

KUVVETLİ ATIKLARIN YUKARI AKIŞLI HAVASIZ FİLTRELERDE ARITIM KİNETİĞİ

(DOKTORA TEZİ)

Yük. Müh. M. Atalay TİMUR

Tezin Fen Bilimleri Ens. Verildiği Tarih : 18 EKİM 1985
Tezin Savunulduğu Tarih : 25 ŞUBAT 1986

Doktorayı Yöneten Öğretim Üyesi : Doç.Dr. Derin ORHON
Diğer Jüri Üyeleri : Doç.Dr. İ.Ethem GÖNENÇ
: Doç.Dr. Kriton CURİ

Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
TABLolar LİSTESİ	i
ŞEKİLLER LİSTESİ	iii
NOTASYON	vi
ÖZET	viii
SUMMARY	x

BÖLÜM I

1. GİRİŞ	1
1.1. ÇALIŞMANIN ÖNEM VE ANLAMI	1
1.2. ÇALIŞMANIN AMAÇ VE KAPSAMI	4

BÖLÜM II

2. HAVASIZ ARITMA SÜRECİ VE KİNETİĞİ KONUSUNDA YAPILMIŞ ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	5
2.1. HAVASIZ SÜREÇLERİN BİYOKİMYA VE MİKROBİYOLOJİSİ	5
2.1.1. Mikrobiyoloji	5
2.1.2. Havasız Proseslerin Enerji Bağıntıları ve Stokiyometrisi	7
2.1.3. Havasız Bakterilerin Kinetik Parametreleri	9
2.2. HAVASIZ SÜREÇLERİ ETKİLEYEN ÇEVRESEL FAKTÖRLER	12
2.2.1. Sıcaklık	12
2.2.2. Besi Maddeleri	12
2.2.3. İnhibisyon ve Zehirlilik	13
2.3. HAVASIZ SÜREÇLERE BİYOFİLM KİNETİĞİNİN UYGULANMASI	14
2.3.1. Sıvı Film Diffüzyonunun Kontrol Parametresi Olması	15
2.3.2. Biyofilm Diffüzyonu ve Birinci Dereceden Reaksiyon Yaklaşımı	16
2.3.3. Biyofilm Difüzyonu ve Biyofilmde Sıfırıncı Dereceden Reaksiyon Yaklaşımı	17
2.4. HAVASIZ ARITIMDA KULLANILAN SİSTEMLER VE ÖZELLİKLERİ	20
2.4.1. Havasız Konvansiyonel Sistemler	21
2.4.2. Havasız Kontak Sistemler	21
2.4.3. Havasız Filtreler	22
2.4.4. Yukarı Akışlı Havasız Çamur Yatağı	22
2.4.5. Diğer Havasız Sistemler	25
2.5. HAVASIZ FİLTRE SİSTEMLERİNİN TASARIMI	25

2.5.1. Havasız Filtre Sistemlerinin Tasarımında Klasik Yaklaşım Esasları	26
2.5.2. Havasız Filtre Sistemlerinin Tasarımında Kinetik Yaklaşım Esasları	27

BÖLÜM III

3. DENEYSEL ÇALIŞMANIN PLANLANMASI, KULLANILAN YÖNTEM VE DÜZENEKLER	31
3.1. Giriş	31
3.2.1. Sürekli Filtrasyon Çalışmaları	32
3.2.2. Kesikli Reaktör Çalışmaları	37
3.2.3. Sürekli Filtre Hidrolik Çalışmaları	37
3.2.4. Kademeli Yükleme Çalışmaları	41
3.2.5. Asetik Asit Beslemeli Filtrasyon Deneyleri	42
3.2.6. Ölçüm ve Analiz Yöntemleri	43

BÖLÜM IV

4. BULGULARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE SONUÇLARIN TARTIŞILMASI	44
4.1. SÜREKLİ FİLTASYON ÇALIŞMALARI	44
4.2. TAM KARIŞIMLI KESİKLİ REAKTAN ÇALIŞMALARI	56
4.3. KADEMELİ BESLEME ÇALIŞMALARI	57
4.4. SÜREKLİ FİLTREDE SÜBSTRAT GİDERİM KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ	66
4.4.1. İnert Madde Oluşumu	66
4.4.2. CH ₃ COOH Beslemeli Sistemde İnert Madde Oluşumu	70
4.5. SÜREKLİ FİLTRE SİSTEMİNDE KİNETİK MODEL YAKLAŞIMLARI	72
4.5.1. Tam Karışımli Seri Reaktan Modeli	72
4.5.2. Piston Akışlı Reaktör Modeli	80

BÖLÜM V

5. SONUÇ	83
KAYNAKLAR	88

T A B L O L A R

<u>TABLO</u>	<u>Sayfa</u>
2.1.1.1. Değişik metan bakterileri ve karakteristik dönüşüm reaksiyonları	6
2.1.2.1. (NADH/NAD ⁺) oranının redoks potansiyeli ve gaz fazı H ₂ kısmi basıncı ile değişimi	8
2.1.3.1. Asit üreten bakteriler için bazı kinetik parametre değerleri	10
2.1.3.2. Metan bakterileri için bazı kinetik parametre değerleri	11
2.1.3.3. Kombine bakteri ortamında karakteristik parametre değerleri	11
2.2.2.1. Havasız proseslerde eser elementlerin faydalı konsantrasyon değerleri ve etkileri	13
2.2.3.1. Metal iyonlarının inhibisyon konsantrasyonları	13
2.4.1.1. Konvansiyonel havasız reaktörlerde işletme parametreleri ve verim değerleri	21
2.4.2.1. Havasız kontak reaktörlerde tipik işletme parametreleri ve verim değerleri	21
2.4.3.1. Muhtelif havasız filtre çalışmaları sonuçları	23
2.4.4.1. Havasız filtre ve havasız çamur yatağı sistemlerinin mukayesesi	25
2.5.1.1. Klasik yaklaşım çerçevesinde önerilen tasarım parametre değerleri	27
2.5.2.1. Tam karışımli reaktör modelinde kinetik yaklaşımlar ve kinetik eşitlikler	28
3.2.1.1. Sürekli filtre tasarım değerleri	34
3.2.1.2. Ham melâs analiz sonuçları	34
3.2.1.3. Besleme çözeltisinde kullanılan mineral besin maddeleri	34
3.2.1.4. Sürekli filtrasyon çalışmalarında filtre sistemine uygulanan işletme parametreleri değerleri	36

	<u>Sayfa</u>
3.2.3.1. Sürekli filtrasyon çalışmalarında (D/UL) değerinin (0-6) ve (0-10) bölümleri için organik yükleme ile değişimi	40
4.1.1. Besleme akımı KOI=2500 mg/lt için ölçülen parametrelerin filtrede dağılımı	45
4.1.2. Besleme akım KOI=6500 mg/lt için ölçülen parametrelerin filtrede dağılımı	46
4.1.3. Besleme akımı KOI=9500 mg/lt için ölçülen parametrelerin filtrede dağılımı	47
4.1.4. Besleme akımı KOI=12500 mg/lt için ölçülen parametrelerin filtrede dağılımı	48
4.2.1. Kesikli reaktör deney sonuçları	57
4.3.1. Kademeli besleme (Melas): 22 lt/gün Besleme çözeltisi konsantrasyonu=6500 mg/lt	59
4.3.2. Kademeli besleme (Melas): 40 lt/gün Besleme çözeltisi konsantrasyonu = 6500 mg/lt	59
4.3.3. Kademeli besleme (Melas): 27 lt/gün Besleme çözeltisi konsantrasyonu = 9500 mg/lt	60
4.3.4. Kademeli besleme (Melas): 40 lt/gün Besleme çözeltisi konsantrasyonu = 9500 mg/lt	60
4.3.5. Kademeli besleme (Melas): 30 lt/gün Besleme çözeltisi konsantrasyonu = 12500 mg/lt	61
4.3.6. Kademeli besleme (Melas): 25 lt/gün Besleme çözeltisi konsantrasyonu = 12500 mg/lt	61
4.4.1.1. İnert madde konsantrasyonunun giderilen KOI ile değişimi	68
4.4.2.1. CH ₃ COOH besleme koşullarında inert madde üretimine yönelik sonuçlar	71
4.5.1.1. Filtrenin farklı bölümleri için hesaplanan hız sabitleri	80
4.5.2.1. Piston akışlı reaktan modelinde (1/2) dereceden reaksiyon hız sabitleri ve işletme parametre değerleri	81

Ş E K İ L L E R

ŞEKİL	Sayfa
1.1. Doğada karbon çevrimi	2
1.2. Havalı ve havasız arıtım proseslerinde enerji gereksinimi	2
1.3. Havalı ve havasız sistemlerin toplam maliyetlerinin mukayesesi	3
2.1.1.1. Organik maddenin havasız ortamda sonuç ürünlere dönüşüm mekanizması	6
2.3.1. Biyofilmde sübstrat kullanım hızını kısıtlayıcı parametrelerin şematik gösterilişi	15
2.3.2.1. Sübstratın biyofilme difüzyonu ve tüketimi	16
2.3.2.2. Biyofilm içerisinde 1' dereceden sübstrat giderimi durumunda verim faktörünün biyofilm sabiti ile değişimi	17
2.3.3.1. Birinci ve sıfırıncı derece kinetik reaksiyonlar arasındaki geçiş için 2 yaklaşım I-S _f =K _s için ani geçiş II- Michaelis-Menten kinetiği	19
2.4.1. Havasız reaktör tipleri	20
2.5.1.1. Biyokitle gözlenen verim katsayısının organik yükleme ile değişimi	26
2.5.2.1. Piston akışlı reaktörde sübstrat konsantrasyonu değişiminin şematik olarak gösterilişi	29
2.5.2.2. Grafik yöntemle ($k_{1/2}$) nin hesaplanması	30
3.2.1.1. Yukarı akışlı havasız filtrenin şematik görünüşü	33
3.2.1.2. Çamur alıştırma sürecinde filtre sisteminde uygulanan organik yükleme değerlerinin değişimi	35
3.2.2.1. Kesikli reaktör deney düzeni	37
3.2.3.1. (0-6) bölümünde iz elementin organik yükleme ile değişimi	39
3.2.3.2. (0-10) bölümünde iz elementin organik yükleme ile değişimi	39
3.2.3.3. (D/UL) değerinin organik yükleme ile değişimi	41
4.1.1. Sübstrat giderim hızının organik yükleme ile değişimi	49
4.1.2. Sübstrat giderim hızının hidrolik yükleme ile değişimi	49

	<u>Sayfa</u>
4.1.3. Arıtım yüzdesinin organik yükleme ile değişimi	50
4.1.4. KOI=2500 mg/lt için Filtrede KOI dağılımı	51
4.1.5. KOI=2500 mg/lt için Filtrede Uçucu asit dağılımı	51
4.1.6. KOI=6500 mg/lt için Filtrede KOI dağılımı	52
4.1.7. KOI=6500 mg/lt için Filtrede uçucu asit dağılımı	52
4.1.8. KOI=9500 mg/lt için Filtrede KOI dağılımı	53
4.1.9. KOI=9500 mg/lt için Filtrede uçucu asit dağılımı	53
4.1.10. KÜI=12500 mg/lt için Filtrede KOI dağılımı	54
4.1.11. KOI=12500 mg/lt için Filtrede uçucu asit dağılımı	54
4.1.12. Filtre çıkış akımında uçucu asitlerin organik yükleme ile değişimi	55
4.2.1. Kesikli reaktörde kinetik parametrelerin grafik yöntemiyle bulunması	57
4.3.1. KOI=6500 mg/lt için kademeli besleme ve filtre tabanından besleme durumlarında KOI dağılımları	62
4.3.2. KOI=6500 mg/lt için kademeli besleme ve filtre tabanından beslemede uçucu asit dağılımları	62
4.3.3. KOI=9500 mg/lt için kademeli besleme ve filtre tabanından beslemede KOI dağılımı	63
4.3.4. KOI=9500 mg/lt için kademeli besleme ve filtre tabanından beslemede uçucu asit dağılımı	63
4.3.5. KOI=12500 mg/lt için kademeli besleme ve filtre tabanından beslemede KOI dağılımı (Q=30 lt/gün)	64
4.3.6. KOI=12500 mg/lt için kademeli besleme ve filtre tabanından beslemede uçucu asit dağılımı (Q=30 lt/gün)	64
4.3.7. KOI=12500 mg/lt için kademeli besleme ve tabandan beslemede KOI dağılımı (Q=25 lt/gün)	65
4.3.8. KOI=12500 mg/lt için kademeli besleme ve tabandan beslemede uçucu asit dağılımı (Q=25 lt/gün)	65
4.4.1.1. Sürekli filtrasyon çalışmalarında inert maddenin grafik yöntemle hesaplanması	69

4.4.2.1. CH ₃ COOH besleme durumunda filtrede uçucu asit dağılımı	70
4.4.2.2. CH ₃ COOH beslemeli sistemde inert madde konsantrasyonunun uçucu asit giderimi ile değişimi	71
4.5.1.1. Sübstrat giderim hızının organik yükleme ile değişimi (Bölüm 0-1)	73
4.5.1.2. Sübstrat giderim hızının, sübstrat konsantrasyonu ile değişimi (Bölüm 0-1)	73
4.5.1.3. Sübstrat giderim hızının organik yükleme ile değişimi (Bölüm 1-3)	74
4.5.1.4. Sübstrat giderim hızının sübstrat konsantrasyonu ile değişimi (Bölüm 1-3)	74
4.5.1.5. Sübstrat giderim hızının organik yükleme ile değişimi (Bölüm 3-4)	75
4.5.1.6. Sübstrat giderim hızının, sübstrat konsantrasyonu ile değişimi (Bölüm 3-4)	75
4.5.1.7. Sübstrat giderim hızının organik yükleme ile değişimi (Bölüm 4-5)	76
4.5.1.8. Sübstrat giderim hızının, sübstrat konsantrasyonu ile değişimi	76
4.5.1.9. (0-1) bölümü için $k_{1/2}$ nin hesaplanması	77
4.5.1.10. (1-3) bölümü için $k_{1/2}$ nin hesaplanması	77
4.5.1.11. (3-4) bölümü için $k_{1/2}$ nin hesaplanması	78
4.5.1.12. (4-5) bölümü için $k_{1/2}$ nin hesaplanması	79
4.5.2.1. (1/2) dereceden hız sabitinin organik yükleme ile değişimi	82

NOTASYON

SEMBOL	BİRİM	AÇIKLAMA
A	m^2	Filtre kesit alanı
Ag	m^2	Filtre serbest kesit alanı
a, a'	gün/lt	Deneyisel sabitler
B _v , İ _{inert}	mg/lt	İnert uçucu asıllı katı konsantrasyonu
D	$m^2/gün$	Difüzyon katsayısı
E	mV	Redoks potansiyeli
E ^o	mV	Standart redoks potansiyeli
I ₂	(mg/lt)	Uçucu asit inhibisyon sabiti
K _s , K _A , K _M	mg/lt	Yarı doymunluk sabitleri
k	$gün^{-1}$	Maksimum sübstrat giderim hız sabiti
k _d	$gün^{-1}$	Hücre ölüm katsayısı
k _o	mg/lt-gün	Sıfırıncı derece reaksiyon hız sabiti
k _{1/2}	$(mg/lt)^{1/2}gün^{-1}$	(1/2)' derece reaksiyon hız sabiti
k ₁	$gün^{-1}$	Birinci derece reaksiyon hız sabiti
Q	lt/gün	Atıksu debisi
Q _g	lt/gün	Gaz oluşum hızı
R _G , R _i , r _v , r _x	mg/lt-gün	Sübstrat giderim hızı
r _a	$mg/m^2-gün$	Sübstrat giderim hızı
S, S _i	mg/lt	Sübstrat konsantrasyonu
SUA	mg/lt	Uçucu asit konsantrasyonu
S _{org}	mg/lt	Uçucu aside dönüşmemiş organik madde konsantrasyonu
S _{inert}	mg/lt	İnert madde konsantrasyonu
S _b , S _f	mg/lt	Sıvı faz ve biyofilm sübstrat konsantrasyonu
t, t _h	gün	Hidrolik kalış süresi
u	m/gün	Hidrolik akış hızı
V	lt	Reaktör hacmi
X	mg/lt	Biyokitle konsantrasyonu
X _A	mg/lt	Asit bakterileri konsantrasyonu
X _m	mg/lt	Metan bakterileri konsantrasyonu
Y	mgUAK/mgKOI	Verim katsayısı

SEMBOL	BİRİM	AÇIKLAMA
Y_A	mgUAK/mgKOI	Asit bakterileri verim katsayısı
Y_M	mgUAK/mgKOI	Metan bakterileri verim katsayısı
μ	gün ⁻¹	Spesifik üreme hızı katsayısı
$\hat{\mu}$	gün ⁻¹	Maksimum spesifik üreme hızı katsayısı
δ, x, L	cm	Biyofilm kalınlığı
α	Birimsiz	Biyofilm sabiti
β	Birimsiz	Sübstrat nüfuz oranı
ξ	Birimsiz	Biyofilm içinde boyutsuz mesafe
ϵ	Birimsiz	Aktif biyokitle oranı
λ	Birimsiz	Boyutsuz reaktör yüksekliği
θ_x	gün	Çamur yaşı

Ö Z E T

KUVVETLİ ATIKLARIN YUKARI AKIŞLI HAVASIZ FİLTRELERDE ARITIM KİNETİĞİ

Havasız arıtım prosesleri yüksek miktarlarda organik madde içeren atıksuların arıtımında son yıllarda oldukça geniş kullanım sahası bulmuştur. Havali proseslere kıyasla kuvvetli atıkların arıtımında daha ekonomik bir alternatif olduğu saptanan havasız arıtım proseslerinin düşük organik madde içeren evsel suların da arıtımında kullanılması yönünde çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Arıtılacak atıksuyun karakteristiğine bağımlı olarak uygulamaya konacak arıtım prosesinin seçimi bölge koşulları ve atıksu deşarj standartları da gözönünde tutularak ekonomik ve teknolojik irdelemeleri gerektirmektedir.

Endüstriyel uygulama yönünde geniş kullanım sahası bulmasına rağmen havasız arıtım proseslerinde substrat giderim kinetiği konusunda veri eksikliği bu sistemlerin tasarımı aşamasında darboğaz yaratmaktadır. Şimdiye değin uygulamaya konan havasız arıtım tesislerinin işletilmesi sürecinde kazanılan pratik bilgi birikiminin değişken işletme koşullarına entegrasyonu tecrübe sınırları ötesinde pek mümkün olamamaktadır. Bu durumda sistem karakteristiklerini kinetik esaslar ile bağdaştıran yaklaşımların benimsenmesi ve çalışmaların bu yönde yürütülmesi mevcut boşluğu dolduracak ve endüstriyel uygulama yönünde tasarım parametrelerinin daha sıhhatli ve güvenli esaslar üzerine oturmasına yardımcı olacaktır.

Bu çalışma kapsamında kuvvetli atıkların yukarı akışlı havasız filtrelerde arıtımı kinetiği detaylı olarak incelenmiş ve endüstriyel uygulama yönünde pratik kontrol alternatifleri tanımlanmıştır.

Birinci bölümde çalışmanın önemi ve amacı vurgulanmış ve havasız arıtım proseslerinin uygulamaya yönelik teknik ve ekonomik boyutları tanımlanmıştır.

İkinci bölümde havasız proseslerin stokiometrisi, enerji bağıntıları verilmiş ve çevresel faktörlerin proses verimi üzerindeki etkilerinden bahsedilmiştir. Bu bölümde ayrıca biyofilm kinetiği detaylı olarak verilmiş ve biyofilm kinetiğinin havasız proseslere uygulandığı model yaklaşımlar izah edilmiştir.

Deneyssel çalışma düzeni ve çalışmalarda kullanılan sistemler üçüncü bölümde ayrıntılı olarak verilmiştir. Deneyssel çalışmalarda karbon kaynağı olarak kullanılan melas için kinetik parametrelerin hesaplanmasında tam karışimli kesikli reaktör kullanılmıştır. Öte yandan sürekli filtrasyon çalışmaları yukarı akışlı filtre sisteminde yürütülmüştür. Sürekli filtrasyon çalışmalarında 4 farklı sübstrat konsantrasyonunda (2500, 6500, 9500, 12500 mg KOI/lit) çalışılmış ve sistemde organik ve hidrolik yükleme değerleri sırasıyla 1.38-18.89 kgKOI/m³-gün ve 0.4-3.02 lt/lt-gün aralığında değiştirilmiştir. Sürekli filtre sisteminde pH, KOI, Uçucu asit, alkalinite dağılımları günlük olarak ölçülmüştür. Sistemden çıkan gaz sürekli olarak ölçülmüş ve gaz akımında CH₄ % sinin % 55-73 aralığında değiştiği saptanmıştır. Gaz akımı CH₄ yüzdesinin artan sübstrat konsantrasyonu ve hidrolik kalış süresi ile arttığı deneyssel olarak göz-

lenmiştir. Sürekli filtrasyon çalışmalarında organik yüklemenin filtre hidroliği üzerindeki etkilerini araştırma yönünde değişik organik yükleme değerlerinde iz element (Li^+) kullanılarak hidrolik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Organik yükleme değerinin $2 \text{ kgKOl/m}^3\text{-gün}$ - $16 \text{ kgKOl/m}^3\text{-gün}$ aralığında sistem hidroliğinin "Dispersiyonlu Piston Akış" rejimine karşı geldiği deneysel olarak saptanmıştır.

Dördüncü bölümde deneysel çalışmaların sonuçları verilmiş ve değerlendirilmiştir. Sürekli filtre sisteminde uçucu asitlerin ve biyokitle dağılımının homojenizasyonuna yönelik olarak uygulanan kademeli besleme koşullarında sistem veriminin işletme parametrelerine bağımlı olarak tüm akımın alttan beslenmesine kıyasla % 4-20 artış gösterdiği deneysel olarak saptanmıştır. Sürekli filtre çalışmalarında sübstrat giderimine karşın sistemde inert madde oluşumunun hesaplanmasına yönelik yöntemler ayrıntılı olarak verilmiştir. Melas besleme koşullarında sistemde oluşan inert madde miktarının giderilen KOI'nin % 6.7-13'ü aralığında, CH_3COOH besleme koşullarında ise inert madde oluşumunun giderilen KOI'nin % 3-4.7 si aralığında değiştiği deneysel olarak saptanmıştır.

Biyofilm kinetiğinin havasız filtre sistemine uygulanması aşamasında 2 model yaklaşım tanımlanmıştır. Havasız filtrenin tam karışımli seri reaktörlerden teşekkül ettiğinin varsayıldığı birinci model yaklaşımda herbir kompartman için birinci, $(1/2)$ ve sıfırıncı dereceden reaksiyon hız sabitleri hesaplanmıştır.

Filtre sisteminin piston akışli sabit yatak reaktörü olarak kabul edildiği ikinci model yaklaşımda da reaksiyon hız sabitleri hesap edilmiştir. Her iki model yaklaşım sonucu sıvı faz sübstrat konsantrasyonunun $200\text{-}2300 \text{ mg/lt}$ aralığında $(1/2)$ dereceden reaksiyonun geçerli olduğu vurgulanmıştır. Değişik işletme koşullarında $(1/2)$ dereceden reaksiyon hız sabitlerinin $20.0\text{-}160.0 \text{ (mg/lt)}^{1/2} \text{ gün}^{-1}$ aralığında değiştiği saptanmıştır. Reaksiyon hız sabitlerinin organik yüklemenin fonksiyonu olarak değiştiği deneysel sonuçların bu yönde değerlendirilmesi ile ortaya konmuştur.

Çalışmaların tüm sonuçları beşinci bölümde ayrıntılı olarak sunulmuştur.

SUMMARY

KINETICS OF STRONG WASTE TREATMENT BY ANAEROBIC UPFLOW FILTERS

Anaerobic waste treatment is an important biological process that has long been used in the stabilization of municipal sludges. More recently there is an increasing interest in applying this process in the treatment of high and medium strength soluble and colloidal wastes.

Depending upon the wastewater characteristics application of anaerobic processes have some advantages over aerobic ones. The cost of aeration increases with increasing concentration of organic matter and at some 5 gr COD/lit of substrate concentration, the system becomes oxygen limited. The only way to overcome the problem is to increase the hydraulic detention time ensuring sufficient oxygen transfer to the process. In the case of treatment of strong wastes ($\text{COD} \geq 5$ gr/lit) through anaerobic processes, elimination of costly aeration equipments and minimization of sludge removal facilities reduce the total cost of treatment. Furthermore CH_4 gas obtained from anaerobic systems as a final product can be used as an alternative fuel supply. Thus the borderline between these two different processes should be carefully drawn through economical and technological considerations.

Conventional processes, contact processes, anaerobic filters and anaerobic sludge blanket systems are examples for anaerobic processes that have found wide application in waste treatment while expanded bed and fluidized bed anaerobic processes have received more attention especially in treatment of low-strength wastewaters in the last decade.

Despite wide spread use of anaerobic treatment, optimum process performance is seldom achieved because a high degree of empiricism still prevails in design of such systems. As regard to the environmental and operational conditions in anaerobic treatment, degradation of organic material through the action of two different groups of bacteria follows such a complex pathway that creates difficulties to understand the infrastructure of treatment mechanism. Thus, the evaluation of the rational basis for design and control is essential to the realization of full potential of anaerobic processes.

There are basically two different approaches to the design of anaerobic treatment processes.

- The traditional approach by which years of experience is synthesized into permissible loading figures mainly appear in terms of hydraulic and organic loading values. Then the resulting degree of purification is expected.

- The conceptual approach by which it is attempted to simulate the processes involved to such degree that the purification result can be predicted.

Within the limits of experience, the traditional approach works

well but it is somewhat dangerous to extrapolate the conditions beyond the general range of experience. The conceptual approach, on the other hand, strives to incorporate the main features of the process to increase the generality of design parameters for practical applications in a wide range.

In the framework of this study treatment of strong wastes, in an upflow anaerobic filter was investigated in detail. The main objective of the study was the evaluation of such parameters that can be used for design and control of anaerobic biofilm reactors for industrial purposes. Modelling of the system through kinetical approaches applying conventional biofilm kinetics for anaerobic fixed film system was emphasized rather than determination of design parameters through traditional approaches.

In the first chapter, the importance and the main objectives of the study are defined in detail. Global economical and technological concepts of anaerobic treatment are also discussed.

In the second chapter, the basic principles of anaerobic processes are given. The effect of environmental parameters on process performance, the stoichiometries of anaerobic reactions, energetics of anaerobic processes are discussed.

Approaches for modelling of anaerobic fixed film systems through kinetical considerations in biofilm systems are emphasized. The results of extensive literature survey based on the studies on the treatment of strong wastes in anaerobic systems especially in anaerobic fixed film systems are discussed in detail. The traditional and conceptual approaches and basic design parameters for practical purposes are also defined.

Experimental work plan is outlined within the third chapter. Molasses solutions which syntetically prepared in laboratory conditions were used as carbon source through experimental studies. The nutrients (N,P) and trace elements such as Mg^{+2} , Fe^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} , S^{-2} were added into feeding solutions in such amounts that proposed in literature. The ratio of COD/N/P was adjusted as to be 300/7/2. Kinetic parameters for molasses were determined using a completely mixed anaerobic suspended culture batch reactor with a volume of 1 liter. The diffusional resistances were eliminated in batch reactor setting vigorous mixing conditions in order to use Monod kinetics for determination of kinetic parameters.

An anaerobic upflow filter was used through continious filtration experiments. The void volume and corresponding void fraction within the filter were 19.85 lt and 0.44 respectively. Cylindrical PVC materials with 4 cm in diameter and 1 cm in height were packed into the reactor to encourage the biofilm build-up. The continious anaerobic filter was operated different organic and hydraulic loading values in the range of 1.38-18.89 kg COD/ m^3 -day and 0.4-3.02 lt/lt-day respectively. The substrate concentrations of feeding solutions were selected to be 2500, 6500, 9500, 12500 mg COD/lt in order to determine the effect of influent's substrate concentration on system's performance.

The hydraulics of the continuous filter was observed to be affected by organic loading applied on the system. The hydraulic regime of the filter was determined to follow 'Dispersed Plug Flow' pattern in the range of 2 kg COD/m³-day and 16 kg COD/m³-day with corresponding D/uL values of 0.10 and 0.23 respectively.

Feeding solutions substrate concentrations pH, volatile acids, COD, alkalinity were measured daily while the gas volume was measured continuously using an electronic low gasmeter and a wet gasmeter connected each other in series. All of the experimental studies were carried out in a reference room in which the temperature was kept to be 35±2°C. Standard methods were used for analytical measurements.

In the fourth chapter, the experimental results are presented and discussed. In view of the results obtained from completely mixed anaerobic batch reactor, the kinetic parameters for molasses were determined to be

$$k = \frac{\bar{\mu}_m}{Y} = 2.31 \text{ gün}^{-1}$$

$$K_s = 650 \text{ mg/l}$$

Considering Y values to be 0.1 mg UAK/mg COD as given in literature for combined cultures in anaerobic processes, the value for $\bar{\mu}_m$ can be calculated to be 0.23 gün⁻¹.

In continuous filter studies, it was observed that removal of substrate takes place in the lower part of the filter and is associated with great amount of biomass in suspension. Depending on the operational conditions no treatment was observed beyond a certain height of the filter. The biogas obtained from the system was determined to be increasing with organic load applied on the filter. As a general trend the composition of CH₄ gas in gas stream was found to be increasing with increasing substrate concentration and hydraulic detention time. It was also measured that the CH₄ composition in the gas phase was in the range of 55-73 % under various operational conditions.

Extensive work was carried out for investigation of effects of step-loading application on system's performance. It was observed that step-loading has some advantages over the cases in which the substrate is totally fed from the bottom of the filter. The system's performance was increased by 4-20 % in terms of % removal of COD under step-loading conditions. Furthermore volatile acid and COD distribution within the system was somewhat stabilized when step-loading was applied on the system.

Inert material production relevant to substrate removal within the system was determined through kinetic studies. Thus we were able to determine the substrate concentrations in terms of biodegradable COD units at any point within the filter. Biodegradable COD values were used in kinetic rate expressions. It was determined that the inert material produced through biochemical reactions is about 6.7-13 % of COD removed

in the system. CH_3COOH when used as substrate, the inert material production was calculated to be 3-4.7 % of substrate removed in terms of COD.

Regarding the experimental results, the inert material concentration in effluent was calculated by the following equation.

$$S_{10}(\text{uA}) = 0.085 \left(\frac{Q}{V} S_0(\text{KOI}) - 2500 \right)$$

Assuming the filter operating at sufficiently high detention time and the flow regime to be plug-flow the concentration of the biodegradable organics not converted to volatile acids in effluent can be considered to be negligible. Thus the total COD value of the effluent has been calculated simply by summing the values of inert material concentration and volatile acid concentration in terms of COD.

$$S_{10}(\text{KOI}) = S_{10}(\text{inert}) + S_{10}(\text{uA})$$

In the case of highly loaded conditions under which the concentration of organics can not be neglected in effluent, the total COD value of the effluent has been calculated either using the figures corresponding to % removal v.s. organic loading or substrate removal rate v.s. organic loading.

The continuous filter was modelled to be completely mixed reactors in series and a plug-flow reactor as a whole from kinetical point of view. Assuming zero order intrinsic reaction rate in partially penetrated bio-film, it was observed that the substrate removal rate follows 1/2 order of reaction with respect to the bulk liquid concentration of biodegradable substrate, in the range of 200-2300 mg COD/lit. Beyond these limits zero order and first order removal rate constants were also evaluated. The rate constants calculated for different parts of the filter are given in the following:

$k_0(0-1) = 65 \text{ gr/lit-gün}$	$k_{1/2}(0-1) = 330-492 (\text{mg/lit})^{1/2} \text{ gün}^{-1}$
	$k_1(0-1) = 27.5 \text{ gün}^{-1}$
$k_0(1-3) = 10 \text{ gr/lit-gün}$	$k_{1/2}(1-3) = 33-156 (\text{mg/lit})^{1/2} \text{ gün}^{-1}$
	$k_1(1-3) = 6.89 \text{ gün}^{-1}$
$k_0(3-4) = 4 \text{ gr/lit-gün}$	$k_{1/2}(3-4) = 47.9-115 (\text{mg/lit})^{1/2} \text{ gün}^{-1}$
	$k_1(3-4) = 2.86 \text{ gün}^{-1}$
$k_0(4-5) = 3 \text{ gr/lit-gün}$	$k_{1/2}(4-5) = 20-70 (\text{mg/lit})^{1/2} \text{ gün}^{-1}$
	$k_1(4-5) = 2.66 \text{ gün}^{-1}$

It was also determined that rate constants are highly effected by organic loading applied on the system.

Thus, we concluded that the gas generation in the biofilm and hydrolic loading are both effective on substrate transfer mechanism into biofilm.

It can be easily seen that the reaction rate constants within the part (0-1) of the filter were comparatively higher than those in the upper parts of the filter. It was concluded that relatively higher amount of biomass in suspension within the part (0-1) was the answer to the question. Using the kinetic parameters determined through experimental studies, it was calculated that the total biomass concentration within the part (0-1) was approximately 35000 mg/l^t when maximum substrate removal rate was achieved.

Considering the continious filter to be a plug flow fixed film reactor beyond the part (0-1), linear relations were observed between hydraulic detention time and square root of effluent COD concentrations in the range of 200-2200 mg/l^t under different operational conditions. Thus it was shown that (1/2) order of reaction could be applicable for anaerobic fixed film systems. The rate constants for (1/2) order of reaction were calculated to be changing between 30.4-160 (mg/l^t)^{1/2} day⁻¹ which were very similiar what were observed through completely mixed reactors in series model approach.

It was also determined that the rate constants calculated for (1/2) order of reaction were increasing with increasing organic load applied on the part of the filter of interest. The organic load, when considered, is the multiplication of two components which are hydraulic loading and substrate concentration. Since hydraulic flow rate and concentration gradient both positively affect mass transfer into the biofilm, the results were considered to be well fitted on what was expected in this respect. Additionally the gas released through the biofilm should increase the mass transfer into the biofilm as discussed in literature.

As a result, extensive work has been carried out for evaluation of kinetics of strong waste treatment by anaerobic upflow filters. In addition to this some operation practices which can be well adapted for industrial applications were aimed to be given from engineering point of view.

We believe that the present work will be useful for whom dealing with wastewater treatment aspects in fixed film systems as regard the methods and approaches defined within the framework of the study.

The results are summarized in the fifth chapter.

BÖLÜM I

1. GİRİŞ

1.1. ÇALIŞMANIN ÖNEM VE ANLAMI

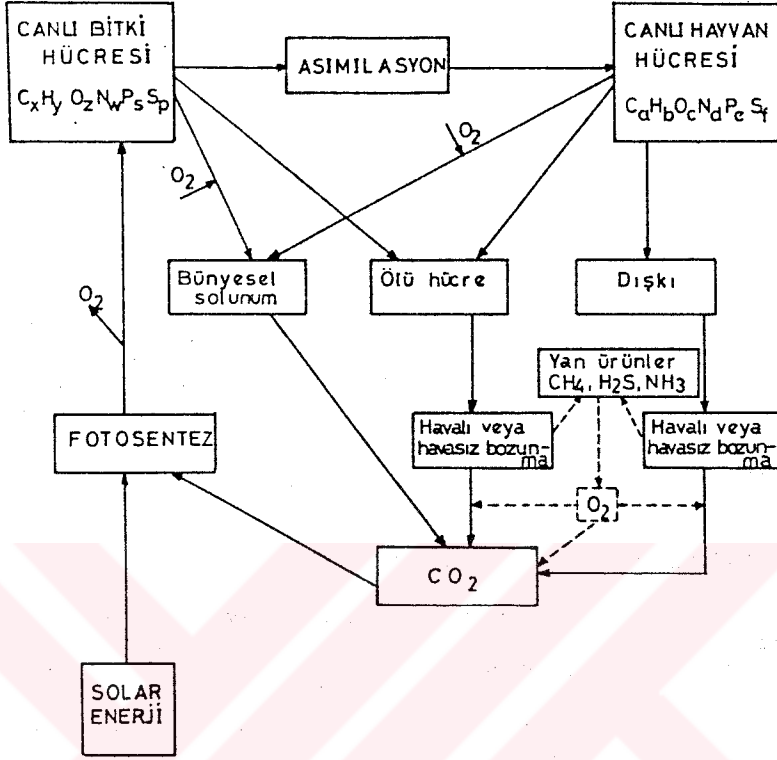
Biyolojik olarak bozunabilir karbon kaynağı içeren atıkların alıcı ortamlara deşarjı sürecinde, ekolojik denge üzerindeki etkileri oldukça karmaşık bir yapıya sahiptir.

Karbon yaşayan mikroorganizmaların metabolizmik faaliyetlerinin devamı için gerekli temel unsur olmaktadır. Yüksek miktarlarda kullanılabılır. Karbon içeren atıksuların alıcı ortama deşarjı sonucu oluşan denge durumunda karbon kaynağının oksidasyonu için gerekli oksijenin kısıtlayıcı parametre olması havasız koşulların oluşmasına neden olmaktadır. Havasız koşullarda SO_4^{2-} iyonlarının ve organik sülfür bileşiklerinin H_2S 'e, NO_3^- ve NO_2^- iyonlarının N_2 gazına, organik azot bileşiklerinin NH_3 'a ve organik karbonun CO_2 ve CH_4 gazlarına dönüşmesi genel hatları ile alıcı ortamda arzu edilmeyen koşulların oluşmasına yol açmaktadır(1)(2)(3). ŞEKİL 1.1'de karbonun doğada çevrimi mekanizması şematik olarak verilmektedir(4).

