çamurda etkili arıtım sağlar ✓ Proses kontrolü kolaylıkla yapılır	• Biyokütle stabilitesi etkin verim için kritiktir • Sistem mekanik olarak komplekstir • Düşük hidrolik bekletme sürelerinde stabilite sağlanamaz
Havasız çamur yataklı reaktör	✓ Yüksek biyokütle konsantrasyonları ve uzun çamur yaşları sağlanır ✓ Yüksek hacimsel organik yükleme yapılabildiğinden hacimleri çok daha azdır ✓ Yüksek kalitede çıkış sağlanır ✓ Mekanîği kolaydır ✓ Etkin karışmış sağlanır	• Verim granüler çamur oluşumuna bağlıdır • Atıksu askıda katı madde içerirse çok düşük yüklerde çalışılır • Deneyime bağlı olarak reaktör tipi değişir • Proses kontrolü tam sağlanamaz • Düşük hidrolik bekletme sürelerinde stabilite sağlanamaz
Havasız akışkan yataklı reaktör	✓ Yüksek biyokütle konsantrasyonları ve uzun çamur yaşları sağlanır ✓ Yüksek hacimsel organik yükleme yapılabildiğinden hacimleri çok daha azdır ✓ Çok iyi kütle transferi mevcuttur ✓ Yüksek kalitede çıkış sağlanır ✓ İnşa alanı ihtiyacı çok azdır ✓ Verim granüler çamur oluşumundan bağımsızdır ✓ Etkin karışım sağlanır ✓ Proses kontrollüdür	• Uzun başlangıç evresi gerekli • Çamur yatağının akışkanlaşması ve genişmesi için yüksek enerji gereklidir • Mekaniksel olarak komplekstir • Dolgu malzemesi maliyeti vardır • Düşük hidrolik bekletme sürelerinde stabilite sağlanamaz
Havasız filtre	✓ Yüksek biyokütle konsantrasyonları ve uzun çamur yaşları sağlanır ✓ Yüksek hacimsel organik yükleme yapılabildiğinden hacimleri çok daha azdır ✓ Yüksek kalitede çıkış sağlanır ✓ Mekanîği kolaydır ✓ İnşa alanı ihtiyacı çok azdır ✓ Verim granüler çamur oluşumundan bağımsızdır ✓ Etkin karışım sağlanır	• Askıda katı madde birikimi verimi düşürür • Yüksek askıda katı madde içeren atıksular için uygun değildir • Proses kontrolü tam sağlanamaz • Dolgu malzemesi maliyeti vardır • Düşük hidrolik bekletme sürelerinde stabilite sağlanamaz
Hibrid filtre	✓ Yüksek biyokütle konsantrasyonları ve uzun çamur yaşları sağlanır ✓ Yüksek hacimsel organik yükleme yapılabildiğinden hacimleri çok daha azdır ✓ Yüksek kalitede çıkış sağlanır ✓ Mekanîği kolaydır ✓ İnşa alanı ihtiyacı çok azdır ✓ Verim granüler çamur oluşumuna az da olsa bağlıdır	• Askıda katı madde içeren atıksularda düşük yükler uygulanır • Proses kontrolü tam sağlanamaz • Düşük hidrolik bekletme sürelerinde stabilite sağlanamaz

Düşük hızlı reaktörlerde ($L_v = 1-5 \text{ kgKOİ/m}^3\text{-gün}$) işletmeye alma süresi daha düşük biyokütle konsantrasyonlarında ve daha kısa sürelerde tamamlanır. Buna karşılık olarak, yüksek hızlı ($L_v = 5-25 \text{ kgKOİ/m}^3\text{-gün}$) havasız sistemler için daha yüksek reaktör biyokütle konsantrasyonlarına ihtiyaç vardır. İşletme süresini etkileyen başlıca faktörler Tablo 2.9’da verilmektedir. Organik madde miktarının biyokütle konsantrasyonuna oranı (F/M) $0,5-1 \text{ kgBOİ}_5/\text{kgUKM-gün}$ için düşük ve yüksek hızlı havasız reaktörlerde olması gerekli aktif biyokütle konsantrasyonları sırasıyla $2000-10000 \text{ mg/l}$ ve $10000-50000 \text{ mg/l}$ aralıklarında kalmalıdır. Düşük biyokütle sentezi (Y), aşı özellikleri ve biyokütle birikme verimine bağlı olarak yüksek hızlı havasız sistemlerde kararlı mikrobiyolojik denge haline ulaşılabilmesi için, 1-12 aylık süreler gereklidir. Termofilik reaktörlerde, Y değerleri daha da düşük olduğundan bu süre bir yıla ulaşmaktadır.

Tablo 2.9 İşletmeye Alma Süresini Etkileyen Faktörler (Öztürk, 1999)

• Hedeflenen organik yük ve/veya biyokütle konsantrasyonu • Aşı çamurunun reaktörde kalan kısmının oranı • Biyokütle birikme verimi • Giren atığın biyokütleyle dönüşüm verimi
--

Anaerobik sistemlerin işletmeye alınma devresinde karşılaşılan esas problem arıtılacak atıksuya uygun mikroorganizma topluluğunun yetiştirilememesidir. Uygun nitelikte aşı olması halinde süreler azalır. İstenilen özellikte aşı yok ise evsel atıksu arıtma tesisi çürütücülerinden veya Imhoff tankından alınan çamurla ve hayvan gübresi ile aşılama yapılabilir. Böyle durumlarda alıştırma devresi 2-3 ay sürebilir. Metan bakterilerinin çoğalma hızının düşük olması nedeniyle sistemin, arzu edilen organik yüklerde, kararlı işletme durumuna ulaşması 4-8 ay alabilir. Termofilik sistemlerde bu süre daha da uzamaktadır.

Yukarı akışlı havasız çamur yataklı reaktörlerde, granüle aşı kullanılmaması halinde $12 \text{ kgKOİ/m}^3\text{-gün}$ ’lük organik yükü sistem alıştırılmaya başlanır. Reaktördeki toplam uçucu asit (TUA) konsantrasyonu 1500 mg/l ’yi geçmeyecek şekilde organik yük kademeli olarak 20-30 gün sonra $5 \text{ kgKOİ/m}^3\text{-gün}$ ’e çıkartılır. Yüksek biyolojik aktivitesi olan ağır granüler çamur elde edilebilmesi için organik yükün $5 \text{ kg/m}^3\text{-gün}$ ’den fazla olması gerekmektedir. Normal şartlarda, atığın türüne de bağlı olmakla birlikte 40 gün sonunda bu yüke ulaşılabilir.

Anaerobik reaktörlerde işletmeye alma süresinin kısaltılabilmesi için bu dönemdeki biyokütle kaybının kontrol edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla, yüksek oranda geri devir uygulanabilir veya sistemi terkeden biyokütle, geçici olarak tesis edilen bir ultrafiltrasyon biriminde tutularak reaktöre geri döndürülebilir (Öztürk, 1999).

2.4.1.2 Optimum Çevre Şartları

Havasız arıtmayı gerçekleştiren mikroorganizma topluluğunun kapasitesinden en verimli şekilde yararlanabilmek için reaktörde optimum çevre şartlarının sağlanması gerekir. Anaerobik mikroorganizmalar için optimum çevre şartlarının genel değerlendirilmesi Tablo 2.10'da verilmektedir.

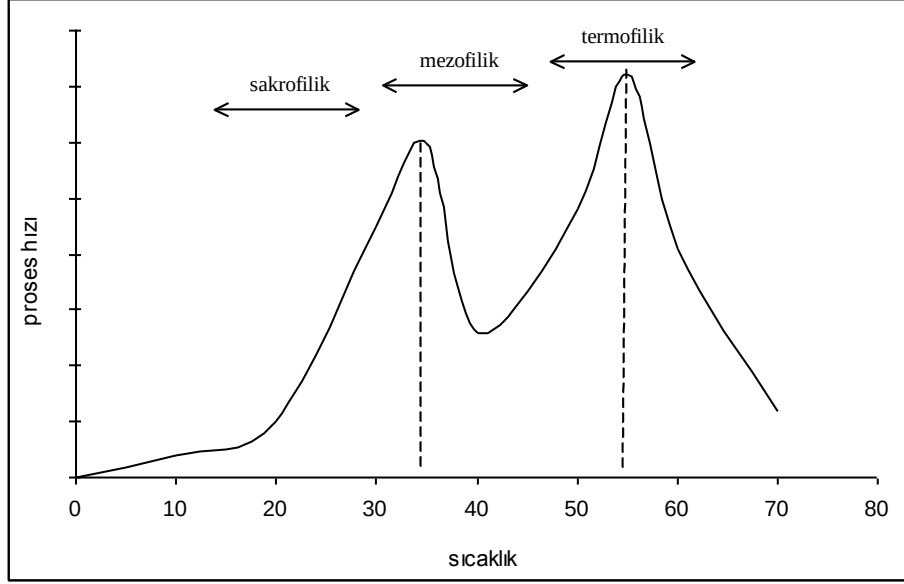
Tablo 2.10 Anaerobik Mikroorganizmalar İçin Optimum Çevre Şartları (Öztürk, 1999).

Parametre	Optimum Şatlar
Arıtılan atığın bileşimi	Karbon, temel (N,P) ve iz elementler bakımından dengeli olmalı, O ₂ , NO ₃ , H ₂ O ₂ , SO ₄ gibi oksitleyici maddeler, toksit ve inhibitör elementler içermemeli
KOİ/N/P	300/5/1
pH	6,5-8,2
Sıcaklık	25-40 (35-37) ^o C~50-60 (55) ^o C
Alkalinite	1000-4000 (2000) mg/lit CaCO ₃
TUA	<1000-1500 mg/lit (astetik asit olarak)
TUA/Alkalinite	<0,1

Sıcaklık faktörü anaerobik reaktörleri hem kinetik, hem de termodinamik açıdan etkiler. Anaerobik proseslerde, sıcaklık artışı ile biyokütlenin çoğalma hızının artması ve parçalanma reaksiyonlarının daha çabuk olması nedeniyle proses verimi sıcaklık ile artış göstermektedir. Şekil 2.8'de anaerobik parçalama proses hızının sıcaklık ile değişimi gösterilmektedir. Bu şekilden, sıcaklığın 35^oC ve 55^oC olduğu durumlarda pik noktaların olduğu gözlenmektedir.

Termofilik sıcaklıklarda çalışmak biyolojik ayrışabilirliği yüksek olan atıksuların arıtımında problem ortaya çıkarabilmektedir. Sıcaklık artışı ile artan kinetik aktivite ve çoğalma hızı, asitojenlerin metanojenlerden daha hızlı asit üretmesine neden olur ve mikroorganizmalar arasındaki dengeyi bozarak ortamda asit birikmesine neden olmaktadır (Alvarez, 2003).

Yüksek sıcaklıklarda reaksiyonların daha hızlı gerçekleşmesi, uygulamada sıcaklık artışı ile HBS'lerin düşürülebilmesine imkan sağlamaktadır (Grady ve diğ., 1999). Havasız çamur yataklı reaktörler için tasarım yükünün sıcaklıkla değişimi Tablo 2.11'de verilmektedir.



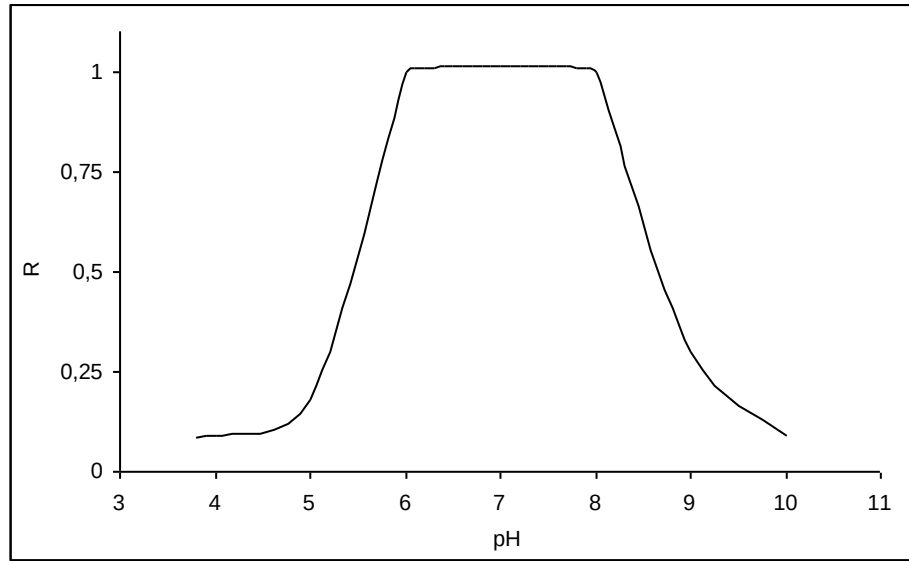
Şekil 2.8 Anaerobik Parçalanma Prosesi İçin Sıcaklık Aralıkları (Alvarez, 2003)

Tablo 2.11 Havasız Çamur Yataklı Sistemlerde Tasarım Yükünün Sıcaklıkla Değişimi (Öztürk, 1999)

Sıcaklık °C	Tasarım Yüğü (kgKOİ/m ³ -gün)
40	15-25
30	10-15
20	5-10
15	2-5
10	1-3

Metan bakterileri için optimum pH aralığı 6,5-8,2 kabul edilir. pH>8 için aktivitenin aniden düşmesi ortamdaki serbest amonyak miktarıyla ilgilidir. pH<5,5 halinde ise hem metan, hem de asit bakterileri inhibisyona uğrarlar. Metan bakterilerinin reaktif aktivitelerinin (asetat kullanım hızlarının) pH ile değişimi Şekil 2.9'da verilmektedir. Havasız arıtmada, işletmeye alma ve aşırı yük devreleri dışında genellikle pH kontrolü gerekmez.

Havasız ayrışma esnasında reaktördeki pH, CO₂ ve alkalinite parametreleri birbirlerine bağlı parametrelerdir. Dolayısıyla bunlardan ikisinin bilinmesi diğerinin tahminini mümkün kılar (Öztürk, 1999).



Şekil 2.9 Metan Bakterilerinin Reaktif Aktivitelerinin (R) pH ile Değişimi (Öztürk, 1999)

Ortamda işletme esnasında TUA/Alkalinite oranı 0,1 değerini aşmamalıdır. Ortamın pH'sının düşmesi ve bunun sonucu olarak, alkalinitenin azalması durumunda sistemin alkalinitesinin ilave kimyasallar ile artırılması gereklidir. Yaygın olarak kullanılan kimyasallara örnek olarak $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH , NH_3 veya NH_4HCO_3 verilebilir (Rittmann ve McCarty, 2001).

Tüm biyolojik sistemlerde olduğu gibi anaerobik proseslerde de biyokütle sentezi için ortamda besi maddeleri ve iz elementlerin mevcut olması gereklidir. Arıtılan atığın KOİ/N/P bakımından dengeli olması çok önemlidir. Böyle bir denge yok ise üre, H_3PO_4 , amonyum veya fosfat gibi kimyasal madde ilave edilerek bu denge sağlanır. Alıştırma devresinde KOİ/N/P oranı 300/5/1~500/5/1 arasında tutulmalıdır. Kararlı hale gelen sistemde ise 700/5/1 oranı uygulanabilir. Ayrıca, çamur yaşının çok uzun tutulduğu durumlarda bu oran uygun şekilde düşürülebilir.

Azot (N) ve fosfor (P) gibi makro nütrientlerin yanısıra Na, K, Mg, Fe, S, Ni, Co, Mo, Se ve W gibi iz elementleri de proses için gereklidir. Özellikle tüm çevre şartlarının optimum olduğu durumda etkin KOİ giderimi ve düşük UA seviyeleri elde edilemezse, iz element eksikliği söz konusu olabilir. Bu durumda, Fe, Co ve Ni gibi üç önemli iz elementi reaktöre, 0,1 mg/lit seviyesi elde edilecek miktarlarda, özel formüller halinde sisteme dozlanması gereklidir. Tablo 2.12'de anaerobik arıtma için gerekli besi maddeleri ve bunlara ait değerler verilmektedir.

Tablo 2.12 Anaerobik Arıtma İçin Nutrient Gereksinimi (Rittmann ve McCarty, 2001)

Elementler	Gereksinim (mg/grKOİ)	Maksimum Konsantrasyonlar (mg/lt)	Eklenen Formları
Makro besi maddeleri			
Azot	5-15	50	NH_3 , NH_4Cl , NH_4HCO_3
Fosfor	0,8-2,5	10	NaH_2PO_4
Sülfür	1-3	5	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Mikro besi maddeleri			
Demir (Fe)	0,03	10	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Kobalt (Co)	0,003	0,02	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Nikel (Ni)	0,004	0,02	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Çinko (Zn)	0,02	0,02	ZnCl_2
Bakır (Cu)	0,004	0,02	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Mangan (Mn)	0,004	0,02	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Molibdat (Mo)	0,004	0,05	$\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Selenyum (Se)	0,004	0,08	Na_2SeO_3
Tungsten (W)	0,004	0,02	$\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Boron (B)	0,004	0,02	H_3BO_3
Genel Katotlar			
Sodyum (Na)		100-200	NaCl , NaHCO_3
Potasyum (K)		200-400	KCl
Kalsiyum (Ca)		100-200	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Magnezyum (Mg)		75-250	MgCl_2

Havasız arıtmada kararlılığın sağlanabilmesi için ortamda kesinlikle serbest oksijen bulunmamalıdır. Oksijen kimyasal olarak bağlı olsa bile arıtma sürecini olumsuz olarak etkilemektedir. Bu nedenle, NO_3^- , H_2O_2 , SO_4^{2-} , HS^- vb. maddeler havasız sistemlerin verimini olumsuz yönde etkiler.

Atıksu içerisinde aşırı miktarda sülfat olması durumunda, sülfat indirgeyen bakteriler baskın duruma gelir ve reaksiyon sonucunda ara ürün olarak H_2S ortaya çıkar. Ortaya çıkan H_2S 'nin yüksek konsantrasyonları havasız arıtmaya inhibe etki yapmaktadır.

Yüksek seviyede NH_4 veya protein ihtiva eden atıksularda NH_3 toksiditesi de önemli bir sorundur. Su ortamındaki serbest (iyonize olmamış) NH_3 yüzdesi pH ve sıcaklığa bağlıdır. Bu nedenle, amonyak inhibisyonunda sıcaklık ve pH gibi ortam şartları inhibisyon derecesini etkilemektedir.

Mikroorganizmaların faaliyetlerini yavaşlatan veya durduran zararlı maddelerin, daha sonraki safhalarında olduğu gibi, alıştırma evresinde de dikkatli kontrolü yapılmalıdır. Bu tür zararlı maddelerin anaerobik ayrışma sürecini ileri derecede yavaşlatan konsantrasyonları Tablo 2.13'de verilmektedir. Zehirli ve zararlı

maddelerin etkisinin giderilmesi için kaynağında kontrolü, seyreltilmesi veya mikroorganizmalara yeterli alışma sürelerinin sağlanması gereklidir (Öztürk, 1999).

Tablo 2.13 Zararlı Maddelerin Anaerobik Ayrışma Sürecini Engelleyen Konsantrasyonları (Öztürk, 1999)

Madde	Zararlı Konsantrasyon Seviyesi (mg/l)
NH ₄ , NH ₃	1500-2000 (pH>7,5 halinde)
Çözünmüş H ₂ S, HS ⁻ , S ²⁻	100-150
Na	4000-6000
K	3000-5000
Ca ²⁺	3000-5000
CN ⁻	0,5-1
Alkil benzen sülfonat	500-700

2.4.2 Havasız Süreçlerin İzlenmesi ve Kontrolü

Havasız ayrışmanın istenilen düzeyde olabilmesi için arıtma sisteminin sürekli izlenmesi ve kararsızlıklara karşı gerekli tedbirlerin zamanında alınması gerekir. Etkili bir işletme ve izleme sonucu, yüksek verimli arıtmanın sağlanması, metana dönüşüm oranının yüksek olması ve olabildiğince az arıtma çamuru oluşması gibi yararlı sonuçlar elde edilir (Öztürk, 1999).

2.4.2.1 Proses Kontrolü

Proses kontrolünün amacı arıtma sistemindeki düzensizliklerin mümkün olan en erken sürede tespit etmektir. Havasız arıtmada proses kontrolü bakımından dikkatle izlenmesi gereken parametreler Tablo 2.14’de verilmektedir. Prosesin izlenmesi amacıyla, bu parametrelere ilaveten özellikle çamur yaşı ve atık kompozisyonun da kontrolü gereklidir.

Tablo 2.14 Havasız Arıtma Proses Kontrolü İçin İzlenmesi Gereken Parametreler (Alvarez, 2003)

Sıvı Fazda	Gaz Fazında
UA pH Alkalinite L _v KOİ Sıvı seviyesi Çözünmüş H ₂	Gaz üretim hızı Metan veya CO ₂ üretim hızı Biyogazdaki CO ₂ yüzdesi Biyogazdaki H ₂ yüzdesi

Kararlılığını kaybeden bir anaerobik reaktörde dengesizlik ilk önce sistemdeki TUA konsantrasyonunun artması sonucu pH'da ani bir düşüş ile kendini gösterir. pH'daki düşüşten bir süre sonra alkalinite de ani azalma gözlenir. Bu esnada gaz üretiminin yavaşlaması nedeniyle gaz debisinde azalma ve gazdaki metan yüzdesinde düşüş olur. Bunların sonucu olarak reaktör çıkışındaki KOİ konsantrasyonu yükselir ve sistemin verimi düşer (Öztürk, 1999).

2.4.2.2 Prosesteeki Kararsızlıklar

Havasız sistemlerde prosesteeki kararsızlığa sebep olan faktörler başlıca iki ana kısımdan oluşur. Bunlardan, ekipman arızaları, sıcaklıktaki ani değişim, organik yükteki ani artış ve atığın bileşimindeki değişiklikler kısa süreli kararsızlıklar, atıksu içerisindeki zararlı maddelerden, arıtılan atıksuyun veya reaktörün pH'sındaki ani düşüş veya alışma evresindeki mikroorganizma çoğalma hızının yavaş oluşu gibi değişiklikler de uzun süreli kararsızlıklar olarak ifade edilir.

Proses stabilitesi kaybolan bir anaerobik reaktörün tekrar kararlı hale gelmesi için öncelikle pH 7 civarına getirilir. Kararsızlığa neden olan sebepler belirlenir ve uygun tedbir yöntemleri uygulanır. Sistem kararlı duruma gelinceye kadar pH dikkatlice izlenir. Kararsızlık sonucu düşen pH değerini uygun seviyeye yükseltmek için çeşitli çözümlerden biri kireç ilavesidir. Kireç, reaktörde pH'nın 6,5'den daha düşük olması durumunda uygulanmalıdır. Aksi takdirde, kireç suda çözünmez ve ilave edilen kireç CaCO_3 olarak sistemde çöker sonuçta hiçbir yararı olmaz. Kireç kullanımının diğer bir mahzuru, kalsiyumun ortamdaki fosforu kalsiyum orta fosfat halinde kendine bağlamasıdır. Bunun sonucunda, ortamda besi maddesi eksikliği yaşanır. Bu sakıncalarından dolayı özellikle endüstriyel atıksu arıtma tesislerinde kireç ile pH kontrolü , pH çok düşmediği sürece yapılmaz. Bunun yerine genellikle NaOH ve NaHCO_3 birlikte kullanılır. Ancak bu durumda da Na konsantrasyonunun aşırı değerlere ulaşmamasına dikkat edilmelidir. Na konsantrasyonunda problem yaşanması durumunda NaHCO_3 yerine KHCO_3 veya NH_4HCO_3 kullanılır.

Bazı kararsızlık durumlarında reaktörde pH'nın artırılmasına ve organik yükün azaltılmasına rağmen sistemde uçucu asit konsantrasyonu düşmeyebilir. Bu durum, uçucu asidin propiyonik asit ağırlıklı olduğunu göstermektedir. Bu durumda, reaktör iyice seyreltilmiş atık veya musluk suyu ile yıkanır. Uçucu asit konsantrasyonu normal seviyeye geldikten sonra organik yükleme basamaklı olarak arttırılır.

Gaz debisindeki düşme ve CH₄ yüzdesindeki azalma havasız reaktörlerde kararsız durumun iyi bir göstergesidir. İyi işletilen reaktörlerde metan yüzdesi %70'in üzerindedir. Eğer bu değer %65'in altında ise sistem dengesi bozulmuş demektir (Öztürk, 1999).

Havasız sistemlerde kararsızlığa neden olabilecek bazı durumlar ve bunun sonucu oluşabilecek problemler ve etkileri Tablo 2.15'de verilmektedir.

Tablo 2.15 Anaerobik Reaktörlerdeki Kararsızlıklar ve Tahmini Sonuçları (Alvarez, 2003)

Kararsızlıklar	Oluşabilecek Problemler	Sonuçları
Besleme debisinin artması	Mikroorganizma yıkanması Metanojenlerin bekletme süresinin azalmasından etkilenmesi	Metan yüzdesinin düşmesi pH'nın azalması Alkalinitenin düşmesi Gaz üretim hızının azalması
Yükleme artışı Toksik madde varlığı Sıcaklık salınımları Oksijen varlığı	Öncelikle metanojenler etkilenir UA birikmesi	UA konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak pH düşmesi Asetik asit haricindeki uçucu asitlerin birikmesi

3. Mikrobiyal Reaksiyon Kinetiği

3.1 Temel Proses Kinetiği

Biyolojik sistemlerde reaksiyonlar mikroorganizmalarca gerçekleştirildiğinden reaktör kinetiği mikrobiyal aktiviteye bağlıdır. Bu nedenle, proses davranışlarının tahmininde mikrobiyal büyüme, substrat kullanımı ve ürün oluşumu iyi bilinmelidir.

Biyokütle Çoğalma Hızı:

Ortamda mikroorganizmalar için enerji, karbon kaynağı ve elektron alıcısı gereksinimlerinin tam olması durumunda biyokütle çoğalma hızı (Alvarez, 2003)

$$\frac{dX}{dt} = \mu \cdot X \quad (3.1)$$

eşitliğince ifade edilmektedir. Burada,

X = biyokütle konsantrasyonu (mgUAKM/l)

μ = biyokütle özgül çoğalma hız sabiti (gün^{-1})'dir.

Substrat Kullanım Hızı:

Substrat kullanım hızı, biyokütle konsantrasyonuna bağlı olarak, birinci derece kinetik ile aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir (Horan, 1990).

$$\frac{dS}{dt} = q \cdot X \quad (3.2)$$

Burada,

q = substrat kullanım hızı sabiti (gün^{-1})'dir.

Substrat kullanımı ile biyokütle çoğalması arasındaki ilişki

$$Y = \frac{dX/dt}{dS/dt} \quad (3.3)$$

şeklinde verilmektedir. Burada,

Y = biyokütle dönüşüm oranı (mgUAKM/mgKOİ)'dir.

Denklem (3.1), (3.2) ve (3.3)'e bağlı olarak

$$Y = \frac{\mu}{q} \quad (3.4)$$

olmaktadır.

Biyokütle Ölüm Hızı:

Biyokütle ölüm kinetiği biyokütle konsantrasyonuna bağlı olarak

$$\frac{dX}{dt} = -b.X \quad (3.5)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Burada,

b = biyokütle içsel solunum hızı (gün^{-1})'dir.

Net Biyokütle Değişimi:

Net biyokütle değişimi çoğalma hızı ile ölüm hızı toplanarak belirlenir ve aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmektedir (Alvarez, 2003).

$$\left(\frac{dX}{dt} \right)_{net} = -Y \left(\frac{dS}{dt} \right) - b.X \quad (3.6)$$

3.2 Mikroorganizma Çoğalma Kinetiği

Anaerobik proseslerde substrat kompleks yapıda olduğundan ve buna bağlı olarak, çeşitli mikroorganizma türleri görev yaptığından çoğalma kinetiği farklı şekillerde ifade edilmektedir (Alvarez, 2003).

Monod İfadesi:

Mikroorganizma çoğalma hızı zamanla hız kısıtlayıcı olan substrat konsantrasyonuna bağlı olarak ifade edilmektedir. Eşitlik

$$\mu = \mu_{maks} \frac{S}{K_s + S} \quad (3.7)$$

şeklinde verilmektedir. Burada,

μ_{maks} = mikroorganizmaların maksimum çoğalma hız sabiti (gün^{-1})

S = substrat konsantrasyonu (mgKÖİ/l)

K_s = yarı doygunluk sabiti ($\text{KÖİ/KÖİ}_{\text{hücre}}$)'dir.

Denklem (3.7) substratın kısıtlayıcı olmadığı durumda ($S \gg K_s$)

$$\mu = \mu_{maks} \quad (3.8)$$

ve substratın kısıtlayıcı olduğu durumda ise ($S \ll K_s$)

$$\mu = \mu_{maks} \frac{S}{K_s} \quad (3.9)$$

olmaktadır.

Contois İfadesi:

Mikrobiyal populasyon yoğunluğunu belirleyen kütle transferinin büyüme hızı üzerine etkisi gösterilmektedir.

$$\mu = \mu_{maks} \frac{S}{K.X + S} \quad (3.10)$$

eşitliği ile ifade edilmektedir ve burada,

K = kinetik sabit'tir.

Chen ve Hashimoto İfadesi:

Giriş substrat konsantrasyonunun etkisinin Contois ifadesine ilavesi ile geliştirilmiştir. Eşitlik

$$\mu = \mu_{maks} \frac{S}{K.S_0 + (1-K)S_0} \quad (3.11)$$

olarak ifade edilmektedir. Burada,

S_0 = giriş substrat konsantrasyonu (mgKÖİ/l)'dir.

Çoklu Substrat Kullanım İfadesi:

Ortamda iki farklı substratın olması durumunda iki ayrı substrat kısıtlayıcı denklem tanımlanmıştır ve ifade

$$\mu = \mu_{maks} \frac{S_1}{K_{S1} + S_1} \cdot \frac{S_2}{K_{S2} + S_2} \quad (3.12)$$

şeklinde verilmektedir.

