

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Demet KALAT

**BİTKİSEL YAĞ SANAYİ RAFİNASYON ATIKSULARININ ANAEROBİK
MEZOFİLİK VE TERMOFİLİK ŞARTLARDA ARITILABİLİRLİĞİ**

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ADANA, 2011

ÖZ

DOKTORA TEZİ

**BİTKİSEL YAĞ SANAYİ RAFİNASYON ATIKSULARININ ANAEROBİK
MEZOFİLİK VE TERMOFİLİK ŞARTLARDA ARITILABİLİRLİĞİ**

Demet KALAT

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

Danışman : Prof. Dr. Ahmet YÜCEER
Yıl : 2011, Sayfa : 163
Jüri : Prof. Dr. Ahmet YÜCEER
Prof. Dr. İlyas DEHRİ
Prof. Dr. Mustafa ÖZYURT
Prof. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK
Doç. Dr. Fuat BUDAK

İkisi mezofilik (35°C), biri termofilik (55°C) koşullarda üç anaerobik filtre reaktörü, bitkisel yağ sanayi rafinasyon atıksuları ile farklı organik yüklemelerle işletilmiştir. Organik yüklemeler 1, 2, 4, 6, 8, 10, 15 g KOİ/L gün ile sabit 24 saatlik hidrolik bekletme süresi uygulanmıştır. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) giderim verimleri, mezofilik sıcaklıkta çalışılan iki reaktörden ilki için % 26-86, ikincisi için % 37-97 arasında elde edilmiştir. Termofilik sıcaklık için % 26-97 KOİ giderim verimleri ve metan verimleri 0,461-0,0839 L CH₄/g KOİ_{giderilen} arasında elde edilmiştir. Mezofilik sıcaklıklarda çalışılan reaktörlerin metan verimleri ise sırası ile 0,377-0,0132 L CH₄/g KOİ_{giderilen} ve 0,391-0,016 L CH₄/ g KOİ_{giderilen}. Elde edilen veriler Stover-Kincannon kinetik modele uyarlanmış, U_{max} ve K_B değerleri hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler:Anaerobik parçalanma, Mezofilik, Termofilik, Stover Kincannon

ABSTRACT

Ph.D. THESIS

ANAEROBIC MESOPHILIC AND THERMOPHILIC TREATABILITY OF VEGETABLE OIL REFINING WASTEWATER

Demet KALAT

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

Danışman : Prof. Dr. Ahmet YÜCEER
Yıl : 2011, Sayfa : 163
Jüri : Prof. Dr. Ahmet YÜCEER
Prof. Dr. İlyas DEHRİ
Prof. Dr. Mustafa ÖZYURT
Prof. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK
Assoc. Prof. Dr. Fuat BUDAK

Three anaerobic filters, two mesophilic (35°C) and one thermophilic (55 °C), were operated with a vegetable oil refining wastewater at varying organic loadings. The organic loadings rate (OLR) applied were 1, 2, 4, 6, 8, 10, and 15 g COD/L d with a constant hydraulic retention time (HRT) of 24 hours. The chemical oxygen demand (COD) removal rates were % 26-86 and % 37-97 for the mesophilic reactors. The methane yields were 0,377-0,0132 L CH₄/g COD_{removed} and 0,391-0,016 L CH₄/g COD_{removed}, respectively. The thermophilic reactor, however, were able to remove % 26-97 of the COD with a methane yield of 0,461-0,0839 L CH₄/g COD_{removed}. The data obtained for both mesophilic and thermophilic reactors were then applied to the Stover-Kincannon model and U_{max} and K_B values were determined.

Keywords :Anaerobic digestion, Mesophilic, Thermophilic, Vegetable oil refining wastewater, Stover-Kincannon

TEŞEKKÜR

Doktora tezi kapsamında yapılan deneysel çalıŐmaların tamamı Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakóltesi evre Mühendisliği evre Kimyası laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Bu imkanı sağlayan ve doktora öğrenimim boyunca değerli fikirlerini esirgemeyen ve akademisyenlik yolunda bana yön vererek desteğini esirgemeyen evre Mühendisliği bölüm baŐkanı, tez danıŐmanım hocam, Sayın Prof. Dr. Ahmet YÜCEER'e teŐekkürlerimi sunarım.

Tez izleme jürimde yer alan ve eğitimimin her aşamasında beni destekleyen hocalarım, Sayın Prof. Dr. İlyas DEHRİ ve Sayın Prof. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK'e teŐekkürü bir borç bilirim.

Benim bu günlere gelmemde destek ve yardımları ile her zaman yanımda olan aileme, annem Sayın Mukaddes GÜNDOĐAN, babam Sayın Nusret GÜNDOĐAN'a, sabrı, anlayıŐı ve sevgisi için eŐim Sayın Mustafa KALAT'a ve bana güç veren evlatlarım Ekin, Ada ve Mehmet'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XII
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Bitkisel Yağ Üretimi.....	2
1.1.1. Bitkisel Ham Yağ Üretimi.....	2
1.1.2. Bitkisel Ham Yağ Rafinasyonu.....	3
1.1.2.1. Degumming.....	5
1.1.2.2. Alkali Rafinasyon.....	5
1.1.2.3. Ağartma.....	6
1.1.2.4. Koku Giderme.....	7
1.1.2.5. Vaks Giderme.....	8
1.1.2.6. Vinterizasyon.....	8
1.1.2.7. Hidrojenasyon.....	9
1.2. Bitkisel Yağ Sanayi Atıksu Kaynakları ve Özellikleri.....	9
1.2.1. Ham Yağ Ekstraksiyonu Atıksu Kaynakları ve Özellikleri.....	10
1.2.2. Alkali Rafinasyon Atıksu Kaynakları ve Özellikleri.....	11
1.2.3. Deodorizasyon Atıksu Kaynakları ve Özellikleri.....	12
1.2.4. Diğer Rafinasyon Prosesleri Atıksu Kaynakları ve Özellikleri.....	13
1.3. Bitkisel Yağ Sanayi Atıksularının Arıtımı.....	13
1.3.1. Fiziksel ve Kimyasal Yöntemler.....	14
1.3.2. Biyolojik Yöntemler.....	16
1.4. Bitkisel Yağ Sanayi Atıksularının Arıtılmalarından Oluşan Arıtma Çamurları.....	17
1.5. Anaerobik Arıtma.....	19
1.5.1. Anaerobik Sistemlerde Dönüşüm Prosesleri.....	19

1.5.1.1. Hidroliz.....	20
1.5.1.2. Asit Üretimi	20
1.5.1.3. Metan Üretimi	21
1.5.2. Anaerobik Parçalanmada Rol Alan Bakteri Grupları.....	22
1.5.2.4. Hidrolitik Bakteriler	23
1.5.2.5. Asidojenik Bakteriler.....	23
1.5.2.6. Asetojenik Bakteriler	24
1.5.2.7. Metan Bakterileri.....	25
1.5.3. Anaerobik Arıtma için Optimum Çevre Şartları.....	26
1.5.3.1. Sıcaklık.....	26
1.5.3.2. pH ve Alkalinite İhtiyacı	28
1.5.3.3. Nutrientler.....	31
1.5.3.4. Toksikite	32
1.5.4. Anaerobik Arıtma Sistemleri	34
1.5.4.1. Tam Karışımli Reaktörler.....	35
1.5.4.2. Kontak Reaktörler.....	35
1.5.4.3. Akışkan ve Genişletilmiş Yataklı Reaktörler.....	36
1.5.4.4. Yukarı Akışlı Çamur Örtü Reaktörler	37
1.5.4.5. Yukarı Akışlı Anaerobik Filtreler.....	38
1.6. Yağlı Atıksuların Anaerobik İndirgenmesi.....	41
1.7. Mikrobiyal Kinetik.....	42
1.7.1. Biyolojik Reaktörler için Kinetik Modeller ve Hız İfadeleri.....	43
1.7.2. Stover-Kincannon Kinetik Modeli.....	46
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	49
3. MATERYAL VE METOT.....	57
3.1. Materyal	57
3.1.1. Atıksu Özellikleri ve Anaerobik Aşı.....	57
3.1.2. Alüm Çamuru ve Aşı Çamurları	58
3.1.3. Anaerobik Reaktörler	59
3.1.3.1. Anaerobik Filtre Reaktörler.....	59
3.1.3.2. Anaerobik Kesikli Reaktörler.....	62

3.1.4. Reaktörlerin İşletilmesi	63
3.1.4.1. Anaerobik Filtre Reaktörleri Kararlı Hale Ulaşması ve İşletilmesi ...	63
3.1.4.2. Kesikli Çamur Reaktörlerinin İşletilmesi	65
3.2. Metot	66
3.2.1. Atıksu ve Çamur Analizleri	66
3.2.2. Biyogaz Analizleri	67
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	69
4.1. Deneysel Bulgular	69
4.1.1. AF1 Reaktör Bulguları	69
4.1.2. AF2 Reaktör Bulguları	74
4.1.3. AF3 Reaktör Bulguları	80
4.2. Tartışma	86
4.2.1. AF1 Reaktör Performansı	86
4.2.1.1. KOİ Giderim Verimi	86
4.2.1.2. Metan Üretimi	88
4.2.1.3. AF1 Reaktörü Performans Parametreleri	92
4.2.1.4. KOİ-Metan Dönüşümü	95
4.2.2. AF2 Reaktörü Performansı	98
4.2.2.1. KOİ Giderme Verimi	98
4.2.2.2. Metan Üretimi	102
4.2.2.3. Reaktör Performans Parametreleri	106
4.2.2.4. KOİ-Metan İlişkisi	110
4.2.3. AF3 Reaktörü Performansı	111
4.2.3.5. KOİ Giderme Verimi	112
4.2.3.6. Metan Üretimi	115
4.2.3.7. AF3 Reaktörü Performans Parametreleri	119
4.2.3.8. KOİ-Metan İlişkisi	124
4.2.4. AF2 ve AF3 Reaktörlerinin Karşılaştırılması	125
4.2.4.1. KOİ Giderimi ve Metan Üretimi	126
4.2.4.2. Reaktör Performans Parametreleri	130
4.2.5. Kesikli Reaktörlerin Performansları	135

4.2.6. Anaerobik Filtre Reaktörler için Kinetik Sabitler	140
4.2.6.1. AF1 Reaktörü İçin Kinetik Uygulamalar	140
4.2.6.2. AF2 Reaktörü İçin Kinetik Uygulamalar	142
4.2.6.3. AF3 Reaktörü İçin Kinetik Uygulamalar	143
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	146
KAYNAKLAR	151
ÖZGEÇMİŞ	163

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. Bitkisel Yağ Prosesleri Atıksu Yükleri	11
Çizelge 1.2. Soya fsulyesi degummed suyunun tipik kompozisyonu	11
Çizelge 1.3. Bitkisel Yağın Metana Dönüşüm Reaksiyonları	22
Çizelge 1.4. Anaerobik Mikroorganizma Grupları	23
Çizelge 1.5. Metan bakterilerinin kullandıkları besi maddeleri	26
Çizelge 1.6. Anaerobik arıtma için nütrient gereksinimi.....	32
Çizelge 1.7. Bazı Katyonların Uyarıcı ve İnhibisyon Konsantrasyonları	33
Çizelge 1.8. Çeşitli Anaerobik Arıtma Metotlarının Avantaj ve Dezavantajları....	40
Çizelge 1.9. Anaerobik Filtrede Arıtılan Çeşitli Atıksular için Arıtma Verimleri ve Üretilen En Yüksek Metan Yüzdeleri	41
Çizelge 2.1. Kağıt sanayi atıksuları için modifiye Stover.Kincannon modeli ile bulunan kinetik sabitler	51
Çizelge 2.2. Pamuklu Tekstil Benzeri Atıksu ile YAÇÖR reaktörün Kinetik Parametreleri	54
Çizelge 3.1. Çalışmada Kullanılan Atıksular ve Özellikleri.....	57
Çizelge 3.2. Alüm çamuru özellikleri.....	58
Çizelge 3.3. Atıksuya Eklenen Bileşikler ve Konsantrasyonları.....	62
Çizelge 3.4. Reaktörlere Beslenen Aşırı Konsantrasyonları	62
Çizelge 3.5. AF1 Reaktörü için çalışma planı	64
Çizelge 3.6. AF2 ve AF3 reaktörleri için çalışma planı	65
Çizelge 3.7. Reaktörlere ait işletme parametreleri.....	65
Çizelge 3.8. Kesikli reaktör içerikleri bileşenleri ve çevre koşulları.....	65
Çizelge 3.9. GC kullanılarak yapılan UYA ve Biyogaz ölçümü için ölçüm parametreleri.....	67
Çizelge 4.1. AF1 reaktörü 1 g KOİ/Lgün OLR için elde edilen bulgular.....	69
Çizelge 4.2. AF1 reaktörü 2 g KOİ/Lgün. OLR için elde edilen bulgular.....	70
Çizelge 4.3. AF1 reaktörü 4 g KOİ/Lgün. OLR için elde edilen bulgular.....	71
Çizelge 4.4. AF1 reaktörü 6 g KOİ/Lgün. OLR için elde edilen bulgular.....	71
Çizelge 4.5. AF1 reaktörü için geri kazanma süresindeki bulgular	72

Çizelge 4.6. AF1 reaktörü 1 g KOİ/Lgün. OLR için uçucu yağ asitleri	72
Çizelge 4.7. AF1 reaktörü 2 g KOİ/Lgün. OLR için uçucu yağ asitleri	73
Çizelge 4.8. AF1 reaktörü 4 g KOİ/Lgün. OLR için uçucu yağ asitleri	73
Çizelge 4.9. AF1 reaktörü 6 g KOİ/Lgün. OLR için uçucu yağ asitleri	73
Çizelge 4.10. AF2 Reaktörü 1 gKOİ/ Lgün OLR için elde edilen bulgular	74
Çizelge 4.11. AF2 reaktörü için 2 g KOİ/Lgün. OLR için elde edilen bulgular.....	75
Çizelge 4.12. AF2 reaktörü için 4 g KOİ/Lgün. OLR için elde edilen bulgular.....	75
Çizelge 4.13. AF2 reaktörü için 6 g KOİ/Lgün. OLR için elde edilen bulgular.....	76
Çizelge 4.14. AF2 reaktörü için 8 g KOİ/Lgün. OLR için elde edilen bulgular.....	76
Çizelge 4.15. AF2 reaktörü için 10 g KOİ/Lgün OLR için elde edilen bulgular.....	77
Çizelge 4.16. AF2 reaktörü için 15 g KOİ/Lgün. OLR için elde edilen bulgular.....	77
Çizelge 4.17. AF2 reaktörü için giriş, çıkış yağ.gres ve AKM değerleri.....	78
Çizelge 4.18.AF2 reaktörü her bir OLR için elde edilen uçucu yağ asitleri.....	79
Çizelge 4.19. AF3 Reaktörü 1 g KOİ/Lgün OLR için elde edilen bulgular	80
Çizelge 4.20 .AF3 Reaktörü 2 g KOİ/Lgün OLR için elde edilen bulgular	81
Çizelge 4.21. AF3 Reaktörü 4 g KOİ/Lgün. OLR için elde edilen bulgular	81
Çizelge 4.22. AF3 Reaktörü 6g KOİ/Lgün OLR için elde edilen bulgular	82
Çizelge 4.23.AF3 Reaktörü 8g KOİ/Lgün OLR için elde edilen bulgular	82
Çizelge 4.24. AF3 Reaktörü için 10 g KOİ/Lgün. OLR için elde edilen bulgular	83
Çizelge 4.25. AF3 Reaktörü için 15 gKOİ/ Lgün. OLR için elde edilen bulgular	83
Çizelge 4.26. AF3 reaktörü için giriş ve çıkış yağ.gres ve AKM değerleri.....	84
Çizelge 4.27. AF3 reaktörü her bir OLR için elde edilen uçucu yağ asitleri.....	85
Çizelge 4.28. Kesikli reaktörlerde giderilen UKM ve metan verimleri.....	139
Çizelge 4.29. AF1, AF2, AF3, reaktörleri için kinetik sabitler.....	143
Çizelge 4.30. Farklı substrat ve reaktörler için kinetik sabitlerin karşılaştırılması..	144

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. Bitkisel yağ ve margarin sanayii proses akım şeması	4
Şekil 1.2. Alkali Rafinasyon	7
Şekil 1.3. Anaerobik Parçalanmada Katı Organik Maddenin Metabolizma Yolu ..	21
Şekil 1.4. Anerobik Ekosistemde Ara Ürün Akım Diagramı	25
Şekil 1.5. Proses hızının sıcaklığa bağlı değişimi	27
Şekil 1.6. Substrat konsantrasyonuna bağlı olarak net spesifik büyüme hızı	44
Şekil 3.1. Anaerobik Reaktör	60
Şekil 3.2. Anaerobik filtre reaktörler	61
Şekil 3.3. Kesikli reaktör düzeneği	63
Şekil 4.1. AF1 Reaktörü işletme süresince KOİ giderme verimleri	87
Şekil 4.2. AF1 Reaktörü metan üretimi	89
Şekil 4.3. AF1 Reaktörü metan verimi	90
Şekil 4.4. AF1 Reaktörü pH, T.Alkalinite ve TA ilişkisi	92
Şekil 4.5. AF1 reaktörü uçucu yağ asitleri	93
Şekil 4.6. AF1 Reaktörü TA ve TA/T.Alk	94
Şekil 4.7. AF1 Reaktörü için giren, çıkan ve metan KOİ	96
Şekil 4.8. AF1 reaktörünün gerikazanma süresi boyunca metan üretimi	97
Şekil 4.9. AF2 Reaktörü KOİ giderim verimleri	100
Şekil 4.10. AF2 Reaktörü günlük metan üretimi	103
Şekil 4.11. AF2 Reaktörü için metan verimi	104
Şekil 4.12. AF2 Reaktörü pH, T.Alkalinite ve TA ilişkisi	107
Şekil 4.13. AF2 reaktörü uçucu yağ asitleri	108
Şekil 4.14. AF2 Reaktörü TA ve TA/T.Alk oranı	109
Şekil 4.15. AF2 Reaktörü AKM ve Yağ.gres giderim verimleri	110
Şekil 4.16. AF2 Reaktörü KOİ dengesi	110
Şekil 4.17. AF3 Reaktörü KOİ giderme verimleri	114
Şekil 4.18. AF3 Reaktörü günlük metan üretimi	116
Şekil 4.19. AF3 Reaktörü metan verimi	117
Şekil 4.20. AF3 Reaktörü Reaktörü pH, T.Alkalinite ve TA ilişkisi	120

Şekil 4.21. AF3 reaktörü uçucu yağ asitleri.....	121
Şekil 4.22. AF3 Reaktörü TA ve TA/Talk. İlişkisi.....	122
Şekil 4.23. AF3 Reaktörü Yağ.gres ve AKM giderim verimleri.....	123
Şekil 4.24. AF3 Reaktörü organik yük dengesi.....	124
Şekil 4.25. AF2 ve AF3 Raektörleri KOİ giderme verimleri.....	127
Şekil 4.26. AF2 ve AF3 Reaktörleri metan verimleri.....	128
Şekil 4.27. AF2 ve AF3 reaktörleri çıkış KOİ.....	130
Şekil 4.28. AF2 ve AF3 Reaktörleri T.Alkalinite.....	131
Şekil 4.29. AF2 ve AF3 Reaktörleri TA değerleri.....	132
Şekil 4.30. AF2.AF3 Yağ.gres giderim verimleri.....	133
Şekil 4.31. AF2 ve AF3 Reaktörü AKM giderim verimleri.....	134
Şekil 4.32. 1. ve 3. reaktörlerde üretilen toplam metan miktarı.....	136
Şekil 4.33. 3., 4. ve 5. reaktörlerde üretilen toplam metan miktarı.....	137
Şekil 4.34. Bütün reaktörler için üretilen toplam metan miktarları.....	138
Şekil 4.35. AF1 reaktörü için Stover.Kincannon eğimi.....	141
Şekil 4.36. AF2 reaktörü için Stover.Kincannon eğimi.....	142
Şekil 4.37. AF3 reaktörü için Stover.Kincannon eğimi.....	143

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 Oranı
X	: Mikroorganizma Kütlesi
S	: Substrat Miktarı
Y	: Substratın Biyokütleye Dönüşüm Sabiti
K	: Maksimum hızın yarısını veren konsantrasyon
k_{max}	: Hız sabiti
U_{Max}	: Maksimum Substrat Giderme Hızı
K_B	: Hız Sabiti
$\hat{\mu}$: Maksimum spesifik büyüme hızı
μ_{max}	: Maksimum spesifik mikroorganizma büyüme hızı ($gün^{-1}$)
μ_{syn}	: Sentezleme için spesifik büyüme hızı
X_a	: Aktif biyokütle konsantrasyonu
M_{max}	: Maksimum spesifik metan üretme hızını (L/L gün)
M_B	: Sabit (g/Lgün)
UYA	: Uçucu Yağ Asiti
TA	: Toplam Asit (mgAA/L)

1. GİRİŞ

Bitkisel yağlar, insan beslenmesinde beslenme alışkanlıklarının sağlıklı yönde değişmesiyle ve nüfusun artması ile birlikte daha fazla tercih edilir olmaya başlamıştır. Türkiye, yıllık, 5 milyon ton yağlı tohum işleme, 1,5 milyon ton rafinasyon, 1 milyon ton margarin üretme kapasitesi ile önemli bir üretici konumundadır. 2008 yılında, 260 bin tonu likit bitkisel yağ olmak üzere 403 bin ton yağ ihracatı yapılmıştır. Ülkemizde yaklaşık yıllık 1,7 milyon ton bitkisel yağ tüketimi vardır (Oilseeds&Oils 2009). Her üretim prosesinde olduğu gibi bitkisel yağın üretim aşamaları süresince de yüksek debi, yüksek KOİ ve yağ-gres konsantrasyonlarında, alkali yağ rafinasyonunda olduğu gibi, atıksular oluşur ve barındırdığı enerji potansiyeli ile aslında bir hammaddedir.

Bitkisel yağ sanayi, su tüketimi yüksek endüstrilerden biridir. Aynı zamanda, yüksek konsantrasyonda biyolojik parçalanmaya dirençli bileşenler içerir (Jeganathan, 2006). Bitkisel yağ sanayi atıksularının arıtılmasında en yaygın kullanılan proses kombinasyonu, yüzdürme veya çöktürme içeren fizikokimyasal ön arıtma ve bunu takip eden biyolojik aktif çamur sistemidir. Bu arıtma kombinasyonunda ön arıtmadan oluşan kimyasal çamur, yüksek miktarda yağ-gres içeren ve kullanılan koagülantlardan dolayı inorganik içerikli, bertarafı zor bir atıktır. Ayrıca, ön arıtmadan sonra atıksu bileşimindeki yağ-gresden dolayı, aktif çamur prosesinin havalandırma prosesinde oksijen transferinin zorlaşması bundan dolayı filamentli bakterilerden kaynaklanan köpük oluşumu ve çamur şişmesi sık karşılaşılan problemlerdir.

Anaerobik arıtma, evsel atıksulardan endüstriyel atıksulara kadar çok çeşitli atıksuların arıtılmasında etkili bir arıtma prosesi olmasından dolayı hızla gelişmekte ve uygulama alanı gittikçe artmaktadır (Haandel ve Lettinga, 1994). Anaerobik prosesde, KOİ'nin %3'ü anabolik aktivite sonucu biyokütleyle dönüşürken % 97 gibi büyük bir kısmı katabolik aktivite sonucu enerjiye dönüştürülür ve bu enerjinin yaklaşık %92'si CH₄ formunda kimyasal enerji olarak saklıdır. Bu durum anaerobik arıtmaya, aerobik arıtma karşısında, sistemden uzaklaştırılması gereken çamurun az olması ve enerji eldesi açısından önemli bir avantaj sağlamaktadır. Anaerobik arıtma,

aerobik arıtmaya göre, yağ-gres içeriği yüksek endüstriyel atıksularının arıtımı için tercih edilebilir (Nakhla ve ark. 2003). Ayrıca anaerobik termofilik proses, bitkisel yağ sanayi atıksuları gibi yüksek sıcaklıktaki atıksuların arıtımı için avantaj sunmaktadır (Yılmaz ve ark., 2008; Şentürk ve Engin, 2010).

Bu çalışmada öncelikle, bitkisel yağ sanayi rafinasyon atıksularının anaerobik mezofilik ve termofilik şartlarda arıtılabilirliği incelenmiştir. Reaksiyon kinetiği, reaktörlerin tasarımında ve işletilmesinde son derece kritik bir değere sahip olduğundan bu çalışmada her iki reaktörden elde edilen veriler Stover-Kincannon kinetik modele uygulanmıştır. Ayrıca mevcut arıtma kombinasyonunda fizikokimyasal arıtmadan çıkan çamurların etkin bir şekilde bertarafı için çözüm olabileceği düşünülen atık çamurların anaerobik kesikli olarak parçalanabilirliği çalışılmıştır.

1.1. Bitkisel Yağ Üretimi

Bitkisel yağın üretimi, yağlı tohumların kabuklarının kırılması ve ayrılması, pulcuklandırma, presleme, çözücü ekstraksiyonu işlemleri sonucu ham yağın eldesi ile başlar. İçerisinde trigliseritlerin dışında fosfatidler, sabunlaştırılmayan maddeler, serbest yağ asitleri, mono ve digliseritler, vb. gibi safsızlıklar bulunan ham yağa sırası ile degumming, alkali rafinasyonu, hidrojenasyon ve tekrar rafinasyon işlemleri uygulanır. Bir bitkisel yağ ve margarin fabrikasının üretim prosesleri akım şeması Şekil 1.1.'de verilmiştir.

1.1.1. Bitkisel Ham Yağ Üretimi

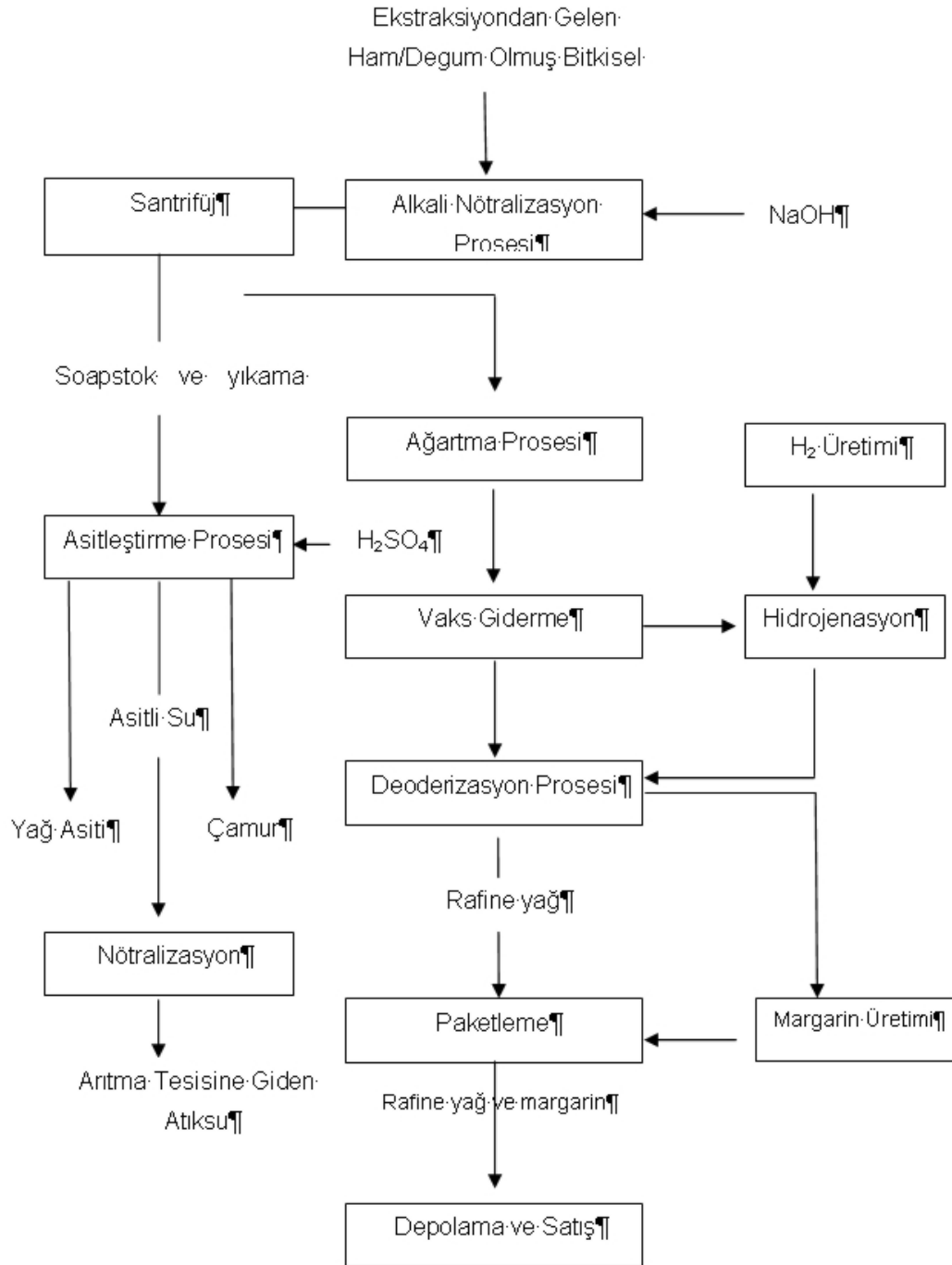
Yağlı tohumlar (pamuk tohumu, ayçiçeği tohumu, soya fasulyesi tohumu vs) , kabukları kırılıp eleklerden geçirildikten sonra yatay fırınlarda yağ hücrelerini parçalamak için pişirilir. Hazırlanan tohumların ya mekanik burgu prosesi ile ya da çözücü ekstraksiyonu ile yağları alınır. Çoğu fabrikada bu iki yöntem birlikte kullanılır. Çözücü ekstraksiyon yönteminin verimi % 98'e kadar ulaşmasına rağmen preslemenin verimi % 60 (tüm presleme dikkate alındığında % 90) kadardır. Bu

yöntemlerle elde edilen ham yağ rafine edilmek üzere depolanır. Yağlı tohumlardan yağı ayırmak için mekanik veya solvent ekstraksiyon prosesleri büyük miktarda atıksu oluşumuna neden olmaz ve genellikle yağ rafinasyon tesislerinin dışında farklı bir bölgede kuruludur (Shreve ve Brink, 1985; Shahidi, 2005).

1.1.2. Bitkisel Ham Yağ Rafinasyonu

Yağ üretimi için öncelikle yağın iyi depolama özelliği, kokunun uzaklaştırılması, renksizlik ve safsızlaştırmadan oluşan rafinasyon işlemi gerçekleşir. Genelde ham yağ trigliserine ek olarak serbest yağ asitleri (FFA), zank (fosfolipidler), peroksit ve oksidasyon ürünleri, metaller ve sabunlaşamaz maddeler içerir (Willey, 2001; Shahidi, 2005).

Rafinasyon kapsamında yağa uygulanan temel işlemler hidrasyon (degumming, kolloidal formda dağılmış maddelerin ısı ve asit yardımı ile çöktürülmesi), nötralizasyon (serbest yağ asitlerinin kuvvetli alkali maddelerle sabunlaştırılarak uzaklaştırılması), renk giderme (yağ bünyesinde mevcut ve zamanla oluşan renkli maddelerin adsorban özellikteki ağartma toprağı ile adsorblanarak giderilmesi), koku giderme (koku veren aldehit keton ve terpenlerin yüksek vakum ve sıcaklıkta su buharı distilasyonu ile giderilmesi), vinterezasyon (yüksek erime noktalı trigliseridlerin dondurularak filtre edilmek sureti ile uzaklaştırılması) olarak verilmektedir. Diğer taraftan sıvı yağlardan katı yemeklik yağ eldesi amacı ile hidrojenasyon işlemi uygulanmaktadır.



Şekil 1.1. Bitkisel yağ ve margarin sanayii proses akım şeması

1.1.2.1. Degumming

Ham yağa uygulanan temel işlemlerin ilki hidrasyonudur (degumming, kolloidal formda dağılmış maddelerin ısı ve fosforik asit yardımı ile çöktürülmesi). Degumming prosesi rafinasyon öncesinde, soya fasulyesi, mısır ve ayçiçeği gibi içerisinde fosfor içeren ham yağlara uygulanabilir. Fosfatidlerin daha sonraki proseslerde verimli bir şekilde giderilmesinden dolayı zorunlu bir proses değildir. Rafinasyon tesislerinde degum olmamış yağ tercih edildiği durumda, hem rafinasyon prosesinde kayıpları arttırmakta hem de fosfolipidlerin soap stok hattına geçmesi ve devamında asitleştirme sisteminin yükünü artırarak yağ ve suyun ayrımını zorlaştırmaktadır (Çizelge 1.1) Degumming prosesinde bir yan ürün olan lesitin hayvan yemlerinde kullanılmaktadır.

1.1.2.2. Alkali Rafinasyon

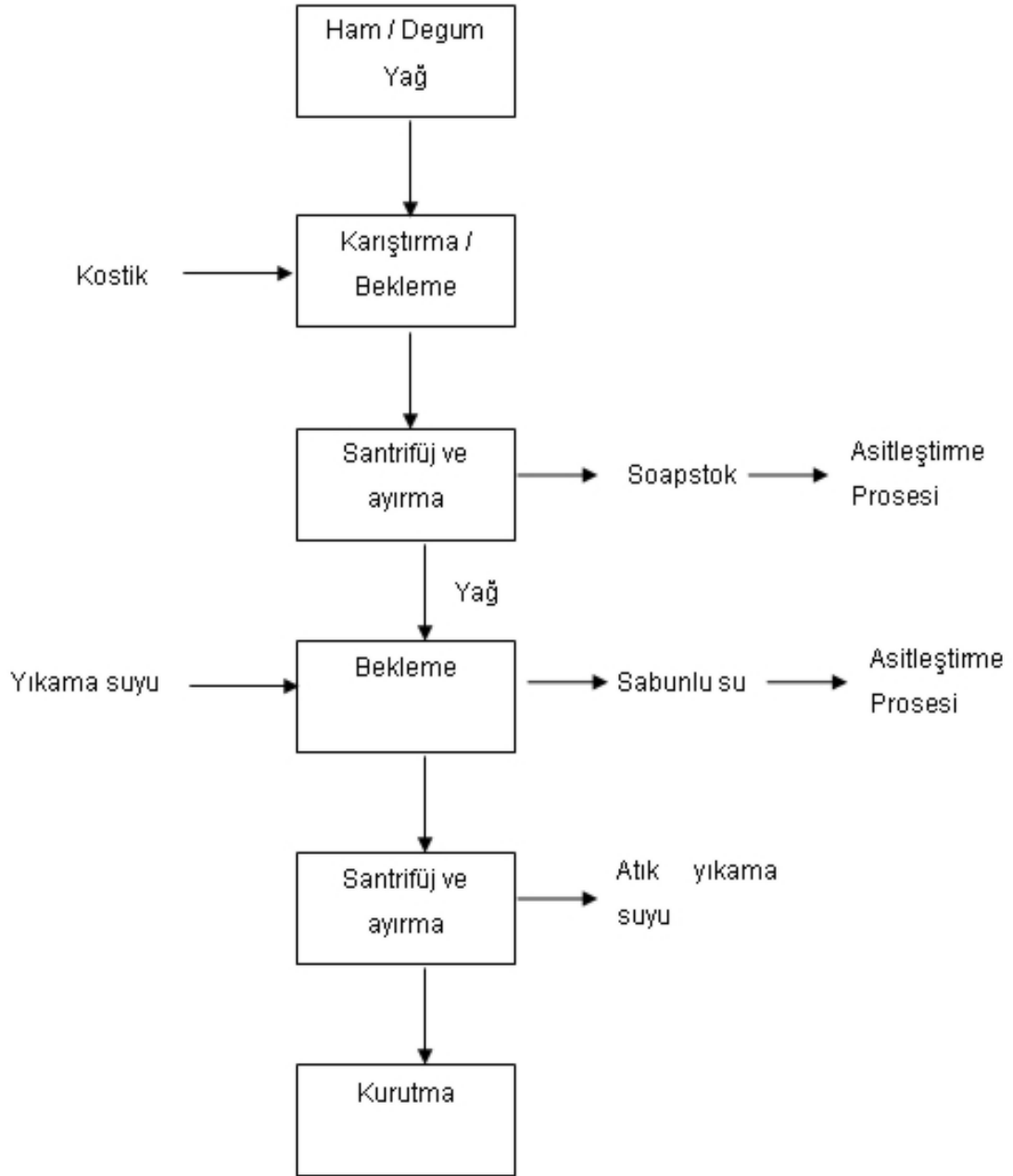
Yağ üretimi için öncelikle ham yağın iyi depolama özelliği, kokunun uzaklaştırılması, renksizlik ve safsızlaştırmadan oluşan rafinasyon işlemi gerçekleşir. Rafinasyon terimi, yağın içinde bulunan uçucu yağ asitlerinin bir alkali ile nötralizasyonu ve santrifüj ile çözünmemiş maddeleri içeren fazın ayrılması için kullanılır. Bunun yanı sıra rafinasyon, fosfolipitler, renk veren maddeler ve diğer çözünmüş, çözünmemiş safsızlıkların giderilmesi için de kullanılır. Fiziksel rafinasyon işlemleri degummingi, ağartmayı ve deodorizasyonu (buharla rafinasyon olarak da bilinir) kapsar. Alkali rafinasyonu işleminde ise ham yağ kostik soda ile işleme sokularak serbest yağ asitleri nötralize edilir ve yağa safsızlık veren maddeler çöktürülerek giderilir. Ham yağların içerdiği serbest asitliğin nötralize edilmesi ile elde edilen soapstok işletmelerde önemli bir yan üründür ve genellikle sabun olarak işlenerek değerlendirilir. Yan ürün olarak ortaya çıkan soapstok'un yağdan alınmasından sonra, yağdaki sabun kalıntısının yıkanması ile yıkama suyu oluşur (Çizelge 1.2.). Nötralizasyon prosesinin tipi, kesikli veya santrifüj, prosesden üretilen atıksuyun (asit suyu) miktarını ve özelliklerini etkiler. Tipik olarak, su ile degum edilmiş bitkisel yağlar için serbest yağ asitlerinin nötralizasyonu bir miktar yağın

kaybına neden olmaktadır. Bu kaybın derecesi kullanılan alkalinin miktarı, yağ ile kontak zamanı ve yağın kendi içindeki fosfolipid içeriğine bağlıdır. Santrifüj sisteminde daha az alkali kullanılır ve kesikli prosesden meydana gelen yıkama suyu için daha az su kullanılır. Soapstok'un bileşenleri ve yıkama suyu yağdan ayrılır ve yağ soap-splitting denilen proses içinde sülfürik asitle ve buharla arıtılır. Bu adım ürünleri asidik yağ, soap-splitting reaksiyonundan sodyum sülfat ve organik madde içerikli asidik çıkış suyudur (asit su).

1.1.2.3. Ağartma

Alkali rafinasyon sonrasında yağda kalan eser miktardaki sabun kalıntısı, safsızlık ve renk veren maddeleri adsorban bir madde ile giderme işlemidir. Sabun kalıntıları ağartma prosesinde, yağın kalitesini ve işlenmesini zorlaştırarak, polimerleşmeye neden olmanın yanı sıra giderilemediği durumlarda hidrogenasyona da engel olmaktadır. Renk ise yağın kalitesini ve ağartma prosesinin verimini göstermektedir.

Adsorbon madde, genellikle ağartma toprağı olarak da adlandırılan kildir. Ağartma toprağı ile yağ, filtrasyonla birbirlerinden ayrılır (Willey, 2001) . Filtrelerden temizlenen ağartma toprağında % 10-25 kadar yağ kalır. Filtrelerden temizlenen ağartma toprağındaki yağ, su veya çözücü ekstraksiyonu ile geri kazanılır. Ağartma için kullanılan kontrol parametresi renk giderimidir.



Şekil 1.2. Alkali Rafinasyon

1.1.2.4. Koku Giderme

Koku giderme işlemi, kesikli veya devamlı olmak üzere, buhar distilasyonu ile yağa koku veren maddelerin giderilmesi işlemidir. Bu proseste yağa, içerisine 250

°C sıcaklıkta ve yüksek vakum altında su enjekte edilir. Koku veren maddeler serbest yağ asitleri, az miktardaki trigliseridler, aldehitler ve ketonlar buharla taşınırlar. Serbest yağ asitleri % 0,01-0,03 seviyesine kadar düşer. Bu işlemde yağdan uzaklaştırılan maddeler içerdikleri E vitaminini kazanmak için ve hayvan yemi katkı maddesi olarak kullanılmak üzere bir yan ürün olarak değerlendirilebilir (Kennet ve Meierhoefer, 1976; Shahidi,2005).

1.1.2.5. Vaks Giderme

Kaynama noktası yüksek olan vakslar, ham yağın ekstraksiyonu sırasında, tohumların kabuklarından kaynaklanır. Bu yüzden vaksın konsantrasyonu 3000 ppm in üzerine çıktığında ham yağ çözücü ekstraksiyonu ile alınır. Vaks içeriği, sıvı yağın kalitesinden çok görünümü ile ilgilidir. Özellikle salata yağları şeffaf ambalajlarda satılmadan uzun süre uygunsuz biçimde beklediğinde vaks birikmesi ve bulanıklık olabilir. Bu durumun engellenmesi için vaks giderme prosesi uygulanır. Bu proseste vakslar, dondurma, çökelme ve ayırma prosesleri ile giderilir.

1.1.2.6. Vinterizasyon

Vinterizasyon, sıvı yağlarda bulanıklığa neden olan maddeleri kristallendirme ile uzaklaştırma işlemidir. Yüksek erime noktasına sahip trigliseritlerin soğuk havalarda rafine olmuş sıvı yağın (özellikle pamuk tohumundan elde edilen) üzerine toplandığı gözlenir. Yenilebilir trigliseritler üç sebepten dolayı vinterize edilir

- (1) vaksları ve trigliserid olmayan bileşikleri gidermek için,
- (2) doğal olarak oluşan yüksek erime noktasındaki trigliseridleri gidermek için
- (3) hidrojenasyon süresince oluşan yüksek erime noktasındaki trigliseridleri gidermek için .

Yağlar düşük sıcaklıkta yavaş karıştırma ile kristallendirmeye bırakılır ve oluşan kristaller filtrasyon işlemi ile yağdan uzaklaştırılır. İşlem sırasında büyük kristallerin oluşması önemlidir. Bunun için soğutma hızı 1-15 °C/saat arasında değişir ve bekleme süresi 24-36 saattir.

1.1.2.7. Hidrojenasyon

Hidrojenasyon, doymamış yağları yüksek basınç altında nikel katalizörlerle istenilen derecede doyurma işlemidir (Shreve ve Brink, 1985: Shahidi F.,2005). Hidrojenasyon işleminde, ağartmadan çıkan yağlar içerisinde nikel katalizör bulunan bir otoklavda hidrojen gazı ile karıştırılır. Yağ ile hidrojen gazının birleşme oranı yağın erime noktası ile kontrol edilir. Hidrojene edilmiş yağ filtrelerden geçirilerek nikel katalizör yağdan ayrılır. Hidrojene edilmiş yağ bir kez ağartma toprağından geçirilerek filtre edilir. Daha sonra iki defa koku giderme işlemi için yüksek vakum altında kızgın buhardan geçirilir. Hidrojenasyon işleminde egzotermik reaksiyonun kontrolü ve hidrojene edilmiş yağın soğutulması için su kullanılır (Basu, 1967: Kenneth ve Maierhoefer, 1976: Shahidi, 2005).

1.2. Bitkisel Yağ Sanayi Atıksu Kaynakları ve Özellikleri

Bitkisel yağ sanayi üretimi, yağlı tohumlardan yağın ekstraksiyonu, yağ rafinasyonu, sabun ve yağ asidi üretimini kapsar. Yağlı tohumlardan veya diğer kaynaklardan yağı çekmek için mekanik veya çözücü ekstraksiyon prosesleri büyük miktarlarda ve kirliliği yüksek atıksular oluşturmazlar. Ham yağın rafinasyonunda, sabun ve yağ asidi üretiminde, yağın içerisinde giderilen safsızlıklar, kimyasallar ve ısı atıksu içerisinde kirlilik kaynaklarıdır. Bir miktar yağ kaçınılmaz olarak atıksulara karışır. Kaldırım alanlarından ve yerlerin yıkanması gibi işlemlerden gelen evsel nitelikli suların bir kısmı, boruların, tankların ve ekipmanların temizliğinde kullanılan temizlik maddeleri ikinci kaynaktır.

Üretim prosesinde su, aynı zamanda soğutma ve yoğunlaştırma işlemlerinde sıcaklık kontrolünde kullanılır. Atıksu, indirekt ısı değişiminden oluşur. Bir kez kullanılan ve atıksu olan sular, prosesden herhangi bir kaçak yoksa, sıcaklığın dışında başka bir kirlilik içermezler. Dolaylı soğutma suları genellikle soğutma kulelerinden geçer ve yeniden kullanılır. Sirkülasyon suyunun, mineral içeriğinin artışı kontrol etmek için, bir kısmı atık olarak uzaklaştırılmaktadır.

1.2.1. Ham Yağ Ekstraksiyonu Atıksu Kaynakları ve Özellikleri

Bitkisel ham yağın elde edilmesi, presleme ve çözücü ekstraksiyonu olarak tanımlanan iki genel yöntemle yapılır. Her iki proses de, kirliliği ve miktarı yüksek atıksu oluşturmaz. Ekstraksiyon için solvent kullanan tesislerde, dolaylı yoğunlaştırma için büyük hacimlerde soğutma suyu kullanır. Bu su soğutma kulelerine tekrar verilir, sadece çözülmüş katı madde içeriği artınca atıksu kaynağı oluşturur. Tohumların ince bölümlerde preslenmesi toz meydana getirir ve ıslak toz tutucularla tutulur. Ekstraksiyon prosesinden kaynaklı rutin atıkların önemli kısmı ıslak toz tutuculardan kaynaklı atıksulardır.

Mekanik ekstraksiyon yapan tesisler, çok az miktarda atıksu oluşturur. Her iki yöntemde de temizlik işleri için, evsel nitelikli atıksular oluşur. Yağın akışkanlığını sağlamak için ısıtmada kullanılan buharın yoğunlaşması sonucu çok az miktardaki atıksu deşarj edilir.

Yağlık tohumlar arasında soya yağının küçük bir kısmı, degumming prosesine girer. Degumming prosesi, ya ekstraksiyon tesisinin bir kısmı ya da yağ rafinasyon tesisinin ilk basamağı olur. Degumming prosesinde, lesitin ve birçok fosfolipidin karışımı giderilir. Degumming prosesi, hidratasyon prosesi olarak adlandırılan, yağ ile temas eden çok az bir miktar sudan oluşur. Lesitin ve suda çözünen diğer maddeler sudan santrifüj ile giderilir. Lesitin kurutulur. Lesitin içerisinden yağ, bez filtre kullanılarak çekilir. Lesitin pazarı sınırlıdır, bu yüzden degumming prosesi soya yağı üretiminin küçük bir kısmı, yaklaşık % 30'unda gerçekleştirilir. Bu prosesden kaynaklanan atıksuların miktarı azdır ve kirliliği düşüktür. Çizelge 1.1 de gösterildiği üzere öğütme ve ekstraksiyon prosesleri için günde 2800 m³ soya fasulyesi işlenen bir fabrikada atıksu yükü ortalama 95 m³/gün dür, BOİ konsantrasyonu ortalama 168 kg/gün ve yağ-gres ortalama 11 kg/gün'dür (Shahidi, 2005). Çizelge 1.2 de ise soya fasulyesi yağının su ile degum edilmesinin ardından giderilen bileşikler % olarak verilmiştir. Degumming prosesinde, lesitin giderilmediğinde atılan kirleticiler bir sonraki prosesde atıksuya karışır.

Çizelge 1.1. Bitkisel Yağ Prosesleri* Atıksu Yükleri (Shahidi, 2005)

Proses	Debi(m ³ /gün)	Atıksu Yükleri		Yağ-gres (kg/gün)	
		Ortalama	BOİ ₅ (kg/gün)	Ortalama	Maksimum
Öğütme ve Kabuk Kırma	95	168	272	11	29
Alkali Rafinasyon	42	100	454	52	181
İleri Prosesler (Ağartma,..vb.)	19	68	136	34	68
Deodorizasyon	19	18	45	9	23
Toplam	175	354	907	106	301

* Günlük 2800 m³ soya fasulyesi işleyen bir işletme için

Çizelge 1.2. Soya fasulyesi degummed suyunun tipik kompozisyonu (Willey, 2001)

	Alkali rafinasyonu öncesi	Alkali rafinasyon sonrası
Di ve trigliserin(%)	98,6	99,6
Serbest yağ asitleri(%)	0,7	<0,1
Fosfolipidler(%)	0,5	Yok
Şeker ve glikolipitler(%)	0,2	Yok
Kalsiyum(%)	90	<0,1
Magnezyum(%)	40	<0,1
Demir(%)	1-3	<0,1

1.2.2. Alkali Rafinasyon Atıksu Kaynakları ve Özellikleri

Alkali rafinasyon prosesinin amacı, istenmeyen ve trigliserid olmayan yağ asitleri ve benzerlerinin ayrılmasıdır. Bazı bitkisel yağlar, yaklaşık % 2-4, serbest yağ asidi ve trigliserid olmayan organik madde içerir. Ham yağ, yağ asidi, mono ve di gliserin, gliserin, lesitin, fosfatid, sterol, şeker, birçok renk ve lezzet veren bileşiklerin % 5'ini ve düşük konsantrasyonlarda diğer safsızlıkları içerir. Rafinasyon prosesi ham yağa ve/veya degumming prosesinden geçmiş yağa uygulanır.

Rafinasyon prosesi, pratikte, sadece kostik solüsyonu veya soda külü ve kostiğin kombinasyonu ile yağın ekstraksiyonudur. Alkali madde, ham yağda çözülmüş diğer maddelerle beraber yağ asitlerini sodyum sabununa dönüştürür ve atıksularda yüksek konsantrasyonda KOİ'ye neden olurlar. Sabunlaşmadan sonra yağ, sabun yağı ve sabun, santrifujlerle ayrılır ve yağdaki kalıntı sabun kademeli olarak yıkanır. Bu yıkamalar sonucu oluşan atıksuyun miktarı yıkanan yağın yaklaşık % 10'u kadardır. Bunların dışında rafinasyon işlemleri sonucu kazanılamayan yağlar, proses kaçağı yağlar, proteinler, karbonhidratlar ve vakslar atıksularda KOİ'ye neden

olurlar. Günde 2800 m³ soya fasulyesi işlenen bir fabrikada rafinasyon ünitesi için ortalama atıksu debisi 42 m³/gün iken, ortalama ve maksimum BOİ₅ konsantrasyonu sırası ile 100 kg/gün ve 454 kg/gün. Yağ-gres için ortalama ve maksimum değerler ise rafinasyon suları içinde en yüksek konsantrasyonlardır, 52 kg/gün ve 181 kg/gün dür (Shahidi, 2005).

Soapstok olarak adlandırılan alkali ekstratı yağdan santrifüjle ayrılır (Çizelge 1.2). Santrifüjden iki akım oluşur, ekstrakte olmuş yağ ve alkali ekstratı. Alkali rafinasyonundan gelen alkali ekstratı, emülsifiye yağları ve serbest yağ asitlerini kazanmak için asitlendirilir. Alkali maddeleri nötralize etmek için sülfirik asit kullanılır. Soap stok emülsiyon halindeki yağları serbest bırakmaya yardım için ısıtılabilir. Ekstraksiyon solüsyonundan, yağı ve yağ asitlerini ayırmak için, ya santrifüj ya da ağırlıkla çökeltme veya bir sıra içinde her iki operasyonla gerçekleştirilir. İçerdiği su ve maddeler atılır. Asitleştirme tesisinde ayrılan uçucu asitler ve yağ, yağ asidi işleyen tesiste ham madde için veya hayvansal besin olarak kullanılır. Soap stok, asitleştirme prosesi için tesis içine veya bağımsız bir tesise gönderilir.

1.2.3. Deodorizasyon Atıksu Kaynakları ve Özellikleri

Bir önceki prosede giderilemeyen uçucu organikler düşük basınç ve yüksek sıcaklıkta buhar sıyırma ile giderilir. Buharı yoğunlaştırmak için, çok büyük miktarlarda soğutma suyuna ihtiyaç duyulur. Kısmi yoğunlaştırıcıdan sonra buhar, bütün uçucu organiklerin bırakıldığı su buharının yoğunlaştırılması için bir prosese geçer. Bu indirek veya direk yoğunlaştırıcı olabilir. Direk yoğunlaştırıcılar dakikada binlerce m³ su kullanabilirler. Bu su genelde soğutma kulelerinde sirküle edilir. Yoğunlaştırma suyuna taşınan organiklerin konsantrasyonları artar. İçerisinde yağ asitleri gibi çözünmeyen organikler giderilir. Büyük bir kısmı atıksu olarak deşarj edilir. Bu buhar yoğunlaştırma sistemlerindeki atıksu kaynakları ve özellikleri, sirkülasyon sistemindeki koku oluşumundan dolayı değişmiştir. Direk yoğunlaştırıcılar yerine, soğutma suyu ile yoğunlaşan buharın karışmadığı yüzeysel yoğunlaşma kullanılmaktadır. Alkali rafinasyonu ve diğer proseslerle

karşılaştırıldığında atıksu yükleri oldukça düşüktür. Atıksu debisi 19 m³/gün iken, BOİ ortalama 18 kg/gün ve maksimum 45 kg/gün, yağ gres ise ortalama 9 kg/gün ve maksimum 23 kg/gün dür.

1.2.4. Diğer Rafinasyon Prosesleri Atıksu Kaynakları ve Özellikleri

Yağdan eser miktardaki sabun kalıntılarının ve safsızlıkların giderildiği ağartma prosesinde, kil ve yağ separatörlerle ayrılır, filtre ekipmanlarının temizlenmesi ve vakum oluşturmak için su kullanılır. Vakum için soğutma kule sisteminden su sağlanarak, bu işlem ile su gereksinimi minimuma indirilir (Kenneth ve Meierhoefer, 1976). Ağartmada kullanılan bu kil ise, tesisin en fazla katı atık maddesini meydana getirir.

Vinterizasyon prosesinde rutin olarak atıksu oluşmaz, yağı soğutmak için kullanılan suların mineral içeriğinin artması atıksu oluşturur. Hidrojenasyon işleminde ise egzotermik reaksiyonun kontrolü ve hidrojene edilmiş yağın soğutulması için su kullanılır (Kenneth ve Maierhoefer, 1976; Shahidi, 2005). Bu ileri rafinasyon işlemleri için Çizelge 1.2 de 19 m³/gün atıksu debisine karşılık, ortalama 18 kg/gün ve maksimumu 45 kg/gün BOİ₅, ortalama 9 kg/gün ve maksimum 23 kg/gün yağ gres olarak verilmiştir.

1.3. Bitkisel Yağ Sanayi Atıksularının Arıtımı

Bitkisel yağ sanayii atıksuları için genellikle uygulanan arıtma; fiziksel, kimyasal ve biyolojik proseslerle mekanik çamur yoğunlaştırma işleminden oluşan bir kombinasyondur (Eroğlu ve ark., 1990).

Yağ /Su ayırma probleminin güçlüğü yağ partiküllerinin dağılımı ve yüzey aktif maddelerin varlığı ile ilişkilidir (çözünmüş yağlar ve serbest yağ damlacıkları ile emülsiyonlar gibi). Yağlı atık suları arıtma işlemine almadan önce kaynaktan dikkatli ve kontrollü bir çalışma ile atık miktarı azaltılabilir (Bitkisel Yağ Sanayinin Çevre Sorunları İhtisas Komisyonu Raporu, 1984; Shahidi, 2005).

Yağlı atıksuların arıtımı birçok yönden evsel atıksu arıtımına benzer. Evsel atıksu arıtımında ilk kademe çökebilen katı maddelerin kendiliğinden ayrılmasıdır. Yağlı atıksularının arıtılmasında da ilk kademe yüzebilen serbest yağların disperse, emülsiy ve çözünen fraksiyonlarından ayrılmasıdır. En çok uygulanan ayırma işlemi çökeltme, flotasyon ve santrifüjleme teknikleridir. İkinci arıtma yağ-su emülsiyonlarını kırmak ve disperse yağları uzaklaştırmak için gereklidir. Üçüncül arıtma yöntemi olarak ultrafiltrasyon, biyolojik arıtma ve karbon adsorbsiyonu kullanılabilir. Yağ-gres özellikle aerobik biyolojik arıtma sistemlerinde biyolojik parçalanmaya karşı çok dirençli olmasından ve bu tür sistemlerdeki aktif biyokütle floklarının oksijen alımını engellemesinden dolayı biyolojik arıtmaya girmeden önce atıksudan yağ-gresin uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu endüstride atıksu miktar ve özellikleri uygulanan prosese bağlı olarak değişmektedir. Bu atıksuların sadece fizikokimyasal antma ile alıcı ortam deşarj standartlarının sağlanması mümkün olmamakta, bununla birlikte biyolojik arıtma yöntemleri de uygulanmaktadır. Atıksu da bulunan serbest yağlar basit yağ tutucularla uzaklaştırılabilirler. Ancak emülsiyon halinde bulunan yağların giderilmesi, flotasyon veya koagülasyon-flokülasyon gibi işlemlerin uygulanmasını gerektirir.