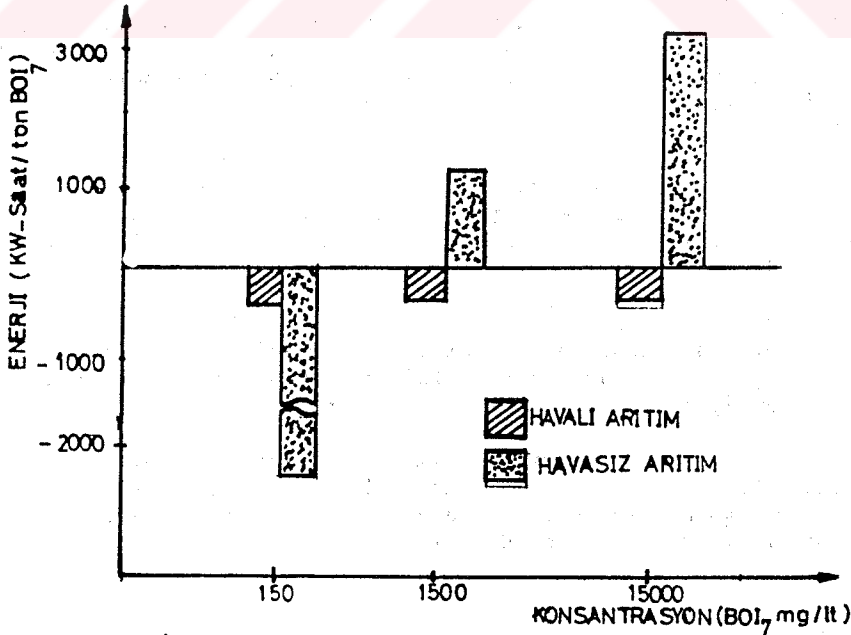
Atıksularda mevcut karbon kaynağının alıcı ortamda yaratacağı olumsuz etkilerin giderilmesi yönünde uygulamaya konan havalı ve havasız arıtım tekniklerinin seçimi aşağıda belirlenen parametrelere bağımlı olmaktadır(5).

- Atıksu karakteri
- Bölgesel koşullar (Alıcı ortam, Deşarj standartları vs.)
- Uygulanacak arıtım teknolojisi yönünde bilgi birikimi
- Maliyet (Sabit yatırım, işletme maliyeti).

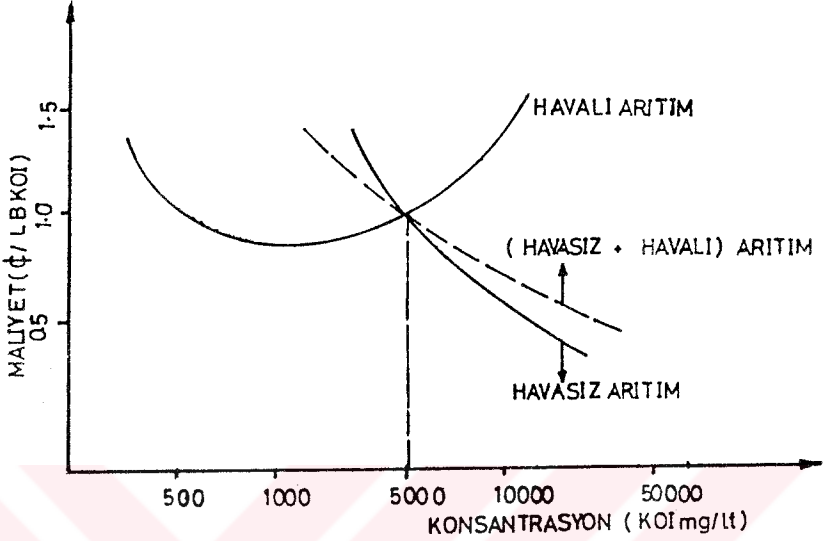
Son yıllarda yapılmış çalışmaların ışığında biyolojik olarak bozunabilir, karbon kaynağı içeren atıksuların arıtımında kullanılan havalı ve havasız tekniklerin enerji gereksinimi ve maliyetine ilişkin genel değerlendirmeler ŞEKİL 1.2 ve ŞEKİL 1.3'te verilmiştir(6)(7).



ŞEKLİ 1.1. Doğada Karbon Çevrimi



ŞEKLİ 1.2. Havali ve Havasız Arıtım Proseslerinde Enerji Gereksinimi



ŞEKİL 1.3. Havalı ve Havasız Sistemlerin Toplam Maliyetlerinin Mukayesesi

ŞEKİL 1.2 ve ŞEKİL 1.3'de görüldüğü gibi atıksuda mevcut karbon kaynağı konsantrasyonu uygulamaya konacak sistemin maliyeti ve enerji gereksinimini büyük oranda etkilemektedir. Pratik bir yaklaşım olarak 5000 mg/l't ve daha yüksek miktarlarda KOİ içeren atıksuların arıtımında havasız tekniklerin uygulanması enerji gereksinimi ve toplam maliyet (sabit yatırım + işletme maliyeti) yönünden avantaj sağlayacaktır. Son yıllarda yüksek konsantrasyonlarda karbon kaynağı içeren atıksuların arıtımında yaygın kullanım sahası bulmuş havasız sistemler aşağıda verilmektedir(8) (9).

- Konvansiyonel havasız sistemler
- Havasız kontak prosesler
- Sabit yataklı sistemler
- Çamur yatağı sistemleri
- Genişletilmiş yatak sistemleri
- Akışkan yatak sistemleri

Kuvvetli atıkların havasız sistemlerde arıtımı sürecinde atıksu karakterine bağımlı olarak yapılacak sistem optimizasyonu, uygulamaya konacak teknikler konusunda detaylı bilgi birikimini gerektirmektedir. Havasız filtre sistemlerinin teknolojik esaslarının belirlenmesi yönünde yürütülen çalışmalar mevcut bilgi birikimine katkıda bulunacak ve bu tür sistemlerin endüstriyel ölçekte uygulamaya konması aşamasında işletme problemlerinin en aza indirilmesine yardımcı olacaktır.

1.2. ÇALIŞMANIN AMAÇ VE KAPSAMI

Çalışmanın temel amacı yüksek konsantrasyonlarda organik madde içeren atıksuların yukarı akışlı havasız filtrelerde arıtımı mekanizmasının incelenmesi ve sistemde sübstrat giderim kinetiğinin temel olarak alındığı model yaklaşımların ortaya konmasıdır.

Yüksek miktarlarda ($KOI \geq 5000$ mg/lt) organik madde içeren atıksuların yukarı akışlı havasız filtrelerde arıtımı yönünde pekçok araştırma yapılmış olmasına karşın, bu tip sistemlerde sübstrat giderim kinetiğinin incelenmesine yönelik çalışmalar oldukça kısıtlıdır. Bu nedenle bu tip sistemlerin endüstriyel uygulama yönünde tasarımı aşamasında klasik parametrelerin (hidrolik yükleme, organik yükleme v.b) temel olarak alınması kaçınılmaz olmaktadır. Bu durum değişken işletme koşullarında sistemde kontrol zorluklarına ve çoğu hallerde arıtım veriminin düşmesine neden olmaktadır.

Mühendislik uygulamaları yönünden bu tip sistemlerde sübstrat giderim mekanizmasının kinetik yaklaşımlar bazında tanımlanması ve tasarım parametrelerinin sistem karakteristiklerini de içeren temel esaslara dayandırılması bu yönde mevcut boşluğu dolduracaktır.

Bu esaslar çerçevesinde ve belirlenen temel amaç doğrultusunda yürütülen çalışmalar aşağıda verilmektedir.

- Havasız filtrelerde uygulanabilir kinetik yaklaşımların saptanması,
- Kesikli havasız reaktörde karbon kaynağı olarak kullanılan melâs için kinetik parametrelerin hesaplanması,
- Sistem hidroliğinin işletme parametreleri bazında tanımlanması,
- Havasız filtrede inert madde oluşumunun sübstrat giderimine bağlı olarak hesaplanması,
- Kademeli besleme koşullarında filtrede arıtım veriminin işletme parametreleri bazında saptanması.

Sistem karakteristiklerinin planlanan deney programı çerçevesinde tanımlanmasından sonra, sistemde sübstrat giderimine yönelik kinetik model yaklaşımları ele alınmış ve belirli işletme koşullarında sistem veriminin değişimi kontrol edilebilir temel parametreler bazında tanımlanmıştır.

Bulguların değerlendirilmesi aşamasında bu tür sistemlerin endüstriyel ölçekte uygulamaya konmasında sistem verimini arttıracak, işletme ve kontrol kolaylığı sağlayacak teknolojik esasların tanımlanmasına ağırlık verilmiştir.

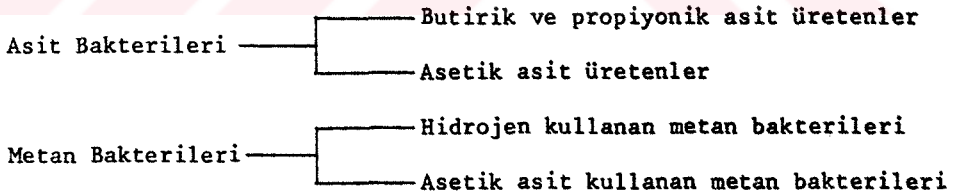
BÖLÜM II

2. HAVASIZ ARITMA SÜRECİ VE KİNETİĞİ KONUSUNDA YAPILMIŞ ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

2.1. HAVASIZ SÜREÇLERİN BİYOKİMYA VE MİKROBİYOLOJİSİ

2.1.1. Mikrobiyoloji

Kompleks yapıdaki organik maddenin havasız ortamda biyokimyasal reaksiyonlarla sonuç ürünlere dönüştürülmesi oldukça karmaşık bir mekanizmaya sahiptir. Bununla birlikte organik maddenin havasız ortamda bozunmasında etkin mikroorganizmaları genelde 2 grupta toplamak mümkün olmaktadır(10)(11).



Asit fermentasyonunda etkin bakteriler fakültatif karakterli olup en yaygın türleri Aerobacter, Clostridium, Escherichin, Lactobacillus Psedomonas, Streptococcus'tur. Asit bakterileri için en uygun pH aralığının 5.0-7.0 olduğu literatürde verilmektedir.

Asit fermentasyonu sonucu ortaya çıkan ara ürünlerin sonuç ürünlere dönüştürülmesinde etkin metan bakterileri ve karakteristik dönüşüm reaksiyonları TABLO 2.1.1.1'de verilmiştir.

Organik maddenin enzimatik reaksiyonlar sonucu sonuç ürünlere dönüştürülmesi 3 temel aşamada gerçekleştirilmektedir(12)(13)(14).

- Katı veya yüksek moleküllü çözünmüş organiklerin düşük moleküllü çözünmüş organik maddelere hidrolizi,

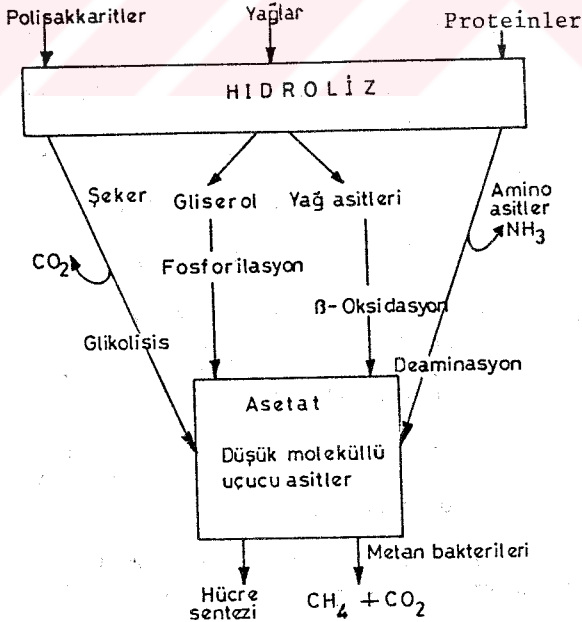
- Düşük moleküllü çözünmüş organiklerin asit bakterileri tarafından uçucu asitlere dönüştürülmesi,

Tablo 2.1.1.1. Değişik Metan Bakterileri ve Karakteristik Dönüşüm Reaksiyonları

Bakteri	Substrat	Sonuç Ürünü
Methanobakterium	CO	CH ₄
Formicum	H ₂ + CO ₂	CH ₄
M.Mobilis	H ₂ + CO ₂	CH ₄
M.Propionicum	Propiyonat	CO ₂ + CH ₃ COOH
M.Sohnqenii	Asetat, Butirat	CH ₄ + CO ₂
Methanosarcian	H ₂ + CO ₂	CH ₄
Barkeni	Metanol	CH ₄
Barkeri	Asetat	CH ₄ + CO ₂
M.Methanica	Asetat	CH ₄ + CO ₂
Methanica	Butirat	CH ₄ + CO ₂

- Uçucu asitlerin metan bakteri tarafından CO₂ ve CH₄ gazına dönüştürülmesi.

ŞEKİL 2.1.1.1'de organik maddenin sonuç ürünlerine dönüşümü şematik olarak verilmiştir(5).

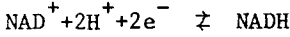


ŞEKİL 2.1.1.1. Organik maddenin havasız ortamda sonuç ürünlerine dönüşüm mekanizması

2.1.2. Havasız Proseslerin Enerji Bağıntıları ve Stokiyometrisi

Organik maddenin asit bakterileri tarafından düşük moleküllü uçucu asitlere oksidasyonu sürecinde hücre yapısında mevcut elektron taşıyıcı molekül 'NICOTINAMIDE ADENINE DINUCLEOTIDE'nin indirgenmiş (NADH) ve oksitlenmiş (NAD⁺) konsantrasyonlarının toplam reaksiyon hızını ve çözelti fazındaki uçucu asit bileşimini kontrol eden parametreler olduğu kabul edilmektedir.

Organik maddenin uçucu asitlere oksidasyonu kademesinde açığa çıkan enerji hücre sentezinde kullanılırken, molekül yapısının bozulması ile ortaya çıkan hidrojen atomları taşıyıcı molekül NAD⁺ yi indirgemekte ve sistemden H₂ gazı olarak çıkmaktadır. Hidrojen atomu ile NAD⁺ arasındaki oksidasyon-redüksiyon reaksiyonu aşağıda verilmektedir(15)(16).



Yukarıda verilen reaksiyonun redoks potansiyeli aşağıdaki eşitlikle hesaplanmaktadır(17).

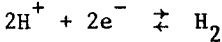
$$E_{(\text{NADH}/\text{NAD}^+)} = E^0 - \frac{RT}{2n} \ln \frac{(\text{NADH})}{(\text{NAD}^+)(\text{H}^+)}$$

$$E_{(\text{NADH}/\text{NAD}^+)} = E^0 - 30.54 \log \frac{(\text{NADH})}{(\text{NAD}^+)(\text{H}^+)} \quad (35^\circ\text{C})$$

Reaksiyon için standart redoks potansiyeli (E⁰) literatürde -113 mV olarak verilmektedir.

$$E_{\text{NADH}/\text{NAD}^+} = -113 - 30.54 \log \frac{(\text{NADH})}{(\text{NAD}^+)(\text{H}^+)} \quad \text{olur.}$$

Hidrojen için denge halinde yarı-reaksiyon enerji denklemi yazıldığında



$$E_{\text{H}_2/\text{H}^+} = E^0 - 30.54 \log \frac{\text{pH}_2}{(\text{H}^+)^2}$$

(H₂/H⁺) için standart redoks potansiyeli (E⁰) sıfır olduğu için

$$E_{(\text{H}_2/\text{H}^+)} = -30.54 \log \frac{\text{pH}_2}{(\text{H}^+)^2} \quad \text{yazılır.}$$

Yukarıda verilen eşitliklerin düzenlenmesi ile pH=7.0 değerinde

$$\frac{(\text{NADH})}{(\text{NAD}^+)} = 1950 (\text{pH}_2) \text{ hesaplanmaktadır.}$$

TABLO 2.1.2.1'de pH=7.0 ve 35°C sıcaklıkta (NADH/NAD⁺) oranının gaz fazındaki hidrojen konsantrasyonu ve redoks potansiyeli arasındaki bağıntısı verilmektedir.

TABLO 2.1.2.1. (NADH/NAD⁺) Oranının Redoks İle Değişimi Potansiyeli ve Gaz Fazı H₂ nin Kısmi Basıncı

(NADH/NAD ⁺)	Redoks Potansiyeli (MV)	H ₂ Gazı Kısmi Basıncı (atm.)
0.01	-265	5.1 10 ⁻⁶
0.1	-296	5.1 10 ⁻⁵
1.0	-327	5.1 10 ⁻⁴
10	-357	5.1 10 ⁻³
100	-388	5.1 10 ⁻²

Öte yandan sistemde organik madde kullanım hızının Monod kinetiğine uyduğu ve hızı kontrol eden parametrenin (NAD⁺) olduğu varsayımı ile maksimum organik madde kullanımı hızı (R_G)(18)

$$R_G = k_m \times \frac{(\text{Organik})}{K_s + (\text{Organik})}$$

$$\frac{d(\text{Organik})}{dt} = R_G \frac{NAD^+}{(NADH+NAD^+)}$$

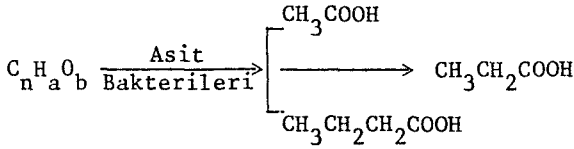
Yukarıdaki eşitlik gözönünde tutulduğunda NAD⁺ konsantrasyonunun NADH konsantrasyonundan çok büyük olması takdirinde (NAD⁺>>NADH) sistemde organik maddenin kullanım hızı maksimum değere ulaşmaktadır. Sıhhatli çalışan havasız bir reaktörde ortamın redoks potansiyeli -265 mV iken sistemden çıkan gazlarda H₂ nin kısmi basıncı 5.1x10⁻⁶ atmosfer değerindedir.

Organik maddenin uçucu asitlere dönüştürülmesi aşamasında ortaya çıkan H₂ gazının sistemde birikimi organik maddenin kullanım hızını ters yönde etkilemektedir. Bu durumda sistemde hidrojen birikiminin önlenmesi yönünde 2 tür bakteriyel faaliyet sözkonusu olmaktadır(12)(19).

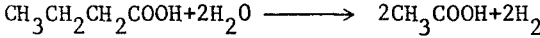
- Organik maddenin asit bakterileri tarafından hidrojen üretiminin daha düşük olduğu butirik asit veya hidrojenin kullanıldığı propiyonik aside dönüşümü,

- Hidrojenin ortamda mevcut metan bakterileri tarafından CO₂ ile enzimatik reaksiyonlar sonucu CH₄ gazına dönüştürülmesi.

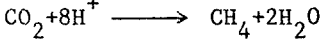
Bu bilgilerin ışığında ampirik formülü C_nH_aO_b olarak kabul edilen organik maddenin biyokimyasal reaksiyonlar sonucu CO₂ ve CH₄ gazına dönüştürülmesi aşağıda verilen stoikiometrik reaksiyonlarla açıklanabilir(19) (20).



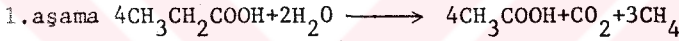
Butirik ve propiyonik asitlerden asetik asit oluşumu



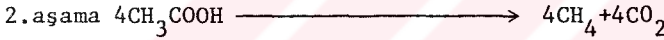
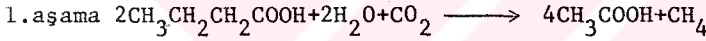
Uçucu asitlerin dönüşümü



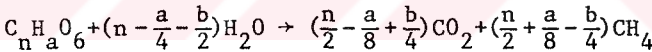
Propiyonik asidin dönüşümü



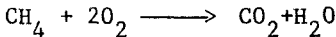
Butirik asidin dönüşümü



Toplam reaksiyon



Sistemde oluşan metan gazının oksijen eşdeğeri cinsinden hesabında aşağıda verilen stokiometrik eşitlik kullanılmaktadır.



Yukarıda verilen stokiometrik denklemden 16 gr CH₄ gazı (N.Ş.A. 22,4 lt) 64 gr oksijene (KOİ) eşdeğer olmaktadır. Bu durumda havasız fermentasyon sonucu sistemde giderilen 1 gr KOİ N.Ş.A. (0°C, 1 atm.) 0,35 lt CH₄ gazına eşdeğer olmaktadır.

2.1.3. Havasız Bakterilerin Kinetik Parametreleri

Daha önceki bölümde verilen bilgilerin ışığında organik maddenin havasız reaksiyonlarla sonuç ürünlerine dönüştürülmesinde iki farklı bakteri grubunun etkin olduğu vurgulanmıştı. Biyolojik reaksiyonlar sonucu ortaya çıkan enerjinin yeni hücre sentezinde kullanılmasından hareket ederek farklı bakteri gruplarının metabolizmalarının ve üreme hızlarının aşağıda verilen parametrelere bağlı olduğu söylenebilir.

- Maksimum spesifik büyüme hızı $\hat{\mu}$ (gün^{-1})
- Üreme katsayısı, Y (grUAK/grKOI)
- Birim mikroorganizma başına maksimum substrat giderme hızı, r_x (grKOI/grUAK-gün)
- Bakteriyel ölüm hız sabiti, k_d (gün^{-1})
- Yarı doyunluk sabiti, K_s (gr/m^3)

Belirli koşullarda çalıştırılan reaktörde biyokimyasal reaksiyonun Monod kinetiğine uyduğu varsayılırsa, sübstrat kullanımı hızı;

$$\frac{ds}{dt} = \frac{kxs}{K_s + s} - k_d x$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{\hat{\mu}}{Y} \frac{xs}{K_s + s} - k_d x \quad \text{olur.}$$

Bakteriyel üreme hücre yapısındaki Adenosin di-fosfatın (ADP), Adenosin 3-fosfat'a (ATP), çevrilmesiyle yürüyen bir proses olup 1 mol ATP 10 gr biyokitle oluşumunu sağlayacak enerji ihtiva etmektedir. Bu nedenle birim miktardaki substrat giderimi ile sistemde üreyen bakteri miktarı arasında kinetik parametreler cinsinden bir bağımlılık bulunması zorunlu olmaktadır(17).

TABLO 2.1.3.1. ve TABLO 2.1.3.2'de asit ve metan bakterileri için kinetik parametrelerin literatür değerleri verilmektedir(21)(22)(23)(24).

TABLO 2.1.3.1. Asit Üreten Bakteriler İçin Bazı Kinetik Parametre Değerleri

$\hat{\mu}$ (gün^{-1})	Y (grUAK/grKOI)	K_s (mg/lt)	k_d (gün^{-1})	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)
3.0	0.17	23	6.10	37
3.8	0.40	37000	0.79	37
-	-	250-3200	-	-
>1.33	0.54	-	0.87	38
-	0.15	192	-	35
-	0.41	-	0.10	35

TABLO 2.1.3.2. Metan Bakterileri için Bazı Kinetik Parametre Değerleri

μ (gün ⁻¹)	Y (grUAK/grKOl)	K _s (mg/lc)	k _d (gün ⁻¹)	Sıcaklık (°C)
0.08	0.02	2	-	35
0.34	0.04	160	0.02	35
-	0.04	200	0.01-0.02	30
-	0.04	160	0.02	35
-	0.04	950	0.02	25
0.40	0.05	154	0.01	35

Organik maddenin iki ayrı tür bakterinin aynı anda sistemde bulunmasıyla sonuç ürünlere çevrilmesi ardışık reaksiyonlarla gerçekleşmektedir. Yalnız tek bir tür bakteri türünün ortamda bulunması ile maksimum giderim verimi 10-14 kgKOl/kgUAK-gün mertebesinde iken, iki ayrı tür bakterinin aynı sistemde faaliyet göstermesi takdirinde maksimum giderme hızı enerji bağıntıları gözönünde tutulduğunda 1.7 kgKOl/kgUAK-gün seviyesine düşmektedir. İki farklı tür bakterinin aynı sistemde olması halinde maksimum organik madde giderim hızı aşağıdaki bağıntı ile hesaplanabilir(25).

$$r_{x(a+b)} = r_{x,a} \cdot Y_a / (Y_a + Y_b) \quad Y_b > Y_a$$
$$r_{x(a+b)} = r_{x,b} \cdot Y_b / (Y_a + Y_b) \quad Y_a > Y_b$$

İki farklı tür bakterinin aynı anda faaliyet gösterdiği sistemlere yönelik olarak yürütülen çalışmalarda karakteristik kinetik parametre değerleri TABLO 2.1.3.3'te verilmiştir(26)(27).

TABLO 2.1.3.3. Kombine Bakteri Ortamında Karakteristik Kinetik Parametre Değerleri

μ gün ⁻¹	Y grUAK/grKOl	r _x (kgKOl/kgUAK-gün)	Sıcaklık (°C)
0.16	0.21	0.8	35
0.27	0.19	1.4	35
-	0.14	0.9	35
-	0.10	4.0	-
-	0.03 - 0.18	0.4-1.1	30

2.2. HAVASIZ SÜREÇLERİ ETKİLEYEN ÇEVRESEL FAKTÖRLER

Havasız prosesler havalı proseslere kıyasla çevresel faktörlere oldukça hassastır. Özellikle çevresel faktörlerdeki ani değişimler proses veriminin büyük ölçüde azalmasına neden olabilmektedir. Bu bölümde havasız prosesler üzerinde birinci dereceden etkili çevresel faktörler ele alınmış ve bu etkilerin sistem verimi yönünden en aza indirilmesi yönünde uygulama esasları tanımlanmıştır.

2.1.1. Sıcaklık

Mezofilik bakteriler için optimum sıcaklık literatürde 30-37°C aralığında verilmektedir. Organik maddenin havasız proseslerle arıtımı sürecinde, giderim hızı aşağıda verilen bağıntı ile hesap edilmektedir(28).

$$\frac{r_{x,T_1}}{r_{x,T_2}} = e^{k(T_1-T_2)}$$

Bu eşitlikte

r_{x,T_1} = T₁ sıcaklığında organik madde giderim hızı (grKOI/grUAK-gün)

r_{x,T_2} = T₂ sıcaklığında organik madde giderim hızı (grKOI/grUAK-gün)

k = Sabit (°C⁻¹)

T₁, T₂ = Sıcaklık (°C)

Yukarıda verilen eşitlikte k sıcaklık sabiti olup mezofilik bakteriler için yapılan çalışmalarda 0.1°C⁻¹ mertebesinde olduğu hesaplanmaktadır.

2.2.2. Besi Maddeleri

Havasız proseslerde hücre büyümesi için gerekli temel besin maddeleri (N,P) havalı proseslere kıyasla daha az olmaktadır. Speece ve McCarthy havasız proseslerde oluşan biyokitlenin N ve P bileşimini sırasıyla % 10.5 ve % 1.5 olarak hesaplamışlardır. Havasız proseslerde toplam KOI'nin % 10'unun hücre sentezinde kullanıldığı varsayılarak toplam KOI'nin % 1'i ve % 0.15'i oranında azot ve fosforun yeterli olacağı öngörülmektedir. Nitekim bu yönde yapılan çalışmaların sonucu olarak havasız proseslerde uygulanan KOI/N/P oranı 300/7/1 olarak verilmektedir(29).

Havasız proseslerde biyokitlerin metabolizmik faaliyetleri için temel element niteliğindeki N, P dışında bazı eser elementlerin varlığı bakteriyel aktiviteyi arttırmaktadır. Havasız proseslerin verimini arttıran eser elementlerin faydalı konsantrasyon değerleri ve etkileri Tablo 2.2.2.1'de verilmiştir.

TABLO 2.2.2.1. Havasız proseslerde eser elementlerin faydalı konsantrasyon değerleri ve etkileri

Element	Faydalı Konsantrasyon (mg/lt)	Etkileri
Fe ⁺²	200	Sülfür çökelmesi
Ni ⁺²	10	Aktivite artışı
Mg ⁺²	10-20	Flokülasyon
Ca ⁺²	10-40	Flokülasyon
Ba ⁺²	10-100	Flokülasyon
Co ⁺²	10	Vitamin B ₁₂
SO _n ⁻²	20	Aktivite Artışı

2.2.3. İnhibisyon ve Zehirlilik

Organik ve inorganik bileşiklerin belirli konsantrasyonlar üzerinde atıksuda mevcut olması biyolojik proseslerde biyokitlenin metabolizmik faaliyetlerinin yavaşlamasına ve hatta durmasına neden olabilmektedir. Organik ve inorganik yapıdaki çok sayıda bileşiklerin havasız bakteriler üzerindeki etkileri yönünde birçok çalışma yapılmış ve bu bileşiklerin havasız mikroorganizmaların faaliyetlerini yavaşlatan ve durduran kritik konsantrasyon değerleri saptanmıştır. Havasız arıtım sürecinde zehirlilik etkisine sahip bir kimyasal maddeye maruz kalan biyokitlenin, bu maddeye alışması söz konusu olabilmektedir. Havalı proseslerle arıtımı mümkün olmayan klorlu-fenol bileşiklerinin belirli bir alıştırmaya devresinden sonra havasız proseslerle arıtımının mümkün olduğu bu yönde yapılan çalışmaların sonucu olarak literatürde verilmektedir(30).

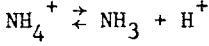
Bazı metal iyonlarının düşük miktarlardaki konsantrasyonları bakteriyel faaliyetleri arttırırken, belirli konsantrasyon değerlerinin üzerinde prosesi inhibite edebilmektedirler. Tablo 2.2.3.1'de bazı toprak alkali metal iyonlarının inhibisyona neden olan konsantrasyon değerleri verilmiştir(29)(31)(32)(33).

TABLO 2.2.3.1. Metal iyonlarının inhibisyon konsantrasyonları

KATYON	Orta Derecede İnhibisyon Konst(mg/lt)	Kuvvetli İnhibisyon Konst(mg/lt)
Na ⁺	3500-5500	8000
K ⁺	2500-4500	12000
Ca ⁺²	2500-4500	8000
Mg ⁺²	1000-1500	3000

Metal iyonlarının sistemde aynı anda birlikte bulunmaları durumunda inhibisyon etkisinin azalması (Antagonistik etki) veya artması (synergistik etki) söz konusu olabilmektedir.

Organik maddenin havasız reaksiyonlar sonucu bozunması sürecinde maddenin yapısındaki organik azot, amonyaka dönüştürülmektedir. Amonyak sistemin pH'ına bağımlı olarak sistemde NH_4^+ iyonu halinde ve iyonlaşmamış yapıda bulunmaktadır(29).



Özellikle düşük (H^+) iyonu konsantrasyonlarında yukarıda verilen denge iyonlaşmamış (NH_3) konsantrasyonunu lehinde değişmektedir. İyonlaşmamış NH_3 havasız bakteriler için zehirli etkiye sahip olup kritik konsantrasyonu 100-200 mg/lt'dir.

Havasız proseslerde inorganik yapıdaki SO_4^{-2} ve organik sülfür bileşiklerinin S^{-2} ye çevrilmesi sistemde S^{-2} inhibisyonuna neden olmaktadır. Sistemde mevcut toplam S^{-2} nin ($\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- + \text{S}^{-2}$) 100 mg/lt konsantrasyon değeri literatürde kritik değer olarak verilmektedir. Sistem pH'ının 6,5 değerinin altında olması S^{-2} inhibisyonunu arttırmaktadır.

Havasız proseslerde en uygun pH aralığı asit bakterileri için 6.0-7.0 olarak verilirken, metan bakterileri için en uygun pH aralığı 6.5-7.2 olmaktadır. Bu farklı iki tür bakterinin aynı sistemde faaliyet gösterdiği göz önünde tutulduğunda havasız prosesler için en uygun pH aralığının 6.5-7.0 olduğu söylenebilir.

Organik maddenin asit bakterileri tarafından uçucu asitlere dönüştürülmesi aşamasında oluşan uçucu asitlerin 1000 mg/lt konsantrasyon değerinin üzerine çıkması sistemde inhibisyona neden olabilmektedir. Özellikle ani yükleme koşullarında oluşacak propiyonik asit, asetik aside kıyasla daha fazla inhibisyon etkisine sahiptir.

Havasız proseslerde inhibisyona ve zehirliliğe neden olan parametrelerin belirlenmesinden sonra, zehirlilik etkisinin en aza indirilmesine yönelik öneriler aşağıda verilmiştir(33,34).

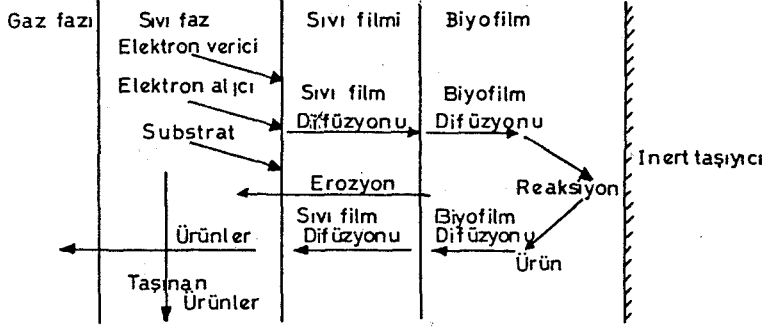
- Zehirliliğe neden olan maddelerin biyolojik sistemden önce uzaklaştırılması.
- Atıksuyun zehirlilik limitlerinin alt değerlerine kadar seyreltilmesi.
- Zehirliliğe neden olan maddenin çöktürülmesi veya kompleks halde tutulması.
- Sisteme zehirli maddenin etkisini azaltıcı başka madde ilavesi.
- Biyokitlenin zehirli maddeye alıştırılması.

2.3. HAVASIZ SÜREÇLERE BİYOFİLM KİNETİĞİNİN UYGULANMASI

Biyofilm sistemlerinde organik maddenin biyokitle tarafından sonuç ürünlere dönüştürülmesi sürecinde enzimatik reaksiyon hızını kontrol eden parametreler aşağıda verilmiştir(35)(36)(37).

- Sübstratın (Organik madde, besi maddesi v.s) sıvı fazdan biyofilm yüzeyine difüzyonu.
- Sübstratın biyofilm içerisine difüzyonu.
- Sübstratın biyokitle tarafından enzimatik reaksiyonlar sonucu tüketimi.

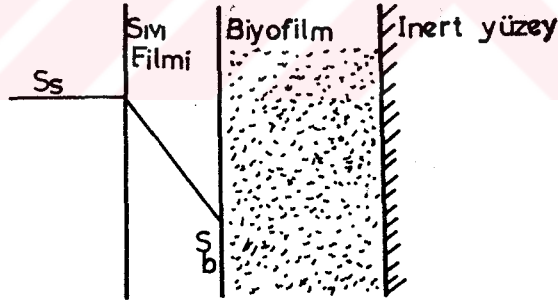
Biyofilm reaksiyonlarında sübstrat giderimini kontrol eden parametreler ŞEKİL 2.3.1'de şematik olarak gösterilmiştir.



ŞEKİL 2.3.1. Biyofilmde sübstrat kullanım hızını kısıtlayıcı parametrelerin şematik gösterilişi.

Sübstratın biyofilm sisteminde kullanım hızı sınırlayıcı proseslerin en yavaş olanı tarafından kontrol edilir. Bu nedenle bahsi geçen sınırlayıcıların kontrol parametresi olması durumunda biyofilm sistemlerinde sübstrat kullanımının kinetiği ayrı ayrı incelenmiştir(37)(38)(39)(40)(41)(42).

2.3.1. Sıvı Film Diffüzyonunun Kontrol Parametresi Olması



Sıvı film boyunca birim yüzeyden sübstrat transfer hızı

$$N = k_L (S_b - S_s)$$

Denge halinde

$$N = r_a = k_L (S_b - S_s) \text{ olur.}$$

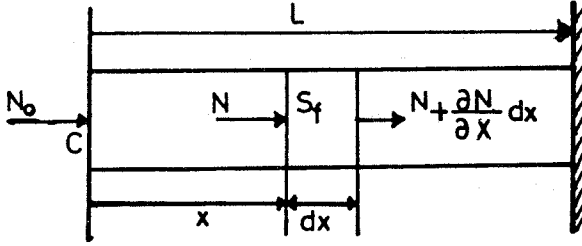
Sıvı film kütle transfer katsayısının (k_L) çok küçük olması durumunda

$$k_L S_b \ll r_v \quad S_s = 0 \quad \text{olur.}$$

$$r_a = k_L S_b \quad (1' \text{ dereceden reaksiyon}).$$

2.3.2. Biyofilm Diffüzyonu ve Birinci Dereceden Reaksiyon Yaklaşımı

Bu yaklaşım çerçevesinde sübstratın biyofilm içerisine diffüze olduğu ve birinci dereceden reaksiyonla tüketildiği varsayılmaktadır. Sıvı filmin sübstrat transferini engellemediği varsayılmaktadır. Bu durumda sübstratın biyofilm içerisine diffüzyonu ve birinci dereceden reaksiyonla tüketimi mekanizması ŞEKİL 2.3.2.1'de şematik olarak verilmiştir.