3.3 İnhibisyon

Mikrobiyal çoğalma hızı substrat ve mikroorganizma popülasyonuna bağlı olduğu gibi organik madde inhibisyonu gibi diğer faktörlere bağlıdır. İnhibisyon, bazı organik bileşiklerin aktif enzimlere bağlanıp enzim aktivitesini düşürmesi ile meydana gelmektedir. Organik madde inhibisyonu, atık içerisindeki substrattan kaynaklanabileceği gibi proses esnasında oluşan ürünlerden de olabilmektedir (Alvarez, 2003).

3.3.1 İnhibisyonun Özgül Çoğalma Hızına Etkisi

İnhibisyonun özgül çoğalma hızına etkisi üç farklı yol ile Monod ifadesi üzerinde belirtilmiştir (Alvarez, 2003). Denklem (3.7)'deki Monod ifadesi

$$\mu = \mu_{maks} \frac{1}{1 + \frac{K_s}{S}} \quad (3.13)$$

şeklinde düzeltilmiştir.

I. inhibisyon yolunda (yarışmalı inhibisyon); inhibitörler substrat ile aynı yapıdadırlar ve aktif enzime bağlanmak için substratlar ile rekabete girerler. Substrat konsantrasyonunun yüksek olduğu durumlarda inhibisyon etkisi azalmaktadır. Bu nedenle, bu türdeki inhibitörlerin etkisi yarı doygunluk sabiti değerindeki artma ile belirtilir ve Monod ifadesine

$$\mu = \mu_{maks} \frac{1}{1 + \frac{K_s}{S} \left(1 + \frac{I}{K_i} \right)} \quad (3.14)$$

şeklinde etki etmektedir. Burada,

I = inhibitör konsantrasyonu

K_i = inhibisyon katsayısı'dır.

II. inhibisyon yolunda (yarışmasız inhibisyon); inhibitörler, substratların bağlanamadıkları aktif enzimlere tutunurlar. Bu durumda, enzim aktivitesi substrat konsantrasyonundan bağımsız olarak düşer ve K_s sabit kalırken çoğalma hızı azalır.

Bu durumun Monod üzerindeki etkisi

$$\mu = \mu_{maks} \frac{1}{\left(1 + \frac{K_s}{S}\right) \left(1 + \frac{I}{K_i}\right)} \quad (3.15)$$

şeklinde gösterilmektedir.

III. inhibisyon yolunda (yarı yarışmalı); inhibitörlerin sadece, kompleks organik madde enzimlerine bağlanması ile gerçekleşir. Bu inhibisyonun etkisi hem K_s , hem de μ üzerinde olmaktadır. Sonuç olarak, Monod ifadesi

$$\mu = \mu_{maks} \frac{1}{1 + \frac{K_s}{S} + \frac{I}{K_i}} \quad (3.16)$$

şeklini almaktadır. Burada, ortamda inhibitör konsantrasyonunun fazla olması durumunda inhibitörün kendisi substrat olur ve (3.16) ifadesi

$$\mu = \mu_{maks} \frac{1}{1 + \frac{K_s}{S} + \frac{S}{K_i}} \quad (3.17)$$

şeklinde değişir.

3.4 Havasız Arıtma Proses Kinetiği

3.4.1 Organik Polimerlerin Hidrolizi

Kompleks organik madde kullanımı için üç farklı ifade tanımlanmıştır (Alvarez, 2003). Bunlardan ilki, birinci derece kinetiğidir ve hidroliz prosesini mikroorganizma konsantrasyonundan bağımsız olarak tanımlar. Eşitlik

$$r_{XS} = -K.X_S \quad (3.18)$$

olarak ifade edilmektedir.

İkinci yaklaşım, partiküler substratın üzerine tutunan bakterilere göre tanımlanmıştır ve eşitlik

$$r_{XS} = -K \frac{X_S}{K_{XS} + X_S} \cdot \frac{X_B}{K_{XB} + X_B} \quad (3.19)$$

şeklinde verilmektedir.

Üçüncü yaklaşım ise, biyokütle yoğunluğunun etkisini göstermektedir. Eşitlik

$$r_{XS} = -K \frac{X_S/X_B}{K_X + X_S/X_B} X_B \quad (3.20)$$

olarak tanımlanmaktadır. Yukarıdaki (3.18), (3.19) ve (3.20) denklemlerinde,

X_S = substrat konsantrasyonu (mgKOİ/l)

X_B = biyokütle konsantrasyonu (mgKOİ_{hücre}/l)

K = maksimum hidroliz hızı (gün⁻¹)

K_{XS} , K_{XB} ve K_X = yarı doygunluk sabitleri (mgKOİ/l)'dir.

Hidroliz aşaması ortamda amino asit ve şeker birikmesi ile inhibe olmaktadır. Bunlar enzim oluşmasına ve aktivitesine engel olduklarından II. yol (non-competitive) inhibisyona dahil edilirler ve inhibisyonun hidroliz ifadelerine etkisi sırasıyla

$$r_{XS} = -K.X_S \left(\frac{1}{1 + I/K_I} \right) \quad (3.21)$$

$$r_{XS} = -K \frac{X_S}{K_{XS} + X_S} \frac{X_B}{K_{XB} + X_B} \left(\frac{1}{1 + I/K_I} \right) \quad (3.22)$$

$$r_{XS} = -K \frac{X_S/X_B}{K_X + X_S/X_B} X_B \left(\frac{1}{1 + I/K_I} \right) \quad (3.23)$$

şeklinde gösterilir.

3.4.2 Organik Monomerlerin Fermantasyonu

Organik monomerlerin uçucu yağ asitlerine, asetata, H_2 ve CO_2 'ye fermantasyonu esnasındaki mikrobiyal çoğalma hızı (3.7) denkleminde belirtilen Monod denklemiyle tanımlanmıştır (Alvarez, 2003). Ancak burada,

S = amino asit ve şeker konsantrasyonu

X = amino asit ve şekerleri parçalayan mikroorganizma konsantrasyonu'dur.

Proses esnasında şeker ve amino asit kullanan bakteriler ayrı olduğundan, çoğalma hızları da ayrı ayrı tanımlanır. Fermantasyon bakterileri hidrojen konsantrasyonunun artması ile inhibe olurlar. Bu durum sistem bozucu değil, sistem düzenleyicidir. Ortamda UA birikimi önlenmiş olur. Buradaki inhibisyon şekli II. durum (non-competitive) inhibisyonu olarak tanımlanmakta ve denklem (3.15) ile ifade edildiği şekilde etkisini göstermektedir. Ancak burada,

S = şeker ve amino asit konsantrasyonu

I = çözünmüş hidrojen konsantrasyonu

K_I = hidrojen inhibisyon sabiti'dir.

Uçucu yağ asitlerinin inhibisyon etkisinin ise, denklem (3.15) ve (3.16) ile ifade edilmiş olan hem II. yol (non- competitive), hem de III. yol (incompetitive) inhibisyon şekli ile olduğu belirtilmiştir. Burada,

S = şeker ve amino asit konsantrasyonları

I = uçucu asit konsantrasyonu

K_I = uçucu asit inhibisyon sabiti

olarak tanımlanmaktadır.

3.4.3 Hidrojen Üreten Asitojenler ve Hidrojen Kullanan Metanojenlerin Prosesi

Hidrojen üreten asitojenler ile hidrojen kullanan metanojenlerin aktiviteleri birbirlerine bağlı geliştiğinden dolayı proses kinetikleri de birlikte ifade edilmektedir (Alvarez, 2003).

Uzun zincirli yağ asitleri ile uçucu yağ asitlerini kullanarak hidrojen üreten asitojen bakterilerinin çoğalma hızı (3.7) denklemiyle ifade edilmektedir. Burada,

X = asitojen bakterilerinin konsantrasyonunu

S = uzun zincirli yağ asitlerinin ve uçucu yağ asitlerinin konsantrasyonunu göstermektedir.

Hidrojen ve karbondioksit kullanarak metan üreten bakterilerin çoğalma hızı, iki ayrı substrat kullandıkları için, (3.12) deklemiyle ifade edilmiş olan çoklu substrat Monod denklemiyle tanımlanmıştır. Burada,

S_1 = çözülmüş H_2 konsantrasyonu

S_2 = çözülmüş CO_2 konsantrasyonu

X = metanojen bakterilerinin konsantrasyonu'dur.

Metanojenler ortamda asetat veya uçucu yağ asitlerinin birikmesiyle inhibe olurlar. Buradaki inhibisyon, denklem (3.15) ile ifade edilen II. yol (non- competitive) inhibisyon ile meydana gelmektedir. Bu denklemde,

S = çözülmüş H_2 konsantrasyonu

I = asetat veya UA konsantrasyonu

K_I = inhibisyon sabiti'dir.

Asitojenler iki ayrı substrat ile inhibe olurlar. İlki, hidrojenin II. yol (non-competitive) inhibisyonu, ikincisi ise, asetat ve diğer asitlerin I. yol (competitive) inhibisyonudur. Bu inhibisyon etkileri denklem (3.14) ve (3.15) ile ifade edilmektedir. Bu denklemlerde,

S = uzun zincirli yağ asitlerinin veya UA'nın konsantrasyonu

I = (3.14) denkleminde asetat konsantrasyonu

(3.15) denkleminde H_2 konsantrasyonu

K_I = (3.14) denkleminde asetat inhibisyon sabiti

(3.15) denkleminde H_2 inhibisyon sabiti'dir.

3.4.4 Asetat Kullanan Metanojenlerin Prosesi

Asetat kullanan metanojenlerin çoğalma hızı, denklem (3.7) ile verilen Monod eşitliği ile tanımlanmıştır (Alvarez, 2003). Burada, “ S ” asetat konsantrasyonudur.

İyonize olmamış UA inhibisyonun bu proses üzerindeki etkisi denklem (3.16) ile tanımlanan III. yol (incompetitive) inhibisyonu ile verilmektedir. Burada,

S = asetat konsantrasyonu

I = iyonize olmamış UA konsantrasyonu

K_I = iyonize olmamış UA inhibisyon sabiti'dir.

Serbest amonyak konsantrasyonunun inhibisyon etkisi denklem (3.15) ile verilen II. yol (non- competitive) inhibisyonu ile olmaktadır. Bu denklemde,

S = UA'nın konsantrasyonu

I = amonyak konsantrasyonu

K_I = amonyak inhibisyon sabiti'dir.

Yukarıda belirtilen iki inhibisyonun birlikte etkisinin belirtilmesi durumunda denklem (3.16) kullanılmaktadır. Bu durumda denklem

$$\mu = \mu_{maks} \frac{1}{1 + \frac{K_S}{S} + \frac{I_1}{K_{I1}} + \frac{I_2}{K_{I2}}} \quad (3.24)$$

şeklinde ifade olmaktadır ve burada,

I_1 ve I_2 = asetat ve amonyak konsantrasyonları

K_{I1} ve K_{I2} = asetat ve amonyak inhibisyon sabitleri'dir.

3.5 Kinetik ve Stokiyometrik Sabitler

Proseslerin tam olarak matematiksel ifadelerinin yapılabilmesi için kinetik ve stokiyometrik sabitlerin değerleri belinmelidir. Bu amaçla yapılan çalışmalar sonucunda bazı organik maddelere ait sabitler belirlenmiştir (Alvarez, 2003).

Hidroliz aşamasının birinci derece denklem ifadesindeki denklem sabitinin (K) literatürdeki değerleri, farklı organik maddeler için Tablo 3.1'de verilmektedir. Monomerlerin fermentasyonunda amino asit ve şeker substratları için yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen fermentasyon sabitleri ise Tablo 3.2'de verilmektedir.

Tablo 3.1 Hidroliz Sabiti Değerleri (Alvarez, 2003)

Organik Madde	K (gün ⁻¹)
karbonhidratlar	0,5-2
yağlar	0,1-0,7
proteinler	0,25-0,8

Tablo 3.2 Fermantasyonun Kinetik ve Stokiyometrik Sabitleri (Alvarez, 2003)

Sabitler	Değerler
μ_{maks} (gün ⁻¹)	3-9
q_{maks} (grKOİ/grKOİ-gün)	24-120
K_s (mg/lt)	300-1400
Y (grUAKM/grKOİ)	0,1-0,06
b (gün ⁻¹)	0,02-0,3

Hidrojen üreten asitojenler için uzun zincirli yağ asitlerinin veya uçucu yağ asitlerinin kullanılması durumuna göre sabitler Tablo 3.3’de verilmektedir. Metanojenler için ise stokiyometrik ve kinetik sabitler metan üretiminde hidrojenin veya asetatın kullanılmasına göre değişik değerler almaktadır. Bu değerler Tablo 3.4’de verilmektedir.

Tablo 3.3 Asitojenler İçin Kinetik ve Stokiyometrik Sabitler (Alvarez, 2003)

Sabitler	Kısa Zincirli Yağ Asitleri	Uçucu Yağ Asitleri
μ_{maks} (gün ⁻¹)	0,1-0,5	0,3-1,3
q_{maks} (grKOİ/grKOİ-gün)	2-20	5-20
K_s (mg/lt)	100-4000	100-4000
Y (grUAKM/grKOİ)	0,04-0,1	0,02-0,07
b (gün ⁻¹)	0,01	0,01-0,04

Tablo 3.4 Metanojenler İçin Kinetik ve Stokiyometrik Sabitler (Alvarez, 2003)

Sabitler	Asetat Kullananlar	Hidrojen Kullananlar
μ_{maks} (gün ⁻¹)	0,1-0,4	1-4
q_{maks} (grKOİ/grKOİ-gün)	2-7	25-35
K_s (mg/lt)	50-600	0,01-0,1
Y (grUAKM/grKOİ)	0,02-0,05	0,01-0,04
b (gün ⁻¹)	0,02-0,04	

3.6 Havasız Reaktörler İçin Kinetik Modeller

Proses kinetiği, havasız sistemlerin işletilmesi ve geliştirilmesinde önemli rol oynamaktadır. Uygun dizayn, işletme ve kontrol teknikleri, biyokinetiğin

matematiksel modelleriyle ifade edilebilmektedir. Literatürde proses içerisindeki biyokimyasal reaksiyonlar ile kütle transfer mekanizmasını kapsayan birçok model tanımlanmıştır. Özellikle, anaerobik modellerin tanımlanmasında hız kısıtlayıcı aşama temel alınmaktadır ve anaerobik arıtma prosesindeki hız kısıtlayıcı basamak substratın yapısına, proses yoluna, sıcaklığa ve organik madde yüküne bağlıdır (Ayol ve Filibeli, 2003).

Bu bölümde, anaerobik prosesler için tanımlanmış olan modellerden yaygın olanları anlatılmaktadır.

3.6.1 Birinci Derece Kinetik Model

Askıda çoğalan sistemlerde mikrobiyal yapının biyokinetik parametreleri birinci derece kinetik modeli ile tanımlanmaktadır. 1. derece kinetik eşitlikleri aşağıdaki (3.25a), (3.25b) ve (3.25c) denklemleri ile verilmektedir.

$$\mu = \frac{k.S}{S_0 - S} - b \quad (3.25a)$$

$$-\frac{dS}{dt} = k.S \quad (3.25b)$$

$$S = \frac{S_0}{1 + k.\theta_c} \quad (3.25c)$$

Bu denklemlerde,

S_0 = kararlı halde tam karışımli reaktör için giriş substrat konsantrasyonu (mgKOİ/l)

S = çıkış substrat konsantrasyonu (mgKOİ/l)

k = maksimum spesifik substrat kullanım hızı (mgKOİ/mgUAKM-gün)

θ_c = çamur yaşı (gün)

b = spesifik mikroorganizma ölüm hızı (gün⁻¹)

μ = spesifik mikroorganizma çoğalma hızı (gün⁻¹)

dS/dt = substrat kullanım hızı (mgKOİ/l-gün)

Bu modelde, çıkış substrat konsantrasyonu giriş substrat konsantrasyonunun bir fonksiyonudur. Buna göre, substrat kullanım hızı giriş substrat konsantrasyonuna ve maksimum spesifik substrat kullanım hızına bağlıdır (Ayol, 2000).

3.6.2 Grau Modeli

Bu model, Grau ve diğ. tarafından 1975 yılında, askıda çoğalan sistemler için geliştirilmiştir ve çıkış substrat konsantrasyonu giriş substrat konsantrasyonunun fonksiyonu olarak tanımlanmıştır. Model eşitlikleri, denklem (3.26a), (3.6b) ve (3.26c) de verilmektedir.

$$\mu = \mu_{maks} \frac{S}{S_0} - b \quad (3.26a)$$

$$-\frac{dS}{dt} = \mu_{maks} \frac{X.S}{S_0} \quad (3.26b)$$

$$S = \frac{S_0(1 + b.\theta_c)}{\mu.\theta_c} \quad (3.26c)$$

Bu denklemlerde,

μ_{maks} = maksimum spesifik mikroorganizma çoğalma hızı (gün⁻¹)

X = biyokütle konsantrasyonu (mgUAKM/lit)'dur.

Bu modele göre, substrat kullanım hızı reaktördeki biyokütle konsantrasyonuna ve maksimum spesifik mikroorganizma çoğalma hızına bağlıdır (Ayol, 2000).

3.6.3 Monod Modeli

Monod modeli 1950 yılında geliştirilmiştir ve diğer birçok biyokinetik model için temel oluşturmaktadır. Model çalışmaları sonucunda, mikroorganizmaların çoğalma hızının substrat kullanım hızıyla orantılı olduğu ve mikroorganizmaların ölüm hızının ise birinci derece kinetiğine bağlı olduğu saptanmıştır (Ayol, 2000). Model denklemleri aşağıda verilmektedir.

$$\mu = \mu_{maks} \frac{S}{K_s + S} - b \quad (3.27a)$$

$$-\frac{dS}{dt} = \mu_{maks} \frac{X.S}{Y(K_s + S)} \quad (3.27b)$$

$$S = \frac{K_s(1 + b.\theta_c)}{\theta_c(\mu - b) - 1} \quad (3.27c)$$

Bu denklemlerde,

K_s = yarı doygunluk konsantrasyonu (monod sabiti) (mgKÖİ/l)

Y = biyokütle dönüştürme oranı (mgUAKM/mgKÖİ_{giderilen})'dır.

3.6.4 Contois Modeli

Monod modeli temel alınarak geliştirilen bu model 1959 yılında tanımlanmıştır. Modelde doygunluk sabitinin giriş substrat konsantrasyonu ile orantılı olduğu ve mikroorganizma konsantrasyonunun giriş substrat konsantrasyonundan etkilendiği esas alınmıştır. Contois model denklemleri aşağıda verilmektedir.

$$\mu = \frac{u_m.S}{B.X + S} - b \quad (3.28a)$$

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{u_m.X.S}{Y(B.X + S)} \quad (3.28b)$$

$$S = \frac{B.Y.S_0(1 + b.\theta_c)}{B.Y(1 + \theta_c) + \theta_c(u_m - b) - 1} \quad (3.28c)$$

Bu denklemlerde, Monod modelinde tanımlanan yarı doygunluk sabiti $K_s = B.X$ çarpımına eşit olarak tanımlanmaktadır ve burada B sabit değerdir. u_m ise Monod denkleminde tanımlanan maksimum spesifik mikroorganizma çoğalma hızına (μ_{maks}) eşittir (Ayol, 2000).

3.6.5 Chen ve Hashimoto Modeli

Model 1978 yılında geliştirilmiştir. Bu modelde, Monod ile Contois modelleri esas alınmıştır. Model kinetiği aşağıda verilen eşitlikler ile formüle edilmektedir.

$$\mu = \mu_{maks} \frac{S}{K.S_0 + (1 - K)S} - b \quad (3.29a)$$

$$-\frac{dS}{dt} = \mu_{maks} \frac{X.S}{K.X + Y.S} \quad (3.29b)$$

$$S = \frac{K.S_0(1+b.\theta_c)}{(1-K)(1+b.\theta_c) + \mu_{maks}.\theta_c} \quad (3.29c)$$

Denklemlerdeki K parametresi Contois modelinde tanımlanan $B.X$ çarpımına eşittir (Ayol, 2000).

3.6.6 İkinci Derece Kinetik Model

Bu model Grau ve diğ. tarafından 1975 yılında aktif çamur sistemleri için geliştirilmiştir. Model denklemleri aşağıda verilmektedir (Ayol, 2000).

$$-\frac{dS}{dt} = k_{n(S)}.X.(S/S_o)^n \quad (3.30a)$$

Eğer, (3.30a) denklemini integre edilirse denklem (3.30b) elde edilmektedir.

$$S = \frac{S_o^2}{S_o + k_{2(S)}.X.\theta} \quad (3.30b)$$

Bu denklemde,

θ = hidrolik bekletme süresi (gün)

$k_{2(S)}$ = ikinci derece substrat giderim hızı sabiti (gün^{-1})'dir.

Denklem (3.30b)'nin lineerleştirilmesi sonucunda denklem (3.30c) ve (3.30d) elde edilmektedir.

$$\frac{S_o.\theta}{S_o - S} = \theta + \frac{S_o}{k_{2(S)}.X_o} \quad (3.30c)$$

$$\frac{S_o.\theta}{S_o - S} = a + b\theta \quad (3.30d)$$

Burada, $a = S_o/(k_{2(S)}.X)$ şeklinde tanımlanan ve b ise birim değerden büyük bir sabit değerdir. Substrat giderim verimi denklem (3.30e) ile ifade edilmesi durumunda denklem (3.30d), denklem (3.30f)'e dönüşmektedir.

$$E = \frac{(S_0 - S)}{S_0} \quad (3.30e)$$

$$\frac{\theta}{E} = a + b.\theta \quad (3.30f)$$

3.6.7 Barthakur Modeli

Barthakur ve diğ. tarafından 1991 yılında geliştirilen bu model substrat kullanım hızı ile metan üretimini tanımlamaktadır. Model, kompleks substratların hidrolizini, çoğalma hızı için kısıtlayıcı olan hidroliz ürünlerini ve Monod modeline göre ürün oluşumunu içermektedir. Bu model kompleks organik madde içeren atıklar için uygunluk göstermektedir. Model eşitliği, denklem (3.31a) ve (3.31b) ile verilmektedir.

$$S_T = S_{T0} \frac{(1-R)A + K_S/S_{T0}}{\mu_{maks}.\theta_c + A - 1} + R \quad (3.31a)$$

$$B = B_0 \left\{ 1 - \frac{A + K_S/(S_{T0} - R.S_{T0})}{\mu_{maks}.\theta_c + A - 1} \right\} \quad (3.31b)$$

Çamur yaşı ise aşağıda ifade edildiği şekilde tanımlanmaktadır.

$$\theta_c = \frac{X_R.V_R}{X_e.F} \quad (3.31c)$$

Bu denklemlerde kullanılan notasyonlar;

A = kinetik parametre ($= K_S.k.Y/K_h$)

B = spesifik metan oluşumu (ltCH₄/gr eklenen substrat)

B_0 = maksimum spesifik metan oluşumu (ltCH₄/gr eklenen substrat)

F = giriş debisi (lt/gün)

k = hidroliz olan substrat taşınım hız sabiti (gün⁻¹)

K_h = substrat hidroliz hızı sabiti (gün⁻¹)

K_S = hidroliz olan substrat için yarı doygunluk sabiti (gr/lt)

S_T = çıkıştaki toplam substrat konsantrasyonu (gr/lit)

S_{T0} = girişteki toplam substrat konsantrasyonu (gr/lit)

R = katsayı ($= S_{T\min} / S_{T0}$)

$S_{T\min}$ = tahmini minimum S_T (gr/lit)

X_R = reaktördeki biyokütle konsantrasyonu (mgUAKM/lit)

X_e = çıkıştaki biyokütle konsantrasyonu (mgUAKM/lit)

V_R = reaktör hacmi (lit)

şeklinde tanımlanmaktadır (Ayol, 2000).

3.6.8 Karma Model

Bu model Birinci Derece Kinetik Modeli, Monod Modeli ve Grau Modelinin birleşiminden oluşmaktadır. Tam karışımli reaktörlerin kinetik parametrelerinin tahmininde kullanılır ve model denklemleri aşağıda tanımlanmaktadır.

$$Y = (X_0 - X) / (S_0 - S) \quad (3.32a)$$

$$k = (S_0 - S) / [(X_0 - X)\theta] \quad (3.32b)$$

$$\mu = Y.k \quad (3.32c)$$

$$\mu = [k.S / (S_0 - S)] - b \quad (3.32d)$$

$$\mu = [\mu_{maks}.S / S_0] - b \quad (3.32e)$$

$$\mu = [\mu_{maks}.S / (K_s + S)] - b \quad (3.32f)$$

Yukarıdaki denklemlerden, (3.32d) eşitliği Birinci Derece Kinetik Modeli, (3.32e) eşitliği Grau Modelini ve (3.32f) eşitliği Monod Modelini temsil etmektedir (Ayol, 2000).

3.6.9 Sundstorm Modeli

Bu model Lineweaver-Burk modeli olarak bilinmektedir ve Monod Modeline dayandırılarak Sundstorm ve diğ. tarafından tanımlanmıştır. Model denklemi aşağıda verilmektedir (Ayol, 2000).

$$L = \frac{L_{maks} \cdot S}{K_s + S} \quad (3.33)$$

Denklemdeki,

L = substrat yükleme hızı (kgKOİ/m³-gün)

L_{maks} = maksimum substrat yükleme hızı (kgKOİ/m³-gün)

K_s = yarı doyumluk sabiti (grKOİ/l't)'dir

4. AFYON ALKALOİDLERİ ENDÜSTRİSİ

Alkaloidler molekül sel yapılarında azot atomu içeren ve alkaliler gibi bazik olan doğal bileşiklerdir. Bu nedenle, kendilerine alkalilere benzeyen anlamına gelen alkaloid ismi verilmiştir.

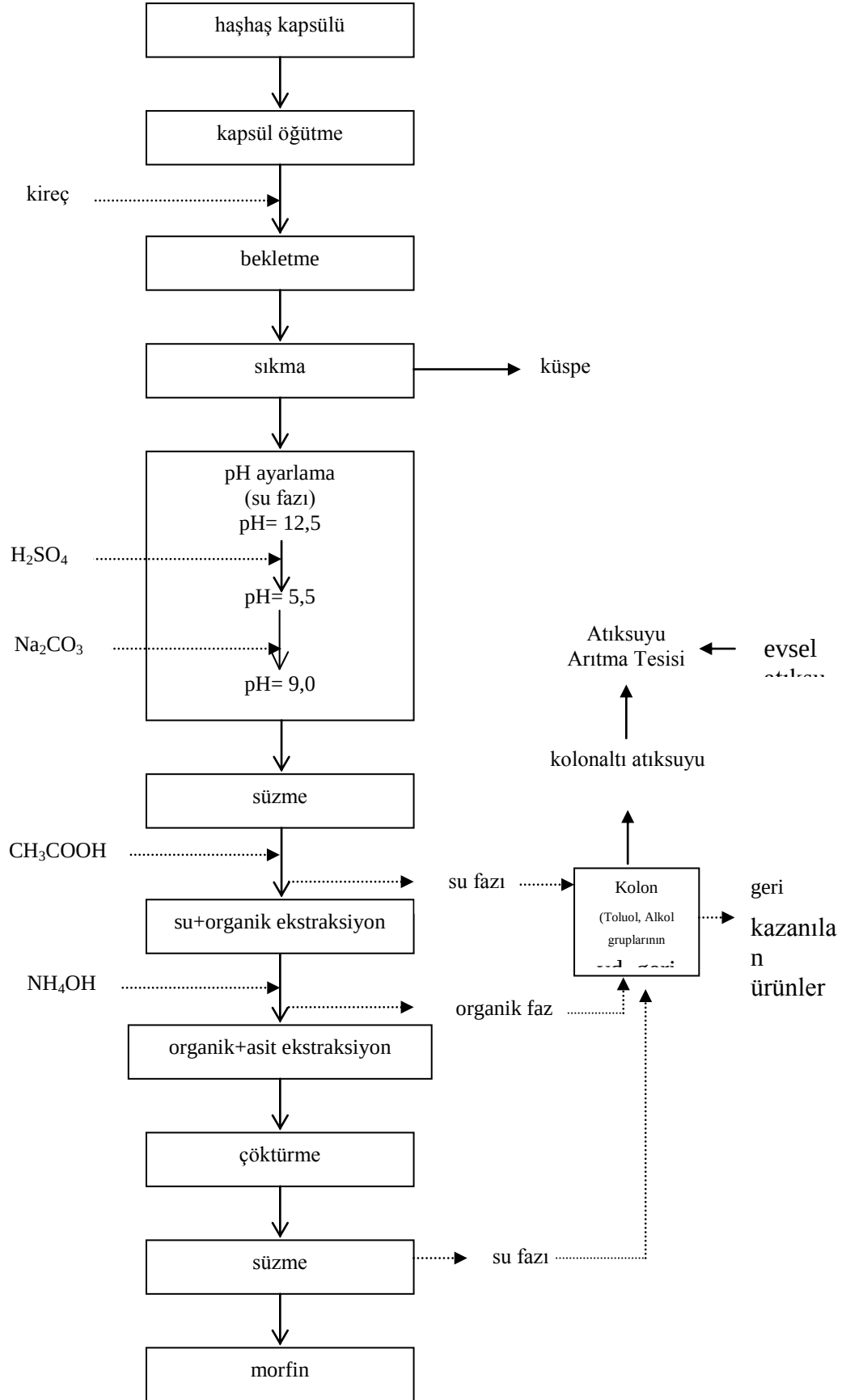
Afyon Alkaloidleri, çeşitli haşhaş türlerinin olgunlaşan kapsül tipi meyvelerinin çizilmesi sonucu akan ve lateks adı verilen bir sıvının bu meyve üzerinde katılaşması ile meydana gelen, kompleks yapıya sahip bir maddedir ve ticarete 100-1500 gr ağırlıktaki kitleler halinde sevk edilir.

