

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Orkun İbrahim DAVUTLUOĞLU

**TEREFTALİK ASİDİN VE TEREFTALİK ASİT ATIKSUYUNUN YUKARI
AKIŞLI ANAEROBİK FİLTRE REAKTÖRLERDE
PARÇALANABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ADANA, 2012

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TEREFTALİK ASİDİN VE TEREFTALİK ASİT ATIKSUYUNUN
YUKARI AKIŞLI ANAEROBİK FİLTRE REAKTÖRLERDE
PARÇALANABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Orkun İbrahim DAVUTLUOĞLU

DOKTORA TEZİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez .../.../2012 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği İle Kabul Edilmiştir.

.....
Doç. Dr. Galip SEÇKİN
DANIŞMAN

.....
Prof. Dr. Ahmet YÜCEER
ÜYE

.....
Prof. Dr. Osman SERİNDAĞ
ÜYE

.....
Prof. Dr. M.Faik SEVİMLİ
ÜYE

.....
Prof.Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK
ÜYE

Bu tez Enstitümüz Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

Prof. Dr İlhami YEĞİNGİL
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Ç.Ü. Araştırma Projeleri tarafından desteklenmiştir.

Proje no: MMF2007D16

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, Çizelge, Şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

DOKTORA TEZİ

**TEREFTALİK ASİDİN VE TEREFTALİK ASİT ATIKSUYUNUN
YUKARI AKIŞLI ANAEROBİK FİLTRE REAKTÖRLERDE
PARÇALANABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Orkun İbrahim DAVUTLUOĞLU

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

Danışman: Doç. Dr. Galip SEÇKİN
Yıl : 2012 Sayfa : 203
Jüri : Doç. Dr. Galip SEÇKİN
Prof. Dr. Ahmet YÜCEER
Prof. Dr. Osman SERİNDAĞ
Prof. Dr. M.Faik SEVİMLİ
Prof. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK

Birbiri ile özdeş iki adet yukarı akışlı anaerobik filtre reaktör petrokimya endüstrisinin temel ürünlerinden biri olan tereftalik asidin (TA) mezofilik anaerobik şartlarda (35°C) ve sabit hidrolik bekletme süresinde (HRT, 24 saat) parçalanmasının incelenmesinde kullanılmıştır. Reaktörlerden birisi (UAF1) bir petrokimya endüstrisinden temin edilen granüler anaerobik çamur ile aşılınmış ve tek karbon kaynağı olarak TA ile artan organik yüklemeler altında (1, 2, 3, 5, 7.5 ve 10 gKOİ/L.gün) parçalanma verimi araştırılmıştır. Reaktörün çalışma boyunca ortalama KOİ giderim verimi ve metan üretimi, sırasıyla % 87,5 ve 0,19-1,64LCH₄/gün olarak tespit edilmiştir. İkinci reaktör ise (UAF2) bir bira fabrikasının anaerobik arıtmasından alınan granüler anaerobik çamur ile aşılınmış olup karbon kaynağı olarak TA, benzoik asit (BA) ve asetik asit (AA) karışımı ile (sırasıyla % 40, 30 ve 30, v/v) artan organik yüklemeler altında (1, 2, 4, 6, 8, 10 ve 15 gKOİ/L.gün) parçalanma verimi araştırılmıştır. UAF2 reaktörünün çalışma boyunca KOİ giderim verimi ve metan üretimi, sırasıyla %90,2 ve 0,3-3,91LCH₄/gün olarak tespit edilmiştir. Elde edilen veriler Stover-Kincannon kinetik modele uyarlanmış, U_{max} ve K_B değerleri hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Anaerobik parçalanma, Tereftalik asit, Stover Kincannon model, Anaerobik filtre reaktör

ABSTRACT

PhD. THESIS

INVESTIGATION OF TEREPHTHALIC ACID AND TEREPHTHALIC ACID WASTEWATER DEGRADATION IN THE UPFLOW ANAEROBIC FILTER REACTORS

Orkun İbrahim DAVUTLUOĞLU

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Galip SEÇKİN
Year : 2012 Page : 203
Jury : Assoc. Prof. Dr. Galip SEÇKİN
Prof. Dr. Ahmet YÜCEER
Prof. Dr. Osman SERİNDAĞ
Prof. Dr. M. Faik SEVİMLİ
Prof. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK

Two identical upflow anaerobic filter reactors were operated under the mesophilic conditions (35°C) with constant hydraulic retention time (HRT, 24 hours) to investigate the anaerobic degradation of terephthalic acid (TA) which was the primary starter product of the most of petrochemical industries. One of the reactors (UAF1) was inoculated with an anaerobic granular sludge taken from an anaerobic digester of a petrochemical industry and fed with TA, as a sole carbon source, and operated with gradually increased organic loading rates (1, 2, 3, 5, 7.5 and 10 gCOD/L.d) to determine the removing efficiency of the reactor. During the study period, COD removal efficiency and methane production yield were determined as 87,5 % and 0,19 – 1,64 LCH₄/d, respectively. The second reactor (UAF2) was inoculated with an anaerobic sludge of a brewery industry and fed with a mixture of substrates including TA, benzoic acid (BA) and acetic acid (AA) (40, 30 and 30% vol/vol, respectively) with gradually increased organic loading rates (1, 2, 4, 6, 8, 10 and 15 gCOD/L.d) to determine the effects of co-substrates on anaerobic degradation efficiency of TA. During the study period, COD removal efficiency and methane production yield were determined as 90,2 % and 0,3 – 3,91 LCH₄/d, respectively. The data obtained for both reactors were then applied to the Stover-Kincannon model and U_{max} and K_B values were determined.

Keywords: Anaerobic degradation, Terephthalic acid, Stover-Kincannon model, Anaerobic filter reactor.

TEŞEKKÜR

Bu doktora çalışmasının deneysel sürecinin tamamı Ç.Ü. Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Doktora öğrenimim boyunca, tez konusunun seçimindeki yardımları, kritik konulardaki yapıcı eleştirileri, esirgemediği fikirleri ve en önemlisi samimiyeti ve arkadaşlığı için değerli tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Galip SEÇKİN' e teşekkürlerimi sunarım.

Lisans eğitimimden bu yana karşılaştığım zorlukları aşmamı sağlayan desteği, değerli öğütleri ve ilerlememi sağlayan motivasyonundan dolayı, Çevre Mühendisliği Bölümü kurucusu ve halen Bölüm Başkanı olan Sayın Prof. Dr. Ahmet YÜCEER'e teşekkürlerimi ayriyeten sunarım.

Tez izleme komitemde yer alan ve eğitimimin her aşamasında beni destekleyen hocalarım, Sayın Prof. Dr. Osman SERİNDAG'a ve Prof. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK'e teşekkürü bir borç bilirim.

Engin tecrübelerinden faydalanmamı sağlayan, değerli önerilerini esirgemeyen, deneysel sürecin problemsiz tamamlamasında büyük katkısı bulunan sayın hocam ve Çevre Kimyası Laboratuvar sorumlusu Yrd. Doç. Dr. Turan YILMAZ'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çevre Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında huzurlu bir çalışma ortamı sağlayan ve deneysel aşamada yardımlarını esirgemeyen iş arkadaşlarım Sayın Dr. Bülent SARI ve Dr. Demet KALAT'a teşekkürlerimi sunarım.

Öğrenim hayatım boyunca beni maddi ve manevi olarak destekleyerek bu günlere gelmemi sağlayan anne ve babama teşekkür ederim. Doktora öğrenimim esnasında aksattığım aile işlerini üstlenmedeki becerisi, mutluluk kaynağımız küçük kızımız Simay'ın yetiştirilmesindeki başarısı, uzun çalışma sürelerine karşı gösterdiği sabrı ve bütün bunların kaynağı olduğunu düşündüğüm sevgisi için sevgili eşim Ceren'e çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

| | |
|---|------|
| ÖZ..... | I |
| TEŞEKKÜR..... | III |
| İÇİNDEKİLER..... | IV |
| ÇİZELGELER DİZİNİ..... | VIII |
| SİMGELER VE KISALTMALAR..... | XIV |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 1.1.Petrokimya Endüstrisi..... | 3 |
| 1.1.1. Ksilen Kaynaklı Petrokimya Ürünleri..... | 4 |
| 1.1.2. Tereftalik Asit Üretim Prosesleri..... | 7 |
| 1.2.Petrokimya Endüstrileri Atıksularının Arıtımı..... | 10 |
| 1.2.1. Petrokimya Endüstrisi Atıksularının Genel Özellikleri..... | 10 |
| 1.2.2. Petrokimya Endüstrisi Atıksuları ve Toksikite..... | 14 |
| 1.3.Tereftalik Asit Atıksularının Özellikleri..... | 15 |
| 1.4.Tereftalik Asit Atıksularının Arıtılması..... | 17 |
| 1.4.1. Fiziksel ve Kimyasal Ön işlemler..... | 18 |
| 1.4.2. Biyolojik Metotlar..... | 19 |
| 1.4.3. TA'nın Anaerobik Parçalanma Mekanizması..... | 20 |
| 1.5.Anaerobik Arıtma..... | 24 |
| 1.5.1. Anaerobik Parçalanma Mikrobiyolojisi..... | 25 |
| 1.5.1.1. Hidrolitik Bakteriler..... | 26 |
| 1.5.1.2. Asit Üreten Mikroorganizmalar..... | 28 |
| 1.5.1.3. Metanojenik Mikroorganizmalar..... | 30 |
| 1.5.2. Anaerobik Parçalanmayı Etkileyen Çevresel Faktörler..... | 31 |
| 1.5.2.1. Besinler..... | 31 |
| 1.5.2.2. Sıcaklık..... | 33 |
| 1.5.2.3. pH ve Alkalinite..... | 35 |
| 1.5.2.4. Karıştırma..... | 36 |
| 1.5.2.5. Toksikite ve İnhibasyon..... | 36 |
| 1.5.3. Anaerobik Reaktör Tipleri..... | 40 |

| | |
|--|----|
| 1.5.3.1. Geleneksel veya Tam Karışımli Anaerobik Reaktörler | 41 |
| 1.5.3.2. Kontak Reaktörler | 43 |
| 1.5.3.3. Anaerobik Ardışık Kesikli Reaktör (ASBR) | 44 |
| 1.5.3.4. Anaerobik Filtreler | 44 |
| 1.5.3.5. Anaerobik Akışkan Yataklı ve Geniş Yataklı Reaktörler | 45 |
| 1.5.3.6. Yukarı Akışlı Anaerobik Çamur Örtü Reaktör (UASB)..... | 46 |
| 1.5.3.7. Anaerobik Bölmeli Reaktör..... | 48 |
| 1.5.3.8. İki Safhalı Anaerobik Reaktörler | 49 |
| 1.6. Biyoreaktörlerde Mikrobiyal Büyüme ve Kinetik | 50 |
| 1.6.1. Mikrobiyal Büyüme ve Kinetik İlişkileri..... | 51 |
| 1.6.2. Büyüme Ürünü (Y)..... | 55 |
| 1.6.3. Substrat Kullanımı..... | 57 |
| 1.6.4. Substrat Konsantrasyonunun Büyüme Hızına Etkisi..... | 58 |
| 1.6.5. Stover-Kincannon Kinetik Modeli | 61 |
| 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR | 65 |
| 2.1. Anaerobik Sistemler | 65 |
| 2.2. Diğer Metotlar | 74 |
| 3. MATERYAL VE METOT | 81 |
| 3.1. Materyal..... | 81 |
| 3.1.1. Yukarı Akışlı Anaerobik Filtre Reaktörler | 81 |
| 3.1.2. Sentetik Atıksu Özellikleri..... | 85 |
| 3.1.2.1. UAF1 Reaktörü Sentetik Atıksuyunun Hazırlanması..... | 85 |
| 3.1.2.2. UAF2 Reaktörü Sentetik Atıksuyunun Hazırlanması..... | 87 |
| 3.1.3. Aşu Çamurları | 88 |
| 3.1.4. UAF1 Ve UAF2 Reaktörlerinin İşletilmesi | 89 |
| 3.1.4.1. UAF1 Reaktörü İşletilmesi..... | 90 |
| 3.1.4.2. UAF2 Reaktörü İşletilmesi..... | 91 |
| 3.2. Metod | 92 |
| 3.2.1. Aromatik Bileşiklerin Ölçülmesi..... | 92 |
| 3.2.2. Atıksu ve Çamur Analizleri | 94 |
| 3.2.3. Biyogaz Miktarının ve İçeriğinin Ölçülmesi..... | 95 |

| | |
|---|-----|
| 4.2.1. UAF1 Reaktörü | 122 |
| 4.2.1.1. UAF1 Reaktöründe Kütle Dengesi | 122 |
| 4.2.1.2. UAF1 Reaktörünün Adaptasyon Süreci..... | 126 |
| 4.2.1.3. UAF1 Reaktöründe KOİ Giderim Verimi..... | 131 |
| 4.2.1.4. UAF1 Reaktöründe Metan Üretimi ve Verimi | 135 |
| 4.2.1.5. UAF1 Reaktöründe pH – T. Alk. ve Metan Üretimi İlişkileri | 139 |
| 4.2.2. UAF2 Reaktörü | 144 |
| 4.2.2.1. UAF2 Reaktöründe Kütle Dengesi | 144 |
| 4.2.2.2. UAF2 Reaktörünün Adaptasyon Süreci..... | 147 |
| 4.2.2.3. UAF2 Reaktöründe KOİ Giderim Verimi..... | 151 |
| 4.2.2.4. UAF2 Reaktöründe Metan Üretimi ve Verimi | 155 |
| 4.2.2.5. UAF2 Reaktöründe pH – T. Alk. ve Metan Üretimi İlişkileri | 159 |
| 4.2.3. UAF1 ve UAF2 Reaktörlerinin Mukayesesi..... | 163 |
| 4.2.3.1. Adaptasyon Sürelerinin Mukayesesi..... | 164 |
| 4.2.3.2. KOİ Giderim Verimlerinin Mukayesesi..... | 168 |
| 4.2.4. UAF1 ve UAF2 Reaktörlerinde Kinetik Çalışmalar | 171 |
| 4.2.4.1. UAF1 Reaktöründe Kinetik Çalışma Sonuçları | 173 |
| 4.2.4.2. UAF2 Reaktöründe Kinetik Çalışma Sonuçları | 176 |
| 4.2.4.3. UAF1 ve UAF2 Reaktöründe Kinetik Çalışma Sonuçları .. | 179 |
| 4.2.4.4. Kinetik Çalışmaların Tatbiki | 181 |
| 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER..... | 185 |
| KAYNAKLAR..... | 187 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

| | |
|---|-----|
| Çizelge 1.1. Rafinasyon işleminden veya bazı organik kimyasalların üretiminden kaynaklanan atıksuların özellikleri (Flores ve ark., 2006) | 12 |
| Çizelge 1.2. Tereftalik asit ve dimetil tereftalat atıksularının genel özellikleri (Fajardo ve ark., 1997) | 16 |
| Çizelge 1.3. Tereftalik asit atıksularındaki temel organik kirleticiler | 17 |
| Çizelge 1.4. Ftalat ve benzoat fermantasyonu ve mineralizasyonun adımları ve dönüşüm esnasındaki serbest enerji değişimleri | 22 |
| Çizelge 1.5. Türkiye’de petrokimya üretim tesislerinin deşarj standartları (SKKY, Tablo 11. 03)..... | 24 |
| Çizelge 1.6. Anaerobik arıtmanın avantaj ve dezavantajları | 25 |
| Çizelge 1.7. Anaerobik arıtma için nütrient gereksinimi (Rittmann ve McCarty, 2001)..... | 33 |
| Çizelge 1.8. Gaz üretimini %50 azaltan ağır metal konsantrasyonları..... | 37 |
| Çizelge 1.9. Bazı kasyonların inhibisyon konsantrasyonları (McCarty, 1964)..... | 38 |
| Çizelge 1.10. Anaerobik parçalanma prosesinde bulunan UYA’lar | 38 |
| Çizelge 1.11. Çeşitli anaerobik reaktörlerin tipik işletme parametreleri | 43 |
| Çizelge 1.12. Çeşitli anaerobik arıtma metotlarının avantaj ve dezavantajları (Poh ve Chong, 2009). | 50 |
| Çizelge 1.13. Literatürdeki kinetik sabitleri (Pavlostathis ve Giraldo-Gomez, 1991)60 | |
| Çizelge 3.1. Besleme suyunda bulunan bileşikler ve miktarları | 87 |
| Çizelge 3.2. UAF1 ve UAF2 reaktörlerinin aşu çamuru özellikleri..... | 89 |
| Çizelge 3.3. UAF1 reaktörünün işletim parametreleri | 91 |
| Çizelge 3.4. UAF2 reaktörünün işletim parametreleri | 91 |
| Çizelge 3.5. UYA ve Biyogaz ölçümü için ölçüm parametreleri..... | 95 |
| Çizelge 4.1. UAF1 reaktörünün başlatma aşaması verileri (OLR=1g/L.gün) | 100 |
| Çizelge 4.2. UAF1 reaktörü 2 gKOİ/L.gün OLR için elde edilen bulgular..... | 102 |
| Çizelge 4.3. UAF1 reaktörü 3 gKOİ/L.gün OLR için elde edilen bulgular..... | 103 |
| Çizelge 4.4. UAF1 reaktörü 5 gKOİ/L.gün OLR için elde edilen bulgular..... | 104 |
| Çizelge 4.5. UAF1 reaktörü 7,5 gKOİ/L.gün OLR için elde edilen bulgular..... | 106 |

| | |
|--|-----|
| Çizelge 4.6. UAF1 reaktörü 10 gKOİ/L.gün OLR için elde edilen bulgular..... | 108 |
| Çizelge 4.7. UAF2 reaktörü 1 gKOİ/L.gün OLR için 0 - 106 günleri arasında elde edilen bulgular | 110 |
| Çizelge 4.8. UAF2 reaktörü 1 gKOİ/L.gün OLR için 107 - 150 günleri arasında elde edilen bulgular | 111 |
| Çizelge 4.9. UAF2 reaktörü 1 gKOİ/L.gün OLR için 151 - 173 günleri arasında elde edilen bulgular | 112 |
| Çizelge 4.10. UAF2 reaktörü 2 gKOİ/L.gün OLR için 174 - 231 günleri arasında elde edilen bulgular | 114 |
| Çizelge 4.11. UAF2 reaktörü 2 gKOİ/L.gün OLR için 232 - 257 günleri arasında elde edilen bulgular | 115 |
| Çizelge 4.12. UAF2 reaktörü 4 gKOİ/L.gün OLR için elde edilen bulgular..... | 116 |
| Çizelge 4.13. UAF2 reaktörü 6 gKOİ/L.gün OLR için elde edilen bulgular..... | 117 |
| Çizelge 4.14. UAF2 reaktörü 8 gKOİ/L.gün OLR için elde edilen bulgular..... | 118 |
| Çizelge 4.15. UAF2 reaktörü 10 gKOİ/L.gün OLR için elde edilen bulgular..... | 120 |
| Çizelge 4.16. UAF2 reaktörü 15 gKOİ/L.gün OLR için elde edilen bulgular..... | 121 |
| Çizelge 4.17. Farklı aşu çamurlarının gecikme safhası (lag safhası) uzunlukları..... | 130 |
| Çizelge 4.18. Uygulanan OLR değerlerine bağlı olarak UAF1 reaktöründe KOİ giderim verimleri..... | 133 |
| Çizelge 4.19. Literatürde PTA atıksularını arıtan biyoreaktörlerin işletim parametreleri | 135 |
| Çizelge 4.20. UAF1 Reaktörünün biyogaz ve metan üretimi | 138 |
| Çizelge 4.21. Uygulanan OLR değerlerine bağlı olarak UAF2 reaktöründe KOİ giderim verimleri..... | 154 |
| Çizelge 4.22. UAF2 reaktörünün biyogaz ve metan üretimi | 157 |
| Çizelge 4.23. UAF1 ve UAF2 reaktörleri performanslarının mukayesesi | 169 |
| Çizelge 4.24. UAF1 ve UAF2 reaktörleri için Stover-Kincannon kinetik sabitler .. | 180 |
| Çizelge 4.25. Farklı substrat ve reaktörler için Stover-Kincannon kinetik sabitlerin karşılaştırılması | 181 |
| Çizelge 4.26. Gerçek ölçekli arıtma tesisi işletim parametreleri (Macarie, 2000)... | 182 |

| | |
|---|----|
| Şekil 1.1. Petrokimya endüstrisinde işlenen ham ve birincil ham maddeler (Matar ve Hatch, 2000)..... | 4 |
| Şekil 1.2. Ksilen izomerlerinden üretilen kimyasallar..... | 5 |
| Şekil 1.3. <i>Orto</i> -ksilen oksidasyonu ile ftalik anhidridin eldesi..... | 6 |
| Şekil 1.4. Ftalik anhidrit ve etilhekzanol'dan polivinil klorür (PVC) eldesi..... | 6 |
| Şekil 1.5. <i>Meta</i> -ksilenin sıvı faz oksidasyonu ile izoftalik asit eldesi..... | 6 |
| Şekil 1.6. Dimetil tereftalat sentezi..... | 7 |
| Şekil 1.7. DMT üretim akım şeması..... | 8 |
| Şekil 1.8. Tereftalik asit sentezi..... | 9 |
| Şekil 1.9. Saf tereftalik asit (PTA) üretim akım şeması (Amoco Grup)..... | 9 |
| Şekil 1.10. Petrokimya endüstrileri atıksularının arıtılması için uygun teknolojiler (Eckenfelder ve Englade, 1996)..... | 13 |
| Şekil 1.11. Tek karbon kaynağı olarak TA'nın fermantasyon basamağı (Kleerebezem ve ark., 1999d)..... | 20 |
| Şekil 1.12. TA ve BA parçalanmasında ilk safhaların şematik sunumu (Kleerebezem ve ark.,1998)..... | 22 |
| Şekil 1.13. Anaerobik parçalanmadaki temel dönüşüm prosesleri (rakamlar organik madde istikametinin KOİ cinsinden %'sini ifade etmektedir)..... | 27 |
| Şekil 1.14. Sintrofik metanojen ve asetojenler arasında geri besleme inhibasyonu...29 | |
| Şekil 1.15. Anaerobik parçalanma hızının sıcaklığa bağlı değişimi (Öztürk, 2005)..34 | |
| Şekil 1.16. Başlıca anaerobik reaktör tipleri..... | 42 |
| Şekil 1.17. Mikroorganizma kültürlerinin karakteristik büyüme eğrisi..... | 52 |
| Şekil 1.18. Özgül büyüme hızı ile büyümeyi sınırlayan substrat arasındaki ilişki | 55 |
| Şekil 1.19. Biyokütlenin büyümesine substrat konsantrasyonunun etkisi..... | 57 |
| Şekil 1.20. Sentez (\hat{m}_{sen}) ve net spesifik büyüme (m) hızlarının substrat miktarına göre değişimi..... | 58 |
| Şekil 3.1. Yukarı akışlı anaerobik filtre reaktörlerin akım şeması..... | 83 |
| Şekil 3.2. UAF1 ve UAF2 reaktörleri..... | 84 |
| Şekil 3.3. Aromatik bileşiklerin (TA ve BA) HPLC kromatogramı..... | 93 |

| | |
|---|-----|
| Şekil 3.4. TA'nın kalibrasyon eğrisi..... | 93 |
| Şekil 3.5. BA'nın kalibrasyon eğrisi | 94 |
| Şekil 3.6. Biyogazın (Metan) GC kromatogramı | 96 |
| Şekil 3.7. Metanın kalibrasyon eğrisi | 96 |
| Şekil 3.8. Uçucu yağ asitlerinin GC kromatogramı | 97 |
| Şekil 3.9. Asetik asitin kalibrasyon eğrisi..... | 97 |
| Şekil 4.1. UAF1-2 reaktörlerinin kütle dengesi | 123 |
| Şekil 4.2. UAF1 reaktörünün metan dengesi | 125 |
| Şekil 4.3. UAF1 reaktörünün adaptasyonu süresince KOİ Giderim verimi ve metan üretiminin değişimi..... | 127 |
| Şekil 4.4. UAF1 reaktörünün adaptasyon süreci..... | 128 |
| Şekil 4.5. Çalışma süresi boyunca UAF1 reaktöründe KOİ giderim verimleri | 131 |
| Şekil 4.6. UAF1 reaktöründe giderilen OLR ve KOİ giderim verimi | 134 |
| Şekil 4.7. Günlük metan üretiminin OLR'ye göre zamanla değişimi | 136 |
| Şekil 4.8. Giderilen OLR ve Günlük Metan Üretimi | 137 |
| Şekil 4.9. Organik yüklemeye bağlı değişen metan verimi | 138 |
| Şekil 4.10. UAF1 reaktöründe T. Alk. ve pH değişimi | 140 |
| Şekil 4.11. UAF1 reaktöründe T. Alk. ve giderilen OLR değişimi | 143 |
| Şekil 4.12. UAF1 Reaktöründe T. Alk. – Giderilen OLR ve Metan Üretimi | 144 |
| Şekil 4.13. UAF2 reaktörünün metan dengesi | 145 |
| Şekil 4.14. UAF2 reaktörünün adaptasyonu süresince KOİ Giderim verimi ve metan üretiminin değişimi..... | 147 |
| Şekil 4.15. Gecikme safhasında AA ve BA'nın (Eşdeğer KOİ) değişimi..... | 148 |
| Şekil 4.16. UAF2 Reaktörünün Adaptasyon Süreci..... | 149 |
| Şekil 4.17. Çalışma süresi boyunca UAF2 reaktöründe KOİ giderim verimleri | 151 |
| Şekil 4.18. UAF2 Reaktöründe Giderilen OLR ve KOİ Giderim Verimi | 155 |
| Şekil 4.19. UAF2 reaktöründe günlük metan üretiminin OLR'ye göre değişimi | 156 |
| Şekil 4.20. UAF2 reaktöründe giderilen OLR ve günlük metan üretimi..... | 158 |
| Şekil 4.21. UAF2 reaktöründe organik yüklemeye bağlı değişen metan verimi | 159 |
| Şekil 4.22. UAF2 Reaktöründe T. Alk. ve pH Değişimi | 160 |
| Şekil 4.23. UAF2 reaktöründe T. Alk. – Giderilen OLR ve Metan Üretimi | 162 |

| | |
|--|-----|
| Şekil 4.24. UAF2 Reaktöründe T. Alk. ve Giderilen OLR Değişimi..... | 163 |
| Şekil 4.25. UAF1 ve UAF2 reaktörlerinin adaptasyon sürelerinin mukayesesi | 164 |
| Şekil 4.26. TA'nın anaerobik ortamda parçalanması (Kleerebezem ve ark., 1999) | 165 |
| Şekil 4.27. UAF1 ve UAF2 reaktörlerinin biyogaz miktarları ve metan içerikleri.. | 167 |
| Şekil 4.28. UAF1 ve UAF2 reaktörlerinde KOİ giderim verimleri OLR değişimi . | 168 |
| Şekil 4.29. UAF1 reaktöründe modifiye Stover-Kincannon modelinin tatbiki | 174 |
| Şekil 4.30. UAF1 reaktöründe metan üretim kinetiklerinin saptanması | 175 |
| Şekil 4.31. UAF1 reaktöründe ölçülen ve tahmin edilen KOİ değerlerinin mukayesesi | 176 |
| Şekil 4.32. UAF2 reaktöründe modifiye Stover-Kincannon modelinin tatbiki | 177 |
| Şekil 4.33. UAF2 reaktöründe metan üretim kinetiklerinin saptanması | 178 |
| Şekil 4.34. UAF2 reaktöründe ölçülen ve tahmin edilen KOİ değerlerinin mukayesesi | 179 |

SİMGELER VE KISALTMALAR

| | |
|-------------|---|
| KOİ | : Kimyasal Oksijen İhtiyacı |
| AKM | : Askıda Katı Madde |
| UAKM | : Uçucu Askıda Katı Madde |
| Q | : Debi |
| A | : Alan |
| V | : Hacim |
| HRT | : Hidrolik Bekleme Süresi |
| OLR | : Organik Yükleme Hızı |
| SRT | : Çamur Bekletme Süresi |
| X | : Mikroorganizma Kütlesi |
| S | : Substrat Miktarı |
| Y | : Substratın Biyokütleyle Dönüşüm Sabiti |
| K | : Maksimum hızın yarısını veren konsantrasyon |
| k_{max} | : Hız sabiti |
| U_{max} | : Maksimum Substrat Giderme Hızı |
| K_B | : Hız Sabiti |
| \hat{m} | : Maksimum spesifik büyüme hızı |
| μ_{max} | : Maksimum spesifik mikroorganizma büyüme hızı ($gün^{-1}$) |
| m_{syn} | : Sentezleme için spesifik büyüme hızı |
| X_a | : Aktif biyokütle konsantrasyonu |
| M_{max} | : Maksimum spesifik metan üretme hızı (L/L gün) |
| M_B | : Sabit (g/Lgün) |
| VFA | : Uçucu Yağ Asiti (UYA) |
| VOC | : Uçucu Organik Bileşikleri |
| TA | : Toplam Asit (mgAA/L) |
| ÖMV | : Özgün metan verimi ($LCH_4/gKOİ_{Giderilen}$) |

1. GİRİŞ

Üzerinde yaşadığımız dünyada canlılığın devamlılığı ve yaşam kalitesinin korunabilmesi için çevre bileşenlerine bakış açımız çok daha kritik bir durum haline gelmiştir. Artan dünya nüfusunun değişen ve çeşitlenen ihtiyaçlarını karşılarken ekolojik dengeleri göz önünde bulundurmak, gelişmiş ülkelerin ulusal ve uluslararası çevre politikalarının şekillenmesinde büyük rol alan sürdürülebilir kalkınma kavramının esasıdır.

Sürdürülebilir kalkınma kavramı, çevre kirlenmesinin kontrolü için ham madde olarak kullanılan doğal kaynakların yönetimi, üretim teknolojisinin geliştirilmesi ve atık denetimi gibi hususları ülkelerin çevre politikalarının hedefleri arasına dahil etmektedir. Ancak çevre politikalarının gerçekçiliği büyük ölçüde insan faaliyetleri sonucu oluşan su, gaz ve katı atıkların bertarafında rol alan çevre teknolojilerinin uygulanabilir olmasına bağlıdır. Çevre teknolojileri, insan faaliyetleri sonucu açığa çıkan ve çevre üzerinde olumsuz etkileri olan değişik formdaki kirleticilerin; kontrolü, geri dönüşümü ve bertarafı için tesis edilen “yeşil” teknolojilerdir. Özellikle, evsel ve endüstriyel faaliyetler sonucu açığa çıkan atıksuların arıtımı çevre teknolojilerinin temel ilgi alanlarından birisidir. Genel olarak bu atıksuların arıtma metotları; biyolojik, fiziksel (çöktürme, yüzdürme, filtrasyon, iyon değişimi vb.) ve kimyasal (kimyasal çöktürme, kimyasal oksidasyon-redüksiyon vb.) arıtma başlıkları altında toplanabilir.

Biyolojik arıtma metotları, atıksu içerisindeki biyolojik olarak parçalanabilen maddelerin mikroorganizmalar tarafından kısmen veya tamamen stabilizasyonunu hedefleyen ve yaygın olarak kullanılan giderim metotlarından birisidir. Biyolojik arıtmada kullanılan mikroorganizmalar doğal ortamlarında (aerobik/anaerobik/fakültatif) milyonlarca yıldır organik ve inorganik maddeleri ayrıştırmaktadırlar. Arıtma biyoteknolojisinde ise mikroorganizmalar, kontrollü çevresel koşullar altında, adaptasyon ve zenginleştirme gibi teknik işlemlerle geliştirilmişlerdir. Böylece parçalanmış materyal yelpazesi genişletilmiş ve bu materyallerin parçalanma hızları da artırılmıştır. Ancak son yıllarda biyolojik arıtma metotlarında gözlenen en büyük problem, yapay olarak yeni kimyasal bileşiklerin sentezlenmesiyle,

mikroorganizmaların kendilerine yabancı (xenobiotic) bu maddeleri metabolik faaliyetlerinde kullanmakta zorlanmalarınıdır.

Özellikle endüstriyel atıksular, bünyelerinde biyolojik parçalanmaya dirençli veya mikroorganizmalara karşı toksik etki gösteren maddeleri içerdikleri için özel bir konuma sahiptirler. Petrokimya endüstrisi atıksuları içerdikleri organik kirleticilerin bolluğu ve yapılarına göre değişen biyolojik parçalanabilirlik özellikleri açısından bu tür atıksulara iyi bir örnektir. Plastikler, sentetik elyaflar, sentetik kauçuk ve azotlu gübreler gibi öne çıkan petrokimyasal ürünler, dolaylı veya dolaysız olarak ham petrolden ve doğal gazdan türetilip piyasaya sunulmuş ürünlerdir. Bunun yanı sıra önemli kimya endüstrilerinin (boya, yapışkan, aerosol, zirai ilaçlar ve tıbbi ürünler) üretim safhalarında bir veya birden çok petrokimyasal ürün kullanılır.

Para-ksilen'den üretilen polimer nitelikli bir petrokimya ürünü olan tereftalik asit (1,4-benzen dikarboksilik asit) dünyada en çok üretilen 50 madde arasına girmektedir. Tereftalik asit (TA), özellikle polyester tekstil elyaf üretiminde temel polimer olarak yer alan polietilen tereftalat üretiminde, polyester filmlerinin imalatında (X-Ray filmleri, mikrofilmler, ses ve görüntü kayıt filmleri), besin paketlenmede, meşrubat şişeleri, yapıştırıcılarda, kaplamalarda ve daha birçok materyalin üretilmesinde kullanılır.

Geleneksel olarak TA atıksuları biyolojik olarak aktif çamur sistemleriyle arıtılırlar. Ancak aktif çamur sistemlerinin, atıksuyun dayanıklı yapıda olmasından dolayı yüksek hidrolik bekleme süreleri, ham atıksuda nütrientlerin olmamasından ötürü yüksek nütrient ihtiyacı, aşırı çamur üretimi ve havalandırma için yüksek enerji gereksinimleri gibi dezavantajları vardır. Birleştirilmiş anaerobik ve aerobik arıtma geleneksel aktif çamur sistemlerine göre ilgi çekici bir alternatiftir. TA atıksularının anaerobik olarak arıtılmasının avantajları; düşük çamur üretimi, enerji tüketimi yerine metan formasyonu ile enerji üretimi ve düşük nütrient ihtiyacıdır. Bundan başka, TA atıksularının yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) konsantrasyonu ve yüksek sıcaklıkları anaerobik ön arıtım sistemleri için faydalıdır.

Bu çalışmada TA'nın yukarı akışlı anaerobik filtre reaktörlerde parçalanabilirliği ve sentetik olarak hazırlanan atıksudaki diğer temel kirletici bileşiklerin TA'nın anaerobik parçalanması üzerine etkileri araştırılmıştır. Elde

edilen bulgulara Stover-Kincannon kinetik modeli uygulanarak substrat giderim hızının tespit edilmesi amaçlanmıştır.

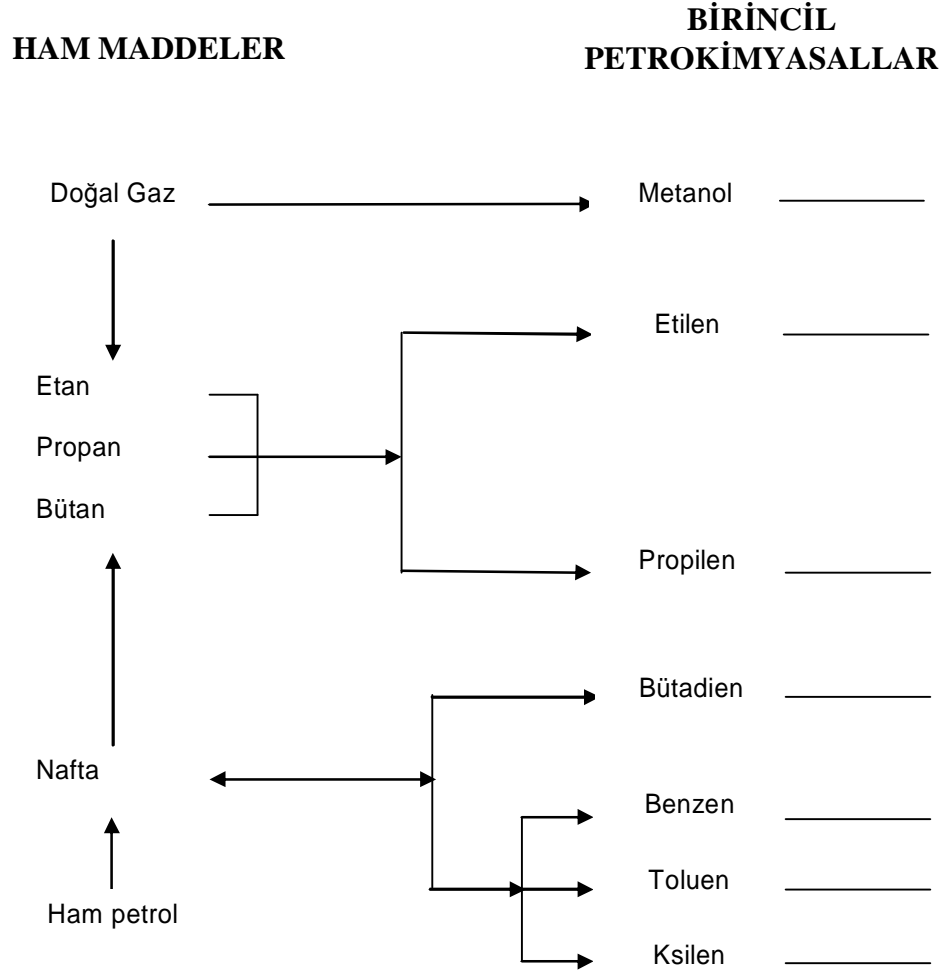
1.1. Petrokimya Endüstrisi

Petrokimya endüstrisi, birçok ticari kimyasal ve polimerleri kapsayan çok büyük bir endüstri alanıdır. Genel olarak, petrokimyasallar dolaylı ve dolaysız olarak ham petrolden türetilen ve kimyasal pazarında kullanılan bileşikler ve polimerlerdir. Başlıca petrokimyasallar arasında plastikler, sentetik elyaflar sentetik kauçuk, deterjanlar ve azotlu gübreler sayılabilir. Bunun yanı sıra, boya, yapıştırıcı, aerosol, zirai ilaçlar ve tıbbi ürünler üreten bir çok kimyasal endüstrinin üretim proseslerinde birincil ve ikincil ara ürünler hammadde olarak petrokimyasal kullanılır (Matar ve Hatch, 2000).

Petrokimyasalların üretimindeki ham madde, doğal gaz ve ham petroldür. Ancak kömür, yağ şisti ve katran gibi diğer karbonlu maddeler de petrokimyasal üretmek için işlenmektedir. Petrokimya endüstrisi esas olarak birincil ham maddelerden türetilmiş üç tip ara ürüne dayalıdır. Bunlar; C₂-C₄ olefinler (etilen, propilen ve bütadien), C₆-C₈ aromatik hidrokarbonlar (benzen, toluen ve ksilenler) ve sentez gazlardır.

Ham petrol ve doğal gazlar hidrokarbonlar ve değişen miktarlarda hidrokarbon olmayan bileşiklerin bir karışımıdır. Bu karışımda temelde olefinler yoktur ancak ham petrol ve doğal gazdaki C₂ ve daha ağır hidrokarbonlar hafif olefinlere dönüştürülerek bir çok petrokimyasalın üretiminde başlangıç materyali olarak kullanılır.

Aromatik hidrokarbonlar (C₆-C₈), ham petrolde çok düşük konsantrasyonlarda mevcut olup, teknik ve ekonomik olarak ayrılmaları uygun değildir. Ancak aromatik açıdan zengin bir karışım, katalitik reaksiyonlar ve parçalama işlemleri ile elde edilebilir ve kullanım için gerekli aromatikler daha sonra ekstrakte edilir. Doğal gaz ve rafineri gazlarından sıvılaştırılmış petrol gazları da (C₃-C₄) katalitik yollarla C₆-C₈ aromatikleri açısından zengin sıvı karışımlara dönüştürülebilir.



Şekil 1.1. Petrokimya endüstrisinde işlenen ham ve birincil ham maddeler (Matar ve Hatch, 2000)

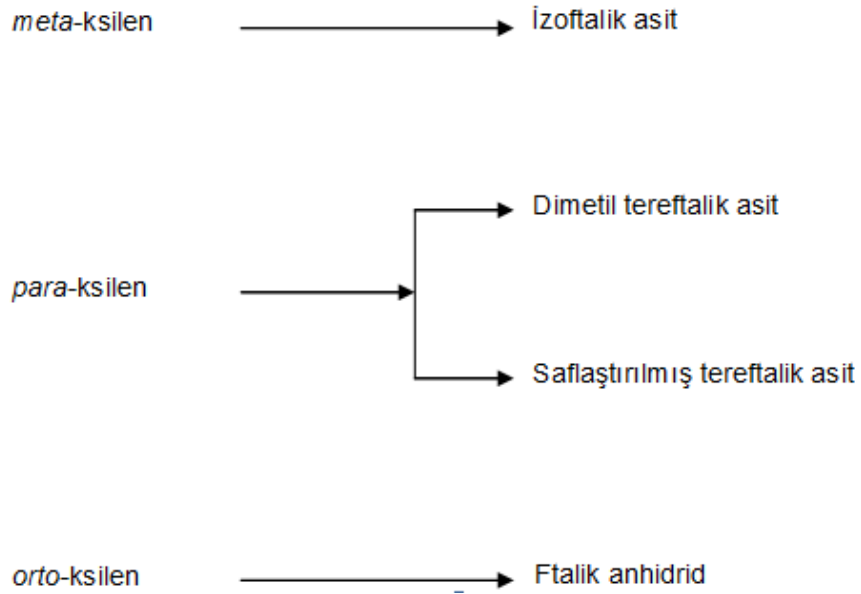
Petrokimyasalların üçüncü ara ürünü olan sentetik gazlar, doğal gaz veya ham petrol buharlarının yeniden yapılandırılması ile üretilir. Sentetik gazlar büyük miktarlarda üretilen amonyak ve metanolun ön ürünüdür.

1.1.1. Ksilen Kaynaklı Petrokimya Ürünleri

Ksilenler (dimetilbenzenler), üç izomerinin (*meta-*, *orto-* ve *para-*ksilen) karışımından oluşan aromatik bir karışımdır. Genellikle C₆-C₇ ve C₈ aromatiklerin katalitik reformasyonu (kısa zincirli moleküllerin birleşerek daha uzun zincirli oluşturması) ve parçalama ünitelerinden elde edilirler. Daha sonra ekstraksiyon-

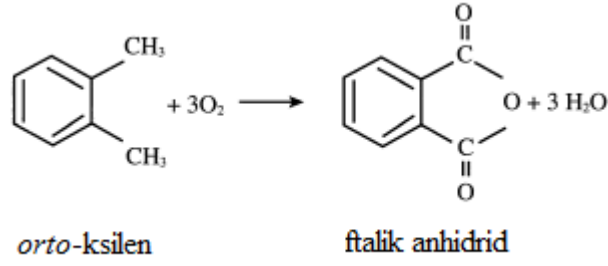
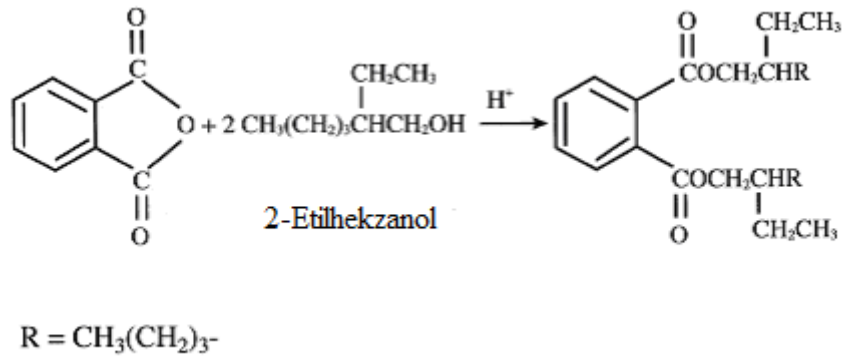
distilasyon ve izomerizasyon işlemleri ile çözültiden aromatik karışımın çekilmesi ile elde edilir.

Bu üç izomerden en önemlisi, polyester üretiminde kullanılan tereftalik asidin elde edildiği *para*-ksilendir. *meta*-ksilen ise en az kullanılan izomer olup genelde daha değerli olan *para*-ksilene izomerize edilir. Ksilene kimyası özellikle oksitlenmeye müsait metil gruplarının katılımlarına bağlıdır.



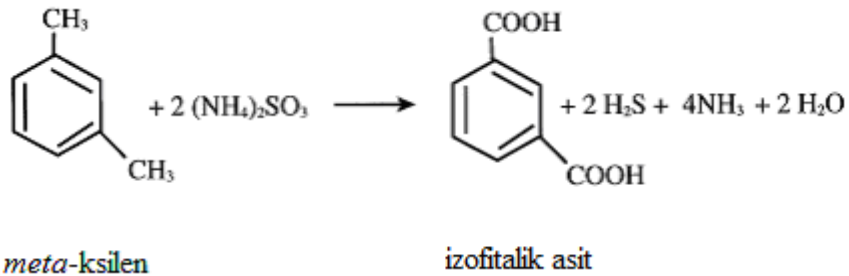
Şekil 1.2. Ksilene izomerlerinden üretilen kimyasallar

Orto-ksilenden üretilen ftalik anhidrid genellikle, C₄-C₁₀'lu alkollerle tepkimeye sokularak plastikleştiricilerin eldesinde kullanılır. En önemli polivinil klorür (PVC) plastikleştiricisidir. PVC plastikleştiricisi ftalik anhidrid ile 2- etilhekzanolün reaksiyonu sonucu üretilir. Ftalik anhidrid aynı zamanda boya ve yapıştırıcı yapımında kullanılan alkit reçinelerinin ve polyesterlerin üretiminde kullanılır.

Şekil 1.3. *Orto*-ksilen oksidasyonu ile ftalik anhidridin eldesi

Şekil 1.4. Ftalik anhidrit ve etilhekzanol'dan polivinil klorür (PVC) plastikleştirici eldesi

Meta-ksilenin, sıvı fazda amonyum sülfid varlığında oksidasyonu ile izoftalik asit üretilir. İzofthalik asidin ana kullanım alanı diğer ftalik asitlere nazaran aşınmaya ve basınca daha dayanıklı polyesterlerin üretilmesidir. İzofthalik asitten üretilen polyesterler daha çok plastik döküm kalıplarında kullanılır. Ayrıca izofthalikten üretilen izofthalonitril tarımsal kimyasalların üretiminde kullanılır.

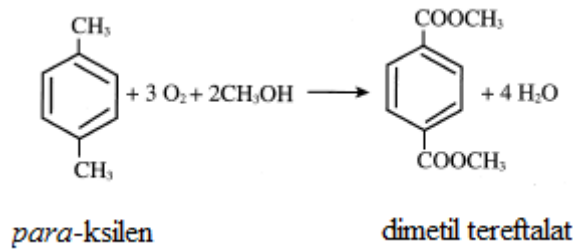
Şekil 1.5. *Meta*-ksilenin sıvı faz oksidasyonu ile izofthalik asit eldesi

1.1.2. Tereftalik Asit Üretim Prosesleri

Polimer nitelikli tereftalik asit, petrokimya ürünlerinin yer aldığı kimyasal pazarında büyük miktarlarda üretilen bir bileşiktir. Polyester tekstil elyafları temel üretim amaçları arasındadır. Diğer önemli son ürünleri olarak karbonatlı içecekler için şişe yapımında kullanılan (PET şişeleri) polyester reçineleri, ses ve görüntü bantları, bilgisayar, paketlenme ve dekorasyon sektörlerinde sıklıkla kullanılan malzemelerin yapımında kullanılan polyester filmlerin üretimidir. Daha küçük miktarları, bazı teknik plastiklerin yapımı için üretilir (Savostianoff, 1990).

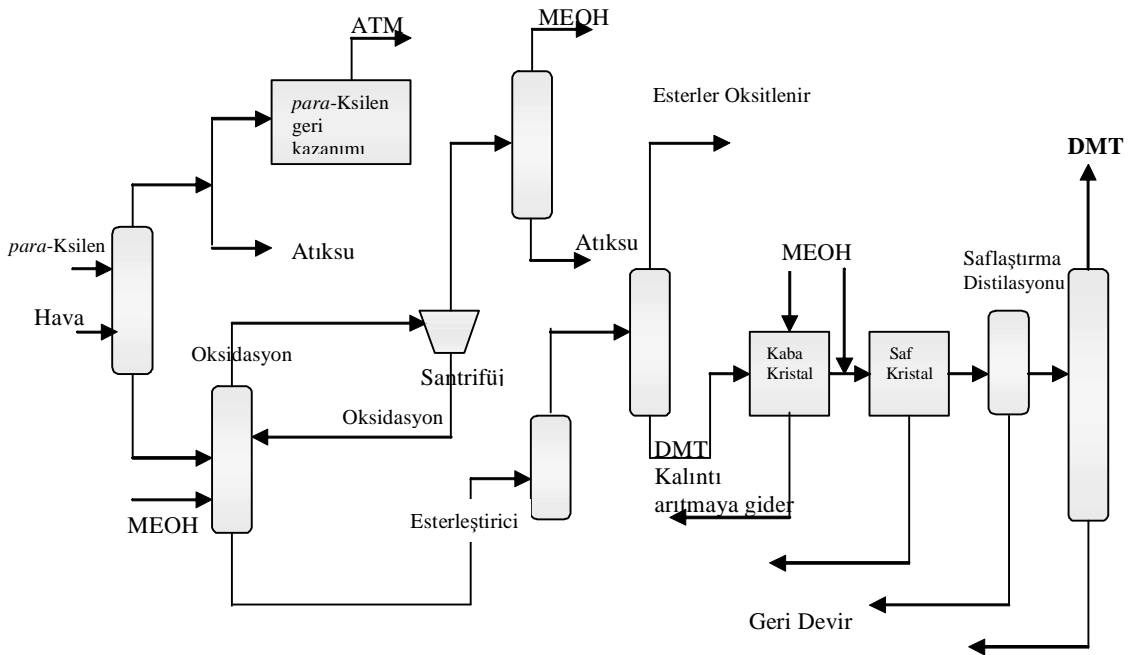
Tereftalik asit, bütün dünyada en çok üretilen 50 kimyasal arasına girmektedir (Weber, 1984). Üretimi 1997 yılında 18,22 milyon ton iken bu miktar 2002 yılında 26.12 milyon tona ulaşmış olup yıllık ortalama büyüme hızı %7,5 olarak öngörülmektedir. Tereftalik asit üretiminde lider ülke konumunda olan Amerika Birleşik Devletleri'nin yanı sıra Çin, Japonya, Güney Kore, Meksika, Brezilya ve Avrupa Birliği üye ülkeleri de diğer ana üreticileridir (Karthik ve ark. 2008).

Petrokimya endüstrisinden üretilen birincil hammadde olan *para*-ksilenin kullanıldığı tereftalik asit (1,4-benzen dikarboksilik asit) üretiminde kullanılan teknolojiye bağlı olarak farklı prosesler kullanılabilir. Tereftalik asit ticari olarak ilk üretilmeye başlandığında uygulanan metot, *para*-ksilenin seyreltik nitrik asit ve hava ile oksidasyonudur. Ancak eski prosesler çok saf olmayan tereftalik asit üretimine neden olmaktadır. Bu sebeple saf tereftalik asidin sentezi için öncelikle dimetil tereftalatın (DMT) elde edildiği prosesler kullanılmıştır (Şekil 1.6.).



Şekil 1.6. Dimetil tereftalat sentezi

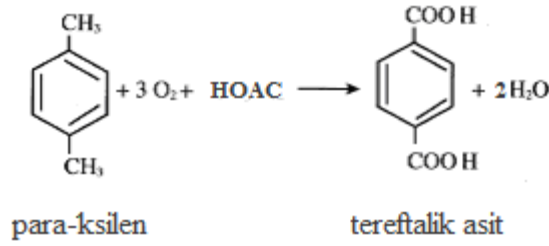
Elde edilen DMT'nin esterifikasyonu sonucu saf TA'nın üretilmesi gerçekleştirilmektedir. Bu süreçte gerçekleşen reaksiyonlar ekzotermiktir ve su üretir. Açığa çıkan su, çözücünün geri kazanıldığı distilasyon ve dehidrasyon ünitesinde sistemden uzaklaştırılır. Böylece oksidasyon katalizörleri ile beraber asetik asit reaktöre geri döner. Oluşan TA kristallendirilerek saflaştırılır ve reaksiyona girmemiş ksilen ile su sistemden uzaklaştırılır. DMT üretiminin proses akım şeması Şekil 1.7.'de genel olarak görülmektedir.



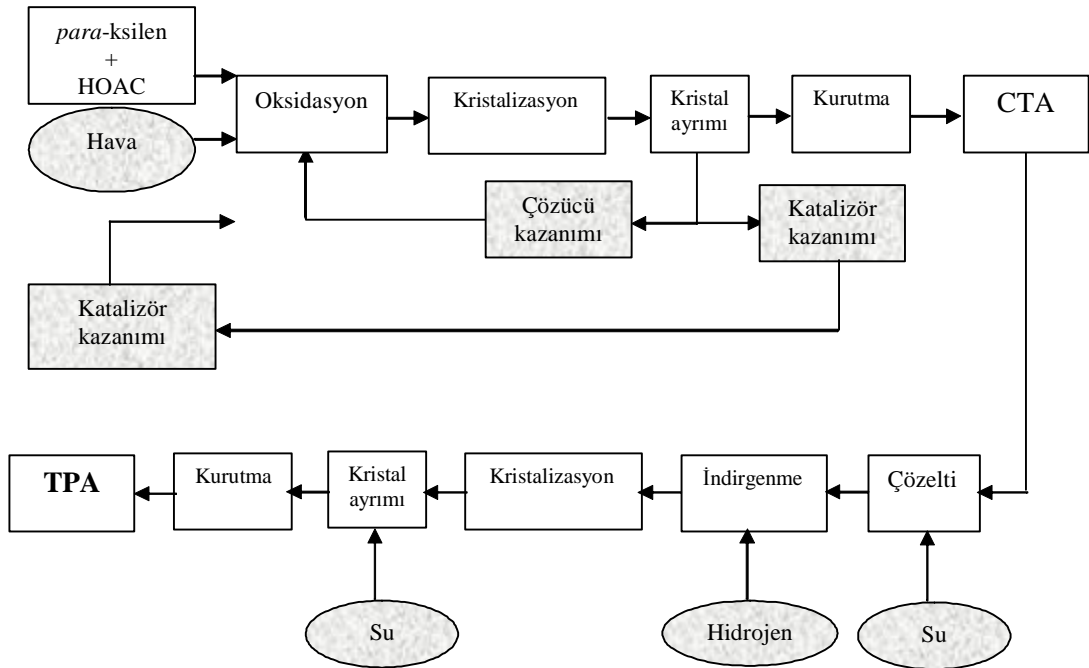
Şekil 1.7. DMT üretim akım şeması

Modern teknolojilerde tereftalik asit üretimi, dünyanın tereftalik asit üretiminde lider kuruluş olarak tanımlanan America Amoco Grubu tarafından (1990 yılında dünya dünyadaki toplam üretiminin %75'ini gerçekleştiren) patenti alınmış, iyi kurgulanmış bir prosesle yapılmaktadır (Macarie ve ark., 1992). Bu süreçte TA üretimi iki adımda gerçekleştirilir. İlk adımda, *para*-ksilenin hava varlığında asetik asitin çözücü olarak kullanıldığı, kobalt ve mangan ile katalizlenmiş sıvı faz oksidasyonu ile kaba tereftalik asit (Crude Terephthalic Acid, CTA) üretilir. CTA sıvı kısımdan santrifüj ile ayrılır ve asetik asit ve katalizörler, distilasyon ve dehidrasyon ile geri kazanılır. TA üretimindeki ikinci adımda ise çözücü olarak

suyun kullanıldığı CTA'nın iyileştirilmesi gerçekleştirilir. Devamında safsızlıkların hidrojenasyon ile giderilip kristallendirilmesi ile saflaştırılmış tereftalik asit (Purified Terephthalic Acid, PTA) elde edilir (Bemis ve ark., 1982). Şekil 1.8.' de para-ksilenden TA sentez reaksiyonu gösterilirken genel proses akım şeması ise Şekil 1.9'da gösterilmiştir.



Şekil 1.8. Tereftalik asit sentezi



Şekil 1.9. Saf tereftalik asit (PTA) üretim akım şeması (Amoco Grup)

Özetle, TA basit bir oksidasyon ve hidrojenasyon işlemlerini takiben saflaştırma sonucu elde edilirken DMT bir seri oksidasyon ve metanol ile esterifikasyonunu takiben distilasyon ile elde edilir (Bemis ve ark. 1982).

1.2. Petrokimya Endüstrileri Atıksularının Arıtımı

Kimya ve petrokimya endüstrisi (KPE) her yıl, dünya çapında binlerce bileşik üretmekte ve hızla gelişmektedir. KPE'nin küresel pazarı çok büyük olup sadece Amerika'da 26 şirketin 2004'ün ilk dokuz ayındaki satışları 110,4 milyardır (Flores et al., 2006). KPE, Amerika'da 20. yüzyılın ortalarında hızla gelişmeye başlamış sonra Avrupa, Japonya ve diğer gelişmekte olan ülkelere sıçramıştır. KPE'nin bütün ekonomik faydalarına rağmen ciddi çevre problemlerine yol açtıkları vurgulanmaktadır. KPE, organik ve inorganik maddeleri içeren yüksek miktarda atıksu üretimine neden olmaktadır. 1970'li yıllara kadar atıksu deşarj kriterleri sadece BOİ₅ ve askıda katı madde parametrelerini içermekte idi. Sonuçta bu endüstrilerdeki atıksu yönetimi yeterince gelişmemiş ve sıklıkla kimyasal ve fiziksel ön arıtma ile sınırlı kalmıştır (Trobisch, 1992). Atıksuların arıtımı için genellikle toprak lagünler biyolojik arıtma için kullanılırken alan kısıtlaması yüzünden aktif çamur ve damlatmalı filtreler de kullanılmaya başlanmıştır (Eckenfelder ve Englande, 1996). Ancak toprak lagünlerin yer altı suyu kirliliğine neden oldukları tespit edilince, insan sağlığına ve su yaşamına potansiyel zararı bulunan özel bileşiklerin deşarjına dair daha sıkı çevresel düzenlemeler getirilmiştir. Bu zaman içerisinde, KPE atıksularının arıtılması için yeni teknolojiler geliştirilip uygulanmıştır. Bunların bir çoğu organik bileşikleri biyolojik (aerobik, anaerobik) ve fizikokimyasal (kimyasal oksidasyon, yakma, ıslak oksidasyon) yollarla okside etmek üzerinedir.

1.2.1. Petrokimya Endüstrisi Atıksularının Genel Özellikleri

Petrokimya endüstrisinde kullanılan ham maddeler, özellik bakımından birbirinden çok değişik atıksuların olduğu çok farklı proseslerle ürünlere dönüştürülürler. Bu nedenle, petrokimya endüstrisinin karmaşıklığından dolayı, bu sektörde oluşan atıksu özelliklerini genellemek oldukça zordur (Carmicheal ve Strzeppek, 1987). Bu durum, aynı son ürünü elde etmek için ham maddenin ve üretim teknolojisinin bir işletmeden diğerine göre değişmesi ile çıkan atıksuyun farklı

özelliğinde olmasıyla daha da karmaşık hale gelebilir. Petrokimya endüstrisi üretim prosesinde onarım faaliyetleri ve ayarlamalardan dolayı pH, sıcaklık ve içeriğinde dalgalanmalar bu tür atıksuların genel özelliğidir (Kleerebezem, 1999a). Bu dalgalanmalar biyolojik arıtma öncesi geniş hacimli dengeleme havuzlarında bekletilmesini gerektirmektedir. Petrokimya endüstrilerinde su üç temel amaç için kullanılmaktadır; soğutma suyu (%80 v/v) , buhar üretimi(%5 v/v) ve proses suyu (%15 v/v) (Carmicheal ve Strzepek, 1987).

Genel olarak petrokimya endüstrisi atıksularında yaklaşık 100 çeşit kirletici bileşik bulunmaktadır. Toplam kirletici yükün %80'nini 10 adet anahtar ürün üstlenmektedir. Bir petrokimya endüstrisi için arıtma tesisi tasarlanmadan önce kirletici akımlarının nerede oluştuğunu, kirleticilerin konsantrasyonlarını ve bir ön arıtımla ayrılabilirlik özelliklerini bilmek gerekir (Berne ve Cordonnier, 1995). Petrokimya endüstrisi atıksularındaki kirleticilerin bir kısmı katı fazda olup fiziksel bir ön arıtma ile kolayca ayrılabilir. Böylece bu bileşiklere atıksuda karşılaşılsa bile problem yaratmadan uzaklaştırılabilir. Atıksudan uzaklaştırılması gereken kirleticilerin bazıları ise suda çözünen ve suda çözünmeyen formlarda bulunabildikleri gibi ek olarak, suda yüksek miktarda çözünen gazlar da mevcuttur. Kirleticiler üretim prosesindeki ara ürünleri ve son ürünleri de içerebilir. Bu sebeple atıksuların karakterizasyonu giderim metotlarının seçiminde büyük öneme sahiptir.

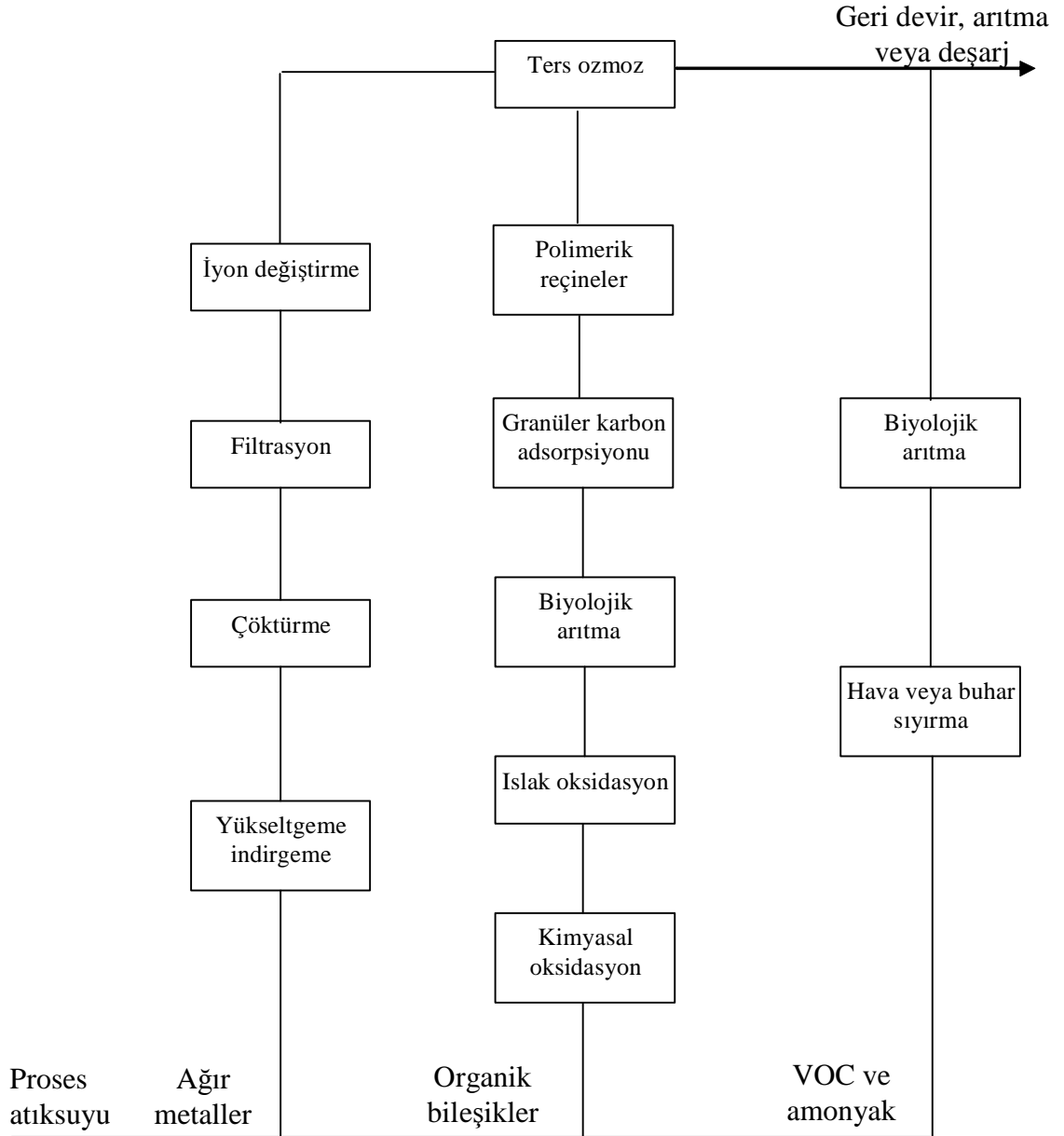
Petrol rafinasyonu tesislerinin atıksularındaki temel kirleticiler; alifatik ve aromatik bileşikler, olefinik hidrokarbonlar, fenoller, merkaptanlar, H₂S ve tuzları, amonyak ve siyanürdür. Atıksudaki çeşitli alifatik ve aromatik organikler ise; izopropanol, etilenoksit, aseton, sikloheksan, ksilen, toluen ve benzen olarak tespit edilmiştir (Woodard, 2001).

Evsel atıksu özelliklerini belirlemede kullanılan biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ₅), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), azot bileşikleri gibi yaygın parametrelerin dışında petrokimya endüstrilerinin atıksularını tanımlamada hidrokarbonlar, fenoller, alkilfenoller ve sülfür bileşikleri gibi özel parametrelere de ihtiyaç vardır. Aşağıdaki çizelgede bazı petrokimya endüstrileri atıksularının özellikleri sunulmaktadır.

Çizelge 1.1. Rafinasyon işleminden veya bazı organik kimyasalların üretiminden kaynaklanan atıksuların özellikleri (Flores ve ark., 2006)

| Ürün veya atıksu | AKM (mg/L) | KOİ (mg/L) | BOİ ₅ (mg/L) |
|-------------------------------|-------------|------------------|-------------------------|
| Asetaldehit | 150 – 300 | 40.000 – 60.000 | 15.000 – 25.000 |
| Akrilitler | 50 – 100 | 2.000 – 3200 | 1000 – 2000 |
| Akrilonitril | 80 – 150 | 600 – 1200 | 200 – 500 |
| Aspartam | 200 – 2000 | 10.000 – 30.000 | 7000 – 20.000 |
| Dimetil tereftalat (DMT) | Uygun değil | 17.000 – 142.000 | Uygun değil |
| Esterler | 20 – 100 | 10.000 – 20.000 | 5000 – 12.000 |
| Etanolamin | ~0 | 200 – 424 | 110 – 236 |
| Etilen ve propilen | 20 – 40 | 800 – 1200 | 400 – 600 |
| Ketonlar | 50 – 100 | 20.000 – 40.000 | 10.000 – 20.000 |
| Metil ve etil paraton | 50 – 100 | 4000 – 6000 | 2000- 3500 |
| Naylon ara ürünleri | ~0 | 9000 – 16.000 | 5000 – 9000 |
| Kömürden petrol üretimi | Uygun değil | 8000 – 18.000 | Uygun değil |
| Organik asitler | 100 – 200 | 5000 – 15.000 | 300 – 600 |
| Organik fosfat bileşikleri | 200 – 400 | 1500 – 3000 | 500 – 1500 |
| Polietilen tereftalat | ~0 | 12.000 – 18.600 | 7800 – 13.400 |
| Ftalat plastikleştiriciler | 92 – 164 | 5000 – 13.900 | 3400 – 9500 |
| Ftalik and maleik anhidridler | 20 – 50 | 150 – 300 | Uygun değil |
| Fenol (toluenden) | Uygun değil | 18.000 – 30.500 | Uygun değil |

Bu atıksular genellikle yüksek KOİ değerleri, çözülmüş katı madde içerikleri ve bazı ağır metal miktarları ile karakterize edilirler. Askıda katı madde içerikleri genelde düşük olup bazı durumlarda sifıra yakındır. Petrokimya endüstrilerinde kullanılan proses suları genellikle deiyonize sular olduğundan oluşan atıksuların biyolojik arıtılması için gerekli N ve P gibi nütrientleri içermezler (Cheremisinoff, 1996).



Şekil 1.10. Petrokimya endüstrileri atıksularının arıtılması için uygun teknolojiler (Eckenfelder ve Englade, 1996)

Petrokimya endüstrilerinin atıksularının arıtılmasındaki diğer bir husus ise kirleticilerin toksisitesi ve biyolojik parçalanabilirliğidir. Bu durum atıksuyun özelliklerinin bilinmesi kadar önemli bir konudur. Çizelge 1.1'den, atıksuların biyolojik parçalanabilirliğin bir ölçüsü olan BOİ/KOİ oranlarına bakıldığında bu sulardan bazılarının biyolojik sistemlere (aerobik veya anaerobik) direkt olarak verilemeyeceği görülür. Diğer bir durum ise, atıksuyun biyolojik parçalanmaya karşı

mukavemetinin çok fazla veya toksik olmasıdır. Böyle özellikteki sular ya fizikokimyasal-biyolojik arıtma metotlarının kombinasyonu ya da sadece fizikokimyasal proseslerle arıtılmalıdır (Gulyas, 1997). Petrokimya endüstrisi atıksularının arıtılması başarılması hedeflenen amaca bağlıdır ki bunlar; geri dönüşüm, kanalizasyon veya alıcı ortama deşarj gibi amaçlardır. Petrokimya endüstrisi atıksular için kullanılabilir teknolojilerin bir kısmı Şekil 1.10.'da verilmiştir.

1.2.2. Petrokimya Endüstrisi Atıksuları ve Toksikite

Bir petrokimya endüstrisi atıksularının biyolojik metotlarla arıtılıp arıtılmayacağı içerdiği organik ve inorganik bileşiklere ve onların konsantrasyonlarına bağlıdır. Bu maddelerin konsantrasyonlarının onları arıtmak için kullanılan farklı mikrobiyal gruplara toksik etki gösterecek kritik seviyelerde olup olmadığını sorgulamak için literatürde yayınlanmış bilgilerden faydalanmak gerekmektedir (Blum ve Speece, 1991).

Bazı petrokimya endüstrisi atıksularının içerdiği toksik (fenolik bileşikler ve halojenli organikler) ve zor parçalanabilen maddeler (asetonitril ve siklohekzan) biyolojik arıtma sistemlerinin dizaynını sınırlayan veya maliyetini arttıran etkenlerdir. Petrokimya endüstrisi atıksuyu içerisinde bulunan organik kökenli bileşiklerin giderilmesi için sıklıkla uygulanan biyolojik arıtma tesislerinin başarısı, bu arıtmada kullanılan karışık kültürün toksik ve zor parçalanmış maddelere karşı toleransına ve adaptasyon sürelerine bağlıdır.

Sanılanın aksine, anaerobik mikroorganizmalar aerobik mikroorganizmalarla karşılaştırıldığında toksik bileşiklere karşı hassasiyetleri çok düşük değildir (alkoller ve klorlu alifatik bileşikler hariç). Bu durum, aerobik veya anaerobik olarak arıtılması düşünülen toksik özellikteki bir atıksuyun biyolojik arıtmadan önce özel ön arıtım metotlarına ihtiyacı olduğu ve/veya biyokütlenin alıştıırılması ve/veya özel reaktör tiplerinin dizaynı anlamlarına gelmektedir (Gulyas, 1997). Örneğin mikroorganizmalar için aşırı toksik olan formaldehit ve hidrojen siyanür gibi bileşikler yüksek konsantrasyonlarda (sırasıyla; 10g/L ve 125 mg/L) anaerobik

yollarla parçalanabilmektedir (Zouberg ve de Been, 1997; Gijzen ve ark., 2000). Ancak anaerobik biyokütlenin daha düşük olan büyüme hızından dolayı aerobiklere nazaran toksik yüklemelerden etkilenmeleri daha fazla olup eski popülasyonlarına kavuşmaları için geçen süre daha uzun olmaktadır. Ancak modern bir yüksek hızlı anaerobik reaktördeki biyokütle miktarının klasik aktif çamur sisteminkinden 10-20 kez fazla olması durumu tersine çevirebilmektedir (Moreno-Andrade ve Buitron, 2003).

Bir atıksuyun içerdiği organik maddelerin yapısına göre potansiyel toksisiteyi hakkında kesin yargıya varılmasını sağlayacak prensipler yoktur. Buna rağmen esterler, ketonlar ve karboksilik asitlere; kimyasal olarak daha reaktif olan aldehitler, nitro ve klorlü bileşiklere nazaran toksik özelliği olmayan kimyasallar denilebilir. Ayrıca, bu tür bileşikler söz konusu olduğunda, reaktivliği arttıran doymamış karbon yapılarının varlığında toksisitenin artabileceği de söylenebilir. Bunun tam tersine alifatik bileşiklerde karbon zincirinin uzamasıyla toksisitenin azalabileceği de söylenebilir (Chou ve ark., 1978; Sierra-Alvarez ve Lettinga, 1977).

Bir bileşiğin biyolojik parçalanabilirliği, kimyasal yapısı, sorbsiyon özellikleri, uçuculuk, iyonik karakter, çözünürlük, konsantrasyon, çevresel koşullar (pH, sıcaklık vb.) ve taşıyıcı elektron alıcıları için uygunluk gibi çeşitli fiziksel ve biyokimyasal özelliklerine bağlıdır. Organik bileşiklerin biyolojik parçalanması uygun elektron alıcısına bağlı olarak aerobik veya anaerobik şartlar altında olabilir. Proton ve bikarbonatların indirgenmesi, metanojenik şartlarda kullanılan temel elektron alıcılarıdır. Aerobik ve anaerobik koşullar altında biyolojik parçalanma tamamen farklıdır. Örneğin aromatik bileşikler, aerobik şartlar altında monooksijenaz ve dioksijenaz enzimleriyle halka parçalanmasından önce aromatik halkaya oksijenin girmesiyle birkaç ara ürün oluşurken anaerobik ortamda indirgenmeye tabii tutulur (Kuang ve Wang, 1994).