ŞEKİL 2.3.2.1. Sübstratın biyofilme diffüzyonu ve tüketimi

Biyofilm içerisinde, dx , boyunca kütle dengesi yazıldığında

$$N - r_f \cdot dx = N + \frac{\partial N}{\partial x} dx$$

$$\frac{\partial N}{\partial x} = -r_f \text{ bulunur.}$$

Öte yandan

$$N = -D \frac{\partial S_f}{\partial x} \text{ yazıldığında}$$

$$D \frac{\partial^2 S_f}{\partial x^2} = r_f \text{ yazılır.}$$

$$S = \frac{S_f}{S^*} \quad \xi = \frac{x}{L} \text{ yazılarak}$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial \xi^2} = \frac{L^2}{DS^*} \cdot r_f \text{ bulunur.}$$

Biyofilm içerisinde birinci dereceden reaksiyon kabul edildiğinde

$$r_f = k_1 S_f \text{ yazılır.}$$

Bu durumda

$$\frac{\partial^2 S}{\partial \xi^2} = k_1 \frac{L^2}{DS^*} S_f = k_1 \frac{L^2}{D} S$$

$$\begin{aligned} x=0 & \quad S=1 & \quad \xi=0 \\ x=L & & \quad \xi=1 \end{aligned} \text{ sınır şartlarında}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial \xi} &= 0 \\ S(x) &= \frac{\cosh\left(\frac{k_1(L-x)^2}{D}\right)^{1/2}}{\cosh \alpha} \text{ bulunur.} \end{aligned}$$

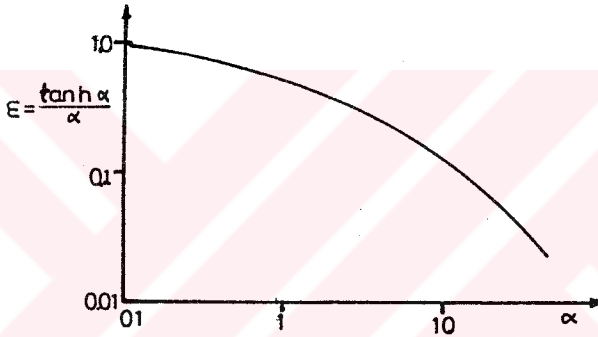
$$\alpha = \left(\frac{k_1 L^2}{D} \right)^{1/2}$$

$$r_a = N = -D \left(\frac{\partial S_f}{\partial x} \right)_{n=0} = k_1 L S^* \epsilon \quad \text{hesaplanır.}$$

Yukarıda verilen eşitlikte

$$\epsilon = \frac{\tanh \alpha}{\alpha} \quad \text{olarak verilmektedir.}$$

Substrat giderimi sıvı fazı substrat konsantrasyonuna göre birinci dereceden reaksiyon ile gerçekleşmektedir. ŞEKİL 2.3.2.2'de birinci dereceden reaksiyonun verim faktörünün (ϵ) biyofilm sabiti (α) ile değişimi şematik olarak verilmektedir.



ŞEKİL 2.3.2.2. Biyofilm içerisinde birinci dereceden substrat giderimi durumunda verim faktörünün biyofilm sabiti ile değişimi

2.3.3. Biyofilm Difüzyonu ve Biyofilmde Sıfıncı Dereceden Reaksiyon Yaklaşımı

Bu yaklaşım çerçevesinde substratın biyofilme diffüze olduğu ve sıfıncı dereceden reaksiyonla tüketildiği varsayılmaktadır. Substratın biyofilme tam difüzyonu ve kısmi difüzyonu hallerinde substrat giderimine yönelik hız eşitliklerinin türetilmesi mümkün olmaktadır.

Substratın biyofilme tam difüzyonu gözönünde tutulduğunda süreklilik denklemi yazılarak

$$\frac{\partial^2 S}{\partial \xi^2} = \frac{L^2}{DS^*} r_v \quad r_v = k_0 \quad (\text{sıfıncı dereceden substrat giderimi})$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial \xi^2} = \frac{k_0 L^2}{DS^*} = \frac{2}{\beta^2} \quad \beta = \left(\frac{2DS^*}{k_0 L^2} \right)^{1/2}$$

Bu eşitliklerde kısmi difüzyon oranı olmaktadır.

$$\begin{array}{lll} x = 0 & S = 1 & \xi = 0 \\ x = L & \frac{\partial S}{\partial \xi} = 0 & \xi = 1 \end{array}$$

Sınır koşullarında yukarıdaki eşitliğin çözümü

$$S = \frac{\xi^2}{\beta^2} - 2 \frac{\xi}{\beta} + 1 \quad \text{bulunur.}$$

$$r_a = -D \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_{x=0} = D \frac{S^*}{L} \cdot \frac{2}{\beta} = k_o L \quad \text{hesaplanır.}$$

Bu yaklaşımda substrat giderim hızının gerçek sıfırcı dereceden olduğu gözlenmektedir.

Süstratın biyofilm içerisine tam diffüze olmadığı (kısmî difüzyon) ve sıfırcı dereceden reaksiyonla giderildiği varsayıldığında süreklilik denklemleri yazılırsa;

$$\frac{\partial^2 S}{\partial \xi^2} = \frac{L^2}{DS^*} r_v \quad r_v = k_o \quad \text{yazılarak}$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial \xi^2} = \frac{k_o L^2}{DS^*} = \frac{2}{\beta^2} \quad \beta = \left(\frac{2DS^*}{k_o L^2} \right)^{1/2}$$

$$\begin{array}{lll} x=0 & S=1 & \xi=0 \\ x=\xi' & \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right) = 0 & \xi=\xi' \\ S=0 & \xi=\xi' & \end{array}$$

Sınır şartlarının yukarıda verilen eşitlilik kullanılması ile

$$S = \frac{\xi^2}{\beta^2} - 2 \frac{\xi}{\beta} + 1 \quad \text{bulunur.}$$

$$\xi' = \beta \quad \text{olur.}$$

Bu durumda birim yüzey başına reaksiyon hızı ifadesi

$$r_a = -D \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{-DS^*}{L} \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{\xi=0}$$

$$r_a = \frac{DS^*}{L} \frac{2}{\beta} = (2Dk_o)^{1/2} S^{*1/2}$$

$$k_{1/2} = (2Dk_o)^{1/2} \quad \text{tanımlanarak}$$

$$r_a = k_{1/2} S^{*1/2} \quad \text{bulunur.}$$

Kısmi diffüzyon halinde biyofilm içerisinde sıfırıncı dereceden reaksiyon varsayımı ile gerçek sübstrat giderimi sıvı fazı sübstrat konsantrasyonunun (1/2)' dereceden kuvveti ile doğru orantılı olmaktadır (1/2' derece kinetiği).

Askıda biyokitle içeren sistemden de diffüzyon etkisinin olmaması nedeni ile Monod kinetiğinin uygulanması kolaylıkla mümkün olmaktadır. Bu durumda sübstrat konsantrasyonunun yüksek değerlerinde 0. dereceden kinetik, düşük değerlerinde ise 1. dereceden kinetik kullanılabilir.

$$r_f = k_o \frac{S_f}{K_s + S_f}$$

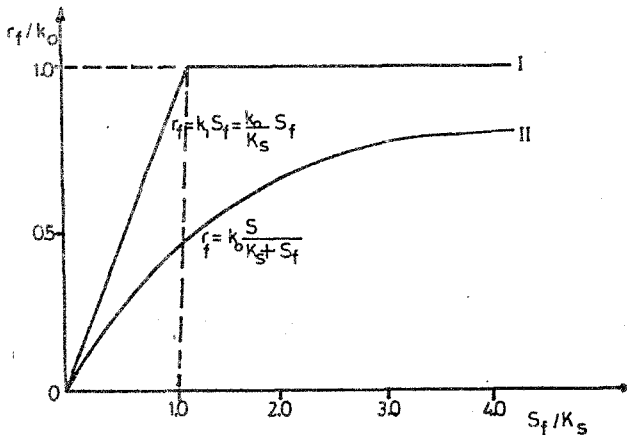
$$S_f \gg K_s \quad r_f = k_o \quad (0. \text{ dereceden kinetik})$$

$$S_f \ll K_s \quad r_f = \frac{k_o}{K_s} S_f = k_1 S_f \quad (1. \text{ dereceden kinetik})$$

Bu yaklaşımın biyofilm sistemlerinde geçerli olduğu varsayılırsa, biyofilm içerisinde sübstrat giderim mekanizmasının modellenmesi aşağıda verilen yaklaşımlar çerçevesinde mümkün olabilmektedir.

- Biyofilm içinde mevcut bakterilerin tümünün 0. dereceden veya 1. dereceden kinetik davranış gösterdiği kabul edilebilir.
- Biyofilm içerisindeki bakterilerin kinetik davranışları arasında sübstrat konsantrasyonuna bağımlı olarak ani geçiş varsayılabilir ki bu durumda 0. dereceden ve 1. dereceden kinetik eşitliklerin kombine çözümü gerekir.
- Biyofilmin her noktasında Monod kinetiğinin geçerli olduğu varsayılabilir.

Birinci ve sıfırıncı derece kinetik reaksiyonlar arasındaki geçiş için iki yaklaşım ŞEKİL 2.3.3.1'de verilmektedir.



ŞEKİL 2.3.3.1. Birinci ve sıfırıncı derece kinetik reaksiyonlar arasındaki geçiş için 2 yaklaşım I. $S_f = K_s$ için ani geçiş
II. Michaelis-Menten kinetiği

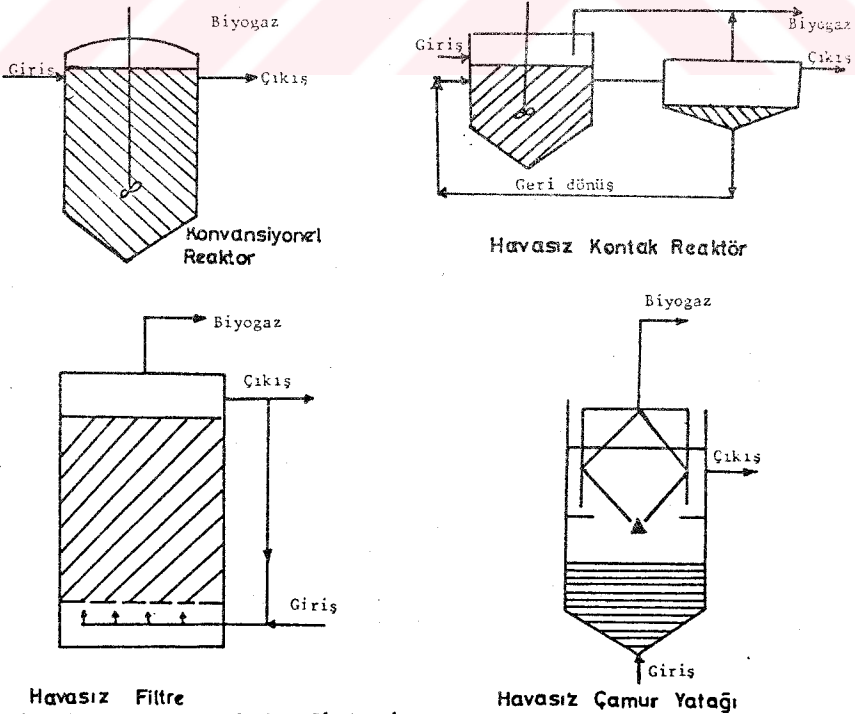
2.4. HAVASIZ ARITIMDA KULLANILAN SİSTEMLER VE ÖZELLİKLERİ

Havasız arıtım prosesleri endüstriyel atıksuların arıtımında son yıllarda oldukça yaygın kullanım sahası bulmuştur. Arıtılacak atıksuyun bileşimine bağlı olarak havasız arıtım proseslerinin havalı arıtım proseslerine tercih edilmesi bu tip sistemlerin aşağıda belirtilen avantajlara sahip olmasından kaynaklanmaktadır(5)(20)(29)(31)(43).

- 1- Proses için gerekli toplam enerjinin havalı sistemlere kıyasla daha az olması.
- 2- Yüksek konsantrasyonlarda organik madde içeren atıksuların etkin olarak arıtılması.
- 3- Daha az miktarlarda biyolojik çamur oluşumu.
- 4- Besi maddesi (N,P) gereksiniminin havalı sistemlere kıyasla daha az olması.
- 5- Sonuç ürün olarak elde edilen metan gazının alternatif enerji kaynağı olarak kullanılabilmesi.
- 6- Kesikli çalışma olanağının mümkün olması.

Yukarıda verilen avantajların yanında bu tip sistemlerin ilk yatırım maliyetlerinin havalı sistemlere kıyasla yüksek oluşu, çevresel faktörlerden (sıcaklık, pH, toksisite) kolayca etkilenmeleri nedeni ile oldukça hassas kontrol gerektirmeleri dezavantaj gibi görünüyorsa da organik madde konsantrasyonu 4000-5000 mg/lt KOI'den yüksek atıksuların arıtımında bazı istisnalar dışında en ekonomik alternatif olmaktadır.

Bu bölümde atıksuların arıtımında kullanım alanı bulmuş havasız sistem tipleri özet olarak verilmektedir. ŞEKİL 2.4.1'de değişik havasız reaktör tipleri sematik olarak verilmiştir.



ŞEKİL 2.4.1. Havasız Reaktör Tipleri

2.4.1. Havasız Konvansiyonel Sistemler

Bu tip sistemler daha ziyade havasız çamur çürütme amacıyla kullanılmaktadır. Tam karışımli sistemlerde hidrolik kalış süresi ve çamur kalış süresi aynı değerlere sahiptir. Havasız arıtım uygulamalarında yüksek biyokitle konsantrasyonlarında çalışma gereği, büyük çamur kalış sürelerinde çalışmayı zorunlu hale getirmektedir. Bu durumda yüksek hidrolik kalış sürelerine ve büyük reaktör hacimlerine gerek duyulmaktadır. Bu tip sistemlerin verimlerine ve işletme parametrelerine yönelik literatür değerleri TABLO 2.4.1.1'de verilmektedir(44)(45).

TABLO 2.4.1.1. Konvansiyonel havasız reaktörlerde işletme parametreleri ve verim değerleri

Atık	Hid.Kalış süresi (gün)	Besleme Sıcaklık (°C)	Besleme BOI ₅ mg/lit	Organik yükleme kgKOI/m ³ -gün	% Arıtım (BOI ₅)
Butanol	10.0	35	17000	1.8	70
Asetik Asit	30.0	35	620000	15.6	99
Butirik Asit	30.0	35	400000	16.0	98
Şeker kamışı(Pilot)	4.0	-	-	0.6	60
Maya(Pilot)	3.8	-	-	1.7	70
Fasulye ağartma	3.0	35	-	6.6	80(KOI)
Peynir altı suyu	-	22-25	-	1.9	98(KOI)
Ispanak atıkları	3.2	33	-	0.8-1.2	70(KOI)

2.4.2. Havasız Kontak Sistemler

Havasız arıtım proseslerinde organik yüklem miktarını ve biyokitle kalış süresini arttırmak, reaktör hacmini küçültmek maksadıyla kontak prosesler geliştirilmiştir. Kontak prosesler tam karışımli bir reaktör ile biyokitlenin arıtılmış akımdan ayrıldığı bir çökteltme tankından ibarettir. Aktif çamur sistemlerinde olduğu gibi çökteltme tankının tabanından alınan biyokitle reaktöre geri döndürülmektedir. Geri dönüş akımından yapılacak biyokitle deşarjı ile sistemde çamur yaşının istenilen deşerde tutulması mümkün olabilmektedir. Çökteltme tankının etkin olarak çalıştırılması halinde konvansiyonel reaktörlere kıyasla daha ekonomik ve verimli bir alternatif olmaktadır. TABLO 2.4.2.1'de verilmektedir(44).

TABLO 2.4.2.1. Havasız Kontak Reaktörlerde Tipik İşletme Parametrelerine Verim Değerleri

Atık	Hid.Kalış süresi (gün)	Besleme Sıcaklık (°C)	Besleme BOI ₅ mg/lit	Organik yükleme kgKOI/m ³ -gün	% Arıtım (BOI ₅)
Mezbaha	1.25	33	-	1.68	96
Mısır nişastası	3.29	20	-	1.90	79
Bira(pilot)	2.25	-	-	1.47	94
Maya(pilot)	1.70	34	-	2.99	60
Et paketleme	0.50	24	1100	2.09	91
Viski distilasyon	6.20	33	25000	4.00	95
Meşrubat	1.30	33	4600	3.42	87
Melas	3.80	33	32800	8.73	69

2.4.3. Havasız Filtreler

Son yıllarda yapılan çalışmalarda dolgu maddesi kullanılarak biyolojik büyümenin inert katı madde üzerinde gerçekleşmesi ile yüksek çamur kalış sürelerinde çalışma mümkün olabilmektedir. Öte yandan atıksuda mevcut asılı katıların filtre boşluklarında tutulması oldukça yüksek arıtım verimlerinde çalışma olanağı sağlamaktadır. Havasız filtre sistemlerinde birim reaktör hacmine düşen biyokitle miktarını arttırmak maksadıyla yüksek boşluk hacmi sağlayacak dolgu maddesi kullanılması avantaj yaratmaktadır. Filtre sistemlerinin en büyük avantajı istenilen hidrolik rejimde çalışma olanağının, işletme koşullarına bağımlı olarak ayarlanabilmesidir. Bununla beraber yüksek miktarlarda asılı katı içeren atıksuların sistemde yaratacağı tıkanma tehlikesinden dolayı filtre sistemlerinde arıtılmaları uygun olmamaktadır. Sistemde oluşan biyokitlenin muhtemel tıkanmalara sebep olmaması yönünde çamur uzaklaştırma işlemlerinin sistemin tasarımı kademesinde düşünülmesi fayda yaratacaktır.

Arıtılacak atıksuyun bileşimine ve karakterine bağımlı olarak değişik işletme koşullarında yürütülen çalışmalarda havasız filtrelerin verimlerini etkileyen parametreler bu tip sistemlerin tasarımı bölümünde ayrıntılı olarak verilecektir. TABLO 2.4.3.1'de değişik atıksuların havasız filtrelerde arıtımına yönelik olarak yürütülen çalışmaların sonuçları işletme parametreleri bazında verilmektedir(46)(47)(48)(49)(50)(51)(52).

2.4.4. Yukarı Akışlı Havasız Çamur Yatağı

Yakın yıllarda geliştirilmiş bir sistem olup biyokitlenin uygun işletme koşullarında granül halinde sistem içerisinde tutulduğu ve bu yolla yüksek çamur kalış sürelerinde ve konsantrasyonlarında çalışma imkânının sağlandığı bir prosestir. Sistemde oluşan biyopartiküllerin çökeltme hızının proses verimi üzerinde büyük etkisi vardır. Sabit yataklı sistemlerle kıyaslandığında daha yüksek organik yükleme değerlerinde çalışma mümkün olmaktadır. Bununla beraber biyopartikül oluşumunun atık karakterine bağımlı oluşu bu tip sistemlerin sıcaklık, atık kompozisyonu ve ani yüklemelere hassas olmaları dezavantaj olarak görülmektedir. Biyopartiküllerin sistemden yıkanmasına sebep olmayacak hidrolik yükleme değerlerinin altında oldukça yüksek arıtım verimlerine ulaşmak mümkündür. Literatürde uygun işletme koşulları sağlandığı takdirde yüksek konsantrasyonlarda asılı katı içeren atıksuların bu tip sistemlerde yüksek verimle arıtıldığı verilmektedir. Bir mukayese yapmak amacı ile havasız filtre ve yukarı akışlı havasız çamur yatağı sistemlerinde gerçekleştirilmiş çalışmaların sonuçları TABLO 2.4.4.1'de sunulmuştur(53)(54)(55).

TABLO 2.4.3.1. Muhtelif havasız filtre çalışmaları sonuçları

Atık	(kg/l) ROI (giriş)	Reaktor	(kg/m ³ /gün) ROI Yürütme Hızı	(saat) Hidrolik Kalıç Süresi	(%) ROI Giderimi	(°C) Sıcaklık
Uçucu asit ve protein karbonhidrat	375-12000	1.83x0.14m kolon 2.55-3.52 cm taş	0.4-3.4	4.5-72	56-98	25
Gıda end. (karbonhidrat)	8500	Kolon Raşing hel- kasi Beril plakala- ları	1.6-10.2	13-83	30-86 (55-86 çözün- müş)	35
Asetik asit	6400	0.915mx0.14 m kol. 2.55-3.82 cm taş	5.92	12	30-80	33
Potates iş- leme atığı	3000	1.22 m x 2.44 m 3.82 cm taş	0.53-2.3	13-59	41-79	19-22
Bugday nişastası	5930- 13100	6.1 m yüksek. 9.15 m çap. (Endüstriyel)	5.8	22	65 (276 çözünmüş ROI giderimi)	-
Petro kimya	2000- 8000	1.83m-0.305 m 2.54 cm taş pilot)	0.64-2.32	72	10-13	34
Bira endüstrisi	6000- 27000	1.83mx0.153m kırılmış kireç taşı	0.8-6.4	15-330	30-97	35
Papton-glikoz bira-bağat kondensatı asetik ve glikolik	2500- 16100 (TOC)	1.525mx0.0765m kol 2.54 cm intalox plakalar	0.99-7.2	12.48	73-94 (TOC)	25-35
iyonik olmayan deterjan	2000- 6000	pis-pen topu	0.4-1.2	48	55-83	20

TABLO 2.4.3.1. (devam)

ATIK	KOI (giriş) (mg/l)	Reaktör	(kg/m ³ /gün) KOI Yükleme	(saat) Hidrolik Kalış	(%) KOI	Giderimi	Sıcaklık (°C)
Farmasetik endüstrisi	1250-16000	0,915mx0,140m kol 2,54-3,81 cm taş	0,2-3,5	12-48	94-98		37
Feynir altı suğu	8000	-	-	36	94(BOI) 70-80(KOI)		35
Siyah likör kondensatı	66000	Aşağı akışlı	1,9	-	98		22-25
	-	12 l yukarı akışlı sürekli besleme gözenekli plastik dolgu maddesi (poliüretan)	20	79,2	87-96		-
	-	12 l yukarı akışlı sürekli besleme gözenekli plastik dolgu maddesi (poliüretan)	1-2	-	80		37
	-	3,7	3,7	-	50		37
Seyreltik sülfat likörü	1300-5300 (BOI)	5,8x0,144 m. kol 2,54 cm. polipropilen inertlox plakalar	2-6	89-96	27-58		35
Eysel atık	-	-	0,95	36	-		-
Melâsian distilasyonla alkol	7000-11000	(Laborat) 250 ml.kol 1:100 geri devir cam raşing hal.	9 12-30	-	73 55		40 40
	9000- 10000	(Laborat) 250 ml.kol 1:100 geri devir cam raşing halkası	3,8 30	-	85 66		40 40
Melas fermentas- yonu	44800- 55600 (3000 mg/l sülfatlı)	80 cmx39 cm 120 l yukarı akışlı kol. 20:1 geri devir raşing halkası	10	120	67,4		29-24

TABLO 2.4.4.1. Havasız filtre ve yukarı akışlı havasız çamur yatağı sistemlerinin mukayesesi

Reaktör Tipi	Atık	Maksimum Organik Yükleme (kgKOI / m ³ -gün)	% Verim	Metan Üretimi m ³ (NŞA) /gün
Havasız Filtre	Fasulye ağartma	14-20	86-93	4-8
Y.A.H.Ç.Y.	Fasulye ağartma	20-30	88-94	6-9
Havasız Filtre	Kimya End.	16-18	80-82	4-5
Y.A.H.Ç.Y.	Kimya End.	12-30	73-82	3-7

Y.A.H.Ç.Y.: Yukarı Akışlı Havasız Çamur Yatağı

2.4.5. Diğer Havasız Sistemler

Bu bölümde özetle verilen havasız sistemlerin dışında son yıllarda üzerinde oldukça yoğun araştırmalar yürütülen "Genişletilmiş Yataklı Havasız Sistemler" ve "Akışkan Yataklı Havasız Sistemler"de oldukça yüksek hidrolik yüklemelerde dahi yüksek arıtım verimlerine ulaşıldığı literatürde verilmektedir. Özellikle düşük konsantrasyonlardaki atıksuların küçük kalış sürelerinde bu tip sistemlerde havasız olarak arıtılabilirliği büyük avantaj sağlayacak nitelikte görülmektedir. Literatürde bu tip sistemlerde yürütülen çalışmaların sonuçlarının oldukça kısıtlı olması nedeniyle bu tip sistemler burada detaylı olarak ele alınmamıştır.

2.5. HAVASIZ FİLTRE SİSTEMLERİNİN TASARIMI

Atıksuyun bileşimine bağlı olarak değişik işletme koşullarında havasız filtrelerle yapılmış çalışmaların sonuçları incelendiğinde filtre verimini etkileyen parametrelerin oldukça değişken olduğu göze çarpmaktadır. Atıksu karakterine bağımlı olarak proses verimi üzerinde etkili olan parametreler aşağıda verilmiştir.

- Atık konsantrasyonu (kgKOI/m³)
- Sıcaklık(°C)
- Spesifik yüzey alanı (m²/m³ reaktör)
- Hidrolik yükleme (m³/m³-gün)
- Organik yükleme (kgKOI/m³-gün)
- Boşluk oranı
- Geri dönüş oranı (m³/m³)
- Dolgu maddesi karakteristikleri
- Atıksuyun havasız bozunma özelliği.

Proses verimini etkileyen parametrelerin fazlalığı filtre sistemlerinin endüstriyel ölçekte tasarımı sürecinde bazı darboğazlar yaratmaktadır. Tasarım esaslarının sistemi karakterize edici en temel parametrelere dayandırılması zarureti 2 model yaklaşımın ortaya atılmasına sebep olmuştur. Havasız filtre sistemlerinin tasarımına imkan sağlayan model

yaklaşımlar bu bölümde detaylı olarak ele alınmıştır.

2.5.1. Havasız Filtre Sistemlerinin Tasarımında Klasik Yaklaşım Esasları

Klasik yaklaşımda en çok kullanılan biyokitle başına sübstrat miktarı veya diğer bir deyişle biyokitle başına sübstrat yükleme değeri sistemde biyokitle dağılımının homojen olmaması durumunda yanlışlıklara sebep olmaktadır. Öte yandan temel tasarım parametresi olarak, sistemde mevcut biyokitle konsantrasyonunu, çamur kalış süresini ve gözlenen çamur verim katsayısını içeren parametrenin esas alınması en uygun yol olarak görülmektedir. Bu yaklaşım çerçevesinde ortaya konan hacimsel yükleme değeri aşağıdaki eşitlikle izah edilmektedir(56).

$$B_{v,KOI} = \frac{(x/\theta_x) - B_{v,inert}}{Y}$$

Bu eşitlikte

$B_{v,KOI}$ = Hacimsal yükleme ($\text{kgKOI}/\text{m}^3\text{-gün}$)

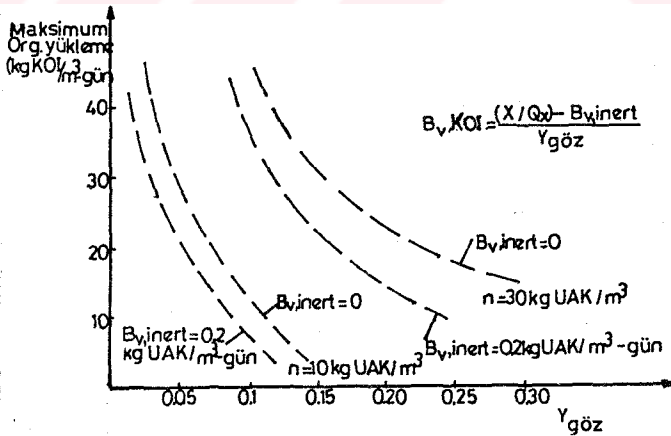
x = Biyokitle konsantrasyonu (kgUAK/m^3)

θ_x = Çamur kalış süresi (gün)

$B_{v,inert}$ = Biyolojik olarak bozunmayan askıda uçucu madde (kgUAK/m^3)

Y = Biyokitle üreme verimi ($\text{kgUAK}/\text{kgKOI}$)

Organik yükleme değerinin temel tasarım parametresi olarak ele alındığı sistemde biyokitle konsantrasyonuna bağımlı olarak gözlenen biyokitle üreme katsayısının organik yükleme ile değişimi ŞEKİL 2.5.1.1'de verilmektedir.



ŞEKİL.2.5.1.1. Biyokitle gözlenen verim katsayısının organik yükleme ile değişimi

Bu esasları çerçevesinde önerilen tasarım parametre değerleri TABLO 2.5.1.1'de sunulmuştur.

TABLO 2.5.1. Klasik yaklaşım çerçevesinde önerilen tasarım parametre değerleri

Proses	Organik Yükleme				Çamur Kalış Süresi(gün)	
	kgKOI/kgUAK-gün		kgBOI ₅ -kgUAK-gün		Min.	Max.
	Min.	Max.	Min.	Max.		
Organik-Metan	1.0-1.5	0.8	0.7-1.0	0.6	7-10	15
Organik-Asetik Asit	5.0-1.0	4.0	3.5-7.0	2.5	1-2	3
Asetik Asit-Metan	1.5-2.0	1.0	1.0-1.4	0.8	7-10	15

2.5.2. Havasız Filtre Sistemlerinin Tasarımında Kinetik Yaklaşım Esasları

Havasız proseslerin kinetiği üzerine yapılan çalışmalar çoğunlukla askıda çoğalan sistemlere yönelik olarak yürütülmüş ise de literatürde biyofilm kinetiğinin havasız proseslere uygulandığı çalışmalar mevcuttur. Bu bölümde ilginç olması nedeniyle Lingren tarafından önerilen tam karışımli seri reaktör modeli ile DeWalle ve Chian, Shieh ve Mulcahy tarafından önerilen sıfırıncı dereceden biyofilm kinetiği ele alınmıştır(57)(58) (59).

Lingren tarafından önerilen tam karışımli seri reaktör modelinde havasız filtrenin seri halde sonsuz tam karışımli reaktörlerden meydana geldiği varsayılmaktadır. Herhangi bir anda filtrenin her noktasında denge halinin mevcudiyeti kabul edilmektedir. Biyokimyasal reaksiyonlarda Monod kinetiğinin geçerli olduğu varsayılmaktadır. Modelde sıvı ve gaz fazında herhangi bir andaki değişimler aşağıda verilen differansiyel denklemlerle izah edilmektedir(57).

Sıvı fazı için süreklilik denklemi yazıldığında

$$\frac{\partial S_i(x,t)}{\partial t} = -V_1 \frac{\partial S_i(x,t)}{\partial x} + D_i \frac{\partial^2 S_i(x,t)}{\partial x^2} + R_i^s(x,t)$$

Gaz fazı için süreklilik denklemi yazılırsa

$$\frac{\partial p_i(x,t)}{\partial t} = -\frac{1}{Ag} \frac{\partial(p_i(x,t)Q_g(x,t))}{\partial x} + \frac{RT}{M_i} \frac{A_1 \eta}{Ag} R_i^g(x,t)$$

Denge koşullarında dispersiyonun ihmal edilmesiyle sıvı faz için süreklilik denklemi

$$\frac{dS_i(x)}{dx} = \frac{1}{V_1} R_i^s(x)$$

Gaz fazı için süreklilik denklemi

$$\frac{d(p_i(x)Q_g(x))}{dx} = \frac{RT}{M_i} A_1 n R_i^g(x) \text{ olur.}$$

Yukarıda verilen eşitliklerde

- $S_i, i=1,3$ = KOI, uçucu asit, organik azot konsantrasyonu (mg/lt)
 x = Filtre yüksekliği (m)
 $R_i^s, i=1,3$ = Sıvı faz için, KOI, uçucu asit, organik azot giderim hızı (mg/saat⁻¹)
 R_i^g = Gaz fazı için kinetik terim (mg/saat⁻¹)
 v_1 = Filtrede hidrolik akış hızı (m/saat)
 n = Dolgu maddesi porozitesi
 A_1 = Filtrenin yüzey kesiti alanı (m²)
 Q_g = Filtre içerisinde gaz akış hızı (m³/saat)
 P_i = Gaz akımında, CH₄ ve CO₂ nin kısmi basıncı (atm)

Sıvı ve gaz faz için filtrenin herhangi bir noktasındaki substrat ve gaz akım bileşimlerinin hesaplanması süreklilikdenklemlerinin çözümü ile mümkün olabilmektedir. Süreklilik denklemlerinde kinetik terimler için Monod ve basitleştirilmiş sıfırıncı ve birinci dereceden hız ifadelerinin kullanılması ile filtrenin her noktasında substrat bileşiminin hesaplanması mümkün olmaktadır. TABLO 2.5.2.1'de KOI, uçucu asit ve organik azot için Monod ve basitleştirilmiş kinetik terimler verilmiştir(57).

TABLO 2.5.2.1. Tam karışımli reaktör modelinde kinetik yaklaşımlar ve kinetik eşitlikler

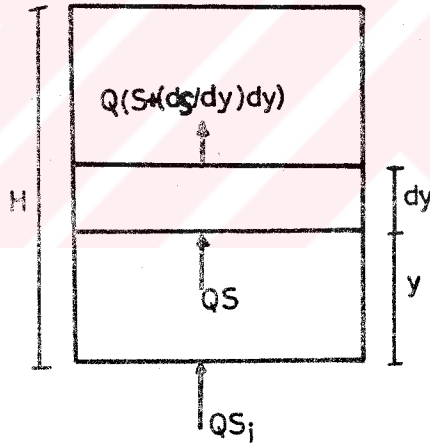
Substrat	Monod Kinetiği	Basitleştirilmiş Kinetik	R_i^s kinetik eşitlik
Gözünmüş KOI, S_1	$\epsilon X_A \frac{\mu_A}{Y_A} \frac{S_1}{K_1 + S_1}$	$\epsilon X_A \frac{\mu_A}{Y_A}$	$-R_A$
Uçucu Asit, S_2	$X_m \frac{\mu_m}{Y_m} \frac{1}{1 + \frac{K_2}{HS_2} + \frac{HS_2}{I_2}}$	$\epsilon X_M \frac{\mu_M}{Y_M} \frac{HS_2}{K_2}$	$-R_M + U_2(1 - U_1 Y_A) R_A$
Gözünmüş organik Azot, S_3	$\epsilon X_A^{k_N} \frac{S_3}{K_3 + S_3}$	$\epsilon X_A^{k_N}$	$-R_N$

TABLO 2.5.2.1'de verilen kinetik eşitliklerde kullanılan parametreler aşağıda verilmiştir.

- u = giderilen sübstrat başına üretilen sübstrat (mg/mg)
 ϵ = aktif biyokitle oranı
 X_A, X_M = Asit ve metan bakteri konsantrasyonları (mg/lt)
 Y_A, Y_M = Asit ve metan bakterileri için üreme sabitleri (grUAK/grKOl)
 K_1, K_2, K_3 = Organik madde, uçucu asit ve organik azot için yarı duyguluk sabiti (mg/lt)
 I_2 = Uçucu asit inhibisyon sabiti (mg/lt)

Havuz filtrelerin kinetik yaklaşım esasları çerçevesinde tasarımına yönelik olarak sıfırıncı dereceden biyofilm kinetiğinin uygulanması özellikle kısmi diffüzyon koşullarında daha uygun olacağı literatürde verilmektedir. Atıksulama biyofilm sistemlerinde arıtım esnasında oluşan gaz ürünlerin biyofilm kinetiği üzerindeki etkilerini tam olarak bilinmemekle birlikte substratın biyofilm içerisine diffüzyonunu arttıracaklı literatürde verilmektedir.

Sıfırıncı dereceden biyofilm kinetiğinin havasız filtrelere uygulanmasında ŞEKİL 2.5.2.1'de verilen geometrik şekil kullanılmaktadır.



ŞEKİL 2.5.2.1. Piston akışlı reaktörde substrat konsantrasyonu değişiminin sematik olarak gösterilmesi

Piston akışlı reaktörde differansiyel bir kesit için süreklilik denklemleri yazılırsa

$$Q(S + \frac{\partial S}{\partial y} dy) + r_v A dy$$

$$\frac{dS}{dy} = -r_v \frac{A}{Q}$$

$$S^* = \frac{S}{S_i} \quad \lambda = \frac{y}{H} \quad t_h = \frac{H A}{Q} \quad \text{konularak}$$

$$\frac{dS^*}{d\lambda} = - \frac{r_v}{S_i} t_h \quad r_v = k_{1/2} \cdot S^{*1/2}$$

$$S^* = \frac{S}{S_i} = \left(1 - \frac{1}{2} \frac{k_{1/2}}{S_i^{1/2}} t_h\right)^2$$

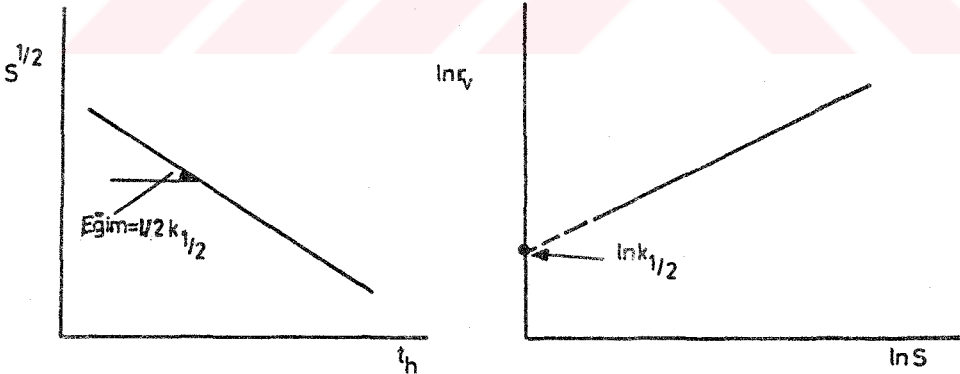
$$S^{1/2} = S_i^{1/2} - \frac{1}{2} (k_{1/2}) t_h \quad \text{bulunur.}$$

Bu yaklaşım esaslı çerçevesinde filtrenin herhangi bir noktasındaki sübstrat konsantrasyonunun $(1/2)$ kuvveti ile $(S^{1/2})$ o noktaya kadarki hacmin esas alınarak hesaplandığı hidrolik kalışı süresi (t_h) arasında lineer bir bağımlılığın gözlenmesi gerekmektedir. Bu durumda lineer eğrinin eğiminden $(k_{1/2})$ sabitinin hesaplanması mümkün olabilmektedir. Öte yandan biyofilm içerisinde sıfırıncı dereceden reaksiyonun kabul edilmesiyle birim filtre hacminde sübstrat giderim hızı

$$r_v = k_{1/2} S^{1/2} \quad \text{olmaktadır.}$$

$$\ln r_v = \ln k_{1/2} + 1/2 \ln S$$

Birim hacimdeki sübstrat giderim hızının logaritması ile $(\ln r_v)$, substrat konsantrasyonunun logaritması $(\ln S)$ arasında lineer bağımlılık bulunmak zorundadır. Bu durumda $(1/2)$. dereceden sübstrat giderim hızının grafik yöntemle hesaplanması ŞEKİL 2.5.2.2'de verilmektedir.