Haşhaş bitkisi, üretimi devlet izni ve kontrolünde olan, tıbbi ürünlerde kullanılan morfinin ham maddesidir. Asya'da Hindistan ve  in'de, Ortadoğu'da İran, Türkiye ve Yugoslavya'da yetiştirilmektedir. Ülkemizde uygun iklimi nedeniyle Afyon ilinde yetiştirilen haşhaş, Afyon Bolvadin'deki afyon alkaloidleri endüstrisinde işlenerek ülkemizin t m baz morfin, baz kodein, baz etil morfin, kodein fosfat ve dionin ihtiya ı karşılanmakta ve yurtdışına da önemli miktarlarda ihracat yapılmaktadır.

Afyonun ticari değeri, ihtiva ettiği morfin miktarı ile ölçülmektedir. Afyondaki morfin miktarı yetiştirildiği ülkenin iklim ve toprak yapısına göre değişiklik göstermektedir. Örneğin, Hindistan'da elde edilen afyondaki morfin oranı %7-8 iken Türkiye'de elde edilen afyondaki morfin oranı %13 kadardır. Bu nedenle dünyada en iyi afyon Türkiye'de elde edilmektedir. Ancak, son yıllarda dış ülkelerde geliştirilen hibritleştirme teknikleri sayesinde elde edilen daha iyi nitelikteki haşhaştan, ton başına elde edilen morfin miktarı oldukça artmıştır (Aydın, 2003).

4.1 Afyon Alkaloidleri  retim Prosesi

Afyon-Bolvadin'de kurulu bulunan Toprak Mahsülleri Ofisi (TMO) Afyon Alkaloidleri Fabrikası haşhaş kapsülünden, başta baz morfin olmak üzere baz kodein, baz etil morfin, kodein fosfat ve dionin üretmektedir. Fabrika kapalı sistemde ve otomatik olarak çalışmaktadır. Fabrikadaki  retim prosesi akım şeması Şekil 4.1'de verilmektedir.



Şekil 4.1 Afyon Alkaloidleri Endüstrisi Üretim Prosesi Akım Şeması

Fabrika haftada 7 gün kapalı sistemde otomatik olarak çalışmaktadır. Temel kimyasal proses, ekstraksiyon olup mevcut günlük kapsül işleme kapasitesi 72 ton olarak gerçekleşmektedir. Afyon alkaloidi üretim prosesi, kırıcı ünitesi, sıvı-katı ekstraksiyon prosesi, sıvı-sıvı ekstraksiyon prosesi ve kristalizasyon prosesi olmak üzere 4 ayrı üniteden oluşmakta ve işlenen bir ton kapsül başına 3,3 kg amonyum morfin asetat üretilmektedir. Fabrikadaki birimlerin fonksiyonları aşağıda tanımlanmaktadır (Aydın, 2003).

Kırıcı Ünitesi

Bu ünite, kapsül yabancı maddelerden arındırılmakta ve işlenebilen boyutlara getirilip fabrikaya sevki sağlanmaktadır.

Sıvı-Katı Ünitesi

Bu ünite, kapsül önce belli oranda su ve kireç çözeltisiyle karıştırılarak ekstraksiyona tabi tutulmaktadır. Bu karışım preslerden geçirilerek sıkılarak morfinin su fazına geçmesi sağlanmaktadır.

Morfin ihtiva eden sulu ekstrakt önce sülfürik asitle sonra da soda çözeltisi ile pH ayarlamasına tabi tutulmaktadır. pH'nın 9'a ayarlandığı, pH-9 ekstraktı denilen bu sulu karışım dekantör ve seperatörlerden geçirilerek temizlenmekte ve sıvı-sıvı ünitesine gönderilmektedir.

Sıvı-Sıvı Ünitesi

Bu ünite, su fazındaki morfin önce ekstraktörlerde butol fazına (1:1 bütanol-toluol karışımı) çekilmekte ve kirli butol fazı seperatörde temizlendikten sonra içindeki morfin asit ekstraktörlerinde asetik asit çözeltisi ile sulu asit fazına çekilerek sulu asit fazı (Morfin asetat) kristalizasyon ünitesine gönderilmektedir. Ayrıca bu ünite, ekstraksiyonda kullanılan Butol + Su karışımından butol, büyük distilasyon kolonunda geri kazanılmaktadır.

Kristalizasyon Ünitesi

Bu ünite, morfin asetat çözeltisindeki morfin sulu amonyak çözeltisi kullanılarak çöktürülmekte ve santrifüj edilerek alınan yaş morfin kurutma tamburunda kurutularak paketlenmektedir. % 85-86 morfin içeren morfin hidrat ürünü, madde deposuna teslim edilmektedir.

4.2 Afyon Alkaloidleri Endüstrisi Atıksularının Karakterizasyonu

4.2.1 Endüstrinde Atıksu Kaynakları ve Miktarı

Endüstride kapsül işleme kapasitesi 72 ton/gün (3 ton/saat)'dür ve 1 ton kapsülden 3.30 kg amonyum morfin asetat üretilmektedir. 3 ton kapsülün işlenmesi için saatte kullanılan su miktarları Tablo 4.1'de verilmektedir. Buna göre 1 ton kapsül başına kullanılan su miktarı $27.5/3 = 9.2 \text{ m}^3$ olmaktadır.

Tablo 4.1 Üretimde Kullanılan Su Miktarları (saatte 3 ton kapsül işlemek için) (1996)

Suyun kullanıldığı birim	Kullanılan su debisi (m^3/saat)
Küspe işleme	7.0
Sıvı -sıvı giriş ekstraktı	15.0
Temizlik + soğutma suları	5.5
TOPLAM	27.5

Üretimde atıksuyun olduğu birimler ve saatlik debileri Tablo 4.2'de verilmektedir. Burada, 1996 yılında haftada 5 gün, 2001 yılında ise haftada 7 gün üretim yapılmıştır. Buna göre bu endüstride 1 ton kapsülün işlenmesi ile 1996 yılında $20/3 = 6.7 \text{ m}^3$, 2001 yılında ise $35/3 = 1,7 \text{ m}^3$ atıksu oluşmaktadır.

Tablo 4.2 Arıtma Tesisine Gelen Atıksu Miktarları

Atıksu kaynağı	Atıksu debisi (m^3/saat)	
	2001	1996
Proses atıksuyu	27.5	14.5
Lojman evsel atıksuları	7.5	5.5
TOPLAM	35.0	20.0

4.2.2 Atıksu Karakterizasyonu

Afyon alkaloidleri endüstrisi proses atıksuları, biyolojik arıtılabilirliği nispeten kolay, yüksek organik atık içeren, düşük pH, yüksek biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ile karakterize edilen kuvvetli kirliliğe sahip atıksulardır.

Atıksudaki kirliliğin temel kaynakları çok net olarak literatürde belirtilmemekle birlikte, yüksek moleküllü yağ asitlerinin poli alkollerle yaptığı ester yapısındaki fitin en önemli kirliletiçi olarak gösterilebilir. Haşhaş kabuğunda bulunan fitin bazik ortamda daha kolay çözünerek sabunlaşmakta ve bu yolla atıksuya geçtiği bilinmektedir. Bunun yanı sıra diğer kirliletiçi grupları, yine haşhaş kaynaklı sellüloz,

renk verici maddeler, yağ ile mum arasında bir kimyasal yapıya sahip vax tipi maddeler ve ekstraksiyonda geri alınamayarak atıksuya karışan kodein, morfin ve çok az miktardaki tebain tipindeki alkaloidler oluşturmaktadır. Haşhaştan gelen fosfatlı bileşikler ise ekstraksiyonda atıksuya geçmemekte ve büyük ihtimalle küspe içerisine uzaklaştırılmaktadır. Üretim prosesinde ekstraksiyon işlemi esnasında kullanılan maddeler Tablo 4.3'de verilmektedir.

Tablo 4.3 Ekstraksiyonda Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Miktarları

Sarfedilen kimyasal madde	kg/ton kapsül
Kireç	92.5
Toluol	7.5
Soda	94.6
Asetik asit	22.3
Sülfürik asit	48.3
Amonyak (% 25'lik)	5.6
Bütanol	5.1
Kostik	1.1

Tesiste 1994-1996 yılları arasında yapılan atıksu karakterizasyonunda ölçülen KOİ ve BOİ₅ parametre değerlerinin 1999 yılında Sevimli ve diğ. tarafından istatistiksel olarak değerlendirilmesi sonucunda, bu parametrelerin zamanın % 50'si ve % 95'inde maksimum görülebileceği değerler belirlenmiştir. Buna göre, 3 yıl içindeki verilerde KOİ ve BOİ₅ parametrelerinin medyan değerleri sırasıyla 24320 mg/l ve 11750 mg/l, zamanın % 95'inde KOİ ve BOİ₅'in maksimum görülebileceği değerlerin ise sırasıyla 29300 mg/l ve 14850 mg/l olduğu bulunmuştur.

Mevcut atıksu arıtma tesisi dengeleme tankı girişinden alınan atıksuda, İTÜ Çevre Mühendisliği Laboratuvarı ve Bolvadin Afyon Alkaloidleri Fabrikası Atıksu Arıtma Tesisi Laboratuvarında yapılan analizler ile daha önce yapılan çalışmalarda karakterizasyon sonuçları Tablo 4.4'de verilmektedir. Ancak, söz konusu çalışmalarda verilen atıksu karakterizasyonları tesisin haftada 5 gün çalıştığı ve 2 gün evsel atıksu ile seyredildiği çalışma şartları için geçerlidir.

Üretimin son yıllarda haftada 5 günden 7 güne çıkmış olması ve dolayısıyla hafta sonu seyrelemesinin gerçekleşmemesi kirliliğin artmasına neden olmuştur. Aydın (2003) tarafından, KOİ ve BOİ₅ parametreleri için 7 günlük ölçüm ortalamaları alınarak yapılan karakterizasyon çalışması sonucunda parametrelerin medyan değerleri sırasıyla 25560 mg/l ve 12000 mg/l, zamanın % 95'inde maksimum görülebileceği değerler ise 36500 mg/l ve 16500 mg/l olduğu bulunmuştur. Ayrıca,

minimum değerlerin KOİ için 18050 mg/l, BOİ₅ için 4250 mg/l ve maksimum değerlerin ise KOİ için 42500 mg/l, BOİ₅ için 22215 mg/l olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak, üretim süresinin haftada 5 günden 7 güne çıkması ve haşhaş kabuğuna bağlı kirliliğin iklimsel faktörlerin etkisiyle artması nedeniyle atıksudaki KOİ değerlerinin 25000-30000 mg/l seviyelerinden 30000-35000 mg/l aralığına yükseldiği gözlenmiştir. Söz konusu çalışmada, atıksuya ait KOİ/BOİ₅ oranları da hesaplanarak ortalama KOİ/BOİ₅ oranı 2.19 olarak bulunmuştur.

Atıksu karakterizasyonu için ölçülen TKN ve NH₃-N parametrelerinin meydan değerlerinin sırasıyla 673 mg/l ve 98 mg/l, zamanın % 95'inde maksimum görülebileceği değerlerin ise 783 mg/l ve 134 mg/l olduğu bulunmuştur. Ayrıca, minimum değerlerin TKN için 550 mg/l, NH₃-N için 73 mg/l ve maksimum değerlerin ise TKN için 841 mg/l, NH₃-N için 141 mg/l olduğu belirlenmiştir.

Tablo 4.4 Atıksuyun Kirletici Parametreleri (Aydın ve diğ., 2000)

Parametreler	İTÜ Lab.	Arıtma Tesisi Lab.	Kınlı, 1994	Çil ve diğ., 1993	Deshkar ve diğ., 1982
pH	4,95-5,45	5,5	4,89	5,1	8,4
Sıcaklık (°C)	-	40	-	-	-
Top. KOİ (mg/l)	36500-31368	24600-31085	23251	21200	18800
BOİ ₅ (mg/l)	-	-	14450	14700	15000
AKM (mg/l)	630-700	700-822	1450	1214	38
TKN (mg/l)	319-860	728-1120	230	404	1870
NH ₃ -N (mg/l)	47-174	84-168	62	147	35
Toplam P (mg/l)	9-65	5,4	29	15	1,3
Alkalinite (mg CaCO ₃ /lt)	7-650	13	1450	5294	-

Literatürde yer alan, Hindistan'da bulunan ve afyondan alkaloid türevleri elde edilen bir endüstriye ait atıksu karakterizasyonu Afyon-Bolvadin'deki tesisle karşılaştırmalı olarak Tablo 4.5'de verilmektedir. Bu değerler Hindistan'daki tesis için 220 kg haşhaş işleyen ve afyon alkaloidi türevlerinin ekstraksiyonunun gerçekleştirildiği üç farklı proses aşamasına sahip olan fabrikadaki birleştirilmiş atıksuyu, ülkemizdeki tesis için ise proses ve evsel kaynaklı birleştirilmiş atıksuyu temsil etmektedir.

Tablo 4.5 Afyon Alkaloidleri Endüstrisi Atıksuyu Karakterizasyonu

Parametre	Birim	Türkiye'deki afyon alkaloidi üretim tesisi atıksuyu ^(a)	Hindistan'daki afyon alkaloidi üretim prosesi atıksuyu
Toplam KOİ	mg/lt	18300 – 42500 (ort: 25560)	18800
Süzülmüş KOİ	mg/lt	17050 – 39470	-
Çöz.inert KOİ /Top.KOİ	%	1.64 ^(b) – 2.00 ^(c)	-
TOK	mg/lt	7335 – 14000 (ort: 10670)	-
BOİ ₅	mg/lt	4250 – 22215 (ort: 12000)	15000
KOİ/BOİ ₅	mg/lt	1.37 – 6.11 (ort: 2.19)	1.70
pH	-	4.9 – 6.3 (ort: 5.4)	8.4
Toplam Alkalinite	mgCaCO ₃ /lt	315 – 4450 (ort: 1290)	-
Renk	Pt-Co	2150 – 2550	-
TKM	mg/lt	27235 – 29750	15475
TÇM	mg/lt	26220 – 29120	-
AKM	mg/lt	565 – 2295	38
UAKM	mg/lt	320 – 1775	-
TKN	mg/lt	550 – 841 (ort: 673)	1870
NH ₃ -N	mg/lt	73 – 141 (ort: 98)	35
(NO ₃ + NO ₂)-N	mg/lt	16.2 – 39.5	-
Toplam-P	mg/lt	3.1 – 15.0	1.3
Toplam-PO ₄	mg/lt	20 – 30	-
Asetik Asit	mg/lt	3730 – 13630 (ort: 10310)	-
Asetik asit ^(d) /Toplam KOİ	%	14.7 – 45.4 (ort: 34.3)	-
SO ₄	mg/lt	8 – 912	-
Na	mg/lt	700 – 10445	-
K	mg/lt	315 – 457	-
Ca	mg/lt	10 – 41	-
Mg	mg/lt	7.3 – 36.0	-
Cu	mg/lt	0.508 – 0.564	-
Zn	mg/lt	2.057 – 2.226	-
Pb	mg/lt	0.572 – 0.624	-
Cd	mg/lt	<0.2	-
Cr	mg/lt	<0.5	-
Co	mg/lt	<0.2	-
Fe	mg/lt	5.201 – 6.075	-
Ni	mg/lt	0.404 – 0.482	-
İletkenlik	µmhos/cm	18900 – 22800	-
Deterjan	mg/lt	0.30 – 0.47	-
Sıcaklık	°C	Yaz: 35 – 38 Kış: 26 – 31	-

(a) Parametrelere ait değer aralıkları, Tübitak-MAM, Bolvadin Afyon Alkaloidleri Fabrikası ve İTÜ Çevre Müh. Laboratuvarlarında değişik zamanlarda yapılan analizlerle elde edilmiştir.

(b) Germirli ve diğ.(1998) tarafından verilen havasız ortamda inert KOİ bileşenlerin deneysel olarak belirlenmesi yöntemi kullanılmıştır.

(c) Germirli ve diğ. (1991) tarafından verilen havalı ortamda çözünmüş inert KOİ'nin deneysel olarak belirlenmesi yöntemi kullanılmıştır

(d) Asetik asit KOİ eşdeğeri cinsinden alınmıştır.

4.3 Afyon Alkaloidleri Endüstrisi Atıksularında Yapılan Arıtılabilirlik Çalışmaları

T.M.O. Bolvadin Afyon Alkaloidleri Fabrikası arıtma tesisinde, iki kademeli aktif çamur sistemi olarak ve 660 m³/gün'lük atıksu arıtacak şekilde tasarlanmıştır. Hesap debisinin 480 m³'ü afyon alkaloidleri üretim prosesinden, 180 m³'ü ise evsel atıksu olarak lojmanlardan gelmektedir. Havalandırma tanklarındaki mikrobiyolojik faaliyetler için gerekli fosfor miktarını karşılamak için giriş atıksuyuna fosforik asit ilave edilmektedir. Arıtılan atıksu daha sonra Akarçay'a deşarj edilmekte, buradan da Eber gölüne ulaşmaktadır.

Sevimli ve diğ. tarafından 1999 yılında yapılan çalışmada KOİ ve BOİ₅ parametrelerine ait 1994-1996 yılları arasındaki arıtma tesisi çıkış verileri istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Bu çalışma sonucunda, bu parametrelerin zamanın % 50'si ve % 95'inde maksimum görülebileceği değerler saptanmıştır. Elde edilen verilerde KOİ ve BOİ₅ parametrelerinin medyan değerleri sırasıyla 1130 mg/l ve 100 mg/l, zamanın % 95'inde maksimum görülebileceği değerleri ise sırasıyla 3050 mg/l ve 520 mg/l olarak bulunmuştur. Söz konusu çalışmadan elde edilen sonuçlar Tablo 4.6'da verilmektedir. Buna göre, arıtma tesisinde giderim verimleri KOİ parametresi için %95, BOİ₅ parametresi için de %99 olduğu görülmektedir. KOİ ve BOİ₅ bazında yüksek giderme verimi sağlanmasına rağmen, atıksuyun yoğun kirliliği ve yaklaşık % 2'lik biyolojik olarak ayrışamayan çözünmüş inert madde içeriği (S_I) nedeniyle çıkış suyu kalitesi "Su Ürünleri Yönetmeliği (1995)"indeki yüzeysel sulara deşarj standartlarını sağlayamamaktadır. Limit değerler Tablo 4.7'de verilmektedir. Konu üzerinde yapılan çeşitli arıtma araştırmaları 10 yıl öncesine kadar uzanmakta olup, biyolojik, kimyasal ve fiziko-kimyasal arıtma proseslerinin tek başına deşarj standartlarını sağlayamayacağını göstermektedir.

Kınlı tarafından 1994 yılında, T.M.O. Afyon Alkaloidleri Fabrikası biyolojik atıksu arıtma tesisi çıkış sularında, KOİ parametresi bazında ilgili deşarj standartlarını sağlamak amacıyla yönelik olarak, fizikokimyasal arıtma, adsorpsiyon, kimyasal arıtma ve kimyasal oksidasyon teknikleri kullanılarak arıtılabilirlik çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmada kullanılan atıksuyun karakterizasyonunda parametrelerin ortalama değerleri, KOİ=1000 mg/l, BOİ₅=43.5 mg/l, TOK=311 mg/l, TKN=20 mg/l, NH₄-N=1.7 mg/l, (NO₂+NO₃)-N 5 mg/l, Toplam PO₄²⁻=30 mg/l, toplam

alkalinite=2540 mgCaCO₃/lt, pH=8.43 ve zehirliliği (ZSF) 5 bulunmuştur. Söz konusu çalışmada, atıksuyun fizikokimyasal yöntemlerle arıtılmasında koagülant olarak alum (Al₂SO₄.18H₂O), demir(II) sülfat (FeSO₄.7H₂O), demir(III) sülfat [Fe₂(SO₄)₃] ve demir(III) klorür (FeCl₃), adsorpsiyon yöntemiyle arıtılabilirliği için adsorbant olarak toz aktif karbon, diatomit toprağı ve perlit tozu, kimyasal arıtıma çalışmalarında ise kimyasal olarak çimento tozu ve sekiz değişik tipte karboksimetil selüloz (Asel SY 50, Asel SY 100, Asel SY 300, Asel SY 1500, Asel SY 5000, Asel SY 20000, Asel TY 70, Asel TY 200), kimyasal oksidasyon yöntemiyle arıtılabilirlik için de oksidant olarak potasyum permanganat (KMnO₄), hidrojen peroksit (H₂O₂) ve potasyum persülfat (K₂S₂O₈) kullanılmıştır.

Deneysel çalışmanın sonucunda, en iyi KOİ arıtımlarının potasyum permanganat, alum, demir(III)sülfat ve demir(III)klorürle elde edildiği belirtilmiştir. KOİ arıtıma verimleri maksimum %40-45 mertebesinde bulunmuştur. Yapılan bu çalışmada, ekonomik olması sebebiyle özellikle alum üzerinde durulmuştur. Bu kimyasalın kullanılması sonucuna göre, başlangıç KOİ değeri 1000 mg/lt mertebesinde olan arıtma tesisi çıkış atıksuyunun, bu tip ileri arıtıma sonrasında KOİ 550-560 mg/lt mertebesine düşeceği saptanmıştır. %45 KOİ giderebilen bu yöntemin, bir fizikokimyasal arıtım sisteminden beklenen %30-60 KOİ verimi sınırları içinde kalması sebebiyle uygulanabilir olduğu kabul edilmiştir.

Tablo 4.6 Arıtma Tesisi İşletme Parametreleri (Aydın ve diğ., 2000)

Parametre	1. Kademe	2. Kademe
KOİ _{giriş} (mg/lt)	24320	5140
BOİ _{5,giriş} (mg/lt)	11750	2490
AKM (mg/lt)	10700	8780
Hidrolik Bekletme Süresi (gün)	4	4
F/M (kgBOİ ₅ /kgAKM-gün)	0,34	0,20
KOİ Giderme Verimi *E ₅₀ (%)	79	78
**E ₉₅ (%)	62	73
BOİ ₅ Giderme Verimi *E ₅₀ (%)	79	96
**E ₉₅ (%)	70	88

* Zamanın %50'sindeki değer

** Zamanın %95'indeki değer

Sarikaya ve diğ. tarafından 1998 yılında atıksu arıtımında kirecin etkisinin görülebilmesi için bir seri Jar Test deneyi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada kullanılan, arıtma tesisi çıkışına ait atıksuyun ortalamaKOİ değeri 2230 mg/lt, renk ise 12750 Pt-Co olarak verilmiştir. Deneysel çalışmada 0–40000 mg/lt arasında artan değişik miktarlardaki kireç [Ca(OH)₂] ilavesiyle atıksudaki KOİ ve renk

parametrelerinin değişimi izlenmiştir. 100 rpm’de 30 dakikalık hızlı karıştırmadan sonra 60 dakika çöktürmeye bırakılan atıksuyun üst fazında KOİ ve bu üst faz membran filtreden geçirildikten sonra renk parametresi ölçölmüştür.

Başlangıçta 2230 mg/lt olan KOİ konsantrasyonu, 25 mg/lt’de ve 40 mg/lt kireç dozlarında sırasıyla 1170 mg/lt ve 970 mg/lt’ye, renk ise 12750 Pt-Co biriminden 3000 Pt-Co ve 2000 Pt-Co birimine düşörlölmüştür. 45 mg/lt’den sonraki dozlamalarda hem KOİ giderme veriminde, hem de renkte fazla giderme elde edilememiştir. Çalışmada 40 mg/lt kireç dozunda renk gideriminde %84, KOİ gideriminde % 57 verim sağlanmış olmasına rağmen fiziko-kimyasal bir arıtma için bu dozun oldukça yüksek olduğu belirtilmiştir. Tesisin debisinin yüksek oluşu (840 m³/gün) gözönüne alınarak, bu dozun günlük 26.5 tonluk bir kireç miktarına karşılık gelmesi sebebiyle bu tip bir arıtmanın pratik ve ekonomik açıdan uygulanabilir olmadığı ortaya konulmuştur.

Tablo 4.7 Sulara Boşaltılabilecek Atıklar İçin Sınır Değerler (Su Ürünleri Yönetmeliği, 1995)

Parametre	Kabul Edilebilir Değer (mg/lt)
BOİ ₅ 20 °C (2)	50.0
KOİ (2)	170.0
AKM	200.0
Yağ ve Gres (Evsel atıklardan)	30.0
Yağ ve Gres (Endüstriyel atıklardan)	10.0
Fenoller (1)	5.0
Serbest siyanür	0.06
Toplam siyanürler	0.3
Serbest klor	0.5
Toplam sülfür	1.0
Nitrat azotu	5.0
Toplam fosfor	1.0
Amonyak azotu	0.2
Florür	20.0
Civa (1)	0.01
Kadmiyum (1)	0.05
Kurşun (1)	0.5
Arsenik (1)	0.5
Toplam Krom (1)	0.5
Bakır (1)	0.5
Nikel (1)	0.5
çinko (1)	2.0
pH değeri	5-9
Zehirlilik	Seyreltilmemiş atıkta, test edilen balıkların 48 saat sonunda %20'sinden fazlası ölmemelidir.

- (1) Atıksuda bu parametrelerin birden fazlasının bulunduğu hallerde, her parametrenin tespiti için ayrı ayrı analiz yapılır. Ölçölen değerlerin, kabul edilebilir değerler içersindeki % oranları hesaplanır. Bu % değerlerin toplamı 100’ü geçemez.
- (2) Endüstriyel atıksularda BOİ₅ ve KOİ için kabul edilebilir değerler, listede belirtilen kabul edilebilir değerlerin, 1.5 katı alınarak uygulanır.

T.M.O. Afyon Alkaloidleri Fabrikası Arıtma Tesisi'nin çıkış suyunun arıtılması amacıyla Sevimli ve diğ. tarafından 2000 yılında yapılan çalışmada ozonla oksidasyon yöntemi uygulanmış ve çok düşük pH değerinde çok kısa bir sürede %80'lik renk giderimi elde edilebileceği gösterilmiştir. Ancak, aynı süre içerisinde ve hatta daha uzun sürelerde KOİ ve BOİ₅ parametrelerinde yeterli giderme verimi sağlanamamıştır.

Yine aynı endüstri ile Timur tarafından 1995 yılında, evsel nitelikli lojman atıksuları ile karışma öncesi proses son atıksu çıkış kaynağı olan ekstraksiyon ünitesi kolon altı atıksularında havasız arıtma çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmada, hacmi 7.9 litre olan yukarı akışlı hibrid yataklı reaktör kullanılmıştır. Reaktör başlangıçta bir maya fabrikasının havasız arıtma tesisi çöktürme tankından alınan konsantre çamur ile doldurularak 40 gün süre ile seyreltik atıksu ve besin elementleri karışımı ile beslenmiştir. Reaktör performansı, giriş ve çıkış akımlarında günlük olarak Toplam Organik Karbon (TOK) ölçümü ile kontrol edilmiş ve çalışmada seyreltilerek kullanılan atıksuyun orijinal TOK değeri 14000 mg/l olarak ölçülmüştür. Giriş atıksuyunda KOİ/N/P oranı 1000/6/1 olacak şekilde N ve P temel besin elementleri ilave edilmiştir. Reaktör içerisindeki pH sürekli kontrol edilerek gerekli durumlarda alkalinite ilavesi yapılmıştır. Bu çalışma sonucunda, orijinal atıksuyun bu sistemde optimum şartlarda havasız arıtımı için 1296-2256 m³/gün seyreltme suyuna ihtiyaç duyulduğu ve 8-11 günlük hidrolik bekletme süresinde elde edilen en yüksek arıtma veriminin %60-64 olduğu belirtilmiştir.

2003 yılında Aydın tarafından yapılan çalışma üç aşamalı olarak planlanmış ve çalışmada kullanılan atıksu, Afyon ilinde kurulu bulunan T.M.O. Afyon Alkaloidleri Fabrikası Atıksu Arıtma Tesisi girişinden temin edilmiştir. Çalışmada, havasız ön arıtma için laboratuvar ölçekli yukarı akışlı havasız çamur yataklı reaktör sürekli beslenmiş ve arıtma performansı değişik organik yükleme ve bekletme süreleri için izlenmiştir. Bu reaktörün çıkış suları daha sonra havalı ardışık kesikli reaktöre (AKR) beslenerek ön arıtmadan kalan substratın giderimi temin edilmiştir. Ancak, havasız ve havalı deneysel çalışma sonucunda deşarj standartlarının iki kademeli biyolojik arıtma ile sağlanamadığı ortaya konulmuştur. AKR çıkış suyuna daha sonra fenton oksidasyonu uygulanmıştır. Bu uygulama sonucunda, 20°C'de ve pH=4'de 600 mg/l FeSO₄ ve 200mg/l H₂O₂ optimum dozları kullanılarak 30 dakikalık reaksiyon süresinde KOİ'de %87, renkte ise %95 giderme verimi sağlanmıştır. Bu

Çalışma sonucunda, uygulanan fenton oksidasyonu ile, deşarj standartlarının sağlanması açısından ciddi sorunlar yaşayan bu endüstri için, KOİ açısından çıkış standartlarının sağlanabileceğı deneysel olarak kanıtlanmıştır.

Deshkar ve diğ. tarafından 1982 yılında yapılan çalışmada, Hindistan'da haşhaş işleyen bir fabrikanın atıksuların arıtılabilirliği araştırılmıştır.

Bu arıtılabilirlik çalışması üç ana grupta gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, kimyasal arıtma denenmiş, koagulant olarak alum, kireç, demir(III) klorür ve demir(II) sülfat kullanılmıştır. Sonuç olarak, 1600 mg/lt alum dozunda %3-4'lük bir KOİ giderimi sağlanırken renkte de çok az giderim gözlenmiştir. 10mg/lt kireç (%74 CaO içerikli) dozunda ise giderme verimi KOİ'de %6 olarak gerçekleşirken renk açısından nispeten gelişme görülerek %16-18 seviyelerine ulaşmış ve 4000 mg/lt dozunda Fe(III) klorür ilavesiyle ancak %18 KOİ giderebilmiştir. Kireçle birlikte uygulanan demir(II) sülfat dozlamalarında ise herhangi bir verim artışı saptanmamıştır ve kimyasal arıtma KOİ ve renk giderimi açısından uygun bulunmamıştır.