1.3. Tereftalik Asit Atıksularının Özellikleri

Tereftalik asit üretiminde yer alan her iki adımda da atıksular oluşmaktadır. CTA üretiminde kullanılan asetik asit çözücüsünün ve katalizörlerin geri kazanımı

esnasında özellikle asetik asit içeren konsantre atıksular çıkar. Bunun yanı sıra, kristal ayrımı için yapılan santrifüj sonrasında safsızlıkların sıvı kısımda çökmesiyle, başlıca tereftalik asit içeren su muhteviyatı düşük, katı bir atık akışı (kalıntı) oluşur. CTA'nın saflaştırılması esnasında üretimine nazaran daha çok miktarda ama daha düşük kirletici konsantrasyonlarında atıksu oluşur. Bununla beraber her bir TA tonu başına KOİ'si 5-20 kg.m⁻³ olan 3-10m³ atıksu üretilir. Ham atıksuyun pH'ı 3 ila 5 ve sıcaklığı 40-50°C'dir. Atıksudaki başlıca bileşikler, azalan konsantrasyonlarına göre; tereftalik asit, asetik asit, benzoik asit ve *para*-toluik asittir (4-metilbenzoik asit). Bulunması muhtemel minor bileşikler 4-formilbenzoik asit, metil asetat ve geri kazanılamayan para-ksilendir (Duffel, 1993; Liangming ve ark., 1991; Macarie ve ark. 1992; Pereboom ve ark., 1993).

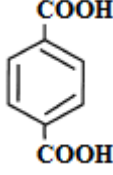
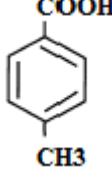
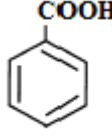
NaOH ile nötralizasyon sonrasında (ve tereftalatin çözünmesinden sonra) bütün asitler sodyum tuzları halinde bulunur ve bundan dolayı asetat, benzoat ve tereftalat olarak adlandırılır. Benzer şekilde üretilen DMT'nin atıksuları ise yüksek konsantrasyonlarda asetik asit, metanol, formik asit ve formaldehit içerir. Çizelge 1.2'de tereftalik asit ve dimetil tereftalat üretiminden kaynaklanan atıksuların temel bileşenleri ve bu bileşenlerin atıksuyun toplam KOİ'si içerisindeki %'leri verilmektedir.

Çizelge 1.2. Tereftalik asit ve dimetil tereftalat atıksularının genel özellikleri (Fajardo ve ark., 1997)

| Parametre | TA | | DMT | |
|--------------------------|-------------|----------|------------|-----------|
| | (g/L) | %KOİ | (g/L) | %KOİ |
| pH | 4,5 | - | 1,6 – 3 | - |
| KOİ | 4,4 – 9,5 | - | 17 – 142 | - |
| KOİ/BOİ ₅ | 1,4 – 1,7 | - | 1,14 | - |
| TPA | 1,1 – 2,67 | 31 – 39 | 0,4 – 0,5 | 1,4 – 3,8 |
| <i>para</i> -toluik asit | 0,3 – 0,7 | 10 – 19 | 1,14 – 2 | 8 – 14 |
| Benzoik asit | 0,05 – 0,45 | 1 – 13 | 0,05 – 1,5 | 0,6 – 5,9 |
| Asetik asit | 0,5 – 2 | 5,3 – 30 | 2,5 – 41 | 11 – 61 |
| Metanol | 0 | 0 | 0,5 – 76 | 1,8 – 80 |
| Formik asit | 0 | 0 | 1,2 – 13 | 0,3 – 9,1 |
| Formaldehit | 0 | 0 | 1,45 – 7,6 | 3,4 – 21 |

Çizelge 1.3'te ise TA üretiminden kaynaklanan atıksuların temel bileşenleri olan TA, p-tol ve BA'nın genel özellikleri verilmektedir.

Çizelge 1.3. Tereftalik asit atıksularındaki temel organik kirleticiler

| |  |  |  |
|--------------------------|---|--|---|
| İsim | Tereftalik asit | <i>para</i> -Toluik asit | Benzoik asit |
| Molekül Ağırlığı | 166 | 136 | 122 |
| KOI eşdeğeri | 1,44 | 2,11 | 1,97 |
| Suda çözünürlük (g/100g) | 0,0019 (25°C) 0,04 (100°C) | - 1,3 (100°C) | 0,2 (17°C) 2,2 (75°C) |
| pK | 3,54 - 4,46 | 4,36 | 4,2 |

1.4. Tereftalik Asit Atıksularının Arıtılması

Son 20 yılda, organik maddenin CH₄ ve CO₂'ye dönüştürüldüğü anaerobik arıtma teknolojileri, fizikokimyasal ve aerobik arıtma gibi diğer arıtma metotlarına nazaran avantajları ile hızla büyümüş ve ilgi odağı haline gelmiştir. Anaerobik arıtma ilk uygulamalarındaki eksikliklere rağmen (yavaş büyüme hızı ve toksik maddelere karşı dayanıksızlık şüphesi gibi) ki bu eksiklikler çok büyük reaktör hacmi ve işletmede beceriksizlikler olarak genellenebilir, geliştirilen yeni nesil reaktörlerle bu dezavantajların üstesinden gelinmiştir. Bu reaktörlerde biyokütlenin yavaş büyüme problemi biyofilm formunun sabitlenmesi (Aşağı akışlı anaerobik filtreler, aşağı akışlı sabit film reaktörler) veya hareketli (akışkan yataklı reaktörler) olmasıyla desteklenmiş veya iyi çökeltme karakterine sahip biyokütle ile (anaerobik kontak, yukarı akışlı çamur örtü reaktörler, genişletilmiş granüler çamur yatakları) üstesinden gelinmiştir. Bu gibi modifikasyonlarla reaktör içindeki çamur bekleme süresi hidrolik yükleme zamanından bağımsız hale gelmiştir. Böylece kısa HRT'lerde yüksek organik yükleme hızları elde edilebilmiştir. Sonuç olarak önceki dizaynlardan daha düşük reaktör hacimlerine ve kararlı işletim şartlarına ulaşılmıştır.

Günümüzde anaerobik arıtma teknolojik olgunluğa bir çok uygulamasıyla ulaşmıştır. Bugüne kadar anaerobik arıtma büyük çoğunlukla (işletmedeki reaktörlerin %76'sı) besin ve besin ile alakalı endüstrilerin (fırın, bira, kesimhane, peynir, şeker, meyve suyu, nişasta, maya, şarap, balık ve patates işleyen endüstriler) arıtma sularını arıtmaktaydı. Anaerobik arıtma, ancak son yıllarda, lağım sularının ve

kağıt ve kağıt hamuru endüstrilerinin atıksularının arıtılmasında yoğun olarak kullanılmaya başlanmıştır.

1.4.1. Fiziksel ve Kimyasal Ön işlemler

Bazı kimyasal ve petrokimyasal atıksular; içerdikleri anaerobik parçalanmaya dirençli organik bileşikler, toksik maddeler veya uygun olmayan şartlardan dolayı (ör. yüksek tuzluluk) anaerobik yolla direkt olarak arıtılamayabilir. Bazı ön işlemler ile bu tür problemlerin üstesinden gelinebilir. Elektrokimyasal, kimyasal ve fotokimyasal oksidasyon ve ozonlama yolu ile moleküllerin yapısının bozularak (aromatik maddelerin çekirdek yapısının bozulması ve polimerik zincirlerin kırılması, yapıya oksijen dahil olması) biyolojik parçalanabilirliklerini arttırmak ve toksik etkilerini azaltmaya izin verebilir. Yüksek tuzluluk, organik maddelerin geçebildiği ancak mineral tuzların seçici filtrasyon ile tutulduğu membranlarla giderilebilir. Bu gelişmiş sistemleri kullanmadan, sadece basit işlemlerle bile bazı durumlarda toksisite problemleri engellenebilir. Bu konuya ilişkin, proteinlerle reaksiyona girip onların yapısını bozmasından dolayı mikroorganizmalara karşı yüksek toksik etki gösteren formaldehit örneği verilebilir. Yüksek pH (11-12) ve sıcaklıkta (110°C) formaldehit; şeker, metanol ve formik asit karışımına dönüşür. bu sistem DMT üretiminden kaynaklanan atıksuların içerisinde bulunan formaldehitin (2-3 g/L) detoksifikasyonunda pilot ölçekli bir tesiste başarı ile uygulanmıştır (Macarie, 2000). Aksi halde suyun çok yüksek oranlarda seyreltilmeden anaerobik olarak arıtılması mümkün görülmemektedir.

Basit çözümlere diğer bir örnek ise PTA üretiminden kaynaklanan atıksulardır. pH değerlerinin TA'nın $pK_{a1,2}$ değerlerinin altına düşürülmesiyle zor parçalanabilir olarak tanımlanan ve KOİ fraksiyonunun yaklaşık %40'ına tekabül eden TA'yı çökeltilmek büyük oranda mümkün olmaktadır. Ancak çökeltilerek atıksudan uzaklaştırılan TA'nın nihai bertarafı, aşılması gereken bir sorun olarak kalmaktadır.

1.4.2. Biyolojik Metotlar

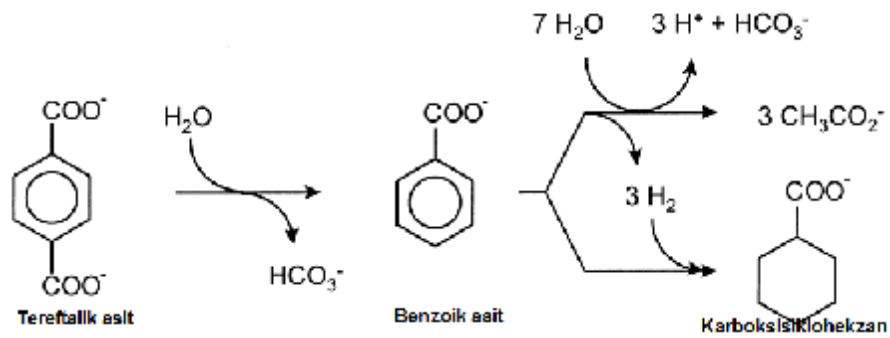
Bu tür suların anaerobik olarak arıtılmasındaki ilk çalışmalar 1970'li yılların başında başlanılmıştır. Örneğin, 1973'te Hovious ve ark. petrokimya endüstrisi atıksularının ön arıtımında anaerobik lagünlerin etkinliğini araştırmak için pilot ölçekli bir tesiste denemeler yapmışlardır. Birkaç yıl sonra Chou ve ark. (1978) petrokimya ve kimya endüstrisi atıksularında bulunan ve metanojenik fermantasyonla parçalanabilen 41 adet organik bileşiğin olduğu bir liste hazırlamışlardır. Bütün bu erken dönem çalışmalara rağmen ancak 1981 yılında kimya endüstrisi atıksularının arıtıldığı iki adet yüksek hızlı anaerobik reaktör inşa edilebilmiştir. 1989 yılında bu tür endüstrilerin atıksularını arıtan 19 adet gerçek ölçekli reaktör inşa edilmiştir. 1990'dan günümüze bu alandaki endüstrilerin atıksularını arıtmak için kurulan anaerobik tesislerin hızı 2,1 reaktör/yıl'dan 4.6'ya yükselmiştir.

Anaerobik teknolojinin bu sektör bazında gelişiminin yavaş olması anaerobik arıtma tesisleri inşa eden firmaların ve petrokimya endüstrilerinin bu tür endüstri atıksularındaki bileşiklere karşı anaerobik bakterilerin aerobiklere nazaran daha hassas olduklarını kabul etmelerinden ileri gelmektedir. Ancak, aerobik ve anaerobik bakterilerin toksisite toleranslarının karşılaştırıldığı bir çalışma böyle bir kabulü doğrulamamıştır (Blum ve Speece, 1991). Hatta bazı durumlarda, anaerobik parçalanma bazı moleküllerin parçalanmasındaki başarının anahtarıdır. Örneğin, 1981'de Amerika Birleşik Devletleri'ndeki bir kimya endüstrisindeki aktif çamur tesisi, iki farklı kaynaktan gelen atıksuları arıtmada yetersiz olmuştur. Bunlarda birincisi biyolojik olarak kolay parçalanabilen bileşiklerden oluşmasına rağmen içerdiği ağır metallerin yüksek konsantrasyonları (5- 500 mg/L) aerobik bakterilere toksik etki göstermiştir. İkinci atıksu ise aerobik parçalanmaya dayanıklı organik bileşenleri içermektedir. Aerobik arıtmanın önüne anaerobik reaktör uygulaması ile, hem metallerin toksik olmayan metal sülfid formunda çökmesi sağlanmış hem de aerobik olarak parçalanması zor olan organik bileşiklerin kimyasal yapıları değiştirilerek aerobik arıtmada parçalanabilen formlara dönüştürülmüştür.

Daha önce de belirtildiği gibi anaerobik reaktörlerin ilk başlarda uygulama alanı uçucu yağ asitlerinin, metanolün, ve glikozun bulunduğu nispeten kolay parçalanabilen atıksuların arıtılmasıydı. Eğer, 1986'de Shell'in yüksek konsantrasyonda benzoik asit içeren atıksuyunu ve 1981'de bir kimya endüstrisinin atıksuyunu arıtan anaerobik tesisleri göz ardı edersek anaerobik arıtma için gerçekten alışılmamış olan ve benzen serisinden aromatik bileşikleri içeren atık suyu arıtan tesis 1989'da kurulmuştur. Bu tesis kendisinden sonra 14 adet anaerobik tesisin işletmeye alınmasına ön ayak olmuştur. Başarılı sonuçların alınmasıyla dimetil terefitalat, polietilen terefitalat üreten diğer kuruluşlar da anaerobik tesisleri işletmeye almışlardır (Macarie, 2000). Anaerobik arıtma bu tür tesisler için neredeyse geleneksel arıtma metodu olmuştur.

1.4.3. TA'nın Anaerobik Parçalanma Mekanizması

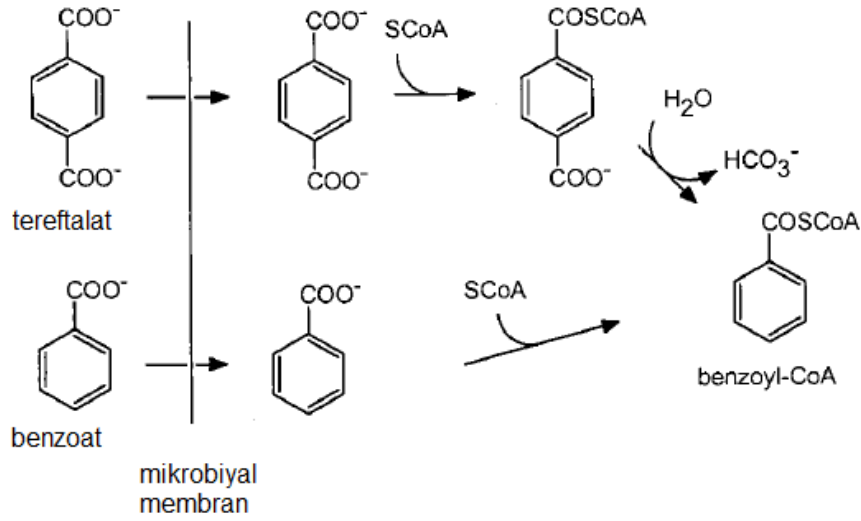
p-tol, TA, BA ve AA gibi organik bileşikleri içeren PTA atıksularında biyolojik parçalanmaya dirençli bileşikler olarak tanımlanan p-tol ve TA giriş suyu KOİ'sinin yaklaşık %50'sini oluşturmaktadır. Anaerobik reaktörlerde parçalanması için gerekli adaptasyon süresi 520 günden uzun olan p-tol'un arıtımı için genel eğilim aerobik sistemlerde giderilmesidir. TA parçalanması için gerekli sürenin 100 gün gibi oldukça uzun olmasına rağmen adaptasyon sürecini takiben anaerobik ortamlarda etkili bir şekilde giderilebilmektedir. Aşağı şekilde TA'nın anaerobik ortamda fermantasyonu gösterilmektedir.



Şekil 1.11. Tek karbon kaynağı olarak TA'nın fermantasyon basamağı (Kleerebezem ve ark., 1999d)

TA'nın anaerobik parçalanma işleminin ilk adımı, hidrolitik mikroorganizmalar tarafından dekarboksilasyonudur. Aromatik yapıya bağlı işlevsel grubun dekarboksilasyonu sonucu diğer bir çok aromatik yapıdaki bileşiğin anaerobik parçalanma ara ürünü olan benzoik asit oluşmaktadır (Çizelge 1.4). Oluşan benzoik asitin fermantasyonu sonucu H_2 ve AA açığa çıkmaktadır. BA'nın gerçekleştirdiği bir diğer reaksiyon ise oksitlenerek karboksisikloheksanı oluşturması ve karboksisikloheksanın indirgenerek benzoatı oluşturmasıdır. Bu dönüşümler termodinamik açıdan eş zamanlı gerçekleşmekte olup toplam serbest enerji değişimi sıfırdır. TA'nın mineralizasyonu için fermantasyon ve metanojenik bakteriler besin açısından birbirine sıkı bir şekilde bağlı olup bu besin birlikteliğine sintrofik ilişki olarak adlandırılmaktadır. TA'nın etkin bir şekilde parçalanmasında hidrolitik, fermantasyon ve metanojenik bakterilerin özgün büyüme hızları ve substrat tüketim hızları oldukça etkilidir. Bu mineralizasyon zincirinde süreyi uzatan proses büyüme hızları ve dolayısıyla substrat tüketim hızları düşük olan hidrolitik bakterilerdir. TA'nın tek karbon kaynağı olarak beslendiği anaerobik çalışmalarda BA'ya ölçülebilen sınırlar arasında rastlanamamasının sebebi BA'nın parçalanmasından sorumlu olan fermantasyon bakterilerinin substrat kullanım hızlarının yüksek olmasıdır. Fermantatif bakterilerin son ürünü olan AA'nın asetoklastik metanojenler ve H_2 'nin hidrotrofik metanojenler tarafından metana dönüştürülmesi zincirdeki son halkadır. İyi işletilen bir anaerobik reaktörde, TA parçalanması söz konusu olduğunda metanojenik bakterilerin substrat kullanma hızının fermantatif bakterilerden daha hızlı olmasının nedeni, ortamda ara ürün birikiminin gözlenmemesi ile açıklanmaktadır.

TA'nın anaerobik olarak parçalandığı ve anaerobik mikroorganizmalara inhibasyon etkisinin olmadığı açıklanmıştır. Ancak PTA atıksularının BA ve AA gibi diğer organik bileşenlerinin varlığında TA parçalanması inhibe olmaktadır. TA ve BA'nın birlikte bulunması durumunda anaerobik fermantatif bakteriler tarafından parçalanma yolu aşağıdaki şekilde sunulmuştur.



Şekil 1.12. TA ve BA parçalanmasında ilk safhaların şematik sunumu (Kleerebezem ve ark.,1998)

Bu şekle göre substratların mikrobiyal membrandan geçirilerek hücre içine taşınımları, parçalanma için gerekli enzimlerin üretilmesinde hız belirleyen adımdır. TA'nın zayıf asitlik değeri ($pK_{a1,2}=3,5$) BA'nın zayıf asitlik değerinden düşük olduğu için her ikisinin de atıksuda benzer konsantrasyonlarda bulunmaları durumunda TA'nın membrandan geçiş hızı daha düşüktür. Membrandan geçiş hızı yüksek olan BA'nın parçalanarak hücre içindeki Benzoil-CoA konsantrasyonunu arttırması TA parçalanmasını inhibe etmektedir. AA'nın varlığında ise hem BA hem de TA parçalanması inhibe olmaktadır.

Çizelge 1.4. Ftalat ve benzoat fermantasyonu ve mineralizasyonun adımları ve dönüşüm esnasındaki serbest enerji değişimleri

| Eşitlik | Reaksiyon | Reaksiyon denklemi | $\Delta G^0 (37^\circ C)$ [kJ/reaksiyon] |
|---------|---------------------------|--|---|
| 1 | Ftalat oksidasyonu | $C_8H_4O_4^{2-} + 8H_2O \rightarrow 3C_2H_3O_2^- + 3H^+ + 3H_2 + 2HCO_3^-$ | 38,9 |
| 2 | Ftalat dekarboksilasyonu | $C_8H_4O_4^{2-} + H_2O \rightarrow C_7H_5O_2^- + HCO_3^-$ | -20,7 |
| 3 | Benzoat oksidasyonu | $C_7H_5O_2^- + 7H_2O \rightarrow 3C_2H_3O_2^- + 3H^+ + 3H_2 + HCO_3^-$ | 59,6 |
| 4 | Benzoat indirgenmesi | $C_7H_5O_2^- + 3H_2O \rightarrow 3C_7H_{11}O_2^-$ | -93,5 |
| 5 | Karboksisikloheksan oks. | $C_7H_{11}O_2^- + 7H_2O \rightarrow 3C_2H_3O_2^- + 3H^+ + 6H_2 + HCO_3^-$ | 153,1 |
| 6 | Ftalatın mineralizasyonu | $C_8H_4O_4^{2-} + 6,5H_2O \rightarrow 3,75CH_4 + 2HCO_3^- + 2,25CO_2$ | 157,3 |
| 7 | Benzoatın mineralizasyonu | $C_7H_5O_2^- + 5,5H_2O \rightarrow 3,75CH_4 + HCO_3^- + 2,25CO_2$ | -136,6 |
| 8 | Hidrojenotrofik metanojen | $0,75HCO_3^- + 0,75H^+ + 3H_2 \rightarrow 0,75CH_4 + 2,25H_2O$ | -98,4 |
| 9 | Asetoklastik metanojen | $3C_2H_3O_2^- + 3H^+ \rightarrow 3CH_4 + 3CO_2$ | -97,8 |

PTA atıksularında benzoik asit temelli aromatik yapıdaki bileşiklerin anaerobik parçalanabilirlikleri sahip oldukları işlevsel gruplarına göre $-COOH > -CHO > -CH_3$ şeklinde sıralanmaktadır. Ayrıca daha çok sayıda karboksil yapı içeren bileşiklerin anaerobik parçalanması daha güçtür. Ftalik asit izomerlerinin parçalanması için gerekli gecikme (lag) safhası uzunlukları ise *meta-* *>para-* *> orto-* olarak sıralanmakta olup bileşiklerin parçalanmasından sorumlu mikroorganizmaların çevrede bulunma bollukları bu sıralama ile paralellik göstermektedir.

TA'nın çevre ve insan sağlığı üzerine etkileri üzerine yapılan çalışmalar sonucunda TA ve TA esterlerinin su ve hava gibi çevre bileşenlerinde bulunma miktarları ve insan sağlığı üzerine etkileri önemli araştırma konularından birisi olmuştur (Milkov ve ark., 1973; Schettler, 2005; Teil ve ark., 2006; Dai ve ark., 2005; Zhang ve ark., 2010). TA ve TA üretim atıksuları içerisindeki aromatik bileşiklerin canlılar üzerinde akut, kronik ve moleküler toksik etkileri vardır. Aynı zamanda böbrek yetmezliği, endokrin sistemi bozuklukları ve üreme sistemi üzerine olumsuz etkileri ve kanserojen oldukları rapor edilmiştir (Qi ve ark., 2002; Scholz, 2003; Dia ve ark., 2005) Bu sebeple PTA atıksularının aromatik bileşenleri, özellikle TA, bir çok ülkenin çevre ajansı tarafından 'öncelikli kirleticiler listesi'ne alınmıştır (US EPA,1992).

Ülkemizde ise petrokimya endüstrilerinin atıksularının deşarjı için sorumlu oldukları bu tabloda bir bileşik adı özel olarak belirtilmemişse de kimyasal oksidasyonları için ihtiyaç duyulan oksijen miktarının göstergesi olan KOİ parametresi deşarj standardında mevcuttur (Çizelge 1.5)

Çizelge 1.5. Türkiye’de petrokimya üretim tesislerinin deşarj standartları (SKKY, Tablo 11. 03)

| PARAMETRE | BİRİM | KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK | KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK |
|------------------------------------|--------|---------------------------------|----------------------------------|
| KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ) | (mg/L) | 300 | 250 |
| ASKIDA KATI MADDE (AKM) | (mg/L) | 200 | 100 |
| YAĞ VE GRES | (mg/L) | 20 | 10 |
| HİDROKARBONLAR | (mg/L) | 15 | 10 |
| AMONYUM AZOTU (NH ₄ -N) | (mg/L) | 20 | 10 |
| FENOLLER | (mg/L) | 2 | 1 |
| TOPLAM SİYANÜR (CN-) | (mg/L) | 1 | 0,5 |
| SÜLFÜR (S ⁻²) | (mg/L) | 2 | 1 |
| CİVA (Hg) | (mg/L) | - | 0,05 |
| KADMİYUM (Cd) | (mg/L) | 0,15 | 0,10 |
| ÇİNKO (Zn) | (mg/L) | 1 | 0,5 |
| KURŞUN (Pb) | (mg/L) | 1 | 0,5 |
| KROM (Cr ⁺⁶) | (mg/L) | 0,5 | 0,2 |
| BAKIR (Cu) | (mg/L) | 1 | 0,5 |
| BALIK BİYODENEYİ (ZSF) | - | 6 | 4 |
| pH | - | 6-9 | 6-9 |

SKKY: Su Kirliliğinin Kontrol Yönetmeliği (2004)

1.5. Anaerobik Arıtma

Genel olarak anaerobik parçalanma, ortamda serbest oksijene ihtiyaç duyulmadan organik maddelerin biyolojik olarak parçalanarak metan ve karbon dioksit’i de içeren son ürünlere dönüştürülmesi olarak tanımlanmaktadır (Grady ve ark., 1999).

Anaerobik arıtma uzun yıllar atıksu arıtma tesislerinin atık çamurlarının stabilizasyonu için kullanılmıştır. İlk anaerobik reaktörler basit bir tank olup sulu atık çamur içine konularak anaerobik yollarla parçalanması hedeflenmekteydi. İlerleyen zamanlarda, parçalanma hızının, reaktör sıcaklığını 35°C’de sabit tutulması ve karıştırma ile reaktör içeriğinin homojen dağılımının sağlanması gibi işlemlerle artarak, 60 günün üzerinde olan hidrolik bekleme süreleri kısaltılmıştır. Böylece bekleme sürelerinin 15 – 20 gün olduğu yüksek hızlı anaerobik reaktörler geliştirilmiştir. Yüksek hızlı anaerobik sistemlerin keşfi, anaerobik arıtmanın çamur stabilizasyonunun yanı sıra parçalanmaya dayanıklı endüstriyel atıksuların arıtımında da kullanılmasına yol açmıştır. Ancak anaerobik sistemlerin endüstriyel atıksuların

arıtımında kullanım alanları potansiyelinin çok altındadır. Endüstriyel atıksuların arıtımındaki sınırlı kullanımının altında yatan nedenler, prosesin kullanımındaki tecrübe eksikliği, prosesin kimyası ve mikrobiyolojisini anlamadaki eksiklikler, toksik bileşiklerin varlığı ve yasal deşarj standartlarının sağlanamaması olarak sıralanabilir (Cheremisinoff, 2002) .

Anaerobik arıtma kimyası ve mikrobiyolojisi aerobik sistemlere nazaran çok daha karmaşık olup, anaerobik sistemi işleten operatörlerin sistem hakkında kalifiye olmalarını zorunlu hale getirmektedir. Ne yazık ki endüstriler tarafından atıksu arıtımı kar getirmeyen bir işlem olarak görüldüğünden dolayı, tesislerin işletimi ehil olmayan kişilere bırakılmaktadır. Gıda endüstrileri gibi atıksuyu anaerobik arıtmaya uygun endüstrilerin, anaerobik arıtmaya gösterecekleri yerinde dikkat ile anaerobik arıtmanın aerobik arıtmaya nazaran oldukça fazla olan avantajlarından faydalanılmaya başlanabilir. Bu avantajlar aşağıdaki çizelgede kısaca özetlenmiştir (Rittmann ve McCarty, 2001).

Çizelge 1.6. Anaerobik arıtmanın avantaj ve dezavantajları

| Avantajları | Dezavantajları |
|--|--|
| 1. Düşük biyolojik atık çamur oluşturma | 1. Mikroorganizmaların düşük büyüme hızı |
| 2. Düşük nütrient ihtiyacı | 2. Koku problemi |
| 3. Enerji üretilebilen metan eldesi | 3. pH kontrolü için yüksek tampon ihtiyacı |
| 4. Yüksek organik yükleme kapasitesi | 4. Seyreltik sularda düşük giderim verimi |
| 5. Toksik bileşiklere karşı dayanıklılık | |

1.5.1. Anaerobik Parçalanma Mikrobiyolojisi

Metan üretimi, atıksulardaki organik bileşiklerin parçalandığı anaerobik sistemlerde gerçekleşen ardışık biyokimyasal proseslerin son adımıdır. Hiçbir mikroorganizma grubu, tek başına bu ardışık reaksiyonları bağımsız olarak gerçekleştirme becerisine sahip değildir. Anaerobik arıtma sistemleri, organik bileşikleri metan ve karbondioksit dönüştüren ve birbirine bağlı olarak yaşayan birkaç farklı mikrobiyal grubu kapsayan karmaşık ekosistemlerdir. Erken dönem çalışmalarda anaerobik parçalanma, asidifikasyon ile büyük moleküllerin düşük karbonlu ara ürünlere parçalandığı ve bunların metana dönüştürüldüğü iki aşamalı

görüş hakim görülmekteydi. Ancak prosesin anlaşılmasına yönelik çalışmalar sonucu bu görüş geliştirilerek substrat takibinin yapıldığı detaylı akım şemaları elde edilmiştir. Gujer ve Zehnder, (1983) bir anaerobik parçalayıcı içerisinde altı farklı prosesin varlığından bahsetmişlerdir. Bunlar;

- i- Polimerlerin hidrolizi
- ii- Amino asit ve şekerlerin fermantasyonu
- iii- Uzun zincirli yağ asitlerinin ve alkollerin anaerobik oksidasyonu
- iv- Asetat dışındaki uçucu yağ asitlerinin anaerobik oksidasyonu
- v- Asetatın metana dönüştürülmesi
- vi- Hidrojenin metana dönüştürülmesi

Yukarıdaki biyokimyasal reaksiyon adımlar, her birinin değişik görevleri olan farklı grup mikroorganizmalar tarafından katalizlenmiş adımlar olup tek başlarına önemli derecede gerçekleşemezler. Birinci mikrobiyal grup hidrolitik bakterilerin karışımıdır. Bunlar yağları, kompleks molekülleri (karbohidrat ve proteinler gibi) ve çözünmemiş organik maddeleri, kısa zincirli yağ asitleri, gliserol, peptitler amino asitler, sakkaritler ve şekerler gibi daha basit çözülmüş forma dönüştürürler.

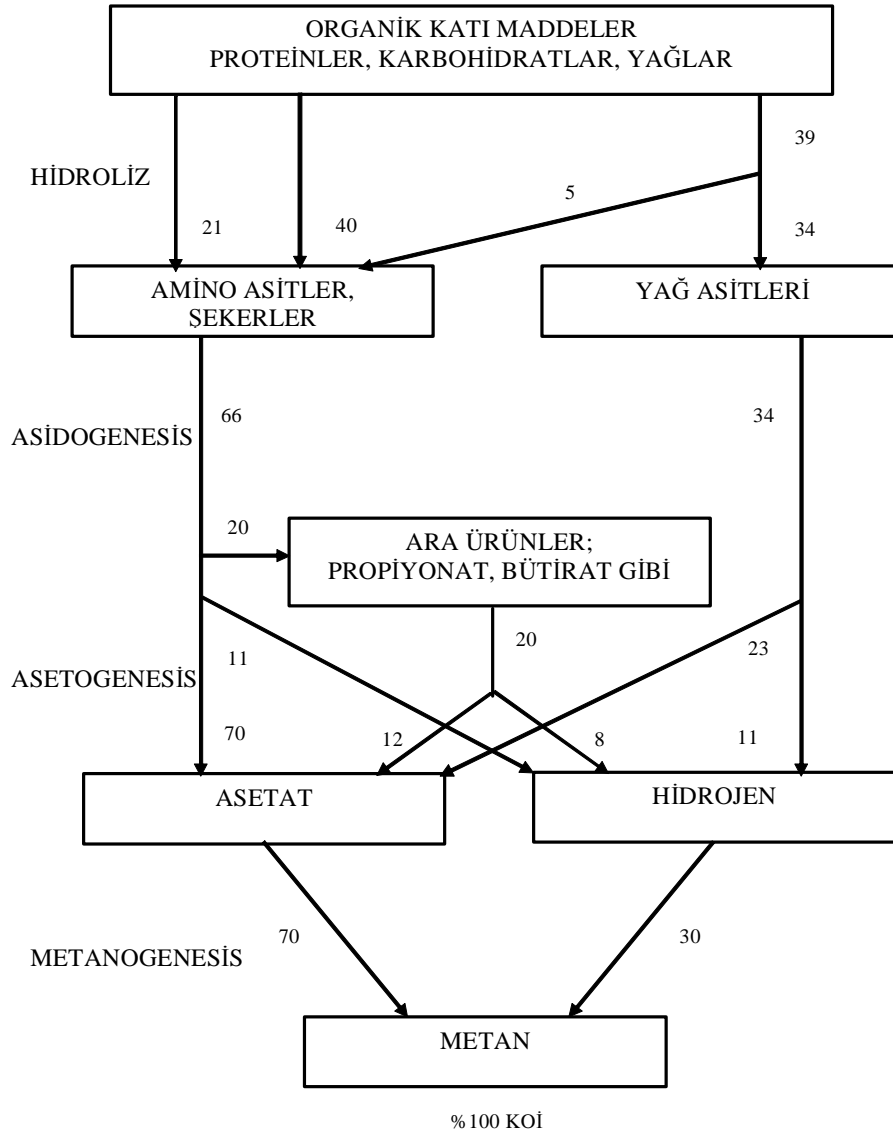
İkinci grup, asit üreten bakteri grupları olup asidojenik (organik asit üreten) ve asetojenik (asetat üreten) bakterilerdir. Bu asit üreten bakteriler ilk grup bakterinin ürettiği ürünleri format, propiyonat, bütrat gibi organik asitlerin yanı sıra metanojenlerin besini olan asetat, hidrojen ve karbon dioksit çevirirler.

Anaerobik parçalanma, ikinci grubun son ürünlerini tüketip metan ve karbondioksit döndüren üçüncü grup olan metanojenlerle tamamlanmaktadır. Metanojenler, fiziksel olarak birbirinden farklı asetoklastik metanojenikler yani asetattan metan üreten ve hidrojen kullanan metanojenleri kapsamaktadır (Grady ve ark.,1999).

1.5.1.1.Hidrolitik Bakteriler

Metanojenik ve asetojenik bakteriler kompleks substratları direkt olarak kullanamadıkları için bu maddeler öncelikle metanojeniklerin işleyebileceği forma, çözülmüş monomerlerine dönüştürülmelidir. Hidroliz kompleks organik maddelerin

anaerobik parçalanmasındaki ilk temel adımdır. Hidroliz ilk olarak, anaerobik ortamda bulunan *Clostridium*, *Peptococcus*, *Vibrio*, *Micrococcus* gibi hidrolitik bakteri cinsleri tarafından salgılanan hücre dışı enzimlerin kompleks organik maddelere saldırmasıyla başlar. Bunlar, reaktöre giren substratın cinsine göre proteaz, lipaz, selulaz, pektinaz, amilaz gibi enzimlerdir. Hücre dışı enzimler, bakteri duvarından geçemeyecek kadar büyük olan substrat moleküllerini dışarıda parçalama yeteneğine sahiptirler (Anderson ve ark, 2003; Rittmann ve McCarty, 2001; Gerardi, 2003).



Şekil 1.13. Anaerobik parçalanmadaki temel dönüşüm prosesleri (rakamlar organik madde istikametinin KOİ cinsinden %'sini ifade etmektedir).

Pratikte, anaerobik parçalanmanın tamamı göz önüne alınırsa hidroliz basamağı en yavaş gerçekleşen basamak olup bütün parçalanmanın hızını belirleyen basamaktır. Hidroliz basamağında hücre dışı enzimler tarafından gerçekleştirilen reaksiyonların hızı pH, sıcaklık ve çamur yaşı gibi çevresel ve işletme parametrelerine bağlıdır. Örneğin düşük sıcaklıklarda yağların hidroliz son derece yavaş olup anaerobik parçalanmanın hızını belirleyen basamaktır (Van Haandel ve Lettinga, 1994).

1.5.1.2. Asit Üreten Mikroorganizmalar

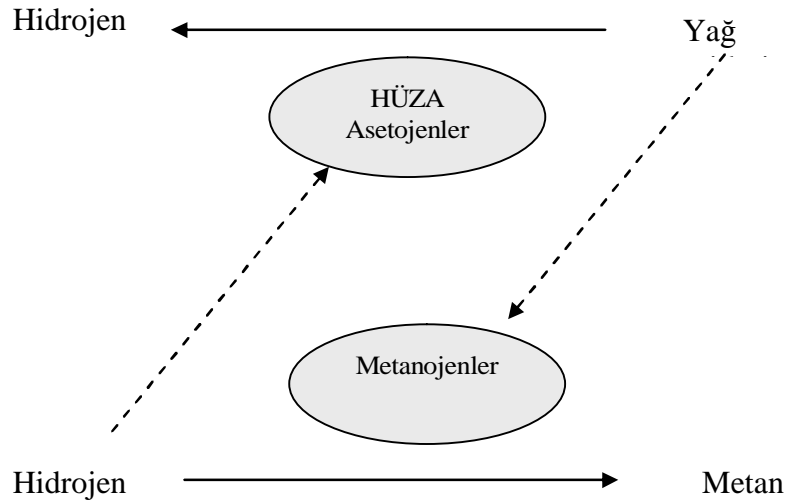
Asit üretimi safhasında, parçalanma işleminin ilk aşamasında hidrolitik bakteri grubu tarafından üretilen monomerlerin asetat, propiyonat, bütirat ve hidrojen gibi ara ürünlere fermantasyonu gerçekleşir. Her bir asidik son ürün, fermantasyon sırasında ortaya çıkan karboksilik asit grubunu içerir ve böylece bu fermantasyondan sorumlu bakteri grubuna toplu olarak asit üreten bakteriler denir. İki grup asit üreten bakteri topluluğu vardır ve bunlara asidojenik ve asetojenik bakteriler denir.

Asidojenik bakteriler, metanojen ve asetojenler için önemli substratları sağlarlar. Amino asitleri ve şekerleri ara ürünler olan asetat, hidrojen ve karbon dioksite dönüştürürler. Asidojenik safha, *Clostridium*, *Bacteroides*, *Ruminococcus*, *Lactobacillus*, *Streptococcus*, *Pseudomonas*, *Desulfobacter*, *Micrococcus*, *Bacillus* ve *Escherichia* gibi bir çok farklı fermentatif bakteri cins ve türlerini içerir. Bu grubun fakültatif üyeleri besleme yoluyla ortama giren serbest oksijeni tüketerek oksijene karşı aşırı hassas olan metanojenlerin korunmasına da yardımcı olurlar.

Anaerobik parçalanmada asetojenik bakterilerin temel işlevleri, son safhadaki metanojenlerin kullanabileceği asetat, hidrojen ve karbon dioksitin üretimidir. Metabolizmik faaliyetlerine göre iki farklı tip asetojen bakteri grubu vardır. Birinci grup, proton indirgeyen asetojenler olarak da tanımlanan, hidrojen üretmeye zorunlu asetojenler (HÜZA) olup bunlar, yağ asitlerinin ara ürünlerinden (propiyonat ve bütirat), alkollerden ve karbon sayısı daha fazla yağ asitlerinden (valerat ve palmitat'ın β oksidasyonu ile) asetat, karbondioksit ve hidrojen üretirler. Birinci

grup bakteriler, yağların hidrolizinden kaynaklanan uzun zincirli yağ asitlerinin ve aromatik bileşiklerin β oksidasyonu ile parçalanmasında önemli rol oynarlar.

Yağ asitlerinin oksidasyonu ve hidrojen üretimine termodinamik açıdan yaklaşıldığında (serbest enerji, ΔG) HÜZA grup bakterilerin düşük hidrojen konsantrasyonlu ortamlarda büyümeye devam edebilecekleri söylenebilir. Böylesi ortamlar, metanojen gibi hidrojen tüketen türlerin bulunduğu zaman oluşabilir. Hidrojen üreten ve tüketen türler (metanojenler ve süfat indirgeyen türler) arasındaki bu faydacı ilişkiye *sintrofi* denilmektedir ve bu beraber beslenme, verimli bir metanojenik anaerobik parçalanma için kritik bir gerekliliktir. Çalışmakta olan bir anaerobik reaktörde sintrofik ilişkiler oldukça kırılgan bir dengede olup işletmedeki ufak dalgalanmalar inhibasyona neden olabilir. Özellikle metanojenler HÜZA bakteri grubunun besini olan yağ asitlerinin konsantrasyonunun artması neticesinde inhibasyona uğrarken HÜZA grubu bakteriler ise artan hidrojen konsantrasyonundan olumsuz etkilenerek inhibe olurlar (Şekil 1.14).



Şekil 1.14. Sintrofik metanojen ve asetojenler arasında geri besleme inhibasyonu

Asetojenik bakterilerin ikinci grup bakterileri, hidrojen ve karbondioksitten asetat üreten ve zorunlu anaerobik mikroorganizmalar olan homoasetojenlerdir. *Acetobacterium*, *Acetoanaerobium*, *Acetogenium*, *Butribacterium*, *Colostridium* ve *Pelobacter* cinsleri bilinen homoasetojenlerdir. HÜZA'ların için düşük hidrojen

konsantrasyonunu sağlamaya yarayan mikroorganizma grubuna üye oldukları için homoasetojenler de sintrofik bakteri grubu olarak bilinirler.

1.5.1.3. Metanojenik Mikroorganizmalar

Metanojenler zorunlu anaeroblar olup metabolizmaları sonucu metan gazı üretirler. Genel bakteri grubundan farklı bir sınıfa dahil olup bu sınıf *Archea* olarak adlandırılırlar. Asetat, hidrojen ve karbondioksitten metan oluşumunda anahtar organizma grubudur. Metanojenler olmadan organik maddelerin anaerobik olarak nihai parçalanması, asit üreten bakterilerin son ürünlerinin birikmesinden dolayı mümkün değildir. Genellikle metanojenik safha anaerobik parçalanmanın en yavaş safhası olarak tanımlanır. Besin kullanma özelliklerine göre metanojenler asetoklastik metanojenler ve hidrojen kullanan metanojenler olarak iki ana gruba ayrılırlar.

Anaerobik reaktörlerde üretilen metanın yaklaşık %70'i asetatin metana dönüştürülmesinden sağlanır. Bu gerçeğe rağmen asetatı kullanan asetoklastikler olarak sadece iki metanojen tür mevcuttur. Bunlar; *Methanosaeta* (eski adıyla *Methanothrix*) ve *Methanosarcina*'dir. Bu asetoklastik aktiviteye ek olarak, *Methanosarcina* türü metanol, metil aminler, hidrojeni ve karbondioksiti besin maddesi olarak kullanabilirken *Methanosaeta* cinsi sadece asetata bağımlıdır.

Methanosarcina türü asetat üzerinde *Methanosaeta* türüne nazaran daha hızlı büyüme yeteneğine sahiptir ancak substrat tüketim hızı daha düşüktür. Bundan dolayı *Methanosaeta* türü 1mM asetat konsantrasyonunun altında baskın tür olurken daha yüksek asetat konsantrasyonlarında yüksek büyüme hızından dolayı *Methanosarcina* baskın türdür. Besin maddesi asetat olduğunda *Methanosarcina* ve *Methanosaeta*'nın ikiye bölünerek üreme süreleri sırasıyla, 25 saat ve 3,5 – 9,0 gündür. Fiziksel olarak birbirinden farklı olan bu iki türden *Methanosaeta* filamentli bir yapıya sahipken *Methanosarcina* türü kalın hücre duvarlarına sahip kalabalık gruplar halinde toplanırlar.

Toplam metan miktarının yaklaşık %30'u hidrojen kullanan metanojenler tarafından üretilir. Bu bakteriler, parçalanmanın ilk safhaları olan hidroliz ve

fermantasyon safhalarında üretilen hidrojeni kullanarak karbondioksiti, formatı, metanol ve metil aminleri indirgerler. Sadece hidrojen ve karbondioksiti kullanan metanojenlere kemolitotrofik ototroflar denir. Çünkü bu metanojenler hem enerji hem de hücre yapı için gerekli karbonu inorganik kimyasallardan sağlarlar.

1.5.2. Anaerobik Parçalanmayı Etkileyen Çevresel Faktörler

Organik maddenin anaerobik olarak parçalanabilmesi için, birlikte çalışan sağlıklı bakteri gruplarının varlığına ihtiyaç vardır. Bütün biyolojik arıtma sistemlerinde, kirleticilerin etkili bir şekilde giderilmesi sadece mikroorganizmaların potansiyel aktivitesine değil aynı zamanda bu aktiviteleri destekleyecek uygun çevresel koşulların sağlanmasına da bağlıdır. Anaerobik arıtmada eğer sistemin çöküşü engellenmek istiyorsa, sintrofik ilişkilerin kritik doğasından dolayı çevresel koşullar sıkı bir şekilde gözlenmelidir. Bu sebeple besin yapısı, sıcaklık, pH, karıştırma, toksisite ve inhibasyon gibi dikkat çekici noktalar üzerinde durmak gereklidir.

1.5.2.1. Besinler

Hücresel yapı taşlarının kaynağı ve metabolik reaksiyonların gerçekleşmesi için enzim ve koenzimlerin üretimi gibi nedenlerden dolayı anaerobik bakterilerin besin ihtiyacı çok önemli bir konudur. Besin maddeleri hücre ihtiyacına göre makronütrientler ve mikronütrientler şeklinde iki ana gruba ayrılabilir. Her iki besin türü de gerekli olup ortamda hücre tarafından verimli bir şekilde alınabilir formda bulunmalıdır. İdeal olarak besi miktarı, besi maddesi eksikliğinden kaynaklanan inhibasyonun engellenmesi için anaerobik bakterilerin optimum ihtiyaçlarından biraz fazla olmalıdır. Ancak bir çok besi maddesi yüksek konsantrasyonlarda toksik etki gösterebilmektedir (Gunnerson ve Stuckley, 1986). Bu sebeple anaerobik çamurda bulunan bakteri hücrelerinin elementel bileşiminden hesaplanan azot (N), fosfor (P) ve sülfür (S) gibi makronütrinetlerin uygun miktarlarda olması gerekmektedir (Lettinga, 1995).

Makro nütrient olarak N ve P nin miktarları, sırasıyla hücre ağırlığının %12 ve % 2'si kadar olmalıdır. Anaerobik arıtma için, azot indirgenmiş formları halinde (NH_3 ve organik amino-N) verilmelidir. Azot miktarı, reaktör içindeki büyümenin gerektirdiği kadar olmalıdır aksi takdirde büyüme hızını engelleyen bir faktör olabilir. Metanojenler fosfor miktarı kadar hatta biraz daha fazla sülfüre ihtiyaçları vardır. Genellikle atıksuda bulunan sülfür miktarı bu ihtiyacı karşılar. Eksikliği halinde sülfat formunda eklenirken yüksek dozları metan üretimini düşürerek birçok olumsuz etkisi olan hidrojen sülfürün oluşmasına yol açabilir (Wheatly, 1990).

Metanojenlerin anahtar enzimlerinin aktivasyonu ve büyümeleri için iz elementler halinde mikronütrientlere de ihtiyacı vardır. Anaerobik arıtma için gerekli mikronütrientleri ve miktarları Çizelge 1.7.'de verilmiştir (Speece, 1996). Demir, kobalt ve nikel, metan üreten türlerin anahtar enzimleri için gereklidir ve verimli bir anaerobik arıtmanın gerçekleşmesi için her zaman ortamda bulunmalıdırlar. Bir çok endüstri atıksularının arıtılmasında iz elementlerin eksikliği sistemin çökmesine neden olabilir. İz elementlerin miktarları birbirinden farklıdır. Demir 40mg/L civarında olması gerekirken diğer elementlerin 1mg/L'den düşük konsantrasyonları yeterlidir.

Son olarak, mikroorganizmalar, sodyum, potasyum, kalsiyum ve magnezyum gibi yaygın katyonların dengede olduğu bir sucul ortama ihtiyaç duyarlar. Birçok su kaynağında ve kanalizasyon suyunda bu denge sağlanmış durumdadır. İhtiyaç duyulan en küçük konsantrasyonları 40-60mg/L civarındadır. Ancak, sodyum bikarbonat, sodyum karbonat ve sodyum hidroksit gibi alkalinite beslemeleri gibi işlemlerle, bu iyonlardan birinin artması dengeyi bozabilir. Böylesi denge bozulmaları özellikle potasyum gibi, diğer katyonların da miktarının artmasıyla sonuçlanabilir.

Çizelge 1.7. Anaerobik arıtma için nütrient gereksinimi (Rittmann ve McCarty, 2001)

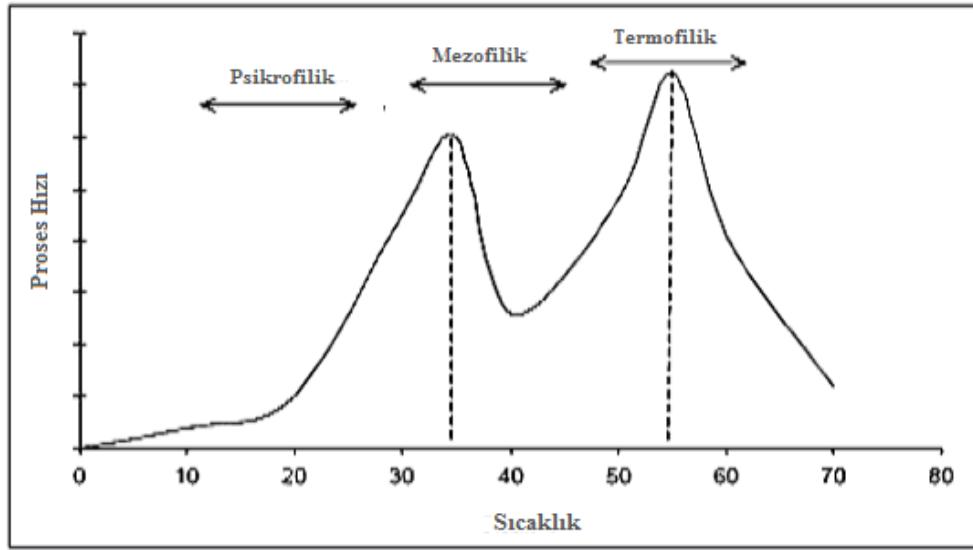
| Element | İhtiyaç Duyulan mg/g KOİ | İstenilen En Yüksek Konsantrasyon (mg/L) | Eklenen Tipik Form |
|-------------------------|-----------------------------|---|---|
| Makronütrientler | | | |
| Azot | 5-15 | 50 | NH ₃ , NH ₄ Cl, NH ₄ HCO ₃ |
| Fosfor | 0,8-2,5 | 10 | NaH ₂ PO ₄ |
| Sülfür | 1-3 | 5 | MgSO ₄ .7H ₂ O |
| Mikronütrientler | | | |
| Demir | 0,03 | 10 | FeCl ₂ .4H ₂ O |
| Kobalt | 0,003 | 0,02 | CoCl ₂ .2H ₂ O |
| Nikel | 0,004 | 0,02 | NiCl ₂ .6H ₂ O |
| Çinko | 0,02 | 0,02 | ZnCl ₂ |
| Bakır | 0,004 | 0,02 | CuCl ₂ .2H ₂ O |
| Mangan | 0,004 | 0,02 | MnCl ₂ .4H ₂ O |
| Molibden | 0,004 | 0,05 | NaMoO ₄ .2H ₂ O |
| Selenyum | 0,004 | 0,08 | Na ₂ SeO ₃ |
| Tungsten | 0,004 | 0,02 | NaWO ₄ .2H ₂ O |
| Bor | 0,004 | 0,02 | H ₃ BO ₃ |
| Katyonlar | | | |
| Sodyum | | 100-200 | NaCl ₂ , NaHCO ₃ |
| Potasyum | | 200-400 | KCl |
| Kalsiyum | | 100-200 | CaCl ₂ .2H ₂ O |
| Magnezyum | | 75-250 | MgCl ₂ |

1.5.2.2. Sıcaklık

Sıcaklık, bütün mikroorganizmaların faaliyetlerini etkileyen en etkili çevresel faktörlerden birisidir. Genel olarak sıcaklığın artması, hücre içindeki biyokimyasal ve enzimatik reaksiyonları hızlandırarak büyüme hızını artırır. Ancak her türe özgü özel bir sıcaklık değerinin aşılması durumunda önce inhibasyona, akabinde hücrenin yapısal öğelerinin ve proteinlerini geri döndürülemez bir şekilde bozulmasına sebep olarak ölümle sonuçlanabilir.

Metan üretimi, 0 ve 100 °C sıcaklıkları arasında biyolojik olarak gözlenmekte ise de anaerobik parçalanma ile özdeşleşmiş iki farklı sıcaklık mevcuttur. Yaygın olarak mühendislik uygulamalarda kullanılan sıcaklık uygulamalarından mezofilik şartlar sıcaklığın 30-37 °C'de, termofilik şartlar ise 55-60 °C arasında olduğu ortamları tanımlamaktadır. Üçüncü bir aralık olan psikrofilik şartlar ise sıcaklığın 15-20°C olduğu şartlardır. Ekonomik sebeplerden dolayı üzerinde çalışılsa da bu tip

sıcaklık şartları yüksek hızlı mezofilik ve termofilik reaktörlere nazaran nadiren uygulanmaktadır. Anaerobik reaktörlerin psikrofilik veya termofilik şartlarda işletilmesi düşünüyorsa bile başlangıç periyodunda reaktörler mezofilik şartlarda çalıştırılmalı ve daha sonra istenilen şartlara küçük sıcaklık değişimleri ile uzun bir zaman dilinde ulaşılmalıdır (Brunetti ve ark ,1983; Lin ve Yang,1991).



Şekil 1.15. Anaerobik parçalanma hızının sıcaklığa bağlı değişimi (Öztürk, 2005)

Genel olarak termofilik reaktörlerin mezofilik reaktörlere nazaran daha etkili olduğuna inanılmakta olup laboratuvar çalışmalarında mezofilik reaktörlere nazaran iki kat metan üretimi elde edilebileceğine inanılmıştır. Ayrıca termofilik reaktörlerin daha yüksek organik yüklemeleri kaldırabildiği ve düşük miktarlarda çamur oluşturduğu kabul görmüştür. Ancak gerçek boyutlu termofilik reaktörlerde mezofilik reaktörlere göre daha az stabil olmaları, sıcaklık için gerekli enerji miktarı ve daha yüksek VFA üretimi gibi gözlenen bazı dezavantajları mevcuttur. Yine de termofilik reaktörler, atıksularının çıkış sıcaklıkları yüksek olan endüstriler için uygun bir seçenektir (Lettinga, 1995).

Anaerobik parçalanma, sıcaklık değişimine karşı daha dayanıklı olan aerobik proseslerle karşılaştırıldığında sıcaklık dalgalanmalarına daha hassas olduğu olduğu söylenebilir. Hatta kısa süre içinde gerçekleşen 1-2 °C'lik değişimlerin reaktör

performansı üzerinde önemli olumsuz etkileri vardır. Bu olumsuz etkilerin ortadan kalkarak sağlıklı popülasyonun tesisi 1-2 hafta almaktadır.

1.5.2.3. pH ve Alkalinite

Anaerobik bakteriler, özellikle metanojenler, pH değişimlerine karşı aşırı bir hassasiyet gösterirler. Etkili bir metanojenik parçalanma için reaktör içerisinde uygun ve sabit pH şartlarını sağlamak gerekmektedir. Çünkü hidrojen iyonunun, anaerobik parçalanmadan sorumlu mikroorganizmalar, parçalanmanın biyokimyası, alkalinite tamponu ve çözünmüş iyonların alınabilirliğine etkileyen diğer bazı kimyasal reaksiyonların üzerinde kritik bir etkisi vardır. Anaerobik reaktörlerde optimum pH değeri nötral değerlere yakın olup 6,5 ila 7,8 arasındaki değerlerdir.

Bir anaerobik reaktör içerisinde pH'nin etkilediği dört temel kimyasal ve biyokimyasal reaksiyon gerçekleşmektedir. Bunlar; amonyak tüketimi ve bırakımı, uçucu yağ asitlerinin üretimi ve tüketimi, sülfat ve sülfidin indirgenmesi ile sülfür bırakımı ve son olarak organik maddenin metan ve karbondioksit'e dönüşmesidir (Anderson ve Yang, 1992). Düzgün çalışan bir anaerobik reaktörde pH kontrolü bikarbonat alkalinitesi ve metanojenler tarafından uçucu yağ asitlerinin tüketimi gibi doğal proseslerle sağlanabilir. Ancak çevresel ve işleme dair şartların değişmesiyle asidojenler ve metanojenlere bağlı bu denge durumu kolaylıkla bozulabilir (Anderson ve Yang 1992). Bu durumda birinci seçenek olarak besleme durdurulur ve metanojenlere birikmiş aşırı yağ asitlerini tüketmek için yeterli zaman verilerek pH'nin makul seviyelere inmesi beklenebilir. İkinci bir seçenek olarak alkalinite eklenerek pH tamponlanabilir. Bazı durumlarda her iki seçenek de eş zamanlı olarak uygulanabilir (Gunnerson ve Stuckley, 1986).

Bir anaerobik reaktörde pH dengesini sağlamak için bikarbonat alkalinitesinin biyokimyasal reaksiyonlarla ilişkisini idrak etmek gerekmektedir. Bir sudaki alkalinite esasen zayıf asit ve güçlü bazların tuzlarından kaynaklanmaktadır. Bu maddeler ortamın pH'ı kendi pKa değerlerine yaklaşık olarak eşitleninceye kadar tampon görevi görürler (Sawyer ve ark., 1994). İyi işletilen bir anaerobik reaktörde alkalinite miktarı 2000 ila 3000 mgCaCO₃/L civarında olmalıdır. Bu seviyedeki

alkalinite besleme içeriğinden kaynaklanan dalgalanmalara bağlı asitleşmeye karşı dayanıklılığın artmasına yardımcı olacaktır (Speece, 1996).

1.5.2.4. Karıştırma

Metanojenik anaerobik arıtma, üretilen metan baloncuklarının reaktör içinde yükselmesinden dolayı kendiliğinden belli bir derecede karışmaktadır. Ancak bu doğal karışım verimli kütle transferini mümkün kılamamaktadır. Bu sebeple, daha yüksek reaktör performansı için mikroorganizmalar ve organik maddelerin birbirine teması karıştırma ile gerçekleştirilebilir. Karıştırma tipi ve seviyesi çamur içerisindeki mikroorganizmaların büyümesini ve dağılımını, substrat alım ve kullanım hızını, granül oluşumunu ve gaz üretimini etkilemektedir. Reaktör içerisinde karışım, mekanik cihazlarla, geri beslemeyle ve gazın geri çevrimi ile sağlanabilir.

Makul oranlardaki karıştırma hızı ile parçalanma hızı arttırılabilirken yüksek karıştırma hızları reaktör performansının düşmesine neden olmaktadır (Stafford, 1981). Piston akımlı reaktör tiplerinde hidrolik bekletme süresi maksimuma çıkarılarak besin bileşiklerinin tamamen parçalanması sağlanırken, yüksek organik yüklemelerde fermantasyon ürünleri reaktör girişindeki mikroorganizmaları inhibe edebilir (Smith ve ark., 1996). Karıştırma ile bu problem hafifletilebilirken reaktör çıkışında parçalanmamış substrat çıkışına neden olabilecek kısa devre akımlara da neden olabilir. Pratikte, uygun karıştırma hızı ile bu olumsuz etkiler bertaraf edilebilir.

1.5.2.5. Toksikite ve İnhibasyon

Genel anlamda toksisite, bakteriyel metabolizması üzerindeki olumsuz etkiler (ölümcül olması gerekmez) olarak tanımlanırken inhibasyon ise bakteriyel işlevlerde bozunma olarak tanımlanmaktadır (Speece, 1996). Hem potansiyel olarak besleme suyunda bulunabilecek bazı maddeler hem de anaerobik parçalanmanın ara ürünleri parçalanmanın hızını düşürme (toksikite) veya proste yetersizliklere neden olma

(inhibasyon) gibi etkilere sahip olabilir. Aerobik arıtmaya nazaran anaerobik arıtmanın toksisiteye karşı daha hassas olmasının iki ana nedeni vardır. Birincisi, anaerobik reaktörler daha yüksek organik yükleme hızlarında işletilir. Yüksek organik madde içeriği ile birlikte inhibitor/toksik madde içeriğinin de artması güçlü bir olasılıktır. İkincisi, anaerobik bakterilerin spesifik büyüme hızları düşük olmasından dolayı toksik maddeye adapte olmuş bakteri popülasyonunun artması oldukça zordur. Buna ek olarak, zarar görmüş bakterilerin yeniden işlevsel hale gelmesi çok uzun zamanlar alabilir.

Anaerobik reaktörde yaygın olarak toksisite/inhibasyona neden olan maddeler; ağır metaller, alkali ve alkalın elementler, uçucu yağ asitleri, oksijen, amonyak ve sülfürdür.

İz miktarda birçok metal iyonu enzim ve koenzimlerin aktivasyonu için gerekliyken aşırı miktarları toksisite veya inhibasyona neden olmaktadır. Ağır metal toksisitesi, hücre içindeki enzim ve proteinlerin yapısal bozukluğuna yol açmasıyla olduğuna inanılmaktadır (Hickey ve ark., 1989). Gaz üretimini %50 azaltan bazı ağır metallerin konsantrasyonu Çizelge 1.8’de verilmiştir (Mosey ve ark., 1976). Anaerobik reaktörlerin işletildiği pH aralıklarında düşük çözünürlüklerinden dolayı demir ve alüminyumun toksik etki göstermesi beklenmemektedir (McCarty, 1964). Ağır metallerin toksik etkilerinin değerlendirildiği çalışmalarda $Cu > Cr > Zn > Pb > Cr$ şeklinde bir sıralama verilmiştir (Hickey ve ark., 1989). Toksik etkilerine ek olarak, ağır metaller besleme suyunda düşük konsantrasyonlarda olsa bile çökeltme ile çamur içerisinde dikkate değer miktarda birikebilir. Metal çökeltileri reaktör içerisinde hüküm süren indirgeyici ortamda genellikle biyolojik kullanıma elverişli formda olmamakla birlikte, aşırı çamurun oksidasyon olabilecek ortamlarda bertarafı potansiyel bir tehdittir.

Çizelge 1.8. Gaz üretimini %50 azaltan ağır metal konsantrasyonları

| Element | Konsantrasyon (mg/L) |
|----------|----------------------|
| Çinko | 163,0 |
| Kadmiyum | 180,0 |
| Bakır | 170,0 |
| Nikel | 0,6 |
| Kurşun | 2,0 |

Sodyum, potasyum, kalsiyum ve magnezyum gibi alkali ve alkalın elementlerin anaerobik bakteriler üzerinde uyarıcı etkileri vardır. Ancak aşırı miktarları toksisiteye neden olmaktadır. Bu metallerin tuzlarının toksisitesi anyon kısmından ziyade katyon kısmı ile alakalı olup reaktörün bu katyonlara alıştırılması genellikle toksik eşik değeri yükseltmektedir (McCarty, 1964). Çizelge 1.9’da bu katyonların kısmi ve katii inhibasyon etki gösteren konsantrasyonları verilmiştir.

Çizelge 1.9. Bazı katyonların inhibasyon konsantrasyonları (McCarty, 1964)

| Katyon | Konsantrasyon (mg/L) | |
|-----------|----------------------|----------------------|
| | Kısmi İnhibitör Etki | Katii İnhibitör Etki |
| Sodyum | 3500-5500 | 8000 |
| Potasyum | 2500-4500 | 12000 |
| Kalsiyum | 2500-4500 | 8000 |
| Magnezyum | 1000-1500 | 3000 |

Uçucu yağ asitlerinin (UYA) yüksek konsantrasyonları genellikle toksisite ve inhibasyon ile birlikte anılır. Aşağıdaki çizelgede anaerobik parçalama prosesinde normal olarak bulunan uçucu yağ asitleri listelenmiştir. Genel olarak UYA’ların inhibasyonunun birimleri sonucu pH’ı düşürmelerinden kaynaklandığı düşünülür. Ancak bazı çalışmalar UYA’lerin kendilerinin bizzat toksik olduklarını göstermiştir. Örneğin, propiyonik asit, nötral pH’da mg/L düzeylerinde tolere edilebilirken düşük pH değerlerinde, hücre duvarından geçme kabiliyeti Pr^- ’den daha yüksek olan HPr miktarı artmakta ve toksik etki görülmektedir. İyi işletilen bir reaktörde UYA konsantrasyonları 100mg/L’den daha düşüktür (Hajarnis ve Ranade, 1994).

Çizelge 1.10. Anaerobik parçalanma prosesinde bulunan UYA’lar

| İsim | Moleküler formül |
|-----------------|--|
| Formik asit | HCOOH |
| Asetik asit | CH ₃ COOH |
| Propiyonik asit | CH ₃ CH ₂ COOH |
| Bütirik asit | CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH |
| Valerik asit | CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH |
| Hekzanoik asit | CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH |
| Heptanoik asit | CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH |
| Oktanoik asit | CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH |

Zorunlu anaerobik bakteriler oksijene karşı çok hassastırlar. Oksijen bazı enzim ve koenzimlerde geri döndürülemez bozulmalara neden olur. Diğer bir olumsuz etkisi de redoks potansiyelini (E_h) arttırmasıdır. Metan üreten zorunlu anaerobik bakteriler için indirgenmiş ortamlar gerekli olup en uygun redoks potansiyel değeri -520 ve -530 mV değerleri arasındayken sınır değer - 350 mV'dur. Ancak metan üretimi oksijenli ortamlarda, fermantasyon safhasında rol alan fakültatif bakterilerden dolayı mümkündür. Bu bakteriler reaktör beslemesinde bulunan oksijeni tüketerek reaktörün oksijen hassasiyetini sağlarlar. Bunun yanı sıra bir çok anaerobik bakteri grubu granüler ve biyofilm yapıda geliştikleri için bu yapıların çekirdeklerinde oksijene hassasiyet gösteren bakterilere uygun anoksik ve anaerobik ortamlar oluşturulabilir.

Amonyak; amino asitlerin, proteinlerin ve diğer azotlu bileşiklerin fermantasyonu sonucu ortamda bulunur (Anderson ve Yang, 1992). Amonyak, düşük konsantrasyonlarda anaerobik yollardan üretilen UYA'ların tamponlanmasında faydalı olurken yüksek konsantrasyonlarda prosesin çöküşüne neden olur. Anaerobik reaktörün pH değerlerine göre amonyak amonyum iyonu (NH_4^+) çözeltilde amonyak gazı (NH_3) şeklinde bulunabilir. Nötral pH değerlerinde NH_3-N 'nin büyük bir kısmı (>%99) NH_4^+ formunda yer alır ve çözülmüş amonyaktan daha az toksiktir. Ancak anaerobik reaktörlerde görülebilen daha yüksek pH'larda (pH 8) eşitlik daha toksik olan amonyak tarafına kayar.



Reaktör içerisinde inorganik formda bulunan sülfür (çoğunlukla sülfat formunda) sülfat indirgeyen bakteriler tarafından hızlı bir şekilde anaerobik parçalanma için önemli inhibitörler olan sülfür (S^{2-}), ve hidrojen sülfüre (H_2S) indirgenirler (Anderson ve ark., 1982). Anaerobik reaktörlerdeki sülfürler beslemedeki sülfürlü bileşiklerden ve proteinlerin anaerobik parçalanmasından kaynaklanmaktadır (McCarty, 1964). Anaerobik parçalanmada sülfür inhibasyonun kaynakları ve sonuçları;

- i-* Yarışmalı rekabet sonucu metanojenik substratların tüketimi (asetat ve hidrojen)
- ii-* Anaerobik mikroorganizmalar üzerinde toksik hatta ölümcül etkileri vardır (hücrelerin stokromları ve diğer demir içeren bileşikleri ile tepkimeye girerler)
- iii-* Gerekli iz metallerin çözünmez metal sülfür formlarına çevirerek çökeltirler.

Sülfür inhibasyonu büyük oranda pH, sıcaklık metal iyon konsantrasyonu ve reaktörün işletilmesine bağlıdır. 250 mgS/L'nin üzerindeki konsantrasyonlarının asetat kullanan metanojenlere toksik etkide bulunduğu tespit edilmiştir (Koster ve ark., 1986). Hidrojen kullanan metanojenler diğer mikrobiyal gruplara nazaran daha dayanıklı olup yüksek sülfür konsantrasyonlarında bile metan üretimi gerçekleşmesinin temel sebebidir.

Yukarıda bahsedilen toksisite çeşitlerine ek olarak bazı inorganik ve organik maddeler de toksisiteye neden olabilmektedir. Toksisiteyi kontrol altına almanın temel prensibi toksik maddeyi toksik eşik değerin altında konsantrasyonlarda tutmaktır. Toksik maddeyi biyolojik reaktörlere girmeden atıksudan uzaklaştırmak veya konsantrasyonunu azaltmak için atıksuyun seyreltilmesi bu yaklaşımlara birer örnektir. Prosesin yakından takip edilmesiyle alınacak önlemler tespit edilebilir. Reaktörden sorumlu operatörler tarafından, reaktörün sıvı fazında; pH, toplam ve her bir UYA'nın miktarları, alkalinite, KOİ, BOİ ve katıların ölçümleri yapılmalıdır. İleri izleme aşamasında, gaz üretim hızı ve kompozisyonu ölçülmelidir. Kimyasal ölçümlerin yanı sıra spesifik metanojenik aktivite testi gibi mikrobiyolojik ölçümler de inhibasyonun önceden tespiti için yapılması gereken ölçümlerdir.

1.5.3. Anaerobik Reaktör Tipleri

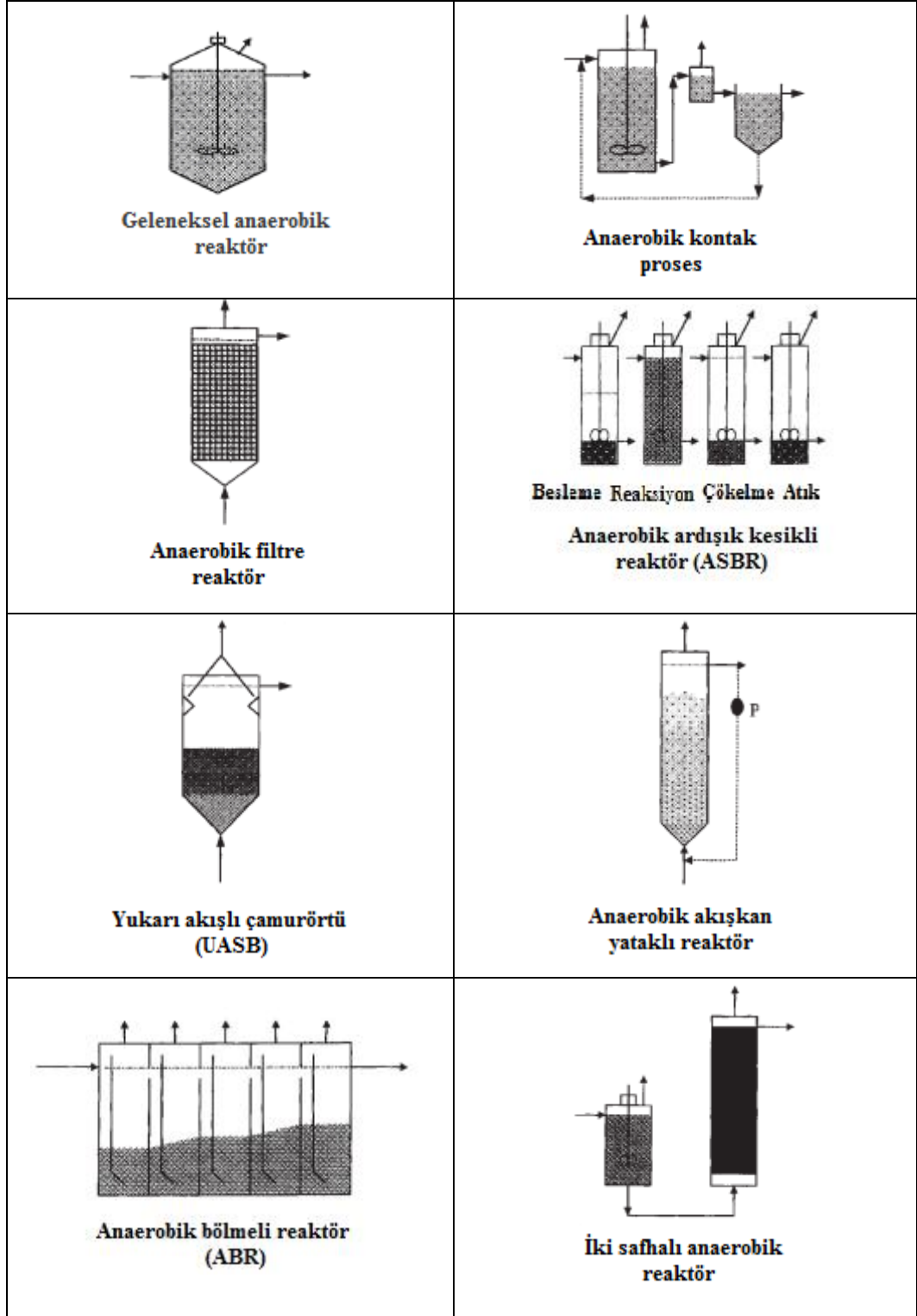
Atıksuların anaerobik arıtılması pratik bir teknoloji olarak yüzyılı aşkın bir süredir kullanılmaktadır. Kontrolsüz basit septik tanklardan yüksek hızlı, tamamen kontrol edilen reaktörlere doğru hızlı bir şekilde evrimleşen anaerobik reaktörler günümüzde bazı endüstrilerin parçalanması zor atıksularının arıtılmasında

kullanılmaktadır. Anaerobik sistemlerdeki anahtar mikroorganizmalar aerobik sistemlere nazaran daha yavaş büyüme hızlarına sahiptir. Bu durum daha uzun çamur bekletme sürelerini gerektirip anaerobik çamur içerisindeki farklı mikrobiyal topluluklarının dengeli bir şekilde gelişmesine neden olur. Bu sebeple, anaerobik arıtmadaki münasip yükleme hızları reaktör içerisindeki aktif biyokütle tarafından saptanır. Bundan dolayı, son zamanlara kadar yüksek çamur bekletme sürelerini idame ettirmek anaerobik prosesin pratik uygulamalarının ana çalışma konusu olmuştur (Lettinga ve ark., 1980; Anderson ve Saw, 1986). Anaerobik teknolojilerin gelişmesiyle verimli biyokütle bekletme metotlarını uygulanıp yüksek hızda anaerobik arıtma başarılmıştır. Bu metotlarla sağlanan yüksek katı bekletme süreleri hidrolik bekletme süresini ve sistem içindeki biyokütle yoğunluğunu arttırmıştır. Böylelikle yüksek biyokütle yoğunluğu reaktörün birim hacmindeki anaerobik dönüşümü hızlandırmış ve ayrıca beslemedeki inhibitör maddelere karşı dayanıklılığı arttırmıştır. Yüksek giderim veriminin ve uzun çamur bekletme süresinin sağlanmasıyla kendine özgü birçok anaerobik reaktör çeşidi geliştirilmiştir. Son 30 yılda mühendisler tarafından var olan reaktör dizaynlarında yapılan küçük modifikasyonlar tamamen farklı reaktör konfigürasyonlarına ulaşılmasıyla sonuçlanmıştır.