ŞEKİL 2.5.2.2. Grafik yöntemle $(k_{1/2})$ nin hesaplanması

Sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiğinin biyofilm sistemi için kabul edilmesiyle, sistemde hidrolik kalış süresi (t_h) , sübstrat konsantrasyonu (S) ve sübstrat giderim hızı (r_v) bağıntılarının kurulması mümkün olabilmektedir. Sübstrat giderim hızı sabitinin hesaplanması ile filtrenin her noktasındaki substrat konsantrasyonunu hidrolik kalış süresi veya sübstrat giderim hızının fonksiyonu olarak hesaplamak mümkündür.

BÖLÜM III

3. DENEYSEL ÇALIŞMANIN PLANLANMASI, KULLANILAN YÖNTEM VE DÜZENEKLER

3.1. GİRİŞ

Konsantre atıksuların yukarı akışlı havasız filtrede arıtım çalışmaları ile bu tür sistemlerin işletme ve kontrolüne yönelik teknolojik esasların tanımlanması amaçlanmaktadır. Belirlenen temel hedef doğrultusunda deneysel çalışmalarda kesikli ve tam karışimli reaktör ile sürekli filtre sistemi kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan substrat için kinetik parametrelerin hesaplanmasında kesikli reaktör, sürekli filtrasyon deneylerinde yukarı akışlı filtre kullanılmıştır. Sürekli filtrasyon deneyleri sürecinde sistem hidroliği işletme parametreleri bazında tanımlanmıştır. Yukarı akışlı filtrede besleme koşullarının değişimi ile sistem veriminin değişimi incelenmiş ve endüstriyel uygulamada pratik yarar sağlayacak besleme rejimleri laboratuvar ölçeğinde denenmiştir. Bu çalışma kapsamında bu tür sistemlerin kinetiği bir model yaklaşımı içerisinde ele alınmış ve endüstriyel ölçekte uygulamaya yönelik teknolojik esasların tanımlanması ve ekonomik yarar sağlayacak verilerin eldesi ana hedef olarak belirlenmiştir.

Çalışmaların deneysel bölümü "TBTA MAE Kimya Mühendisliği Araştırma Bölümü Çevre Grubu" laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

3.2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

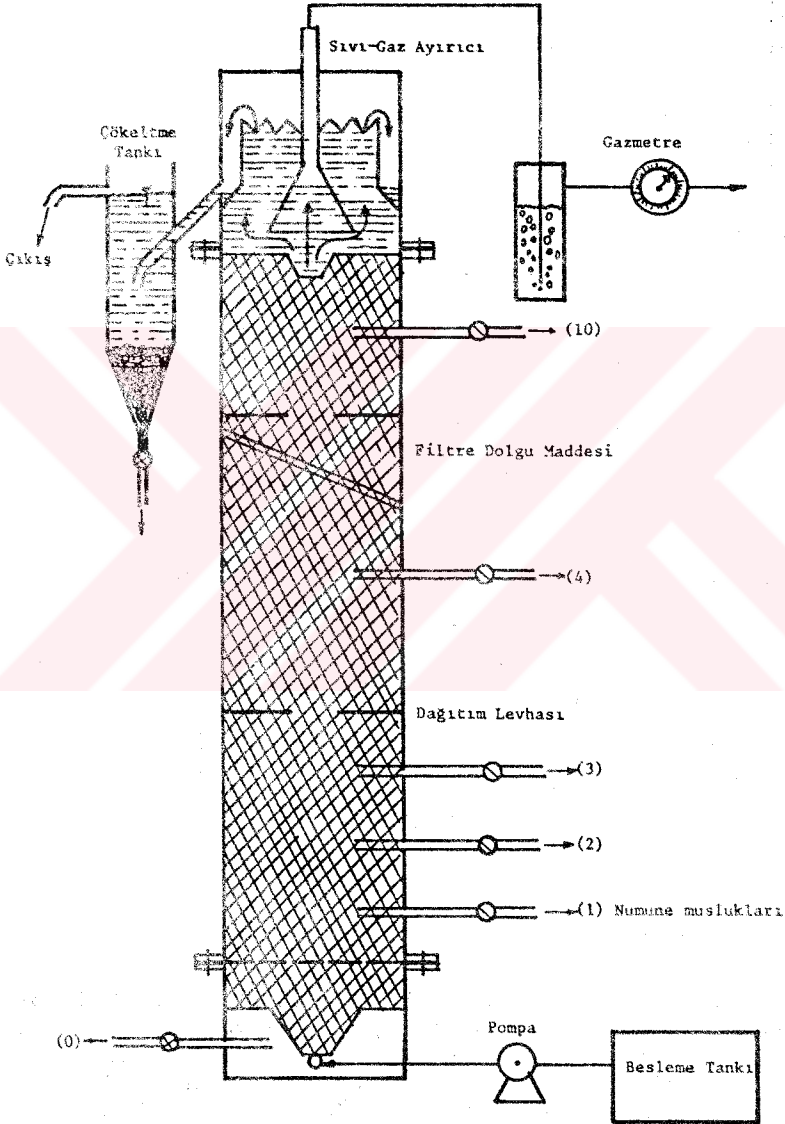
Belirlenen deney programı çerçevesinde yürütülen çalışmalar 6 ana grup altında toplanmıştır:

- 1- Sürekli filtrasyon çalışmaları
- 2- Kesikli reaktör çalışmaları
- 3- Hidrolik çalışmalar
- 4- Kademeli yükleme çalışmaları
- 5- Asetik asit besleme çalışmaları
- 6- Ölçüm ve analiz yöntemleri

3.2.1. Sürekli Filtrasyon Çalışmaları

Sürekli filtrasyon deneylerinde kullanılan yukarı akışlı filtre sistemi ŞEKİL 3.2.1.1'de şematik olarak verilmiştir. Filtre sistemi 19 cm iç çapında ve 190 cm yüksekliğinde plexiglas malzemeden yapılmış bir koldur. Kolon üzerinde değişik yüksekliklerden numune almak maksadıyla 10 adet numune musluğu mevcuttur. Sistemin alt bölümü besleme akımının homojen dağılımını sağlayacak tarzda tasarlanmıştır. Sistemde hidrolik koşulların yaratacağı kısa devre akımlarını önlemek maksadıyla 40 cm aralıklarla 3 adet dağıtım levhası kullanılmıştır. Dağıtım levhalarının iç çapı 10 cm olarak seçilmiştir. Filtrenin üst bölümünde sıvı ve gaz akımlarını birbirinden ayıran bir düzenek mevcuttur. Sistemden çıkan gazların hacmi seri olarak bağlanmış elektronik (TRİTON-WRC-181) ve mekanik (Wet gas-meter) 2 adet gazmetre vasıtasıyla sürekli olarak ölçülmüştür. Gaz akımından uygun bir düzenekle ayrılan sıvı akım filtreye seri olarak bağlanmış çökelme tankından geçirildikten sonra deşarj edilmektedir. Kolonda dolgu maddesi olarak 4 cm çapında ve 1 cm yüksekliğinde iç boşluk çapı 4 mm olan PVC malzeme kullanılmıştır. Filtrenin tabandan itibaren 155 cm yüksekliğine kadar dolgu maddesi doldurulmuştur. Filtrenin dolgu maddesi doldurulmadan önceki hacmi sisteme su doldurularak ölçülmüştür. Dolgu maddesinin sisteme yerleştirilmesinden sonra filtre boşluk hacmi, sisteme su doldurularak tekrar ölçülmüş ve bu yolla filtre boşluk oranının hesaplanması mümkün olmuştur. Filtrenin 155 cm yüksekliğine kadar doldurulan dolgu maddesi adedi 904 olup dolgu maddesi spesifik yüzey alanı $60 \text{ m}^2/\text{m}^3$ reaktör olarak hesaplanmıştır. TABLO 3.2.1.1'de sürekli filtrasyon deneylerinde kullanılan yukarı akışlı filtrenin tasarım değerleri sunulmuştur. Sürekli filtrasyon deneylerinde karbon kaynağı olarak şeker endüstrilerinde yan ürün olarak elde edilen ve ülkemizde fermentasyon endüstrileri için (sitrik asit, ekmek mayası, antibiyotik, asetik asit v.b) hammadde niteliğindeki ham melâs kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda ham melâsın seyreltilmesi ile hazırlanan 4 farklı KOİ konsantrasyonlarındaki (2500 mg/lt, 6500 mg/lt, 9500 mg/lt ve 12500 mg/lt) çözeltileri kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan ham melâsın değişik tarihlerde yapılan analiz sonuçları TABLO 3.2.1.2'de verilmiştir.

Deneysel çalışmalarda kullanılan besleme çözeltilerinde besi maddelerinin (N,P) kısıtlayıcı olmasını önlemek maksadıyla havasız arıtım için literatürde önerilen KOİ/N/P, 300/7/1 oranı göz önünde tutularak besleme çözeltilerine N, P ilâve edilmiştir. Öte yandan havasız arıtım için gerekli diğer eser elementler literatürde önerilen miktarlarda sisteme ilave edilmiştir. TABLO 3.2.1.3'te besleme çözeltilerine ilave edilen N, P ve minimal besi maddelerinin miktarları ve kullanılan kimyasal maddeler verilmektedir.



ŞEKİL 3.2.3.1. Yukarı akışlı havasız filtrenin şematik görünüşü

TABLO 3.2.1.1. Sürekli Filtre Tasarım Değerleri

Toplam Filtre Yüksekliği = 190 cm
Dolgu Maddesi Yüksekliği = 155 cm
Filtre Çapı = 19 cm
Boş Filtre Hacmi = 45.1 lt
Boşluk Hacmi = 19.85 lt
Boşluk Oranı = 0.44
Dolgu Maddesi = 1*4 silindirik PVC
Filtre Spesifik Yüzey Alanı = 60 m ² /m ³ reaktör

TABLO 3.2.1.2. Ham Melâs Analiz Sonuçları

pH = 4.0 - 5.5
KOI = 450.000 - 480.000 mg/lt
NH ₄ ⁺ -N = 1000 - 1200 mg/lt
TKN = 1200 - 1870 mg/lt
T.PO ₄ = 60 - 100 mg/lt
Na ⁺ = 1300 - 1560 mg/lt
K ⁺ = 80.000 - 85.000 mg/lt

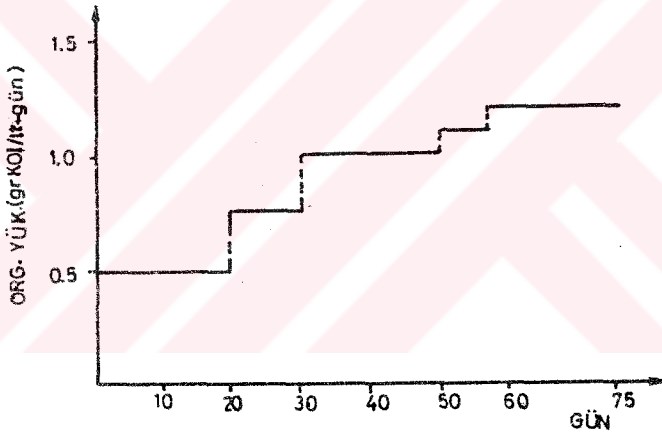
TABLO 3.2.1.3. Besleme Çözeltilisinde Kullanılan Mineral Besi Maddeleri

NH ₄ ⁺ -N	: 7/300 KOI	: NH ₄ Cl
PO ₄ ⁻ -P	: 2/300 KOI	: KH ₂ PO ₄
Fe ⁺²	: 10 mg/lt	: FeCl ₂
Mg ⁺²	: 10 mg/lt	: MgSO ₄
Ni ⁺²	: 1 mg/lt	: NiCl ₂
Co ⁺²	: 1 mg/lt	: CoCl ₂
Alkalinite	: 2500 - 3000 mg/lt	: NaHCO ₃

Sürekli filtrasyon deneylerinde besleme çözeltileri günlük olarak hazırlanmış ve besleme çözeltisi KOI ve uçucu asit konsantrasyonunun günlük değişimi deneysel olarak saptanmıştır. Melâs çözeltisinin uçucu asit konsantrasyonunun 1 günlük besleme periyodu boyunca çözelti KOI değerinin % 4-8'i aralığında değiştiği bulunmuş ve 35°C'da besleme çözeltisi uçucu asit konsantrasyonunun KOI değerinin % 10-15'i değerlerine ulaştığı gözlenmiştir. Uçucu asit konsantrasyonlarındaki bu değişime karşın 1 günlük periyod boyunca besleme çözeltisi KOI değerinin % 1.5-2.0 aralığında değişim gösterdiği deneysel olarak saptanmıştır.

Sürekli reaktörde yürütülen deneysel çalışmaların başlangıcında

foseptikten alınan 5 lt çamur örneği (UAK = 30 gr/lt) filtre tabanından beslenmiştir. Havasız çamur ile aşılana reaktöre kesikli olarak 20 gr KOI/lt melas çözeltisi 0.5 lt/gün debide beslenmiştir (organik yükleme = 0.06 gr KOI/gr UAK-gün). Reaktörün kesikli olarak beslenmesi sürecinde sistem içerisinde 20 lt/gün geri dönüş akımı uygulanmıştır. Bu aşamada sistem içerisinde oluşturan uçucu asit ve sistemden çıkan gaz miktarı ve kompozisyonu günlük olarak ölçülmüştür. Düşük organik yüklemelerin uygulandığı kesikli besleme koşullarında sisteme verilen organik maddeye eşdeğer CH_4 gazının 10 günlük süreç içerisinde sistemden çıktığı gözlenmiştir ve organik madde yüklemesi tedricen 1.2 kg KOI/ m^3 -gün değerine kadar yükseltilmiştir. Çamur alıştırma devresi 2.5 ay devam etmiş ve bu süreç içerisinde reaktörde oluşturan uçucu asitlerin yaratacağı pH etkisini ortadan kaldırma maksadıyla 2500-3000 mg/lt alkalinite konsantrasyonunda çalışılmıştır. Çamur oluşturma ve sürekli filtrasyon çalışmaları sürecinde referans oda sıcaklığı $35 \pm 2^\circ\text{C}$ aralığında tutulmuştur. ŞEKİL 3.2.1.2'de çamur alıştırma sürecinde uygulanan organik yükleme değerleri şematik olarak verilmektedir.



ŞEKİL 3.2.1.2. Çamur alıştırma sürecinde filtre sisteminde uygulanan organik yükleme değerlerinin değişimi

Çamur alıştırma sürecini takiben yürütülen sürekli filtrasyon deneylerinde laboratuvar koşullarında hazırlanan 4 farklı KOI konsantrasyonlarındaki melas çözeltileri literatürde verilen hidrolik ve organik yükleme aralıklarını sağlayacak şekilde sisteme beslenmiştir. Deneysel çalışmalarda besleme akımı debisi 8-60 lt/gün, hidrolik yükleme 0.4-3.02 lt/lt-gün, organik yükleme 1.38-18.89 gr KOI/lt-gün aralığında değiştirilmiştir. Sürekli filtrasyon deneyleri sürecinde herbir giriş akımı KOI konsantrasyonu ve besleme debisi değerlerinde tüm filtre için pH, KOI, uçucu asit ve alkalinite dağılımları tespit edilmiştir. Sürekli filtrasyon çalışmalarıyla filtre sistemine uygulanan organik yükleme, hidrolik yükleme debi ve besleme akımı KOI değerleri TABLO 3.2.1.4'te verilmiştir.

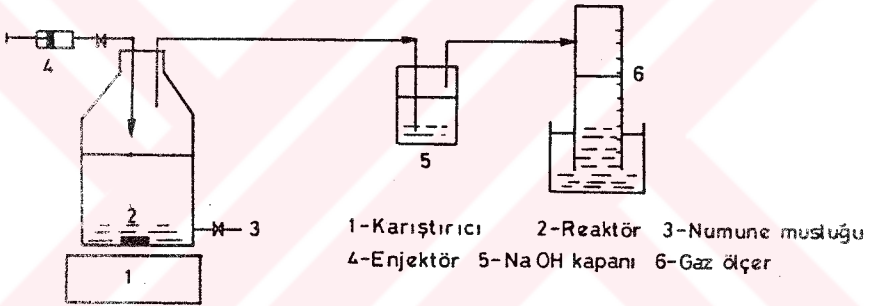
TABLO 3.2.1.4. Sürekli Filtrasyon Çalışmalarında Filtre Sistemine Uygulanan İşletme Parametreleri Değerleri

Besleme KOI (mg/l ^t)	Debi (lt/gün)	Hidrolik Kalış Süresi (gün)	Organik Yükleme gr KOI/lt - gün	Hidrolik Yükleme lt/lt - gün
2500	11	1.81	1.38	0.55
2500	16	1.25	2.04	0.80
2500	25	0.76	3.20	1.30
2500	35	0.56	4.40	1.76
2500	60	0.33	7.55	3.02
6500	8	2.50	2.60	0.40
6500	12	1.66	3.90	0.60
6500	22	0.90	7.20	1.10
6500	30	0.66	9.80	1.50
9500	8	2.5	3.80	0.40
9500	17	1.17	8.10	0.85
9500	22	0.90	10.50	1.10
9500	27	0.73	12.90	1.36
12500	8	2.50	5.03	0.40
12500	12	1.66	7.55	0.60
12500	20	1.00	12.60	1.00
12500	25	0.80	15.70	1.25
12500	30	0.66	18.89	1.51

*Hidrolik kalış süresi hesabında boşluk hacmi temel alınmıştır.

3.2.2. Kesikli Reaktör Çalışmaları

Kinetik parametrelerin hesaplanmasına yönelik olarak yürütülen kesikli reaktör deneylerinde sürekli filtrasyon deneylerinde kullanılan yukarı akışlı filtrenin alt bölümünden belirli miktarlarda alınan biyokitle 1 lt hacimli ve tam karışimli reaktöre beslenmiştir. Magnetik karıştırıcı vasıtasıyla tam karışımın sağlandığı ve bu yolla diffüzyon etkilerinin minimize edildiği sisteme belirli miktarlarda melâs çözeltisi enjekte edilerek biyokimyasal reaksiyonları sonucu sistemden çıkan CH_4 gazı miktarı zamana karşı ölçülmüştür. Reaktörden çıkan gaz akımı 5 N'lık NaOH çözeltisinden geçirilerek CO_2 tutulmuş vehesaplamalarda ölçülen gazın % 100 CH_4 gazı olduğu varsayılmıştır. Kesikli reaktörde pH değişimini önlemek maksadıyla 2000 mg/lt alkalinite değerinde çalışılmıştır. Hesaplamalarda 1 gr KOI'nin iderilmesi ile 35°C 'da 0.4 lt CH_4 gazının oluştuğu varsayılmıştır. Deneyssel çalışmalarda kullanılan tam karışimli kesikli reaktör ŞEKİL 3.2.2.1'de şematik olarak gösterilmiştir.



ŞEKİL 3.2.2.1. Kesikli reaktör deney düzeni

3.2.3. Sürekli Filtre Hidrolik Çalışmaları

Sürekli filtrasyon çalışmaları kapsamında, sistemde biyofilm oluşmasından sonra hidrolik kalış süresinin belirlenmesi amacıyla hidrolik çalışmalar yürütülmüştür. Hidrolik çalışmalarda iz element olarak biyolojik olarak bozunma tehlikesi olan organik izleyiciler yerine inorganik iz element olarak Li^+ (LiCl) kullanılmıştır. Sisteme uygulanan debi ne sistemde oluşan gaz miktarının sistem hidroliğini en fazla etkileyecek parametreler olarak düşünülmüş ve bu amaçla değişik organik yükleme değerlerinde 6. ve 10. numune musluklarından alınan örneklerde Li^+ tayini yapılarak iz elementin sistem içerisindeki dağılımı organik yükleme bazında tesbit edilmiştir.

Sistemdeki hidrolik akışın ve biyokimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan gazın yaratacağı dispansiyonun filtre sisteminin her noktasında aynı olacağı kabulü ile (açık sistem) dispersiyon katsayısının hesaplanmasında kullanılan eşitlikler aşağıda verilmiştir.

Ortalama kalış süresi;

$$\bar{t} = \frac{\sum t_i C_i}{\sum C_i}$$

Varyans

$$\sigma^2 = \frac{\sum t_i^2 C_i}{\sum C_i} - \bar{t}^2$$

Açık sistemler için dağılım eğrisi fonksiyonu, C_θ , Levenspiel tarafından verilmiştir(60).

$$C_\theta = \frac{1}{2 \sqrt{\pi \theta \left(\frac{D}{uL}\right)}} \left(e^{-\frac{(1-\theta)^2}{4\theta(D/uL)}} \right)$$

Dağılım fonksiyonunun ortalama değeri $\bar{\theta}_C$

$$\bar{\theta}_C = \frac{\bar{t}_i}{\bar{t}} = 1 + 2 \frac{D}{uL}$$

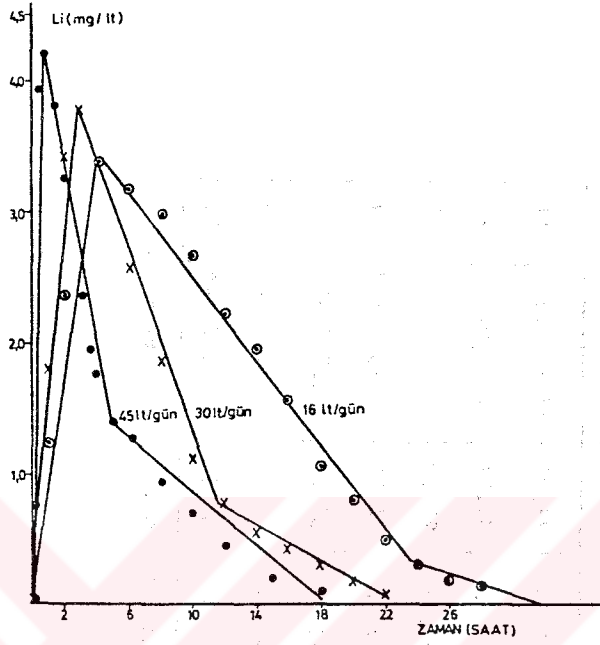
Dağılım fonksiyonunun varyansı

$$\sigma^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} = 2 \frac{D}{uL} + 8 \left(\frac{D}{uL} \right)^2$$

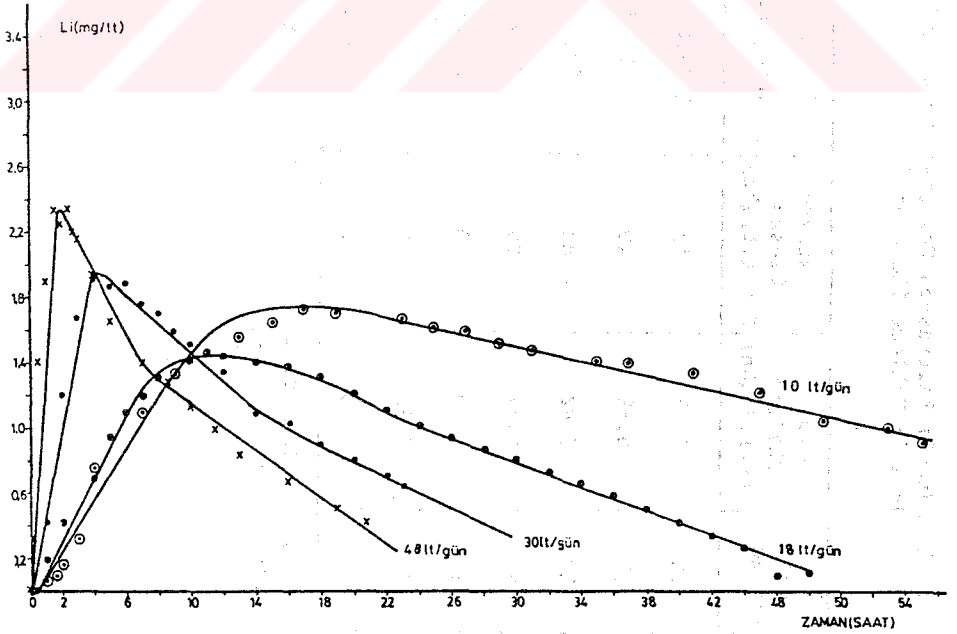
olmaktadır.

Filtre sistemine uygulanan organik yükleme değerine bağlı olarak filtrenin (0-6) ve (0-10) bölümlerinde dağılım eğrileri ŞEKİL 3.2.3.1 ve ŞEKİL 3.2.3.2'de verilmiştir.

Filtre hidroliğinin tanımlanması yönünde sisteme uygulanan organik yükleme değerlerine bağlı olarak dağılım eğrilerinden hesaplanan ortalama kalış süresi ($\bar{t}$) ve varyans (σ^2) değerlerinden D/uL değerlerinin hesaplanması mümkün olmaktadır. Sürekli besleme koşullarında yürütülen hidrolik çalışmaların sonuçları ve sistemde D/uL değerlerinin organik yüklemeye bağlı olarak değişimi TABLO 3.2.3.1 ve ŞEKİL 3.2.3.3'de verilmiştir.



ŞEKİL 3.2.3.1. (0-6) bölümünde iz elementin organik yüklemde değişimi

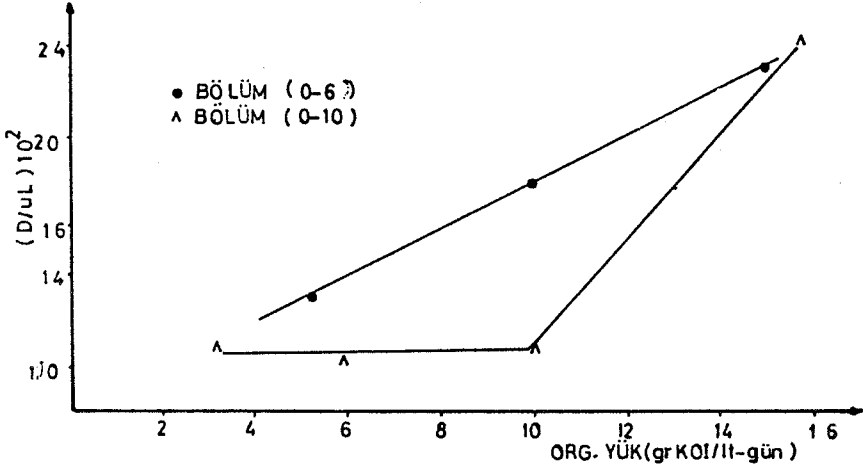


ŞEKİL 3.2.3.2. (0-10) bölümünde iz elementin organik yükleme ile değişimi

TABLO 3.2.3.1. Sürekli Filtrasyon Çalışmalarında (D/UL) Degerinin (0-10) ve (0-6) Bölümleri İçin Organik Yükleme İle Değişimi

Bölüm	Debi (lt/gün)	Organik Yükleme (gr/lt*-gün)	Sistemde Oluşan Gaz (lt/gün)	$\Sigma t_i C_i$ (saat-mg/lt)	$\Sigma t_i^2 C_i$ (saat ² -mg/lt)	ΣC_i (mg/lt)	$\bar{t}$ (saat)	G^2 θ	D/UL $\times 10^2$
0-10	10	3.27	17	1038.01	37897.13	38.02	27.31	0.337	11
0-10	18	5.89	40	636.07	14755.35	35.67	17.83	0.300	10
0-10	30	9.82	82	302.28	4208.34	28.72	10.52	0.323	11
0-10	48	15.71	86	175.91	1687.00	34.29	5.13	0.869	24
0-6	16	5.23	40	461.41	6092.84	50.01	9.22	0.433	13
0-6	30	9.82	80	199.05	1900.64	33.43	5.95	0.600	18
0-6	45	14.73	78	135.06	868.06	38.65	3.49	0.844	23

*(0-10) ve (0-6) bölümleri için tabloda verilen organik yükleme degerleri filtre boşluk hacmi temel alınarak hesaplanmıştır.



ŞEKİL 3.2.3.3. D/uL değerinin organik yükleme ile değişimi

Hidrolik çalışmalar sonucu elde edilen bulguların incelenmesi ile tüm filtre sistemi için (0-10), D/uL değerinin 0.1-0.24, (0-6) bölümü için ise 0.13-0.22 aralığında değiştiği hesaplanmıştır. Bu sonuçların ışığında sisteme uygulanan organik yükleme aralığında filtre hidroliğinin "Dispersiyonlu piston akım" düzenine karşı geldiği saptanmıştır.

3.2.4. Kademeli Yükleme Çalışmaları

Sürekli filtrasyon çalışmaları sonucu elde edilen bulgular göz önünde tutulduğunda sistemde KOI gideriminin filtrenin alt bölümlerinde gerçekleştiği ve sisteme uygulanan organik yükleme değerine bağlı olarak filtrenin belirli bir yüksekliğinden sonra arıtımın etkin olmadığı gözlenmiştir. Havasız filtre sistemlerinde yürütülen ve sonuçları literatüre aktarılan çalışmalarda da benzer sonuçların varlığı bu yönde daha detaylı çalışma yapılmasını zorunlu hale getirmiştir(61,62).

Filtre sisteminin belirli bir kesiminde biyokitle üreme hızı yarıldığında

$$\frac{dx}{dt} = Y \frac{ds}{dt} - kdx$$

$$\text{Kararlı denge halinde } \frac{dx}{dt} = 0 \text{ yazılarak}$$

$$Y \frac{ds}{dt} = kdx$$

$$x = \frac{Y}{kd} \frac{ds}{dt}$$

bulunur.

Burada

s = sübstrat konsantrasyonu (mg/lt)

x = filtrenin belirli bir kesitinde biyokitle konsantrasyonu (mg/lt)

Y = biyokitle verim katsayısı (gr UAK/gr KOI)

k_d = biyokitle ölüm katsayısı (gün^{-1})

Yukarıda verilen eşitlikte Y ve k_d 'nin sabit olduğu varsayılarak filtre sisteminin belirli bir kesitinde kararlı denge halinde oluşacak biyokitle konsantrasyonu o kesitte giderilen KOI miktarı ile doğru orantılı olmak zorundadır.

Besleme akımının tamamının filtre tabanından beslenmesi durumunda piston akışlı sistemlerde KOI giderim hızı filtrenin alt bölümlerinde yüksek olacağından filtrenin alt bölümünde daha yüksek biyokitle konsantrasyonlarının varlığı kaçınılmaz olacaktır. Biyokitle konsantrasyonunun sistem içerisinde eşit olmayan dağılımı bu tür sistemlerin işletilmesi ve kontrolü aşamasında problemlere yol açacaktır.

Öte yandan benzer şekilde sistemde uçucu asitlerin dağılımının homojen olmaması nedeniyle işletme koşullarında ve bilhassa yüksek organik yükleme değerlerinde filtrenin alt kesiminde oluşarak yüksek uçucu asit konsantrasyonları bu kesitte pH düşüşüne ve bağlantılı olarak inhibisyon etkisi nedeniyle sübstrat giderim hızının azalmasına neden olacaktır.

Bu olumsuz davranışların endüstriyel uygulama bazında eliminasyonu yönünde uygulanan yüksek geri dönüş oranı veya büyük miktarlarda kimyasal madde (alkalinite) kullanımına karşın filtre sisteminde biyokitle ve uçucu asit dağılımının homojenizasyonu ve filtre veriminin artırılması yönünde kademeli besleme çalışmaları yürütülmüştür. Kademeli besleme çalışmaları laboratuvar koşullarında hazırlanan melâs çözeltileri (6500, 9500, 12500 mg KOI/lt) sistemin tabanından ve arıtım veriminin düşük olduğu 4 nolu noktadan sisteme beslenmiş ve bu besleme koşullarında sistemde pH, KOI ve uçucu asit dağılımları tespit edilmiştir. Bu yönde yürütülen çalışmaların sonuçları daha sonraki bölümde ayrıntılı olarak verilmektedir.

3.2.5. Asetik Asit Beslemeli Filtrasyon Deneyleri

Organik maddenin havasız biyokimyasal reaksiyonlarla sonuç ürünlerle dönüşümü mekanizması daha önceki bölümlerde izah edilmişti. Besleme çözeltisi olarak CH_3COOH kullanılması halinde asit bakterilerinin faaliyet göstermesi ve sisteme verilen organik maddenin (CH_3COOH) yalnız metan bakterileri tarafından sonuç ürünlere dönüştürülmesi söz konusu olacaktır. Bu nedenle sübstrat olarak asetik asit kullanılması durumunda sistemdeki metan bakterilerinin sübstrat giderimi üzerindeki etkilerinin saptanması mümkün olacaktır. Bu düşüncelerin ışığında laboratuvar koşullarında hazırlanan 500, 1000, 1500, 2000 ve 2500 mg/lt CH_3COOH içeren çözeltiler sürekli filtre sistemine sabit debi (20 lt/gün) ile beslenmiş ve

sistemde KOI, uçucu asit ve pH dağılımları deneysel olarak saptanmıştır. Çalışmalar kapsamında daha çok filtrenin üst kısımlarındaki bakterilerin aktivitesinin ortaya konması düşünüldüğünden besleme 1 nolu numune musluktan yapılmış ve sistemde pH etkisinin önlenmesi yönünde 2000-2500 mg/lt alkalinite aralığında çalışılmıştır. Bu yönde yapılan çalışmaların sonuçları daha sonraki bölümde verilmiştir.

3.2.6. Ölçüm ve Analiz Yöntemleri

Sürekli ve kesikli filtrasyon çalışmalarında KOI, uçucu asit, alkalinite, uçucu asılı katı deneyleri standart metodlara göre yapılmıştır(63). Sistemden alınan örneklerde pH ölçümlerinde kullanılmıştır. Sürekli filtre sisteminden çıkan biyogaz miktarı seri olarak bağlanmış mekanik (Wet Gasmeter) ve elektronik (Triton WRC-181) 2 adet gazmetre ile ölçülmüştür. Sistemden çıkan gazın bileşimi Orsat analiz cihazında tayin edilmiştir. Hidrolik çalışmalarda iz element olarak kullanılan Li^{+1} ölçümleri "Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre"sinde (Hitachi 180-80) gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM IV

4. BULGULARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE SONUÇLARIN TARTIŞILMASI

4.1. SÜREKLİ FİLTASYON ÇALIŞMALARI

Sürekli filtrasyon deneyleri sürecinde filtre sisteminde KOI, Uçucu asit, alkalinite ve pH dağılımları günlük olarak ölçülmüş ve bulgular TABLO 4.1.1, TABLO 4.1.2, TABLO 4.1.3, ve TABLO 4.1.4'te sunulmuştur.

Tüm filtre sistemi için sübstrat giderim hızının organik ve hidrolik yükleme değerleri ile, arıtım yüzdesinin ise organik yükleme ile değişimleri ŞEKİL 4.1.1, ŞEKİL 4.1.2 ve ŞEKİL 4.1.3'te sunulmuştur.

Sübstrat giderim hızının organik yükleme ile değişimi gözlemlendiğinde düşük organik yükleme değerlerinde sübstrat gideriminin oldukça etkin olduğu görülmektedir. Organik yüklemenin 10 grKOI/lt-gün değerinden sonra sübstrat giderim hızının azaldığı ve 16 grKOI/lt-gün organik yükleme değerinde ise sübstrat giderim hızının değişmediği görülmektedir. Bu nedenle 16 grKOI/lt-gün organik yükleme değeri filtre için maksimum organik yükleme değeri olarak kabul edilmiştir.

Filtre sisteminde sübstrat giderim hızının hidrolik yükleme ile değişimi izlendiğinde, sübstrat giderim hızının besleme akımının artan konsantrasyonu ile arttığı gözlenmektedir. Aynı hidrolik yükleme değerlerinde sübstrat giderim hızının besleme akımı KOI konsantrasyonu ile artması filtre sisteminde artan besleme akımı konsantrasyonu ile artan sübstrat konsantrasyonunun biyofilm içerisine daha fazla difüze etmesi ve giderilmesi şeklinde yorumlanmıştır.

Arıtım verimi ile organik yüklemenin değişimi incelendiğinde, artan organik yükleme ile arıtım veriminin azaldığı gözlenmektedir. Besleme akımı KOI konsantrasyonuna bağımlı olarak kritik organik yükleme değerlerinde arıtım veriminin aniden düştüğü saptanmıştır. Besleme akımı KOI konsantrasyonunun 2500, 6500, 9500, 12500 mg/lt olması durumunda kritik organik yükleme değerleri sırasıyla 5, 7, 11 ve 13 grKOI/lt-gün olarak tesbit edilmiştir.