İkinci aşamada ise, atıksuyun buharlaşma hızının (cm/gün) belirlenmesi araştırılmıştır. 60 cm çapında 32 cm yüksekliğinde bir buharlaştırma tavaşı 30.5 cm yüksekliğe kadar atıksu ile doldurulmuş ve 67 günlük deney süresi boyunca açık bir alanda bekletilmiştir. Bu süre zarfında tavada atıksuda bozunmadan kaynaklanan herhangi bir koku problemi görülmemiştir. Bu durum sıvıda buharlaşmayla birlikte toplam katı madde konsantrasyonunun giderek artması ve dolayısıyla buharlaşma hızının azalması ile açıklanmıştır.

Son olarak, laboratuvar ölçekli aktif çamur ve anaerobik çürütücü sistemleri kullanılarak biyolojik arıtılabilirlik araştırılmıştır. Atıksuda askıdaki katı maddenin az oluşu ve KOİ/BOİ₅ oranının 1.7 olması bu atıksuyun kolay ayrışabilen özellikte atıksu olduğunu göstermektedir. Bu sebeple, aktif çamur sistemi 24 saatlik hidrolik bekletme süresiyle, 0.2-0.4 kgBOİ₅/kgUAKM-gün aralığında değışen yüklemelerle çalıştırılmış ve reaktördeki askıda katı maddenin 4000 mg/lt seviyelerinde olması sağlanmıştır. Aerobik arıtma ünitesinin performansı BOİ₅ ve KOİ parametrelerinin sürekli ölçümü ile izlenmiş ve kararlı hal koşullarında optimum aerobik işletme şartları belirlenmiştir. Buna göre, BOİ₅ bazında %99 civarında bir azalma gözlenirken, KOİ için bu değer % 89-90 aralığında kalmıştır. Aerobik çalışmalarda giderilen BOİ₅ başına 0.3 kg çamur oluşmuştur. Biyolojik arıtma çalışmalarında

yapılan diğ er bir önemli çalışma ise, besleme atıksuyuna her biri 250 mg/l konsantrasyonunda olacak şekilde eklenen afyon alkaloidleri türevlerinden morfin, kodein ve narkotinin aerobik arıtma performansı etkisinin incelenmesidir. Sonuç olarak, bu konsantrasyonlarda bile aktif çamurla arıtmanın başarıyla gerçekleştiği bildirilmiştir. Anaerobik lagün ile ön arıtma çalışmalarında ise 8-10 günlük hidrolik bekletme sürelerinde %60-70 KOÇ giderimi elde edilmiştir.

Yapılan  alışmalar sonucunda, iki alternatif arıtma teknolojisi önerilmiştir. İlk alternatifte  n arıtmanın gerçekleştirileceği anaerobik lagün sonrasında uzun havalandırmalı çalışan oksidasyon hendeği önerilmiş, ikinci alternatifte ise havasız arıtma kaldırılarak sadece uzun havalandırma yapılması uygun g r lm ştir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMA PROGRAMI

Bu çalışmada, Afyon-Bolvadin’de kurulu bulunan T.M.O. Afyon Alkaloidleri Fabrikası atıksularına havasız arıtma uygulanmıştır. Fabrikanın arıtma tesisinde atıksuya iki kademeli havalı arıtma yöntemi uygulanmaktadır. Ancak, çıkış suyunda limit değerler sağlanamamaktadır. Ham atıksuyun yüksek KOİ değerine sahip olması ve anaerobik arıtmanın avantajları nedeniyle ön arıtma alternatifi olarak anaerobik arıtma düşünülmüştür.

Mevcut arıtma tesisindeki iki kademeli aerobik arıtma tesisi öncesinde bir anaerobik arıtma tesisi kurulması durumunda, hava ihtiyacının azalacağı, oluşan biyolojik çamur miktarının %90 düşeceği buna bağlı olarak da, çamur şartlandırma ve susuzlaştırmada işletme maliyetinin de büyük oranda azalacağı, havasız arıtma ile uygun işletme şartlarında giderilen kg KOİ başına 300 litre CH₄ üretilbileceği ve bunun enerji kaynağı olarak kullanılabileceği, mevcut aerobik arıtma tesisi ardışık kesikli reaktör haline dönüştürülerek biyolojik nütrient (azot/fosfor) giderme modunda işletilebileceği ve böylece yakın gelecekte yürürlüğe girmesi beklenen N, P limitlerinin sağlanması mümkün olabileceği düşünülmektedir (Aydın, 2003).

5.1 Deney Düzeneyi

Laboratuvar ölçekli havasız arıtma çalışmalarında, etkili hacmi 11,5 L olan yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktör kullanılmıştır (Şekil 5.1). Reaktör Watson Marlow marka peristaltik pompa ile sürekli ve karıştırmalı olarak beslenmiştir. Sistemde oluşan biyogaz gaz toplama hunisi vasıtasıyla gaz yıkama şişesine yönlendirilmiş, buradan da gaz yıkama şişesi çıkışına bağlanan Ritter marka ıslak bir gaz ölçer ile havasız proseste oluşan biyogaz miktarı günlük olarak ölçülmüştür (Şekil 5.2). Sıcaklığı sabit bir değerde tutmak için, reaktör sıcak odaya konulmuştur ve deney şartlarında sıcaklık $35\pm2^{\circ}\text{C}$ ’de tutulmuştur. Atıksuyun pH değerine göre reaktör pH’sı NaOH ilavesi yapılarak kontrol edilmiştir. Aşı çamuru Paşabahçe Tekel Rakı Fabrikası anaerobik yukarı akışlı çamur yataklı reaktörden alınmıştır. Deneysel çalışma düzeneği şematik olarak Şekil 5.3’de verilmektedir.



(a)



(b)

Şekil 5.1 Deney Düzenegi: (a) Havasız Çamur Yataklı Reaktör, (b) Besleme Kabı

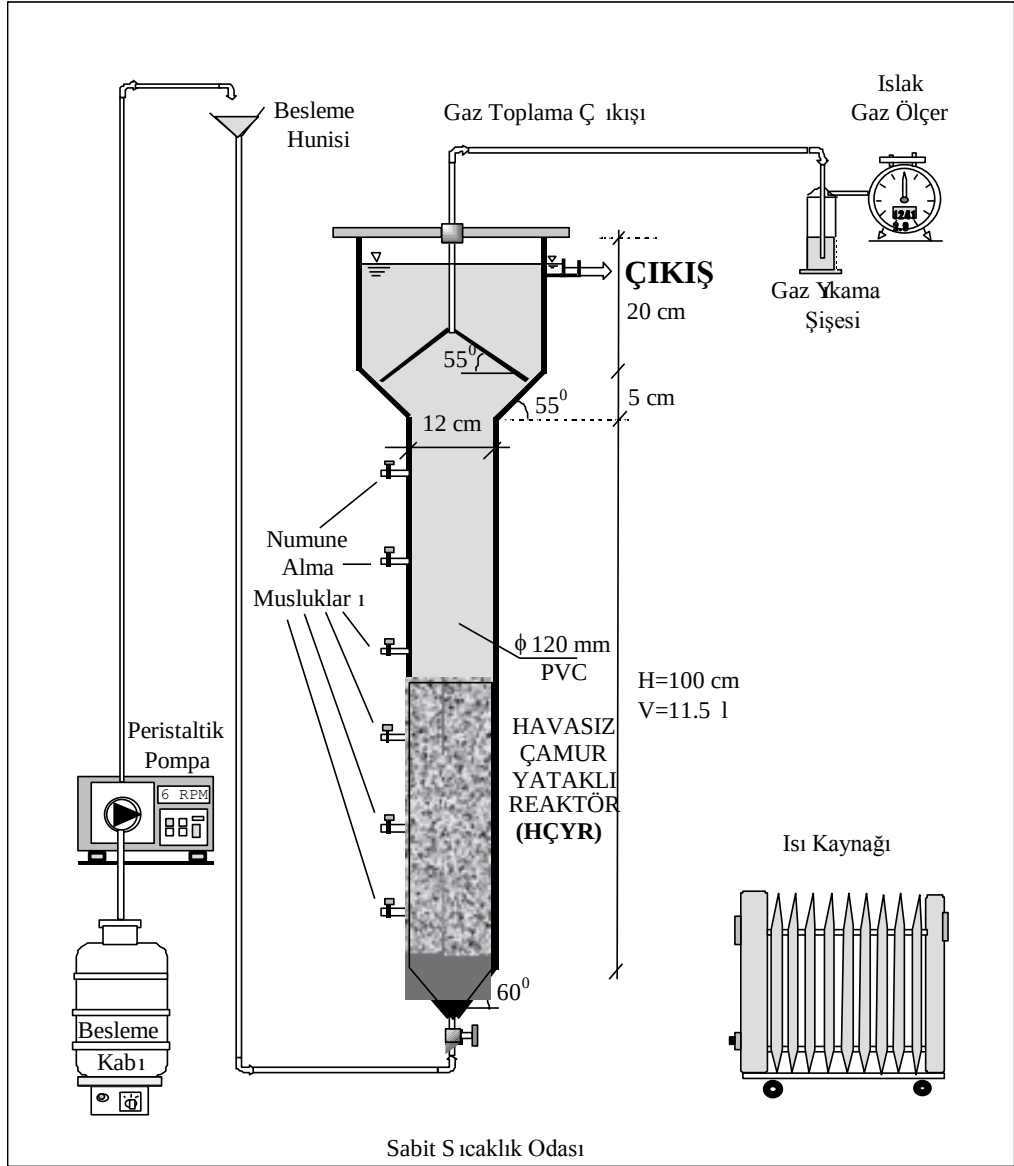


(a)



(b)

Şekil 5.2 Biyogaz Ölçme Düzenegi: (a) Gaz Yıkama Hunisi, (b) Islak Gaz Ölçer



Şekil 5.3 Havasız Arıtma Deney Düzenegi

5.2 Analiz Yöntemleri

Tüm analizler Standart Methodlar'da (APHA, 1998) belirtildiği şekilde yapılmıştır. Sıcaklık, pH ve alkalinite hergün kontrol edilmiştir. Reaktörün giriş ve çıkışından alınan numunelerde toplam KOİ parametresi ölçülerek arıtma verimine bakılmıştır. TKN, $\text{NH}_3\text{-N}$, Toplam-P ve AKM parametreleri reaktörü kontrol etmek amacıyla haftada bir kez kontrol edilmiştir. BOI_5 , biyogazdaki metan yüzdesi ve reaktör içerisindeki AKM ve UAKM değerleri organik yüklemenin kararlı hale gelip değiştirildiği dönemde bakılmıştır. Ayrıca, karakterizasyon amacı ile atıksuyun TOK konsantrasyonuna da bakılmıştır.

6.1 DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

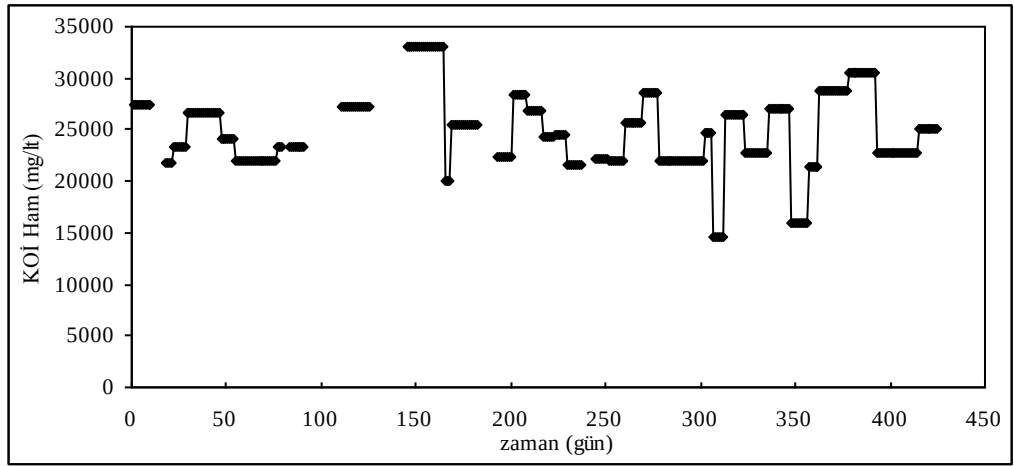
6.1 Çalışmada Kullanılan Alkaloid Endüstrisi Atıksuyunun Karakterizasyonu

Çalışmada kullanılan atıksu, Afyon ilinde kurulu bulunan T.M.O. Afyon Alkaloidleri Fabrikası Atıksu Arıtma Tesisi girişinden temin edilmiştir. Atıksu çalışma süresince Afyon'dan iki haftada bir getirtilmiştir. Ancak, yazın fabrikanın üretime ara verdiği üç ay için tesisten, üretim kesilmeden önce toplu olarak atıksu alınmış ve soğukta muhafaza edilmiştir. Çalışma süresince, Ocak 2002 – Mart 2003 tarihleri arasında, tesisten numune alınmış ve bu zaman aralığında atıksuyun karakterizasyonunda büyük değişimler incelenmiştir.

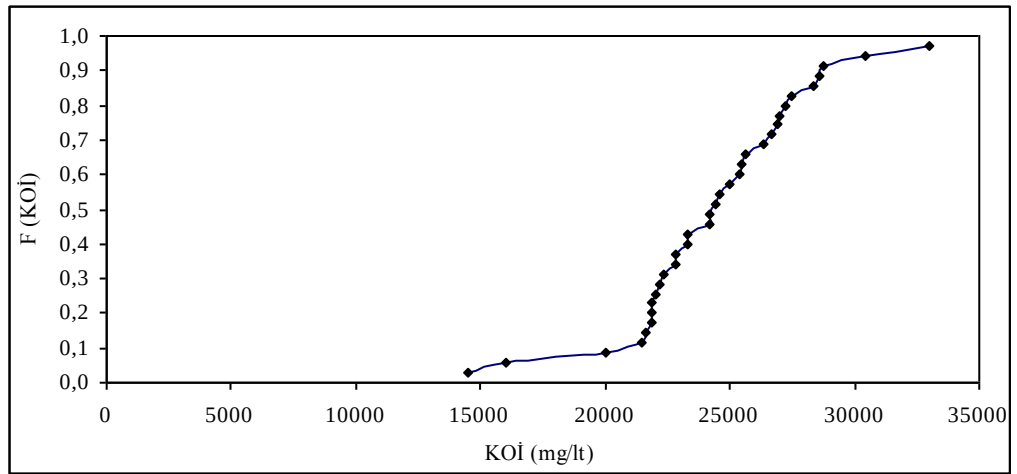
Çalışma süresince atıksuyun karakterizasyonu için Toplam KOİ, pH, TKN, NH₃-N, Top-P ve AKM temel parametrelerine bakılmıştır. Daha sonra, elde edilen bu değerlerin eklenik frekans grafikleri çizilerek herbir parametrenin değişim aralıkları istatistiksel olarak belirlenmiştir.

Ölçülen değerler sonucunda, toplam KOİ parametresinin 14500 mg/l ile 33000 mg/l arasında değiştiği gözlenmiştir. Ölçülen tüm değerlere ait grafik Şekil 6.1'de verilmektedir. Bu sonuçların istatistiksel olarak değerlendirilmesi sonucunda Top. KOİ parametresinin medyan değerinin 24340 mg/l, zamanın %95'inde maksimum görülebileceği değerinin 31080 mg/l olduğu ve standart sapmasının 3699 olduğu saptanmıştır. Değerlerin eklenik frekans grafiği Şekil 6.2'de verilmektedir. Ayrıca, atıksuda kontrol amaçlı ölçülen süzölmüş KOİ, BOİ₅ ve TOK parametrelerinin sonuçlarına göre KOİ/BOİ₅, KOİ_{süz}/KOİ_{top} oranları sırası ile yaklaşık olarak $28770/15142 = 1,9$ ve $17025/20460 = 0,83$ bulunmuştur. Ham atıksuyun ortalama olarak TOK değerinin 13078 mg/l ve TOK/KOİ oranının $13078/22787 = 0,57$ olduğu saptanmıştır.

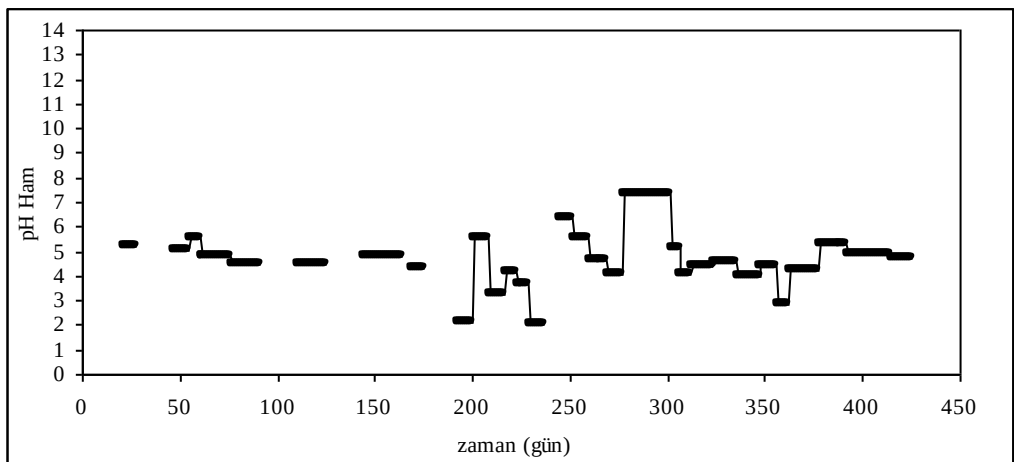
Atıksuyun pH değerleri çalışma boyunca 2,04 – 7,31 arasında değişim göstermiştir. Bu değerlerin istatistiksel analizi sonucu pH'nın medyan değeri 4,57, %95 ihtimal ile aşılmayacak değeri 6,82 ve standart sapması 1,1 olarak bulunmuştur. Atıksuda, çalışma boyunca elde edilen pH değerleri Şekil 6.3'de verilmektedir.



Şekil 6.1 Ham Atıksuda Toplam KOİ Değerleri

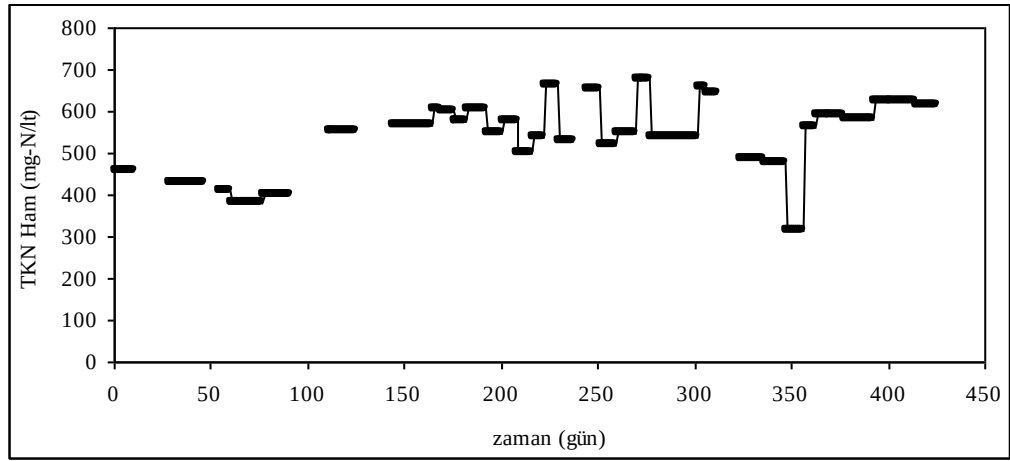


Şekil 6.2 Toplam KOİ Değerlerinin Eklenik Frekans Dağılım Grafiği

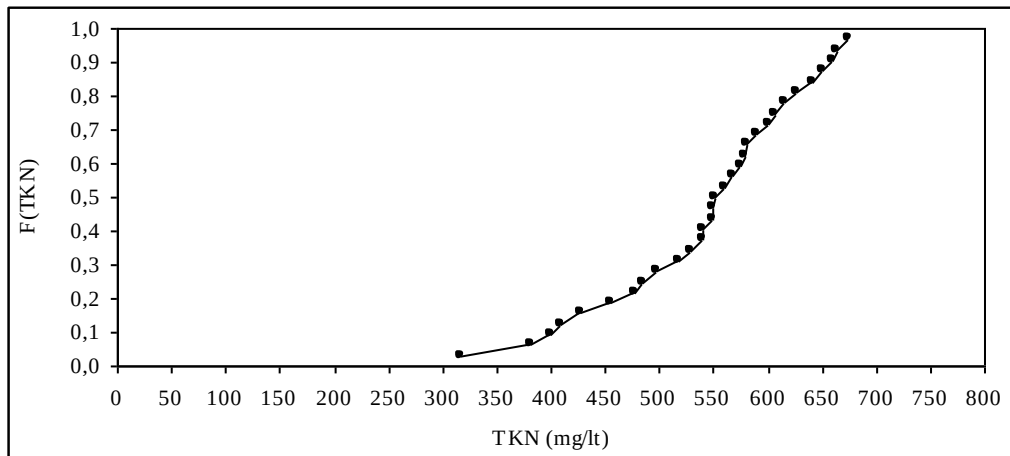


Şekil 6.3 Ham Atıksuda pH Değerleri

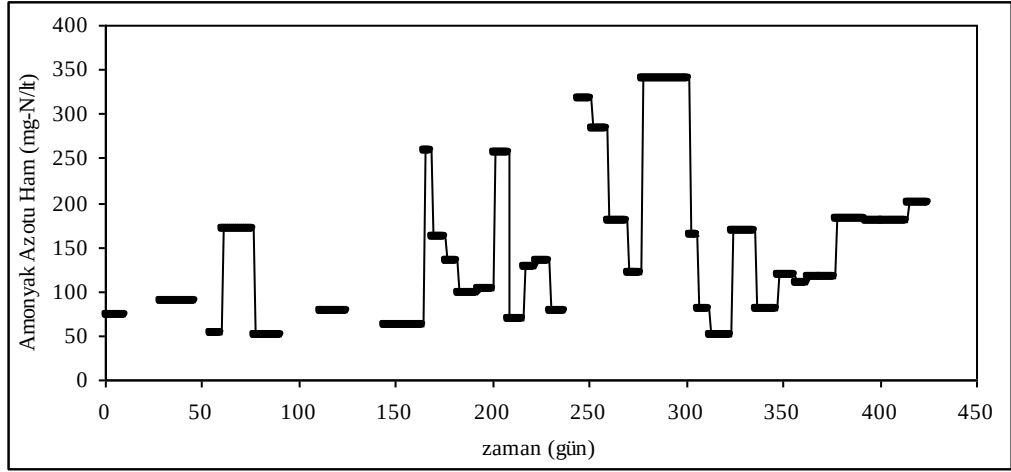
Karakterizasyon için ölçülen TKN parametresi minimum 316 mg/lt, maksimum 674 mg/lt ölçülmüştür. $\text{NH}_3\text{-N}$ parametresi ise 49 mg/lt ile 338 mg/lt arasında değişmiştir. TKN ve $\text{NH}_3\text{-N}$ parametrelerinin medyan değerleri sırasıyla 119 mg/lt ve 552 mg/lt, zamanın %95'inde maksimum görülebilecek değerleri ise 668 mg/lt ve 324 mg/lt olarak bulunmuştur. TKN için standart sapma 89, $\text{NH}_3\text{-N}$ için ise 76 hesaplanmıştır. TKN parametresinin ölçülen tüm değerleri ve eklenik frekans dağılımı grafiği Şekil 6.4 ve Şekil 6.5'de, $\text{NH}_3\text{-N}$ parametresinin tüm değerleri ve eklenik frekans dağılım grafiği ise Şekil 6.6 ve Şekil 6.7'de verilmektedir. Bu değerlere göre, ham atıksuda organik azotu konsantrasyonları 267 mg/lt ile 336 mg/lt arasında kalmaktadır.



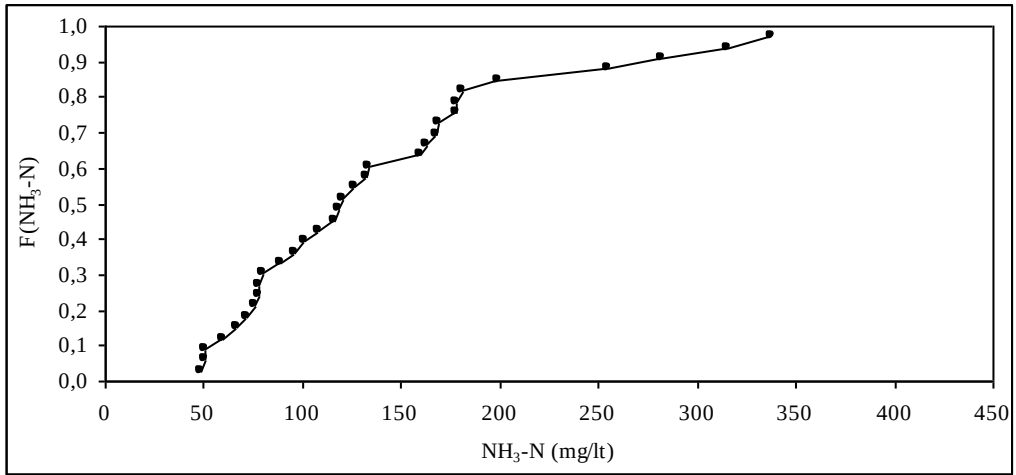
Şekil 6.4 Ham Atıksuda TKN Değerleri



Şekil 6.5 TKN Değerlerinin Eklenik Frekans Dağılım Grafiği



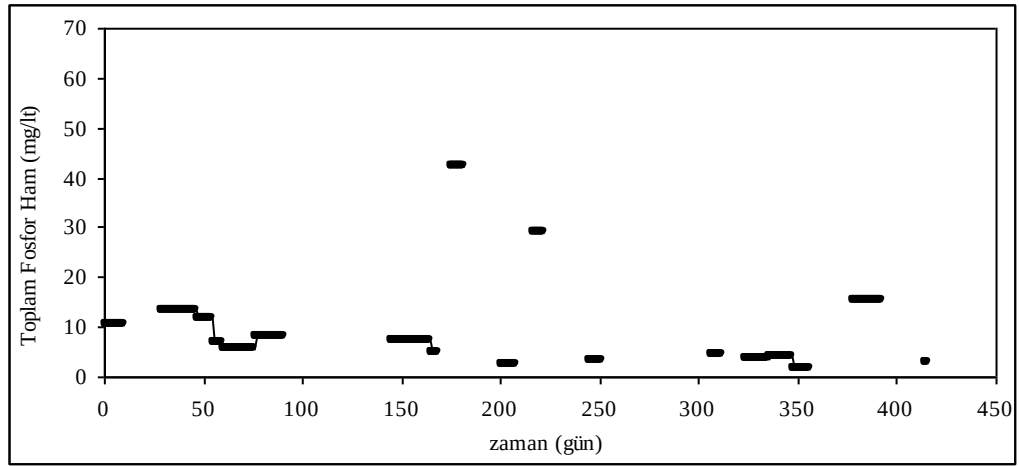
Şekil 6.6 Ham Atıksuda $\text{NH}_3\text{-N}$ Değerleri



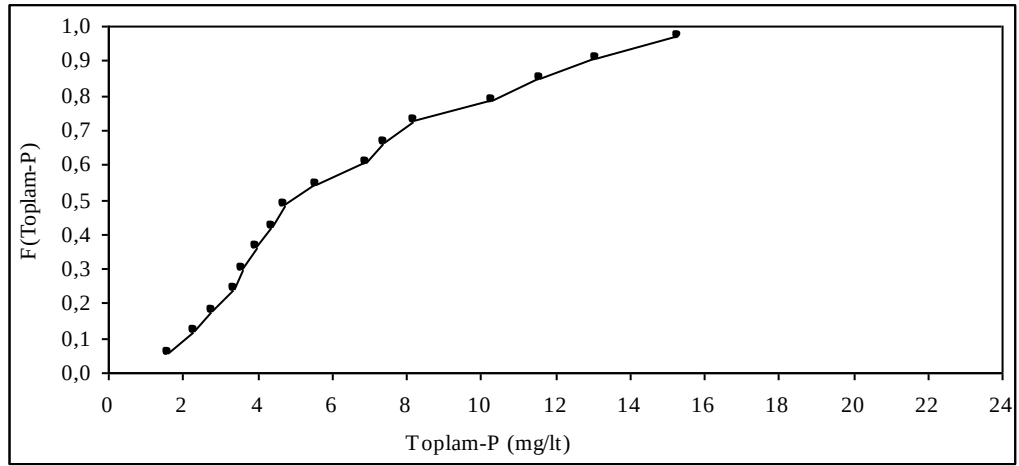
Şekil 6.7 $\text{NH}_3\text{-N}$ Değerlerinin Eklenik Frekans Dağılım Grafiği

Atıksudaki Toplam-P değerleri Şekil 6.8'de verilmektedir. Ölçümler 1,6 mg/Lt ile 15,3 mg/Lt arasında değişmektedir. Elde edilen bu verilerin istatistiksel analizi sonucunda, Toplam-P parametresinin medyan değeri 5,15 mg/Lt, zamanın %95'inde görülebilecek maksimum değeri 14,6 mg/Lt ve standart sapması 4 olarak belirlenmiştir. Eklenik frekans dağılım grafiği Şekil 6.9'da verilmektedir.