1.5.3.1. Geleneksel veya Tam Karışımli Anaerobik Reaktörler

Geleneksel anaerobik reaktörlerin kökeni, Fransız araştırmacı M. Louis Mouras tarafından 1881 yılında geliştirilen anaerobik reaktöre kadar dayanmaktadır. Lağım suyundaki katı katıkların parçalanması için hava geçirmez odalar tesis edilmiştir. 1891'de katıların bertarafı için İngiltere'de W.D. Scott Moncrieff tarafından ilk septik tank yapılmıştır. Daha sonra 1905'de alman Karl Imhoff imhoff tankını geliştirmiştir. Bu basit ilk dönem karıştırılmayan reaktörlerde, reaktör odaları çamur bekletme süresini arttırmıştır. Daha sonraları reaktörler parçalanma hızının iyileştirilmesi için ısıtılıp karıştırılmıştır. O vakte kadar lağım suyunun sadece askıda katı kısmına yönelik anaerobik arıtma, 1955'te Schroepfer tarafından seyreltik atıksuyun arıtıldığı anaerobik kontak tank tasarlanana kadar da öyle kalmıştır.

Bundan sonra, geleneksel anaerobik arıtma reaktörleri evsel ve endüstriyel atıksuların arıtılmasında kullanılmıştır (McCarty, 1985).



Şekil 1.16. Başlıca anaerobik reaktör tipleri

Çizelge 1.11. Çeşitli anaerobik reaktörlerin tipik işletme parametreleri

| Reaktör tipi | Yükleme (kg KOİ/m ³ .gün) | HRT (saat) | KOİ giderimi (%) |
|-----------------------------------|---|---------------|---------------------|
| Geleneksel anaerobik reaktör | 1 – 5 | 240 – 360 | 60 – 80 |
| Anaerobik kontak reaktör | 1 – 6 | 24 – 120 | 70 – 95 |
| Anaerobik ardışık kesikli reaktör | 1 – 10 | 6 – 24 | 75 – 90 |
| Anaerobik filtre | 2 – 15 | 10 – 85 | 80 – 95 |
| Akışkan yataklı | 2 – 50 | 1 – 4 | 80 – 90 |
| UASB | 2 – 30 | 2 – 72 | 80 – 95 |
| Anaerobik bölmeli reaktör | 3 – 35 | 9 – 32 | 75 – 95 |
| İki aşamalı anaerobik reaktör | 5 – 30 | 20 – 150 | 70 – 85 |

Geleneksel anaerobik reaktörler tam karışimli, çamur bekletme zamanının hidrolik bekletme zamanına eşit olduğu, çamur geri devri olmayan reaktörlerdir. Bu reaktörlerde anaerobik bakteri ve atıksu birlikte karıştırılarak reaksiyona girmesi beklenir. Bu sistemler kesikli veya sürekli olarak işletilebilir ve çıkış suyunda kaybedilen biyokütlenin reaktörde üreyen yeni biyokütle ile yer değiştirmesine dayanır. Bazı metanojenlerin üreme süresi 5-10 gün sürdüğü için en az 10 günlük hidrolik bekletme süreleri gerekmektedir. Bu durum çok büyük reaktör hacimlerine neden olmaktadır. Hidrolik bekletme süresi katı-sıvı faz ayrımı ve çamur geri devri gibi proseslerle azaltılabilir (anaerobik kontak proses).

Büyük hacim gereksinimleri ve biyokütlenin yıkanarak uzaklaşması ciddi problemlere neden olmakta ve bu sistemlerin endüstriyel atıksuların arıtılmasında kullanılmasını engellemektedir. Ancak yine de bu sistemler yüksek katı madde ve organik madde içeriği olan çamur ve atıksuların arıtılmasında başarıyla uygulanmaktadır.

1.5.3.2.Kontak Reaktörler

Kontak proses fikri yüksek biyokütle konsantrasyonu ile etkili, küçük reaktör hacmi arasındaki ilişkiden doğmuştur. Anaerobik kontak prosesin temeli aktif çamur prosesi ile paralel olup çökeltme tankında çamurun çökmesi ve reaktöre geri besleme ile arıtmadır. Anaerobik kontak reaktörlerde çamurun geri devri ile çamur

bekletme süresi hidrolik bekletme süresinden bağımsız hale gelmiştir. Böylece arıtma veriminde belirgin bir iyileşme başarılmıştır. Besin ve biyokütle arasındaki kütle transferinin sağlanması için iyi bir karıştırma anaerobik kontak prosesler için gereklidir.

Kontak reaktörlerin en önemli dezavantajları, anaerobik çamurun çökmesinde yaşanabilecek problemlerdir. Zayıf çökme sebepleri olarak filamentli bakterilerin çoğalması ve çökme tankında gaz çıkışının olmasıdır. Anderson ve Saw, (1986) filamentli bakterilerin büyümesinin sebebi olarak nütrient eksikliğini işaret etmiş ve N/P oranının dikkatlice izlenmesi gerektiğini vurgulamışlardır. Gaz oluşumundan kaynaklanan problemlerin çözümü içinse vakumlama, çökmeden önce ısı şoklaması, floklaştırıcı kimyasallar kullanılması ve çökme tankında eğimli plakaların tesisi önerilmektedir.

1.5.3.3. Anaerobik Ardışık Kesikli Reaktör (ASBR)

Anaerobik ardışık kesikli reaktörler, kesikli beslemeli, kesikli çamur atımı olan askıda büyüyen bir sistem olup 4 aşamada gerçekleşmektedir. Bunlar; besleme, reaksiyon, çökme ve çamur atımıdır (Wirtz ve Dauge, 1996). ASBR, bütün reaksiyonun gerçekleştiği bir tanktan oluşmakta ve bekleme süresinin büyük bir kısmını arıtılmış atıksudan biyokütlenin çökmesi ve geri devri oluşturmaktadır. Bu sebeple reaktör hacmi sürekli reaktörlere nazaran daha büyüktür. Ancak sistemin basitliği bu dezavantajı telafi etmekte olup sürekli sistemlerde vuku bulan besleme kısa devre gerçekleşmemektedir. Ayrıca ASBR'lerde granül anaerobik çamur oluşumu 300 gün gibi uzun sürelerde gerçekleşmektedir.

1.5.3.4. Anaerobik Filtreler

İlk olarak 1957'de Coulter ve ark. tarafından kullanılan ve 1967'de Young ve McCarty ikilisinin geliştirdikleri anaerobik filtreler sabit film atıksu arıtma prosesi olup dolgu malzemesi biyofilm formundaki mikroorganizmalar için bir tutunma yüzeyi olarak davranmaktadır. Arıtma, atıksuyun bu yatak arasından yukarı doğru

akışı esnasında olurken çözünmüş kirleticiler biyofilm tarafından adsorbe edilir (Young, 1983). Anaerobik filtreler, yüksek SRT:HRT oranı sağlayan ve katı fazın ayrılması çökmesi gerekliliğini ortadan kaldıran ilk anaerobik sistemlerdir. Dolgu malzemesi olarak plastikler, granüler aktif karbon, kum, polimer köpükleri, granit, taş ve seramik gibi çeşitli materyaller kullanılabilir. Dolgu malzemesi olarak düşük hacimli ve yüksek yüzey alanlı materyaller tercih edilir. Basitliği ve şok yüklemelere, işletmedeki dalgalanmalara karşı dayanıklılığı (pH, debi gibi) anaerobik filtrelerin çözünmüş içeriği fazla atıksulara ve geri devir ile seyreltilmiş parçalanmaya dirençli atıksuların arıtılmasında kullanılmasına olanak vermektedir (Wheatley, 1990).

Anaerobik filtrenin kullanımındaki kısıtlamalar genellikle fiziksel olup yatakta parçalanamayan katıların birikmesinden kaynaklanmaktadır. Bu tür birikmeler filtrenin tıkanmasına veya su akımının filtre içerisinde tamamen dağılmamasına neden olur. Bu sebeple yüksek miktarda katı madde içeren atıksuların anaerobik filtrelere verilmemesi gerekmektedir. Bu tür problemlerin önüne su akışını yukardan vererek parçalanamayan katıların reaktöre girmesini engelleyerek geçinebilir.

1.5.3.5. Anaerobik Akışkan Yataklı ve Geniş Yataklı Reaktörler

1970'li yılların ortalarında var olan anaerobik teknolojilerin geliştirilmesi için yoğun çalışmalar yapılmış ve erken döneme ait bir çok işletme problemi ortadan kaldırılmıştır. Bu tür gelişmelerin sonucunda akışkan yataklı reaktörler 1974'te Jeris'in yürüttüğü denitrifikasyon çalışmaları sırasında ortaya çıkmıştır. Temel olarak, akışkan yataklı reaktörler, reaktörde maksimum biyofilm oluşturma ve askıdaki maddelerin tıkanmaya sebep olmaması prensibine dayanmaktadır (Jewel 1985). Bir reaktör içerisinde, mikrobiyal film tabakasının teşekkülü için dolgu malzemesinin hacmi minimize edilirken yüzey alanının maksimize edilmesi sağlanırsa biyofilmin aktivesinin en yüksek değerine çıkacağı düşünülmüştür. Pratikte akışkan yataklı reaktörlerin bu avantajından yararlanabilmek için küçük boyutlu dolgu malzemeleri (0,5mm) yeterli yüzey alanı sağlayacağından uygundur. Biyokütlenin akışkanlığını sağlamak için reaktörler yukarı akışlı şekilde

çalıştırılmalıdır. Genişletilmiş yataklı anaerobik reaktörler, kendisine benzer genişletilmiş yataklı reaktörlerin dizaynına öncülük etmiştir. Aslında iki reaktör tipi arasındaki temel fark sıvı akış hızına bağlı olarak yatak boyutlarının genişliğidir (van den Berg ve Kennedy, 1983). Genişletilmiş yataklı reaktörlerde yatak genişliği %10 ila 20 iken akışkan yataklılarda %90'dır.

Akışkan yataklı reaktörlerde biyofilm, sıvı akış hızı ile askıda kalabilen yoğunluğu düşük, küçük partiküller üzerinde oluşur. Çıkış suyu geri devir yapılarak atıksuyun seyreltilip dolgu malzemelerini askıda tutabilecek uygun akış hızları sağlanmalıdır. Geniş yüzey alanlarına sahip dolgu malzemeleri ve yüksek hızda karıştırma yüksek mikrobiyolojik dönüşüm kinetiklerine ulaşılabilmesini mümkün kılmıştır. Bu sistemlerdeki biyokütle miktarı literatürde 15 000 ila 40 000 mg/L arasında verilmiştir (Metcalf ve Eddy, 2003).

Geniş yataklı ve akışkan yataklı reaktörlerdeki en büyük risk, şok debi yüklemeleri, partiküllerin yoğunluğunun azalması ve aşırı gaz üretimi ile biyokütlenin reaktör dışına çıkarak azalmasıdır. İşletmedeki aksaklıklar neticesinde debide kesilmelerin olması halinde reaktörlere yeniden akış verilse bütün yatak akışkan hale gelmektense piston akım şeklinde yukarı doğru harekete eğilimlidir. Bunların yanı sıra pratik uygulamalarda, partikül boyutunun ve partiküller üzerindeki biyofilme üretilen gaz miktarına bağlı olarak flokların yoğunluğunun kontrolü gibi problemlerle karşılaşmıştır. Bu sebeple akışkan yataklı reaktörler işletilmesi zor olarak anılmaktadır. Bu tür işletim eksiklikleri bu reaktörlerin faydalarına rağmen kullanılmasını sınırlamaktadır (van Haandel ve Lettinga, 1994).

1.5.3.6. Yukarı Akışlı Anaerobik Çamur Örtü Reaktör (UASB)

Anaerobik filtre ve akışkan/genişletilmiş yataklı reaktörlerdeki problemler dolgu malzemesiz olarak partiküler biyokütle ayrımını yapabilen bir reaktör geliştirilmesine yol açmıştır. En ünlü yüksek hızlı ve dolgu malzemesiz anaerobik reaktör konfigürasyonu Lettinga tarafından 1970'li yılların sonunda geliştirilmiş ve yukarı akışlı çamur örtü reaktör olarak adlandırılmıştır. İlk UASB reaktör, 1910 yılında Wilson ve Phelps'in geliştirdiği reaktöre oldukça benzemekte olup Lettinga

tarafından yapılan modifikasyonlarla bir çok atıksu çeşidinin değişik sıcaklıklarda arıtılmasında kullanılan ticari bir değer olmuştur (Jewel, 1985). Günümüzde UASB reaktörlerin evsel ve endüstriyel atıksuların arıtılmasında kullanılan anaerobik sistemlerin uzak ara en yaygınıdır (van Haandel ve Lettinga, 1994).

UASB reaktörün temeli, doğası gereği iyi çökeltme özelliklerine sahip anaerobik çamurun yavaş karıştırılmasına dayalıdır. Çamur ve atıksu arasındaki yeterli karıştırma, gaz üretiminden kaynaklanan çalkalanma ve suyun yukarı akış hızı ile sağlanabilir. Bu tür reaktörlerde biyokütle, çamur örtü şeklinde veya granüler halde olup yukarı akış hızı ile kontrollü bir şekilde askıda tutulur. Reaktör basit olarak katı, sıvı ve gaz formlarının ayrıldığı üç bileşenden oluşur. Gaz toplama yapıları biyogaz kabarcıklarına tutunarak yükselen biyokütleyi reaktör içine geri devir ettirecek şekilde planlanmıştır. van Haandel ve Lettinga (1994), üç safhalı tertibin UASB reaktörlerin karakteristik yapısı olarak tanımlamışlardır. Reaktörün üst kısmında konuşlandırılan bu tertip reaktör içinde üç farklı alan oluşturmaktadır. Bunlar; parçalanma alanı, çökeltme alanı ve gaz-sıvı ayırım alanıdır. UASB reaktörler, 1971'den beri kurulup iletilmelerine rağmen 1976'da şeker pancarı fabrikası arıtma tesisinde bir çok yararlı özelliği olan granüler anaerobik çamurun tespitine kadar etkin bir şekilde kullanılmamışlardır. Üstün çökeltme özelliklerine sahip bu granüler anaerobik çamur reaktör içerisinde biyokütle miktarının arttırılmasına ve daha yüksek organik yüklerde çalışılmasına izin vermektedir. Halihazırda çok farklı atıksuların arıtılmasında kullanılan UASB reaktörlerde granüler çamur gelişimi gözlenmektedir (de Zeeuw, 1987).

Granülasyon olgusu biyokütlenin pelletler veya granüler formda sıkı bir şekilde yumak oluşturmasıyla başlar. Reaktör şartlarına ve atıksu tipine göre granüler yapı, boyut ve görünüş açısından farklılıklar taşımasına rağmen 1 – 3 mm çapında yassı küresel geometriye sahip parçacıklar olarak tanımlanabilir. Granül oluşum hızı ve boyutunu içeren granülasyon mekanizması, özellikle granülasyon oluşumuna müsait olmayan atıksularda (yağ asidi ve yağ içeren atıksular) yoğun bir şekilde çalışılmaktadır.

Granülasyon oluşumu ve bunun anaerobik bakterilerin ve UASB reaktörün performansı üzerinde etkileri;

- i-* sintrofik mikroorganizmaların heterojen yapıda bir araya gelmesi
 - ii-* reaktör stokiometrisini, büyüme ve metabolizmanın hızını etkilemesi
 - iii-* büyüme hızının seyreltme oranından bağımsız olması
 - iv-* çıkış suyunun daha az askıda katı madde içermesi
 - v-* sürekli reaktörlerde daha yüksek biyokütle miktarının eldesi
 - vi-* çamur yıkanmasını engellenmesi
- şeklinde özetlenebilir (Calleja ve ark., 1984).

1.5.3.7. Anaerobik Bölmeli Reaktör

Anaerobik bölmeli reaktörler, anaerobik döner disk reaktörlerden esinlenerek Bachman ve ark., (1983) tarafından geliştirilmiştir. Genel olarak, seri halinde birbirine bağlı UASB reaktörlerden oluşmaktadırlar. Reaktör tasarımında düşey olarak sıralanmış bölmelere atıksu girişi ardışık olarak üstten ve alttan gelecek şekilde dizayn edilmiştir. Bir bölmeden kaçan anaerobik çamur diğer bölmede kalacağından biyokütle kaybı gibi bir problem yaşanmamaktadır. Anaerobik bölmeli reaktörlerin sağladığı bazı avantaj ve dezavantajları;

- i-* Anaerobik filtre ve UASB reaktörlerin sağladığı kararlı arıtma performansı ve granülleşme gibi avantajları bünyesinde toplar (Batchmann ve ark., 1983)
- ii-* Bölmeli dizaynı sayesinde biyokütle atılmasını azaltarak reaktör için yüksek biyokütle miktarlarının tesisini sağlar (Polpraset ve ark., 1992)
- iii-* Hidrolik ve organik şok yüklemelerden sonra reaktör kendini çok hızlı toplar.
- iv-* Basit tasarımından dolayı gaz veya çamur ayırma için özel ekipmanlara gereksinim duyulmaz.
- v-* Asidojenik ve metanojenik biyokütlenin birbirinden ayrılmasına izin veren bölmeli yapısından dolayı iki aşamalı anaerobik reaktörler gibi çalışır.
- vi-* Diğer anaerobik reaktörlerle karşılaştırıldığında ABR'deki reaktör ölü hacimleri nispeten daha azdır.

vii- Basit yapısı ve işletimi nedeniyle, özellikle tropik ve yarı-tropik bölgelerdeki gelişmekte olan ülkeler için uygun bir arıtma metodu seçeneğidir.

Literatürde ABR'lerin bazı eksikliklerinden bahsedilmektedir. Ancak en temel dezavantajlarının gerçek boyutlu reaktörlerin yaygın olarak kullanılmaması olduğu bildirilmiştir (Barber ve Stuckley, 1999).

1.5.3.8. İki Safhalı Anaerobik Reaktörler

İki aşamalı anaerobik reaktörlerde asidifikasyon ve metanojenik safha ayrı iki reaktörde gerçekleşir. Her bir safha birbirinden bağımsız iki reaktör olup her birinin kendisine özgü besin gereksinimleri, fiziksel karakteristikler, pH hassasiyetleri, besin alım ve büyüme kinetikleri ve çevresel baskı unsurlarına göre farklı tolerans sınırları vardır (Cohen, 1983).

İki safhalı reaktör tasarım fikri ilk olarak Pohland ve Ghosh'a (1971) aittir. Çalışmalarında kontrollü bir şekilde anaerobik parçalanmanın ana reaksiyonlarından hidroliz, fermantasyon ve asidifikasyonu ilk safhada, asetojenik ve metanojenik reaksiyonları ise ikinci safhada gerçekleştirmeyi amaçlamışlardır. İlk safhada yer alan bakterilerin daha hızlı büyüme ve aktivite hızlarından dolayı asidojenik reaktör daima metanojenik safha reaktöründen daha küçüktür.

Anaerobik parçalanmanın safhalarını birbirinden ayırmak için farklı birkaç metot vardır. Bunlar; belirli mikroorganizmalar için seçici inhibasyon, pH kontrolü ve kinetik kontrollerdir (Anderson ve Saw, 1986). İki safhalı anaerobik reaktörlerin sağladığı bazı avantajlar; iyileştirilmiş proses kontrolü, hızlı büyüyen asidojenikleri içeren atık çamurun metanojenlere dokunulmadan bertarafı, her bir reaktörde daha kolay pH kontrolü, biyogazda daha yüksek metan yüzdesi, metanojenik aşamanın daha yüksek organik yükü beslenmesi ve var olan reaktörlerin kolayca iki safhalı reaktörlere çevrilebilmesi olarak özetlenebilir. Ancak iki safhalı reaktörlerin dezavantajları da yok değildir. Bunlar; sintrofik ilişkilerin zarar görmesi, ilk safhada aşırı çamur üretimi, proses tecrübesindeki eksikliklere bağlı işletme hataları ve safhalar arası dengeyi sağlama olarak sayılabilir.

Aşağıdaki çizelgede endüstriyel atıksuların arıtılmasında sıklıkla kullanılan anaerobik reaktör tiplerinin avantaj ve dezavantajları özetlenmiştir.

Çizelge 1.12. Çeşitli anaerobik arıtma metotlarının avantaj ve dezavantajları (Poh ve Chong, 2009).

| | Avantajları | Dezavantajları |
|----------------------------------|--|---|
| Anaerobik Kontakt Reaktör | <ul style="list-style-type: none"> • Kararlı duruma çabuk ulaşır • Hidrolik bekletme süresi kısadır • Çıkış suyu kalitesi yüksektir | <ul style="list-style-type: none"> • Parçalama tankına oksijen girişi yüzünden stabilitesi zayıftır • Biyokütlenin çökmesi reaktör performansını etkiler |
| Akışkan Yatak | <ul style="list-style-type: none"> • Bütün hızlı prosesler içinde en kompaktıdır • Reaktörün içinde iyi bir karışım oluşur • Biyokütlenin tutunabilmesi için geniş yüzey alanları vardır • Tıkanma ve benzeri zorluklar yoktur • Başlangıç periyodu daha hızlıdır | <ul style="list-style-type: none"> • Yatak akışkanlığı için yüksek enerji gereksinimi • Taşıyıcı materyal için yüksek maliyet • AKM içeriği yüksek atıksular için uygun değildir • Üretilen biyogazın toplanamaması |
| Anaerobik Filtre | <ul style="list-style-type: none"> • Reaktör hacmi küçüktür • Çıkış suyu kalitesi yüksektir • Hidrolik bekletme süresi kısadır • Şok yüklemeleri tolere edebilir • Filtrelerde tutulan biyokütlenin yüksek alıkonma süresi | <ul style="list-style-type: none"> • Yüksek organik yüklemelerde tıkanma • Taşıyıcı materyal için yüksek maliyet • AKM içeriği yüksek atıksular için uygun değildir |
| YAÇÖR* | <ul style="list-style-type: none"> • AKM içeriği yüksek atıksular için uygun • Çıkış suyu kalitesi yüksektir • Taşıyıcı materyale ihtiyaç duyulmaz • Filtrelerde tutulan biyokütlenin için yüksek alıkonma süresi • Yüksek metan üretimi | <ul style="list-style-type: none"> • Biyokütlenin çökmesi reaktör performansını etkiler • Yüksek organik yüklemelerde çamur yüzmesi ve köpürmesi • Granül çamur kullanılmamışsa uzun başlangıç periyodu • Yüksek UYA konsantrasyonlarında granülasyon inhibe olur |

* : Yukarı akışlı çamur örtü reaktör

1.6. Biyoreaktörlerde Mikrobiyal Büyüme ve Kinetik

Bütün biyolojiksel arıtma işlemleri sınırları reaktör olarak adlandırılan özel olarak tanımlanmış hacimlerde gerçekleşmektedir. Atıksu arıtımında, atıksuyun reaktör içinde kalma süresi içerisinde atıksuyun kompozisyonunun ve maddelerin konsantrasyonlarının değişimi önemli faktörlerdir. Bu değişiklikler reaktör içinde

maddelerin hidrolik taşınımının yanı sıra reaktör içerisinde gerçekleşen reaksiyonlardan kaynaklanmaktadır. Reaktör sisteminin tamamen tanımlanması ve dizaynı için bu değişikliklerin oluşum hızı ve boyutunun tanımlanması gereklidir.

Biyolojik arıtma tesislerinin dizaynında görev alan Çevre Mühendisleri çeşitli bileşiklerin (organik madde gibi) atıksudan uzaklaştırma hızları ve reaktör içerisindeki biyokütlenin büyüme hızı ile ilgilenmektedirler. Bahsedilen hızlar doğrudan ihtiyaç duyulan reaktör hacmini ve arıtmanın verimini etkilediği için oldukça önemlidir. Herhangi bir biyolojiksel arıtma sisteminin efektif dizaynı için mühendislerin,

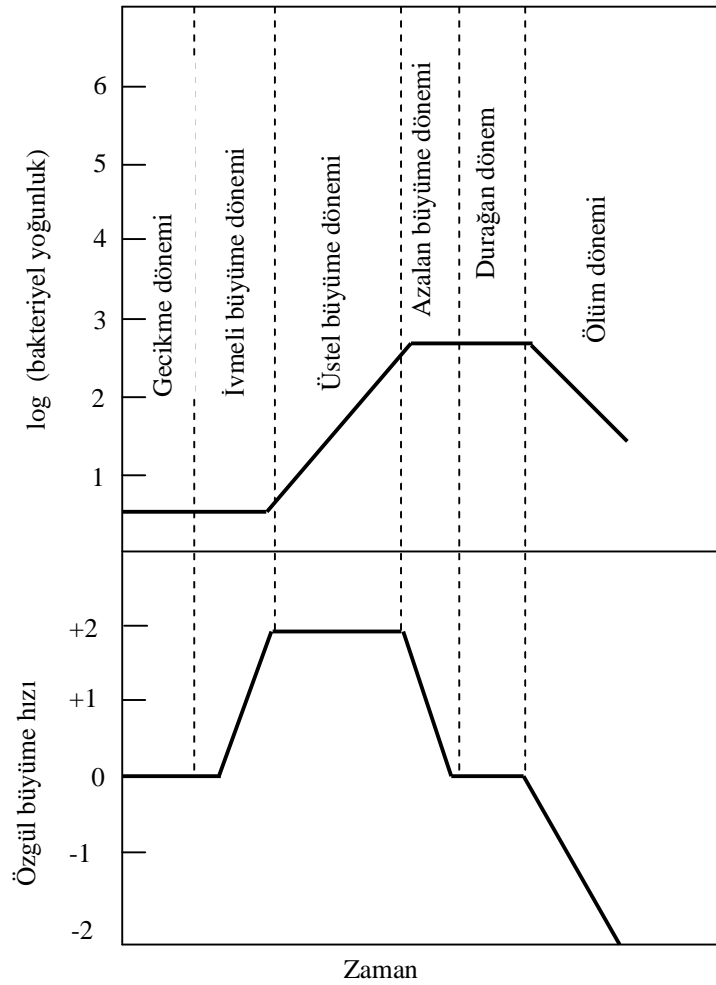
- i.* mikroorganizmaların besin ihtiyaçları
- ii.* mikrobiyal büyümeye etki eden çevresel faktörleri
- iii.* mikroorganizmaların metabolizması
- iv.* substrat kullanımı ve mikrobiyal büyüme arasındaki ilişkiler hakkında temel bilgilere sahip olmalıdır (Rittmann ve McCarty, 2001).

1.6.1. Mikrobiyal Büyüme ve Kinetik İlişkileri

Düşük miktarda bakteriyel hücrenin kapalı bir kaptaki aşırı besin kaynağı ve uygun çevresel koşulların sağlanması ile sınırlanmamış bir büyüme yer alabilir. Hücre büyümesi, hücre sitoplazmasına makro moleküllerin enzimatik aktiviteyle alınmasına bağlıdır. Ancak hücre büyümesi bütün uygun koşulların sağlanmasına rağmen belirli bir zaman sonra Şekil 1.17'deki büyüme grafiğini takip etmektedir.

Gecikme dönemi (Lag safhası), organizmaların yeni ortama uyum için geçirdikleri bekleme dönemidir. Bu dönemde besin ortamının bileşimine göre ve ortam şartlarına göre mikroorganizmaların metabolizasyonu için gerekli enzimleri RNA ve diğer hücresel molekülleri üretmesi belli zaman gerekecektir. Lag safhasının sonunda olgunlaşan hücreler bölünerek çoğalma başlar. Mikroorganizmalar ikiye bölünerek çoğaldıklarından hücre sayıları ikinin katları şeklinde sürekli artacaktır. Eğer büyüme substrat tarafından sınırlanmıyorsa çoğalma sabit bir hızla artacaktır. Büyümenin hızı hücrelerin bölünme sıklığını etkileyen ortam şartlarına bağlıdır. Logaritmik büyüme safhasındaki büyüme hızı, ortamdaki substratın tükenmesi ve

metabolik atıkların çoğalması nedeniyle belli bir süre sonra yavaşlar ve sonunda hız değişmez. Böylece kararlı büyüme dönemine geçilir. Bu safhada bakteri büyüme hızı bakteri ölüm hızına eşit olup net büyüme hızı sıfırdır. Bu dönemde mikroorganizmalar ortamda büyüme için gerekli olabilecek substratı tüketmişlerdir. Sonuç olarak ölüm hızının yeni hücre üreme hızından büyük olduğu ölüm dönemine geçilir ve hücre konsantrasyonu zamanla düşer (Benefield ve Randall, 1980).



Şekil 1.17. Mikroorganizma kültürlerinin karakteristik büyüme eğrisi

Gecikme dönemi (Lag safhası), organizmaların yeni ortama uyum için geçirdikleri bekleme dönemidir. Bu dönemde besi ortamının bileşimine göre ve ortam şartlarına göre mikroorganizmaların metabolizasyonu için gerekli enzimleri RNA ve diğer hücresel molekülleri üretmesi belli zaman gerekecektir. Lag safhasının

sonunda olgunlaşan hücreler bölünerek çoğalma başlar. Mikroorganizmalar ikiye bölünerek çoğaldıklarından hücre sayıları ikinin katları şeklinde sürekli artacaktır. Eğer büyüme substrat tarafından sınırlanmıyorsa çoğalma sabit bir hızla artacaktır. Büyümenin hızı hücrelerin bölünme sıklığını etkileyen ortam şartlarına bağlıdır. Logaritmik büyüme safhasındaki büyüme hızı, ortamdaki substratın tükenmesi ve metabolik atıkların çoğalması nedeniyle belli bir süre sonra yavaşlar ve sonunda hız değişmez. Böylece kararlı büyüme dönemine geçilir. Bu safhada bakteri büyüme hızı bakteri ölüm hızına eşit olup net büyüme hızı sıfırdır. Bu dönemde mikroorganizmalar ortamda büyüme için gerekli olabilecek substratı tüketmişlerdir. Sonuç olarak ölüm hızının yeni hücre üreme hızından büyük olduğu ölüm dönemine geçilir ve hücre konsantrasyonu zamanla düşer (Benefield ve Randall, 1980).

Büyüme döngüsü sadece bakteriyel hücrelere bağlı olmayıp kapalı bir sistemdeki çevresel şartlara da bağlıdır. süreli sistemler gibi açık sistemlerde büyümenin devamlı olarak üstel büyüme döneminde tutulabilmesi mümkün olabilmektedir.

Bakteriyel büyüme için bütün şartların sağlanması durumunda mevcut biyokütle miktarına bağlı olarak geçen zaman (Δt) ve bu zamanda artan biyokütle miktarı (Δx) aşağıdaki şekilde ilişkilendirilebilir;

$$\Delta x = m.x.\Delta t \quad (1.2.)$$

eşitlikte her iki tarafın Δt 'ye bölünerek limitinin alınması sonucu;

$$\left(\frac{dx}{dt} \right) = m.x \text{ ifadesi elde edilir. Burada, } (dx/dt) \text{ biyokütle büyüme hızı olup}$$

birimi $M.L^{-3}.T^{-1}$ boyutundadır.

$t = 0$ anında biyokütle büyüklüğünün x_0 olarak alınıp Eşitlik 1.2'nin integre edilmesiyle;

$\ln x = \ln x_0 + m.t$ şeklinde yazılabilir. Bu eşitliğin yeniden düzenlenmesi sonucu

$$\ln\left(\frac{x}{x_0}\right) = mt \text{ veya } x = x_0 e^{mt} \quad (1.3. \text{ ve } 1.4.)$$

ifadelerine ulaşılır.

Eşitlik 1.3 ve 1.4.'deki şekliyle bir büyüme üstel büyüme olarak adlandırılır. Buradaki m parametresi birim biyokütlenin büyüme hızını tanımlamakta ve özgül büyüme hızı olarak adlandırılmaktadır.

Monod (1949) Şekil 1.15'de gösterilen klasik mikrobiyal büyüme eğrisindeki üstel ve azalan büyüme döneminin sayısal bir tanımı yapmıştır. Yaptığı deneysel gözlemler sonucu zamana bağlı bakteriyel büyüme hızının sadece bakteri kütesine bağlı değil aynı anda büyümeyi sınırlayan substrat miktarına da bağlı olduğunu bulmuştur. Büyümeyi sınırlayan substrat ve büyüme hızı arasındaki ilişkiyi Monod eşitliği olarak adlandırılan aşağıdaki eşitlikle tanımlamıştır.

$$m = m_{\max} \frac{S}{K_s + S} \quad (1.5)$$

burada;

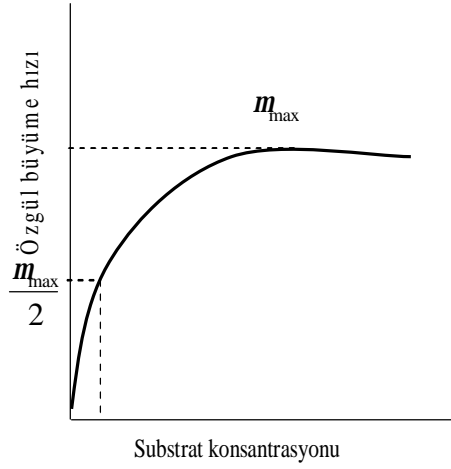
m = özgül büyüme hızı, T^{-1}

m_s = büyümeyi sınırlayan substratın doygunluk konsantrasyonunda m 'nin maksimum değeri, T^{-1}

S = büyümeyi sınırlayan substratın konsantrasyonu $M.L^{-3}$

K = yarı doygunluk hız sabiti $M.L^{-3}$

Özgül büyüme hızı ve büyümeyi sınırlayan substrat arasındaki ilişki, Michealis-Menten enzim-substrat ilişkisini gösteren grafikte aynı olan, Şekil 1.16'da gösterilmiştir.



Şekil 1.18. Özgül büyüme hızı ile büyüme sınırlandıran substrat arasındaki ilişki

Monod eşitliğinden özgül büyüme hızının, sabit substrat miktarında, sıfır ile m_{\max} arasında bir değer alabilmektedir. Bu eşitlik, düşük substrat konsantrasyonlarında birinci derecen yürüyen reaksiyonların yüksek substrat konsantrasyonlarında sıfırıncı dereceye döndüğünü gösteren oldukça elverişli bir matematiksel gösterimdir. Monod eşitliği doygunluk fonksiyonu olarak adlandırılır. Çünkü çok yüksek substrat değerlerinde (S), eşitliğin paydasındaki K değeri ihmal edilebilir ve maksimum büyüme hızı (\hat{m}) doygunluğa ulaşır. Bu durumda büyüme hızı substrattan bağımsız olup substrat giderme hızı sıfırıncı dereceden devam edip büyüme hızı $m_{\text{sen}} = \hat{m}$ olmaktadır. Ancak substratın sınırlı konsantrasyonlarda bulunması durumunda substrat giderim verimi birinci dereceden olup $K = S$ olduğunda eşitlikte $m = \hat{m}/2$ olmaktadır. Aşağıdaki şekilde m 'nin S 'ye karşılık değişimini vermektedir. Monod eşitliği deneysel bir eşitlik olmasına rağmen mikrobiyal sistemlerde için oldukça geniş uygulama sahasına sahiptir.

1.6.2. Büyüme Ürünü (Y)

Büyüme ürünü matematiksel olarak;

$$\frac{\Delta x}{\Delta S} = Y \quad (1.6.)$$

olarak ifade edilir. Burada; Δx substrat kullanımına bağlı biyokütledeki artışı ifade eder. $\Delta x/\Delta S$ 'in $\Delta S \rightarrow 0$ için limitinin alınmasıyla;

$$\frac{dx}{dS} = Y \quad (1.7)$$

olur. Bu eşitlik bir organizmanın ihtiyacı olan substrat miktarının bulunmasında kullanılabilir.

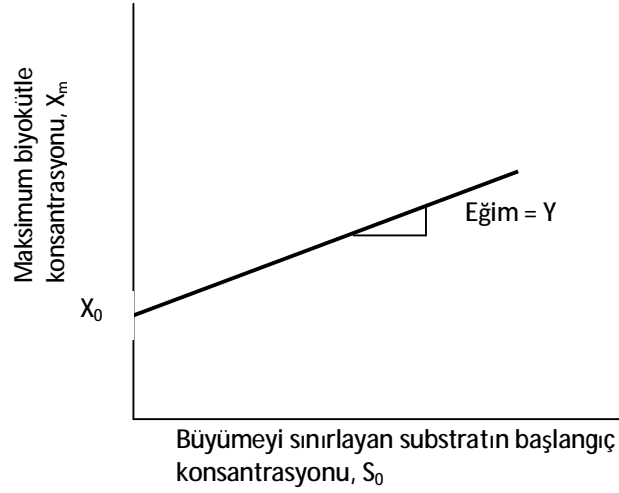
Monod (1949) biyokütlenin kompozisyonu ve çevresel şartların değişmediği ortamlarda Y 'nin sabit bir değerde kaldığını gözlemlemiştir. Prit (1975), başlangıç için seçilen biyokütle ve substrat miktarı (x_0 ve S_0) ile büyüme esnasındaki bu konsantrasyonlar arasında (x ve S) bir ilişki olduğunu söylemiştir ve büyüme ile substrat kullanımını aşağıdaki gibi ifade etmiştir.

$$x - x_0 = Y(S_0 - S) \quad (1.8)$$

Büyümeyi sınırlayan substrat için bir bakteriyel kültür azalan büyüme aşaması sonuna doğru maksimum konsantrasyonuna (x_m) ulaşır. Bu noktada büyümeyi sınırlayan substrat konsantrasyonunun sıfır olduğu kabul edilir. Bu durumda eşitlik;

$$x_m = x_0 + Y S_0 \quad (1.9)$$

halini alır. Sonuç olarak x_m 'nin S_0 'a karşı grafiğe geçirilmesi sonucu elde edilen grafiğin eğimi Y değerini vermektedir. Grafikteki doğrusallığın bozulduğu alanlar ise büyümeyi sınırlayan substrat konsantrasyonunun dışındaki faktörlerin etkili olduğu bölgelerdir.



Şekil 1.19. Biyokütlenin büyümesine substrat konsantrasyonunun etkisi

1.6.3. Substrat Kullanımı

Mikrobiyal kültürlerin substrat kullanma hızlarının tespitinde belirli bir zaman dilimi içerisinde (Δt) substrat konsantrasyonundaki değişim (ΔS) mevcut biyokütle konsantrasyonuna bağlıdır. Bu ifade;

$$\Delta S = q x \Delta t \quad (1.10.)$$

şeklinde yazılabilir. Burada q özgül substrat kullanım hız sabiti olup ifadenin $\Delta t \rightarrow 0$ için limiti alınır;

$$\left(\frac{dS}{dt} \right)_u = q x \quad (1.11.)$$

eşitliği elde edilebilir. Burada $(dS/dt)_u$ substrat kullanım hızı olup birimi M.L-3.T-1'dir.

Özgül büyüme hızı (m), büyüme ürünü (Y) ve özgül substrat kullanım hızı (q) arasındaki ilişki;

$$\frac{(dS/dt)_u}{x} = q = \frac{(dx/dt)/x}{dx/dS} = \frac{m}{Y} \quad (1.12.)$$

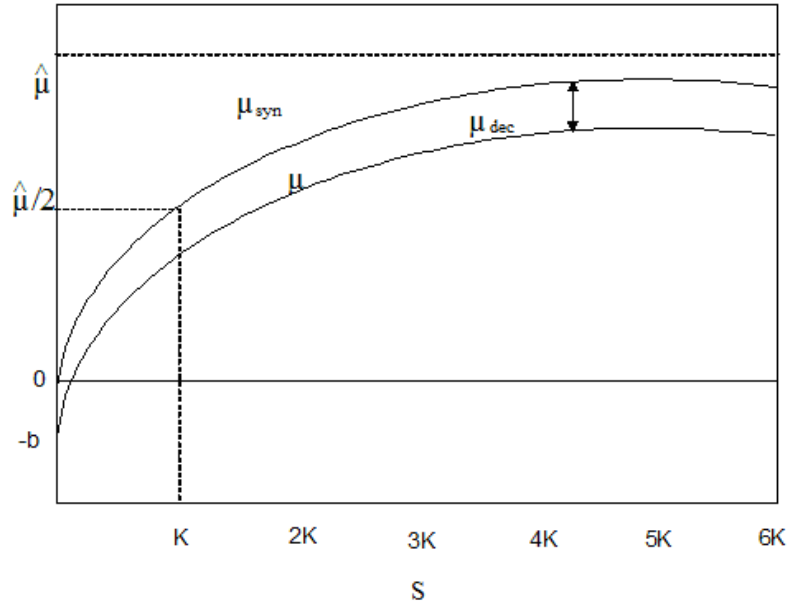
veya

$$q = \frac{m}{Y} \quad (1.13.)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlik farklı büyüme hızlarında ihtiyaç duyulan substrat konsantrasyonunun tahmini için kullanılabilir.

1.6.4. Substrat Konsantrasyonunun Büyüme Hızına Etkisi

Kesikli kültürlerde üstel büyüme aşamasında substrat kullanımının substrat konsantrasyonundan etkilenmemesini ön görmektedir.



Şekil 1.20. Sentez (\hat{m}_{sen}) ve net spesifik büyüme (m) hızlarının substrat miktarına göre değişimi

Biyolojik arıtma sistemlerin gibi mikroorganizmaların yavaş çoğaldığı ortamlarda mikroorganizmaların hareket etme, ozmotik düzenlemeler, taşıma ve ısı

kaybı gibi faaliyetleri için enerjiye ihtiyaçları vardır. Mikroorganizmalar bu enerjiyi kendilerini okside ederek elde ederler ve bu olay içsel solunum olarak adlandırılır. Mikroorganizma kütleindeki azalma ortamdaki mevcut organizma konsantrasyonu ile orantılı olup içsel solunumun hızı;

$$m_{ölüm} = \left(\frac{1}{X_a} \frac{dX_a}{dt} \right)_{ölüm} = -b \quad (1.14.)$$

eşitliği ile verilir. Burada;

$$b = \text{içsel solunum katsayısı (T}^{-1}\text{)}$$

$$m_{ölüm} = \text{ölümden dolayı özgül büyüme hızıdır (T}^{-1}\text{)}.$$

Mikroorganizma net büyüme hızı Eşitlik 1.14.'nin Eşitlik 1.5'de yerine konulmasıyla;

$$m = \frac{1}{X_a} \frac{dX}{dt} = m_{sen} + m_{ölüm} = \hat{m} \frac{S}{K + S} - b \quad (1.15.)$$

eşitliği elde edilir.

Çevre mühendisliği alanında substrat olarak nitelenen BOİ ve KOİ gibi kirlilik parametrelerinin giderim hızı ile ilgilenildiğinden, hücre büyüme hızı substrat kullanım hızından türetilmeye çalışılmıştır. Bu durumda Monod eşitliği;

$$r_{kullanım} = - \frac{\hat{q} S}{K + S} X_a \quad (1.16.)$$

haline gelir. Burada $r_{kullanım}$ = substrat kullanım hızı ($M_s L^{-3} T^{-1}$) iken \hat{q} = maksimum özgül substrat kullanım hızı ($M_s M_x^{-1} T^{-1}$)'dir.

Hatırlanacağı gibi substrat kullanım hızı ve biyokütle birbirine

$$\hat{m} = \hat{q} Y \quad (1.13.)$$

bağıntısı ile bağlıdır. Burada, $Y =$ hücre sentez verimidir ($M_s M_x^{-1}$).

Substrat kullanım hızına bağlı net büyümenin ifadesi ise;

$$r_{net} = Y \frac{\hat{q} S}{K + S} X_a - b X_a \quad (1.17.)$$

şeklindedir. Burada r_{net} aktif biyokütlenin net büyüme hızıdır ($M_x L^{-3} T^{-1}$).

Sonuç olarak substrat kullanım hızına bağlı net büyüme hızının toplam biyokütleyle bölünmesi ile Eşitlik x'deki maksimum özgül büyüme hızı elde edilir.

$$m = r_{net} / X_a = Y \frac{\hat{q} S}{k + S} - b \quad (1.18.)$$

Anaerobik arıtma tesislerindeki mikroorganizmaların m , K ve Y değerlerinin tespiti için saf ve karışık kültürlerde çalışmalar yapılmış olup aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Çizelge 1.13. Literatürdeki kinetik sabitleri (Pavlostathis ve Giraldo-Gomez, 1991)

| Reaksiyon adı | m_{max} ($g\ddot{u}n^{-1}$) | K_s ($mgKO\ddot{I} / L$) | Y ($mgVSS / mgKO\ddot{I}$) |
|--|------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| Glikozun aside fermantasyonu | 7,2 – 30 | 22 – 530 | 0,14 – 0,14 |
| Propiyonik asidin asetojenik fermantasyonu | 0,13 – 1,2 | 17 – 500 | 0,025 – 0,051 |
| Bütirik asidin asetojenik fermantasyonu | 0,35 – 0,86 | 12 – 300 | 0,03 – 0,047 |
| Asetoklastik metanojen | 0,08 – 1,4 | 15 – 420 | 0,01 – 0,054 |
| Hidrojen kullanan metanojenler | 0,05 – 4,07 | $4,8 \cdot 10^{-5} - 0,145$ | 0,017 – 0,045 |

1.6.5. Stover-Kincannon Kinetik Modeli

Monod'un bakteriyel büyüme kinetiğinin gösterimi için sunduğu modelde, substrat giderme hızı;

$$\frac{dS}{dt} = \frac{k \times X \times S_e}{K_s + S_e} \quad (1.19.)$$

tanımlanırken, Stover ve Kincannon 1970'lerin başında toplam organik yük kavramını kinetik ifadelerde kullanmışlar ve 1982'de aerobik sabit film reaktörler (dönen biyodisk reaktör ve biyolojik kule) için geliştirdikleri modelde substrat kullanma hızını, organik yükleme hızının bir fonksiyonu olarak tanımlanmışlardır (Kincannon ve Stover, 1982) ve reaktör için kütle dengesi:

$$\text{reak. giren subs. kütlesi} = \text{reak. çıkan subs. kütlesi} + \text{tüketilen subs. kütlesi}$$

$$FS_i = FSe + \left(\frac{ds}{dtA} \right)_G A \quad (1.20.)$$

şeklinde ifade edilmiştir. Bu denklemde;

$$F = \text{debi (m}^3/\text{gün)}$$

$$S_i = \text{giriş BOI}_5 \text{ konsantrasyonu, (mg/L)}$$

$$S_e = \text{çıkış BOI}_5 \text{ konsantrasyonu, (mg/L)}$$

$$A = \text{yüzey alanı, (m}^2\text{)}$$

$$\left(\frac{ds}{dtA} \right)_G A = \text{spesifik substrat kullanma hızı, g BOI}_5/\text{gün/ m}^2$$

$$\frac{dS}{dtA} = \frac{U_m \frac{FS_i}{A}}{K_B + \frac{FS_i}{A}} \quad (1.21.)$$

ve bu denklem lineerize edildiğinde

$$\frac{1}{dS/dtA} = \frac{K_B}{U_{\max}} \times \frac{1}{FS_i/A} + \frac{1}{U_{\max}} \quad (1.22.)$$

elde edilir. Burada;

U_{\max} :maksimum substrat giderme hızı, g / gün/ m²

K_B : oran sabiti, g / gün/ m² olarak tanımlanmaktadır (Kincannon ve Stover, 1982).

A= dönen biyodisk yüzey alanı (m²) olarak bildirilmiştir.

Stover ve Kincannon (1982), dönen biyodiskler için, askıdaki büyüyen biyokütle, yapışmış olan biyokütlenin yanında ihmal edilerek diskin yüzey alanını, disk yüzeyine yapışmış olan aktif biyokütle ile ilişkilendirilmiştir.

Yu ve ark. (1998), Stover-Kincannon modelinin, sadece aerobik sabit film reaktörler için değil, anaerobik filtreler için de kullanılabileceğini ancak dolgu malzemesi yüzey alanı yerine reaktör hacminin kullanılabileceğini bildirmişlerdir. Dahab (1982) ve Song ve Yong (1986), filtre malzemesi boşluklarında askıda büyüyen biyokütlenin, anaerobik filtreler için yüksek ve stabil giderme verimleri elde edilmesinde en önemli faktör olduğunu bildirmişlerdir. Tay ve ark. (1996) ise, toplam giderimin yarısını filtre malzemesi boşluklarında askıda büyüyen biyokütlenin gerçekleştirdiğini bildirmektedir. Yu ve ark., (1998) yaptıkları çalışmalarda, Stover-Kincannon modelinin, farklı atıksuların arıtılmasında hem substrat giderme hem de metan üretme kinetiklerinde uygulanabileceğini laboratuvar ve tam ölçekli anaerobik filtre reaktörleri ile bildirmişlerdir. Modifiye edilmiş modelde, substrat giderme hızı;

$$\frac{dS}{dt} = \frac{U_{\max} \times (Q \times S_i / V)}{K_B + (Q \times S_i / V)} \quad (1.23.)$$

Bu eşitlik lineerize edildiğinde;

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)^{-1} = \frac{V}{Q \times (S_i - S_e)} = \frac{K_B}{U_{\max}} \left[\frac{1}{OLR} \right] + \frac{1}{U_{\max}} \quad (1.24.)$$

$\frac{dS}{dt}$: substrat giderim hızını (gKOİ/L.gün)

S_i : giriş substrat konsantrasyonunu (gKOİ/L)

S_e : çıkış substrat konsantrasyonunu (gKOİ/L)

U_{\max} :maksimum substrat giderme hız sabiti (g/L.gün)

K_B : Yarı doygunluk katsayısı (g/L.gün)

Q : debi (L/gün)

V : reaktör hacmi (L)

Denklem 1.24'de ifade edildiği gibi $\frac{1}{OLR}$ 'ye karşı $\frac{V}{Q(S_i - S_e)}$ 'e grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğimi, $\frac{K_B}{U_{\max}}$ 'ı verir, y eksenini kestiği yer ise

$\frac{1}{U_{\max}}$ 'ı verir. Yine Eşitlik 1.20'den:

$$QS_i = QS_e + V \left(\frac{dS}{dt} \right) \quad (1.25.)$$

denklemini elde edilir. Denklem 1.20'de elde edilen $\left(\frac{dS}{dt} \right)$ 1.25 de yerine yazıldığında

$$QS_i = QS_e + \left(\frac{U_{\max} (QS_i / V)}{K_B + (QS_i / V)} \right) V \quad (1.26.)$$

Eşitlik 1.26 bize reaktör hacmi ve çıkış substrat konsantrasyonunu verir.

$$V = \frac{QS_i}{(U_{\max} S_i / S_i - S_e) - K_B} \quad (1.27.)$$

$$S_e = S_i - \frac{U_{\max} S_i}{K_B + (QS_i / V)} \quad (1.28)$$

Deneysel verilerle elde edilen K_B ve U_{\max} değerleri denklem 1.27 ve 1.28'de yerine yazıldığında giriş substrat konsantrasyonu ve istenilen çıkış konsantrasyonuna göre reaktör hacmi belirlenebilmektedir (Yu ve ark., 1998).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Anaerobik Sistemler

Tereftalik asit atıksuyunun anaerobik ortamlarda parçalanmasının incelendiği çalışmalar genel olarak;

- Parçalanabilirlik ve arıtılabilirlik
- İnhibasyon
- Mikrobiyal yapı ve rol alan grupların tespiti
- Reaktör tipleri ve performansları
- İşletim parametreleri ve ortam şartlarının etkileri
- Kinetik analizler

başlıkları altında toplanabilir. Ancak bazı çalışmalar bir veya birden çok çalışma konusunu içerebilmektedir. Bu sebeple literatür araştırmasının aktarılması esnasında konu bütünlüğünün sağlanması açısından çalışmaların ilgili kısımları birarada değerlendirilecektir.

Noyola ve ark., (1990) tereftalik asit üretiminden kaynaklanan atıksularının anaerobik arıtılmasının araştırıldığı çalışmada aşağı akışlı sabit film reaktör kullanmış ve 3,4 günlük hidrolik bekletme süresinde %75 KOİ giderim verimi elde etmişlerdir. Ham suyun nötrale edilerek ön çökeltmeye bırakıldığı çalışmada anaerobik reaktör şok yüklemelere ve beslemesiz geçen sürelerle karşı başarılı bir şekilde tepki vermiş ve herhangi bir inhibitör bir etki saptanmamıştır.

Guyot ve ark., (1990) tereftalik asit üreten bir petrokimya endüstri atıksuyunun anaerobik parçalanabilirliğini aşağı akışlı çamur örtü reaktörler (upflow sludge blanket reactor, UASB) kullanarak test etmişlerdir. Reaktörlerin birisinde (reaktör A) petrokimya endüstrisinin aktif çamur tesisinden gelen atık çamurun bertaraf edildiği anaerobik stabilizasyon havuzu çamuru aşu çamuru olarak kullanılırken diğerinde (reaktör B) evsel atıksu arıtma tesisinden anaerobik olarak adapte edilmiş çamur kullanılmıştır. Başlangıçta KOİ giderim verimi ve biyogaz üretim hızı reaktör A'da daha fazla iken 7 ay sonra her iki reaktörün performansı birbirine eşitlendiği bulunmuştur. Değişik hidrolik bekletme

sürelerinin uygulandığı reaktörlerde en yüksek KOİ giderim verimi HRT'nin 3 gün olduğu değerde %46 olarak gözlenmiştir. Reaktörler, 2 gün boyunca uygulanan şok organik yüklemelere (HRT 7gün, 15000mg/L) metan üretiminin tamamen durması ile tepki vermiş ve kendini yenilemesi 11 gün sürmüştür. Sonuç olarak, düşük KOİ giderim verimi ve metan üretim değerleri sebebiyle UASB reaktörlerin pek etkili olmadığını bildirmişlerdir.

Macarie ve ark., (1992a) tereftalik asit üretim tesisi atıksularının anaerobik parçalanmasını iki adet UASB (T ve U) ve aşağı akışlı sabit film reaktör (DFF) kullanarak test etmişlerdir. Aşı çamurunun etkinliğini saptamak için UASB reaktörlerden birini (T reaktörü) petrokimya endüstrisinin atık aktif çamurunu bertaraf eden anaerobik stabilizasyon havuzu çamuru ile aşılarken diğer iki reaktör (U ve DFF) bir evsel atıksu arıtma tesisinin anaerobik olarak adapte edilmiş aktif çamuru ile aşılmıştır. Ham suyun reaktörlere besleme yapılmadan önce nötrale edilip ön çökeltme tabii tutulmasıyla %70 TSS ve %37 KOİ giderimi gerçekleşmiştir. UASB T reaktöründe HRT nin 2,7 gün ve organik yükleme hızının 2,6 kg KOİ/m³.gün olduğunda KOİ giderim verimi %43,9 iken UASB U'da HRT 3,2 gün ve organik yükleme hızı 2,2 kg KOİ/m³.gün iken KOİ giderim verimi % 43,9 olarak bulunmuştur. DDF reaktöründe ise HRT 3,4gün ve OLR 1,89 kg KOİ/m³.gün'DE koi giderim verimi %74,5 olarak bulunmuştur. DDF reaktöründen her iki UASB reaktörüne nazaran daha iyi giderim verimleri elde edilmesi nispeten yüksek VSS konsantrasyonuna ve sudaki toksik olduğu öne sürülen aromatik bileşiklere daha dirençli olmasına bağlanmıştır.

Fajardo ve ark., (1997), tereftalik asidin ve üretiminden kaynaklanan paratoluik asit (p-tol), benzoik asit (BA), ftalik asitler (PAs) ve 4-karboksibenzenaldehit (4-CBA) gibi yan ürünlerinin metanojenik bakteriler üzerindeki inhibasyon etkisini araştırmışlardır. Yapılan kesikli testlerde 4-CBA, p-tol ve TA asidin 5,4; 34 ve 100mM'den yüksek olduğu konsantrasyonlarda hidrojentrofik metanojenlerin aktivitesinin % 50 azaldığı gözlenmiştir. Aynı bileşiklerin maksimum 10mM konsantrasyonunda test edilmesiyle asetoklastik metanojen aktivitede %12 'den daha az düşüş gözlenmiştir. Çalışmada, PTA ve DMT atıksularında farklı miktarlarda bulunan TA, p-tol ve 4-CBA bileşiklerinin

konsantrasyonları PTA atıksularının anaerobik arıtımına önemli bir etkisi olmazken, DMT atıksularının arıtımında rol alan hidrojentrofik bakteri aktivitesini %30 azalttığı bulunmuştur. Ayrıca, anaerobik TA parçalanmasının atıksuda BA ve glikoz bulunması durumunda tamamen inhibe olduğunu belirtmişlerdir.

Kleerebezem ve ark., (1997) tereftalik asit atıksuyunun parçalanabilirlik ve kinetik çalışmaları için UASB ve kesikli reaktörlerde çalışmalar yapmış ve tereftalik asidi parçalayan mikroorganizmaların büyüme hızının düşüklüğünden dolayı ($\mu=0,04 \text{ gün}^{-1}$) yüksek hızlarda parçalanmanın zor olduğunu bildirmişlerdir. Tereftalik asitin tek karbon kaynağı olarak beslendiği ve OLR'nin $4,5 \text{ kgKOİ/m}^3.\text{gün}$ ve HRT'nin 24 saat olduğu laboratuvar ölçekli UASB reaktöründe, maksimum giderim kapasitesini $3,9 \text{ kgKOİ/m}^3.\text{gün}$ olarak saptamışlardır. Yardımcı substrat olarak glikoz eklenmesi tereftalik asidin parçalanmasında negatif bir etki yaptığını bildirmişlerdir. Kesikli toksisite deneylerinde ise tereftalik asidin mineralizasyonunda rol alan hiçbir bakteri grubunun etkilenmediğini bulmuşlardır. Buldukları sonuçlara dayanarak aşamalı anaerobik ön arıtma konfigürasyonu, PTA atıksuları için önerilmektedir.

Ayrıca, tereftalik asit atıksularında bulunan bileşiklerin anaerobik parçalanabilirliği hakkında bazı araştırmalar yapılmıştır. Bu araştırmalarda atıksuda bulunan organik bileşiklerin birbirlerinin parçalanabilirlikleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Macarie ve Guyot (1992b) p-tol asidin metanojenik parçalanmasına asetik asidin etkisini araştırdıkları çalışmada sürekli beslenen UASB reaktör kullanmışlardır. Reaktör 5,3 günlük HRT'de tek karbon kaynağı olarak $3,67\text{mM}$ p-toluik asit ile beslenmiş ve p-tol asit giderimi %62,8 olarak rapor edilmiştir. Akabinde beslemeye $56,8\text{mM}$ asetik asit eklenmesi ile p-tol gideriminin aniden durduğunu ve asetik asidin tamamı parçalanmadan yeniden başlamadığını bildirmişlerdir. Termodinamik kanunlarla açıklanan durumda asetik asitin parçalanması esnasında anaerobik mikrobiyal yapının asetoklastikler lehine değiştiği ve p-tol asidi parçalayan bakteri grubunun bu özelliğini yeniden kazanmasının uzun süre alacağını bildirmişlerdir. Bu sebeple bakteri topluluğu tarafından öncelikli olarak tüketilen kolay parçalanabilen organik bileşiklerin daha

zor parçalanmış aromatik yapıdaki bileşiklerin parçalanabilirliğini geri döndürülemez şekilde inhibe ettiklerini ileri sürmüşlerdir.

Benzer bir çalışma, Dolfing ve Tiedje (1988) tarafından yürütülmüş ve benzoik asidin anaerobik parçalanmasına asetatin etkisi araştırılmıştır. Benzoatın asetat ve hidrojene dönüştüğü anaerobik ortamda hidrojenin sülfat indirgeyici veya metanojenler tarafından sürekli olarak tüketilmesi benzoatın parçalanması ile sonuçlanacağını bildirmişlerdir. Ancak ortamda asetik asidin bulunması simbiotik bakteri grubundaki asetoklastik bakterileri arttırırken hidrojeni metana dönüştüren hidrosimbiotik metanojenleri etkisiz kalmakta ortamda hidrojen birikimine bağlı inhibasyon gözlenmektedir. Yapılan çalışmada, 10mM benzoat içeren kesikli reaktörlere 20mM sodyum asetatın eklenmesiyle benzoat oksidasyonunun %40 azaldığını bulmuşlardır.

Tereftalik aside nazaran anaerobik ortamda parçalanması daha kolay olan ve simbiotik bakteri topluluğunun termodinamik olarak tercih edebileceği benzoik asit ve asetik asidin tereftalik asidin parçalanması üzerinde benzer etkileri olduğu düşünülebilir. Klerebezem ve ark., (1998) tereftalatın anaerobik parçalanmasında benzoatın rolünü araştırdıkları çalışmada hem benzoatın hem de asetatin tereftalik asidin parçalanmasını inhibe ettiklerini bulmuşlardır. Çalışmada benzoat ve asetatin hepsinin parçalandıktan sonra bile oluşan inhibasyonun özelleşmiş bakterilerin tereftalat parçalama aktivitesini neredeyse tamamen durdurarak geri döndürülmez bir inhibasyona neden olduğunu bildirmişlerdir. Araştırmacılar tarafından tereftalik asidin dekarboksilasyonu sonucu açığa çıkan benzoatın eş zamanlı olarak fermentasyonuna güçlü bir şekilde bağlı olduğunu öne sürmüşlerdir. Daha yüksek benzoat konsantrasyonlarında anaerobik kültür benzoatı enerji kaynağı olarak tercih etmekte ve tereftalat parçalama yeteneğini kaybetmektedir. İnhibasyon probleminin üstesinden gelebilmek için iki aşamalı reaktör sistemini önerilmektedir.

Tereftalik asidin anaerobik yolla parçalanması esnasında oluşan ürünlerin kendi parçalanması üzerinde etkilerinde bağlayıcı etken, karışık kültürün enerji elde etmek için tercih ettiği substratların sıralamasıdır. Bu sebeple Klerebezem ve ark., (1999d) yaptıkları çalışmada tereftalik asit ve izomerlerinin anaerobik

parçalanmasını termodinamik açıdan incelemiştir. Tereftalik asit ve izomerlerinin parçalanmasındaki başlangıç adımını dekarboksilasyon ile benzoata dönüşmesi olarak tanımlamışlardır. Serbest Gibbs enerji analizleri, tereftalik asit parçalanması esnasında indirgenme ve yükseltgenme ile açığa çıkan benzoat miktarının neredeyse sabit olup 30KJ/mol enerjiye sahip olduğunu göstermektedir.

Laboratuar ölçekli reaktörlerin yanı sıra pilot ölçekli reaktörler de tereftalik asidin anaerobik parçalanmasının araştırılmasında kullanılmıştır. Cheng ve ark., (1997), bir PTA fabrikasının yerleşkesi içerisinde yaklaşık 20L'lik UASB reaktör kurarak 2,93 kg-KOİ/m³.gün OLR ile %62 KOİ giderimi elde etmişlerdir. Araştırmacılar, PTA atıksuyunda bulunan p-tol asidin aromatik halkadaki metil grubu yüzünden anaerobik parçalanmasının çok zor olduğunu ve aynı zamanda yüksek AA miktarının diğer aromatik bileşiklerin parçalanmasını geciktirdiğini bildirmişlerdir.

Kleerebezem ve ark., (2005) daha önceki çalışmalarındaki önerdikleri iki aşamalı UASB reaktör sisteminin tereftalik asit sularının arıtımında verimliliğini incelemiştir. İlk aşama UASB reaktör metanojenik granüler çamur ile aşılırken paralel olarak çalıştırılan üç adet ikinci aşama UASB reaktör tereftalata adapte olmuş ve olmamış çamur ile aşılacaktır. TA, BA ve AA'nın karışımı ile sentetik olarak hazırlanan besleme suyu ilk aşama reaktöre verilerek biyolojik olarak daha kolay parçalanabilen BA ve AA'nın giderilmesi, böylece bu bileşiklerden kaynaklanan bir inhibasyonun engellenmesi hedeflenmiştir. İkinci aşama reaktörler azalan organik yüke bağlı olarak düşen HRT'ye göre minimize edilmiştir. 40gKOİ/L.gün'lük OLR ile işletilen ilk aşama reaktörde 25. gün sonunda, BA ve AA'nın gideriminde %95 verim sağlanmıştır. Ancak 150. günden sonra OLR'nin 9gKOİ/L.gün'e düşürülmesine rağmen toplamda 300 gün boyunca tereftalik asit parçalanması gözlenmemiştir. 300. gün sonra ilk aşama reaktörde tereftalik asit parçalanması saptanmış ve reaktördeki biyokütle tereftalat parçalayan bakteri grubu ile zenginleşmiştir. Böylece tereftalik asit giderim kapasitesi 15 g-KOİ/L.gün'e ulaşmıştır. Araştırmacılar 300. gün gibi uzun bir işletme süresinden sonra tereftalik asidin aniden parçalanmaya başlamasını katı

bekletme süresine bağlamış (solid retention time, SLR) ve reaktör içindeki AA ve BA'nın konsantrasyonlarının önemli bir rol aldığını ileri sürerek açıklamışlardır. İkinci aşama reaktörlerde, adapte olmuş çamur ile aşılana reaktörlerde 1. günden itibaren tereftalat parçalanması gözlenirken adapte olmamış metanojenik granüler çamurlarda yüksek giderim verimleri ancak 125 gün sonra elde edilebilmiştir. Araştırmacılar sonuç olarak, PTA endüstri atıksularının anaerobik arıtımındaki temel problemin tereftalik asidin parçalanması olduğunu ve aşamalı reaktör sistemiyle AA ve BA'nın ön aşamalarda giderilerek hem lag safhasının kısaltılabileceğini hem de yüksek giderim verimlerine ulaşılabileceğini belirtmişlerdir.

Zhu ve ark., (2005) PTA atıksularının içeriğini, fermantasyonla hidrojen üretimi için kullanmışlardır. Aşı çamuru olarak ikinci çökeltim havuzunun çamuru kullanılmış ve 16 kgKOİ/L.gün OLR ve 6 saatlik HRT ile reaktör işletilmiştir. Asetat ve etanol gibi bileşiklerin fermantasyonu ile elde edilen biyogazın % 48-53'ü hidrojen olup KOİ giderim verimi % 45' e ulaşarak iyi bir potansiyeli olduğunu bildirmişlerdir.

Gavala ve ark., (2003) PTA atıksularının aerobik proseslerle arıtılmasından oluşan atık çamurların stabilizasyonu için kullanılan anaerobik çürütücülerde ftalik asit esterlerinin (PAE) parçalanabilirliğini araştırmışlardır. Biyolojik olarak parçalanamaz olarak tanımlanan di-n-butil ftalat (DBP), di-etil ftalat (DEP) ve di-etilhekzil ftalat (DEHP)'in yüksek miktarlarda parçalandığını saptamışlardır. DBP ve DEP'in birinci merteye hız kinetiğine DEHP'nin ise 1 ila 2 merteye hız kinetiğine göre parçalandığı bildirilmiştir. Ayrıca, DEHP'nin reaktör ortamında yüksek miktarlarda birikmesinin anaerobik çürütücü performansı üzerinde negatif etkilerinin saptandığını bildirmişlerdir.

Tereftalik asidin anaerobik şartlarda, yüksek hızlarda parçalanabilirlik çalışmaları farklı reaktör sistemlerinin araştırılmasının yanı sıra farklı reaktör tiplerinin çalışılmasına da neden olmuştur. Kleerebezem ve ark., (1999c) bu amaçla, tereftalik asit atıksuyu arıtan bir anaerobik parçalayıcının çamuru ile aşıladıkları 3 adet UASB reaktöre tek karbon kaynağı olarak tereftalik asit beslemişlerdir. Üç farklı sıcaklıkta çalıştırılan (30, 37 ve 55°C) UASB

reaktörlerde optimum şartların 37°C’de elde edildiğini bildirmişlerdir. Ancak yine de gözlenen tereftalik asit giderim kapasitesi nispeten düşük bulunmuştur (1g-KOİ/L.gün). Buna sebep olarak çamur bekleme süresinin yetersizliğini öne süren araştırmacılar UASB reaktörlere yüzey alanı 200m²/m³ olan poliüreten taşıyıcı malzemeler yerleştirerek hibrid reaktör haline çevirmişlerdir. 80 günlük lag safhasından sonra aynı organik yük altında, 5 ila 8 saatlik HRT’lerle işletilen hibrid reaktörlerde çok yüksek tereftalik asit giderim kapasitesine ulaşmışlardır (10 ila 17g-KOİ/L.gün). Elde edilen yüksek giderim verimleri granüler yapıdaki metanojenik biokütleyle ek olarak biyokütle bekletme süresine bağlı oluşan film tabakasının gelişmesine yorulmuştur. Hibrid reaktörlerdeki biyokütle dengesini değiştiren bakteriyel ölüm hızı ve biyokütlenin yıkanarak sistem dışına çıkmasının sistemin giderim kapasitesini sınırlamada önemli rol aldığını vurgulanmıştır. Sonuç olarak eğer yeterli uzunlukta çamur yaşı ve optimum mezofilik şartlar sağlanırsa büyük hacimsel yüklemelerde bile yüksek giderim kapasitelerine ulaşılabileceğini bildirmişlerdir.

Tsuno ve Kawamura, (2009), tereftalik asidin; fiziksel (granüler aktif karbonla, GAC, adsorbsiyon) ve biyolojik giderimin birlikte (GAC üzerinde büyüyen mikroorganizmalarla biyolojik parçalanma) hedeflendiği genişletilmiş aktif karbon yataklı anaerobik reaktörde (expanded-GAC anaerobik reaktör) çalışmışlardır. Kesikli adsorbsiyon deneylerinde TA gideriminin Freundlich-tip izoterme uyduğunu bulmuşlardır. Sentetik ve gerçek TA atıksuyunun kullanıldığı anaerobik reaktörde; sentetik TA atıksuyunda 2,9 kg KOİ/m³.gün ve 0,75 kg TA/m³.gün yükleme hızına kadar, gerçek atıksuda ise 5 kg KOİ/m³.gün ve 1 kg TA/m³.gün hızına kadar reaktörün düzgün ve kararlı halde çalıştığını tespit etmişlerdir. KOİ ve TA’nın %90’dan fazlasının giderildiği açıklanan çalışmada GAC adsorbsiyonunun özellikle başlangıç ve her yük artırımında performansını kararlı tutmakta yardımcı olduğunu bildirmişlerdir.

Tereftalik asit atıksuyunun çıkış sıcaklığının yaklaşık 53°C’de olmasından dolayı parçalanabilirlik çalışmaları farklı sıcaklıklardaki anaerobik ortamlarda (mezofilik ve termofilik) yürütülmüştür. Chen ve ark., (2004) hibrid reaktörlerde ve termofilik şartlarda (55°C) tereftalik asidin parçalanmasında rol alan bakteriyel

gruplarının tespiti için yaptıkları çalışmada 272 gün gibi oldukça uzun bir lag safhası sonra başarıya ulaşmışlardır. Termofilik şartlarda tereftalik asidi parçalayan mikrobiyal yapının tespiti sonucunda; *Methanothrix the mophila* ile ilişkili metanojenler, *desulfotomaculum* ile ilişkili bakteriyel popülasyonun tereftalik asidin termofilik şartlarda parçalanmasında anahtar mikrobiyal gruplar olduğunu bulmuşlardır. Çalışmada, Kleerebezem ve ark., (1999d) termofilik şartlarda oldukça düşük bulunduğu tereftalat giderim kapasitesi için aşı çamurunda yetersiz miktarda termofilik mikrobiyal popülasyonunu ve işletme parametrelerindeki yetersizlikleri öne sürülmüştür. Bu hipotezlerini, TA atıksuyunda bulunan, *p-tol* hariç, organik bileşiklerin termofilik şartlarda parçalandığını gösteren çalışmaları ve elde edilen 16 kg-KOİ/m³.gün gibi yüksek giderim verimlerini öne sürerek sağlamlaştırmaya çalışmışlardır.

Reaktör tipleri ve sıcaklık, pH, HRT, OLR, SRT gibi işletim parametrelerinin optimizasyonu tereftalik asidin anaerobik parçalanabilirliği çalışmalarının bir diğer önemli alanıdır. Patel ve Madamwar (2002) yukarı anaerobik filtre reaktörünü asidik PTA atıksuyunu nötrale etmeden beslemiş ve sıcaklık ile organik yükleme hızının (OLR) metan üretim hızına (MPR) etkisini incelemişlerdir. Çalışma sıcaklıkları 25, 37, 45 ve 55°C olarak belirlenmiş ve her bir sıcaklık için 3,6'den 21.7 kg-KOİ/m³.gün'e değişen değerlerde OLR uygulanmıştır. KOİ giderimi, toplam biyogaz üretimi ve metan eldesi açısından değerlendirildiğinde en iyi sonuçları 37°C de sürdürülen deneylerden elde etmişlerdir. OLR nin maksimum değerine çıkarılmasıyla (21,7 kg-KOİ/m³.gün) %95 KOİ giderim verimi ve 0,45 m³/kg-KOİ.gün metan eldesi sağlanmıştır. Ancak en yüksek metan eldesi 0,666 m³/kg-KOİ.gün ile 55°C'de 6 kg-KOİ/m³.gün OLR değerinde saptanmıştır. Fakat bu sıcaklıkta OLR'nin 18,1 kg-KOİ/m³.gün' e çıkarılmasıyla metan eldesi 0,110 m³/kg-KOİ.gün'e düşmüştür. Elde edilen sonuçların, farklı sıcaklıklar altında asidik petrokimya atıksularından üretilen metan miktarının kinetik ve ekonomik değerlendirmesi için kılavuz niteliği taşıdığını belirtmişlerdir.