TABLO 4.1.2. Besleme Akımı KOI=6500 mg/lt için Ölçülen Parametrelerin Filtrede Dağılımı

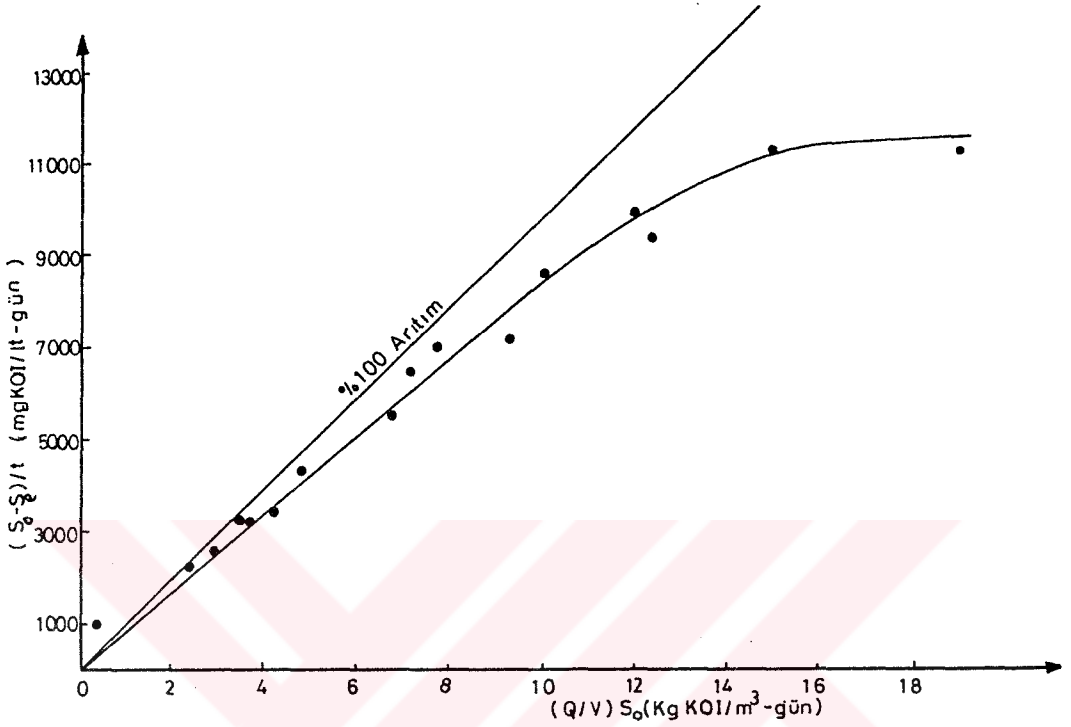
NUMUNE PARAMETRE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	AÇIKLAMA
pH	6.75	6.83	6.88	6.95	7.01	7.00	7.03	7.00	6.98	7.01	Debi=8 lt/g
KOI _{mg/lt}	1150	1000	890	640	510	490	480	480	480	475	T.G=27 lt/g
uA _{mg/lt}	440	340	270	110	75	60	50	45	45	40	ZCH ₄ =% 68
Alk. _{mg/lt}	2900	2940	3010	3050	2980	3050	3000	3000	3040	3040	pH _g =6.30
											Alk _g =2600mg/lt
pH	6.85	6.85	6.83	6.90	6.92	7.01	7.0	6.98	7.0	7.02	Debi=12 lt/g
KOI _{mg/lt}	1340	1170	1040	840	730	685	630	650	650	650	T.G.=41 lt/g
uA _{mg/lt}	540	440	390	275	210	205	175	170	170	170	ZCH ₄ =% 68
Alk. _{mg/lt}	2910	3040	3080	3050	3060	3000	3120	3100	3080	3080	pH _g =6.20
											Alk _g =2440mg/lt
pH	6.88	7.02	6.95	7.03	7.05	7.05	7.08	7.10	7.10	7.10	Debi=22 lt/g
KOI _{mg/lt}	1800	1650	1480	1210	940	845	790	780	775	750	T.G.=85 lt/g
uA _{mg/lt}	890	710	600	540	330	290	230	195	195	195	ZCH ₄ =% 65
Alk. _{mg/lt}	3130	3200	3200	3200	3180	3300	3300	3290	3220	3310	pH _g =6.35
											Alk _g =2720mg/lt
pH	7.01	7.01	7.08	7.10	7.12	7.10	7.10	7.11	7.08	7.12	Debi=30 lt/g
KOI _{mg/lt}	2540	2070	1760	1530	1510	1500	1490	1490	1490	1490	T.G.=112 lt/g
uA _{mg/lt}	1340	1135	935	720	680	655	630	630	630	630	ZCH ₄ =% 62
Alk. _{mg/lt}	3440	3520	3580	3570	3580	3510	3550	3630	3590	3610	pH _g =6.35
											Alk _g =2800mg/lt

TABLO 4.1.3. Besleme Akımı KOI=9500 mg/lt için Ölçülen Parametrelerin Dağılımı

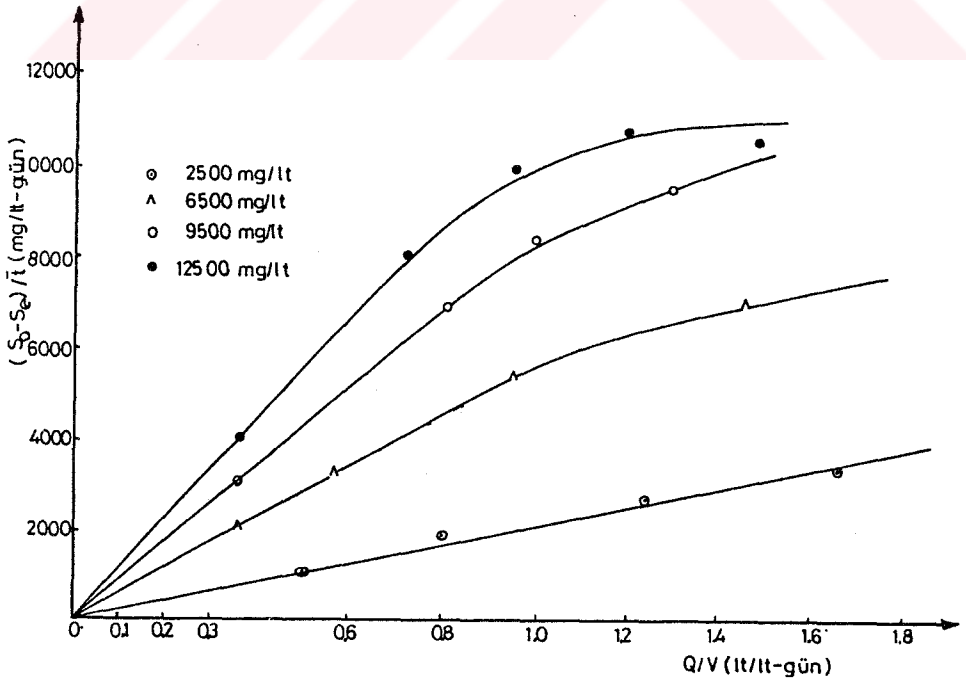
NUMUNE											
PARAMETRE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	ACIKLAMA
pH	6.80	6.93	6.96	6.96	7.0	7.05	7.02	7.03	7.08	7.05	Debi=8 lt/gün
KOİmg/lt	1510	1390	1250	1040	940	910	900	900	900	900	T.Gaz=38 lt/g
Üçücu Asit mg/lt	680	565	500	370	290	260	260	260	260	260	ZCH ₄ =%69 pHg=6.30
Alkalinite mg/lt	3360	3340	3340	3350	3280	3300	3300	3330	3340	3290	Alkg=3020mg/lt
pH	6.85	6.90	6.95	6.90	6.98	7.0	7.10	7.05	7.02	7.05	Debi=17 lt/g
KOİmg/lt	1860	1530	1240	1010	975	960	950	900	900	850	T.G= 86 lt/g
Üçücu Asit mg/lt	760	660	575	385	305	300	250	250	250	230	ZCH ₄ =% 65 pHg=6.20
Alkalinite mg/lt	3480	3340	3300	3350	3360	3380	3380	3410	3340	3340	Alkg=2860mg/lt
pH	6.85	6.85	6.90	6.88	6.95	6.96	7.0	7.0	6.96	7.0	Debi=22 lt/g
KOİmg/lt	2100	1790	1610	1300	1240	1230	1215	1210	1205	1200	T.G=110 lt/g
Üçücu Asit mg/lt	950	710	550	350	340	330	320	320	320	320	ZCH ₄ =% 65 pHg=6.20
Alkalinite mg/lt	3540	3600	3610	3600	3600	3590	3580	3580	3600	3620	Alkg=2950mg/lt
pH	6.70	6.75	6.98	6.94	7.0	7.02	7.0	7.0	7.05	7.03	Debi=27 lt/g
KOİmg/lt	3140	2950	2810	2650	2460	2400	2350	2220	2210	2200	T.G=125 lt/g
Üçücu Asit mg/lt	1440	1250	1100	950	870	855	850	850	850	850	ZCH ₄ =% 63 pHg=6.10
Alkalinite mg/lt	3730	3680	3650	3700	3700	3750	3710	3730	3730	3700	Alkg=2800mg/lt

TABLO 4.1.4. Besleme Akımı KOI=12500 mg/lt için Ölçülen Parametrelerin Filtrede Dağılımı

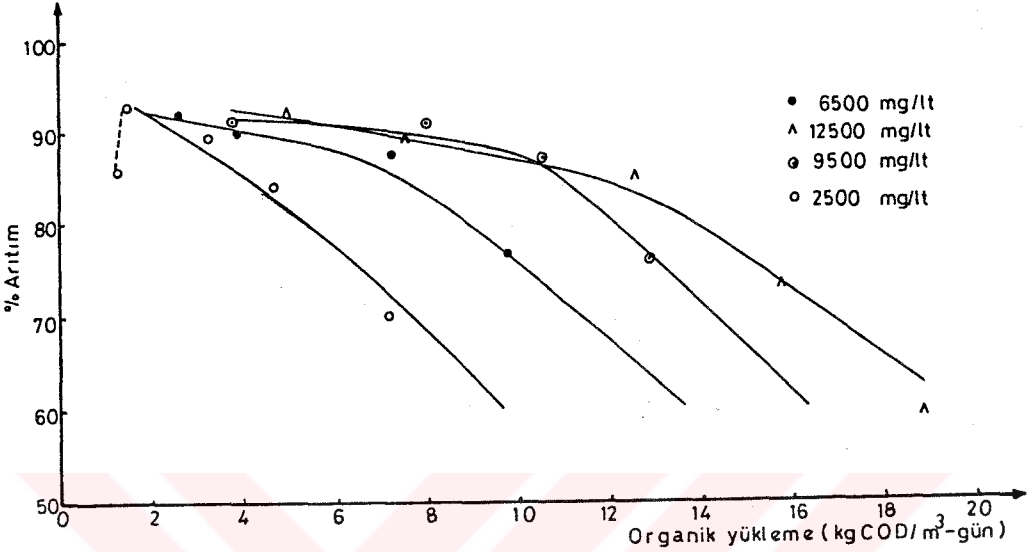
NUMUNE PARAMETRE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	ACIKLAMA
pH	6.75	6.84	6.90	6.94	6.99	7.01	7.00	7.03	7.0	7.02	Debi=8 lt/g
KOI mg/lt	1840	1690	1570	1310	1160	1150	1130	1100	1080	1040	T.G.=52 lt/g
uA mg/lt	750	620	520	390	290	280	270	250	245	245	ZCH ₄ =% 73 pHg=6.00
Alk. mg/lt	3720	3780	3830	3790	3800	3740	3730	3760	3780	3770	Alkg=3200mg/lt
pH	6.85	6.83	6.83	6.90	6.95	7.0	6.98	7.05	7.03	7.03	Debi=12 lt/g
KOI mg/lt	2845	2565	2255	1790	1490	1455	1440	1420	1390	1325	T.C.=75 lt/g
uA mg/lt	1220	985	850	680	505	495	485	485	440	410	ZCH ₄ =% 70 pHg=6.10
Alk. mg/lt	3840	3860	3895	3850	3850	3800	3830	3810	3810	3810	Alkg=3300mg/lt
pH	6.90	6.93	6.90	6.90	7.0	7.02	7.0	7.03	7.10	7.12	Debi=20 lt/g
KOI mg/lt	3860	3300	2875	2400	2025	1990	1950	1900	1890	1850	T.G=135 lt/g
uA mg/lt	1880	1645	1420	1000	760	760	740	740	735	730	ZCH ₄ =% 66 pHg=6.00
Alk. mg/lt	3790	3760	3840	3770	3805	3880	3840	3900	3840	3850	Alkg=3000mg/lt
pH	6.73	6.88	6.95	7.08	7.05	7.05	7.07	7.10	7.15	7.10	Debi=25 lt/g
KOI mg/lt	4840	4350	4000	3600	3300	3240	3200	3150	3140	3100	T.G=165 lt/g
uA mg/lt	1910	1730	1570	1400	1320	1270	1220	1150	1150	1120	ZCH ₄ =% 60 pHg=5.90
Alk. mg/lt	3710	3740	3830	3790	3810	3820	3840	3840	3800	3800	Alkg=2950mg/lt
pH	6.60	6.65	6.68	6.70	6.75	6.75	6.75	6.65	6.70	6.70	Debi=30 lt/g
KOI mg/lt	6230	5890	5640	5520	5300	5250	5180	5150	5130	5125	T.G=160 lt/g
uA mg/lt	2610	2340	2180	2010	1920	1870	1840	1800	1800	1780	ZCH ₄ =% 55 pHg=6.0
Alk. mg/lt	3660	3690	3710	3740	3720	3710	3720	3750	3750	3760	Alkg=3010mg/lt



ŞEKİL 4.1.1. Sübstrat giderim hızının organik yükleme ile değişimi



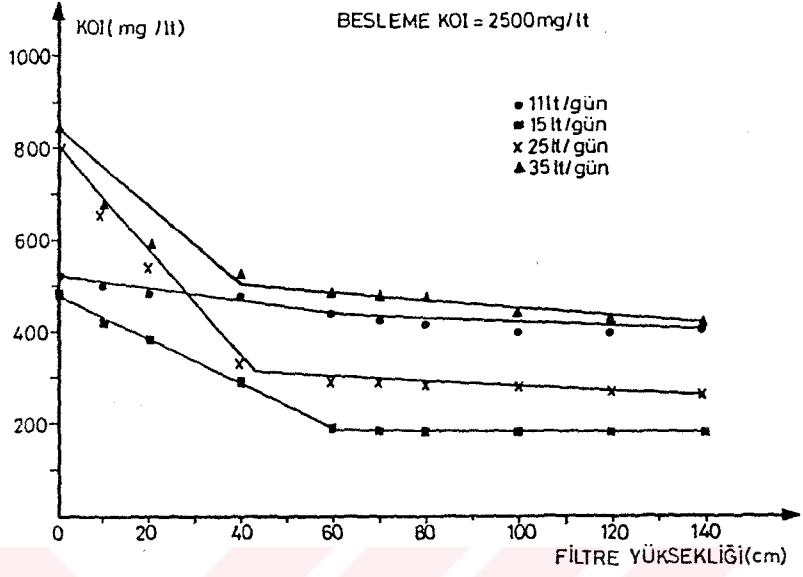
ŞEKİL 4.1.2. Sübstrat giderim hızının hidrolik yükleme ile değişimi



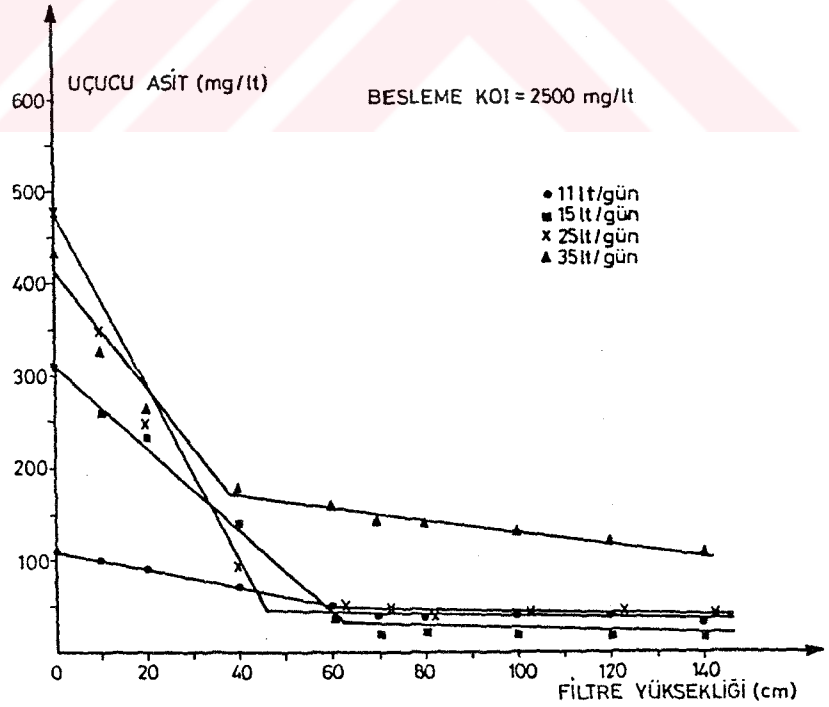
ŞEKİL 4.1.3. Arıtım yüzdesinin organik yükleme ile değişimi

Sürekli filtrasyon çalışmalarında filtre sisteminde KOI ve uçucu asit dağılımları sisteme uygulanan organik yüklemeye bağımlı olarak değerlendirilmiş ve filtrenin belirli bir kesiminden sonra KOI ve uçucu asit konsantrasyonlarında bir değişimin olmadığı gözlenmiştir. Düşük yükleme değerlerinde bu durumun substrat giderimi mekanizmasında kinetik değişimin meydana gelmesiyle izahı mümkün görülmektedir. Yüksek yükleme değerlerinde benzer durumun varlığı sistemde olması mümkün kısa devreler nedeni ile substratın filtrenin üst bölümlerine giderilmedin ulaştığı şeklinde yorumlanmıştır. Öte yandan yüksek organik yükleme değerlerinde literatürde de bahsedildiği gibi oluşacak propiyonik ve butirik asitlerin bakteriyel faaliyeti inhibite etmeleri de mevcut durumun izahı olarak yorumlanabilir. ŞEKİL 4.1.4, ŞEKİL 4.1.5, ŞEKİL 4.1.6, ŞEKİL 4.1.7, ŞEKİL 4.1.8, ŞEKİL 4.1.9, ŞEKİL 4.1.10 ve ŞEKİL 4.1.11'de değişik yükleme koşullarında filtre sisteminde KOI ve uçucu asit dağılımları şematik olarak verilmiştir.

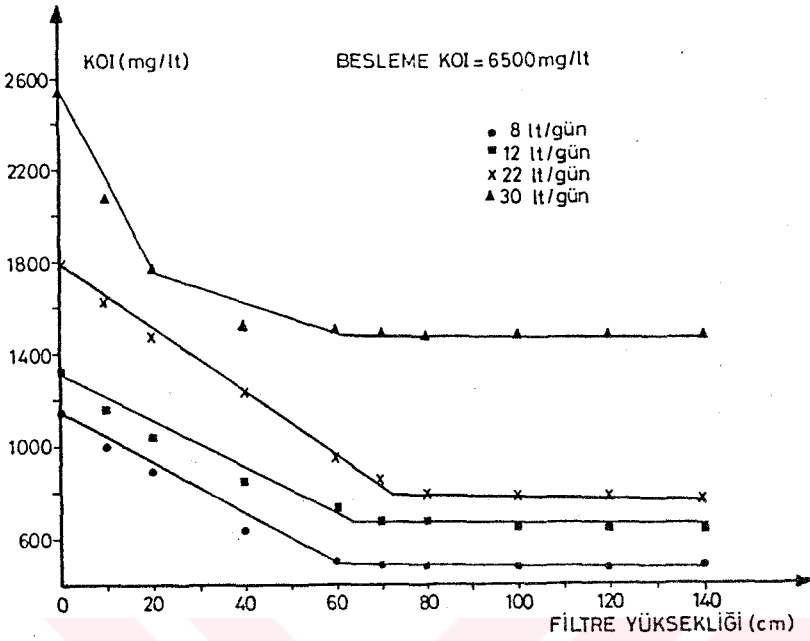
Sürekli filtre çıkış akımı uçucu asit konsantrasyonu ile sisteme uygulanan organik yükleme arasındaki bağıntının ortaya konması yönünde yapılan çalışmalar sonucu lineer bir bağımlılık saptanmıştır. Organik yüklemenin 2,5 gr/lt-gün-15,7 gr/lt-gün değerleri aralığında çıkış akımı uçucu asit konsantrasyonunun lineer olarak değiştiği gözlenmiştir. ŞEKİL 4.1.12'de çıkış akımı uçucu asit konsantrasyonunun organik yükleme ile değişimi şematik olarak verilmektedir.



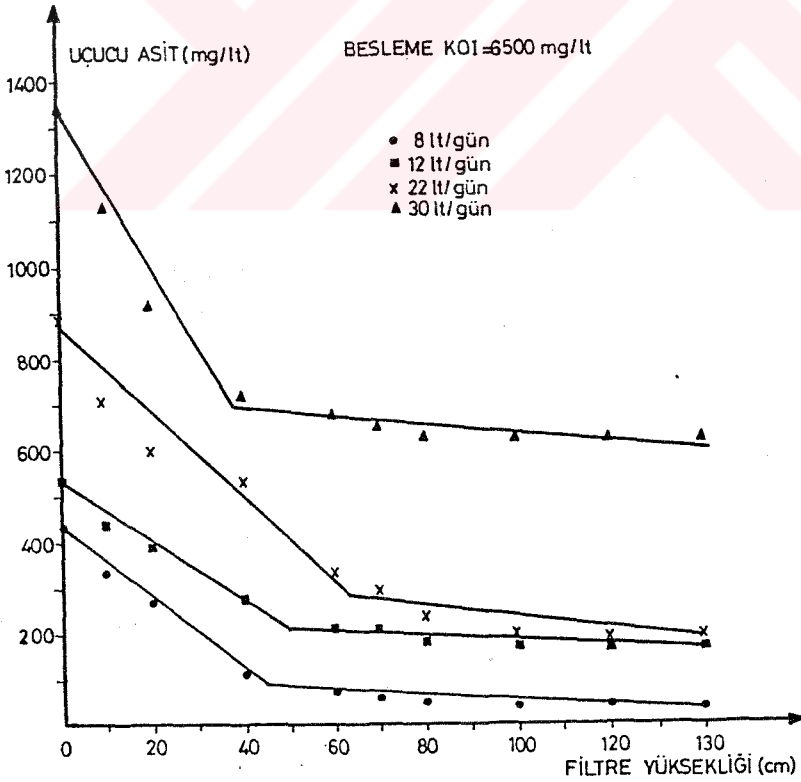
ŞEKİL 4.1.4. KOI=2500 mg/lt için filtrede KOI dağılımı



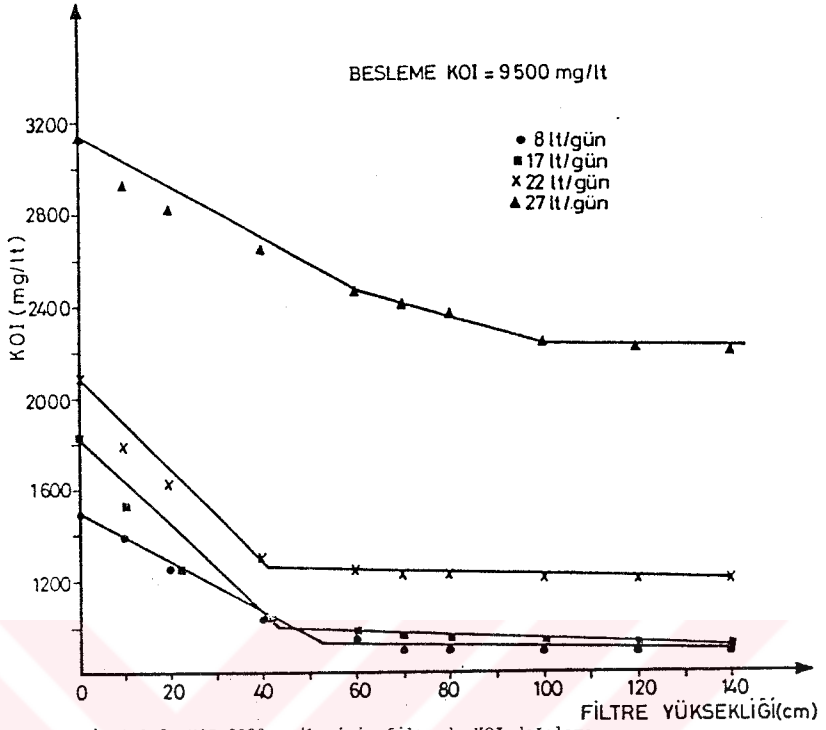
ŞEKİL 4.1.5. KOI=2500 mg/lt için filtrede uçucu asit dağılımı



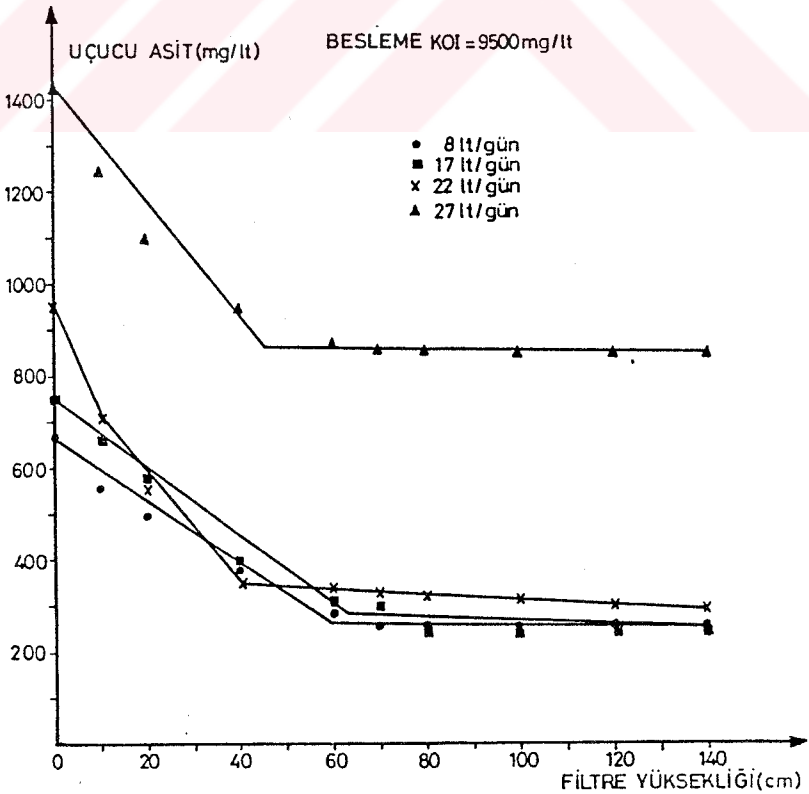
ŞEKİL 4.1.6. KOI=6500 mg/lt için filtrede KOI dağılımı



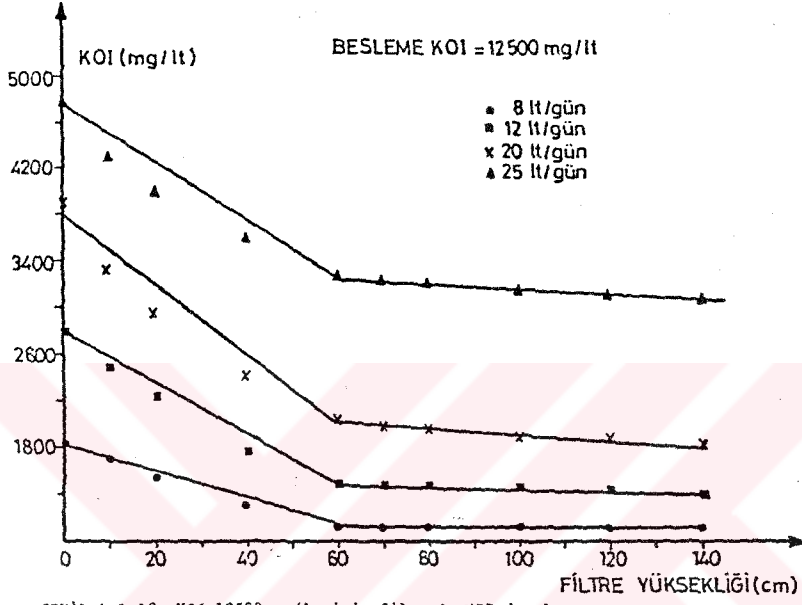
ŞEKİL 4.1.7. KOI=6500 mg/lt için filtrede uçucu asit dağılımı



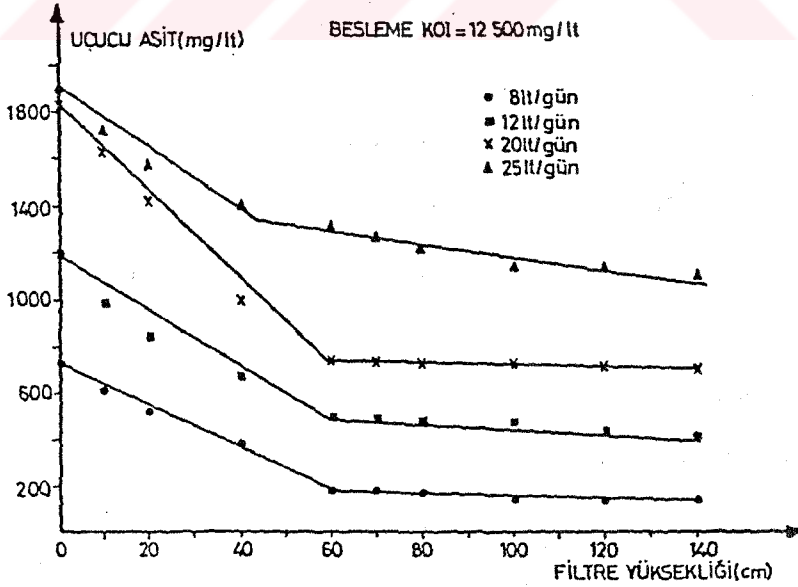
ŞEKİL 4.1.8. KOI=9500 mg/lt için filtrede KOI dağılımı



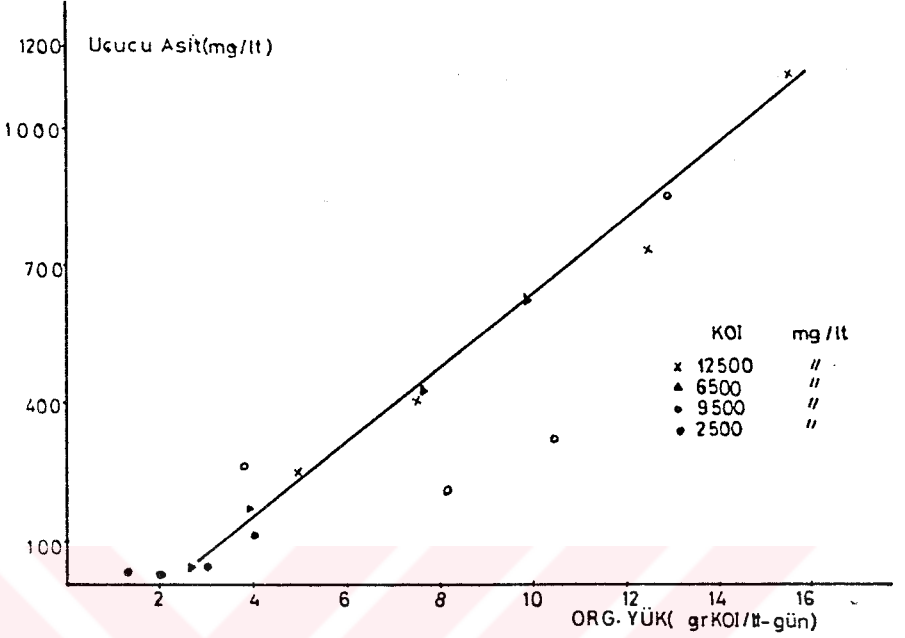
ŞEKİL 4.1.9. KOI=9500 mg/lt için filtrede uçucu asit dağılımı



ŞEKİL 4.1.10. KOI=12500 mg/lt için filtrede KOI dağılımı



ŞEKİL 4.1.11. KOI=12500 mg/lt için filtrede uçucu asit dağılımı



ŞEKİL 4.1.12. Filtre çıkış akımında uçucu asitlerin organik yükleme ile değişimi

Çıkış akımı uçucu asit konsantrasyonu ile organik yükleme arasındaki bağıntı aşağıda verilen eşitlikle izah edilmiştir.

$$S_{e,uA} = 0.085 \left(\frac{Q}{V} S_{o,KOI} - 2500 \right)$$

Bu eşitlikte;

$S_{e,uA}$ = Çıkış akımı uçucu asit konsantrasyonu (mg/lit)

$S_{o,KOI}$ = Besleme akımı KOI konsantrasyonu (mg/lit)

Q = Besleme debisi (lt/gün)

V = Reaktör boşluk hacmi

0.085 = Deneysel sabit (mg_{uA}-gün/mgKOl)

2500 = Kritik organik yükleme (mgrKOl/lt-gün)

Sürekli filtrasyon deneylerinde filtre sisteminde pH stabilizasyonu için 2500-3500 mg/lit alkalinite değerinde çalışılmış ve pH tüm deneysel çalışmalarda 6.6-7.2 aralığında tutulmuştur. Sistemde KOI giderimine eşdeğer CH₄ gazı üretimi 0.4-0.45 lt CH₄/grKOl aralığında hesap edilmektedir. Teorik CH₄ gazı üretiminin 35°C de 0.39 lt CH₄/grKOl olduğu gözönünde tutulduğunda ölçülen CH₄ gazı miktarının teorik değere oldukça yakın olduğu söylenebilir. Reaktörden çıkan gaz akımında CH₄ yüzdesinin organik yüklemeye bağlı olarak % 55-73 aralığında değişim gösterdiği saptanmıştır. Genel bir eğilim olarak yüksek besleme konsantrasyonlarında ve yüksek kalış sürelerinde gaz akımı CH₄ yüzdesinin artış gösterdiği saptanmıştır. Sistem pH'ı ve alkalinite değerleri gözönünde tutulduğunda bulguların literatürde verilen çalışmaların sonuçlarına uyum gösterdiği gözlenmektedir(46)(64)(65)(66)(67)(68).

4.2. TAM KARIŞIMLI KESİKLİ REAKTÖR ÇALIŞMALARI

Konsantre atıkların havasız filtre sisteminde arıtımı çalışmaları kapsamında elde edilen deneysel bulguların değerlendirilmesi ve sübstrat giderim mekanizmasının tanımlanması kinetik parametrelerin hesaplanmasını gerektirmektedir. Kinetik parametrelerin deneysel çalışmada kullanılan sübstrat için hesaplanmasında tam karışımli askıda biyokitle içeren kesikli reaktör kullanılmıştır. Hidrolik olarak tam karışım şartlarının sağlandığı kesikli reaktörde biyofilm sistemlerinde sözkonusu difüzyon etkisi ortadan kaldırılmış ve sübstrat ve besi maddelerinin sınırlayıcı olması olasılığı minimize edilmiştir. Kesikli ve tam karışımli reaktörde kinetik parametrelerin hesaplanmasında Monod kinetiği kullanılmıştır.

Tam karışımli kesikli reaktörde kinetik sabitelerin hesaplanmasına yönelik olarak kullanılan eşitlikler aşağıda verilmiştir:

$$Y \frac{ds}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

$$\frac{dx}{dt} = (\mu - k_d)x \quad k_d \approx 0$$

$$Y \frac{ds}{dt} = \mu x \quad \text{yazılır.}$$

$$\mu = \hat{\mu} \frac{s}{K_s + s}$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{\hat{\mu}}{Y} x \frac{s}{K_s + s} \quad \frac{\hat{\mu}}{Y} = k \quad \text{konularak}$$

$$\frac{1}{x} \frac{ds}{dt} = k \frac{s}{K_s + s} \quad \text{olur.}$$

Öte yandan

$$\frac{dG}{dt} = 0.4 \frac{ds}{dt} \quad (35^\circ\text{C}, 1 \text{ atm.})$$

$$\frac{dG}{dt} = 0.4 k x \frac{s}{K_s + s}$$

Yukarıdaki eşitliklerde;

x = Reaktörde biyokitle konsantrasyonu (mg/lt)

s = Sübstrat konsantrasyonu (mg/lt)

$\frac{ds}{dt}$ = Sübstrat giderim hızı (gr/lt-gün)

$\frac{dG}{dt}$ = CH_4 oluşum hızı (mlt/gün)

k = Sübstrat kullanım hız sabiti (gün^{-1})

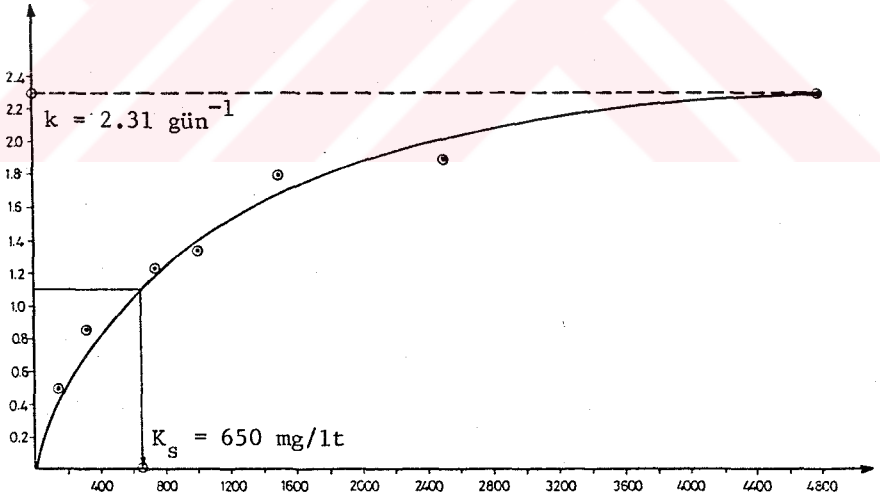
K_s = Michael-Menten sabiti (mg/lt)

0.4 = Sabit (ltCH₄/grKOI)(35°C, 1 atm)

Kesikli ve tam karışımli reaktörde yapılan çalışmaların sonuçları TABLO 4.2.1'de sunulmuştur. Deneysel çalışmaların değerlendirilmesi ile kinematik parametrelerin hesaplanmasına yönelik grafik yaklaşım ŞEKİL 4.2.1'de verilmiştir.