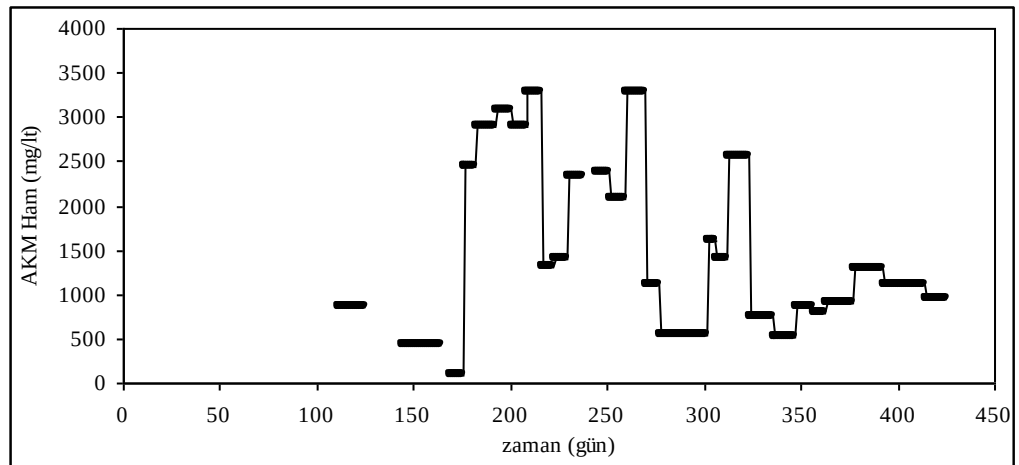
AKM parametresi çalışma süresince salınımlar göstermiştir. Ham atıksuda ölçülen AKM değerleri Şekil 6.10'da verilmektedir. Ölçüm sonuçlarına göre, AKM parametresi minimum 100 mg/Lt, maksimum 3280 mg/Lt değerlerini almıştır. Bu değerlerin eklenik frekans dağılım grafiği Şekil 6.11'de verilmektedir. Bu grafiğe göre AKM parametresinin medyan değeri 1295 mg/Lt, %95 ihtimal ile küçük kalacağı değer 3230 mg/Lt ve standart sapması 914 olarak hesaplanmıştır.



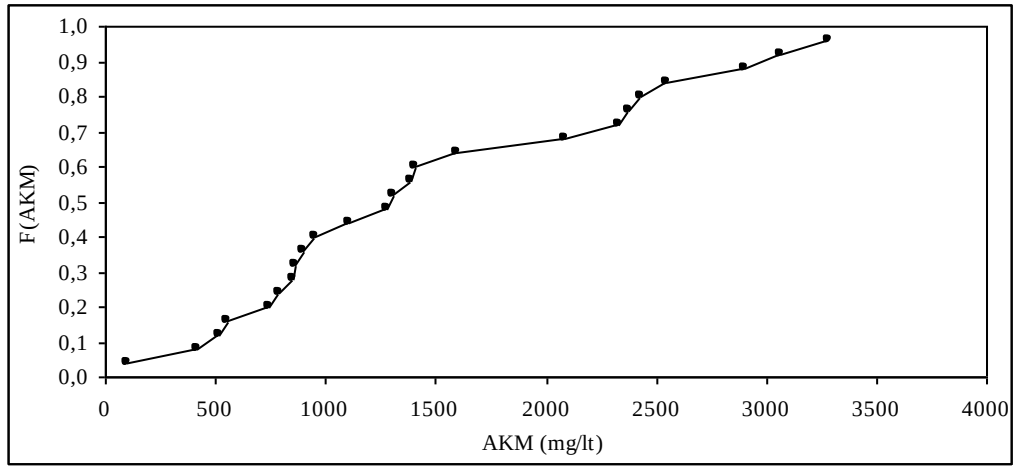
Şekil 6.8 Ham Atıksuda Toplam-P Değerleri



Şekil 6.9 Toplam-P Değerlerinin Eklenik Frekans Dağılım Grafiği



Şekil 6.10 Ham Atıksuda AKM Değerleri



Şekil 6.11 AKM Değerlerinin Eklenik Frekans Dağılım Grafiği

Temel parametrelere bağlı olarak elde edilelen karakterizasyon daha önceden yapılmış, literatürde bulunan değerlerle karşılaştırıldığında atıksu karakterizasyonunda fazla değişiklik olmadığı görülmektedir. Deneysel çalışma sonuçları ile Tablo 4.5'deki literatür değerlerinin karşılaştırılması Tablo 6.1'de verilmektedir.

Tablo 6.1 Deneysel Sonuçlar ile Literatürün Karşılaştırılması

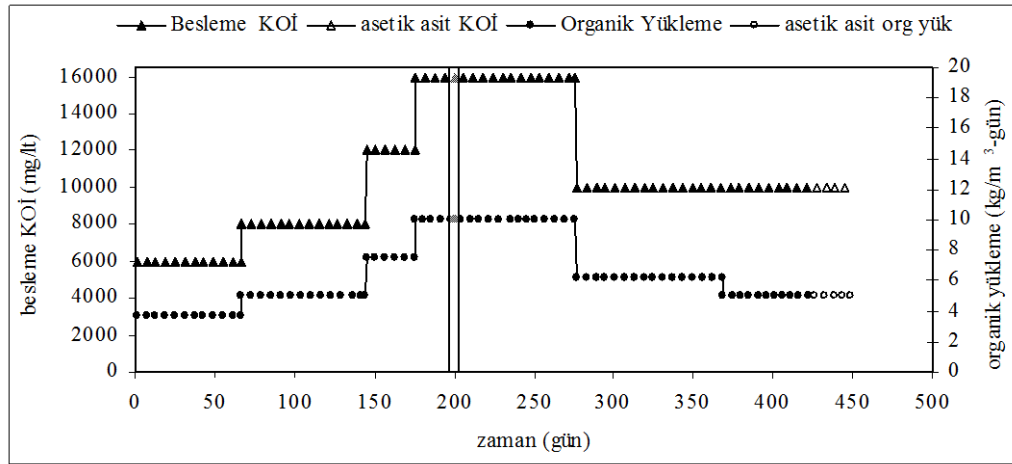
		Gözlenen Aralık	E (%95)	Medyan	Literatür
KOİ _{top}	mg/Lt	14530 - 33000	31080	24350	18300 - 42500 (ort: 25560)
KOİ _{süz}	mg/Lt	17025			17050 - 39470
KOİ _{süz} /KOİ _{top}	mg/Lt	17025/20460= 0,83			0,93
BOİ ₅	mg/Lt	15142			12000
KOİ _{top} /BOİ ₅	mg/Lt	28770/15142= 1,9			2,19
TOK	mg/Lt	13078			10670
TOK/KOİ _{top}	mg/Lt	13078/22787= 0,57			0,42
pH	-	2,04 - 7,31	6,82	4,57	5,4
AKM	mg/Lt	100 - 3280	3228	1295	565 -2295
TKN	mg/Lt	316 - 674	668	552	550 - 841 (ort: 673)
NH ₃ -N	mg/Lt	49 - 338	324	119	73 - 141 (ort: 98)
Top-P	mg/Lt	1,6 - 15,3	14,6	5,15	3,1 -15,0

6.2 Afyon Alkaloid Endüstrisi Atıksuyunun Yukarı Akışlı Havasız Çamur Yataklı Reaktörde Arıtımı

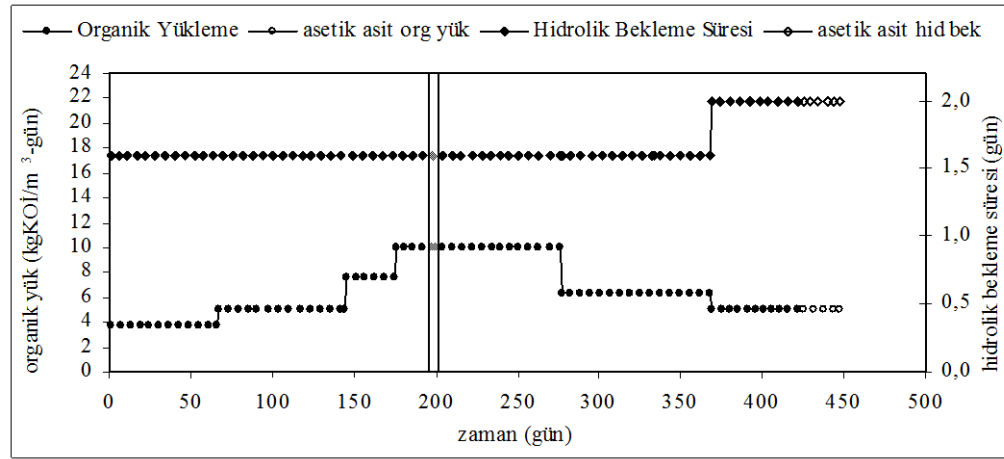
Paşabahçe Tekel Rakı Fabrikası anaerobik yukarı akışlı reaktörden alınan aşı çamurunun atıksuya alışmasını sağlamak için reaktör ilk 66 gün boyunca 3,75 kgKOİ/m³-gün hacimsel organik yüklemede, musluk suyu ile seyreltilerek 6000 mg/lt giriş KOİ konsantrasyonunda beslenmiş ve sistem kararlı hale geldiğinde yük kademeli olarak arttırılmaya başlanmıştır. Çalışma süresince uygulanan organik yüklemeler ve giriş KOİ değerleri Tablo 6.2’de verilmektedir. Bu değerlerin grafiksel olarak gösterimi de Şekil 6.12’de belirtilmektedir. Tablo ve grafikten görüldüğü gibi ilk 200 gün içinde organik yükleme giriş KOİ konsantrasyonu arttırılarak yükseltilmiştir. 200. günde düşük pH nedeniyle sistem inhibe olmuştur. Çalışmanın devamı için çamur 2/3 oranında yenilenmiş ve aynı yüklemede 76 gün çalışıldıktan sonra farklı yükleme değerleri, giriş KOİ konsantrasyonları değiştirilerek, uygulanmaya devam edilmiştir. Daha sonra, hidrolik bekletme süresinin arıtma üzerine etkisini gözleyebilmek için 369. gün HBS 1,6 günden 2 güne arttırılmıştır. Hidrolik bekletme süresine bağlı olarak değiştirilen yükler Şekil 6.13’de verilmektedir. Çalışmadaki uygulamalara ait Şekil 6.12 ve 6.13’deki değerlerin son 23 günü asetik asit ile besleme sonuçlarıdır. Asetik asit ile beslemenin amacı, atıksudan gelebilecek toksik maddeleri ortamdan uzaklaştırarak metanojenlerin aktivitelerini gözlemektir. Bu süre zarfında biyogaz oluşumundaki ve KOİ giderimindeki değişimler dikkatlice izlenmiştir.

Tablo 6.2 Deneysel Çalışmada Uygulanan Hidrolik Bekletme Süreleri ve Organik Yüklemler

Uygulama Süresi (gün)	Giriş KOİ (mg/lt)	Hacimsel Organik Yükleme (kg KOİ/m ³ -gün)	Hidrolik Bekletme Süreleri (gün)
işletmeye alma (1-66)	6000	3,75	1,6
(67 - 144)	8000	5	1,6
(145 - 175)	12000	7,5	1,6
(176 - 200)	16000	10	1,6
(201 - 276)	16000	10	1,6
(277 - 368)	10000	6,25	1,6
(369 - 425)	10000	5	2
asetik asit uygulaması (426 - 448)	10000	5	2



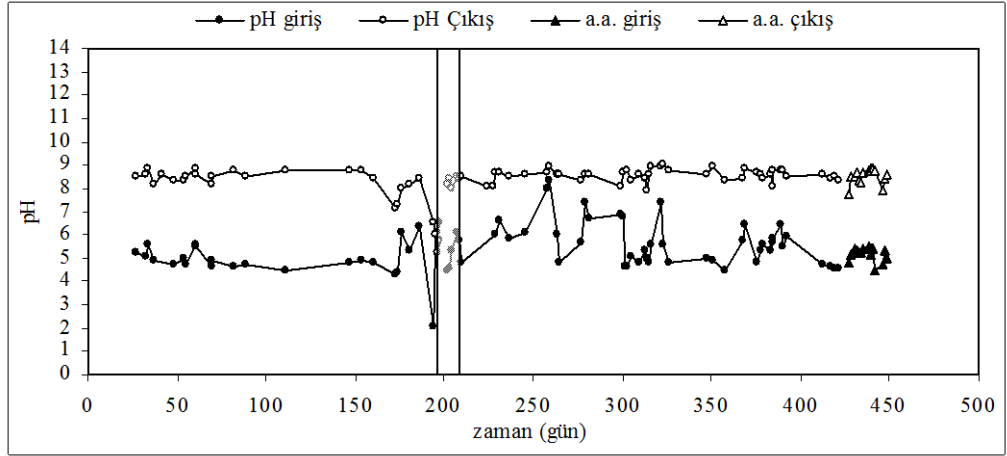
Şekil 6.12 Deneyisel Çalışmadaki Organik Yükler ve KOİ Besleme Değerleri



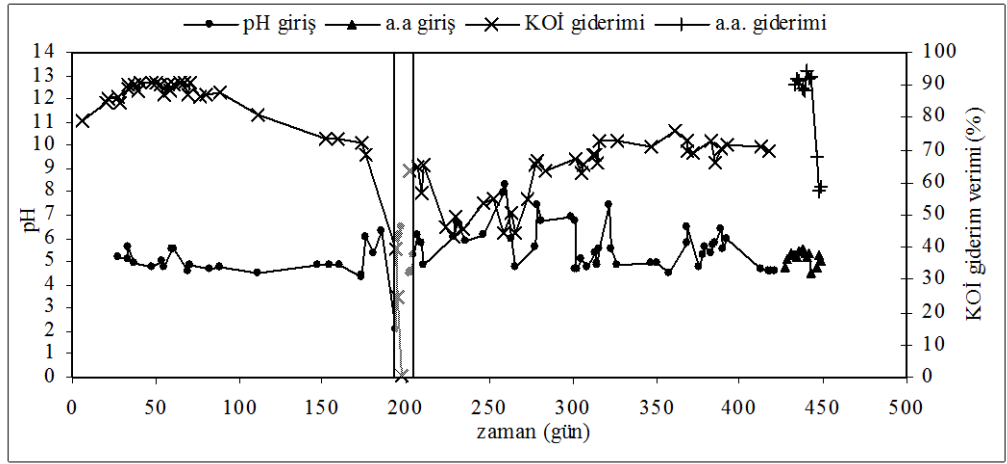
Şekil 6.13 Deneyisel Çalışmadaki Organik Yükler ve Hidrolik Bekletme Süreleri

Şekil 6.14'de görüldüğü gibi giriş pH değerleri 5–5,5 arasında tutulmuştur. Çıkış pH değerleri ise her zaman 8–8,5 arasında ölçülmüştür. Asetik asitle beslendiği dönemde giriş pH'sı yaklaşık 5,7 olarak ayarlanmıştır. KOİ giderim verimi ile pH arasındaki etkileşim Şekil 6.15'de verilmektedir. Giriş pH değeri düşük olmasına rağmen sistemin kendi içinde denge oluşturduğu ve değişen pH değerlerinde arıtma veriminin etkilenmediği tespit edilmiştir.

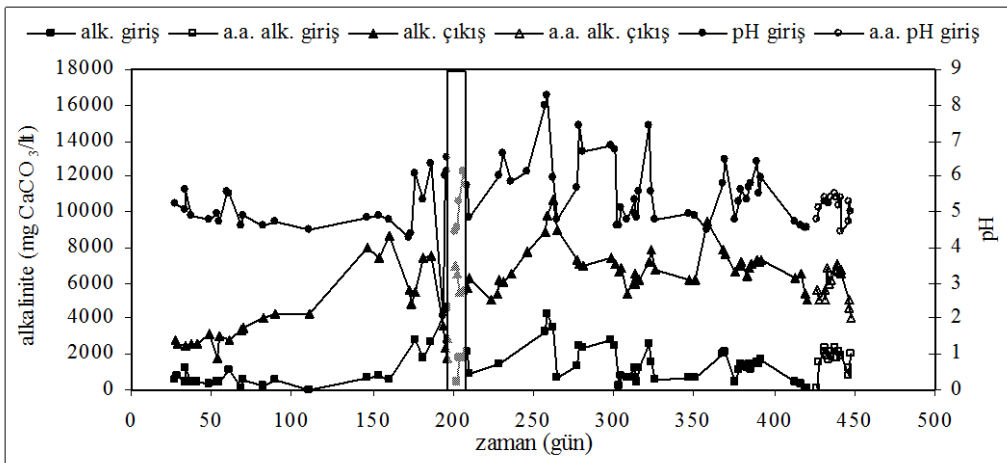
Reaktördeki giriş ve çıkışta alkalinite değerleri Şekil 6.16'da verilmektedir. Giriş pH'sının artmasıyla giriş alkalinitesi artmış ve buna bağlı olarak çıkıştaki alkalinitenin de yükseldiği gözlenmiştir. Giriş alkalinite değerleri 120 mgCaCO₃/lt ile 4640 mgCaCO₃/lt arasında, çıkış değerleri ise 1760 mgCaCO₃/lt ile 10600 mgCaCO₃/lt arasında değişmiştir ve giriş, çıkış ortalama değerleri sırayla 1280 mgCaCO₃/lt ve 5900 mg CaCO₃/lt'dir.



Şekil 6.14 Reaktörde Giriş ve Çıkış pH Değerleri

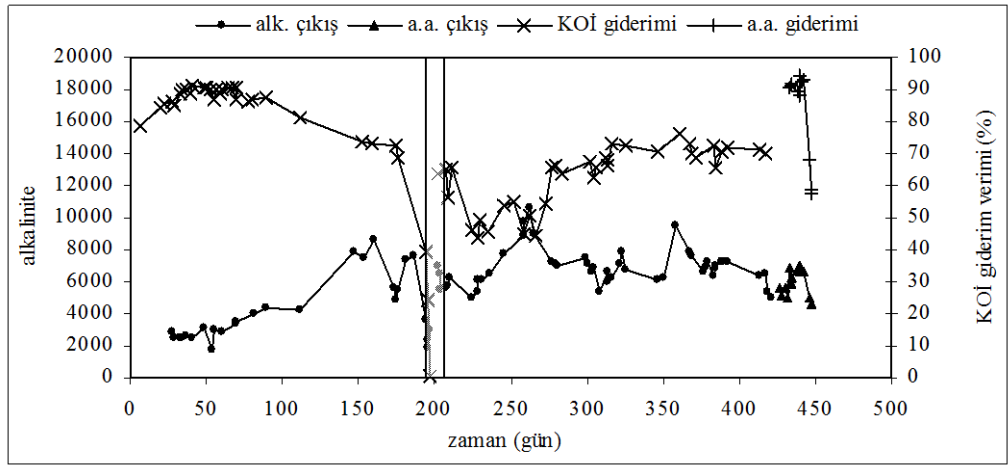


Şekil 6.15 KOİ Giderim Veriminin pH ile Değişimi



Şekil 6.16 Reaktörde Giriş pH'sına Bağlı Olarak Giriş ve Çıkış Alkalinite Değerleri

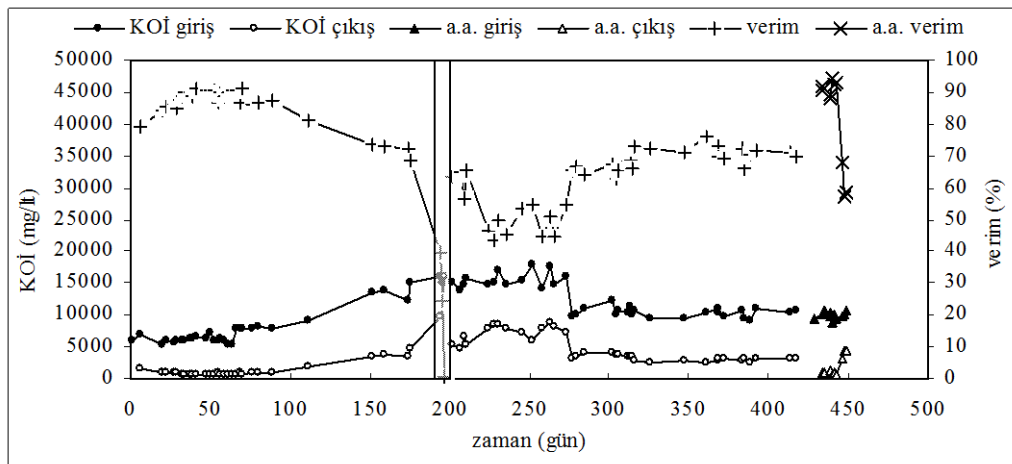
Reaktörün asetik asit ile beslendiği dönemde, giriş pH değeri, atıksu ile çalışıldığı dönemdeki pH'ya uygun olarak 5,5 civarında tutulmuştur ve çıkış pH değerleri ortalama olarak 8,4 gözlenmiştir. Aynı şekilde giriş ve çıkış alkalinitelerinde de aşırı derecede değişim olmamıştır. Çıkış pH'sının istenilmeyen değere ulaştığı zamanlarda, giriş pH değeri minimum 4,7 değerine kadar düşürülmüştür ve buna bağlı olarak, çıkış pH'sının da 7,7 değerine kadar düştüğü tespit edilmiştir. Ancak, bu uygulama sistem üzerinde önemli bir fayda sağlamamıştır. Sistem karalılığının göstergesi olan alkalinite parametresinin düştüğü noktalarda KOİ gideriminin de azaldığı görülmektedir. Çalışma sonunda verim düşmüştür ve giriş pH değeri 6,0 değerine kadar çıkarılmasına rağmen çıkış alkalinitesinde ve çıkış pH'sında düzelme olmamıştır. Bu değişim Şekil 6.17'de görülmektedir.



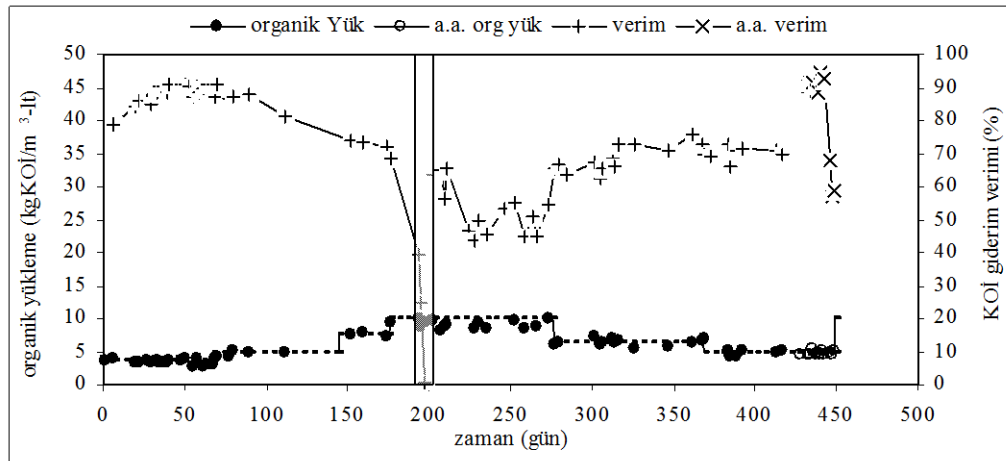
Şekil 6.17 Çıkış Alkalinite Değerlerinin KOİ Giderim Verimi ile Değişimi

Çalışmada arıtma verimi toplam KOİ parametresi bazında dikkate alınmıştır. Bu süre boyunca elde edilen KOİ giderim verimleri, KOİ giriş ve çıkış değerleriyle birlikte Şekil 6.18'de verilmektedir. İşletime alma devresinde reaktör 6000 mg/l KOİ konsantrasyonunda beslenmiş ve 740 mg/l çıkış değerinde kararlı hale gelmiştir. Bu koşullarda %88 verim ile kararlı hale gelen sistemde yük kademeli olarak arttırılmaya başlanmıştır. Giriş KOİ değerlerinde 6000 mg/l'den başlayarak, aynı hidrolik bekletme süresinde (1,6 gün) sırasıyla 8000 mg/l, 12000 mg/l, 16000 mg/l ve 10000 mg/l KOİ uygulanmıştır. Sistem bu yüklerde kararlı hale geldiğinde elde edilen KOİ giderim verimlerinin ortalama değerleri de sırasıyla %87, %73, %68 ve %69 olmuştur. Ancak, 10000 mg/l KOİ giriş değerinde istenilen verim gözlenememiştir. Bu durumda sistem karalı hale gelince hidrolik bekletme süresi değiştirilerek sistemdeki değişme gözlenmiştir. Bu uygulamada hidrolik bekletme

süresi 1,6 gün'den 2,0 gün'e arttırılarak hacimsel organik yükleme $6,25 \text{ kgKOİ/m}^3\text{-lt}$ 'den $5,0 \text{ kgKOİ/m}^3\text{-lt}$ 'ye düşürülmüştür ve veriminde ancak en fazla %2'lik artış elde edilmiştir. Reaktörde gözlenen bu verimler, uygulanan hacimsel organik yüklemelere bağlı olarak Şekil 6.19'da verilmektedir. Asetik asit beslemesine geçilirken reaktörün hiçbir hidrolik özelliği değiştirilmeden, aynı KOİ giriş konsantrasyonunda atıksu yerine, asetik asit ve gerekli besi maddeleriyle hazırlanmış sentetik atıksu beslenmiştir. Bu sürede, KOİ giderimi başlangıçta %94 değerine kadar yükselmiş ardından %57'ye kadar düşmüştür. Arıtma verimindeki bu bozulmanın substrat inhibisyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

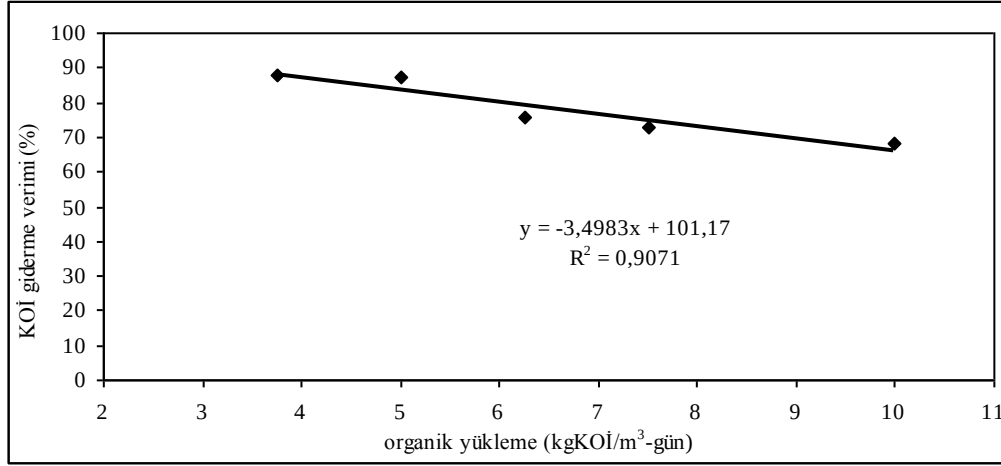


Şekil 6.18 KOİ Giriş ve Çıkış Değerlerine Bağlı Olarak Reaktörde Elde Edilen KOİ Giderim Verimleri



Şekil 6.19 Hacimsel Organik Yüklemelere Karşı Elde Edilen KOİ Giderim Verimleri

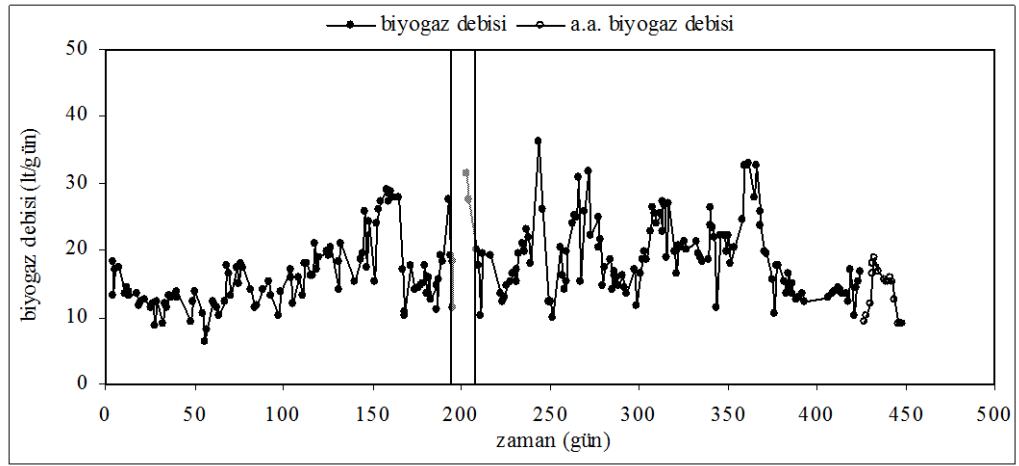
Şekil 6.20'de havasız arıtma çalışmalarında uygulanan 5 değişik organik yükleme için elde edilen KOİ giderme verimleri ve aralarında bulunan korelasyon gösterilmektedir.



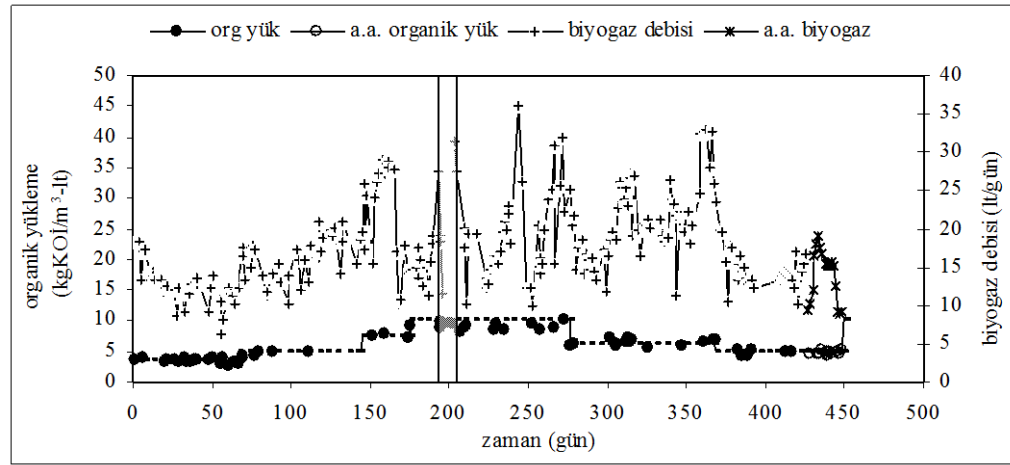
Şekil 6.20 Farklı Hacimsel Yükleme İçin Elde Edilen KOİ Giderme Verimleri

Çalışma süresince reaktörde oluşan biyogaz günlük olarak ölçülmüş ve elde edilen değerler zamana göre Şekil 6.21'de verilmektedir. Hacimsel yükün artırılmasıyla oluşan biyogaz miktarlarındaki yükselişler ise Şekil 6.22'de gösterilmektedir. Bu grafikten görüldüğü gibi 3.75 kgKOİ/m³-gün, 5 kgKOİ/m³-gün, 6,25 kgKOİ/m³-gün, 7,5 kgKOİ/m³-gün ve 10 kgKOİ/m³-gün hacimsel yüklerinde ölçülen biyogaz debilerinin ortalama değerleri sırasıyla, 12,3 lt/gün, 16 lt/gün, 21,1 lt/gün, 22 lt/gün ve 19,6 lt/gün olarak bulunmuştur. Şekil 6.23'de ise çalışmada uygulanan bu 4 değişik organik yükleme için elde edilen biyogaz debileri ve aralarında bulunan korelasyon gösterilmektedir. Asetik asit ile besleme yapılmaya başlanması durumunda biyogaz debisinde önemli bir değişiklik saptanmamıştır ve sistemde giderme veriminin düşmesine paralel olarak biyogaz debisinde de azalma gözlenmiştir.

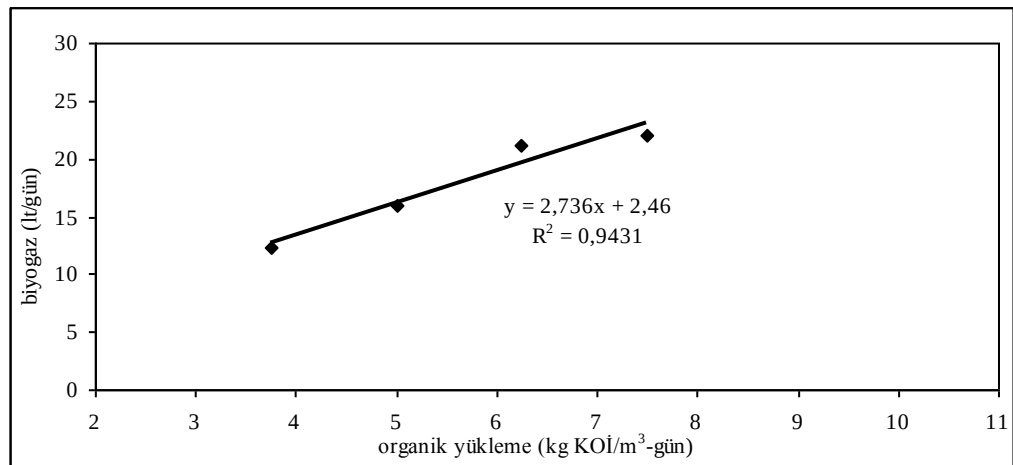
Giderilen KOİ miktarının artmasıyla meydana gelen biyogaz artışı Şekil 6.24'de görülmektedir. Çalışma süresince, sistemin yenilendiği dönemden önce ve sonra olmak üzere, iki defa biyogazdaki metan yüzdesine bakılmıştır. Sonuçlara göre, ilk devrede %75, ikinci devrede ise %69 biyogaz metan yüzdesi bulunmuştur. Bu değerlere bağlı olarak, giderilen KOİ miktarı başına oluşan metan hacimleri Şekil 6.25'de verilmektedir. Şekil üzerinde işaretlenen 0,395 m³ CH₄/kgKOİ_{giderilen} değeri teorik olarak elde edilebilecek maksimum sınırı göstermektedir.



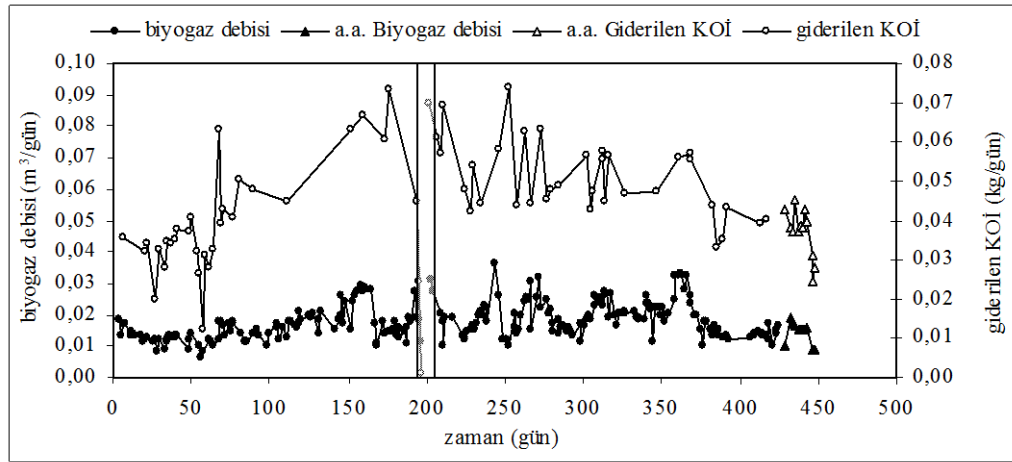
Şekil 6.21 Zamana Bağlı Olarak Elde Edilen Biyogaz Debileri



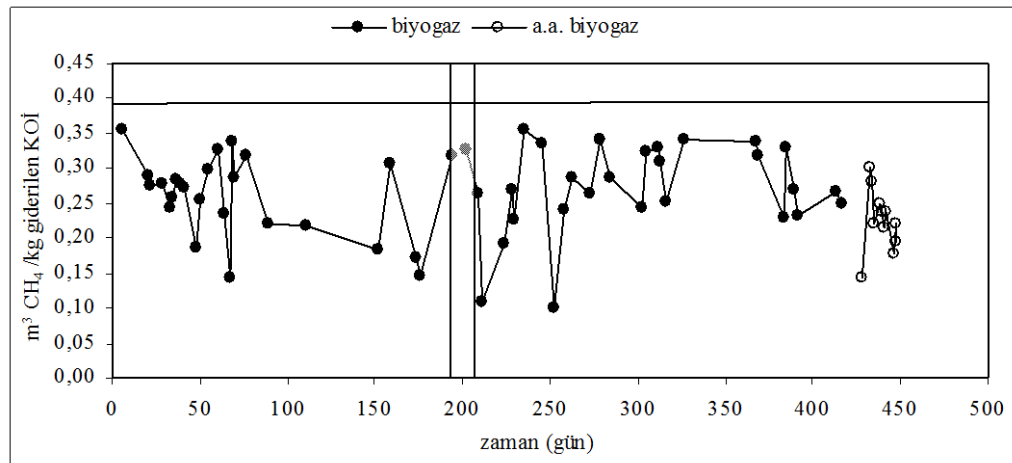
Şekil 6.22 Farklı Oorganik Yüklemelemlerde Elde Edilen Biyogaz Debileri



Şekil 6.23 Farklı Hacimsel Yüklemelemler İçin Elde Edilen Biyogaz Miktarları

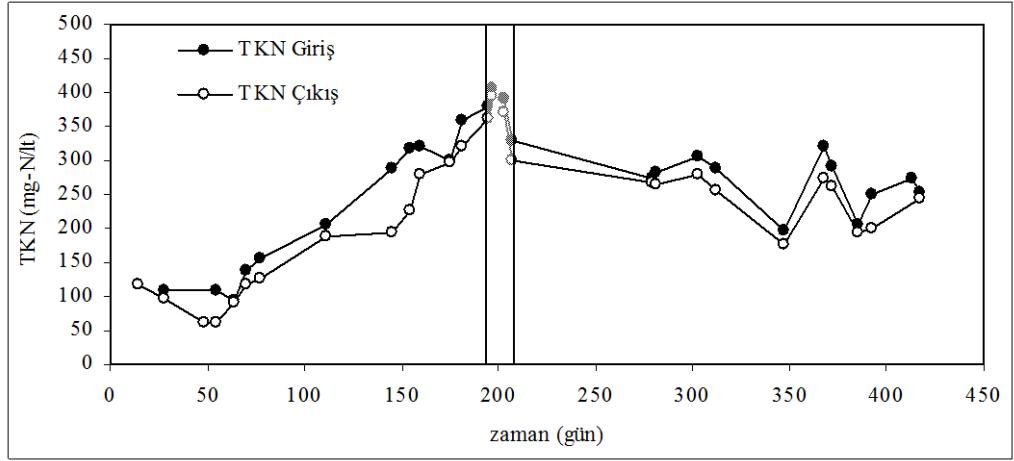


Şekil 6.24 Giderilen KOİ Miktarları ile Biyogaz Oluşumu Arasındaki Etlikeşim

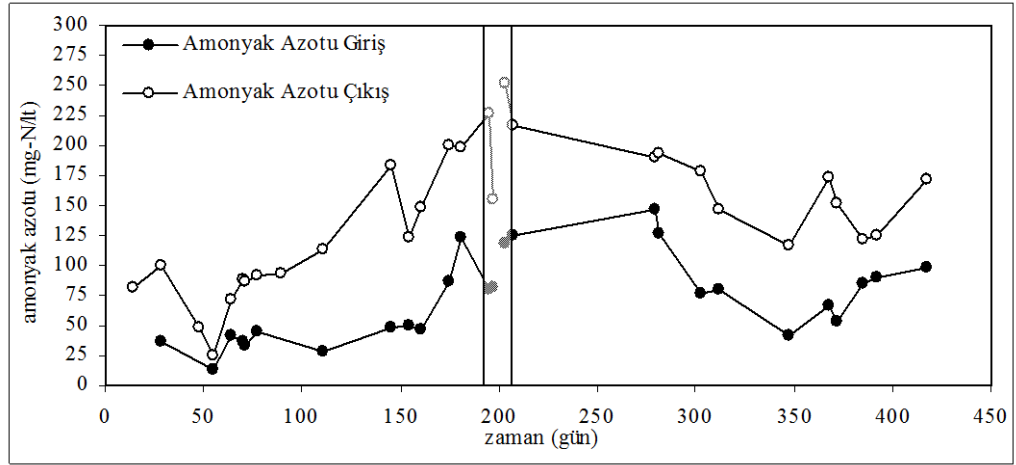


Şekil 6.25 Giderilen KOİ Miktarı Başına Oluşan Metan Hacimleri

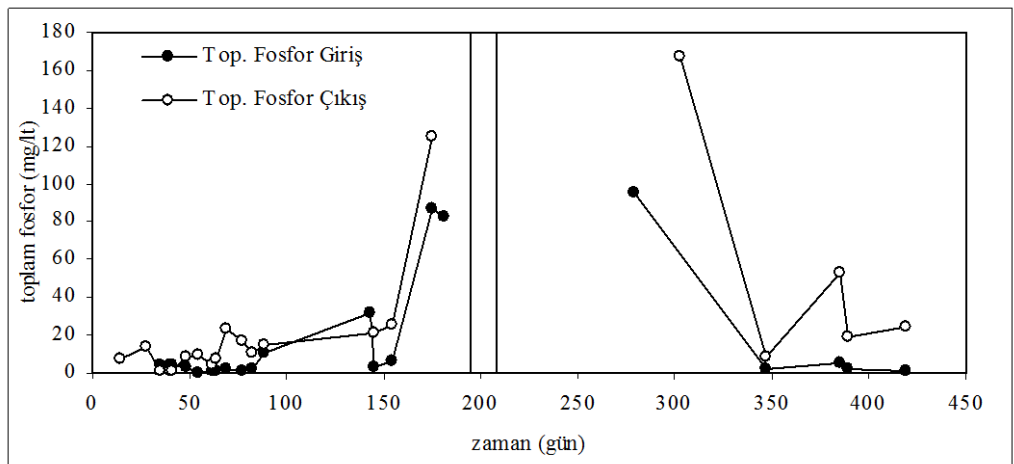
Çalışma süresince TKN, $\text{NH}_3\text{-N}$ ve Toplam-P parametreleri sistemi kontrol etmek amacıyla ölçülmüştür. Şekil 6.26'da zamanla değişen TKN giriş ve çıkış konsantrasyonları verilmektedir. Bu grafikten görüldüğü gibi TKN çıkış değerlerinde düşük oranda azalmalar vardır. Giriş konsantrasyonları 95,4 mg/lt ile 407 mg/lt arasında, çıkış konsantrasyonları ise 61-394,5 mg/lt arasında ölçülmüştür. Zamanla değişen $\text{NH}_3\text{-N}$ konsantrasyonlarının verildiği Şekil 6.27'de ise giriş değerleri 13,6-147 mg/lt, çıkış değerleri de 24,8-252,3 mg/lt arasında bulunmuştur. Amonyak konsantrasyonlarındaki bu artış atıksu içindeki organik azotun amonyağa dönüşmesinden kaynaklanmaktadır. Ölçülen Toplam-P değerleri ise Şekil 6.28'de verilmektedir. Buna göre, giriş değerlerinin 0,1-95,7 mg/lt, çıkış değerlerinin ise 1,6-167,6 mg/lt arasında değiştiği saptanmıştır.



Şekil 6.26 Çalışmada Elde Edilen TKN Değerleri

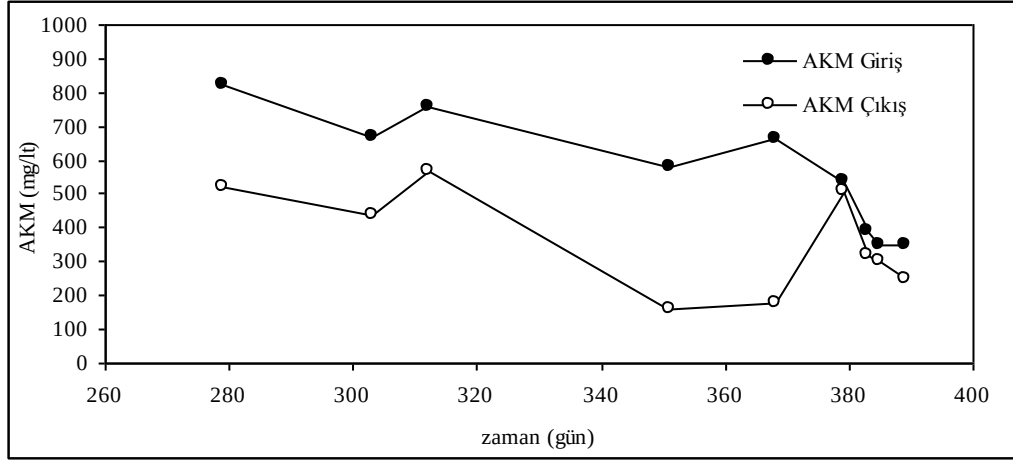


Şekil 6.27 Çalışmada Elde Edilen $\text{NH}_3\text{-N}$ Değerleri



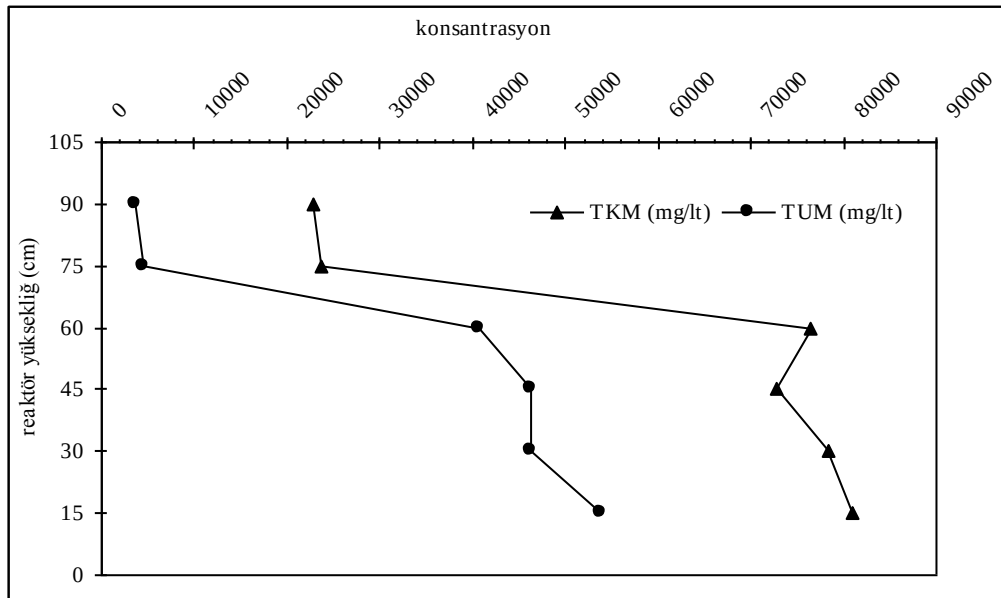
Şekil 6.28 Çalışmada Elde Edilen Toplam-P Değerleri

Askıda katı madde konsantrasyonlarının giriş ve çıkış değerleri Şekil 6.29’da verilmektedir. Ölçümler sistemin yenilenmesinden sonrasına aittir.



Şekil 6.29 Çalışmada Elde Edilen AKM Değerleri

Hidrolik bekletme süresi 1,6 gün’den 2 gün’e çıkarılmadan önce reaktör içindeki toplam katı madde ve toplam uçucu madde konsantrasyonlarına bakılmıştır. Elde edilen değerler reaktör yükseklikleriyle birlikte Şekil 6.30’da gösterilmektedir. Ölçüm sonucuna göre, reaktör içinde ilk 4 yükseklikte yoğun halde, diğer üst iki seviyede ise az konsantrasyonlarda biyokütle olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 6.30 Reaktörde İçindeki Toplam Katı Madde ve Toplam Uçucu Madde Konsantrasyonları

7. MODEL UYGULAMALARI

7.1 İkinci Derece Kinetik Model

Grau ve diğ. tarafından 1975'te geliştirilen ikinci derece kinetik model uygulamasında aşağıdaki bağıntılar kullanılmaktadır (Ayol ve Filibeli, 2000).

$$a = (S_0 / (k_{2(S)} \cdot X_R)) \quad (7.1)$$

$$\Theta/E = (S_0 \cdot \Theta) / (S_0 - S) = a + b \cdot \Theta \quad (7.2)$$

eşitliğine bağlı olarak lineerleştirme yapılır ve Θ/E ile Θ arasındaki ilişkiyi gösteren doğrunun eğimi b sabiti, eksenini kestiği noktadan ise a sayısı bulunmaktadır.

Yukarıdaki denklemin düzenlenmesi sonucunda, modele ait tahmini substrat çıkış konsantrasyonu

$$S = S_0 \left[1 - \frac{\Theta_H}{(a + b \cdot \Theta_H)} \right] \quad (7.3)$$

eşitliği ile verilmektedir.

Bu eşitliklerde;

E = KOİ giderme verimi (%)

Θ = hidrolik bekletme süresi (gün)

S_0 = giriş substrat konsantrasyonu (mgKOİ/l)

S = çıkış substrat konsantrasyonu (mgKOİ/l)

X_R = reaktör mikroorganizma konsantrasyonu (mgKOİ_{hücre}/l)

$k_{2(S)}$ = ikinci derece substrat giderim hızı (1/gün)

b = birden büyük bir sabittir.

7.1.1 Uygulama 1

Bu uygulamada, giriş subbstrat konsantrasyonlarına göre veriler gruplara ayrılmış ve her grup için model çıkarılmıştır. Dört grubun giriş substrat konsantrasyon aralıkları sırasıyla 6000-8000 mgKOİ/lt, 8000-10000 mgKOİ/lt, 12000 mgKOİ/lt ve 12000-16000 mgKOİ/lt olarak belirlenmiştir. Bu gruplara ait model bileşenleri Tablo 7.7’de verilmektedir.

Tablo 7.1 Uygulama 1 İçin İkinci Derece Kinetik Model Bileşenleri

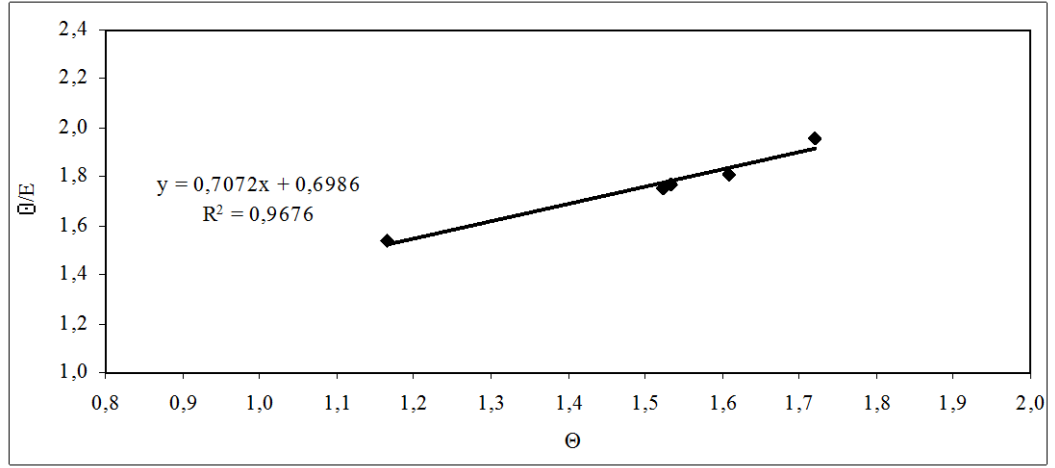
	Θ (gün)	E (%)	Θ / E	S_0 (mgKOİ/lt)
I. grup veriler	1,16	75,7	1,538	6988
	1,52	86,7	1,755	5937
	1,53	86,6	1,772	7213
	1,61	88,7	1,813	5951
	1,72	88,0	1,955	6065
II. grup veriler	0,84	74,7	1,123	10285
	0,85	75,8	1,116	8465
	1,05	78,4	1,334	10452
	1,13	76,9	1,473	9631
	1,16	77,3	1,496	11565
	1,50	82,8	1,808	10481
	1,61	86,7	1,853	8030
	1,77	87,0	2,034	8088
	1,65	69,0	2,391	10462
	2,06	73,0	2,822	10185
III. grup veriler	1,53	81,8	1,868	12557
	1,60	81,6	1,963	11570
	1,62	82,4	1,961	12116
IV. grup veriler	1,32	76,5	1,721	13172
	1,52	80,8	1,885	15237
	1,60	80,4	1,989	14400

Tablodaki verilere göre her grup için Θ / E ve hidrolik bekletme süresi arasındaki ilişkiyi gösteren doğrular Şekil 7.1, Şekil 7.2, Şekil 7.3 ve Şekil 7.4’te verilmektedir.

I. grup verilerin lineerleştirilmesiyle elde edilen grafikten a ve b parametrelerinin değerleri sırasıyla 0,6986 ve 0,7072 olarak belirlenmiştir. Bu değerlerin korelasyon katsayısı $R^2 = 0,968$ ’dir. Elde edilen bu değerlere göre I. grup veriler için çıkış substrat konsantrasyonu, denklem 7.3 kullanılarak

$$S = S_0 \left[1 - \frac{\Theta_H}{(0,6986 + 0,7072 \cdot \Theta_H)} \right] \quad (7.4)$$

şeklinde ifade edilmektedir.

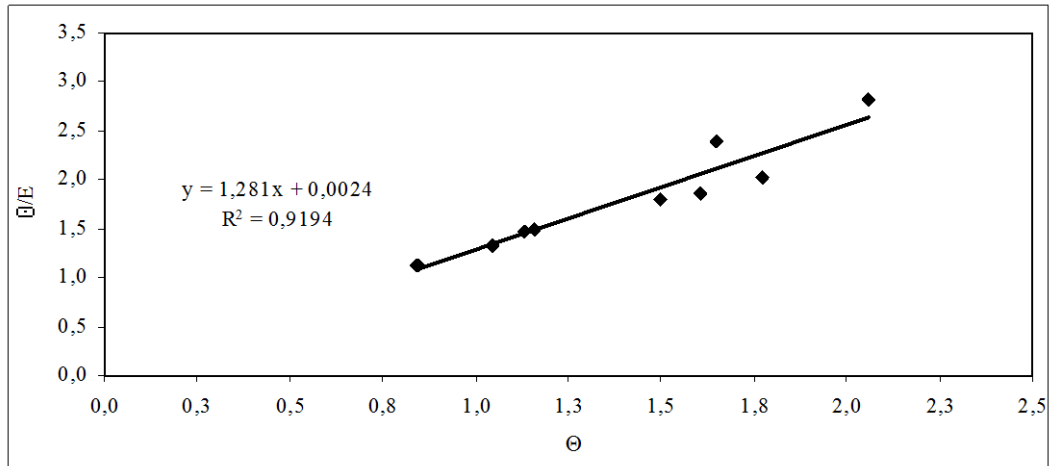


Şekil 7.1 I. Grup Veriler İçin İkinci Derece Kinetik Model Uygulaması

II. grup verilerin lineerleştirilmesiyle elde edilen ve 0,919 korelasyon ile çizilen doğru Şekil 7.2’de gösterilmektedir. Buna göre, a ve b değerleri sırasıyla 0,0024 ve 1,281 olarak belirlenmiştir. Bu değerlere göre II. grup veriler için çıkış substrat konsantrasyonu

$$S = S_0 \left[1 - \frac{\Theta_H}{(0,0024 + 1,281 \cdot \Theta_H)} \right] \quad (7.5)$$

eşitliği ile ifade edilmektedir.

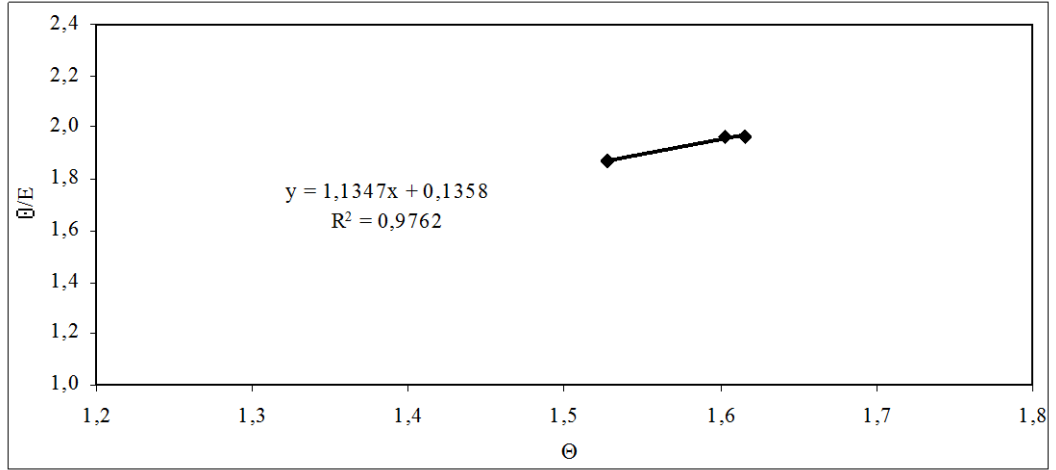


Şekil 7.2 II. Grup Veriler İçin İkinci Derece Kinetik Model Uygulaması

III. grup verilerin lineerleştirilmesiyle elde edilen doğru Şekil 7.3'te verilmektedir. Buna göre, a , b ve R^2 değerleri sırasıyla 0,1358, 1,1347 ve 0,976 olarak hesaplanmıştır. Bu değerlere göre III. grup veriler için çıkış substrat konsantrasyonu

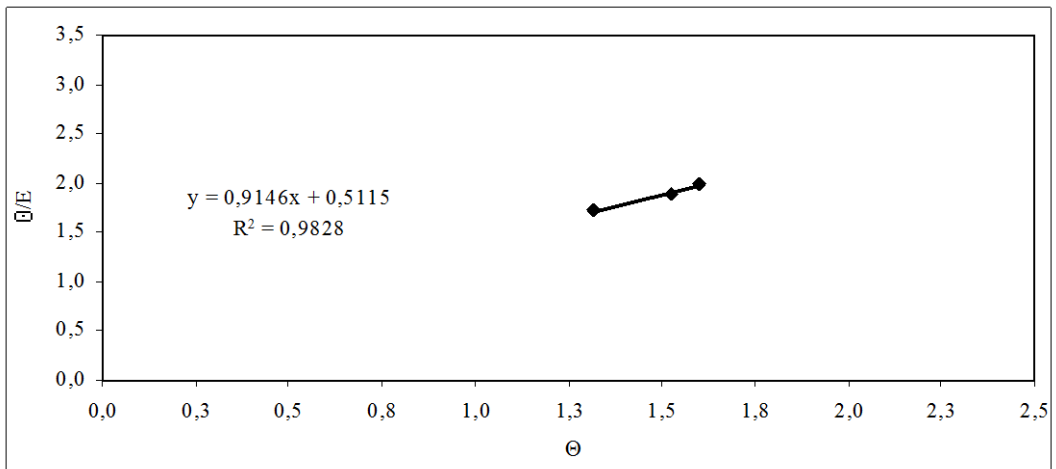
$$S = S_0 \left[1 - \frac{\Theta_H}{(0,1358 + 1,1347 \cdot \Theta_H)} \right] \quad (7.6)$$

eşitliği ile ifade edilmektedir.



Şekil 7.3 III. Grup Veriler İçin İkinci Derece Kinetik Model Uygulaması

Aynı uygulama ile, IV. grup veriler için Şekil 7.4'ten a ve b değerleri sırasıyla 0,5115 ve 0,9146 olarak belirlenmiştir ve bu değerlerin korelasyon katsayısı $R^2=0,983$ 'tür.