Joung ve ark., (2009) tereftalik asit atıksuyunu arıtan anaerobik filtre reaktördeki organik yükleme hızındaki düzensizliklerin reaktörün performansı

üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. 15 ay boyunca, 5,05 kg-KOİ/m³.gün OLR ve 50 saatlik HRT ile sürekli çalıştırılan reaktörde % 79'luk bir KOİ giderim verimi elde edilmiştir. İlginç bir şekilde HRT'nin azaltılıp artırılmasıyla bu verim %85'e ulaştırılmış ve araştırmacılar bunu atıksu içerisine bulunan ve biyolojik parçalanmaya dayanıklı p-tol asidin parçalanmasına yormuşlardır. Atıksuda bulunan 4 ana kirleticinin (tereftalat, benzoat, asetat ve p-toluat) bulunduğu şok yükleme testlerinin hepsinde reaktör performansının düştüğü gözlenmiştir. Bu da PTA atıkuyunun parçalanmasında rol olan sintrofik mikrobiyal topluluğunun organik yüklemdeki düzensizliklere karşı çok hassas olduğunu göstermektedir. Araştırmacılar bu hassasiyetin sebebi olarak benzoat ve asetatın tereftalat ve p-tol'ın parçalanması üzerindeki kompleks inhibasyon mekanizmasından kaynaklandığı sonucuna ulaşmışlardır.

Wu ve ark., (2001) tereftalik asidin mezofilik anaerobik şartlarda parçalanmasında rol alan mikrobiyal topluluğun karakterizasyonu ve UASB reaktör içerisindeki dağılımlarını belirlemek için yaptıkları çalışmada özel moleküler teknikleri kullanmışlardır. UASB reaktör iki yıl çalıştırılmış ve granüler yapıdaki anaerobik çamurda yaptıkları 16S rDNA analizi sonucunda farklı metanojenik popülasyonlarla (örn., *Methanosaeta*, *Methanosprillum* ve *Methanobacteriaceae* gibi) sıkı ilişkisi olan δ -*Proteobacteria*'ların çubuk-şekilli özel bir grubunun tereftalatın asetat ve hidrojene parçalanmasından sorumlu temel popülasyon olduğu ileri sürmüşlerdir.

Qui ve ark. (2004), ftalat izomerlerinin parçalanmasından sorumlu mikrobiyal popülasyonun tespiti için zenginleştirme ve izolasyon tekniklerini kullanmışlardır. Meozofilik şartlarda yürüttükleri çalışmada tek karbon kaynağı olarak ftalat izomerlerini kullandıkları çalışmada, mikrobiyal topluluk arasında sıkı bir sintrofik ilişki gözlemlediklerini bildirmişlerdir. Saf kültür etme çalışmaları sonucunda hidrojenotrofik metanojen olan *Methanospirillum hungatei*'nin tereftalik asidi asetata ve metana dönüştürdüklerini bulmuşlardır. Ortamda biriken benzoatın, TA parçalanmasındaki ilk adımın dekarboksilasyon olduğunun kanıtı olduğunu bildirmişlerdir.

Leven ve Schnürer (2005), benzoat ve ftalatların mezofilik aşarlarda anaerobik parçalanmasına sıcaklığın etkisini araştırdıkları çalışmada 35 ve 55 °C’de iki adet reaktör işletmişlerdir. Substrat olarak benzoat ve ftalat verildiği reaktörlerde elde edilen farklı parçalanma dağılımları mezofilik ve termofilik şartlardaki mikrobiyal topluluktaki farklılığa yorulmuştur. Benzoat her iki sıcaklıkta da parçalanabilirken parçalanma kapasitesi farklılık göstermektedir. Ftalik asit ise 34 – 42 °C’de mesofilik toplulukta parçalanabilirken termofilik şartlarda bir giderim gözlenmemiştir. Sonuç olarak ftalik asidin mezofilik mikroorganizma topluluğu tarafından parçalanması gerçekleşirken termofilik toplulukta eksik veya uygun olmayan şartlardan dolayı bir giderim gözlenmediğini bildirmişlerdir.

Lee ve ark. (2010), PTA atıksularının kompleks parçalanma dinamiklerini açıklamak üzere gerçek ölçekli bir anaerobik filtre reaktörde yeni bir model kullanmışlardır. Modelin nöral network üzerine kurulduğunu ve yeni veri girişini her an otomatik olarak işleyerek yavaşça değişen proses dinamiklerini yakalayabileceğini bildirmişlerdir. Analizin hassasiyetinde bazı iniş çıkışlar ve uzun döemli simülasyondaki dalgalanmalar gibi sınırlamalara rağmen bu modelin anaerobik filtre işletilmesinde çok iyi bir kılavuzluk yapacağı bildirilmiştir.

2.2. Diğer Metotlar

Deshmukh ve ark., (2005) tereftalik üretiminden kaynaklanan atıksuyun kesikli ve sürekli tip aerobik arıtılabilirliğini araştırmışlardır. Çalışmada nötralize edilmiş iki tip atıksu kullanılmıştır. Birinci atıksu (7000-8000 mg/L KOİ) hiçbir ön işleme tabii tutulmaz iken ikinci atıksu bir anaerobik ön arıtıma ünitesinin çıkışından (1500-2500 mg/L KOİ) alınmıştır. Çözünmüş oksijen (dissolved oxygen, DO) konsantrasyonları açısından üç farklı seviyede (düşük seviye; 0,05-1,0ppm, orta seviye; 1,0-3,0ppm ve yüksek seviye; >6,0ppm) ve altı farklı MLSS’te (4000-14 000mg/L) çalışılmıştır. Yapılan kinetik çalışmadan hesaplanan bekleme süresi ve reaktör hacim hesaplamaları yüksek oksijen seviyesinde en düşük çıkarken maliyet analizleri sonucunda işletme fiyatları ve giderim verimleri

açısından çözülmüş oksijen konsantrasyonunun 0,1 ila 2,5 mg/L arasında olmasını sağlayacak havalandırma sistemi en uygun olarak sunulmuştur.

Pirsaheb ve ark. (2009) ftalik asit (PA) ve dimetil ftalat'ın (DMP) bulunan sentetik atıksuyu aerobik sabit film biyoreaktöre farklı işletim şartları altında besleyerek reaktör performansını araştırmış ve PA ve DMP'nin parçalanma kinetik parametrelerini kütle denge modeline göre belirlemişlerdir. İşletme parametreleri olarak HRT'yi 6 ila 48 saat arasında değişen dört farklı değerde ve OLR'yi 10 ila 500mg/L arasında değişen 6 konsantrasyonda reaktöre uygulamışlardır. Reaktör, organik yüklemenin 500mg/L ve HRT'nin 6 saat olduğu şartların dışında bütün OLR ve HRT değerlerinde istikrarlı bir performans göstermiştir. HRT'nin 10 saatten uzun tutulduğu bütün koşullarda %95'in üzerinde giderim verimleri elde edilmiştir. Hidrofobik özelliğinden dolayı, PA'ya nazaran (171 mg/kg çamur) DMP'nin önemli bir miktarının (398 mg/kg çamur) aktif çamur tarafından adsorbe edildiğini tespit etmişlerdir. Ayrıca araştırmacılar, PA ve DMP için yaptıkları kinetik çalışmaların neticesinde ikinci dereceden modele uymakta olduğunu ve μ_m (saat⁻¹), K_s (mg ftalat/L) ve K_d (saat⁻¹) kinetik parametrelerini sırasıyla; 0,00371 - 0,00249 ve 8 - 1,1 ve 0,0047- 0,0025 olarak tespit etmişlerdir.

Zhang ve ark. (2006), saf tereftalik asit üretiminden kaynaklanan atıksuyun aerobik arıtılması çalışmasında pilot ölçekli bir aktif çamur sistemi kullanarak atıksu içerisindeki *p*-tol, benzoik asit, tereftalik asit ve ftalik asidin parçalanabilirliği gözlenmiştir. Sonuç olarak bu organik bileşiklerin aerobik ortamda parçalanabilirlik sıralamasının BA > PA > TA > *p*-tol olarak tespit edildiği bildirilmiştir.

Kimura ve İto (2001) pH'ı 8 ve sıcaklığı 50 °C olan PTA atıksularını arıtan bir aerobik sistemden aldıkları çamurdan izolasyon ile iki farklı karışık kültür elde etmişlerdir. Bu kültürlerde K1 zinciri veya *Pseudomonas* ve K3 zinciri veya *Bacillus* türü bakteriler izole edilmiş olup K1 ve K3 zincirine sahip karışık kültürün TA parçalama özelliğine sahip olup çok hızlı büyüebildiğini bildirerek bu tür bakterilerin TA içeren atıksuların arıtımında kullanılmalarının uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Yan ve ark., (2004) PTA atıksularının arıtıldığı aktif çamurdan alınarak izole edilen bir mantar türü olan *Phanerochaete chrysosporium*'un performansına 4 metalin etkisini araştırmışlardır. Çalışmada, manganez peroksidaz (MnP) gibi eşsiz bir hücre dışı enzime sahip olan bu mantarın enzimlerine atıksuda bulunan metallerin (Mn, Cu, Zn ve Se) olumsuz etkileri tespit edilmiştir. Sonuç olarak, bu mantar türünün kullanılmasıyla gerekli arazi ihtiyacının % 7,5 azalabileceği ve mali kazanımlar sağlanabileceği ancak atıksularda bulunan bu dört metalin optimum konsantrasyonlarında bulunması gerektiğini bildirmişlerdir.

Karthik ve ark., (2008) ön arıtım olarak koagülasyon-flokülasyon işlemi ile tereftalik atıksularının biyolojik parçalanabilirliğini arttırılabilirliğini çalışmışlardır. Böylece, tereftalik asit üretiminden kaynaklanan atıksularında bulunan ve geleneksel olarak uygulanan aerobik biyolojik arıtmanın verimini düşüren p-ksilen, p-tol, benzoik asit, 4-karboksibenzaldehit, ftalik ve tereftalik asidin giderilmesini amaçlamışlardır. Bu amaçla koagülasyon-flokülasyon işleminde; alüm, polialüminyum klorür (PAC), demir sülfat ve demir klorür gibi koagülantları, anyonik polielektrolitlerle beraber kullanmışlardır. KOİ değeri ortalama 9222mg/L ve kireç ile nötralizasyondan sonra pH'ı yaklaşık 7 olan ham atık suda en iyi KOİ giderim verimini (%45,3), diğer koagülantlara nazaran yarıdan düşük konsantrasyonda uygulanan PAC koagülantının (500mg/L) polielektrolit ve kireç ile beraber kullanıldığı deney setlerinde elde etmişlerdir. Atıksuyun biyolojik parçalanabilirliği BOİ₅/KOİ oranına göre değerlendirildiği çalışmada, başlangıç değeri 0,45 iken koagülasyon-flokülasyon işlemi sonrasında 0,67'ye yükseldiğini bildirmişlerdir. Koagülasyon-flokülasyon işlemi ile birlikte, farklı besin/biyokütle (food/mass, F/M) oranlarının denendiği (0,3 ila 0,8 kg BOİ₅/kg MLSS.gün) aktif çamur sisteminin toplam giderim verimini ise %98,7 olarak tespit etmişlerdir. Sonuç olarak zor parçalanan TA atıksuyunun arıtılmasında, koagülasyon-flokülasyon işlemi takiben yer alacak bir aktif çamur sisteminin tekno-ekonomik ve uygun bir arıtma kombinasyonu olduğunu ileri sürmüşlerdir.

Verma ve ark., (2010) gerçek TA atıksuyunun çeşitli inorganik (FeCl₃, FeSO₄, alüm, polialüminyum klorür) ve organik koagülantlarla (siyam baklası

sakızı, ksantan sakızı ve sodyum alginat) arıtımını araştırmışlardır. KOİ'si yaklaşık 3000 mg/L olan atıksu ile koagülant ve pH değerlerinin değiştirilerek yapıldığı jar test setlerinde en iyi KOİ ve TA giderimi pH'nın 5.6 ve FeCl₃ dozunun 3000 mg/L olduğu sette %75 giderim verimi ile sağlanmıştır. FeCl₃ koagülantına ek olarak katyonik poliakrilamid'in (C-PAA) eklenmesi ile çökeltme karakteristiğinin iyileştiği ve oluşan koagülasyon çamur hacmini azalttığını belirtmişlerdir. C-PAA'nın eklenmesi ile oluşan çamur keklerinin gravite filtrasyon özelliklerinin de iyileştirildiği açıklanmıştır.

Crepaldi ve ark., (2002), sulu çözelti içerisindeki tereftalat anyonlarını Mg-Al-CO₃ katmanlı çift hidroksitler (layered double hydroxides, LDHs) veya hidrotalkit-benzeri bileşikler (doğal olarak serpantin ve dolomite bolca bulunur) tarafından alınımını çalışmışlardır. Kesikli çalışmalarda, pH' 7 olan 50mL 0,1 M'lık tereftalat çözeltisine 200mg LDH (orijinal ve yakılıp öğütülmüş) eklenmiş ve 72 saat çalkalanmıştır. Araştırmacılar özellikle yakılmış LDH's'nin iyon değiştirme prosesi ile TA'yı içine hapsedme ve çekme özelliklerinin daha iyi olduğunu tespit etmişlerdir. Kinetik analizler sonucu prosesin nispeten yavaş olduğunu belirten araştırmacılar TA anyonlarının tamamen sorpsiyonunun birkaç saat aldığını belirtmişlerdir. TA'nın sorpsiyonunda pH'nın önemli bir rolü olup OH⁻ iyonlarının TA ile yer değiştirmesiyle pH'nın optimum değerinden uzaklaştığını ölçmüşlerdir. Sorbent geri kazanım çalışmalarında 5. döngüden sonra sorbentte yaklaşık %10'luk bir azalma tespit etmişlerdir. Sonuç olarak Mg-Al-LDH'ların TA'nın sorpsiyonu için gelecek vaat eden sorbentler olduğunu ileri sürmüşlerdir.

Fan ve ark., (2007), tekstil sanayinde kullanılan polietilen tereftalatın alkali şartlarda, ağırlıkça aşındırılıp-azaltılıp yapay ipek gibi ürünlerin üretilmesinde kullanıldığı yeni bir üretim teknolojisinin atıksularının arıtılmasını çalışmışlardır. Bu atıksular yüksek pH (6 – 12) ve sodyum tereftalat kaynaklı yüksek KOİ değerleri (400-2000 mg/L) ile karakterize edilebilir ve klasik biyolojik arıtma ve kimyasal metotlarıyla arıtılması olası görülmemektedir. Bu sebeple araştırmacılar yüksek pH değerlerinde çözünmüş sodyum tereftalat içeren atıksuyu asitlendirerek pH değerlerini pK₁ ve pK₂' si sırasıyla 3,54; 4,46

değerlerinin altına düşürmüşlerdir. Suda az çözünen tereftalik asidin filtrasyon sonra yeniden kullanılabilirliği için saflık analizleri yapmışlardır. Sonuç olarak tekstil endüstrisinde, tereftalik asidin asidifikasyon ile geri kazanımının atıksuyun arıtımı, çevre koruması, enerji tasarrufu ve maliyet düşürülmesi gibi nedenlerden ötürü uygun olduğunu öne sürmüşlerdir.

Wen ve ark., (2006) yine alkali-ağırlık azaltma (aşındırma) proses sularından tereftalik asidin yüksek pH değerlerinde demir klorürle giderilmesini çalışmıştır. pH 8-11 aralığında yapılan deneylerde bu sudaki tereftalik asit gideriminin %90'nın üstüne çıktığını bulmuşlardır. Ancak pH'ı 12-13'e çıkardıkları elde ettikleri giderim verimi düşmüştür. $FeCl_3$ 'ün dozaj miktarını arttırmak giderim verimini arttırsa da 1000 mg/L üstüne çıkıldığında verim azalmıştır. Yüksek pH'larda denen diğer koagülantlar (alüminyum klorür, alüm, magnezyum klorür gibi) aynı konsantrasyonlarda $FeCl_3$ 'ün verimini yakalayamamışlardır. Deneysel sonuçlardan tereftalik asidin pozitif yüklü $Fe(OH)_3$ 'e elektrostatik çekim ile bağlandığı ve çözünmeyen kompleks forma dönüştüğünü belirtmişlerdir.

Thiruvenkatachari ve ark., (2007) tereftalik asidin arıtılması için ileri oksidasyon işlemlerini kullanmışlardır. Kullanılan ileri oksidasyon işlemleri; fotokatalitik ($UV-TiO_2$), fotokimyasal ($UV-H_2O_2$), fotokimyasal ve fotofenton ($UV-H_2O_2-Fe^{3+}$), katalitik ozonlama (O_3/Fe^{3+} ve O_3/TiO_2), fotofenton ile birleşik ozon ($UV-O_3-H_2O_2-Fe^{3+}$) ve fotofenton hetro katalitik ozonlama ($UV-O_3-H_2O_2-Fe^{3+}-TiO_2$) oksidasyonlarıdır. 50ppm konsantrasyonundaki TA'nın tamamen parçalanması için gerekli süre $UV-TiO_2$ 'de 10 saat iken bu süre $UV-H_2O_2-Fe^{3+}-O_3$ ile 10 dakikadan daha az bir süreye indirildiği bildirilmiştir. TA parçalama verimi açısından ise bu sistemleri; $UV-TiO_2 < UV-H_2O_2 < UV-H_2O_2-Fe^{3+} < O_3 < O_3/Fe^{3+} < O_3/TiO_2 < UV-O_3-H_2O_2-Fe^{3+}-TiO_2 < UV-O_3-H_2O_2-Fe^{3+}$ sıralamasıyla vermişlerdir. TA'nın parçalanması sonucunda ortaya çıkması olası organik ara ürünlerden benzokinon, benzen, maleik asit ve oksalik asit tanımlanabilmiştir. Her ne kadar fotofentonla birleşik ozonlama ($UV-O_3-H_2O_2-Fe^{3+}$) en iyi organik parçalanma performansı gösterse de (en düşük parçalama zamanı ile birlikte)

yapılan maliyet analizi sonucunda katalitik ozonlama (O_3-Fe^{3+}) hem maliyet hem de verim açısından uygun bir seçenek olarak önermektedirler.

Zhao ve ark., (2004) dimetil tereftalatın fotokimyasal parçalanmasını yapay UV ışığı altında, değişik reaksiyon koşullarında H_2O_2 ve Fe kullanarak incelemiştir. UV/ H_2O_2/Fe^{3+} fotokimyasal oksidasyon deney sonuçlarına göre optimum parçalanma şartlarını pH'nın 3, H_2O_2 ile Fe^{3+} 'nin sırasıyla, $5,00 \times 10^{-4}$ ve $1,67 \times 10^{-4}$ M olarak belirlemiştir. Bu optimum koşullarda Dimetil tereftalatın %81'nin 120 dakikada parçalandığını bulmuşlardır. Foto-fenton prosesinin asidik DMT atıksularının arıtılmasında etkili bir yöntem olduğu sonucuna varmışlardır.

Thiruvengkatahari ve ark., (2006) tereftalik asit atıksuyunda bulunan ve toksik olan tereftalik asit, izoftalik asit ve benzoik asidin bazı ileri oksidasyon prosesleri ile parçalanmasını incelemiştir. çalışmada Fotofenton (UV- H_2O_2 -Fe), fotokatalitik ozonlama (UV- O_3 -Fe) ve fotofenton (UV- O_3 - H_2O_2 -Fe) ozonlaması gibi üç temel ileri oksidasyon işleminin performans değerlendirmesi yapılmıştır. Deneyler için KOİ'si 300 000 mg/L olan ham tereftalik asit suyu 1/1000 oranında seyreltilerek TA, IPA ve BA'nın konsantrasyonlarının sırasıyla; 284, 402 ve 101 mg/L'ye olacak şekilde seyreltilmiştir. Fotofenton ozonlaması, giderilmesi hedeflenen her üç organik maddeyi de 30 dakika gibi kısa bir sürede ve tamamen parçalayan en etkili işlem olduğunu bulmuşlardır. Ancak ham suyun seyreltilmeden çalışıldığı deney setlerinde diğer oksidasyon proseslerine nazaran en yüksek verim %15 giderim verimi ile UV- O_3 -Fe'nin kullanıldığı fotokatalitik ozonlamada elde edilmiştir.

Pillai ve ark. (2009), yüksek KOİ değerine sahip ($35 \pm 1,8$ g/L), oldukça renkli (1400 PCU) ve pH'ı 8,5 olan PTA atıksuyunun arıtımı için ileri oksidasyon proseslerini denemiştir. Çalışma sonunda, UV- O_3 - H_2O_2 - Fe^{3+} prosesinin 240 dakikada %90 giderim verimi elde ettiğini bularak anaerobik arıtmanın ön arıtma seçeneği olarak gelecek vadeden bir metot olduğunu bildirmişlerdir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Yukarı Akışlı Anaerobik Filtre Reaktörler

Tereftalik asidin anaerobik ortamda parçalanabilirliğinin araştırılması çalışmalarında laboratuvar ölçekli PVC'den yapılmış iki adet özdeş yukarı akışlı anaerobik filtre reaktör (UAF1 ve UAF2) kullanılmıştır. Reaktörlerin iç çapları 7cm olup uzunlukları 50 cm'dir. Giriş suyu reaktöre peristaltik pompa ile tabanından verilirken çıkış suyu yine tabandan 40 cm yukarda açılan vanalı çıkış noktasından alınmaktadır. Her iki reaktörün de kullanılabilir boş hacmi 1500 mL'dir. Filtre malzemesi olarak çapı 1cm olan ve 1cm uzunluğa sahip delikli, seramik dolgu halkaları (*rushing ring*) kullanılmıştır. Su dolu filtre reaktörlere, filtre malzemesi konulduktan sonra taşan suyun hacminin ölçülmesiyle UAF1 ve UAF2 reaktörlerinin çalışma hacimleri, sırasıyla, 1150 ve 1115 mL olarak tespit edilmiştir.

Reaktörlerin sıvı hacimleri yaklaşık 1350 mL olup dolgu malzemelerinin toplam hacmi 196,2 mL'dir. Dolgu malzemelerinin spesifik yüzey alanı $223 \text{ m}^2/\text{m}^3$ olarak hesaplanmış olup reaktör içerisinde biyofilm tabakasının tutunabileceği yaklaşık 4360 cm^2 alan yaratmaktadırlar.

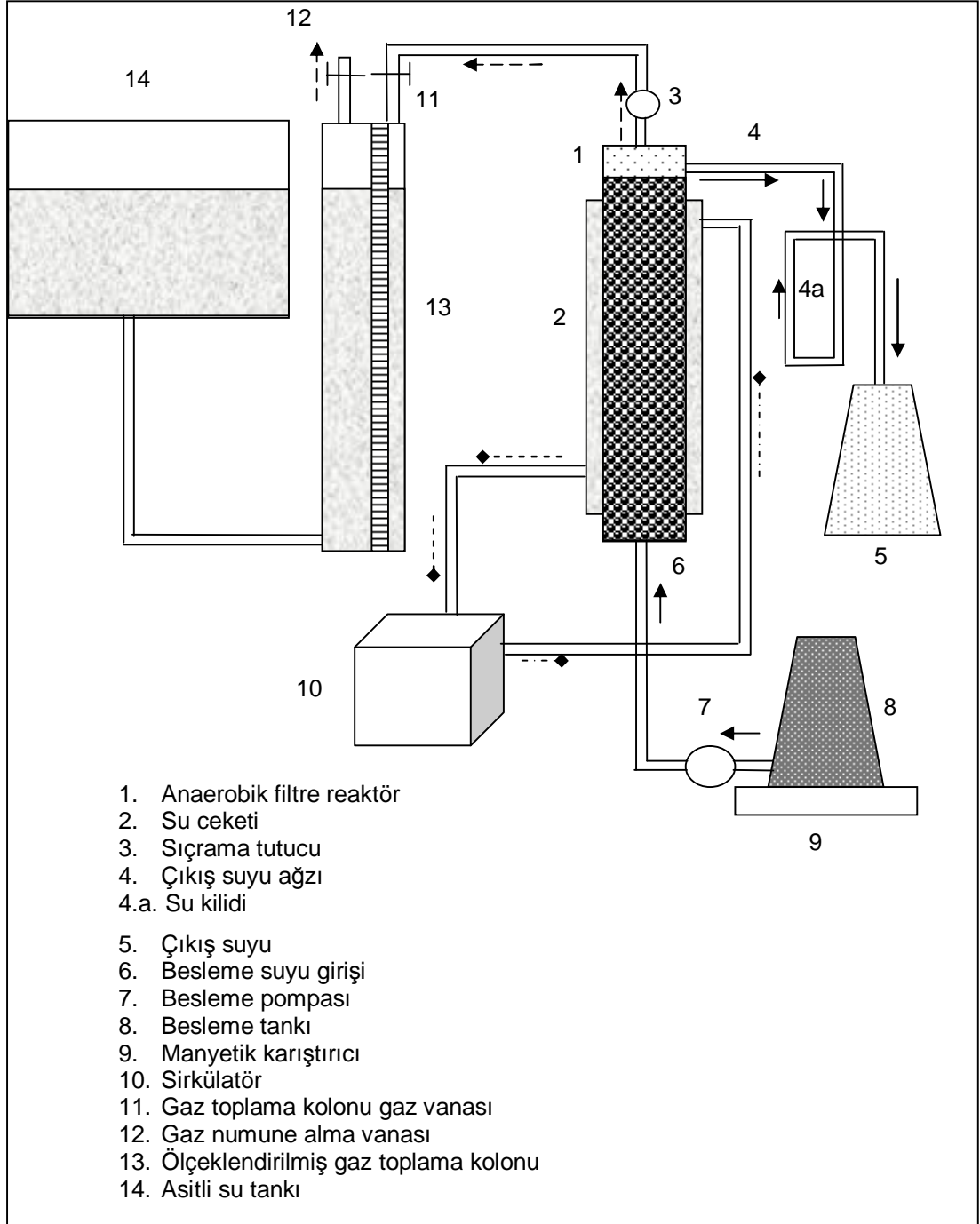
Reaktörlerin sıcaklığının sabit tutulabilmesi için çapı 7,5 cm olan ikinci bir boru reaktör dışına monte edilerek su ceketini teşkil edilmiştir. Termostatlı su devirdaim pompası ile reaktör sıcaklıklarının mezofilik şartlarda ($35 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$) kalması sağlanmıştır. Giriş suyunun reaktör içinde düzgün dağılması için tabandan itibaren 5 cm yukarıya üzerinde en büyüğü 0,2 cm çapında delikler bulunan pleksiglastan yapılan bir süzgeç yerleştirilmiştir. Süzgecin altında kalan hacme anaerobik aşu çamurunun çökmesi sağlanarak bir nevi hibrid reaktör dizaynına sahip olunmuştur. Böylece reaktör içerisinde yüksek VSS konsantrasyonlarına, çamur yıkanma riski gözlenmeksizin ulaşılmıştır.

Anaerobik filtre reaktörlerde parçalanma sonucu oluşan biyogazın miktarını ve içeriğini belirlemek için yer değiştirme prensibine göre çalışan bir düzenek

kullanılmıştır. Bu düzeneğe zeminden 45 cm yukarda asitli su içeren bir tank ve gazların toplandığı pleksiglas kolonlardan oluşmaktadır. Tank içerisinde ve gaz toplama kolonlarında biyogaz içeriğindeki CO₂'nin nötrale olmasını engellemek için 0,1M'lık H₂SO₄ çözeltisi bulunmaktadır. Gaz toplama kolonlarının boyutları, iç çapları 7,4 cm ve boyu 45 cm'dir. Gaz toplama kolonlarının tepesine reaktörlerden gelen biyogazın nüfuz ederek asitli suyu itebilmesi ve biyogaz numunelerinin alınabilmesi için iki adet üç yollu vana konulmuştur. Ayrıca kolonların üzeri ölçeklendirilmiş ve çapları yardımıyla reaktörde oluşan biyogaz miktarının hesaplanabilmesi sağlanmıştır.

Anaerobik reaktörlerde oluşan biyogazın, çıkış suyu bağlantı noktasından çıkışını önlemek için çıkış suyu tertibatına U şekilli bir su kilidi yerleştirilmiştir. Böylelikle düşük basınca sahip biyogaz su kilidindeki atmosfer basıncı yenemeyeceğinden dolayı nispeten daha kolay yolu seçerek doğrudan gaz toplama kolonlarına yönelmektedir. Anaerobik filtre reaktörlerin performanslarının değerlendirilmesi için çıkış suyunda yapılan analizler, su kilidinde birikmesi muhtemel biyokütlenin sebep olabileceği ve çıkış suyunun biriktirildiği tankta oluşabilecek mikrobiyal bozulmalardan kaçınmak için, bir vana vasıtasıyla ayrılmış borudan alınan numunelerde gerçekleştirilmektedir.

Uzun bekletme sürelerinde atıksuların reaktöre beslendiği tank içerisinde oluşabilecek mikrobiyal aktivitelerin engellenebilmesi için sıcaklığı düşürmek amacıyla tanka buz kalıpları eklenmektedir. Şekil 3. 1'de anaerobik filtre reaktörler ve gaz toplama düzeneği detaylı olarak gösterilirken reaktörlerin genel görünümü Şekil 3. 2'de verilmektedir.



Şekil 3.1. Yukarı akışlı anaerobik filtre reaktörlerin akım şeması



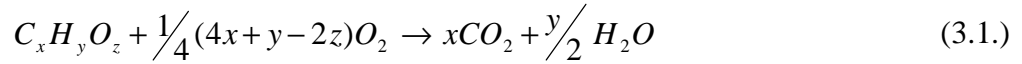
Şekil 3.2. UAF1 ve UAF2 reaktörleri

3.1.2. Sentetik Atıksu Özellikleri

Tereftalik asidin anaerobik filtre reaktörlerde parçalanabilirliği ve benzoik asit ve asetik asit gibi gerçek atıksuda bulunan bileşiklerin tereftalik asidin parçalanmasına etkilerinin araştırılması için işletilen UAF1 ve UAF2 reaktörlerinin beslenmesi için hazırlanan sentetik atıksuların özellikleri içerikleri açısından birbirinden farklıdır.

3.1.2.1. UAF1 Reaktörü Sentetik Atıksuyunun Hazırlanması

UAF1 reaktörü tereftalik asidin anaerobik filtre reaktörlerde parçalanmasının araştırılması için tek karbon kaynağı olarak tereftalik asit ve nütrientleri içeren sentetik atıksu ile beslenmiştir. Çalışma boyunca tatbik edilmesi planlanan organik yüklemeleri karşılamak için sentetik atıksuya eklenmesi gereken tereftalik asit miktarı, van Haandel ve Lettinga (1994) tarafından verilen teorik KOİ eşitliği kullanılarak tespit edilmiştir. Genel bir ifade olan bu eşitlik;



şeklinde olup organik bir maddenin teorik KOİ miktarı,

$$KOI_{(Teo)} = \frac{8(4x + y - 2z)}{(12x + y + 16z)} \Rightarrow mgKOI / mgC_xH_yO_z \quad (3.2.)$$

ifadesine göre hesaplanmaktadır.

Bileşik formülü $C_8H_6O_4$ [$C_6H_4(COOH)_2$] olan tereftalik asidin teorik KOİ değeri; $KOI_{(Teo-TA)} = 1,446 \text{ mgKOI} / \text{mg}C_8H_6O_4$ olarak hesaplanmıştır. Örneğin çalışmada başlangıç organik yükü olan 1000 mgKOİ/L için sentetik atıksuyu hazırlamak için sentetik atıksuyun her bir litresine 691,56 mg (4.17mM) tereftalik asit eklenmiştir. Sentetik atıksuyun hazırlanmasında deiyonize saf su kullanılmış ve

substrat ve nütrient çözeltisi ayrı ayrı hazırlanarak reaktöre verilmeden önce olası bir mikrobiyal bozunmanın önlenilmesine çalışılmıştır. Çalışma boyunca her iki çözelti de 10L'lik kaplarda arzu edilen konsantrasyonun iki katı olacak şekilde hazırlanmış ve günlük olarak reaktöre verilmeden önce eşit hacimlerde (1:1, v/v) alınarak karıştırılmıştır. Deneysel çalışma boyunca bu karışımdan oluşan sentetik atıksuyun her gün KOİ değerleri ölçülerek organik yüklemenin doğruluğu sağlanmaya çalışılmıştır.

Karbon kaynağı olarak sadece TA içeren substrat çözeltisi hazırlanırken, normal şartlar altında çözünürlüğü oldukça düşük bir organik asit olan TA (25°C'de 19mg/L) stokiometrik olarak iki katı miktarında NaOH kullanılarak sodyum tuzuna çevrilmiştir. Bunun sebebi yüksek saflıkta sodyum tereftalatın maliyetinin tereftalik asit maliyetine nazaran oldukça yüksek olması ve temininde yaşanan zorluklardır. NaOH eklenmesi sonrasında pH'ı yüksek olan ($\cong 11-12$) sentetik atıksuyun pH'ı anaerobik reaktörlere verilmeden önce uygun değerlerine (pH 6,8-7,5) konsantrasyonunda hidroklorik asit (2M HCl) ile dikkatlice ayarlanmıştır. Çünkü konsantrasyonunda asit eklenmesi sonucu çözelti pH'ının aniden TA'nın $pK_{a1,2}$ değerinin (sırasıyla 3,54; 4,46) altına düşmesiyle doygunluk değeri üstündeki TA miktarı çökelmekte ve fazladan baz ve asit sarfiyatına ve çözeltinin iyonik şiddetinin artmasına neden olmaktadır. Değişen her organik yüklemeye bağlı olarak gerekli TA miktarı yeniden hesaplanmıştır.

Literatürde, anaerobik bakterilerin sağlıklı koşullarda metabolik faaliyetlerini sürdürebilmeleri için gerekli temel ve iz besi elementlerinin miktarlarının farklılık gösterdiği reçeteler mevcuttur. Bu çalışmada Ahn ve Forster (2000) tarafından kullanılan nütrient reçetesi elde edilen başarılı sonuçlara istinaden seçilmiştir. Başlangıç organik yükü olan 1000 mgKOİ/L için kullanılan reçetenin içeriği Çizelge 3.1.'de verilmektedir. Nütrient çözeltisindeki maddelerin miktarları uygulanan organik yüke bağlı olarak arttırılmıştır.

Çizelge 3.1. Besleme suyunda bulunan bileşikler ve miktarları

| Bileşik | Konsantrasyon (mg/L) |
|--|----------------------|
| Safra-ekstraktı | 18 |
| NH ₄ Cl | 150 |
| K ₂ HPO ₄ | 78 |
| NaHCO ₃ | 1000 |
| MgSO ₄ 7 H ₂ O | 215 |
| CaCl ₂ | 50 |
| FeSO ₂ 7 H ₂ O | 0,75 |
| NiSO ₄ 6 H ₂ O | 0,5 |
| MnCl ₂ 4 H ₂ O | 0,5 |
| ZnSO ₄ 7 H ₂ O | 0,5 |
| H ₃ BO ₃ | 0,1 |
| CoCl ₂ 6 H ₂ O | 0,05 |
| CuSO ₄ 5 H ₂ O | 0,005 |
| H ₃ PO ₄ 12 MoO ₃ 24 H ₂ O | 0,04 |

Hazırlanan substrat ve nütrient çözeltisi karışımından oluşan sentetik atıksu besleme esnasında herhangi bir bozulma olmaması için buz kalıpları ile soğutulmuş kaplarda muhafaza edilmiş ve günlük olarak hazırlanmıştır. Besleme suyunun reaktöre verilmesi esnasında hassas ayarlamalar yapılmasına müsaade edebilen Watson Marlow 400® model peristaltik pompalar kullanılmıştır.

3.1.2.2. UAF2 Reaktörü Sentetik Atıksuyunun Hazırlanması

TA üretiminden kaynaklanan atıksularda bulunan diğer başlıca organik bileşiklerin (BA ve AA) TA'nın anaerobik parçalanması üzerine etkileri UAF2 reaktöründe çalışılmıştır. BA ve AA bileşikleri TA atıksularında yüksek miktarda bulunan organik bileşiklerdir. Bu amaçla UAF2 reaktörüne tatbik edilen sentetik atıksu gerçek atıksu karakterizasyonuna benzetilmesi için organik yüklemeye içerisindeki TA, BA ve AA'nın KOİ fraksiyonlarının dağılımı sırasıyla, %40; 30 ve 30 olarak belirlenmiştir.

UAF1 reaktörünün besleme suyunun hazırlanmasında TA'nın teorik KOİ değerinin hesaplanması ve arzu edilen organik yüklemelerin sağlanması için uygulanan prosedür yukarıda belirtilmiştir. Buna göre başlangıç yükü olan 1000mgKOİ/L'nin 600mgKOİ/L'lik kısmının TA tarafından oluşturulması için

çözeltin her bir litresine eklenmesi gereken TA miktarı 414,9mg (2,5mM) olarak hesaplanmıştır.

Molekül ağırlığı 144g/mol olan BA'nın sodyum tuzunun ($C_7H_5NaO_2$) teorik KOİ hesaplamasından;

$$KOİ_{(Teo-BA)} = 1,917 \text{ mgKOİ} / \text{mg}C_7H_5NaO_2$$

bulunmuştur. Yine başlangıç organik yük olan 1000 mgKOİ/L'nin %30'unu oluşturacak sodyum benzoat miktarı 156,5 mg/L (1,087mM) olarak hesaplanmıştır.

Sodyum asetatın ($CH_3COONa.3H_2O$) teorik KOİ hesabı sonucu;

$$KOİ_{(Teo-AA)} = 0,95 \text{ mgKOİ} / \text{mg}CH_3COONa.3H_2O$$

değerine ulaşılmıştır. Sentetik atıksuda arta kalan %30'luk KOİ fraksiyonunun sodyum asetatın temini için sentetik atıksuyun litresi başına 315,79 mg (2,32mM) sodyum asetat eklenmiştir. Artan organik yüklemelere bağlı olarak KOİ fraksiyonlarının dağılımı sabit kalmak koşulu ile bileşiklerin miktarları yeniden hesaplanarak sentetik atıksu hazırlanmıştır.

Nütrient çözeltisinin içeriği ve bileşiklerin miktarı UAF1 reaktörü atıksuyu ile aynı şekilde hazırlanmıştır. Substrat ve nütrient çözeltileri birbirlerinden ayrı kaplarda hazırlanmış olup günlük olarak 1:1 (v/v) oranında karıştırılarak reaktöre verilmiştir. Hazırlanan sentetik atıksuyun organik yükünün kontrolünün yapılması için KOİ ölçümleri her gün yinelenmiştir.

3.1.3. Aşı Çamurları

Tereftalik asidin anaerobik ortamda parçalanabilirliğinin araştırıldığı UAF1 reaktörü ve tereftalik asidin anaerobik parçalanabilirliğine atıksuda bulunan diğer

organik bileşiklerin etkisinin araştırıldığı UAF2 reaktörü farklı aşı çamurları ile aşılanmıştır.

UAF1 reaktörünün aşı çamuru, hali hazırda bir petrokimya endüstrisinden (DMT üretimi yapan) kaynaklanan atıksuların arıtıldığı bir UASB reaktörden alınmıştır. Benzer karakterdeki atıksuyun arıtıldığı ve metanojenik olarak aktif olan granüler yapıdaki aşı çamurunun TA'nın anaerobik parçalanmasında gecikme safhası (lag safhası) üzerine etkileri araştırılmıştır. Bunun yanı sıra sabit tutulan HRT değeri altında artan OLR değerlerinin arıtma verimi üzerine etkileri ve kinetik çalışmalar bu çamurun seçiminde önemli etkenlerdir.

TA'nın parçalanması üzerine BA ve AA'nın etkilerinin araştırıldığı UAF2 reaktöründe bir bira fabrikası atıksularının ön arıtımında kullanılan metanojenik olarak aktif granüler anaerobik çamur kullanılmıştır. Adapte olmamış anaerobik çamurun gecikme safhasının uzunluğunun literatürdeki farklı kaynaklı aşı çamurları ile kıyaslanması hedeflenmiştir. Gerçek atıksuya benzetilerek hazırlanan sentetik atıksudaki BA ve AA'nın TA'nın arıtma verimliliği üzerine etkileri araştırılmıştır. Kullanılan aşı çamurlarının özellikleri Çizelge 3.2.'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. UAF1 ve UAF2 reaktörlerinin aşı çamuru özellikleri

| Parametre | | Ölçülen Değer | |
|------------------------|-----|---------------|------|
| | | UAF1 | UAF2 |
| TSS | g/L | 110 | 58 |
| VSS | g/L | 95 | 25 |
| Alınan hacim | mL | 363 | 600 |
| VSS _{Reaktör} | g/L | 30 | 30 |

3.1.4. UAF1 Ve UAF2 Reaktörlerinin İşletilmesi

TA'nın anaerobik ortamda parçalanmasının incelendiği bu çalışmada, literatürde yapılan anaerobik çalışmalarda sıklıkla kullanılan ve ortak bir anlayış oluşturulmasını sağlayan HRT, OLR (VLR), ve SLR gibi işletim parametreleri kullanılmıştır. Bunun sebebi farklı disiplinler arasında yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçların birbirleriyle kıyaslanmaları esnasında bazen basit bazen ise karmaşık dönüşüm hesaplamaları gerektirmesidir.

Her iki reaktörün de işletilmesi sırasında; reaktörlerin arıtım performanslarını izlemek günlük periyotta KOİ, biyogaz miktarının tespiti ve metan içeriği gibi bazı analizler yapılmıştır. Bu analizlerin neticesinde elde edilen sonuçlar değerlendirilerek, reaktörün kararlı hal şartlarına ulaştığı kanısına varıldığında organik yüklemeler arttırılmıştır. Her bir reaktör için işletim parametrelerinin kararlı hale ulaşma süreleri göz önünde bulundurularak değişimi detaylı olarak açıklanmıştır.

3.1.4.1. UAF1 Reaktörü İşletilmesi

1150mL hacmindeki reaktörün başlangıç yükü (start-up yükü) olarak tek karbon kaynağı TA olan 1000mg/L'lik organik yük seçilmiştir. Bir çok anaerobik çalışmada anaerobik aktivitenin arttırılması için başlangıç yükünde anaerobik mikrobiyal bakteri grubu tarafından nispeten kolay parçalanabilen glikoz veya benzeri bileşik tek karbon kaynağı olarak kullanılmaktadır. Ancak deneysel çalışmada kullanılan aş çamuru hâlihazırda yüksek verimle çalışan gerçek ölçekli bir UASB reaktörden alındığı için bu süreç tatbik edilmemiştir. Bu sebeple reaktöre arzu edilen VSS değerini (30g/L) sağlamak amacıyla eklenen aş çamuru (363 mL) hazırlanan sentetik atıksuyun geri devir edilmesiyle yıkanmış ve yüklemelere askıda maddelerin giderilmesinden sonra geçilmiştir.

UAF1 reaktörüne aş çamurunun eklenmesi ve sentetik atıksuyun verilmesinin hemen akabinde reaktör içerisinde anaerobik şartların sağlanması amacıyla N₂/CO₂ gaz karışımı (70:30, v/v) reaktörden geçirilmiş ve aşılama esnasında bulunması muhtemel serbest oksijenden zorunlu anaerob metanojenlerin zarar görmeleri engellenmeye çalışılmıştır.

Reaktörün kararlı hal şartlarına ulaştığının göstergeleri olan çıkış suyu KOİ değerleri ve biyogaz üretim miktarları göz önünde bulundurularak organik yükleme sentetik atıksudaki TA miktarı arttırılarak yükseltilmiştir. Çalışma boyunca HRT değeri sabit tutulmuş, reaktör performansının değerlendirmesinde sadece organik yüklemedeki artışlar göz önünde bulundurulmuştur. Aşağıdaki çizelgede UAF1 reaktörünün işletim parametreleri verilmektedir.

Çizelge 3.3. UAF1 reaktörünün işletim parametreleri

| Safha | Zaman (gün) | HRT (saat) | TA (g/L) | KOİ (g/L) | OLR (gKOİ/L.gün) | SLR (gKOİ/gVSS.gün) |
|-------|-------------|------------|----------|-----------|------------------|---------------------|
| I | 1 - 56 | 24 | 0,692 | 1 | 0,98 ± 0,08 | 0,03 ± 0,003 |
| II | 57 - 118 | | 1,384 | 2 | 1,91 ± 0,12 | 0,063 ± 0,003 |
| III | 119 - 140 | | 2,074 | 3 | 2,93 ± 0,11 | 0,096 ± 0,006 |
| IV | 141 - 161 | | 3,458 | 5 | 4,65 ± 0,23 | 0,160 ± 0,016 |
| V | 162 - 214 | | 5,187 | 7,5 | 7,16 ± 0,53 | 0,243 ± 0,02 |
| VI | 215 - 252 | | 6,92 | 10 | 9,75 ± 0,53 | 0,330 ± 0,03 |

3.1.4.2. UAF2 Reaktörü İşletilmesi

1115 mL hacmine sahip UAF2 reaktörü bir bira fabrikası UASB reaktöründen alınan ve özellikleri verilen aşı çamuru ile aşılacaktır. Reaktör içerisinde arzu edilen VSS miktarını (30 mg/L) sağlamak için bu aşı çamurundan gerekli bir miktarda alınıp reaktöre (600mL) aktarılmıştır. UAF1 reaktörü sentetik suyu gibi UAF2 reaktörünün sentetik atıksuyu da substrat ve nütrient çözeltisinin ayrı ayrı hazırlanmasıyla hazırlanmıştır. Özellikler UAF2 atıksuyunda bulunan AA ve BA biyolojik olarak parçalanması kolay bileşikler olarak tanımlanmaktadır. Bu sebeple 2L hacminde besleme suyu bu iki çözeltinin karıştırılmasıyla günlük olarak hazırlanmış ve bir sonraki gün reaktöre verilmeden tanktan uzaklaştırılmıştır. UAF2'ye verilen besleme suyunun KOİ ve pH değeri günlük olarak ölçülerek kayıt altına alınmıştır.

Çizelge 3.4. UAF2 reaktörünün işletim parametreleri

| Safha | Zaman (gün) | HRT (saat) | TA (g/L) | KOİ (g/L) | OLR (gKOİ/L.gün) | SLR (gKOİ/gVSS.gün) |
|-------|-------------|------------|----------|-----------|------------------|---------------------|
| I | 1 - 173 | 24 | 0,277 | 1 | 0,97 ± 0,08 | 0,032 ± 0,002 |
| II | 174 - 258 | | 0,553 | 2 | 1,97 ± 0,15 | 0,063 ± 0,007 |
| III | 259 - 290 | | 1,107 | 4 | 3,96 ± 0,23 | 0,131 ± 0,010 |
| IV | 291 - 310 | | 1,660 | 6 | 5,66 ± 0,24 | 0,180 ± 0,022 |
| V | 311 - 326 | | 2,213 | 8 | 8,97 ± 0,44 | 0,269 ± 0,031 |
| VI | 327 - 364 | | 2,766 | 10 | 10,21 ± 0,55 | 0,333 ± 0,033 |
| VII | 365 - 391 | | 4,149 | 15 | 16,06 ± 1,40 | 0,527 ± 0,075 |

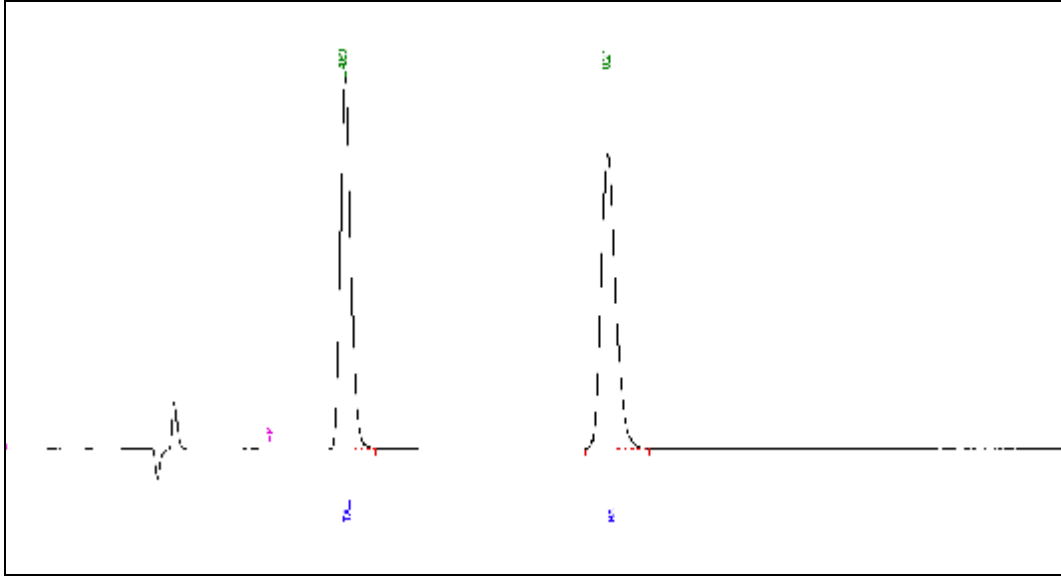
3.2. Metod

3.2.1. Aromatik Bileşiklerin Ölçülmesi

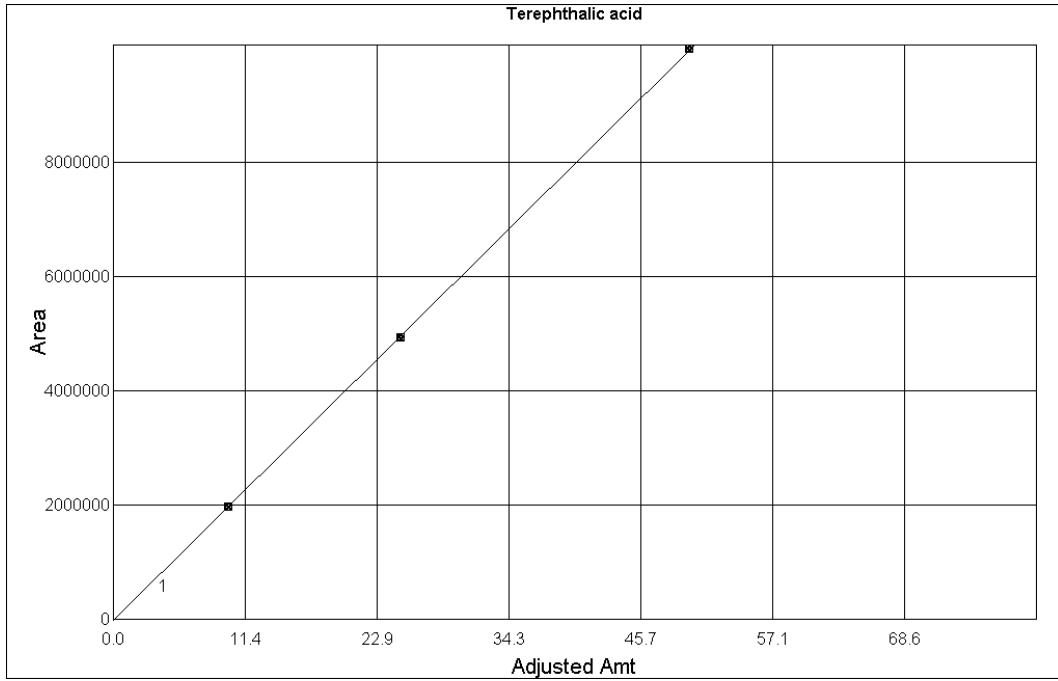
Suda çözünen aromatik bileşiklerin (TA ve BA) konsantrasyonları Perkin Elmer marka, Perkin Elmer, Series 200 model yüksek basınçlı sıvı kromatografi (high pressure liquid chromatography, HPLC) ile tespit edilmiştir. UAF1 ve UAF2 reaktörlerinin çıkış suyu numuneleri ön işlem olarak 3 dakika boyunca 10.000 dev/dak değerinde santrifüjlenmiş ve yüksek olduğu ön görülen aromatik bileşiklerin konsantrasyonlarını 50 mg/L'den daha düşük değerlere getirmek için seyreltme yapılmıştır. HPLC cihazının otomatik örnekleycisi kullanılarak 10µL'lik numune miktarı ile çalışılmıştır.

Aromatik asitlerin ayrılması için Spheri-5 C18 (220 x 4,6 mm) kolon kullanılmıştır. Aromatik bileşiklerin çözüldüğü faz aynı zamanda taşıyıcı faz olarak kullanılmış olup bu çözelti, hacimce 40/60 oranında ultra saflıkta metanol ve %1'lik asetik asit çözeltisinin karışımından oluşmaktadır. Taşıyıcı fazın debisi 1 mL/dak olup ayrılan bileşiklerin saptanması dalgaboyu 230 nm'ye ayarlanmış UV/VIS spektrofotometresinde gerçekleştirilmiştir.

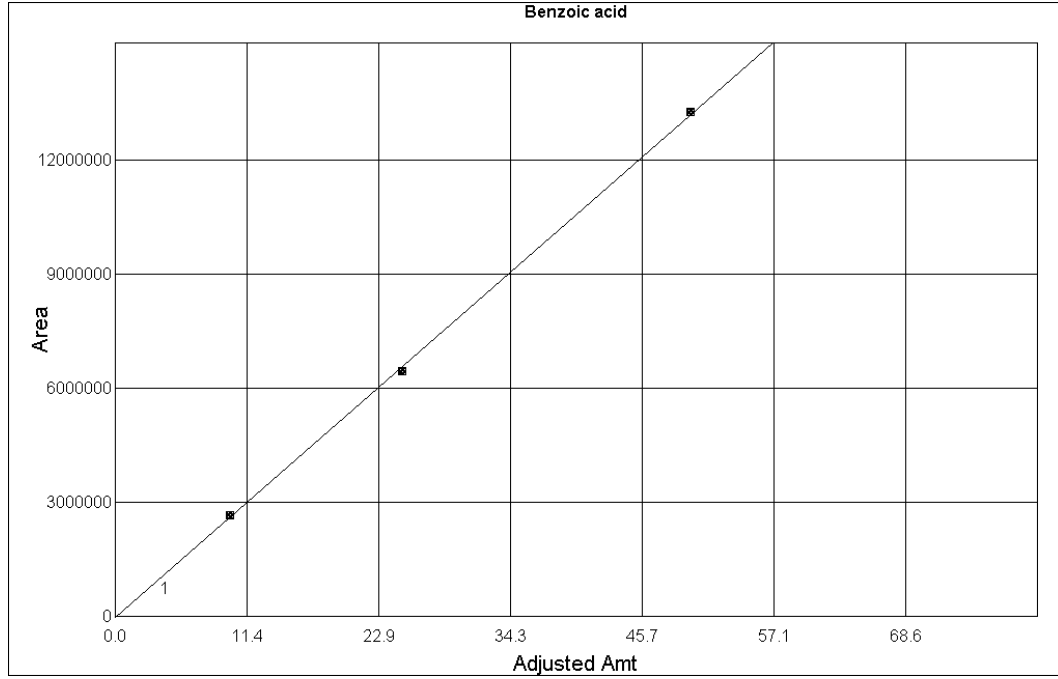
TA ve BA aromatik bileşiklerin tipik bekletme süreleri sırasıyla Şekil 3.3.'te görüldüğü üzere 4,53 ve 8,21 dakikadır. Elde edilen kromatogramlar cihazın kendi yazılımı olan Total Chrom Navigator'da (TCNav) saklanarak değerlendirilmiştir.



Şekil 3.3. Aromatik bileşiklerin (TA ve BA) HPLC kromatogramı



Şekil 3.4. TA'nın kalibrasyon eğrisi



Şekil 3.5. BA'nın kalibrasyon eğrisi

3.2.2. Atıksu ve Çamur Analizleri

DeneySEL çalışmalar boyunca KO_I , KO_F (SM 5220) ve alkalinite (SM 2320 B.), titrimetrik metot ile, KM (katı madde) ve UKM (uçucu katı madde) ise sırası ile SM 2540-B. ve SM 2540-E. metotları ile ölçülmüştür (APHA, 2005).

Sürekli anaerobik filtre reaktörleri çıkış sularında, asetik asit, propiyonik asit, izobütirik asit, bütirik asit, izovalerik ve valerik asit ölçümleri gaz kromatografı (GC) cihazı ile yapılmıştır. Alınan numuneler, % 10 (v/v) fosforik asit ile pH=2'ye ayarlanıp, 0,2 mikron gözenek çaplı filtreden geçirilerek, GC'de ölçümleri (UYA) yapılana kadar $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de saklanmıştır. GC'de yapılan UYA ölçümleri için enjeksiyon miktarı $0.5\ \mu\text{L}$ 'dir. Çizelge 3.5'te özellikleri verilen GC cihazı ile % 99-95 arasında yüksek saflıkta, sertifikalı, Dr. Ehrenstorfer marka® uçucu yağ asitlerinin (C_2 - C_5), 4 farklı konsantrasyonunda kalibrasyon yapılmıştır.

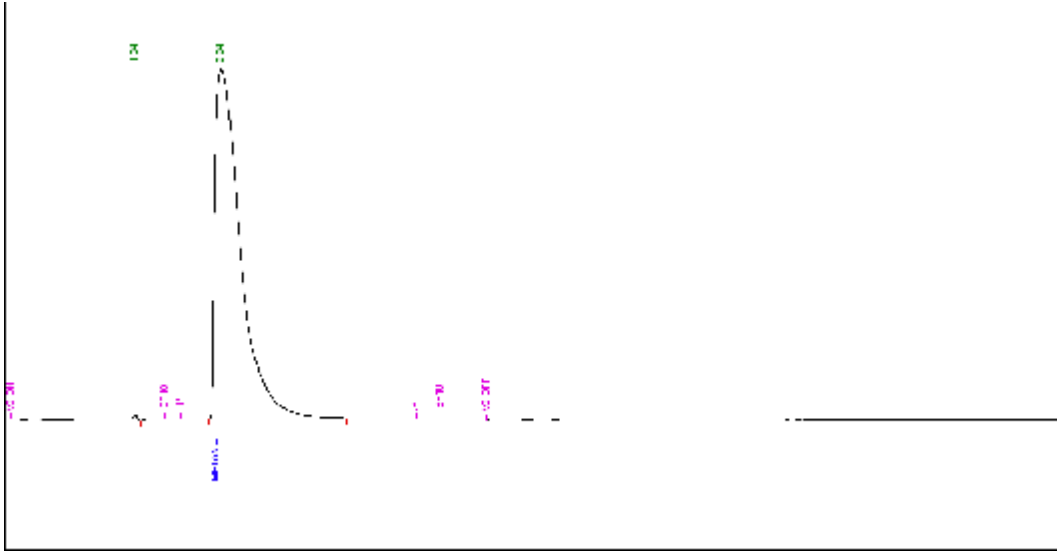
3.2.3. Biyogaz Miktarının ve İçeriğinin Ölçülmesi

UAF1 ve UAF2 reaktörlerinde üretilen biyogaz miktarı ölçeklendirilmiş gaz toplama kolonlarında asitli su ile yer değiştirme yöntemiyle ölçülmüştür. Reaktörlere beslenen organik yüke ve KOİ giderim verimine göre belirli iki zaman aralığında gaz toplanmıştır. İki zaman aralığında toplanan gaz miktarı, ölçümün yapıldığı andaki sıcaklık ve basınç değerleri, standart şartlara çevrilerek günlük biyogaz miktarları hesaplanmıştır.

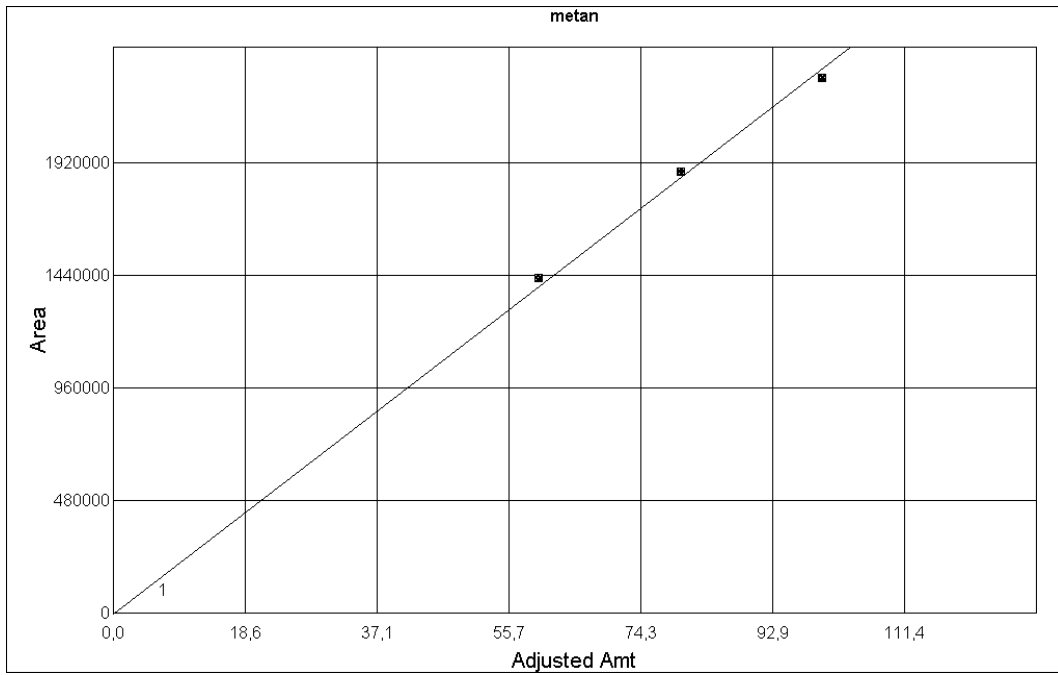
Günlük olarak üretilen biyogazın bileşimi, Çizelge 3.5’de özellikleri verilen GC cihazı ile sıcaklık ve basınç değerleri ise TFA® marka kablosuz hava istasyonu ile ölçülmüştür. GC cihazının kalibrasyonu, % 99.95 saflıkta ELİTE® marka standart metan gazı ile üç farklı CH₄ yüzde bileşiminde (% 40, 60, 80) gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.5. UYA ve Biyogaz ölçümü için ölçüm parametreleri

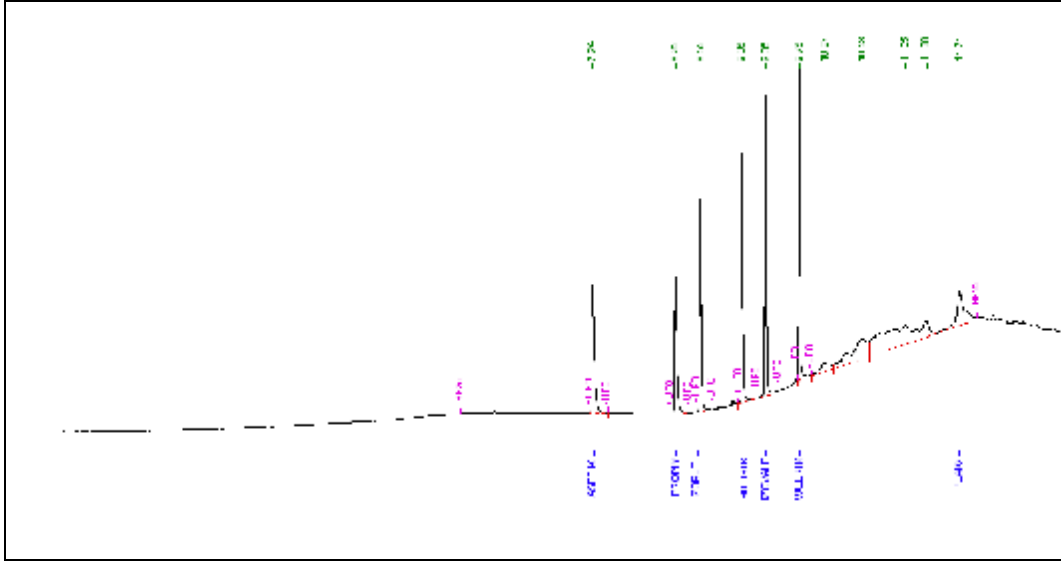
| Parametre | UYA | Biyogaz |
|---|---|------------------------------|
| Cihaz | Perkin Elmer marka, GLX model | Perkin Elmer marka GLX model |
| Enjeksiyon Sıcaklığı (°C) | 200 | - |
| Split Oranı | 10 | - |
| Dedektör | FID | TCD |
| Kolon Türü | Solgel-wax kapiler kolon | HayeSep D |
| Kolon boyutları (uzunluk, iç çap, et kalınlığı) | 30 m x 0,32 mm x 0,25 µm | 2 m x 1/8 inc 80/100 mesh |
| Taşıyıcı gaz | Azot | Azot |
| Taşıyıcı gaz hızı(ml/dak) | 1,5 | 7 |
| Fırın sıcaklık programı (°C) | 40-114 °C (10 °C/dak) 114-130 °C (45 °C/dak) 130-230 °C (45 °C/dak) | 35 |
| Toplam süre(dak) | 12 | 10 |
| Dedektör sıcaklığı (°C) | 220 | 140 |



Şekil 3.6. Biyogazın (Metan) GC kromatogramı



Şekil 3.7. Metanın kalibrasyon eğrisi



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Deneysel Bulgular

Çalışma süresince UAF1 ve UAF2 reaktörlerinde başlatma aşamasının incelenmesi ve arttırılan organik yükleme hızlarına bağlı olarak reaktör performansının değerlendirilmesi için; pH, toplam alkalinite, giriş ve çıkış sularının filtre KOİ'si, üretilen biyogaz miktarı ve biyogazın metan içeriği günlük olarak takip edilmiştir. Bunun yanı sıra aromatik asitlerin (TA ve BA) ve AA ile beraber diğer VFA'ların takibi haftada iki defa olacak şekilde planlanmıştır.

4.1.1. UAF1 Reaktörü Bulguları

4.1.1.1. UAF1 Reaktörünün Başlatma Aşaması Bulguları (1 gKOİ/L.gün OLR)

UAF1 reaktörüne aşı çamurunun eklenerek işletmeye alınmasından kararlı KOİ giderim verimlerinin tespitine kadar geçen süre başlatma aşaması olarak adlandırılmıştır. Reaktörün başlatma aşamasında karbon kaynağı olarak sadece TA verilmiş ve 1 gKOİ/L.gün OLR ile beslenmiştir. Arzu edilen OLR değerine ulaşmak için 691 mg/L TA (4,17 mM) içeren sentetik atıksu bir önceki bölümde anlatıldığı şekilde hazırlanmıştır. Reaktörün kararlı KOİ_{ÇIKIŞ} ve metan üretimine ulaşması yaklaşık 45 gün sürmüştür, kararlı hal verilerinin eldesi için başlangıç aşaması OLR'sine 56 gün boyunca devam edilmiştir. Bu süre esnasında günlük çıkış KOİ değerleri, metan üretim miktarları takip edilmiştir. İlk 13 gün boyunca aşı çamurunun yıkanmasına bağlı olarak negatif KOİ giderim değerleri ile karşılaşmış olup 14. günden itibaren pozitif değerlere ulaşılabilmiştir. İlk günden itibaren düşük seviyelerde metan üretiminin gerçekleşmesi aşı çamurunun metanojenik olarak aktif olduğunun bir göstergesi olmakla beraber oluşan metanın kaynağı olarak aşı çamurunda bulunan çözünmüş maddelerin metana dönüştüğünü düşündürmektedir. Bu sebeple takip parametrelerinin ölçülmesine reaktörün işletmeye alınmasından bir hafta sonra başlanılmıştır.

Çizelge 4.1. UAF1 reaktörünün başlatma aşaması verileri (OLR=1g/L.gün)

| Gün | KOİ _{GİRİŞ} (mg/L) | OLR (gKOİ/L) | KOİ _{ÇIKIŞ} (mg/L) | %KOİ Giderimi | Metan (mL) |
|-----|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|------------------|---------------|
| 14 | 1054 | 0,91 | 1010 | 4,17 | 39,97 |
| 15 | 1054 | 0,90 | 1025 | 2,75 | 45,24 |
| 16 | 1054 | 1,02 | 1028 | 2,47 | 40,87 |
| 17 | 1054 | 1,01 | 1019 | 3,32 | 48,90 |
| 18 | 1060 | 1,01 | 1015 | 4,25 | 42,70 |
| 19 | 1060 | 0,98 | 1010 | 4,72 | 33,82 |
| 20 | 1060 | 0,97 | 978 | 7,74 | 25,78 |
| 21 | 1060 | 1,02 | 998 | 5,85 | 41,73 |
| 22 | 1185 | 1,12 | 1008 | 14,94 | 23,44 |
| 23 | 1185 | 1,15 | 1010 | 14,77 | 22,55 |
| 24 | 1185 | 1,12 | 999 | 15,70 | 20,31 |
| 25 | 1185 | 1,02 | 972 | 17,97 | 17,37 |
| 26 | 1185 | 1,01 | 980 | 17,30 | 7,83 |
| 27 | 1185 | 1,08 | 980 | 17,30 | 9,06 |
| 28 | 1185 | 1,17 | 966 | 18,48 | 24,37 |
| 29 | 1185 | 1,06 | 961 | 18,90 | 24,70 |
| 30 | 1185 | 1,11 | 976 | 17,64 | 6,05 |
| 31 | 1185 | 1,10 | 896 | 24,39 | 16,47 |
| 32 | 1185 | 1,11 | 878 | 25,91 | 14,46 |
| 33 | 1040 | 0,97 | 856 | 17,69 | 16,72 |
| 34 | 1040 | 0,97 | 866 | 16,73 | 17,67 |
| 35 | 1040 | 0,96 | 839 | 19,33 | 14,09 |
| 36 | 1040 | 0,97 | 796 | 23,46 | 37,57 |
| 37 | 1040 | 0,97 | 630 | 39,42 | 37,02 |
| 38 | 1040 | 0,97 | 590 | 43,27 | 62,46 |
| 39 | 1040 | 0,96 | 565 | 45,67 | 91,98 |
| 40 | 1040 | 0,97 | 515 | 50,48 | 100,37 |
| 41 | 1040 | 0,98 | 420 | 59,62 | 104,61 |
| 42 | 1040 | 0,96 | 365 | 64,90 | 193,24 |
| 43 | 1040 | 0,96 | 305 | 70,67 | 92,00 |
| 44 | 1040 | 0,96 | 272 | 73,85 | 165,07 |
| 45 | 991 | 0,90 | 123 | 87,59 | 197,00 |
| 46 | 991 | 0,92 | 99 | 90,01 | 172,38 |
| 47 | 991 | 0,91 | 89 | 91,02 | 173,34 |
| 48 | 991 | 0,90 | 134 | 86,48 | 168,69 |
| 49 | 991 | 0,95 | 69 | 93,04 | 198,94 |
| 50 | 991 | 0,88 | 186 | 81,23 | 190,13 |
| 52 | 991 | 0,89 | 66 | 93,34 | 131,23 |
| 53 | 991 | 0,93 | 67 | 93,24 | 203,20 |
| 54 | 991 | 0,92 | 65 | 93,44 | 184,98 |
| 55 | 991 | - | 72 | 92,73 | - |
| 56 | 991 | 0,90 | 54 | 94,55 | 212,34 |

Özellikle ilk üç yüklemde, KOİ giriş değerleri, sentetik atıksuyun hazırlandığı anda ölçülerek sentetik atıksu tükenene kadar sabit kaldığı düşünülmüştür. Ancak 3. yüklemde sonra besleme suyu hazırlanırken olabilecek değişikliklerin besleme suyunun OLR'sine etkilerinin gözlenmesi için KOİ giriş değerleri reaktöre verilmeden önce günlük olarak takip edilmeye başlanmıştır.

Böylelikle, OLR'nin değişimi reaktöre verilen debi salınımlarına bağlı olarak değişmiştir. İlk aşamada reaktöre tatbik edilen OLR değerlerinin minimum değeri 0,87 gKOİ/L.gün iken maksimum değeri 1,17 gKOİ/L.gün olup ortalama OLR değeri $0,98 \pm 0,08$ gKOİ/L.gün'dür.

% KOİ giderim verimi 35. günden itibaren büyük bir ivme ile artmaya başlayarak yaklaşık 45. günden sonra kararlı bir seyir izlemektedir. 45. Günden itibaren ortalama KOİ giderim verimi % 90,6 olarak gözlenirken maksimum değere 56. günde ulaşılmış olup % 94 civarındadır. Metan üretim değerleri KOİ giderim değerleriyle örtüşen UAF1 reaktöründe 45. günden sonra ortalama 183,2 mL/gün (giderilen OLR 0,86 g/L.gün) olup maksimum değeri yine 56. günde 212,3 mL/gün (giderilen OLR 0,94 g/L.gün) olarak gözlenmiştir.

4.1.1.2. UAF1 Reaktöründe OLR 2 gKOİ/L.gün İçin Elde Edilen Bulgular

Başlatma aşamasında elde edilen kararlı KOİ giderim verimleri ve metan değerlerinin eldesi akabinde 2 gKOİ/L.gün değerindeki OLR yüklemesine geçilmiştir. Bu yükü sağlamak için sentetik atıksudaki TA miktarı 1383 mg/L'ye (8,33mM) çıkarılmıştır. Birinci aşamanın çıkış suyunda yapılan toplam alkalinite analizlerinden elde edilen değerlere istinaden (ortalama 500 mgCaCO₃/L) nütrient çözeltisinde yük artışına bağlı alkalinite eklenmesi yapılmamıştır.

Debideki salınımlarına ve giriş suyu KOİ değerlerine bağlı olarak, 2. yüklemeye devam edilen 56 gün boyunca, OLR, 1,33 ila 2,17 gKOİ/L.gün değerleri arasında değişmekte olup ortalama yükün $1,98 \pm 0,08$ gKOİ/L.gün olduğu görülmektedir. UAF1 reaktörü OLR'nin arttırılmasına ilk 4 gün içerisinde tepki vermiş ve KOİ giderim verimi % 55'e kadar düşmüştür. Akabinde reaktör kendisini toparlayarak 2. yüklemenin 14. gününden itibaren (reaktör işletimindeki 76. gün) yaklaşık % 90 KOİ giderim verimine ulaşmıştır. 2. yüklemenin ortalama %KOİ giderim verimi %89,5 iken reaktörün kararlı hal KOİ giderim ortalaması %93,9 olarak hesaplanmıştır. Reaktörün metan üretimi 2. yüklemeye ortalama 402,9 mL/gün olarak gerçekleşmiş olup 76. günden sonra ulaşılan kararlı halde bu değer 575,2 mL/gün'dür.

Çizelge 4.2. UAF1 reaktörü 2 gKOİ/L.gün OLR için elde edilen bulgular

| Gün | KOİ _{GİRİŞ} (mg/L) | OLR (gKOİ/L) | KOİ _{ÇIKIŞ} (mg/L) | %KOİ Giderimi | Metan (mL) |
|-----|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|------------------|---------------|
| 57 | 2038 | 1,85 | 238 | 88,32 | 160,85 |
| 64 | 2038 | 1,79 | 448 | 78,02 | - |
| 65 | 2038 | 1,87 | 910 | 55,35 | 113,89 |
| 66 | 2038 | 1,89 | 910 | 55,35 | 210,49 |
| 67 | 2038 | 1,33 | 596 | 70,76 | 196,89 |
| 68 | 2038 | 1,92 | 451 | 77,87 | 266,24 |
| 69 | 2038 | 1,91 | 431 | 78,85 | 291,24 |
| 70 | 2038 | 1,76 | 480 | 76,45 | 307,63 |
| 71 | 1985 | 1,88 | 531 | 73,95 | 262,08 |
| 72 | 1985 | 1,89 | 477 | 76,59 | 413,72 |
| 73 | 1985 | 1,88 | 510 | 74,98 | 414,93 |
| 74 | 1985 | 1,90 | 290 | 85,77 | 387,02 |
| 75 | 1985 | 2,11 | 289 | 85,82 | 346,22 |
| 76 | 1985 | 1,83 | 220 | 89,21 | 388,00 |
| 77 | 1985 | 1,74 | 172 | 91,56 | 571,87 |
| 78 | 1985 | 2,07 | 138 | 93,23 | 415,65 |
| 79 | 1985 | 1,87 | 131 | 93,57 | 405,77 |
| 80 | 1985 | 1,89 | 84 | 95,88 | 487,81 |
| 81 | 1985 | 1,86 | 91 | 95,53 | 400,79 |
| 82 | 1985 | 1,84 | 302 | 85,18 | 402,27 |
| 83 | 1985 | 1,91 | 251 | 87,68 | 385,47 |
| 84 | 2016 | 1,98 | 227 | 88,86 | 457,17 |
| 85 | 2016 | 1,93 | 153 | 92,49 | 515,46 |
| 86 | 2016 | 1,89 | 120 | 94,11 | 451,90 |
| 87 | 2016 | 1,95 | 141 | 93,08 | 460,31 |
| 88 | 2016 | 1,93 | 88 | 95,68 | 473,70 |
| 89 | 2016 | 1,93 | 81 | 96,03 | 474,68 |
| 90 | 2016 | 1,92 | 147 | 92,79 | 474,25 |
| 91 | 2016 | 1,76 | 60 | 97,06 | 390,31 |
| 92 | 2016 | 2,02 | 65 | 96,81 | 421,96 |
| 93 | 1990 | 2,00 | 74 | 96,37 | 437,60 |
| 94 | 1990 | 1,90 | 116 | 94,31 | 425,90 |
| 95 | 1990 | 1,92 | 75 | 96,32 | 448,86 |
| 96 | 1990 | 1,91 | 63 | 96,91 | 393,33 |
| 97 | 1990 | 1,89 | 100 | 95,09 | 443,32 |
| 98 | 1990 | 1,89 | 191 | 90,63 | 460,58 |
| 99 | 1990 | 1,90 | 72 | 96,47 | 486,99 |
| 100 | 1990 | 1,91 | 83 | 95,93 | 384,40 |
| 101 | 1990 | 1,85 | 85 | 95,83 | 419,20 |
| 102 | 1990 | 1,95 | 90 | 95,58 | 427,93 |
| 103 | 1990 | 1,93 | 197 | 90,33 | 442,92 |
| 104 | 1990 | 1,68 | 176 | 91,36 | 311,99 |
| 105 | 2033 | 2,17 | 166 | 91,85 | 424,73 |
| 106 | 2033 | 2,01 | 176 | 91,36 | 434,98 |
| 107 | 2033 | 2,01 | 78 | 96,17 | 535,94 |
| 108 | 2033 | 1,90 | 115 | 94,36 | 406,04 |
| 109 | 2033 | 2,00 | 84 | 95,88 | 446,85 |
| 110 | 2033 | 1,99 | 80 | 96,07 | 474,77 |
| 111 | 2033 | 2,00 | 88 | 95,68 | 437,01 |
| 112 | 2033 | 2,02 | 95 | 95,34 | 573,00 |
| 113 | 2033 | 2,00 | 90 | 95,58 | 500,16 |
| 114 | 2033 | 2,01 | 95 | 95,34 | 479,04 |
| 115 | 2033 | 2,01 | 103 | 94,95 | 468,30 |
| 116 | 2033 | 2,00 | 103 | 94,95 | 442,22 |
| 117 | 2033 | 2,01 | 133 | 93,47 | 452,39 |
| 118 | 2033 | 2,01 | 138 | 93,23 | 432,44 |

4.1.1.3. UAF1 Reaktöründe OLR 3 gKOİ/L.gün İçin Elde Edilen Bulgular

2. yüklemekten elde edilen kararlı KOİ giderim verimleri ve metan değerlerinin akabinde 3 gKOİ/L.gün değerindeki OLR yüklemesine geçilmiştir. Bu yükü sağlamak için sentetik atıksudaki TA miktarı 2079 mg/L'ye (12,5 mM) çıkarılmıştır.

Debideki salınımlarına ve giriş suyu KOİ değerlerine bağlı olarak, 3. yüklemeye devam edilen 22 gün boyunca, OLR, 2,86 ila 3,06 gKOİ/L.gün değerleri arasında değişmekte olup ortalama yükün $2,93 \pm 0,11$ gKOİ/L.gün olduğu görülmektedir. UAF1 reaktörü OLR'nin artırılmasına ilk 5 gün içerisinde olumsuz bir tepki vererek KOİ giderim verimi % 76'ya kadar düşmüştür. Akabinde reaktör kendisini toparlayarak 3. yüklemenin 6. gününden itibaren (reaktör işletimindeki 124. gün) yaklaşık % 95 KOİ giderim verimine ulaşmıştır. 3. yüklemenin ortalama % KOİ giderim verimi %90 iken reaktörün kararlı hal KOİ giderim ortalaması % 92,6 olarak hesaplanmıştır. 3. yüklemeye reaktörün metan üretimi ortalama 666,1 mL/gün olarak gerçekleşmiş olup 125. ünden sonra ulaşılan kararlı halde bu değer 683,1 mL/gün'dür.

Çizelge 4.3. UAF1 reaktörü 3 gKOİ/L.gün OLR için elde edilen bulgular

| Gün | KOİ _{GİRİŞ} (mg/L) | OLR (gKOİ/L) | KOİ _{ÇIKIŞ} (mg/L) | %KOİ Giderimi | Metan (mL) |
|-----|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|------------------|---------------|
| 119 | 3022 | 2,91 | 94 | 96,87 | 507,02 |
| 120 | 3022 | 2,94 | 705 | 76,50 | 561,49 |
| 121 | 3022 | 2,98 | 530 | 82,33 | 633,70 |
| 122 | 3022 | 2,92 | 587 | 80,43 | 651,32 |
| 123 | 3022 | 2,93 | 566 | 81,13 | 663,55 |
| 124 | 3022 | 3,01 | 472 | 84,27 | 707,85 |
| 125 | 3022 | 2,86 | 144 | 95,20 | 631,15 |
| 126 | 3040 | 2,99 | 174 | 94,28 | 787,27 |
| 127 | 3040 | 3,03 | 188 | 93,82 | 676,92 |
| 128 | 3084 | 3,05 | 372 | 87,94 | 656,36 |
| 129 | 3023 | 2,79 | 236 | 92,19 | 568,08 |
| 130 | 3038 | 2,99 | 404 | 86,70 | 626,10 |
| 131 | 3174 | 3,09 | 429 | 86,48 | 694,98 |
| 132 | 3047 | 2,98 | 258 | 91,53 | 682,86 |
| 133 | 3073 | 3,01 | 244 | 92,06 | 643,51 |
| 134 | 2940 | 2,87 | 311 | 89,42 | 676,25 |
| 135 | 2748 | 2,66 | 82 | 97,02 | 680,78 |
| 136 | 2764 | 2,69 | 96 | 96,53 | 666,63 |
| 137 | 2962 | 2,88 | 266 | 91,02 | 714,03 |
| 138 | 2933 | 2,86 | 180 | 93,86 | 684,71 |
| 139 | 3127 | 3,06 | 93 | 97,03 | 748,66 |
| 140 | 3127 | 3,05 | 97 | 96,90 | 790,60 |

4.1.1.4. UAF1 Reaktöründe OLR 5 gKOİ/L.gün İçin Elde Edilen Bulgular

3. yüklemekten elde edilen kararlı KOİ giderim verimleri ve metan değerlerinin akabinde 5 gKOİ/L.gün değerindeki OLR yüklemesine geçilmiştir. Bu yükü sağlamak için sentetik atıksudaki TA miktarı yaklaşık 3458 mg/L'ye (20,83 mM) çıkarılmıştır.

Çizelge 4.4. UAF1 reaktörü 5 gKOİ/L.gün OLR için elde edilen bulgular

| Gün | KOİ _{GİRİŞ} (mg/L) | OLR (gKOİ/L) | KOİ _{ÇIKIŞ} (mg/L) | %KOİ Giderimi | Metan (mL) |
|-----|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|------------------|---------------|
| 141 | 4990 | 4,82 | 261 | 94,77 | 1188,32 |
| 142 | 4720 | 4,60 | 186 | 96,06 | 1321,28 |
| 143 | 4810 | 4,68 | 145 | 96,99 | 1446,47 |
| 144 | 4784 | 4,66 | 30 | 99,37 | 1413,95 |
| 145 | 4833 | 4,67 | 30 | 99,38 | 1414,25 |
| 147 | 4600 | 4,44 | 37 | 99,20 | 1412,07 |
| 148 | 4940 | 4,76 | 40 | 99,19 | 1178,92 |
| 149 | 4935 | 4,57 | 36 | 99,27 | 1272,03 |
| 151 | 5050 | 4,80 | 44 | 99,13 | 1376,19 |
| 152 | 5179 | 4,93 | 41 | 99,21 | 1323,13 |
| 153 | 5028 | 4,92 | 36 | 99,28 | 1396,43 |
| 154 | 4891 | 4,69 | 58 | 98,81 | 1325,54 |
| 155 | 5122 | 4,91 | 71 | 98,61 | 1248,03 |
| 156 | 4996 | 4,65 | 61 | 98,78 | 1318,19 |
| 157 | 4842 | 4,46 | 55 | 98,86 | 1218,40 |
| 158 | 4953 | 4,85 | 50 | 98,99 | 1270,96 |
| 159 | 5040 | 4,26 | 49 | 99,02 | 1195,40 |
| 161 | 5010 | 4,07 | 112 | 97,76 | 1149,16 |

Debideki salınımlarına ve giriş suyu KOİ değerlerine bağlı olarak, 4. yüklemeye devam edilen 19 gün boyunca, OLR, 4,07 ila 4,93 gKOİ/L.gün değerleri arasında değişmekte olup ortalama yükün $4,65 \pm 0,23$ gKOİ/L.gün olduğu görülmektedir. UAF1 reaktöründe OLR'nin 3 gKOİ/L.gün'den 5 gKOİ/L.gün'e çıkarılmasında göze çarpan bariz bir KOİ giderim verim düşüşü görülmemektedir. Ortalama % 98,5'lik KOİ giderim verimi ile reaktör performansının en yüksek olduğu yükleme aşaması olurken minimum ve maksimum KOİ giderim verimleri, sırasıyla %94 ila 99 arasında değişmektedir. 4. yüklemeye reaktörün metan üretimi ortalama 1303,8 mL/gün olarak gerçekleşmiştir.

4.1.1.5.UAF1 Reaktöründe OLR 7,5 gKOİ/L.gün İçin Elde Edilen Bulgular

4. yüklemekten elde edilen kararlı KOİ giderim verimleri ve metan değerlerinin akabinde 7,5 gKOİ/L.gün değerindeki OLR yüklemesine geçilmiştir. Bu yükü sağlamak için sentetik atıksudaki TA miktarı yaklaşık 5187 mg/L'ye (31,24 mM) çıkarılmıştır.

Debideki salınımlarına ve giriş suyu KOİ değerlerine bağlı olarak, 5. yüklemeye devam edilen 52 gün boyunca (162 – 214. gün arası), OLR, 5,5 ila 8,51 gKOİ/L.gün değerleri arasında değişmekte olup ortalama yükün $7,16 \pm 0,53$ gKOİ/L.gün olduğu görülmektedir. OLR değerlerindeki nispeten yüksek sapmanın nedeni; sentetik atıksuda artan TA miktarının debideki salınımları önemli hale getirmesidir. Reaktöre verilen debinin ortalama değeri 1100 mL olurken standart sapması 70 mL'dir. Debinin standart sapmasının uygulanan OLR'ye etkisi ise 0,45 gKOİ/L.gün olarak hesaplanmıştır. Minimum OLR değerinin elde edildiği 194. günde debi 850 mL olurken maksimum OLR'de debi 1294 mL olarak ölçülmüştür. Benzer şekilde 6. OLR yükünde de debideki salınımlara bağlı nispeten yüksek değişimler gözlenmiştir.

UAF1 reaktöründe OLR'nin 5 gKOİ/L.gün'den 7,5 gKOİ/L.gün'e çıkarıldığı ilk 11 gün (173. güne kadar) KOİ giderim veriminde bir düşüş gözlenmemekle beraber 174. günden itibaren verim %67,5'e kadar gerilemiştir. Yükleme boyunca ortalama % 87,5'lik KOİ giderim verimi gözlenirken kararlı halin başladığı 190. günden itibaren KOİ giderim verimleri, %88,73 olduğu görülmektedir. 5. yüklemeye reaktörün metan üretimi ortalama 1820 mL/gün olarak gerçekleşirken kararlı hal boyunca metan üretiminin ortalaması 1900 mL/gün olarak gözlenmiştir.

Çizelge 4.5. UAF1 reaktörü 7,5 gKOİ/L.gün OLR için elde edilen bulgular

| Gün | KOİ _{GİRİŞ} (mg/L) | OLR (gKOİ/L) | KOİ _{ÇIKIŞ} (mg/L) | %KOİ Giderimi | Metan (mL) |
|-----|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|------------------|---------------|
| 162 | 7566 | 7,51 | 294 | 92,70 | 1595,31 |
| 163 | 7614 | 7,05 | 199 | 94,69 | 1783,87 |
| 164 | 7738 | 7,06 | 36 | 98,77 | 1801,51 |
| 165 | 7476 | 6,52 | 50 | 98,48 | 1691,19 |
| 166 | 7550 | 6,61 | 27 | 98,95 | 1864,92 |
| 167 | 7892 | 7,22 | 100 | 97,47 | 1899,26 |
| 168 | 7621 | 6,76 | 31 | 98,99 | 1732,78 |
| 169 | 7435 | 6,80 | 36 | 98,88 | 1715,98 |
| 170 | 7712 | 7,30 | 71 | 97,95 | 1593,01 |
| 171 | 8056 | 7,25 | 203 | 94,95 | 1583,52 |
| 172 | 7958 | 7,50 | 142 | 96,72 | 1689,65 |
| 173 | 7653 | 7,17 | 155 | 96,35 | 1664,02 |
| 174 | 7450 | 7,06 | 763 | 83,49 | 1608,42 |
| 175 | 7072 | 6,58 | 1509 | 67,51 | 1168,46 |
| 176 | 7309 | 6,99 | 1623 | 66,07 | 1225,86 |
| 177 | 7442 | 7,06 | 1422 | 70,69 | 1258,58 |
| 178 | 7657 | 7,34 | 1093 | 77,67 | 1375,63 |
| 179 | 7294 | 6,90 | 1142 | 75,69 | 1351,19 |
| 180 | 7618 | 7,07 | 941 | 80,55 | 1923,13 |
| 181 | 7393 | 7,15 | 939 | 80,06 | 1308,00 |
| 182 | 6967 | 6,73 | 992 | 77,75 | 1938,88 |
| 183 | 7346 | 6,89 | 990 | 78,90 | 2287,90 |
| 184 | 6652 | 5,91 | 815 | 81,46 | 2440,96 |
| 185 | 7420 | 7,13 | 687 | 85,88 | 2099,00 |
| 186 | 6972 | 6,70 | 954 | 79,43 | 2027,70 |
| 187 | 7151 | 6,86 | 861 | 81,82 | 1962,77 |
| 188 | 7264 | 7,02 | 775 | 83,82 | 2354,27 |
| 189 | 7072 | 7,00 | 764 | 83,60 | 2039,16 |
| 190 | 7355 | 6,95 | 662 | 86,24 | 1851,22 |
| 191 | 7250 | 6,88 | 526 | 88,76 | 1895,04 |
| 192 | 7371 | 6,88 | 522 | 89,01 | 1924,06 |
| 193 | 7939 | 7,54 | 499 | 90,21 | 1995,86 |
| 194 | 7426 | 5,48 | 619 | 87,21 | 1798,81 |
| 195 | 7486 | 6,59 | 580 | 88,06 | 1808,06 |
| 196 | 7702 | 7,75 | 499 | 89,91 | 2142,95 |
| 197 | 7436 | 7,61 | 511 | 89,32 | 2367,39 |
| 198 | 7520 | 7,13 | 479 | 90,05 | 2084,29 |
| 199 | 7588 | 7,59 | 510 | 89,56 | 1966,66 |
| 200 | 7374 | 7,34 | 648 | 86,55 | 2126,82 |
| 201 | 7625 | 7,41 | 338 | 92,88 | 1785,93 |
| 202 | 7281 | 6,43 | 423 | 90,85 | 1938,22 |
| 203 | 7625 | 8,51 | 269 | 94,18 | 1869,39 |
| 204 | 7797 | 7,56 | 245 | 94,75 | 1809,02 |
| 205 | 7386 | 7,46 | 450 | 90,45 | 1745,30 |
| 206 | 7577 | 7,60 | 607 | 87,69 | 1871,66 |
| 207 | 7680 | 7,67 | 496 | 89,95 | 1711,06 |
| 208 | 7776 | 8,18 | 716 | 85,98 | 2271,70 |
| 209 | 7530 | 8,48 | 710 | 85,64 | 1798,64 |
| 210 | 7626 | 7,40 | 768 | 84,72 | 1692,65 |
| 211 | 7578 | 7,59 | 609 | 87,66 | 1815,82 |
| 212 | 7010 | 7,12 | 584 | 87,16 | 1715,99 |
| 213 | 7501 | 7,64 | 696 | 85,86 | 1824,26 |
| 214 | 7491 | 7,57 | 705 | 85,66 | 1690,60 |

4.1.1.6. UAF1 Reaktöründe OLR 10 gKOİ/L.gün İçin Elde Edilen Bulgular

5. yüklemekten elde edilen kararlı KOİ giderim verimleri ve metan değerlerinin akabinde 10 gKOİ/L.gün değerindeki OLR yüklemesine geçilmiştir. Bu yükü sağlamak için sentetik atıksudaki TA miktarı yaklaşık 6915,6 mg/L'ye (41,66 mM) çıkarılmıştır.

Debideki salınımlarına ve giriş suyu KOİ değerlerine bağlı olarak, 5. yüklemeye devam edilen 36 gün boyunca (215 – 252. gün arası), OLR, 8,4 ila 10,71 gKOİ/L.gün değerleri arasında değişmekte olup ortalama yükün $9,75 \pm 0,53$ gKOİ/L.gün olduğu görülmektedir. Bir önceki yüklemeye OLR'nin geniş bir aralıkta gözlenen değişimleri için yapılan açıklamaların bu yük için de geçerli olduğu gözlenmiştir. Bu yük boyunca reaktöre verilen debinin ortalama değeri 1136 mL olurken standart sapması 68 mL'dir. Debinin standart sapmasının uygulanan OLR'ye etkisi ise 0,59 gKOİ/L.gün olarak hesaplanmıştır. Minimum OLR değerinin elde edildiği 250. günde debi 973 mL olurken maksimum OLR'de debi 1244 mL olarak ölçülmüştür.

UAF1 reaktöründe OLR'nin 7,5 gKOİ/L.gün'den 10 gKOİ/L.gün'e çıkarıldığı ilk günden itibaren çalışmanın sonlandırıldığı güne kadar KOİ giderim veriminde %87'den %64'e neredeyse doğrusal bir düşüş gözlenmektedir. Yükleme boyunca ortalama % 71,3'lük KOİ giderim verimi gözlenirken kararlı halin başladığı 231. günden itibaren KOİ giderim verimleri, % 66,4 olduğu görülmektedir. 6. yüklemeye reaktörün metan üretiminde bir önceki yüke göre düşüş gözlenmekte olup ortalama 1651 mL/gün olarak gerçekleşmiştir. Kararlı hal boyunca metan üretiminin ortalaması ise 1444 mL/gün olarak gözlenmiştir.

Çizelge 4.6. UAF1 reaktörü 10 gKOİ/L.gün OLR için elde edilen bulgular

| Gün | KOİ _{GİRİŞ} (mg/L) | OLR (gKOİ/L) | KOİ _{ÇIKIŞ} (mg/L) | %KOİ Giderimi | Metan (mL) |
|-----|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|------------------|---------------|
| 215 | 9974 | 8,59 | 849 | 87,14 | 1928,40 |
| 216 | 9522 | 9,34 | 1077 | 83,07 | 1803,35 |
| 217 | 9512 | 10,18 | 1283 | 79,92 | 1890,80 |
| 218 | 9884 | 9,37 | 1363 | 79,50 | 1763,34 |
| 220 | 9775 | 10,31 | 1360 | 79,31 | 1802,94 |
| 221 | 9967 | 9,95 | 1487 | 77,88 | 1930,67 |
| 222 | 9862 | 10,16 | 1518 | 77,19 | 2103,47 |
| 223 | 9795 | 9,01 | 1582 | 76,09 | 1961,21 |
| 224 | 9865 | 10,39 | 1556 | 76,63 | 1991,02 |
| 225 | 9866 | 9,71 | 1548 | 76,76 | 2014,98 |
| 226 | 9986 | 9,91 | 1497 | 77,78 | 1903,13 |
| 227 | 9881 | 9,97 | 1775 | 73,46 | 1954,87 |
| 228 | 10020 | 10,03 | 2005 | 70,52 | 2086,80 |
| 229 | 9898 | 9,67 | 2012 | 70,04 | 2039,25 |
| 230 | 9738 | 9,81 | 1999 | 69,75 | 1930,60 |
| 231 | 9635 | 9,35 | 1961 | 70,01 | 1509,93 |
| 232 | 9885 | 10,38 | 1918 | 71,39 | 1827,90 |
| 233 | 9920 | 10,67 | 2159 | 67,97 | 1779,56 |
| 234 | 9667 | 10,55 | 2248 | 65,80 | 1634,82 |
| 235 | 9820 | 9,70 | 2230 | 66,60 | 1680,91 |
| 236 | 9951 | 9,88 | 2240 | 66,90 | 1732,88 |
| 237 | 9878 | 9,71 | 2348 | 65,07 | 1466,38 |
| 238 | 9800 | 9,72 | 2255 | 66,17 | 1462,80 |
| 239 | 10032 | 10,27 | 2220 | 67,45 | 1494,47 |
| 240 | 9893 | 9,51 | 2115 | 68,53 | 1339,17 |
| 242 | 9738 | 9,41 | 2138 | 67,69 | 1396,86 |
| 245 | 9833 | 9,30 | 2210 | 66,95 | 1239,37 |
| 246 | 9902 | 10,08 | 2331 | 65,41 | 1447,09 |
| 247 | 9818 | 9,60 | 2447 | 63,39 | 1101,70 |
| 249 | 9960 | 9,15 | 2511 | 62,99 | 1170,77 |
| 250 | 9910 | 8,39 | 2389 | 64,58 | 1262,60 |
| 251 | 9900 | 10,71 | 2370 | 64,83 | 1489,32 |
| 252 | 9933 | 9,12 | 2210 | 67,28 | 1344,27 |

4.1.2. UAF2 Reaktörü Bulguları

4.1.2.1. UAF2 Reaktörünün Başlatma Aşaması Bulguları (1 gKOİ/L.gün OLR)

UAF2 reaktörüne aşı çamurunun eklenerek işletmeye alınmasından kararlı KOİ giderim verimlerinin tespitine kadar geçen süre başlatma aşaması olarak adlandırılmıştır. Reaktörün başlatma aşamasında karbon kaynağı olarak TA, BA ve AA karışımından oluşan sentetik atıksu ile (giriş KOİ'sinin % 40, 30 ve 30'na tekabül edecek şekilde) organik yükleme hızı 1 gKOİ/L.gün olacak şekilde beslenmiştir. Arzu edilen OLR değerine ulaşmak için 276,6 mg/L TA (1,67 mM),

156,5 mg/L BA (1,087 mM) ve 315 mg/L AA (2,32 mM) içeren sentetik atıksu bir önceki bölümde anlatıldığı şekilde hazırlanmıştır.

OLR'nin $0,98 \pm 0,08$ gKOİ/L.gün olduğu başlatma aşamasına 173 gün boyunca devam edilmiştir. Başlatma aşamasındaki ortalama KOİ giderim verimi ve metan üretimi, sırasıyla, % 69,1 ve 226 mL/gün olarak gerçekleşmiştir.

Ancak, UAF2 reaktörünün işletilmesinden elde edilen verilere bağlı olarak başlatma aşamasını üç safhada incelemek mümkündür. Bu safhalar;

- i.* BA ve AA'nın tamamen parçalanma safhası (0 – 106 gün arası)
- ii.* TA'nın üstel parçalanma safhası (107 – 150 gün arası)
- iii.* Reaktörün kararlı hal safhası (151 – 173 gün arası)

'dır.

- i.* BA ve AA'nın tamamen parçalanma safhası (0 – 106 gün arası)

UAF2 reaktörünün başlatıldığı günden 106. güne kadar olan zamanı kapsayan ilk bölümde, % KOİ giderim verimi ortalama %59,2 olarak belirlenmiştir. Bu değer, başlatma aşaması yükünün toplam KOİ değerindeki BA ve AA'nın fraksiyonlarına (% 60) hemen hemen eşdeğerdir. Anaerobik ortamda kolayca parçalanabilen maddeler olarak tanımlanan BA ve AA, % KOİ giderim değerlerinden takip edilebileceği gibi, 45. günden itibaren tamamen parçalanmıştır. KOİ yükünün %40'ına tekabül eden TA fraksiyonu bu aşamada henüz parçalanmaya başlamamıştır.

Başlatma aşamasının bu safhasında günlük metan üretimi 185 mL/gün olup ortalama metan üretiminden düşük gerçekleşmiştir. TA'nın metana dönüştürülemediği bu safhada beklenen düşük metan üretime karşılık biyogazın metan içeriğinin BA ve AA gibi kolay parçalanabilen maddelerden dolayı %92 gibi yüksek bir orana sahip olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.7. UAF2 reaktörü 1 gKOİ/L.gün OLR için 0 - 106 günleri arasında elde edilen bulgular

| Gün | KOİ _{GİRİŞ} (mg/L) | OLR (gKOİ/L) | KOİ _{ÇIKIŞ} (mg/L) | %KOİ Giderimi | Metan (mL) |
|-----|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|---------------|---------------|
| 45 | 1050 | 1,05 | 484 | 53,9 | 209,2 |
| 46 | 1050 | 1,05 | 328 | 68,8 | 216,4 |
| 47 | 1050 | 1,08 | 356 | 66,1 | 204,0 |
| 48 | 1050 | 0,98 | 379 | 63,9 | 202,6 |
| 49 | 1050 | 1,08 | 402 | 61,7 | 204,0 |
| 50 | 1050 | 1,08 | 470 | 55,2 | 212,0 |
| 51 | 1050 | 1,04 | 419 | 60,1 | 245,4 |
| 52 | 1050 | 1,07 | 408 | 61,1 | 244,5 |
| 53 | 1050 | 1,04 | 410 | 61,0 | 130,3 |
| 54 | 1050 | 1,25 | 403 | 61,6 | 232,6 |
| 55 | 1050 | 0,74 | 337 | 67,9 | 157,7 |
| 56 | 1050 | 0,73 | 351 | 66,6 | 147,2 |
| 57 | 1050 | 1,01 | 406 | 61,3 | 179,1 |
| 58 | 1014 | 0,95 | 387 | 61,8 | 192,9 |
| 59 | 1014 | 1,00 | 448 | 55,8 | 180,3 |
| 60 | 1014 | 0,98 | 447 | 55,9 | 216,9 |
| 61 | 1014 | 1,16 | 446 | 56,0 | 213,2 |
| 62 | 1014 | 0,99 | 446 | 56,0 | 204,4 |
| 63 | 1014 | 1,01 | 451 | 55,5 | 214,5 |
| 64 | 1014 | 1,00 | 432 | 57,4 | 191,6 |
| 65 | 1014 | 0,96 | 389 | 61,6 | 169,6 |
| 66 | 1014 | 0,97 | 421 | 58,5 | 182,8 |
| 67 | 954 | 1,09 | 423 | 55,7 | 192,8 |
| 68 | 954 | 1,04 | 415 | 56,5 | 201,5 |
| 69 | 954 | 0,73 | 430 | 54,9 | 132,7 |
| 70 | 954 | 1,05 | 448 | 53,0 | 181,6 |
| 71 | 954 | 0,96 | 423 | 55,7 | 170,5 |
| 72 | 954 | 0,95 | 408 | 57,2 | 145,8 |
| 73 | 954 | 0,86 | 410 | 57,0 | 135,8 |
| 74 | 954 | 0,91 | 407 | 57,3 | 160,4 |
| 75 | 956 | 1,03 | 425 | 55,5 | 207,8 |
| 76 | 956 | 0,94 | 420 | 56,1 | 172,1 |
| 77 | 956 | 0,87 | 384 | 59,8 | 148,2 |
| 78 | 956 | 0,93 | 384 | 59,8 | 162,5 |
| 79 | 956 | 0,93 | 395 | 58,7 | 175,0 |
| 80 | 956 | 0,81 | 396 | 58,6 | 137,5 |
| 81 | 956 | 0,92 | 398 | 58,4 | 186,2 |
| 82 | 956 | 0,88 | 441 | 53,9 | 169,4 |
| 83 | 956 | 0,89 | 428 | 55,2 | 139,3 |
| 84 | 956 | 0,90 | 431 | 54,9 | 146,2 |
| 85 | 950 | 0,93 | 397 | 58,2 | 150,3 |
| 86 | 950 | 0,85 | 394 | 58,5 | 149,7 |
| 87 | 950 | 0,88 | 388 | 59,2 | 143,2 |
| 88 | 950 | 0,90 | 387 | 59,3 | 145,3 |
| 89 | 950 | 0,94 | 397 | 58,2 | 176,1 |
| 90 | 950 | 0,87 | 378 | 60,2 | 177,6 |
| 91 | 950 | 0,89 | 386 | 59,4 | 197,8 |
| 92 | 950 | 0,90 | 375 | 60,5 | 203,8 |
| 93 | 950 | 0,93 | 395 | 58,4 | 196,8 |
| 94 | 1017 | 0,95 | 369 | 63,7 | 135,5 |
| 95 | 1017 | 0,98 | 380 | 62,6 | 196,1 |
| 97 | 1017 | 0,57 | 372 | 63,4 | 115,8 |
| 98 | 1017 | 0,96 | 375 | 63,1 | 243,8 |
| 99 | 1017 | 0,97 | 403 | 60,4 | 220,9 |
| 100 | 1017 | 0,98 | 386 | 62,0 | 209,9 |
| 101 | 1017 | 0,98 | 399 | 60,8 | 224,8 |
| 102 | 997 | 0,96 | 430 | 56,9 | 201,4 |
| 103 | 997 | 0,95 | 401 | 59,8 | 222,9 |
| 104 | 997 | 0,96 | 401 | 59,8 | 229,0 |
| 105 | 997 | 0,95 | 400 | 59,9 | 183,7 |
| 106 | 997 | 0,94 | 399 | 60,0 | 180,6 |

ii. TA'nın üstel parçalanma safhası (107 – 150 gün arası)

UAF2 reaktörünün 107 – 150 gün arasındaki zamanı kapsayan ikinci safhada, % KOİ giderim verimi ortalama % 65 olarak belirlenmiştir. KOİ yükünün %40'ına tekabül eden TA fraksiyonu bu aşamada, özellikle son günlerinde, parçalanmaya başlamıştır. Başlatma aşamasının bu safhasında günlük metan üretimi 246 mL/gün olup ortalama metan üretiminden yüksektir. Bu değer TA'nın metana dönüştürülmeye başladığını işaret etmektedir. Biyogaz içerisindeki metan içeriği ise % 94 olarak saptanmıştır.

Çizelge 4.8. UAF2 reaktörü 1 gKOİ/L.gün OLR için 107 - 150 günleri arasında elde edilen bulgular

| Gün | KOİ _{GİRİŞ} (mg/L) | OLR (gKOİ/L) | KOİ _{ÇIKIŞ} (mg/L) | %KOİ Giderimi | Metan (mL) |
|-----|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|---------------|---------------|
| 107 | 997 | 0,95 | 393 | 60,6 | 226,27 |
| 108 | 997 | 0,95 | 391 | 60,8 | 184,63 |
| 109 | 997 | 0,98 | 390 | 60,9 | 194,14 |
| 110 | 997 | 0,99 | 385 | 61,4 | 203,42 |
| 111 | 1043 | 0,92 | 399 | 61,7 | 252,47 |
| 112 | 1043 | 0,99 | 373 | 64,2 | 238,18 |
| 113 | 1043 | 1,02 | 382 | 63,4 | 236,57 |
| 114 | 1043 | 1,00 | 360 | 65,5 | 242,66 |
| 115 | 1043 | 1,00 | 389 | 62,7 | 217,32 |
| 116 | 1043 | 1,00 | 371 | 64,4 | 199,11 |
| 117 | 1043 | 0,99 | 389 | 62,7 | 233,81 |
| 118 | 1043 | 1,00 | 397 | 61,9 | 249,59 |
| 119 | 1043 | 1,01 | 382 | 63,4 | 257,12 |
| 120 | 1043 | 1,05 | 369 | 64,6 | 253,89 |
| 121 | 1043 | 0,96 | 351 | 66,3 | 238,02 |
| 122 | 1043 | 0,99 | 362 | 65,3 | 219,31 |
| 123 | 1043 | 0,99 | 357 | 65,8 | 212,99 |
| 124 | 1043 | 1,00 | 347 | 66,7 | 257,28 |
| 125 | 1043 | 0,99 | 340 | 67,4 | 234,25 |
| 126 | 1043 | 1,02 | 341 | 67,3 | 227,02 |
| 127 | 1043 | 1,01 | 377 | 63,9 | 232,26 |
| 128 | 1043 | 0,89 | 375 | 64,0 | 228,31 |
| 129 | 1043 | 0,87 | 308 | 70,5 | 215,84 |
| 130 | 1043 | 1,01 | 312 | 70,1 | 219,53 |
| 131 | 1043 | 0,91 | 305 | 70,8 | 239,11 |
| 132 | 1043 | 1,07 | 310 | 70,3 | 253,57 |
| 133 | 1043 | 1,00 | 308 | 70,5 | 227,36 |
| 134 | 1043 | 1,02 | 301 | 71,1 | 244,28 |
| 135 | 1043 | 0,99 | 305 | 70,8 | 237,54 |
| 136 | 1043 | 0,95 | 303 | 70,9 | 240,60 |
| 137 | 1043 | 0,96 | 280 | 73,2 | 217,94 |
| 138 | 1043 | 0,99 | 216 | 79,3 | 297,72 |
| 139 | 1043 | 1,00 | 235 | 77,5 | 267,55 |
| 141 | 1043 | 1,00 | 231 | 77,9 | 284,38 |
| 142 | 1018 | 1,00 | 163 | 84,0 | 273,10 |
| 143 | 1018 | 0,99 | 260 | 74,5 | 251,36 |
| 144 | 1018 | 0,95 | 169 | 83,4 | 275,45 |
| 145 | 1018 | 1,02 | 188 | 81,5 | 294,23 |
| 146 | 1018 | 0,95 | 161 | 84,2 | 296,84 |
| 147 | 1018 | 0,99 | 168 | 83,5 | 302,81 |
| 148 | 1018 | 0,99 | 178 | 82,5 | 307,35 |
| 149 | 1040 | 1,00 | 185 | 82,2 | 293,52 |
| 150 | 1040 | 1,00 | 194 | 81,3 | 270,72 |

*iii.*Reaktörün kararlı hal safhası (151 – 173 gün arası)

UAF2 reaktörünün 151 – 173 gün arasındaki zamanı kapsayan üçüncü safhada, % KOİ giderim verimi ortalama % 93 olarak belirlenmiştir. KOİ yükünün %40'ına tekabül eden TA fraksiyonu bu aşamada, yüksek oranlarda parçalanmaya başlamıştır. Başlatma aşamasının bu safhasında günlük metan üretimi 298 mL/gün olup ortalama metan üretiminden yüksektir. Bu değer TA'nın büyük oranda metana dönüştürüldüğüne işaret etmektedir. Biyogaz içerisindeki metan içeriği ise % 88 olarak saptanmıştır.

Çizelge 4.9. UAF2 reaktörü 1 gKOİ/L.gün OLR için 151 - 173 günleri arasında elde edilen bulgular

| Gün | KOİ _{GİRİŞ} (mg/L) | OLR (gKOİ/L) | KOİ _{ÇIKIŞ} (mg/L) | %KOİ Giderimi | Metan (mL) |
|-----|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|---------------|---------------|
| 151 | 1040 | 1,00 | 105 | 89,9 | 248,15 |
| 152 | 1040 | 1,04 | 88 | 91,5 | 309,93 |
| 153 | 1040 | 0,98 | 90 | 91,3 | 250,73 |
| 154 | 1040 | 1,01 | 75 | 92,8 | 294,43 |
| 155 | 1040 | 1,02 | 65 | 93,8 | 338,98 |
| 156 | 1040 | 1,01 | 55 | 94,7 | 327,46 |
| 157 | 1040 | 1,00 | 66 | 93,7 | 236,29 |
| 158 | 1040 | 1,02 | 80 | 92,3 | 255,74 |
| 159 | 1040 | 0,98 | 75 | 92,8 | 265,66 |
| 160 | 1040 | 0,99 | 80 | 92,3 | 270,83 |
| 161 | 1040 | 0,99 | 70 | 93,3 | 270,53 |
| 162 | 1040 | 0,99 | 73 | 93,0 | 312,79 |
| 163 | 1040 | 1,00 | 84 | 91,9 | 266,89 |
| 164 | 1040 | 0,98 | 86 | 91,7 | 247,66 |
| 165 | 1040 | 0,98 | 76 | 92,7 | 232,68 |
| 166 | 1040 | 0,98 | 82 | 92,1 | 270,19 |
| 167 | 1040 | 1,00 | 79 | 92,4 | 360,61 |
| 168 | 1040 | 0,98 | 78 | 92,5 | 354,05 |
| 169 | 1040 | 1,05 | 73 | 93,0 | 361,72 |
| 170 | 1040 | 1,00 | 74 | 92,9 | 351,31 |
| 171 | 1040 | 1,00 | 84 | 91,9 | 337,95 |
| 172 | 1040 | 0,96 | 66 | 93,7 | 351,10 |
| 173 | 1040 | 1,00 | 66 | 93,7 | 331,18 |

4.1.2.2. UAF2 Reaktöründe OLR 2 gKOİ/L.gün İçin Elde Edilen Bulgular

Başlatma aşamasından elde edilen kararlı KOİ giderim verimleri ve metan değerlerinin akabinde 2 gKOİ/L.gün değerindeki OLR yüklemesine geçilmiştir. Bu yükü sağlamak için sentetik atıksudaki TA miktarı 553,2 mg/L'ye (3,33 mM), BA miktarı 312 mg/L'ye (2,17 mM) ve AA miktarı ise 631,5 mg/L'ye (4,03 mM) çıkarılmıştır.

OLR'nin $1,97 \pm 0,15$ gKOİ/L.gün olduğu başlatma aşamasına 80 gün boyunca devam edilmiştir. Başlatma aşamasındaki ortalama KOİ giderim verimi ve metan üretimi, sırasıyla, % 81,7 ve 620 mL/gün olarak gerçekleşmiştir. Üretilen biyogazın metan içeriği ise % 85 olarak saptanmıştır.

Ancak, UAF2 reaktörünün işletilmesinden elde edilen verilere bağlı olarak başlatma aşamasını üç safhada incelemek mümkündür. Bu safhalar;

- i. Giderim veriminin düştüğü safha (174 – 231 gün arası)
 - ii. Reaktörün kararlı hal safhası (232 – 257 gün arası)
- 'dır.

- i. Giderim veriminin düştüğü safha (174 – 231 gün arası) 54

Bu safha, UAF2 reaktörünün 174 ila 231. günleri arası zamanı kapsayan, 54 gün boyunca sürmüştür. İkinci yüklemenin ilk bölümünde, reaktördeki mikroorganizmalar, yükseltelen OLR değerine bağlı olarak reaktöre verilen TA, BA ve AA miktarlarının artışına olumsuz bir tepki göstermiştir. KOİ giderim verimi başlatma aşamasının organik yüklemesinde elde edilen %93 gibi yüksek bir değerden %77'ye kadar düşmüştür.

2 gKOİ/L.gün değerindeki ikinci OLR yüklemesinin ilk safhasında günlük metan üretimi yaklaşık 478 mL/gün olup ortalama metan üretiminden (524 mL/gün) düşük gerçekleşmiştir. Üretilen biyogazın metan içeriği ise % 86 olarak saptanmıştır.

Çizelge 4.10. UAF2 reaktörü 2 gKOİ/L.gün OLR için 174 - 231 günleri arasında elde edilen bulgular

| Gün | KOİ _{GİRİŞ} (mg/L) | OLR (gKOİ/L) | KOİ _{ÇIKIŞ} (mg/L) | %KOİ Giderimi | Metan (mL) |
|-----|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|------------------|---------------|
| 174 | 2046 | 1,93 | 172 | 91,6 | 348,17 |
| 175 | 2046 | 1,97 | 281 | 86,3 | 531,61 |
| 176 | 2046 | 1,96 | 348 | 83,0 | 520,59 |
| 180 | 2046 | 1,24 | 386 | 81,1 | 240,68 |
| 181 | 2048 | 1,97 | 496 | 75,8 | 456,99 |
| 182 | 2048 | 1,94 | 504 | 75,4 | 433,92 |
| 183 | 2150 | 2,06 | 439 | 79,6 | 516,63 |
| 184 | 2150 | 2,08 | 435 | 79,8 | 496,00 |
| 185 | 2150 | 2,06 | 459 | 78,7 | 469,45 |
| 186 | 2150 | 2,07 | 465 | 78,4 | 489,12 |
| 187 | 2150 | 2,08 | 378 | 82,4 | 476,23 |
| 188 | 2150 | 2,06 | 512 | 76,2 | 467,65 |
| 189 | 2040 | 1,97 | 533 | 73,9 | 501,75 |
| 190 | 2040 | 1,79 | 328 | 83,9 | 517,83 |
| 191 | 2040 | 1,98 | 480 | 76,5 | 467,35 |
| 192 | 2040 | 1,97 | 527 | 74,2 | 430,72 |
| 193 | 2040 | 1,91 | 450 | 77,9 | 432,75 |
| 194 | 1950 | 1,91 | 427 | 78,1 | 519,80 |
| 195 | 1950 | 2,07 | 447 | 77,1 | 473,06 |
| 196 | 1950 | 1,88 | 421 | 78,4 | 473,16 |
| 197 | 1950 | 1,96 | 411 | 78,9 | 566,61 |
| 198 | 1950 | 1,77 | 466 | 76,1 | 461,03 |
| 199 | 1950 | 1,83 | 419 | 78,5 | 503,24 |
| 200 | 2061 | 1,95 | 470 | 77,2 | 476,41 |
| 201 | 2061 | 1,47 | 414 | 79,9 | 362,29 |
| 202 | 2061 | 2,05 | 569 | 72,4 | 483,08 |
| 203 | 2061 | 1,79 | 599 | 70,9 | 478,10 |
| 204 | 2061 | 2,06 | 581 | 71,8 | 510,46 |
| 205 | 2061 | 2,06 | 408 | 80,2 | 540,66 |
| 206 | 2061 | 2,09 | 575 | 72,1 | 532,00 |
| 207 | 2061 | 2,07 | 461 | 77,6 | 405,72 |
| 208 | 2061 | 1,90 | 570 | 72,3 | 468,41 |
| 210 | 1930 | 2,48 | 495 | 74,4 | 484,08 |
| 211 | 1930 | 1,91 | 537 | 72,2 | 444,94 |
| 212 | 1930 | 1,94 | 535 | 72,3 | 486,36 |
| 213 | 1930 | 1,93 | 555 | 71,2 | 443,46 |
| 214 | 1930 | 1,91 | 576 | 70,2 | 462,07 |
| 215 | 1930 | 1,91 | 601 | 68,9 | 482,68 |
| 216 | 1914 | 1,95 | 565 | 70,5 | 507,32 |
| 217 | 1914 | 1,92 | 475 | 75,2 | 512,74 |
| 218 | 1914 | 1,93 | 347 | 81,9 | 453,21 |
| 219 | 1914 | 1,95 | 380 | 80,1 | 449,27 |
| 220 | 1914 | 1,94 | 574 | 70,0 | 460,70 |
| 221 | 1914 | 1,61 | 602 | 68,5 | 371,28 |
| 222 | 1914 | 1,94 | 531 | 72,3 | 475,93 |
| 223 | 1914 | 1,92 | 461 | 75,9 | 499,38 |
| 224 | 1914 | 1,95 | 380 | 80,1 | 513,82 |
| 225 | 1914 | 1,84 | 484 | 74,7 | 456,81 |
| 226 | 2000 | 2,02 | 454 | 77,3 | 472,62 |
| 227 | 2000 | 2,03 | 298 | 85,1 | 508,82 |
| 228 | 2000 | 1,98 | 315 | 84,3 | 528,13 |
| 229 | 2000 | 2,03 | 295 | 85,3 | 616,03 |
| 230 | 2000 | 1,97 | 297 | 85,2 | 552,85 |
| 231 | 2000 | 2,05 | 285 | 85,8 | 567,69 |

ii. Reaktörün kararlı hal safhası (232 – 257 gün arası)

UAF2 reaktörünün 232 – 257 gün arasındaki zamanı kapsayan ikinci safhada, % KOİ giderim verimi ortalama % 90 olarak belirlenmiştir. Bu değer ikinci OLR yüklemesinin ortalama KOİ giderim verimi değeri olan %82'den oldukça yüksektir.

Başlatma aşamasının bu safhasında günlük metan üretimi 620 mL/gün olup ortalama metan üretiminden oldukça yüksektir. Bu değer TA'nın kararlı bir şekilde metana dönüştürüldüğüne işaret etmektedir. Biyogaz içerisindeki metan içeriği ise % 84 olarak saptanmıştır.

Çizelge 4.11. UAF2 reaktörü 2 gKOİ/L.gün OLR için 232 - 257 günleri arasında elde edilen bulgular

| Gün | KOİ _{GİRİŞ} (mg/L) | OLR (gKOİ/L) | KOİ _{ÇIKIŞ} (mg/L) | %KOİ Giderimi | Metan (mL) |
|-----|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|---------------|---------------|
| 232 | 2000 | 2,02 | 200 | 90,0 | 585,83 |
| 233 | 2000 | 2,03 | 200 | 90,0 | 594,89 |
| 234 | 2000 | 2,04 | 237 | 88,2 | 552,66 |
| 235 | 2000 | 2,06 | 185 | 90,8 | 557,08 |
| 236 | 1850 | 1,89 | 144 | 92,2 | 626,91 |
| 237 | 1850 | 1,84 | 140 | 92,4 | 607,10 |
| 238 | 1850 | 1,90 | 130 | 93,0 | 631,26 |
| 239 | 1850 | 1,90 | 120 | 93,5 | 637,04 |
| 240 | 1850 | 1,90 | 170 | 90,8 | 643,33 |
| 241 | 1850 | 1,97 | 207 | 88,8 | 624,34 |
| 242 | 1850 | 1,87 | 343 | 81,5 | 575,17 |
| 243 | 2032 | 2,09 | 436 | 78,5 | 620,69 |
| 244 | 2032 | 2,09 | 122 | 94,0 | 659,72 |
| 245 | 1995 | 2,05 | 164 | 91,8 | 654,10 |
| 246 | 2000 | 2,06 | 144 | 92,8 | 615,77 |
| 247 | 1980 | 2,03 | 162 | 91,8 | 624,90 |
| 248 | 2088 | 2,14 | 170 | 91,9 | 674,75 |
| 249 | 1994 | 2,01 | 128 | 93,6 | 632,95 |
| 250 | 2066 | 2,12 | 136 | 93,4 | 612,72 |
| 251 | 2033 | 2,08 | 192 | 90,6 | 600,44 |
| 252 | 1970 | 2,01 | 194 | 90,2 | 615,30 |
| 253 | 1892 | 1,95 | 102 | 94,6 | 652,10 |
| 254 | 1987 | 2,04 | 174 | 91,2 | 667,63 |
| 255 | 2051 | 2,12 | 147 | 92,8 | 608,26 |
| 256 | 1975 | 2,04 | 210 | 89,4 | 610,15 |
| 257 | 2000 | 2,06 | 240 | 88,0 | 631,25 |

4.1.2.3. UAF2 Reaktöründe OLR 4 gKOİ/L.gün İçin Elde Edilen Bulgular

2. yüklemeden elde edilen kararlı KOİ giderim verimleri ve metan değerlerinin akabinde 4 gKOİ/L.gün değerindeki 3. OLR yüklemesine geçilmiştir. Bu yükü sağlamak için sentetik atıksudaki TA miktarı 1106,5 mg/L'ye (6,67 mM), BA miktarı 626 mg/L'ye (4,35 mM) ve AA miktarı ise 1263,2 mg/L'ye (8,07 mM) çıkarılmıştır.

Çizelge 4.12. UAF2 reaktörü 4 gKOİ/L.gün OLR için elde edilen bulgular

| Gün | KOİ _{GİRİŞ} (mg/L) | OLR (gKOİ/L) | KOİ _{ÇIKIŞ} (mg/L) | %KOİ Giderimi | Metan (mL) |
|-----|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|---------------|---------------|
| 258 | 3930 | 4,00 | 340 | 91,3 | 997,82 |
| 259 | 3915 | 3,97 | 748 | 80,9 | 1076,17 |
| 260 | 3891 | 3,97 | 830 | 78,7 | 1133,53 |
| 261 | 3600 | 3,73 | 837 | 76,8 | 1002,06 |
| 262 | 3933 | 3,98 | 832 | 78,8 | 947,29 |
| 264 | 4100 | 4,16 | 734 | 82,1 | 1108,63 |
| 265 | 4054 | 4,14 | 807 | 80,1 | 1017,43 |
| 266 | 4100 | 4,02 | 700 | 82,9 | 1040,25 |
| 268 | 4000 | 4,01 | 659 | 83,5 | 1010,17 |
| 269 | 3987 | 4,04 | 609 | 84,7 | 1047,43 |
| 270 | 3874 | 4,00 | 502 | 87,0 | 1144,38 |
| 271 | 4104 | 4,14 | 542 | 86,8 | 1041,98 |
| 272 | 4036 | 4,06 | 526 | 87,0 | 1009,55 |
| 273 | 4082 | 4,05 | 504 | 87,7 | 1095,78 |
| 274 | 4040 | 4,06 | 415 | 89,7 | 1050,37 |
| 275 | 4024 | 3,98 | 448 | 88,9 | 1109,74 |
| 276 | 4085 | 4,03 | 346 | 91,5 | 1068,38 |
| 277 | 4080 | 4,12 | 345 | 91,5 | 1045,76 |
| 278 | 4050 | 4,13 | 327 | 91,9 | 1012,33 |
| 279 | 4042 | 3,97 | 362 | 91,0 | 975,24 |
| 280 | 4031 | 3,99 | 386 | 90,4 | 1073,50 |
| 281 | 3982 | 3,98 | 271 | 93,2 | 1103,46 |
| 282 | 3972 | 3,74 | 157 | 96,0 | 1090,43 |
| 283 | 3995 | 4,06 | 99 | 97,5 | 1129,09 |
| 284 | 3999 | 3,97 | 183 | 95,4 | 1266,34 |
| 285 | 3838 | 3,73 | 135 | 96,5 | 1119,82 |
| 286 | 3914 | 3,91 | 134 | 96,6 | 1198,50 |
| 287 | 4009 | 4,04 | 95 | 97,6 | 1095,56 |
| 288 | 4041 | 3,91 | 146 | 96,4 | 972,26 |
| 289 | 4293 | 2,88 | 46 | 98,9 | 442,21 |

Debideki salınımlarına ve giriş suyu KOİ değerlerine bağlı olarak, 3. yüklemeye devam edilen 30 gün boyunca, OLR, 2,88 ila 4,10 gKOİ/L.gün değerleri arasında değişmekte olup ortalama yükün $3,96 \pm 0,23$ gKOİ/L.gün olduğu görülmektedir. UAF2 reaktörü OLR'nin arttırılmasına ilk 5 gün içerisinde olumsuz

bir tepki vererek KOİ giderim verimi % 80'e kadar düşmüştür. Akabinde reaktör kendisini toparlayarak 3. yüklemenin 23. gününden itibaren (reaktör işletimindeki 266. gün) yaklaşık % 90 KOİ giderim verimine ulaşmıştır. 3. yüklemenin ortalama %KOİ giderim verimi % 89,1 iken reaktörün kararlı hal KOİ giderim ortalaması % 90 olarak hesaplanmıştır. 3. yüklemde reaktörün metan üretimi ortalama 1048 mL/gün olarak gerçekleşmiş olup 125. günden sonra ulaşılan kararlı halde bu değer 1141 mL/gün'dür. Bu yüklemde biyogazın metan içeriği ise % 75 olarak saptanmıştır.

4.1.2.4. UAF2 Reaktöründe OLR 6 gKOİ/L.gün İçin Elde Edilen Bulgular

3. yüklemde elde edilen kararlı KOİ giderim verimleri ve metan değerlerinin akabinde, 290 ila 309 günleri arasında, 6 gKOİ/L.gün değerindeki 4. OLR yüklemesine geçilmiştir. Bu yükü sağlamak için sentetik atıksudaki TA miktarı 1660 mg/L'ye (10,0 mM), BA miktarı 939 mg/L'ye (6,52 mM) ve AA miktarı ise 1894,7 mg/L'ye (12,1 mM) çıkarılmıştır.

Çizelge 4.13. UAF2 reaktörü 6 gKOİ/L.gün OLR için elde edilen bulgular

| Gün | KOİ _{GİRİŞ} (mg/L) | OLR (gKOİ/L) | KOİ _{ÇIKIŞ} (mg/L) | %KOİ Giderimi | Metan (mL) |
|-----|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|---------------|---------------|
| 290 | 5858 | 5,87 | 205 | 96,5 | 1569,04 |
| 291 | 5656 | 5,54 | 398 | 93,0 | 1552,31 |
| 292 | 5408 | 5,24 | 378 | 93,0 | 1530,25 |
| 293 | 5656 | 5,59 | 267 | 95,3 | 1553,61 |
| 294 | 5481 | 5,41 | 225 | 95,9 | 1529,10 |
| 295 | 5892 | 5,97 | 288 | 95,1 | 1575,78 |
| 296 | 5932 | 5,90 | 135 | 97,7 | 1614,71 |
| 297 | 5902 | 5,80 | 165 | 97,2 | 1493,80 |
| 298 | 5914 | 6,01 | 200 | 96,6 | 1767,73 |
| 299 | 5587 | 5,69 | 174 | 96,9 | 1759,36 |
| 300 | 5600 | 5,50 | 180 | 96,8 | 1767,99 |
| 301 | 5660 | 5,34 | 176 | 96,9 | 1656,36 |
| 302 | 5710 | 5,83 | 198 | 96,5 | 1817,53 |
| 303 | 5698 | 5,75 | 140 | 97,5 | 1702,35 |
| 304 | 5508 | 5,58 | 132 | 97,6 | 1690,50 |
| 305 | 5668 | 5,70 | 136 | 97,6 | 1754,62 |
| 306 | 5777 | 5,89 | 130 | 97,7 | 1788,74 |
| 307 | 5946 | 5,83 | 125 | 97,9 | 1826,86 |
| 308 | 5517 | 5,55 | 130 | 97,6 | 1693,31 |
| 309 | 5628 | 5,19 | 133 | 97,6 | 1566,37 |

Debideki salınımlarına ve giriş suyu KOİ değerlerine bağlı olarak, 3. yüklemeye devam edilen 20 gün boyunca, OLR, 5,19 ila 6,01 gKOİ/L.gün değerleri arasında değişmekte olup ortalama yükün $5,66 \pm 0,24$ gKOİ/L.gün olduğu görülmektedir. UAF2 reaktörü OLR'nin arttırılmasına belirgin bir verim düşüklüğü sergilememiştir. Yüklemin devam ettiği 20 gün boyunca neredeyse stabil olan KOİ giderim veriminin %96,6 gibi yüksek bir değere sahip olduğu gözlenmiştir. 4. yüklemeye reaktörün metan üretimi ortalama 1661 mL/gün olup KOİ giderim verimine paralel stabilite de gerçekleşmiştir. Biyogazın metan içeriği ise % 74 olarak saptanmıştır.

4.1.2.5. UAF2 Reaktöründe OLR 8 gKOİ/L.gün İçin Elde Edilen Bulgular

4. yüklemeye devam edilen kararlı KOİ giderim verimleri ve metan değerlerinin akabinde, 310 ila 323 günleri arasında, 8 gKOİ/L.gün değerindeki 5. OLR yüklemesine geçilmiştir. Bu yükü sağlamak için sentetik atıksudaki TA miktarı 2213 mg/L'ye (13,33 mM), BA miktarı 1252 mg/L'ye (8,7 mM) ve AA miktarı ise 2526,3 mg/L'ye (16,14 mM) çıkarılmıştır.

Çizelge 4.14. UAF2 reaktörü 8 gKOİ/L.gün OLR için elde edilen bulgular

| Gün | KOİ _{GİRİŞ} (mg/L) | OLR (gKOİ/L) | KOİ _{ÇIKIŞ} (mg/L) | %KOİ Giderimi | Metan (mL) |
|-----|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|---------------|---------------|
| 310 | 7890 | 7,81 | 161 | 98,0 | 2493,85 |
| 311 | 7725 | 7,56 | 128 | 98,3 | 2347,78 |
| 312 | 7407 | 7,16 | 130 | 98,2 | 2198,94 |
| 313 | 8431 | 8,71 | 127 | 98,5 | 2933,20 |
| 314 | 7482 | 7,72 | 117 | 98,4 | 2491,66 |
| 315 | 7773 | 7,35 | 98 | 98,7 | 2342,33 |
| 316 | 8194 | 7,87 | 135 | 98,4 | 2304,57 |
| 317 | 8350 | 8,66 | 143 | 98,3 | 2784,72 |
| 318 | 8008 | 8,10 | 155 | 98,1 | 2778,20 |
| 319 | 8180 | 8,23 | 150 | 98,2 | 2793,86 |
| 320 | 7950 | 8,20 | 131 | 98,4 | 2716,90 |
| 321 | 8180 | 8,16 | 126 | 98,5 | 2962,92 |
| 322 | 7807 | 7,84 | 135 | 98,3 | 2458,72 |
| 323 | 8190 | 8,14 | 153 | 98,1 | 2768,43 |

Debideki salınımlarına ve giriş suyu KOİ değerlerine bağlı olarak, 3. yüklemeye devam edilen 14 gün boyunca, OLR, 7,16 ila 8,71 gKOİ/L.gün değerleri

arasında değişmekte olup ortalama yükün $7,97 \pm 0,44$ gKOİ/L.gün olduğu görülmektedir. UAF2 reaktöründe 8 gKOİ/L.gün yüklemesinin başlangıcında herhangi bir verim düşüklüğüne rastlanmamış olup bütün yüklemeler içerisinde % 98,3 ile en yüksek KOİ giderim verimi saptanmıştır. Reaktör bu yüksek giderim verimini yükleme boyunca koruyarak kararlı bir hal sergilemiştir. 5. yüklemeye reaktörün metan üretimi ise ortalama 2598 mL/gün olarak gerçekleşmiştir. Biyogazın metan içeriği ortalama %78 olarak saptanmış olup bir önceki yüklemeye oldukça yakın bir değerdir.

4.1.2.6. UAF2 Reaktöründe OLR 10 gKOİ/L.gün İçin Elde Edilen Bulgular

5. yüklemeden elde edilen kararlı KOİ giderim verimleri ve metan değerlerinin akabinde, 324 ila 365 günleri arasında, 10 gKOİ/L.gün değerindeki 6. OLR yüklemesine geçilmiştir. Bu yükü sağlamak için sentetik atıksudaki TA miktarı 2766,3 mg/L'ye (16,66 mM), BA miktarı 1565 mg/L'ye (10,87 mM) ve AA miktarı ise 3158 mg/L'ye (20,18 mM) çıkarılmıştır.

Debideki salınımlarına ve giriş suyu KOİ değerlerine bağlı olarak, 6. yüklemeye devam edilen 39 gün boyunca, OLR, 9,43 ila 11,32 gKOİ/L.gün değerleri arasında değişmekte olup ortalama yükün $10,21 \pm 0,55$ gKOİ/L.gün olduğu görülmektedir. UAF2 reaktörü OLR'nin arttırılmasına ilk 27 gün için yavaş yavaş azalan bir KOİ giderim verimi ile tepki vermiştir. Yüklemin başında %98 olan giderim verimi 351. günde %94 olarak tespit edilmiştir. Bu günden sonra reaktörün giderim verimi keskin bir şekilde düşmeye başlamış ve 359. günde %81'e kadar gerilemiştir. Bu yüklemeye reaktörün ortalama KOİ giderim verimi ise %93,2 olarak gerçekleşmiştir. 6. yüklemeye reaktörün metan üretimi ortalama 3024 mL/gün olarak ölçülmüştür. Biyogazın metan içeriği ortalama %76 olarak saptanmış olup bir önceki yüklemeye oldukça yakın bir değerdir.

Çizelge 4.15. UAF2 reaktörü 10 gKOİ/L.gün OLR için elde edilen bulgular

| Gün | KOİ _{GİRİŞ} (mg/L) | OLR (gKOİ/L) | KOİ _{ÇIKIŞ} (mg/L) | %KOİ Giderimi | Metan (mL) |
|-----|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|---------------|---------------|
| 324 | 9879 | 9,93 | 165 | 98,3 | 3260,78 |
| 325 | 10022 | 9,92 | 207 | 97,9 | 2894,49 |
| 326 | 9780 | 9,57 | 241 | 97,5 | 2331,20 |
| 327 | 9644 | 9,93 | 267 | 97,2 | 2968,68 |
| 328 | 9946 | 10,22 | 395 | 96,0 | 3232,93 |
| 329 | 9893 | 10,09 | 389 | 96,1 | 2974,74 |
| 330 | 9882 | 10,00 | 340 | 96,6 | 3126,38 |
| 331 | 9892 | 9,96 | 347 | 96,5 | 3171,91 |
| 332 | 10014 | 9,78 | 338 | 96,6 | 3039,08 |
| 333 | 10100 | 10,18 | 464 | 95,4 | 3196,52 |
| 334 | 9596 | 10,11 | 419 | 95,6 | 3068,22 |
| 335 | 9985 | 9,87 | 401 | 96,0 | 3043,01 |
| 337 | 9320 | 9,19 | 538 | 94,2 | 2790,38 |
| 338 | 9996 | 10,06 | 641 | 93,6 | 3057,99 |
| 339 | 9791 | 10,07 | 586 | 94,0 | 3091,66 |
| 342 | 9776 | 9,65 | 558 | 94,3 | 2820,91 |
| 343 | 9889 | 9,84 | 591 | 94,0 | 3316,20 |
| 344 | 9939 | 10,09 | 553 | 94,4 | 2975,79 |
| 345 | 9850 | 9,89 | 475 | 95,2 | 2963,48 |
| 346 | 10100 | 10,05 | 479 | 95,3 | 3042,59 |
| 347 | 10000 | 10,18 | 481 | 95,2 | 3012,33 |
| 348 | 9817 | 10,25 | 574 | 94,2 | 3016,68 |
| 349 | 9595 | 9,40 | 517 | 94,6 | 3069,42 |
| 350 | 9698 | 10,21 | 565 | 94,2 | 3086,24 |
| 351 | 9434 | 10,30 | 536 | 94,3 | 2683,21 |
| 356 | 10835 | 11,34 | 1367 | 87,4 | 2914,49 |
| 358 | 11160 | 11,19 | 1458 | 86,9 | 3019,18 |
| 359 | 10990 | 11,14 | 1760 | 84,0 | 3219,82 |
| 362 | 11413 | 11,32 | 2167 | 81,0 | 2977,32 |
| 363 | 10980 | 11,04 | 1474 | 86,6 | 3598,46 |
| 364 | 10650 | 10,61 | 1375 | 87,1 | 3192,38 |
| 365 | 11393 | 11,25 | 1292 | 88,7 | 3404,24 |

4.1.2.7. UAF2 Reaktöründe OLR 15 gKOİ/L.gün İçin Elde Edilen Bulgular

6. yüklemeden elde edilen kararlı KOİ giderim verimleri ve metan değerlerinin akabinde 15 gKOİ/L.gün değerindeki 7. OLR yüklemesine geçilmiştir. Bu yükü sağlamak için sentetik atıksudaki TA miktarı 4149 mg/L'ye (25,0 mM), BA miktarı 2086,6 mg/L'ye (14,5 mM) ve AA miktarı ise 4210,5mg/L'ye (26,9 mM) çıkarılmıştır.

Debideki salınımlarına ve giriş suyu KOİ değerlerine bağlı olarak, 7. yükleme devam edilen 21 gün boyunca (366 – 390. gün arası), OLR, 13,8 ila 19,2 gKOİ/L.gün değerleri arasında değişmekte olup ortalama yükün $16,06 \pm 1,40$

gKOİ/L.gün olduğu görülmektedir. OLR değerlerindeki nispeten yüksek sapmanın nedeni; sentetik atıksuda artan organik bileşiklerin miktarlarının debideki salınımlarını önemli hale getirmesidir. Reaktöre verilen debinin ortalama değeri 1110 mL olurken standart sapması 116 mL'dir. Debinin standart sapmasının uygulanan OLR'ye etkisi ise 1,56 gKOİ/L.gün olarak hesaplanmıştır. Bu yüklemde, minimum OLR değerinin elde edildiği 373. günde debi 972 mL olurken maksimum OLR'de debi 1289 mL olarak ölçülmüştür.

UAF2 reaktörü OLR'nin 15 gKOİ/L.gün'e yükseltilmesine yüklemeye geçilen ilk günden itibaren olumsuz bir tepki vermesi neticesinde KOİ giderim verimlerinin düşmesiyle karşılaşmıştır. Yüklemenin başlatıldığı ilk günde %91 olan KOİ giderim verimi neredeyse doğrusal bir düşüşle çalışmanın nihayetlendirildiği 390. günde yaklaşık % 70 olarak gerçekleşmiştir. Ortalama KOİ giderim verimi ise % 77,4 olarak saptanmıştır. 7. yüklemde reaktörün metan üretimi ortalama 4212 mL/gün olarak gerçekleşmiştir. Biyogazın metan içeriği ortalama %78 olarak saptanmış olup bir önceki yüklemeye oldukça yakın bir değerdir.

Çizelge 4.16. UAF2 reaktörü 15 gKOİ/L.gün OLR için elde edilen bulgular

| Gün | KOİ _{GİRİŞ} (mg/L) | OLR (gKOİ/L) | KOİ _{ÇIKIŞ} (mg/L) | %KOİ Giderimi | Metan (mL) |
|-----|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|---------------|---------------|
| 366 | 14665 | 14,52 | 1245 | 91,5 | 4118,99 |
| 369 | 14716 | 14,70 | 2300 | 84,4 | 5275,36 |
| 370 | 16150 | 16,08 | 2016 | 87,5 | 4322,05 |
| 371 | 16471 | 17,07 | 2100 | 87,3 | 4701,32 |
| 372 | 16764 | 16,58 | 2320 | 86,2 | 4793,77 |
| 373 | 15800 | 13,78 | 2650 | 83,2 | 5123,72 |
| 376 | 17058 | 14,84 | 4390 | 74,3 | 5174,21 |
| 377 | 16279 | 14,97 | 5243 | 67,8 | 3543,78 |
| 379 | 13906 | 14,82 | 4754 | 65,8 | 4982,86 |
| 380 | 14892 | 15,88 | 2994 | 79,9 | 3736,85 |
| 386 | 14695 | 16,93 | 3732 | 74,6 | 4284,93 |
| 387 | 16587 | 19,17 | 4677 | 71,8 | 4339,07 |
| 388 | 15393 | 16,61 | 4821 | 68,7 | 4076,26 |
| 389 | 15980 | 17,33 | 4575 | 71,4 | 4216,56 |
| 390 | 15910 | 16,18 | 4512 | 71,6 | 2948,83 |

4.2. Tartışma

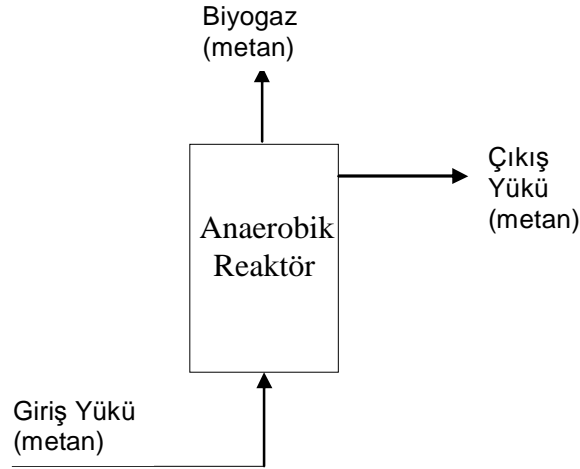
4.2.1. UAF1 Reaktörü

Aşı çamuru olarak DMT üretimi yapan bir işletmenin anaerobik reaktöründen metanojenik olarak aktif çamur ile aşılana UAF1 reaktöründe TA'nın adaptasyon ve giderim süreci araştırılmıştır. Substrat olarak sadece TA beslenmiştir. 6 farklı OLR yüklemesinde (1, 2, 3, 5, 7.5 ve 10 gKOİ/L.gün) 252 gün boyunca mezofilik şartlar altında işletilen reaktörden elde edilen bulgular aşağıda maddeler halinde tartışılmıştır.

4.2.1.1. UAF1 Reaktöründe Kütle Dengesi

Anaerobik arıtma sistemlerinde reaktörün verimini kontrol etmenin en temel yöntemlerinden birisi oluşan biyogaz miktarı ve bu biyogaz içerisindeki metan içeriğinin takibidir. Üretilen metan miktarı giderilen organik yükü paraleldir (Metcalf ve Eddy, 2003). Anaerobik bir çalışmadan elde edilen verimin ve sonuçların kontrolü için reaktör kütle dengesi incelenmelidir.

Anaerobik bir biyolojik reaktörün kütle dengesi kurgulanırken genellikle organik yükün dolaylı göstergesi olarak KOİ değeri kullanılmaktadır. Üretilen biyogaz içeriğindeki metan miktarı ise KOİ eşdeğeri cinsine çevrilerek, giriş ve çıkış KOİ değerleri arasındaki tutarlılık kontrol edilmektedir. Ancak yapılan çalışmada, giriş ve çıkış KOİ değerleri metana dönüştürülerek kütle dengesi metan gazı üzerine kurulmuştur. Böylelikle, sıcaklık ve basınç gibi ortam şartlarının değişiminden hacimce etkilenen günlük metan ölçümlerinin doğruluğu sorgulanmıştır. Çalışma süresi boyunca, gaz toplama kolonlarının bulunduğu ortamda, sıcaklık 13 – 33 °C arasında değişirken (ortalama 24 °C) basınç ise 747 – 765 mmHg (0,98 – 1,01 atm) arasında değişmiştir (ortalama 755 mmHg, 0,99 atm).



Şekil 4.1. UAF1-2 reaktörlerinin kütle dengesi

Metan kütle dengesi için ilk olarak, her bir yüklemde artarak değişen OLR değerlerinin, günlük olarak ölçülen sıcaklık ve basınç değerlerine göre, üretilebilecek maksimum metan değerleri hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar yapılırken KOİ'nin metan eşdeğeri Eşitlik 4.1.'e göre bulunmuştur.



Eşitliğe göre stokiyometrik olarak, her bir metan molünün ($0^\circ C$ 'de, 22,4 L) yanması için 2 mol oksijene (64 g) ihtiyaç vardır. Böylece, standart şartlar altında ($0^\circ C$ ve 760 mmHg) metanın 0,35 L'si (22,4 L/64) 1 g KOİ parçalanmasına eşittir. Çalışma boyunca, giriş yükünün metan eşdeğeri, o gün kayıt altına alınan sıcaklık ve basınç değerlerinin ideal gaz denkleminde yerine konulmasıyla hesaplanmıştır.

$$V = \frac{nRT}{P} \quad (4.2.)$$

Burada;

V = Oluşan biyogazın hacmi (L)

n = Biyogazın molü (mol)

R = Evrensel gaz kanunu sabiti (0,082 atmL/mol K)

P = Mutlak basınç (atm) olarak tanımlanmaktadır.

Reaktörün giriş yükünün ortam şartlarına bağlı olarak (sıcaklık ve basınç) maksimum metan miktarı bulunduktan sonra çıkış yükü hesaba katılarak reaktör içerisinde giderilen yükün metan eşdeğeri hesaplanmıştır. Bu hesaplama;

$$OLR_{GİDERİLEN} = OLR_{GİREN} - OLR_{ÇIKAN} \quad (4.3.)$$

Eşitliği temel alınarak yapılır. Eşitlik 4.3.'ün açılması halinde giderilen yük;

$$OLR_{GİDERİLEN} = \frac{Q(S_i - S_e)}{V} \quad (4.4.)$$

halini alır. Burada;

Q = Günlük debi (L)

V = Reaktör hacmi (L)

S_i = Giriş suyu KOİ'si (g/L)

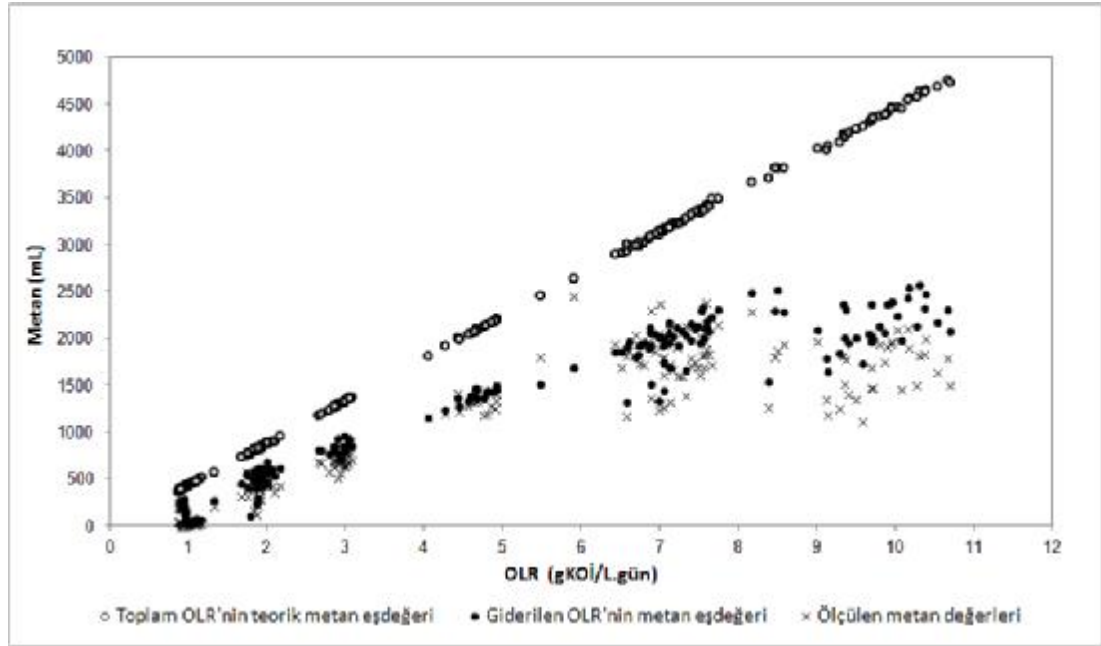
S_e = Çıkış suyu filtre KOİ (g/L)' dir.

Giderilen yükün metan eşdeğeri basınç ve sıcaklık değerleri göz önünde bulundurularak ideal gaz denkleminde göre hesaplanmıştır.

Reaktörde üretilen biyogaz, gaz toplama kolonlarından hava geçirmez bir sırınga ile alınıp içerisindeki metan yüzdesinin bulunması için GC'de ölçülmüştür. Şekil 4.2.'de günlük metan ölçümleri (×), giderilen yükün metan eşdeğerleri (●) ve giren yükün tamamının metana dönüştürüldüğü varsayımına dayanarak hesaplanan giriş yükünün potansiyel metan eşdeğeri (○), organik yüklemeye karşı grafiğe geçirilmiştir.

Şekil 4.2'den görülebileceği gibi reaktörde giderilen organik yükün metan eşdeğeri ile günlük olarak ölçülen metan değerleri iyi bir uyum göstermektedir. Bu durum reaktörün metan üretim veriminin sağlıklı bir şekilde gerçekleştiğinin bir göstergesidir. van Haandel ve Lettinga (1994), giderilen yükün metana dönüştürülmesine etki eden etmenleri, besi/biyokütle oranı (Food/Mass, F/M),

sıcaklık, biyokütle miktarı ve atıksu ile etkileşim zamanının bir fonksiyonu olarak tanımlamakta ve ek olarak, KOİ'nin metana dönüşme miktarı, kirleticinin doğası ve miktarı ve atıksuyun sıcaklığı gibi özel işlevlere bağlı olarak değişiklik gösterdiğini söylemektedir.



Şekil 4.2. UAF1 reaktörünün metan dengesi

Çalışmada, OLR'nin arttırılarak son yük olan 10 gKOİ/L.gün' e çıkarılmasıyla ölçülen metan değerlerinin giderilen yükün metan eşdeğerinden uzaklaştığı görülmektedir. Bu durum reaktör içerisinde metanojenik faaliyetlerin yürütülmesine olumsuz etki eden bir unsurun olduğunun göstergesidir. Buna rağmen bu yüklemde elde edilen biyogazın metan içeriği % 69 civarında olup çalışma boyunca tespit edilen ortalama metan içeriğine oldukça yakındır (% 68).

Giren organik yükün potansiyel metan eşdeğeri ise, doğal olarak üretilen metan miktarından ve giderilen yükün metan eşdeğerinden yüksek olup hem biyogaz hem de biyogazın metan içeriği ölçümlerinin doğruluğunu gösteren bir dağılım göstermektedir. Oldukça karmaşık ve basamaklar halinde ilerleyen anaerobik dönüşümde rol olan mikroorganizmaların metabolik atıkları, kullanılmayan ara ürünlerin varlığı ve parçalanmadan sistemden çıkan substrat kalıntıları KOİ giderme veriminin % 100 olmasını engelleyen faktörlerdir. Bunlara ek olarak, Van Haandel

ve Lettinga (1994) metanın suda çözünürlüğünün dikkate alınması gerektiğini bildirmiştir. Metanın suda çözünürlüğü, atmosferik basınçta, 20mg/L'dir (Perry ve ark., 1963). Bir reaktör içerisinde (CH_4 'ün kısmi basıncı 0,8 atm) çözünen metan miktarı yaklaşık $0,8 \times 20 = 16 \text{ mg/L}$ yani 1 mmol/L'dür. Bu miktar, $16 \times 4 = 64 \text{ mg/L KOİ}$ 'den üretilmektedir. Çıkış suyunda çözülmüş olarak sistemi terk eden metana ek olarak, su yüzeyinde metanın desorpsiyonu ile bir kayıp vardır. Bu kayıp yüzey alanına ve reaktörün kapalı/açık olmasına bağlıdır. Gaz kayıplarından dolayı toplanan metan miktarı, stokiyometriden hesaplanabileceği gibi, fiilen üretilen metan miktarından daha düşüktür. Pratikte kayıplar üretilen biyogaz miktarının %20 ila 50 arasında olabilir.

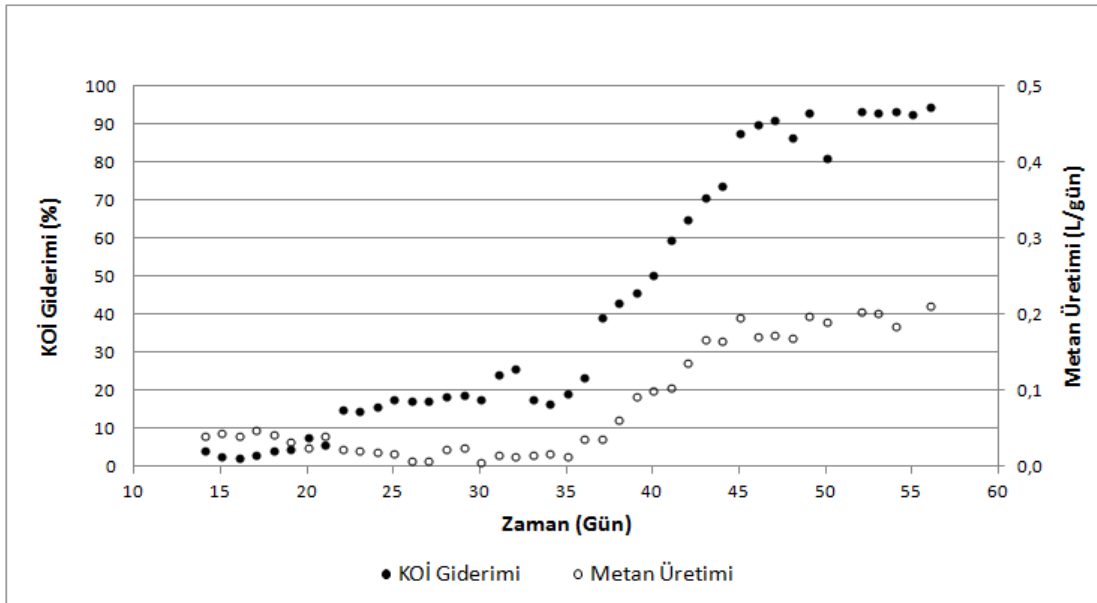
4.2.1.2. UAF1 Reaktörünün Adaptasyon Süreci

Anaerobik mikroorganizmalar, aerobik sistemlerdeki mikroorganizmalara nazaran daha düşük büyüme hızı sabitlerine sahiptirler. Daha düşük atık çamur oluşumu, düşük nütrient ihtiyacı ve nispeten küçük reaktör hacimleri gibi önemli avantajlar sunan bu özellik aynı zamanda anaerobik sistemlerin adaptasyon sürelerini uzatan ve toksik maddelere karşı hassasiyetini arttıran bir handikap olarak işletme zorluklarına neden olabilmektedir. Bu işletme zorluklarının en önemlisi atıksu özelliklerine ve aşırı çamuru kaynağına bağlı olarak adaptasyon sürelerinin uzunluğudur (Young, 1991).

Adaptasyon sürecinin uzunluğunu belirleyen temel özellikler, aşırı çamuru kaynağı, atıksu karakterizasyonu ve işletme prosedürleri olarak özetlenebilir. Atıksu içerisindeki substratların molekül büyüklüğü ve yapısı adaptasyon süresine etki etmektedir. Basit şekerler, alkoller ve organik asitler gibi molekül yapısı küçük olan kirleticiler dakikalar içinde metabolize olurken molekül yapısının büyümesiyle biyolojik parçalanma hızı, genellikle düşer (Speece, 1996).

Tek karbon kaynağı olarak sadece TA ile beslenen UAF1 reaktörünün adaptasyonu için başlatma yükü olan 1 gKOİ/L.gün OLR yüklemesine kararlı bir KOİ giderim verimi elde edilene kadar devam edilmiştir. 56 gün boyunca devam ettirilen adaptasyon sürecinde elde edilen KOİ giderim verimi (%) ve üretilen

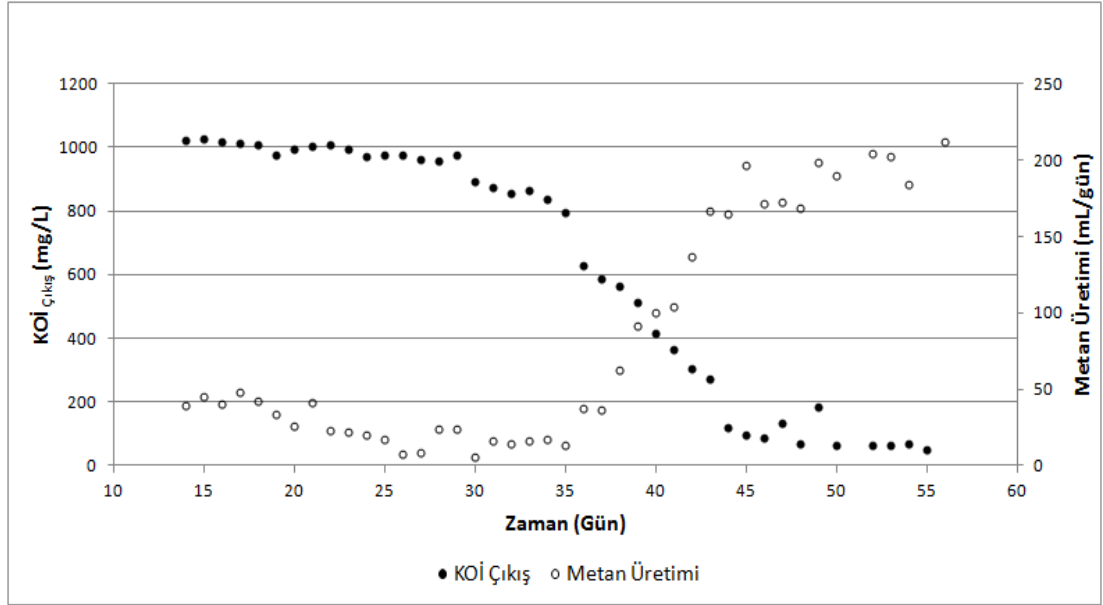
reaktörde metan miktarı (L/gün) Şekil 4.3'te gösterilmektedir. İlk 35 gün boyunca belirgin bir KOİ giderim verimi ve buna paralel olarak metan üretimi gözlenmemiştir. Ancak sadece 10 gün içerisinde (35 – 45 günleri arası) KOİ giderim verimi % 18'den %80'e çıkmıştır. Benzer şekilde metan üretimi de bu süreç içerisinde 14 mL/gün'den 197 mL/güne çıkmıştır. Kararlı hal boyunca (46 – 57 günleri arası) KOİ giderim verimi ortalama %91 olmuştur.



Şekil 4.3. UAF1 reaktörünün adaptasyonu süresince KOİ Giderim verimi ve metan üretiminin değişimi

Adaptasyon sürecinde takip edilen diğer önemli bir parametre olan metan üretimi KOİ giderimi verimi ile paralel olarak değişmektedir. İlk 35 gün boyunca metan üretimi ortalama 0,025L/gün olup giderilen organik yükün metan eşdeğerine oldukça yakındır (0,035L/gün). Kararlı hal boyunca ortalama metan üretimi 0,191 L/gün değerinde seyretmekte olup 0,227 L/gün olan giderilen yükün metan eşdeğerinin yaklaşık %86'sına tekabül ederek paralellik göstermektedir. Adaptasyon süresi boyunca ortalama % 61 olan biyogazın metan içeriği ise kararlı hal boyunca % 70 olarak tespit edilmiştir.

UAF1 reaktörünün çıkış KOİ'si (mg/L) ve üretilen metan (mL/gün) arasında beklendiği gibi ters orantılı bir ilişki vardır (Şekil 4.4.). Kararlı hal boyunca çıkış KOİ'si ortalama 89mg/L (TA eşdeğeri 61mg/L) olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.4. UAF1 reaktörünün adaptasyon süreci

Kleerebezem ve ark., (1999a) ftalik asit izomerlerinin anaerobik parçalanmasını araştırdıkları çalışmada, bu maddelerin aşı çamurunda başlangıçta küçük miktarda bulunan özel bir bakteri grubu tarafından parçalandığını öne sürmüşlerdir. Benzer şekilde gözledikleri substrat giderim hızındaki ani artışı, büyüme hızlarını (μ_{max}) 0,1 – 0,2 gün⁻¹ olarak kabul ettikleri bu bakteri grubunun hem çoğalmasına hem de zamana bağlı olarak özel enzimler üretebilecek olgunluğa ulaşmalarına bağlamışlardır.

TA atıksularının anaerobik arıtılmasında karşılaşılan temel problemlerden birisi, reaktörün uzun bir periyotta kararlı bir şekilde işler hale geçmesidir (uzun start up periyodu). Gerçek ölçekli anaerobik reaktörler için bu sürenin neredeyse 1 yılı bulduğu belirtilmektedir (Macarie, 2000). Bu süreyi azaltma çalışmalarının bir sonucu olarak TA'nın anaerobik parçalanabilirlik çalışmalarında farklı aşı çamurları denenmiştir. Literatürde start-up periyodunun uzunluğu gecikme safhasının (Lag safhasının) uzunluğu ile ilişkilendirilmiş olup gecikme safhası, substratın % 50'sinin giderildiği süreç olarak adlandırılmaktadır.

Kleerebezem ve ark. (1999c) aşı çamuru olarak; arıtma çamurlarının parçalandığı bir anaerobik çürütücüden, nişasta işleyen bir tesisin anaerobik reaktöründen ve kağıt hamuru üreten bir fabrikanın anaerobik reaktöründen aldıkları

çamurları kullanmışlardır. Kesikli olarak yürütülen çalışmada en kısa adaptasyon süresini 44 ± 4 gün ile kağıt hamuru üreten fabrikanın anaerobik reaktöründen aldıkları granüler anaerobik çamurda (BER) elde ederlerken en uzun süre 55 ± 1 gün ile arıtma çamurlarının parçalandığı anaerobik reaktörden alınan granül olmayan aşı çamurunda (DSR) elde etmişlerdir. Guyot ve ark., (1990) PTA atıksularını arıtan bir aktif çamur tesisinin atık çamurlarının stabilize edildiği anaerobik stabilizasyon havuzundan aldıkları çamur (ASP) ve aerobik havuzun kendi çamuru (AAS) ile aşıladıkları çalışmada %50 giderim verimine ancak yaklaşık 100 gün sonra ulaşmıştır. Ancak ASP'nin AAS'ye nazaran daha iyi giderim verimlerine ulaştığını belirtmişlerdir. Macarie ve ark., (1992a) ASP ile aşıladıkları filtre reaktörde kararlı hal giderim verimlerine (%83) 73 gün sonra ulaştıklarını belirtirken, ASS ile aşılanan UASB reaktörde %50 giderim verimlerine ulaşmaları yaklaşık 100 gün sürmüştür ve giderim veriminin daha yukarı çıkamadığını bulmuşlardır.

Kleerebezem ve ark., (2005) TA'nın iki basamaklı UASB reaktörlerde parçalanmasını araştırdıkları çalışmada aşı çamuru olarak patates nişastası üreten bir fabrikanın atıksularının arıtıldığı anaerobik reaktörün granüler yapıdaki çamurunu (PSF) kullanmışlardır. Gecikme safhasını 30 ila 40 gün olarak bildirmişlerdir. Kleerebezem ve ark., (1999c) yaptıkları çalışmada ise TA'nın hibrid reaktörlerde parçalanmasını araştırmışlardır. Aktifliğini yitirdiğini iddia ettikleri PTA sularının arıtıldığı bir anaerobik reaktörden aldıkları aşı çamuru (PKE) ile elde ettikleri lag safhası uzunluğunu 80 gün olarak bildirmişlerdir.

TA'nın anaerobik parçalanmasında denenen bütün aşı çamurları için gecikme safhasının 1,5 ay ile yaklaşık 2 ay arasında değiştiği gözlenmektedir. Aşı çamur kaynağının başlatma aşamasının uzunluğu üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı anlaşılmaktadır. Çizelge 4.17'de çalışmada kullanılan reaktör tipleri ve HRT (Hidrolik bekletme süresi) ve SLR (Çamur yükleme hızı) gibi işletme parametreleri göz önünde bulundurulmaması, gözlenen farklı gecikme safhası uzunluklarının elde edilmesine neden olabilir. Ayrıca verilen değerlerin çoğu tek karbon kaynağı olarak TA'nın beslendiği durumlarda geçerli olup PTA atıksularının temel bileşenleri olan BA ve AA'nın varlığında gerçek boyutlu tesislerde gecikme safhasının uzunluğu 1 yıla kadar artmaktadır. Gecikme safhasının bu kadar uzun sürmesinin sebebi olarak

başlangıçta aşı çamurunda tereftalik asidi parçalama yeteneğine sahip spesifik mikroorganizmaların popülasyonunun düşüklüğü gösterilebilir.

Çizelge 4.17. Farklı aşı çamurlarının gecikme safhası (lag safhası) uzunlukları

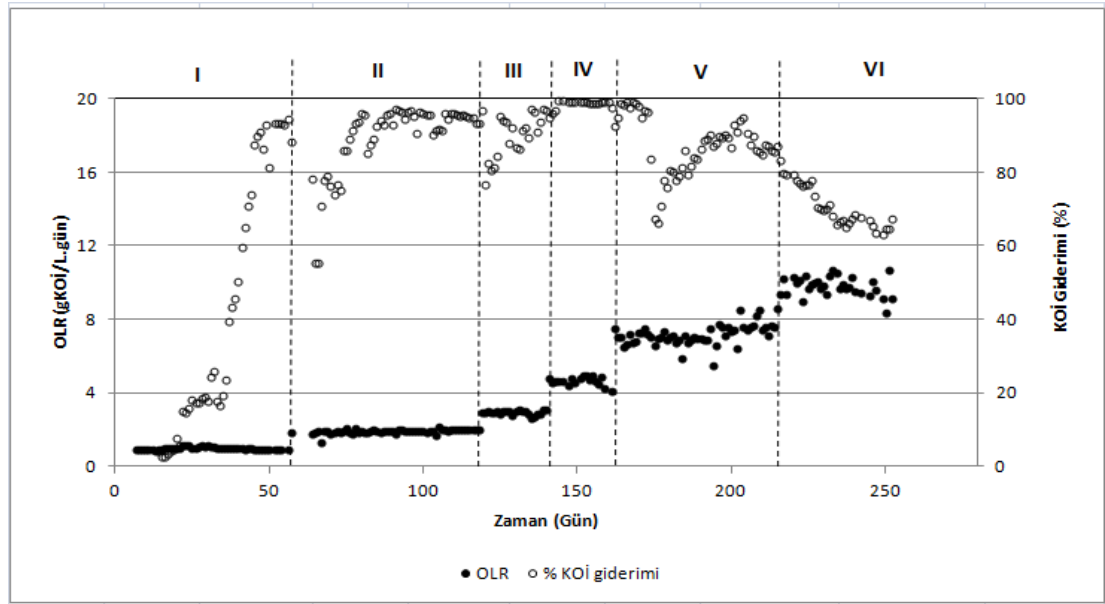
| Kaynak | Başlangıç KOI (mg/L) | Aşı çamuru kaynağı | Gecikme (lag) safhasının uzunluğu (gün) |
|-----------------------------|----------------------|--------------------|---|
| Bu çalışma | 1000 | DMT | 40 |
| Kleerebezem ve ark.(1999c) | 500 | DSR | 55 ± 1 |
| | | CAB | 61 ± 7 |
| | | BER | 44 ± 4 |
| Guyot ve ark.(1990) | ≈900 | ASP | ≈100 |
| | | AAS | ≈100 |
| Macarie ve ark.(1992a) | ≈900 | ASP | 75 |
| | | MWT | ≈100 |
| Kleerebezem ve ark. (2005) | 720 | PSF | 30- 40 |
| Kleerebezem ve ark. (1999c) | 430 | PKE | 80 |
| Cheng ve ark (1997) | 2930 | PM | ≈60 |

DMT: Petrokimya endüstrisi, DSR: Arıtma çamuru, CAB: Buğday nişasta fabrikası, BER: Kağıt hamuru fabrikası, ASI Anaerobik stabilizasyon havuz çamuru, AAS: Adapte edilmiş aktif çamur, MWT: Atıksu arıtma tesisi anaerobik reakt çamuru, PSF: Patates nişastası fabrikası, PKE: Petrokimya endüstrisi, PM: Domuz dışkısı.

Gecikme safhasının süresini kısaltmaya yönelik çalışmaların bir kısmı ise kullanılan reaktör tipleri üzerinedir. Macarie ve ark., (1992a) TA'nın anaerobik parçalanmasında sabit boru yataklı anaerobik filtre reaktörü kullanmış ve daha uzun çamur yaşına sahip olmaları, mikroorganizma popülasyonunun reaktörün bütün boş alanına dağılabilmesi, daha yüksek mikroorganizma konsantrasyonlarına müsaade etmesi ve biyofilm oluşumu gibi avantajlarından dolayı UASB reaktörlerden daha iyi giderim verimleri elde ettiklerini bildirmişlerdir. Kleerebezem ve ark., (1999c) UASB ve filtre reaktörlerin birleştirilmesinden elde ettikleri hibrit reaktörde her iki reaktör konfigürasyonun avantajlarını birleştirerek yüksek giderim verimleri elde etmişlerdir ancak gecikme safhasının kısaltıldığına dair bir bulgu belirtmemişlerdir.

4.2.1.3. UAF1 Reaktöründe KOİ Giderim Verimi

Mezofilik şartlarda çalıştırılan UAF1 reaktörüne işletildiği 252 gün boyunca 6 farklı OLR yüklenmiştir. OLR'lerdeki artış HRT'nin düşürülmesi ile değil giriş suyundaki organik maddenin artırılması ile sağlanmıştır. Böylece TA ile filtre bünyesindeki mikroorganizmalar çalışma süresince sabit kontakt süresine sahip olup HRT'deki dalgalanmaların reaktör performansını etkilemesinden sakınılmaya çalışılmıştır. UAF1 reaktöründen bir gün içerisinde reaktörün hacmi kadar su geçirilmiş yani HRT 1gün (24 saat) değerinde tutulmuştur. Reaktör içerisinde atıksu akış hızı 1,7 cm/saattir. Şekil 4.5.te reaktöre yüklenen farklı OLR değerlerine karşılık (I = 1; II = 2, III = 3, IV = 5, V = 7,5 ve VI = 10 gKOİ/L) elde edilen KOİ giderim verimleri (%) grafik halinde sunulmuştur.



Şekil 4.5. Çalışma süresi boyunca UAF1 reaktöründe KOİ giderim verimleri

İlk yükleme aynı zamanda adaptasyon süreci olarak tanımlanmış ve daha önceki bölümde detaylı olarak tartışılmıştır. İlk OLR yüklemesi sonucunda ulaşılan kararlı hal boyunca elde edilen % 91 değerindeki KOİ giderim verimi II. yüklemenin başlamasıyla % 55 değerine kadar gerilemiş ancak 80. günden itibaren reaktörde yeniden yaklaşık %90'lık giderim verimlerine dönmüştür.

III. OLR yüklemesi KOİ giderim verimlerinde II. yüklemeye benzer bir dağılım gözlenmiştir. KOİ giderim verimi OLR'nin artırılmasına giderim verimini % 77'ye düşürerek tepki vermiştir. Ancak reaktör kısa sürede kendini toparlayarak % 93 değerindeki kararlı hal giderimine ulaşmıştır.

IV. OLR yüklemesi KOİ giderim verimlerinde en kararlı safha olarak göze çarpmaktadır. OLR içerisinde artan TA miktarına rağmen başarı ile III. yüklemenin son anlarında ulaşılan yüksek KOİ giderim verimini (ortalama % 98) yükleme boyunca korumuştur.

V. yüklemeye başlanılan ilk 10 gün içerisinde KOİ giderim verimi IV. yüklemedeki değerlerini korumuş ancak daha sonra % 66'ya kadar gerilemiştir. Takip eden 20 gün boyunca KOİ giderim verimi yavaşça artarak kararlı hal değeri olan % 89' a yükselmiştir.

VI. yüklemede reaktör stabilizasyonun bozulduğu ve KOİ giderim verimlerinin doğrusal bir dağılımla düştüğü görülmektedir. Yüklemenin başlangıcında % 80 olan giderim verimi çalışma sonunda % 63' kadar düşmüştür. Bu düşüşün sebeplerinden birisinin debi salınımlarına bağlı OLR'deki değişimler olduğu düşünülmektedir. Yükleme boyunca gözlenen minimum OLR değeri 8,6 gKOİ/L.gün olurken maksimum OLR değeri 10.67 gKOİ/L.gün olup yükleme boyunca standart sapması $\pm 0,53$ gKOİ/L.gün'dür. Joung ve ark. (2009) organik yükleme dalgalanmalarının PTA atıksularının anaerobik filtre reaktörlerin performansı üzerine etkilerini araştırdıkları çalışmada % 85 giderim verimlerine ulaştıklarını bildirmişlerdir. Aynı zamanda şok yüklemelere karşı reaktör performansının olumsuz yönde etkilendiğini bunun ise PTA atıksularının artırılmasında rol alan sintrofik mikroorganizma birliğinin organik yüklemelerdeki düzensizliklere karşı çok hassas olmasına bağlamışlardır. Kleerebezem ve ark., (1999c), UASB ve hibrid reaktörlerin KOİ giderim performanslarını değerlendirdikleri çalışmada benzer şekilde artan yüklemelerde giderim veriminde dalgalanmalar görüldüğünü ve az da olsa bir düşüş gözlemlediklerini bildirmişlerdir. Ancak hibrid reaktörlerde daha yüksek HRT'lere rağmen UASB'lere nazaran daha kararlı ve yüksek giderim verimlerine ulaştıklarını yayımlamışlardır.

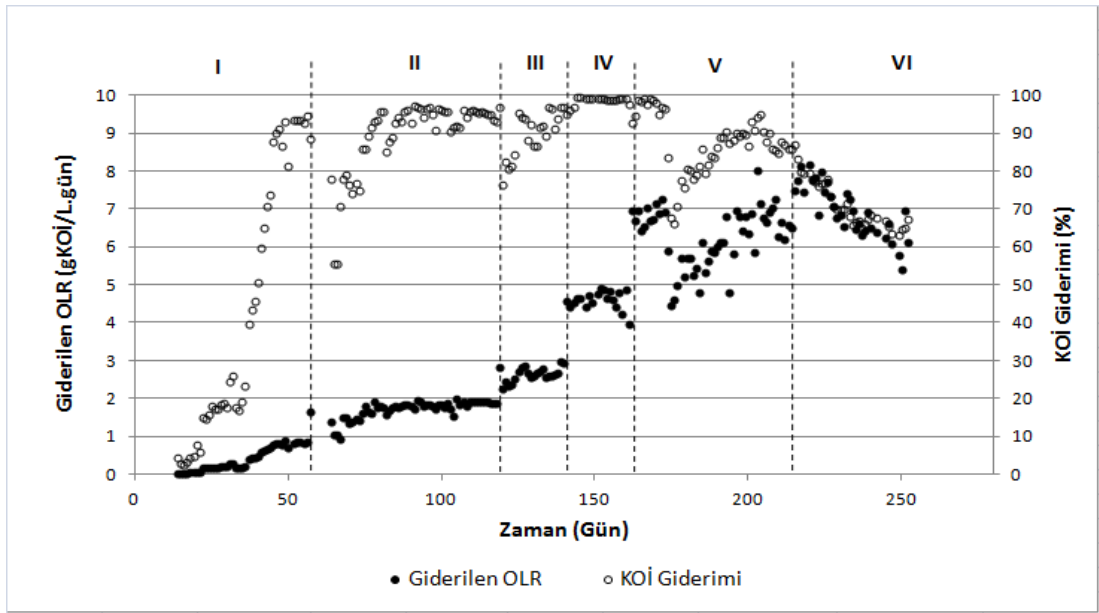
Çizelge 4.18'de UAF1 reaktörüne uygulanan her bir OLR değerinde elde edilen KOİ giderim verimleri özetlenmiştir.

Çizelge 4.18. Uygulanan OLR değerlerine bağlı olarak UAF1 reaktöründe KOİ giderim verimleri

| KOİ Giderim Verimi | OLR (gKOİ/Lgün) | | | | | |
|------------------------|-----------------|----|-----|----|----|----|
| | I | II | III | IV | V | VI |
| Minimum (%) | 2,5 | 55 | 77 | 95 | 67 | 63 |
| Ortalama (%) | 47 | 90 | 90 | 98 | 88 | 71 |
| Kararlı hal (%) | 91 | 94 | 93 | 98 | 89 | 67 |

Liangming ve ark., (1991) laboratuvar ölçekli UASB ve hibrid reaktörlerde PTA atıksularının arıtılmasını araştırdıkları çalışmada sırasıyla 15 ve 22 gKOİ/L'lik OLR yüklemeleri altında her iki reaktörde de benzer şekilde % 90 değerinde giderim verimleri elde ettiklerini bildirmişlerdir. Kleerebezem ve ark., (1997) 24 saatlik HRT altında tek karbon kaynağı olarak TA ile 4,4 gKOİ/L değerinde OLR ile yükledikleri UASB reaktörünün KOİ giderim verimini %89 olarak vermişlerdir. Preeboom ve ark., (1994) gerçek PTA atıksuyu ile çalıştırdıkları gerçek ve laboratuvar ölçekli UASB reaktörlerinde giderim verimini sırasıyla % 55 ve 80 olarak belirmişlerdir. Duffel ve ark., (1993) 4 gKOİ/L'lik OLR değeri ile yükledikleri gerçek ölçekli aşağı akışlı sabit filtre reaktör ile yaptıkları çalışmada giderim verimini % 80 olarak bildirmişlerdir.

Şekil 4.5.'te verilen KOİ giderim verimleri KOİ değerlerinin giriş ve çıkış değerlerine istinaden hesaplanmıştır. Ancak bu hesaplama yönteminde giderilen OLR değerlerine bir açıklık getirmemektedir. Şekil 4.6.'da giderilen OLR değerlerine karşılık KOİ giderim verimleri grafik haline dönüştürülmüştür. Grafikten de görülebileceği gibi KOİ giderim verimlerinin düştüğü anlarda bile aslında giderilen organik miktarı, VI. yükleme hariç, artmaktadır. Yani reaktör artan OLR miktarına giderim oranında gözlenebilen bir artışla tepki vermiştir.



Şekil 4.6. UAF1 reaktöründe giderilen OLR ve KOİ giderim verimi

UAF1 reaktöründe elde edilen KOİ giderim verimlerine karşılık literatürde elde edilen KOİ giderim verimleri Çizelge 4.19'da özetlenmiştir. Çizelgede OLR değerlerinin uygulamasında görülen geniş aralıktan (1,44 – 22 gKOİ/L), reaktör içerisindeki VSS miktarının ve kaynağının belirtilmemesinden ve tatbik edilen çevresel şartların belirtilmemesinden dolayı (sıcaklık, pH gibi) direkt bir mukayeseyi pek mümkün kılmamaktadır.

Çizelge 4.19. Literatürde PTA atıksularını arıtan biyoreaktörlerin işletim parametreleri

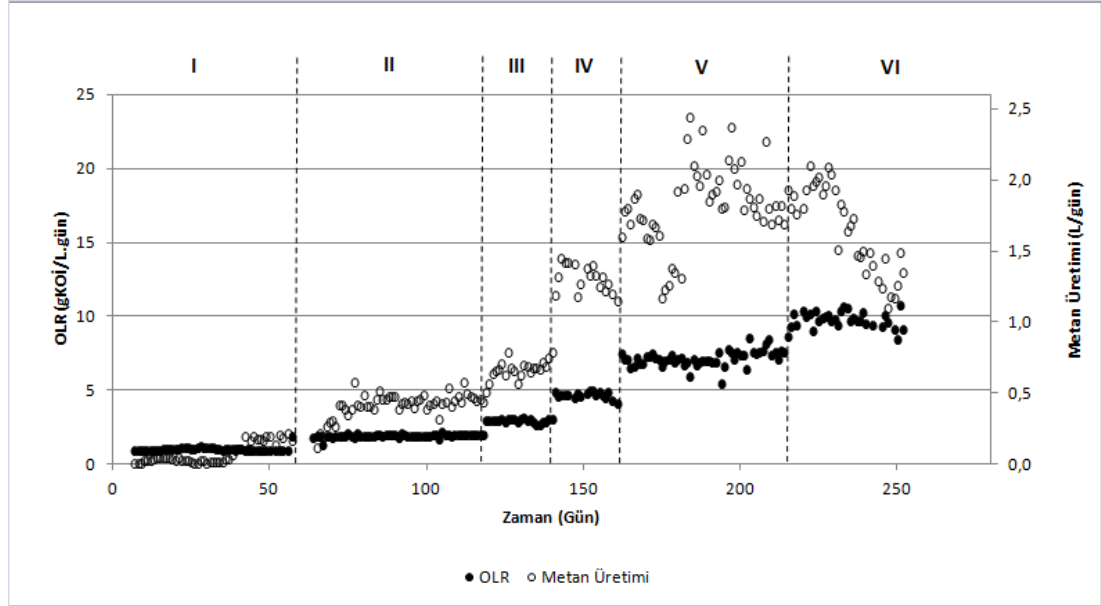
| Kaynak | Ölçek (gerçek/pilot/lab) | Reaktör tipi | OLR (gKOİ/L.gün) | Giderim verimi (%) |
|--------------------------------|-----------------------------|-----------------|---------------------|-----------------------|
| Liangming ve ark. (1991) | lab | UASB | 15 | 85 |
| | lab | Hibrid | 22 | 85 |
| Macarie ve ark. (1992a) | lab | UASB | 2,6 | 45 |
| | lab | DDF | 1,9 | 75 |
| Pereboom ve ark. (1993) | gerçek | UASB | 10 | 55 |
| | lab | UASB | 4,5 | 80 |
| Van Duffel (1993) | gerçek | DDF | 4,0 | 80 |
| Kleerebezem ve ark. (1997) | lab | UASB | 4,4 | 89 |
| Kleerebezem ve ark. (1999c) | lab | UASB | 4,2 | 59 |
| | lab | Hibrid | 4,4 | 88 |
| Joung ve ark. (2009) | lab | AFR | 5,05 | 79 |
| Cheng ve ark. (1997) | pilot | UASB | 2,93 | 62 |
| Chen ve ark. (2004) | lab | Hibrid* | 5 | 75 |

UASB: Yukarı akışlı çamurörtü reaktör, Hibrid: UASB + AFR, DDF: Aşağı akışlı filtre reaktör, AFR: Anaerobik filtre reaktör, *Hibrid reaktör termofilik şartlarda çalıştırılmıştır.

4.2.1.4. UAF1 Reaktöründe Metan Üretimi ve Verimi

UAF1 reaktörünün işletildiği süre boyunca oluşan biyogazın miktarı ve biyogazın metan içeriği günlük olarak takip edilmiş ve OLR'ye karşı değişimi Şekil 4.7' de verilmiştir. Reaktörün çalıştırıldığı ilk bir hafta boyunca kayda değer bir biyogaz üretim miktarı gözlenmemiştir. KOİ çıkış değerleri de bu bulguyu doğrular değerlerdedir. 35. güne kadar benzer bir seyir izleyen metan üretimi reaktörün adaptasyon sürecinde de tartışıldığı gibi bu günden sonra ivmeli bir artışa geçmiştir. Bu durum tek karbon kaynağı olarak TA beslenen reaktörde, anaerobik parçalanmanın fermantasyon safhasından metanojenik mikroorganizmalara metan üretimini gerçekleştirebilecek asetik asit ve hidrojen gibi ara ürünlerin sağlanamadığı düşüncesiyle açıklanabilir. Bu sebeple TA'nın anaerobik parçalanmasının hız belirleyen safhasının fermantasyon olduğu sonucuna varılabilir. Bu çıkarım, benzer sonuçların elde edildiği Kleerebezem ve ark. (1997) tarafından öne sürülmüştür. Aerobik sistemlere nazaran mikrobiyal büyüme hızının düşük olduğu anaerobik sistemlerde temel organik madde giderimi metana dönüşüm ile açıklanmaktadır (Van Haandel ve Lettinga, 1994) Adaptasyon sürecinde kararlı hal boyunca elde edilen

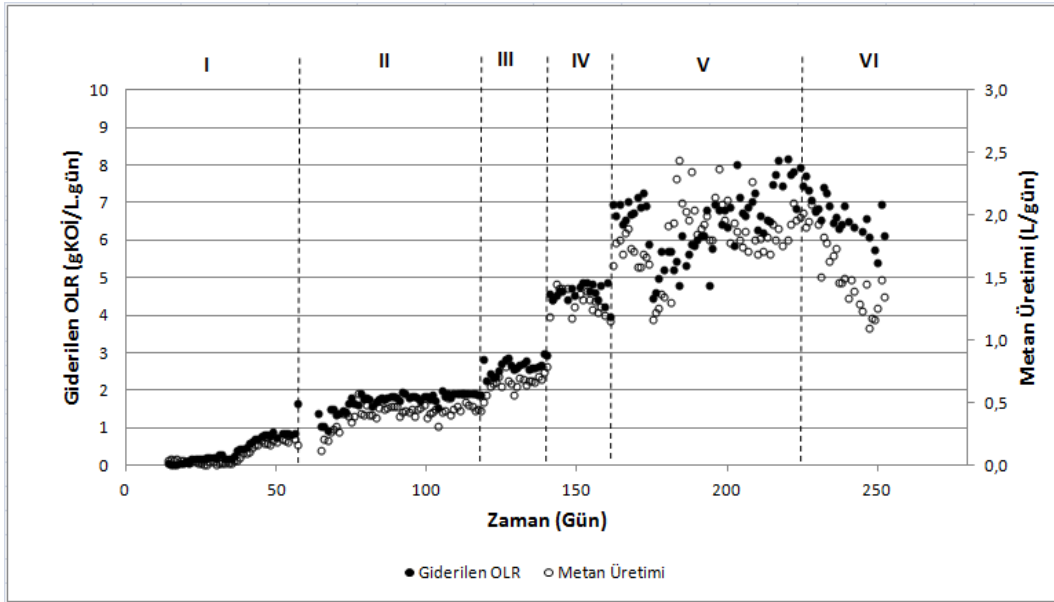
metan miktarı 190 mL/gün olup giderilen yükün metan eşdeğerinden (250 mL/gün) yaklaşık %24 daha düşüktür. Bu düşük değerlerin kaynağının, metanın suda çözünürlüğü ve çıkış suyundan metanın desorpsiyonu gibi proses kayıplarının olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.7. Günlük metan üretiminin OLR'ye göre zamanla değişimi

II. yüklemenin başlamasıyla beraber günlük metan üretimi artışa geçerek yükleme boyunca ortalama 410 mL/gün olarak ölçülmüştür. II. yüklemde kararlı hal şartlarının sağlandığı süre boyunca ise günlük metan üretimi 575 mL/gün olarak belirlenmiştir. III. yüklemde ortalama ve kararlı hal şartlarının sürdüğü periyotlarda günlük metan üretimi birbirinden pek farklı olmayıp sırasıyla, 666 ve 684 mL/gün'dür. IV. yüklemde ortalama günlük metan üretimi 1304 mL/gün olup oldukça düşük bir aralıkta değişim göstermektedir. V. yükleme boyunca ortalama günlük metan üretimi 1820 mL/gün olurken kararlı halin hüküm sürdüğü işletme sürelerinde bu değer 1900 mL/gün olarak tespit edilmiştir. Bu yüklemde metan üretiminde KOİ giderim verimine paralel olarak dalgalanmalar yaşanmaya başlamıştır. VI. ve son yükleme olan 10 gKOİ/L.gün yüklemesinde organik madde miktarı artmasına rağmen metan dönüştürülen biyogaz miktarında düşüş gözlenmiş ve ortalama günlük metan üretimi 1650 mL/gün olarak ölçülmüştür.

Çalışma süresince UAF1 reaktör içerisinde giderilen organik yüke karşılık üretilen günlük metan miktarları Şekil 4.8’de gösterilmektedir. İlk 4 yükleme boyunca giderilen OLR ile üretilen metan miktarları büyük bir uyum içerisinde değişim göstermektedir. V. yüklemde ise metan üretimi ve giderilen organik yük arasında önceki yüklemelerde görülmeyen bir uyumsuzluk göze çarpmaktadır. Özellikle V. yüklemenin 175 – 195. günleri arasında metan değerlerinin giderilen OLR değerleri düştüğü halde arttığı gözlenmektedir. Bu süreçte üretilen biyogaz miktarının (2583 mL/gün) yüklemenin ortalama biyogaz üretiminden çok fazla bir fark göstermediği (2588 mL/gün) ancak biyogazın metan içeriğinin (% 73), ortalamadan (% 70) nispeten daha yüksek saptandığı görülmektedir. VI. yüklemde ise giderilen OLR değerlerinin düşmesine paralel olarak üretilen günlük metan miktarları da azalmaktadır. Tur (1996) tarafından TA’nın parçalanmasının araştırıldığı çalışmada TA ve yardımcı substrat olarak glikoz ile beslenen kesikli reaktörde elde edilen biyogazın %70’inin metan olduğu ve TA’nın %90 verimle metana dönüştürüldüğünü bildirmiştir.



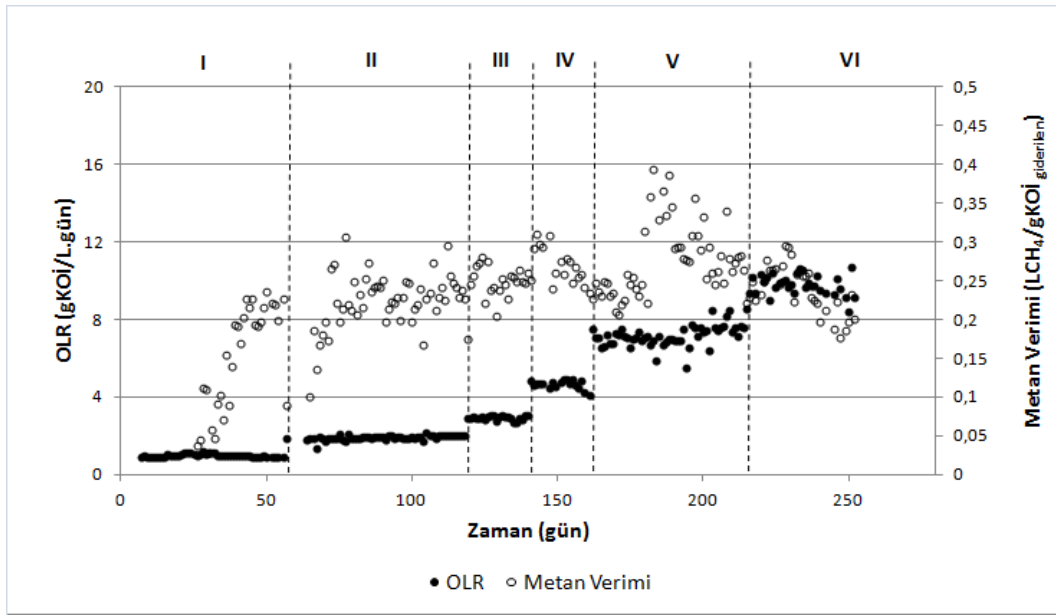
Şekil 4.8. Giderilen OLR ve Günlük Metan Üretimi

UAF1 reaktörünün biyogaz ve metan üretimine dair elde edilen sonuçlar Çizelge 4.20’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.20. UAF1 Reaktörünün biyogaz ve metan üretimi

| OLR Yüklemeleri | Biyogaz üretimi (mL/gün) | | Metan üretimi (mL/gün) | | Metan içeriği (%) | |
|--------------------|-----------------------------|-------------|---------------------------|-------------|----------------------|-------------|
| | Ortalama | Kararlı hal | Ortalama | Kararlı hal | Ortalama | Kararlı hal |
| I | 119 | 272 | 73 | 191 | 61 | 70 |
| II | 580 | 787 | 410 | 575 | 70 | 73 |
| III | 939 | 962 | 666 | 683 | 71 | 71 |
| IV | 1940 | 1971 | 1304 | 1321 | 67 | 67 |
| V | 2588 | 2602 | 1820 | 1900 | 70 | 73 |
| VI | 2400 | 2125 | 1651 | 1445 | 69 | 68 |

Reaktör içerisinde giderilen 1g KOİ'nin metan eşdeğeri (LCH_4), özgün metan verimi (ÖMV) olarak tanımlanmaktadır ($LCH_4/gKOİ_{giderilen}$) ve üretilen biyogazın miktarı ve metan içeriğinin bir fonksiyonu olarak belirtilmektedir. Aynı zamanda metanojenik bir ortamda organik karbonun katabolizma ve anabolizma arasındaki akış dengesinin bir sonucudur (Michaud ve ark., 2004). Çalışmanın adaptasyon safhasında elde edilen düşük metan verimleri, organik karbon kaynağı olan substratın daha çok hücre yapımında yani anabolik faaliyetlerde kullanıldığını göstermektedir. Teorik olarak metanın KOİ cinsinden eşdeğerine bağlı olarak metan veriminin alabileceği maksimum değer $0,4 LCH_4/gKOİ_{giderilen}$ 'dir. Adaptasyon süresi ve stabilitenin bozulmaya başladığı V ve VI. yüklemeler dışında ortalama metan verimi $0,25$ ila $0,3 LCH_4/gKOİ_{giderilen}$ değerleri arasındadır.

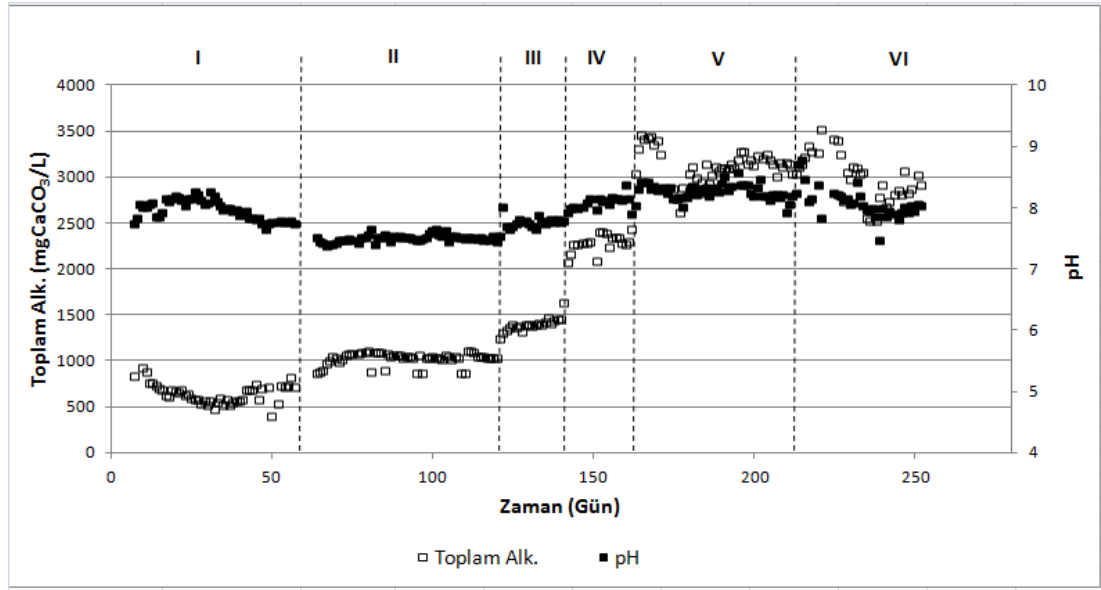


Şekil 4.9. Organik yüklemeye bağlı değişen metan verimi

Cheng ve ark (1997) PTA atıksularının UASB reaktörde arıtma performansını inceledikleri çalışmada oluşan biyogazın yaklaşık % 70'inin metandan ibaret olduğunu bildirmişlerdir. Kleerebezem ve ark. (1999c) serum şişeleri ile yaptığı kesikli deneylerde, şişe boşluklarında toplanan biyogazın içeriğini saptamış ve çok düşük miktarda H₂ gazı kısmi basıncına rastlamıştır (<5Pa) rastlamıştır. Sonuç olarak TA'nın tamamına yakınının metana ve inorganik karbon olarak CO₂'ye dönüştüğünü bildirmişlerdir. Pophali ve ark. (2007) PTA atıksularının sabit yataklı anaerobik filtre reaktörde arıtılabilirliğini inceledikleri çalışmada, optimum işletme şartlarında (OLR, 4 – 5 gKOİ/L.gün; HRT 1 – 1,2 gün) arıtılan atıksu litresi başına 1,8 ila 1,9 L biyogaz üretildiğini ve üretilen biyogazın metan içeriğinin % 55 ila 60 arasında değiştiğini söylemektedirler.

4.2.1.5. UAF1 Reaktöründe pH – T. Alk. ve Metan Üretimi İlişkileri

Anaerobik arıtma için optimum pH değeri 6,4 ila 7,6 arasındadır. Anaerobik proseslerde bu sınırlar dışında kalan pH değerleri özellikle metanojenler açısından yıkıcı bir etkiye sahiptir (Ritmann ve McCarty, 2001). Reaktörün başlatılması aşamasında, aşırı yüklemelerde ve diğer dengesiz işletim faaliyetleri pH'ın aniden düşürerek metan üretiminin durmasına neden olabilir. Bu nedenle reaktör içerisinde pH değerine etki edebilecek; fermantasyon ara ürünleri olan organik asitler, alkalinite ve CO₂ (g) bileşenleri arasındaki ilişki takip edilmelidir. Buna istinaden UAF1 reaktörünün giriş ve çıkış suyunda pH değerlerine ek olarak alkalinitesi günlük olarak ölçülerek anaerobik prosesin sağlıklı yürümesinin kontrolü amaçlanmıştır. Şekil 4. 9. UAF1 reaktörünün işletildiği süre boyunca çıkış suyunda ölçülen T. Alk. ve pH değerlerinin değişimi görülmektedir.



Şekil 4.10. UAF1 reaktöründe T. Alk. ve pH değişimi

Oluşabilecek organik asitler ve üretilen CO_2 gazından kaynaklanan karbonik asidin pH'ı 6,4'ün altına indirmemesi için adaptasyon süresi boyunca reaktörün besi suyuna 1000 mgNaHCO_3 değerinde alkalinite eklemesi yapılmıştır. Bu safhada T. Alk. değeri 500 mg/L 'ye kadar düşmüştür. Bu düşüşün gözlemlendiği dönem özellikle KOİ giderim veriminin ve buna paralel olarak biyogaz üretiminin üstel olarak arttığı bir dönemdir. Oldukça düşük miktarda biyogaz üreten reaktör 10 günlük bir periyotta biyogaz üretimini yaklaşık 10 kat arttırmıştır. Biyogaz içeriğindeki CO_2 oranı dikkate alınırsa T. Alk.'deki düşüşün sebebinin oluşan çıkış suyunda çözülmüş formdaki karbonik asit olduğu anlaşılmaktadır. Adaptasyon süresi boyunca pH değerini düşürebilecek miktarlarda asetik asit ve diğer VFA'lar ölçüm limitinin altında kalmasından dolayı ölçülemedi. Kleerebezem ve ark (1997) bunun sebebi olarak TA'nın hidrolizinde rol alan özel mikroorganizmaların büyüme hızının metanojenik mikroorganizmalardan daha düşük olmasını göstermişlerdir. Fermantasyon sonucu oluşan asetik asidi kullanan metanojenler TA'nın fermantasyon ara ürünlerinin birikmesine fırsat vermeden tüketebilecek popülasyona ve aktifliğe çok daha hızlı bir şekilde ulaşabileceklerdir.

UAF1 reaktörünün organik yüklemelerinin hiç birisinde pH değerinin fermantasyon ve metanojenler arasındaki simbiyotik ilişkiyi bozabilecek kritik değerlere ulaştığı gözlenmemiştir. Hatta TA'nın parçalanmasından oluşan bikarbonat

alkalinitesi arttırılan yüklere paralel ilave alkalinite eklemesini gereksiz kılmıştır. Adaptasyon safhası boyunca eklenen 1000 mg/L'lik NaHCO₃ miktarı arttırılan OLR yüklemelerinde sabit tutulmuştur.

Çalışma boyunca pH değerleri 7,4 ila 8,7 arasında değişmektedir. Gözlenen yüksek pH değerleri anaerobik prosesler için optimum pH skalasından uzak görülmekle beraber ölçümlerin çıkış suyunda çözünmüş olan CO₂'nin desorpsiyonuna müsaade edebilecek ortamlarda gerçekleştirilmesi yüksek pH değerlerinin nedeni olarak ön görülmektedir. Stokiyometrik olarak reaktör içerisindeki pH değeri;

$$pH = pK_{a,1} + \log \frac{\text{Bikarbonat Alk.}}{\frac{50000}{[CO_{2(g)}}]} \quad (4.5.)$$

$$K_H$$

İfadesi ile hesaplanmaktadır. Burada;

$$pK_{a,1} = \text{Karbonik asidin 1. asitlik sabiti} (pK_{a,1} = 6,3 \text{ } 35^\circ\text{C})$$

$$[CO_{2(g)}] = \text{atmosfer basıncı ile biyogazın içerisindeki \% 'sinin çarpımı}$$

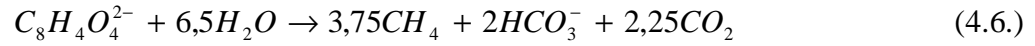
$$K_H = \frac{[CO_{2(g)}}{[H_2CO_3]} = 38 \text{ atm/mol} (35^\circ\text{C})$$

olarak tanımlanmaktadır.

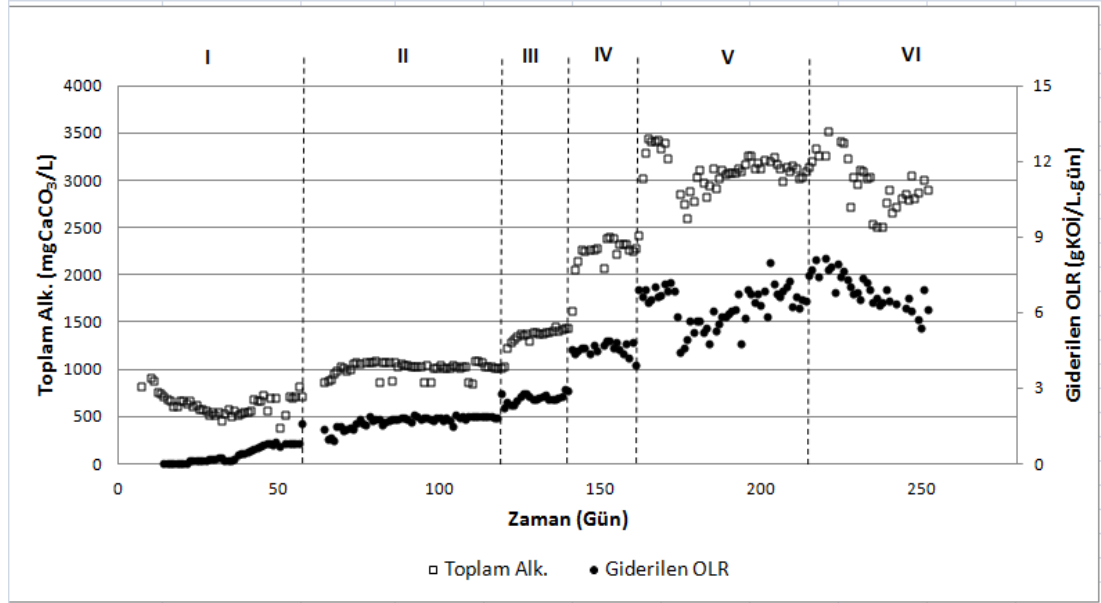
Bu hesaplama yöntemine göre çalışma boyunca gözlenen en düşük ve en yüksek pH değerlerinde, biyogazın kompozisyonu ve ölçülen alkalinite değerleri göz önünde bulundurulursa, reaktör içerisindeki aktif pH değerleri sırasıyla; 6,5 ve 7,25 olarak hesaplanmıştır. Bu aralık anaerobik prosesler için optimum pH aralığında olup yüksek reaktör performansı bu verileri doğrulamaktadır. Kleerebezem ve ark. (1999c) TA'nın anaerobik ortamda parçalanması üzerine pH'ın etkisini çalışmışlar ve başlangıç pH'ları 5,6 ila 7,6 arasında değişen kesikli deney düzenekleri kurmuşlardır. pH değerinin 6,1 ila 7,1 arasında değiştiği deney düzeneklerinde optimum sonuçlar elde etmişlerdir. Düşük pH'larda (5,6) ortamda asetik asit tespit etmişler ve 15 günlük inkübasyon sonrasında TA parçalanmasının ve metan

üretimini durduğunu gözlemlemişlerdir. Yüksek pH'taki deney düzeneğinde ise gecikme safhasının daha uzun olduğunu (+25 gün) ve bu safhadan sonra çok düşük TA giderim verimlerinin elde edildiğini bildirmişlerdir. Pophali ve ark. (2007) işlettikleri sabit yataklı anaerobik filtre reaktör çıkış suyunda pH değerlerini bu çalışmadaki değerlere benzer aralıklarda (8,0 – 8,4) ölçtüklerini bildirmişlerdir.

KOİ giderim verimlerinin tartışıldığı bölümünde reaktöre yüklenen OLR değerlerine paralel olarak reaktör içerisinde giderilen organik yük miktarının arttığı görülmektedir. Giderilen yüke bağlı olarak TA'nın anaerobik ortamda metan dönüşümü ve alkalinite üretimi aşağıdaki eşitlikteki gibidir.



Eşitliğe göre anaerobik ortamda parçalanmış her bir mol TA için 2 mol bikarbonat alkalinitesi üretilmektedir. Buna göre 1gTA/L'nin (6,02 mM) anaerobik ortamda mineralizasyonunda 0,735 gHCO₃⁻/L (12,04 mM) alkalinite üretilmesi gerekmektedir. Giderilen TA miktarı arttıkça buna paralel olarak üretilen bikarbonat alkalinitesinin de artması beklenmektedir. Şekil 4. 10'da giderilen OLR değerlerine karşılık reaktör çıkış suyunda ölçülen T. Alk. değerleri grafiğe geçirilmiştir. UAF1 reaktöründe üretilen ve günlük olarak ölçülen bikarbonat alkalinitesi stokiyometrik olarak hesaplanan değerine oldukça yakın olup giderilen organik yük ile iyi bir ilişki içerisinde. Artan alkalinite miktarlarına karşılık pH değerlerinde önemli bir değişim gözlenmemektedir. Ritman ve McCarty (2001) 5000 mgCaCO₃/L'den fazla alkalinite ilavesinin füzuli olduğunu vurgulamışlardır.

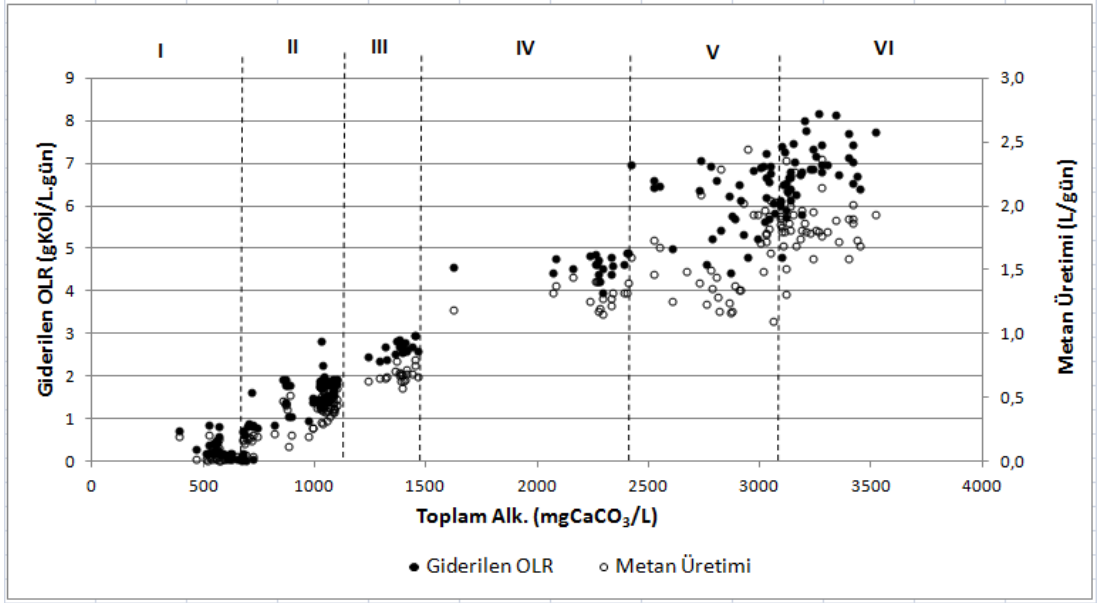


Şekil 4.11. UAF1 reaktöründe T. Alk. ve giderilen OLR değişimi

T. Alk. ve giderilen OLR değerlerinin reaktör performansının lineer bir şekilde azaldığı VI. OLR yüklemesinde benzer şekilde bir düşüş gösterdiği görülmektedir. Reaktör içerisindeki AA miktarı bu aşamada kademeli olarak artarak 30 mg/L'ye kadar çıkmıştır. Kleerebezem ve ark. (1999c) benzer sonuçlara ulaştıkları çalışmalarında, anaerobik ortamda kolayca parçalanabilen bir bileşik olan AA'nın konsantrasyonlarındaki bu artışın sebebinin çamurdaki kütle transferindeki sınırlamalara yormuşlardır. Artan OLR yüklemelerinde HRT'nin düşürülmesi ile mikroorganizmalar tarafından TA'nın fermantasyon ürünü olan AA'nın verimli bir şekilde parçalanabileceğini öne sürmüşlerdir. Çalışma boyunca, TA'nın anaerobik parçalanma ara ürünü olan BA'ya rastlanmamıştır (Ölçüm limiti 10 mgBA/L).

Anaerobik proseslerde mikrobiyal büyümenin aerobik proseslere nazaran daha düşük olduğu ve temel giderim mekanizmasının organik karbon kaynağının metan ve CO₂'ye dönüştürülmesi görüşünden yola çıkarak T. Alk. ve metan üretimi arasındaki ilişki Şekil 4. 12'de verilmiştir. Giderilen organik yük ile üretilen alkalinite arasında gözlenen ilişki doğrusal olup $R^2 = 0,96$ gibi yüksek bir regresyon değerine sahiptir. Elde edilen doğru denklemi, $y = 0,0024x - 0,808$ şeklinde olup bu doğrunun düşük eğim değeri giderilen organik madde miktarı ile oluşan alkalinite miktarının birebir ilişkili olduğu göstermektedir. Benzer şekilde üretilen günlük

alkalinite ve metan arasında da doğrusal bir ilişki gözlenmektedir. Alkalinite ve metan üretimi arasındaki ilişki $R^2 = 0,93$ gibi yüksek bir uyum içerisinde iken çizilen doğrunun denklemi $y = 0,0007x - 0,278$ şeklindedir.



Şekil 4.12. UAF1 reaktöründe T. Alk. – Giderilen OLR ve Metan Üretimi

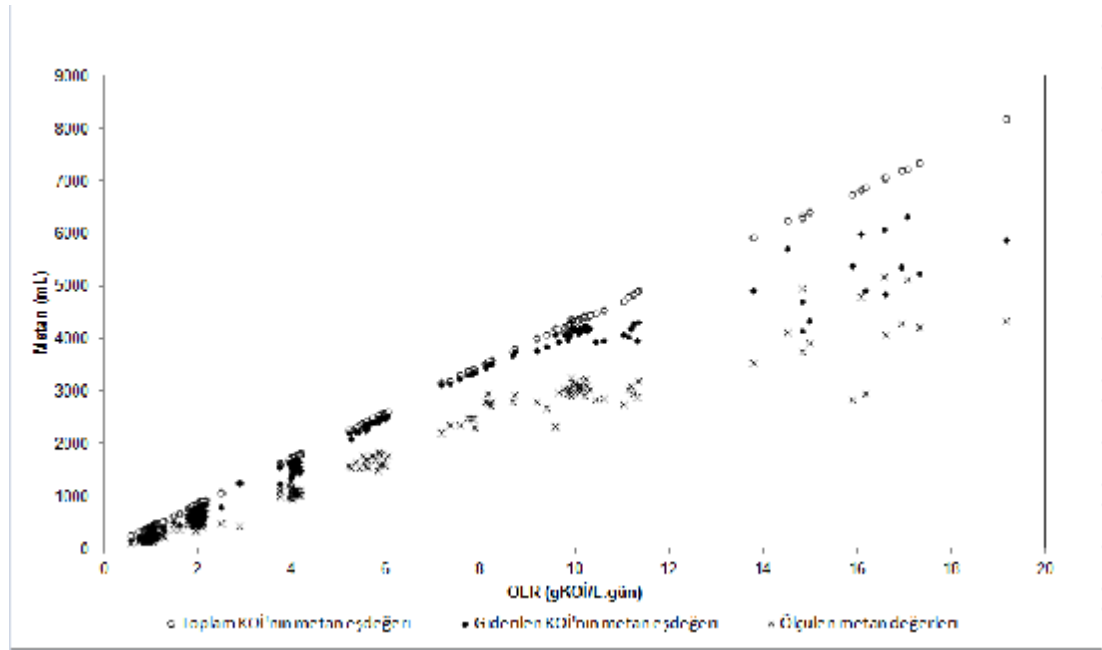
4.2.2. UAF2 Reaktörü

Aşı çamuru olarak bira üretimi yapan bir işletmenin anaerobik reaktöründen metanojenik olarak aktif çamur ile aşılana UAF2 reaktöründe, gerçek PTA atıksularının ana bileşenleri olan BA ve AA varlığında TA'nın adaptasyon ve giderim süreci araştırılmıştır. Substrat olarak TA, BA ve AA karışımı (sırasıyla, toplam KOİ değerinin % 40 – 30 – 30'u) beslenmiştir. 7 farklı OLR yüklemesinde (1, 2, 4, 6, 8, 10 ve 15 gKOİ/L.gün) 390 gün boyunca mezofilik şartlar altında işletilen reaktörden elde edilen bulgular aşağıda maddeler halinde tartışılmıştır.

4.2.2.1. UAF2 Reaktöründe Kütle Dengesi

UAF1 reaktörüne uygulanan metan kütle dengesi UAF2 reaktöründe de tatbik edilmiştir. Öncelikle reaktöre beslenen organik yükün tamamının metana dönüştüğü

varsayımı ile üretilebilecek maksimum teorik metan eşdeğeri günlük olarak takip edilen sıcaklık ve basınç parametreleri de göz önünde bulundurularak hesaplanmıştır. Akabinde reaktöre yüklenen ve reaktörden çıkan organik yüklemeye, benzer bir hesaplama ile metan eşdeğerine dönüştürülmüştür. Son olarak da reaktörden günlük olarak ölçülen metan değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle UAF2 reaktörünün metan üstüne kurulmuş kütle dengesi elde edilerek Şekil 4.13’de verilmiştir.



Şekil 4.13. UAF2 reaktörünün metan dengesi

UAF2 reaktörünün kütle dengesinde öncelikle dikkat çeken husus reaktör içerisinde üretilen metan miktarı ve giderilen organik yüke istinaden hesaplanan metan eşdeğerinin teorik metan eşdeğerine çok yakın olmasıdır. Bunun sebebinin anaerobik parçalanmaya hazır olarak tanımlanan BA ve AA'nın giriş yükünün % 60'ına tekabül etmesi şeklinde düşünülmektedir. Buna ek olarak, üretilen biyogaz miktarı UAF1 reaktörüne nazaran belirgin bir değişim göstermemesine rağmen biyogazın metan içeriğinin çalışma boyunca ortalama % 80 değerinde seyretmiştir. Diğer bir değişle üretilen biyogazın metan içeriği oldukça yüksektir. Giriş suyundaki AA ilk bir hafta içinde neredeyse tamamen biyogaza dönüştürülürken bu süre BA için yaklaşık 15 günü bulmuştur. TA'nın da ilk yüklemenin 120. gününden itibaren kayda değer miktarlarda parçalanmaya başlamasıyla üretilen metan miktarı teorik

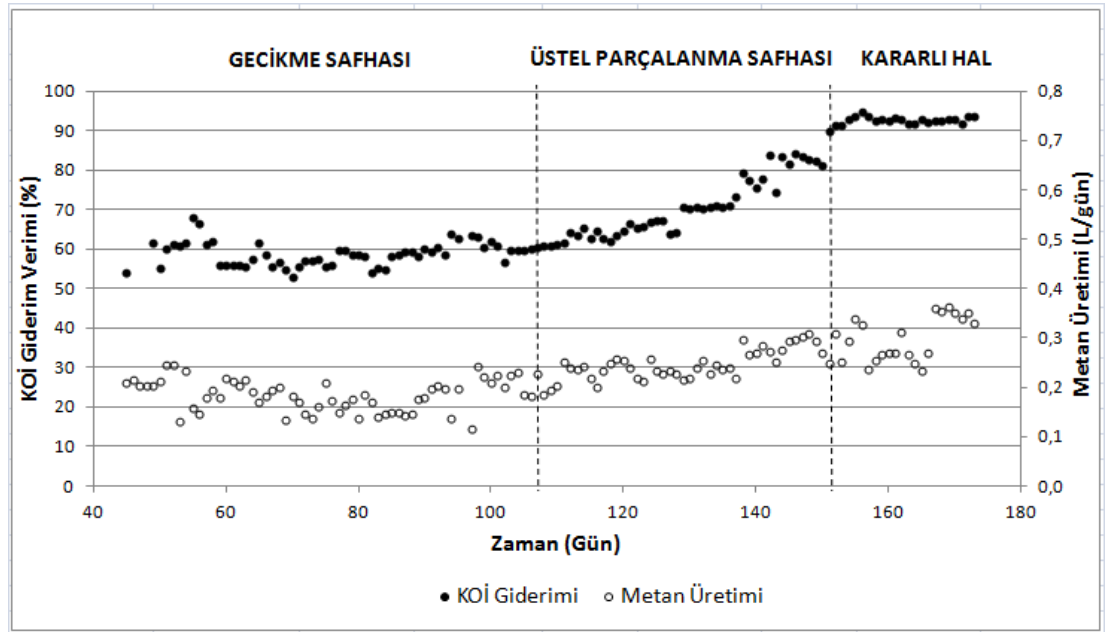
metan miktarına yaklaşmıştır. Organik yüklemenin, sırasıyla 10 ve 15 gKOİ/L.gün'e çıkarıldığı VI. ve VII. yüklemelerde ise reaktörün metan üretim dengesinde dalgalanmaların başladığı ve üretilen metan miktarlarının teorik metan eşdeğerinden uzaklaşmaya başladığı ancak giderilen organik yük ile uyum içinde değiştiği görülmektedir. Özellikle VII. yüklemelerde biyogazın metan içeriği düşerek % 78'e kadar gerilemiştir.

Bu gerilemenin sebeplerinden birisi debi değişimlerinin OLR'de yarattığı düzensizliklerdir. Anaerobik sistemlerin HRT ve OLR'deki değişimlere karşı hassas olduğu bilinen bir gerçektir (Joung ve ark., 2009). Birim zaman içerisinde reaktör içerisindeki birim mikroorganizma başına yüklenen organik madde miktarındaki değişimler (SRT, gKOİ/gVSS) giderim verimini etkilemektedir. Reaktör içerisindeki yüksek miktarda aktif mikroorganizma bulunmasına olanak veren anaerobik filtre reaktörler gibi reaktör konfigürasyonları bile mikroorganizma – substrat kontakt süresinin kısalmaya yol açan HRT değişikliklerine karşı oldukça hassastır (Fajardo ve ark, 1997).

Giderilen organik yükün metan eşdeğeri ile üretilen günlük metan miktarı arasındaki farkın OLR yüklemesinin artırılmasıyla açıldığı görülmektedir. Bunun sebebi olarak van Haandel ve Lettinga, (1994) metanın suda çözünürlüğünü ve açıkta toplanan çıkış suyunda çözünmüş metanın desorbsiyonunu göstermekte ve bir anaerobik reaktör içerisindeki metan kaybının % 20 – 40 arasında olabileceğini belirtmişlerdir. Ek olarak, reaktörün giriş ve çıkış sularının KOİ'si ve üretilen metanın bir fonksiyonu olan özgün metan verimi çalışma süresince ortalama 0,32 gCH₄/gKOİ_{giderilen} olarak ölçülmüştür. Diğer bir deyişle giderilen organik yükün % 80'nin metana dönüştüğü anlaşılmaktadır. Özellikle son yüklemelerde çıkış suyunda ölçülen AKM'nin (ortalama 112 mg/L) toplam KOİ ve filtre KOİ arasında görülen farka etkisi dikkate alındığında gözlenen metan dönüşüm oranları daha anlamlı olmaktadır.

4.2.2.2. UAF2 Reaktörünün Adaptasyon Süreci

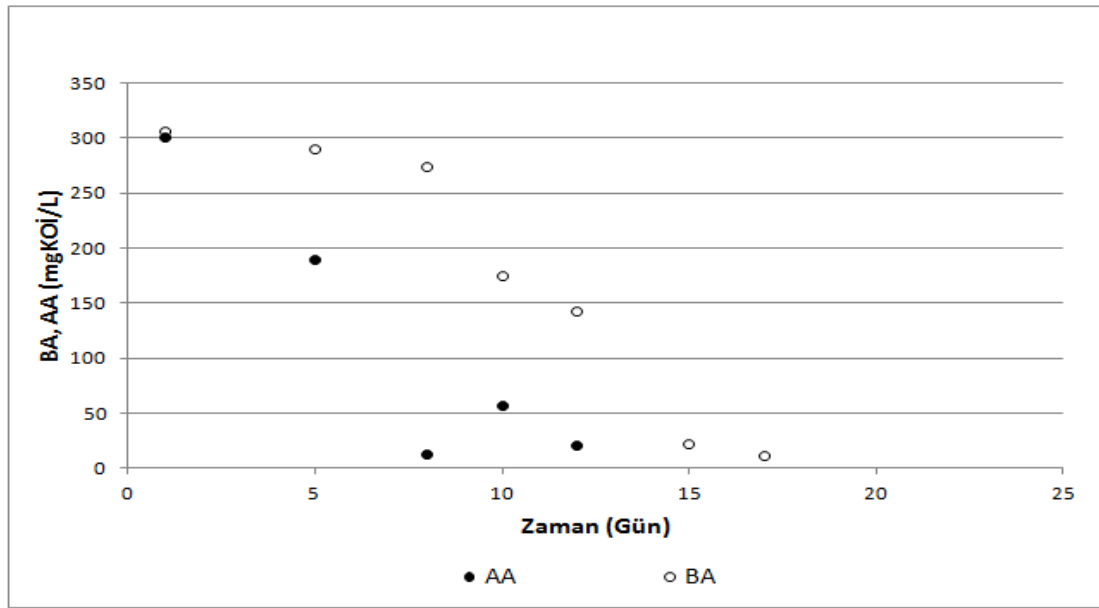
UAF2 reaktörünün adaptasyon süresi çalışmanın başlatılmasından kararlı hal şartlarına geçildiği 173. güne kadar olan süreyi kapsamaktadır. Adaptasyon süresi boyunca reaktörden elde edilen KOİ giderim verimi ve metan üretim verilerine göre süreç 3 safhaya ayrılabilir. Şekil 4.14'te bu safhalar görülmektedir.



Şekil 4.14. UAF2 reaktörünün adaptasyonu süresince KOİ Giderim verimi ve metan üretiminin değişimi

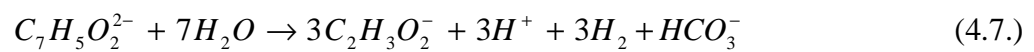
İlk safha olarak TA'nın henüz parçalanmaya başlamadığı gecikme safhası (Lag Phase) olarak adlandırılmış ve 0 – 106. günleri arasında tanımlanmaktadır. Bu safhada, bir bira fabrikasından, granüler yapıda ve metanojenik açıdan aktif olarak aşı çamuru ile aşılanan UAF2 reaktöründe metan üretimi besleme suyundaki AA'dan dolayı ilk günlerden itibaren başlamıştır. Granüler yapıdaki aşı çamurunun metanojenik aktifliğinin bir göstergesi olarak giriş suyundaki AA tamamı yaklaşık ilk bir hafta içerisinde tüketilmiştir (Şekil 4.15). PTA atıksularının ana bileşenlerinden biri olan BA ise ilk 20 gün içerisinde tamamen metana dönüşmüştür. İlk bir hafta oldukça yavaş seyreden BA giderimi ortamdaki AA'nın giderilmesinden sonra hızlı bir şekilde fermente olmuştur. BA'nın fermentasyonu sonucu oluşan AA

dolayı 10. gün yapılan VFA analizlerinde AA konsantrasyonları bir miktar artmasına rağmen kısa sürede, yüksek AA giderim özelliğine sahip reaktörde, ölçüm limitlerinin altına değerlere yeniden ulaşılmıştır. Kleerebzem ve ark. (1998) yaptıkları çalışmada benzer giderim dağılımlarını rapor etmiş ve AA birikiminin görülmemesini, asetatı metana çeviren asetoklastik metanojenlerin substrat tüketim hızının BA'yı fermente eden mikroorganizmalara nazaran daha yüksek olmasıyla açıklamışlardır.

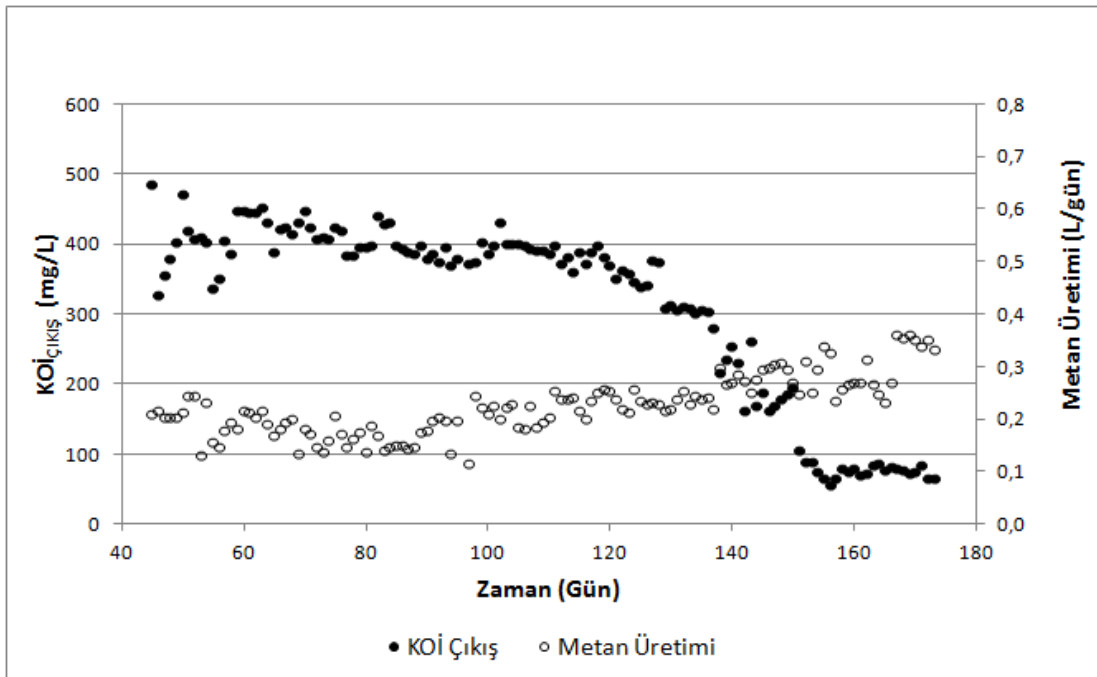


Şekil 4.15. Gecikme safhasında AA ve BA'nın (Eşdeğer KOİ) değişimi

Dolfing ve ark. (1988) BA'nın anaerobik ortamda parçalanması üzerine AA'nın etkisini araştırdıkları çalışmada AA'nın varlığında BA parçalanmasının inhibe olduğunu yayımlamışlardır. Eşitlik 4.7'ye göre asetojenik parçalayıcılar tarafından okside edilen BA'dan üretilen 3 mol H_2 'nin hidrojenotrofik metanojenler veya diğer elektron alıcılardan (sülfat indirgeyiciler) oluşan sintrofik mikroorganizma topluluğu tarafından tüketilmesine bağlı olduğu bildirmişlerdir.



Gecikme safhası boyunca TA'nın parçalanmadığı çıkış KOİ' sinden açıkça görülmektedir (Şekil 4.16). Besleme suyu KOİ' sinin % 60'ına tekabül eden BA ve AA fraksiyonlarının giderildiği ancak TA'nın % 40'luk fraksiyonuna ait KOİ eşdeğerinin kararlı bir şekilde çıkış suyunda ölçüldüğü görülmektedir. Gecikme safhası boyunca ortalama KOİ giderim verimi Şekil 4.14'ten izlenebileceği ortalama % 59'dur. Üretilen metan miktarı ise 185 mL/gün olup oluşan biyogazın metan içeriği %92 olarak tespit edilmiştir. Ayrıca üretilen biyogazın yüksek metan içeriği, besleme suyunda anaerobik olarak kolayca parçalanabilir olarak tanımlanan BA ve AA'nın yüksek oranlarda metana dönüşümleri ile açıklanabilir. Kleerebezem ve ark. (1999c), üretilen biyogazın zengin metan içeriğine dair benzer sonuçlar ölçerek (%95) bildirmişlerdir.



Şekil 4.16. UAF2 reaktörünün adaptasyon süreci

Üstel parçalanma safhası reaktörde TA'nın parçalanmaya başladığı 107 ve 150 günler arasını kapsamaktadır. Bu safhada KOİ giderim verimi 44 gün içerisinde % 59'dan % 90'a çıkmıştır. Aynı periyotta, çıkış suyunun KOİ değerleri 399 mg/L'den 55 mg/L'ye düşmüştür. UAF1 reaktöründe gözlenen üstel parçalanma süreci 10 gün iken besleme suyunda BA ve AA bulunan UAF2 reaktöründe bu süre

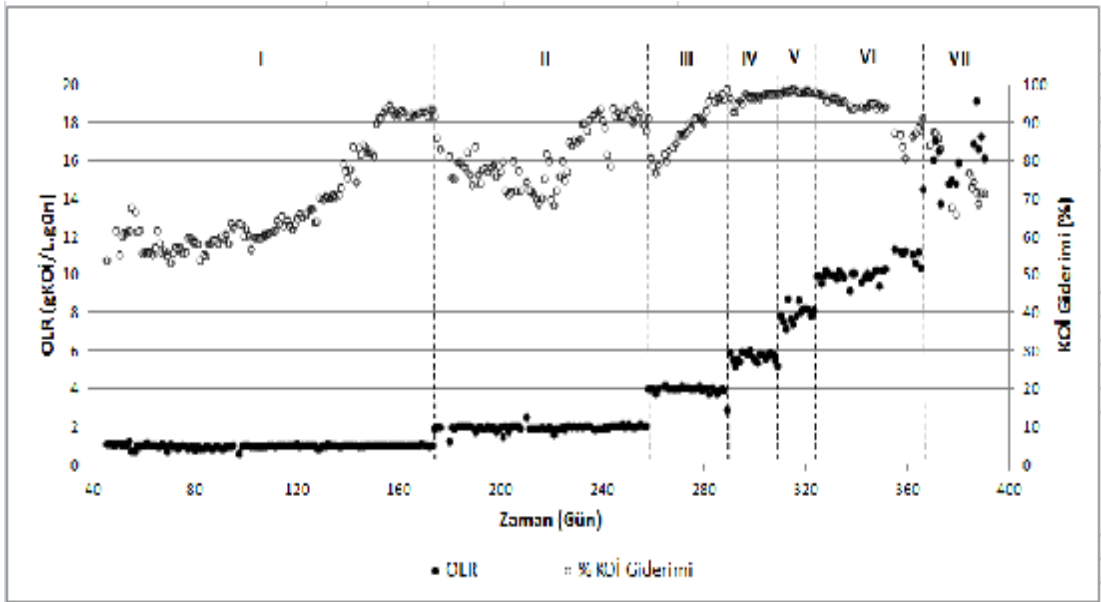
yaklaşık 4 kat daha uzun sürmüştür. Kleerebezem ve ark. (1998), kesikli olarak yaptıkları çalışmada anaerobik mikroorganizmalar tarafından termodinamiksel olarak (serbest enerji, ΔG) tercih edilen BA ve AA'nın sistemde tamamen tüketildikten sonra TA'nın parçalanmasına geçildiğini bildirmişlerdir. Ek olarak, TA'ya adapte edilen çamur ile aşılıp kesikli olarak kurulan deney düzeneklerine substrat olarak sadece (i) TA, (ii) TA + BA ve (iii) TA + AA beslemişlerdir. Sadece TA ile inkübe edilen şişelerde TA'nın tamamen parçalanma süresi 10 gün iken TA + BA karışımı ile beslenen şişede bu süre 50 gün, TA + AA ile beslenen ise >50 gün olarak tespit edilmiştir. Ancak sürekli besleme şeklinde çalıştırılan UAF2 reaktöründe ortamda BA ve AA'nın bulunmaması gibi bir olay söz konusu değildir. Bu sebeple TA'nın parçalanmasına rol alan özgün mikroorganizmaların BA ve AA varlığında çoğalarak TA'nın parçalanmasında kullanılan enzimleri etkin bir şekilde üretmeleri bu süreyi uzatan ana sebep olarak görülmektedir. Kleerebezem ve ark. (2005), bileşiminde TA, BA ve AA bulunan sentetik PTA atıksuyunu besledikleri UASB reaktöründe önemli miktarlarda TA gideriminin 300 gün sonra gerçekleştiğini bildirmişlerdir. Bu sürenin UAF2 reaktöründe neredeyse yarıya düşürülmesi, granüler yapıdaki anaerobik çamurun yanı sıra dolgu malzemelerinin üzerinde oluşan biyofilm tabakasındaki mikroorganizmaların toplam VSS miktarını yükseltmeleri ve bunların TA'nın etkin bir şekilde parçalanmasında etkin bir rol almasıyla açıklanabilir. Ek olarak UASB reaktörlere nazaran daha uzun çamur yaşına sahip olan anaerobik filtrelerde, TA'yı parçalayabilen özgün mikroorganizmaların yıkanması sonucu miktarlarının azalması söz konusu olmamıştır.

Üstel parçalanma safhasında UAF2 reaktörünün günlük metan üretimi KOİ giderim verimlerine paralel olarak 185 mL/günden yaklaşık 246 mL/gün'e yükselmiştir. TA'nın parçalanmaya başlamasıyla gecikme safhası boyunca belirli bir aralıkta seyreden metan üretimi artmıştır. Bu safhada üretilen biyogazın metan içeriği ise gecikme fazından çok farklı olmayıp % 94 olarak ölçülmüştür. UAF2 reaktöründen elde edilen biyogazın metan içeriğinin UAF1 reaktörüne nazaran daha yüksek olması, anaerobik bozunmadan elde edilen enerjinin daha büyük kısmının metanojenlerin artan katabolik faaliyetlerinin enerji ihtiyacını karşılamak için kullanılmasıyla açıklanabilir.

UAF2 reaktöründe TA'nın kararlı bir şekilde parçalanarak KOİ giderim veriminin ortalama % 93'e çıktığı süreç 152 – 173 günleri arasındır. Bu safhada günlük metan üretimi 298 mL/gün olup oluşan biyogazın metan içeriği ise % 88 olarak tespit edilmiştir.

4.2.2.3. UAF2 Reaktöründe KOİ Giderim Verimi

UAF2 reaktörünün işletildiği 390 gün boyunca elde edilen KOİ giderim verimlerinin ortalaması % 86'dır. Ancak yüklenen organik yüklere bağlı olarak (I = 1, II = 2, III = 4, IV = 6, V = 8, VI = 10 ve VII = 15 gKOİ/L.gün) her bir yüklemeye farklı giderim verimleri elde edilmiştir. Şekil 4.17'de çalışma süresince UAF2 reaktörünün beslenen organik yükleme hızlarına karşılık KOİ giderim verimleri görülmektedir.



Şekil 4.17. Çalışma süresi boyunca UAF2 reaktöründe KOİ giderim verimleri

İlk yükleme aynı zamanda UAF2 reaktörünün adaptasyon süreci olarak tanımlanmış ve daha önceki başlıkta detaylı olarak tartışılmıştır. İlk OLR yüklemesi sonucunda ulaşılan kararlı hal boyunca elde edilen % 93 değerindeki KOİ giderim verimi II. yüklemeye başlanmasıyla ani olarak % 74 değerine kadar gerilemiş ancak

244. günden itibaren reaktörde yeniden yaklaşık % 91'lik giderim verimlerine dönülmüştür. II. OLR yüklemesinin 239 ila 244 günleri arasında KOİ giderim veriminde çıkış suyu KOİ'sinin yükselmesine bağlı olarak bir düşüş göstermiş ancak reaktör 5 gün içerisinde kendisini toparlayarak yüksek giderim verimlerine ulaşmıştır. Bu beklenmedik düşüşün sebebinin 238 – 244. günleri arasında reaktöre beslenen sentetik atıksuyun hazırlanma aşamasındaki bir olumsuzluk olduğu düşünülmektedir.

III. OLR yüklemesi KOİ giderim verimlerinde II. yüklemeye benzer bir dağılım gözlenmiştir. KOİ giderim verimi OLR'nin artırılmasına giderim verimini % 77'ye düşürerek tepki vermiştir. Ancak reaktör kısa sürede kendini toparlayarak % 97 değerindeki kararlı hal giderimine ulaşmıştır.

IV. OLR yüklemesinde arttırılan organik yüke karşı reaktörün verdiği tepki II. ve III. OLR yüklemelerindeki tepkiye benzer bir şekilde olmuştur. Ancak bu yüklemedeki düşüş, çok daha sınırlı bir aralıkta gerçekleşmiş ve giderim verimini ancak % 93'e geriletebilmiştir. Yükseltelen OLR'ye karşılık reaktör direncinin artmasının sebebi olarak filtre reaktörün dolgu malzemesi üzerinde TA'yı parçalayabilen mikroorganizma popülasyonunun geçen zamanla birlikte artması olduğu düşünülmektedir.

UAF2 reaktöründe V. yüklemeye geçilmesiyle birlikte KOİ giderim verimlerinde herhangi bir düşüş gözlenmemiştir. Artan OLR miktarına rağmen giderim verimleri kararlı bir şekilde yaklaşık % 98'e ulaşarak reaktörün işletildiği süre boyunca en yüksek değere sahip olduğu görülmektedir.

VI. yükleme olan 10 gKOİ/L.gün OLR yüklemesine geçildiğinde ise KOİ giderim verimleri ilk günden itibaren düşüşe geçmiştir. Başlangıçta yaklaşık % 98 olan giderim verimi 359. günde % 81'e düşmüş akabinde kararlı hale ulaşılmasıyla % 83'e yükselmiştir. Bu yükleme boyunca ortalama KOİ giderim verimi % 86 olarak gerçekleşmiştir. Bu yüklemede TA'nın varlığını anında gözlemlemek için çıkış suyu asitlendirilerek pH değerleri TA'nın zayıf asitlik sabiti olan $pK_{a,1-2}$ 'nin altına getirilmiştir. Çıkış suyunun asitlendirilmesiyle çıkış suyu bulanmış ve içerisindeki TA'nın çökmeye başlamıştır. Ek olarak çıkış suyunda nitel olarak jelatin yapısına sahip plakalar gözlenmiş ve bunun sonucu AKM ölçümleri

gerçekleştirilmiştir. Bu plakalar tam olarak tanımlanamamış ise de reaktörün dolgu malzemesi üzerindeki oluşan biyofilm tabakalarından kopan parçalar olduğu düşünülmektedir. Giderim verimindeki düşüş TA'yı parçalayan biyofilm tabakasındaki kütle kaybına bağlı, mikroorganizmaların miktarındaki azalamaya yorulabilir. Bazı araştırmacılar (Peyton, 1996; Tanyolaç ve Beyenal, 1996) artan organik yüklemelerde biyofilm yoğunluğunun azaldığını bildirmişlerdir. Beyenal ve Lewandowski (2000) biyofilm reaktörlerde yaptıkları çalışmada sanılanın aksine biyofilm yoğunluğuna etki eden temel sebebin debiden ziyade organik yüklemedeki artışlar olduğunu bildirmişlerdir. Bu ifadeye istinaden, anaerobik sistemlerde, artan yüklerde biyofilm yoğunluğunun azalması, kütlesinin sabit kalarak, tabakanın kalınlaşması sonucu gerçekleşmekte ve artan biyogaz üretimi ile stabilitesini yitiren tabakalardan kopmaların daha kolay gerçekleşebileceği düşünülmektedir. Kleerbezem ve ark. (1999c) hibrid reaktörlerde yaptıkları çalışmada artan yüklerde reaktördeki giderim veriminin düşmesini öncelikle TA'yı parçalayan mikroorganizma grubunun yıkanarak sistemden uzaklaşmasıyla açıklamışlardır.

VII. yükleme reaktörün stabilizasyonunun bozulduğu ve KOİ giderim verimlerinin doğrusal bir dağılımla düştüğü, işletmedeki son organik yüklemedir. Yüklemenin başlangıcında %86 olan KOİ giderim veriminin % 72 seviyelerine düşmesiyle çalışma sonlandırılmıştır. Bu yüklemde bazı işletim problemleri de yaşanmıştır. Yükleme boyunca OLR'de düzensizlikler olmuş ve 14,5 ila 19,2 gKOİ/L.gün gibi geniş bir aralıkta değişim göstermiştir. OLR'deki bu düzensizliklerin sebebi; reaktörün beslenmesinde kullanılan pompadan kaynaklı debi salınımları ve KOİ deney sonuçlarının gerçeği yansıtmadığı şeklinde bir açıklama getirilebilir. Reaktörün çıkış suyu miktarının ölçülmesiyle hesaplanan günlük debinin ortalama değeri 1054 mL olup standart sapması 220 mL gibi oldukça yüksek bir değerdir. Giriş suyunda arttırılan substrat miktarı debideki ufak salınımları önemli hale getirmekte ve düzensiz OLR değerlerine neden olmaktadır. Bunun yanı sıra sentetik PTA atıksuyu hazırlanırken pH ayarlamasında kullanılan HCl içerisindeki Cl⁻ iyonları KOİ deney sonuçlarının doğruluğunu etkilediği düşünülmektedir. KOİ deney sonuçlarının sağlamlasının yapılabileceği TA ve BA ölçümleri ise HPLC'de uygulanan metoda istinaden 1/50'ye varan oranlarda seyreltilmiştir. Seyreltme

işleminde oluşması muhtemel hatalar, KOİ deney sonuçlarının sağlamlasının yapılabileceği sağlıklı ölçümlerin elde edilmesini güçleştirmiştir. Ancak problemsiz bir şekilde ölçülen metan değerlerinin azalarak düzensiz bir dağılım sergilemesi reaktör performansının düştüğünün güçlü bir göstergesi olarak ortaya çıkmaktadır.

VII. yüklemde reaktör performansının düşmesine sebep olabilecek bir diğer durum ise VI. yüklemde çıkış suyunda gözlenen biyofilm tabakası parçalarına ek olarak granüler yapıdaki anaerobik çamurun görülmesidir. Bu durum, daha çok UASB reaktörlerde gözlenen çamur yıkanma olayını yani reaktör içindeki çamurun yüksek miktarlarda üretilen biyogazın ajitasyonu sonucu reaktörü terk etmesini, anımsatmaktadır. $30\text{gVSS/L}_{\text{Reaktör}}$ gibi yüksek miktarda anaerobik mikroorganizma muhteviyatı olan reaktöre BA ve AA gibi kolay parçalanabilen substratların verilmesiyle VSS içeriğinin arttığı düşünülmektedir. Filtre dolgu malzemeleri 15gKOİ/L.gün yüküne kadar artan VSS'i kontrol etmekte oldukça başarılı iken; üretilen biyogazın reaktörü terk etmesi esnasında bir miktar granül çamuru da beraberinde çıkış suyu yapısına taşıdığı anlaşılmaktadır. Böylece, seçici bir çamur yıkanm OLYı ile, TA'yı parçalama yeteneğine sahip sintrofik mikroorganizma grubunun miktarında gerçekleşen bir düşüşün reaktör performansını olumsuz etkilediği ön görülmektedir.

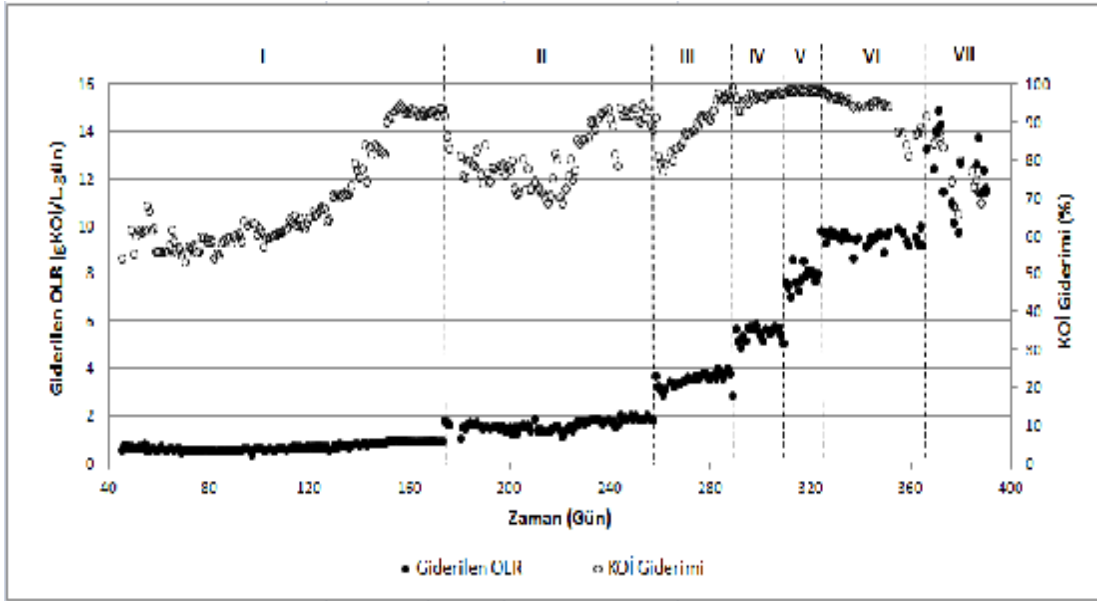
Çizelge 4.21'de 390 gün boyunca işletilen UAF2 reaktöründe her bir OLR yüklemesinde elde edilen KOİ giderim verimleri özetlenmiştir.

Çizelge 4.21. Uygulanan OLR değerlerine bağlı olarak UAF2 reaktöründe KOİ giderim verimleri

| KOİ Giderim Verimi | OLR (gKOİ/Lgün) | | | | | | |
|------------------------|-----------------|----|-----|----|----|----|-----|
| | I | II | III | IV | V | VI | VII |
| Minimum (%) | 53 | 69 | 77 | 93 | 96 | 81 | 66 |
| Ortalama (%) | 69 | 82 | 89 | 97 | 98 | 93 | 77 |
| Kararlı hal (%) | 93 | 91 | 97 | 98 | 98 | 86 | 72 |

Şekil 4.17.'de verilen KOİ giderim verimleri KOİ değerlerinin giriş ve çıkış değerlerine istinaden hesaplanmıştır. Ancak bu hesaplama yönteminde giderilen OLR değerlerine bir açıklık getirememektedir. Şekil 4.18.'de giderilen OLR değerlerine karşılık KOİ giderim verimleri grafik haline dönüştürülmüştür. Grafikten

de görülebileceği gibi KOİ giderim verimlerinin düştüğü anlarda bile aslında giderilen organik madde miktarı, VII. yükleme hariç, artmaktadır. Yani reaktör artan OLR miktarına, giderim oranında gözlenebilen bir artışla tepki vermiştir.

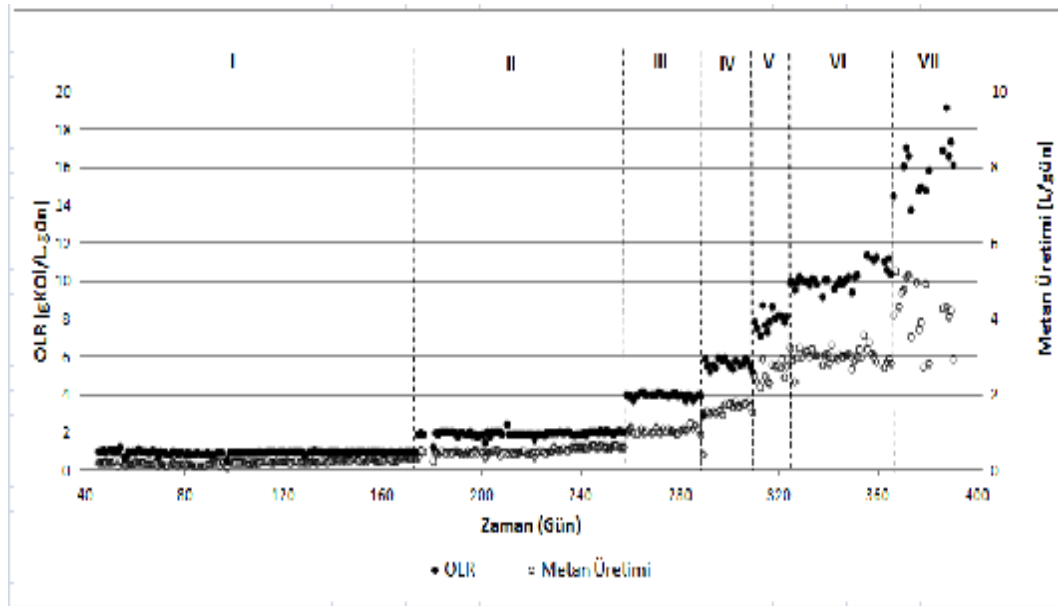


Şekil 4.18. UAF2 Reaktöründe Giderilen OLR ve KOİ Giderim Verimi

4.2.2.4. UAF2 Reaktöründe Metan Üretimi ve Verimi

UAF2 reaktörünün işletildiği süre boyunca oluşan biyogazın miktarı ve biyogazın metan içeriği günlük olarak takip edilmiş ve OLR'ye karşı değişimi Şekil 4.19' da verilmiştir. Reaktörün çalıştırıldığı günden itibaren biyogaz üretimi gözlenmiştir. Bunun sebebi olarak besleme suyunda bulunan AA'nın metanojenlerin temel enerji kaynağı olduğu gösterilebilir. Metanojen mikroorganizmalar, toplam metan miktarının yaklaşık % 70'ini AA'yı kullanarak üretirler (Rittman ve McCarty, 2001). Yaklaşık ilk bir hafta içerisinde I. yüklemenin içerisindeki AA'nın neredeyse tamamı metan içeriği bakımından zengin biyogaza (% 95) çevrilmiştir. AA'nın varlığında BA'nın gecikme süresi uzamış ve *biyolojik olarak çabuk parçalanabilir* olarak tanımlanan BA'nın metana dönüşümü yaklaşık 20 gün sürmüştür. Bu süre içinde metan üretimi, BA'nın parçalanmaya başlamasıyla KOİ eşdeğerine yakın bir miktarda artış göstermiştir. 106. Güne kadar reaktörde üretilen biyogaz ve içerdiği

metan miktarı kararlı bir şekilde devam etmiştir (sırasıyla 202 mL ve % 91). Bu süre içerisinde TA'nın parçalanarak metan dönüştüğüne dair bir kaniya ne KOİ giderim verimleri ne de metan üretim miktarları doğrultusunda varılmamıştır. BA ve AA varlığında gecikme safhası (lag fazı) oldukça uzayan TA, 106 günden itibaren parçalanmaya başlayarak biyogaza dönüşmeye başlamıştır. 106. güne kadar benzer bir seyir izleyen metan üretimi reaktörün adaptasyon sürecinde de tartışıldığı gibi bu günden sonra KOİ giderim verimleri ile paralel olarak ivmeli bir artışa geçmiştir. UAF2 reaktörünün I. organik yüklemesinde kararlı hallerin sağlandığı 151 – 173 günleri arasında metan üretimi 298 mL/gün olup giderilen yükün metan eşdeğerinden (380 mL/gün) yaklaşık %21 daha düşüktür. Bu düşük değerlerin kaynağının, metanın suda çözünürlüğü ve çıkış suyundan metanın desorpsiyonu gibi proses kayıplarının olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.19. UAF2 reaktöründe günlük metan üretiminin OLR'ye göre değişimi

II. yüklemenin başlamasıyla beraber günlük metan üretimi artışa geçerek yükleme boyunca ortalama 524 mL/gün olarak ölçülmüştür. II. yüklemde kararlı hal şartlarının sağlandığı süre boyunca ise günlük metan üretimi 620 mL/gün olarak belirlenmiştir. III. yüklemenin başlamasıyla beraber günlük metan üretimi artışa geçerek yükleme boyunca ortalama 1048 mL/gün olarak ölçülmüştür. III. yüklemde

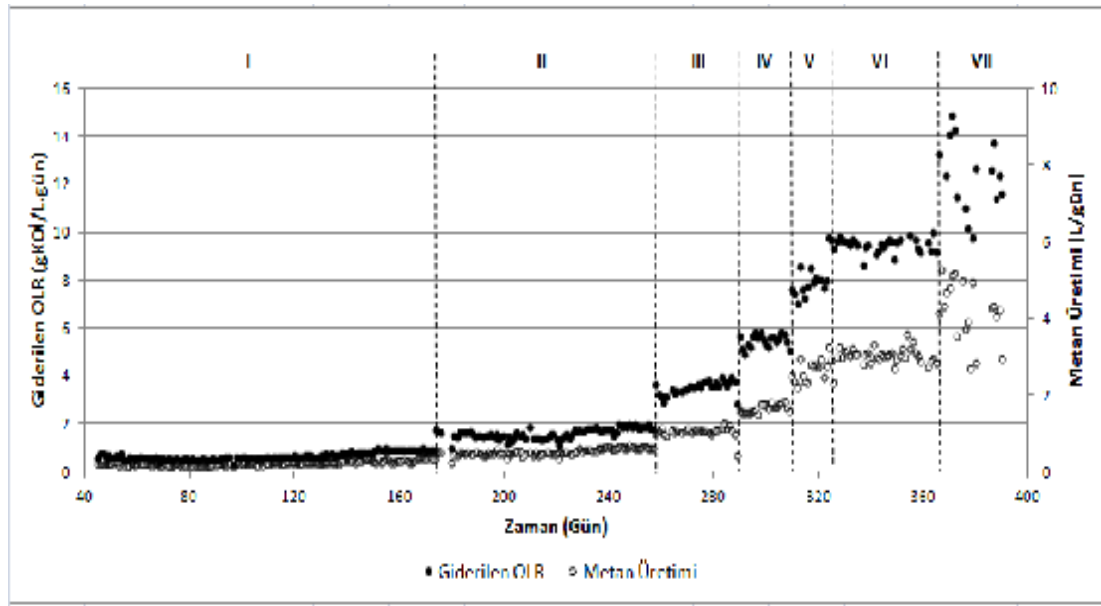
kararlı hal şartlarının sağlandığı süre boyunca ise günlük metan üretimi 1141 mL/gün olarak belirlenmiştir. IV. yüklemde ortalama günlük metan üretimi 1661 mL/gün olup oldukça düşük bir aralıkta değişim göstermektedir. V. yükleme boyunca ortalama günlük metan üretimi 2598 mL/gün olurken kararlı halin hüküm sürdüğü işletme sürelerinde bu değer 2727 mL/gün olarak tespit edilmiştir. VI. yükleme boyunca ortalama günlük metan üretimi 3024 mL/gün olurken kararlı halin hüküm sürdüğü işletme sürelerinde bu değer 3026 mL/gün olarak tespit edilmiştir. Bu yüklemde metan üretiminde KOİ giderim verimine paralel olarak dalgalanmalar yaşanmaya başlamıştır. VII. ve son yükleme olan 15 gKOİ/L.gün boyunca ortalama günlük metan üretimi 4212 mL/gün olurken kararlı halin hüküm sürdüğü işletme sürelerinde metan miktarı düşmüş ve 3914 mL/gün olarak tespit edilmiştir. UAF2 reaktörünün biyogaz ve metan üretimine dair elde edilen sonuçlar Çizelge 4.22’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.22. UAF2 reaktörünün biyogaz ve metan üretimi

| OLR Yüklemeleri | Biyogaz üretimi (mL/gün) | | Metan üretimi (mL/gün) | | Metan içeriği (%) | |
|--------------------|-----------------------------|-------------|---------------------------|-------------|----------------------|-------------|
| | Ortalama | Kararlı hal | Ortalama | Kararlı hal | Ortalama | Kararlı hal |
| I | 246 | 338 | 226 | 298 | 92 | 88 |
| II | 618 | 744 | 524 | 620 | 85 | 83 |
| III | 1387 | 1513 | 1048 | 1141 | 75 | 75 |
| IV | 2247 | 2296 | 1661 | 1721 | 74 | 75 |
| V | 3330 | 3498 | 2598 | 2727 | 78 | 78 |
| VI | 5297 | 4014 | 3024 | 3026 | 76 | 75 |
| VII | 5387 | - | 4212 | - | 78 | - |

Çalışma süresince UAF2 reaktör içerisinde giderilen organik yüke karşılık üretilen günlük metan miktarları Şekil 4.20.’de gösterilmektedir. VII. yüklemeye kadar giderilen OLR ile üretilen metan miktarları büyük bir uyum içerisinde değişim göstermektedir. VII. yüklemde ise metan üretimi ve giderilen organik yük arasında önceki yüklemelerde görülmeyen bir uyumsuzluk göze çarpmaktadır. VII yüklemenin reaktörde üretilen biyogaz miktarı VI. yükleme değerinden pek fazla bir değişim göstermemektedir (sırasıyla, 5297 ve 5387mL/gün). Ancak bu yüklemde kararlı hal şartlarına ulaşılmadığı için stabil biyogaz ve metan miktarları elde edilememiştir. Yüklemenin artmasına paralel olarak besleme suyu içeriğindeki AA

ve BA miktarlarının artışı üretilen biyogaz ve metan miktarının yükselmesine neden olmuştur. Bu yüklemdeki BA ve AA'nın teorik metan eşdeğeri yaklaşık 3,15 mL/gün'dür. Ancak reaktörde üretilen metan miktarı bundan yüksek olup 4,21 mL/gün'dür. Metan eşdeğeri hesaplamaları arasındaki bu farkın ancak TA'nın %50 verimle giderilmesiyle oluşabileceği anlaşılmaktadır.

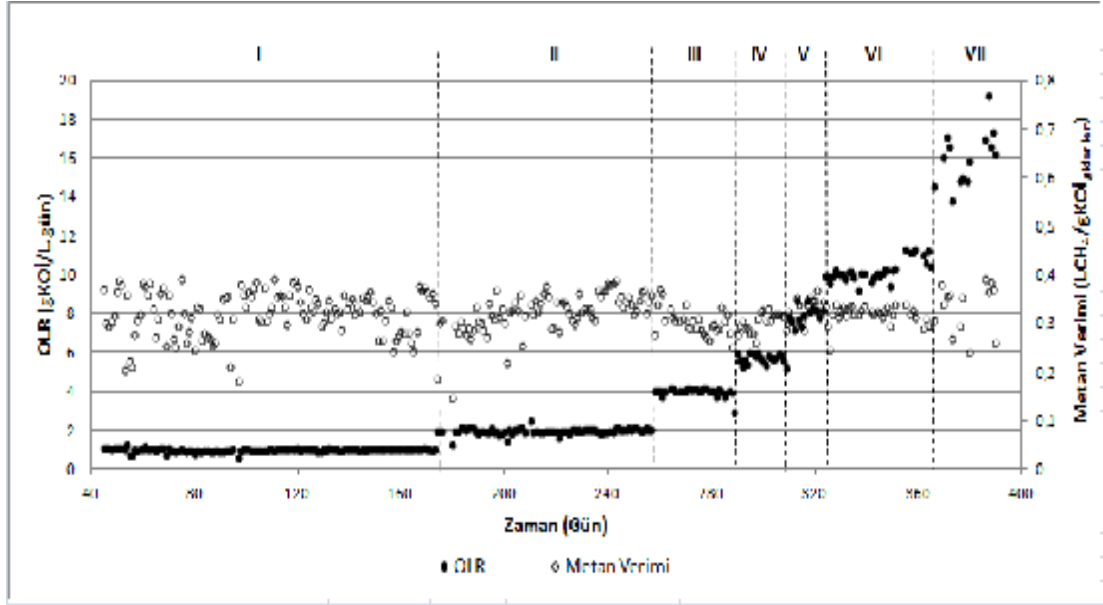


Şekil 4.20. UAF2 reaktöründe giderilen OLR ve günlük metan üretimi

UAF2 reaktöründe giderilen organik yüke karşı elde edilen günlük metan üretimleri yüklenen OLR ile orantılı bir şekilde artmaktadır. Ancak VII. yüklemde bu düzenli ilişki reaktör performansında görülen dalgalanmaya paralel olarak bozulmaktadır. Çalışmanın sonlandırıldığı anlarda metan üretimi düşme eğilimine geçerek bir önceki yüklemenin değerlerine çok yaklaşmıştır.

Yüklemeler boyunca özgün metan üretim verimi 0,301 ila 0,333 $LCH_4/gKO\ddot{I}_{giderilen}$ arasında değişmektedir. Özgün metan üretim veriminin özellikle reaktör stabilitesinin korunamadığı yüklemelerde dalgalandığı gözlenmektedir. Bu yüklemeler adaptasyon sürecinin yaşandığı ilk yükleme ve reaktör giderim verimlerinin düştüğü son yüklemedir. Teorik olarak metanın $KO\ddot{I}$ cinsinden eşdeğerine bağlı olarak özgün metan veriminin alabileceği maksimum değer 0,4 $LCH_4/gKO\ddot{I}_{giderilen}$ 'dir. Adaptasyon süresi ve stabilitenin bozulmaya başladığı VII

yüklemesi dışında ortalama metan verimi $0,32 \text{ LCH}_4/\text{gKOİ}_{\text{giderilen}}$ değerinde olup giderilen organik yükün % 80'ine tekabül etmektedir.



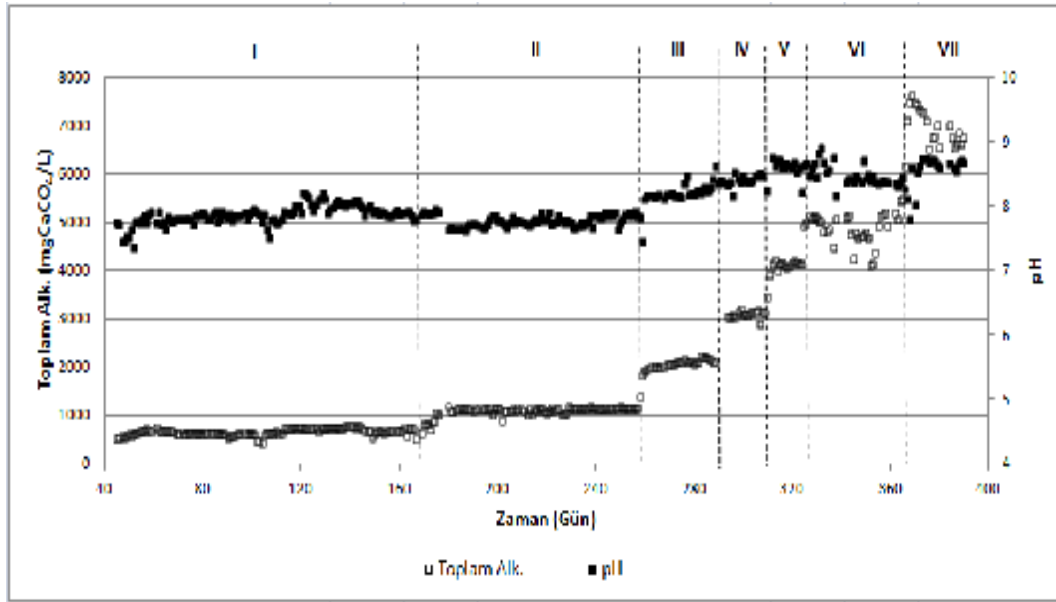
Şekil 4.21. UAF2 reaktöründe organik yüklemeye bağlı değişen metan verimi

UAF2 reaktöründe çalışma boyunca üretilen biyogazın metan içeriği % 74 ile %92 arasında değişmekte olup ortalama % 80 olarak belirlenmiştir. Bu değer UAF1 reaktöründe elde edilen % 68'lik değerden oldukça yüksektir. İki reaktörün ürettiği biyogazın metan içerikleri arasındaki bu farkın AA ve BA'dan kaynaklandığı düşünülmektedir. Kleerebezem ve ark., (1998) benzer karakterdeki atıksu ile inkübe ettikleri kesikli deney düzeneklerinde üretilen biyogazın neredeyse % 95 gibi oldukça yüksek oranda metan gazı içerdiğini bildirmişlerdir.

4.2.2.5. UAF2 Reaktöründe pH – T. Alk. ve Metan Üretimi İlişkileri

UAF2 reaktörü besleme suyuna alkalinite beslemesi $1000 \text{ mgNaHCO}_3/\text{L}$ ile yapılmıştır. I. yüklemeden elde edilen alkalinite deney sonuçları artan yüklerde reaktöre bu değere ilave bir alkalinite beslemesinin yapılmasının gereksiz olduğunu göstermiştir. Organik maddelerin parçalanmasından üretilen alkalinite, reaktörün optimum şartlarda işletilebilmesi için yeterli sınırlar arasında kalmasını sağlamıştır.

Şekil 4.22.'den görülebileceği gibi reaktör çıkış suyunda ölçülen pH değerleri 7,45 ila 8,8 değerleri arasında değişmektedir. Gözlenen yüksek pH değerleri anaerobik prosesler için optimum pH skalasından uzak görülmekle beraber ölçümlerin çıkış suyunda çözülmüş olan CO₂'nin desorpsiyonuna müsaade edebilecek ortamlarda gerçekleştirilmesi yüksek pH değerlerinin nedeni olarak ön görülmektedir. Stokiyometrik olarak reaktör içerisindeki pH değeri Eşitlik 4.5' göre 6,5 ila 7,28 değerleri arasında değişmektedir. Bu aralık anaerobik prosesler için optimum pH aralığında olup yüksek reaktör performansı bu verileri doğrulamaktadır.



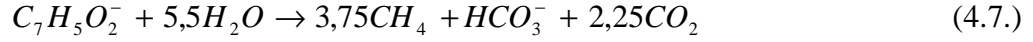
Şekil 4.22. UAF2 Reaktöründe T. Alk. ve pH Değişimi

KOİ giderim verimlerinin tartışıldığı bölümünde reaktöre yüklenen OLR değerlerine paralel olarak reaktör içerisinde giderilen organik yük miktarının arttığı görülmektedir. Giderilen yüke bağlı olarak UAF2 reaktörünün besleme suyundaki organik bileşiklerin anaerobik ortamda parçalanarak metan üretimi ve alkalinite dengesi aşağıdaki eşitlikteki gibidir.

TA'nın mineralizasyonu;



BA'nın mineralizasyonu;



ve

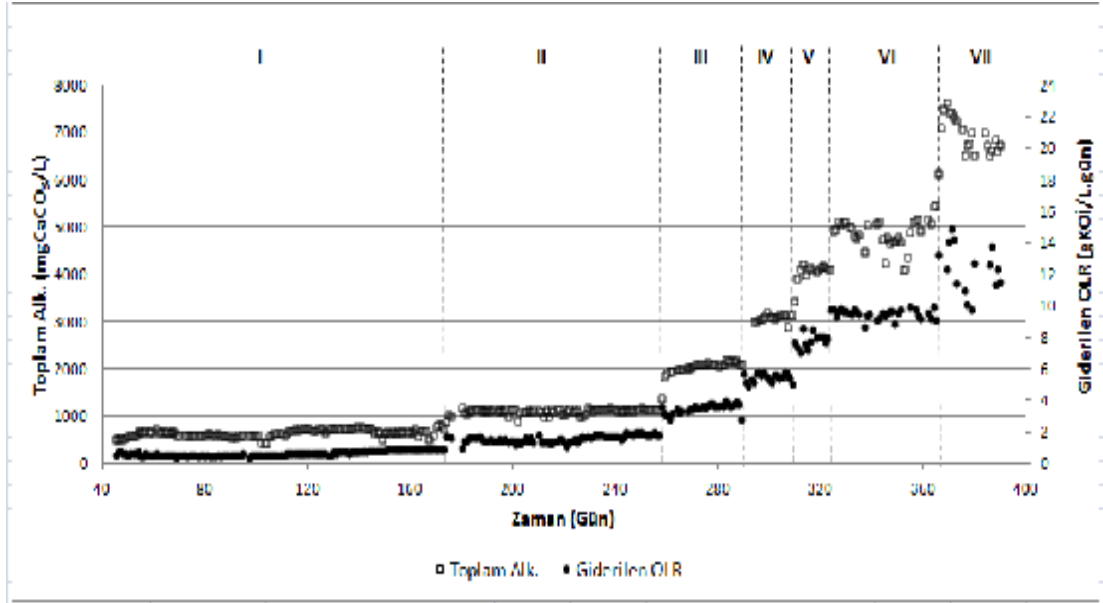
(i)Asetoklastik metanojenler;



(ii)Hidrojenotrofik metanojenler;



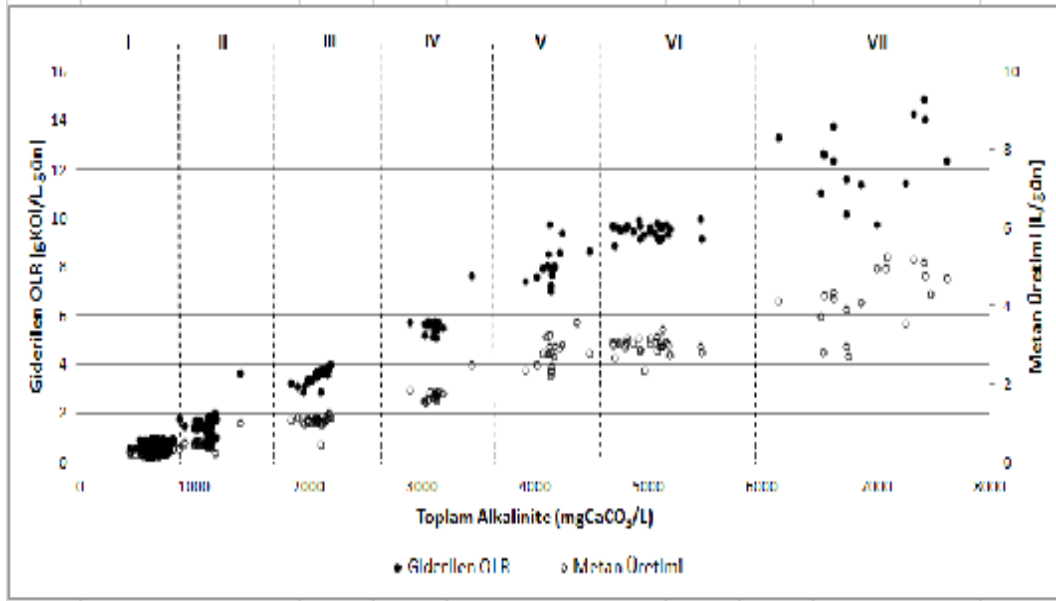
UAF2 reaktörü besi suyunun içerisindeki organik maddelerin metana dönüşümlerinde açığa çıkan ve kullanılan alkalinite dengesi yukarıdaki eşitliklerdeki gibidir. Buna göre sisteme alkalinite girişi; parçalanmış 1 mol TA ve BA için 3 mol HCO_3^- olarak görülmektedir. Bunun yanı sıra üretilen metan miktarının yaklaşık % 30'undan sorumlu olan hidrojenotrofik metanojenler 1 mol metan için 1 mol HCO_3^- ve 3 mol kullanmaktadırlar. Reaktörde üretilen net HCO_3^- miktarı, üretilen her mol metan için 2 mol olarak görünmektedir. Giderilen organik madde miktarı arttıkça buna paralel olarak üretilen bikarbonat alkalinitesinin de artması beklenmektedir. Şekil 4. 23'de giderilen OLR değerlerine karşılık reaktör çıkış suyunda ölçülen T. Alk. değerleri grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 4.23. UAF2 reaktöründe T. Alk. – Giderilen OLR ve Metan Üretimi

UAF2 reaktöründe üretilen ve günlük olarak ölçülen bikarbonat alkalinitesi sitokiyometrik olarak hesaplanan değerine oldukça yakın olup giderilen organik yük ile iyi bir ilişki içerisinde dir. Artan alkalinite miktarlarına karşılık pH değerlerinde önemli bir değişim gözlenmemektedir.

Anaerobik proseslerde mikrobiyal büyümenin aerobik proseslere nazaran daha düşük olduğu ve temel giderim mekanizmasının organik karbon kaynağının metan ve CO₂'ye dönüştürülmesi görüşünden yola çıkarak T. Alk. ve metan üretimi arasındaki ilişki Şekil 4. 24'de verilmiştir. Giderilen organik yük ile üretilen alkalinite arasında gözlenen ilişki doğrusal olup $R^2 = 0,98$ gibi yüksek bir regresyon katsayısına sahiptir. Elde edilen doğru denklemi, $y = 0,002x - 0,559$ şeklinde olup bu doğrunun düşük eğim değeri giderilen organik madde miktarı ile oluşan alkalinite miktarının birebir ilişkili olduğu göstermektedir. Benzer şekilde üretilen günlük alkalinite ve metan arasında da doğrusal bir ilişki gözlenmektedir. Alkalinite ve metan üretimi arasındaki ilişki $R^2 = 0,97$ gibi yüksek bir uyum içerisinde iken çizilen doğrunun denklemi $y = 0,0006x - 0,198$ şeklindedir.



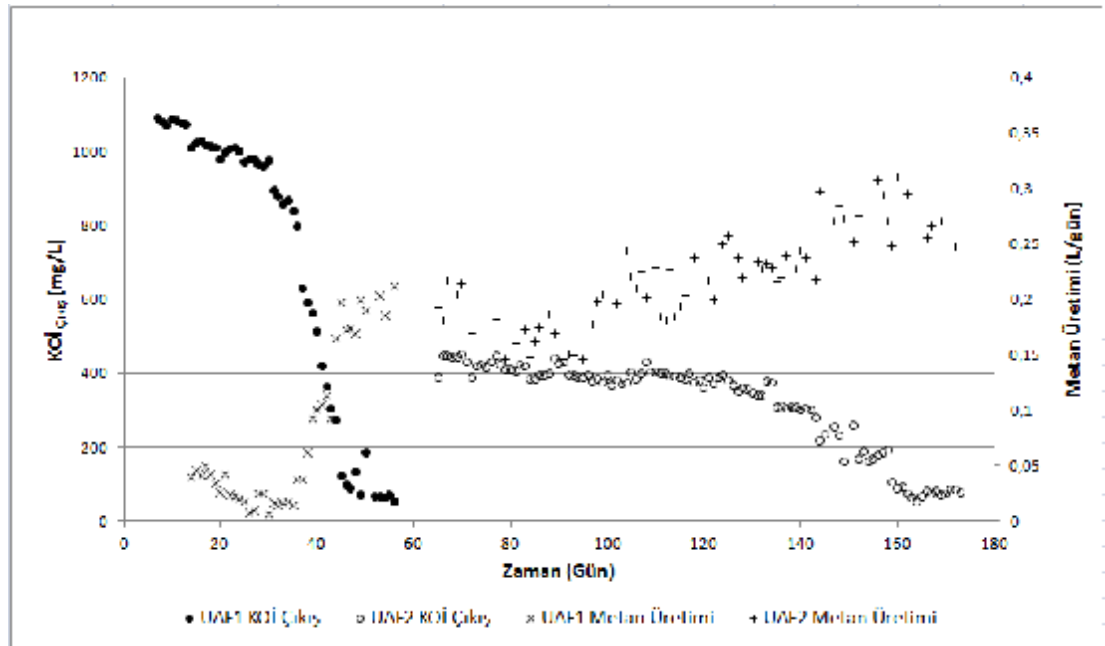
Şekil 4.24. UAF2 Reaktöründe T. Alk. ve Giderilen OLR Değişimi

4.2.3. UAF1 ve UAF2 Reaktörlerinin Mukayesesi

Yapılan çalışmada, birbiriyle özdeş ve UAF1 ve UAF2 isimlerinin verildiği yukarı akışlı reaktörlerin her ikisi de mezofilik şartlarda ve sabit HRT (24 saat) altında işletilmiştir. UAF1 ve UAF2 reaktörlerinin dolgu malzemesi konulduktan sonra hacimleri arasındaki fark oldukça küçük olup sırasıyla 1150 ve 1115 mL olarak ölçülmüştür. Farklı iki aşılı çamur kaynağı ile aşılana her bir reaktörün içerisindeki VSS miktarı $30\text{gVSS/L}_{\text{REAKTÖR}}$ olacak şekilde ayarlanmıştır. Reaktörlerin aşılındığı çamurlar aktif olarak çalışan gerçek ölçekli UASB reaktörlerden alınmış olup granüler yapıdadırlar. UAF1 reaktörüne TA parçalanmasının adaptasyon süresini incelemek, parçalanma performansının ve kinetiğinin çalışılabilmesi için tek organik karbon kaynağı olarak TA beslenmiştir. UAF2 reaktörüne ise TA'nın yanı sıra PTA atıksularının ana organik kirleticilerinden olan BA ve AA organik karbon kaynağı olarak beslenerek bu bileşiklerin TA'nın adaptasyonu ve parçalanması üzerine etkileri araştırılmıştır.

4.2.3.1. Adaptasyon Sürelerinin Mukayesesi

Reaktörlerin adaptasyon sürelerinde benzer KOİ giderim verimlerine değerlerine ulaşma süreleri arasında büyük bir fark görülmektedir. Tek karbon kaynağı olarak TA ile beslenen UAF1 reaktöründe elde edilen gecikme safhasını uzunluğu 40 gün iken TA+BA+AA karışımının verildiği UAF2 reaktöründe bu süre, yaklaşık 3,5 kat daha uzun olup 145 gün olduğu gözlenmiştir. (Şekil 4.25).

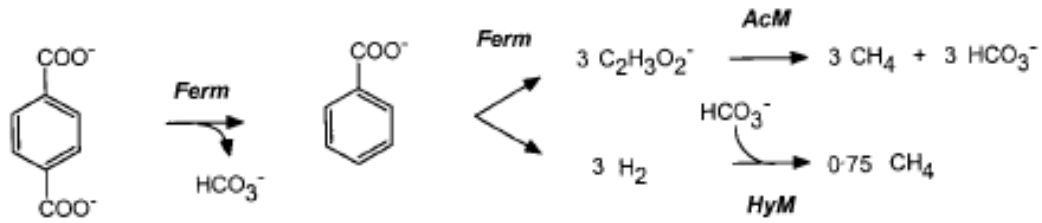


Şekil 4.25. UAF1 ve UAF2 reaktörlerinin adaptasyon sürelerinin mukayesesi

Reaktörlerin adaptasyon sürelerinin birbirinden bu denli farklı olmasının nedeni olarak aşılı çamurlarının kaynaklarının değişik olmasından ileri geldiği düşünülebilir. Guyot ve ark. (1990) PTA atıksularının arıtılmasını araştırdıkları çalışmada UASB reaktörleri aşılılamak için iki farklı aşılı çamur kaynağı kullanmışlardır. Aşılı çamur kaynaklarından birisi, bir petrokimya endüstrisinin sularının arıtıldığı aerobik sistemin atık çamurlarının bertaraf edildiği anaerobik stabilizasyon havuzu, bir diğeri ise evsel atıksuların aerobik arıtımından çıkan çamurların bertaraf edildiği anaerobik çürütücü olduğunu bildirmişlerdir. Sonuç olarak, her iki aşılı çamurundan da benzer düşük giderim verimleri (sırasıyla %46,4 ve 43,9) elde ettikleri çalışmada reaktörlerin kararlı hale geçme sürelerinin birbirine çok

yakın olduğunu (yaklaşık 7 ay) vurgulamışlardır. Kleerebezem ve ark. (1999c), üç farklı aşı çamuru ile yaptıkları çalışmada TA parçalanmasının gecikme safhası uzunluğunun 44 ila 61 gün arasında değiştiğini bulmuş ve aşı çamuru kaynağının TA içeren atıksuların anaerobik arıtılmasında sınırlı bir etkisinin olduğunu bildirmişlerdir. Yine Kleerebezem ve ark., (2005) daha önceki bir çalışmalarında kullandıkları TA'yı parçalama yeteneğine sahip biyokütleyi, 4 ay sonra yeni bir çalışmada aşı çamuru olarak kullanmaya başlamalarıyla TA'nın parçalanması için diğer aşı çamuru kaynakları ile benzer uzunlukta adaptasyon süreleri ile karşılaştıklarını bildirmişlerdir. Sonuç olarak, UAF1 ve UAF2 reaktörlerinde gözlenen farklı adaptasyon sürelerinin uzunlukları, aşı çamurlarının kaynaklarının değişik olmasından ziyade başka bir sebebinin olduğunu akla getirmektedir.

Bu sebebin UAF1 ve UAF2 reaktörlerinin işletilmesinde tek fark olan besleme suyu içerikleri olduğu düşünülmektedir. Tek organik karbon kaynağı olarak TA ile beslenen UAF1 reaktörü içerisinde gerçekleşen biyokimyasal dönüşüm Şekil 4. 26'daki gibidir.



Şekil 4.26. TA'nın anaerobik ortamda parçalanması (Kleerebezem ve ark., 1999d)

Şekil 4. 26'ya göre TA'nın parçalanmasında en az üç bakteri türünün rol aldığı görülmektedir. Bunlar;

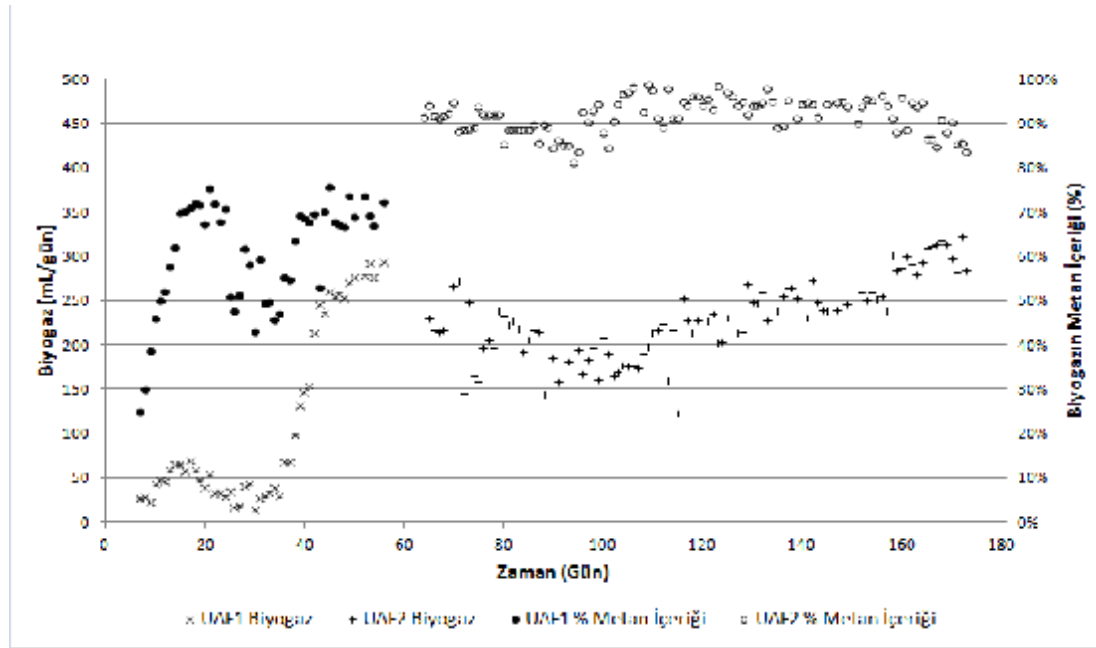
- i. TA'yı asetat ve hidrojen karışımına dönüştüren fermantatif bakteriler, (Ferm)
- ii. Asetatı metan ve bikarbonat karışımına çeviren asetoklastik metanojenler (AcM),
- iii. Bikarbonatı hidrojenle indirgeyerek metan üreten hidrojenotrofik metanojenlerdir (HyM).

Literatürde yapılan çalışmalarda (Fajardo ve ark., 1997; Kleerebezem ve ark., 1999a) TA'nın parçalanmasında ilk aşama olan fermantasyonun enerji üretimi açısından elverişsiz olduğu belirtilerek ($\Delta G = 38,6 \text{ kJ/molTA}$) fermantasyonun devamlılığının ancak ürünleri olan asetik asit ve hidrojeninin birikmesine izin vermeyecek metanojenik bakterilere dayalı olduğu bildirilmiştir. Benzer şekilde metanojenik bakteriler ise yaşamak için fermantasyon safhasının ürünlerine ihtiyaç duymaktadır. Besin açısından birbirine sıkıca bağlı, fermentatif ve metanojenik mikroorganizmalar arasındaki ilişki simbiotik ilişki olarak adlandırılmaktadır. UAF1 reaktöründeki bu simbiotik ilişki yaklaşık 40 günde kurulmuş ve ortamda TA'nın fermentatif ürünleri tespit edilememiştir. Bunun sebebi olarak TA'nın dekarboksilasyonu vasıtasıyla hidrolizini içeren fermantasyon süresinin çok uzun olması ve hidrolitik bakteri büyüme hızlarından daha yüksek büyüme hızlarına sahip olan metanojenlerin parçalanma ara ürünlerini tüketmesi gösterilebilir.

UAF2 reaktörü besleme suyunda bulunan AA'nın hem BA hem de TA parçalanmasını inhibe ettiği yönünde çalışmalar literatürde mevcuttur (Fajardo ve ark., 1997; Kleerebezem ve ark., 1998; Chen ve ark., 2004). Bunun sebebi olarak metanojenik bakterilerin, TA ve BA parçalanmasından açığa çıkan ara ürünlerden ziyade besleme suyundaki AA'yı kullanmaları ve ortamda parçalanma ara ürünlerinin birikmesi sonucu fermentatif ve metanojenik bakteriler arasındaki simbiotik ilişkinin bozulması gösterilebilir. Benzer şekilde TA ve BA'nın birlikte inkübe edildiği deneysel çalışmalarda TA'nın parçalanmasına BA'nın mani olduğu ve TA giderimine ancak ortamdaki BA'nın tamamen tüketilmesinden sonra başlanabildiği bildirilmiştir. Aromatik yapıdaki organik bileşiklerin temel anaerobik parçalanma ara ürünü olan BA'nın oksidasyonu serbest enerji açısından elverişli değildir. Ancak Kleerebezem ve ark., (1998) TA ve BA'nın zayıf asitlik sabitlerine istinaden (sırasıyla, $pK_{a1,2} = 3,5$ ve $pK_a = 4,2$) BA'nın hücre duvarından geçiş hızının daha yüksek olduğuna dair bir hipotezleri mevcuttur. Bunun sonucunda bakteriler enerji ihtiyaçlarını ortamdaki BA'dan temin ederken TA'nın parçalanması ancak biyokütle miktarının artmasına paralel olarak TA'yı tercih etmek zorunda kalan bakteri popülasyonunun artmasına bağlıdır. UAF2 reaktöründeki gecikme safhasının

uzunluğu, BA ve AA varlığında TA'yı parçalama yeteneğine sahip bakteri grubu popülasyonunun yeterli sayıya ulaşması ile alakalı olduğu düşünülmektedir.

Adaptasyon süresi boyunca UAF1 ve UAF2 reaktörlerinde gözlenen bir diğer farklılık da reaktörlerde üretilen biyogaz miktarının yaklaşık değerlerde olmasına rağmen metan içeriklerinin birbirinden farklı olmasıdır. Şekil 4. 27'de reaktörler üretilen biyogaz miktarları ve biyogazların % metan içerikleri sunulmaktadır.



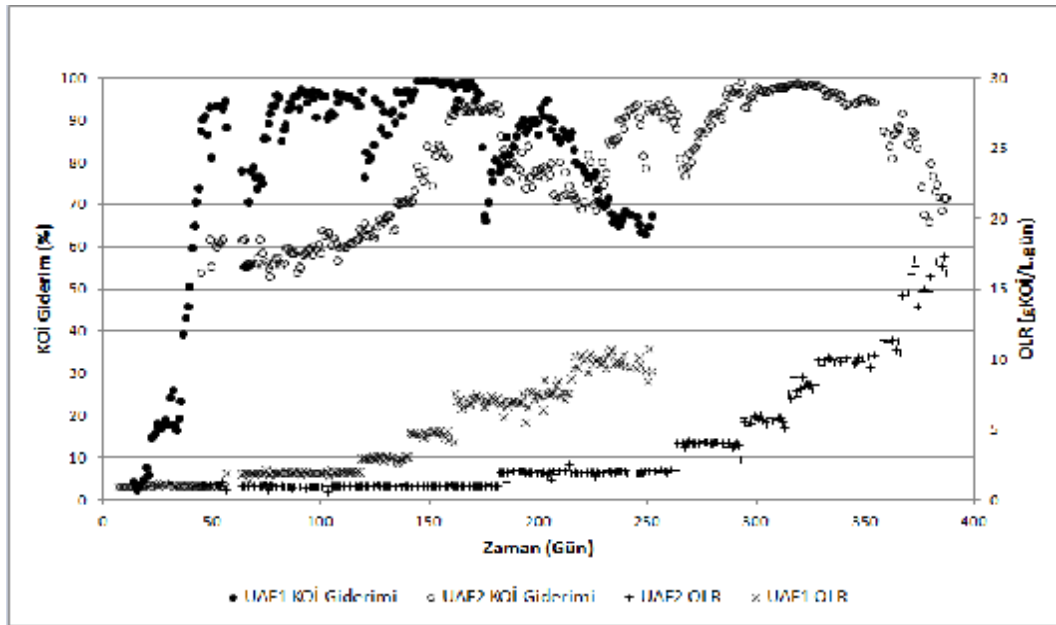
Şekil 4.27. UAF1 ve UAF2 reaktörlerinin biyogaz miktarları ve metan içerikleri

UAF1 reaktörünün kararlı hal safhasında üretilen biyogaz miktarı ortalama 0,271 mL/gün iken bu süre içerisinde biyogazın metan içeriği ortalama % 70 olarak tespit edilmiştir. UAF2 reaktörünün kararlı hal biyogaz üretim değeri ortalama 0,33 mL/gün olup metan içeriği ise ortalama %88 olarak ölçülmüştür. UAF2 reaktöründe, UAF1 reaktörüne nazaran metan içeriği açısından daha zengin biyogaz üretilmesi sebebinin besleme suyunda AA'nın bulunması olduğu düşünülmektedir. Literatürde (Ritman ve McCarty, 2001; Speece, 1996) asetoklastik metanojenlerin toplam metan üretiminin yaklaşık % 70'inden sorumlu olduğu belirtilmektedir. Bu sebepten dolayı, biyogazın zengin metan içeriğinin kaynağının, konsantrasyonu giriş suyu KOİ'sinin %30'na tekabül eden AA olduğu anlaşılabilir. Bu durumun çalışma boyunca yüklenen diğer OLR'ler içinde geçerliliğini koruduğu saptanmış olup yüklemelerde

elde edilen kararlı hal şartlarında ortalama metan içerikleri sırasıyla UAF1 ve UAF2 için % 70 ve % 79'dur.

4.2.3.2. KOİ Giderim Verimlerinin Mukayesesi

Çalışma boyunca UAF1 ve UAF2 reaktörlerine tatbik edilen OLR yüklemeleri ve bu yüklemelere karşı elde edilen KOİ giderim verimleri Şekil 4.28'de sunulmaktadır.



Şekil 4.28. UAF1 ve UAF2 reaktörlerinde OLR'ye karşı KOİ giderim verimleri

Reaktör besleme sularının farklı içeriklerinin sadece adaptasyon süresine etkisi olduğu her bir reaktörden elde edilen benzer değerlerde KOİ giderim verimlerinden anlaşılmaktadır. Çizelge 4.23'de UAF1 ve UAF2 reaktörlerinin işletme OLR'leri ve bu OLR'in kararlı hale ulaştıkları sürelerde elde edilen KOİ giderim verimlerinin ve metan üretimlerinin ortalama değerleri özetlenmiştir.

Çizelge 4.23. UAF1 ve UAF2 reaktörleri performanslarının mukayesesi

| Safha | OLR (gKOİ/L.gün) | | KOİ Giderim Verimi (%) | | Metan Üretimi (L/gün) | |
|-------|---------------------|--------------|---------------------------|------|--------------------------|-------|
| | UAF1 | UAF2 | UAF1 | UAF2 | UAF1 | UAF2 |
| I | 0,98 ± 0,08 | 0,97 ± 0,08 | 90,6 | 92,6 | 0,191 | 0,298 |
| II | 1,91 ± 0,12 | 1,97 ± 0,15 | 93,9 | 90,6 | 0,575 | 0,620 |
| III | 2,93 ± 0,11 | 3,96 ± 0,23 | 92,6 | 89,8 | 0,683 | 1,141 |
| IV | 4,65 ± 0,23 | 5,66 ± 0,24 | 98,5 | 97,3 | 1,304 | 1,721 |
| V | 7,16 ± 0,53 | 7,97 ± 0,44 | 87,5 | 98,3 | 1,820 | 2,727 |
| VI | 9,75 ± 0,53 | 10,21 ± 0,55 | 66,6 | 90,6 | 1,651 | 3,026 |
| VII | - | 16,06 ± 1,40 | - | 72,3 | - | 3,914 |

Şekil 4. 28 ve Çizelge 4,23'ten de takip edilebileceği gibi reaktörlerin KOİ giderim verimleri birbirine oldukça yakındır. UAF1 reaktöründe beslenen OLR'ye karşı yüksek KOİ giderim verimleri ile dikkat çeken safha 141 – 161 günler arasında tatbik edilen IV yüklemelerinde UAF2 reaktöründe benzer büyüklükteki değerler IV ve V. yüklemelerinde gözlenmiştir. Belirtilen yüklemeler için her iki filtre reaktörde de saptanan yüksek KOİ giderim verimleri sebebinin dolgu malzemeleri üzerinde, TA'yı parçalama yeteneğine sahip mikroorganizmaları içeren, biyofilm tabakasının teşekkül etmesi olarak düşünülmektedir. Anaerobik filtrelerin dolgu malzemesi arasında bir yıkanma olmaksızın organik maddeleri parçalama yeteneğine sahip granüler yapıdaki çamurların yanı sıra oluşan biyofilm tabakası reaktörün gösterdiği direncin kaynağı olduğu anlaşılmaktadır. Ancak UAF2 reaktörü besi suyunda bulunan BA ve AA varlığı UAF1 reaktörüne nazaran biyofilm oluşturma sürecinin daha uzun sürdüğü gözlenmektedir

Şekil 4. 28'den görülebileceği gibi, UAF1 ve UAF2 reaktörlerinin son OLR yüklemelerinde geniş bir aralıkta dalgalanmalar yaşanmıştır. Joung ve ark (2009) yaptıkları çalışmada, TA'yı parçalayan mikroorganizmaların OLR ve HRT değerlerindeki dalgalanmalara karşı çok hassas olduklarını vurgulamışlardır.

Aslında organik yüklemenin arttırılmasıyla reaktör performansının düşmesi sadece PTA atıksularının arıtıldığı reaktörlere has olmayıp literatürde, farklı atıksuların arıtıldığı sistemlerde benzer sonuçların gözlemlendiği çalışmalar oldukça fazladır (Gonzalez ve ark., 1998; Pind ve ark., 2003; Yılmaz, 2004; Zhou ve ark., 2007; Kalat, 2011). Bu çalışmaların vardıkları ortak görüş, arttıran organik yüklerle beraber AA, propiyonik asit ve bütirik asit gibi fermantasyon ürünlerinin

metanojenler tarafından tüketilme hızlarını aşacak konsantrasyonlarda üretilmeleridir. Fermantatif ve metanojen mikroorganizmalar arasındaki simbiyotik birlikteliğin yeniden tesisi için OLR'nin düşürülerek metanojenlerin biriken uçucu organik asitleri metana çevirme şartlarının yeniden tesisi salık verilmektedir. Benzer şekilde Kleerebezem ve ark. (1998) yaptıkları çalışmada, 10 mM AA konsantrasyonunun BA parçalanma hızını % 50 düşürdüğünü rapor etmişlerdir. TA parçalanmasının ise AA varlığında geri döndürülemez bir şekilde inhibasyona uğradığını ve TA'nın yeniden parçalanabilmesi için oldukça uzun gecikme safhalarına ihtiyaç duyulduğunu bildirmişlerdir. Bu bulgu, her bir yükleme başında UAF1 ve UAF2 reaktörlerinde görülen kısa dönemli giderim verimi düşüklüğünü daha anlamlı hale getirmektedir. Sürenin kısa olması reaktör içerisindeki biyokütlenin yükleme ile arttırılan AA miktarını yüksek oranlarda tüketmesiyle açıklanabilir. Şayet AA'nın varlığıyla geri dönüşümsüz TA inhibasyonu gerçekleşmiş olması durumunda reaktörün kendini toparlama süresinin çok daha uzun olması beklenmektedir. Fajardo ve ark. (1997) PTA atıksularında bulunan organik bileşenlerin anaerobik parçalanmayı inhibe edecek konsantrasyonlarını bulmak için yaptıkları inhibasyon kinetiği çalışmalarında p-tol ve TA için inhibasyon eşik konsantrasyonlarını, sırasıyla 34 ve >100 mM olarak belirlemişlerdir. Ancak test edilen maksimum konsantrasyon olan 10 mM TA'da asetoklastik metanojenlerin aktivitesinin % 12 azaldığını rapor etmişlerdir. Sonuç olarak OLR ile arttırılan TA miktarının anaerobik mikroorganizmalar üzerinde inhibasyon etkisi yaratmadığı literatürdeki çalışmalarla desteklenmektedir.