TABLO 4.2.1. Kesikli Reaktör Deney Sonuçları

x_o (mg/lt)	s_o (mg/lt)	$\frac{dG}{dt}$ (mlt/dakika)	$\frac{ds}{dt}$ (mg/lt-gün)	$\frac{1}{x} \frac{ds}{dt}$ (gün ⁻¹)
3010	160	0.41	1476	0.49
3010	320	0.72	2592	0.86
3010	740	1.04	3744	1.24
10360	1000	3.88	13964	1.35
10360	1500	5.20	18720	1.80
10360	2500	5.41	19476	1.88
10360	5000	6.66	23976	2.31

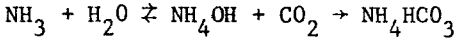
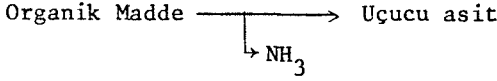


ŞEKİL 4.2.1. Kesikli reaktörde parametrelerin grafik yöntemle bulunması

4.3. KADEMELİ BESLEME ÇALIŞMALARI

Hidrolik olarak piston akışlı rejimde çalıştırılan filtre sistemlerinde organik maddenin biyokimyasal reaksiyonlar sonucu giderimi sürecinde sistemin işletilmesine yönelik bazı problemler söz konusu olabilmektedir. Besleme akımının sisteme giriş noktasına yakın bölgelerde yüksek

konsantrasyonlarda uçucu asit oluşumu sistemde pH inhibisyonuna neden olabilmektedir. Öte yandan organik azot içeren atıkların havasız arıtımında organik maddenin uçucu asitlere dönüştürülmesi sürecinde ortaya çıkan NH_3 'ün aşağıda verilen kimyasal reaksiyonlar sonucu sistemde pH'ın artmasına ve NH_3 inhibisyonuna neden olabilecektir.



Öte yandan besleme akımına yakın bölgelerde yüksek miktarlarda biyokitle üretimi sistemde tıkanma tehlikesi yaratabileceği gibi sistem hidroligini ve kalış süresi dağılımın ters yönde etkileyebilmektedir. Literatürde bu olumsuz davranışların önlenmesi yönünde uygulamaya yönelik 2 yöntemin kullanıldığı görülmektedir(58)(68)(69)(70).

- Sözkonusu pH etkisinin önlenmesi için kimyasal madde ilavesi
- Yüksek geni dönüş debilerin de çalışılarak sistem hidroliginin tam karışımli rejime uyarlanması.

Her 2 metod gözönünde tutulduğunda işletme koşullarında, maliyeti arttırıcı unsurlara (enerji, kimyasal madde) gereksinim duyulmaktadır.

Bu bilgilerin ışığında sistem işletme parametrelerinin değişiminin en aza indirilmesi ve uygulama safhasında ek maliyet yaratmayacak bir alternatif olarak filtre sisteminin kademeli olarak beslenmesi bu çalışma kapsamında ele alınmıştır. Besleme akımının 2 ayrı hatla filtre tabanından ve filtrenin 4 nolu numune musluğundan yapılan besleme koşullarında sistemde KOI ve uçucu asit dağılımları tüm akımın filtre tabanından beslenmesi durumunda elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Düşük organik yükleme değerlerinde sübstrat giderin hızında % 4-5 artış sağlanırken yüksek organik yükleme değerlerinde sübstrat giderim hızındaki artış % 20 olarak gözlenmiştir. Öte yandan sistemde kademeli besleme koşullarında uçucu asit ve dolayısı ile pH stabilizasyonu sağlanmıştır. Deney sonuçlarının değerlendirilmesi ile özellikle yüksek organik yükleme değerlerinde kademeli beslemenin avantaj sağlayacağı saptanmıştır. Kademeli besleme çalışmaları elde edilen bulgular TABLO 4.3.1, TABLO 4.3.2, TABLO 4.3.3, TABLO 4.3.4, TABLO 4.3.5 ve TABLO 4.3.6'da verilmiştir. Kademeli besleme koşullarında filtre sisteminde KOI ve uçucu asit dağılımları ŞEKİL 4.3.1, ŞEKİL 4.3.2, ŞEKİL 4.3.3, ŞEKİL 4.3.4, ŞEKİL 4.3.5, ŞEKİL 4.3.6, ŞEKİL 4.3.7 ve ŞEKİL 4.3.8'de şematik olarak verilmektedir.

TABLO 4.3.1. Kademeli Besleme (Melâs): 22 lt/gün
Besleme Çözeltisi Konsantrasyonu: 6500 mg/lt (KOI)

NUMUNE NO	KOI	UÇUCU ASİT	pH
1	1200	425	7.11
2	895	320	7.13
3	805	250	7.10
4	-	-	-
5	610	105	7.17
6	585	85	7.21
7	560	45	7.15
8	560	45	7.18
9	560	45	7.20
10	560	40	7.20

TABLO 4.3.2. Kademeli Besleme (Melâs): 40 lt/gün
Besleme Çözeltisi Konsantrasyonu: 6500 mg/lt (KOI)

NUMUNE NO	KOI mg/lt	UÇUCU ASİT mg/lt	pH
1	2185	805	6.88
2	2070	625	6.88
3	1940	510	6.84
4	-	-	-
5	980	240	7.03
6	980	230	7.03
7	960	220	7.08
8	950	210	7.02
9	950	220	7.02
10	950	230	7.00

TABLO 4.3.3. Kademeli Besleme (Melâs): 27 lt/gün
Besleme Çözeltisi Konsantrasyonu: 9500 mg/lt (KOI)

NUMUNE NO	KOI	UÇUCU ASİT	pH
1	2300	775	7.06
2	2400	850	7.00
3	2450	860	7.02
4	-	-	-
5	2000	685	7.13
6	1920	690	7.12
7	1950	700	7.18
8	1900	700	7.21
9	1875	710	7.20
10	1875	700	7.20

TABLO 4.3.4. Kademeli Besleme (Melâs): 40 lt/gün
Besleme Çözeltisi Konsantrasyonu: 9500 mg/lt (KOI)

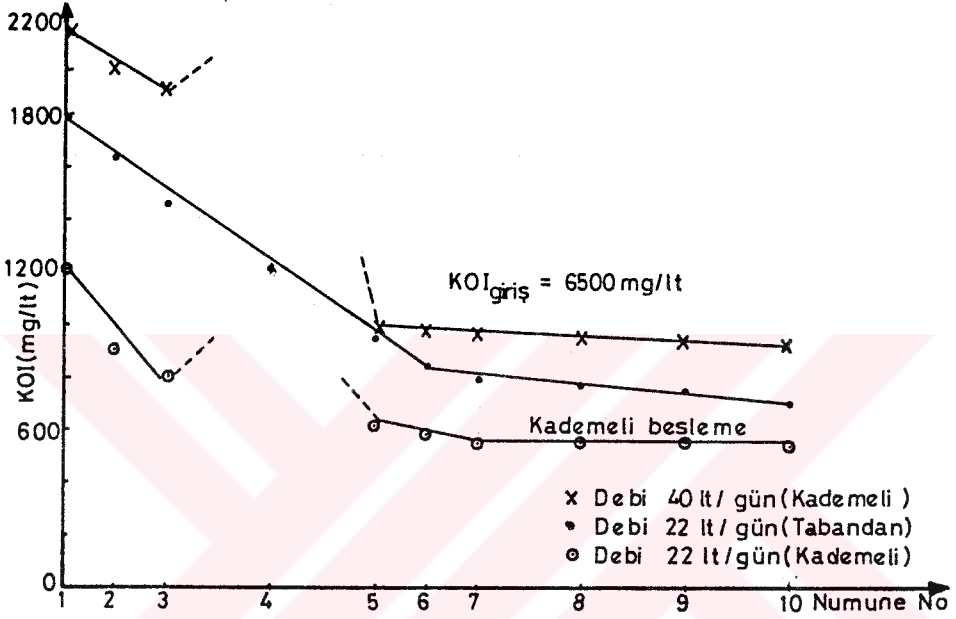
NUMUNE NO	KOI mg/lt	UÇUCU ASİT mg/lt	pH
1	4770	2480	6.70
2	4500	2300	6.70
3	4370	2230	6.67
4	-	-	-
5	3680	1720	6.94
6	3645	1760	6.85
7	3600	1780	6.87
8	3600	1680	6.85
9	3600	1740	6.90
10	3600	1860	6.86

TABLO 4.3.5. Kademeli Besleme (Melâs): 30 lt/gün
Besleme Çözeltilisi Konsantrasyonu: 12500 mg/lt (KOI)

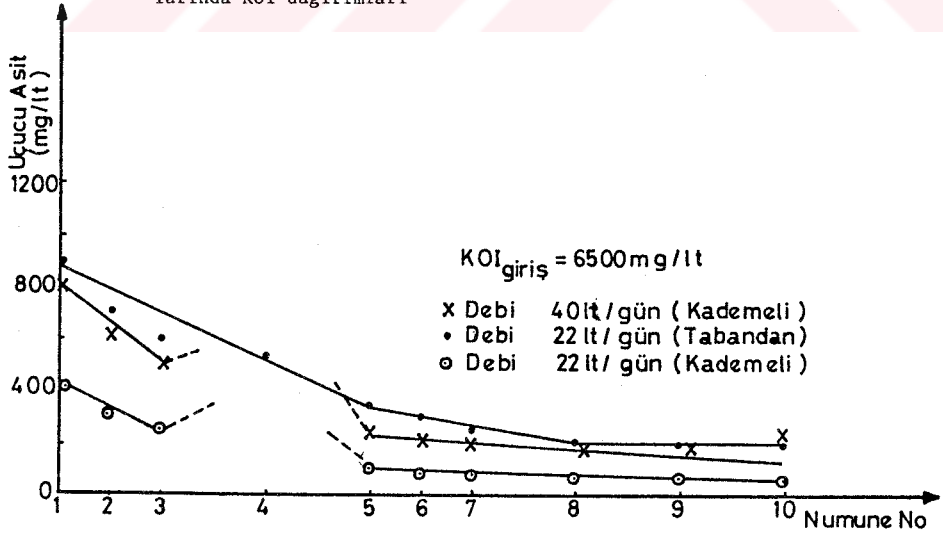
NUMUNE NO	KOI	UÇUCU ASİT	pH
1	4100	1425	6.71
2	3410	1000	6.78
3	3275	890	6.76
4	-	-	-
5	2930	830	6.92
6	2940	790	6.91
7	2790	730	6.91
8	2730	730	6.92
9	2700	730	6.90
10	2700	720	6.86

TABLO 4.3.6. Kademeli Besleme (Melâs): 25 lt/gün
Besleme Çözeltilisi Konsantrasyonu: 12500 mg/lt (KOI)

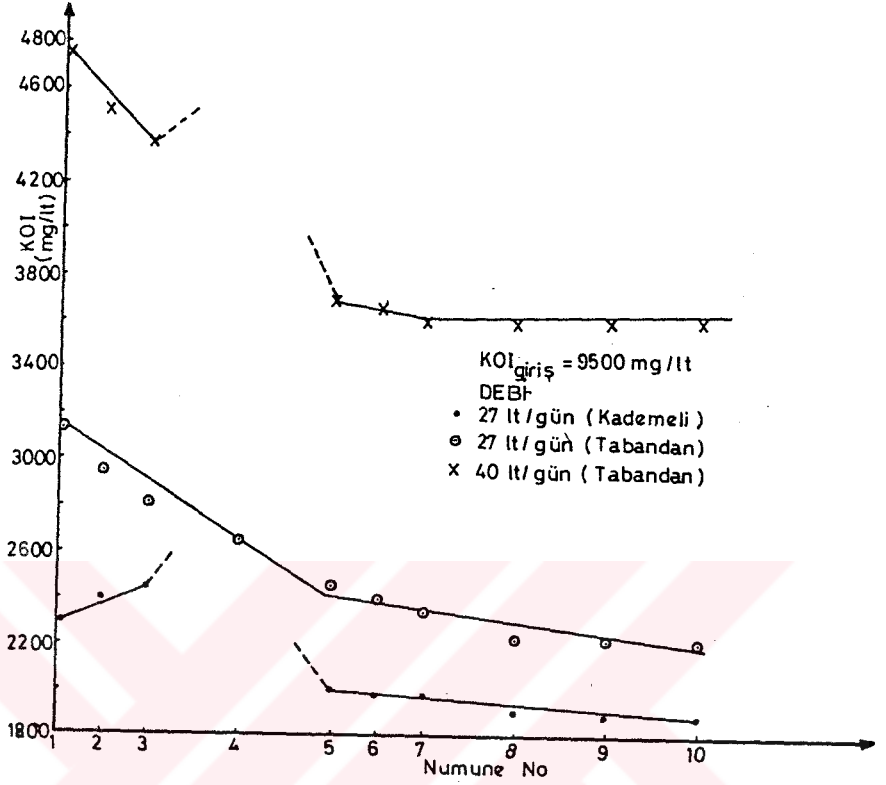
NUMUNE NO	KOI mg/lt	UÇUCU ASİT mg/lt	pH
1	3820	1200	6.65
2	3400	990	6.72
3	3060	850	6.80
4	-	-	-
5	2890	815	6.85
6	2710	760	6.85
7	2640	720	6.83
8	2580	700	6.90
9	2510	690	6.92
10	2480	690	6.95



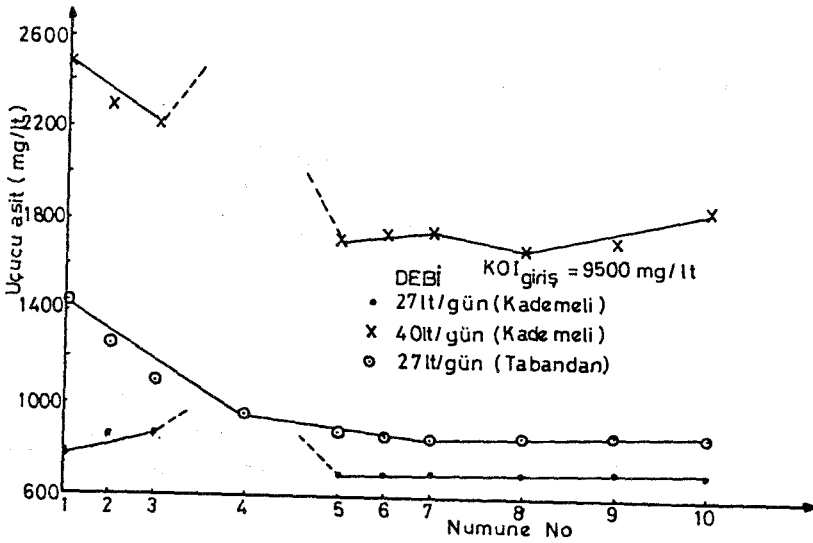
ŞEKİL 4.3.1. KOI=6500 mg/lt için kademeli besleme ve filtre tabanından besleme durumlarında KOI dağılımları



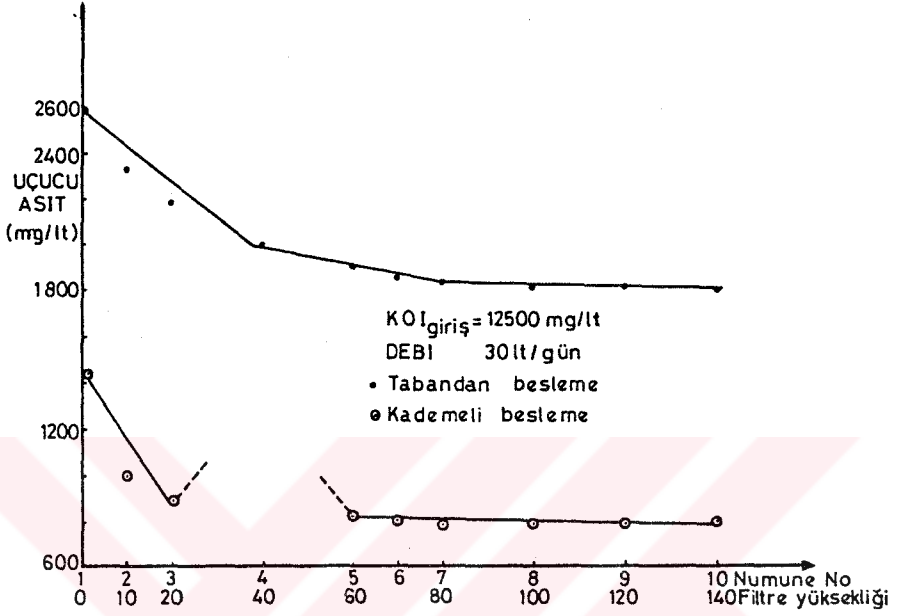
ŞEKİL 4.3.2. KOI=6500 mg/lt için kademeli besleme ve filtre tabanından beslemede uçucu asit dağılımları



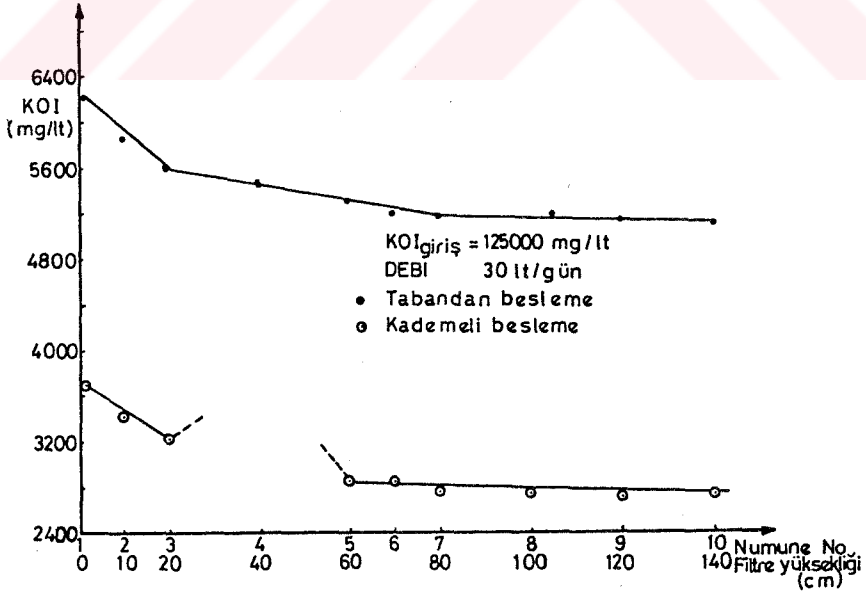
ŞEKİL 4.3.3. KOI=9500 mg/lt için kademeli besleme ve filtre tabanından beslemede KOI dağılımı



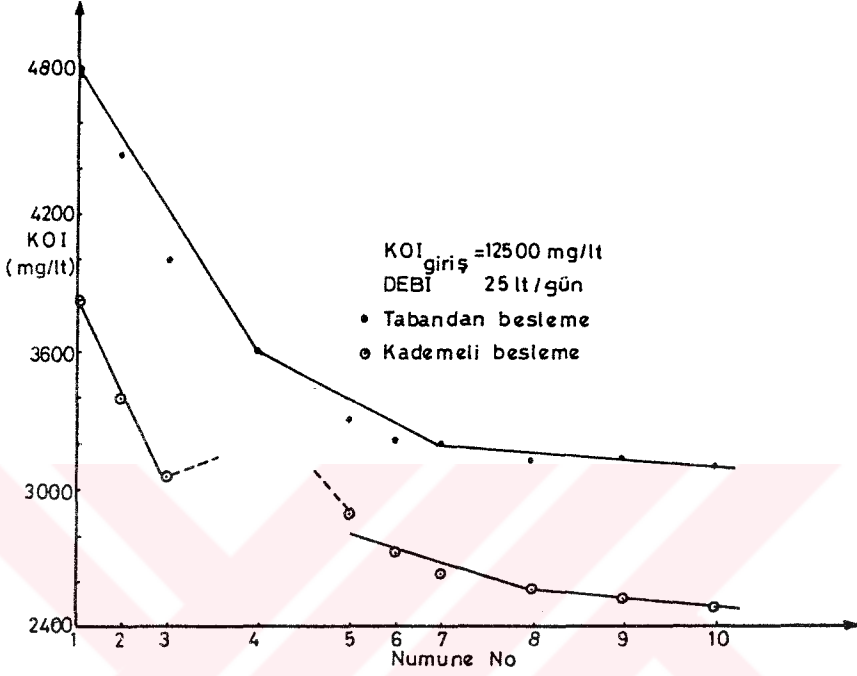
ŞEKİL 4.3.4. KOI=9500 mg/lt için kademeli besleme ve filtre tabanından beslemede uçucu asit dağılımı



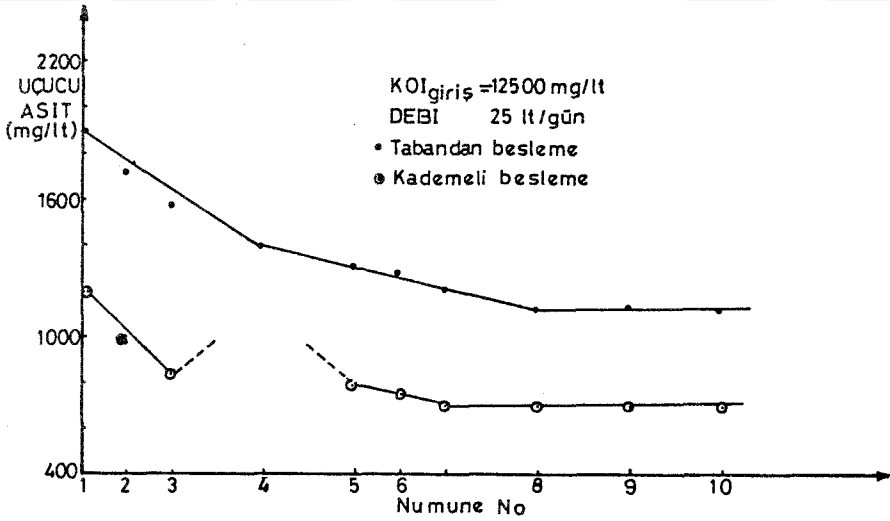
ŞEKİL 4.3.5. KOI=12500 mg/l için kademeli besleme ve filtre tabanından beslemede KOI dağılımı (Q=30 lt/gün)



ŞEKİL 4.3.6. KOI=12500 mg/l için kademeli besleme ve filtre tabanından beslemede uçucu asit dağılımı (Q=30 lt/gün)



ŞEKİL 4.3.7. KOI=12500 mg/lt için kademeli besleme ve tabandan beslemede KOI dağılımı (Q=25 lt/gün)



ŞEKİL 4.3.8. KOI=12500 mg/lt için kademeli besleme ve tabandan beslemede uçucu asit dağılımı (Q=25 lt/gün)

4.4. SÜREKLİ FİLTREDE SÜBSTRAT GİDERİM KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Daha önceki bölümlerde biyofilm sistemlerinin tasarımı klasik ve kinetik yaklaşımı olmak üzere 2 yaklaşımın mevcudiyetinden bahsedilmiştir. Özellikle biyofilm sistemlerinde sistemde üreyen biyokitle için kütle dengesinin kurulmasının, öte yandan sistem hidroliğine bağımlı olarak biyokitle dağılımının sistemin her noktası için tesbitinin zorluğu nedenleriyle bu tip sistemlerin tasarımı kinetik yaklaşım esaslarının belirlenmesini daha cazip hale getirmektedir. Bu nedenle bu bölümde filtre sistemlerinin endüstriyel uygulamaya yönelik tasarımı kullanılabilir kinetik yaklaşımlar ele alınmıştır.

4.4.1. İnert Madde Oluşumu

Organik maddenin biyokimyasal reaksiyonlarla sonuç ürünlere dönüştürülmesi sürecinde bir miktar biyolojik olarak bozunması çok zor (inert) maddenin oluşumu sözkonusu olmaktadır. Bu yönde yapılan çalışmalar gözönünde tutulduğunda işletme parametrelerine ve giderilecek sübstratın yapısına bağlı olarak sistemde üretilen inert madde miktarı giderilen KOI'nın % 1-10'u arasında değişmektedir(71). Havalı sistemlerde 1 gr biyokitlenin bozunması ile 15-25 mgr inert madde üretimi sözkonusu iken havasız koşullarda bozunan 1 gr biyokitlenin 15.7 mgr inert madde üretimine sebep olduğu literatürde verilmektedir(72)(73).

Sürekli filtrasyon deney sonuçlarının sistem kinetiği yönünden değerlendirilmesi sürecinde kinetik ifadelerde kullanılan sübat konsantrasyonu değerinin biyolojik olarak bozunabilir KOI ve uçucu asit cinsinden ifadesi gerekmektedir. Bu nedenle deneysel olarak filtre boyunca ölçülen KOI değerlerinin biyolojik olarak bozunabilen KOI değerleri cinsinden hesaplanmasında aşağıda verilen yaklaşımlar esas alınmıştır.

$$\begin{aligned} s_o(KOI) &= s_o(uA) + s_o(org) + s_o(inert) \\ s_1(KOI) &= s_1(uA) + s_1(org) + s_o(inert) + s_{o-1}(inert) \\ &\vdots \\ s_{10}(KOI) &= s_{10}(uA) + s_{10}(org) + s_o(inert) + s_{o-10}(inert) \end{aligned}$$

Genel ifade ile yazıldığında

$$s_i(KOI) = s_i(uA) + s_i(org) + s_o(inert) + s_{i-j}(inert)$$

Yukarıda verilen genel ifadede

$$s_i(KOI) = \text{Filtrenin herhangi bir noktasında toplam çözünmüş KOI konsantrasyonu (mg/lt)}$$

$$s_i(uA) = \text{Filtrenin herhangi bir noktasında uçucu asit konsantrasyonu (mg/lt)}$$

$$s_i(org) = \text{Filtrenin herhangi bir noktasında biyolojik olarak bozunabilen ve uçucu aside çevrilmemiş organik madde konsantrasyonu (mg/lt)}$$

$s_o(\text{inert})$ = Besleme akımında mevcut inert madde KOI değeri (mg/lt)

$s_{i,j}$ = Sistemin i-j kesitinde üretilen inert madde KOI değeri (mg/lt)

i, j = i = 0-9, j = 1-10, Tam sayılar

Organik maddenin havasız proseslerle sonuç ürünlere dönüştürülmesinde 2 temel reaksiyonun etkin olduğu daha önceki bölümlerde izah edilmişti. Organik maddenin uçucu asitlere dönüştürülmesi reaksiyonu ile uçucu asitlerin CH_4 gazına dönüştürülmesi sürecinde toplam reaksiyon hızını CH_4 oluşum reaksiyonunun kontrol ettiği bilinmektedir. Bu durumda piston akışlı reaktörde düşük organik yükleme değerlerinde filtre çıkış akımında uçucu asitlere dönüşmemiş organik maddenin ($s_{10}(\text{org})$) ihmal edilmesiyle sübstrat denge ifadesi,

$$s_{10}(\text{KOI}) = s_{10}(\text{uA}) + s_o(\text{inert}) + s_{0-10}(\text{inert})$$

$$s_{10}(\text{KOI}) - s_{10}(\text{uA}) = s_o(\text{inert}) + s_{0-10}(\text{inert})$$

Yukarıda verilen denklemden çıkış akımında toplam inert madde konsantrasyonunun hesaplanması mümkün olmaktadır. Bu düşünce çerçevesinde sürekli filtrasyon çalışmaları bulgularının inert madde oluşumunun hesaplanması yönündeki sonuçları TABLO 4.4.1.1 ve ŞEKİL 4.4.1.1'de sunulmuştur.

Sürekli filtrasyon deney sonuçlarından sübstrat giderimine karşın oluşan inert madde konsantrasyonunun da hesaplanması mümkün olmaktadır. Sübstrat giderim hızının sıfır olduğu varsayıldığında ŞEKİL 4.4.1.1'de lineer doğruların inert madde eksenini kestiği noktalar besleme akımı konsantrasyonuna bağlı olarak besleme akımında mevcut inert madde konsantrasyonunun, $s_o(\text{inert})$, hesaplanması mümkün olmuştur. Besleme akımında mevcut inert madde konsantrasyonu besleme akımı KOI değerinin % 4.4'ü olarak hesaplanmıştır.

Bu durumda inert madde hesabına yönelik olarak yürütülen çalışmalar sonucu aşağıdaki genel ifade elde edilmiştir.

$$s_{i-j}(\text{inert}) = s_o(\text{inert}) + aQ(s_i(\text{KOI}) - s_j(\text{KOI}))$$

çıkış akımında

$$s_{10}(\text{inert}) = s_o(\text{inert}) + aQ(s_o(\text{KOI}) - s_{10}(\text{KOI}))$$

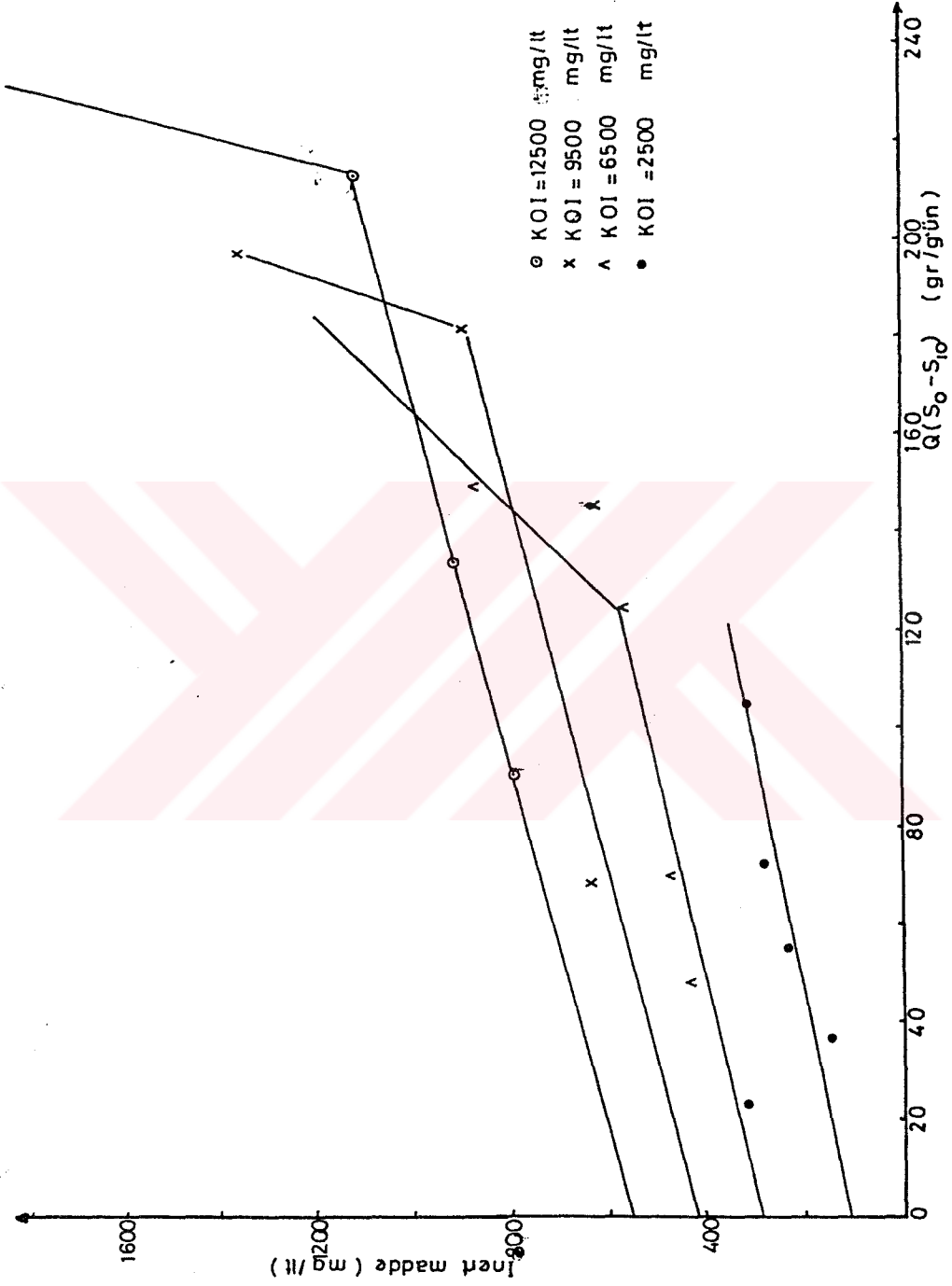
$$s_{10}(\text{inert}) = 0.044 s_o(\text{KOI}) + 0.0026 Q (s_o(\text{KOI}) - s_{10}(\text{KOI}))$$

Yukarıdaki eşitlikte, a, deneysel sabit olup $0,0026 \text{ gün lt}^{-1}$ olarak saptanmıştır.

Sistemde işletme parametrelerine bağımlı olarak üretilen inert madde miktarının giderilen KOI'nin % 6.7'si ile % 13.2'si aralığında değiştiği hesaplanmış olup literatürde verilen değerlere uyum göstermektedir.

TABLO 4.4.1.1. İnert Madde Konsantrasyonunun Giderilen KOİ ile Değişimi

Giriş KOİ s_0 (mg/lt)	Çıkış KOİ s_{10} (mg/lt)	İnert Madde Konsantrasyonu ($s_{10} - s_{10,uA}$)	Besleme Debisi Q (lt/gün)	Aritılan KOİ ($s_0 - s_{10}$) . Q (mg/gün)
2500	380	350	11	23320
2500	170	150	16	37280
2500	270	230	25	55750
2500	390	280	35	73850
2500	740	320	60	105600
6500	475	435	8	48200
6500	750	555	22	70200
6500	750	555	22	126500
6500	1490	860	30	150300
9500	900	640	8	68800
9500	850	620	17	147050
9500	1200	880	22	182600
9500	2200	1350	27	197100
12500	1040	795	8	91680
12500	1325	915	12	134100
12500	1850	1120	20	213000
12500	3100	1980	25	235000



ŞEKİL 4.4.1. Sürekli filtrasyon çalışmalarında inert maddenin grafik yöntemle hesaplanması

4.4.2. CH₃COOH Beslemeli Sistemde İnert Madde Oluşumu

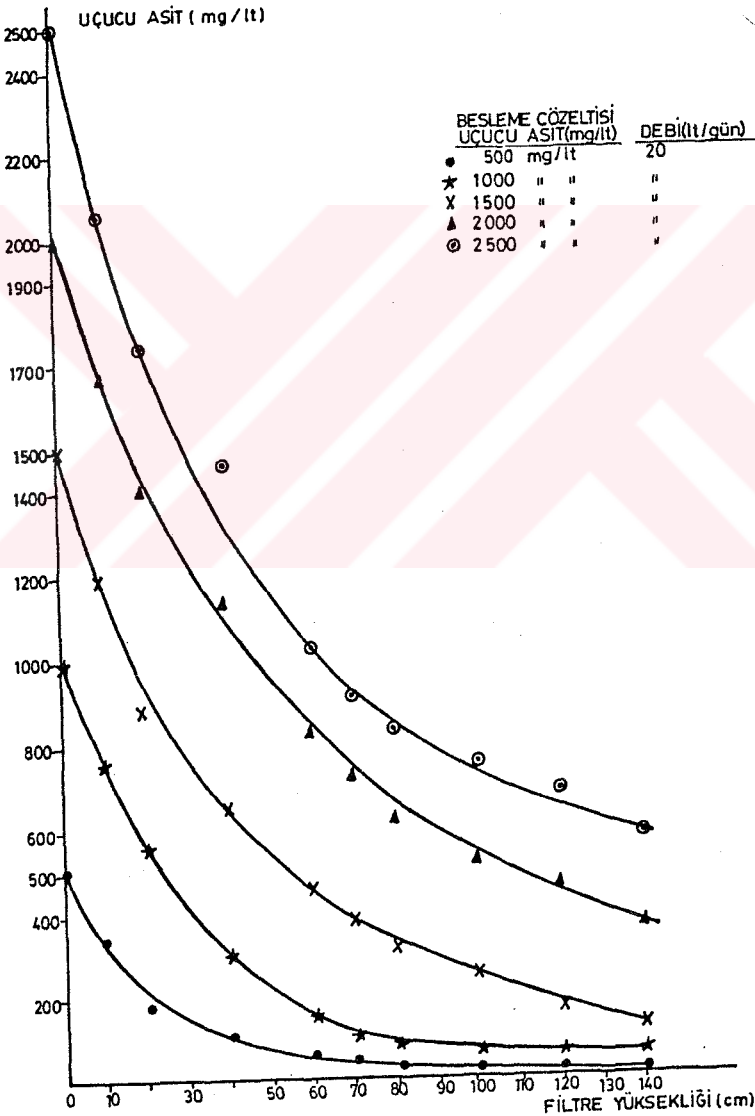
Öte yandan sisteme CH₃COOH beslenmesi durumunda inert madde üretiminin hesaplanmasına yönelik yaklaşım aşağıda verilmektedir.

$$s_o(KOI) = s_o(uA) \text{ (Besleme akımı)}$$

$$s_{10}(KOI) = s_{10}(uA) + s_{0-10}(\text{inert})$$

$$s_{10}(KOI) = s_{10}(uA) = s_{0-10}(\text{inert})$$

Sürekli filtre sistemine yapılan CH₃COOH beslemesi durumunda sistemde uçucu asit dağılımları ŞEKİL 4.4.2.1'de sunulmuştur.