1.3.1. Fiziksel ve Kimyasal Yöntemler

Bitkisel yağ endüstrisi atıksularının arıtılmasındaki fiziksel işlemler, ızgaralar, yağ tutucular ve çökeltme olarak sıralanabilir. Izgaralar genellikle fabrika içerisinde kanalizasyona atılan iri parçaları uzaklaştırmak için kullanılır. Yağ tutucular serbest yağların giderimi için kullanılır. Bunlar genellikle giriş ve çıkış yapısı ve bunları ayıran bir perdeden oluşur. Ağırlık farkından dolayı yüzen serbest yağlar, yüzeyden mekanik olarak sıyrılarak uzaklaştırılır. Dizayn parametreleri, bekletme süresi ve yüzeysel hidrolik yüküdür. Bu sistemlerde % 20 –30 arası yağ gres ve % 25-30 arasında KOİ giderimi sağlanır.

Yağ endüstrisi atıksuları, biyolojik olarak parçalanabilir yapıda kirleticiler ihtiva eder. Ancak yağ ve gres parametresi, özellikle kontrol edilmeye çalışılır. Yağ ve gres, atıksuda serbest ve emülsifiye formlarda bulunur. Emülsifiye yağlar

emülsiyon kırma işleminden sonra yağ ayrımı ile giderilir. Bu maksatla kimyasal, fiziksel, elektriksel ve biyolojik metotlar kullanılır. Emülsiyonun kimyasal olarak bozulabilmesi için koagülant maddeler (alümin ve demir tuzları), asitler (HCl ve H₂SO₄), tuzlar ve organik polielektrolitler eklenir. Diğer metotlar arasında ısıtma, santrifüjleme ve filtrasyon gibi fiziksel metotlar da uygulanmaktadır. En yaygın kullanılan fizikokimyasal arıtma yöntemleri çözünmüş hava flotasyonu ve koagülasyon – sedimentasyondur.

Çözünmüş hava flotasyonu, katı veya sıvı-sıvı ayrımı ilkesine dayanan yüzdürme prosesi, suda bulunan hafif, batmayan ince veya kaba askıda organik veya inorganik bileşiklerin ve yağ cinsi maddelerin, mikroskobik gaz kabarcıkları aracılığıyla yüzeye getirilip, tabaka halinde bırakılmasıdır. Daha sonra sıyrıcılar aracılığıyla, yüzen tabaka alttaki su tabakasından ayrılmaktadır. Çözünmüş hava flotasyonunda genellikle geri devirli sistemler uygulanır. Arıtma verimini artırmak için bir koagülant ve polielektrolit kullanımı çok yaygındır.) Yağ endüstrisi atıksularına uyguladıkları arıtılabilirlik testlerinde çeşitli koagülantlar ve polimerler kullanarak, % 70.3 BOİ₅ giderimi, % 88.3 yağ-gres giderimi elde etmiştir. Ancak elde edilen yağ-gres ve KOİ değerleri istenen limitlerde değildir Sang ve Kreutzer (1975: Nakhla ve ark., 2003). (KOİ, 200 mg/L, yağ-gres 60 mg/L ; SKKY Çizelge 5.4, 2 saatlik kompozit numune için). Yüksek yağ-gres içeriği ile bu atıksuların deşarj limitlerinin altına düşürülebilmesi için biyolojik arıtma uygulamak gerekmektedir (Vidal ve ark., 2000: El- Masry ve ark.,2004: Nakhla ve ark., 2003: Cirne ve ark.,2007: Ahmadun ve ark., 2009).

Koagülasyon ve sedimentasyon, çeşitli organik ve/veya inorganik kimyasallar ekleyerek (koagülant, koagülasyona yol açan maddeler) pıhtılaşma oluşumu, bu koagülantlar yardımıyla kolloid parçacıkların durağan hallerinin bozulması ve sonuçta tek başına çökmeyen bu parçacıkların bir araya gelerek kolayca çökebilen kümeler haline dönüşmesi işleminin bütünü pıhtılaştırma (koagülasyon) olarak tanımlanır. Yumaklaştırma (flokülasyon) işlemi ise, pıhtılaşmış taneciklerin yumaklar teşkil ederek çökebilir büyüklüğe ulaşmasıdır. Bitkisel yağ sanayi atıksularının, biyolojik arıtma öncesinde farklı koagülantlar kullanılarak arıtılmasına

literatürde karşılaşılmaktadır (Öztürk ve ark., 1989, Şengül, 1992, Yılmaz 1997, Kalat, 2003). Yapılan arıtılabilirlik çalışmalarda elde edilen yüksek (% 60 BOİ₅, ve % 88 yağ-gres) giderme verimlerinin deşarj limitlerini sağlayamadı gözlenmiştir. Deşarj limitlerinin sağlandığı nadir durumlarda ise koagülantların yüksek maliyetleri ve arıtma sonunda yüksek yağ-gres içeriği ile bertarafı problemlili olan atık çamur sorun olmaktadır (Dart, 1974; Karpati ve ark., 1995, Tano-Debrah ve ark., 1995, Wiley, 2001, Cammarota ve ark., 2006).

1.3.2. Biyolojik Yöntemler

Bitkisel yağ sanayi atıksularının, arıtılmasında uygulanan fiziksel ve kimyasal işlemler sonrasında deşarj standartlarını sağlamadığı bu nedenle biyolojik arıtmanın gerekli olduğu bilinmektedir ve aktif çamur prosesi bu atıksuların arıtılmasında fizikokimyasal arıtma sonrasında en sık rastlanan uygulamadır (Dart, 1974; Öztürk ve ark., 1989; Eroğlu ve ark., 1990; Wiley, 2001; Ahmadun ve ark., 2009).

Yemeklik yağ sanayi atıksularının tam ve pilot ölçekli arıtılabilirlik çalışmalarında, çözünmüş hava flotasyonu ünitesi çıkış sularının deşarj standartlarını sağlamadığı ve daha ileri bir arıtmaya ihtiyaç duyulduğu, pilot ölçekli bir aktif çamur sisteminde arıtılabilirlik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışmada BOİ₅, KOİ, yağ-gres ve AKM giderim verimleri sırası ile % 85, 72, 95, 80 olarak tespit edilmiştir (Öztürk ve ark., 1989). Bitkisel yağ sanayi rafinasyon atıksularına asit kraking ve alüm kullanılarak yapılan koagülasyon- sedimentasyon işlemleri sonucunda % 95 KOİ ve % 93 yağ-gres verimleri bildirilmiştir. Bu yüksek verimlere rağmen deşarj standartlarının (SKKY Çizelge 4.5) sağlanamadığı fizikokimyasal arıtma çıkışı sularının 12, 24, 36 saat bekletme süreleri ile uzun havalandırmalı aktif çamur sisteminde arıtıldıktan sonra % 87-97 KOİ ve % 85-91 yağ-gres verimleri bildirilmiştir (Yılmaz, 1997). Fizikokimyasal ve biyolojik metotların farklı kombinasyonları ile bitkisel yağ sanayi atıksuları başarı ile arıtılabilmektedir. Azbar ve Yonar (2004), biyolojik arıtma öncesinde iki farklı ön arıtma kullanmışlardır ve kombinasyonlardan biri çözünmüş hava flotasyonu, kimyasal arıtma ve uzun havalandırmalı aktif çamurdur. Diğer kombinasyon ise kimyasal eklenerek çözünmüş

hava flotasyonu ile birlikte aktif çamurdur. KOİ, AKM, Yağ-gres giderim verimleri sırası ile, ortalama % 92-96, 83-98 ve 93-95 olarak bildirilmiştir. (Azbar ve Yonar, 2004).

Fizikokimyasal yöntemlerle beraber aktif çamur yöntemi kullanılarak yağlı atıksuları arıtmak uygun bir alternatif gibi görülebilir. Ancak bu yöntemle atıksu ve yağ ayrımı için uzun bir süre gerekmekte ve kimyasal ilavesi ile arıtma maliyeti artmaktadır. Bakteri büyümesi ve adaptasyonu için gerekli olan uzun bekletme süresinin yanı sıra aerobik proses de flok yüzeyinin yağ ile kaplanması oksijen transferini olumsuz etkilemektedir (Becker ve ark., 1999; Jeganathan, 2006;). Özellikle aktif çamur prosesinde yağ-gres miktarı, köpük oluşumundan sorumlu filamentli *N. Amarae*, *Rhodococcus* veya *M. Parvicella* bakteri türlerinin varlığı ile ilişkilidir (Becker ve ark., 1999; Jeganathan, 2006;). *N. Amarae*'nin hidrofobik yüzeylere sahip olduğu ve yüzey aktif maddeleri üretmek için düz zincirli aklanları kullanabildiği bilinmektedir. Köpük oluşumundan sorumlu türlerin başında gelen *M. Parvicella* ise oleatı kullanabildiği ve depoladığı bildirilmiştir (Lin, 2007).

1.4. Bitkisel Yağ Sanayi Atıksularının Arıtılmalarından Oluşan Arıtma Çamurları

Arıtma çamurlarının birincil kaynağı, atıksu arıtma tesisleridir. Evsel ve endüstriyel atıksuların alıcı ortamlara verilmelerinden önce uygulanan, fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak arıtılmaları sonucu arıtma çamurları oluşur.

Bitkisel yağ sanayi atıksularının arıtılmalarında fiziksel işlemler, ızgaralar, yağ tutucular ve yaygın olarak kullanılan fizikokimyasal arıtma yöntemleri de çözülmüş hava flotasyonu ve koagülasyon – sedimentasyondur. Fizikokimyasal arıtma sonunda yüksek yağ-gres ve inorganik içeriği ile bertarafı problemlili olan atık çamur sorun olmaktadır (Karpati ve ark., 1995, Tano-Debrah ve ark., 1995, Wiley, 2001, Cammarota ve ark., 2006). Zeytin fabrikası atık suları ile koagülasyon çalışmasında, 3000 mg/L demir klorür kullanarak % 95 KOİ giderimi sağlandığı ancak arıtma sonunda 1L atıksu başına 500-700 ml gibi büyük miktarlarda çamur oluştuğunu bildirilmektedirler (Kestioğlu ve ark., 2005). Endüstriyel atıksuların ön

arıtılması kirlilik kontrolünde çok yaygın olarak kullanıldığı için hem kimyasal çamur hem de biyolojik çamur aynı tesiste bulunur (Chang ve ark., 2000). Bitkisel yağ sanayi atıksuları bileşim ve kirlilik konsantrasyonları açısından değişik niteliktedir (Şengül ve ark.1993, Yılmaz, 1997, Kalat, 2003). Bu atıksuların sadece fizikokimyasal yöntemlerle deşarj standartlarını sağlamaları mümkün görülmemektedir. Bu nedenle Almanya’da yemeklik yağ sanayi atıksularının arıtılmasında biyolojik arıtma şart koşulmaktadır. Aerobik arıtma deşarj standartlarını sağlamakta ve aktif çamur prosesi bu atıksuların arıtılmasında fizikokimyasal arıtmadan sonra iyi sonuçlar vermektedir (Wiley, 2001). Ancak her iki proses sonucunda da arıtmaya giren m³ atıksu başına 1,25 kg kimyasal çamur ve 1,0 kg biyolojik çamur oluşmaktadır. Bu arıtma çamurları için en yaygın bertaraf yöntemlerinden biri susuzlaştırıldıktan sonra depolanmasıdır. Bez filtre gibi susuzlaştırma işleminden sonra bile katı içerikleri % 15-25 aralığındadır; küçük bir kısmı katı madde, önemli bir kısmı sudur. Bu nedenle büyük hacimler işgal ederler ve taşınması, depolanması gibi işlemler açısından çevre için problemdir (Al-Muzaini ve Hamoda, 1999; Abouelwafa, 2008). Avrupa’da arıtma işlemlerinden oluşan çamurların parçalanması, taşınması ve kontrolü için yılda 150 milyon Euro harcanmaktadır ve bu çamurların miktarı kuru madde olarak 6.5 milyon tondur (Sanchez ve ark., 2006). Çamurun nihai bertarafı veya yeniden kullanımı için, organik madde ve su içeriğinin azaltılarak toksik bileşiklerin giderilmesi sonucunda stabilizasyonu gereklidir. Çamur hacminin aerobik sistemlere göre daha az olduğu anaerobik stabilizasyon daha geniş bir kullanıma sahip eski bir prosestir. Çamurun nihai uzaklaştırılmasından önce, özellikle evsel atıksu arıtma çamurunun arıtımı için, anaerobik sistem en uygun tekniktir (Metcalf & Eddy, 2003; Fern’andez ve ark., 2005).

Anaerobik proses, parçalanması zor yüksek konsantrasyonlardaki organik maddenin parçalanabilirliği, düşük enerji tüketimi, düşük nütrient gereksinimi ve metan gazı üretiminden enerji kazanma gibi aerobik sistemlere göre önemli avantajlar sunmaktadır. Aerobik metabolizmadaki % 67’lik bakteri kütlesi artışı göz önüne alındığında anaerobik çamur stabilizasyonu ikincil çevre sorunları oluşturmadan çamurun nihai bertarafını mümkün kılmaktadır. İkinci çökeltme

çamurunun stabilizasyonu için, anaerobik parçalanma prosesinin ekonomik açıdan ve çevresel açıdan en iyi seçenek olduğu bildirilmiştir (Bolzonella ve ark.,2004).

1.5. Anaerobik Arıtma

Anaerobik arıtma, evsel arıtma çamurları ve evsel katı atıkların stabilizasyonunda kullanılmakta iken son 20 yıldır parçalanabilirliği evsel atıklara göre daha zor olan endüstriyel atıksuların arıtılmasında da yaygın olarak kullanılmaktadır. Anaerobik arıtma, endüstriyel atıksularının arıtılması için kullanılan diğer biyolojik prosesler arasında,, yüksek organik yüklere uygunluğu, düşük enerji tüketimi, düşük nütrient gereksinimi ve düşük çamur oluşumu ile metan üretimi (enerji kazanımı) bakımından önemli avantajlar sunmaktadır. Endüstriyel atıksuların anaerobik proses uygulamalarındaki sıkıntıları, deneyim eksikliği başta olmak üzere, toksik bileşiklerin varlığında proses kimyası ve mikrobiyolojisinin anlaşılabilmesi ve deşarj standartlarını sağlama konusundaki sıkıntılardan kaynaklanmaktadır. Ancak gıda ve fermantasyon gibi, atıkları anaerobik arıtma için çok uygun olan endüstri uygulamalarında aerobik arıtmaya göre daha avantajlıdır (Rittmann ve McCarty, 2001; Şentürk ve ark., 2010). Yukarı akışlı çamur örtü reaktörü, hibrit yukarı akışlı çamur örtü reaktörü ve genişletilmiş anaerobik granül çamur yatak gibi yüksek hızlı anaerobik reaktörler yağ-gres içeriği yüksek gıda endüstrisi atıksularının arıtılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Jeganathan, 2006).

1.5.1. Anaerobik Sistemlerde Dönüşüm Prosesleri

Bütün anaerobik arıtma, ara ürünler üreten ve bir sonraki safhada bu ürünleri besin olarak kullanan, birbirlerine bağımlı bir grup bakteri ve bu bir grup bakteriye dayalı bir seri reaksiyonu içerir. Sistemin başarısı ise olayda rolü olan mikroorganizma topluluklarının son derece organize ve kolektif çalışmalarına bağlıdır. Kompleks organik maddelerin anaerobik parçalanması en genel halde üç safhalı bir proses halinde ele alınabilir (Öztürk ve Demir, 1989; Öztürk, 1999).

Yüksek molekül ağırlıklı katı ve çözünmüş maddelerin hidrolizi, hidroliz ürünü düşük molekül ağırlıklı maddelerin çeşitli yağ asitlerine ve ardından asetik asite dönüştürülmesinden oluşan asit üretimi ve son olarak metan bakterileri tarafından CH_4 ve CO_2 gibi son ürünlerin oluşturulması olarak tanımlanabilir.

1.5.1.1. Hidroliz

Karbonhidratlar, protein ve yağlar için tüm enzimatik hidroliz basamağı, çok basamaklı kompleks bir prosestir ve enzimin üretilmesi, difüzyonu, adsorpsiyonu ve reaksiyonlarını içerir.

Hidroliz, hücre dışı enzimler tarafından gerçekleştirilen oldukça yavaş bir basamaktır ve reaksiyon hızını etkileyen en önemli faktörler pH, sıcaklık ve çamur yaşıdır. Yağ, nişasta ve selüloz gibi hidroliz olması gereken maddeler yüksek konsantrasyonlarda bulunursa hidroliz basamağı hız belirleyici basamak olur (Haandel ve Lettinga, 1994; Öztürk, 1999; Rittmann ve McCarty, 2001). Hidroliz aşamasında kompleks partiküler maddeler düşük molekül ağırlıklı çözünen bileşiklere dönüştürülür. Bu proses fermantasyon bakterilerinin salgıladığı exo-enzimlerle yürütülür. Proteinler aminoasitlere, karbonhidratlar çözünür mono veya disakkaritlere ve lipitler uzun zincirli yağ asitlerine ve/veya gliserine dönüştürülür. Hidroliz aşaması pratikte anaerobik proseslerin hız sınırlayıcı basamağıdır.

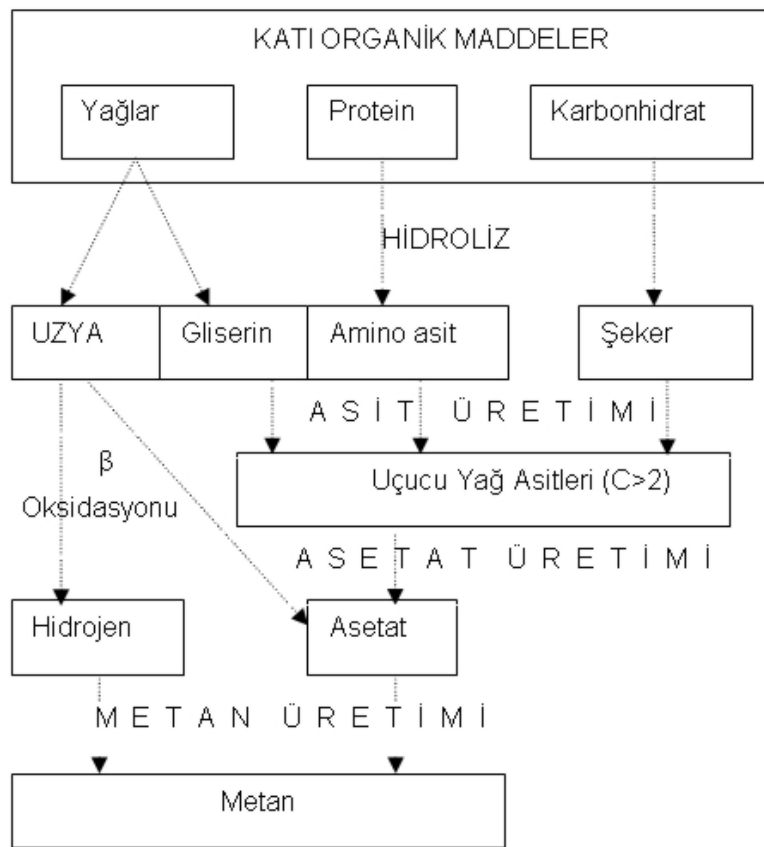
1.5.1.2. Asit Üretimi

Asit üretimi aşamasında hidroliz ürünleri esas olarak asetik asite dönüştürülür. Ancak bu safhada iki farklı bakteri grubu rol aldığı için, süreç, literatürde iki aşamada ardışık gerçekleşen asidojenesis ve asetojenesis olarak isimlendirilmektedir (Lettinga ve Haandel, 1994; Rittmann ve McCarty, 2001).

Asidojenesis safhasında, hidroliz aşamasında oluşan çözünmüş bileşikler, fermantasyon bakterileri tarafından hücre içine alınır. Ardından uçucu yağ asitleri, alkoller, laktik asit gibi organik bileşiklere ve karbondioksit, hidrojen, amonyak, hidrojen sülfür gibi mineral bileşiklere dönüştürülür. Reaktör işletme şartlarının

kararlı olmaması durumunda propiyonik, bütirik, izobütirik, valerik ve izovalerik asit gibi ikiden fazla karbonlu yağ asitleri oluşur.

Asetojenesis basamağında ise, bir önceki basamağın (asidojenesis) ürünleri, bir sonraki basamağın (metanojenesis) metan üretimi için son ürünler olan asetat, hidrojen ve karbondioksite dönüştürülür.



Şekil 1.3. Anaerobik Parçalanmada Katı Organik Maddenin Metabolizma Yolu

1.5.1.3. Metan Üretimi

Metan üretimi, anaerobik arıtmada özellikle yüksek konsantrasyonlarda hidrolizi yavaş gerçekleşen maddeler yoksa hız sınırlayıcı basamaktır ve metanojenesis olarak bilinir. Metan, asetik asitin parçalanması ve/veya H_2 ve CO_2 'in

sentezi sonucu üretilir. Metan bakterilerinin kullanabileceği substrat oldukça sınırlı olup bunlar asetik asit, H₂ ve tek karbonlu bileşiklerdir. Atıksu özelliğine göre farklılık göstermekle birlikte oluşan metanın % 70'i asetik asit parçalanmasından diğeri CO₂ ve H₂'den üretilmektedir (Jeris ve Mc Carty, 1965: Öztürk, 1999: Rittmann ve McCarty, 2001). Metan üretimi, asetotrofik metanojenler tarafından, asetatin kullanımıyla veya hidrojenotrofik metanojenler tarafından CO₂ ve H₂ kullanımıyla oluşur. Karbondioksit ve hidrojenden metan üreten bakteriler, asetat kullanan bakterilerden daha hızlı büyümektedir (Henzen ve Harremoes, 1983: Rittmann ve McCarty, 2001). Bundan dolayı anaerobik arıtmada asetotrofik metanojenler hız sınırlayıcıdır. Katı organik maddelerin anaerobik parçalanması şematik olarak Şekil.1.1'de ve anaerobik dönüşüm sırasında bitkisel yağın metana dönüşüm reaksiyonları Çizelge.1.3'de verilmiştir.

Çizelge 1.3. Bitkisel Yağın Metana Dönüşüm Reaksiyonları (Zhengkai, 2004)

Proses	Reaksiyon	
Trigliserit Hidrolizi	$C_{57}H_{104}O_6 + 3 H_2O$ (Trigliserit)	$C_3H_8O_3 + 3C_{18}H_{34}O_2^- + 3H^+$ (Gliserin) (oleate)
Gliserin Fermantasyonu	$C_3H_8O_3$ (Gliserin)	$C_3H_5O_2^- + H_2O + H^+$ (Propiyonat)
Propiyonat Oksidasyonu	$C_3H_5O_2^- + 3 H_2O$ (Propiyonat)	$C_2H_3O_2^- + 3 H_2 + HCO_3^- + H^+$ (Asetat)
Yağ Asidi Oksidasyonu (Oleik asit)	$C_{18}H_{33}O_2^- + 16 H_2O$ (oleate)	$9 C_2H_3O_2^- + 8 H^+ + 15 H_2$ (Asetat)
Asetotrofik metan oluşumu	$C_2H_3O_2^- + H_2O$	$HCO_3^- + CH_4$
Hidrojenotrofik metan oluşumu	$4H_2 + HCO_3^- + H^+$	$CH_4 + 3 H_2O$
Toplam Reaksiyon	$C_{57}H_{104} O_6 + 3 H_2O$	$40 CH_4 + 17CO_2$

1.5.2. Anaerobik Parçalanmada Rol Alan Bakteri Grupları

Organik maddenin metana dönüşmesinde, enerjiyi alan ve bu enerjiyi adım adım metabolik ara ürünlerin tüketimi ve oluşumu aracılığıyla taşıyan 4 fizyolojik bakteri grubu yer almaktadır (Rittmann ve McCarty, 2001). Bununla birlikte genelde

başlıca 2 grup bakterinin esas görevi üstlendiği bilinmektedir. Bunlar asit bakterileri ve metan bakterileridir ve kendi aralarında her biri ikişer alt gruba ayrılmaktadır (Çizelge 1.3).

Çizelge 1.4. Anaerobik Mikroorganizma Grupları (Öztürk, 1996)

Asit Bakterileri	•	Bütirik ve propiyonik asit üretenler
	•	Asetik asit üretenler
Metan Bakterileri	•	Asetik asit kullananlar
	•	Hidrojen kullananlar

1.5.2.4. Hidrolitik Bakteriler

Bu bakteriler kompleks organik molekülleri (lipid, protein, karbonhidrat gibi) monomerlerine ayırır. Hidrolitik bakteriler kesin anaerob olabilmekle beraber fakültatif de olabilir.

Hidrolitik bakteriler proteaz, lipaz amilaz, selüloz ve pektinaz gibi dış enzimler (ekzo enzimler) salgılar bununla beraber hidrolitik enzimler, hücre içinde faaliyet gösteren enzimler (endo enzim) de olabilir Bazı durumlarda bu enzimler hücre zarının her iki tarafında da hareket edebilir (Rittmann ve McCarty, 2001). Bu enzimler özel olarak ayrı ayrı bakteriler tarafından üretilir ve bu özellikleriyle aerobik bakterilerden farklılık gösterirler.

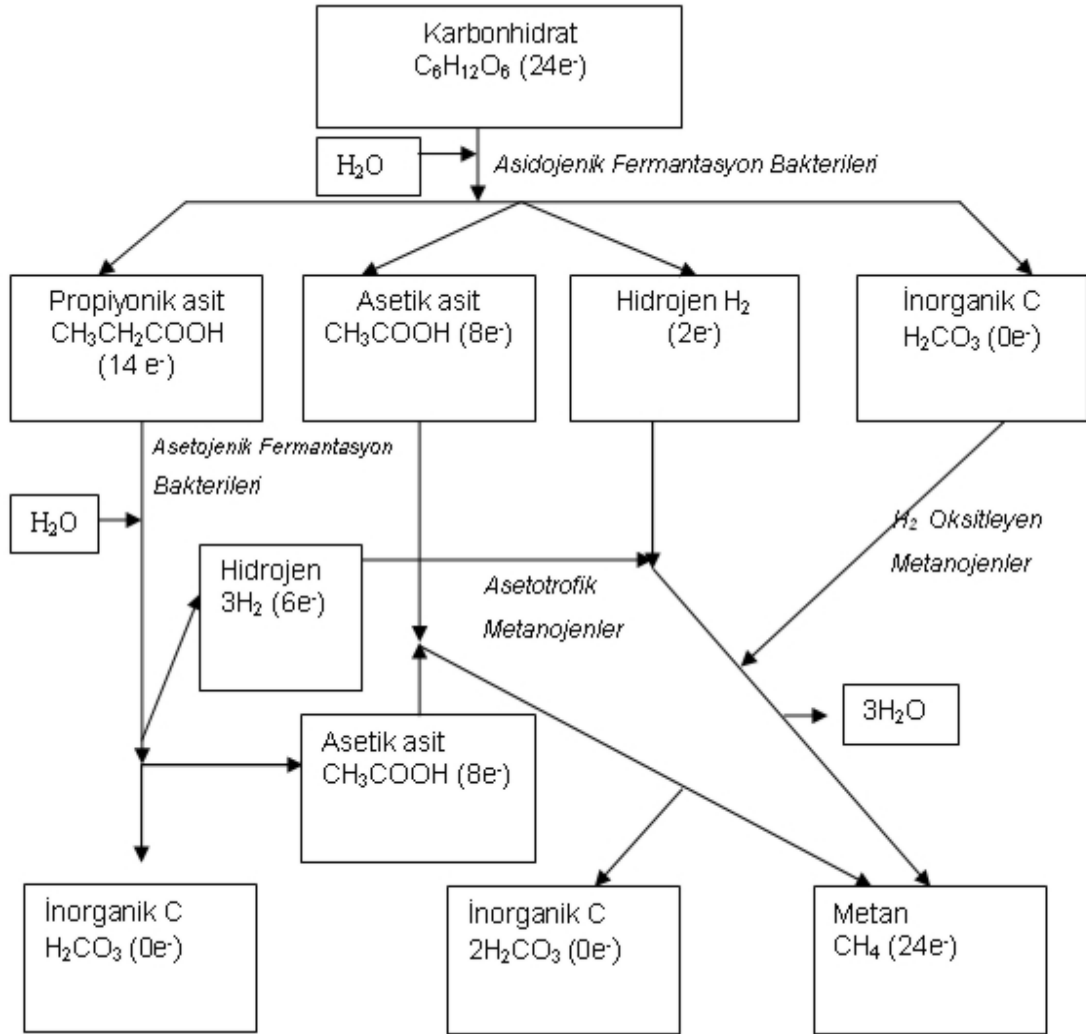
1.5.2.5. Asidojenik Bakteriler

Asidojenik bakteriler, organik polimerlerin hidrolizinde ve devamında açığa çıkan oligomen ve monomerler gibi hidroliz ürünlerinin organik asit ve solventlere dönüştürülmesinde rol alırlar. Bazı asidojenik bakteri türleri (homoasetik bakteri) karbonhidratları kullanarak asetik asit üretirler (Şekil 1.2). Şekil 1.2'deki dönüşümün tamamı metanojenik proses olarak adlandırılır. Asidojenik fermantasyon bakterileri, 24 elektron eşdeğeri ve karbon eşdeğerini koruyarak, propiyonik ve asetik asit, hidrojen gazı ve bikarbonat üretir. Asidojenik fermantasyon çoğu zorunlu anaerob olan farklı bakteri grupları tarafından gerçekleştirilmesine rağmen, bazı

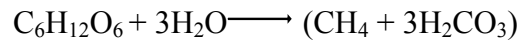
mikroorganizma grupları fakültatif ve oksidasyon yoluyla da organik maddeyi metabolize edebilirler. Fakat anaerobik arıtmada oksijen zorunlu anaerob bakteriler ve metanojenler için toksiktir.

1.5.2.6. Asetojenik Bakteriler

Uçucu yağ asitlerinin (propiyonik asit, bütirik asit, vb.) asetik asit, H_2 , CO_2 'e dönüşümünü heteroasetojenik olarak adlandırılan farklı bakteri grupları gerçekleştirir. Bu grup mikroorganizmalar fakültatif ve zorunlu anaerob bakterilerden oluşur. Şekil 1.2'de verilen metanojenik fermantasyon içinde propiyonik asiti daha çok asetik asit olmak üzere hidrojen gazı ve inorganik karbona dönüşümünü sağlar. Ancak hidrojen üreten asetik asit bakterilerinin asetat ve H_2 oluşturmak için takip ettikleri yol hidrojen kısmi basıncına çok bağlıdır ve herhangi bir alternatifi bulunmamaktadır. Hidrojen üreten asetik asit bakterileri propiyonat, bütirat ve yüksek moleküllü yağ asitleri ile aromatik bileşikleri parçaladıkları için, ortamdaki H_2 konsantrasyonunun yükselmesi halinde bu tür bileşiklerin konsantrasyonlarında da bir birikme ve net metan üretim veriminde düşüş gözlenir. Asetik asit bakterileri çoğalmaları için gerekli enerjiyi, organik asitlerin asetik asit, CO_2 ve H_2 ' e parçalanması sırasında açığa çıkan enerjiden temin ederler.



Şekil 1.4. Anerobik Ekosistemde Ara Ürün Akım Diagramı (Net reaksiyon)



1.5.2.7. Metan Bakterilerileri

Metan üretimi, asetotrofik metanojenler tarafından, asetatın kullanımıyla veya hidrojenotrofik metanojenler tarafından CO_2 ve H_2 kullanımıyla oluşur. Karbondioksit ve hidrojenden metan üreten bakteriler, asetat kullanan bakterilerden daha hızlı büyümektedir (Henzen ve Harremoos, 1983; Rittmann ve McCarty, 2001). Bundan dolayı anaerobik arıtmada asetotrofik metanojenler hız sınırlayıcıdır. Metan

bakterileri, fizyolojik yapıları gereği en etkili şekilde pH, 6.7-8.1 aralığında faaliyet gösterir. Grup halinde metan bakterilerinin kullanabilecekleri besin maddeleri sınırlı olup bunlar asetik asit, H₂ ve tek karbonlu bileşiklerdir (Çizelge 1.4). Kompleks organik bileşiklerin metana dönüşümünde rol alan bakteri grupları arasında hidrojen üreten ve tüketen bakterilerin özel önemi vardır. H₂ kullanan metan bakterilerinin maksimum hızla faaliyeti için H₂'nin kısmi basıncının 10,4-10,6 Atm aralığında tutulması gereklidir (Speece, 1996).

Çizelge 1.5. Metan bakterilerinin kullandıkları besin maddeleri (Öztürk, 1996)

Besi maddeleri	Son Ürünler
CO ₂ +4H ₂	CH ₄ +2H ₂ O
Asetik Asit	0.25 CH ₄ + 0.75 CO ₂ + 0.5 H ₂ O
Metonal	0,75 CH ₄ + 0,25 CO ₂ + 0,5 H ₂ O
Metilamin+ 0.5 H ₂ O	0,75 CH ₄ + 0,25 CO ₂ + NH ₃
Dietilamin+ H ₂ O	1.5 CH ₄ + 0.5 CO ₂ + NH ₃
Trietilamin+ 1.5 H ₂ O	2.25 CH ₄ + 0.75 CO ₂ + NH ₃

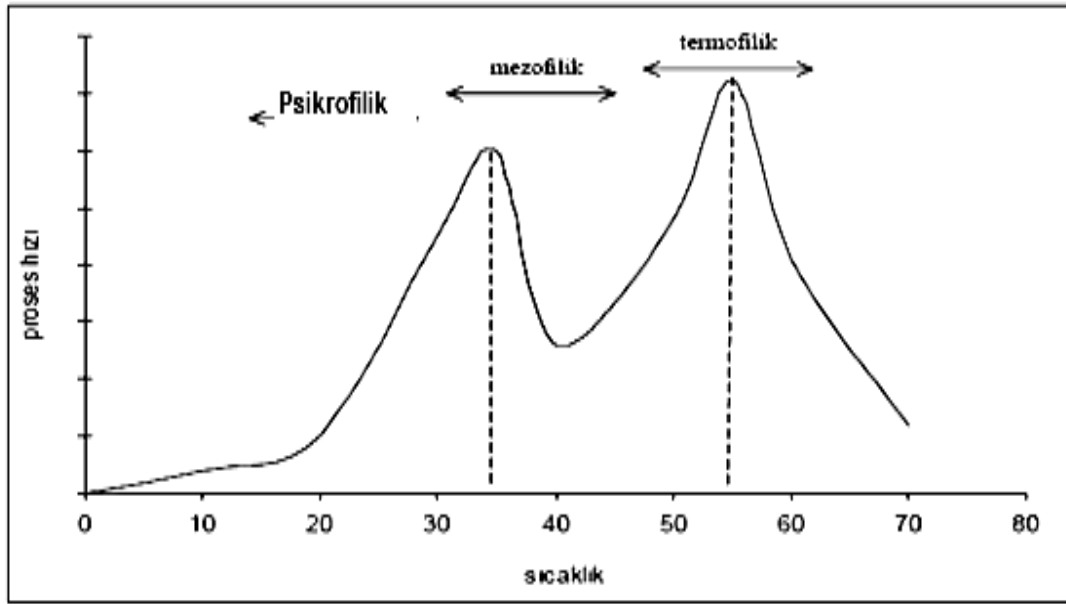
1.5.3. Anaerobik Arıtma için Optimum Çevre Şartları

1.5.3.1.Sıcaklık

Sıcaklık, başta reaksiyon hızı olmak üzere, anaerobik arıtmayı da bütün diğer biyolojik sistemlerde olduğu gibi etkiler. Anaerobik arıtmada, mikroorganizmaların düşük büyüme hızları yüzünden sıcaklığın önemi daha da artmaktadır.

Anaerobik arıtmada 25-40°C arası mezofilik ve 50-60°C arası termofilik olmak üzere başlıca iki sıcaklık aralığı vardır. Mikroorganizmaların büyüme hızı, mezofilik sıcaklık aralığında 10°C' den 35°C' ye kadar her 10°C' lik sıcaklık artışında yaklaşık olarak iki kat artmaktadır. Büyüme hızı 35- 40°C sıcaklık aralığında genellikle değişmemekte ancak, mezofilik mikroorganizmaların büyüme hızlarını protein bozunması ile beraber azaltmaktadır (Rittmann ve McCarty, 2001). Termofilik mikroorganizmalar da, tıpkı mezofilik mikroorganizmalarda olduğu gibi ara sıcaklıklarda (40-45°C) hiçbir faaliyet gösterememektedirler. Sıcaklığa karşı

anerobik arıtma aerobik arıtmadan daha hassastır ve özellikle anaerobik proses içinde asetati metana dönüştüren bakterilerin asetat oluşturan bakterilere oranla sıcaklık hassasiyeti daha yüksektir (Speece, 1996). Metan üretimi de reaksiyon hızı da, mikroorganizmalara bağlı olarak, sıcaklık artarken 35°C de birinci pik değerine ulaşır ve 45°C civarında bir sınır ayırt edilir (Şekil 1.3). Bu sınırın üzeri termofilik aralıktır ve 55°C' de maksimum değerine ulaşır (Öztürk, 1999). Bundan dolayı reaktör düşük sıcaklıklarda işletilecekse dahi başlangıç periyodu mezofilik (veya termofilik) şartlarda yapılmalıdır ve her türlü şartta mikroorganizmalara zarar vereceğinden dolayı ani sıcaklık değişimlerinden kaçınılmalıdır. (Brunetti ve ark ,1983; Lin ve Yang,1991; Rittmann ve McCarty, 2001).



Şekil 1.5. Proses hızının sıcaklığa bağlı değişimi (Öztürk, 2005)

Preffer (1981), artan sıcaklığın, pH, alkalinite, gaz kompozisyonu üzerindeki etkilerini araştırmıştır. Sıcaklığın artışının iki farklı etkisi söz konusudur; bunlar bikarbonat sisteminin denge sabitini değiştirmesi ve suyun buhar basıncının değişmesidir. CO₂'in 60°C'de sudaki çözünürlüğü, 35°C'deki çözünürlüğünün yaklaşık yarısı kadardır. Termofilik koşullarda, CO₂'in azalan çözünürlüğüne paralel olarak alkalinite ihtiyacı da azaltılmaktadır. pH 7'de, 40°C'de üretilen biyogazın % 40 CO₂ ve alkalinite ihtiyacı 2250 mg/L iken sıcaklık 60 °C'ye yükseldiğinde aynı

pH'da alkalinite ihtiyacı 1300 mg/L'ye kadar düşmüştür (Speece, 1996: Rittmann ve McCarty, 2001).

1.5.3.2. pH ve Alkalinite İhtiyacı

Anaerobik parçalanma için istenilen pH değerinin yaklaşık olarak 6,6-7,6 arasında değişmesi gerekir. Bu aralığın dışı özellikle metan bakterilerini ve prosesi kötü etkiler. (Rittmann ve McCarty, 2001)

pH 8,2' den büyük değerlere ulaştığında metanojenik aktivitenin iyonize olmamış amonyak tarafından engellendiği sanılmaktadır. pH'ın 6,6'dan daha düşük olduğu durumlar, işletmeye yeni alınma ve aşırı yükleme devreleridir. Prosesin başlatıldığı ilk devrelerde ara ürün olan organik asitler veya diğer dengesizlikler reaktörün pH'ının hızla düşmesine (reaktörün ekşimesi) ve metan üretiminin durmasına sebep olur. Böylesi bir durumda başlangıç devresi haftalar hatta aylar sürebilir (Rittmann ve McCarty, 2001). Yüksek organik yüklemelerde de pH ayarlaması önemlidir. Protein içeriği yüksek atıkların arıtımı sırasında pH 6,5'in üzerinde tutulmalıdır, aksi takdirde köpük oluşumu, protein çökmesi ve yüksek amonyak konsantrasyonundan dolayı inhibasyon meydana gelebilir (Koster ve Lettinga, 1984: Rittmann ve McCarty, 2001).

Anaerobik sistemlerde pH'ın kontrolü karbonik asit sistemi ile ilgilidir. Alkalinite parametresi ise reaktör ekşimesinin (pH'ın düşmesi ve reaktörün asitleşmesi) erken habercisi olarak bu sistemin içinde takip edilmelidir.



Çeşitli türler arasındaki ilişkiyi ise aşağıdaki denklik vermektedir.

$$\frac{[\text{CO}_2(\text{g})]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]} = K_H = 38 \text{ atm / mol } (35^\circ\text{C}) \quad (1.6)$$



$$\frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]} = K_{a,1} = 5.10^{-7} (35^\circ\text{C}) \quad (1.8)$$

$$\frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]} = K_{a,2} = 6.10^{-11} (35^\circ\text{C}) \quad (1.9)$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w = 2 \times 10^{-14} (35^\circ\text{C}) \quad (1.10)$$

Anaerobik arıtmada karbonat (CO_3^{2-}) önemli değildir ve denklem 1.4 ve 1.9 göz ardı edilir (Rittmann ve McCarty, 2001). Alkalinite suyun asitleri nötralize etme kapasitesi olarak bilinmektedir. Karbonik asit sistemi baskılandığı zaman, alkalinite şu şekilde hesaplanabilir;

$$[\text{H}^+] + [\text{Alkalinite}] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (1.11)$$

anaerobik arıtmanın pH değerinin yanında $[\text{H}^+]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{OH}^-]$ konsantrasyonları $[\text{HCO}_3^-]$ ile karşılaştırıldığında oldukça küçüktür. Ayrıca alkalinite birimi mgCaCO_3/L olarak ifade edilir. Denklem 1.10 düzenlenirse;

$$\frac{\text{Alkalinite}(\text{bikarbonat})}{50000} = [\text{HCO}_3^-] \quad (1.12)$$

Anaerobik prosteşte toplam alkalinite, bikarbonat konsantrasyonuna veya bikarbonat alkalinitesine eşittir (denklem 1.11).

Denklem 1.8'in her iki tarafında logaritması alındığında

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \quad \text{ve} \quad \text{p}K_{a,1} = -\log K_{a,1}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{a,1} + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]} \quad (1.13)$$

Sonuç olarak denklem 1.7 ve 1.11 denklem 1.12'de yerlerine yazılırsa;

$$\text{pH} = \text{pK}_{a,1} + \log \frac{\text{Alkalinite (bikarbonat)}}{\frac{50000}{\frac{[\text{CO}_2(\text{g})]}{K_H}}} \quad (1.14)$$

Denklem 1.13 anaerobik reaktör içerisindeki pH kontrolünün, gaz fazında bulunan CO₂ ve su fazında bulunan alkalinitenin kontrol ettiğini göstermektedir (hem gaz hem de sıvı fazdaki CO₂ eşit farz edilmiştir) (Rittmann ve McCarty, 2001).

Anaerobik parçalanma süresince, atıksu bileşimine bağlı olarak, metabolik olarak üretilmediğinden dolayı, metabolik alkalinite olarak adlandırılan alkalinite kaynakları vardır (Speece, 1996). Protein gibi azotlu organik bileşiklerin anaerobik ve aerobik parçalanmasından açığa çıkan amonyum oranına bağlı olarak metabolik alkalinite oluşur. Ayrıca anaerobik metabolizma sırasında sülfat ve sülfidin indirgenmesinden de metabolik alkalinite oluşur ve anaerobik arıtma sistemleri için önemli bir alkalinite kaynağıdır. Bunlardan dolayı anaerobik arıtmada pH kontrolü için ihtiyaç duyulan alkalinite açısından, azotlu organik bileşiklerin, sülfatlı bileşiklerin ve uçucu yağ asitlerinin (UYA) konsantrasyonu oldukça önemlidir.

Uçucu yağ asitlerini de içeren toplam alkalinite ve bikarbonat alkalinitelerinin ayrımı anaerobik proses için kritiktir. Bikarbonat alkalinitesi, toplam alkalinite ile uçucu yağ asiti eşdeğeri alkalinite arasındaki farka eşittir (denklem 1.15). Bikarbonat dışındaki toplam alkalinite fraksiyonu fazla miktarda uçucu yağ asitleri için tampon görevi yapamayacağından anaerobik arıtmada bikarbonat alkalinitesi öncelikli öneme sahip bir parametre olarak ortaya çıkmaktadır.

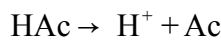
$$\text{Bikarbonat Alk.} = \text{Toplam Alk.} - (0,83)(0,85)(\text{UYA}) \quad (1.15)$$

burada (0,85)= pH 4’de uçucu yağ asitlerinin % 85’si titre edilir.

(0,83) = 50 Eşd.A.CaCO₃/ HAc 60 Eşd.A.

Eşd. A= Eşdeğer Ağırlık

UYA= Asetik asit olarak molekül ağırlığı (60g/mol)



Asetat Tuzu = Alkalinite

H⁺ dışında her hangi bir katyon Ac⁻ yi alkalinite formunda tutar.

Anaerobik proses için, bikarbonat alkalinitesi kadar, serbest yağ asitleri için tamponlama görevi yapacak olan depo bikarbonat alkalinitesi de izleme parametrelerinden biridir (Speece, 1996).

1.5.3.3. Nütrientler

Bütün biyolojik sistemlerde eser nütrientler mikroorganizmaların büyümeleri için gereklidir. Anaerobik parçalanma için azot ve fosfor en önemli nütrientler olmasına rağmen, sülfür, demir, nikel de diğer anahtar nütrientlerden bazılarıdır.

İnorganik nütrientler arasında en önemlileri sayılan azot, hücrelerin ağırlığının % 12 si iken fosfor, % 2'si kadardır. Azot, NH_4 veya organik amonyak azotu gibi anaerobik sistemler için indirgenebilir formda bulunacağı gibi nitrat ve nitrit formunda da bulunur. Ayrıca azotun büyüme için gerekli miktarın üzerinde olması hız sınırlayıcı değildir ve yaklaşık 50 mg/L bu amaç için fazlasıyla yeterlidir. Metanojenler, sülfüre, büyüklük sırası bakımından en az fosfor ve hatta biraz daha fazla ihtiyaç duyarlar. Atıksuda yeterli miktarda sülfat olabilir ancak eksikliği durumunda eklenmelidir ancak aşırı dozda olmamalıdır. Çünkü sülfat anaerobik sistemlerde metanojenler tarafından anaerobik sistem için birçok olumsuz etkisi olan sülfüre indirgenmektedir.

Anaerobik sistemin ilave şartları, metanojenler için enzim anahtar aktivasyonu için gerekli olan eser metallerdir. Çizelge 1.5 anaerobik arıtma sürecini hareketlendirdiği tespit edilen eser metallere verilmektedir (Rittmann ve McCarty, 2001). Demir, kobalt ve nikelin metan üreten türlerin enzim anahtarı için gerekli olduğu bilinmektedir ve etkili bir anaerobik arıtma için her zaman olmak zorundadırlar. Her bir nütrientin ihtiyaç duyulan miktarı birbirinden farklıdır. Demir için ihtiyaç duyulan miktar 40 mg/L iken diğerleri için 1 mg/L veya daha az bir miktardır.

Her ikisi de biyolojik sistemin büyümesi için gerekli olan sülfür ve metal arasındaki etkileşim anaerobik arıtma için bir sıkıntıdır. Sülfür, metallerin birçoğu ile

mikroorganizmaların kullanamayacağı çözünürlüğü düşük kompleksler oluşturur. Bu bakımdan nütrientlerin nasıl eklenileceği dikkat edilmesi gereken bir konudur.

Bütün mikroorganizmalar katyon dengesi olan sucul ortamlara ihtiyaç duyarlar. Anaerobik bir ortamda mikroorganizmalar için sodyum, potasyum, kalsiyum ve magnezyum gibi katyonların minimum ihtiyaç duyulan konsantrasyonları ise 40-60 mg/L arasındadır. Ancak alkalinite ihtiyacını karşılamak için eklenen sodyum bikarbonat, sodyum karbonat veya sodyum hidroksit ile eklenen sodyum katyon dengesini bozar. Böylesi bir dengesizlik diğer katyonların (özellikle potasyum) konsantrasyonlarının artmasına neden olabilir.

Çizelge 1.6. 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
Kotyonlar			
Sodyum		100-200	NaCl ₂ , NaHCO ₃
Potasyum		200-400	KCl
Kalsiyum		100-200	CaCl ₂ .2H ₂ O
Magnezyum		75-250	MgCl ₂

1.5.3.4. Toksikite

Bazı maddeler, bütün biyolojik arıtma türlerinde toksisiteye neden olurlar. Ancak muhtemel iki sebepten dolayı anaerobik arıtma için toksisite, aerobik arıtmaya göre daha büyük bir sorun oluşturur. Bunlardan ilki anaerobik arıtmada arıtılacak

olan atıksuyun organik yükü genellikle yüksektir ve paralel olarak aralarında inhibitör maddelerin de bulunduğu diğer maddelerin konsantrasyonu da yüksektir. İkincisi, anaerobik mikroorganizmaların büyüme hızlarının düşük olmasıdır. Spesifik büyüme hızının düşük olması, anaerobik arıtmayı maliyet açısından riskli yapmakta ve reaktörün bozulması durumunda düzelleme süresinin uzaması ile zaman kaybına neden olmaktadır.

Toksisite, toksikant ve inhibisyon kelimeleri farklı disiplinlerde farklı tanımlanmaktadır. Bazı mikrobiyal literatürde ve çevre mühendisliğinde, bakteri metabolizması üzerinde, öldürücü olmayan, kötü etki yapan etkilere toksisite, bu kötü etkiye neden olan bileşiğe toksikant ve bakteriyel fonksiyonun azalması da inhibisyon olarak tanımlanmaktadır (Speece, 1996). Ağır metaller, sülfat, sülfid, kloroform, siyanürler, fenoller, klorür, oksijen ve nitrat gibi bileşikler anaerobik mikroorganizmalara toksik etki yapabilir. Bazı katyonların uyarıcı ve inhibisyona neden olan konsantrasyonları Çizelge 1.7’de verilmektedir.

Çizelge 1-7.Bazı Katyonların Uyarıcı ve İnhibisyon Konsantrasyonları, mg/L
(McCarty, 1964; Rittmann ve McCarty, 2001)

Katyon	Uyarıcı Etki	Kısmen İnhibitör Etki	Tamamen İnhibitör Etki
Sodyum	100-200	3500-5500	8000
Potasyum	200-400	2500-4500	12000
Kalsiyum	100-200	2500-4500	8000
Magnezyum	75-150	1000-1500	3000

Yüksek konsantrasyonda sodyum, ozmotik basınç oluşturarak veya substratın parçalanma reaksiyonlarının bazılarını inhibe ederek arıtma performansını düşürür veya tamamen durdurur (Yerkes ve ark, 1997: Speece, 1996: Rittmann ve McCarty, 2001). Sodyum toksisitesi, anaerobik proseslerde toksisitenin azaltılması için biyokütle konsantrasyonunun artırılması, çıkış suyunu geri devir yaparak toksik bileşiğin konsantrasyonunu düşürme gibi yöntemlerin yanı sıra biyokütlenin bu maddelere adaptasyonu ve sonrasında bu maddelerin arıtılabilmesi daha uygun bir prensip olarak ortaya çıkmaktadır.

Potasyumun, en önemli etkisi ise anaerobik reaktörlerde substrat kullanma hızını (k_{max}) azaltmasıdır. Ancak Ca^{+2} iyonları antagonistik etkiyle bu inhibasyon etkisini azaltmaktadır (Fernandez ve Forster,1993: Speece, 1996).

Amonyak, yüksek konsantrasyonlarda protein veya amonyum gibi azotlu bileşikler içeren atıksuların anaerobik olarak parçalanması sonunda ortaya çıkar ve amonyak toksisitesine neden olur. İyonize olmamış amonyak iyonunun toksit etkisi fazladır. İyonize olmamış 100 mg/L amonyak konsantrasyonu, asetatla beslenen anaerobik sistemde inhibasyona neden olmuştur. NH_4^+ azotu için ise daha yüksek bir konsantrasyonda, 3000 mg/L'de, inhibasyon gerçekleşmiştir (McCarty, 1961; Rittmann ve McCarty, 2001). Yüksek amonyak azotu konsantrasyonu, ya NH_3 yada NH_4^+ , pH'a bağlı olarak inhibasyona neden olur. İki türün normal dengesi (K_a 35°C için):



pH'a bağlı olarak iki tür arasındaki ilişki;

$$pH = 9,26 + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

pH= 7,0 için $[NH_3] = 0.0055[NH_4^+]$ amonyak toksisitesi önemli, ancak

pH= 8,0 için $[NH_3] = 0.055[NH_4^+]$ amonyak toksisitesi çok daha ciddidir.

Metabolik alkalinite kaynaklarının protein içeren atıksuların anaerobik parçalanması sonucu, pH değerini yükselttiği ve yaklaşık olarak 8 değerine getirdiği bilinmektedir. Bu pH değerinde, toplam amonyak azotu konsantrasyonu ($NH_3 + NH_4^+$) 2000 mg N/ L ve NH_3 azotu konsantrasyonu ise 110 mg N/L olur, amonyak inhibasyonuna neden olur (Rittmann ve McCarty, 2001). Amonyak toksisitesini gidermenin en iyi yolu, seyreltme ile azot konsantrasyonunu azaltmaktır.

1.5.4. Anaerobik Arıtma Sistemleri

Evsel ve endüstriyel atıksuların arıtılmasında mikroorganizmaların askıda çoğaldığı veya biyofilm üzerinde çoğaldığı birçok reaktör konfigürasyonu vardır.

Evsel atıksuların arıtılmasında birinci çökeltme çamurları ve aktif çamur prosesi sonucu oluşan atık çamurların parçalanması için kullanılan anaerobik arıtma, evsel ve endüstriyel atıksuların arıtılması için geliştirilerek hızlı ve yüksek performanslı reaktörlerin kullanımı ile yaygınlaşmıştır.

Anaerobik arıtma sistemleri, genel olarak askıda çoğalan sistemler ve biyofilm üzerinde çoğalan sistemler olarak iki başlık altında toplansa da, bu reaktörlerin dezavantajları yerine diğer bir reaktörün avantajı ile birleştirilmesi sonucunda hibrit reaktörler de son yıllarda ilgi görmektedir. Bütün bu arayışların esas amacı, reaktörün içerisinde bulunan biyokütle ile reaktörden geçen atıksuyun, reaktörde kalma sürelerini birbirinden ayırmak, atıkla mikroorganizmanın temas süresini ve arıtma performansını ekonomik olarak arttırmaktır.

1.5.4.1. Tam Karışımli Reaktörler

Evsel çamurların arıtılması için kullanılan en basit anaerobik arıtma sistemidir. Reaktörün ısıtılması ilk olarak Almanya'da bir tesisde 1927 yılında üretilen metanla gerçekleştirilmiştir. Günümüzde birçok atıksu arıtma tesisinde reaktörün ısıtılmasında, optimum mezofilik sıcaklık için, üretilen metan gazı kullanılmaktadır. Geri devir olamadığı için çamur yaşı hidrolik bekleme süresine eşittir. Asetat kullanan hassas metan bakterilerinin güvenli olarak çoğalabilmeleri 16 için günlük bir süre gereklidir. Bu nedenle uzun (15-20 günlük) bekletme süreleri uygulanır ve buna bağlı olarak büyük reaktör hacimleri ile birlikte çıkış suyunda yüksek askıda katı madde bulunması bu sistemin sıkıntıları arasındadır.

1.5.4.2. Kontak Reaktörler

Anaerobik kontak reaktörler, aerobik aktif çamur sisteminin bir benzeridir. Sistem ilk kez Schropfer ve ark. tarafından 1955 yılında, KOİ'si 1300 mg/L olan seyreltik bir atıksuyun (paketleme atıksuyu) arıtılması için geliştirilmiştir. Tam karışımli reaktörde, çökeltme tankı ve çökeltme tankında çökelen biyokütlenin reaktöre geri devir ünitesi vardır. Çökeltme tankı basit çökeltme havuzu veya lamelli

çökeltici olarak teşkil edilir. Anaerobik bakterilerle organik maddenin yeterli temasını sağlamak için reaktör etkili bir şekilde karıştırılır. Biyokütle ve atıksuyun hidrolik bekleme süreleri birbirlerinden ayrılmıştır. Asetat kullanan metan bakterileri için ($\theta \times \text{min}$) 4 gün iken bu reaktörde 0,5 gün hidrolik bekleme süresi elde edilmiştir. 2-2,5 kg/m³-gün BOİ yükleme oranlarında % 91-95 verim elde etmişlerdir (Rittmann ve McCarty, 2001). Biyokütlenin, çökeltme tankında oluşan gaz kabarcıkları ve yüzeye yapışarak reaktöre geri devredilememesi yüzünden sistem stabilitesi bozulmaktadır.