Şekil 7.4 IV. Grup Veriler İçin İkinci Derece Kinetik Model Uygulaması

Bu değerlere göre IV. grup veriler için çıkış substrat konsantrasyonu

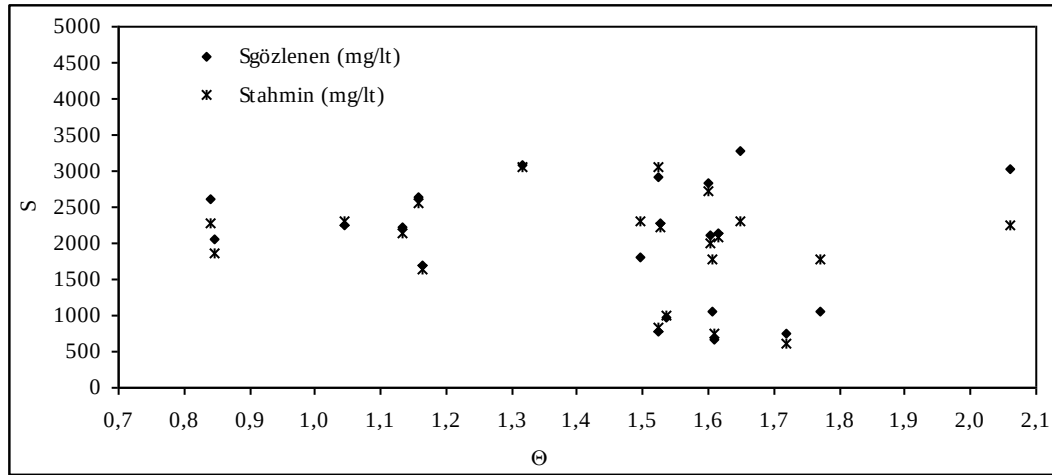
$$S = S_0 \left[1 - \frac{\Theta_H}{(0,5115 + 0,9146 \cdot \Theta_H)} \right] \quad (7.7)$$

eşitliği ile ifade edilmektedir.

Her grup için elde edilen çıkış substrat konsantrasyonu eşitlikleri kullanılarak hesaplanan çıkış substrat konsantrasyonlarına ait değerler ve bu değerler ile deneysel çalışmada gözlenen değerleri arasındaki rölatif hata yüzdeleri Tablo 7.2’de belirtilmektedir. Bu değerlerin grafik üzerinde gösterimi ise Şekil 7.5’te verilmektedir.

Tablo 7.2 Uygulama 1 İçin İkinci Derece Kinetik Model Sonuçları

	S_0 (mgKOİ/l)	$S_{\text{gözlenen}}$ (mgKOİ/l)	S_{tahmin} (mgKOİ/l)	Rölatif Hata (%)
I. grup veriler	6988	1705	1642	3,7
	5937	785	846	7,8
	7213	969	1008	4,0
	5951	671	738	10,0
	6065	737	618	16,2
II. grup veriler	10285	2598	2274	12,5
	8465	2047	1871	8,6
	10452	2258	2307	2,2
	9631	2223	2125	4,4
	11565	2627	2552	2,9
	10481	1802	2309	28,2
	8030	1069	1769	65,4
	8088	1042	1781	70,9
	10462	3279	2304	29,7
	10185	3039	2241	26,2
III. grup veriler	12557	2289	2210	3,4
	11570	2125	2004	5,7
	12116	2136	2093	2,0
IV. grup veriler	13172	3091	3062	0,9
	15237	2922	3050	4,4
	14400	2820	2733	3,1



Şekil 7.5 Uygulama 1 İçin Tahmini ve Gözlener Çıkış Substrat Konsantrasyonlarının Karşılaştırılması

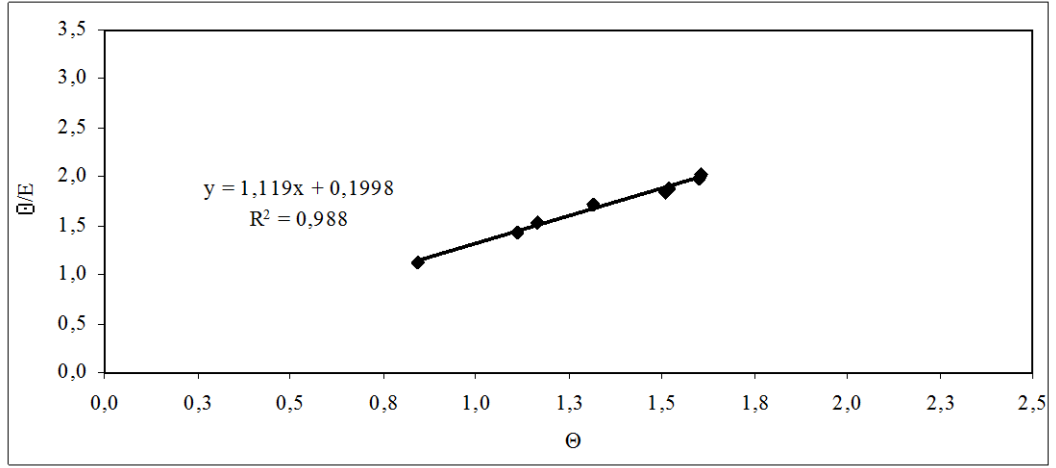
7.1.2 Uygulama 2

Bu uygulamada veriler hidrolik bekletme sürelerine ve giriş substrat konsantrasyonlarına göre değerlendirilmiştir. Hidrolik bekletme süreleri ve giriş konsantrasyonları aynı olan değerlerin ortalamaları alınarak tüm veriler düzenlenerek tüm deneysel verilerin değerlendirilmesi sağlanmıştır. Bu uygulamaya ait model bileşenleri Tablo 7.3'te verilmektedir.

Tablo 7.3 Uygulama 2 İçin İkinci Derece Kinetik Model Bileşenleri

Θ (gün)	E (%)	Θ / E	S_0 (mgKOİ/l)
0,84	75,3	1,120	9375
1,11	77,5	1,434	10549
1,32	76,5	1,721	13172
1,16	75,7	1,538	6988
1,51	82,3	1,838	11519
1,52	80,8	1,885	15237
1,60	80,4	1,989	14400
1,61	79,5	2,025	11595

Ortalama değerler alınarak uygulanan modelin sonucuna göre $a = 0,1998$ ve $b = 1,119$ bulunmuştur. Tablo 7.3'teki verilerin lineerleştirilmesi ile elde edilen bu değerlerin korelasyon katsayısı $R^2 = 0,988$ 'dir. Θ / E ve Θ arasındaki ilişkiyi gösteren grafik Şekil 7.6'da verilmektedir.



Şekil 7.6 Uygulama 2 İçin İkinci Derece Kinetik Model Uygulaması

Bu sonuçlara göre, çıkış substrat konsantrasyonu

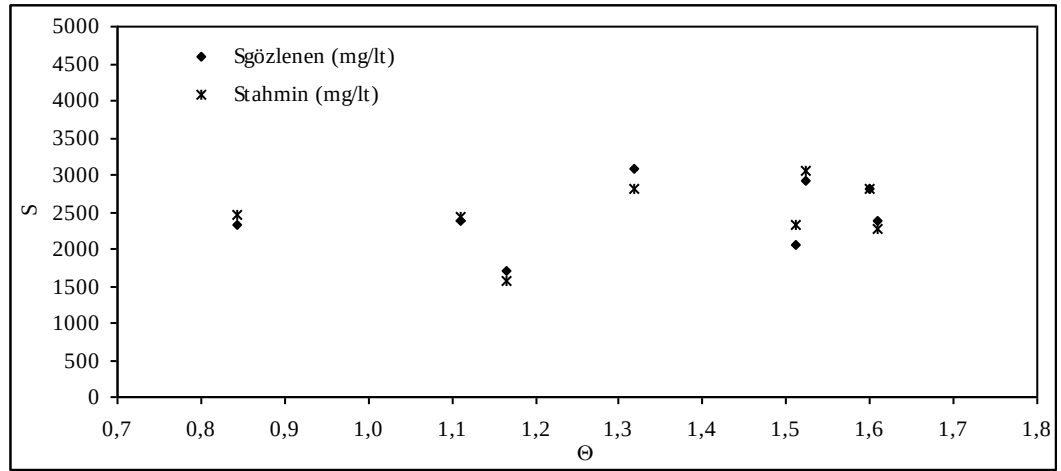
$$S = S_0 \left[1 - \frac{\Theta_H}{(0,1998 + 1,119 \cdot \Theta_H)} \right] \quad (7.8)$$

eşitliği ile ifade edilmektedir.

Model ile tahmin edilen ve deneysel çalışmalarda gözlenen çıkış substrat konsantrasyon değerleri Tablo 7.4'te ve bu değerlerin grafiksel gösterimi Şekil 7.7'de verilmektedir.

Tablo 7.4 Uygulama 2 İçin İkinci Derece Kinetik Model Sonuçları

S_0 (mgKOİ/l)	$S_{\text{gözlenen}}$ (mgKOİ/l)	S_{tahmin} (mgKOİ/l)	Rölatif Hata (%)
9375	2323	2461	6,0
10549	2369	2427	2,4
13172	3091	2806	9,2
6988	1705	1573	7,7
11519	2045	2312	13,0
15237	2922	3049	4,3
14400	2820	2823	0,1
11595	2368	2268	4,2



Şekil 7.7 Uygulama 2 İçin Tahmini ve Gözlenen Çıkış Substrat Konsantrasyonlarının Karşılaştırılması

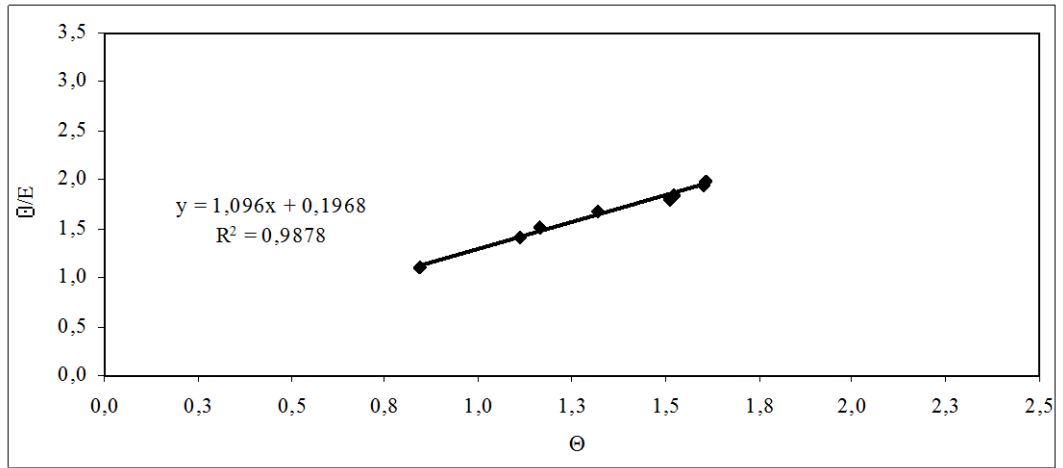
7.1.3 Uygulama 3

Bu uygulamada uygulama 2'deki model bileşenleri, giriş ve çıkış substrat konsantrasyonlarından inert organik kısım çıkarılarak düzenlenmiş ve model çalışması tekrarlanmıştır. Literatürden alkaloid atıksuyu için, inert organik madde konsantrasyonunun toplam organik madde konsantrasyonuna oranı %2 olarak alınmıştır (Tablo 4.5). buna göre düzenlenmiş model bileşenleri Tablo 7.5'te verilmektedir.

Tablo 7.5 Uygulama 3 İçin İkinci Derece Kinetik Model Bileşenleri

Θ (gün)	E (%)	Θ / E	S_0 (mgKOİ/l)
0,84	76,8	1,098	9187
1,11	79,1	1,405	10338
1,32	78,1	1,687	12908
1,16	77,1	1,510	6848
1,51	84,0	1,801	11289
1,52	82,5	1,848	14932
1,60	82,1	1,950	14112
1,61	81,1	1,984	11363

Bu bileşenler arasındaki ilişkiyi veren doğru Şekil 7.8'de gösterilmektedir. Model sonucunda göre a ve b değerleri sırasıyla 0,1968 ve 1,096 bulunmuştur. Bu değerlerin korelasyon katsayısı $R^2 = 0,9878$ 'dir.



Şekil 7.8 Uygulama 3 İçin İkinci Derece Kinetik Model Uygulaması

Bu sonuçlara göre, çıkış substrat konsantrasyonu

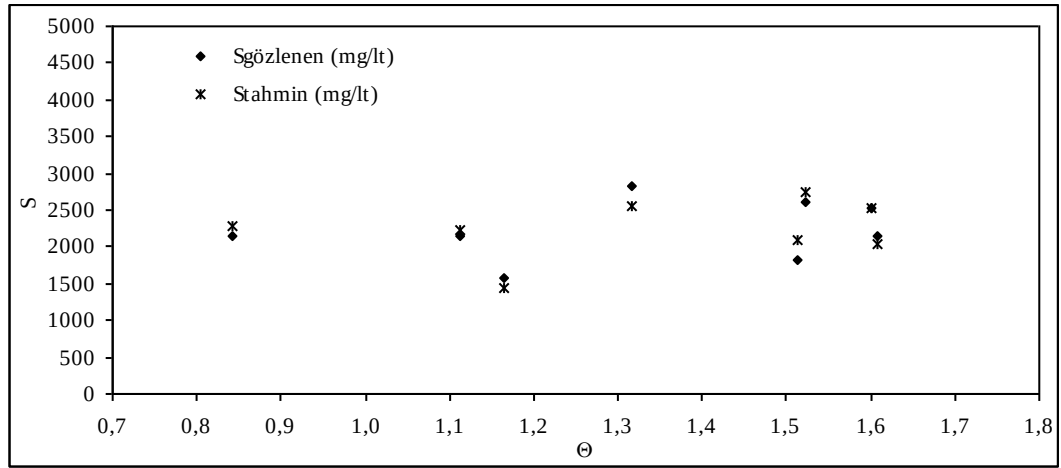
$$S = S_0 \left[1 - \frac{\Theta_H}{(0,1968 + 1,096 \cdot \Theta_H)} \right] \quad (7.9)$$

eşitliği ile ifade edilmektedir.

Modelden hesaplanan ve deneysel çalışmalardan gözlenen çıkış substrat konsantrasyonlarına ait değerler ve hesaplanan rölatif hata oranları Tablo 7.6'da verilmektedir. Ayrıca, değerlerin grafiksel ifadesi Şekil 7.9'da gösterilmektedir.

Tablo 7.6 Uygulama 3 İçin İkinci Derece Kinetik Model Sonuçları

S_0 (mgKOİ/l)	$S_{\text{gözlenen}}$ (mgKOİ/l)	S_{tahmin} (mgKOİ/l)	Rölatif Hata (%)
9187	2135	2277	6,6
10338	2158	2217	2,7
12908	2828	2544	10,0
6848	1565	1434	8,4
11289	1815	2082	14,7
14932	2618	2744	4,8
14112	2532	2535	0,1
11363	2136	2036	4,7



Şekil 7.9 Uygulama 3 İçin Tahmini ve Gözlenen Çıkış Substrat Konsantrasyonlarının Karşılaştırılması

7.2 Chen ve Hashimoto Metan Fermantasyon Modeli

Tam karışımli geri devirsiz sürekli beslemeli sistemlerde çıkış substrat konsantrasyonu,

$$\frac{S}{S_0} = \frac{K}{\Theta/\Theta_m - 1 + K} \quad (7.10)$$

eşitiğinde gösterildiği gibi giriş substrat konsantrasyonuna bağlıdır.

Bu denklemde;

S = çıkış substrat konsantrasyonu (mgKOİ/l)

S_0 = giriş substrat konsantrasyonu (mgKOİ/l)

Θ = hidrolik bekletme süresi (gün)

Θ_m = minimum hidrolik bekletme süresi (gün)

K = kinetik sabit'tir.

Ancak, anaerobik arıtma kinetiğinde çeşitli hız kısıtlayıcı adımların olması çıkış konsantrasyonun, özellikle endüstriyel atıksularda, farklı etkiler altında olacağını göstermektedir. Bu durumda sistemde oluşan biyogazın daha temsil edici parametre olacağı göz önünde tutularak denklem aşağıdaki şekilde geliştirilmiştir.

$$\frac{B_0 - B}{B} = \frac{K}{\Theta/\Theta_m - 1 + K} \quad (7.11)$$

Burada;

B = eklenen KOİ başına sistemde oluşan metan gazı miktarı (ltCH₄/grKOİ_{eklenen})

B_0 = HBS'nin sonsuza gitmesi durumunda elde edilebilecek potansiyel metan gazı miktarı (ltCH₄/grKOİ_{eklenen})'nı göstermektedir.

Yukarıdaki denkleme bağlı olarak, B 'nin $1/\Theta$ ile değişiminde Θ 'nın sonsuza gitmesi durumunda B_0 değeri hesaplanmaktadır.

Denklem 7.11'in

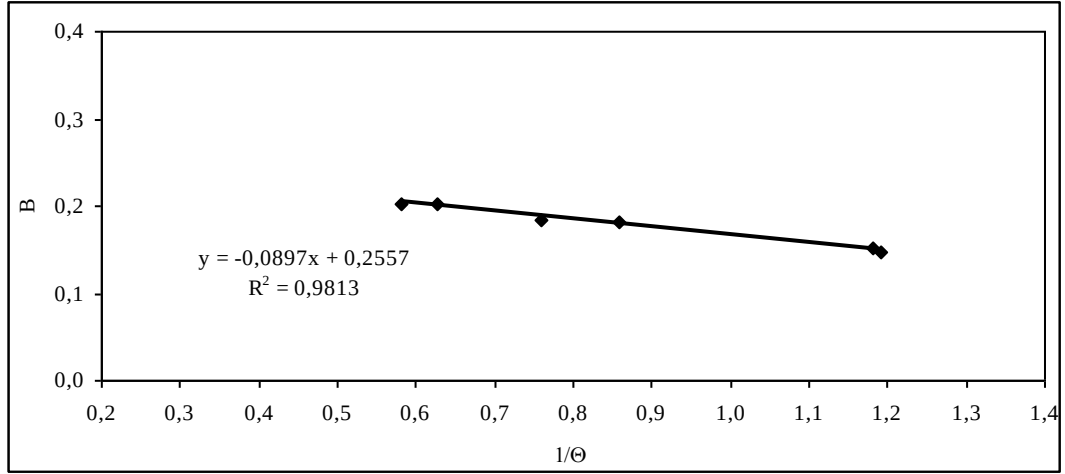
$$\theta = \theta_m + \theta_m \cdot K[B/(B_0 - B)] \quad (7.12)$$

şeklinde düzenlenmesi durumunda, Θ ile $B/(B_0 - B)$ arasında lineer ilişki olduğu ve bu lineerleştirme ile Θ_m ve K 'nın belirlenebileceği görülmektedir (Chen and Hashimoto, 1978), (Chen and Hashimoto, 1980).

Model uygulaması için gerekli olan bileşenlerin bu çalışmaya ait değerleri Tablo 7.7'de ve bu değerlere bağlı olarak çizilen grafik ise Şekil 7.10'da verilmektedir.

Tablo 7.7 Metan Fermantasyon Modeli Bileşenleri

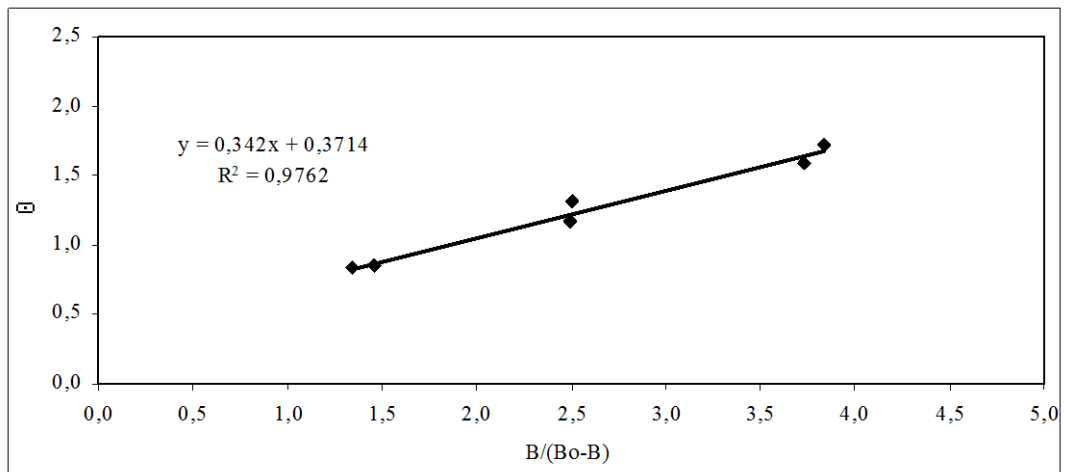
Θ	$1/\Theta$	biyogaz (lt/gün)	B (lt CH ₄ /gr KOİ _{eklenen})	B/(Bo-B)
1,72	0,58	12,3	0,203	3,82
0,84	1,19	29,86	0,146	1,33
0,85	1,18	24,48	0,152	1,46
1,16	0,86	17,71	0,183	2,49
1,32	0,76	30,00	0,183	2,50
1,60	0,63	32,59	0,202	3,72



Şekil 7.10 Metan Fermantasyon Modeli İçin B ve $1/\Theta$ Arasındaki İlişki

Grafikteki doğrunun y eksenini kestiği noktadan B_0 değeri $0,2557 \text{ ltCH}_4/\text{grKOİ}_{\text{eklenen}}$ olarak bulunmaktadır.

Yukarıdaki tabloda verilmiş olan bileşenler yardımıyla çizilen ve Θ ile $B/(B_0 - B)$ arasında lineer ilişkiyi gösteren grafik ise Şekil 7.11'de verilmektedir. Bu grafikten Θ_m değeri $0,3714$ gün, K ise $0,92$ olarak belirlenmiştir. Ancak, bu çalışmada kullanılan anaerobik reaktörün tam karışımli olmaması nedeniyle bulunan K değerinin sistem için temsil edici olmadığı düşünülmüştür. Ayrıca, tam karışımli olmayan sistemlerde çamur yaşı ile hidrolik bekletme süresinin eşit olmaması nedeniyle Θ_m değeri minimum çamur yaşını yansıtmamaktadır ve $1/\theta_m = \mu_m$ bağıntısına bağlı olarak bulunan fermantasyon bakterileri için maksimum büyüme hızı, gerçek durumu yansıtmamaktadır.



Şekil 7.11 Metan Fermantasyon Modeli İçin Θ ile $B/(B_0 - B)$ Arasındaki Lineerlik

Modele göre, metan üretimine bağlı olarak belirlenen kinetik sabite bağlı olan çıkış substrat konsantrasyonu aşağıdaki denklem ile hesaplanabilmektedir (Chen and Hashimoto, 1978), (Chen and Hashimoto, 1980).

$$S = S_0 \left[R + \frac{(1-R)K}{\Theta/\Theta_m - 1 + K} \right] \quad (7.13)$$

Burada;

R = atıksudaki kalıcı KOİ'nin toplam KOİ'ye oranıdır.

Kinetik sabitin (K) belirlenmesi amacıyla bu çalışmada, deneysel çalışmada elde edilen veriler kullanılarak yukarıdaki denklem ile farklı S , S_0 , Θ , Θ_m ve R değerlerine karşılık gelen K değerleri hesaplanmıştır. Aynı işlem, giriş ve çıkış substrat konsantrasyonlarından kalıcı KOİ değeri çıkarılarak tekrarlanmıştır. Bu hesaplamalara ait değerler Tablo 7.8'de verilmektedir. Kalıcı KOİ'nin dahil edilmesi ve edilmemesi durumuna göre K sabitinin ortalama değerleri sırasıyla 0,55 ve 0,49 bulunmuştur ve bunların standart sapmaları 0,13 ila 0,12 olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak, çıkış substrat denklemi hidrolik bekletme süresine ve giriş substrat konsantrasyonuna bağlı olarak,

Toplam KOİ için;

$$S = S_0 \left[0,02 + \frac{(1-0,02).0,55}{\Theta/0,3714 - 1 + 0,55} \right] \quad (7.14)$$

Kalıcı KOİ'nin çıkarılması durumunda ise;

$$S = S_0 \left[0,02 + \frac{(1-0,02).0,49}{\Theta/0,3714 - 1 + 0,49} \right] \quad (7.15)$$

olarak bulunmuştur.

Bulunan K sabitlerine göre tahmini çıkış substrat konsantrasyonları tekrar hesaplanmış ve deneysel çalışmada gözlenen ile model uygulaması sonucunda hesaplanan çıkış değerlerinin karşılaştırılması yapılmıştır. Bu değerler Tablo 7.9'da ve bu değerlerin grafik üzerinde gösterimi Şekil 7.12 ve Şekil 7.13'te verilmektedir.

Tablo 7.8 K Sabitinin Belirlenmesi

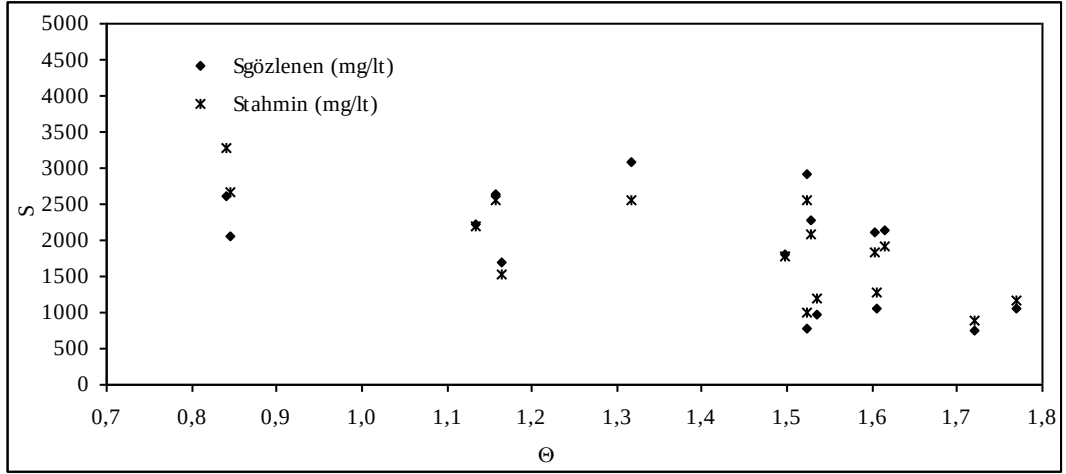
Θ	S_T/S_{T0}	K	S_T/S_{T0}^*	K^*
1,72	0,122	0,42	0,104	0,34
0,84	0,253	0,39	0,237	0,36
0,85	0,242	0,37	0,226	0,34
1,13	0,231	0,56	0,215	0,51
1,16	0,227	0,57	0,211	0,51
1,32	0,235	0,71	0,219	0,65
1,50	0,172	0,56	0,155	0,48
1,60	0,196	0,72	0,179	0,64
1,62	0,176	0,64	0,159	0,56
Ortalama	=	0,55		0,49
Standart sapma	=	0,13		0,12

*: inert KOİ'nin çıkarıldığı değerler

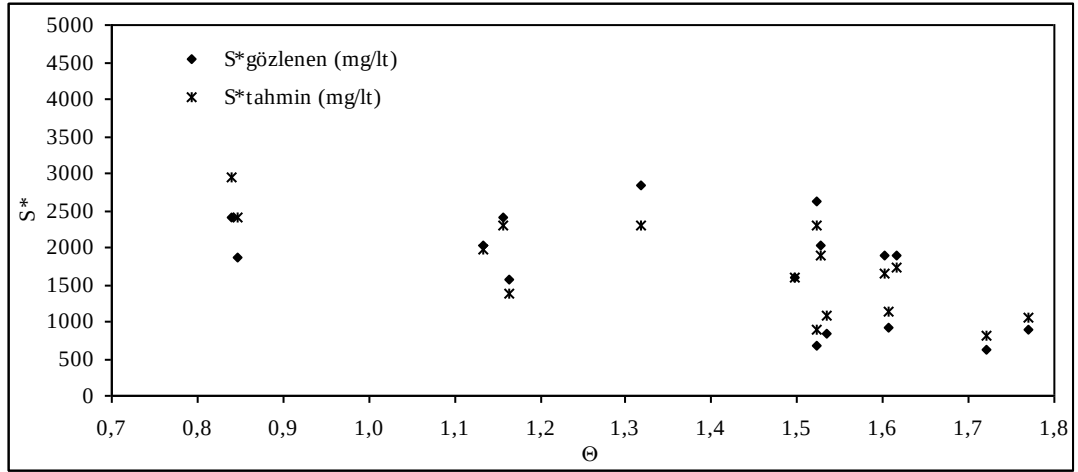
Tablo 7.9 Metan Fermantasyon Modeli İçin Gözlenen ve Tahmini Çıkış Substrat Konsantrasyonlarının Karşılaştırılması

Θ	S_0 (mgKOİ/l)	$S_{gözlenen}$ (mgKOİ/l)	S_{tahmin} (mgKOİ/l)	Rölatif Hata (%)	S_0^* (mgKOİ/l)	$S_{gözlenen}^*$ (mgKOİ/l)	S_{tahmin}^* (mgKOİ/l)	Rölatif Hata* (%)
1,72	6065	737	902	0,22	5944	616	809	0,31
1,77	8088	1042	1171	0,12	7926	880	1050	0,19
0,84	10285	2598	3265	0,26	10079	2393	2959	0,24
0,85	8465	2047	2662	0,30	8295	1878	2412	0,28
1,13	9631	2223	2187	0,02	9438	2030	1967	0,03
1,16	6988	1705	1541	0,10	6848	1565	1386	0,11
1,16	11565	2627	2569	0,02	11334	2395	2310	0,04
1,32	13172	3091	2554	0,17	12908	2828	2293	0,19
1,50	10481	1802	1785	0,01	10271	1592	1602	0,01
1,52	5937	785	995	0,27	5818	666	892	0,34
1,52	15237	2922	2551	0,13	14932	2618	2288	0,13
1,53	7213	969	1199	0,24	7068	825	1075	0,30
1,53	12557	2289	2097	0,08	12306	2038	1881	0,08
1,60	11570	2125	1843	0,13	11339	1894	1653	0,13
1,61	8030	1069	1277	0,19	7870	909	1145	0,26
1,62	12116	2136	1915	0,10	11874	1894	1718	0,09

*: inert KOİ'nin çıkarıldığı değerler



Şekil 7.12 Metan Fermantasyon Modeli İçin Gözlenen ve Tahmini Çıkış Konsantrasyonlarının Karşılaştırılması



Şekil 7.13 Metan Fermantasyon Modeli İçin Gözlenen ve Tahmini Çıkış Konsantrasyonlarının İçerisinde İnert KOİ Olmadan Karşılaştırılması

7.3 Modifiye Edilmiş Gompertz Eşitliği

Modifiye edilmiş Gompertz eşitliği bakteriyel büyüme ve metabolik ürünler arasındaki ilişki temel alınarak oluşturulmuş bir modeldir. Bu model ile kesikli deneylerdeki kümülatif metan üretim eğrisi tanımlanabilmektedir (Lay ve diğ., 1998), (Zwietering ve diğ., 1990).

$$M = P \cdot \exp \left\{ - \exp \left[\frac{R \cdot \exp(1)}{P} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (7.16)$$

M = kümülatif metan üretimi (ml/grUAKM)

λ = bakterilerin alışma devresi (gün)

P = metan üretim potansiyeli (üretilen toplam metan değerine eşittir)
(ml/grUAKM)

R = metan üretim hızı (ml/(grUAKM.gün))

Bu model çalışmasında kesikli olarak beslenen iki ayrı reaktörden elde edilen veriler kullanılmıştır (Alkan, 2003). Aşı tez çalışmasında işletilen havasız çamur yataklı reaktörden alınmıştır. I. Reaktörde $S_0 = 982$ mgKOİ/l ve $X = 5000$ mgUAKM/l, $S_0/X \cong 0,2$; II. Reaktörde ise $S_0 = 4785$ mgKOİ/l ve $X = 5000$ mgUAKM/l, $S_0/X \cong 1,0$ dir. Her iki reaktör 3 lt hacmindedir.

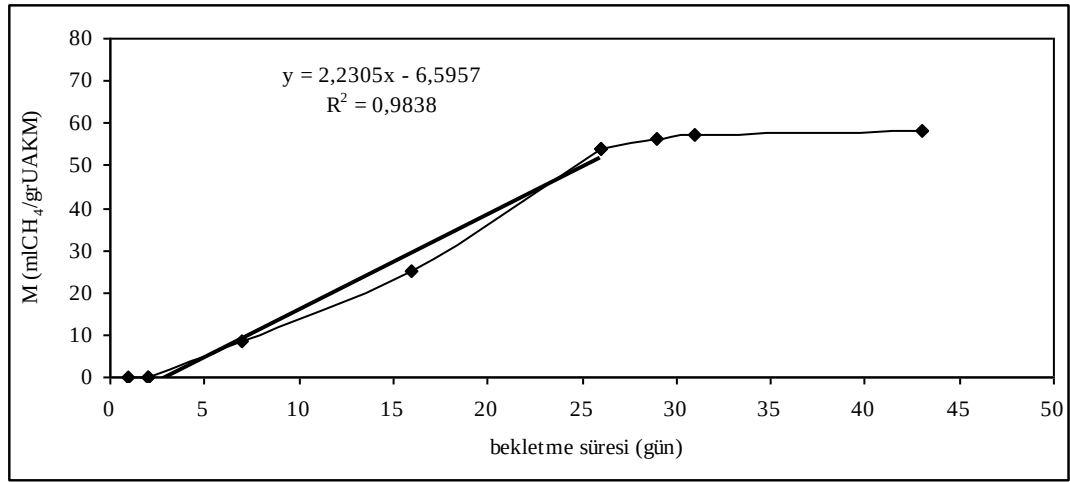
Model uygulaması 1’de I. reaktöre ait veriler, uygulama 2’de II. reaktöre ait veriler ve uygulama 3’te ise II. reaktöre ait değerlerin düzeltilmesiyle elde edilen veriler kullanılmıştır.

7.3.1 Uygulama 1

1. reaktörde, zamana bağlı olarak oluşan kümülatif metan gazı miktarları ve bu değerlere göre hesaplanan kümülatif metan üretimleri Tablo 7.10’da verilmektedir. Bu değerlere göre çizilen ve kümülatif metan üretimi ile bekletme süresi arasındaki ilişkiyi gösteren grafik Şekil 7.14’te gösterilmektedir. Çalışmanın ilk günlerinde gaz oluşumu gözlenmemiştir. Bu süre mikroorganizmaların alışma devresini temsil etmektedir. Daha sonra kümülatif metan üretimi bir süre artma gösterip zehirlilik nedeniyle sabitlenmektedir.

Tablo 7.10 Uygulama 1 İçin Modifiye Edilmiş Gorpertz Eşitliği Bileşenleri

süre (gün)	CH ₄ (lt)	M _{gözlenen} (mlCH ₄ /grUAKM)
1	0	0,0
2	0	0,0
7	0,127	8,5
16	0,376	25,0
26	0,808	53,9
29	0,843	56,2
31	0,860	57,4
43	0,875	58,3



Şekil 7.14 Uygulama 1 İçin Kümülatif Metan Üretim Eğrisi

Metan üretim eğrisinde kümülatif metan üretimini artış gösterdiği bölgenin lineerleştirilmesi sonucunda 1. reaktör için lineer doğru denklemi

$$Y = 2,2305X - 6,5957 \quad (7.17)$$

olarak bulunmuştur.

Elde edilen bu doğrunun eğimi metan üretim hızını vermektedir. Buna göre, $R = 2,23$ mlCH₄/grUAKM-gün'dür.

Denklemden $Y=0$ için $X=2,957$ bulunur. Bu değer bakterilerin alışma süresine eşittir ve buna göre $\lambda = 2,3$ gün'dür.

Metan üretim potansiyeli ise sistemde üretilen toplam metan değerine eşittir ve bu değer uygulamada $P = 58,3$ mlCH₄/grUAKM olarak saptanmıştır.

Belirlenen bu değerlere göre 1. reaktör için modifiye edilmiş Gorpertz eşitliği

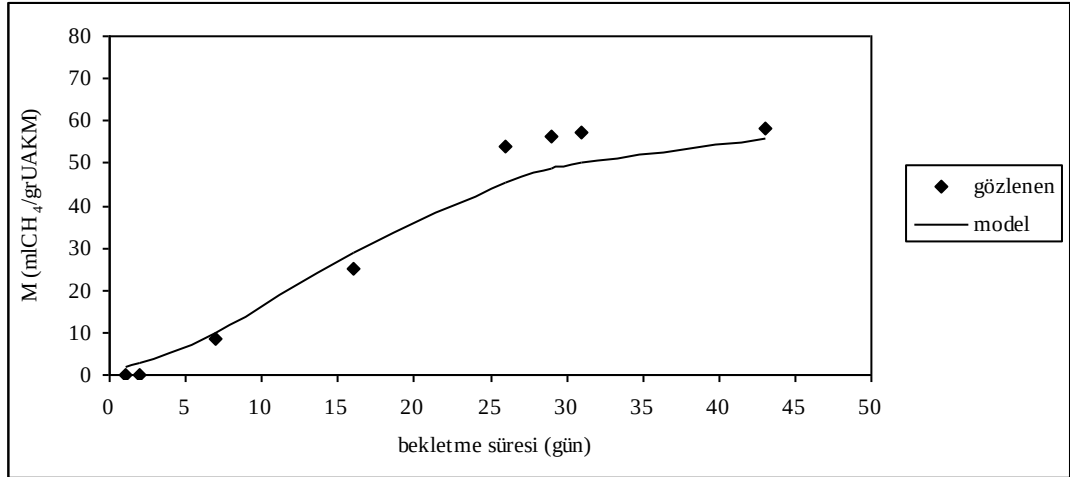
$$M = 58,3 \cdot \exp \left\{ - \exp \left[\frac{2,23 \cdot \exp(1)}{58,3} (2,96 - t) + 1 \right] \right\} \quad (7.18)$$

şeklinde olmaktadır.

Bu eşitlik kullanılarak hesaplanan kümülatif metan üretimleri ve bunların deneysel verilerle karşılaştırılması Tablo 7.11'de verilmektedir. Ayrıca, model ile deneysel çalışma sonuçlarının uyumu grafiksel olarak Şekil 7.15'te gösterilmektedir.

Tablo 7.11 Uygulama 1 İçin Karşılaştırmalı Kümülatif Metan Üretim Değerleri

$M_{\text{gözlenen}}$ (mlCH ₄ /grUAKM)	M_{model} (mlCH ₄ /grUAKM)	Rölatif Hata (%)
0,0	2,1	
0,0	2,9	
8,5	9,8	13,6
25,0	28,9	13,5
53,9	45,5	18,4
56,2	48,6	15,5
57,4	50,3	14,0
58,3	55,9	4,3



Şekil 7.15 Uygulama 1 İçin Kümülatif Metan Üretim Değerlerinin Model İle Uyumu

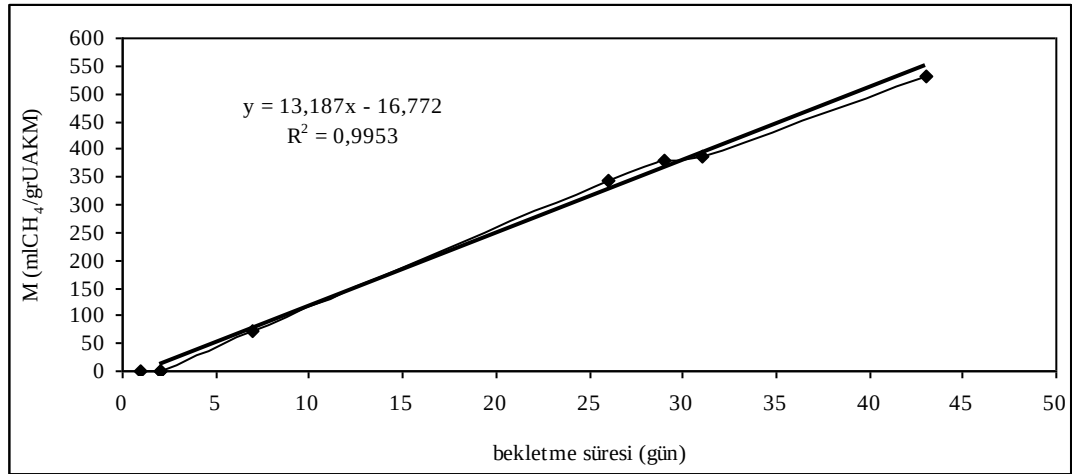
7.3.2 Uygulama 2

2. reaktörde ölçülen kümülatif metan gazı miktarları ve bu değerlere bağlı olarak hesaplanan kümülatif metan üretimleri Tablo 7.12’de verilmektedir. Bu değerlere göre çizilen kümülatif metan üretim eğrisi ise Şekil 7.16’da gösterilmektedir.

Metan üretim eğrisinde kümülatif metan üretiminin artış gösterdiği bölgeden geçirilen doğrunun denklemi kullanılarak $R = 13,19$ mlCH₄/grUAKM-gün, $\lambda = 1,3$ gün ve deneysel çalışmada elde edilen verilerden $P = 533,1$ mlCH₄/grUAKM olarak saptanmıştır.

Tablo 7.12 Uygulama 2 İçin Modifiye Edilmiş Gorpertz Eşitliği Bileşenleri

süre (gün)	CH ₄ (lt)	M _{gözlenen} (mlCH ₄ /grUAKM)
1	0	0,0
2	0	0,0
7	1,10	73,4
26	5,17	345,0
29	5,71	380,5
31	5,81	387,2
43	8,00	533,1



Şekil 7.16 Uygulama 2 İçin Kümülatif Metan Üretim Eğrisi

Hesaplanan değerlere göre 2. reaktör için modifiye edilmiş Gorpertz eşitliği

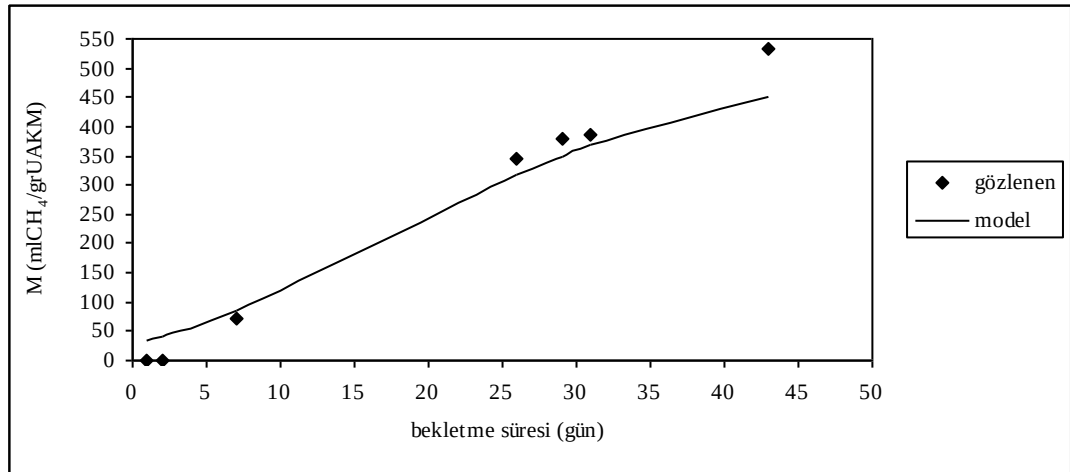
$$M = 533,1 \cdot \exp \left\{ - \exp \left[\frac{13,19 \cdot \exp(1)}{533,1} (1,27 - t) + 1 \right] \right\} \quad (7.19)$$

şeklinde olmaktadır.

Bu eşitliğe göre hesaplanan kümülatif metan üretimleri ve bunların deneysel çalışmada gözlenen değerler ile karşılaştırılması Tablo 7.13'te, sonuçlarının uyumunun grafiksel ifadesi ise Şekil 7.17'de gösterilmektedir.

Tablo 7.13 Uygulama 2 İçin Karşılaştırmalı Kümülatif Metan Üretim Değerleri

$M_{gözlenen}$ (mlCH ₄ /grUAKM)	M_{model} (mlCH ₄ /grUAKM)	Rölatif Hata (%)
0,0	33,5	
0,0	40,1	
73,4	83,9	12,5
345,0	318,4	8,3
380,5	349,8	8,8
387,2	368,9	5,0
533,1	452,3	17,9



Şekil 7.17 Uygulama 2 İçin Kümülatif Metan Üretim Değerlerinin Model İle Uyumu

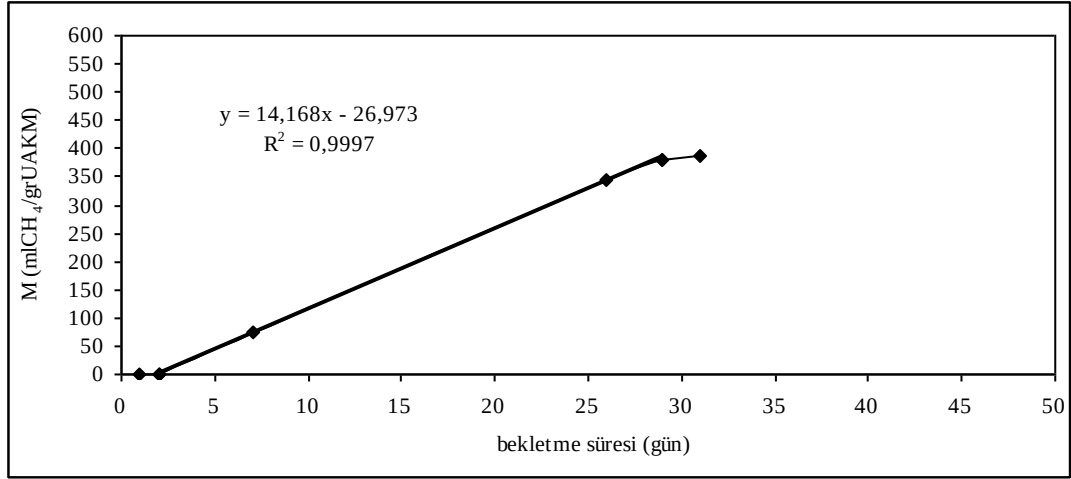
7.3.3 Uygulama 3

Uygulama 2’de model sonuçları ile deneysel sonuçların uyumunun çok iyi olmadığı ve bu uyumsuzluğun özellikle son değerde gözlemlendiği saptanmıştır. Bu durumda, değer ihmal edilerek model tekrarlanmıştır. Bu uygulamada değerlendirilen model bileşenleri Tablo 7,14’te verilmektedir.

Çizilen kümülatif metan üretim eğrisinde elde edilen doğru denkleminden $R = 14,17$ mlCH₄/grUAKM-gün, $\lambda = 1,9$ gün ve deneysel çalışmadan $P = 387,2$ mlCH₄/grUAKM olarak saptanmıştır. Kümülatif metan üretim eğrisi Şekil 7.18’de verilmektedir.

Tablo 7.14 Uygulama 3 İçin Modifiye Edilmiş Gorpertz Eşitliği Bileşenleri

süre (gün)	CH ₄ (lt)	M _{gözlenen} (mlCH ₄ /grUAKM)
1	0	0,0
2	0	0,0
7	1,10	73,4
26	5,17	345,0
29	5,71	380,5
31	5,81	387,2



Şekil 7.18 Uygulama 3 İçin Kümülatif Metan Üretim Eğrisi

Hesaplanan değerlere göre 2. reaktör için modifiye edilmiş Gorpertz eşitliği

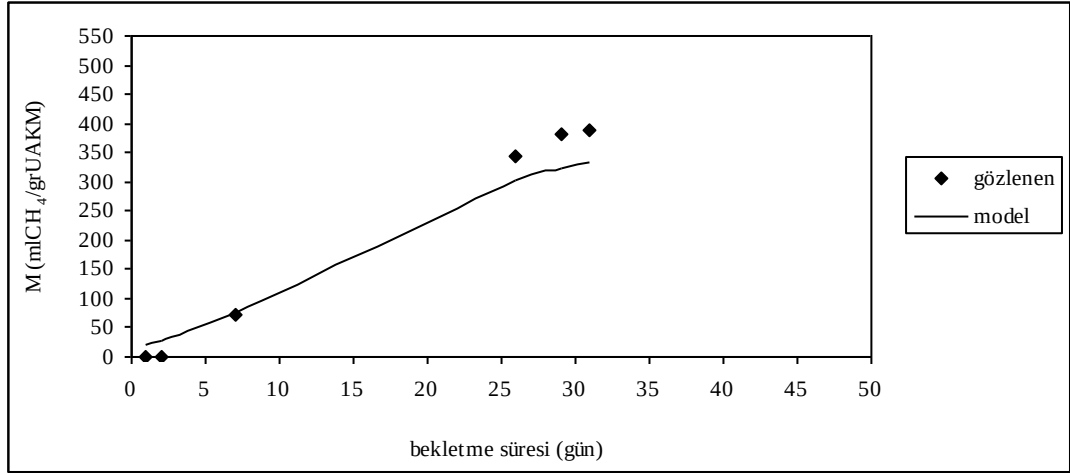
$$M = 387,2 \cdot \exp \left\{ - \exp \left[\frac{14,17 \cdot \exp(1)}{387,2} (1,9 - t) + 1 \right] \right\} \quad (7.20)$$

şeklinde olmaktadır.

Bu eşitliğe göre hesaplanan kümülatif metan üretimleri ve bunların deneysel çalışmada gözlenen değerler ile karşılaştırılması Tablo 7.15'te, sonuçlarının uyumunun grafiksel ifadesi ise Şekil 7.19'da gösterilmektedir. Bu şekilden de görüldüğü gibi verilerin düzeltilmesi, model ile deney sonuçlarının uyumunu fazla arttırmamıştır.

Tablo 7.15 Uygulama 3 İçin Karşılaştırmalı Kümülatif Metan Üretim Değerleri

$M_{\text{gözlenen}}$ (mlCH ₄ /grUAKM)	M_{model} (mlCH ₄ /grUAKM)	Rölatif Hata (%)
0,0	19,8	
0,0	26,2	
73,4	75,4	2,6
345,0	302,4	14,1
380,5	322,3	18,1
387,2	333,1	16,2



Şekil 7.19 Uygulama 3 İçin Kümülatif Metan Üretim Değerlerinin Model İle Uyumu

8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Afyon-Bolvadin’de kurulu bulunan T.M.O. Afyon Alkaloidleri Fabrikası proses atıksuları biyolojik arıtılabilirliği nispeten kolay, yüksek oranda organik madde içeren, düşük pH, yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve koyu kahverengi renkle karakterize edilen kuvvetli atıksulardır. Fabrikanın mevcut atıksu arıtma tesisi iki kademeli aktif çamur prosesi olarak kurulmuştur. Ancak, tesis çıkış sularında "Su Ürünleri Yönetmeliği"indeki yüzeysel sulara deşarj standartları sağlanamamaktadır. Ham atıksuyun yüksek KOİ değerine sahip olaması ve anaerobik arıtmanın avantajları nedeniyle, ön arıtma alternatifi olarak anaerobik arıtmanın uygunluğu bu çalışmada araştırılmıştır.

Atıksuyun laboratuvar ölçekli havasız çamur yataklı reaktörde (HÇYR) arıtılabilirliğinin değerlendirilmesinde KOİ parametresi esas alınmıştır. Anaerobik reaktör mezofilik şartlarda 3,75 ile 10 kgKOİ/m³-gün arasında çeşitli organik yüklerde çalıştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, HÇYR çıkış suyunda 5 kgKOİ/m³-gün’lük organik yükte %87 KOİ giderimi sağlanmıştır. Buna karşılık olarak, maksimum 10 kg KOİ/m³-gün’lük hacisel yükleme uygulanarak toplam KOİ gideriminde %68 verim elde edilmiştir. Bu çalışma süresince, zaman zaman procesten kaynaklanan zararlı solventlere karşı önlem alınmamıştır. Yüksek yüklemelerde düşük verim elde edilmesinin nedeni olarak bu solventlerin varlığı düşünülmektedir. Deneysel çalışmada ayrıca, reaktörde oluşan biyogazdaki metan oranının %72 olduğu saptanmıştır.

Yapılan modelleme çalışmasında ise, elde edilen deneysel verilere lineerleştirilmiş ikinci derece kinetik model ile Chen ve Hashimoto modeli uygulanmıştır. Kinetik model uygulamaları sonucunda, tahmini ve gözlenen çıkış KOİ konsantrasyonları arasında yüksek korelasyonlarda uyum gözlenmiştir. Sonuç olarak, bu çalışma anaerobik ön arıtmanın alkaloid endüstrisi aerobik sisteminin geliştirilmesinde uygun bir arıtma seçeneği olduğunu göstermektedir.

Mevcut arıtma tesisindeki iki kademeli aerobik arıtma tesisi öncesinde bir anaerobik arıtma tesisi kurulması durumunda, hava ihtiyacının azalacağı, oluşan biyolojik

Çamur miktarının dŕeeėi buna bağlı olarak da, çamur ŗartlandırma ve susuzlaŗtırmada iŗletme maliyetinin de büyük oranda azalacağı, havasız arıtma ile CH₄ retilenileceği ve bunun enerji kaynağı olarak kullanılabileceği, mevcut aerobik arıtma tesisi ardışık kesikli reaktör haline dnŗtrlerek biyolojik besi maddesi (N,P) giderme amacına uygun olarak iŗletilebileceėi ve böylece yakın gelecekte yürürlüğe girmesi beklenen N, P limitlerinin sağlanması mümkün olabileceği dŗnlmektedir.

KAYNAKLAR

- Alkan, A.**, 2003. Afyon Alkaloid Endüstrisi Atıksuyunun Kesikli Anaerobik Reaktörlerde Arıtımının İncelenmesi, *Bitirme Tezi*, İTÜ İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- Alvarez, M.J.**, 2003. Biomethanization of The Organic Fraction Of Municipal Solid Wastes, pp. 1-43, Iwa Publishing, London.
- Annachhatre, A.P.**, 1996. Anaerobic Treatment Of Industrial Wastewaters, *Resources, Conservation and Recycling*, **16**, 161-166.
- Aydın, A.F., Öztürk, İ., Sarıkaya, H.Z. Ve Sevimli, F.**, 2000. Afyon Alkaloidleri Endüstrisi Atıksularının Karakterizasyonu ve Anaerobik Arıtılabilirliği, 7. *Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu*, İ.T.Ü., İstanbul, 20-22 Eylül, s. 163-170.
- Aydın, A.F.**, 2003. Afyon Alkaloidleri Endüstrisi Atıksularının Biyolojik Prosesler ve Fenton Oksidasyonu ile İleri Arıtımı, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- APHA**, 1998. Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater, 19th edition, Washington, DC, USA.
- Ayol, A.**, 2000. Application Of Different Biokinetic Models To Anaerobic Systems, *Master Thesisi*, University of Dokuz Eylul, Izmir.
- Ayol, A. ve Filibeli, A.**, 2000. Anaerobik Çürütücülerin Biyokinetik Modellenmesi, 7. *Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu*, İ.T.Ü., İstanbul, 20-22 Eylül, s. 151-161.
- Ayol, A. and Filibeli, A.**, 2003. Determination Of Biokinetic Constants of A Thermophilic Anaerobic Contact Reactor, *Fresenius Environmental Bulltein*, **12**, 3.
- Bhatti, Z.I., Furukawa, K. and Fujita, M.**, 1996. Feasibility Of Methanolic Waste Treatment In UASB Reactors, *Wat. Res.*, **30**, 11, 2559-2568.
- Chen, Y.R. and Hashimoto, A.G.**, 1978. Kinetics Of Methane Fermentation, *Biotechnology and Bioengineering*, **8**, 267-282.
- Chen, Y.R. and Hashimoto, A.G.**, 1980. Substrate Utilization Kinetic Model For Biological Treatment Processes, *Biotechnology and Bioengineering*, **XXII**, 2081-2095.

- Deshkar, A.M., Saxena, K.L., Charrabarti, T. and Subrahmanyam, P.V.R.,** 1982. Characterization and Treatment Of Opium Alkaloid Processing Wastewater, *IAWPC Tech. Annual*, **IX**, 64-72.
- Eckenfelder, W.W.,** 1989. Industrial Water Pollution Control, pp. 247, McGraw-Hill, Inc., Singapore.
- Grady, C.P.L., Daigger, G.T. and Lim, H.C.,** 1999. Biological Wastewater Treatment, pp. 619, 626, 630, Marcel Dekker, Inc., New York.
- Horan, M.J.,** 1990. Biological Wastewater Treatment Systems Theory and Operation, pp. 168, John Wiley&Sons, England.
- Kınlı, H.,** 1994. T.M.O. Afyon Alkaloid Fabrikası Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi Atıksularının Arıtılabilirlik Çalışmaları Raporu, TÜBİTAK, Marmara Araştırma Merkezi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Gebze, Kocaeli.
- Lay, J., Li, Y. and Noike, T.,** 1998. The Influence Of pH and Ammonia Concentration On The Methane Production In High-Solids Digestion Processes, *Water Environment Research*, **70**, 1075-1082.
- Öztürk, İ.,** 1999. Anaerobik Biyoteknoloji ve Atık Arıtımındaki Uygulamaları, s. 11-46, Su Vakfı Yayınları, İstanbul.
- Rittmann, B.E. and McCarty, P.L.,** 2001. Environmental Biotechnology: Principles and Applications, pp. 570-596, McGraw-Hill, Inc., New York.
- Sarıkaya, H.Z., Öztürk, İ., Sevimli, M.F. ve Aydın, A.F.,** 1998. T.M.O. Bolvadin Afyon Alkaloidleri Fabrikası Atıksu Arıtma Tesisi İyileştirme ve İleri Arıtma Araştırma Projesi, İTÜ, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- Sevimli, M.F., Aydın, A.F., Sarıkaya, H.Z. and Öztürk, İ.,** 1999. Characterization and Treatment Of Effluent From Opium Alkaloid Processing Wastewater, *Water Science & Technology*, **40**, 1, 23-30.
- Sevimli, M.F., Aydın, A.F., Öztürk, İ. ve Sarıkaya, H.Z.,** 2000. Evaluation Of The Alternative Treatment Processes To Upgrade An Opium Alkaloid Wastewater Treatment Plant, *Water Science & Technology*, **41**, 1, 223-230.
- Speece, R.E.,** 1996. Anaerobic Biotechnology For Industrial Wastewaters, pp. 3, 6, 36, Archae Press, USA.
- Su Ürünleri Yönetmeliği,** 1995. Tarım Orman ve Köyşleri Bakanlığı, Ankara.
- Tchobanoglous, G. and Burton, F.L.,** 1991. Wastewater Engineering, pp. 423-425, McGraw-Hill, Singapore.
- Timur, H.,** 1995. Alkasan Fabrikası Havasız Arıtma Çalışma Raporu, TÜBİTAK-Marmara Araştırma Merkezi, Gebze, Kocaeli.

UNIDO, 1992. Anaerobic Treatment, *How to Staff Manufacturing Industries*, File:z18, Austria.

Weijma, J., Gubbels, F., HulshoffPol, L.W., Stams, A.J. M., Lens, P. and Lettinga, G., 2002. Competition For H₂ Between Sulfate Reducers, Methanogens and Homoacetogens In A Gas-Lift Reactor, *Water Science and Technology*, **45**, 10, 75-80.

Yan, Y. and Tay, J., 1997. Characterisation Of The Granulation Process During UASB Start-up, *Wat. Res.*, **31**, 7, 1573-1580.

Zwietering, M.H., Jongerburger, I., Rombouts, F.M. and Riet, K., 1990. Modelling Of The Bacterial Growth Curve, *Applied and Environmental Microbiology*, **56**, 6, 1875-1881.

ÖZGEÇMİŞ

Elif Banu Gençsoy 1978 yılında Erzurum’da doğdu. 1996 yılında Düzce Arsal Anadolu Lisesi’nden mezun oldu. Aynı yıl İ.T.Ü. İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nde lisans öğrenimine başladı. 2001 yılında Çevre Mühendisi olarak mezun oldu. Aynı yıl İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Programında yüksek lisans programına başladı.