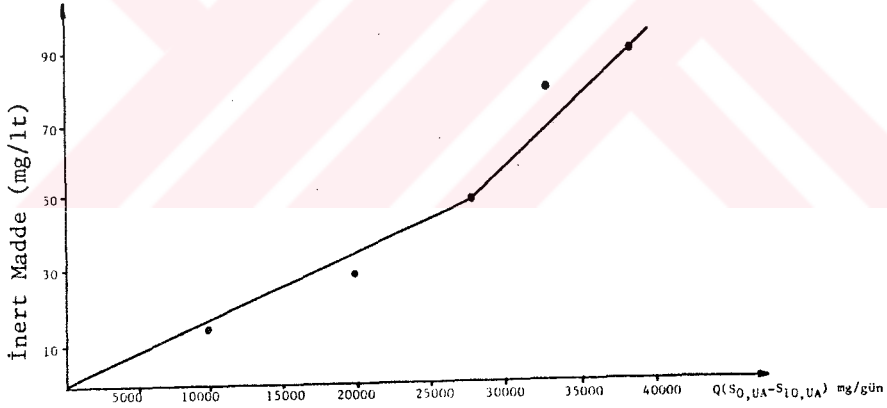
ŞEKİL 4.4.2.1. CH₃COOH Besleme koşullarında filtrede uçucu asit dağılımı

İnert madde üretimine yönelik hesaplamaların sonuçları TABLO 4.4.2.1'de sunulmuştur.

TABLO 4.4.2.1. CH₃COOH Besleme Koşullarında İnert Madde Üretimine Yönelik Sonuçlar

s_o (uA) (mg/lt)	s_{10} (uA) (mg/lt)	s_{10} (KOI) (mg / lt)	Q Debi lt/gün	İnert Madde mg/lt	$Q(s_o, uA - s_{10} uA)$ mgr / gün
500	15	35	20	15	9700
1000	60	90	20	30	19400
1500	110	160	20	50	27800
2000	360	440	20	80	32800
2500	610	700	20	90	37800

İnert madde üretiminin organik madde giderimi ile değişimi ŞEKİL 4.4.2.2'de verilmiştir.



ŞEKİL 4.4.2.2. CH₃COOH beslemeli sistemi inert madde konsantrasyonunun uçucu asit giderimi ile değişimi

Bu durumda sisteme CH₃COOH beslenmesi koşullarında çıkış akımı inert madde konsantrasyonunun hesaplanmasında aşağıda eşitlik kullanılabilir.

$$s_{10}(\text{inert}) = a' Q(s_o(\text{uA}) - s_{10}(\text{uA}))$$

Yukarıdaki eşitlikte a' deneysel sabit olup giderilen organik madde miktarına bağımlı olarak 0.0018-0.0024 gün-lt⁻¹ aralığında değişmektedir. Sistemde oluşan inert madde miktarı, giderilen uçucu asit miktarının % 3-4.7 si aralığında değişmektedir. Artan sübstrat giderimine karşın

inert madde üretiminin artması, artan organik yükleme koşullarında biyokitle ölüm hızının, artması ve bakteriyel ölüm nedeniyle inert maddenin oluşumu şeklinde yorumlanmıştır.

Bu bölümde verilen yaklaşım esasları çerçevesinde filtre sisteminin her noktasında biyolojik olarak bozunabilir organik madde sorg, uçucu asit, inert madde konsantrasyonlarının hesaplanması mümkün olmuştur.

4.5. SÜREKLİ FİLTRE SİSTEMİNDE KİNETİK MODEL YAKLAŞIMLARI

Sürekli filtre çalışmaları kapsamında bu tip sistemlerin tasarımı- na olanak sağlayacak kinetik yaklaşımlar çerçevesinde sübstrat giderimi- nin kinetiği 2 model çalışma olarak ele alınmıştır. Kinetik ifadelerde, daha önceki bölümde bahsedildiği gibi biyolojik olarak bozunabilir sübstrat konsantrasyon değerleri kullanılmıştır.

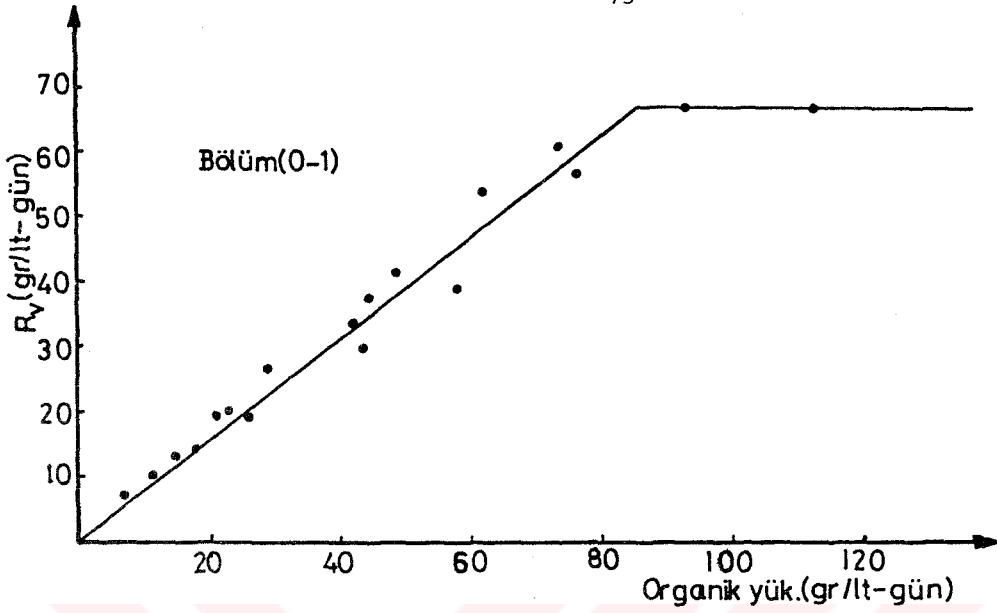
4.5.1. Tam Karışımli Seri Reaktör Modeli

Sürekli filtrasyon deney sonuçları gözönünde tutulduğunda filtre sisteminde KOI ve uçucu asit dağılımı eğrilerinin değerlendirilmesi ile filtrenin seri halde bağlanmış 4 adet reaktörden teşekkül ettiği varsayılmıştır. Hidrolik çalışmalar çerçevesinde tüm filtre için hesaplanan (D/UL) değerleri gözönünde tutulduğunda sabit D ve U değerlerinde reaktör boyunun, L, küçülmesiyle (D/UL) değerinin artacağı ve herbir reaktör için hidrolik koşulların tam karışımli rejime gireceğini varsaymak mümkün olmaktadır.

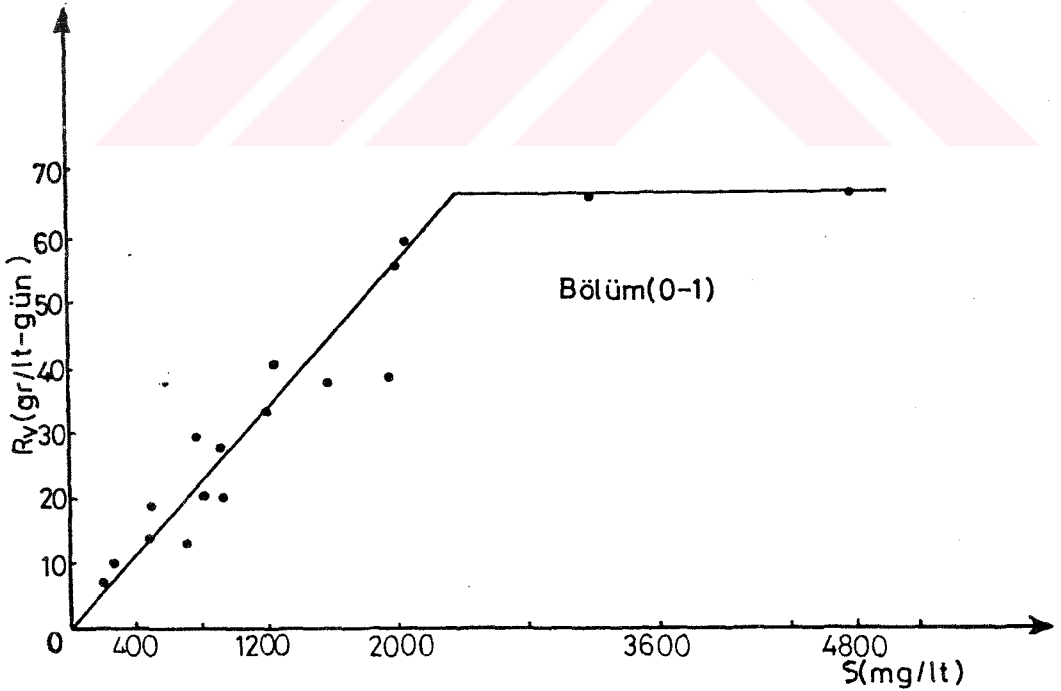
Bu düşüncelerin ışığında (0-1), (1-3), (3-4) ve (4-5) bölümleri için sübstrat giderim hızının organik yükleme ve sıvı faz sübstrat konsantrasyonları ile değişimi ŞEKİL 4.5.1.1, ŞEKİL 4.5.1.2, ŞEKİL 4.5.1.3, ŞEKİL 4.5.1.4, ŞEKİL 4.5.1.5, ŞEKİL 4.5.1.6, ŞEKİL 4.5.1.7 ve ŞEKİL 4.5.1.8'de sunulmuştur.

Yapılan hesaplamalar gözönünde tutulduğunda herbir kompartmanda maksimum arıtım hızının büyük değişim gösterdiği görülmektedir. Filtre tabanından itibaren sübstrat giderim hızlarının azalmasının nedeni olarak biyokitle dağılımının sistem içerisinde homojen dağılmaması gösterilebilir. Filtrenin en alt bölümü için, (0-1), en yüksek giderim hızında, saptanan kinetik parametrelerin kullanılması ile yaklaşık 35000 mg/lt biyokitle konsantrasyonuna ulaşıldığı hesap edilmektedir.

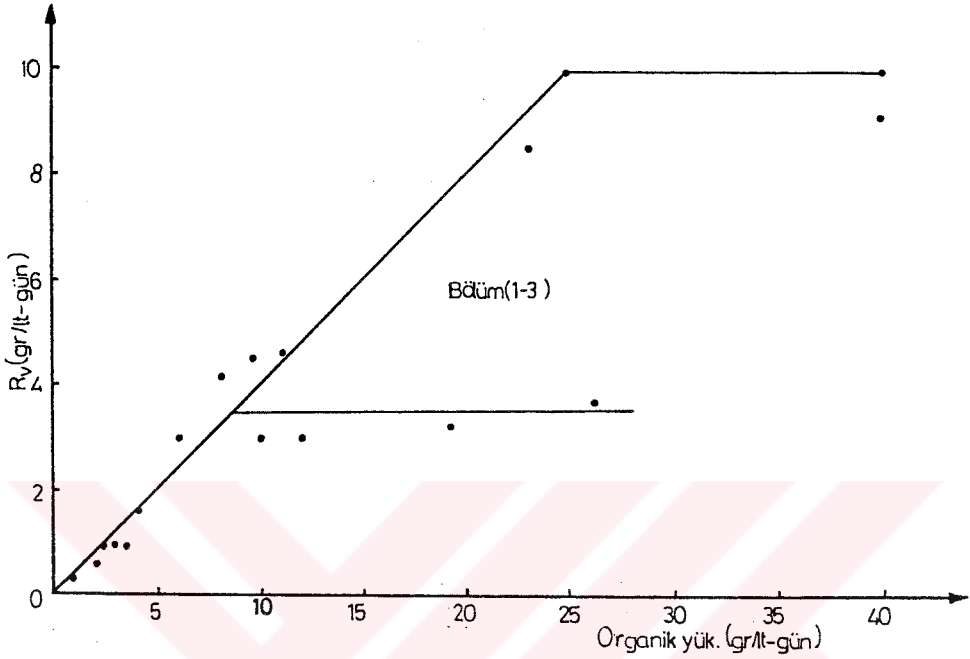
Tam karışımli seri reaktör modelinde (1/2)' dereceden reaksiyon kinetiğinin uygulanmasına yönelik olarak yürütülen çalışmaların sonuçları ŞEKİL 4.5.1.9, ŞEKİL 4.5.1.10, ŞEKİL 4.5.1.11 ve ŞEKİL 4.5.1.12 de sunulmuştur. Grafik yaklaşımlar çerçevesinde $\ln R_r$ ne $\ln S$ arasında lineer bağımlılık gözlenmiş ve sübstrat giderim mekanizmasının (1/2) dereceden reaksiyon kinetiğine uyum gösterdiği saptanmıştır. Herbir bölüm için yapılan hesaplamalarda sistemin işletme parametrelerine (Debi, giriş akımı KOI'si) bağımlı olarak 200-2300 mg/lt sübstrat konsantrasyonu aralığında (1/2)' dereceden reaksiyon kinetiği geçerli olmaktadır. Herbir bölümde mevcut biyofilm kalınlığına bağımlı olarak düşük sübstrat konsantrasyon-



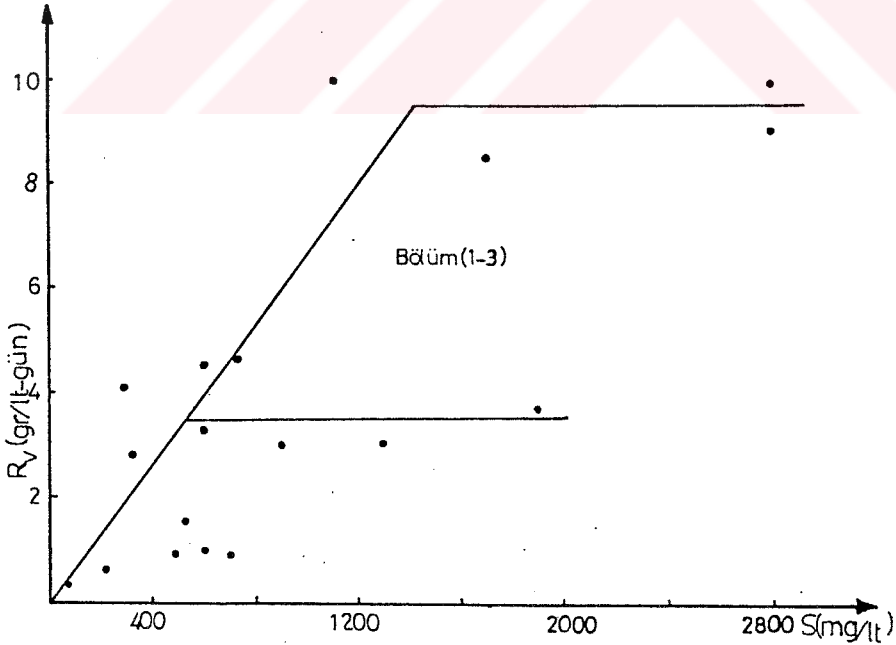
ŞEKİL 4.5.1.1. Sübstrat giderim hızının organik yükleme ile değişimi (Bölüm 0-1)



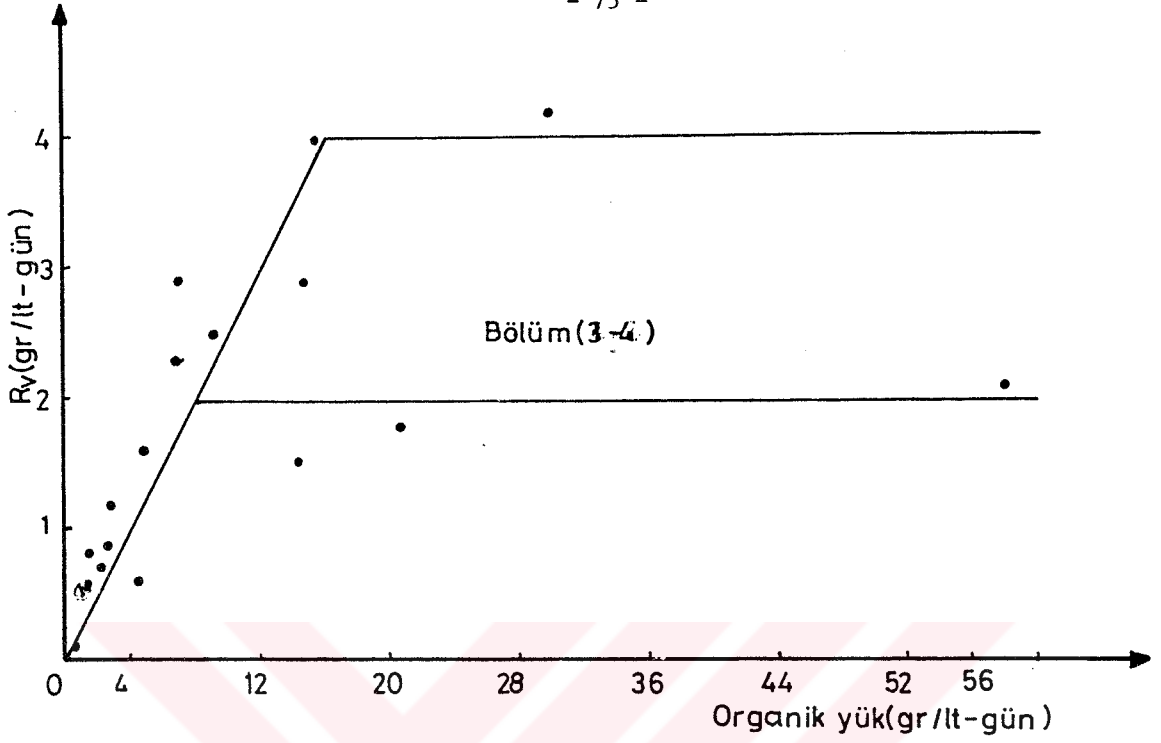
ŞEKİL 4.5.1.2. Sübstrat giderim hızının, sübstrat konsantrasyonu ile değişimi (Bölüm 0-1)



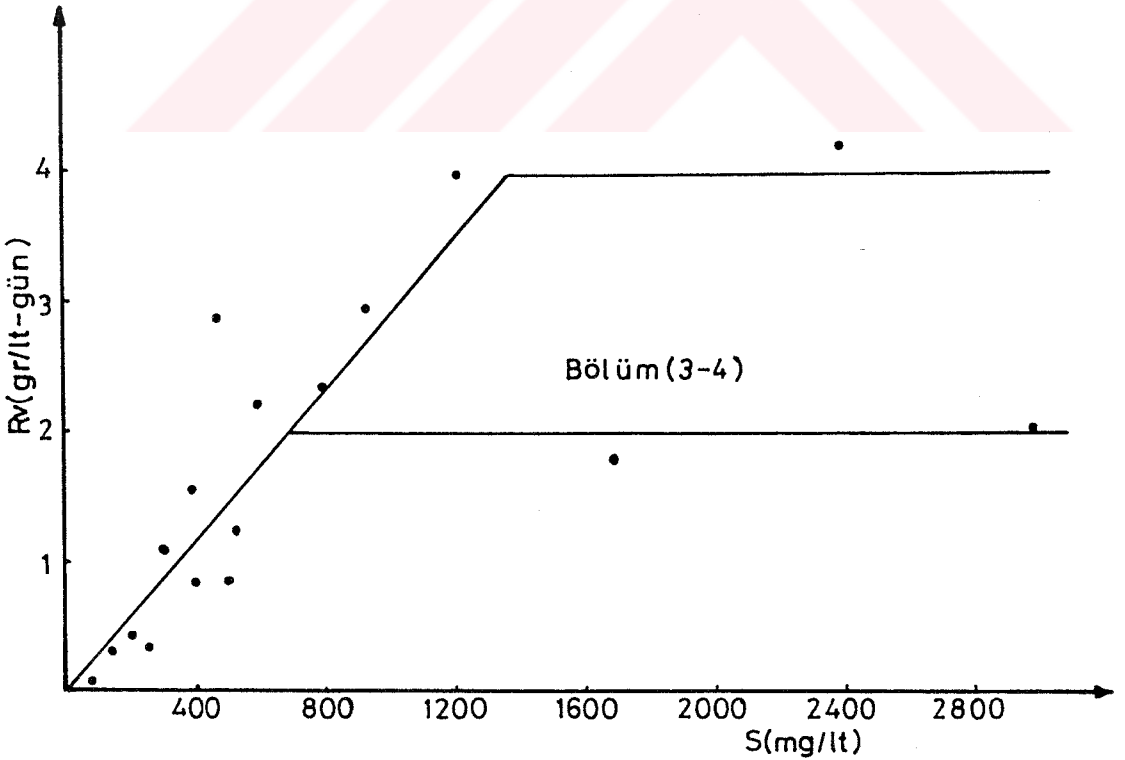
ŞEKİL 4.5.1.3. Sübstrat giderim hızının organik yükleme ile değişimi (Bölüm 1-3)



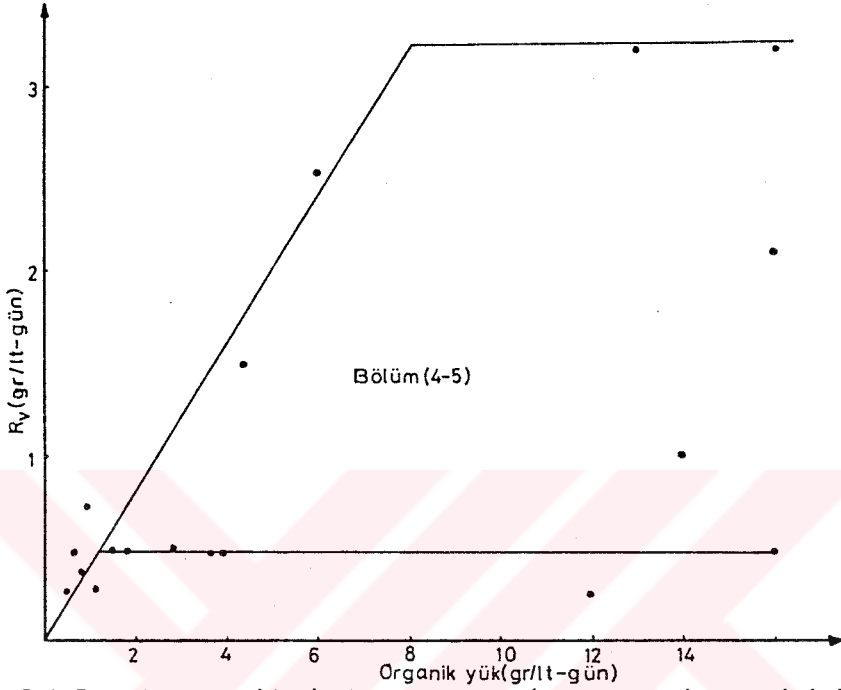
ŞEKİL 4.5.1.4. Sübstrat giderim hızının sübstrat konsantrasyonu ile değişimi (Bölüm 1-3)



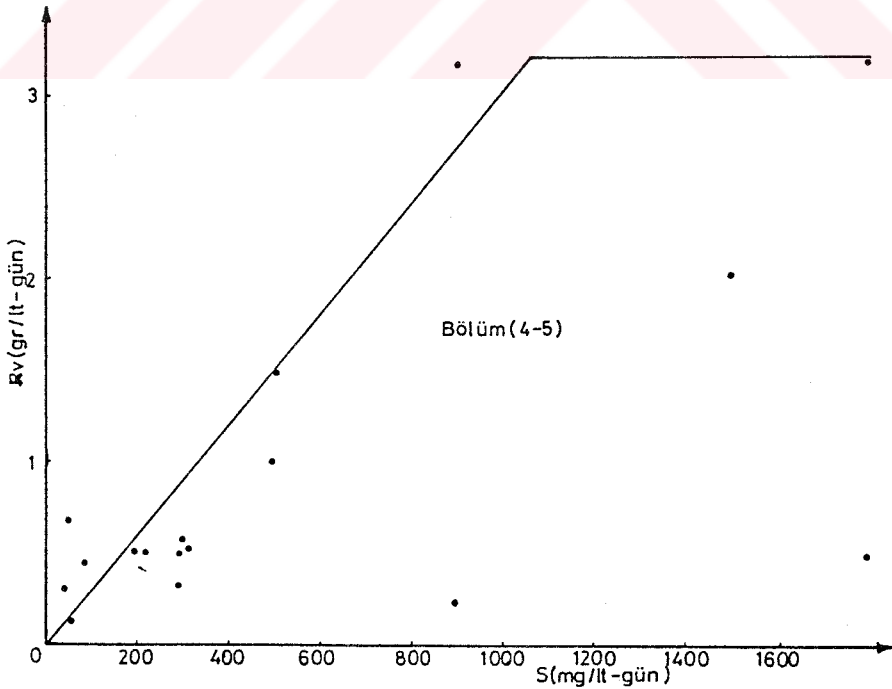
ŞEKİL 4.5.1.5. Sübstrat giderim hızının organik yükleme ile değişimi (Bölüm 3-4)



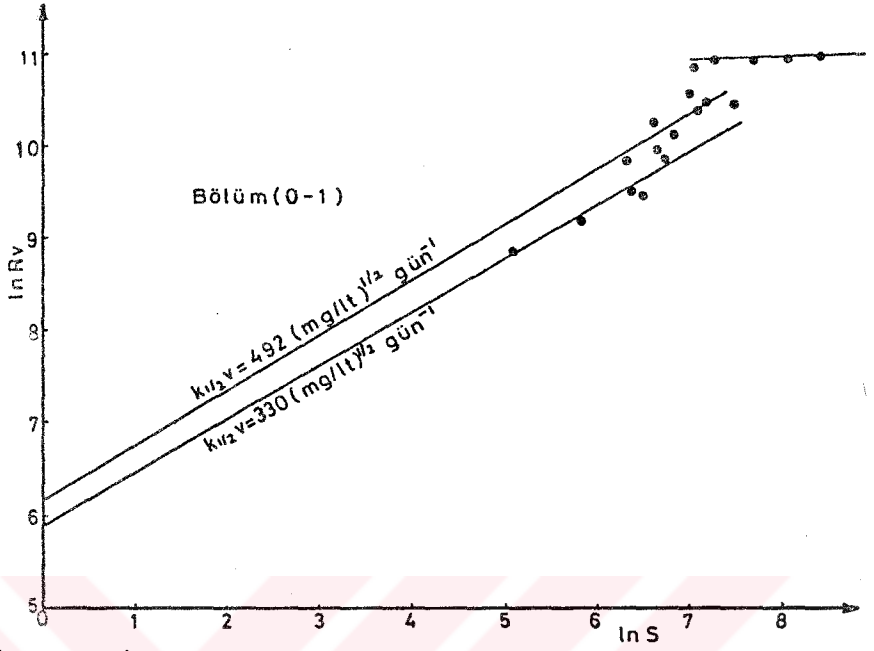
ŞEKİL 4.5.1.6. Sübstrat giderim hızının, sübstrat konsantrasyonu ile değişimi (Bölüm 3-4)



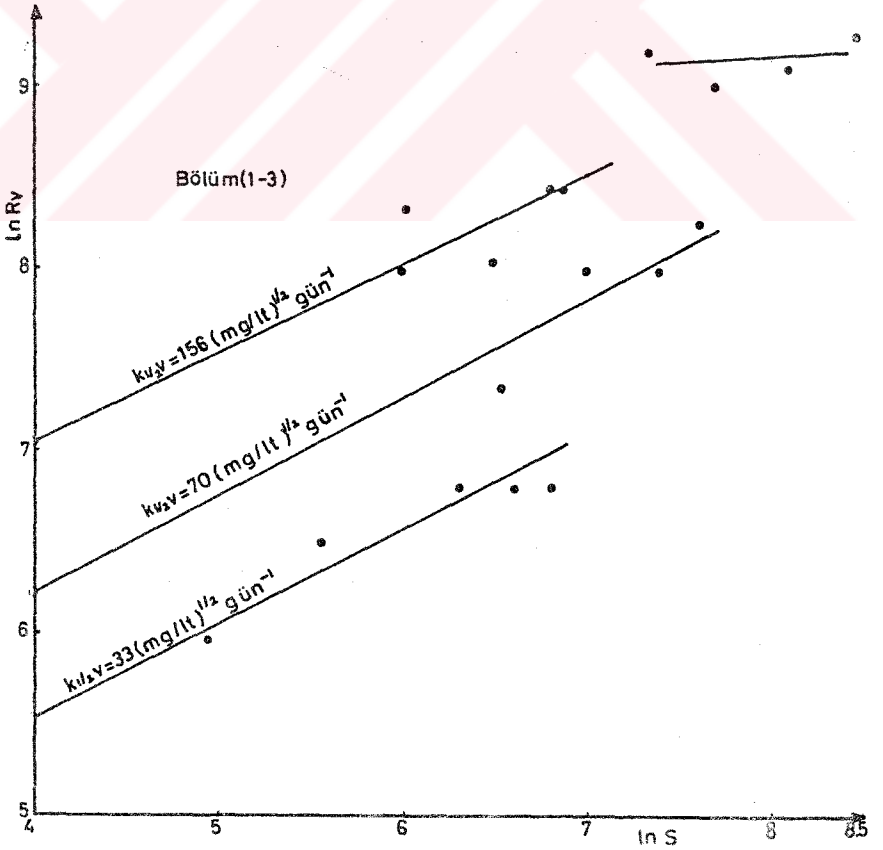
ŞEKİL 4.5.1.7. Sübstrat giderim hızının organik yükleme ile değişimi (Bölüm 4-5)



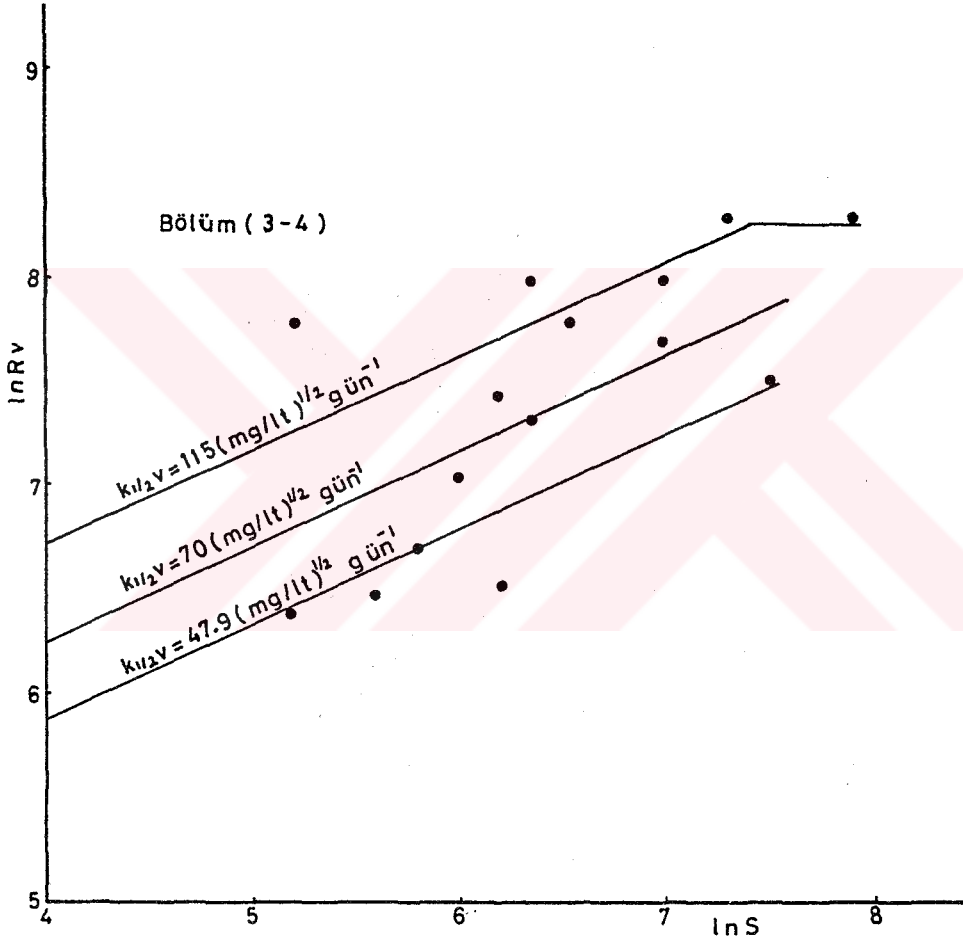
ŞEKİL 4.5.1.8. Sübstrat giderim hızının, sübstrat konsantrasyonu ile değişimi



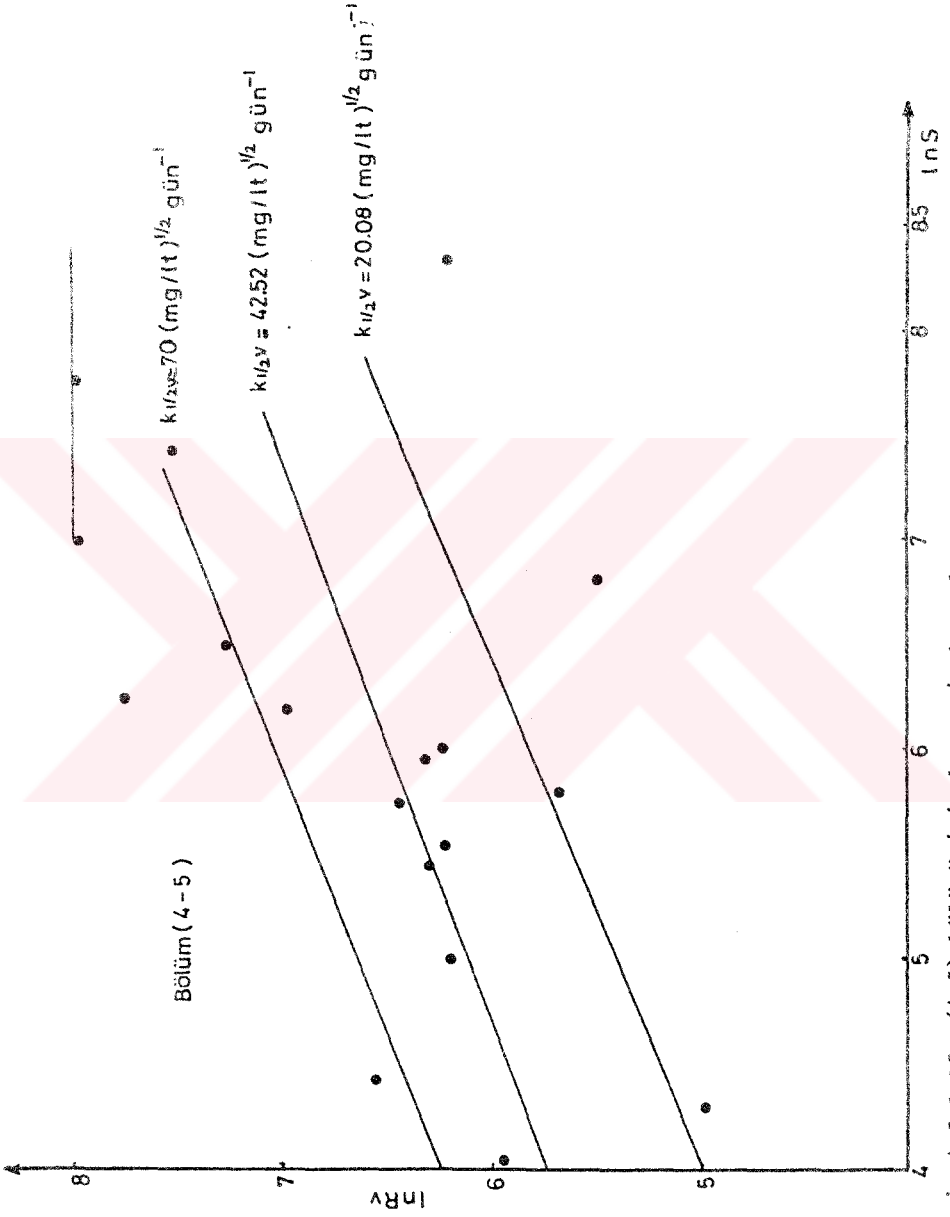
ŞEKİL 4.5.1.9. (0-1) bölümü için $k_{1/2}$ nin hesaplanması



ŞEKİL 4.5.1.10. (1-3) bölümü için $k_{1/2}$ nin hesaplanması



ŞEKİL 4.5.1.11. (3-4) bölümü için $k_{1/2}$ nin hesaplanması



ŞEKİL 4.5.1.12. (4-5) bölümü için $k_{1/2}$ nin hesaplanması

larında sıfırncı dereceden reaksiyon kinetiği (ince biyofilm) mümkün olmaktadır. Filtrenin (1-3), (3-4) ve (4-5) bölümleri için (1/2)' dereceden reaksiyon hız sabitleri hesaplanmış ve 20.0-156.0 (mg/lt)^{1/2} gün⁻¹ aralığında bulunmuştur. Filtrenin en alt bölümü, (0-1), için (1/2)' dereceden reaksiyon hız sabiti 330-490 (mg/lt)^{1/2} gün⁻¹ aralığında hesap edilmiştir. Filtrenin en alt bölümü için (1/2)' dereceden reaksiyon hız sabiti, k_{1/2}, değerin yüksek hesaplanması askıda biyokitle konsantrasyonunun yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Sübstrat giderim hızının sıvı faz sübstrat konsantrasyonu ile değışimi grafikleri gözönünde tutulduğunda ani geçiş koşullarında birinci dereceden hız sabiti (0-1) bölümü için 27,5 gün⁻¹, diğer bölümler için 2,66-6,89 gün⁻¹ aralığında hesap edilmektedir. Filtrenin (0-1) bölümü için hesaplanan sıfırncı dereceden hız sabiti değeri 65 gr/lt-gün iken diğer bölümler için 3-10 gr/lt-gün aralığında değışmektedir. Kinetik yaklaşım esasları çerçevesinde filtrenin farklı bölümleri için hesaplanan hız sabitleri değeri TABLO 4.5.1.1'de sunulmuştur.