1.5.4.3. Akışkan ve Genişletilmiş Yataklı Reaktörler

Akışkan yataklı anaerobik reaktörler aslında biyolojik denitrifikasyonla, atıksudan nitrat giderimi için tasarlanmış yegane sistemdir ve metanojenik arıtma için de uygundur (Rittmann ve McCarty, 2001). Akışkan yataklı reaktörler, kum ve granül aktif karbon gibi küçük materyaller ve bu materyallerin yüzeyinde biyofilm halinde bulunan bakterilerden meydana gelir. Biyofilm taşıyıcıların (biyotanecikler) suyun içerisinde çökmeden askıda kalabilmeleri için, atıksu akımı düşük olsa bile çıkış suyunun geri devredilmesi ile yüksek akım hızı sağlanır. Kum gibi ağır taneciklerin kararlı çökeltme hızları çok yüksektir (50 m/sa). Bu yüzden reaktördeki yukarı akış hızları 10-30 m/sa gibi yüksek değerlere ulaşır. Yüksek akış hızlarından dolayı atıksuda bulunabilecek inert maddelerin çökeltmesi engellenmiş olur ve biyokütlenin aktivitesi çok yüksektir. Partikül yüzeyinde oluşan yüksek akım hızı, çözülmüş organik maddenin partikül yüzeyine transferini artırır. Çapları oldukça küçük olan parçacıkların yüzey alanları biyofilm için oldukça büyüktür. Özgül yüzeyi 3000 m²/m³' e ulaşan küçük çaplı (0,2-0,8 mm) tanecikler üzerindeki biyofilm halinde tutunan biyokütle miktarı 40 kg/m³' e ulaşabilir. Yüksek orandaki biyokütle konsantrasyonu sebebiyle, anaerobik akışkan yataklı reaktörlerde çok yüksek arıtma kapasitelerine ulaşılabilir. Anaerobik akışkan yataklı reaktörler için hacimsel organik yük oldukça yüksek değerlere, 100 gKOİ/m³gün, ulaşmaktadır (Speece, 1996; Rittmann ve McCarty, 2001).

Ancak metanojenlerin de yer aldığı biyokatinın partiküller üzerinde biyofilm oluşumundaki zorlukları, partikül ve sıvı kesme kuvveti arasındaki aşınmadan dolayı oluşan biyofilmlerdeki kopmalar bu sistemin dezavantajları arasındadır. Diğer bir dezavantajı ise, yatak akımını sağlamak için yüksek geri devire ihtiyaç duyulmasıdır. Bir taraftan giriş atıksuyu seyrelirken diğer taraftan geri devir için harcanan enerji miktarı maliyeti arttırmaktadır. Son olarak herhangi bir sebepten (örneğin elektrik kesintisi gibi) akışkanlık durduğu anda sistemin stabilitesi bozulmakta ve tekrar akışkanlık sağlandığında taşıyıcı ve/veya biyokütle kaybı olmaktadır. En önemli avantajı, destek materyali olarak aktif karbonun kullanıldığı sistemlerde, toksik ancak tutulabilen maddelerin, fenolik maddeler gibi, atıksu bileşiminde bulunduğu durumlardır. Fenol gibi belirli bir konsantrasyonda (100 mg/L) toksik ancak anaerobik olarak aklımasyonu sonunda parçalanabilir maddeler, prosesin başlangıcında ve devamında tıpkı bir tampon gibi aktif karbon tarafından tutulur ve sonrasında bırakılarak normal koşullarda parçalanır (Rittmann ve McCarty, 2001). Aktif karbonun bu sistemdeki bir başka avantajı da, yüzeyindeki boşluklar anaerobik mikroorganizmalar için koruyucu bir kabuk görevi yapar ve eğer toksik madde yoksa, akışkan yatağın başlangıcını ve tekrar çalışmasını hızlandırır.

Genişletilmiş yatak reaktörler, aynı destek materyallerinin kullanıldığı akışkan yatak reaktörlerin bir çeşididir. Tek fark, yukarı doğru olan akım, yatak malzemesinin tamamının akışını karşılayamaz. Kısmi akışkan yatak bölgesinin avantajları ise, katıları tutabilmesidir ancak kütle transferi akışkan yataktaki kadar iyi değildir ve aşınmadan dolayı taşıyıcı ve/veya biyokütle kopmaları söz konusudur.

1.5.4.4. Yukarı Akışlı Çamur Örtü Reaktörler

Anaerobik arıtma sistemlerinin gelişiminde tarihsel sürece bakıldığında, yukarı akışlı anaerobik çamur örtü reaktörü (YAÇÖR) anaerobik filtre reaktörlerinden sonra gelmektedir (Speece, 1996; Rittmann ve McCarty, 2001). Bu reaktörlerin gelişim süreci, benzer granülleri içeren ve yukarı akışlı anaerobik çamur örtü reaktörün atası sayılabilecek bir reaktörle, Stander tarafından 1966 yılında şarap üretimi atıksularının arıtılması ile başlamıştır (Stander 1966; Speece, 1996 ve

Rittmann ve McCarty, 2001'den). Ancak yukarı akışlı anaerobik çamur örtü reaktörü, Lettinga, Van de Zeeuw ve Hobma (1979) tarafından, endüstriyel atıksuların, ve daha seyreltik olan evsel atıksuların arıtımında geniş bir kullanım alanına sahip yeni bir anaerobik reaktör olarak geliştirmiştir (Rittmann ve McCarty, 2001). Bu reaktörle yapılan ilk çalışma, Lettinga tarafından, 1972'de şeker endüstrisi atıksularının arıtımı ile ilgili bir laboratuvar çalışmasıdır. 1974' den 1977' ye kadar pilot ölçekte denenen yukarı akışlı anaerobik çamur örtü reaktörü 1978' de ilk kez 800 m³ hacimli ve tam ölçekli olarak Hollanda'da kurulmuştur. Şeker endüstrisi atıksularının arıtımı için kurulan bu tesiste 16 g KOİ/Lgün organik yükleme oranında % 88' lik bir KOİ giderimi başarılmıştır (Haandel ve Lettinga, 1994: Rittmann ve McCarty, 2001). Bu tip reaktörler reaktörün dip kısmında çökelmiş biyokütlenin bulunduğu çamur yatağı, proseste üretilen biyogaz ile süspansiyon halindeki çamurun karışım halde olduğu çamur örtüsü, gaz katı ayrılma bölgesi ve çökelme bölgesinden oluşur.

Başarılı bir şekilde işletilen bir yukarı akışlı anaerobik çamur örtü reaktörü, oldukça yüksek yükleme oranına sahiptir. Uygun bir granülasyon ile çökebilirliği iyi, yüksek biyokütle konsantrasyonu (30- 80 g/L) ve mükemmel bir katı sıvı ayırımına sahiptir. Stander'in deyiimiyle "olgunlaşma", Lettinga'nın deyiimiyle "granülasyon", substratın bütün metanojenik dönüşümünü gerçekleştiren mikroorganizmaların karışımını içeren, yuvarlak şekilli, 0,5 mm çaplı ve kül rengine sahip biyokatı formudur. Granüllerin oluşumu atıksuyun özelliğine, organik yüklemeye ve yukarı akış hızı gibi işletme parametrelerine bağlıdır. Granülasyonu etkileyen faktörleri bilmek bu reaktörü iyi kullanmanın anahtarıdır. Birçok yukarı akışlı anaerobik çamur örtü reaktörü, birçok gıda endüstrisinin yanı sıra kağıt ve kimyasal endüstrilerin atıksularının arıtılması için başarı ile kullanılmaktadır (Lettinga ve ark.; 1988: Rittmann ve McCarty, 2001'den).

1.5.4.5. Yukarı Akışlı Anaerobik Filtreler

Yukarı akışlı anaerobik filtre diğer adıyla yukarı akışlı dolu yatak 1960'ların sonunda bir laboratuvar çalışmasında geliştirilmiştir (Young and McCarty, 1969:

Rittmann ve McCarty, 2001'den). Bu sistem, ortam olarak kullanılan filtre malzemesi ve üzerine tutunan biyokütle ile damlatmalı filtreye benzemektedir. Filtre malzemesi plastik ya da benzeri malzemedan dolgu malzemesidir. Biyokütle, filtre malzemesinin üzerinde ince bir film tabakası halinde bulunurken, aslında büyük bir kısmı filtre malzemesinin ve reaktörün içindeki boşluklarda granüler ve floküler çamur halindedir. Sistem, reaktöre verilen atıksuların, dolgu malzemesi boşluklarında ve yüzeyindeki aktif biyokütle ile etkin temasın sağlandığı bir arıtma sistemidir. Yukarı akışlı filtrede besleme atıksuyu reaktörün altından girip yukarıdan çıkmaktadır.

Anaerobik filtrelerde, atıksuyun daha yüksek biyokütle konsantrasyonu ile teması arıtma potansiyellerinin yüksek olmasının en önemli nedenidir. Biyolojik olarak indirgenebilir bileşiklerin giderim hızları ve hacimsel gaz üretimi artarken şok yüklemelere karşı tamponlama kapasitesi yüksektir (Wang ve Banks, 2006). Aynı zamanda yüksek hızlı anaerobik yukarı akışlı çamur örtü ve anaerobik kontak reaktör gibi alternatiflerine göre dizaynı ve işletmesinin daha basit olması tercih edilme sebeplerinden biridir. Anaerobik filtrelerin ve diğer anaerobik arıtma metotlarının avantaj ve dezavantajları Çizelge 1.8'de gösterilmektedir. Diğer yüksek hızlı anaerobik reaktörlerle karşılaştırıldığında birçok önemli özellikleri vardır. Yüksek substrat giderme verimlerinden dolayı yüksek kirlilik içeren atıksuların arıtılmasında oldukça uygun bir prosestir. Bu sistem için, şok yüklemelerde düşük hassasiyet, kısa hidrolik bekletme süreleri ve dolayısı ile küçük reaktör hacmi, düşük çamur üretimi ve biyokütle kaybının az olması önemli avantajlardır(Martin ve ark., 2010). Ancak sürekli işletilen anaerobik filtrelerde en önemli problem filtrenin tıkanmasıdır. AKM konsantrasyonu oldukça yüksek palmiye yağı üretiminden kaynaklanan atıksuların (POME) arıtılmasında 20 g/L organik yükte, kesimhane atıksularının arıtılmasında ise 6 g/L organik yükte tıkanma gerçekleştiği bildirilmiştir. (Poh ve Chong, 2009).

Anaerobik filtre dizaynındaki en önemli parametreler, hidrolik bekletme süresi, dolgu malzemesi tipi ve akımın yönüdür (Young ve Yang, 1989; Speece, 1996). Bu sistemlerde uygulanan hidrolik bekletme süresi 12 ile 96 saat arasında değişirken uygulanan hacimsel organik yük (HOY) 0,2 ile 16 gKOİ/ m³gün arasında

değişmektedir (Young ve Dahab, 1983; Yılmaz, 2004). Anaerobik filtrelerin KOİ giderme verimleri % 60-90 arasında değişir. Anaerobik filtrelerde dolgu malzemesi daha çok lamelli bir çökeltici gibi görev yapar. Dolgu malzemesinin yüzey alanının iki katına çıkarılması KOİ giderme verimini sadece % 5 artırmıştır (Öztürk, 1999). Anaerobik filtre KOİ ve AKM konsantrasyonu yüksek birçok atıksuyun arıtılması için kullanılmış ve yüksek KOİ giderme ve % 70 metan üretimleri elde edilmiştir (Çizelge 1.8).

Çizelge 1.8. 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 bekleme 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 proseslerin 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 bekleme süresi kısadır • Şok yüklemeleri tolere edebilir • Filtrelerde tutulan biyokütlenin için 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

Çizelge 1.9. Anaerobik Filtrede Arıtılan Çeşitli Atıksular için Arıtma Verimleri ve Üretilen En Yüksek Metan Yüzdeleri (Poh ve Chong, 2009)

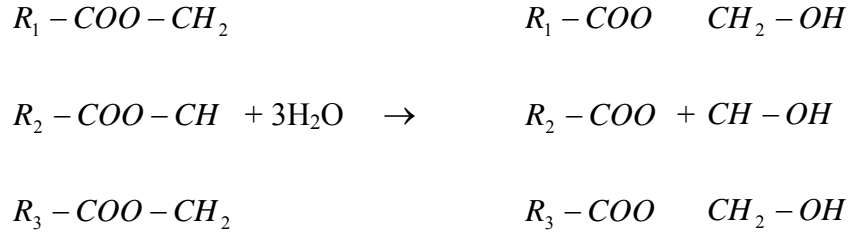
Atıksu Tipi	İşletilen OLR kgKOl/m ³ gün	KOl giderme verimi (%)	En Yüksek Metan %’ si
Kesim hane atıksuları	1.0- 6.5	79.9	51.1
Palmiye Yağ Üretimi Atıksuları	1.2- 11.4	94.0	63.0
Bira sanayi atıksuları	1.8- 10.0	69.0	65.0
İçki imalatı atıksuları	0.42- 3.4	91.0	63.0
Çöp sızıntı suları	0.76- 7.63	90.8	-

1.6. Yağlı Atıksuların Anaerobik İndirgenmesi

Yağlı atıksuların anaerobik parçalanabilirliği, birçok organizma grubu vasıtası ile, hidroliz, β oksidasyonu ve metanojenik safhadan oluşur. Yağ-gresin parçalanması gereği proses gereği bir reaksiyonun ürünü sonrakinin besini şeklinde yürümektedir. Yağ-gres önce uzun zincirli yağ asidine (UZYA, 12-18 C) ve R1-R2-R3 alkali grupları içeren gliserine hidroliz olur (Denklem 1.16). Ardından UZYA 2 karbon indirgenerek β oksidasyonu vasıtası ile asetat ve hidrojene ve nihai olarak karbondioksit ve metana dönüşür (Jeganatha, 2006). Bu oksidasyon reaksiyonları hidrojen üreten asatogenik bakteri grubu tarafından $(n-2)/2$ defa tekrarlanarak (n karbo atomlarının toplam sayısı) asitlerin hepsi asetik asit ve hidrojene dönüşene kadar devam eder (denklem 1.17). Basitleştirilmiş bütün reaksiyon denklem 1.18’de görülmektedir. Diğer taraftan gliserin 1,3 propandiol ve ardından asetat ve hidrojene dönüşür (Jeganathan, 2006).

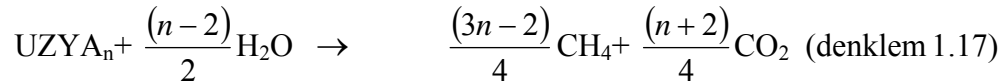
Substratın indirgenerek metana dönüşüm oranı, yağ için (0,948), karbonhidrat (0,504) ve proteine (0,701) göre oldukça yüksek iken, biyokütleyle dönüşüm oranı ise (0,052), karbonhidrat (0,5) ve proteine (0,29) göre oldukça düşüktür. Bu yüzden yağ-gresin anaerobik parçalanmasında biyogaz verimi oldukça yüksektir (Pavlostathis ve Giraldo-Gomez,1991; Jeganathan, 2006).

Hidroliz Reaksiyonu

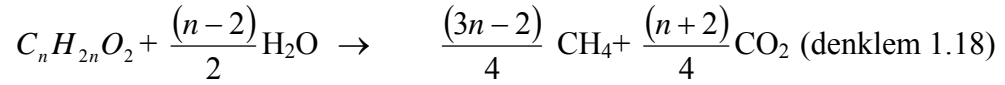


(denklem 1.16)

β Oksidasyon reaksiyonu



Bütün reaksiyon



1.7. Mikrobiyal Kinetik

Mikroorganizmalar yükseltgenme ve/veya indirgenme reaksiyonlarını gerçekleştirerek enerji üretirler ve bu enerjiyi yaşamlarını sürdürebilmek için tüketirler. Redoks reaksiyonları katalizlenmediği sürece neredeyse her zaman yavaş gerçekleştiği için mikroorganizmalar enzim katalizleri üretirler. Bu enzim katalizleri, mikroorganizmaların etraflarındaki kimyasal kaynakları kullanmalarına yetecek kadar temel reaksiyonların kinetiklerini arttırır.

Mikroorganizmaların kullandığı kimyasal kaynak, genellikle çevre mühendisliği açısından kontrol altına alınmak istenen kirlilik kaynaklarıdır. Çevresel açıdan kirliliklerin giderilmesi için, biyolojik arıtma teknolojileri, mikrobiyolojik olarak katalizlenen reaksiyonlardan faydalanır. Örneğin BOİ hetotrofik bakteriler için organik elektron vericilerdir, NH^{+4} -N, nitrifikasyon bakterileri için elektron

vericisidir, NO_3^- -N azotu ise denitrifikasyon bakterileri için elektron alıcısıdır ve PO_4^{3-} ise bütün mikroorganizmalar için nütrienttir. Mikroorganizmalar kirlilik kontrolünde kullanılırken, metabolik olarak aktif mikroorganizmaların kirliliklerin giderildiği reaksiyonları katalizlediği ve kirlilik giderme hızının, katalizin yani aktif biyokütlenin konsantrasyonuna bağlı olduğu göz önünde bulundurulmalıdır. Aktif biyokütle, elektron alıcısı ve vericisi birincil besinden (substrat) enerji üreterek oluşturduğu elektronu kullanarak büyür ve yaşamını sürdürür. Aktif biyokütlenin üreme hızı birincil substratın kullanılma hızına bağlıdır. Aktif biyokütle ve birincil substrat arasındaki bağ, kirlilik kontrolünde mikrobiyal sistemi anlamak ve kullanmak için en önemli faktördür. Çünkü bu bağ, mühendislik dizayn ve işletme için sistemli ve ölçülebilir olmalıdır, kütle dengesi modeli oldukça önemli bir araçtır.

1.7.1. Biyolojik Reaktörler için Kinetik Modeller ve Hız İfadeleri

Bir mikrobiyal proses modeli en azından, aktif biyokütle ve biyokütlenin büyümesini limitleyen birincil substratın kütle dengesine sahip olmak zorundadır. Çoğunlukla hız limitleyen substrat elektron vericidir. Substrat terimi, birincil elektron verici olarak kullanılmıştır. Kütle dengesi denklemini tamamlamak için, biyokütle büyümesi ve substrat kullanımı için hız ifadelerinin elde edilmesi gereklidir.

Biyolojik reaktörlerin kinetiklerini tanımlamak için birçok model geliştirilmiştir.

1931 yılında, Michealis ve Menten enzim-substrat reaksiyonları için geliştirdikleri ve kendi isimleri ile anılan modelleri, bakteriyel büyüme kinetiğinin gösterimi için Monod eşitliği olarak adlandırılan ilişkiye temel oluşturur. Denklem, 1940'lı yıllarda bir Fransız mikrobiyolog olan Jacques Monod tarafından bakterilerin büyüme kinetiği için geliştirilmiştir. İlk çalışma, hızlı büyüyen bakterilerin spesifik büyüme hızları ile hız sınırlayan elektron verici substrat konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi vermektedir.

$$\mu_{syn} = \left(\frac{1}{X_a} \frac{dX_a}{dt} \right)_{syn} = \hat{\mu} \frac{S}{K + S} \quad (1.16)$$

μ_{syn} = Sentezleme için spesifik büyüme hızı

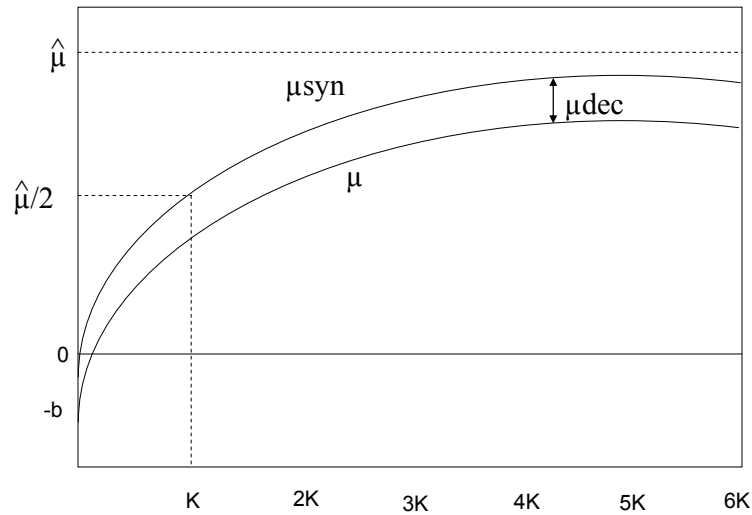
X_a = Aktif biyokütle konsantrasyonu

S= hız sınırlayan substratın konsantrasyonu

$\hat{\mu}$ = maksimum spesifik büyüme hızı

K= maksimum hızın yarısını veren konsantrasyon

Spesifik büyüme hızına (μ) karşı substrat konsantrasyonu (S) grafiğe geçirilirse Bu denklem,



Şekil 1.6. Substrat konsantrasyonuna bağlı olarak net spesifik büyüme hızı

S'nin düşük konsantrasyonunda 1. dereceden

S'nin yüksek konsantrasyonunda 0. dereceye bir geçiş vardır.

Monod denklemi bazen doygunluk fonksiyonu olarak adlandırılır. Çünkü doygun büyüme hızı $\mu = \hat{\mu} / 2$ olduğunda, $K=S$ dir, K, yarı doygunluk sabitidir.

Yavaş büyüyen bakterilerle çalışılan alanlarda, aktif biyokütlenin, hareketleri, onarım ve yeniden sentezleme ile birlikte ozmotik düzenleme, taşıma ve ısı kaybı gibi hücre fonksiyonlarını içeren temel gereksinimler için enerji ihtiyacı olduğunu bilinmektedir. Aktif biyokütlelerin ihtiyaç duydukları elektron ve enerji akımının içsel solunumla karşılandığı, diğer bir ifade ile enerji ihtiyaçlarını karşılamak için kendi kendilerini oksitledikleri bilinmektedir (Rittmann ve McCarty, 2001).

$$\mu_{dec} = \left(\frac{1}{X_a} \frac{dX_a}{dt} \right)_{decay} = -b \quad (1.17)$$

b=içsel solunum katsayısı

μ_{dec} = solunumdan dolayı spesifik büyüme hızı

Böylece özgül büyüme hızı;

$$\mu = \frac{1}{X_a} \frac{dX_a}{dt} = \mu_{syn} + \mu_{dec} = \mu \frac{S}{K + S} - b \quad (1.18)$$

$$\mu = \frac{\mu_{max} * S}{K_s + S} - b$$

Substrat tüketim hızı ise;

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{\mu_{max} * X * S}{Y * (K_s + S)} \quad (1.19)$$

Substrat Konsantrasyonu;

$$S = \frac{K_s * (1 + b * \theta_c)}{\theta_c * (\mu - b) - 1} \quad (1.20)$$

ile ifade edilmektedir. Burada;

S : Substrat konsantrasyonu

μ_{max} : Maksimum spesifik mikroorganizma büyüme hızı (gün^{-1})

Y : Hücre çevrim katsayısı (biyokütle dönüşüm oranı)

K_s : Yarı doyumluk konsantrasyonu (Monod Sabiti) (mg KOİ/L)

1.7.2. Stover-Kincannon Kinetik Modeli

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

$$\frac{dS}{dt} = \frac{k * X * Se}{Ks + Se} \quad (1.21)$$

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:

$$reak. giren subs. kütlesi = reak. çıkan subs. kütlesi + tüketilen subs. kütlesi$$

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

şeklinde ifade edilmiştir. Bu denklemde;

F= akım hızı (milyon galon gün, MGD)

Si= giriş BOİ₅ konsantrasyonu, (mg/L)

Se= çıkış BOİ₅ konsantrasyonu, (mg/L)

A= yüzey alanı, 1000 ft²

$$\left(\frac{ds}{dtA} \right)_G A = \text{spesifik substrat kullanma hızı, lbs BOİ}_5/\text{gün}/1000 \text{ ft}^2$$

$$\frac{dS}{dtA} = \frac{U_m \frac{FS_i}{A}}{K_B + \frac{FS_i}{A}}$$

ve bu denklem lineerize edildiğinde

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

elde edilir. Burada;

U_{max} :maksimum substrat giderme hızı, lbs / gün/ 1000 ft²

K_B : oran sabiti , lbs / gün/ 1000 ft² olarak tanımlanmaktadır (Kincannon ve Stover, 1982).

A= dönen biyodisk yüzey alanı (1000 ft²) 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;

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

Bu eşitlik lineerize edildiğinde;

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

$\frac{dS}{dt}$: 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)

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 denklem 1.16'ıdan:

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

denklemini elde edilir. Denklem 1.16'da elde edilen $\left(\frac{dS}{dt} \right)$ 1.17 de yerine yazıldığında

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

denklem 1.18 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 1.19 ve 1.20'da yerine yazıldığında giriş substrat konsantrasyonu ve istenilen çıkış konsantrasyonuna göre reaktör hacmi belirlenebilmektedir (Yu ve ark., 1998).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Anaerobik arıtma, diğer arıtma proseslerine göre, bitkisel yağ sanayi atıksuları ve partiküller halde organik madde, yağlı maddelerin bir arada bulunduğu diğer gıda sanayi atıksuları içinde birçok avantajı ile daha çok dikkat çekmektedir. Bu atıksuların arıtılması ve kinetik model uygulamaları için, yukarı akışlı çamur örtü reaktörü (YAÇÖR), anaerobik filtre reaktörler (AFR), akışkan yataklı anaerobik reaktörler ve hibrit reaktörler kullanılmaktadır.

Saw ve ark., (1986), gliserin, yağ ve sodyum sülfat içeren ve bitkisel yağ sanayi alkali nötralizasyon işlemi sırasında oluşan asitli atıksuların arıtılabilirlik çalışmasında, anaerobik kontak reaktör ve anaerobik filtrenin performansı ile, bitkisel yağ sanayi atıksularının arıtılması için klasikleşmiş bir arıtma kombinasyonu olan, kimyasal arıtma ve aktif çamur proseslerinin performanslarını karşılaştırmışlardır. Anaerobik reaktörlerin her ikisi için de herhangi bir ön arıtmaya gerek kalmadan toplam yağlı maddeler için % 80-90, KOİ için % 76-92 giderim verimleri elde edilmiştir. Anaerobik filtrenin kontak reaktöre göre, özellikle 1,5 kgKOİ/ m³gün üzerindeki organik yüklemelerde, yüksek verimi, stabilitesi ve işletme kolaylığı nedenlerinden dolayı tercih edildiği bildirilmiştir.

Borja ve Banks (1994), palmiye yağ üretimi atıksuyu (PYÜA) ile immobilize hücre reaktörde metan üretme kinetiğini araştırmışlardır. 10,6 g/L organik yükleme oranında ve 6,2 günlük hidrolik bekleme süresinde % 96,2 KOİ giderimi elde etmişler, metan üretme hızının ise birinci dereceden Monod'un kinetik modeline uygun olduğu ve ürün oluşturma katsayısı (Y_M) 0,325 L CH₄/g KOİ_{giderilen} olarak bildirmişlerdir. Araştırmacıların diğer bir çalışmalarında ise yukarı akışlı çamur örtü reaktörü (YAÇÖR) ile yine yağ sanayi atıksularının arıtımı çalışmasında, 10,63 gKOİ/ m³/gün organik yükte % 98,4 KOİ giderme verimleri elde ettiklerini ancak 15 günden sonra yüksek uçucu yağ asiti (UYA) konsantrasyonları gözlenmiştir. Bu durum üzerine iki aşamalı bir YAÇÖR dizaynı ile daha yüksek bir organik yük (30 g KOİ/Lgün) ile tüm sistem için ortalama % 90 KOİ verimleri elde ettiklerini bildirmişlerdir (Poh ve Chong, 2009'dan).

Anaerobik filtrelerin arıtma performanslarının değerlendirilmesi, toplam organik yük kavramının kullanıldığı ve reaktör hacminin, maksimum substrat giderme hız sabiti (U_{max}) ve doygunluk sabitinin (K_B) belirlenebildiği, Monod ve Stover-Kincannon kinetik modellerinin temel oluşturması ile ilk kez 1998 yılında Yu, Francis Wilson ve Joo-Hwa Tay tarafından modifiye edilerek geliştirilmiştir.

Yu ve ark. (1998), Stover-Kincannon tarafından döner biyodiskler için ilk defa kullanılan denklemin anaerobik filtreler için kullanılabileceğini bildirmişlerdir. Çalışma soya fasulyesi atıksularının anaerobik filtrede arıtma kinetiğini içermektedir. Stover-Kincannon denklemi, substrat kullanma hızını, organik yükleme hızının bir fonksiyonu olarak tanımlanmaktadır. Orijinal denklemde aktif biyokütle konsantrasyonu için kullanılan biyodisk alanı yerine Yu ve ark., anaerobik filtre için reaktör hacmini kullanarak denklemi modifiye etmişlerdir. Modifiye edilmiş Stover-Kincannon denkleminin orijinal denkleme göre daha yüksek R^2 değerleri verdiğini U_{max} ve K_B değerlerinin sırası ile 83,3 g/L, ve 85,5 g/L bulunduğunu bildirmişlerdir. Aynı zamanda metan üretimi ve kinetik sabitleri de araştırılmıştır. Metan üretimi toplam organik yükün bir fonksiyonu olduğu vurgulanmış ve M_{max} maksimum spesifik metan üretme hızı ve M_B sabiti de sırası ile 19,23 L/Lgün, 53,46 g/Lgün bildirilmiştir.

Yu ve ark., Stover-Kincannon modelinin modifiye ederek anaerobik filtre reaktörlerle uygulanabildiği bildirildikten sonra, çok farklı özellikteki atıksular ve reaktörler için modifiye edilmiş denklem kullanılarak kinetik sabitler deneysel çalışmalarla belirlenmiştir.

Ahn ve Forster, (2000) biri mezofilik diğeri termofilik koşullarda işletilen iki anaerobik filtre reaktörün, nişasta içeren sentetik atıksu ile giderim verimlerini araştırmışlardır. Çalışma süresince, mezofilik sıcaklıkta çalışan anaerobik filtre için 0,25-1 gün arasında değişen hidrolik bekletme sürelerine karşılık, 1,15- 16,7 g KOİ/Lgün aralığında organik yük, termofilik sıcaklıkta çalışan anaerobik filtre için ise 0,24-0,96 gün hidrolik bekletme süreleri ve 1,21-17,20 g KOİ/Lgün aralığında da organik yüklemeler uygulanmıştır. Deneysel veriler, biri Stover- Kincannon ve diğeri giriş KOİ değeri ile hidrolik bekletme süresini esas alan ampririk bir formül olan iki

farklı modellerle analiz edilmiştir. Mezofilik reaktör için elde edilen U_{max} ve K_B değerleri sırasıyla 49,8 ve 50,6 g/L-gün iken termofilik reaktör için aynı değerler sırasıyla 667 ve 702 g/L-gün'dür. Termofilik reaktörün KOİ giderim hızınının, mezofilik reaktöre göre yaklaşık olarak 15 kat fazla olduğunu belirtmişlerdir.

Faisal ve Unno (2001), birçok avantajına rağmen üzerinde oldukça sınırlı sayıda çalışma bulunan modifiye edilmiş bölmeli anaerobik reaktör ile palmiye yağ üretimi atıksuyunun parçalanmasını araştırmışlardır. Çalışmada, uygulanan 3-10 günlük hidrolik bekleme sürelerinde, 0,32-0,42 LCH₄/(g-KOİ)_{giderilen} arasında metan gazı üretimi, % 87,4- 95,3 KOİ ve % 44,1-91,3 yağ-gres verimleri elde ettiklerini bildirmişlerdir. Substratın hidrolizi için yarı doygunluk sabiti (K_S) ve maksimum spesifik büyüme hızı (μ_m) ise sırası ile 0,313 g/L ve 0,304 /gün elde etmişlerdir. Metan üretme kinetiklerinin de çalışmada yer aldığı ve B_0 spesifik metan verimi ise 0,381 L/g olarak bildirilmiştir.

Ahn ve Forster, (2002), birlikte gerçekleştirdikleri bir diğer çalışmada; kağıt hamuru likörü ve oluklu kağıt hamuru likörünün mezofilik ve termofilik koşullarda yukarı akışlı anaerobik filtre ile arıtma verimlerini incelemişleridir. Deneylemlerden elde edilen veriler Stover- Kincannon modeline göre uyarlanmıştır. Hidroik bekleme sürelerinin artması ile termofilik sıcaklıkta arıtma verimlerinin arttığı ancak mezofilik sıcaklıkta herhangi bir artış kaydedilmediğini bildirilmişlerdir. Çeşitli substratlar kullanılarak elde edilen U_{max} ve K_B değerleri verilmiştir (Çizelge 2.1).

Çizelge 0.1. Kağıt sanayi atıksuları için modifiye Stover-Kincannon modeli ile bulunan kinetik sabitler

	U_{max}	K_B
Mezofilik		
Nişasta	49,8	50,6
Kağıt	6,71	6,14
Oluklu mukavva	3,86	0,80
Termofilik		
Nişasta	667	702
Kağıt	185	207
Oluklu mukavva	42.2	27.2

Ahn ve Forster, oluklu mukavva likörü için elde edilen U_{max} ve K_B değerlerinin düşük olma nedenini atıksu içindeki yüksek bor içeriğine bağlamışlardır.

Büyükkamaci ve Filibeli (2002), laboratuvar ölçekli anaerobik hibrit model reaktör ve sentetik atıksu kullanarak, reaktörün bazı kinetik sabitlerini hesaplamışlardır. Reaktör, tabanda 19,6 L hacme sahip bir çamur yatak, üzerinde 29,4 L hacme sahip bir filtre yatağı ve toplam hacmi 53,6 L olan bir hibrit reaktördür. Çalışma süresince, 0,5-2 gün arasında değişen hidrolik bekletme sürelerine karşı 1-10 g KOİ/Lgün organik yüklemelerle çalışılmıştır. Hibrit reaktör için en iyi sonuçları ikinci-derece ve Stover- Kincannon modeli olduğunu belirtmişlerdir. Hibrit reaktörün, çamur yatağı, filtre ve tüm reaktör için İkinci derece substrat giderme hız sabiti ($k_{2,s}$) sırası ile, 2,32, 2,57 ve 10,81 bulunmuştur. Modifiye Stover- Kincannon modeli ile elde edilen U_{max} ve K_B değerleri ise hibrit reaktörün sabit yatak bölümü için 83,3 ve 186,23 g/L-gün olarak bildirilmiştir.

Omil ve ark. (2003), endüstriyel ölçekli anaerobik filtre reaktör ve ardışık kesikli reaktörün, mandıra atıksularının arıtımında arıtma performansını iki yıl süre ile izlemişlerdir. Çalışmada, reaktörün performansı, 101 gün süren başlangıç, organik yükün kademeli olarak arttırılması ile 348. güne kadar süren kararlı hal ve organik yükün azaltılarak tekrar kararlı hale ulaşmasını kapsayan toplam 634 gün boyunca takip edilmiştir. Anaerobik reaktör öncesinde yağ giderimi için hiçbir ön arıtma uygulaması yapılmadığı vurgulanmış ve organik yükün arttırılması ile (5,9 g KOİ/Lgün) % 93 KOİ verimleri elde edildiğini, atıksu bileşimindeki yağın kolaylıkla parçalandığı ve biyokütlenin yüzerek reaktörden uzaklaşmadığı bildirmişlerdir. İki yıl süresince sistemden atık olarak uzaklaştırılan çamurun ise sadece 2-3 kg UAKM/gün olduğu bildirilmiştir.

Farklı reaktör tipleri ve farklı özelliklere sahip atıksuların anaerobik parçalanabilirlikleri ve reaktörlere ait kinetik sabitlerin özellikle modifiye edilmiş Stover-Kincannon kinetik modeli ile başarıyla elde edildiği bilinmektedir (Kaptan 2005).

Işık ve Sponza (2004), yukarı akışlı anaerobik çamur örtü reaktör ile pamuklu tekstil atıksu benzeri atıksu ile substrat giderme kinetikleri araştırılmıştır. Hidrolik bekletme süresinin 100 saat den 6 saate düştüğünde KOİ veriminin % 80 den 29,5'ye düştüğü, ancak boyar madde gideriminin her iki hidrolik bekletme süresinde de % 90-95 elde edildiği vurgulanmıştır. Monod, Contois, Grau İkinci derece ve modifiye Stover-Kincannon modeli için buldukları sabitler Çizelge 2.2 de verilmiştir. Grau İkinci derece ve modifiye Stover-Kincannon kinetik modellerinin korelasyon katsayısı 0,995 olup diğer modellerden daha uyumlu olduğu bildirilmiştir.

Kaptan (2005), anaerobik filtre reaktörün boyar madde giderim verimleri, KOİ giderim verimleri ve kinetik analizlerini yaptığı çalışmasında, 0,05 ile 0,4 g/L boyar madde ve 1 ile 8 g/L KOİ yüklemeleri uygulamıştır. 0,15 g/L'nin üzerinde % 90 boyar madde giderimi elde ederken U_{max} ve K_B değerleri 19,5 ile 17,8 g/L-gün, KOİ için ise % 5-35 aralığında düşük giderme verimlerine karşılık U_{max} ve K_B değerlerini 12,9- 37,9 g/L-gün elde etmiştir.

Zinatizadeh ve ark. (2005), palmye yağ üretimi yapan bir fabrikanın atıksularının anaerobik parçalanmasında laboratuvar ölçekli yukarı akışlı anaerobik sabit film reaktörü kullanmışlardır. Reaktör kararlı hale ulaştıktan sonra 1,5 günlük hidrolik bekletme sürelerinde ve 23,15 g KOİ/Lgün olan yüksek organik yüklemelerde % 90 KOİ giderme verimleri elde etmişleridir. 0,88-34,73 g KOİ/Lgün organik yüklemeler için Chen ve Hashimoto kinetik denklemleri ve basit monod denklemini kullanarak kinetik sabitler tespit edilmiştir. Metan üretme verimleri 0,287-0,348 L-CH₄ giderilen (g-KOİ)⁻¹gün. olarak bildirilirken, A , K_S ve μ_m biyokinetik parametrelerini ise sırası ile 0,738, 0,928 g KOİ/Lgün ve 0,207 gün⁻¹ elde edilmiştir.

Çizelge 0.2. Pamuklu Tekstil Benzeri Atıksu ile YAÇÖR reaktörün Kinetik Parametreleri (Işık ve Sponza 2004)

Kinetik Model	Kinetik Parametre	Değer
Monod	Y(g VSS mg/KOİ)	0,125
	K_d (gün)	0,0065
	$k_{max}(\mu_{max} Y^{-1})(gün)$	0,84
	μ_{max} (gün)	0,105
	K_s	>4000
Contois	Y(g UAKM mg/KOİ)	0,125
	K_d (gün)	0,0065
	μ_{max} (gün)	0,105
	β (mg KOİ mg UAKM)	0,465
Grau İkinci derece	a(gün)	0,562
	b(birimsiz)	1,095
	k_s (gün)	0,337
Modifiye Stover-Kincannon	K_B (g/L-gün)	8,211
	U_{max} (g/L-gün)	7,501
Birinci derece	k_1	0,615

Jeganathan, 2006'da yağlı atıksuların laboratuvar ölçekli lipaz immobilize edilmiş paket yatak reaktör ve YAAÇÖR ile arıtılabilirlik çalışmalarında, 3 gKOİ/m³gün. organik yüklemelerde % 80 yağ-gres giderimi elde edildiğini ve daha yüksek organik yüklemelerde, yüksek yağ-gres varlığından dolayı aşırı çamur yüzmesi ile sonuçlandığı vurgulanmıştır. Kritik yağ-gres yüklemesinin ise 1,04±0,13 g yağ-gres/ g UAKM olduğu bildirilmiştir.

Yılmaz ve ark., (2007), kağıt sanayi atıksularının yukarı akışlı anaerobik filtre ile mezofilik ve termofilik sıcaklıklarda arıtma verimlerini araştırdıkları çalışmalarında, deneysel olarak elde edilen verileri, modifiye edilmiş Stover-Kincannon modeline uygulanmıştır. 6 ve 24 saatlik hidrolik bekleme sürelerinde 1,07- 12,25 g KOİ/Lgün organik yüklemeler uygulanmıştır. Elde edilen metan verimleri mezofilik ve termofilik sıcaklıklar için sırası ile 0,205-0,95 L CH₄/gKOİ_{gid} ve 0,188-0,317 L CH₄/gKOİ_{gid}'dir. Elde edilen U_{max} ve K_B değerleri, mezofilik için sırası ile 86,21, 104,15 g/L-gün ve termofilik sıcaklık için ise 666,7 ve 843,86 g/L-gün bulmuşlardır. Özellikle yüksek organik yüklemelerde, termofilik sıcaklıkta işletilen anaerobik filtrenin stabilitesinin, mezofilik sıcaklıkta işletilene oranla oldukça yüksek olduğunu bildirmişlerdir.

Mezofilik ve termofilik sıcaklıkta anaerobik filtre reaktörlere, yağ ve protein formunda, koloidal ve askıda organik madde içeriği yüksek kesim hane atıksuları, peyniraltı suları gibi yine organik madde içeriği oldukça yüksek gıda sanayi atıksularının arıtılabilirlik çalışmalarında sıklıkla karşılaşılmaktadır (Gannoun ve ark., 2008; Gannoun ve ark., 2009; Debik ve Coskun, 2009). Elde edilen deneysel verilerin, reaktörün kinetik sabitlerinin bulunmasında ise en yaygın kullanılan, modifiye Stover-Kincannon modeli olarak karşımıza çıkmaktadır (Kaptan 2005).

Gannoun ve ark.(2008), peynir altı sularının yukarı akışlı anaerobik filtre (YAAF) ile arıtılabilirliğini çalışmışlardır. Atıksuya, anaerobik reaktöre beslenmeden önce tıkanmaları önlemek için bir ön arıtma işlemi uygulamışlardır. YAAF ile % 80-90 aralığında KOİ verimlerinin olduğu, yalnız 20 g/L gibi yüksek bir KOİ konsantrasyonu için (Organik Hacimsel Yük, OHY=4 g KOİ/Lgün) KOİ verimlerinin % 72'ye kadar düştüğü bildirilmiştir. Uygulanan bu yüksek organik yükleme durumu ise, uçucu yağ asiti konsantrasyonunda artış ve metan üretiminin azalması ile sonuçlandığı bildirilmiştir.

Gannoun ve ark., (2009), yağ ve protein formunda, koloidal ve askıda organik madde içeriği yüksek kesim hane atıksularının arıtılabilirlik çalışmalarında, ön arıtma sonrasında termofilik ve mezofilik yukarı akışlı anaerobik filtre reaktörün performansını izlemişlerdir. Termofilik anaerobik filtre reaktörü için kısa bir başlangıç süresi sonunda, 2 günlük hidrolik bekletme süresinde, 0,9- 9 gKOİ/ Lgün organik yüklemeler uygulamışlardır. 9 g KOİ/Lgün organik yük için % 70-72 KOİ verimi elde ettiklerini 4,5 g KOİ/L gün organik yük için ise 0,32-0,45 L biyogaz/ g KOİ_{giderilen} biyogaz verimi elde ettiklerini bildirmişlerdir. Mezofilik sıcaklıkta 0,9-6 g KOİ/Lgün aralığında organik yük uygulanmıştır ve 4,5 g KOİ/Lgün yüklemede % 80-90 KOİ verimi elde ettiklerini bildirmişlerdir. Termofilik anaerobik parçalanmanın, mezofilik sıcaklıklara göre daha yüksek organik yüklerde uygulanabildiği ve daha yüksek biyogaz üretimi ile patojen giderimi açısından önemi bildirilmiştir.

Raja Piriya ve ark. (2009), yukarı akışlı anaerobik filtre reaktörle formaldehit içeren atıksuyun anaerobik parçalanabilirliğini incelemişlerdir. Reaktör, 0,18-3,61 g

KOİ/Lgün organik yük ve 65-92 mg/L formaldehit konsantrasyonu ile çalıştırılmıştır. KOİ ve formaldehit giderim verimleri % 92-24 ve % 99-41 aralığında bildirilmiştir. Anaerobik filtre reaktör için, 10-24 saatlik hidrolik bekletme sürelerinde en iyi sonucun ikinci derece ve modifiye Stover-Kincannon modeli olduğunu ve $K_{(2)S}$ 3,2 l/saat, U_{max} ve K_B değerleri ise sırası ile 3,4 g/L-gün, 4,6 g/L-gün.

Debik ve Coskun 2009, mezbahane atıksularının anaerobik statik granül yatak ve anaerobik statik çamur yatak reaktör ile arıtılmasını çalışmışlardır. Çalışmalarında, deneysel veriler ile Grau İkinci derece ve Stover-Kincannon modeli uygulanmıştır. Anaerobik statik granül yatak için U_{max} ve K_B değerleri için sırası ile 164,48 ve 177,21 g KOİ/Lgün, anaerobik statik çamur yatak reaktör için ise 121,71, 130,28 g/Lgün elde ettiklerini bildirmişlerdir. Grau İkinci derece kinetik model için a, b, k_s sabit değerlerini, anaerobik statik granül yatak için sırası ile 0,098 ve 1,100, anaerobik statik çamur yatak reaktör için ise 0,173 ve 1,155 belirlediklerini bildirmişlerdir. Her iki kinetik modelinde, deneysel verilere başarıyla uygulandığını ancak modifiye Stover-Kincannon modelinin daha yüksek bir korelasyon katsayısı ($R^2 > 0,95$) verdiğini ve Grau İkinci derece kinetik modeline göre daha uygun olduğunu bildirmişlerdir.

Kuşçu ve Sponza (2009), laboratuvar ölçekli anaerobik hareketli yatak reaktöründe sentetik atıksu ile para-nitrofenol ve KOİ giderme verimlerini araştırmışlardır. Çalışmada, modifiye Stover-Kincannon modeli ve Grau İkinci derece kinetik modeli elde edilen data'lara uygulanmıştır. Reaktör için modifiye Stover-Kincannon modeli kinetik sabitleri olan U_{max} ve K_B değerleri sırası ile, 29,49 gKOİ/L-gün ve 31,55 g KOİ/Lgün olarak bildirilmiş ve modifiye Stover-Kincannon modelinin, Grau İkinci derece kinetik modeline göre daha uygun olduğunu bildirmişlerdir. Çalışmada, biyogaz üretimi ve kinetik sabitleri de araştırılmıştır. Spesifik gaz üretimi için kinetik sabitlerin bulunmasında, yine modifiye Stover-Kincannon modeli, Van der Meer ve Heertjes ve Chen Hasminoto modelleri uygulanmıştır. Modifiye Stover-Kincannon modeli için, G_{max} maksimum spesifik biyogaz üretme hızı ve G_B sabiti de sırası ile 1666,7 ml/Lgün, 2,83 (birimsiz) olarak bildirilmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Atıksu Özellikleri ve Anaerobik Aşısı

Çalışmada kullanılan atıksular, ayçiçeği, soya ve kolza ham yağlarından yemeklik yağ üretimi yapan iki farklı fabrikadan alınmıştır. Alkali rafinasyon ünitelerinden atık yıkama sularıdır (Çizelge 1.2). Atıksu, arıtma tesisine giden hat üzerinden alınarak laboratuarda özellikleri belirlenmiştir. Çalışma süresince özellikleri Çizelge 3.1’de verilen beş farklı atıksu kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Çalışmada Kullanılan Atıksular ve Özellikleri

Parametre	1 nolu atıksu ^a	2 nolu atıksu ^a	3 nolu atıksu ^a	4 nolu atıksu	5 nolu atıksu
KOİ (mg/L)	33243	13928	23842	17688	24787
FKOİ (mg/L)	549	1801	859	1355	4135
BOİ ₅ (mg/L)	3450	1130	1400	4560	4120
Yağ-Gres (mg/L)	6538	2650	3107	1830	5083
TKN (mg/L)	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
NH ₄ -N (mg/L)	-	-	-	-	-
AKM (mg/L)	< 10	< 10	< 10	791	3544
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	-	-	-	2273,8	-
pH	9,03	9,5	10,6	10,03	10,40
Sıcaklık (°C)	79	78	75	78	79

^a; asit kraking işlemi uygulanmış atıksu

1, 2 ve 3 numaralı atıksulara, anaerobik reaktöre beslemeden önce asit kraking işlemi uygulanmıştır. Yağ-su-katı emisyonlarını kırmak ve yağın yüzmesi kolaylaştırmak için 1:1 lik derişik HCl çözeltisi ilave edilerek pH 2’ye düşürülmüş, 2-3 dakika hızlı karıştırma, 30 dakika yavaş karıştırma ve 2 saatlik bekleme süresinin ardından yüzen yağlar uzaklaştırılmıştır. 4 ve 5 numaralı atıksular da ise asit kraking sonrası bir verim gözlenmediği için hiçbir ön işlem uygulanmamıştır. Bütün atıksular pH’ı 2’ye düşürüldükten sonra, kullanılmak üzere +4 °C’ de saklanmıştır. Atıksu, reaktöre beslenmeden önce organik yükü orantılı olarak seyreltilmiş, NaOH ile pH’ 7’ye ayarlanmış ve Çizelge 3.2 de verilen bileşikler eklenmiştir.

Reaktörler, Efes Pilsen Bira Fabrikasının anaerobik arıtma tesisinden alınan anaerobik granül çamurla aşılanmıştır. Her bir reaktör için beslenen aşı çamurunun reaktör içindeki uçucu askıda katı madde (UAKM) miktarları Çizelge 3.4’de verilmiştir.

3.1.2. Alüm Çamuru ve Aşı Çamurları

Anaerobik parçalanabilirliği incelenen alüm çamuru, atıksuların alındığı fabrikanın atıksu arıtma tesisinden alınmıştır. Tesiste kimyasal arıtma, uzun havalandırmalı aktif çamur ve çamur susuzlaştırma işlemleri bir arada kullanılmaktadır. Koagülant olarak alüm kullanılan kimyasal arıtma ünitesinde oluşan çamurun özellikleri Çizelge 3.2’de verilmektedir.

Alüm çamurunun farklı aşı çamurları ile anaerobik parçalanabilirliklerinin araştırıldığı kesikli reaktörlerde iki farklı aşı çamuru kullanılmıştır. İlki, alüm çamurunun alındığı yağ fabrikasından alınan atık aktif çamurdur. Aktif çamur sonrasında çökeltme tankının tabanında oluşan atık aktif çamurun % 36’sı uçucu katı madde (UKM), % 0,32’si katı madde (KM) ve uçucu katı madde konsantrasyonu ise 1,95 g/L’dir. Aşı çamuru olarak kullanılan ikinci çamur, anaerobik filtrelerde kullanılan Efes Pilsen Bira Fabrikasının anaerobik arıtma tesisinden alınan granül çamurdur. KM içeriği % 6,3 iken, % 62 UKM ve 31,6 g UKM/L’dir. Her bir reaktöre, nütrient olarak; üre 1 g L⁻¹; K₂HPO₄, 0,5 g L⁻¹; safra ekstratı eklenmiştir. İz elementler ise stok bir çözültiden 1 ml/L olarak eklenmiştir (Ahn ve Forster, 2000). Alkalinite kaynağı olarak NaHCO₃’ün artan konsantrasyonları (10, 15, 20 g/L) eklenmiştir.

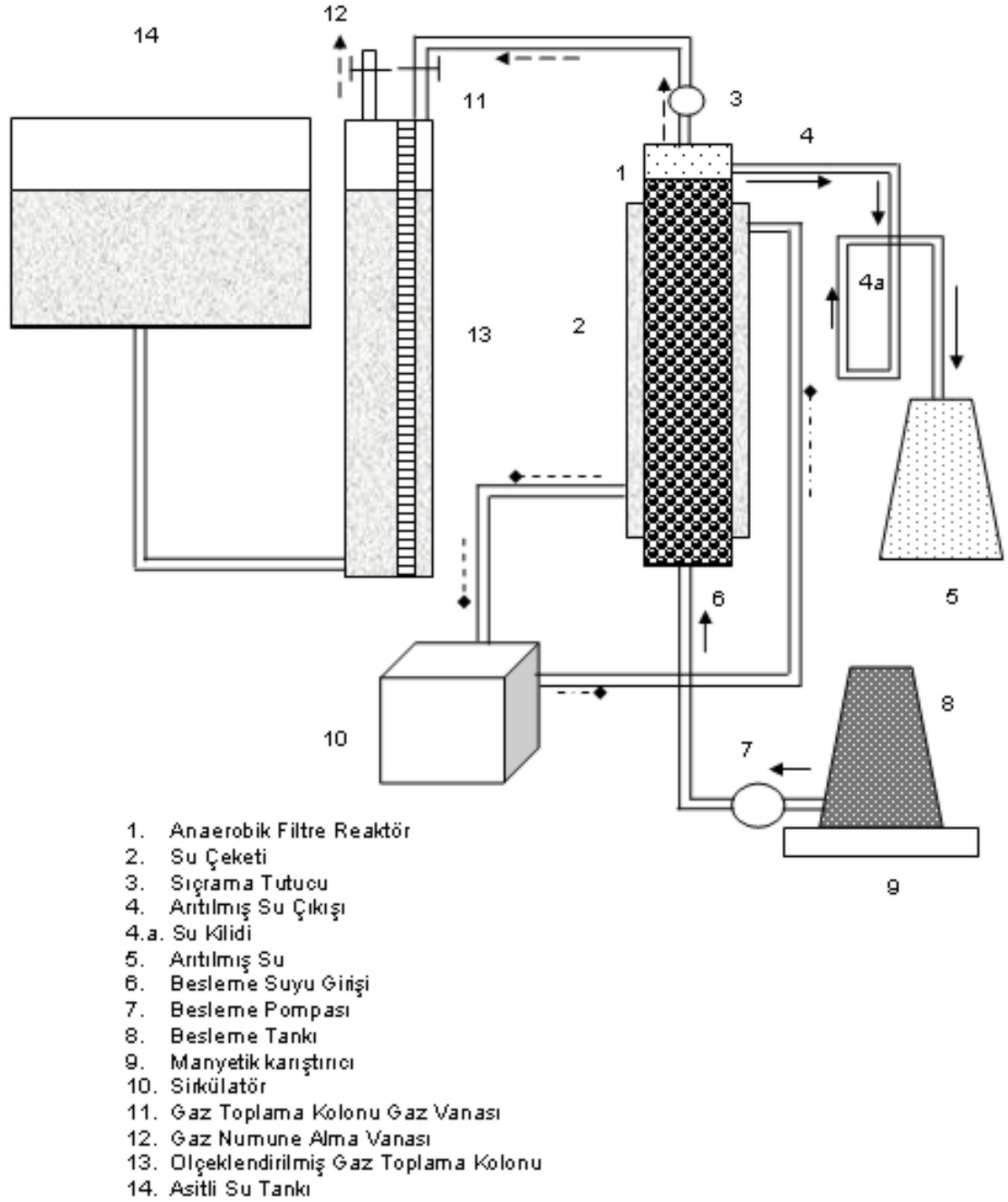
Çizelge 3.2. Alüm çamuru özellikleri

Parametre	Alüm Çamuru
Uçucu Katı Madde (g/L)	15,9
Katı Madde(%)	2,5
Organik madde (%)	61
Al (mg/kg)	2423
SO ₄ (mg/L)	1120
Cl (mg/L)	110
Fe (mg/L)	0,19

3.1.3. Anaerobik Reaktörler

3.1.3.1. Anaerobik Filtre Reaktörler

Çalışmada iki adet anaerobik filtre reaktör kullanılmıştır. Reaktörlerden biri 7,5 cm iç çapa, 50 cm yüksekliğe sahip olup mezofilik sıcaklıkta çalıştırılmıştır ve AF1 (Anaerobik Filtre 1) olarak isimlendirilmiştir. AF1 reaktörü 1-1cm ebatlarındaki seramik yatak malzemesi (rushing-ring) ile doldurulduktan sonra boşluk hacmi 1357 mL'dir. Çalışma süresince AF1 reaktörü farklı zamanlarda ve farklı özellikte iki adet aşılı ile çalıştırılmıştır. İlk çalışmada, reaktör içindeki 13,28 g/L UAKM konsantrasyonundadır ve çalıştırılan reaktör AF1 olarak adlandırılmıştır. İkinci çalışmada reaktör içindeki UAKM konsantrasyonu 36,09 g/L'dir ve AF2 (Anaerobik Filtre 2) olarak isimlendirilmiştir (Çizelge 3.3). Diğer reaktör ise 8 cm iç çap, 50 cm yüksekliğe sahiptir ve çalışma süresince termofilik sıcaklıkta tek bir aşılı konsantrasyonunda (40,8 g/L) çalıştırılmıştır. Seramik yatak malzemesi 1-1cm ebatlarında olup boşluk hacmi 1200 mL'dir ve AF3 (Anaerobik Filtre 3) olarak isimlendirilmiştir. AF2 ve AF3 reaktörleri aynı zaman diliminde paralel işletilmiştir. Reaktörlerin içindeki sıcaklık, AF1 ve AF2 için $35\pm 0,01^{\circ}\text{C}$, AF3 için ise $55\pm 0,01^{\circ}\text{C}$ 'dir. Bu sıcaklıkların sabit tutulabilmesi için reaktörlerin dışına 40 cm yükseklikte su ceketleri yerleştirilmiştir. Bu ceketlerde sıcak su dolaşımı için PolyScience® marka 9102 model, ısıtma hassasiyeti $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$ olan dijital ısıtmalı, soğutmali sirkülatör kullanılmıştır. Kullanılan anaerobik reaktörlerin şeması, Şekil 3.1'de, fotoğrafları ise Şekil 3.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Anaerobik Reaktör



Şekil 3.2. Anaerobik filtre reaktörler

Anaerobik parçalanma sırasında üretilen biyogazın miktarını ölçebilmek için asitlendirilmiş su ile yer değiştirme prensibine göre çalışan bir düzenek yapılmıştır. Bu düzenek, 40 cm yükseklikte ve 8 cm iç çapa sahip ölçeklendirilmiş pleksiglas kolon ve 40-35 cm pleksiglas tanktan oluşmaktadır. Reaktörlere, sabit debide

besleme yapılabilmesi için çalışma süresince atıksu, Watson Marlow 400® model peristaltik pompa ile beslenmiştir. Reaktörlerin ürettiği biyogazın, çıkış suyu ile kaçmasını önlemek ve gaz toplama kolonlarında toplayabilmek için, reaktör çıkışına su bariyeri oluşturulmuştur (Şekil 3.1).

Çizelge 3.3. Atıksuya Eklenen Bileşikler ve Konsantrasyonları

Bileşik	Konsantrasyon (mg/L)
Yeast-ekstraktı	100
Üre	150
K ₂ HPO ₄	78
NaHCO ₃	2000
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

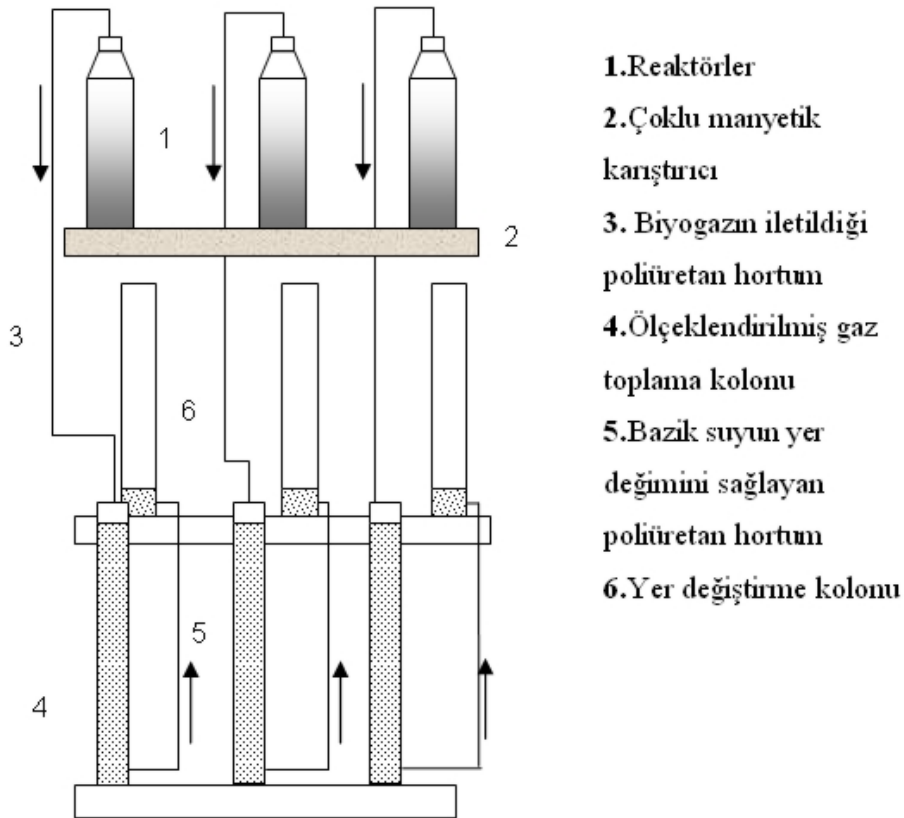
Çizelge 3.4. Reaktörlere Beslenen Aşı Konsantrasyonları

Reaktörlerin İçinde UAKM Konsantrasyonları (g/L)		
AF1	AF2	AF3
13,28	36,09	40,8

3.1.3.2. Anaerobik Kesikli Reaktörler

Çalışmada, 500 ml hacme sahip 6 adet koyu renkli cam şişe kullanılmıştır. Kullanılabilir hacimleri 250 ml olan reaktörlerden N₂ gazı geçirildikten sonra ağzı sıkıca silikon mantar ile kapatılmıştır. Anaerobik parçalanma sırasında üretilen biyogaz, mantarın üzerinden poliüretan hortumlarla, ölçeklendirilmiş NaOH çözeltisi içeren kolonların üstüne yerleştirilmiş bir vana yardımı ile kolonun içinde toplanmaktadır. Bazik çözelti, gazın toplandığı kolonun tabanından yer değiştirme kolonunun tabanına poliüretan bir hortumla iletilmektedir. Ölçeklendirilmiş kolonda bazik çözelti ile yer değiştiren biyogaz belirli periyotlarla toplanarak reaktörün

günlük gaz üretimi hesaplanmıştır. Reaktör içeriği çoklu manyetik karıştırıcı ile sürekli karıştırılmıştır ve tüm düzenek $35\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ sabit sıcaklığın sağlandığı inkübatör içine yerleştirilmiştir. Kesikli reaktörlerin akım şeması Şekil 3.3’de verilmektedir.



Şekil 3.3. Kesikli reaktör düzeneği

3.1.4. Reaktörlerin İşletilmesi

3.1.4.1. Anaerobik Filtre Reaktörleri Kararlı Hale Ulaşması ve İşletilmesi

Deneysel çalışma, reaktör içindeki biyokütlenin aktif hale gelmesi için glikoz ile 1g/L sabit bir organik yükleme ve reaktörlerin kinetik sabitlerinin elde edilmesi için gerçek atıksu ile artan organik yüklemelerde beslemenin yapıldığı iki aşamadan oluşmuştur. İlk aşamada, biyokütlenin aktivitesini takip etmek için, üretilen biyogaz miktarı ve bileşimi takip edilmiştir. Termofilik sıcaklıkta çalıştırılan reaktör önce

35±0,01°C sıcaklıkta glikoz ile beslenmiş metan üretimi sabitlendikten sonra günlük 0,5-1°C sıcaklık artışı ile 55±0,01°C ulaşılmıştır. Gerçek atıksuların reaktörlere beslendiği ikinci aşamada, üretilen biyogaz miktarı, bileşimi, reaktör giriş ve çıkış sularında pH, alkalinite, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), filtre kimyasal oksijen ihtiyacı (FKOİ) günlük olarak, yağ-gres, askıda katı madde miktarı (AKM), uçucu yağ asitleri (UYA) ise planlanmış aralıklarla takip edilmiştir. AF1 reaktörü için özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiş olan 1,2,3 numaralı atıksular ile 1, 2, 4, 6 gKOİ/Lgün, organik yüklemeler (OLR) uygulanmıştır. Çalışma planı Çizelge 3.4’de verilmiş olan AF1 reaktörü için, 6 g KOİ/Lgün organik yüklemenin yapıldığı 156. günde metan gazı üretiminde ve KOİ giderim veriminde düşüş gözlenmiş ve besleme durdurulmuştur ve 123 gün süre ile metan üretimi takip edilmiştir.

Çizelge 3.5. AF1 Reaktörü için çalışma planı

AF1	OLR (g KOİ/Lgün)				Reaktör Geri Kazanma (gün)	Toplam Süre (gün)
	1	2	4	6		
Çalışma Süreleri (gün)	85	20	32	18	123	279
Çalışılan Atıksu No	1	2	2-3	3		

AF2 ve AF3 reaktörlerine özellikleri belirlenmiş ve Çizelge 3.1’de verilmiş olan 4 ve 5 numaralı atıksular ile 1, 2, 4, 6, 8,10, 15 g KOİ/Lgün, organik yüklemeler uygulanmıştır. Her iki reaktör için organik yüklemelere devam edilen süreler çalışma planında verilmiştir (Çizelge 3.5). Debideki salınımları izlemek, kontrol altında tutmak için günlük olarak debi ölçümleri yapılmış ve hidrolik alıkoyma süreleri (HRT) hesaplanmıştır. Uygulanan bütün organik yüklemelerde HRT 1 gün olarak ayarlanmış ve reaktörlere ait işletme parametreleri Çizelge 3.6’de verilmiştir. Bütün organik yüklemelerden önce ve sonra, ve haftada iki kez olmak üzere uçucu yağ asitleri (UYA) ölçümü için numuneler alınıp metotta tanımlanacağı Şekilde hazırlanıp derin dondurucuda saklanmıştır ve gaz kromatografi cihazında ölçümler yapılmıştır. Reaktörün kinetik sabitlerinin elde edilmesi için, KOİ, FKOİ ve üretilen metan miktarları modifiye edilmiş Stover-Kincannon Modeline uygulanmıştır.

Çizelge 3.6. AF2 ve AF3 reaktörleri için çalışma planı

		OLR (g KOİ/ Lgün)							Toplam Süre (gün)
		1	2	4	6	8	10	15	
Çalışma Süreleri (gün)	AF2	41	22	15	18	23	23	9	216
	AF3	41	22	15	18	23	23	9	216

Çizelge 3.7. Reaktörlere ait işletme parametreleri

Parametreler	AF1	AF2	AF3
OLR g KOİ/ Lgün	1,2,4,6	1,2,4,6,8,10,15	1,2,4,6,8,10,15
V L	1,357	1,357	1,200
Q L/gün	1,357	1,357	1,200
HRT gün	1	1	1

3.1.4.2. Kesikli Çamur Reaktörlerinin İşletilmesi

Altı adet kesikli anaerobik çamur reaktörlerinden ilk üç reaktöre toplam 250 ml hacimce % 30 anaerobik granül çamur (AGÇ) ve % 70 alüm çamuru (AÇ) eklenmiştir. Diğer üç reaktöre ise, yine toplam 250 ml hacimce % 50 atık aktif çamur (AAÇ) ve % 50 alüm çamuru eklenmişti. Reaktör içeriğinin bileşenleri ve ortamı Çizelge 3.7’de verilmektedir.

Çizelge 3.8. Kesikli reaktör içerikleri bileşenleri ve çevre koşulları

Reaktörler		Hacimsel Oran%		Ph	Alkalinite (g/L)	Sıcaklık (°C)	Uçucu Katılar (g/L)
No	Aşısı	Aşısı	Alüm Çamuru				
	AGÇ	30	70	7,2	10	35	22,4
	AGÇ	30	70	7,2	15	35	22,4
	AGÇ	30	70	7,2	20	35	22,4
	AAÇ	50	50	7,2	10	35	8,02
	AAÇ	50	50	7,2	15	35	8,02
	AAÇ	50	50	7,2	20	35	8,02

3.2. Metot

3.2.1. Atıksu ve Çamur Analizleri

Deneyisel çalışmalar boyunca KOİ, FKOİ (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. Toplam Kjeldal Azotu (TKN), CuSO₄ katalizörlüğünde H₂SO₄ parçalanması ve H₃BO₃ içine distilasyon ve takiben 0,02N H₂SO₄ ile titrasyonla ölçülmüştür (SM 4500-Norg B). Amonyum ise, borat tamponuyla pH 9,4 de H₃BO₃ içine distilasyonu ardından 0,02N H₂SO₄ ile titrasyon ile ölçülmüştür. BOİ₅, Respirometrik metoda göre yapılmıştır (SM 5210 D). Yağ-Gres, Velp® marka Ser 148 model ekstraksiyon cihazı ve organik çözücü olarak da hegzan kullanılarak yapılmıştır (SM 5520 D). Metal analizleri için ön parçalama SM, 3030-F ve ICP cihazı kullanılarak, sülfat, 420 nm dalga boyunda turbidimetrik metotla (SM 4500-SO₄²⁻.E), Cl ise arjantometrik metot ile (SM 4500- ClB.) ölçülmüştür. Analizlerin tümü standart metotlara uygun olarak yapılmıştır (Standard Methods, 21. baskı (2005)).

Sürekli anaerobik filtre reaktörleri çıkış sularında, asetik asit, propiyonik asit, izobütirik asit, bütrik asit, izovalerik ve valerik asit ölçümleri gaz kromatografi (GC) cihazı ile yapılmıştır. Alınan numuneler, % 10 (v/v) fosforik asit ile pH2'ye ayarlanıp, 0,2 mikron gözenek çaplı filtreden geçirilerek, GC'de ölçümleri (UYA) yapılana kadar -18 °C 'de saklanmıştır. GC'de yapılan UYA ölçümleri için enjeksiyon miktarı 0.5 µL'dir. Çizelge 3-7'de özellikleri verilen GC cihazı ile % 99-95 arasında yüksek saflıkta, sertifikalı, Dr. Ehrenstorfer marka® uçucu yağ asitlerinin (C₂-C₅), 4 farklı konsantrasyonunda kalibrasyon yapılmıştır.

3.2.2. Biyogaz Analizleri

Reaktörlerde üretilen biyogaz miktarı ölçeklendirilmiş kolonlarda yer değiştirme yöntemiyle ölçülmüştür. 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 3.7’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 3.9. GC kullanılarak yapılan 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

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Deneysel Bulgular

4.1.1. AF1 Reaktör Bulguları

AF1 reaktörü 1, 2, 4, 6 g KOİ/Lgün organik yüklerle 157 gün işletilmiştir. Her bir OLR değerlerinde, giriş ve çıkış KOİ konsantrasyonları, KOİ giderim verimleri, uygulanan hacimsel organik yüklemeler (OLR) ve metan üretimleri, Çizelge 4.1, Çizelge 4.2, Çizelge 4.3, ve Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. AF1 reaktörü 1 g KOİ/Lgün OLR için elde edilen bulgular

Zaman (gün)	Giriş KOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	OLR (g KOİ/Lgün)	%KOİ Giderimi	Metan Üretimi L/gün
4	1027	381	1,263	62,9	0,0450
7	1200	427	1,137	64,4	0,0718
8	1221	547	1,195	55,2	0,0513
9	1568	496	1,252	68,4	0,0513
14	1200	469	0,960	60,9	0,0188
15	1200	453	1,074	62,3	0,0210
16	1098	389	0,950	64,6	0,0536
17	1063	336	0,889	68,4	0,0687
31	1076	475	1,143	56	0,1493
32	1076	436	1,365	56	0,1581
37	1020	387	0,959	62,1	0,1662
38	1107	379	1,031	65,8	0,1702
39	1035	339	1,021	67,2	0,1422
40	1290	333	1,328	74,2	0,1566
41	1137	319	1,178	71,9	0,1502
42	1140	315	1,161	72,4	0,1355
43	1084	218	1,166	79,9	0,1525
44	1208	286	1,303	76,3	0,1404
45	1154	276	1,531	76,1	0,1266
47	1233	331	1,170	73,2	0,2191
48	1187	343	1,142	71,1	0,2234
49	1153	320	0,976	72,2	0,1820
50	1135	256	1,081	77,4	0,2021
51	1118	216	1,086	80,7	0,1921
52	1056	257	0,996	75,7	0,1870
53	1018	240	0,936	76,4	0,1793
63	1063	166	0,952	84,4	0,2231
66	1157	238	1,311	79,4	0,2062
67	1157	217	1,004	81,2	0,2331
68	1142	175	0,992	84,7	0,2544
69	1237	197	1,285	84,1	0,2528
71	1266	180	1,185	85,8	0,2577
72	1109	201	0,841	81,9	0,2407
73	1127	181	1,069	83,9	0,2635

Zaman (gün)	Giriş KOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	OLR (g KOİ/Lgün)	%Koi Giderimi	Metan Üretimi L/gün
74	1110	201	1,653	82,1	0,3055
77	1120	246	1,219	78,0	0,3137
81	1293	204	1,251	84,2	0,3204
83	1216	257	1,241	78,9	0,3612
Ortalama	1152,66	307,55	1,14	73,17	0,175
Minimum	1018	166	0,841	55,2	0,0188
Maksimum	1568	547	1,653	85,8	0,3612

İlk yüklemenin yapıldığı 85 gün süre boyunca OLR, 1 g KOİ/Lgün'dir. Bu süre içinden seçilen ve Çizelge 4.1'de verilen verilerin ortalama, minimum ve maksimum değerleri çizelgede verilmiştir. Maksimum KOİ giderim verimi 71. günde % 85,8 olarak tesbit edilmiştir. Maksimum metan üretim ise 83. günde 0,3612 L/gün'dür.

Çizelge 4.2. AF1 reaktörü 2 g KOİ/Lgün. OLR için elde edilen bulgular

Zaman (gün)	Giriş KOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	OLR (g KOİ/Lgün)	%KOİ Giderimi	Metan Üretimi L/gün
86	1833	252	1,408	86,3	0,3517
87	1785	360	1,745	79,8	0,3719
88	1774	360	1,573	79,7	0,3530
89	1879	224	1,606	88,1	0,3941
92	1919	336	1,559	82,5	0,3859
93	2342	470	2,425	79,9	0,4482
94	2013	376	1,829	81,3	0,5192
95	1907	341	1,631	82,1	0,4403
96	2531	342	2,059	86,5	0,4477
97	2100	268	1,735	87,2	0,4214
98	2000	243	1,762	87,9	0,3954
101	2070	258	1,320	87,5	0,3860
102	2136	355	1,870	83,4	0,3717
103	1871	269	1,381	85,6	0,4482
104	2028	249	1,476	87,7	0,4018
105	1919	243	1,420	87,3	0,4001
Ortalama	2006,7	309,13	1,675	84,55	0,409
Minimum	1774	224	1,32	79,7	0,3517
Maksimum	2531	470	88,1	88,1	0,5192

2 g KOİ/ Lgün OLR değeri için elde edilen bulgularda ise % KOİ giderimi için ortalama, minimum ve maksimum değerler sırası ile, % 84,55, 79,7 ve 88,1'dir. Maksimum elde edilen metan üretim değeri 94. günde 0,5192 L/gün iken, minimum değer 0,3517L/gün olarak Çizelge 4.2'de gösterilmiştir. 4 g KOİ/Lgün OLR değeri 106. gün ile 130. günler arasında uygulanmıştır. Üretilen metan miktarı ortalama değeri 0,7405 L/gün olarak elde edilmiştir (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.3. AF1 reaktörü 4 g KOİ/Lgün. OLR için elde edilen bulgular

Zaman (gün)	Giriş KOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	OLR (g KOİ/Lgün)	%KOİ Giderimi	Metan Üretimi L/gün
106	3965	446	3,156	88,8	0,4554
107	3700	490	3,141	86,8	0,6332
108	3280	532	2,619	83,8	0,6440
110	4400	494	4,762	88,8	0,7376
111	4282	502	4,175	83,3	0,7458
112	3988	997	3,837	75,0	0,8229
114	4231	841	4,460	80,1	0,7886
115	4258	855	4,334	79,9	0,8884
116	4345	782	4,378	82,0	0,9049
117	3762	731	3,515	80,6	0,8300
118	4144	577	4,256	86,1	0,7793
120	3311	517	3,388	84,4	0,7857
121	3442	950	3,244	72,4	0,8364
127	3780	747	3,768	80,2	0,8838
128	3762	1126	3,980	70,1	0,7596
129	5317	1113	4,575	79,1	0,6046
130	5088	1294	5,626	74,6	0,4878
Ortalama	4062,06	764,4	3,95	80,94	0,7405
Minimum	3280	446	2,619	70,1	0,4554
Maksimum	5317	1294	5,626	88,8	0,9049

Çizelge 4.4. AF1 reaktörü 6 g KOİ/Lgün. OLR için elde edilen bulgular

Zaman (gün)	Giriş KOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	OLR (g KOİ/Lgün)	%KOİ Giderimi	Metan Üretimi L/gün
131	5717	1487	4,569	74,0	0,3796
132	6120	1444	6,427	76,4	0,3584
133	5499	1634	3,257	70,3	0,3613
134	5903	1372	5,362	76,8	0,3208
136	4805	1929	4,488	59,9	0,2442
137	5185	1245	4,840	76,0	0,2189
139	5621	1638	4,687	70,9	0,2727
141	5510	2204	3,264	60	0,1921
143	6294	4605	5,637	26,8	0,0601
145	5836	2772	5,422	52,5	0,0628
146	6298	2082	5,426	66,9	0,0825
147	6200	2064	5,479	66,7	0,1033
148	6021	2779	5,801	53,8	0,0979
149	6860	1661	5,503	75,8	0,0832
150	6535	2041	5,933	68,8	0,0572
151	6351	1819	7,035	71,4	0,1089
152	6480	1689	5,710	73,9	0,0634
153	6552	2027	5,649	69,1	0,1075
154	6510	3054	5,398	53,1	0,1063
156	6539	4899	5,487	25,1	0,0857
157	6220	5000	5,490	19,6	0,0602
Ortalama	6050,3	2354	5,279	61,32	0,1631
Minimum	4805	1245	3,257	19,6	0,0572
Maksimum	6860	5000	7,035	76,8	0,3796

AF1 reaktörü için 131. ve 157. günler arasında 6 g KOİ/Lgün OLR değeri için elde edilen bulgular Çizelge 4.4 verilmiştir. Metan üretiminin durması ile birlikte, AF1 reaktöründe 157. günden itibaren besleme durdurulmuş ve reaktörün geri kazanılması için toplam 123 gün boyunca metan üretimi gözlenmiştir. Bu süre diliminde ilk 82 gün boyunca ve 82 ile 123. günler arasından elde edilen ortalama, minimum ve maksimum metan üretimleri Çizelge 4.5’da verilmiştir.

Çizelge 4.5. AF1 reaktörü için geri kazanma süresindeki bulgular

Gün	Metan Üretimi (L/gün)		
	Ortalama	Minimum	Maksimum
1-82. gün	0,211	0,0823	0,344
82-123. gün	0,0574	0,0193	0,209

Çizelge 4.6. AF1 reaktörü 1 g KOİ/Lgün. OLR için uçucu yağ asitleri

Zaman (gün)	Uçucu Yağ Asitleri (mg/L)						Toplam Asit(AA)
	AA	PA	IzoBA	BA	IzoVA	VA	
1	99,5	-	-	3,6	3,74	-	104,2
3	137,89	-	2,9	4,27	-	-	142,8
5	144,2	-	1,63	5,28	2,17	-	150,2
9	158	-	-	2,78	-	-	159,9
14	212,89	-	-	-	-	-	212,9
31	326,58	-	-	-	-	-	326,6
35	196,92	-	-	-	-	-	196,9
39	116	-	-	-	-	-	116,0
44	96	-	-	-	-	-	96,0
49	87	-	-	-	-	-	87,0
50	51	-	-	-	-	-	51,0
66	50,21	-	-	-	-	-	50,2
69	49,55	-	-	-	4,34	9,304	57,6
72	59,96	4,45	3,62	7,1	11,45	19,69	89,4
76	83,91	35,35	-	-	-	-	112,8
77	90,72	-	-	-	-	-	90,7
83	43,23	-	-	-	-	-	43,2
84	58,73	-	-	-	-	-	58,7

AF1 reaktörü için ilk günden itibaren takip edilen asetik asit (AA), propiyonik asit (PA), izobütirik asit (IzoBA), bütirik asit (BA), izovalerik asit (IzoVA), valerik asit (VA) ve toplam asit konsantrasyonları, Çizelge 4.6, Çizelge 4.7, Çizelge 4.8, Çizelge 4.9’da verilmiştir.

Çizelge 4.7. AF1 reaktörü 2 g KOİ/Lgün. OLR için uçucu yağ asitleri

Zaman (gün)	Uçucu Yağ Asitleri (mg/L)						Toplam Asit(AA)
	AA	PA	IzoBA	BA	IzoVA	VA	
85	79,68	-	-	-	-	-	79,7
86	73,61	-	-	-	-	-	73,6
88	36,62	-	-	-	-	-	36,6
90	32,06	-	-	-	-	-	32,1
91	23,66	-	-	-	-	-	23,7
93	47,39	-	-	-	-	-	47,4
94	34,97	-	-	-	-	-	34,9
97	18,01	-	-	-	-	-	18,0
98	18,27	-	-	-	-	-	18,3
100	36,84	-	-	-	-	-	36,8
102	32,6	-	-	-	-	-	32,6
105	49,67	-	-	-	-	-	49,7

Çizelge 4.8. AF1 reaktörü 4 g KOİ/Lgün. OLR için uçucu yağ asitleri

Zaman (gün)	Uçucu Yağ Asitleri (mg/L)						Toplam Asit(AA)
	AA	PA	IzoBA	BA	IzoVA	VA	
106	86	-	-	-	-	-	86,0
107	77,1	-	-	-	-	-	77,1
108	139,36	-	-	5,97	-	-	143,5
109	202,45	-	4,22	7,42	-	-	210,4
111	252,68	-	-	-	-	-	252,7
114	306,6	-	-	8,41	-	-	312,4
116	216	-	8,3	5,5	6,1	5,6	232,4
117	142,31	-	-	-	3,2	-	144,2
123	178,28	-	-	-	4,89	-	181,2
126	94,6756	-	3,81	-	3,57	-	99,4
128	234,29	-	9,08	15,74	-	-	251,3
129	149	-	9,99	8,58	-	-	161,8

Çizelge 4.9. AF1 reaktörü 6 g KOİ/Lgün. OLR için uçucu yağ asitleri

Zaman (gün)	Uçucu Yağ Asitleri (mg/L)						Toplam Asit(AA)
	AA	PA	IzoBA	BA	IzoVA	VA	
132	375,51	19,71	7,636	-	-	-	396,9
134	430,91	-	7,978	-	16,8	-	446,3
138	210	29,36	-	5,993	-	-	238,1
147	202,845	31,62	-	-	-	-	228,7
140	225,079	43,832	-	-	-	-	260,9
149	172,620	17,576	-	-	-	-	187,0
151	218,92	18,08	-	-	-	-	233,7
154	203,88	29,29	-	-	-	-	227,8
155	205,67	11,758	-	-	-	-	215,3

4.1.2. AF2 Reaktör Bulguları

AF2 reaktörü 1, 2, 4, 6, 8, 10, 15 g KOİ/Lgün organik yüklerle 205 gün işletilmiştir. Her bir OLR değerlerinde, giriş ve çıkış KOİ konsantrasyonları, KOİ giderim verimleri, uygulanan hacimsel organik yüklemeler (OLR) ve metan üretimleri, Çizelge 4.10, Çizelge 4.11, Çizelge 4.12, Çizelge 4.13’de verilmiştir.

Çizelge 4.10 .AF2 Reaktörü 1 gKOİ/ Lgün OLR için elde edilen bulgular

Zaman (gün)	Giriş KOİ (mg/L)	Çıkış FKOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	OLR (g KOİ/ Lgün)	%KOİ Giderimi	Metan Üretimi L/gün
1	1220	290	290	1,176	76,2	0,1376
2	1036,61	150	150	1,021	85,5	0,2075
3	973	137	137	0,987	85,9	0,2395
4	1099	87	87	1,075	92,1	0,2354
5	1144	171	171	1,086	85,1	0,2320
6	1122	145	145	1,119	87,1	0,2207
7	1002	168	168	0,969	83,2	0,1860
8	1207	34	34	1,170	97,2	0,1589
9	949	81	81	0,827	91,5	0,1885
10	1280	43	43	1,180	96,6	0,1978
11	1272	93,65	93,65	0,832	92,6	0,2416
12	921	158	158	1,103	82,8	0,1554
13	987,9	90	90	0,822	90,9	0,2673
14	803,7	40	40	0,740	95,0	0,2698
15	949,8	124	124	1,022	86,9	0,2737
16	880	110	110	0,651	87,5	0,2316
17	852	111	111	0,843	87,0	0,2538
18	846	137	137	0,707	83,8	0,2432
19	916	44	44	0,757	95,2	0,2232
20	989	171	171	0,798	82,7	0,2470
22	1054	116	116	0,921	89,0	0,2053
24	1150	83	83	1,021	92,8	0,2954
25	1167	39	39	2,087	96,7	0,2750
26	1141	92	92	1,058	91,9	0,2780
27	1156	118	118	1,163	89,8	0,2656
28	1174	116	116	0,960	90,1	0,2112
29	1254	122	122	1,164	90,3	0,1993
30	1596	173	173	1,188	89,2	0,3694
31	1290	115	115	0,957	91,1	0,3372
32	1073	126	126	0,748	88,3	0,2963
33	1085	122	122	1,113	88,8	0,3845
34	1057	78	78	0,764	92,6	0,3491
36	886	71	71	0,744	92,0	0,2727
37	1165	150	150	1,067	87,1	0,2951
38	1072	144	144	1,176	86,6	0,3265
39	1065	132	132	1,021	87,6	0,3026
40	1051	148	148	0,987	85,9	0,3138
Ortalama	1078	117,02	117,02	1,001	89,04	0,254
Minimum	803,7	34	34	0,651	76,2	0,1376
Maksimum	1596	290	290	2,087	97,2	0,3845

Çizelge 4.11. AF2 reaktörü için 2 g KOİ/Lgün. OLR için elde edilen bulgular

Zaman (gün)	Giriş KOİ (mg/L)	Çıkış FKOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	OLR (g KOİ/Lgün)	%KOİ Giderimi	Metan Üretimi L/gün
41	2198	174	275	1,979	87,5	0,5209
42	2015	150		2,310	86,3	0,6825
44	1962	198	250	2,094	87,3	0,3748
45	1903	211	391	1,727	79,5	0,3019
46	2175	198	381	1,726	82,5	0,6060
47	2100	166	268	1,686	87,2	0,5486
48	1920	177	250	1,606	87	0,5207
49	1791	176	343	2,201	80,8	0,5067
50	2118	196	378	2,281	82,2	0,5709
51	2226	176	293	1,782	86,8	0,5529
52	1998	166	266	1,585	86,8	0,4825
54	1938	169	259	1,647	86,6	0,4913
55	1882	185	341	2,032	81,9	0,5990
56	1968	257	343	2,276	82,6	0,6916
57	1939	257	326	2,310	83,2	0,7271
58	2074	207	258	1,905	87,6	0,5571
59	2444	200	261	2,091	89,3	0,6550
60	2073	204	363	2,215	82,5	0,7100
61	2169	208	303	3,695	86,0	0,6311
62	1961	269	304	2,001	84,5	0,6799
Ortalama	2042,7	197,2	308,05	2,06	84,91	0,5705
Minimum	1791	150	250	1,585	79,5	0,3019
Maksimum	2444	269	391	3,695	89,3	0,7271

Çizelge 4.12 .AF2 reaktörü için 4 g KOİ/Lgün. OLR için elde edilen bulgular

Zaman (gün)	Giriş KOİ (mg/L)	Çıkış FKOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	OLR (g KOİ/Lgün)	%KOİ Giderimi	Metan Üretimi L/gün
63	4148	320	463	5,317	88,8	1,2238
64	4046	392	477	4,440	88,2	1,5714
65	3920	300	368	4,071	90,6	1,5537
66	3981	320	380	3,832	90,5	1,2049
67	4002	341	441	5,524	89	1,4906
68	4057	260	441	3,750	91,3	1,4995
69	3965	298	432	4,347	89,1	1,3271
70	3983	313	467	3,138	88,3	1,4968
71	3900	312	415	4,905	89,4	1,7177
73	3919	299	388	5,056	90,0	1,5403
74	3927	314	406	3,832	89,7	1,4599
75	4190	294	405	4,392	90,3	1,4210
76	4436	335	554	5,195	87,5	1,5616
77	4023	366	468	5,005	88,4	1,5812
Ortalama	4035,5	318,86	436,07	4,486	89,4	1,475
Minimum	3900	260	368	3,138	87,5	1,205
Maksimum	4436	392	554	5,524	91,3	1,718

Çizelge 4.13. AF2 reaktörü için 6 g KOİ/Lgün. OLR için elde edilen bulgular

Zaman (gün)	Giriş KOİ (mg/L)	Çıkış FKOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	OLR (g KOİ/Lgün)	%KOİ Giderimi	Metan Üretimi L/gün
78	5704	351	471	5,314	91,7	1,8568
79	6132	415	631	6,297	89,7	2,7017
80	6092	460	756	7,612	87,6	2,4710
81	6250	422	653	5,967	89,6	2,0652
82	5933	389	598	5,605	89,9	1,9334
83	6530	412	618	7,039	90,5	2,1068
84	6179	412	-	5,234	-	1,6442
85	6559	421	586	6,356	91,1	2,5052
86	6898	425	602	6,384	91,3	1,0975
87	5925	404	597	5,749	89,9	1,9814
88	6155	383	568	5,855	90,8	1,9756
89	6116	393	546	5,761	91,1	1,9609
93	6007	536	1146	6,256	80,9	2,1415
94	6004	488	1120	7,350	81,3	2,529,6
95	6008	494	1121	6,118	81,3	2,0047
Ortalama	6166,1	427	715,2	6,1931	87,2	2,032
Minimum	5704	351	471	5,234	80,9	1,098
Maksimum	6898	536	1146	7,612	91,3	2,702

Çizelge 4.14. AF2 reaktörü için 8 g KOİ/Lgün. OLR için elde edilen bulgular

Zaman (gün)	Giriş KOİ (mg/L)	Çıkış FKOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	OLR (g KOİ/Lgün)	%KOİ Giderimi	Metan Üretimi L/gün
96	8125	547	1067	7,535	89,9	2,747
97	7900	601	1074	8,833	86,4	3,699
98	8364	639	1017	8,805	87,8	3,006
99	7177	585	1295	8,575	82	2,437
100	7458	660	1304	8,855	82,5	2,292
101	7161	638	1388	7,265	80,6	2,042
102	11721	563	1873	10,297	84,0	1,766
103	7567	1199	4707	10,533	37,8	0,987
104	6784	1070	3285	7,842	51,6	0,717
105	9531	871	2942	11,907	69,1	1,166
106	9451	952	3112	10,995	67,1	1,325
107	7664	978	4342	8,920	43,3	1,259
108	6944	910	3745	7,868	46,1	1,092
109	8281	1016	2822	7,893	66	1,132
110	8034	845	2777	9,260	65,4	1,136
111	7376	847	2566	8,194	65,2	1,282
112	7596	945	2824	6,744	62,8	1,285
113	7674	923	2608	6,751	66,0	1,445
114	8255	874	2661	8,271	67,8	1,401
115	7677	910	2953	7,045	61,5	1,239
116	8319	1091	4163	8,610	50	1,461
117	8035	1039	3548	7,597	55,8	1,487
118	8263	1046	3670	8,119	55,6	1,240

Ortalama	8059	858,65	2684,5	8,55	66,3	1,64
Minimum	6784	547	1017	6,74	37,8	0,717
Maksimum	11721	1199	4707	11,91	89,9	3,699

Çizelge 4.15. AF2 reaktörü için 10 g KOİ/Lgün OLR için elde edilen bulgular

Zaman (gün)	Giriş KOİ (mg/L)	Çıkış FKOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	OLR (g KOİ/ Lgün)	%KOİ Giderimi	Metan Üretimi L/gün
119	10018	1219	4717	10,834	58,4	1,259
120	9724	1435	5100	8,158	47,6	1,294
121	9963	1302	5569	9,625	44,1	1,514
122	9134	1003	4501	9,173	50,7	1,707
123	10418	1113	2789	10,806	73,2	1,753
124	9960	914	2762	10,204	72,3	2,193
125	10382	814	2901	10,158	72,1	2,266
126	10054	719	1825	8,750	81,9	2,768
127	10482	654	1678	9,458	84	2,948
128	10374	578	1661	9,312	84	2,982
129	11227	602	1617	10,726	85,6	2,781
130	11034	653	1704	4,644	85	2,669
131	10221	735	1912	11,118	81,3	4,154
132	10830	716	1785	10,086	83,5	-
133	10250	653	2251	9,186	78,0	5,000
134	10516	651	1675	10,412	84,1	3,464
135	9854	570	1684	9,762	83	3,050
136	9721	587	1610	9,424	83,4	3,512
137	9328	529	1776	8,877	81	3,338
138	8665	567	1380	8,751	84,1	3,665
139	9869	667	1294	9,170	87	3,602
141	9875	781	1554	11,0	84,3	5,361
Ortalama	10041,2	800,5	2478,1	9,76	75,85	2,93
Minimum	8665	529	1294	8,2	44,1	1,3
Maksimum	11227	1435	5569	11,12	87	5,4

Çizelge 4.16. AF2 reaktörü için 15 g KOİ/Lgün. OLR için elde edilen bulgular

Zaman (gün)	Giriş KOİ (mg/L)	Çıkış FKOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	OLR (g KOİ/ Lgün)	%KOİ Giderimi	Metan Üretimi L/gün
142	15493	1129	3123	11,4	80	5,23
143	15782	1244	9120	15,5	42,2	7,318
144	16421	1874	7399	17,1	55	3,170
145	16026	1820	8939	11,6	44,2	9,980
146	15438	1919	8410	14,6	45,5	2,502
147	13900	1925	7351	13	47,1	3,142
148	15023	1708	8988	15,1	40,2	2,551
149	15609	2166	9213	15,5	41	1,397
150	15853	1983	9548	15,2	40	2,772
151	15477	2123	10518	16,0	32	2,126
Ortalama	15502,2	1789,1	8260,9	14,5	46,7	4,0188
Minimum	13900	1129	3123	11,4	32	1,397
Maksimum	16421	2166	10518	17,1	80	9,98

Çizelge 4.17. AF2 reaktörü için giriş, çıkış yağ-gres ve AKM değerleri

OLR gKOİ/ Lgün	Zaman (gün)	GY-G (mg/L)	ÇY-G (mg/L)	% Y-G giderimi	GAKM (mg/L)	ÇAKM (mg/L)	% AKM gideri mi
1	1	418	115	72,49	180	62	65,5
	4	184	22	88,0	187	32	83,1
	7	260	19	92,7	253	16	93,9
	10	180	13	92,8	259	16	93,8
	14	252	11	95,6	241	15	93,8
	19	248	35	85,9	230	38	83,5
	25	251	14	98,4	238	8	96,6
	30	192	12	93,75	250	15	94,0
	36	303	16	98,0	257	16	93,8
2	41	494	64	87,0	540	19	96,5
	46	454	14	96,9	495	26	94,8
	52	459	25	94,6	676	27	96,0
	59	493	10	98,0	548	30	94,5
4	63	1099	48	95,6	1030	25	95,6
	73	1050,5	39	96,3	810	33	96,0
6	78	1541	55	94,5	1745	87	95,0
	85	1772	63	96,4	1888	52	97,2
	90	1405	131	90,7	1319	176	86,7
8	96	2200	354	83,9	2136	338	84,2
	103	1963	774	60,6	1796	595	66,9
	110	2100	671	68,0	1951	629	67,8
10	119	3160	1172	62,9	3379	969	71,3
	122	4053	577	85,8	2773	769	72,3
	127	2051	242	88,2	2810	367	86,94
	139	1715	145	91,55	2200	252	88,55
15	142	2213	1611	27,2	1957	1445	26,12
	146	2410	2025	15,98	2011	1613	19,79

Çizelge 4.18.AF2 reaktörü her bir OLR için elde edilen uçucu yağ asitleri

OLR gKOİ/ Lgün	Zaman (gün)	Uçucu Yağ Asitleri (mg/L)						Toplam Asit(AA)
		AA	PA	IzoBA	BA	IzoVA	VA	
1	1	112	-	-	-	-	-	112
	4	147	-	-	-	-	-	147
	10	25	-	-	-	-	-	25
	14	12	-	-	-	-	-	12
	17	12	-	-	-	-	-	12
	19	27	-	-	-	-	-	27
	23	25	-	-	-	-	-	25
	25	83	-	-	-	-	-	83
	30	39	-	-	-	-	-	39
	34	26	-	-	-	-	-	26
	38	24	-	-	-	-	-	24
2	41	30	-	-	-	-	-	30
	46	79	-	-	-	-	-	79
	51	38	-	-	-	-	-	38
	56	53	-	-	-	-	-	53
	61	34	-	-	-	-	-	34
4	63	23,8	-	-	-	-	-	23,8
	67	75	-	-	-	-	-	75
	70	83,5	-	-	-	-	-	83,5
	76	106	-	-	-	-	-	106
6	78	86,8	-	-	-	-	-	86,8
	82	87,7	-	-	-	-	-	87,7
	86	71,6	-	-	-	-	-	71,6
	94	104,5	-	-	-	46,7	-	132
8	96	212	-	-	5,3	-	-	216
	100	172,5	-	-	4,2	-	-	175
	104	226,6	19,1	-	-	5,1	-	245
	107	316,5	30,7	-	-	3,22	-	343
	110	250	21	-	-	-	-	267
	113	125	-	7	2,5	-	-	131
	118	275	29,6	-	-	-	-	299
10	119	350,7	41,9	-	-	-	-	385
	121	358	32,5	-	-	-	-	385
	124	389,5	34,0	-	-	-	-	417
	127	248,5	20,9	-	-	-	-	266
	130	224,2	14,2	-	-	-	-	236
	134	170,4	-	-	-	-	-	170,4
	137	107	-	-	-	-	-	107
	141	455	-	-	-	-	-	455
15	143	383	41	-	-	-	-	417
	147	550	109	-	-	-	-	639
	150	449	78,2	12,3	55,8	51,8	-	590

4.1.3. AF3 Reaktör Bulguları

AF3 reaktörü 1, 2, 4, 6, 8, 10, 15 g KOİ/Lgün organik yüklerle 205 gün işletilmiştir. Her bir OLR değerlerinde, giriş ve çıkış KOİ konsantrasyonları, KOİ giderim verimleri, uygulanan hacimsel organik yüklemeler (OLR) ve metan üretimleri, Çizelge 4.19- 4.25'da, yağ-gres ve AKM giderim verimleri Çizelge 4.26'da verilmiştir.

Çizelge 4.19. AF3 Reaktörü 1 g KOİ/Lgün OLR için elde edilen bulgular

Zaman (gün)	Giriş KOİ (mg/L)	Çıkış FKOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	OLR (g KOİ/Lgün)	%KOİ Giderimi	Metan Üretimi L/gün
4	1099	174	589	1,480	46,4	0,0917
5	1144	157	638	1,183	44,2	0,1127
6	1122	164	439	1,078	60,9	0,1210
7	1002	134	422	0,978	57,9	0,0658
9	949	107	415	0,616	56,3	0,0868
10	1280	95	491	0,871	61,6	0,0826
11	1272	156	295	1,299	76,8	0,1501
12	921	251	333	0,910	63,8	0,1306
13	787,9	126	349	0,719	55,7	0,1207
14	803,7	145	347	0,809	56,8	0,1409
15	949,8	151	292	0,944	69,3	0,1515
16	880,4	146	261	1,001	70,4	0,2009
17	852,6	256	278	0,932	67,4	0,1864
18	846	333	333	0,895	60,6	0,2112
19	916	83	300	0,866	67,2	0,2195
20	989	162	191	1,002	80,7	0,1562
22	1054	131	-	0,950	74,4	0,3439
24	1150	241	-	1,131	79	0,2372
25	1167	85	282	1,250	75,8	0,3271
26	1141	54	312	1,286	72,7	0,3365
27	1156	48	223	1,254	80,7	0,3008
28	1174	110	-	1,260	77,3	0,2495
29	1254	49	290	1,381	76,9	0,2519
31	1291	135	135	1,266	89,5	0,3730
32	1073	141	141	1,056	86,9	0,2738
33	1085	154	154	1,052	85,8	0,3130
34	1057	58	58	0,952	94,5	0,3053
36	1165	71	71	1,002	93,9	0,2861
37	1165	128	128	1,155	89,0	0,3241
38	1072	121	121	1,094	88,7	0,3065
39	1065	119	119	1,087	88,8	0,3496
40	1051	136	136	1,069	87,1	0,3565
Ortalama	1060,5	138,1	280,8	1,057	73,0	0,229
Minimum	787,9	48	58	0,616	44,2	0,0658
Maksimum	1291	333	638	1,48	94,5	0,373

AF3 reaktörü için 1 g KOİ/Lgün OLR değerleri için elde edilen KOİ giderim verimleri ve metan üretimleri maksimum, minimum, ortalama değerleri sırası ile % 94,5, % 44,2 ve % 73,0 ve metan üretimleri ise 0,373, 0,0658 ve 0,229 L/gün elde edilmiştir (Çizelge 4.19).

Çizelge 4.20 .AF3 Reaktörü 2 g KOİ/Lgün OLR için elde edilen bulgular

Zaman (gün)	Giriş KOİ (mg/L)	Çıkış FKOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	OLR (g KOİ/Lgün)	%KOİ Giderimi	Metan Üretimi L/gün
41	2198	136	168	2,234	92,4	0,5475
42	2015	143	143	2,162	92,9	0,6653
43	1924	83	165	1,894	91,4	0,6160
44	1962	98	173	1,905	91,2	0,5795
46	2175	151	265	2,524	87,8	0,6304
47	2100	135	251	1,888	88,0	0,5170
48	1920	162	232	1,820	87,9	0,5308
51	2226	171	247	2,183	88,9	0,5985
54	1998	162	250	2,024	87,5	0,5723
55	1882	178	253	1,857	86,6	0,6157
56	1968	200	315	1,922	84,0	0,6712
57	1989	201	245	2,627	87,7	0,8176
58	2074	189	216	1,732	89,6	0,5353
57	2444	212	256	2,320	87,7	0,7363
60	2073	202	233	1,935	88,8	0,6795
61	2169	183	225	1,910	89,6	0,5843
Ortalama	2069,81	162,88	227,31	2,06	88,9	0,61
Minimum	1882	83	143	1,73	84	0,51
Maksimum	2444	212	315	2,63	92,9	0,82

Çizelge 4.21. AF3 Reaktörü 4 g KOİ/Lgün. OLR için elde edilen bulgular

Zaman (gün)	Giriş KOİ (mg/L)	Çıkış FKOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	OLR (g KOİ/Lgün)	%KOİ Giderimi	Metan Üretimi L/gün
63	4148	250	320	5,317	92,3	1,2238
64	4046	301	317	4,440	92,2	1,5714
65	3920	305	352	4,071	91,0	1,5537
66	3981	298	356	3,832	91,1	1,2049
67	4002	276	366	5,524	90,9	1,4906
68	4057	286	355	3,750	91,2	1,4995
69	3965	296	380	4,347	90,4	1,3271
70	3983	296	361	3,138	90,9	1,4968
71	3900	298	366	4,905	90,6	1,7177
73	3919	323	428	5,056	89,1	1,5403
74	3927	400	513	3,832	86,9	1,4599
75	4190	355	492	4,392	88,3	1,4210
76	4436	377	525	5,195	88,2	1,5616
77	4023	365	478	5,005	88,1	1,5812
Ortalama	4035,5	316,1	400,6	4,486	90,1	1,4749
Minimum	3900	250	317	3,138	86,9	1,2049
Maksimum	4436	400	525	5,524	92,3	1,7177

Çizelge 4.22. AF3 Reaktörü 6g KOİ/Lgün OLR için elde edilen bulgular

Zaman (gün)	Giriş KOİ (mg/L)	Çıkış FKOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	OLR (g KOİ/Lgün)	%KOİ Giderimi	Metan Üretimi L/gün
78	5704	423	548	6,174	90,4	1,8851
79	6132	467	640	6,080	89,6	2,8008
80	6092	499	695	6,572	88,6	2,8867
81	6250	487	629	6,339	89,9	2,1895
82	5933	389	599	6,330	90,0	1,8469
83	6530	484	645	8,061	90,1	2,1253
84	6179	479	605	5,331	90,2	1,2417
85	6559	440	614	5,880	90,6	1,4896
86	6896	483	577	6,208	91,6	1,0622
87	5925	468	614	5,286	89,6	1,7479
88	6155	501	602	5,579	90,2	1,7395
89	6116	495	624	5,676	89,8	1,8792
92	5869	667	1069	7,781	81,8	2,1679
93	6007	765	1112	7,552	81,5	1,4161
94	6004	566	887	6,998	85,2	2,3048
95	6008	584	1246	6,611	79,3	1,8286
Ortalama	6147,43	512,3	731,6	6,404	88,0	1,9132
Minimum	5704	389	548	5,286	79,3	1,0622
Maksimum	6896	765	1246	8,061	91,6	2,8867

Çizelge 4.23. AF3 Reaktörü 8g KOİ/Lgün OLR için elde edilen bulgular

Zaman (gün)	Giriş KOİ (mg/L)	Çıkış FKOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	OLR (g KOİ/Lgün)	%KOİ Giderimi	Metan Üretimi L/gün
96	8125	647	1251	8,476	84,6	2,582
97	7900	734	1045	8,363	82,2	3,494
98	8364	799	1343	8,543	83,9	3,502
99	7177	790	1375	7,335	80,8	2,097
100	7458	724	1348	7,445	81,9	1,754
101	7161	677	1192	7,342	83,4	1,989
103	7567	973	3778	5,582	50,1	0,620
104	6784	907	2895	9,746	57,3	0,416
106	9451	813	2872	11,225	69,6	0,858
107	7664	787	3044	8,684	60,3	1,012
108	6944	731	5084	6,109	-	0,947
109	8281	1016	2103	8,708	74,6	1,111
110	8034	760	2888	8,437	64,1	1,150
111	7376	789	2590	7,649	64,9	1,298
112	7596	801	2570	7,917	66,2	1,483
113	7674	856	2944	8,04	61,6	1,654
114	8255	864	3172	8,707	61,4	1,705
115	7677	830	3407	8,149	55,6	1,552
116	8319	899	3276	8,702	60,6	1,984
117	8035	923	3743	8,202	53,4	1,778
118	8263	1034	4179	7,967	49,5	1,646
Ortalama	7814	826,4	2671,4	8,158	67,3	1,649
Minimum	6784	647	1045	5,582	49,5	0,416
Maksimum	9451	1034	5084	11,225	84,6	3,502

Çizelge 4.24. AF3 Reaktörü için 10 g KOİ/Lgün. OLR için elde edilen bulgular

Zaman (gün)	Giriş KOİ (mg/L)	Çıkış FKOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	OLR (g KOİ/Lgün)	%KOİ Giderimi	Metan Üretimi L/gün
119	10018	1116	4514	8,205	54,9	2,402
120	9724	1214	4337	10,169	55,4	1,343
121	9963	1054	5200	9,564	47,8	1,249
122	9134	1045	5224	9,659	42,8	1,295
123	10418	1279	2401	10,854	77,0	2,091
124	9960	1241	4116	10,196	58,7	2,056
125	10382	1115	4987	11,010	52,0	2,100
126	10054	1159	5583	10,401	44,5	2,061
127	10482	969	3831	10,186	63,5	2,453
128	10374	889	2099	10,582	79,8	2,974
129	11227	602	1617	11,359	85,6	1,526
130	11034	968	4087	10,612	63,0	1,303
131	10221	959	3427	8,511	66,5	1,270
132	10830	829	1811	10,708	83,3	-
133	10250	890	1702	8,411	83,4	2,710
134	10516	1010	2599	9,749	75,3	2,033
135	9854	801	2154	9,621	78,1	2,174
136	9721	929	1654	8,479	83,0	3,312
137	9328	1023	3587	9,010	61,5	2,452
138	8665	938	2565	9,624	70,4	3,317
139	9869	928	1564	9,937	84,2	3,076
140	11702	973	1675	11,581	85,7	4,319
141	9867	902	2815	8,981	71,5	4,355
Ortalama	10156	992,7	3197,8	9,887	68,2	2,405
Minimum	8665	602	1564	8,205	42,8	1,249
Maksimum	11702	1279	5583	11,581	85,7	4,355

Çizelge 4.25. AF3 Reaktörü için 15 gKOİ/ Lgün. OLR için elde edilen bulgular

Zaman (gün)	Giriş KOİ (mg/L)	Çıkış FKOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	OLR (g KOİ/Lgün)	%KOİ Giderimi	Metan Üretimi L/gün
142	15493	639	1357	5,285	91,2	1,811
143	15782	-	-	-	-	1,324
144	16421	1077	7002	17,2	57,4	1,089
145	16026	1432	10708	19,2	33,2	1,815
146	15438	1549	10143	15,7	34,3	0,700
147	13900	1314	7411	8,92	46,7	0,973
148	15023	1444	8193	20,1	45,5	0,961
149	15609	1289	9452	16,2	39,4	1,121
150	15853	1315	8470	14,6	46,6	1,080
151	15477	1429	8997	15,5	41,9	1,222
Ortalama	15502	1276,4	7970,3	14,75	48,5	1,2096
Minimum	13900	639	1357	5,285	33,2	0,7
Maksimum	16421	1549	10708	20,1	91,2	1,815

Çizelge 4.26. AF3 reaktörü için giriş ve çıkış yağ-gres ve AKM değerleri

OLR gKOİ/ Lgün	Zaman (gün)	GY-G (mg/L)	ÇY-G (mg/L)	% Y-G giderimi	GAKM (mg/L)	ÇAKM (mg/L)	% AKM gideri mi
1	1	418	110	73,7	180	76	57,7
	4	184	35	81,0	187	104	83,1
	7	260	19	92,7	253	106	93,9
	10	180	26	92,8	259	94	93,8
	14	252	10	95,6	241	20	93,8
	19	248	18	85,9	230	30	83,5
	25	251	14	98,4	238	20	96,6
	30	192	47	93,8	250	12	94,0
	36	303	16	98,0	257	11	93,8
2	41	494	45	87,0	540	18	96,5
	46	454	44	96,9	495	24	94,8
	52	459	12	97,4	676	19	97,2
	59	493	10	98,0	548	24	95,6
4	63	1099	34	95,6	1030	20	97,6
	73	1050,5	39	96,3	810	46	95,9
6	78	1541	83	96,5	1745	87	95,0
	85	1772	106	94,0	1888	180	90,5
	90	1405	183	86,9	1391	211	84,8
8	96	2200	436	80,2	2136	487	77,2
	103	1963	402	79,5	1796	367	79,6
	110	2100	621	40,4	1951	757,7	61,2
10	119	3379	918	72,8	3160	1043	67
	122	2773	1177	57,5	3450	1535	62,1
	127	2051	671	67,28	2810	966	65,62
15	134	1715	367	78,6	2200	722	67,18
	142	2213	1398	36,83	1957	1397	28,62
		2405	1400	41,8	2150	1105	48,6

Çizelge 4.27. AF3 reaktörü her bir OLR için elde edilen uçucu yağ asitleri

OLR gKOİ/ Lgün	Zaman (gün)	Uçucu Yağ Asitleri (mg/L)						Toplam Asit
		AA	PA	IzoBA	BA	IzoVA	VA	
1	5	281	8	-	-	6	-	290
	10	153	-	-	-	6	-	156,7
	12	221	-	-	-	5	-	223,5
	14	64	-	-	-	-	-	64
	17	19	-	-	-	-	-	19
	19	45	-	-	-	-	-	45
	23	43	-	-	-	-	-	42,8
	25	41	-	-	-	-	-	40,7
	30	44	-	-	-	-	-	44,2
	34	32	-	-	-	-	-	32,5
	38	40	-	-	-	-	-	40
2	41	28	-	-	-	-	-	28
	46	39	-	-	-	-	-	39
	51	33	-	-	-	-	-	33
	56	44	-	-	-	-	-	44
	61	39	-	-	-	-	-	39
	63	24	-	-	-	-	-	24
4	67	39	-	-	-	-	-	39
	70	69	-	-	-	-	-	69
	76	111	-	-	-	-	-	111
6	78	136	-	-	-	-	-	136
	82	64	-	-	-	-	-	64
	86	74	-	-	-	-	-	74
	94	183,5	-	37,95	8,9	-	-	215,7
8	96	134,5	-	-	7,21	-	-	139,5
	100	170,7	-	-	12,65	-	-	179,4
	104	203,7	11,94	7,495	9,15	12,13	-	232
	107	165,09	-	-	6,69	4	-	172
	110	203,8	-	-	11,06	4,01	-	213,8
	113	171,0	-	-	15,03	7,74	-	184,1
10	119	403,9	-	23,04	6,49	-	-	424,2
	121	407,9	-	-	11,75	4,47	-	418,6
	124	566,4	-	-	32,48	-	-	588,7
	127	357,04	20,97	26,75	-	-	-	392,5
	130	169	-	-	15,3	-	-	179,5
	134	487,2	-	-	28	-	-	506,7
	137	634,1	-	6,2	41,1	5	-	670
	141	516	-	9,2	47,5	4,3	-	557,5
15	144	187,7	14,3	-	-	6,8	-	203,4
	147	443,2	54	12,6	23,8	18,2	-	523
	150	400	62,2	-	-	-	-	455,6

4.2. Tartışma

Bu bölümde AF1, AF2, AF3 filtre reaktörler ve alüm çamurunun parçalanmasının izlendiği kesikli reaktörlerin performansları incelenmiştir. Ayrıca, AF1, AF2 ve AF3 reaktörlerinden elde edilen datalar modifiye edilmiş Stover-Kincannon kinetik modeline uygulanmıştır.

Anaerobik filtre reaktörlerin performansları, KOİ giderme verimleri, günlük metan üretimleri, yağ-gres ve AKM giderim verimleri grafiklerle tartışılmıştır. Aynı zamanda reaktörlerin işletme sürecinde takip edilen pH, toplam alkalinite ve asetik asetik asit eşdeğeri olan toplam uçucu yağ asitleri (TA, mg AA/L) grafiklerle tartışılmıştır. Ayrıca anaerobik filtre reaktörlerin modifiye edilmiş Stover-Kincannon kinetik modeli ile elde edilen kinetik sabitleri ve grafikleri ise ikinci bir başlık altında tartışılmıştır. Bunun yanında, kesikli reaktörlerin ürettiği toplam metan miktarları ile metan verimleri ve giderilen UKM değerleri de her bir reaktör için değerlendirilmiştir.

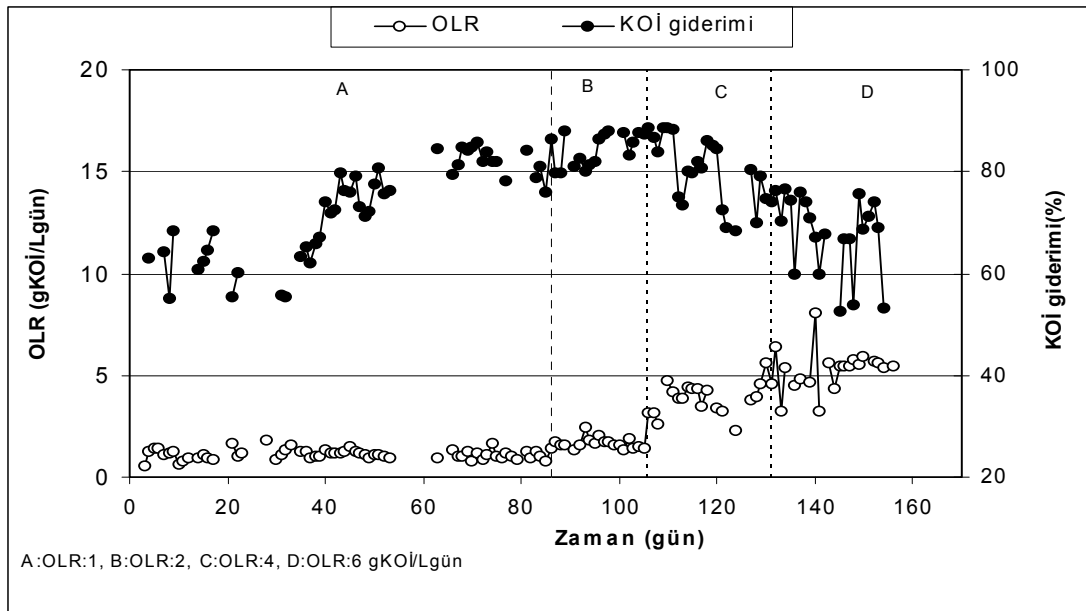
4.2.1. AF1 Reaktör Performansı

4.2.1.1. KOİ Giderim Verimi

Anaerobik reaktörlerin farklı özellikteki atıksuların arıtılmasında, atıksuya adapte olmaları, aşı çamurunun özelliklerine, atıksu özelliklerine ve işletme prosedürlerine bağlı olarak iki aydan altı aya kadar zaman alabilir (Ling ve Yang, 1991).

AF1 reaktörü için, 1 g KOİ/Lgün organik yüklemesine 85 gün boyunca devam edilmiştir. Bu süre içinde KOİ giderme veriminin % 80'in üzerine çıktığı ve 60. günden itibaren atıksuya adaptasyon sağlandığı gözlenmiştir (Şekil 4.1). Palmiye yağı atıksularının yukarı akışlı anaerobik filtre reaktör ile parçalanabilirliğinin araştırıldığı çalışmada, reaktörün atıksuya adaptasyonu sürecinde en fazla % 85 KOİ giderme verimi elde edildiği bildirilmiştir (Najafpour ve ark., 2006). Bu çalışmada da atıksuya adaptasyon sürecinde, literatürle benzer olarak, % 86 KOİ giderme verimi

elde edilmiştir. Yukarı akışlı çamur örtü reaktörü ile palmye yağı atıksularının anaerobik parçalanabilirliğinin araştırıldığı bir diğer çalışmada ise, adaptasyon sürecinde çamur yüzmesi ve reaktörden çamur kaçması sorunları ile karşılaşıldığı bildirilmiştir (Borja ve Banks 1994). Bu çalışmada ise AF1 reaktörünün adaptasyon sürecinde böyle bir sorunla karşılaşılması. Bu durum bilindiği gibi, filtre tipi reaktörlerin, çamur şişmesi ve çamur yıkanması problemleri açısından avantajını ortaya koymaktadır (Mustapha ve ark., 2003).



Şekil 4.1. AF1 Reaktörü işletme süresince KOİ giderme verimleri

Atıksuya adaptasyonun gerçekleştiği, 1 g KOİ/Lgün organik yükleme oranında elde edilen dataların kinetik modelde kullanılabilmesi için, 26 gün daha devam edilmiş ve KOİ giderme veriminin değişmediği gözlenmiştir. 2 g KOİ/Lgün OLR değeri, 86. günden itibaren uygulamaya başlanmıştır. Organik yükün artmasına bağlı olarak KOİ giderme verimlerinde bir miktar düşme gözlenmiştir, ancak bu fazın sonunda tekrar artarak % 88'e çıkmıştır. Rafinasyon atıksularının anaerobik filtre reaktörle herhangi bir ön arıtmaya gerek kalmadan KOİ için % 76-92 giderim verimleri elde edildiği bildirilmiştir (Saw ve ark., 1986; Martin ve ark., 2010). Anaerobik filtrenin, kontak reaktöre göre, özellikle 1,5 g KOİ/Lgün üzerindeki

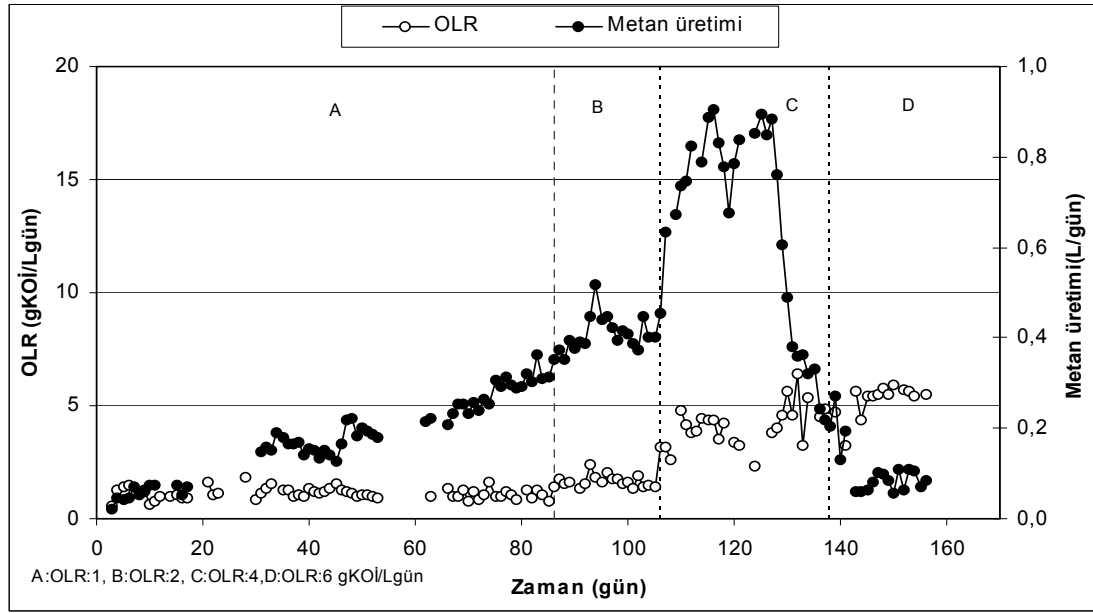
organik yüklemelerde, yüksek verim, stabilite ve işletme kolaylığı nedenlerinden dolayı tercih edildiği bilinmektedir (Saw ve ark., 1986; Martin ve ark.,2010). Bu çalışmada, 2 g KOİ/Lgün organik yükleme değerinde, KOİ giderme verimi açısından hiçbir sorunla karşılaşmamıştır.

OLR'nin 4 g KOİ/Lgün'e arttırılması ile, KOİ giderme verimi, 2 g KOİ/Lgün'e göre kademeli olarak azalmıştır. Organik yükteki dalgalanmalara bağlı olarak % 70 değerine kadar düşmüştür. Gannoun ve ark. (2008), peynir altı sularının yukarı akışlı anaerobik filtre reaktörü ile arıtılabilirlik çalışmalarında, % 80-90 aralığında KOİ verimlerinin olduğu, ancak 4 g KOİ/Lgün OLR için KOİ verimlerinin % 63'e kadar düştüğünü bildirmişlerdir. Benzer biçimde bu çalışmada da OLR'nin 4 g KOİ/Lgün'e çıkarılması ile KOİ giderme verimi azalmaya başlamış ve % 78 giderme verimi ile literatürdeki üzerinde değerler gözlenmiştir.

OLR'nin 6 g KOİ/Lgün'e arttırılması ile KOİ giderim verimlerinin % 52-75 arasında değiştiği gözlenmiştir. Bu dalgalanmalar, özellikle reaktördeki tıkanmalar, besleme hortumlarında meydana gelen birikimlere bağlı olarak debi salınımları ve dolayısı ile OLR'deki değişimlere bağlı olarak gerçekleşmiştir. Yukarıda bahsedilen nedenlerle, reaktörün 6 g KOİ/Lgün OLR ile işletildiği sırada, organik yükün 3-8 g KOİ/Lgün aralığında, KOİ giderim veriminin % 52'ye düştüğü gözlenmiştir (Şekil 4.1). Ruiz ve ark. (1997), kesimhane atıksularının mezofilik parçalanması sırasında, 3 g KOİ/Lgün'ün üzerindeki OLR değerlerindeki azalmaların KOİ giderme verimini % 65'in altına düşürdüğünü rapor etmişlerdir.

4.2.1.2. Metan Üretimi

Organik maddenin parçalanma sürecinde, dikkatle izlenmesi gereken en önemli parametreler, biyogaz ve metandır (Leitao ve ark., 2005). Günlük üretilen metan miktarları ve giderilen birim KOİ başına metan verimleri, organik maddenin dönüşümünde reaktörün adaptasyon süresi ve kararlı hal performansının değerlendirilmesinde söz sahibidir.

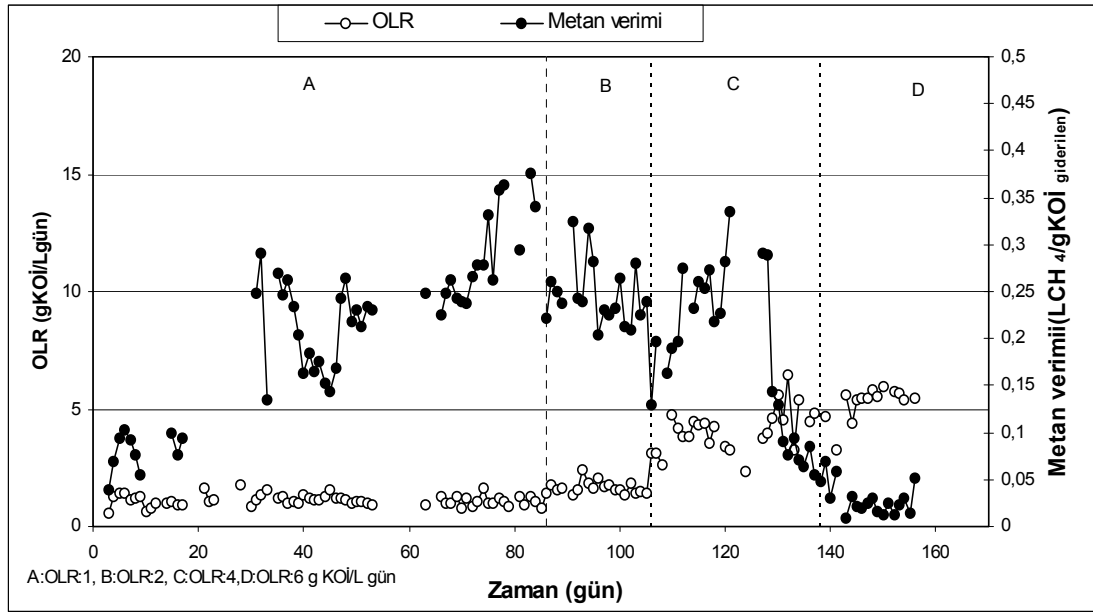


Şekil 4.2. AF1 Reaktörü metan üretimi

AF1 reaktörü adaptasyon sürecinde (1 g KOİ/Lgün OLR) metan üretimi, 0,0195 L/gün'den 83. günde yaklaşık 20 kat artarak 0,36 L/gün'e çıkmıştır (Şekil 4.2). Metan verimleri de 60 gün içinde 0,039'dan 0,294 LCH₄/gKOİ_{giderilen}'e yükselmiş ve 1 g KOİ/Lgün OLR değerinin uygulandığı 83. günde yaklaşık 10 katlık bir artışla 0,377 LCH₄/gKOİ_{giderilen} değerine yükselmiştir (Şekil 4.3). Gannoun ve ark. (2008), en yüksek metan veriminin en düşük OLR değerinde (1 g KOİ/Lgün) elde edildiğini bildirmişlerdir. Benzer biçimde, AF1 reaktörünün artan organik yüklemelerde işletilmesi boyunca, en yüksek metan verimi, en düşük organik yükleme oranında 0,377 LCH₄/gKOİ_{giderilen} olarak elde edilmiştir (Şekil 4.3).

OLR'nin 2 g KOİ/Lgün'e artırılması ile metan üretimi, KOİ giderme verimindeki artışla paralel olarak, 0,52 L/gün'e yükselmiştir. Ancak metan veriminde azalma gözlenmiştir (Şekil 4.3). Faisal ve Unno (2001), modifiye edilmiş bölmeli anaerobik reaktör ile palmiye yağı atıksuyunun parçalanmasının araştırıldığı bir çalışmada, 1,6-5,33 g KOİ/Lgün OLR aralığında metan üretimi ve verimini takip etmişlerdir. Organik yük arttıkça günlük metan üretiminin arttığı ancak verimin azaldığını bildirmişlerdir. Bu çalışmada OLR'nin 1 g KOİ/Lgün'den, 2 ve 4 g KOİ/Lgün'e artışı ile metan üretimi artış gösterirken metan verimindeki azalma

literatürle benzerlik göstermektedir (Şekil 4.2 ve 4.3). Soya fasulyesi ve peynir altı atıksularının anaerobik filtre reaktörde arıtıldığı iki farklı çalışma, organik yükün artmasına karşılık metan veriminin azaldığı gösterilmiştir (Yu ve ark., 1998; Gannoun ve ark., 2008). Bu çalışmada da organik yükün artmasına karşılık metan verimi azalmıştır.



Şekil 4.3. AF1 Reaktörü metan verimi

Reaktörün işletilmesi süresinde en yüksek metan üretimi, OLR'nin 4 g KOİ/Lgün'e artması ile, 0,90 LCH₄/gün olarak gözlenmiştir (Şekil 4.2). Ön arıtma yapılmış kesimhane atıksularının yukarı akışlı anaerobik filtre reaktör ile parçalanabilirliğinin araştırıldığı bir çalışmada (Gannoun ve ark., 2009), biyogaz üretiminin 4 g KOİ/ Lgün OLR değerinde 0,24'den (% 77 metan) 1,1 L/Lgün'e (% 68) arttığı ancak metan veriminin 0,3'den 0,15 LCH₄/g KOİ_{giderilen}'e kadar düştüğü bildirilmiştir. Bu çalışmada da, literatürle uyumlu olarak, AF1 reaktörü için 4 g KOİ/ Lgün OLR değerinde metan üretimi 0,90 LCH₄/gün'ye kadar artmış ancak metan veriminde azalma gözlenmiştir (Şekil 4.3).

Metan üretiminde ve veriminde azalma ile birlikte anaerobik reaktörlerin stabilitelelerinin en önemli göstergesi olan toplam uçucu yağ asiti değerinin 50

mgAA/L'den 6 kat artarak 312 mgAA/L'ye, alkalinitenin 1550 mgCaCO₃/L'ye yükseldiği, pH'ın ise aynı zaman diliminde 7,78'den 7,2 değerine düştüğü gözlenmiştir. Peynir altı sularının anaerobik filtre reaktörü ile parçalanabilirliğinin incelendiği çalışmada, 4 g KOİ/Lgün OLR değerinde, çıkış suyu uçucu yağ asiti değerinin 3 g KOİ/Lgün OLR değerindeki yaklaşık olarak 2 katı artarak 780 mg/L değerine ulaştığı gözlenmiştir. TA değerindeki bu artışın toksik maddelerin artışının veya hacimsel organik yük değişiminin yansıması olabileceği belirtilmiştir (Gannoun ve ark., 2008). Bu çalışmada da metan üretimi ile birlikte metan verimindeki ani azalma, literatürde belirtildiği gibi, TA ve asetik asit konsantrasyonunun artışı ile eş zamanlı gözlenmiştir. OLR'nin 6 g KOİ/Lgün'e artması ile asetik asit konsantrasyonunun artışı diğer uçucu yağ asitlerinin de birikimine neden olmuştur. Asatın birikimi, propiyonat ve bütiratın anaerobik parçalanmasını durdurmakta ve bu durum asetat ve propiyonat birikirken izobütirat, bütirat ve valeratın birikimini açıklamaktadır (Kapsar ve Wuhrmann, 1978; Mechichi ve Sayadi, 2005). Propiyonik asitin dışında bütün uçucu yağ asitlerinin birikimi, metan üretimindeki ani düşüşün yanı sıra KOİ giderme veriminin de düşmesine neden olmuştur.

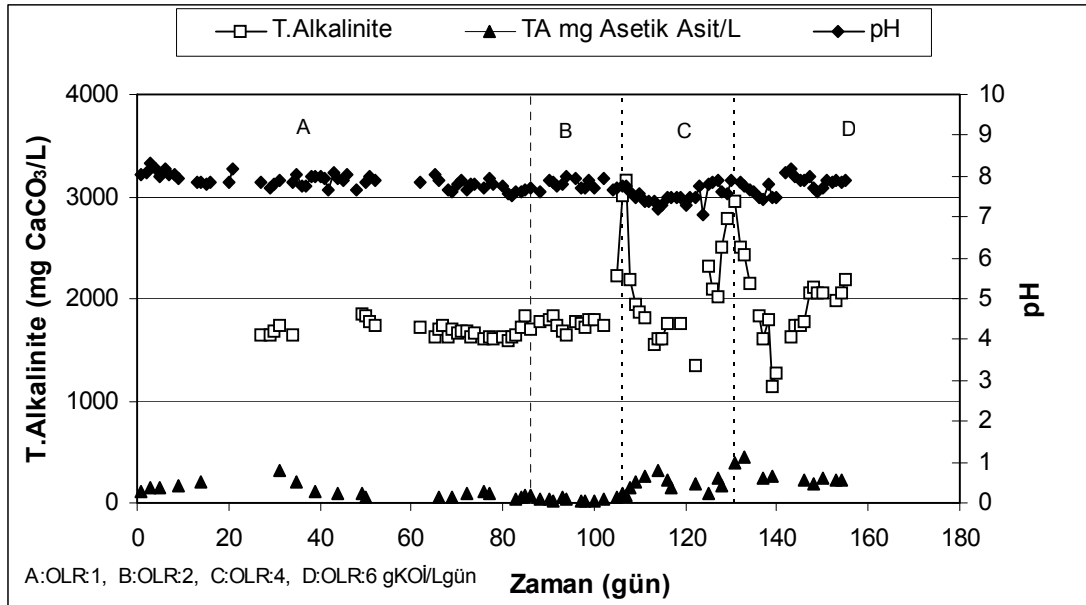
OLR'nin 4'den 6 g KOİ/Lgün'e artması ile hem metan üretimi hem de metan verimi eş zamanlı olarak neredeyse durmuştur. Bu sürede günlük metan üretimi 0,2 LCH₄/gün'e, metan verimleri de aynı durumu sergileyerek 0,0096 LCH₄/g KOİ_{giderilen}'e kadar düşmüştür (Şekil 4.2 ve 4.3). AF1 reaktöründe 6 g KOİ/Lgün organik yüklemde, anaerobik reaktörün stabilitesinin bozulduğunu gösteren ve metanojenler için en toksik uçucu yağ asiti olarak tanımlanan propiyonik asit birikimi gözlenmiştir. Bu durum metan üretimini neredeyse durdurmuştur. Benzer durum Ahring ve ark., (1995) ve Mechichi ve Sayadi (2005) tarafından da gözlenmiştir.

Ayrıca atıksuyun KOİ bileşimindeki değişimlerin de metan üretiminde rolü olduğu düşünülmektedir. AF1 reaktörüne uygulanan organik yüklemeler için üç farklı atıksu kullanılmıştır (Çizelge 3.4). OLR'nin 4 g KOİ/Lgün'den 6 g KOİ/Lgün'e artması ile atıksuyun FKOİ'si, 1801 mg/L'den, 859 mg/L'ye azalmış, yağ-gres konsantrasyonları ise 2650 mg/L'den 3107 mg/L'ye artmıştır (Çizelge 3.1).

Organik yük artmasının yanı sıra atıksu KOİ bileşiminin değişmesi ile parçalanabilirliği daha zor olan yağ-gres içeriği artmış ve daha kolay indirgenen çözülmüş miktar da azalmıştır.

4.2.1.3. AF1 Reaktörü Performans Parametreleri

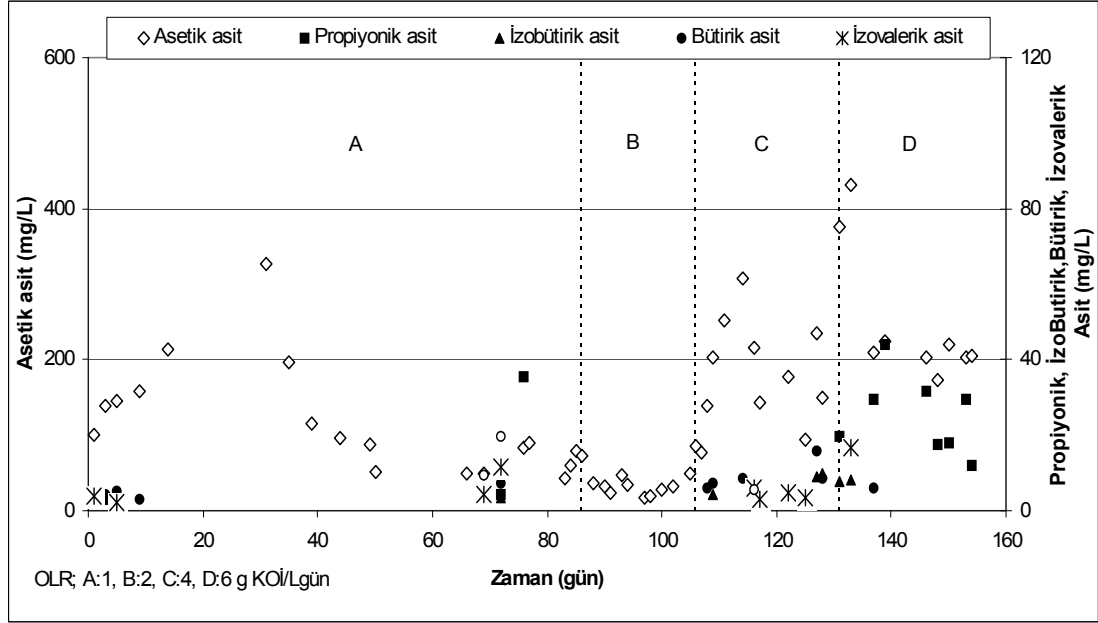
Anaerobik reaktörlerin stabilitesi için, reaktör içinde optimum çevre koşullarının tayini ve takibinde, pH, uçucu yağ asitleri, alkalinite, ve bunlara bağlı olarak toplam uçucu asit/toplam alkalinite oranının izlenmesi önemlidir.



Şekil 4.4. AF1 Reaktörü pH, T.Alkalinite ve TA ilişkisi

1 g KOİ/Lgün organik yükleme ile atıksuya adaptasyonun gerçekleştiği sürede pH değerleri 7,54-8,33 ve toplam alkalinite değerleri ise 1586-1840 mgCaCO₃/L arasında değişmiştir. KOİ giderme verimleri ve metan üretimi sonuçları, reaktörün stabilitesinin bu organik yükleme boyunca korunduğunu göstermiştir (Şekil 4.4). Reaktör içinde ölçülememesi ve reaktör çıkış suyunun hava ile temas ederek damla damla toplanmasından dolayı, pH'ın değeri, anaerobik reaktörler için

olması gerekenden yüksek tespit edilmiş, ancak işletme boyunca 7'nin altına düşmemiştir.

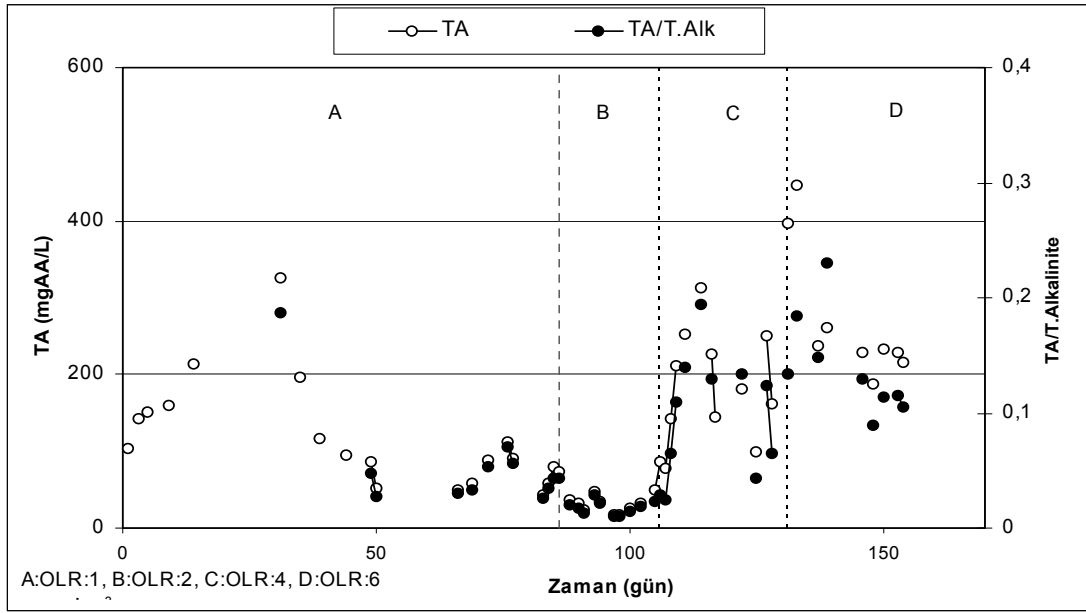


Şekil 4.5. AF1 reaktörü uçucu yağ asitleri

Özellikle asetik asit konsantrasyonunun artışı ile 1 g KOİ/Lgün OLR'de, toplam uçucu yağ asiti konsantrasyonu 31. günde 326 mgAA/L değerlerine çıkmış, ancak 66. günden sonra azalarak 50 mgAA/L'nin altına kadar düşmüştür (Şekil 4.5). Organik yük artışlarında reaktörün artan alkalinite ihtiyacını karşılamak üzere alkalinite besleme suyu ile artırılmış, ancak uçucu yağ asiti konsantrasyonunun artması ile tekrar azalmıştır. Toplam alkalinite değerinde OLR'nin 6 g KOİ/Lgün'e arttırıldığı faza kadar bir azalma gözlenmemiştir (Şekil 4.4).

Organik yükleme oranının 4 g KOİ/Lgün'e artışı, toplam alkalinite değerinin 2224'den 3152 mgCaCO₃/L'ye yükselmesine neden olmuştur. TA değeri 50'den 312 mgAA/L'ye artarken, alkalinite değeri 1550 mgCaCO₃/L'ye ve pH ise 7,78'den 7,2 değerine düşmüştür. Bu izleme parametrelerindeki değişimlerle birlikte hem KOİ giderim verimi hem de metan üretimi ve veriminin azalması reaktörün stabilitesinin bozulduğunu göstermektedir. Özellikle asetik asit konsantrasyonundaki artış, başta

propiyonik asit olmak üzere parçalanma ara ürünleri olan diğer uçucu yağ asitlerin birikimini de beraberinde getirmektedir. Bu açıdan reaktör çıkış suyunda uçucu yağ asitleri, özellikle asetat birikimi reaktörün bozulan stabilitesinin erken habercisidir (Gannoun ve ark., 2008; Şentürk ve ark., 2010).



Şekil 4.6. AF1 Reaktörü TA ve TA/T.Alk

OLR değerinin 6 g KOİ/Lgün'e yükselmesi, toplam uçucu yağ asiti değerlerinin 47'den 446 mgAA/L'ye çıkmasına, hem toplam alkalinitenin 3000'den 1000 mgCaCO₃/L'ye düşmesine, hem de pH değerinin 8,02'den 7,01'e düşmesine neden olmuştur (Şekil 4.4). Bu OLR değerinde asetik asitin yanı sıra anaerobik reaktörün stabilitesinin bozulduğunu gösteren ve en toksik uçucu yağ asiti olarak tanımlanan propiyonik asitin AF1 reaktöründe 40 mg/L'ye yükseldiği gözlenmiştir. Bu durum Ahring ve ark. (1995) ve Mechichi ve Sayadi (2005) tarafından yapılan çalışmalarda da rapor edilmiştir.

Anaerobik mikroorganizmaların optimum çevre koşulları için asetik asit cinsinden toplam uçucu yağ asiti konsantrasyonunun 1000 mg/L'den küçük olması istenirken toplam uçucu yağ asiti/toplam alkaline oranının takibi de reaktör stabilitesi

için önem arz etmektedir. Ancak bu oranla ilgili literatürde farklı değerlerle karşılaşılmıştır. Öztürk (1999), TA/T.Alkalinite oranının anaerobik bakteriler için 0,1 değerinin altında olması gerektiğini bildirmiştir. 0,3-0,4 oranları ise reaktör için kritik değerler olarak literatürde önerilmektedir (Parkin ve Owen, 1986; Fanin, 1987; Borja ve ark., 1998). AF1 reaktörü için TA/T.Alkalinite oranı, 1, 2, 4 ve 6 g KOİ/Lgün OLR değerlerinde, sırası ile 0,19, 0,01, 0,19 ve 0,23 olarak tesbit edilmiştir (Şekil 4.6). Bu çalışmada 6 g KOİ/Lgün OLR değerinde reaktörün stabilitesinin bozulduğu, metan üretiminin neredeyse durduğu gözlenmiş ve reaktörün geri kazanılması için besleme durdurulmuştur.

4.2.1.4. KOİ-Metan Dönüşümü

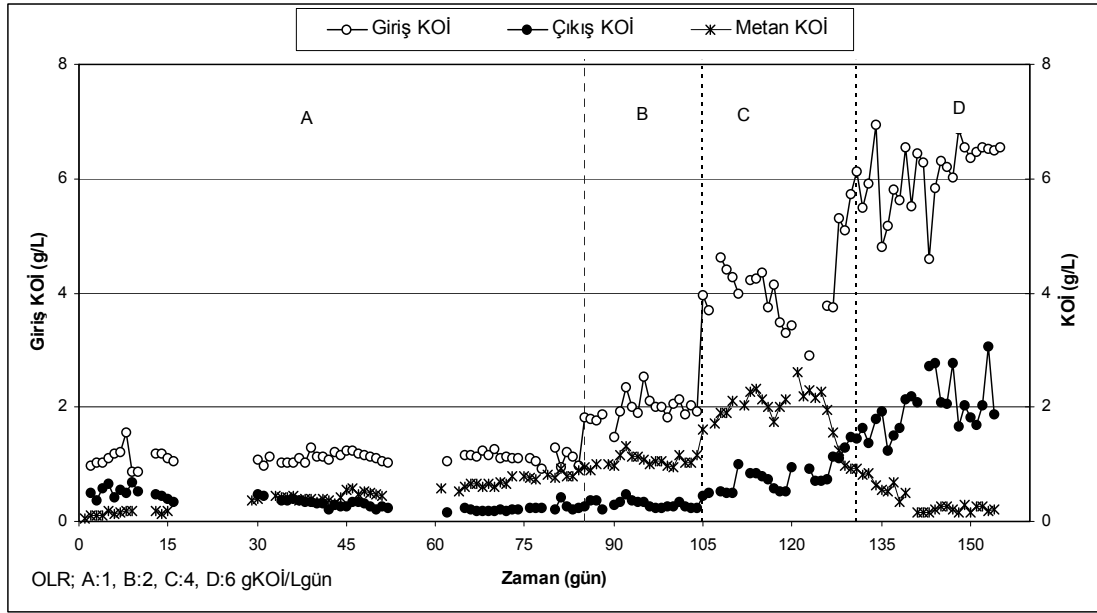
AF1 reaktörü için, giriş ve çıkış KOİ değerleri (mg/L) ile üretilen metanın eşdeğeri KOİ arasındaki ilişkinin, reaktörün performansını ve reaktördeki organik madde birikimini gösterdiği sonucuna varılmıştır. Metanın KOİ eşdeğeri;

$$KOİ_{CH_4} = \frac{CH_4 (L/Gün)}{0,39(LCH_4 / g KOİ)}$$

bağıntısıyla tesbit edilmiştir (Şekil 4.7). Teorik

metan üretimi için, birim KOİ başına üretilen metan hacmi olarak $0,39 L_{CH_4} / g_{KOİ}$ olarak literatürde verilmektedir (Jeganathan, 2006).

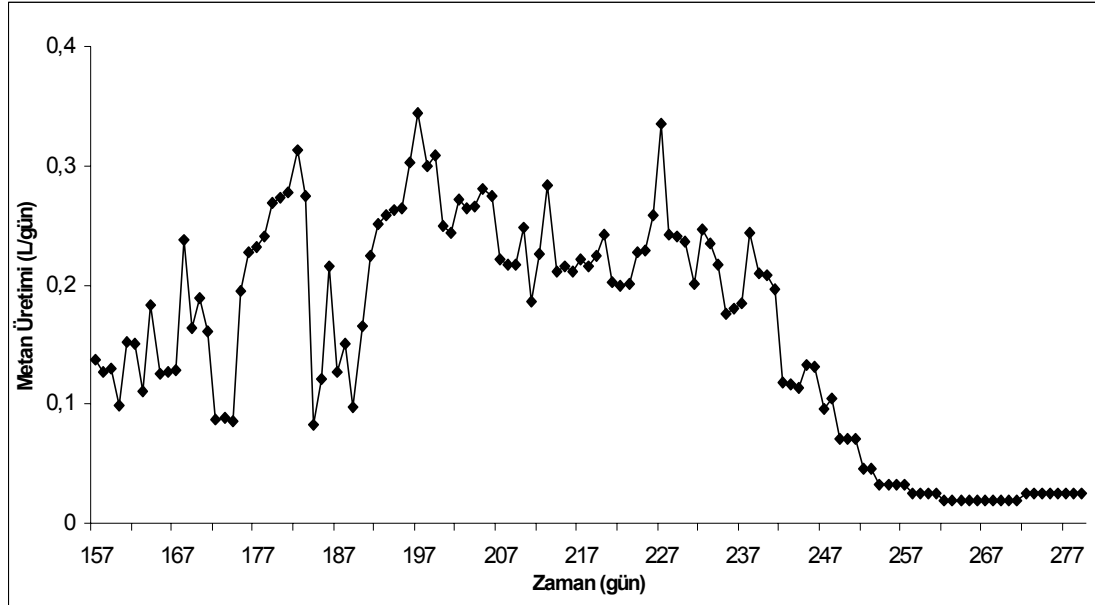
Metan üretiminin daha düşük olduğu adaptasyon süresi için, metanın KOİ eşdeğeri de düşüktür (Şekil 4.7). Çıkış KOİ değeri 0,406 g/L'ye kadar azalmış olsa da, 30. güne kadar değişmediği gözlenmiştir. Ancak 30. günden itibaren, KOİ_{çıkış} değeri 0,18 g/L'ye kadar azalırken KOİ_{metan} değeri 0,3827'den 0,9050 g/L'ye yükselmiştir. Aynı zaman diliminde, reaktöre giren organik maddenin anaerobik olarak parçalanması reaktör içinde TA değerlerinin 326,6 mgAA/L'ye kadar artışı ile de gözlenmektedir (Şekil 4.6). 1 g KOİ/Lgün OLR değerinin sonlarına doğru, 70. günde, KOİ_{çıkış} 0,07g/L'ye düşerken KOİ_{metan} bu fazın sonunda 0,9050g/L'ye kadar yükselmiştir. Bu fazın sonunda atıksuya adaptasyon ve organik maddenin metana dönüşümü gerçekleşmiştir.



Şekil 4.7. AF1 Reaktörü için giren, çıkan ve metan KOİ

OLR değerinin 2 g KOİ/Lgün'e artması ile $KOİ_{metan}$ değerindeki artış devam ederken, $KOİ_{çıkış}$ değerinin sabit kaldığı gözlenmiştir. Reaktöre giren organik maddenin artışı ile metan üretimi de artmıştır. Dolayısıyla bu fazda reaktörde herhangi bir organik madde birikiminin gerçekleşmediği tesbit edilmiştir.

4 g KOİ/Lgün OLR değerinde, önce $KOİ_{metan}$ ve $KOİ_{çıkış}$ değerindeki eşzamanlı artış, ardından bu organik yüklemenin sonunda $KOİ_{metan}$ 'ın azaldığı ve $KOİ_{çıkış}$ 'ın ise yükseldiği gözlenmiştir. 6 g KOİ/Lgün OLR değerinde $KOİ_{metan}$ 'nın azaldığı, $KOİ_{çıkış}$ 'ın ise artmaya devam ettiği gözlenmiştir. Bu durum, reaktöre giren organik maddenin tamamının metana dönüşmediği, reaktörde biriktiğini göstermektedir. Reaktöre atıksu beslemesinin durdurulmasından sonra metan üretiminin 120 gün boyunca devam etmesi bu düşüncüyü desteklemektedir. Kesimhane atıksularının anaerobik ardışık kesikli reaktörlerde artırılmasında sıcaklığın etkisinin araştırıldığı bir çalışmada, çözülmüş organiklerin metana dönüşümlerinin kolaylıkla gerçekleştiği, indirgenemeyen katı maddelerin ise büyük olasılıkla reaktörde biriktiği rapor edilmiştir (Masse' ve Masse 2000).



Şekil 4.8. AF1 reaktörünün gerikazanma süresi boyunca metan üretimi

Reaktörün geri kazanılması için atıksu beslemesinin durdurulduğu bu süre boyunca üretilen metanın KOİ eşdeğeri, 50,3945 g/L'dir. Reaktörün işletilmesi boyunca:

$$TKOİ_{giren} = 384,395 \text{ g/L}$$

$$KOİ_{çıkan} = 110,597 \text{ g/L}$$

$$KOİ_{metan} = 117,0628 \text{ g/L}$$

$$KOİ_{giderilen} = 273,798 \text{ g/L'dir.}$$

Reaktöre giren $TKOİ_{giren}$ 'in % 29'u çıkış suyunda, % 30,45'i besleme süresince metana dönüşmüş ve % 13'ü ise besleme durdurulduktan sonra metana dönüşmüştür. Reaktöre giren $KOİ_{toplam}$ 'ın % 72,45'lik bir dilimi tespit edilebilirken, % 27,55'lik bölümü ölçülememiştir. Ölçülemeyen bu oranın reaktörün içinde biriktiği düşünülmektedir.

$KOİ_{giderilen}$ 'nin yaklaşık 61,61'i reaktörün işletilmesi süresinde metana dönüşmüştür. % 18,41'i ise besleme durdurulduktan sonra metana dönüşmüştür. $KOİ_{giderilen}$ 'nin % 80,02'si metana dönüşürken, % 19,98'i reaktörde biriken ve/veya bakteriye dönüşmüştür. Masse' ve Masse (2000), 30°C, 25°C ve 20°C sıcaklıkta anaerobik ardışık kesikli reaktörlerle kesimhane atıksularının arıtılmasında sırası ile,

KOİ_{giderilen}'in 90,8, 88,7 ve % 84,2'sinin metana dönüştüğünü bildirmişlerdir. Kalan yüzdelerin ise reaktördeki bakteriye dönüşen ve parçalanmadan reaktörde biriken organik madde olduğunu bildirmişlerdir. Bu çalışmada, metan veriminin azaldığı 277. günden itibaren, reaktöre atıksu beslemesi yapılmış ancak metan üretimi gözlenemeyince çalışma durdurulmuştur. Reaktör içinde seramik yatak malzemesi, reaktör köşeleri ve anaerobik granül çamurun etrafında biriken yağ-gres içeriği oldukça yüksek organik madde gözlenmiştir.

4.2.2. AF2 Reaktörü Performansı

AF2 reaktörünün performansı, KOİ giderme verimi, metan üretimi, AKM ve Yağ-gres giderme verimleri ile birlikte reaktör performans parametreleri grafiklerle tartışılmıştır. Ayrıca KOİ-metan ilişkisi de ayrı bir başlık altında incelenmiştir.

4.2.2.1. KOİ Giderme Verimi

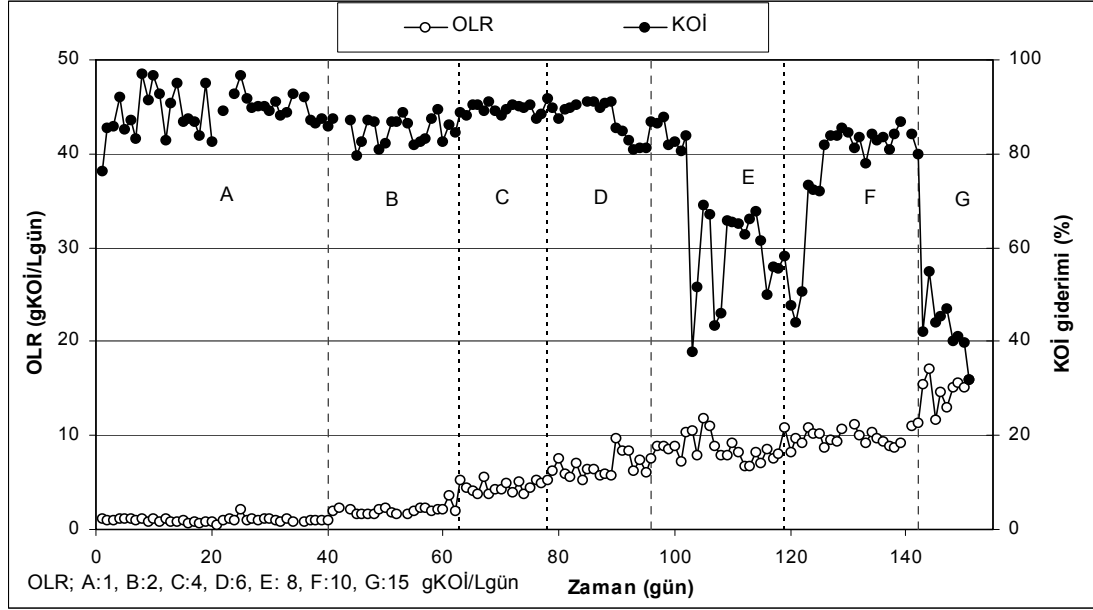
AF2 reaktörü için, 1g KOİ/Lgün OLR değeri adaptasyon süresi, 2, 4, 6 g KOİ/Lgün OLR değeri kararlı hal ve 8, 10, 15 g KOİ/Lgün ise stabilitesinin bozulduğu durum olarak incelenmiştir.

• **Adaptasyon ve Kararlı Durum:**AF2 reaktörü için, 1g KOİ/Lgün organik yüklemesine 40 gün boyunca devam edilmiştir. Bu süre içinde KOİ giderme veriminin % 90'ın üzerine çıktığı ve 19. günden itibaren adaptasyon sağlandığı gözlenmiştir (Şekil 4.9). Borja ve Banks (1994), yukarı akışlı çamur örtü reaktörü ile palmiye yağı atıksularının anaerobik parçalanabilirliğini araştırdıkları bir çalışmada, 1,27 g KOİ/Lgün OLR değerinde, 30. günde % 90 KOİ giderme verimi elde edildiğini ve adaptasyon süresinde çamur kaybı gözlediklerini bildirmişlerdir. Bu çalışmada, daha kısa sürede adaptasyon gerçekleşmiş ve bu sürede çamur kaybı gözlenmemiştir. Najafpour ve ark. (2006), palmiye yağı atıksularının yüksek hızlı yukarı akışlı anaerobik filtreye adaptasyonunun 26 günde gerçekleştiğini ve % 86 KOİ giderme verimi elde ettiklerini bildirmişlerdir. Bu çalışmada, AF2 reaktörü için 19. günde % 97 gibi yüksek KOİ giderme verimleri elde edilmiştir (Şekil 4.9).

Aynı aşı çamuru, atıksu ve çevresel şartlara sahip olan AF1 ve AF2 reaktörleri için, AF2 reaktöründe adaptasyon daha kısa sürede gerçekleşmiş ve yüksek KOİ giderme verimleri elde edilmiştir. AF2 reaktörünün aşı çamuru konsantrasyonun, AF1 reaktörüne göre yaklaşık 3 kat fazla olması bu iyileşmenin nedenidir. Biyolojik reaktörlerde adaptasyon süresi, kullanılan aşı, besleme suyunun bileşimi, tercih edilen reaktör şekli ve çevresel faktörlerden etkilenmektedir (Ling ve Yang, 1991; Tay ve Yan, 1996; Mustapha ve ark., 2003).

OLR değerinin 2, 4 ve 6 g KOİ/Lgün'e artırılması ile % 80 ve üzerinde KOİ giderme verimi elde edilmiştir. 2 g KOİ/Lgün OLR değerinde, % 80-89 arasında KOİ giderme verimi elde edilmiştir. Bu OLR değerinde, reaktördeki gaz üretimi 1,5 kat artmıştır. Artan gaz üretimi ile reaktörün alt bölmelerinden koparak çıkış suyuna karışan katılar, KOİ giderme veriminin azalmasına neden olmuştur (Şekil 4.9). Gıda endüstrisi atıksularının anaerobik filtre reaktörde arıtıldığı bir çalışmada, filtre reaktörün yüksekliği boyunca 3 farklı noktadan numune alma vanaları yerleştirilmiştir. Bu noktalardan alınan numunelerde, AKM, UAKM ve KOİ analizleri takip edilmiştir. Çalışmada, özellikle düşük KOİ konsantrasyonlarında, biyogaz üretiminin arttığı ve reaktörün tabanından katı maddelerin reaktörün üst noktalarına taşındığı rapor edilmiştir (Berardino ve ark., 2000). Bu çalışmada da, 2 g KOİ/Lgün OLR değerinde, günlük gaz üretimindeki artışın, AKM konsantrasyonunun artmasına ve KOİ giderme veriminin azalmasına neden olmuştur.

4 ve 6 g KOİ/Lgün OLR değerlerinde, KOİ giderme verimleri % 90-92 aralığında değişmektedir. 4-6 g KOİ/Lgün OLR değerinde ve anaerobik filtre reaktörlerde elde edilen KOİ giderim verimlerinin, ön arıtması yapılmış kesimhane atıksuları için % 77-80 arasında, peynir altı atıksuları için en fazla % 85, mandıra atıksularının parçalanabilirliğinin araştırıldığı diğer bir çalışmada ise en fazla % 90 KOİ giderim verimleri elde edildiği bildirilmiştir. Bu çalışmada reaktör, % 92 KOİ giderim verimleri ile sorunsuzca işletilmiştir (İnce ve ark., 2000; Gannoun ve ark., 2009; Omil ve ark., 2003).



Şekil 4.9. AF2 Reaktörü KOİ giderim verimleri

Farklı atıksu kaynakları ile anaerobik filtre reaktörlerin performanslarının araştırıldığı bir çok çalışmada 6 g KOİ/Lgün OLR değeri reaktör performansı ve KOİ giderim verimi ve adaptasyon süresi açısından kritiktir. Protein içeriği ile birlikte, yüksek AKM ve yağ-gres içeriği olan kesimhane atıksularının mezofilik sıcaklıkta anaerobik filtre ile arıtılabilirlik çalışmasında, organik yükün 0,5'ten 6 g KOİ/Lgün'e arttırılması 91 gün sürmüş ve % 63-84 KOİ giderme verimleri elde edilmiştir. Organik yüklemenin 5,26 g KOİ/Lgün'e arttırılması ile, KOİ giderme veriminin % 63,6'ya düştüğü bildirilmiştir (Ruiz ve ark., 1997). Bu çalışmada literatürden farklı olarak OLR'nin 6 g KOİ/Lgün artışı hem adaptasyon süresi hem de KOİ giderim verimi açısından daha iyi sonuçlar vermiştir. Bu çalışmada ön arıtma işlemi yapılmamıştır. OLR'nin 1 g KOİ/Lgün değerinden 6 g KOİ/Lgün'e arttırılması, literatürde verilen süreden daha kısa olarak 78 gün sürmüştür. Bu sürede KOİ giderme verimi de bildirilen değerlerin üstünde elde edilmiş (% 80 ve üzeri) ve reaktör yüksek bir performans göstermiştir. 6 g KOİ/Lgün OLR değerinde, besleme pompasından kaynaklı debi salınımına bağlı organik yükün 6'dan 9,780 g KOİ/Lgün'e artması, KOİ giderme verimini sadece % 90'dan % 80'e düşürmüştür (Şekil 4.9).

- **Stabilitenin Bozulduğu Durum:**AF2 reaktöründe OLR'nin 8 g KOİ/Lgün'e artırılması ile kararlı hal durumu bozulmuştur. 10 g KOİ/Lgün OLR değerlerinde ise, 8 ve 15 g KOİ/Lgün OLR değerlerine göre, KOİ giderme verimi, metan üretimi ve TA bakımından daha stabil bir faz olduğu tespit edilmiş, ancak stabilitenin bozulduğu durum içinde değerlendirilmiştir.

OLR'nin 8 g KOİ/Lgün'e arttırılması ile KOİ giderme veriminin % 87 iken 8. günde aniden % 37 değerine düşmesinin nedeni, organik yükteki ani artıştan (10,279 g KOİ/Lgün) kaynaklanmıştır. Debi salınımlarından kaynaklanan bu ani organik yük artışından 2 gün sonra, KOİ giderme verimi % 69'a yükselmiştir (Şekil 4.9). Ancak tekrarlanan ikinci bir ani yükleme ile tekrar % 43'e düşmüştür. OLR'nin 8 g KOİ/Lgün uygulanmaya çalışıldığı bu sürede, ortalama % 66 KOİ giderme verimi elde edilmiştir. Anaerobik filtre reaktörde, filtre malzemesi üzerinde birikip parçalanmadan alıkonan yağ-gres içeriği yüksek katı maddeler, debi salınımları ile reaktörün içerisinden buldukları yerden koparak çıkış suyuna karışmışlar ve çıkış suyu KOİ konsantrasyonlarının artmasına neden olmuşlardır.

Yukarı akışlı anaerobik filtre reaktörün performansı, atıksuyun özellikle KOİ bileşimine karşı oldukça hassastır. Atıksuyun tamamen metana indirgenmesi, atıksu bileşimlerinin her birinin ayrı ayrı hidroliz hızına bağlıdır. Anaerobik olarak en kolay indirgenen substrat şeker ve bazı proteinler iken, yağın indirgenmesi ikinci sıradadır (Vidal ve ark., 2000; Gannoun ve ark., 2008). Mandıra atıksularının yukarı akışlı çamur örtü reaktöründe artırılabilirliğinin araştırıldığı bir çalışmada, yağ-gres konsantrasyonunun 203'den 868 mg/L'ye arttırılması ile KOİ giderim veriminin % 91'den % 50'ye düştüğü bildirilmiştir (Cammarota ve ark., 2001). Bu çalışmada organik yükün 8 g KOİ/Lgün'e artırılması ile, 2000-4000 mg/L aralığında daha yüksek yağ-gres konsantrasyonlarında atıksu reaktöre beslenmiş ve KOİ giderim verimi % 38'e kadar düşmüştür.

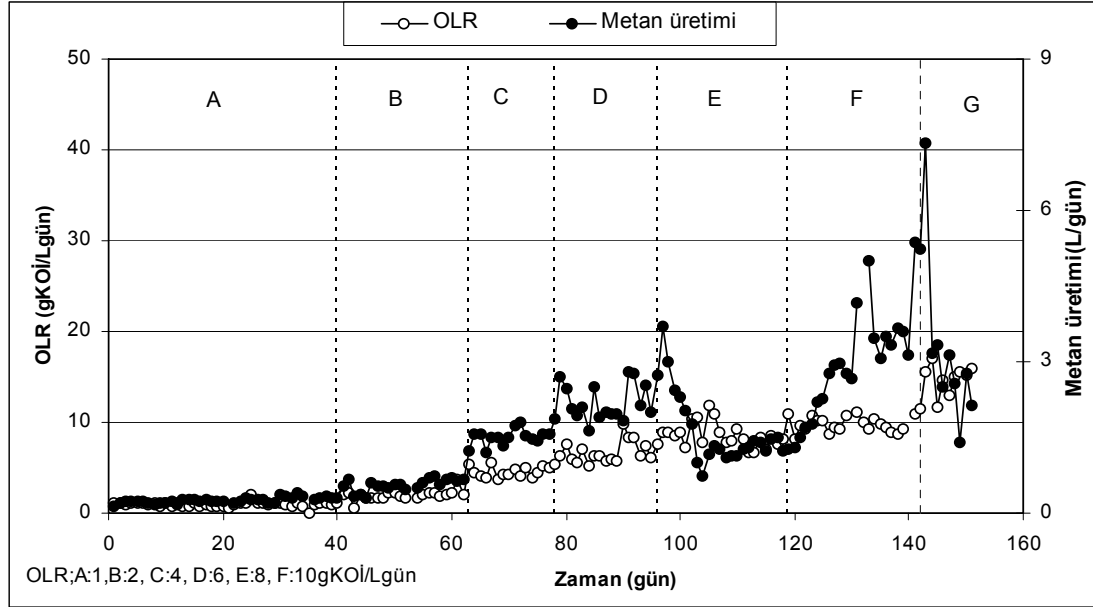
Bu çalışmada, OLR'nin 10 g KOİ/Lgün'e artırılması ile KOİ giderme verimi, toplam uçucu yağ asiti konsantrasyonunun 468 mg/L'ye artışı ile % 44'e düşmüştür. Ancak üç gün içerisinde, 250 mg/L'ye düşmesi ile, önce % 70'e sonra da % 87'ye kadar yükselmiştir. (Şekil 4.9). Şentürk ve ark. (2010), gıda sanayi atıksularının

anaerobik kontak reaktörle arıtılmasını inceledikleri çalışmalarında, OLR'nin 4,5 g KOİ/Lgün'e artırılması ile toplam uçucu yağ asiti konsantrasyonunun 1200 mg/L'ye yükseldiğini bildirmişlerdir. KOİ giderim verimlerinin ise % 60'ın altına düştüğü rapor edilmiştir. Şentürk ve ark. (2010), aynı zamanda, TA konsantrasyonun 1000 mg/L'ye azalması ile KOİ giderim veriminin tekrar % 75'e yükseldiğini bildirmişlerdir. Bu çalışmada ise, literatürde verilen OLR değerinin üzerinde ve daha düşük TA konsantrasyonları ile daha yüksek KOİ giderim verimleri elde edilmiştir.

Bu çalışmada, OLR'nin 15 g KOİ/Lgün'e çıkarılması ile TA 460 mgAA/L'ye çıkmış, KOİ giderim verimi % 80'den % 32'ye düşmüştür. Bu ani düşüşün sebebi, organik madde artışı ve asetik asitin yanı sıra propiyonik asit, izobütirik, bütirik ve izovalerik asitin reaktör çıkış suyunda gözlenmesidir. Gannoun (2009), uçucu yağ asiti konsantrasyonunun, çok düşük OLR artışlarında bile (1 g KOİ/Lgün) toksik etkisini bildirmişlerdir. Bu çalışmada, 5 g KOİ/Lgün gibi çok yüksek OLR artışı için bile toksik etki gözlenmemiştir. TA'nın artışı ve buna bağlı olarak KOİ giderim verimindeki azalma, literatürde verilen değerlerin aşağısında kalmaktadır (Gannoun,2009). Reaktörün stabilitesinin bozulduğu bu OLR değerinde, çıkış suyunda hacimce % 2,5 oranında, çoğu yağlı maddelerle birlikte, çamurun yüzdüğü tespit edilmiştir.

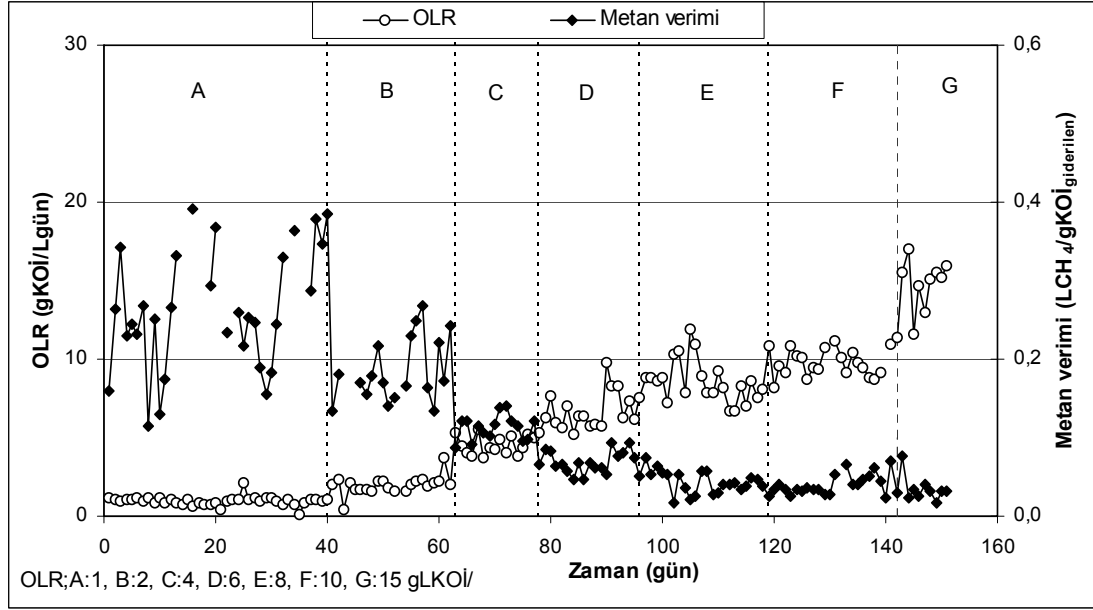
4.2.2.2. Metan Üretimi

Reaktöre atıksu beslemesinin başlandığı ilk yüklemeden (1 g KOİ/Lgün) itibaren metan üretimi başlamış (0,138 L/gün) ve 4. gün 1,5 kat artarak 0,240 L/gün'e, 30. günde ise 2,5 kat artarak 0,369 L/gün'e yükselmiştir (Şekil 4.10). AF2 reaktörü için ilk günde $KOİ_{girişin}$ 'in % 54'ü metana dönüşmüştür. Adaptasyon süresince, KOİ giderimi % 96 olarak ölçülmüş ve metan üretimi ise yaklaşık iki kat artmıştır.



Şekil 4.10. AF2 Reaktörü günlük metan üretimi

Kesimhane atıksularının arıtılması için anaerobik filtre reaktörü ile yapılan bir çalışmada, adaptasyon süresinde, bu çalışma ile uyumlu olarak KOİ giderim veriminin % 90'lara kadar ulaştığı, ancak KOİ'nin metana dönüşümünün % 30'dan % 50'ye çıkması için 50 güne ihtiyaç duyulduğu bildirilmiştir (Ruiz ve ark., 1997). Bu çalışmada, literatürde verilen 50 gün gibi uzun bir süreye karşılık, ilk günden itibaren giriş KOİ değerinin % 54'ü metana dönüşmüştür. Bu çalışmada deneylerden elde edilen sonuçlar ile ilk günden bakterilerin atıksuya kolaylıkla adapte olduğu ve 1 g KOİ/Lgün OLR değerinde parçalanma ara ürünlerin metan üretimini engellemediği açıkça görülmüştür. AF2 reaktörü için OLR'nin 2, 4, 6 g KOİ/Lgün'e arttırılması ile günlük metan üretimleri 3,7 L/gün'e kadar artmıştır. 1 g KOİ/Lgün OLR değerinin uygulandığı adaptasyon fazında ortalama günlük metan üretimi 0,254 L/gün iken organik yükün 2 g KOİ/Lgün'e arttırılması ile 0,7 L/gün'e yaklaşık üç kat artmıştır.



Şekil 4.11. AF2 Reaktörü için metan verimi

Organik yükün 4 g KOİ/Lgün'e arttırılması ile, metan gazı üretimi 1,8 L/gün'e kadar artarak, ortalaması bir önceki OLR'de elde edilen günlük metanın üretiminin yaklaşık 3 katına çıkmıştır. Literatürde organik yükleme oranının 1,08'den 11,38 g KOİ/Lgün'e arttırılması ile 0,201-3 L/gün metan üretimi bildirilmiştir (Yılmaz ve ark., 2008). Bu çalışmada ise daha düşük OLR aralığında (1-6 g KOİ/Lgün), daha yüksek metan üretimi gözlenmiştir (Yılmaz ve ark., 2008). Ancak OLR'deki artışla metan üretimindeki bu paralel durum metan verimleri açısından farklıdır. Organik yükün 6 g KOİ/Lgün'e artması ile metan üretiminde artış gözlenirse de metan verimleri her iki çalışmada da azalmıştır.

Asetik asitin metana dönüşüm hızı, metanojenik aktivitenin olumsuz etkilenmediği sürece, organik yük artışı ile artar (Poh ve Chong,2009). Bu çalışmada, OLR'nin 8 g KOİ/Lgün arttırılması ile TA değeri 5 kat artmıştır. Reaktördeki TA birikimi, asetik asitin metana dönüşüm hızının üretilme hızına göre oldukça yavaş olduğunu göstermektedir. Metanojenler, uçucu yağ asitlerinin reaktördeki birikiminden dolayı inhibe olmaktadır. Metan üretiminin 3,619'dan 0,717 L/gün'e azaldığı ve bu nedenle substrat dönüşüm hızını belirleyen safhanın hidroliz safhasından çok metanojenik safha olduğu düşünülmektedir. Anaerobik termofilik

kontakt reaktör kullanılarak, palmye yağı atıksularının arıtıldığı bir çalışmada, metanojenik safhanın hız sınırlayıcı basamak olduğu bildirilmektedir (Poh ve Chong,2009). Bu bağlamda mevcut çalışma ile benzerlik göstermektedir.

OLR'nin 8 g KOİ/Lgün'e artması, metan üretiminin azalmasına neden olmuştur (Şekil 4.10). OLR'nin 9,97'den 12,10 g KOİ/Lgün'e artırılması ile 2,39 L/gün olan metan üretiminin 1,59 L/gün'e azaldığı bildirilmiştir (Borja ve ark., 2001). Literatürle uyumlu olan bu ani azalmanın nedeni uçucu yağ asiti konsantrasyonlarındaki artış ve giriş atıksuyunda partiküler KOİ ile birlikte çözülmüş KOİ'deki artış olduğu düşünülmektedir. Çözülmüş KOİ'nin metana dönüşümü kolaylıkla gerçekleşirken, yağ-gres içeriği yüksek partiküler KOİ'nin hidroliz hızı yavaştır. Yağın hidroliz ürünü olan uzun zincirli yağ asitlerinin hidrojen üreten asetojenleri ve asetik asit kullanan metanojenleri inhibe edebildiği bilinmektedir (Lalman ve Bagley, 2000; Zhengkai, 2004). Uzun zincirli yağ asitlerinin reaktörde birikimi, sonrasında asetat ve propiyonat, daha sonra butirat, izobütirat ve valerat oluşumu, anaerobik prosesin stabilitesinin göstergesidir (Mechichi ve Sayadi, 2005). Bu çalışmada, OLR'nin 8 g KOİ/Lgün'e artırılması ile, propiyonik asitle birlikte, diğer uçucu yağ asitlerinin artışı gözlenmiştir. Bu artışa bağlı olarak metan üretimi ani bir şekilde düşmüştür.

Bu çalışmada, OLR değerinin 15 g KOİ/Lgün'e artırılması ile metan üretimi 7 L/gün'e yükselmiştir. Ancak metan üretimi, asetik, propiyonik, bütirik ve izovalerik asitin artışından dolayı, 2 L/gün'ün altına düşmüştür (Şekil 4.10).

AF2 Reaktöründe metan verimindeki değişim metan üretiminden farklıdır. En yüksek metan verimi, en düşük OLR değerinde (0,484 LCH₄/gKOİ_{giderilen}) elde edilmiştir (Şekil 4.11). Metan verimi, 8 g KOİ/Lgün'lük OLR değerine kadar kademeli olarak azalmış ve 0,046 LCH₄/gKOİ_{giderilen} değerine düşmüştür. Yu ve ark.(1998), anaerobik filtre reaktöründe soyafasulyesi atıksuları ile yaptıkları bir çalışmada, OLR artışı ile metan veriminde azalma olduğunu bildirmişlerdir. Zeytin yağı atıksularının anaerobik filtrede arıtılmasının incelendiği bir çalışmada ise, organik yükün 0,75'den 1,87 g KOİ/Lgün'e artmasına karşın metan veriminin azaldığı bildirilmiştir (Tahar ve Sayadi, 2005).

Yemek endüstrisi atıksularının anaerobik filtre ile arıtıldığı bir çalışmada, biyogazın % 89,9'u metan olarak rapor edilmiştir (Berardino ve ark., 2000). Bu çalışmada da biyogazın bileşiminde % 92 metan gözlenmiştir. Mandıra, kesimhane ve bira gibi bazı gıda sanayi atıksularının anaerobik parçalanmasında % 80-95 metan bileşimi bildirilmektedir (Leal ve ark., 1998; İnce, 1998; Şentürk ve ark., 2010). Metan, gaz fazında bulunurken, karbondioksit reaktörün içinde sıvı fazda kısmi olarak çözünür veya pH'a bağlı olarak bikarbonata dönüşür. Bu nedenle üretilen biyogazda metanın yüzdesi, hesaplanmış stokiyometrik orandan genellikle daha yüksektir (Angelidaki ve Sanders, 2004).

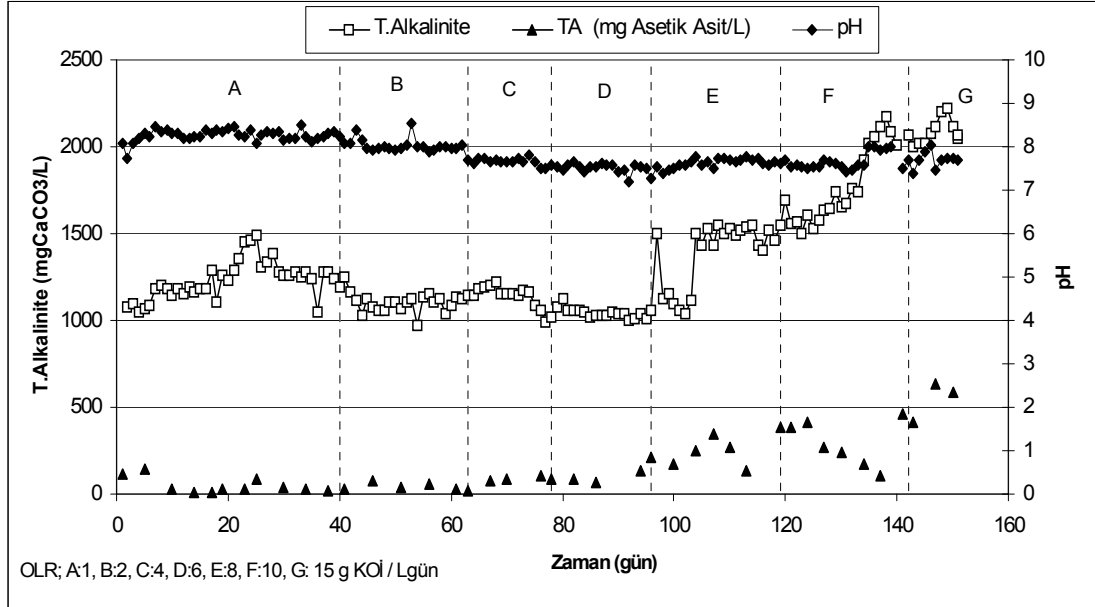
Palmiye yağı atıksularının yüksek hızlı yukarı akışlı anaerobik sabit film biyoreaktör ile arıtılmalarında, 0,88-34,73 gKO/Lgün arasındaki organik yüklemelerde 0,287-0,348 LCH₄/gKOİ_{giderilen} metan verimleri elde edildiği bildirilmiştir (Zinatizadeh ve ark., 2005). Bir diğer çalışmada ise 1,60-5,33 g KOİ/Lgün arasındaki organik yüklemelere karşı 0,32 ile 0,421 LCH₄/gKOİ_{giderilen} metan verimleri elde edildiği bildirilmiştir (Faisal ve Unno, 2001). Bu çalışmada, 1-15 g KOİ/Lgün arasındaki organik yüklemelerde, 0,016-0,391 LCH₄/gKOİ_{giderilen} metan verimi elde edilmiş olup verilen literatür değerleri ile uyumludur.

4.2.2.3. Reaktör Performans Parametreleri

AF2 Reaktörü için OLR'nin 1'den 6 g KOİ/Lgün'e arttırıldığı işletme süresinde pH, toplam alkalinite ve uçucu yağ asitleri ile AKM ve yağ-gres giderim verimlerine bakıldığında reaktörün stabilitesinin iyi olduğu ve kritik bir durumla karşılaşmadığı görülmektedir. Bu süre, kararlı hal durumu olarak değerlendirilmiştir. KOİ giderim veriminin % 80'nin üzerinde olmasının yanı sıra, reaktör performans parametrelerinde kritik bir durum gözlenmemesi de belirleyici olmuştur (Şekil 4.9- Şekil 4.12, Şekil 4.14, Şekil 4.15).

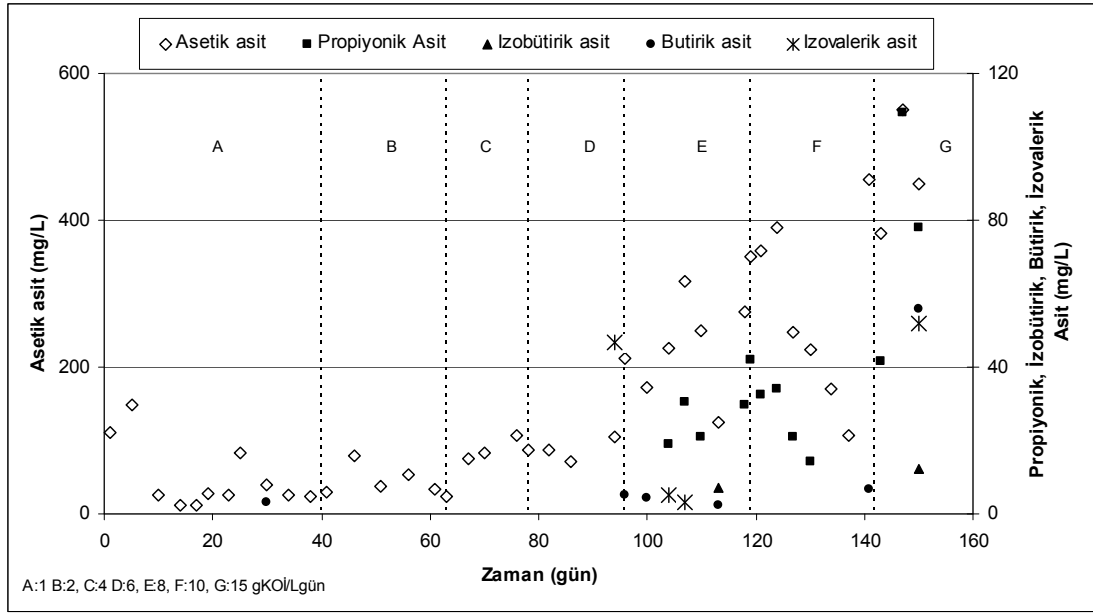
Bu çalışmada, kararlı hal süresinde, asetik asit konsantrasyonu 100 mg/L olarak gözlenmiştir. Asetik asitin artışı, toplam alkalinitenin 1500 mgCaCO₃/L'den 1000 mgCaCO₃/L'ye azalmasına neden olmuştur (Şekil 4.12). Stabilitenin korunduğu bu zaman diliminde TA/T.A oranı anaerobik reaktörler için verilen kritik

değer olan 0,4'ün üstüne çıkmamıştır (Şekil 4.14). 1-6 g KOİ/Lgün OLR aralığında reaktör kararlıdır.



Şekil 4.12. AF2 Reaktörü pH, T.Alkalinite ve TA ilişkisi

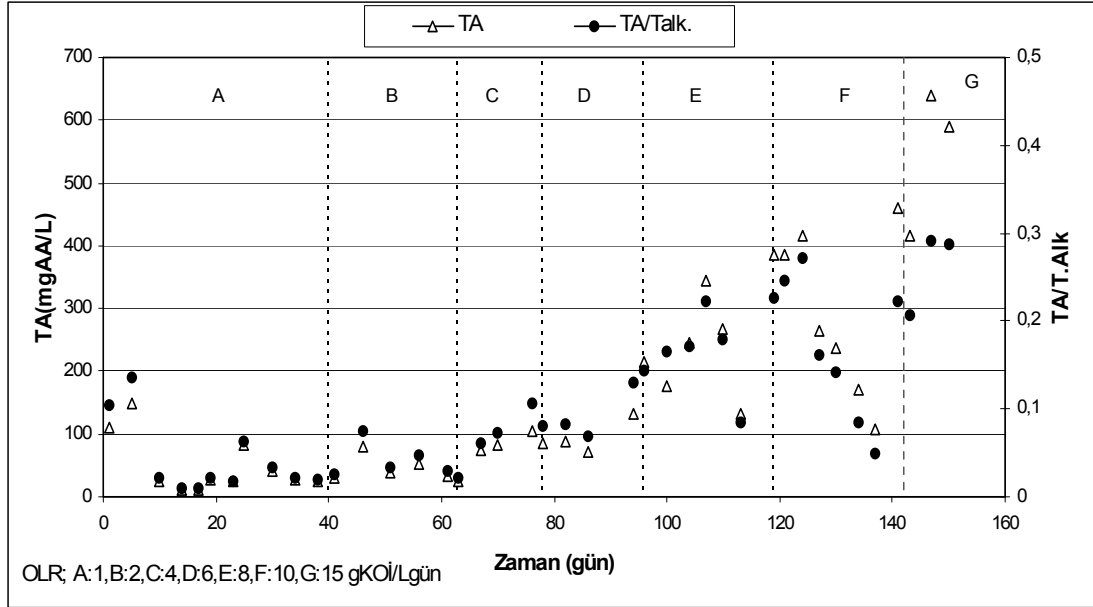
OLR'nin 8 g KOİ/Lgün'e artırılması ile, asetik asit 316,5 mg/L'ye yükselmiştir. Asetik asitin yanı sıra, propiyonik, izobütirik, bütirik ve izovalerik asit birikimi gözlenmiştir (Şekil 4.13). OLR'nin 10 g KOİ/Lgün'e artırılması ile, TA önce 417 mgAA/L'ye yükselmiş ve bu yüklemenin sonunda 137 mgAA/L'ye düşmüştür (Şekil 4.13). Bundan dolayı, TA/T.Alk. oranı 0,1 değerinin altında kalmıştır (Şekil 4.14). Bu fazda, bütün performans parametrelerinden anlaşılacağı gibi, reaktörün durumunda iyileşme gözlenmiştir. Aslında reaktörün 10 g KOİ/Lgün organik yüklemeye önceki fazda ulaştığı ve bu nedenle iyileşme gözlendiği düşünülmektedir.



Şekil 4.13. AF2 reaktörü uçucu yağ asitleri

OLR değerinin 15 g KOİ/Lgün'e artırılması ile asetik, propiyonik, bütirik ve izovalerik asitin birikimi reaktörde gözlenmiştir (Şekil 4.13). TA konsantrasyonu 640 mg/L'ye kadar artmış, TA/T.Alk. oranı 0,3 değerinin üzerine çıkarak reaktör için kritik bir durumun habercisi olmuştur (Şekil 4.14). KOİ giderme veriminin yanı sıra metan üretimi, AKM ve yağ-gres giderim verimlerinin % 20'nin altına düşmesi de durumu desteklemektedir (Şekil 4.15). Bu kritik duruma reaktörden hacimce % 2,5 oranında çoğu yağlı maddelerle birlikte çamurun reaktörden çıkışında eklenince reaktörün beslemesi durdurulmuştur.

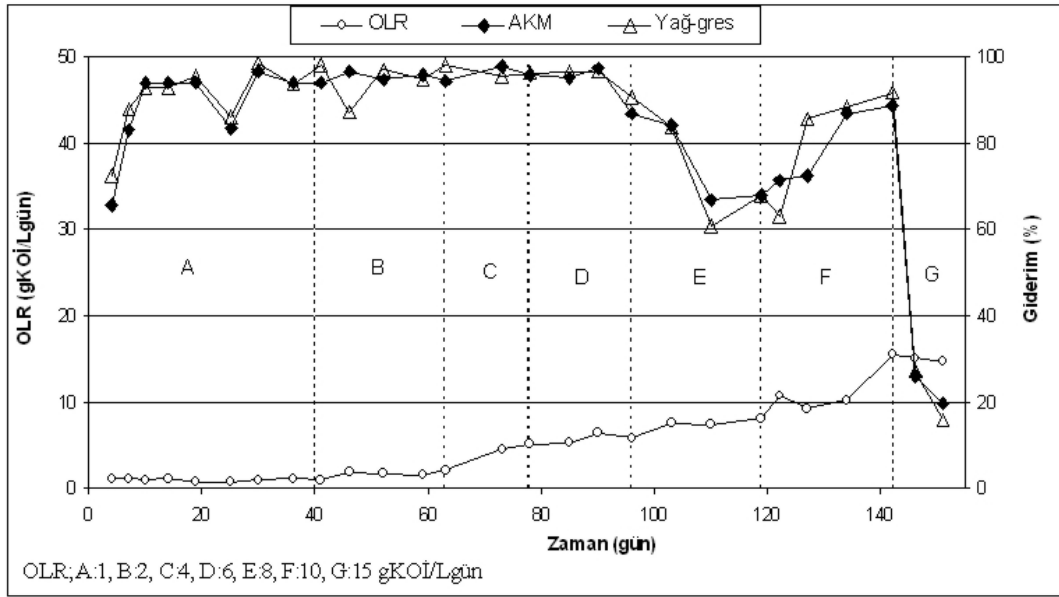
AF2 Reaktörü yağ-gres ve AKM giderim verimleri, adaptasyon süresinde % 65-98 arasında değişirken, reaktörün kararlı halinde (2, 4, 6 g KOİ/Lgün OLR) ortalama % 97 gibi yüksek bir giderim verimi elde edilmiş ve % 80'nin altına düşmemiştir (Şekil 4.15).



Şekil 4.14. AF2 Reaktörü TA ve TA/T.Alk oranı

OLR'nin 2 g KOİ/Lgün'e arttırıldığı fazda, reaktör besleme suyunda yağ-gres konsantrasyonunun 190'dan 500 mg/L'ye kadar artmış olması ve hızlı metan gazı çıkışı ile yağ-gres içeriği yüksek katı maddelerin yüzmesi sonucu yağ-gres giderim verimi % 98'den 78'e azalmıştır (Şekil 4.15). Mandıra atıksularının arıtılması için endüstriyel ölçekli anaerobik filtre reaktörünün arıtma performanslarının araştırıldığı bir çalışmada, reaktör kararlı halde iken, 4,7 gKOİ /Lgün OLR değerinde % 47'lik bir yağ-gres giderimi olduğu bildirilmiştir (Omil ve ark., 2003). Bu çalışmada ise 4 gKOİ /Lgün OLR değerinde % 95 giderim verimi elde edilmiştir.

Palmye yağı atıksularının arıtılmasının incelendiği bir çalışmada, OLR'nin 1,60'dan 5,33 g KOİ/Lgün'e arttırılması ile yağ-gres verimlerinin % 90'dan 40'a düştüğü bildirilmiştir (Faisal ve Unno, 2001). Bu çalışmada, 8 g KOİ/Lgün OLR değerinde, yağ-gres ve AKM giderim verimleri % 80'in üstüne çıkmıştır. OLR'nin 8 g KOİ/Lgün'e arttırılması ile yağ-gres ve AKM giderim verimi % 60'a düşmüştür (Şekil 4.15). Mandıra atıksularının yukarı akışlı anaerobik çamur örtü reaktöründe arıtılmasının incelendiği bir çalışmada, yağ-gresin 600 mg/L'ye yükselmesi ile giderme verimlerinde azalma gözlenmiştir (Omil ve ark., 2003). Bu çalışmada ise, organik yük 8 g KOİ/Lgün'e arttırılması ile yağ-gres konsantrasyonu 3000 mg/L'nin üzerine çıkmıştır. Yağ-gres giderim verimi ise % 60'a düşmüştür.

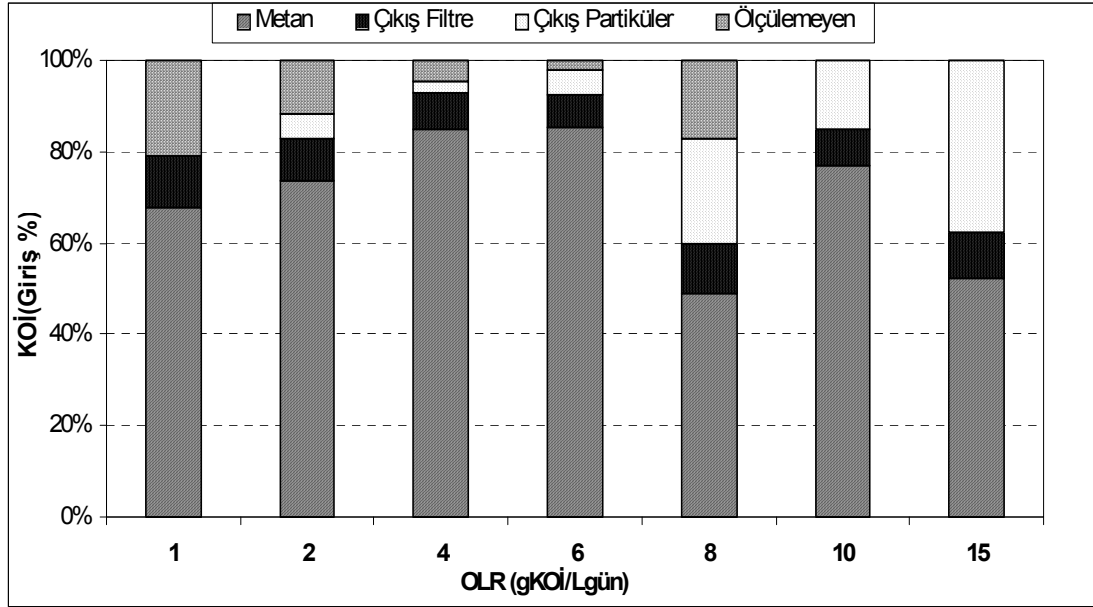


Şekil 4.15. AF2 Reaktörü AKM ve Yağ-gres giderim verimleri

Saxena ve ark., (1986), 1 g/L AKM içeren kesimhane atıksularının, anaerobik filtrede arıtılabilirliğini inceledikleri bir çalışmada, 2 g KOİ/Lgün OLR değerinde, yağ-gres ve AKM'den dolayı, biyokütlenin hızla bozulduğunu bildirmişlerdir (Commarota ve Freire, 2006). Bu çalışmada ise, 0,18-4 g/L AKM ve 0,18-3,8 g/L yağ-gres içeren atıksu ile 15 g KOİ/Lgün OLR değerlerine kadar yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. OLR'nin 15 g KOİ/Lgün'e çıkarılması ile yağ-gres ve AKM giderim verimleri % 20'ye düşmüştür.

4.2.2.4. KOİ-Metan İlişkisi

1, 2, 4, 6, 8, 10, 15 g KOİ/Lgün OLR değerlerinde, metana dönüşen ($KOİ_{metan}$), çıkış suyunda çözünmüş ($FKOİ_{çıkış}$) ve partiküler formda bulunan KOİ ($PKOİ_{çıkış}$) konsantrasyonları tespit edilmiştir.



Şekil 4.16. AF2 Reaktörü KOİ dengesi

AF2 reaktörünün işletilmesi süresinde 1 g KOİ/Lgün organik yüklemde reaktöre giren organik yükün yaklaşık % 68'i metana dönüşmüştür (Şekil 4.16). Biyokütle nin atıksuya adaptasyon süreci olan ve 1 g KOİ/Lgün OLR'de değerinde giren organik maddenin % 11'i çıkış suyunda çözülmüş formda ve % 21'lik bir kısmı ise ölçülememiştir. OLR değerinin 2 g KOİ/Lgün'e artırılması ile, metana dönüşen oran % 73'e çıkmış ve filtre KOİ oranı % 9'a düşmüştür. Reaktör çıkışında katı madde arttığından dolayı partiküler KOİ'de artış gözlenmiştir. OLR'nin 4 g KOİ/Lgün'e çıkarılması ile, organik yükün yaklaşık % 85'i metana dönüşürken, % 8'i çıkış suyunda çözülmüş ve % 3'ünde partiküler formda bulunmaktadır. Yağlı atıksuların YAÇÖR ile arıtıldığı bir çalışmada, OLR'nin 2,5'dan 5 g KOİ/Lgün'e artırılması ile % 75'den % 40-50'ye düştüğü bildirilmiştir (Jeganathan, 2006). Bu çalışmada ise, organik yük 6 g KOİ/Lgün'e artırılması ile, % 85'lik metan dönüşümü gözlenmiştir. Ancak OLR'nin 8 g KOİ/Lgün'e artması ile birlikte, çıkış suyunda partiküler KOİ'nin arttığı ve metana dönüşümün azaldığı gözlenmiştir.

Organik yüklemenin 10 g KOİ/Lgün'e çıkarılması ile metana dönüşen oran 49'dan 80'e yükselmiş ve 15 g KOİ/Lgün'e çıkarıldığında ise % 59'e kadar azalmıştır.

Bu çalışmada, işletme süresi boyunca, reaktöre giren toplam organik madde (OM) 828,49 g iken, çıkan OM 230,03 g'dır. İndirgenerek metana dönüşen OM ise 569,891 g'dır. 27,569 g organik madde ise ölçülememiştir. Reaktörde giderilen organik yükün, % 95'i metana dönüşmüştür. Kalan % 5'lik kısmın ise reaktörde biriken ve/veya biyokütleyle dönüşen miktar olduğu düşünülmektedir.

4.2.3. AF3 Reaktörü Performansı

Mikroorganizmalar lipolitik enzimleri sayesinde, proses termofilik koşullar altında gerçekleştiğinde, hayvansal ve bitkisel yağları daha çok tercih etmektedirler. Diğer taraftan, sıcaklık artışı ile yağ asitlerinin çözünürlüğü ve difüzyon katsayısı artmaktadır (Thomas, 1987; Becker ve ark., 1999; Cammarota, 2006). Termofilik şartlar altında gerçekleştirilen anaerobik proses, mezofilik sıcaklığa göre, yüksek reaksiyon hızı ve gaz üretiminden dolayı avantajlıdır (Yang ve ark., 2007). Ayrıca, mezofilik sıcaklıklarla kıyaslandığında daha kısa bekleme sürelerinde daha yüksek KOİ giderme verimleri elde edilmektedir. Fakat termofilik koşullarda, ısıtma için enerji ve altyapı maliyetinden dolayı ciddi zorluklar olduğu bilinmektedir (Cammarota, 2006). Yağ, alkol damıtma ve konserve sanayi gibi birçok gıda ve kağıt sanayi atıksuları yüksek ısıda deşarj edilmektedir. Bu nedenle termofilik koşullarda arıtma önemli bir alternatiftir (Ahring, 1994; Borja ve Banks, 1993; Mustapha ve ark., 2003). Yağ sanayi rafinasyon atıksuları 50-70 °C'de deşarj edilirler. Biyolojik arıtma için soğutulmaları gereklidir. Bu sıcaklık, termofilik arıtma için elverişli ve soğutma işleminin elimine edilmesi bakımından da avantajlıdır.

Termofilik sıcaklıkta işletilen AF3 reaktörü için KOİ giderme verimleri, günlük metan üretimleri, reaktör izleme parametreleri ayrı başlıklar altında tartışılmıştır (Şekil 4.17-4.23).

4.2.3.5. KOİ Giderme Verimi

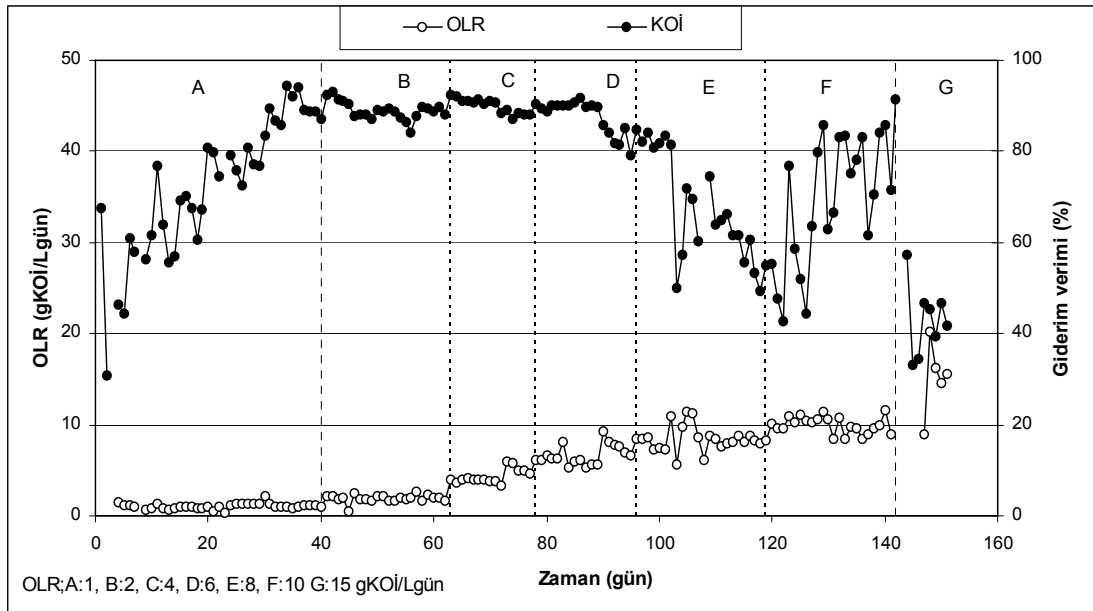
AF3 reaktörü için 1, 2, 4, 6 g KOİ/Lgün OLR değerleri adaptasyon ve kararlı hal başlığı altında, 8, 10 ve 15 g KOİ/Lgün değerleri ise stabilitenin bozulduğu durum başlığı altında tartışılmıştır.

• **Adaptasyon ve Kararlı Durumu:** 1 g KOİ/Lgün OLR'de, 30. günde % 90 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. 36. günde ise % 93,9'e yükselmiş ve atıksuya adaptasyon gerçekleşmiştir (Şekil 4.17). Termofilik sıcaklıklarda işletilen anaerobik parçalayıcılar için, özellikle adaptasyon süresinde, sıcaklık gibi değişen çevresel faktörlere hassasiyet oldukça fazladır (Letinga, 1995; Mustapha, 2003). Adaptasyon ve işletme sürelerinde termofilik reaktörlerin stabilitesinin izlendiği bir çok çalışma mevcuttur (Dugba ve Zhang, 1998; Kim ve ark., 2001; Mustapha, 2003; Perez, 2006; Gannoun,2009). Bu çalışmalar arasında palmiye yağı atıksularının termofilik YAAF'de adaptasyon süresi için stratejiler araştırılmıştır. Adaptasyonun 8 hafta sürdüğü, 5,8-10,9 gKOİ/ Lgün organik yüklemelerde % 97 KOİ giderme verimi elde edilmiştir (Mustapha, 2003). Bu çalışma da literatürle uyumlu olarak 30. günde atıksuya adaptasyon sağlanmıştır. Termofilik sıcaklıkta pilot ölçekli YAÇÖR ile, yemek endüstrisi atıksularının artıldığı bir diğer çalışmada ise, reaktörün 1,2 g KOİ/Lgün OLR'de strat-up periyodunda yetersiz tamponlama yüzünden asitleştiği bildirilmiştir. Adaptasyonun 39 gün sürdüğü ve % 60 KOİ giderme verimi elde edildiği bildirilmiştir (Rintala ve Lepitö, 1998; Mustapha, 2003). Bu çalışmada, 30 günde % 90'nın üzerinde KOİ giderme verimi ile, herhangi bir nedenle asitleşme gözlenmemiştir.

Palmiye yağı atıksuları için 3-6 ay, yenilebilir deniz mahsüllerinin üretim atıksuları için 6-8 aylık adaptasyon süreleri ile kıyaslandığında bu çalışmada daha kısa bir zaman diliminde % 95 KOİ giderme verimi ile atıksuya adaptasyon sorunsuz bir biçimde sağlanmıştır (Borja ve Banks, 1993; Mendez ve ark.,1995).

2, 4, 6 g KOİ/Lgün OLR değerleri, stabilitenin korunduğu kararlı hal durumlarıdır. Bu OLR değerlerinde sırası ile % 89, 90 ve 87,7 KOİ giderme verimleri elde edilmiştir (Şekil 4.17). Ruiz (1997), mezbahane atıksularının

anaerobik filtrede artılabilirliğini incelediği bir çalışmada, OLR değerinin 3 g KOİ/Lgün'ün üzerine çıkması ile KOİ giderim veriminin % 65'e kadar azaldığı bildirilmiştir. Diğer bir çalışmada ise, 3,6 g KOİ/Lgün OLR değeri için, % 93 KOİ giderme verimi rapor edilmiştir (Gannoun ve ark.,2009). Ancak, OLR'nin 4,5 g KOİ/Lgün'e artırılması ile KOİ giderme veriminin % 80'e azaldığı bildirilmiştir. Bu çalışmada, 4 g KOİ/Lgün OLR'de, % 90 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. OLR'nin 6 g KOİ/Lgün değerine artırılması ile, % 80 ve üzerinde KOİ giderim verimi elde edilmiştir.



Şekil 4.17. AF3 Reaktörü KOİ giderme verimleri

- **Stabilitenin Bozulduğu Durum:** Birçok araştırmada, OLR değerinin artması ile KOİ giderme verimlerinin azalacağı bildirilmektedir (Perez ve ark.,1998; Patel ve Madamvar, 2002; Torkian ve diğ, 2003; Sanchez ve ark., 2005; Poh ve Chong, 2009). Bu çalışma da literatürle uyumlu olarak, organik yükün 8 g KOİ/Lgün'e artışı ile, % 60 KOİ giderme verimi elde edilmiştir (Şekil 4.18). Termofilik koşullarda anaerobik filtrede, alkol endüstrisi atıksularının arttığı bir çalışmada, 6,3-19,6 g KOİ/Lgün OLR aralığında % 75,5-47,9 arasında KOİ giderme verimleri elde edilmiştir (Perez ve ark.,1998). OLR'nin 10 g KOİ/Lgün değerinin üzerine

çıkması ile, % 60 KOİ giderme verimi bildirilmiştir. 15 g KOİ/Lgün OLR'de ise % 50 KOİ giderme verimi bildirilmiştir. Bu çalışmada, literatürle uyumlu olarak OLR 8 g KOİ/Lgün'e artırılması ile, KOİ giderme verimi % 60'ın altına düşmüştür. Bu sürede, debi salınımlarından dolayı OLR'e 11 g KOİ/Lgün'e artarken, KOİ giderme verimi % 60'ın altına düşmüştür (Şekil 4.17). OLR'nin 10 g KOİ/Lgün'e artırılması ile, % 80 KOİ giderme verimi elde edilmiştir (Şekil 4.17). Gannoun ve ark. (2009), mezbahane atıksularının termofilik anaerobik filtrede arıtıldığı çalışmalarında, % 72 KOİ giderim verimini elde 9 g KOİ/Lgün'lük OLR değerinde elde ettiklerini bildirmişlerdir. Bu çalışmada OLR'nin 10 g KOİ/Lgün'e artması ile KOİ giderme verimi % 81'e kadar yükselmiştir.

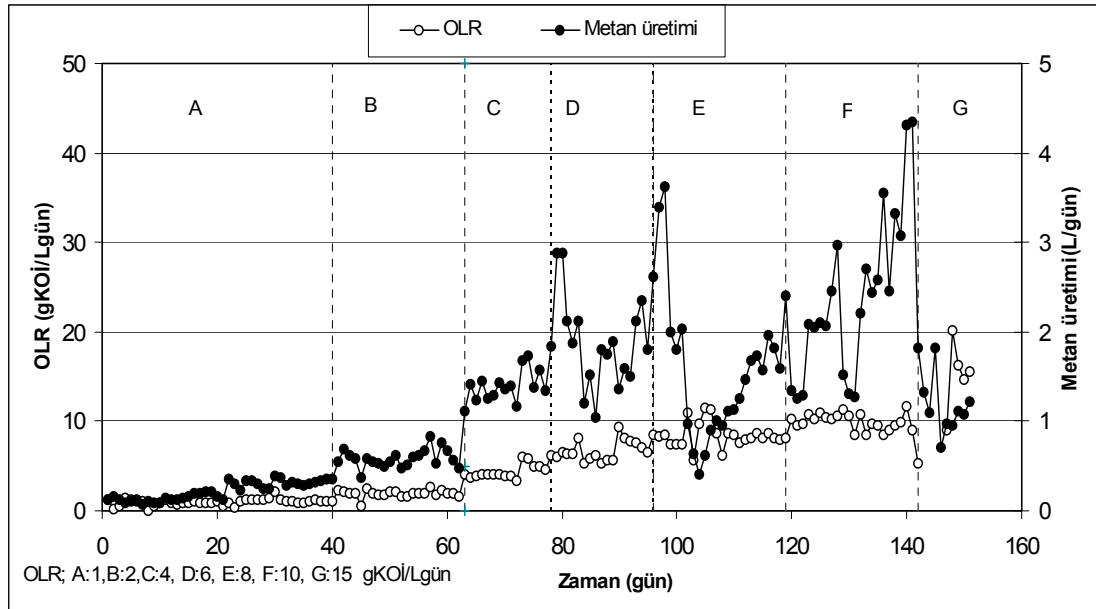
OLR'nin 15 g KOİ/Lgün'e arttırılması ile reaktör tabanından üst bölüme kadar kanal oluşumu ile tıkanma ve KOİ giderme veriminde % 33'e kadar azalma gözlenmiştir. Organik yükün artması ile, reaktör performansının, uçucu yağ asitlerinin birikimi ve pH'ın düşmesine bağlı olarak, bozulduğu bilinmektedir (Faisal ve Unno, 2001; Mechichi ve Sayadi, 2005; Najafpour ve ark., 2006; Poh ve Chong, 2009). Bununla beraber OLR artışında çözünmüş katı madde ve AKM artışı ile çamurun yüzerek reaktörden çıktığı, buna bağlı olarak çamurun reaktör içinde alıkonma zamanının azalmasına yol açtığı bilinmektedir (Omil ve ark., 2003; Leitao ve ark., 2005). Literatürle uyumlu olarak bu çalışmada, OLR'nin 15 g KOİ/Lgün'e artması ile AKM artışı ve özellikle propiyonik asit olmak üzere, reaktör çıkışında uçucu yağ asitleri artışı ile KOİ giderme verimi % 40'ın altına kadar düşmüştür (Şekil 4.17). AF3 reaktöründe stabilitenin bozulduğu bu sürede KOİ giderimi % 30'a düşmüştür. OLR'nin 15 g KOİ/Lgün'lük değerinde, anaerobik reaktörler için en toksik uçucu yağ asiti olan propiyonatın birikimi gözlenmiş ve 100 mg/L'nin üzerine çıkmıştır. Mechichi ve Sayadi (2005), benzer sonucu rapor etmişlerdir.

Anaerobik filtrelerde uzun işletme sürelerinde filtrede tıkanma önemli bir sorundur (Jawed ve Tare, 2000; Parawira ve ark., 2006; Bodkhe ve ark., 2008; Poh ve Cong, 2009). Palmiye yağı atıksuları için 20 g KOİ/Lgün'de, mezbahane atıksuları için de 6 g KOİ/Lgün'de filtrede tıkanma sorunu ile karşılaşmıştır (Poh ve Cong, 2009). Bu çalışmada literatürle uyumlu olarak, teorik olarak 15 g KOİ/Lgün

organik yüklemenin yapıldığı, ancak debi salınımlarına bağlı olarak 20 g KOİ/Lgün OLR değerinin uygulandığı bu sürede reaktörde tıkanma gözlenmiştir.

4.2.3.6. Metan Üretimi

Özellikle yağ-gres içeren atık suların anaerobik koşullarda metana dönüşümü söz konusu ise, termofilik sıcaklık, yüksek reaksiyon hızı ve metan üretiminden dolayı tercih edilmektedir (Ann ve Forster, 2002; Cammarota ve ark.,2006; Poh ve Chong, 2009; Ferrer ve ark., 2010; Palatsi ve ark., 2010).



Şekil 4.18. AF3 Reaktörü günlük metan üretimi

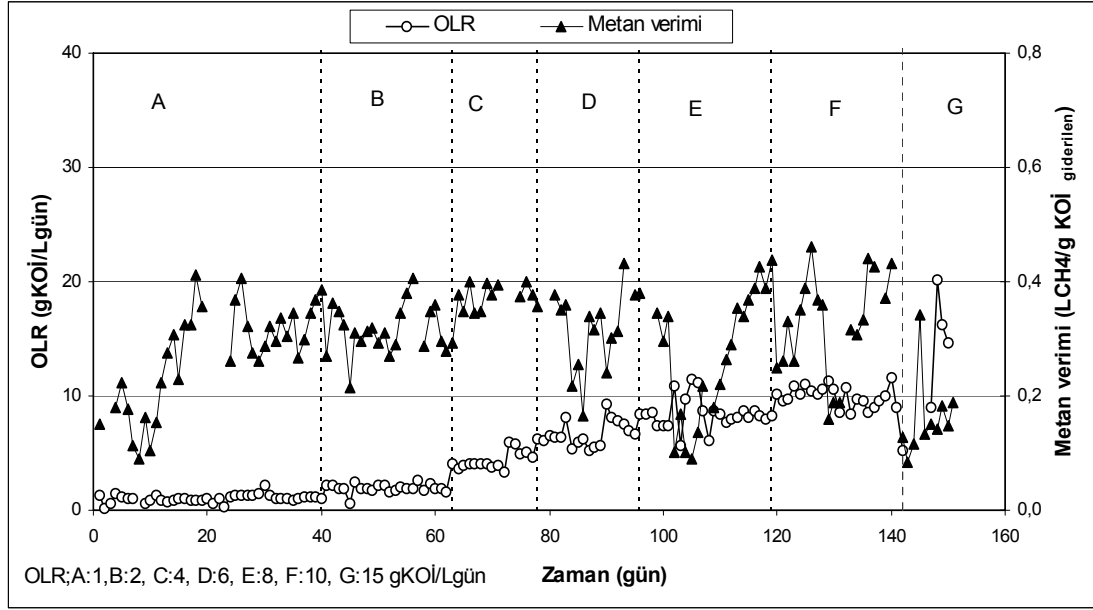
Termofilik sıcaklıkta işletilen AF3 reaktöründe, ilk günden itibaren metan üretimi gözlenmiş ve 22. günde ortalama 0,31 L/gün'ün üzerinde metan üretimi elde edilmiştir. Metan üretimi OLR artışı ile artmış, 1 g KOİ/Lgün'den sırası ile 2, 4, 6 g KOİ/Lgün'ye artan organik yüklemelerde ise ortalama 0,583, 1,388, 1,868 L/gün olarak elde edilmiştir (Şekil 4.18). Ön arıtma yapılmış kesimhane atıksularının yukarı akışlı anaerobik filtre reaktör ile parçalanabilirliğinin araştırıldığı bir çalışmada, OLR'nin 0,9'dan 3,6 g KOİ/Lgün'e artışı ile biyogaz üretimi 0,35'den 1,4

L/Lgün'e artarken, bu çalışmada benzer biçimde 0,31'den 1,50 L/Lgün'e artmıştır (Gannoun ve ark., 2009).

Kararlı hal fazları içinde en yüksek metan üretimi 6 g KOİ/Lgün'lük OLR değerinde, 2,88 L/gün olarak elde edilmiştir (Şekil 4.18). Alkol endüstrisi atıksularının, tam ölçekli termofilik anaerobik parçalayıcının kullanıldığı bir çalışmada, 6 g KOİ/Lgün OLR değerinde 1,9 L/Lreaktör gün metan üretimi elde edildiği bildirilmiştir (Vlissidis ve Zouboulis, 1993). Bu çalışma için aynı organik yüklemde daha yüksek (2.41 L/Lreaktör gün) metan üretimi elde edilmiştir.

1, 2, 4, 6 g KOİ/Lgün OLR değerlerinde, adaptasyon ve kararlı hal durumları için metan verimleri, yaklaşık sabit bir değerde sırası ile 0,323, 0,315, 0,369, 0,316 LCH₄/gKOİ_{giderilen} olarak elde edilmiştir (Şekil 4.19). Gannoun ve ark. (2009), bu çalışmada olduğu gibi OLR'nin 4,5 g KOİ/Lgün'e artması süresince metan üretiminin artışı ve metan veriminin bu süre boyunca yaklaşık olarak sabit olduğunu, ancak bu organik yüklemde aniden azalmaya başladığını bildirmişlerdir.

Yılmaz ve ark. (2008), kağıt sanayi atıksularının, termofilik sıcaklıklarda YAAF ile, 1,07-12,25 g KOİ/Lgün'lük organik yüklemelerde, 0,188 ile 0,317 LCH₄/gKOİ_{giderilen} metan verimleri elde ettiklerini bildirmişlerdir. Araştırmacılar en yüksek gaz üretimini 12,25 g KOİ/Lgün OLR değerinde yaklaşık 3 L/gün, en yüksek metan verimini ise 8,41 g KOİ/Lgün OLR'de 0,317 LCH₄/gKOİ_{giderilen} olarak rapor etmişlerdir. Bu çalışmada daha ilk yüklemde 0,323 LCH₄/gKOİ_{giderilen} metan verimi elde edilmiş ve artan organik yüklemelerde kararlı hal süresince belirgin bir değişim gözlenmemiştir. Çalışmada literatüre göre daha yüksek değerlerde elde edilen metan verimlerinin en önemli nedeni yağın indirgenerek metana dönüşüm oranının diğer substratlara göre oldukça yüksek olmasıdır (Pavlostathis ve Giraldo-Gomez,1991; Jeganathan, 2006).



Şekil 4.19. AF3 Reaktörü metan verimi

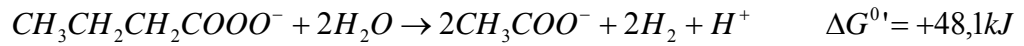
Organik yükün 8 g KOİ/Lgün'e çıkarılması ile metan verimi ve metan üretimi azalmış ve 0,2 LCH₄/gKOİ_{giderilen} olarak elde edilmiştir (Şekil 4.19). Şentürk ve ark. (2010), gıda endüstrisi atıksularının termofilik anaerobik kontak reaktörde, en yüksek biyogaz üretiminin 8 g KOİ/Lgün'lük organik yükleme değerinde elde edildiğini ve organik yük artışı ile metan üretiminin arttığını, ancak metan veriminin sabit kaldığını bildirmişlerdir. Bu çalışmada, literatürle uyumlu olarak, 8 g KOİ/Lgün OLR değerine kadar metan üretimi artarken metan verimi sabit kalmıştır. OLR'nin, debi salınımlarından dolayı, 10 g KOİ/Lgün'ün üzerine çıkması ile, asetik asitin yanı sıra propiyonik, izobütirik, bütirik, izovalerik asit çıkış suyunda gözlenmiş, bundan dolayı metan üretimi ve verimi aniden düşmüştür. Gaz üretimi organik yükteki artışla artmış, ancak metanojenler asetik asiti yeterince hızlı bir biçimde metana dönüştüremedikleri için azalmaya başlamıştır (Poh ve Chong, 2009). Reaktörün işletilmesi süresince, en yüksek metan üretimi 4,35 LCH₄/gün olarak tesbit edilmiştir. OLR'nin, 10 g KOİ/Lgün'e artırılması ile bu değer gözlenirken, hem ortalama metan üretimi hem de metan verimi azalmıştır.

OLR'nin 15 g KOİ/Lgün'e çıkarılması ile, metan üretimi 0,16 LCH₄/gün'e ve metan verimi 0,08 LCH₄/gKOİ_{giderilen}'e düşmüştür. Bu OLR değerinde, bir önceki

değere göre, daha düşük TA gözlenirken, reaktörün tüm işletme süresince en yüksek propiyonik asit 68 mg/L olarak gözlenmiştir. Propiyonik asit birikiminin metan üretimini engellediği, hatta prosesin durmasına neden olduğu bilinmektedir (Zehnder ve ark.,1980; Ahring ve ark., 1995; Lau ve Fang, 1997; Mechichi ve Sayadi, 2005).

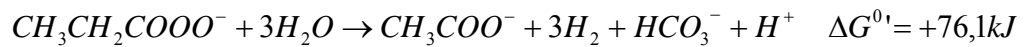
Anaerobik şartlar altında substratın metana dönüşümünde, asidojenler tarafından propiyonat ve bütirat oluşumu, ardından asetojenlerin bütiratın (reaksiyon 1) ve propiyonatın (reaksiyon 2) asetat ve H₂'e dönüşümü, nihai olarak da her ikisininde metana dönüşümü bilinmektedir (reaksiyon 3 ve 4).

Butirat kullanan asetojenler;



(Reaksiyon 1)

Propiyonat kullanan asetojenler;



(Reaksiyon 2)

Asetat kullanan metanojenler



(Reaksiyon 3)

Hidrojen kullanan metanojenler



(Reaksiyon 4)

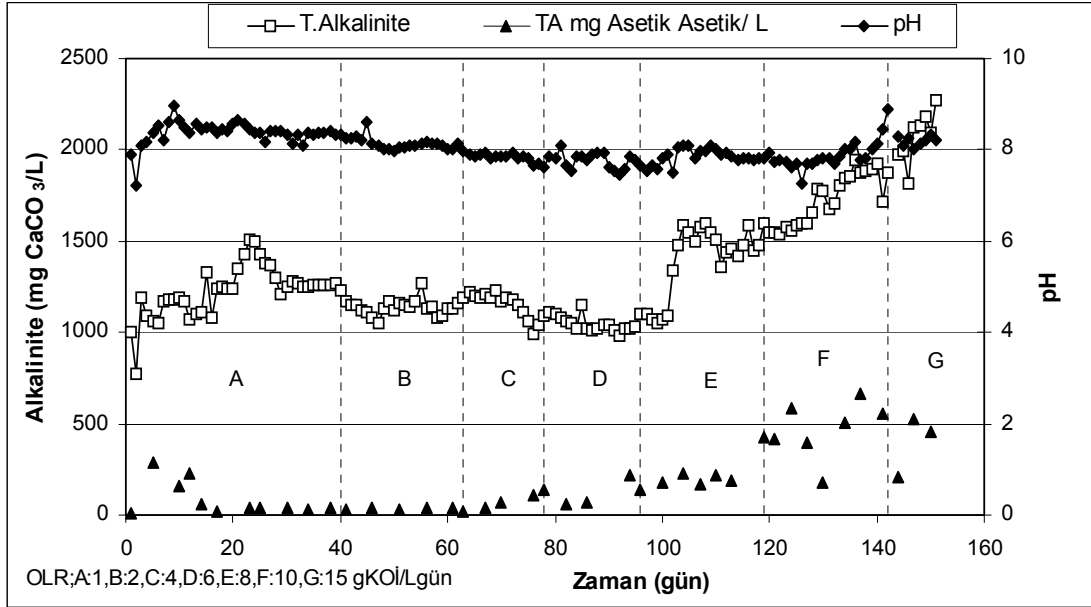
Serbest Gibbs enerjisi $\Delta G^{0'}$ 'in pozitif (+) olması, reaksiyon 1 ve 2'nin normal şartlar altında gerçekleşmeyeceğini ve propiyonatın daha az asetat eldesi için daha çok enerjiye ihtiyaç duyduğunu göstermektedir. Her iki reaksiyon içinde, ürünleri oldukça düşük konsantrasyonlara düşmeden gerçekleşemez. Hidrojen veya asetatın ortamdaki konsantrasyonlarının azalması durduğu anda, 1. ve 2. reaksiyonlar inhibe olur ve ortamda uçucu yağ asiti birikimi sonucu pH ve metan üretiminde azalma,

nihayetinde de parçalanma prosesinin durmasına neden olur (Zehnder ve ark.,1980; Lau ve Fang, 1997). Araştırmacılar asetat üretiminde bütirat parçalanmasının propiyonat parçalanmasından daha hassas olduğunu vurgularken, bu çalışmada OLR' nin 15 gKOİ/L gün'lük değerinde, propiyonik asitin yanı sıra butirik asitin de birikiminin gözlenmesi, metan üretiminin azalmasının nedenini de açıklamaktadır.

4.2.3.7. AF3 Reaktörü Performans Parametreleri

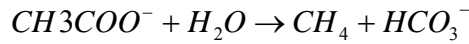
Stabil pH, düşük TA değeri, yüksek gaz üretimi hem mezofilik hem de termofilik sıcaklıklarda işletilen anaerobik reaktörler için asit üreten ve tüketen bakterilerin verimlerini gösterir (Kim ve ark., 2002).

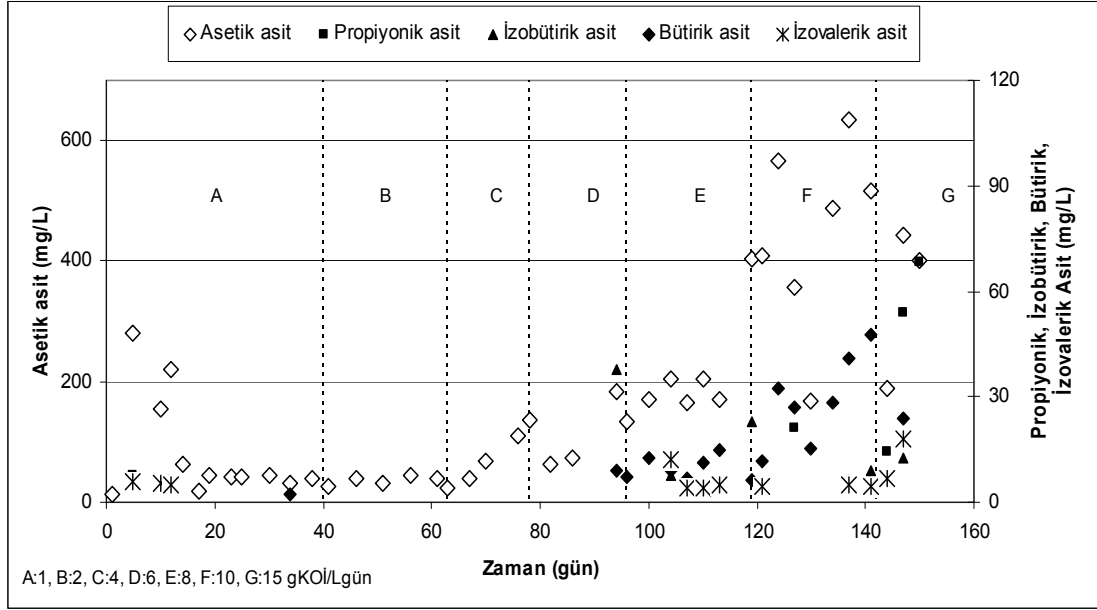
Termofilik sıcaklıkta işletilen AF3 reaktörü için adaptasyon süresinde önce TA değeri, 280 mgAA/L'ye artmıştır. Asetik asit ile birlikte, çok düşük konsantrasyonlarda, propiyonik ve izovalerik asit gözlenmiştir (Şekil 4.21). Aynı zamanda, düşük KOİ giderimi ve metan üretimi, metan bakteri veriminin iyi olmadığını göstermektedir. Ancak 17. günde toplam asit değerinin 20 mg/L'ya düşmesi ile metan üretimi ve verimi artmış adaptasyon süresi başarı ile tamamlanmıştır. Asit üretiminin, metan üretiminden fazla olduğu bu tipik durum, organik yüklemelerin artışında olduğu gibi adaptasyon süresinde de gözlenmiştir (Borja ve Banks, 1995; Mustapha ve ark., 2003).



Şekil 4.20. AF3 Reaktörü Reaktörü pH, T.Alkalinite ve TA ilişkisi

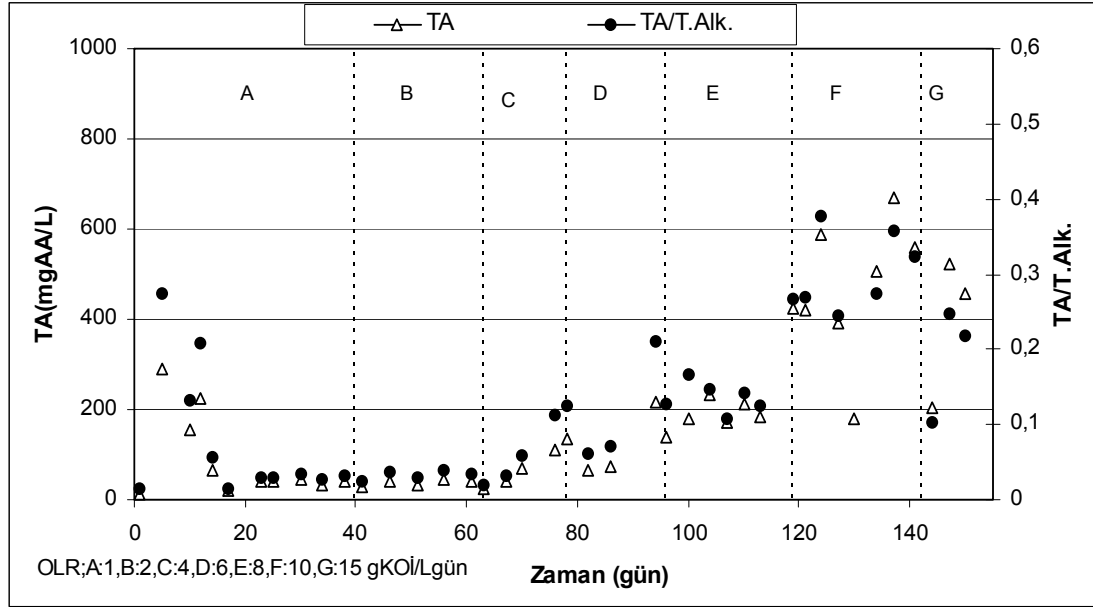
1 g KOİ/Lgün OLR değerinde toplam asit değerinin azalması ile toplam alkalinite değeri 1500'den 1200 mgCaCO₃/L azalmıştır. Ancak özellikle 8 g KOİ/Lgün OLR değerinden başlayarak alkalinite 1000'den 2000 mgCaCO₃/L'ye ve üzerinde toplam alkalinite değerinde artış gözlenmiştir. Aşağıda verilen reaksiyonda görüldüğü gibi asetat kullanan metanojenlerin metan üretimi sırasında ortamda bikarbonat artışı bilinmektedir. Adaptasyon fazında toplam alkalinite değerinde artış ve asetik asit konsantrasyonunun azalması literatürde verilen reaksiyonla uyumlu olarak bu çalışmada da gözlenmiştir (Zehnder ve ark.,1980; Lau ve Fang, 1997; Zhengkai, 2004).





Şekil 4.21. AF3 reaktörü uçucu yağ asitleri

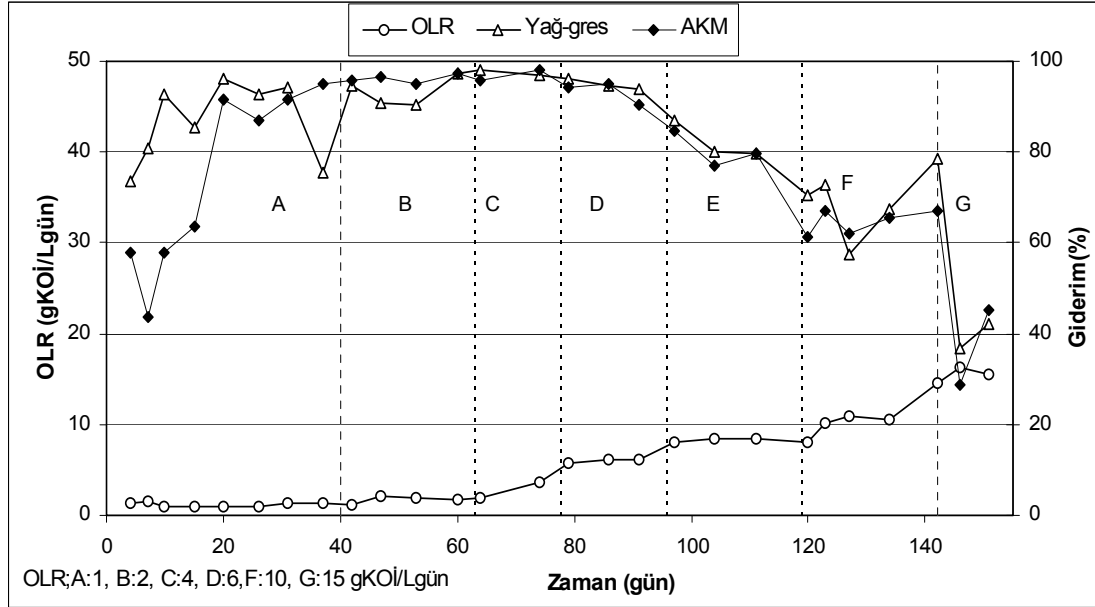
2, 4 ve 6 g KOİ/Lgün OLR değeri kararlı hal durumunda, toplam alkalinite değeri 1000-1500 mgCaCO₃/L aralığındadır. Bu değer, TA ve biyogaz bileşiminden reaktör içinde kısmi olarak çözünen CO₂'i tamponlayarak, pH'ın metanojenler için uygun aralıkta kalmasını sağlamıştır. TA/T.Alkalinite değeri, 0,2 değerinin üzerine çıkmış, ancak reaktörün stabilitesini etkilememiştir. Anaerobik reaktörler için önemli bir değer olan TA/T.Alkalinite oranı, bu çalışmada 0,4 değerinin altında kalmıştır (Şekil 4.23). OLR'nin 1-6 g KOİ/Lgün'lük değerinde, reaktör, KOİ giderme verimleri, metan gazı üretimi ve performans parametreleri açısından, kararlı haldedir.



Şekil 4.22. AF3 Reaktörü TA ve TA/Talk. ilişkisi

AF3 reaktörü için, organik yükleme oranlarındaki artışla, KOİ ve metan gazı üretiminin yanı sıra, giriş ve çıkış atıksularında yağ-gres ve AKM takibi de yapılmıştır. Adaptasyon fazında 20 güne kadar, yağ-gres giderme verimi % 35'den % 90'a, AKM giderme verimleri ise % 20'den % 90'a artış göstermiştir. Bu artış KOİ giderme verimi ile paraleldir. 8 g KOİ/Lgün'lük OLR değerinde, hem yağ-gres hem de AKM giderim verimleri % 80'in, 15 g KOİ/Lgün OLR değerinde ise, % 60'ın altına düşmüştür (Şekil 4.23). Termofilik sıcaklıkta anaerobik asidojenik reaktörlerde OLR'nin 4'den 24 g KOİ/Lgün'ye artması ile yağ giderim veriminin % 46,1'den 18,9'a azaldığı bildirilmiştir (Yu ve ark.,2002). Bu çalışmada da, 4 g KOİ/Lgün'lük OLR değerinde % 90 yağ-gres giderme verimi elde edilmiştir. Bu değer literatürde karşılaşınlardan yüksektir.

OLR'nin 8 g KOİ/Lgün'e artırılması ile, giriş suyundaki yağ-gres konsantasyonu kademeli olarak 2000 mg/L'nin üzerine çıkmıştır. Bu değer, anaerobik reaktörler için, literatürde karşılaşılan konsantrasyonların üzerindedir. Bu nedenle, yağ-gres giderme verimleri bu organik yükleme değerinde % 80'in altına düşmüştür. Organik yükleme oranının 10 g KOİ/Lgün'e artması ile, 3400 mg/L yağ-gres içeren atıksu verimin % 60'a düşmesine neden olmuştur.



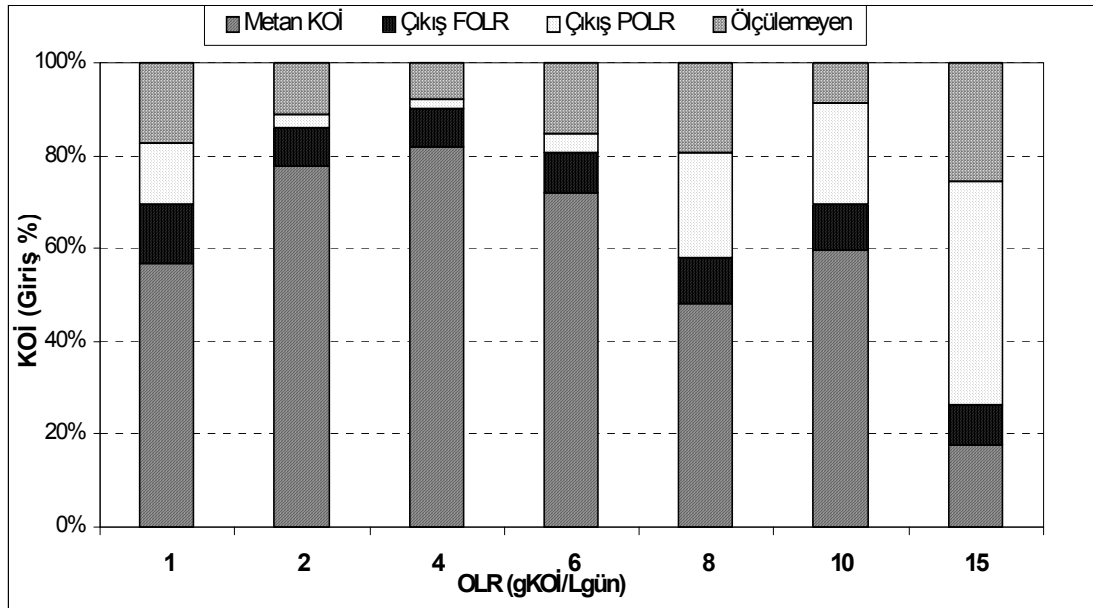
Şekil 4.23. AF3 Reaktörü Yağ-gres ve AKM giderim verimleri

AF3 reaktöründe organik yükün 1'den 15 g KOİ/Lgün'e artışı ile, yağ-gres ve AKM giderim verimi de literatürle uyumlu olarak azalmıştır. 15 g KOİ/Lgün'lük OLR değerinde, yağ-gres ve AKM giderim verimleri sırasıyla % 37 ve % 30 olarak elde edilmiştir. Palmiye yağı atıksularının arıtılmasında, 1,6 g KOİ/Lgün'lük OLR değerinde, % 90 yağ-gres giderme verimi elde edilirken, OLR değerinin 5,33 g KOİ/Lgün'e artışı ile % 40'a düştüğü bildirilmiştir (Faisal ve Unno, 2001). Ancak bu çalışmada, benzer verimler 15 g KOİ/Lgün gibi daha yüksek OLR değerinde elde edilmiştir.

8 g KOİ/Lgün'lük OLR değerinden başlayarak 15 g KOİ/Lgün OLR değerine kadar, organik yük artışı ile, reaktörde biriken ve büyük bir kısmı yağ-gres olan katı maddelerle beraber biyokütle kaybı gözlenmiştir. Reaktörden yüzerek uzaklaşan ve çıkış suyunda hacimce % 0,4-12,5 arasında olan bu katı maddeler çıkış suyunun KOİ, AKM ve yağ-gres içeriğinin artmasına ve sonuçta giderme verimlerinin düşmesine neden olmuştur. Hem çözülmüş katılar, hem de askıda katı maddelerin artmasına neden olan organik yük artışı, uçucu yağ asitleri birikimi, pH ve alkalitenin düşmesi, biyogaz üretiminin ve bileşiminin değişimi ile birlikte bazen de reaktörden çamur yıkanmasına neden olmaktadır (Leitao ve ark., 2006).

4.2.3.8. KOİ-Metan İlişkisi

AF3 reaktörünün işletilmesi süresinde, 1 g KOİ/Lgün OLR'de, giren organik yükün yaklaşık % 57'si metana dönüşmüştür. Reaktöre giren organik maddenin, % 13'lük bir kısmı çözülmüş formda, diğer % 13'lük kısmı ise partiküler formda, çıkış suyunda ölçülmüştür. Reaktöre giren organik maddenin % 17'lik bir kısmı ise çıkış suyunda ölçülememiştir (Şekil 4.24). Biyokütlenin atıksuya adaptasyonunu da içine alan bu süreçte, ölçülemeyen organik maddenin reaktörün içinde birikmeye başlayan ve/veya biyokütleyle dönüşen oran olduğu düşünülmektedir. Organik yükün 2 g KOİ/Lgün'e artırılması ile, reaktöre giren organik maddenin % 80'e yakını indirgenerek metana dönüşmüştür (Şekil 4.24).



Şekil 4.24. AF3 Reaktörü organik yük dengesi

Kararlı hal durumunun korunduğu 2, 4, 6 g KOİ/Lgün'lük OLR değerlerinde, giren organik maddenin % 60 ila 80'i biyogaz bileşiminde metan olarak, % 2-4'ünün partiküler formda, % 8,5'i çözülmüş formda çıkış suyunda tespit edilmiştir. OLR'nin 8 g KOİ/Lgün'e artması ve kararlı halin bozulması ile birlikte, çıkış suyunda partiküler KOİ'nin arttığı gözlenmiştir.

10 g KOİ/Lgün'lük OLR değerinde, reaktöre giren organik maddenin % 60'ı metana indirgenirken, 15 g KOİ/Lgün OLR'de % 48'i çıkış suyunda partiküler formda ölçülmüştür. Metana dönüşen kısım sadece % 18'lik bir kısım olmuştur.

AF3 reaktörünün işletilmesi süresinde, 1, 2, 4, 6 g KOİ/Lgün'lük OLR değerlerinde, giren organik maddenin % 60-80'inin, metana dönüştüğü gözlenmiştir (şekil 4.24). 8, 10, 15 g KOİ/Lgün'lük OLR değerlerinde ise, giren organik maddenin % 20-60'ının metana dönüştüğü gözlenmiştir. Bu sürede, çıkış suyunda partiküler KOİ artmıştır. Çıkış suyunda partiküler KOİ'nin artmasının nedeni, 8-15 g KOİ/Lgün OLR değerinde, reaktörde biriken ve büyük bir kısmı yağ-gres olan katı maddeler ve biyokütledir. Yağlı atıksuların YAÇÖR sistemlerinde artılmasının incelendiği bir çalışmada, özellikle OLR'nin 5 g KOİ/Lgün'e yükselmesi ile reaktörden çamurun yüzerek uzaklaştığı ve reaktörün içindeki çamur hacminin 1 ile 3L arasında azaldığı bildirilmiştir (Jeganathan, 2006).

Bu çalışmada, işletme süresi boyunca, reaktöre giren toplam organik madde (OM) 863,99 g iken, çıkan OM 272,72 g'dır. İndirgenerek metana dönüşen OM ise 454,723 g'dır. 136,56 g organik madde ise ölçülememiştir. Reaktörde giderilen organik yükün, % 77'si metana dönüşmüştür. Kalan % 23'lük kısmın ise reaktörde biriken ve/veya biyokütleyle dönüşen miktar olduğu düşünülmektedir

4.2.4. AF2 ve AF3 Reaktörlerinin Karşılaştırılması

Endüstriyel atıksuların arıtılmasında kullanılan birçok anaerobik reaktör için geleneksel mezofilik şartlar tercih edilmektedir. Ancak bazı endüstriler, özellikle bitkisel yağ sanayi, kahve üretimi, konserve, alkollü içki üretimi, dondurma gibi gıda endüstrisi atıksuları yüksek sıcaklıklarda (70-90°C) deşarj edilirler. Bu atıksuları mezofilik şartlarda arıtmak ön soğutma masrafını da beraberinde getirir. Diğer taraftan, termofilik şartlarda anaerobik parçalanma prosesinde metanojenlerin büyüme hızlarının mezofilik koşullarda bulunan bakterilere göre 2-3 kat daha yüksek olduğu ve yüksek organik yükleme oranlarında daha uzun süre işletildiği bilinmektedir (van Lier, 1996; Ahn ve Forster, 2000; Ferrer ve ark., 2010). Aynı zamanda yağlı atıksuların termofilik şartlarda biyolojik arıtımında, hidrofobik

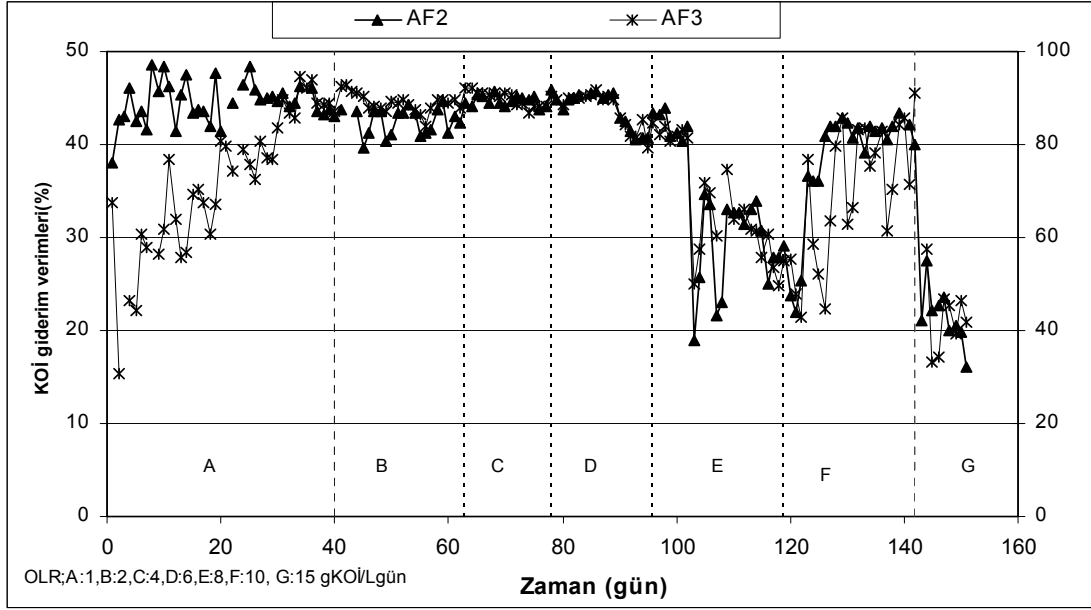
bileşiklerin yüksek sıcaklıklarda birçok fiziksel özelliklerinin değişimi ile bakteriler ve enzimleri için daha çok kabul edilebilir oldukları da bilinmektedir (Thomas, 1987; Commarota ve Freire 2006). Dolayısıyla bu atıksular için termofilik koşullarda arıtma daha avantajlıdır (Perez ve ark., 1997; Ahn ve Forster, 2000; Yu ve ark.,2002; Mustapha ve ark.,2003; Yılmaz ve ark.,2008; Şentürk ve ark.,2010).

Mezofilik koşullarda işletilen AF2 reaktörü ile termofilik koşullarda işletilen AF3 reaktörlerinin performanslarının değerlendirilmesi için iki reaktörün KOİ giderme verimlerinin yanı sıra metan verimleri, çıkış KOİ ve TA konsantrasyonları, yağ-gres, AKM giderim verimleri grafiklerle tartışılmıştır (Şekil 4.25, 26, 27, 28, 29, 30). 1, 2, 4, 6 g KOİ/Lgün OLR değerleri her iki reaktör için de adaptasyon ve kararlı hal şartları olarak değerlendirilirken, 8, 10 ve 15 g KOİ/Lgün OLR değerleri kararlı halin bozulduğu durumlardır.

4.2.4.1. KOİ Giderimi ve Metan Üretimi

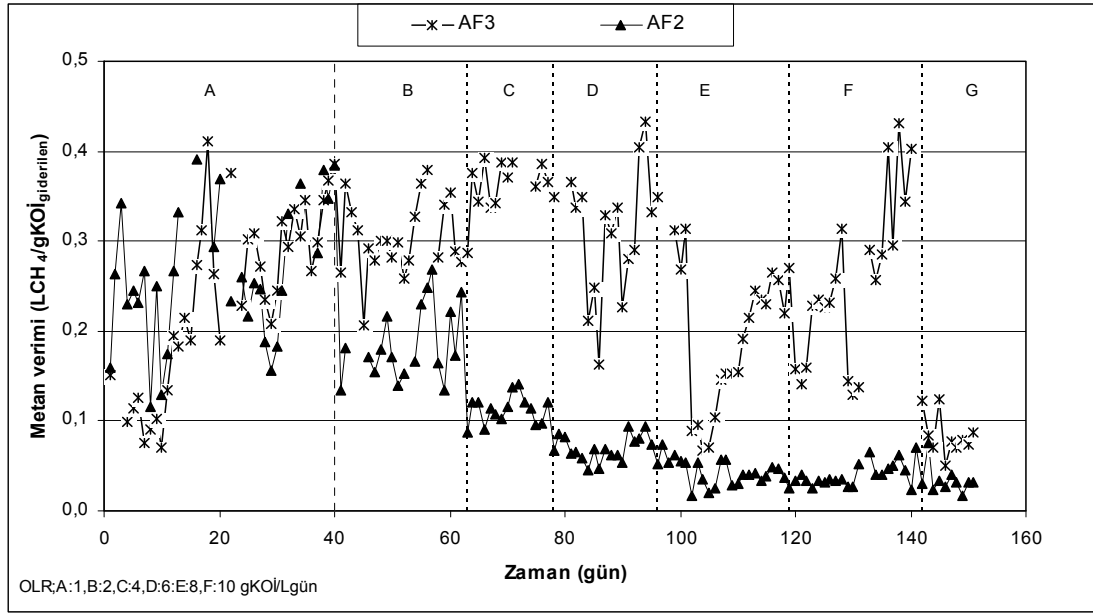
AF2 ve AF3 reaktörlerinin performanslarının değerlendirilmesinde tek başına KOİ giderme verimleri yeterli değildir. Literatürde termofilik ve mezofilik reaktörlerin özellikle biyogaz verimleri, performansları ve birbirlerine göre üstünlükleri ile ilgili çelişkiler bulunmaktadır (Dinsdale ve ark., 1996; Duran ve Speece, 1997; Ahn ve Forster, 2002; Patel ve Madmwar, 2001; Kim ve ark., 2002; Yang ve ark., 2008). Bu nedenle her iki reaktör içinde KOİ giderme verimleri ve metan verimleri birlikte tartışılmıştır.

Adaptasyon süresinde KOİ giderim verimleri 34. günden itibaren her iki reaktör için de % 90'ın üzerine çıkmıştır. OLR'nin 2, 4, 6 g KOİ/Lgün'lük kararlı şartları süresinde ise % 80'in altına düşmemiştir (Şekil 4.25). Anerobik biyofilm reaktörlerin start-up ve işletme kontrolünün araştırıldığı bir çalışmada, OLR artışlarında % 80 KOİ giderim verimleri minimum performans verimleri olarak kabul edilmiştir (Escudie ve ark., 2011). Bu çalışmada, AF2 ve AF3 reaktörlerinin her ikisi için de, 2, 4 ve 6 g KOİ/Lgün OLR değerlerinde literatürle uyumlu olarak % 80'in üzerinde KOİ giderme verimleri elde edilmiştir.



Şekil 4.25. AF2 ve AF3 Raektörleri KOİ giderme verimleri

Yang ve ark. (2008), gliserin içeren sentetik atıksuyun mezofilik ve termofilik anaerobik şartlarda parçalanabilirliği ve metan üretimini inceledikleri bir çalışmada, düşük OLR'de mezofilik şartlar altında çözünmüş organik madde giderim veriminin termofilik şartlar altında çalıştırılan reaktöre göre daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir. Adaptasyonun gerçekleştiği 1 g KOİ/Lgün OLR değerinde, AF2 reaktöründe AF3 reaktörüne göre literatürle uyumlu olarak daha yüksek ve stabil KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Termofilik koşullarda palmye yağı atıksularının anaerobik filtre reaktörde işletmeye alma stratejilerinin araştırıldığı bir çalışmada, 0,1-0,5 g KOİ/Lgün OLR değerinde % 94 KOİ giderme veriminin elde edilmesinin 10 hafta sürdüğü bildirilmiştir (Mustapha ve ark., 2003). Bu çalışmada termofilik aralıkta çalıştırılan AF3 reaktöründe daha kısa bir zaman diliminde (30 gün) % 95 KOİ giderme verimi elde edilmiştir.



Şekil 4.26. AF2 ve AF3 Reaktörleri metan verimleri

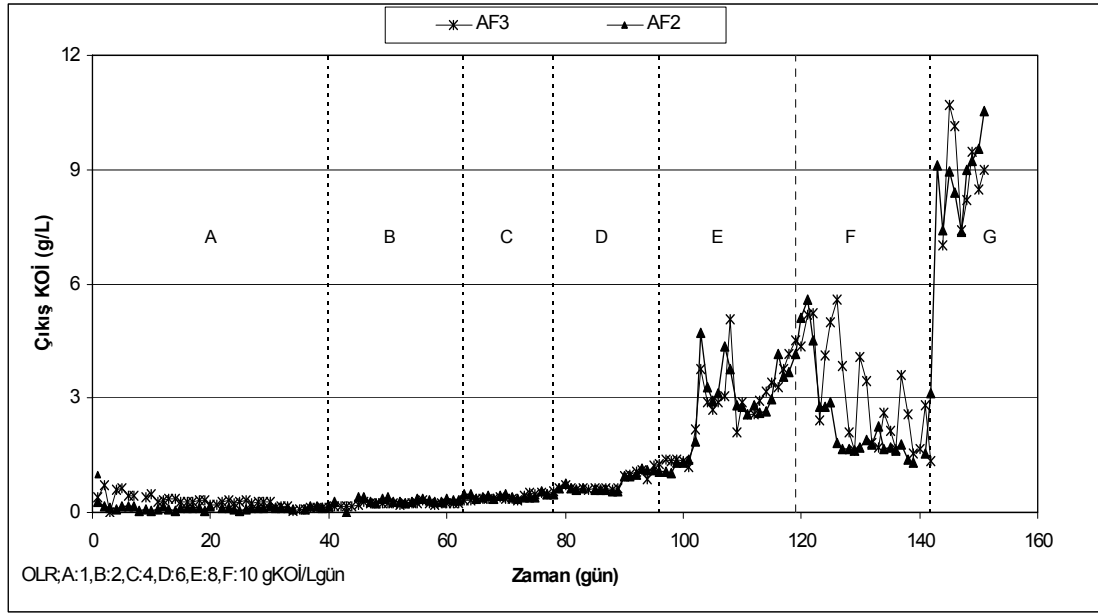
OLR'nin 2, 4, 6 g KOİ/Lgün'e arttırıldığı OLR değerlerinde, her iki reaktör için KOİ giderme verimleri benzer olsada, metan verimleri açısından durum farklıdır. Bu fazlarda AF2 reaktörü için metan verimi azalmış ve çalışma boyunca en yüksek metan verimi AF3 reaktöründe, 6 g KOİ/Lgün'de, 0,433 LCH₄/gKOİ_{giderilen} olarak elde edilmiştir (Şekil 4.26). Petrokimya atıksularının 25, 37, 45 ve 55 °C sıcaklıklarda anaerobik filtre reaktörler ile arıtma performanslarının araştırıldığı bir çalışmada (Patel ve Madamwar, 2001), 3,6-21,7 g KOİ/Lgün OLR'de en yüksek KOİ giderimi (% 90) mezofilik koşullarda elde edilirken, en yüksek metan verimi, bu çalışmada olduğu gibi, termofilik koşullarda çalıştırılan reaktörde 6 g KOİ/Lgün OLR'de elde edilmiştir. Ancak araştırmacılar tüm reaktörler arasında en iyi atıksu stabilizasyonu ve en iyi reaktör stabilitesinin 37 °C'de işletilen mezofilik reaktörde gözlendiğini bildirmişlerdir. Tam karışimli tank reaktörlerin, 15 saatlik hidrolik alıkonma sürelerinde performanslarının incelendiği diğer bir çalışmada ise, mezofilik sıcaklıkta çalışan reaktörün çıkış suyu KOİ konsantrasyonu 2900 mg/L iken, termofilik sıcaklıkta çalışan reaktörün çıkış suyu KOİ konsantrasyonu 3500 mg/L olarak bildirilmiştir (Duran ve Speece 1997; Ahn ve Forster, 2000). Bu çalışmada, termofilik AF3 reaktörü çıkış suyu KOİ konsantrasyonu değerleri, 2-4-6-8 ve 15 g KOİ/Lgün OLR değerlerinde AF2 reaktörüne göre daha düşük tespit edilmiştir. 1 ve

10 g KOİ/Lgün organik yükleme oranlarında, mezofilik AF2 reaktörü çıkış suyu KOİ konsantrasyonu daha düşüktür. Bu şartlarda AF3 reaktöründe uçucu yağ asiti konsantrasyonları AF2 reaktörüne göre daha yüksektir. Termofilik koşullarda işletilen reaktörlerin uçucu yağ asiti konsantrasyonu, pH gibi çevre koşullarına karşı hassasiyetlerinin fazla olması bu durumu açıklamaktadır. (Ahn ve Forster, 2002).

Her iki reaktör için de stabilitenin bozulduğu 8, 10, 15 g KOİ/Lgün OLR değerlerinde, KOİ giderme verimleri açısından benzer azalmalar gözlenirse de, özellikle 15 g KOİ/Lgün OLR'de, AF3 reaktörü çıkış suyu KOİ konsantrasyonunda dalgalanmalar, KOİ giderme ve metan verimlerini etkilemiştir (Şekil 4.27). Bu durumda, AF3 reaktörü çıkış suyunda KOİ konsantrasyonundaki dalgalanmalar, AF3 reaktöründe debi salınımları nedeni ile AF2 reaktörüne göre daha yüksek OLR değerleri oluşmasına neden olmuştur.

AF3 reaktöründe elde edilen metan verimi (0,331 LCH₄/gKOİ_{giderilen}) AF2 reaktöründe elde edilene göre (0,040 LCH₄/gKOİ_{giderilen}) yaklaşık 10 kat yüksektir. Birçok araştırmada, özellikle yüksek organik yüklemelerde, termofilik reaktörlerin biogaz verimleri açısından üstün olduğu bilinmektedir (Yılmaz ve ark., 2008; Ferrer ve ark.,2008; Palatsi ve ark., 2009; Oh ve Martin, 2010).

15 g KOİ/Lgün'lük organik yükleme, hem AF2 hem de AF3 reaktörü için, KOİ giderme verimlerinin % 40'ın altına ve metan verimlerinin de sırası ile 0,034, 0,084 LCH₄/gKOİ_{giderilen}'e düşmesine neden olmuştur. Debi ve konsantrasyondaki dalgalanmaların anaerobik reaktörlerin giderim verimlerini kötü etkilediği bilinmektedir (Leitao ve ark., 2006). Özellikle 15 g KOİ/Lgün OLR'de, debi salınımlarından dolayı organik yükleme oranları her iki reaktör içinde 15 g KOİ/Lgün'ün üzerine çıkmış ve giderim verimlerini etkilemiştir. Bu şartlarda AF2 reaktöründe çıkış suyunda hacimce % 2,5, AF3 reaktöründe ise % 0,4-12,5 oranında çoğu yağlı maddelerle birlikte çamurun yüzerek reaktörden çıktığı gözlenmiştir.



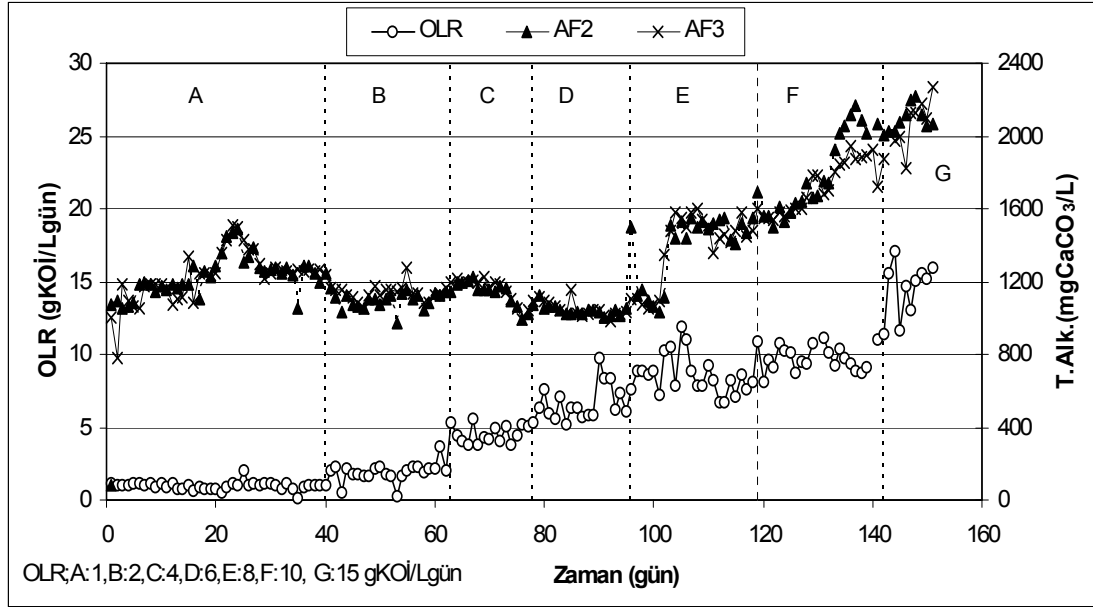
Şekil 4.27. AF2 ve AF3 reaktörleri çıkış KOİ

Bu çalışmada, 15 g KOİ/Lgün organik yükleme oranında her iki reaktörde de tıkanmalar gözlenmiştir. Yüksek AKM içeriğine sahip atıksularla yüksek organik yükleme oranlarında her iki reaktörde de gözlenen tıkanmaların önlenmesi için teknik çözümler (reaktör dizaynı veya temizleme vb.) gereklidir (Escudie ve ark., 2011). Hem çözünmüş katılar, hem de askıda katı maddelerin artışına neden olan organik yük artışı, uçucu yağ asitleri birikimi, pH ve alkalitenin düşmesi, biyogaz üretiminin ve bileşiminin değişimi ile birlikte bazen de reaktörden çamur yıkanmasına neden olmaktadır (Leitao ve ark., 2006).

4.2.4.2. Reaktör Performans Parametreleri

Aniden değişen hidrolik ve organik yükleme oranlarında, aşırı yüklemelerde anaerobik reaktörlerde uçucu yağ asiti birikimi, alkalinite ve pH'daki değişimler tipik reaktör tepkisidir (Leitao ve ark.,2006). Mezofilik ve termofilik koşullarda işletilen AF3 ve AF2 reaktörlerinin her ikisinde de OLR'deki değişimlere bağlı olarak reaktör içinde TA konsantrasyonu, 600 mgAA/L değerine kadar çıkarak asetik asitin yanı sıra propiyonik, izobütirik, bütirik ve izovalerik asitlerin birikimi ve 1000 mgCaCO₃/L'nin altında T.Alkalinite değerleri tespit edilmiştir (Şekil 4.28). Bu

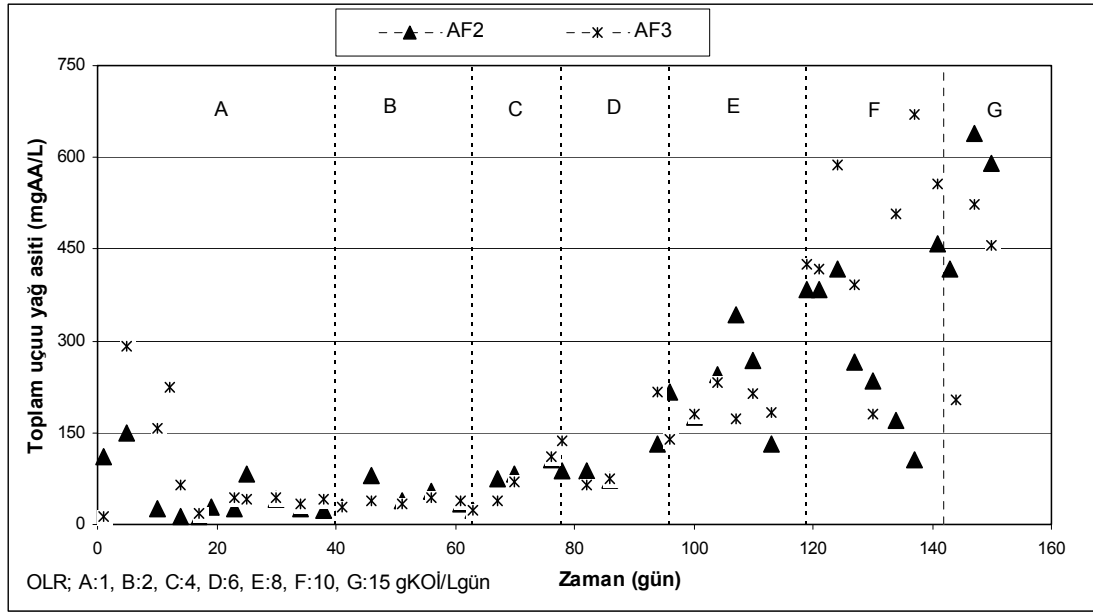
performans parametrelerinin yanı sıra TA/T.A oranı her iki reaktör için de 0,4'ün altında kalmıştır.



Şekil 4.28. AF2 ve AF3 Reaktörleri T.Alkalinite

Yu ve ark. (2002), sentetik mandıra atıksularının asit reaktörlerinde mezofilik ve termofilik sıcaklıklarda 4-24 g KOİ/Lgün'lük artan organik yüklemelerde karbonhidrat, protein ve yağın asitleşmelerini incelemişlerdir. Yu ve ark. (2002), termofilik reaktörün mezofilik reaktöre göre yüksek substrat dönüşüm hızının biyogaz üretme hızı olduğunu, ancak asitleşme dereceleri arasında bir fark olmadığını bildirmişlerdir. Bu çalışmada mezofilik sıcaklık koşullarında çalışan AF2 reaktörü için TA konsantrasyonu adaptasyonun gerçekleştiği 1 g KOİ/Lgün OLR değerinde, 150 mgAA/L ve 10 g KOİ/Lgün OLR değerinde ise 450 mgAA/L iken, termofilik AF3 reaktöründe ise sırası ile 300 mgAA/L ve 630 mgAA/L değerleri ile literatürle uyumlu olarak daha yüksek konsantrasyonlar gözlenmiştir. OLR'nin 15 g KOİ/Lgün'e arttırıldığı fazda debi salınımlarından dolayı her iki reaktör de şok yüklemelerle karşılaşmış ve uçucu yağ asiti birikimi gözlenmiştir. Özellikle 10 g KOİ/Lgün OLR değerinde atıksudaki yağ-gres konsantrasyonları yaklaşık 3,5 g/L'ye kadar artmıştır. Bu şartlardan termofilik sıcaklıkta çalıştırılan reaktör daha çok

etkilenmiştir. Termofilik koşullarda çalıştırılan reaktörlerin mezofilik koşullarda çalıştırılanlara kıyasla daha hassas oldukları bilinmektedir. Bu çalışmada, stabilitenin bozulduğu şartlarda aynı durum gözlenmiştir (Ahn ve Forster, 2002).

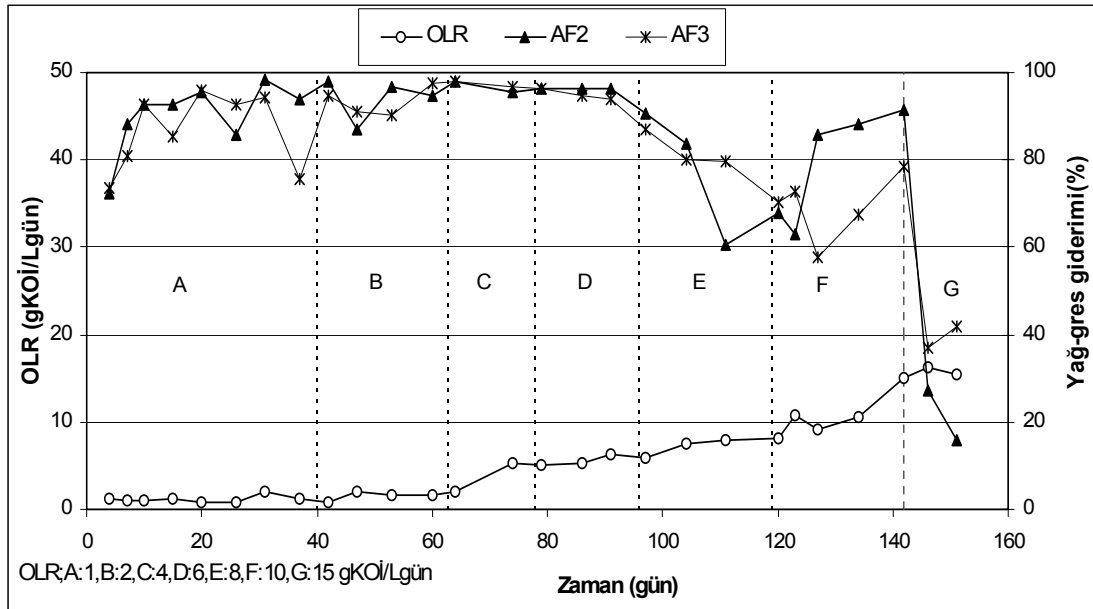


Şekil 4.29. AF2 ve AF3 Reaktörleri TA değerleri

10 g KOİ/Lgün OLR değerinde, termofilik parçalayıcıda TA değerinin yüksek olduğu gözlenirken, 15 g KOİ/Lgün OLR değerinde bu durum değişmiştir. Asetik asit, propiyonik asitle birlikte butirik ve izovalerik asit konsantrasyonları AF2 reaktöründe AF3'e göre yaklaşık iki kat artmıştır. Kağıt sanayi atıksularının mezofilik ve termofilik koşullarda anaerobik filtre reaktörde arıtma performanslarının incelendiği bir çalışmada, 12 g KOİ/Lgün OLR değerinin üstünde mezofilik parçalayıcılarda uçucu yağ asiti konsantrasyonunun termofilik parçalayıcılara göre daha yüksek olduğu bildirilmiştir (Yılmaz ve ark., 2008). Bu çalışmada 15 g KOİ/Lgün OLR değerinde, TA'nın yanı sıra literatürle uyumlu olarak, propiyonik asit ve bütirik asit konsantrasyonları da mezofilik AF2 reaktöründe daha yüksektir. Bütirik asit konsantrasyonu AF2 reaktöründe 56, 24 mg/L iken, AF3 reaktörlerinde 24 mg/L'dir. Mezofilik ve termofilik koşullarda anaerobik filtre reaktörlerin performanslarının araştırıldığı bir çalışmada, 12,4 g KOİ/Lgün OLR değerinde, mezofilik şartlarda çalıştırılan reaktörde bütirik asit

konsantrasyonu artışı ile biyogaz verimi ve KOİ giderme veriminin azaldığı bildirilmiştir (Ahn ve Forster, 2000).

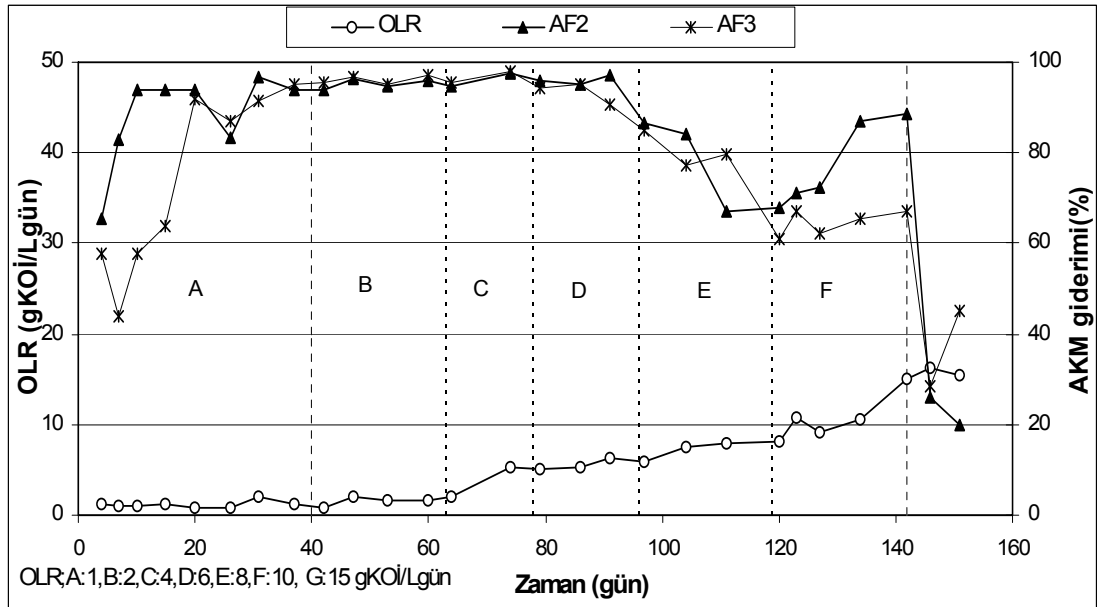
Yağ-gres verimleri açısından AF2 ve AF3 reaktörleri arasında adaptasyon ve kararlı hal durumunda hemen hemen hiç fark yoktur. Her iki reaktörde de 6 g KOİ/Lgün'lük organik yüklemelerden sonra yağ-gres giderim verimi azalmıştır. OLR'nin 10 g KOİ/Lgün değerinde, gözlenen iyileşme ile birlikte artmış, ancak 15 g KOİ/Lgün'de KOİ giderme ve metan verimleri ile birlikte azalarak, AF2 için % 20'nin altına, AF3 reaktörü için ise % 40'lara kadar düşmüştür (Şekil 4.30).



Şekil 4.30. AF2-AF3 Yağ-gres giderim verimleri

Yu ve ark. (2002), mezofilik ve termofilik koşullarda anaerobik asidojenik reaktörde farklı substratların giderim verimlerini araştırdıkları bir çalışmada, işletme sıcaklığının artırılması ile karbonhidrat, protein ve lipit indirgenme verimlerinin aynı ve sıcaklığın substrat dönüşümüne çok az etkisi olduğunu vurgulamışlardır. Araştırmacılar, 4 g KOİ/Lgün OLR için % 46,9, 24 g KOİ/Lgün OLR için ise % 19,8 lipit verimi bildirmişlerdir. Bu çalışmada da literatürle uyumlu olarak organik yükün artması ile yağ-gres giderim veriminin azaldığı tesbit edilmiştir. Yağ-gres içeriği yüksek atıksuların anaerobik parçalanması sırasında, reaktörün içinden çamurun yüzmesi ile parçalanma durur (Vidal ve ark., 2000).

Termofilik koşullarda aktif çamur sisteminde 77 g/L KOİ ve 17 g/L lipit içeren yün temizleme atıksularından % 15-20 arasında KOİ giderimleri bildirilmiştir (Becker ve ark., 1999). Bir diğer çalışmada ise, % 20-30 arasında yağ-gres giderimleri elde edildiği ve bu verimlerin mezofilik sistemlere göre oldukça yüksek olduğu bildirilmiştir (Cammarota ve Freire, 2006). Bu çalışmada, literatürle uyumlu olarak, 15 g KOİ/Lgün OLR değerinde AF3 reaktöründe, AF2 reaktörüne göre daha yüksek organik yükleme oranları ve yağ-gres konsantrasyonlarında daha yüksek giderim verimleri elde edilmiştir.



Şekil 4.31. AF2 ve AF3 Reaktörü AKM giderim verimleri

Bu çalışmada AF2 ve AF3 reaktörlerinin işletilmesi süresinde 15 g KOİ/Lgün OLR değerinde, her iki reaktörde de yağ-gres parçacıkları ile birlikte çamurun yüzdüğü gözlenmiştir. Çıkış sularında, AF2 reaktöründe hacimce % 2,5, AF3 reaktöründe ise % 12,5'e kadar varan anaerobik çamurla birlikte daha çok yağ-gres parçacıkları gözlenmiştir. Aynı zamanda reaktör içlerinde anaerobik çamur ve materyal malzemesinin etrafında birikmiş yağlı katı maddeler gözlenmiştir.

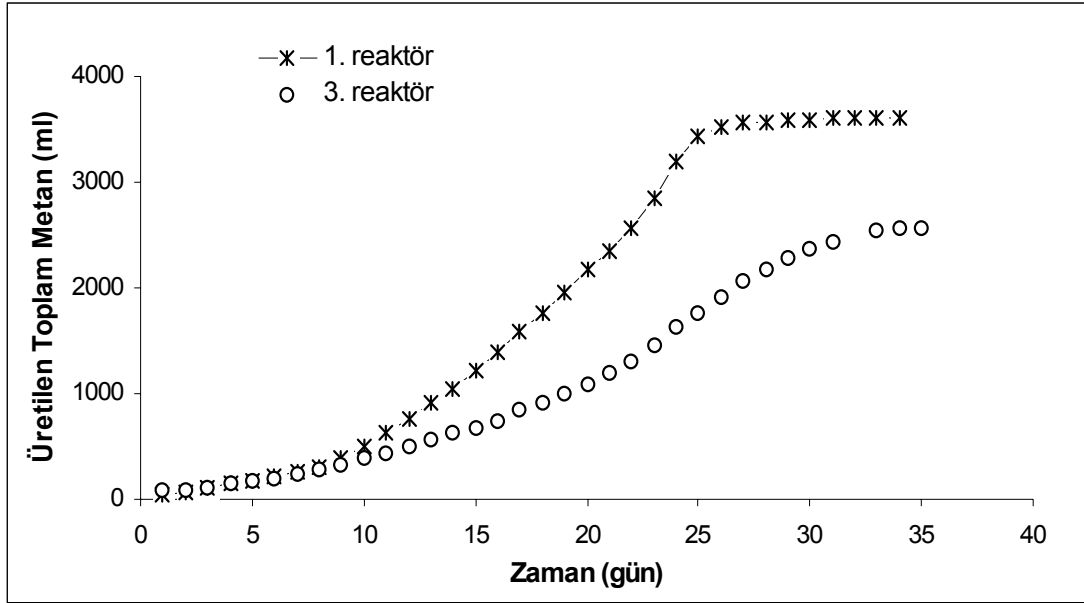
Adaptasyon süresinde ve 10 g KOİ/Lgün OLR değerinde AF2 reaktöründe, 15 g KOİ/Lgün OLR değerinde ise AF3 reaktöründe daha yüksek AKM giderim verimleri elde edilmiştir (Şekil 4.31).

AF3 reaktörü için 10 g KOİ/Lgün organik yüklemde çıkış KOİ değerinin AF2 reaktörüne göre daha yüksek olması da çıkış suyunda AKM konsantrasyonundaki artışla açıklanabilir. Anaerobik filtre reaktörün organik yüklem kapasitesinin araştırıldığı bir çalışmada, çıkış suyunda 13 g KOİ/Lgün OLR'de AKM'nin aşırı derecede arttığı rapor edilmiştir (Liu ve ark.,1991; Hung ve Jih, 1997). Bu çalışmada literatürle paralel olarak organik yüklem oranının 15 g KOİ/Lgün'e artırılması ile AKM giderim verimlerinin mezofilik koşullarda işletilen reaktörde % 20'ye kadar düştüğü gözlenmiştir. Termofilik koşullarda çalıştırılan reaktörde ise AF2 reaktörüne göre % 40'ın üzerinde daha yüksek AKM giderim verimleri elde edilmiştir.

4.2.5. Kesikli Reaktörlerin Performansları

Kesikli reaktörlerde, özellikleri Çizelge 3.2'de belirlenmiş olan alüm çamurunun anaerobik olarak parçalanabilirliği araştırılmıştır. Reaktörlerde, anaerobik granül çamur aşısı olarak kullanılmıştır. Alüm çamurunun temin edildiği arıtma tesisinden alınan atık aktif çamur da, aşısı olarak kullanılmıştır. Bölüm 3.1.3.2'de belirtildiği gibi deney düzeneği oluşturulmuş ve 60 gün boyunca biyogaz ölçümleri yapılmıştır. 60 gün sonunda reaktörlerde organik madde giderimi tespit edilmiştir.

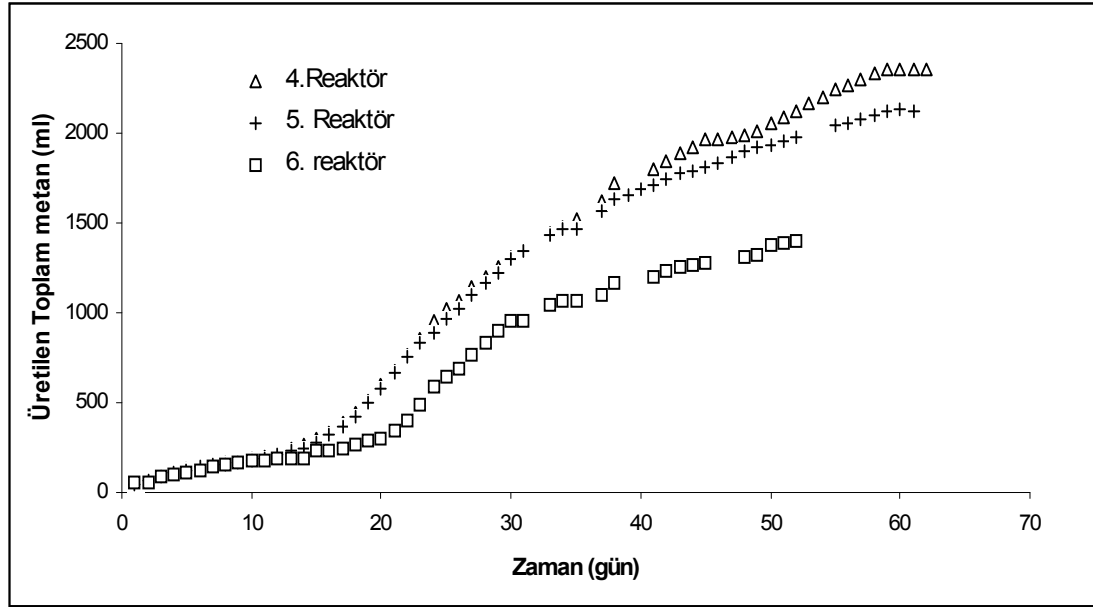
Alüm çamurunun farklı aşısı çamurları ile anaerobik parçalanabilirliğinin araştırıldığı 6 adet kesikli reaktörün hepsinde ilk günden itibaren biyogazın üretimi gözlenmiştir. 1. reaktörde 26. günde gaz üretimi bitmişken, 3. reaktörde ise bu süre 30 günü geçmiştir (Şekil 4.32). 2. reaktör biyogaz üretimine başlamış ancak gaz toplama düzeneğinde oluşan bir sorundan dolayı biyogaz ölçülemez. 4., 5. ve 6. reaktörlerde biyogazın üretimi 60 güne kadar devam ettiği gözlenmiştir (Şekil 4.33).



Şekil 4.32. 1. ve 3. reaktörlerde üretilen toplam metan miktarı

Ancak bu reaktörlerin ilk 15 günde gaz üretimi artışı, ilk iki reaktörün gaz üretiminden oldukça düşüktür. Aynı zamanda bu reaktörlerde parçalanma süresi 60 güne kadar uzamıştır. İlk on beş günlük düşük biyogaz üretimi ve uzun parçalanma süresinin nedeni, beklenildiği gibi aşı çamuru olarak kullanılan atık aktif çamurdur.

Alüm çamurunda eklenen alkalinite dışında, protein ve diğer alkalinite kaynaklarının miktarları belirlenmeden reaktörde oluşabilecek pH düşmelerini engellemek için farklı ve artan konsantrasyonlarda alkalinite beslenmiştir. Ancak anaerobik parçalayıcılarda katyon inhibasyonu bilinmektedir. 200 mM (4600 mg/L)'den yüksek sodyum konsantrasyonunun metanojenler üzerine toksik etki yaptığı bilinmekte ise de (Speece, 1996), 2000 mg/L Na⁺ konsantrasyonuna kadar anaerobik metan dönüşümünü etkilemediği ve ancak 2000 mg/L' den 10000 mg/L'ye kadar olan konsantrasyonların metan üretimini kademeli olarak azalttığı bilinmektedir (Shin ve ark., 1994). Diğer taraftan, Boardman ve ark. (1995), 5250 mg/L Na⁺ üzeri konsantrasyonun yukarı akışlı anaerobik reaktörün performansını aşırı derecede etkilediğini bildirmişlerdir.



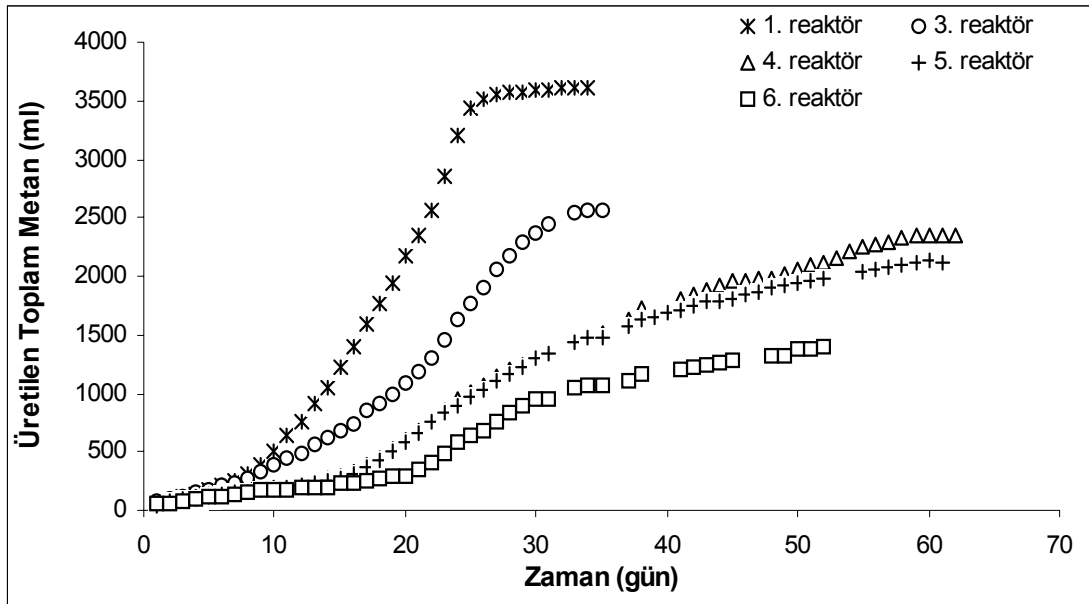
Şekil 4.33. 3., 4. ve 5. reaktörlerde üretilen toplam metan miktarı

Kesikli çalışmalara başlarken sodyum inhibasyonu olabileceği öngörülmemiştir. Ancak alkalinite ihtiyacı olarak eklenen NaHCO_3 ile reaktörlere giren Na^+ iyon miktarı, 10 g/L alkalinite ile 0.12M (2783 mg/L), 15 g/L alkalinite ile 0.18M (4107 mg/L) ve 20 g/L alkalinite ile 0,24M (5476 mg/L)'dir. 6. reaktörde düşük UKM giderimi ve ilk on beş günlük sürede 4. ve 5. reaktörlerine nazaran düşük biyogaz üretimi gözlenmiştir (Çizelge 4.28, Şekil 4.33). Organik yükü aynı olan bu üç reaktör içinde birim metan üretimi en az olanı, aralarında alkalinite miktarı en yüksek (Na^+ ; 5476 mg/L) olan 6. reaktör olup sodyum inhibasyonunun gerçekleştiği düşünülmektedir. 35. günün sonunda 1. ve 3. reaktörlerde giderilen uçucu katı madde başına üretilen metan miktarı sırası ile 703,4 ve 500,75 $\text{LCH}_4/\text{kgUKM}$ 'dir (Çizelge 4.28).

Anaerobik granül çamurun aşısı olarak kullanıldığı 1. ve 2. reaktörlerde üretilen toplam metan gazı 3., 4. ve 5. reaktörlere göre daha fazla ise de, 4., 5. ve 6. reaktörlerde birim metan miktarları daha yüksektir. Organik yükün artmasına karşılık metan verimi azalır (Yu ve ark.,1998). Bu çalışmada da ilk üç reaktörün UKM'si, son üç reaktörün UKM'sinin yaklaşık üç katı olmasına rağmen son üç reaktörün

metan verimleri daha yüksektir. Diğer bir ifade ile organik madde miktarı yüksek olmasına karşın metan verimleri azalmıştır.

Ghyoot ve Verstraete (1997), evsel atıksu arıtma tesisi ön çökeltme çamuru ve bu çamurun $FeCl_3$ ile koagülasyonundan sonra oluşan çamurların anaerobik parçalanmasını incelemiştir. Ön çökeltme çamurunun parçalanmasında, % 35 UKM giderimi ve 519-612 $LCH_4/kgUKM$ metan verimi elde edilirken, demir çamurunun anaerobik parçalanmasında % 57 UKM giderimi ve 299-395 $L CH_4/kg UKM$ metan verimi elde edildiği bildirilmiştir. Ghyoot ve Verstraete (1997), giderilen UKM'nin kg' ı için üretilen metan miktarındaki azalmanın, koagülasyon sonrasında organik maddenin kompozisyonundaki değişikliğin kanıtı olduğunu bildirmişlerdir. Eklenen kimyasallarla oluşan metal hidroksitlerin, bazı organik maddelerin biyolojik olarak parçalanabilirliğini azalttığı ise Gossett ve Dentel (1982) tarafından bildirilmiştir.



Şekil 4.34. Bütün reaktörler için üretilen toplam metan miktarları

Bu çalışmada elde edilen en düşük metan verimleri ve UKM giderimi sırası ile 500,75 $LCH_4/kgUKM$ ve % 61'dir. Bu değer, demir çamurunun anaerobik

parçalanmasından elde edilen verimlerden oldukça yüksektir. Farklı aşı çamurlarının ve eklenen alkalinite ile artan Na^+ konsantrasyonlarının, bitkisel yağ sanayi atıksularının arıtılmasından oluşan koagülasyon çamurlarının anaerobik parçalanmasına etkileri bilinmektedir. Kesikli reaktörlerle yapılan parçalanabilirlik çalışmalarında organik yük ve aşı çamurları aynı olan reaktörler arasında Na^+ 'un 0,12, 0,18 ve 0,24 M olarak artan konsantrasyonlarına karşı birim metan üretimleri yaklaşık % 30 azalmıştır. Katyon inhibasyonu içinde yer alan sodyum inhibasyonu gözlenmiştir. Atık aktif çamurun aşı olarak kullanıldığı reaktörlerde, anaerobik granül çamurun aşı olarak kullanıldığı reaktörlere göre, ilk on beş günlük sürede daha düşük metan üretimi ve daha uzun parçalanma süresi gözlenirken daha yüksek organik madde giderimi ve daha yüksek birim metan üretimi elde edilmiştir. Organik yükün artmasına karşılık metan verimi azalmıştır. Atık aktif çamur, koagülasyon çamurlarının anaerobik parçalanmasında aşı çamuru olarak kullanılabilir. Kim ve Speece (2002), atık aktif çamurun hem mezofilik hem de termofilik sıcaklıklarda aşı çamuru olarak kullanılabileceğini bildirmişlerdir.

Arıtma tesisinde atık aktif çamur ve koagülasyon çamurunun susuzlaştırma işlemlerinden sonra bile Tehlikeli Atıkların Kontrolü ve Yönetmeliği Ek 11-A'ya göre tehlikeli atık sınıfına girmesi, taşınması ve bertarafı için arıtma tesisine getirdiği yük düşünüldüğünde, bu çamurların aynı tesis içinde anaerobik olarak parçalanması ilgi çekici bir alternatif oluşturmaktadır.

Çizelge 4.28. Kesikli reaktörlerde giderilen UKM ve metan verimleri

Reaktör No	Parçalanma Süresi	Giderilen Uçucu Katı Madde %	L CH_4 /kg UKM
1	35	61	703,4
3	35	61	500,75
4	60	84,5	950,64
5	60	77,6	935,85
6	60	52	899,25

4.2.6. Anaerobik Filtre Reaktörler için Kinetik Sabitler

4.2.6.1. AF1 Reaktörü İçin Kinetik Uygulamalar

Mezofilik ve termofilik anaerobik filtre reaktörlere, yağ ve protein formunda, koloidal ve askıda organik madde içeriği yüksek, yağ sanayi, kesim hane atıksuları, peyniraltı atıksuları gibi özellikle yağ-gres bakımından organik madde içeriği yüksek gıda sanayi atıksularının arıtılabilirlik çalışmalarında sıklıkla karşılaşılmaktadır (Gannoun ve ark., 2008; Gannoun ve ark., 2009; Debik ve Coskun, 2009; Şentürk ve ark., 2010).

Biyolojik sistemler için kullanılan matematiksel modellerin büyük çoğunluğu Monod kinetik modele dayanmaktadır. Ancak, μ_{\max} ve K_S sabitlerin hesaplanabilmesi için aktif biyokütledeki herbir mikroorganizma grubu için özel çalışmalar gereklidir. Bu nedenle atıksu artıma tesisleri için daha yaklaşık modeller türetilmiştir (Ahn ve Forster, 2000). Stover-Kincannon (1982), döner biyodiskler ile yapışık büyüyen biyokütlenin yanında askıda büyüyen biyokütleyi ihmal etmişlerdir. Substrat giderimi için sundukları ifadede, disk yüzey alanı askıda büyüyen biyokütlenin konsantrasyonu temsil etmektedir. Yu ve ark. (1998), Stover-Kincannon modelinin, farklı atıksuların anaerobik arıtılmalarında substrat giderme kinetiğinde uygulanabileceğini bildirmişlerdir. Modifiye edilmiş modelde, substrat giderme hızı aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir;

$$\frac{dS}{dt} = \frac{U_{\max} * (Q * S_i / V)}{K_B + (Q * S_i / V)}$$

Bu eşitlik lineerize edildiğinde;

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

eşitliği elde edilir.

$$\frac{1}{OLR} \text{ 'ye karşı } \frac{V}{Q(S_i - S_e)} \text{ 'e grafiğe geçirildiğinde}$$

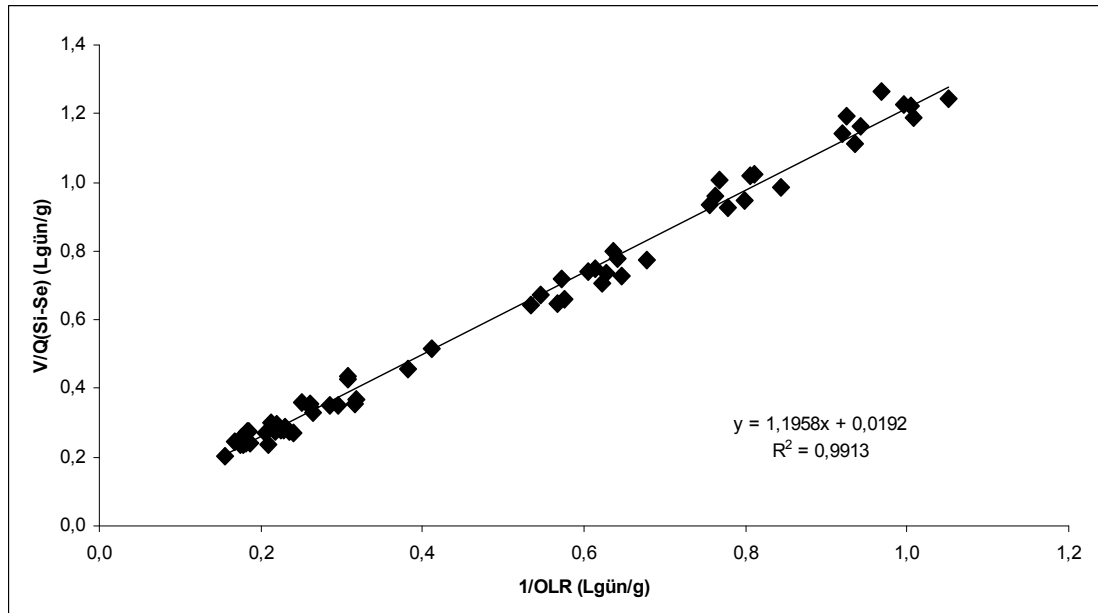
elde edilen doğrunun eğimi, $\frac{K_B}{U_{\max}}$ 'ı verir,

y eksenini kestiği yer ise $\frac{1}{U_{\max}}$ 'ı verir.

AF1 reaktörü için elde edilen dotalarla $\frac{1}{OLR}$ 'ye karşı $\frac{V}{Q(S_i - S_e)}$ 'e grafiğe

geçirildiğinde U_{\max} ve K_B sabitleri elde edilir.

Şekil 4.35'de modifiye edilmiş Stover-Kincannon eğimi gösterilmiştir.

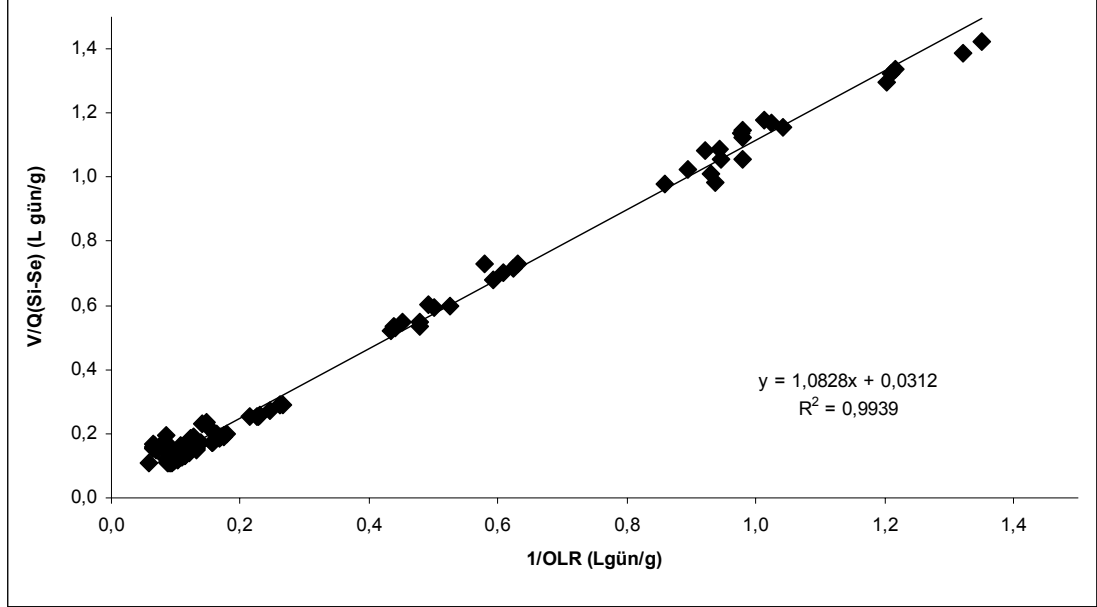


Şekil 4.35 AF1 reaktörü için Stover-Kincannon eğimi

Grafikte eğim $\frac{K_B}{U_{\max}} = 1,1958$, $\frac{1}{U_{\max}} = 0,0192$ 'a eşittir;

$U_{\max} = 52,083$ g/Lgün, $K_B = 62,281$ g/Lgün olarak bulunur.

4.2.6.2.AF2 Reaktörü İçin Kinetik Uygulamalar



Şekil 4.36. AF2 reaktörü için Stover-Kincannon eğimi

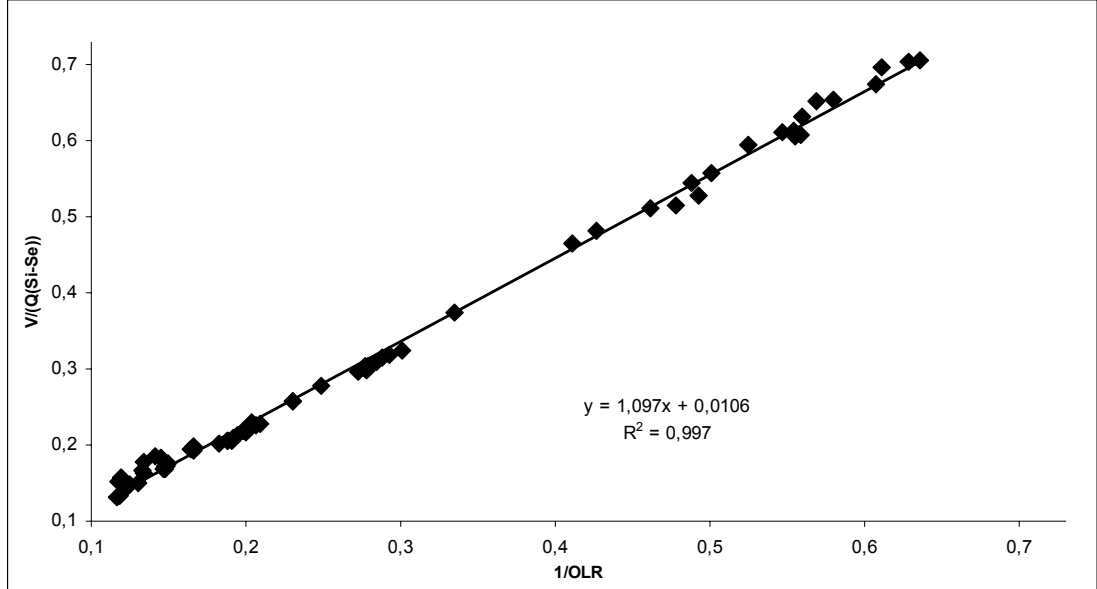
Şekil 4.36’de verilen grafikte eğim

$$\frac{K_B}{U_{\max}} = 1,0828,$$

$$\frac{1}{U_{\max}} = 0,0312,$$

$U_{\max} = 32,051$ g/Lgün, $K_B = 34,7051$ g/Lgün olarak bulunur.

4.2.6.3. AF3 Reaktörü İçin Kinetik Uygulamalar



Şekil 4.37. AF3 reaktörü için Stover-Kincannon eğimi

Grafikte eğim

$$\frac{K_B}{U_{\max}} = 1,097,$$

$$\frac{1}{U_{\max}} = 0,0106$$

$U_{\max} = 94,370$ g/Lgün, $K_B = 103,491$ g/Lgün olarak bulunur

Çizelge 4.29. AF1, AF2, AF3, reaktörleri için kinetik sabitler

Sıcaklık	Reaktör No	Kinetik Sabitler	
		U_{\max} (g/Lgün)	K_B (g/Lgün)
Mezofilik	AF1	52,083	62,281
Mezofilik	AF2	32,051	34,7051
Termofilik	AF3	94,370	103,491

AF1 ve AF2 reaktörleri için elde edilen maksimum substrat konsantrasyonları, U_{max} ve yarı doygunluk sabiti olarak da adlandırılan K_B sabiti, atıksu ve reaktör boyutları aynı olmasına rağmen oldukça farklı bulunmuştur. Ancak AF1 için OLR 1-6 g KOİ/Lgün iken, AF2 reaktöründe 1-15 g KOİ/Lgün arasındadır. Genellikle düşük substrat konsantrasyonundan elde edilen değerler daha az hassastır (Yüreğir,1998).

Çizelge 4.30. Farklı substrat ve reaktörler için kinetik sabitlerin karşılaştırılması

Subtrat Kaynağı	Reaktör Tipi	OLR g KOİ/Lgün	U_{max} (g/Lgün)	K_B (g/Lgün)	Referans
Mezofilik					
BYSRA ¹	AF	1-6	52,083	62,281	Bu çalışma
BYSRA ¹	AF	1-15	32,051	34,71	Bu çalışma
MA ²	AHYR	2-20	89,3	102,3	Wang ve ark.,(2009)
KS ³	AF	1,08-11,38	86,21	104,15	Yılmaz ve ark.,(2008)
SFA ⁴	AF	2,06-20	83,33	85,5	Yu ve ark. (1998)
SNA ⁵	AF	1,7-3,7	49,8	50,6	Ahn ve Forster (2000)
TA ⁶	HYAASFR	1-6	31,69	45,37	Sandhya ve Swaminathan (2006)
PCÜA ⁷	AKR	1-5	22,925	23,586	Şentürk ve ark. (2010)
STA ⁸	YAÇÖR	0,2-11,9	7,5	8,2	Işık ve Sponza (2005)
Termofilik					
BYSRA ¹	AF	1-15	94,370	103,491	Bu çalışma
KS ³	AF	1,08-11,38	667	843,86	Yılmaz ve ark.,(2008)
SNA ⁵	AF	1,7-3,7	667	702	Ahn ve Forster (2000)

¹:bitkisel yağ sanayi rafinasyon atıksuyu, ²: mandıra atıksuyu, ³:kağıt sanayi atıksuyu, ⁴:soya fasulyesi atıksuyu, ⁵:simüle nişasta atıksuyu, ⁶: tekstil atıksuyu, ⁷: patates cipsi üretim atıksuları tekstil atıksuyu, ⁸: simüle tekstil atıksuyu.

AKR: anaerobik kontak reaktör, AHYR: anaerobik hareketli yatak biyofilm reaktör, HYAASFR: hibrit yukarı akışlı anaerobik sabit film reaktör, YAÇÖR: yukarı akışlı çamur örtü reaktör, YAPYR: yukarı akışlı paket yatak reaktör.

Termofilik sıcaklıklarda substrat kullanma ve metan üretim hızının daha yüksek olduğu bilinmektedir (Ahn ve Forster, 2002; Yu ve ark., 2002; Yılmaz ve ark., 2008). Literatürle uyumlu olarak, AF3 reaktöründe hem U_{max} hem de K_B sabiti değerleri AF2 reaktörü için elde edilen değerlerin yaklaşık üç katı elde edilmiştir. Her üç reaktör için de U_{max} değerlerinin, maksimum OLR değerleri (6 ve 15 g KOİ/Lgün) ile kıyaslandığında oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuç, her

üç reaktör için de daha yüksek organik yükleme oranları ile işletilebileceğini göstermektedir (Wang ve ark., 2009; Şentürk ve ark, 2010).

Farklı substrat ve reaktör türleri için, modifiye Stover-Kincannon kinetik modeli ile elde edilen U_{max} ve K_B değerlerinin karşılaştırılmasında, mezofilik sıcaklık için en yüksek değerler mandıra atıksuları için elde edilmiştir (Wang ve ark.,2009). Bu çalışmada mezofilik sıcaklık için elde edilen U_{max} ve K_B değerleri Ahn ve Forster'ın, simule nişasta atıksuyu ile elde ettikleri değer in ardından 5. sırada yer almaktadır. Termofilik sıcaklık için elde edilen U_{max} ve K_B değerleri, mezofilik sıcaklıklarda elde edilen değerlere göre daha yüksek olmasına rağmen, literatürde yer alan değerlerin altında kalmıştır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

İkisi mezofilik, biri termofilik şartlarda üç adet anaerobik filtre reaktör bitkisel yağ sanayi rafinasyon atıksuları ile bir seri organik yüklemelerle işletilmiştir.

1. Anaerobik aşı çamuru konsantrasyonu 13,28 g/L iken, 1, 2, 4 ve 6 g KOİ/Lgün OLR değerlerinde % 26-88 arasında KOİ giderme verimleri elde edilmiştir.
2. Aşı çamuru konsantrasyonu 36,09 g/L olan AF2 reaktöründe, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 15 g KOİ/Lgün organik yükleme oranlarında % 37-97 arasında KOİ giderme verimleri elde edilmiştir.
3. AF2 reaktöründeki aşı çamuru konsantrasyonuna bağlı olarak, AF1 reaktörüne göre, daha yüksek KOİ giderme verimleri elde edilmiştir.
4. Aşı çamuru konsantrasyonu 40,08 g/L olan AF3 reaktöründe 1, 2, 4, 6, 8, 10, 15 g KOİ/Lgün OLR değerleri için % 26-97 arasında KOİ giderme verimleri elde edilmiştir.
5. KOİ giderme verimleri açısından mezofilik ve termofilik şartlarda işletilen reaktörler arasında belirgin bir fark gözlenmezken, uygulanan en yüksek OLR'de, 15 g KOİ/Lgün'de, termofilik şartlarda işletilen reaktörde daha yüksek yağ-gres ve AKM giderim verimleri gözlenmiştir.
6. 1-10 g KOİ/Lgün OLR aralığında, termofilik AF3 reaktörünün çıkış suyu KOİ konsantrasyonu ve uçucu yağ asiti konsantrasyonları, mezofilik AF2 reaktörüne göre daha yüksek iken, 15 g KOİ/Lgün OLR değerinde, AF2 reaktöründe tüm asit türleri termofilik reaktöre göre daha yüksek konsantrasyonlardadır.
7. Mezofilik koşullarda işletilen, AF1 ve AF2 reaktörleri metan verimleri, sırası ile 0,377-0,0132 L CH₄/g KOİ_{giderilen} ve 0,391-0,016 L CH₄/ g KOİ_{giderilen}'dir. Termofilik AF3 için ise, 0,461-0,0839 L CH₄/g KOİ_{giderilen} arasında elde edilmiştir.
8. Mezofilik sıcaklıkta işletilen AF1 ve AF2 reaktörlerinde metan verimleri artan organik yüklemelere karşı azalmıştır. Her iki reaktör için de en yüksek metan verimi (0,377 LCH₄/gKOİ_{giderilen}) en düşük OLR'de elde edilmiştir. Termofilik AF3 reaktöründe ise her bir organik yükleme oranında daha yüksek metan verimleri elde edilmiştir.

9. Reaktörlerin işletilmesi süresinde, giderilen organik maddenin metana dönüşümü takip edilmiştir. AF1 reaktöründe giderilen organik maddenin % 61,61'i besleme süresinde, % 18,41'lik kısmı ise besleme durdurulduktan sonra metana dönüşmüştür. % 19,98'lik bir kısmı ise reaktörde birikmiş ve/veya biyokütleyle dönüşmüştür.

10. AF2 reaktöründe ise, %95'i besleme süresinde metana dönüşmüş ve %5'i reaktörde birikmiş ve/veya biyokütleyle dönüşmüştür. AF3 reaktöründe bu oranlar sırası ile % 77 ve % 23'tür. Giderilen organik maddenin metana dönüşümü açısından en iyi performans AF2 reaktöründe elde edilmiştir.

11. AF2 ve AF3 reaktörlerinin her ikisinde de, uygulanan en yüksek organik yükleme oranlarında, çıkış sularında yağ-gres içeriği yüksek katı maddelerle birlikte anaerobik granül aşı çamurunun yüzerek reaktörden uzaklaştığı ve metan üretiminin azaldığı gözlenmiştir.

12. AF1, AF2, AF3 reaktörlerinden elde edilen veriler modifiye edilmiş Stover-Kincannon kinetik modele uygulanmış, U_{max} ve K_B değerleri mezofilik şartlarda çalıştırılan AF1 ve AF2 reaktörü için sırası ile 52,083 -62,281 g/Lgün, 32,051 - 34,7051 g/Lgün elde edilmiş, termofilik şartlarda çalıştırılan AF3 reaktörü için 94,370 -103,491 g/Lgün elde edilmiştir.

13. Bitkisel yağ sanayi rafinasyon atıksularının, yukarı akışlı anaerobik filtre reaktörlerde, mezofilik ve termofilik şartlarda arıtılmaları, birçok avantajları yanında, hidroliz hızı, metanojenik faza göre daha uzun olan yağ-gresin içeriği yüksek katı maddelerlerin reaktörde alıkonması ve birikmesi ile sonuçlanmıştır.

14. Her üç reaktörde de beslemenin durmasından sonra metan üretiminin devam etmesi reaktörlerdeki birikimi göstermiştir.

15. Anaerobik granül çamurun aşı olarak kullanıldığı ve alüm çamurunun parçalanabilirliğinin araştırıldığı kesikli reaktörlerde, mezofilik koşullarda, 35 günde % 61 UKM giderim verimi ve metan verimi 703,4 L CH₄/kgUKM elde edilmiştir.

16. Atık aktif çamurun aşı olarak kullanıldığı kesikli reaktörlerde ise daha uzun bir sürede (60 gün) % 84,5 UKM giderim verimi elde edilmiş ve 950,64 L CH₄/kgUKM metan verimi elde edilmiştir.

17. Çalışmada seçilen organik yüklemelerin aralıkları ile aşı çamuru konsantrasyonları modifiye edilmiş Stover-Kincannon kinetik modelde substrat giderimi için elde edilen kinetik sabitleri etkilemiştir.

18. Yağ-gres içeriği yüksek atıksuların anaerobik fitre reaktörler ile arıtılmalarında farklı reaktör dizaynları (hibrit, karıştırmalı reaktörler vb.) veya tıkanmaları önleyecek teknik çözümler (gaz sıyırma gibi) ile yeniden ele alınması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- ABOUELWafa R., BADD G. A., SOUABÍ S., WINTERTON P., CEGARRA J., HAFÍDÍ M. (2008). Aerobic biodegradation of sludge from the effluent of a vegetable oil processing plant mixed with household waste: Physical–chemical, microbiological, and spectroscopic analysis. *Bioresource Technology*. 99, 8571–8577.
- AHMADUN F., PENDASHTEH A., ABDULLAH L.C., BIAK D. R. A., MADAENÍ S. S., ABÍDÍN Z. Z. (2009). Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials* 170: 2-3.
- AHN.J.H., and FORSTER.C.F. (2000). A Comparison of Mesophilic and Thermophilic Anaerobic Upflow Filters. *Bioresource Technology*. 73:210-205.
- AHN.J.H., and FORSTER.C.F. (2000). Kinetic Analysis of the Operation of Mesophilic and thermophilic Anaerobic Filters Treating a Simulated Starch Wastewater. *Process Biochemistry*. 36:19-23
- AHN.J.H., and FORSTER.C.F. (2002). A Comparison of Mesophilic and Thermophilic Anaerobic Upflow Filters Treating Paper- pulp-liquors. *Process Biochemistry*.38, 257-262.
- AHRING B.K., SANBERG M, ANGELÍDAKÍ I. (1995). Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digestors. *Appl. Microbial. Biotechnol.* 43:559-65. 35;2446-52.
- AHRING B.K., IBRAHIM A.A., MLADENOVSKA Z. (2001). Effect of temprature increase from 55 to 65 °C on performance and microbial population dynamics of an anaerobic reactor treating cattle manure. *Water Research*. 35:2446,13.
- ANGELIDAKI IRINI, SANDERS WENDY. (2004). Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. *Rewiews in Enviromental Science and Biotechnology*. 3: 117-129.

- AZBAR N. ve T. YONAR. (2004). Comparative evaluation of laboratory and full-scale treatment alternatives for the vegetable oil refining industry wastewater (VORW). *Process Biochemistry*. 39, 869-875
- BASU, A.K. (1967). Treatment of Effluents from the Manufacture of Soup and Hydrogenated Vegetable Oil. *Journal W.P.C.F.* Vol. 39. No 10. Part 1. p.1653-1658.
- BECKER P., KOSTER D., POPOV M. N., MARKOSSIAN S., ANLIANNILEIAN G., MARKL H. (1999). The biodegradation of olive oil and the treatment of lipid-rich wool scouring wastewater under aerobic thermophilic condition .*Water Research*. 33, 653-660.
- BERARDİNO S.DI, S. COSTA, A. CONVERTI. (2000). Semi-Continuous anaerobic digestion of a food industry wastewater in an anaerobic filter. *Bioresource Technology*. 71, 261-266.
- BİTKİSEL YAĞ ENDÜSTRİSİNİN ÇEVRE SORUNLARI İHTİSAS KOMİSYONU RAPORU. (1984). Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu, Çevre Araştırmaları Grubu Ankara.
- BOARDMAN, G. D., J.L. TISINGER, AND D.L. GALLAGHER. (1995). Treatment of Clam Processing Wastewater by Means of Upflow Anaerobic Sludge Blanket Technology. *Water Research*. Vol. 29, p. 1483-1490.
- BORJA R., CHARLES J., BANKS Z.W., MANCHA A. (1998). Anaerobic digestion of slaughterhouse wastewater using a combination sludge blanket and filter arrangement in a single reactor. *Bioresource Technology*. 65, 125-133.
- BORJA R., BANKS C.J. (1993). Thermophilic semicontinuos anaerobic treatment of palm oil mill effluent . *Biotechnol Lett*, 15 (7):761-766.
- BORJA R., BANKS C.J. (1994). Anaerobik digestion of palm oil mill effluent using an up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. *Biomass Bionergy*. 6:381-9.

- BORJA R., GONZALEZ E., RAPOSO F., MILLAN F., MARTIN A. (2001). Performance evaluation of a mesophilic anaerobic fluidized-bed reactor treating wastewater derived from the production of proteins from extruded sunflower flour. *Bioresource Technology*. 76, 45-52.
- BORJA R., RINCON B., RAPOSO F., ALBA J., MARTIN A. (2003). Kinetics of mesophilic digestion of two-phase olive mill solid waste. *Biochemical Engineering Journal*. 15, 139-145
- BUYUKKAMACI N. ve FILIBELI A. (2002). Determination of kinetic constants of an anaerobic hybrid reactor. *Process Biochemistry*. 38, 73-79.
- CIRNE D. G., PALOUMET X., BJÖRNSSON L., ALVES M. M., MATTIASSON B. (2007) Anaerobic digestion of lipid-rich waste- Effects of lipid concentration. *Renewable Energy*. 32, 965–975.
- COMMAROTA M.C., D.M.G.FREIRE. (2006). A review on hydrolytic enzymes in the treatment of wastewater with high oil and grease content. *Bioresource Technology*. 97, 2195-2210.
- DART, C. (1974). Wastewaters from the Manufacture of Edible Oils and Margarine. *Proceedings of Symposium on Treatment of Wastes from the Food and Drink Industry*. Newcastle Upon Tyne England.
- DEBIK E., COSKUN T. (2009). Use of Static Granular Bed Reactor with anaerobic sludge treat poultry slaughterhouse wastewater and kinetic modeling. *Bioresource Technology*. 100, 2777-2782.
- DINSDALE RM, HAWKES FR, HAWKES DL. (1997). Comparison of mesophilic and thermophilic upflow anaerobic sludge blanket reactors treating instant coffee production wastewater. *Water Research*. 31, 163-9.
- EL-MASRY M. H., EL-BESTAWY E., EL-ADL N. (2004). Bioremediation of vegetable oil and grease from polluted wastewater using a sand biofilm system. *World Journal of Microbiology & Biotechnology* 20: 551–557, 551.
- EROĞLU, V. ÖZTURK, İ, SAN, H.A. ve DEMİR, İ. (1990). Comparative Evaluation of Treatment Alternatives for Wastewater from an Edible Oil Refining Industry. *Wat. Sci. Tech*. Vol.22, No.9, pp 225-234.

- ESCODIE RENAUD, ROMAIN CRESSON, JEAN-PHILIPPE DELGENS, NICOLAS BERNET. (2011). Control of start-up and operation of anaerobic biofilm reactors: an overview of 15 years of research. *Water Research* 45, 1-10.
- FAISAL M., UNNO H. (2001). Kinetic analysis of palm oil mill wastewater treatment by a modified anaerobic baffled reactor. *Biochemical Engineering Journal*. 9, 25-31.
- FANNIN K. F. (1987). Start-up, operation, stability and control in: *Anaerobic Digestion of Biomass*, ed. D.P. Chynoweth and Isaacsob. Elsevier Applied Science. pp. 171-196.
- FERRER IVET, SERGIO PONSÀ, FELICITAS VANGAS VAZQUEZ, XAVIER FONT. (2008). Increasing biogas production by thermal (70 °C) sludge pre-treatment prior to thermophilic anaerobic digestion. *Biochemical Engineering Journal*. 42, 186-192.
- FERNÁNDEZ A., SÁNCHEZ A., FONT X. (2005). Anaerobic co-digestion of a simulated organic fraction of municipal solid wastes and fats of animal and vegetable origin. *Biochemical Engineering Journal*. 26, 22–28.
- GANNOUN H., E. KHELIFI, H. BOUALLAGUI, Y. TOUHAMI, M. HAMDÍ. (2008). Ecological clarification of cheese whey prior to anaerobic digestion in upflow anaerobic filter. *Bioresource Technology*. 99, 6105-6111.
- GANNOUN H., H. BOUALLAGUI, A. OKBI, S. SAYADI, M. HAMDÍ. (2009). Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of biologically pretreated abattoir wastewater in an upflow anaerobic filter. *Journal of Hazardous Materials*. 170, Issue 1, 15, p 263-271.
- GHYOOT W. and VERSTRAETE W. (1997). Anaerobic Digestion of primary sludge from chemical pre-precipitation. *Water Science and Technology* Vol.36, Issue 6-7, pp.357-365.
- GOSSETT J.M. AND DENTEL S.K. (1982). Effect of chemical coagulation on anaerobic digestibility of organic materials. *Water Research* Vol.16, Issue:5, pp.707-718.

- HAANDEL.A.C. and LETTINGA.G. (1994). Anaerobic Sewage Treatment. John Wiley & Sons Ltd. England, 226.
- HANQING YU, FRANCIS W. and JOO-HWA T. (1998). Kinetic Analysis of Anaerobic Filter Treating Soybean Wastewater. Water Research Vol. 32. No.11 pp, 3341-3352.
- HUA FENG LIN. (2007). Ceramic Membrane Technology Applied to Oily Wastewater Separation, The Hong Kong Polytechnic University, Ph. D.
- HUANG JU-SHENG ve JIH CHARNG-GWO. (1997). Deep-Biofilm Kinetics of substrate utilization in anaerobic filters. Water Research Vol.31, No.9, pp.2309-2317,1997.
- INCE O. (1998). Performance of a two-phase anaerobic digestion system when treating dairy wastewater. Water Research. Vol.32, No.9, pp, 2707-2713,.
- INTERNATIONAL CONFERENCE, Oilseed&Oils (2009).
- JEGANAESAN JEGANATHAN. (2006). Treatment of high oil and grease wastewater in anaerobic high-rate reactors, The University of Western Ontario, Ph.D.
- KALAT, D., BAŞIBÜYÜK M., YILMAZ T. (2003). Bitkisel Yağ Endüstrisi Atıksularının Arıtımında İçme Suyu Arıtma Tesisi Atık Çamurlarının Farklı Deneysel Şartlar Altında Kullanımı. Ç.Ü.Müh.Mim. Fak. Dergisi. Cilt: 18 Sayı.2 Yıl
- KAPDAN I. K. (2005). Kinetic analysis dye stuff and COD removal from synthetic wastewater in an anaerobic packed column reactor. Process Biochemistry. Volume 40, Issue 7, June 2005, pages 2545-2550.
- KARPATI, I., BENCZE, L., BORSZERKİ, J. (1995). New Process for Physicochemical Pretreatment of Dairy Effluents with Agricultural Use of Sludge Produced. Water Sci. Technol. 22, 93-100.
- KENNETH, S.W. and MEIERHOEFER, C.H. (1976). Use of Disposal of By-Products and Spent Material from the Vegetable Oil Processing Industry in the U.S. J.A.M.Oil Chemists' Soc. Vol.53, 437-442.

- KESTİOĞLU K., YONAR T., AZBAR N. (2005). Feasibility of physico-chemical treatment and Advanced Oxidation Process (AOPs) as a means of pretreatment of olive mill effluent (OME). *Process Biochemistry*. 40, 2409-2416,
- KIM MOONIL, YOUNG-HO AHN, R.E.SPEECE. (2002). Comparative process stability and efficiency of anaerobic digestion; mesophilic vs. thermophilic. *Water Research* 36 4369-4385.
- KIM MOONIL, R.E.SPEECE. (2002). Aerobic waste activated sludge (WAS) for start-up seed of mesophilic and thermophilic anaerobic digestion. *Water Research* 36 Issue. 15 3860-3866.
- KINCANNON D.F. and STOVER E.L. (1982). Design methodology for fixed film reactors- RBC's and Biological towers. In *Civil Engineering for Practicing and Design Engineers*, Vol.2 pp. 107-124, 1982.
- KUŞCU S.Ö., SPONZA D.T. (2009). Kinetics of para-nitrophenol and chemical oxygen demand removal from synthetic wastewater in an anaerobic migrating blanket reactor. *Journal Hazardous Materials* 161, 787-799.
- LAU I.W.C., FANG H.P.H. (1997). Effect of temperature shock to thermophilic granules. *Water Research* Vol.31 No.10 pp.2626-2632.
- LEAL K., CHACIN E., BEHLING E., GUTIEREZ E. FERMEDEZ N., C.F. FORSTER. (1998). A mesophilic digestion of brewery wastewater in an unheated anaerobic filter. *Bioresource Technology*. 65, 51-55.
- LEITAO R.C., VAN HAANDEL A. C., ZEEMAN G., LETTINGA G. (2006). The effects of operational and environmental variations on anaerobic wastewater treatment system:A review. *Bioresource Technology* 97, 1105-1118.
- LIN.K.C., and YANG.Z. (1991). Technical Review on the UASB Process. *Intern.J.Environmental Studies*. 39:203-222.
- M.A.MARTIN, M.A.DE LA RUBAI, A.MARTIN, R.BORJA, S.MONTALVO, E.SANCEZ,. (2010). Kinetik Evaluation of Psychrophilic Anaerobic Digestion of Synthetic Domestic Sewage Using an Upflow Filter. *Bioresource Technology*. 101/1, 131-7.

- MASSE' DANIEL I., LUCIE MASSE. (2001). The effect of temprature on slaughterhouse wastewater treatment in anaerobic sequencing batch reactors. *Bioresource Technology* 76, 91-98.
- MASSE L., D.I. MASSE', K.J. KENNEDY. (2003). Effect of hydrolysis pretreatment on fat degradation during anaerobic digestion of sloughterhouse wastewater. *Process Biochemistry* 38, 1365-1372.
- MECHICHI TAHAR ve SAYADI SAMI. (2005). Evaluating process imbalance of anaerobic digestion of olive mill wastewater. *Process Biochemistry* 40, 139-145.
- MENDEZ, R., LAMA J.M. ve SOTO M. (1995). Treatment of seafood processing wastewater in mesophilic and thermophiic anaerobic filters. *Water Enviromental Research*, 67 (1): 33-45.
- MUSTAPHA S., B.ASHHUBY, M. RASHID ve I. AZNI. (2003). Start-Up strategy of a thermophilic upflow anaerobic fitler for treating palm oil mill effluent. *Institution of Chemical Engineers Trans IChemE*, Vol 81, Part B.
- NAJAFPOUR G.D., ZINATIZADEH A.A.L., MOHAMED A.R., HASNAİN İSA M., NASROLLAHZADEH H. (2006). High-rate anaerobic digestion of palm oil mill effluent in an upflow anaerobic sludge-fixed film reaktor. *Process Biochemistry* 41, 370-379.
- NAKHLA G., AL-SABAWİ M., BASSI A., LIU V. (2003). Anaerobic treatability of high oil and grease rendering wastewater. *Journal of Hazardous Materials B102* 243–255.
- NIELSEN H.B., UELLEND AHL H., AHING B.K. (2007). Regulation and optimization of the biogas process: Propionat as a key parameter. *Biomass Bioenergy*. 31, 820-830.
- OH T. SUNG, MARTIN ALASTAIR. (2010). Long chain fatty acids degradation in anaerobic digester: Thermodynamic equilibrium consideration. *Process Biochemistry* 45, 335-345.

- OMIL FRANCISCO, JUAN M. GARRIDO, BELEN ARROJO, RAMON MENDEZ. (2003). Anaerobic filter reactor performance for the treatment of complex dairy wastewater at industrial scale. *Water Research* (37), 4099-4108.
- ÖZTÜRK, İ., SAN, H.A. ve EROĞLU, V. (1989). Pilot and Full Scale Treatability Studies on Wastewater from an Edible Oil Refining Industry. 44 th. Annual Perdue Conference on Industrial Wastes, U.S.A.
- ÖZTÜRK.İ. (1999). Anaerobik Biyoteknoloji ve Atık Arıtımındaki Uygulamaları. Su Vakfı Yayınları. İstanbul, 320.
- ÖZTÜRK, M. (1991). Conversion of acetate, propionate and butyrate to methane under thermophilic condition in batch reactors. *Water Research*;12:1509-12.
- PATEL HARDİK, MADAMWAR DATTA. (2002). Effects of temperatures and organic loading rates on biomethanation of acidic petrochemical wastewater using an anaerobic upflow fixed-film reactor. *Bioresource Technology* 82, 65-71.
- P.E.POH, M.F. Chong. (2009). Development of Anaerobic Digestion Methods for Palm Oil Mill Effluent (POME) Treatment. *Bioresource Technology* Vol: 100, Issue:1 ,p.1-9
- PARKIN G.F., OWEN W.F. (1986). The fundamentals of anaerobic digestion of waste water sludges. *J Environ. Eng. –ASCE* 112, 867-920.
- PEREZ M. ROMERO L.I. ve SALES D. (1998). Comparative performance of high rate anaerobic thermophilic Technologies treating industrial wastewater. *Water Resource* Vol.32, No.3 pp. 559-564.
- PEREZ M., R. RODRIGUEZ-CANO R., ROMERO L.I., SALES D., 2006. Anaerobic thermophilic digestion of cutting oil wastewater: Effect of co-substrate. *Biochemical Engineering Journal*. 29, 250-257.
- PRINCE N. DUGBA, RUILHONG ZHANG. (1999). Treatment of dairy wastewater with two-stage anaerobic sequencing batch reactor system- thermophilic versus mesophilic operations. *Bioresource Technology*. 68, 225-233.

- RAJA P.K., SANDHYA S., SWAMINATHAN K. (2009). Kinetic analysis of treatment of formaldehyde containing wastewater in UAFB reactor. *Chemical Engineering Journal*. Volume 148, Issue 2-3, 15, page 121-216.
- RINTALA J.A. ve S.S. LISTÖ. (1997). Pilot- scale thermophilic anaerobic treatment of wastewater from seasonal vegetable processing industry. *Water Science and Technology* Vol.36, Issues 2-3, p.279-285
- RITTMANN B. R. and McCARTY P. L. (2001). *Environmental Biotechnology: Principles and Applications*. McGraw-Hill Book Co., 570.
- RUIZ I., M.C. VEÍGA, P. DE SANTIAGO ve R.BLAZQUEZ. (1997). Treatment of slaughterhouse wastewater in a UASB and a AF. *Bioresouce Technology*. 251-258.
- SANCHEZ B. J., ALONSO J.M.Q., OVIEDO M.D.C. (2006). Use of microbial activity parameters for determination of a biosolid stability index. *Bioresource Technology*, 97, 562-568.
- SANG, W.C. and KREUTZER, G.M. (1975). Resume of Total Operation of Waste Treatment Facility for Animal and Vegetable Oil Refinery. *J.Am.Oil Chemists' Soc.* Vol.52, pp 9A-13A.
- SAW C.B., ANDERSON G.K., SANDERSON J.A., (1986). Comparison of the anaerobic contact and packed bed processes for the treatment of edible oil wastewaters. In: *Proc.41th Ind. Waste Conf.*, pp 178-187. Purdue University, West Lafayette, Ind.
- SHAHIDI F. (2005). *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, Memorial University of Newfoundland, 6. Basım, A John Wiley&Sons, Inc., Publication.
- SHIN, H. S., M.J. MOON, J.J LEE, Y.J. CHUNG, Y.C. SONG, AND B.U., BAE. (1994). Anaerobic Treability of Food Waste with High Salt Concentration. *Proc. 7th International Symposia on Anaerobic Digtion-South Africa*, p.120.
- SHREVE, R.N. and BRINK, J.A. (1985). *Chemical proces Industries II*. Mc Graw-Hill Book Company A:Division of Mc Graw-Hill Inc.

- SPEECE.R.E. (1996). Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters. Archae Press. United States of America, 394.
- STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER (1998). 20th Edition. APHA-AWWA-WEF, Washington D.C
- STOVER ENOS ve KINCANNON DON F. (1982). Design Methology for Fixed Film Reactor- RBC's and Biological Towers. Civil Engineering for Practicing and Desing Engineers. Vol.2, pp 107-1024.
- ŞENER, F. ve BÜYÜKGÜNGÖR, H. (1992). Yağ Fabrikası Atıksularının Arıtımında Model Sistem Geliştirilmesi. İTÜ 3. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu 92, 7-9 Eylül 1992, İstanbul.
- ŞENGÜL, F. ve FİLİBELİ, A. (1992). Pamuk Yağı Endüstrisi Atıksularının Karakteristikleri ve Arıtımı. İTÜ 3. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu 92, İstanbul.
- ŞENTÜRK E.,İNCE M., ONKAL ENGİN G. (2010). Treatment efficeincy and VFA compasition of a thermophilic anaerobic contact reactor treting food industry wastewater. Journal of Hazardous Materials. 176(2010) 843-848.
- 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.
- TANO-DEBRAH, K., FUKUYAMA, S., OTONARİ, N., TANİGUCHİ, F., OGURA, M. (1999). An Inoculum for the Aerobic Treatment of Wastewater with High Concentration of fats and oils. Bioresour. Technol. 69, 133-139.
- VIDAL G. CARVAHO A., MENDEZ Y., LEMA J. M., (2000). Inuence of the content in fats and proteins on the anaerobic biodegradability of dairy wastewaters. Bioresource Technology 74, 231±239

- VLISSIDIS A., ZOUBOULIS A.I., Thermophilic anaerobic digestion of alcohol distillery wastewaters. *Bioresource Technology* Vol:43, Issue:2, 1993 p:131-140.
- WILLEY,ROY, 2001. *Fats,Oil,and Greases : The Minimization and Treatment of Wastewaters Generated from Oil Refining and Margarine Production.*
- YANG YINGNAN, KENİCHİRO TSUKAHARA, SHİGEKİ SAWAYAMA, 2008. Biodegradation and methane production from glycerol-containing synthetic wastes with fixed-bed bioreactor under mesophilic and thermophilic anaerobic condition. *Process Biochemistry* 43, 362- 367.
- YILMAZ T., YUCEER A., BASIBUYUK M. (2006). A Comparison of the performance of mesophilic and thermophilic anaerobic filters treating papermill wastewater. *Bioresource Technology*, 99, (2008)156-153.
- YILMAZ, T. (1997) *Bitkisel Yağ Sanayii Rafineri Atıksularının Fizikokimyasal ve Biyolojik Arıtılabilirliklerinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. FBE., Çukurova Üniversitesi.*
- YILMAZ, T., 2004. Yukarı akışlı anaerobik çamur örtü ve anaerobik filtre reaktörlerinde siyanür giderimi. *Doktora Tezi, Çukurova Üniv. Fen Bilimleri Ens. , Adana.*
- YU HANQUING, WILSON F., TAY J.H., (1998). Kinetic analysis of an anerobic fitler treating soybean wastewater. *Water Resource. Vol.32, No.11,pp.3341-3352, 1998.*
- YU HANQUING, HERBERT H.P. FANG, GUO- WEI GU. (2002). Comparative performance of meophilic and thermophilic acidogenic upflow reactors. *Process Biochemistry* 38, 447-454.
- YÜREĞİR G. T., 1988. *Temel Biyokimya I Nükleik Asitler ve Protein Sentezi. Çukurova Üniversitesi Tıp Fakültesi Yayınları Yayın No.5 3. Baskı Adana, sayfa 162.*
- Z.WANG, C.J. BANKS (2007). Treatment of a High-strengt Sulphate-Rich Alkaline Leachate Using an Anaerobic Filter. *Waste Management* 27, 359-366.

ZHENGKAI LI, Effects of Microbial Iron-Reduction on Anaerobic Biodegradation of Vegetable Oil in Freshwater Sediments, 2004. Doktora Tezi, Washington University, The Henry Edwin Sever Graduate School Environmental Engineering Science Program.

ZINATIZADEH A.A.L., MOHAMED A.R., NAJAFPOUR G.D.HASNAIN ISA N., NASROLLAHZADEH H. (2006). Kinetic evaluation of palm oil mill effluent digestion in a high rate up- flow anaerobic sludge fixed film bioreactor. *Process Biochemistry* 41, 1038-1046.

ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında Osmaniye’de doğdu. Osmaniye’de başlayan ilköğretimini Adana’da tamamladı. 1998 yılında Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, İnşaat Mühendisliği bölümünden mezun oldu. 1999 yılında Çukurova Üniversitesi Çevre Mühendisliğinde yüksek lisans eğitimine başladı. 2001 yılında Çevre Mühendisliği Bölümünde görevlendirilmek üzere Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından araştırma görevlisi olarak atandı. 2003 yılında doktora eğitimine başladı ve halen aynı bölümde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır. Evli ve üç çocuk annesidir.