Kompleks atıksuların anaerobik proseslerde arıtılması esnasında yaygın olarak görülen bir diğer inhibasyon kaynağı ise elektron alıcısı olarak sülfat ve nitratı kullanan mikroorganizmaların metanojenik mikroorganizmalarla yarışmalı bir rekabete girmesidir (Ritmann ve McCarty, 2001; Speece, 1995). Klerebezem ve ark. (1999b), besleme suyuna ekledikleri 5mM NaSO₄'ün TA parçalanmasına etkilemediğini açıklarken yine 5mM NaNO₃'ün TA parçalanmasını tamamen inhibe ettiğini bildirmişlerdir. Ancak her iki reaktörün de besleme suyunda bu bileşiklerin bulunmaması böyle bir inhibasyonun gerçekleşmesini mümkün kılmamaktadır.

Her iki reaktörün performansının düştüğü son yüklemelerde çıkış suyunda jelatin yapıda oluşumlar gözlenmiş ve yapılan AKM ölçümleri ile bu nicel gözlem doğrulanmıştır. Beyenal ve Lewandowski (2000) reaktörlere beslenen OLR'lerdeki artışın biyofilm tabakalarının yoğunluğunun azalmasındaki ana sebep olduğunu bildirmişlerdir. Reaktörlerde oluşan biyofilm tabakalarının yoğunluğunun azalarak gevşek bir yapıya ulaşmaları neticesinde tutunma kabiliyetlerini yitirerek reaktörden uzaklaşmaları, gözlenen performans düşüklüğünün nedeni olabilir.

Artan yüklerde reaktörlerin performansını düşüren diğer bir sebep olarak da hazırlanan sentetik atıksuyun sodyum muhteviyatının ve iyonik şiddetinin artması olarak düşünülmektedir. Sentetik atıksuyun hazırlanması esnasında TA'nın sodyum tuzuna çevrilmesi için kullanılan NaOH ve akabinde pH ayarlamasında kullanılan HCl miktarı arttırılan organik yüklemelerde yükselmektedir. UAF2 reaktörünün son yüklemesi olan 15g/L.gün değerinde sentetik atıksuyun elektiriksel iletkenliği (Eİ) 18 mS/cm'ye kadar çıkmıştır. McCarty ve McKinney (1961) pH kontrolü esnasında yüksek tuz yüklemelerinin sebep oldukları kation konsantrasyonunun metanojenleri inhibe ettiklerini bildirmişlerdir. Forday ve Greenfield (1983) özellikle Na⁺ iyon konsantrasyonunun anaerobik arıtmada dikkate alınması gerektiğini bildirmişlerdir. Price ve Cheremisnoff (1981) optimum Na konsantrasyonunun 0,23gNa/L olduğunu bildirmişlerdir. UAF1 ve UAF2 reaktörlerinde Na konsantrasyonlarının bu değeri aştığı ölçülen Eİ değerlerinden takip edilebilmektedir.

4.2.4. UAF1 ve UAF2 Reaktörlerinde Kinetik Çalışmalar

Matematiksel modeller, biyolojik proseslerinde bir hipotezi sınamak değişkenler arasındaki ilişkinin önemini saptamak, reaktör tesisinde kılavuzluk yapmak ve deneysel sonuçların değerlendirilmesi için tatbik edilen temel araştırma konusudur. Özellikle askıda yaşayan biyokütle büyüme ve substrat kullanım hızının fonksiyonu olarak türetilen Monod kinetiği ve onun türevleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak Monod kinetik sabitleri olan, μ_{max} ve K_S sabitlerin hesaplanabilmesi için aktif biyokütledeki her bir mikroorganizma grubu için özel çalışmalar gereklidir. Bu nedenle atıksu artıma tesisleri için daha yaklaşık modeller

türetilmiştir (Ahn ve Forster, 2000). Stover ve Kincannon (1982), dönen biyodiskler için, askıdaki büyüyen biyokütle, yapışmış olan biyokütlenin yanında ihmal edilerek diskin yüzey alanını, disk yüzeyine yapışmış olan aktif biyokütle ile ilişkilendirilmişlerdir. Substrat giderimi için sundukları ifadede, disk yüzey alanı askıda büyüyen biyokütlenin konsantrasyonu temsil etmektedir. Modifiye edilmiş modelde, substrat giderme hızı;

$$\frac{dS}{dt} = \frac{U_{\max} \times (Q \times S_i / V)}{K_B + (Q \times S_i / V)} \quad (4.8.)$$

Eşitliğine göre gerçekleştirilmektedir. Bu eşitliğin lineerize edilmesiyle;

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)^{-1} = \frac{V}{Q^*(S_i - S_e)} = \frac{K_B}{U_{\max}} \left[\frac{1}{OLR} \right] + \frac{1}{U_{\max}} \quad (4.9.)$$

eşitliği elde edilir.

$\frac{1}{OLR}$ 'ye karşı $\frac{V}{Q(S_i - S_e)}$ 'e grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğimi, $\frac{K_B}{U_{\max}}$ 'ı verir, y eksenini kestiği yer ise $\frac{1}{U_{\max}}$ 'ı verir.

Stover-Kincannon modelinin kinetik sabitlerinden K_B , doygunluk sabit değeri, U_{\max} ise maksimum kullanım hızı olarak tanımlanmaktadır. UAF1 ve UAF2 reaktörlerinden elde edilen deneysel çalışma bulgularının Modifiye Stover-Kincannon modeline uygulanmasıyla elde edilen kinetik sabitler, işletme halindeki gerçek ölçekli bir anaerobik reaktörün arıtma performansının kontrolü ve tahmin edilmesinde kullanılabileceği gibi yeni tesislerin boyutlandırılması ve işletme parametrelerinin saptanmasında kullanılabilir. Kinetik sabitleri pilot veya laboratuvar ölçekli bir reaktör vasıtasıyla tespit edilmiş bir çalışmanın sonucunda reaktör

içerisindeki substrat kütle dengesinden çıkarılan Eşitlik 4.10 ve Eşitlik 4.11 ile gerekli reaktör hacmi ve çıkış suyu substrat konsantrasyonu tahmin edilebilir.

$$S_e = S_i - \frac{U_{\max} S_i}{K_B + (Q S_i / V)} \quad (4.10.)$$

$$V = \frac{Q S_i}{(U_{\max} S_i / S_i - S_e) - K_B} \quad (4.11.)$$

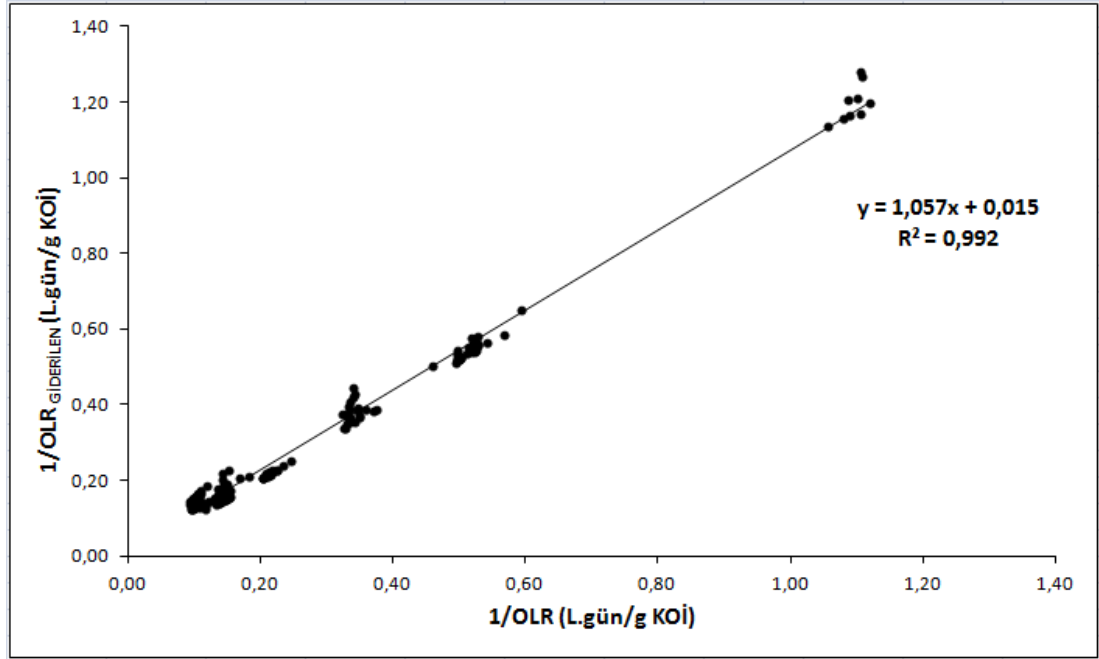
Yu ve ark., (1998) yaptıkları çalışmada anaerobik filtre reaktörlerde, Eşitlik 4.9'a benzer bir denklemin metan üretim kinetiklerinin tespitinde de kullanabileceğini belirmişlerdir. Çalışmalarında biogaz içerisindeki spesifik metan üretimini kullanmışlardır ($\text{m}^3\text{CH}_4/\text{L}_{\text{reaktör}}$). Ahn ve Forster, (2000) özgün metan veriminin, (SMY, $\text{m}^3\text{CH}_4/\text{KOİ}_{\text{Giderilen}}$) daha pratik bir parametre olduğunu belirterek çalışmalarında Eşitlik 4.12'yi kullanarak metan üretimi kinetik sabitlerini elde etmişlerdir.

$$\frac{1}{\text{ÖMV}} = \frac{A}{Y_{\max}} \left[\frac{1}{\text{OLR}} \right] + \frac{1}{Y_{\max}} \quad (4.12.)$$

Burada; Y_{\max} maksimum özgün metan verimi, A ise sabit olarak tanımlanmıştır.

4.2.4.1. UAF1 Reaktöründe Kinetik Çalışma Sonuçları

UAF1 reaktörü için elde edilen verilere $\frac{1}{\text{OLR}}$ 'ye karşı $\frac{V}{Q(S_i - S_e)}$ ifadesinin grafiğe geçirilmesiyle U_{\max} ve K_B sabitleri elde edilmiştir.



Şekil 4.29. UAF1 reaktöründe modifiye Stover-Kincannon modelinin tatbiki

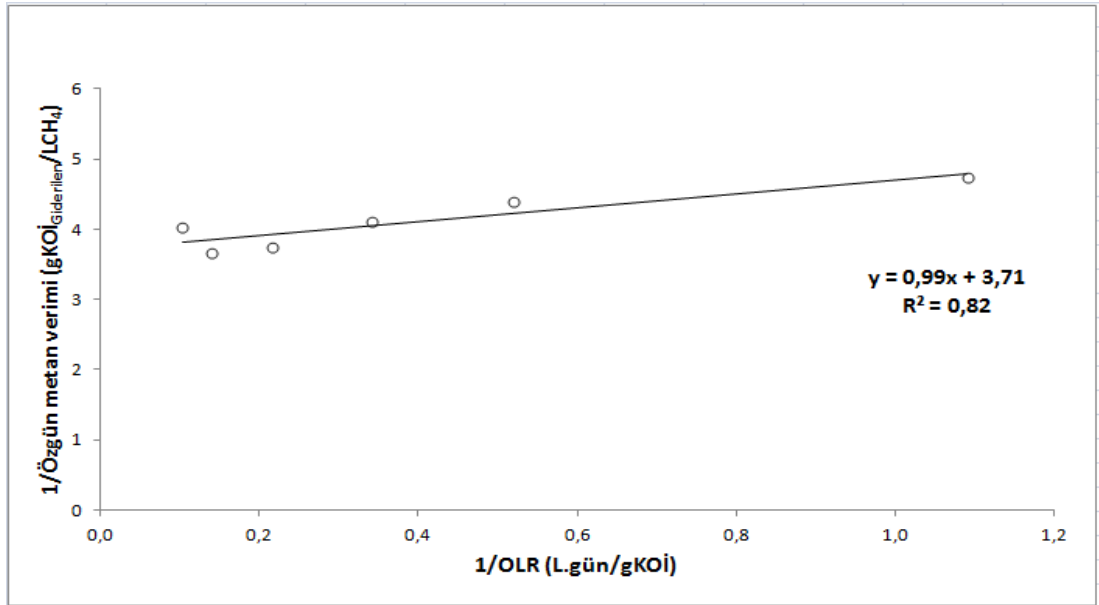
Grafikte eğim $\frac{K_B}{U_{\max}} = 1,057$

ve

$$\frac{1}{U_{\max}} = 0,015 \text{ 'e eşittir.}$$

Sonuç olarak; $U_{\max} = 65,4 \text{ g/Lgün}$, $K_B = 69,1 \text{ g/Lgün}$ olarak bulunur.

Metan üretim kinetik sabitlerinin tespiti için UAF1 reaktörü için elde edilen kararlı hal verilerinin ortalama değerleriyle $\frac{1}{\text{ÖMV}}$ 'ye karşı $\frac{1}{\text{OLR}}$ ifadesinin Şekil 30'da gösterildiği gibi grafiğe geçirilmesiyle Y_{\max} ve A sabitleri elde edilmiştir.



Şekil 4.30. UAF1 reaktöründe metan üretim kinetiklerinin saptanması

Grafikte eğim $\frac{A}{Y_{\max}} = 0,99$

ve

$$\frac{1}{Y_{\max}} = 0,015 \text{ 'e eşittir.}$$

Sonuçta; UAF1 reaktörü için metan üretim kinetik sabitleri;

$$Y_{\max} = 0,269 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{KOİ}_{\text{Giderilen}}$$

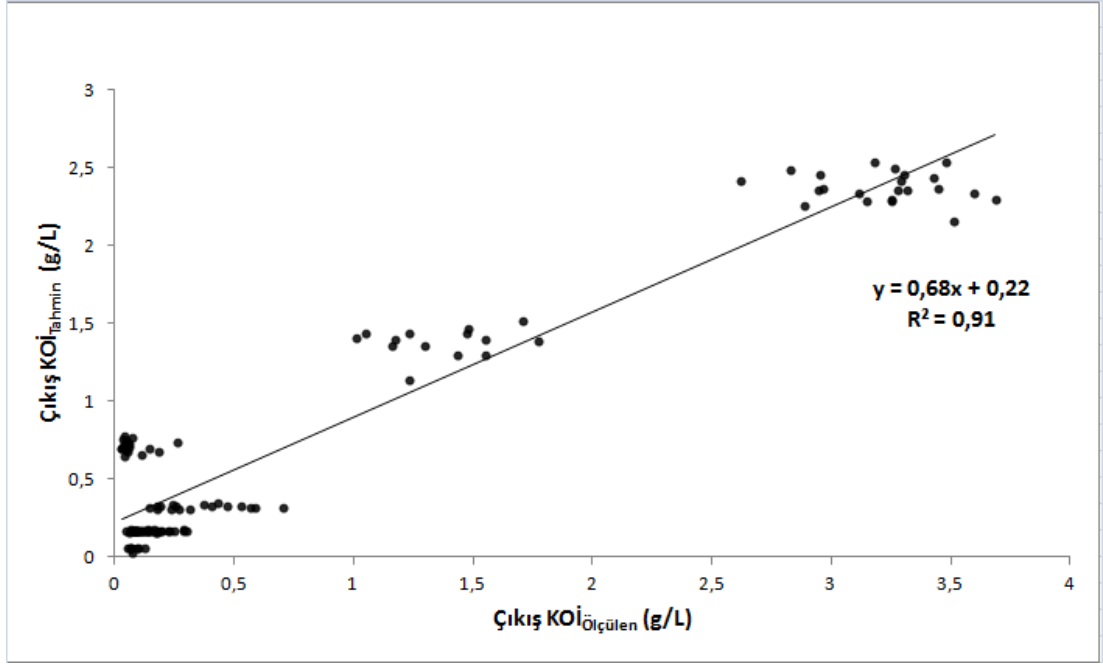
ve

$$A = 0,266$$

olarak tespit edilmiştir.

Bu değer UAF1 reaktöründe adaptasyon süresi ve stabilitenin bozulmaya başladığı V ve VI. yüklemeler dışındaki ortalama metan verimi ile iyi bir ilişki göstermektedir (0,25 ila 0,3 LCH₄/gKOİ_{giderilen}).

Elde edilen U_{\max} ve K_B kinetik sabitlerinin Eşitlik 4.10'da yerine konulmasıyla kinetik model vasıtasıyla elde edilen tahmini KOİ çıkış değerlerine karşılık reaktör çıkış suyu KOİ değerlerinin arasındaki ilişki Şekil 4.31' de görülmektedir.

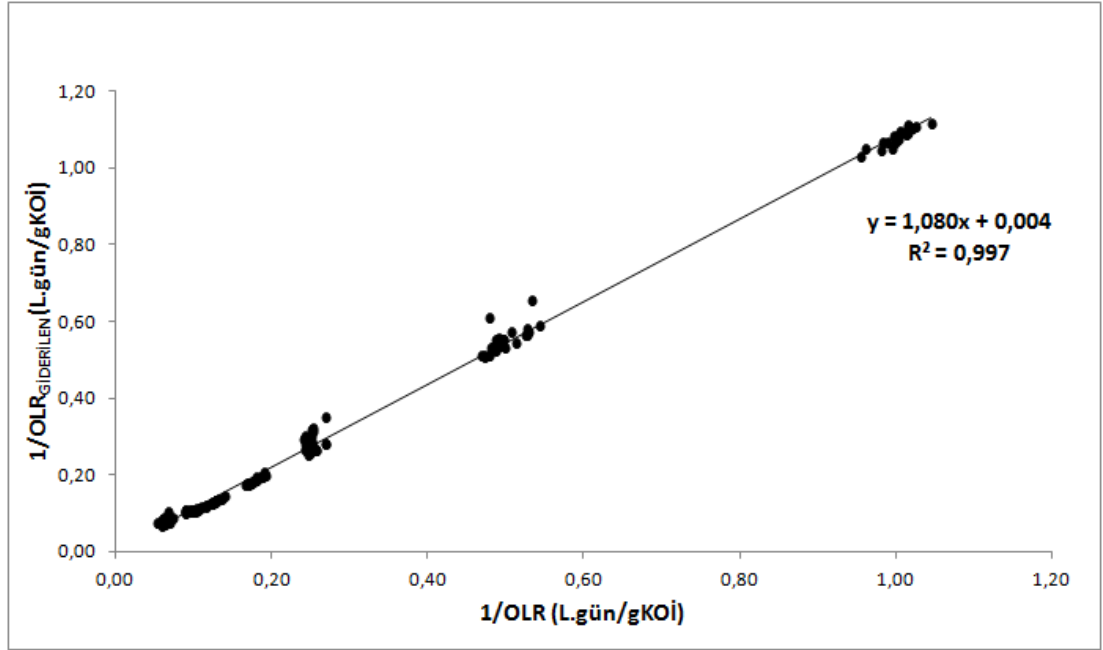


Şekil 4.31. UAF1 reaktöründe ölçülen ve tahmin edilen KOİ değerlerinin mukayesesi

UAF1 reaktörü çıkış su değerlerine, göre elde edilen modifiye Stover-Kincannon modeli kinetik sabitleri ile hesaplanan tahmini çıkış suyu değerleri arasında iyi bir ilişki ($R^2 = 0,91$) gözlenmiştir. Reaktörde biyofilm teşekkülü ile en yüksek KOİ giderim verimlerinin gözlendiği V. yüklemede çıkış suyu KOİ değerlerinin oldukça düşük olması nedeniyle, tahmini KOİ değerlerinin elde edilen doğrudan sapma gösterdiği izlenebilir. Ancak yine de bu sonuç, Modifiye Stover-Kincannon modelinin tek karbon kaynağı olarak TA'nın verilmesi durumunda çıkış konsantrasyonunun tahmininde başarılı bir şekilde kullanılabileceğinin bir göstergesidir.

4.2.4.2. UAF2 Reaktöründe Kinetik Çalışma Sonuçları

UAF2 reaktörü için elde edilen kararlı hal verileriyle hesaplanan ve $\frac{1}{OLR}$ 'ye karşı $\frac{V}{Q(S_i - S_e)}$ ifadesinin grafiğe geçirilmesiyle U_{max} ve K_B sabitleri elde edilmiştir.



Şekil 4.32. UAF2 reaktöründe modifiye Stover-Kincannon modelinin tabiki

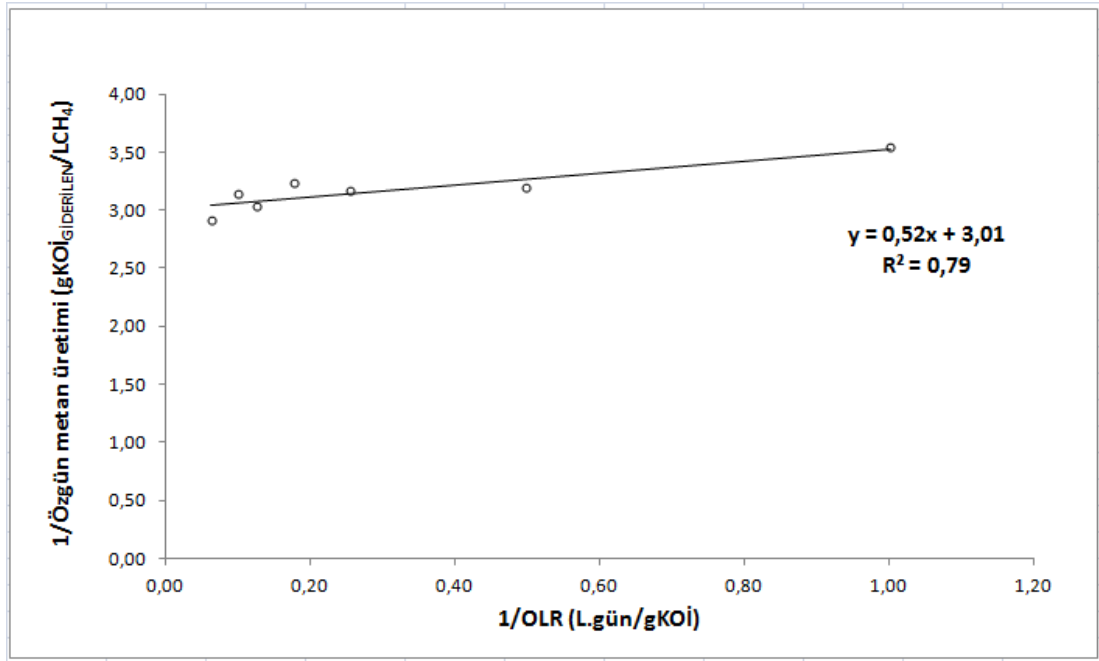
Grafikte eğim; $\frac{K_B}{U_{\max}} = 1,080$

ve

$\frac{1}{U_{\max}} = 0,004$ 'e eşittir.

Sonuç olarak; $U_{\max} = 270$ g/L.gün, $K_B = 290$ g/L.gün olarak bulunur.

Metan üretim kinetik sabitlerinin tespiti için UAF2 reaktörü için elde edilen kararlı hal verilerinin ortalama değerleriyle $\frac{1}{ÖMV}$ 'ye karşı $\frac{1}{OLR}$ ifadesinin Şekil 4.33'de gösterildiği gibi grafiğe geçirilmesiyle Y_{\max} ve A sabitleri elde edilmiştir.



Şekil 4.33. UAF2 reaktöründe metan üretim kinetiklerinin saptanması

Grafikte eğim $\frac{A}{Y_{\max}} = 0,52$

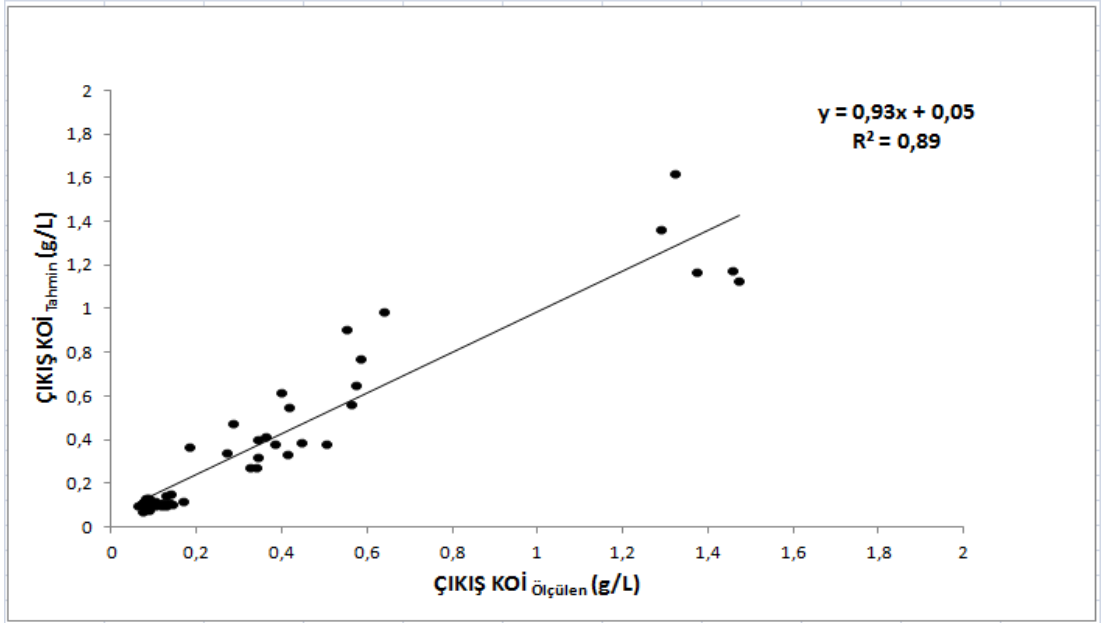
ve

$\frac{1}{Y_{\max}} = 3,01$ 'e eşittir.

Sonuç olarak; $Y_{\max} = 0,332 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{KOİ}_{\text{Giderilen}}$, $A = 0,171$ olarak tespit edilmiştir.

Kinetik modelin uygulanması ile elde edilen Y_{\max} 'ın değeri UAF2 reaktöründe elde edilen ortalama metan verimi ile iyi bir ilişki göstermektedir (0,32 LCH₄/gKOİ_{giderilen}).

Modifiye Stover-Kincannon modelinin reaktörden elde edilen verilere uygulanması ile saptanan U_{\max} ve K_B kinetik sabitlerin Eşitlik 4.10'da yerine konulmasıyla kinetik model vasıtasıyla tahmin edilen KOİ çıkış değerlerine karşılık reaktör çıkış suyu KOİ değerlerinin arasındaki ilişki Şekil 4.34' de görülmektedir.



Şekil 4.34. UAF2 reaktöründe ölçülen ve tahmin edilen KOİ değerlerinin mukayesesi

UAF2 reaktörü çıkış su değerlerine, göre elde edilen modifiye Stover-Kincannon modeli kinetik sabitleri ile hesaplanan tahmini çıkış suyu değerleri arasında iyi bir ilişki ($R^2=0,89$) gözlenmiştir. Özellikle VI ve VII. OLR yüklemelerinde düşen reaktör verimi çıkış suyu KOİ değerleri ile tahmini KOİ değerlerinin elde edilen doğrunun sapmasına neden olmuştur. Daha düşük yüklemelerde ise model kinetik sabitleri başarı ile çıkış suyu KOİ değerlerini ön görebilmektedir. Ancak yine de bu sonuç, Modifiye Stover-Kincannon modelinin PTA atıksularının yukarı anaerobik filtre reaktör vasıtasıyla arıtılmaları durumunda çıkış konsantrasyonunun tahmininde başarılı bir şekilde kullanılabileceğinin bir göstergesidir.

4.2.4.3. UAF1 ve UAF2 Reaktöründe Kinetik Çalışma Sonuçları

UAF1 ve UAF2 reaktörleri için elde edilen maksimum substrat konsantrasyonları, U_{max} ve doyumluk sabiti olarak da adlandırılan K_B sabiti, oldukça farklı bulunmuştur (Çizelge 4.24). Bu farklılığın sebebi, besleme suyu içeriklerinin değişik olması ile açıklanabilir. Özellikle UAF2 reaktöründe elde edilen yüksek

kinetik sabitlerden anaerobik ortamda kolayca parçalanabilen AA ve BA'nın sorumlu olduğu düşünülmektedir.

Her iki reaktörde de elde edilen U_{max} ve K_B değerlerinin birbirine yakın olması, özellikle reaktör performansının korunduğu yüklemelerde, substrat tüketimi ile bakteriyel büyüme hızı arasında 1. mertebeden bir ilişkinin olduğunun bir göstergesidir. Ancak artan yüklemelerde giderilen substrat kullanım konsantrasyonunda önemli bir değişim gözlenmemesinin sebebi olarak doygunluk şartlarında ilişkinin 0. mertebeden yürüdüğünü düşündürmektedir. Diğer bir deyişle, arttırılan substrat konsantrasyonuna rağmen giderilen substrat miktarının durağan bir seyir izlemesi olarak açıklanabilecek bu durumun sebebi reaktörlerdeki bakterilerin substrat kullanma hızının substrat ilavesinden bağımsızlaşmasıdır. Bu sonuca dayanarak reaktör içerisinde TA'yı parçalayan mikroorganizma popülasyonunun kararlı hal popülasyonuna ulaştığı yani çoğalma hızı ile ölüm hızının birbirine eşitlendiği düşünülmektedir. Çizelge 4.24'de UAF1 ve UAF2 reaktörlerinde modifiye Stover-Kincannon modelinin tatbiki neticesinde elde edilen kinetik sabitler özetlenmiştir.

Çizelge 4.24. UAF1 ve UAF2 reaktörleri için Stover-Kincannon kinetik sabitler

| Reaktör | Kinetik Sabitler | | |
|---------|-----------------------|-------------------|--|
| | U_{max} (g/Lgün) | K_B (g/Lgün) | Y_{max} ($m^3CH_4/KOI_{Giderilen}$) |
| UAF1 | 65,4 | 69,1 | 0,269 |
| UAF2 | 270 | 290 | 0,332 |

Literatürde PTA atıksularının farklı tasarımlı anaerobik filtre reaktörlerle arıtıldığı çalışmalar mevcuttur. Ancak bu çalışmalarda herhangi bir kinetik uygulamasının sonuçları rapor edilmemiştir. Bu sebepten dolayı değişik endüstrilerin atıksularının arıtıldığı reaktörlerde Stover-Kincannon modelinin uygulamasından elde edilen kinetik sabitlerle çalışmada ulaşılan kinetik sabitler mukayese edilmiştir.

UAF1 reaktörünün kinetik sabitleri literatürde elde edilen değerlere oldukça yakınken UAF2 reaktörü kinetik sabitleri oldukça yüksektir. PTA atıksuları KOI 'sinin yaklaşık % 50-60'nın oluşturan BA ve AA elde edilen yüksek kinetik

sabitlerin sebebi olurken anaerobik ön arıtımın PTA atıksularının arıtılmasında verimli bir şekilde uygulanabileceğinin de göstergesidir.

Çizelge 4.25. Farklı substrat ve reaktörler için Stover-Kincannon kinetik sabitlerin karşılaştırılması

| Kaynak | Substrat Kaynağı | Reaktör Tipi | U_{max} (g/Lgün) | K_B (g/Lgün) |
|--------------------------------|------------------|--------------|--------------------|----------------|
| Bu çalışma (2012) | TA | UAF | 65,4 | 69,1 |
| | TA+BA+AA | UAF | 270 | 290 |
| Kalat (2011) | BYSRA | AF | 52,083 | 62,281 |
| Şentürk ve ark. (2010) | PCÜA | AKR | 22,925 | 23,586 |
| Wang ve ark. (2009) | MA | AAYR | 89,3 | 102,3 |
| Priya ve ark. (2009) | FİA | YAPYR | 3,4 | 4,6 |
| Yılmaz ve ark. (2008) | KS | AF | 86,21 | 104,15 |
| Sandhya ve Swaminathan (2006) | TA | HYAASFR | 31,69 | 45,37 |
| Kapdan (2005) | STA | APCR | 12,99 | 37,69 |
| Işık ve Sponza (2005) | STA | YAÇÖR | 7,5 | 8,2 |
| Büyükkamacı ve Filibeli (2002) | SA | AHR | 83,3 | 186,23 |
| Ahn ve Forster (2000) | SNA | AF | 49,8 | 50,6 |
| Yu ve ark. (1998) | SFA | AF | 83,33 | 85,5 |

BYSRA:Bitkisel yağ sanayi rafinasyon atıksuyu, PCÜA: patates cipsi üretim atıksuları, MA: mandıra atıksuyu, FİA: formaldehit içeren atıksu, KS:kağıt sanayi atıksuyu, TA : tekstil atıksuyu, STA: simule tekstil atıksuyu, SA: sentetik atıksu, SNA:simule nişasta atıksuyu SFA:soya fasulyesi atıksuyu

UAF: yukarı akışlı anaerobik filtre, AF: anaerobic filtre, AKR: anaerobik kontak reaktör, AAYR: anaerobik akışkan yatak biyofilm reaktör, YASF: yukarı akışlı anaerobik sabit filtre, HYAASFR: hibrit yukarı akışlı anaerobik sabit film reaktör, APCR: anaerobik paket kolon reaktör, YAÇÖR: yukarı akışlı çamur örtü reaktör, AHR: anaerobic hibrid reaktör, YAPYR: yukarı akışlı paket yatak reaktör.

4.2.4.4. Kinetik Çalışmaların Tatbiki

Gerçek PTA atıksularının simüle edilmesiyle hazırlanan sentetik atıksu ile beslenen UAF2 reaktöründe elde edilen Stover-Kincannon Kinetik model sabitleriyle gerçek boyutlu bir reaktör tasarımı gerçekleştirilmek istenmiştir. Bu amaçla Çizelge

4. 26'da verilen, Tayvan'da saf tereftalik üreten bir fabrikanın atıksu ve işletim parametreleri kullanılmıştır (Macarie, 2000).

Çizelge 4.26. Gerçek ölçekli arıtma tesisi işletim parametreleri (Macarie, 2000)

| | Capco Co. | Stover-Kincannon modeli tatbiki |
|---------------------------------|-----------|------------------------------------|
| Yıl | 1989 | 2012 |
| Ülke | Tayvan | Türkiye |
| Üretim | PTA | PTA |
| Reaktör tipi | DSFF | UAF |
| Reaktör hacmi (m ³) | 2 x 5000 | 1250 |
| KOİ (g/L) | 10 | 10 |
| OLR (gKOİ/L.gün) | 4 | 10 |
| Giderim (%) | 80 | 80 |
| İnşa eden | Amoco | - |

Fabrikanın işletme parametrelerinden HRT ve girişi suyu seyreltme oranı tam olarak anlayamamış olsa da atıksu KOİ değeri ve OLR değerlerinden ya HRT'nin 2,5 gün ya da seyreltme oranının 0,4 olduğu görülmektedir. Bu sebeple yapılan tasarımda yaklaşık 400 gün işletilen UAF2 reaktörünün işletme parametreleri göz önünde bulundurularak HRT değeri 1 gün olarak alınmış ve geri devir vasıtasıyla seyreltme olmadığı düşünülmüştür. Ayrıca hesaplamalarda UAF2 reaktöründe elde edilen kararlı hal giderim verimi yerine (%90) daha düşük olan ve Çizelge 4.26'da verilen değer alınarak (%80) çıkış suyu KOİ değeri belirlenmiştir. Bu durumda U_{\max} ve K_B sabitlerinin Stover-Kincannon modelinde yerine konulmasıyla reaktör hacmi;

$$V = \frac{Q S_i}{(U_{\max} S_i / S_i - S_e) - K_B} \quad (4.11)$$

ifadesine göre hesaplandığında;

$$V_{\text{REAKTÖRSİVİ}} = \frac{4000 \times 10}{\left(\frac{270 \times 10}{10 - 2} \right) - 290} \Rightarrow 842 \text{ m}^3 \cong 850 \text{ m}^3$$

olarak hesaplanmıştır. Elde edilen hacim, reaktörün tamamen sıvı kısmını tanımlamaktadır. UAF2 reaktöründeki dolgu malzeme hacminin gerçek boyutlu reaktöre adapte edilmesiyle yaklaşık 120 m³ dolgu malzemesi gerektiği hesaplanmıştır. Bu hacmin reaktör hacmine eklenmesiyle efektif reaktör hacmi;

$$V_{REAKTÖR} = V_{SIVI} + V_{DOLGU}$$
$$\Rightarrow 850 + 120 = 970 m^3$$

olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu reaktör hacmi OLR ve HRT'deki olası şok yüklemelere karşı % 25 değerinde bir emniyet katsayısı ile çarpıldığında reaktörün efektif hacmi;

$$V_{REAKTÖR} = 970 \times 1,25 = 1213 \cong 1250 m^3$$

olarak hesaplanmaktadır.

Bu değer hali hazırda işletilen reaktör hacminden oldukça düşüktür. Ancak burada göz ardı edilmemesi gereken işletme parametresi HRT ve/veya seyreltme oranıdır. Her iki durumun da reaktör dizaynına katkısı dikkate alınarak yapılan değişimlerle hacim 2,5 kat artarak 3125 m³'e çıkmaktadır. Ancak bu durumda dahi halihazırda işletilen reaktör hacminin yaklaşık üçte birine denk gelmektedir.

Veiga ve ark., (1994) balık işleme atıksularının anaerobik arıtılmasını araştırdıkları çalışmada, anaerobik filtreler (AF) ile aşağı akışlı sabit yataklı filtrelerin (DSFF) performanslarını karşılaştırmışlardır. Sonuçta, AF'lerde daha yüksek organik yüklemelerde DSFF reaktör dizaynına göre daha iyi giderim verimleri elde ettiklerini bildirerek bu tür atıksuların arıtılmasında AF'lerin kullanımının elverişli olduğunu vurgulamışlardır.

Sonuç olarak PTA atıksuyu göz önünde bulundurulduğunda UAF reaktör tipinin yerinde bir tercih olabileceği ön görülmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Birbirine özdeş iki adet yukarı akışlı anaerobik filtre reaktör (UAF1 ve UAF2) tereftalik asidin anaerobik ortamda parçalanabilirliğinin incelenmesi için içeriği birbirinden farklı sentetik atıksular ile işletilmiştir. Deneysel çalışma sürecinden açığa çıkan sonuçlar:

1- Tek karbon kaynağı olarak TA'nın verildiği UAF1 reaktöründe çalışma boyunca ortalama KOİ giderim verimi % 88 olarak tespit edilmiştir.

2- TA + BA + AA karışımı ile beslenen UAF2 reaktöründe çalışma boyunca ortalama KOİ giderim verimi % 90 olarak tespit edilmiştir.

3- UAF1 reaktöründe metan giderim veriminin $0,25 \text{ LCH}_4/\text{gKOİ}_{\text{Giderilen}}$ ve üretilen biyogazın metan içeriğinin % 70 olduğu tespit edilmiştir.

4- UAF1 reaktöründe metan giderim veriminin $0,32 \text{ LCH}_4/\text{gKOİ}_{\text{Giderilen}}$ ve üretilen biyogazın metan içeriğinin % 79 olduğu tespit edilmiştir.

5- TA'nın anaerobik ortamda sorunsuzca parçalanabildiği ve denenen en yüksek konsantrasyonda dahi ($6,92 \text{ gTA/L}$; $41,7\text{mM}$) giderim verimini % 50 azaltan inhibasyon etkisinin bulunmadığı tespit edilmiştir.

6- PTA atıksularının temel organik bileşenleri olan AA ve BA'nın TA'nın parçalanması ve adaptasyon süresi üzerinde olumsuz etkileri tespit edilmiştir. UAF1 reaktöründe adaptasyon süresi 45 gün iken bu süre UAF2 reaktöründe yaklaşık 3,5 kat uzun olup 155 gündür.

7- TA parçalanmasının adaptasyon süresi ve giderim verimi üzerine aşı çamur kaynağının etkisinin sınırlı olduğu gözlenmiştir.

8- UAF1 reaktöründe 10 gKOİ/L OLR yüklemesinde TA giderimi %70 olarak gerçekleşirken UAF2 reaktöründe 15 gKOİ/L.gün yüklemesinde, TA giderim verimi %50'ye düşmüştür.

9- Atıksu bileşiminde AA ve BA varlığının, adaptasyon süresi ve giderim verimlerinin yanı sıra filtre reaktörlerin biyofilm oluşturma sürelerine de olumsuz etkilemektedir.

10- Anaerobik filtre reaktörlerin ortalama % 90'lık kararlı hal KOİ giderimi ile literatürde TA'nın parçalanması için denenen reaktör konfigürasyonlarından daha etkili olduğu saptanmıştır.

11- Her iki reaktörde de düzgün işletme koşulları sağlandığında alkalinite ilavesinin gerekli olmadığı tespit edilmiştir. Reaktörlerin çıkış suyu alkalinite değerleriyle metan üretimi ve organik madde giderim verimleri arasında güçlü bir ilişki tespit edilmiştir.

12- UAF1 reaktörü için substrat kullanım hızına dayalı olarak uygulanan Stover-Kincannon modelinin kinetik sabitleri $U_{\max} = 65,4$ (g/L.gün), $K_B = 69,1$ (g/L.gün) ve $\text{ÖMV} = 0,269$ ($m^3 CH_4 / KOI_{Giderilen}$) olarak tespit edilmiştir.

13- UAF2 reaktörü için substrat kullanım hızına dayalı olarak uygulanan Stover-Kincannon modelinin kinetik sabitleri $U_{\max} = 270$ (g/L.gün), $K_B = 290$ (g/L.gün) ve $\text{ÖMV} = 0,332$ ($m^3 CH_4 / KOI_{Giderilen}$) olarak tespit edilmiştir.

14- Elde edilen Stover-Kincannon kinetik sabitlerinin reaktör dizaynı ve çıkış suyu kalite tahmininde başarı ile kullanılabilir olduğu bulunmuştur.

15- Yaklaşık % 50-60'ı kolay parçalanabilir organik bileşiklerden oluşan PTA atıksularının ön arıtımı için anaerobik proseslerin göz ardı edilmemesi gereken bir seçenek olduğu öngörülmektedir.

16- PTA atıksularının parçalanma mekanizmasının karmaşıklığından dolayı performans parametrelerinin işletme esnasında dikkatli bir şekilde takip edilmesi ve OLR ve HRT'nin akılcı bir işletme stratejisi ile optimizasyonunun gerektiği anlaşılmaktadır.

17- PTA atıksularının anaerobik parçalanmasında BA ve AA kaynaklı inhibasyonu önleyeceği için anaerobik reaktörlerin aşamalı olarak tesis edilmesi önerilmektedir.

18- Uzun adaptasyon sürelerinde deşarj standartlarının sağlanması için anaerobik bir reaktörü takiben zor parçalanabilen organik bileşikler için ileri oksidasyon proseslerinin uygulanabileceği öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- AHN, J. H., FORSTER, C. F., 2000. Kinetic analyses of the operation of mesophilic and thermophilic anaerobic filters treating a simulated starch wastewater. *Process Biochemistry*, 36, 19-23.
- ANDERSON, G. K., DONNELLY, T., McKEOAWN, K. J., 1982. Identification and control of inhibition in the anaerobic treatment of industrial wastewater. *Process Biochemistry*, 17, 28-32.
- ANDERSON, G. K., YANG, G., 1992. pH control in anaerobic treatment of industrial wastewater. *J. Environmental Engineering ASCE*, 118, 551-567.
- ANDERSON, K., SALLIS, P., UYANIK, S., 2003. Anaerobic treatment processes. Chp 24, In: *Handbook of water and wastewater microbiology*. Mara, D., Horan, N (Ed), Academic Press, Elsevier, London, UK, 391-427.
- ANDREW, G. K., SAW, C. B., 1986. State of the art of anaerobic digestion for industrial application in the UK. In: *Proceedings of the 39th Industrial Waste Conference*, pp 783-793, Purdue University India.
- APHA, AWWA, WEF, 2005. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21th ed*, Washington D.C
- BARBER, W. P., STUCKLEY, D. C., 1999. The use of the anaerobic baffled reactor (ABR) for wastewater treatment: A review. *Water Research*, 33, 1559-1578.
- BATCHMAN, A., BEARD, V. L ., McCARTY, P. L ., 1983. Comparison of fixed-film reactors with a modified sludge blanket reactor. In: *Proceedings of the 1st Int. Conf. on Fixed Film Biological Processes*, pp 1192-1211. Noyes Date Corporation, New Jersey.
- BEMIS, A.G., DINDORF, J.A., HORWOOD, B., SAMANS, C., 1982. Phthalic acids and other benzenepolycarboxylic acids.. In: *Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. H.F. Mark, D.F. Othmer, G., Ovenberg, G.T. Seaborg, M. Grayson, D. Eckroth (eds) Vol 17. John Wiley and Sons, New York, pp. 732-777.

- BENEFIELD, L. D., RANDALL, C. W., 1980. Biological process design for wastewater treatment. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey.
- BERNE, F., CORDONNIER, J., 1995. Industrial water treatment, Refining Petrochemicals and Gas Processing Techniques. Gulf Publishing Company, France.
- BEYENAL, H., LEWANDOWSKI, Z., 2000. Combined effects of substrate concentration and flow velocity on effective diffusivity in biofilms. *Wat. Res.* 34, (2), 528-538.
- BLUM, D.J.W., SPEECE, R.E., 1991. A database of chemical toxicity to environmental bacteria and its use in interspecies comparisons and correlations. *Research Journal Water Pollution Control Federation*, 63, 198- 207.
- BÜYÜKKAMACI, N., FİLİBELİ, A., 2000. Determination of kinetic constants of an anaerobic hybrid reactor. *Process Biochemistry*, 38, 73-79.
- CALLEJA, G. B., ATKINSON, D. R., GARROD, D. R., 1984. Aggregation group report. In: K. C. Marshall (ed). *Microbial adhesion and aggregation*, pp 303-321. Springer Verlag, Berlin.
- CARMICHEAL, J.B. STRZEPEK, K.M., 1987. Industrial water use and treatment practices. Published by Cassel Tycooly, Philadelphia USA for United States Nations Industrial Development Organization (UNIDO).
- CHEN, C. L., MACARIE, H., RAMIREZ, I., OLMOS, A., ONG, S. L., MONROY, O., WEN-TSO, L., 2004. Microbial community structure in a thermophilic anaerobic hybrid reactor degrading terephthalate. *Microbiology*, 150, 3429-3440.
- CHENG, S. S., HO, C. Y., WU, J.H., 1997. Pilot study of UASB process treating PTA manufacturing wastewater. *Water Science and Technology*, 36, 73-82.
- CHEREMISINOFF, N. P., 1996. *Biotechnology for waste and wastewater treatment*. Chp 1. Biotechnology for industrial and municipal wastes. Noyes Publications, Westwood, New Jersey, USA.

- CHEREMISINOFF, N.P., 2002. Handbook of water and wastewater treatment technologies. Chp 1. An overview of water and wastewater treatment, pp 1-60. Butterworth-Heinemann, Boston, USA.
- CHOU, W. L., SPEECE, R. E., SIDDIQI, R. H., McKEON, K., 1978. The effect of petrochemical structure on methane fermentations toxicity, *Prog. Wat. Technol.*, 10, 545-558.
- COHEN, A., 1983. Two-phase digestion of liquid and solid wastes. In: R. L. Wentworth et al (ed), 3th Int. Symp. on Anaerobic Digestion, pp 91- 106. Cambridge University Press, Massachusetts.
- CREPALDI, E. L., TRONTO, J., CARDOSO, L. P., VALIM, J. B., 2002. Sorption of terephthalate anions by calcined and uncalcined hydrotalcite-like compounds. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 211, 103-114.
- DAHAB, M. F., 1982. Effects of media design on anaerobic filter performance. Ph.D. dissertation, Iowa State, University, Ames, Iowa.
- DAI, G, CUI, L., SONG, L., GONG, N., CHEN, J., ZHAO, R., WANG, S., CHANG, H.C., WANG, X., 2005. Terephthalic acid occupational exposure and its effect on organ functions in fiber workers. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 20, 2009-214.
- De ZEEUW, W., 1987. Granular sludge in UASB reactors. In: Proceedings of the GASMAT Workshop, pp 132-145. Lunteren, The Netherlands.
- DESHMUKH, N. A., GOEL, V. S., JOSHI, J. B., METHEW, T., 2005. Kinetics of aerobic biological oxidation of purified terephthalic acid plant waste. *Process Safety and Environmental Protection*, 83, 224-230.
- DOLFING, J., TIEDJE, J. M., 1988. Acetate inhibition of methanogenic, syntrophic benzoate degradation. *Applied and Environmental Microbiology*. 54, 1871-1873.
- DUFFEL, J., 1993. Anaerobe behandeling van organische zuren. National Conference on anaerobic treatment of complex wastewaters, Breda, The Netherlands.

- ECKENFELDER, W. W., ENGLANDE, A. J., 1996. Chemical/petrochemical wastewater management: past, present and future. *Water Science and Technology*, 34, 1-7.
- FAJARDO, C., GUYOT, J.P., MACARIE, H., MONROY, O., 1997. Inhibition of anaerobic digestion by terephthalic acid and its aromatic by products. *Water Science and Technology*, 36, 83-90.
- FAN, L., ZHANG, L., SHEN, J., WANG, S., CHEN, H., 2007. Study on recovery and refining of TA from alkali reduction wastewater. *Desalination*, 206, 353-357.
- FLORES, E.R., MACARIE, H., MORIER, F, 2006. Application of biological treatment systems for chemical and petrochemical wastewaters. In: *Advanced biological treatment processes for industrial wastewater*. F.J. Cervantes, S.G. Pavlostasthis, A. C. van Haandel (Ed): IWA publishing, London, pp. 267 – 293.
- FORDAY, W., GREENFIELD, P.F., 1983. Anaerobic digestion. *Effluent and Water Treatment Journal*, 23, 405-413.
- GAVALA, H. N., MONDRAGON, F. A., IRANPOUR, R., AHRING, B. K., 2003. Biodegradation of phthalate esters during the mesophilic anaerobic digestion of sludge. *Chemosphere*, 52, 673-682.
- GERARDI, M. H., 2003. *The microbiology of anaerobic digesters*. John Wiley & Sons Publishers, England. pp 1-51.
- GIJZEN, H. J., BERNAL, E., FERRER, H., 2000. Cyanide toxicity and cyanide degradation in anaerobic wastewater treatment. *Water Research*, 34, 345-350.
- GONZALEZ, J. S., RIVERA, A., BORJA, R., SANCHEZ, E., 1998. Influence of organic volumetric loading rate, nutrient balance and alkalinity: COD ratio on the anaerobic sludge granulation of an UASB reactor treating sugar cane molasses. *Int. Biodeterioration & Biodegradation*, 41, 127-131.

- GRADY, C.P.L., DAIGGER, G. T., LIM., 1999. Anaerobic Digestion. In Biological wastewater treatment. 2th. Edt. Chp 11., pp 561- 595. Marcel Dekker, Inc., New York, USA.
- GUJER, W., ZEHNDER, A. J. B., 1983. Conversion processes in anaerobic digestion. *Water Science and Technology*, 15, 127- 167.
- GULYAS, H., 1997. Process for the removal of recalcitrant organics from industrial wastewaters. *Water Science and Technology*, 36, 9-16.
- GUNNERSON, C. G., STUCKLEY, D. C. 1986. Anaerobic digestion: principles and practices for biogas system, The World Bank Technical Paper Number 49, Washington DC.
- GUYOT, J.P., MACARIE, H., NOYOLA, A., 1990. Anaerobic digestion of a petrochemical wastewater using the UASB process. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 24, 579-589.
- HAJARNIS, S. R., RANADE, D. R., 1994. Effects of propionate toxicity on some methanogens at different pH values and in combination with butyrate. 7th Int. Sym. on Anaerobic Digestion Cape Town, South Africa.
- HICKEY, R. F., VANDERWIELLEN, J., SWITZENBAUM, M. S., 1989. The effects of heavy metals on methane production and hydrogen and carbon monoxide levels during batch anaerobic sludge digestion. *Water Research*, 23, 207-218.
- HOVIOUS, J. C., CONVEY, R.A., GANZE, C. W., 1973. Anaerobic lagoon pretreatment of petrochemical wastes. *J. Wat. Poll. Contr. Fed.*, 45:71.
- IŞIK, M., SPONZA, D. T., 2005. Substrate removal kinetics in an upflow anaerobic sludge blanket reactor decolorizing simulated textile wastewater. *Process Biochemistry*, 40, 1189-1198.
- JEWEL, W. J., 1985. The development of anaerobic wastewater treatment. In: M. S. Switzenbaum (ed) *Proceedings of the Seminar/Workshop Anaerobic Treatment of Sewage*, pp 17-54. National Science Foundation, Amherst.
- JOUNG, J. Y., LEE, H. W., CHOI, H., LEE, M. W., PARK, J. M., 2009. Influences of organic loading disturbances on the performance of anaerobic filter

- process to treat purified terephthalic acid wastewater. *Bioresource Technology*, 100, 2457-2461.
- KALAT, D., 2011. Bitkisel yağ sanayi atıksularının arıtımında oluşan koagülasyon çamurlarının anaerobik parçalanması ve demir kazanımı. Doktora Tezi, Çukurova Üniv. Fen Bilimleri Ens. , Adana.
- KAPDAN, I. K., 2005. Kinetic analysis of dyestuff and COD removal from synthetic wastewater in an anaerobic packed column reactor. *Process Biochemistry*, 40, 2545-2550.
- KARTHIK, M., DAFALE, N., PATHE, P., NANDY, T., 2008. Biodegradability enhancement of purified terephthalic acid wastewater by coagulation-flocculation process as pretreatment. *Journal of Hazardous Materials*. Vol 154., pp.721-730.
- KIMURA, T., ITO, Y., 2001. Two bacterial mixed culture systems suitable for degrading terephthalate in wastewater. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 91, 416-418.
- KLEEREBEZEM, R., BECKERS, J., HULSHOFF POL, L.W., LETTINGA, G., 2005. High rate treatment of terephthalic acid production wastewater in a two-staged anaerobic reactor. *Biotechnology and Bioengineering*, 91, 169-179.
- KLEEREBEZEM, R., HULSHOFF POL, L.W., LETTINGA, G., 1999d. Energetic of product formation during anaerobic degradation of phthalate isomers and benzoate. *FEMS Microbiology Ecology*, 29, 273-282.
- KLEEREBEZEM, R., HULSHOFF POL, L. W., LETTINGA, G., 1998. The role of benzoate in anaerobic degradation of terephthalate. *Applied and Environmental Microbiology*, 65, 1161-1167.
- KLEEREBEZEM, R., IVALO, M., HULSHOFF POL, L.W., LETTINGA, G., 1999c. High-rate treatment of terephthalate in anaerobic hybrid reactors. *Biototechnol. Prog.* 15, 347-357.
- KLEEREBEZEM, R., MORTIER, J., HULSHOFF POL, L. W., LETTINGA, G., 1997. Anaerobic pre-treatment of petrochemical effluents: terephthalic acid wastewater. *Water Science and Technology*, 36, 237-248.

- KLEEREBEZEM, R., POL, H. L. W., LETTINGA, G., 1999a. Anaerobic biodegradability of phthalic acid isomers and related compounds. *Biodegradation*, 10, 63-73.
- KLEEREBEZEM, R., POL, H. L. E., LETTINGA, G., 1999b. Anaerobic degradation of phthalate isomers by methanogenic consortia. *Appl. Environ. Microbiol.*, 65 (3), 1152-1160.
- KOSTER, I. W., RINZEMA, A., de VEGT, A. L., LETTINGA, G., 1986. Sulfide inhibition of the methanogenic activity of granular sludge at various pH levels. *Water Research*, 20, 1561-1567.
- KUANG, X., WANG, J., 1994. Anaerobic biodegradability of terephthalic acid and its inhibitory effect on anaerobic digestion. *J. Environ. Sci.*, 6, 180-188.
- LEE, M. W., JOUNG, J. Y., LEE, D. S., PARK, J. M., WHO, S. H., 2005. Application of a moving-window-adaptive neural network to the modeling of a full-scale anaerobic filter process *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 3973-3982.
- LEVEN, L., SCHNURER, A., 2005. Effects of temperature on biological degradation of phenols, benzoates and phthalates under methanogenic conditions. *Int. Biodeteriorations & Biodegradation*, 55, 153-160.
- LETTINGA, G., 1995. Anaerobic digestion and wastewater treatment systems. *Antonie Leeuwenhoek* 67, 3-28.
- LETTINGA, G., van VELSEN, A. F. M., HOBMA, S. W., 1980. Use of upflow sludge blanket (UASB) reactor concept for biological wastewater treatment, especially, for anaerobic treatment. *Biotechnology and Bioengineering*, 22, 699- 734.
- LIANGMING, X., YUXIANG, C., XIANGDONG, Z., 1991. The anaerobic biological treatment of high strength petrochemical wastewater by a hybrid reactor. *International Conference on Petroleum Refining and Petrochemical Processing*, September, 11-15. Beijing, China, *Int. Acad. Pub.* 120-126.
- LIN. K. C., YANG, Z., 1991. Technical Review on the UASB Process. *Intern. J. Environmental Studies.* 39:203-222.

- MACARIE, H., 2000. Overview of the application of anaerobic treatment to chemical and petrochemical wastewaters. *Water Science and Technology*, 42, 201-214.
- MACARIE, H., GUYOT, J.P., 1992b. Inhibition of the methanogenic fermentation of *p*-toluic acid (4-methylbenzoic acid) by acetate. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 38, 398-402.
- MACARIE, H., NOYOLA, A., GUYOT, J.P., 1992a. Anaerobic treatment of a petrochemical wastewater from a terephthalic acid plant. *Water Science and Technology*. 25, 223-235.
- MATAR, S ve HATCH, L.F., 2000. Chemistry of petrochemical processes. 2th. Edt. Chp 1. Primary raw materials for petrochemicals. Gulf Publishing Company, Texas, USA.
- McCARTY, P.L., McKINNEY, R.E., 1961. Salt toxicity in anaerobic digestion. *J. Water Pollution Control Federation* 33, 399-415.
- McCARTY, P. L., 1964. Anaerobic waste treatment fundamentals: par 1, 2, 3 and 4. *Public Works* 95 (Part1 September, 107-112; Part 2 123- 126; Part 3 November, 91-94; Part 4 December, 95-99).
- McCARTY, P. L., 1985. Historical trends in the treatment of dilute wastewaters. In: M. S. Switzenbaum (ed) *Proceedings of the Seminar/Workshop Anaerobic Treatment of Sewage*, pp 3-16. National Science Foundation, Amherst.
- METCALF and EDDY, INC., 2003. *Wastewater engineering; treatment and reuse*. 4th ed. McGraw-Hill Book Co., Singapore.
- MICHAUD, S., BERNET., N, BUFFIERRE, P., DELGENES, J. P., 2004. Use of the methane yield to indicate the metabolic behaviour of methanogenic biofilms. *Process Biochemistry*, vol 40, (8), pp.2751-2755.
- MILKOV, L. E., ALDYREVA, M. V., POPOVA, T. B., LOPUKHOVA, K. A., MAKARENKO, Y. L., MALYAR, L. M., SHAKHOVA., 1973. Health status of workers exposed to phthalate plasticizers in the manufacture of artificial leather and films based on PVC resins. *Environmental Health*

- Perspectives. Published by Academy of Medical Sciences, Moscow, USSR.
- MONOD, J., 1949. The growth of bacterial cultures. *Annu. Rev. Microbiol.*, 3, 371-394.
- MORENO-ANDRADE, I., BUITRON, G., 2003. Influence of the initial substrate to microorganisms concentration ratio on the methanogenic inhibition test. *Water Science and Technology*, 48, 17-22.
- MOSEY, F. E., 1976. Assessment of the maximum concentration of heavy metals in crude sewage which will not inhibit the anaerobic digestion of sludge. *J. Water Pollution Control*, 75, 10-20.
- NOYOLA, A., MACARIE, H., GUYOT, J.P., 1990. Treatment of terephthalic acid plant wastewater with an anaerobic fixed film reactor. *Environmental Technology* 11, 239-248.
- ÖZTÜRK, İ., 1999. Anaerobik Biyoteknoloji ve Atık Arıtımındaki Uygulamaları. Su Vakfı Yayınları. İstanbul, 320.
- PATEL, H., MADAMWAR, D., 2002. Effects of temperatures and organic loading rates on biomethanation of acidic petrochemical wastewater using an anaerobic upflow fixed-film reactor. *Biosource Technology*, 82, 65-71.
- PAVLOSTATHIS, S. G., GIRALDO-GOMES, 1991. Kinetics of an anaerobic treatment. *Water Science and Technology*, 24, 35-60.
- PEREBOOM, J. H. F., MAN, G., IT, S., 1994. Start-up of full scale UASB- reactor for the treatment of terephthalic acid wastewater. 7th. Int. Symp. On Anaerobic Digestion, Cape Town, South Africa, 307-312.
- PERRY, J. H., CHILTON, C. H., KIRKPATRICK, S. D., 1963. *Chemical engineers' handbook*. McCraw-Hill, New York.
- PEYTON, B. M., 1996. Effects of shear stress and substrate loading rate on *Pseudomonas aeruginosa* biofilm thickness and density. *Wat. Res.* 30, 29-36.
- PILLAI, K. C., KWON, T. O., MOON, I. S., 2009. Degradation of wastewater from terephthalic acid manufacturing process bu ozonoation catalzed with Fe²⁺,

- H₂O₂ and UV light: Direct versus indirect ozonation reactions. *Appl. Catalysis B: Environmental*, 91,319-328.
- PIND, P. F., ANGELIDAKI, I., AHRING, B. K., STAMATELATOU, K., LYBERATOS, G., 2003. Monitoring and control of anaerobic reactors. (ed): T. SCHEPER, *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, Vol 82, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- PIRSAHEP, M., MESDAGHINIA, A. R., SHAHTAHERI, S. J., ZINATIZADE, A. A., 2009. Kinetic evaluation and performance of a fixed film bioreactor removing phthalic acid and dimethyl phthalate. *Journal of Hazardous Materials*. 167, 500-506.
- PIRT, S. J., 1975. *Principles of microbe and cell cultivation*. Halsted Press, John Wiley & Sons, Inc, New York.
- POH, P. E., CHONG, M. F., 2009. Development of anaerobic digestion methods for palm oil mill effluent (POME) treatment. *Bioresource Technology*. 100, pp.1-9
- POHLAND, F. G., GHOSH, S., 1971. Developments in anaerobic stabilization of organic wastes: the two-phase concept. *Environmental Letters* 1, 255-266.
- POLPRASET, F. G., KEMMADAMRONG, P., TRAN, F. T., 1992. Anaerobic baffled reactor (ABR) process treating a slaughterhouse wastewater. *Environmental Technology*, 13, 857-865.
- POPHALI, G. R., KHAN, R., DHODAPKAR, R. S., NANDY, T., DEVOTTA, S., 2007. Anaerobic-aerobic treatment of purified terephthalic acid (PTA) effluent; a techno-economic alternative to two stage aerobic process. *J. Environmental Management*, doi:10.1016/j.jenvman.2006.11.016.
- PRICE, E.C., CHEREMISINOFF, P.N., 1981. *Biogas: Production and Utilization*, pp 1-10. Minchigan: Ann Arbor Science Publishers.
- PRIYA, K. R., SANDHYA, S., SWAMINATHAN, K., 2009. Kinetic analysis of treatment of formaldehyde containing wastewater in UAFB reactor. *Chemical Engineering J.*, 148, 212-216.

- QI, S.T., WANG, X.R., XU, X.K., 2002. Study on the bladder calculi and bladder cancer induced by terephthalic acid in rats. *Journal of Hygiene Research* 31, 10–12.
- QUI, Y. L., SEKIGUCHI, Y., IMACHI, H., KAMAGATA, Y., TSENG, I. C., CHENG, S. S., OHASHI, A., HARADA, H., 2004. Identification and isolation of anaerobic, syntrophic phthalate isomer-degrading microbes from methanogenic sludges treating wastewater from terephthalate manufacturing. *Appl. Environ. Microbiol.* 70, pp 1917-1626.
- RITTMANN, B., McCARTY, P. L., 2001. *Environmental Biotechnology; Principles and Applications*. Int. Ed. Chp. 13, Anaerobic treatment by methanogenesis, pp 569-629. McGraw Hill, New York, USA.
- SAVOSTIANOFF, D., 1990. TPA-DMT, Confidence is coming back. *Information's Chimie.*, 317, May, 191-202.
- SAWYER, C. N., McCARTY, P. L., PARKIN, G. F., 1994. *Chemistry for environmental engineering*. 4th ed. McGraw-Hill Inc., Singapore.
- SCHETTLER, T., 2005. Human exposure to phthalates via consumer products. *Int. J. Andrology*. doi:10.1111/j.1365-2605.2005.00567.x
- SCHOLZ, N., 2003. Ecotoxicity and biodegradation of phthalate monoesters. *Chemosphere* 53, 921–926.
- SIERRA-ALVAREZ, R., LETTINGA, G., 1977. The effect of aromatic structure on the inhibition of acetoclastic methanogenesis in granular sludge. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 34, 544-550.
- SMITH, L. C., ELLIOT, D. J., JAMES, A., 1996. Mixing in upflow anaerobic filters and its influence on performance and scale-up. *Water Research*, 30, 3061-3073.
- SONG, K. H., YOUNG, J. C., 1986. Media design factors for fixed bed reactors. *J. Water Pollution Control Fed.* 58, 115-121.
- SPEECE, R. E., 1996. *Anaerobic biotechnology for industrial wastewater*. Archea Press, Tennessee, USA.

- STAFFORD, D. A., 1981. The effects of mixing and volatile fatty acid concentrations on anaerobic digester performance. *Trib. Cebedeau*, 34, 493-500.
- STOVER, E., KINCANNON, D. F., 1982. Design Methodology for Fixed Film Reactor- RBC's and Biological Towers. *Civil Engineering for Practicing and Design Engineers*. Vol.2, pp 107-1024.
- SU KİRLİLİĞİ KONTROLÜ YÖNETMELİĞİ, 2004. Yayımlandığı Resmi Gazete: Tarih 31 Aralık Cuma 2004 Sayı :25687.
- ŞENTÜRK E., İNCE M., ONKAL ENGİN G., 2010. Kinetic evaluation performance of a mesophilic anaerobic contact reactor treating medium-strength food-processing wastewater, *Bioresource Technology*. 101, 3970-3977.
- TANYOLAÇ, A., BEYENAL, H., 1996. Predicting average biofilm density of a fully active spherical bioparticle. *Journal of Biotechnology*, 52, 39-49.
- TAY, J. H., SHOW, K. Y., JEYASEELAN, S., 1996. Effects of media characteristics on performance of upflow anaerobic packed-bed reactors. *J. Environmental Engineering*. 122, 469-476.
- TEIL, M. J., BLANCHARD, M., CHEVREUIL, M., 2006. Atmospheric fate of phthalate esters in an urban area (Paris-France). *Sci. Tot. Environ.*, 354, 212-223.
- THIRUVENKATACHARI, R., KWON, T. O., JUN, J. C., BALAJI, S., MATHESWARAN, M., MOON, I. S., 2007. Application of several advanced oxidation processes for the destruction of terephthalic acid (TPA). *Journal of Hazardous Materials*, 142, 308-314.
- THIRUVENKATACHARI, R., KWON, T. O., MOON, I. S., 2006. Degradation of phthalic acids and benzoic acid from terephthalic acid wastewater by advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Science and Health; Part A*, 41, 1685-1697.
- TROBISCH, K.H., 1992. Recent development in the treatment of chemical wastewater in Europe. *Water Science and Technology*, 26, 319-322.

- TSUNO, H., KAWAMURA, M., 2009. Development of an expanded-bed GAC reactor for anaerobic treatment of terephthalate-containing wastewater.
- TUR, M-Y, 1996. Anaerobic treatment of high strength phthalic waste by a hybrid UASB-biofilter reactor. PhD. Dissertation in Department of Civil Engineering, University of Missouri-Rolla.
- US EPA, Code of Federal Regulations, 40CFR, Part 136, 1992 and Update.
- YAN, J., CHENG, S. P., ZHANG, X. X., SHI, L., ZHU, C.J., 2004. Effects of four metals on the degradation of purified terephthalic acid wastewater by *Phanerochaete chrysosporium* and strain Fhhh. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 72, 387-393.
- Van den BERG, L., KENNEDY, K. J., 1983. Comparison of advanced anaerobic reactors. In: R. L. Wentworth et al (ed), 3th Int. Symp. on Anaerobic Digestion, pp 91- 106. Cambridge University Press, Massachusetts.
- Van HAANDEL, A.C., LETTINGA, G., 1994. Anaerobic sewage treatment: A Practical Guide for Regions with a Hot Climate. John Wiley & Sons Publishers, England. pp 1-32.
- VEIGA, M. C., MENDEZ, R., LEMA, J. M., 1994. Anaerobic filter and DSFF reactors in anaerobic treatment of tuna processing wastewater. Wat. Sci. Technol., 30 (12), pp 425-432.
- VERMA, S., PRASAD, B., MISHRA, I. M., 2010. Pretreatment of petrochemical wastewater by coagulation and flocculation and sludge characteristics. Journal of Hazardous Materials, 178, 1055-1064.
- WANG, S., CHANDRASEKHARA, R., QIU, R., MOLETTA, R., 2009. Performance and kinetic evaluation of anaerobic moving bed biofilm reactor for treating milk permeate from dairy industry. Bioresource Technology, 100, 5641-5647.
- WEBER, D., 1984. Basic chemicals output returns to growth. Chem. Eng. News. Vol 62, (19), 8-10.
- WEN, Y. Z., TONG, S. P., ZHENG, K. F., WANG, L. L., LV, J. Z., LIN, J., 2006. Removal of terephthalic acid in alkalized wastewater by ferric chloride. Journal of Hazardous Materials, 38, 169-172.

- WHEATLY, A.D., 1990. Anaerobic digestion: industrial waste treatment. Anaerobic digestion: a waste treatment technology, pp 171-224. Elsevier Science, London.
- WIRTZ, R. A., DAUGE, R. R., 1996. Enhancement of granulation and start-up in the anaerobic sequencing batch reactor. Water Environment Research, 68, 883-892.
- WOODARD, F., 2001. Industrial waste treatment handbook. Chp 1. Management of industrial wastes: Solids, liquids, and gases. pp. 1-28. Butterworth-Heinemann, Boston, USA.
- WU, J. H., LIU, W. T., TSENG, I. C., CHENG, S. S., 2001. Characterization of microbial consortia in a terephthalate-degrading anaerobic granular sludge system. Microbiology, 147, 373-382.
- YILMAZ T., YUCEER A., BASIBUYUK M., 2008. A comparison of the performance of mesofilik and termophilic anaerobic filters treating papermill wastewater. Bioresource Technology, 99, 156-153.
- YILMAZ, T., 2004. Yukarı akışlı anaerobik çamur örtü ve anaerobik filtre reaktörlerinde siyanür giderimi. Doktora Tezi, Çukurova Ün. Fen Bilimleri Ens. , Adana.
- YOUNG, J. C. 1991. Factors effecting the design and performance of upflow anaerobic filters. Water Science and Technology, 24, 133-156.
- YOUNG, J. C., 1983. The anaerobic filter-past, present and future. In: R. L. Wentworth et al (ed), 3th Int. Symp. on Anaerobic Digestion, pp 91- 106. Cambridge University Press, Massachusetts.
- YU, H., WILSON, F., TAY J. H., 1998. Kinetic analysis of an anaerobic filter treating soybean wastewater. Water Resource. Vol.32, No.11, pp.3341-3352.
- ZHANG, X. X., CHENG, S. P., WAN, Y. Q., SUN, S. L., ZHU, C.J., ZHAO, D. Y., PAN, W. Y., 2006. Degradability of five aromatic compounds in a pilot wastewater treatment system. Int. Biodeteriorations & Biodegradation, 58, 94-98.

- ZHANG, X. X., SUN, S. L., ZHANG, Y., WU, B., ZHANG, Z. Y., LIU, B., YANG, L. Y., CHENG, S. P., 2010. Toxicity of purified terephthalic acid manufacturing wastewater on reproductive system of male mice (*Mus Musculus*), *J. Hazardous Materials*, 176, 300-305.
- ZHAO, X. K., YANG, G. P., WANG, Y. J., GAO, X. C., 2004. Photochemical degradation of dimethyl phthalate by Fenton reagent. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 161, 245-220.
- ZHOU, W., IMAI, T., UKITA, M., LI, F., YUASA, A., 2007. Effects of loading rate on the granulation process and granular activity in a bench scale UASB reactor. *Biosource and Technology*, 98, 1386-1392.
- ZHU, G. F., WU, P., WEI, Q. S., LIN, J. Y., GAO, Y. L., LIU, H. N., 2010. Biohydrogen production from purified terephthalic acid (PTA) processing wastewater by anaerobic fermentation using mixed microbial cultures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 8350-8356.
- ZOUBERG, G., de BEEN, P., 1997. The Biobed® EGSB (expanded granular sludge bed) system corrects shortcomings of the upflow anaerobic sludge blanket reactor in the chemical industry. *Water Science and Technology*, 35, 183-188.

ÖZGEÇMİŞ

25/01/1976 yılında Kadirli/Osmaniye’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Adana’da tamamladı. 1997 yılında başladığı Çukurova Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü’nden 2001 yılında mezun oldu. 2002 yılında Çevre Mühendisliği Bölümü Çevre Bilimleri Anabilimdalı’nda yüksek lisans ve 2002’de aynı bölümde Araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı. Yüksek lisans eğitimini 2004 yılında tamamladı. 2005 yılında aynı bölümde doktora çalışmasına başladı. Evli ve bir çocuk babasıdır.