TABLO 4.5.1.1. Filtrenin Farklı Bölümleri İçin Hesaplanan Hız Sabitleri Değerleri

PARAMETRE	0-1	1-3	3-4	4-5
v lt	3,2	2,34	2,34	2,35
k ₁ gün ⁻¹	27,5	6,89	2,86	2,66
(mg/lt) ^{1/2} k _{1/2} gün ⁻¹	330-492.0	33.0-156.0	47.9-115.0	20.0-70.0
k ₀ mg/lt-gün	65000	10000	4000	3000

4.5.2. Piston Akışlı Reaktör Modeli

Filtre sisteminde sübstrat giderim hızları gözönünde tutulduğunda, sistemin (0-1) bölümünde yüksek miktarlarda biyokitlenin varlığı söylenebilir. Filtrenin (1-10) bölümünde sübstrat giderim hızının büyük farklılıklar göstermemesi düşüncesinden hareketle filtrenin (1-10) bölümü sabit film reaktörü olarak varsayılmıştır. Biyofilm içerisinde sıfırncı dereceden reaksiyon kabulü ile kısmi difüzyon koşullarında sübstrat giderim hızının sıvı faz sübstrat konsantrasyonuna göre (1/2)' dereceden kinetiğe uyum gösterdiği daha önceki bölümlerde izah edilmişti. Dispersiyonun ihmal edildiği piston akışlı sistemlerde (1/2)' dereceden reaksiyonun geçerliliği sıvı faz sübstrat konsantrasyonunun karekökü ($\sqrt{S_b}$) ile sistemde hidrolik kalış süresinin (t_h) lineer bağımlılık gösterdiği hallerde mümkün olmaktadır(74)(75). Bu düşünce çerçevesinde S_b^{1/2} ve t_h arasında lineer bağımlılığın gözlendiği durumlarda (1/2)' dereceden reaksiyon hız sabitini hesaplanması mümkün olmaktadır.

$$s^{1/2} = s_o^{1/2} - \frac{1}{2} k_{1/2} t_h$$

$$k_{1/2} = \frac{2(s_o^{1/2} - s^{1/2})}{t_h}$$

s_o = giriş akımı sübstrat konsantrasyonu (mg/lt)

s = çıkış akımı sübstrat konsantrasyonu (mg/lt)

$k_{1/2}$ = (1/2)' derece reaksiyon hız sabiti (mg/lt)^{1/2}gün⁻¹

t_h = Hidrolik kalış süresi (gün)

Bu yönde yapılan hesaplamaların sonuçları TABLO 4.5.2.1'de verilmektedir.

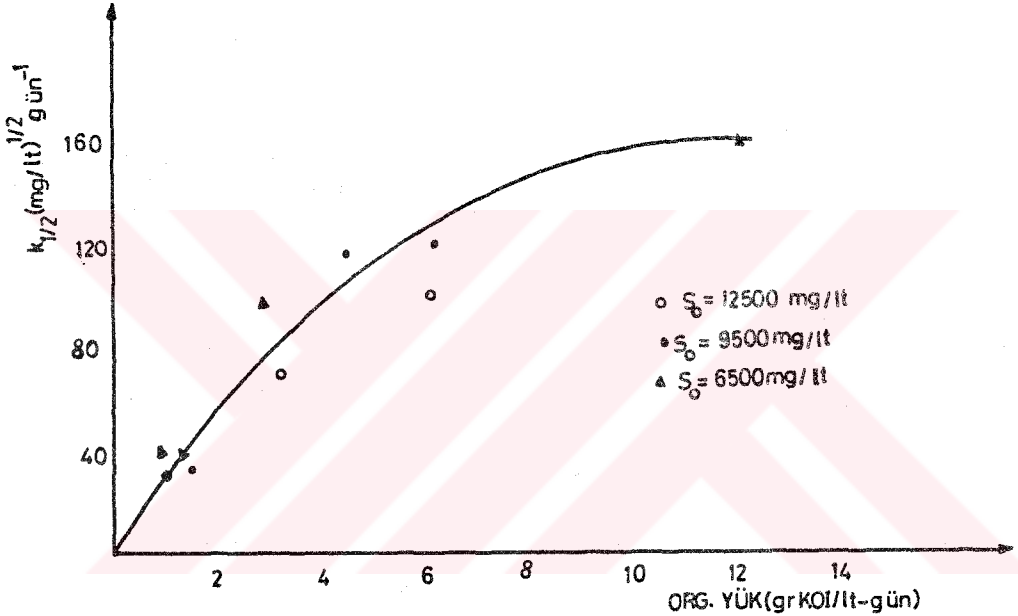
Değişik koşullarda çalıştırılan filtrede piston akışlı reaktör modelinin uygulanması ile hesaplanan $k_{1/2}$ değerleri 30.4-160.0 (mg/lt)^{1/2}gün⁻¹ aralığında değişmektedir. Bu model yaklaşımı ile hesaplanan (1/2)' dereceden reaksiyon hız sabitleri değerleri, tam karışımli seni reaktör modeli ile hesaplanan değerlere uyum göstermektedir.

TABLO 4.4.2.1. Piston Akışlı Reaktör Modelinde (1/2) dereceden Reaksiyon Hız Sabitleri ve İşletme Parametre Değerleri

$s_o^{1/2}$ giriş mg/lt	$s^{1/2}$ çıkış mg/lt	Bölüm	t_h gün	Debi lt/gün	$k_{1/2}$ (mgr/lt) ^{1/2} gün ⁻¹
26.76	8.72	1-5	0.87	8	41.4
26.31	14.39	2-6	0.59	12	40.4
35.28	15.33	1-7	0.42	22	95.0
36.19	27.39	2-4	0.11	30	160.0
55.59	45.17	2-5	0.23	25	90.6
46.69	29.50	2-6	0.35	20	98.22
32.33	19.10	1-5	0.87	8	30.4
43.93	23.98	1-5	0.58	12	68.8
30.17	20.49	2-4	0.16	22	121
44.34	37.63	2-6	0.26	27	51.6
35.21	19.75	1-4	0.27	17	114.5
29.50	20.0	1-4	0.58	8	32.7

Yapılan kinetik çalışmalar sonucu biyofilm kinetiğinin havasız proseslere uygulanabileceği saptanmış olup, (1/2) dereceden reaksiyon hızı sabitinin işletme şartlarına bağımlı olarak değişim gösterdiği gözlenmiştir.

Bu yönde yapılan çalışmalarla (1/2) dereceden reaksiyon hız sabitinin, (1/2) dereceden reaksiyonun geçerli olduğu hacim esas alınmak koşuluyla bu bölgeye uygulanan organik yüklemenin fonksiyonu olmaktadır. Organik yükleme ile (1/2)' dereceden hız sabitinin değişimi ŞEKİL 4.4.2.1 de verilmiştir.



ŞEKİL 4.5.2.1. (1/2) dereceden hız sabitinin organik yükleme ile değişimi

ŞEKİL 4.4.2.1. incelendiğinde (1/2) dereceden reaksiyon hız sabitinin artan organik yükleme ile arttığı görülmektedir. Sisteme uygulanan organik yükleme (Q/V s) değeri hidrolik yükleme ile sübstrat konsantrasyonunun çarpımına eşit olmaktadır. Sistemde hidrolik yükün artması sıvı filmi kütle transfer katsayısını arttırmaktadır. Öte yandan sıvı faz sübstrat konsantrasyonunun artması birim biofilm yüzeyinden daha fazla sübstratın difüze olmasına ve daha fazla gaz oluşumuna neden olacaktır. Biyofilm içerisinde oluşan gazın sıvı faza geçişi ters yönde sübstratın biyofilm içerisine difüzyonunu arttıracaktır. Bu nedenlerle reaksiyon hız sabitlerinin organik yükleme ile artması prosesin doğal bir sonucu olmaktadır. Reaksiyon hız sabitinin belirli bir organik yükleme değerinden sonra sabit kalması biyofilm içerisinde sübstrat inhibisyonundan kaynaklanmaktadır.

BÖLÜM V

5. SONUÇ

Kuvvetli atıkların yukarı akışlı havasız filtrelerde arıtım sürecinde, daha önce yapılmış ve sonuçları literatüre aktarılmış çalışmalar göz önünde tutulduğunda bu tip sistemlerin uygulamaya yönelik tasarım esaslarının klasik yaklaşımlar çerçevesinde tanımlandığı görülmektedir. Tüm biyolojik sistemlerde olduğu gibi havasız proseslerde de sübstrat giderim mekanizması, atıksu bileşimine sistem karakteristiklerine ve prosesin işletme parametrelerine bağımlı olmaktadır. Bu nedenle uygulamaya yönelik tasarım esaslarının organik yükleme, hidrolik yükleme, hidrolik kalış süresi, çamur kalış süresi v.b. klasik parametreler yerine, sistem karakteristiklerini de içeren kinetik yaklaşımlar bazında tanımlanması bulguların değişken koşullara entegrasyonunu mümkün kılacaktır.

Havasız filtre sistemlerinde sübstrat giderim mekanizmasının kinetiği yönünde yapılan çalışmaların kısıtlı olması, bu tip sistemlerin tasarım esaslarının kinetik yaklaşımlar çerçevesinde tanımlanması aşamasında darboğaz yaratmaktadır.

Temel hedef olarak, havasız filtrede sübstrat giderim mekanizmasının kinetik yönden incelenmesi, işletme parametrelerinin proses verimi üzerindeki etkilerinin belirlenmesi ve bu tip sistemlerin endüstriyel uygulamaya yönelik tasarım ve kontrol esaslarının model yaklaşımlar çerçevesinde tanımlanmasının ele alındığı bu çalışma, mevcut bilgi birikimine pozitif girdi sağlayacak mahiyettedir.

Bu esaslar çerçevesinde deneysel çalışmalarda karbon kaynağı olarak kullanılan melâs için kinetik parametrelerinin hesaplanmasında tam karışımli askıda biyokitle içeren kesikli reaktör kullanılmıştır. Tam karışım koşullarında difüzyon etkilerinin ihmal edilecek düzeyde tutulduğu sistemde kinetik parametrelerin hesaplanmasında Monod kinetiği kullanılmıştır.

$$Y \frac{ds}{dt} = \frac{dx}{dt} \quad \mu = \frac{\hat{\mu}_m}{K_s + S} \frac{S}{K_s + S} \frac{dx}{dt} = (\mu - kd)x$$

$$\frac{1}{x} \frac{ds}{dt} = \frac{kS}{K_s + S} \quad k = \frac{\hat{\mu}_m}{Y}$$

Yukarıda verilen eşitliklerin tam karışımli kesikli sistemde kullanılması ile hesaplanan kinetik parametre değerleri

$$k = 2.31 \text{ gün}^{-1}$$

$$K_s = 650 \text{ mg/lt}$$

$$\bar{\mu} = 0.23 \text{ gün}^{-1} \text{ (Y = 0.1 gr UAK/gr KOI)}$$

Sürekli filtrasyon çalışmalarında sistem hidroliğinin sübstrat giderimi üzerinde etkili olduğu düşünülmüş ve sisteme uygulanan organik yükleme koşullarında dispensiyon katsayıları hesaplanmıştır.

$$(\text{Organik Yük})_{\text{minimum}} = 3.27 \text{ gr/lt-gün (D/UL) = 0.10}$$

$$(\text{Organik Yük})_{\text{maksimum}} = 14.73 \text{ gr/lt-gün (D/UL) = 0.24}$$

Hidrolik çalışmalar kapsamında sistem için hesaplanan (D/UL) değerleri göz önünde tutulduğunda sistem hidroliğinin uygulanan organik yükleme aralığında "Dispensiyonlu Piston Akış" rejimine karşı geldiği saptanmıştır.

Sistem bütünü için hidrolik ve organik yükleme değerlerinin sübstrat giderim hızı üzerine etkilerini araştırmak maksadıyla 4 değişik substrat besleme konsantrasyonunda (2500, 6500, 9500, 12500 mg KOI/lt) çalışılmıştır. Deneyisel çalışmalarda organik ve hidrolik yükleme değerleri sırasıyla 1.38-18.89 gr KOI/lt-gün ve 0.4-3.02 lt/lt-gün aralığında değiştirilmiştir. Sübstrat giderimine karşın sistemde oluşan CH_4 gazı hacminin işletme parametrelerine bağımlı olarak 0.4-0.45 lt CH_4 /gr KOI aralığında değiştiği hesaplanmaktadır. Genel bir eğilim olarak sistemden çıkan gaz akımı içinde CH_4 gazının bileşiminin artan besleme akımı sübstrat konsantrasyonu ve hidrolik kalış süresi ile arttığı gözlenmiştir. Gaz akımında CH_4 yüzdesinin % 55-73 aralığında değiştiği deneyisel olarak saptanmıştır.

Sistem hidroliğinin piston akış rejimine karşı geldiğinin saptanmasından sonra filtre sisteminde KOI ve uçucu asit dağılımları da göz önünde tutularak filtrenin belirli bir kesiminde sübstrat giderim hızına bağımlı olarak biyokitle üreme hızı;

$$\frac{dx}{dt} = Y \frac{ds}{dt} - k_d x$$

$$\text{Denge koşullarında } dx/dt = 0$$

$$x = \frac{Y}{k_d} \frac{ds}{dt}$$

olur.

Piston akışlı sistemlerde filtrenin belirli bir kesiminde biyokitle üreme hızının yukarıda verilen eşitlikler gereği o kesitte sübstrat giderimi ile doğru orantılı olacağı düşünülmüş ve bu durumun uygulama aşamasında tıkanma, uçucu asit inhibisyonu gibi olumsuz sonuçlarını eli-

mine etmek maksadıyla kademeli besleme çalışmaları yapılmıştır. Filtre sisteminde KOI ve uçucu asit dağılımları göz önünde tutularak substrat giderim hızının çok düşük olduğu noktadan substrat beslemesi yapılmış ve sonuçta sistem verimi % 4-20 aralığında arttırılmıştır. Öte yandan sistemde uçucu asit dağılımları stabilize edilerek uçucu asit inhibisyonu ihtimali minimize edilmiştir.

Filtre sisteminde yürütülen kinetik çalışmalarda 2 model yaklaşım ele alınmış ve biyofilm kinetiği havasız filtreye uygulanmıştır. Tam karışıklı seri reaktör modelinde filtrenin 4 adet tam karışıklı reaktörden teşekkül ettiği varsayılmış ve biyofilm içerisinde sıfırıncı dereceden reaksiyon kabulü ile kısmi difüzyon koşullarında (1/2) dereceden reaksiyonunun geçerli olduğu saptanmıştır. Sıvı faz sübstrat konsantrasyonunun 200-2300 mg/lt aralığında geçerli olduğu saptanan (1/2) dereceden reaksiyon hız sabitleri, geçiş koşullarında sıfırıncı dereceden hız sabitleri ve sıvı faz sübstrat konsantrasyonunun 200 mg/lt'den küçük değerlerinde birinci dereceden reaksiyon hız sabitleri hesap edilmiştir. Bu model yaklaşım çerçevesinde hesap edilen reaksiyon hız sabitleri aşağıda verilmiştir.

$$k_o(0-1) = 65 \text{ gr/lt-gün}$$

$$k_{1/2}(0-1) = 330-492 \text{ (mg/lt)}^{1/2} \text{ gün}^{-1}$$

$$k_1(0-1) = 27.5 \text{ gün}^{-1}$$

$$k_o(1-3) = 10 \text{ gr/lt-gün}$$

$$k_{1/2}(1-3) = 33-156 \text{ (mg/lt)}^{1/2} \text{ gün}^{-1}$$

$$k_1(1-3) = 6.89 \text{ gün}^{-1}$$

$$k_o(3-4) = 4 \text{ gr/lt-gün}$$

$$k_{1/2}(3-4) = 47.9-115 \text{ (mg/lt)}^{1/2} \text{ gün}^{-1}$$

$$k_1(3-4) = 2.86 \text{ gün}^{-1}$$

$$k_o(4-5) = 3 \text{ gr/lt-gün}$$

$$k_{1/2}(4-5) = 20-70 \text{ (mg/lt)}^{1/2} \text{ gün}^{-1}$$

$$k_1(4-5) = 2.66 \text{ gün}^{-1}$$

Öte yandan piston akışlı reaktör modeli yaklaşımı çerçevesinde filtrenin yüksek miktarlarda askıda biyokitle içeren bölümü (0-1) hariç tutularak (1-10) bölümü ele alınmıştır. Filtrenin (1-10) bölümü piston akış koşullarında sabit film reaktörü olarak modellenmiş ve biyofilm içerisinde sıfırıncı dereceden reaksiyon kabulü ile sıvı faz sübstrat konsantrasyonunun 200-2200 mg/lt aralığında (1/2) dereceden reaksiyonunun geçerli olduğu saptanmıştır. Filtre sisteminin (1/2) dereceden reaksiyonunun geçerli olduğu bölgesine uygulanan organik yükleme değerine bağımlı olarak (1/2) dereceden reaksiyon hız sabitlerinin 30.4-160 (mg/lt)^{1/2} gün⁻¹ aralığında değiştiği hesaplanmıştır. Hem iki model yaklaşım çerçevesinde hesaplanan hız sabitlerinin oldukça uyumlu olduğu gözlenmiştir. Reaksiyon hız sabitlerinin organik yükleme ile değişim 5. bölümde verilmiştir. Bu durumda gerek hidrolik hızın ve gerekse biyofilmden sıvı faza transfer olan gaz akımının, substratın biyofilme difüzyonunu pozitif yönde etkilediğini iddia etmek mümkün olmaktadır.

Kinetik çalışmalar çerçevesinde, kinetik hız ifadelerinde kullanılan sübstrat konsantrasyon değerlerinin biyolojik olarak bozunabilen KOI cinsinden hesaplanması zarureti düşünülmüş ve sistemde giderilen birim KOI için üretilen inert madde miktarları hesap edilmiştir. Bu yönde yapılan hesaplamaların sonucu melas besleme koşullarında üretilen inert madde miktarının giderilen KOI'nin % 6.7-13'ü aralığında, CH_3COOH besleme koşullarında ise giderilen KOI'nin % 3-4.7'si aralığında değiştiği saptanmıştır.

Düşük organik yükleme değerlerinde filtre çıkış akımında uçucu aside dönüşmemiş organik madde (S_{org}) konsantrasyonunun ihmal edilmesiyle çıkış akımı inert madde konsantrasyonu,

$$S_{10} (\text{inert}) = 0.044 S_0 (\text{KOI}) + 0.0026 Q (S_0 (\text{KOI}) - S_{10} (\text{KOI}))$$

Öte yandan çıkış akımı uçucu asit konsantrasyonu

$$S_{10} (\text{UA}) = 0.085 \left(\frac{Q}{V} S_0 (\text{KOI}) - 2500 \right)$$

olmaktadır.

Sonuçta çıkış akımı toplam KOI konsantrasyonu aşağıda verilen eşitlikle hesaplanmaktadır.

$$S_{10} (\text{KOI}) = S_{10} (\text{UA}) + S_{10} (\text{inert})$$

Yüksek organik yükleme koşullarında çıkış akımında toplam KOI değeri tüm filtre için saptanmış olan organik yükleme ile sübstrat giderim hızı veya organik yükleme ile % arıtım bağıntılarından hesaplanmaktadır. Öte yandan kinetik çalışmalar çerçevesinde, belirli işletme koşullarında hesaplanan reaksiyon hız sabitlerinin kullanılması ile iteratif yöntemlerle kinetik ifadelerin simültane çözümü sistemin her noktasında sıvı faz konsantrasyonunun hesaplanmasını mümkün kılacaktır.

Sonuç olarak çalışmanın konuya yönelik en önemli bulguları aşağıda özetle verilmiştir:

- Sistem hidroliğinin işletme parametreleri bazında tanımlanması.
- İşletme parametrelerinin sistem verimi üzerine etkileri.
- Deneysel çalışmalarda karbon kaynağı olarak kullanılan melâs için kinetik parametrelerin hesaplanmasına yönelik yaklaşımın benzer çalışmalara entegrasyonu.
- Filtre sistemlerinde kademeli besleme alternatifinin ortaya konması.
- Inert madde oluşumunun KOI giderimine bağımlı olarak hesaplanması yöntemlerinin tanımlanması.
- Biyofilm kinetiğinin havasız sistemlere uygulanması.

- Havasız filtre sistemlerinin tasarım ve kontrolü yönünde model yaklaşım esaslarının uyarlanması.

Sonuçları itibariyle bu çalışma havasız filtrelerin tasarım ve kontrolüne kinetik yönden bakış açısı kazandıracak ve endüstriyel uygulamalara ışık tutacaktır.



K A Y N A K L A R

- 1- HOBSON,P.N., BAUSFIELD,S."Anaerobic digestion of Organic Matter" CRC Critical Reviews in Environmental Control, June 1975.
- 2- PARKIN,G., SPEECE,R.E., "Response of Methane Fermentation Systems to Industrial Toxicants" 53rd Annual Conference of WPCF, Las Vegas, September 1980.
- 3- SCHRER,P., and HERMAN,S., "Influence of Sulfur-Containing Compounds on the Growth of Methanosarcina Barkeri in a Defined Medium" Journal of Applied Microbiology Biotechnology, 1981.
- 4- İTÜ, İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Ders Notları, Maçka, 1981.
- 5- PRICE,C.E., CHEREMISINOFF,P.N., "Biogas Production and Utilization" Ann.Arbor.Science Publications, 1981.
- 6- FROSTELD,B. "Wastewater-Energy for the Future" Water Wastes Eng. June, 1979.
- 7- CILLIE et all. "Anaerobic Digestion" J.Water Resources, 3, 9, 1969.
- 8- DONNELLY,T, "Industrial Effluent Treatment With the Bioenergy Process" Proses Biochemistry 13, 6, 1980.
- 9- FROSTEL,B, "Anaerobic Treatment in a Sludge Bed System Compared with a Filter System", Journal of WPCF 53, 1981.
- 10- BALCH,W.E. and others, "Methanogens, Reevaluation of a Unique Biological Group" Microbiological Reviews, 43, 260, 1979.
- 11- ZEHNDER,A,J,B, "Ecology of Methane Formation", Water Pollution Microbiology, v.2, 1978.
- 12- DAGLEY,S. and D.E.NICHOLSON, "An Introduction to Methabolic Patways", John Wiley and Sons, Inc. 1970.
- 13- DUGAN,P.R., "Biochemical Ecology of Water Pollution", Plenum Press, 1972.
- 14- BUHR,H.O. and J.F.ANDREWS, "The Thermophilic anaerobic digestion process", Water Res. 11, 129-143, 1977.
- 15- HEYES,R.H. and HALL,R.J., "Anaerobic Digestion Modelling - the role of H₂" Biotechnology letters, 3, 8, 1981.
- 16- BAUCHOP,T and ELSDEN,S.R., "The Growth of Microorganisms in Relation to their Energy Supply" Journal of General Microbiology, 23, 1960.

- 17- McCARTY, P.L., "Energetics and Kinetics of Anaerobic Treatment"
Dept. of Civil Eng. Dept. Stanford University, 1970.
- 18- MOSEY, F., "Mathematical Modelling of the Anaerobic Digestion Process
Regulatory Mechanism for Formation of Short-Chain Volatile Acids from
glucose" IAWPR Seminar Copenhagen June, 1982.
- 19- McINERNEY, BRYANT, M.P. and STAFFORD, D.A., "Metabolic Stages and
Energetics of Microbial Anaerobic Digestion" Anaerobic Digestion
Proceedings of the first International Symposium on Anaerobic Diges-
tion 1969.
- 20- COWLEY, I.D., WASE, D.A.J., "Anaerobic Digestion of Farm Wastes" Process
Biochemistry August, 1981.
- 21- ANDERSON, G.K. and A.C. DUARTE "Research and Application of Anaerobic
Processes" Env. Tekn. Letters, 1980.
- 22- ANDREWS, J.F., "Dynamic Model of the Anaerobic Digestion Process"
Jour. Sanitary. Eng. Div. 95, 1969.
- 23- Novak, J.T. and D.A. Carlson, "The Kinetics of Long Chain Fatty Acid
Digestion", J.WPCF 42, 1970.
- 24- LAWRENCE, A.L. and P.L. McCARTY, "Kinetic of Methane Fermentation in
Anaerobic Treatment", J.WPCF, 1969.
- 25- HENZE M. "Overall Reaction Rates in Anaerobic Wastewater Treatment",
Department of Env. Eng. Tech. Un. of Denmark, 1983.
- 26- GUYER, W. and A.J.B. ZEHNDER, "Conversion process in Anaerobic Digestion"
Presented at IAWR-Seminar on Anaerobic Treatment June 1982, Denmark.
- 27- CHIN, K.K., "Anaerobic Treatment Kinetics of Palm Oil Sludge" Water
Res. 15, 199-202, 1981.
- 28- SWITZENBAUM, M.S. and W.J. JEWELL, "Anaerobic Attached-film Expanded-
bed. Reactor Treatment", XWPCF, 52, 1980.
- 29- SPEECE, R.E. and P.L. McCARTY, "Nutrient Requirements and Biological
Solids, Accumulation in Anaerobic Digestion", Proceedings of the
International Conference London, September, 1982.
- 30- SALKINOJA, S., "Biodegradability of Recalcitrant Organochlorine
Compounds in Fixed Film Reactors" IANPR Seminar, Copenhagen, 1982.
- 31- VAN DEN BERG and P. LENTZ, "Performance and Stability of the Anaerobic
Contact Process as Affected by Waste Composition, Inoculation and Solid
Retention Time", Purdue Univ. Pub. 1981.
- 32- LETTINGA, G., "Use of Sludge Blanket Reactor Concept for Biological
Wastewater Treatment", Biotech. and Bio. Eng. 22, 1980.

- 33- THAUER,R.K., "Biochemistry and Energetics", Second Int. Conf. on Anaerobic Digestion September, Travemunde, Germany.
- 34- McCARTY,P.L., "Anaerobic Waste Treatment Fundamentals", Part three, Public, Works, 1964.
- 35- SUTTERFIELD,C.N., "The Role of Diffusion in Catalysis", MIT Pub. 1963.
- 36- ARIS,R., The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction in Permeable Catalyst Vol.1, Clarendon Press, Oxford, 1975.
- 37- ATKINSON,B., "Kinetics, Mass Transfer and Organism Growth in a Biological Film Reactor", Trans.Ins.Chem.Eng., 45, 1967.
- 38- La MOTTA,E.J., "Internal Diffusion and Reaction in Biological Films" Env.Science and Tech. 10, 1976.
- 39- HARREMOES,P., "The Significance of Pore Diffusion to Filter Denitrification", JWPCF, 48, 1976.
- 40- HARREMOES,P., RIEMER,M., "Report on Pilot Scale Experiment in Down-flow Filter Denitrification", Env.Eng.Dept. of Denmark, Tech.Univ. 1975.
- 41- ATKINSON,B. and H.W.FOWLER, "The Significance of Microbial Film in Fermentens", Advances in Bio.Chem.Eng. New York, 1974.
- 42- WILLIAMSON,K. and P.L.McCARTY, "Verification Studies of biofilm Model for Bacterial Substrate Utilization", JWPCF, 48, 1976.
- 43- McCARTY,P.L., "Anaerobic Waste Treatment Fundamentals", Part One Public Works, 1964.
- 44- HENZE,M., "Anaerobic Fermentation of Agricultural and Industrial Wastes", Env.Eng.Biotech. Future Prospects France, 1982.
- 45- McCARTY,P.L., "Anaerobic Treatment of Soluble Wastes", Stanford Univ.Pub. 1971.
- 46- YOUNG,J.C., McCARTY,P., "The Anaerobic Filter for Waste Treatment", JWPCF, May 1969.
- 47- LOVAN,C.R., FOREE,E.G., "Anaerobic Filter for Treatment of Brewery Press Liquor Waste", 26th Ind.Waste Conf. Purdue Univ. 1971.
- 48- OLIVERIA,J.F.S., FIGURIA,M., "Anaerobic Filter Treatment of Molasses, Fermentation Wastewater", IAWPR Seminar, Copenhagen, 1982.
- 49- NORMAN,J., Treatment of Black Liquor Condansate from a Pulp Mill in Anaerobic Filter and Expanded Bed. IAWPR Seminar, Copenhagen, 1982.

- 50- DENNIS,N.D. and JENNETH,C.S., "Pharmaceutical Waste Treatment with an Anaerobic Filter", 29th PINC, May 1974.
- 51- MUELLER,J.; MANCINI,J., "Anaerobic Filter Kinetics and Application", Purdue Univ.Pub. 1971.
- 52- L.VAN den BERG and K.J.KENNEDY, "Support Materials for Stationary Fixed Film Reactors for High Rate Methanogenic Fermentation", Biotech.Letters, 3, 1981.
- 53- LETTINGA,G., ZEEUW,W., "Cultivatinon of well adapted pelletized methanogenic Sludge", Agricultural, Univ.of Wageningen 1980.
- 54- LETTINGA,G., "Use of Up flow Sludge Blanket Reactors Concept for Biological Wastewater Treatment", Wageningen Agricultural, Univ. 1980.
- 55- LETTINGA,G., "Anaerobic Wastewater Treatment Using the U.A.S.B.Treatment Process", Agr.Univ. of Wageningen, 1980.
- 56- HENZE,M., HARREMOES,P., "Literature Review on Anaerobic Treatment of Wastewaters in fixed film Reactors", IAWPR Seminar, Copenhagen, 1982.
- 57- LINGREN,M., "Mathematical Modelling of the Anaerobic Filter Process", IAWPR Seminar, Copenhagen, 1982.
- 58- DeWALLE F.B. and E.S.K. CHIAN "Kinetics of substrate Removal in a Completely Mixed Anaerobic Filter", Biotech.and Bio Eng., 18, 1976.
- 59- SHIEH W.K. and L.T.MULCAHY, "FBBR kinetics - a Rational Design and Optimization Approach", IAWPR Seminar Copenhagen, 1982.
- 60- LEVENSPIEL,O., "Chemical Reaction Engineering", John Wiley and Sons Inc., 1972.
- 61- Young,J.C. "Performance of Anaerobic Filters Under Transient Loading and Operating Conditions" Proceedings of Seminar January 9-10 Florida, 1980.
- 62- RITHMANN,B.E. and P.L.McCARTY, "Design of fixed Film Processes With Steady State Biofilm Model", Env.Eng.Dept. Stanford University, 1980.
- 63- Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater, 14th Edition 1975, APHA, AWWA, WPCF.
- 64- JOHN,F.FERGUSON, BRIAN,J.M., BENJAMIN, "Neutralization in Anaerobic Treatment of an Acidic Waste., IAWPR Seminar Copenhagen, 1982.
- 65- M.J.T.CORRONDO, J.M.C.SILVA, "Anaerobic Filter Treatment for Molasses Fermentation Wastewater", IAWPR Seminar Copenhagen, 1982.
- 66- VAN DEN BERG, G.P.LENTZ, "Fixed Film Reactors of Varying Surface-to-volume ratios for treatment of bean bleaching waste" Purdue Univ.Pub. 1979.

- 67- YOUNG,J.C., DAHAB,M., "Effect of Media Design on the Performance of Fixed Bed Anaerobic Reactors", Dept.of Civil Eng.Dept. Iowa State Univ. 1982.
- 68- WELBUN,N.TURPEY, "Loading to Failure of a Pilot High Rate Digester" Sewage Works, Vol.27, 1955.
- 69- JOSEPHSON,J., "Fixed Film Filtration Env.Sci.Tech. Vol.18, 1984.
- 70- HORWOVEL,E., "Anaerobic Contact Digestion for Treating High Strength Soluble Wastes, New Process of Wastewater Treatment and Recovery SCI, 1978.
- 71- J.CHUDOBA, "Quantitative Estimation in COD units of refractory organic compounds produced by Activated Sludge Microorganisms", Water Research, 19, 1985.
- 72- KONO,T. and ASAI,T., "Kinetics of Fermentation Process", Biotech. Bio Eng. 11, 1969.
- 73- PIRT,S.J., "Microbial growth and Product formation in Microbial growth" Cambridge University Press, 1969.
- 74- HARREMOES,P., "Half-Order reactions in Biofilm and Filter Kinetics Dept. of Env.Eng.Tech.Univ. Denmark, 1976.
- 75- LA MOTTA,E., Evaluation of Diffusional Resistances in Substrate Utilization by Biological Films", Ph.D.Thesis, North Carolina Univ. 1974.

TEŞEKKÜR

Her doktora tezi başlangıcından sonuçlandırılmasına değin oldukça yoğun çaba gerektiren bir uğraş olmaktadır. Bu doktora tezimin konusunun saptanması, çalışmaların planlanması ve yönlendirilmesi ve bulguların değerlendirilmesi aşamalarında sonsuz katkısı nedeni ile Sayın Hocam Doç.Dr.Derin ORHON'a teşekkür ederim. Öte yandan bu çalışma sürecinde akademik çalışma zevkini arttıran akılcı ve çağdaş bilimsel yaklaşımlarından dolayı sayın hocama ayrıca teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Tezin oluşumu sürecinde hiçbir zaman unutamayacağım katkıları, özverili ve itinalı yardım ve önerileri nedeniyle sayın hocam Doç.Dr.Ethem GÖNENÇ'e, her türlü ilgi ve yardımlarından dolayı Sayın Hocam Doç.Dr.Olcay TÜNAY'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım aşamasında ilgi ve yardımlarından dolayı TB TAK MAE Kimya Mühendisliği Araştırma Bölümü eski başkanı Sayın Prof.Dr.Turgut BALKAŞ'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımın değerlendirilmesi aşamasında, Danimarka Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde yaptığım çalışmalarda, yardımlarından dolayı Bölüm Başkanı Prof.P.HARREMOES ve Prof.M.HENZE teşekkürle anılırlar.

Çalışmaya maddi destek sağlayan TB TAK Çevre Araştırma Grubuna (ÇAG), NATO projesi yetkililerine ve deneysel çalışmalarım sürecinde gerçek özveri ve anlayışla çalışan ve yardımcı olan çevre grubunda görevli arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Doktora çalışmamın her safhasında iyiniyet ve özverisi nedeniyle eşim Hacer TİMUR'a teşekkür ederim.

Ö Z G E Ç M İ Ş

24 Mayıs 1953 tarihinde Gönen'de doğdum. İlk öğrenimimi ve Ortaokulu burada tamamladım. 1967 yılında Haydarpaşa Lisesi'nde başladığım lise öğrenimimi 1970 yılında bitirdim. 1970 yılında girdiğim İ.T.Ü.Kimya Fakültesi'nden Kimya Mühendisi ünvanıyla 1974 yılında mezun oldum. 1974-1975 tarihleri arasında Boğaziçi Üniversitesi'nde İngilizce hazırlık sınıfında öğrenim gördüm. 1975 yılında Boğaziçi Üniversitesi'nde başladığım master çalışmalarımı 1977 tarihinde tamamlayıp Kimya Yüksek Mühendisi ünvanını kazandım. 1977-1979 tarihleri arasında askerlik görevimi Deniz Yedeksubay olarak tamamladım. 1979 Şubat ayında TBTA Marmara Araştırma Enstitüsü Kimya Mühendisliği Araştırma Bölümü Çevre Grubunda çalışmaya başladım. Halen bu grupta Araştırma Uzmanı olarak görev yapmaktayım. Tez çalışmalarım sürecinde NATO tarafından desteklenen proje çerçevesinde Danimarka Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde çalışmalarda bulundum.

TBTA-MAE Çevre grubundaki çalışmalarım sırasında değişik endüstrilerin arıtma tesisi tasarım projelerinde, NATO tarafından desteklenen "Atıksuların Arıtım ve Deşarjı" Çevre Müsteşarlığınca desteklenen "İzmit Körfezinde Kirlenmenin Önlenmesi ve Giderilmesi" projelerinde görev aldım. Halen İzmit Sanayi ve Ticaret Odası'nca desteklenen "Gebze Dilovası Bölgesinde Ortak Arıtım Alternatiflerinin Değerlendirilmesi" projesi ve değişik endüstriyel atıksu arıtım tesisi tasarım projelerinde aktif görev yapmaktayım.

Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi