



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**İLAÇ ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ İKİ KADEMELİ
ANAEROBİK ARITILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Uğur GÖLEBATMAZ
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman
Doç. Dr. İlda VERGİLİ

II. Danışman
Doç. Dr. Gülsüm YILMAZ

Şubat, 2014

İSTANBUL



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

İLAÇ ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ İKİ KADEMELİ
ANAEROBİK ARITILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Uğur GÖLEBATMAZ
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman
Doç. Dr. İlda VERGİLİ

II. Danışman
Doç. Dr. Gülsüm YILMAZ

Şubat, 2014

İSTANBUL

Bu çalışma 07/02/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Mühendisliği programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

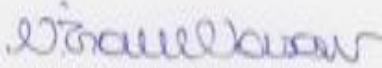
Tez Jürisi



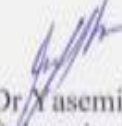
Doç.Dr. İda VERGİLİ (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof.Dr. Neşe TÜFEKÇİ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof.Dr. Halil HASAR
Fırat Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Yar.Doç.Dr. Yasemin KAYA
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Derya Yüksel İMER
İstanbul Teknik Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 28247 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans süreci boyunca yüksek sabır ve özverisini esirgemeyen, her türlü desteği ile beni iyi yönde motive eden sayın tez danışmanım ve çok değerli Hocam Doç. Dr. İlda VERGİLİ'ye içten teşekkürlerimi sunarım. Destekleri ve bilgisi ile beni aydınlatan 2. Danışmanım Doç. Dr. Gülsüm YILMAZ'a da teşekkürü borç bilirim. Bana 11Y078 no'lu TUBİTAK projesinde çalışma imkânı veren ve yüksek lisans süresi boyunca hiçbir özveriden kaçınmayan ve hep yanımda olan sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Yasemin KAYA'ya şükranlarımı sunarım. Ayrıca Yrd. Doç. Dr. Z. Beril ÖZÇELEP'e destek ve hoşgörüsü için teşekkür ederim.

Tez çalışmama kapsam ve maddi destek sağlayan TUBİTAK'a teşekkür ederim. Çalışmalarımın hızlanmasını sağlayan ve kullandığım atıksuyu sağlayan Nadir ÖZDAL'a, İ.Ü Mühendislik Fakültesi teknik ekibine minnet duyarım. Gülyüz ve muhabbetlerini esirgemeyen, isimlerini sayamayacağım kadar çok olan İ.Ü. Avcılar Kampüsü ve Mühendislik Fakültesi çalışanlarımı selamlarım.

Birçok şeyimi paylaştığım kadim dostum, çalışma arkadaşım Gökhan BALCIOĞLU'na minnettirim. Ayları beraber devirdiğim, çalışma ortamında aynı havayı soluduğum dostum A. Murat BACAKSIZ'a çok çok teşekkür ederim. Ekibimize sonradan katılan, sonsuz enerji ve neşesiyle mutluluk katsayımızı arttıran Emre KARAKAŞ'a, bolca yardımını aldığım Araş. Gör. M. İberia AYDIN'a ve tüm dostlara selam olsun.

Benim için sonsuz fedakârlıklar yapan ve yapmaya devam eden, hayat enerjimi veren canım anneme, kız kardeşime ve diğer aile bireylerine şükranlarımı sunarım

Ocak, 2014

Uğur GÖLEBATMAZ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	v
TABLolar LİSTESİ.....	vii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	ix
ÖZET.....	xi
SUMMARY	xiii
1. GİRİŞ	1
2. ANAEROBİK ARITMANIN ESASLARI.....	3
2.1. ANAEROBİK ARITMAYA GİRİŞ	3
2.2. ANAEROBİK ARITMANIN BİYOKİMYASI VE MİKROBİYOLOJİSİ.....	4
2.3. HİDROLİZ	6
2.4. ASİT FAZİ	8
2.5. METAN FAZİ	9
2.6. ASİT ÜRETİMİ VE METAN ÜRETİMİNİN AYRI REAKTÖRLERDE GERÇEKLEŞTİRİLMESİ.....	10
2.7. ANAEROBİK ARITMADA ETKİLİ OLAN FAKTÖRLER.....	11
2.7.1. SICAKLIK	11
2.7.2. pH ve Alkalinite.....	12
2.7.3. Besi Maddesi İhtiyacı ve İz Elementler	13
2.7.4. Hidrolik Bekletme Süresi	14
2.7.5. Organik Yükleme Hızı.....	15
2.7.6. Toplam Katı Miktarının Yükleme Hızına Oranı	16
2.8. İNHİBİSYON VE TOKSİSİTE	16
2.8.1. Ağır Metal İnhibisyonu.....	16
2.8.2. Sülfür İnhibisyonu	17
2.8.3. Uçucu Yağ Asitleri (UYA).....	18
2.8.4. Amonyak.....	19

2.9. ANAEROBİK REAKTÖR TİPLERİ	19
2.9.1. Askıda Büyüyen Sistemler	20
2.9.1.1. Klasik Anaerobik Çamur Çürütücüler	20
2.9.1.2. Anaerobik Kontakt (Temas) Reaktörü (ACR)	20
2.9.1.3. Anaerobik Yukarı Akışlı Çamur Yataklı Reaktör (UASB).....	21
2.9.1.4. Anaerobik Ardışık Kesikli Reaktör.....	22
2.9.1.5. Anaerobik Membran Biyoreaktör (AnMBR).....	23
2.9.2. Sabit Film Sistemler	28
2.9.2.1. Anaerobik Filtreler (AF).....	28
2.9.2.2. Akışkan ve Genişletilmiş Yataklı Anaerobik Reaktör (FBR, EBR)	28
2.9.2.3. Perdeli Anaerobik Reaktör	29
2.9.2.4. Genişletilmiş Granüler Çamur Yataklı Reaktörler (EGSB).....	29
2.9.2.5. İki Kademeli Anaerobik Arıtma Sistemleri	30
2.10. ANAEROBİK SÜREÇLERİN İZLENMESİ VE KONTROLÜ	30
2.10.1. Proses Kontrolü	31
2.10.2. Prosesteki Kararsızlıklar.....	31
2.11. İLAÇ ENDÜSTRİSİ PROFİLİ	32
2.11.1. İlaç Endüstrisine Dair Yönetmelikler Ve Standartlar.....	36
2.12. KONU İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR	38
2.12.1. İlaç Endüstrisi Atıksularının Anaerobik Arıtılabilirlik Çalışmaları	38
2.12.2. Anaerobik MBR’larda Evsel Ve Endüstriyel Atıksularla	
Yapılan Çalışmalar.....	38
2.12.3. Evsel ve Sentetik Atıksularda İlaç Aktif Maddelerinin Giderimi Üzerine...	
Yapılan Çalışmalar.....	44
2.12.4. İlaç Endüstrisi Atıksularının MBR Prosesi İle Arıtımına İlişkin Yapılan....	
Çalışmalar	46
2.12.5. Anaerobik Arıtımda Asidifikasyon ve Ardışık Kesikli Reaktörler İle	
Yapılan Çalışmalar.....	46
3. MATERYAL METOT	50
3.1. REAKTÖR KONFİGÜRASYONU	50
3.1.1. Anaerobik AKR.....	50
3.1.2. Anaerobik MBR.....	53
3.2. ATIKSU VE ÇAMUR KARAKTERİZASYONLARI.....	55

3.2.1. Atıksu Karakterizasyonu	55
3.2.3. Aşı Çamuru Karakterizasyonu.....	57
3.2.4. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar	58
3.3. DENEYSEL YÖNTEMLER	59
3.4. DENEYSEL ÇALIŞMA PLANLAMA VE AŞAMALARI.....	69
4. BULGULAR	70
4.1. BMP DENEMELERİ.....	70
4.2. ANAKR DENEYLERİ.....	71
4.2.1. TKM ve TUKM Değişimleri	72
4.2.2. KOİ ve UYA Değişimleri	72
4.2.3. AnAKR de Alkalinite Değişimi	75
4.2.4. AnAKR’de Sülfat ve Sülfid Değişimi	75
4.2.5. AnAKR’de Etodolak İlaç Aktif Madde Giderimi	76
4.2.6. Hidrofobisite ve Viskozite Değişimleri	77
4.2.7. Zeta Potansiyeli Boyut Dağılımı Değişimleri.....	78
4.3. ANMBR DENEYLERİ	79
4.3.1. TKM ve TUKM Değişimleri	80
4.3.2. KOİ Değişimleri	81
4.3.3. Sülfat ve Sülfid Değişimleri	83
4.3.4. AnMBR de Etodolak İlaç Aktif Madde Giderimi	84
4.3.5. Akı Değişimleri	85
4.3.6. AnMBR’da Alkalinite	86
4.3.7. Hidrofobisite ve Viskozite değişimleri	86
4.3.8. Zeta Potansiyeli ve Boyut Dağılımı Değişimleri.....	87
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	89
KAYNAKLAR	94
ÖZGEÇMİŞ.....	102

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Evsel çamurların çürütülmesi esnasında organik maddelerin dönüşümü	4
Şekil 2.2	Ardışık kesikli reaktör sisteminin genel proses akım şeması	22
Şekil 2.3	a)Harici membran, b)Batık membran konfigürasyonu.....	23
Şekil 2.4	Bir nişasta fabrikadaki AnMBR arıtım mekanizmasının akış diyagramı.....	27
Şekil 2.5	İlaç hammadde genel üretim akım şeması.....	33
Şekil 3.1	AnAKR ve AnMBR Sistemlerinin Şematik Görünümü.....	51
Şekil 3.2	AnAKR deney düzeneği	52
Şekil 3.3	AnMBR deney düzeneği	53
Şekil 3.4	Deneylerde kullanılacak flat-sheet membran modülü	54
Şekil 3.5	KOİ Spectroquant® hücre test kitleri	60
Şekil 3.6	Termoreaktör	60
Şekil 3.7	Spectroquant® Picco Kolorimetreler	60
Şekil 3.8	Su banyosundaki bir TKM numunesi	62
Şekil 3.9	Etüvün içindeki TKM numunesi	62
Şekil 3.10	Kül fırını	63
Şekil 3.11	Agilent Technologies Gaz Kromatografi Cihazı	64
Şekil 3.12	BMP deney düzeneği	66
Şekil 3.13	Malvern Zeta Sizer Nano-ZS90 cihazı	66
Şekil 3.14	Malvern Mastersizer 2000 cihazı.....	67
Şekil 4.1	Çeşitli KOİ lerde zamana karşı gaz üretimi.....	71
Şekil 4.2	AnAKR' de TKM ve TUKM konsantrasyonları ve TUKM/TKM oranı değişimleri	72
Şekil 4.3	AnAKR de KOİ değişimleri	73
Şekil 4.4	AnAKR de UYA değişimleri.....	74
Şekil 4.5	AnAKR de asitleşme yüzdesi değişimi	74
Şekil 4.6	AnAKR de alkalinite değişimleri	75
Şekil 4.7	AnAKR de Sülfat ve sülfid değişimi.....	76

Şekil 4.8 AnAKR de Hidrofobisite ve Viskozite Değişimleri.....	72
Şekil 4.9 AnMBR da TKM ve TUKM konsantrasyonları ve TUKM/TUKM oranları değişimleri.....	80
Şekil 4.10 AnMBR a ait KOİ ve KOİ giderim değerleri	81
Şekil 4.11 AnMBR’da giriş KOİ’si (a) ve OLR’ye (b) bağlı olarak spesifik KOİ giderim hızları.....	82
Şekil 4.12 AnMBR a ait sülfat ve sülfid değerleri.....	83
Şekil 4.13 AnMBR a ait akı grafiği	85
Şekil 4.14 AnMBR alkalinite değişimleri.....	86
Şekil 4.15 AnMBR da hidrofobisite ve viskozite değişimleri	87

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1 Bazı anaerobik reaksiyonların serbest enerji değerleri	5
Tablo 2.2 Anaerobik ayrışmanın her bir adımında etkili olan bakteriler	6
Tablo 2.3 İz elementlerin anaerobik arıtmada istenilen konsantrasyonları	14
Tablo 2.4 Anaerobik çürütme proseslerinde bazı ağır metallerin çözülebilir zehirlilik seviyeleri	17
Tablo 2.5 Anaerobik çürütme proseslerinde görülen ağır metal zehirlenmesinin bulunma durumları.....	17
Tablo 2.6 Anaerobik askıda büyüyen, bağlı büyüyen ve hibrit sistemlerin karşılaştırılması.....	20
Tablo 2.7 Bir nişasta fabrikanın atıksu giriş ve çıkış değerleri	26
Tablo 2.8 Sızıntı sularının seyreltme ve KOİ giderim oranları	28
Tablo 2.9 Tek kademeli ve iki kademeli sistemlerin işletimlerinin karşılaştırılması.....	30
Tablo 2.10 Havasız arıtma proses kontrolü için izlenmesi gereken parametreler	31
Tablo 2.11 Anaerobik reaktörlerdeki kararsızlıklar ve tahmini sonuçları	32
Tablo 2.12 Fermantasyon Endüstrisi Atıksuyunun Tipik Karakterizasyonu	34
Tablo 2.13 Biyolojik Ekstraksiyonla Üretim Yapan Bir Tesisin Atıksu Karakterizasyonu	34
Tablo 2.14 Kimyasal sentezle üretim yapan bir tesise ait atıksu parametre değerleri	35
Tablo 2.15 Türkiye'de formülasyonla üretim yapan bir tesisin atıksu karakterizasyonu	35
Tablo 2.16 ABD'de formülasyonla üretim yapan tesislerden atıksu karakterizasyon örnekleri.....	35
Tablo 2.17 1998 USEPA'nın ilaç sektörüne dair şu deşarj standartları	37
Tablo 2.18 Sektör: Kimya Sanayii (İlaç Üretimi ve Benzerleri).....	37
Tablo 2.19 2013 İSKİ Kanala Deşarj Yönetmeliği Kimya Endüstrisi	38
Tablo 2.20 İlaç endüstrisi atıksularında ki anaerobik arıtılabilirlik çalışmaları.....	39
Tablo 2.21 AnMBR'larda evsel ve endüstriyel atıksularla yapılan çalışmalar	42
Tablo 2.22 İlaç endüstrisi atıksularının arıtımında MBR sistemlerinin kullanıldığı çalışmaları	47

Tablo 2.23 Anaerobik Asidifikasyon ve Ardışık Kesikli Reaktörlerde yapılan arıtılabilirlik çalışmaları.....	48
Tablo 3.1 Mikrofiltrasyon membranı FM MP005'in teknik özellikleri	54
Tablo 3.2 İlaç atıksuyu karakterizasyonu	56
Tablo 3.3 Etodolak ilaç aktif maddesi kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	57
Tablo 3.4 Aşı çamuru karakterizasyonu.....	58
Tablo 3.5 Arıtılabilirlik çalışması deney planı (AnMBR, AnAKR)	69
Tablo 4.1 BMP deneyi 30. gün KOİ ve toplam gaz miktarı değerleri	71
Tablo 4.2 AnAKR'de Etodolak ilaç aktif madde giderimi.....	77
Tablo 4.3 AnAKR'de Zeta Potansiyeli ve Boyut Dağılımı değişimi.....	79
Tablo 4.4 AnMBR'da Etodolak ilaç aktif madde giderimi	84
Tablo 4.5 AnMBR de Zeta Potansiyeli ve Boyut Dağılımı değişimi.....	88

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
F/M	: Substrat/Biyokütle (Food/Microorganism, kgBOİ ₅ /kg UAKMgün)
L_v	: Hacimsel Yükleme Oranı (kgKOİ/m ³ .gün)
Өc	: Çamur Yaşı (gün)
Өh	: Hidrolik Bekletme Süresi (saat)
T	: Sıcaklık (°C)
μ_{max}	: Maksimum Özgül Çoğalma Hızı (gün ⁻¹)
Y	: Dönüşüm Oranı (g biyokütle/g substrat)
ΔG°	: Gibbs Serbest Enerji Değeri (kJ)

Kısaltmalar	Açıklama
ACR	: Anaerobik Kontakt (Temas) Reaktörü
AF	: Anaerobik Filtre
AKM	: Askıda Katı Madde (mg/L)
AnAKR	: Anaerobik Ardışık Kesikli Reaktör
AnMBR	: Anaerobik Membran BiyoReaktör
BMP	: Biyokimyasal Metan Potansiyeli
BOİ	: Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (mg/L)
ELAMBR	: Harici Loop Airlift Membran Biyoreaktör
EBR	: Genişletilmiş Yataklı Anaerobik Reaktör
EGSB	: Genişletilmiş Granüler Çamur Yataklı Reaktör
FBR	: Akışkan Yataklı Anaerobik Reaktör
GC	: Gaz Kromatografisi
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı (mg/L)
MATH	: Hidrokarbonlara Mikrobiyal Tutunma
MF	: Mikrofiltrasyon
OLR	: Organik Yükleme Hızı (kgKOİ/m ³ .gün)
OD	: Optik Yoğunluk (Optical Density)
PES	: Polietersülfon
RES₄₃₆	: Renklilik Sayısı – 436 nm
rpm	: Dakikadaki Devir Sayısı
TAKM	: Toplam Askıda Katı Madde (mg/L)
TÇKM	: Toplam Çözünmüş Katı Madde (mg/L)
TKM	: Toplam Katı Madde (g/L)
TKN	: Toplam Kjeldahl Azotu (mg/L)
TN	: Toplam Azot (mg/L)
TP	: Toplam Fosfor (mg/L)
TUKM	: Toplam Uçucu Katı Madde (g/L)

UASB : Yukarı Akışlı Anaerobik Çamur Yataklı Reaktör
UV : Ultraviyole
UYA : Uçucu Yağ Asiti
ZSF : Balık Biyodeneyi

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İLAÇ ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ İKİ KADEMELİ ANAEROBİK ARITILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Uğur GÖLEBATMAZ

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. İlda VERGİLİ

II. Danışman : Doç. Dr. Gülsüm YILMAZ

Bu çalışmada ilaç endüstrisi etodolak kimyasal sentez atıksularının iki kademeli anaerobik arıtılabilirliği ve etodolak ilaç aktif maddesi ve metabolitlerinin gideriminin araştırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla, AnAKR (Anaerobik Ardışık Kesikli Reaktör) ve AnMBR (Anaerobik Membran Biyoreaktör) sistemleri ile iki kademeli arıtma seçilmiştir. Ancak, AnAKR’de istenen asitleşme gerçekleştirilemediği için, iki sistem birbirinden bağımsız işletilmiştir. Her iki reaktör, bir bira fabrikasının atıksularını arıtan Anaerobik Yukarı Akışlı Çamur Yataklı Reaktöründen alınan çamurla aşılacaktır.

İlaç atıksuyunun tam karakterizasyonu yapılmıştır. BMP (Biyokimyasal Metan Potansiyeli) testleri ile çalışmalarda yapılacak yükleme miktarları hesaplanarak aklımasyona başlanmıştır. Çalışmanın birinci bölümünde AnAKR ön asitleştirme reaktörü olarak tasarlanmıştır. pH 5, 35°C sıcaklık ve 1.53 gün hidrolik bekletme süresi (Θ_h)’de işletilmiştir. % 61.5 doluluk oranı ile 4 litre reaktör hacminde çalışılmıştır. Reaktör 413 gün işletilmiştir. Döngüler 24 saat seçilmiş olup, (1) Besleme: 30 dak (2) Reaksiyon:20 saat–100 rpm (3) Çökelme: 3 saat (4) Boşaltma: 30 dak. adımlarından oluşmuştur. Reaksiyon süresi boyunca karıştırma işlemi yapılmış olup pedallı karıştırıcı

ve azot gazı ile karıştırma sağlanmıştır. KOİ kademeli olarak 4000 mg/L (OLR: ≈ 2.6 kg KOİ/m³.gün) ve 6000 mg/L' ye (OLR: ≈ 3.9 kg KOİ/m³.gün) çıkartılmıştır.

Sülfat, sülfid, etodolak ve KOİ giderimleri sırasıyla; %39, %98, %60 ve %90' lara ulaşmıştır. UYA (uçucu yağ asidi) ve alkalinite konsantrasyonları 1350 mg/L ve 650 mg/L CaCO₃ değerlerine ulaşmıştır. Ancak KOİ 6000 mg/L ile besleme ve sülfid inhibisyonu ile birlikte sistemde giderek kötüleşme görülmüştür. Ayrıca aklimasyondan sonra UYA üretimine yardımcı olması amacıyla reaktöre glikoz ilavesi yapılmıştır. KOİ 6000 mg/L ile beslemede glikoz ilavesi kesilince UYA üretimi gözlenmemiştir. Giderilen KOİ' nin de glikozdan ileri geldiği gözlemlenmiştir. Ön asitleştirme amaçlı işletilmesi hedeflenen AnAKR için verimli işletme koşulları sağlanamamıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında AnMBR, metanojen fazda işletilmiştir. 4 L net reaktör hacmi ile pH: 7, Sıcaklık: 35 °C' de 400 gün işletilmiştir. Sürekli karıştırma bir adet 100 rpm' de pedallı karıştırıcı ve azot gazı ile sağlanmıştır. Azot gazı ayrıca, batık membran yüzeyinde kek oluşumunu önlemek amacıyla da kullanılmıştır. Sistem sonsuz çamur yaşında (teorik $\Theta_c = \infty$) işletilmiştir. Giriş KOİ kademeli olarak 2500 mg/L, 5000 mg/L, 7500 mg/L, 10000 mg/L, ve 15000 mg/L' ye çıkarılmış olup, hidrolik bekletme süresi (Θ_h) sırasıyla: 12, 15.6, 22.9, 21.4, 27.6 gündür. OLR sırasıyla: 0.21, 0.32, 0.47, 0.54 kg KOİ/m³.gün'dür. Akı sırasıyla 2.1, 1.6, 1.1, 1.18 ve 0.9 L/m².saat'tir. 66 cm² membran alanı değerlerine göre günlük debi sırasıyla 0.333, 0.256, 0.175, 0.187, 0.145 L/gün'dür.

Sülfat, sülfid, etodolak, KOİ giderimleri sırasıyla %76, %99, %60, %95' lara ulaşmıştır. 15000 mg /L KOİ besleme ile birlikte KOİ gideriminde (%60'a kadar) ve sistem performansında kötüleşme gözlenmiş olup sülfid kaynaklı bir inhibisyon olduğu düşünülmüştür.

Sonuç olarak, ön asitleştirme amaçlı işletilmesi hedeflenen AnAKR için verimli işletme koşulları sağlanamamıştır. Ancak, AnMBR tek basamaklı olarak sülfid inhibisyonu sorunu çözülmesi koşuluyla ilaç endüstrisi proses suyu arıtımı için uygulanabilir. İlaç aktif maddesinin (etodolak) giderimi içinse aktif karbon adsorpsiyonu önerilmektedir.

Şubat 2014, 102 Sayfa.

Anahtar Kelimeler: Anaerobik arıtım, membran biyoreaktör, ardışık kesikli reaktör, ilaç aktif maddesi, etodolak.

SUMMARY

MASTER OF SCIENCE THESIS

INVESTIGATION OF TWO STAGE ANAEROBIC TREATABILITY OF PHARMACEUTICAL INDUSTRY WASTEWATER

Ugur GOLEBATMAZ

Istanbul University

Graduate School of Science and Engineering

Department of Environmental Engineering

Supervisor : Associate Professor Ilda VERGILI

Co- Supervisor : Associate Professor Gulsum YILMAZ

In this study, two staged anaerobic treatability of etodolac chemical synthesis wastewater from pharmaceutical industry and removal of etodolac pharmaceutical active substance and metabolites are aimed. In this context, ASBR (Anaerobic Sequencing Batch Reactor) and AnMBR (Anaerobic Membrane Bioreactor) systems were selected as a two stage treatment. The systems were independently operated because of the insufficient acidification in the ASBR. The reactors were inoculated with granule sludge of an up-flow anaerobic sludge blanket reactor treating the beer industry wastewater.

Firstly, the full characterization of the wastewater and BMP (Biochemical Methane Potential) tests were carried. Acclimation study was started with the organic loading rates that were estimated from BMP tests.

In the first section of this study, an ASBR was designed as pre-acidification reactor. Operating parameters were pH: 5, temperature: 35°C, hydraulic retention time (Θ_h): 1.53 days and 4 L of reactor volume. The reactor was operated with the exchange ratio of 62.5 % for 413 days. ASBR was operated with 24 h cycles. Every cycle comprise of (1)

filling: 30 min (2) reaction: 20 h–100 rpm (3) settling: 3 h (4) emptying 30 min. Pedaled stirrer and nitrogen gas were used for mixing. COD was increased gradually to 4000 mg/L (OLR: ≈ 2.6 kgKOl/m³.d) and 6000 mg/L (OLR: ≈ 3.9 kgKOl/m³.d).

Sulphate, sulphite, etodolac and COD removals were reached to 39%, 98%, 60% and 90%, respectively. VFA (volatile fatty acids) and alkalinity concentrations were reached to 1350 mg/L and 600 mg/L CaCO₃, respectively. Increasing the COD to 6000 mg/L was caused to sulphite inhibition and deterioration. Glucose was added to reactor to improve the acidification after the acclimation process. Production of VFA was not observed when the glucose was not added with 6000 mg/L COD loading. ASBR which designed for pre-acidification could not be operated effectively.

In the second section of this study, AnMBR was operated as methanogenic phase. Operating parameters were pH: 7, temperature: 35°C and 4 L of reactor volume. Pedaled stirrer and nitrogen gas were used for continuous mixing. Nitrogen is used for preventing submerged membrane surface from cake layer occurrence. AnMBR was operated with infinite sludge retention time (theoretically $\Theta_c = \infty$). COD was increased to 2500 mg/L, 5000 mg/L, 7500 mg/L, 10000 mg/L, and 15000 mg/L, respectively. Hydraulic retention times were (Θ_h) 12, 15.6, 22.9, 21.4 and 27.6 days respectively. OLR values were 0.21, 0.32, 0.47 and 0.54 kg KOl/m³.d, respectively. Fluxes were 2.1, 1.6, 1.1, 1.18 and 0.9 L/m².h for the membrane surface area of 66 cm².

Sulphate, sulphite, etodolac, COD removals were reached to 76%, 99%, 60% and 95% respectively. System performance was deteriorated with increasing COD to 15000 mg/L. COD removal rate was decreased to 60%. Sulphite inhibition was likely the reason of the system deterioration.

In conclusion, efficient operation conditions could not be achieved for ASBR. However, if the sulfite inhibition problem can be solved, one stage AnMBR could be applied for treatment of pharmaceutical industry process wastewater. Activated carbon adsorption is suggested as post treatment for the effective removal of etodolac.

February 2014, 102 Pages.

Keywords: Anaerobic treatment, membrane bioreactor, sequencing batch reactor, pharmaceutical active compound, etodolac.

1. GİRİŞ

Günümüzde gelişen teknoloji ve hızla artan nüfus hayat standartlarının da yükselmesini sağlamıştır. Endüstriyel faaliyetlerin artışı yeraltı ve yerüstü ekosistemleri etkileyerek kullanılabilir su kaynaklarını azaltmıştır. İlaç endüstrisinden kaynaklı ürün ve yan ürünlerin doğal ortamdaki etkileri, canlı yaşamı ve çevresel kirlenme açısından taşıdığı önemi de artırmıştır.

İlaç endüstrisinde, proses boyunca oldukça farklı kimyasal hammadde ve katkı maddeleri kullanılmaktadır. Bu atıksularda bulunan toksik ve kalıcı özellikteki organik maddelerin birikimi çevresel açıdan önemli bir sorun haline gelmektedir. Bu tip suların arıtılmasında, atıksuyun içerisindeki kompleks yapıları organik maddelerin biyolojik ya da kimyasal olarak tamamen parçalanmaması, birden fazla arıtım aşamasına ihtiyaç duyulmasına neden olmaktadır. Özellikle güçlü endüstriyel atıksuların arıtımında anaerobik arıtma teknolojisinin yaygın olarak kullanılması kimyasal sentez atıksuyunun arıtımında da anaerobik arıtma sistemlerini avantajlı kılmaktadır.

İlaç endüstrisi atıksularının arıtımı ile ilgili literatürde yapılmış olan çalışmalar oldukça sınırlı olmakla birlikte çoğunlukla biyolojik arıtım üzerine yapılan çalışmalar mevcuttur. Ancak gerçek ilaç atıksuyu ile çalışılmış, bünyesinde membran biyoreaktör bulunduran iki kademeli anaerobik sistemlere literatürde rastlanmamıştır.

Bu tez çalışmasının konusu bir ilaç fabrikasının kimyasal sentez prosesi ile Etodolak ilaç aktif madde üretimine ait yüksek kirliliğe sahip ilaç endüstrisi atıksuyunun iki kademeli olarak Anaerobik Ardışık Kesikli Reaktör (AnAKR) ve Anaerobik Membran BiyoReaktör (AnMBR) sistemleri ile biyolojik arıtılabilirliğinin incelenmesidir.

AnAKR ön asitleştirme reaktörü olarak tasarlanmış ve tek adımlı metanojen fazda giderilemeyecek bazı metabolitlerin, organik ve inorganik kirlenmelerin hidrolizi ve asitleşmesi hedeflenmiştir. AnAKR, 4L net hacim ile Lab-ölçekte 413 gün boyunca pH:

5, Sıcaklık: 35°C, hidrolik bekletme Süresi (Θ_h): 1.53 gün işletilmiştir. 1 döngü 24 saat olarak seçilmiştir. AnAKR'de bir döngüde uygulanacak reaksiyonlar ve süreleri ise şöyledir: (1) Doldurma: 30 dak (2) Karıştırma: 20 saat–100 rpm (3) Çökeltme: 3 saat (4): Boşaltma: 30 dak. İşletilen 413 gün boyunca KOİ: 2500 mg/L (OLR: ≈ 1.6 kgKOİ/m³.gün) ile aklımasyon çalışması tamamlanmıştır. KOİ kademeli olarak 4000 mg/L (OLR: ≈ 2.6 kgKOİ/m³.gün) ve 6000 mg/L'ye (OLR: ≈ 3.9 kgKOİ/m³.gün) çıkartılmış, KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı), sülfat (SO₄⁻²), sülfid (SO₃⁻²), ve etodolak metabolitinin giderimi incelenmiş olup bunun yanı sıra UYA (uçucu yağ asiti), alkalinite, TKM (Toplam Katı Madde), TUKM (Toplam Uçucu Katı Madde), Hidrofobisite, Zeta Potansiyeli, Viskozite değişimleri incelenmiştir.

AnMBR metanojen fazda işletilmiştir. 4 L net reaktör hacim ile pH: 7, Sıcaklık: 35 °C,'de 400 gün işletilmiştir. Sürekli karıştırılmalı ve sonsuz çamur yaşında ($\Theta_c = \infty$), Hidrolik Bekletme Süresi (Θ_h): 12–27.6 gün, OLR: 0.21–0.54 kgKOİ/m³.gün'dür. 0.9–2.1 L/m².saat akı, ve 66 cm² membran alanı değerlerine göre günlük debi 0.145–0.333 L/gün'dür. KOİ kademeli olarak 2500 mg/L, 5000 mg/L, 7500 mg/L, 10000 mg/L, ve 15000 mg/L'ye çıkarılmıştır. KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı), alkalinite, sülfat (SO₄⁻²), sülfid (SO₃⁻²) ve etodolak metabolitinin giderimi incelenmiş olup bunun yanı sıra TKM, TUKM, Hidrofobisite, Zeta Potansiyeli, Viskozite değişimleri incelenmiştir.

2. ANAEROBİK ARITMANIN ESASLARI

2.1. ANAEROBİK ARITMAYA GİRİŞ

Anaerobik arıtma, oksijensiz ortamda kompleks organik maddelerin paralel ve seri reaksiyonlarla stabilize edilmesini sağlayan çok adımlı biyokimyasal süreçleri içerir. Bu süreçler sonucunda metan (CH_4), karbondioksit (CO_2), ve hidrojen (H_2) amonyak (NH_3) ve hidrojen sülfür (H_2S) gibi inorganik son ürünler oluşur (Öztürk, 2007, Malina ve Pohland, 1992). Anaerobik arıtma ilk olarak sadece çamurların çürütülmesi amacıyla kullanılmaya başlanmış, ancak atıksularda aerobik arıtmaya kıyasla avantajlarının keşfedilmesinden sonra bu alanda da yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle enerji maliyetlerinin önemli bir problem olduğu günümüzde, aerobik arıtmaya nazaran daha az enerji gerektirmesi ve hatta proses sonucu ortaya çıkan metanın enerjiye dönüştürülebilmesi anaerobik arıtmanın daha da yaygın bir şekilde kullanılmasına neden olmuştur. Anaerobik arıtma sistemleri biyolojik ve fizikokimyasal arıtmalarda oluşan arıtma çamurlarının stabilizasyonunda uygulandığı gibi endüstriyel ve evsel nitelikli, askıda katı madde içeren veya içermeyen sıvı atıkların arıtımında da kullanılmaktadır. Atıksu içerisindeki organik maddelerin anaerobik ortamda ayrışması en basit haliyle iki temel aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada (hidroliz ve asit fermentasyonu), organik maddelerin asit bakterileri tarafından organik asitlere, alkollere ve karbondioksite dönüşümü gerçekleşmektedir. İkinci aşama (metan oluşumu) ise asit bakterilerinin parçalama reaksiyonları sonucunda oluşan ürünlerin, metanojenler tarafından metan, CO_2 ve suya dönüştürülmesini içermektedir. Bu prosesler sonucu oluşan metan gazının kalori değeri yüksektir ve enerji kaynağı olarak kullanılabilir (Korkut, 2012).

Anaerobik arıtmada gerçekleşen bazı dönüşüm reaksiyonları ve serbest enerji değerleri Tablo 2.1’de verilmiştir (Alvarez, 2003).

Tablo 2.1 Bazı anaerobik reaksiyonların serbest enerji değerleri (Alvarez, 2003).

	Reaksiyon	$\Delta G_0, \text{kJ}$
Oksidasyon Reaksiyonları		
Propiyonat → Asetat	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- + 3\text{H}_2$	+76,1
Bütirat → Asetat	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$	+48,1
Etanol → Asetat	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$	+9,6
Laktat → Asetat	$\text{CHCHOHCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$	-4,2
Laktat → Propiyonat	$3\text{CHCHOHCOO}^- \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	-165
Laktat → Bütirat	$2\text{CHCHOHCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + 2\text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2$	-56
Asetat → Metan	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{CH}_4$	-31
Glikoz → Asetat	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{HCO}_3^- + 4\text{H}^+ + 4\text{H}_2$	-206
Glikoz → Etanol	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{HCO}_3^- + 2\text{H}^+$	-226
Glikoz → Laktat	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2\text{CHCHOHCOO}^- + 2\text{H}^+$	-198
Glikoz → Propiyonat	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	-358
Solunum reaksiyonları		
$\text{HCO}_3^- \rightarrow$ Asetat	$\text{HCO}_3^- + 4\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	-104,6
$\text{HCO}_3^- \rightarrow$ Metan	$\text{HCO}_3^- + 4\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	-135,6
Sülfat → Sülfid	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{S}$	-151,9 -59,9
Nitrat → Amonyak	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + \text{NH}_4^+$	-599,6 -511,4
Nitrat → Azot Gazı	$2\text{NO}_3^- + 5\text{H}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	-1120,5

Anaerobik şartlarda arıtma çeşitli mikroorganizma gruplarının üstlendiği kompleks bir biyokimyasal süreçtir. Anaerobik ayrışmanın her bir adımında etkili olan mikroorganizmalar Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.2 Anaerobik ayrışmanın her bir adımında etkili olan bakteriler (Demirer ve diğ., 2001).

<i>Proteinleri amino asit ve şekere dönüştüren bakteriler</i>	Clostridium, Proteus vulgaris, Peptococcus, Bacteriodes, Bacillus, Vibrio
<i>Karbonhidratları amino asit ve şekere dönüştüren bakteriler</i>	Clostridium, Acetovibrio cellulities, Staphylococcus, Bacteriodes
<i>Lipitleri yüksek moleküllü yağ asitleri, alkoller, amino asit ve şekere dönüştüren bakteriler</i>	Clostridium, Staphylococcus, Micrococcus
<i>Amino asit ve şekerleri yüksek moleküllü yağ asitleri ve alkollere dönüştüren bakteriler</i>	Zymomonas mobilis
<i>Amino asitleri doğrudan asetata dönüştüren bakteriler</i>	Lactobacillus, Escherichia, Staphylococcus, Micrococcus, Bacillus, Pseudomonas, Desulfovibrio, Selenomonas, Veillonella, Sarcina, Streptococcus, Desulfobacter, Desulfuromonas
<i>Amino asitleri ara ürünlere dönüştüren bakteriler</i>	Clostridium, Eubacterium, Streptococcus
<i>Yüksek moleküllü yağ asitlerini ve alkolleri ara ürünlere dönüştüren bakteriler</i>	Clostridium, Syntrophomonas wolinii
<i>Ara ürünleri Asetat ve hidrojene dönüştüren bakteriler</i>	Syntrophomonas wolinii, Syntrophobacter wolinii
<i>Asetatı hidrojene dönüştüren bakteriler</i>	Clostridium aceticum
<i>Asetatı metana dönüştüren metan arkeleri</i>	Methanoothis, Methanosarcina, Methanospirillum
<i>Hidrojeni metana dönüştüren arkeler</i>	Methcnobacterium, Methanobrevibacterium, Methanoplanus

2.3. HİDROLİZ

Hidroliz aşaması anaerobik proseslerin ilk adımındır. Hidroliz, spesifik hücre dışı enzimler tarafından gerçekleştirilir ve reaksiyon hızları pH, çamur yaşı, atığın bileşimi gibi etkiler altındadır. Hidroliz süresi geri kalan arıtma süreçlerini etkiler ve atığın yapısına bağlı olarak hidroliz de etkin olan bakteri kompozisyonu da değişir. Bu adımda

kompleks polimerler; polisakkaritler, proteinler ve lipitler hücre dışı enzimlerce daha kısa zincirli ürünlere dönüştürülürler. Bu dönüşümler şu şekilde detaylandırılabilir:

Karbonhidratlar	→ Şekerler, Alkoller
Selüloz	→ Glikoz, Selobiyoz
Lignin	→ Çok yavaş bozunur (alkol ve bir miktar CH ₄ oluşturabilir)
Proteinler	→ Aminoasitler, Peptitler
Yağlar	→ Yağ Asitleri, Gliserol

- Karbonhidratlar temel olarak şekere ve alkole dönüştürülürler.
- Saf selüloz da nişasta gibi glikozun bir polimeri olmasına rağmen 2000–6000 kadar glikoz halkası barındırdığından parçalanması zor bir polimerdir. Biyolojik olarak ayrıştığında glikoz ve selobiyoz oluşmaktadır.
- Ligninler ise diğer polimerlerden farklı olarak aynı tip monomerlerden meydana gelmemiştir. Oldukça kompleks bir maddedir ve anaerobik şartlarda neredeyse hidrolize edilemez. Hidrolize olduğunda bazı alkollere dönüştürülür ve/veya CH₄ üretilir.
- Proteinlerin hidrolizinde proteinlerin bünyesindeki azot, aminoasitler ve peptitler ile amonyak, asetat, propiyonat ve bütirat gibi belli başlı fermantasyon ürünlerine çevrilerek uzaklaştırılır.
- Yağların hidrolizinde yağlar (lipitler), uzun zincirli yağ asitleri ve gliserola dönüştürülürler.

Moleküllerin hidroliz olma hızları anaerobik arıtımda sınırlayıcı bir faktör olabilmektedir. Anaerobik proseslerin ilk adımı hidroliz olduğundan sonraki proseslerin hızları da hidrolize bağlı olabilmektedir. Yağlar biyogaz potansiyeli açısından en yüksek madde olsa da hidrolizi oldukça yavaştır. Ligninin hidrolizi neredeyse gerçekleşmez ve reaksiyon hızı oldukça düşüktür. Proteinlerin parçalanabilirliği yağlara, selüloza ve lignine göre çok daha fazladır ancak en fazla reaksiyon hızı karbonhidratlarda gözlenmektedir (Öktem, 2003, Öztürk, 2007, Cavinato, 2011, Çallı, 2012).

2.4. ASİT FAZI

Asit dönüşüm fazı hidrolizden sonra derhal gerçekleşir. Optimum pH 4,5–5,5 kabul edilir. Bu formasyon iki kademedir oluşur. Bunlar asidojenesis (fermantasyon) ve asetojenesisdir.

Asetojen veya fermentatif bakterilerin madde dönüşüm yolları şu şekildedir:

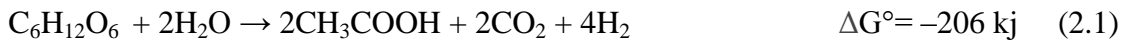
Şekerler → Yağ asitleri (asetik, propiyonik, laktik, formik asit), CO₂, H₂

Aminoasitler → Yağ asitleri, amonyak, kükürtlü bileşikler, CO₂, H₂

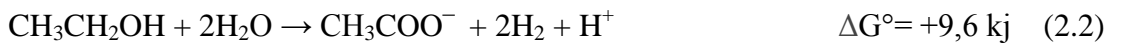
Alkoller → Yağ asitleri, CO₂

Asetojen bakterilerin işlevleri asidojenlerin dönüştürdüğü alkolleri ve uçucu yağ asitlerini (UYA) asetata, hidrojene ve karbondioksit'e dönüştürmek gibi düşünülebilir. Bunlar hidrojen üreten asetojenler olarak adlandırılır. Anaerobik bir reaktörde hidrojen kısmi basıncına bağlı olarak metabolik faaliyetlerini sürdürürler. Hidrojen kısmi basıncının artışı metabolik faaliyetlerin yavaşlamasına ve durmasına yol açabilir. Asetojenlerin gerçekleştirdiği önemli reaksiyonların bazıları şunlardır:

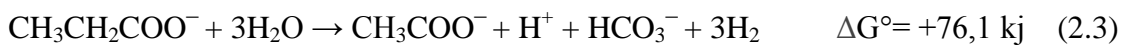
Glikoz → Asetat



Etanol → Asetat



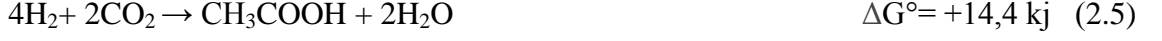
Propiyonat → Asetat



Bikarbonat → Asetat



Asetojenesisi gerçekleştiren diğer bakteri grubu da homoasetojenik bakterilerdir. Bunlar ise hidrojen ve karbondioksitten asetat üretirler. Reaksiyon şu şekildedir:



(Ostrem, 2004, Arsova, 2010, Cavinato, 2011).

2.5. METAN FAZI

Hız sınırlayıcı olarak kabul edilen metan fazı metan arkeleri tarafından gerçekleştirilen anaerobik arıtmanın üçüncü evresidir. Bu evrede metan iki yolla üretilir. Biri hidrojen ve karbondioksiti kullanarak metan üretimi, diğeri ise asetattan metan üretimidir. Örnek reaksiyonlar şunlardır:

- Asetat dönüşümü



- Ardından



- Metanol dönüşümü



- Hidrojenle karbondioksit indirgenmesi



(Ostrem, 2004).

H_2 ve CO_2 kullanılarak üretilen CH_4 , toplam üretilen metanın yaklaşık %30'unu oluşturur. Asetatın metana dönüşümü ise toplam gazın %70'ine tekabül eder. H_2 ve CO_2 'den CH_4 üreten arkeler asetik asit üreten arkelere göre çok daha hızlı çoğalmaktadır (Öztürk, 2007). Fakat H_2 konsantrasyonu yüksekse organik maddelerden üretilen propiyonat ve bütirat konsantrasyonu artarken asetata parçalanma işlemi yavaşlar ve sonuç olarak bu maddelerin birikimi artar. Bu da hız sınırlayıcı bir etmendir.

Düşük H_2 konsantrasyonunda da fazla elektronlar için protonlar elektron alıcı olarak tercih edilir ve sonuçta moleküler hidrojen ve ilaveten asetat ve karbondioksit oluşur (Demir ve diğ., 2000).

Metanojenler pH ve sıcaklık değişimlerine karşı oldukça hassastır. Optimum pH 6,7–8,0 arasındadır. Ayrıca H_2 ve CO_2 'nin bulunduğu ve H_2 'nin kısmi basıncının uygun olduğu koşullarda CH_4 üretimi devam etmektedir (Öztürk, 2007).

2.6. ASİT ÜRETİMİ VE METAN ÜRETİMİNİN AYRI REAKTÖRLERDE GERÇEKLEŞTİRİLMESİ

Klasik anaerobik arıtma sistemlerinde genel olarak asit üretim ve metan üretim safhaları aynı reaktörde gerçekleşir. Fakat bu iki safhanın ayrı ayrı gerçekleştirildiği prosesler de mevcuttur. Özellikle birbirinden farklı hızlarda çalışan asit ve metan üretim bakterilerinin birbirleriyle daha iyi bir uyum içerisinde çalışmalarına imkân veren bu sistemin kullanımı son yıllarda hızlı bir şekilde artmıştır. Asit bakterilerinin çalışma hızı ile metan bakterilerinin çalışma hızları birbirinden oldukça farklıdır. Metan bakterilerinin asit bakterilerine göre oldukça yavaş çalışması sebebiyle genel olarak metan üretim safhası anaerobik arıtmada hız kısıtlayıcı safhadır. Sistem yükü metan bakterilerinin çalışma hızına göre tasarlandığı için, aslında daha hızlı çalışabilecek asit bakterilerinin çalışma performanslarından tam olarak faydalanılamamaktadır. Asit üretim ve metan üretim safhalarının ayrı reaktörlerde tatbik edildiği reaktörlerde ise aynı reaktör hacminde çalışma zorunluluğu yoktur. Asit üretim safhasına göre daha büyük hacimli metan üretim reaktörü kullanılarak hem asit hem de metan bakterilerinden azami ölçüde faydalanılabilir. Asit üretim ve metan üretim safhalarının ayrı yapıldığı reaktörlerin en önemli avantajı, daha hızlı işletmeye alma süresidir. Bu tip sistemlerde devreye alma süresi iki safhanın aynı reaktörde yapıldığı sistemlere göre daha kısadır. Ayrıca bu tip sistemlerin verimi birleşik sistemlere göre daha iyidir. Bunlara ilave olarak katı organik maddeler ayrık sistemlerde daha iyi bir şekilde parçalanırlar. Ayrık sistemlerin tüm bu avantajları yanında bir takım dezavantajları da vardır. Bunların en önemlisi iki ayrı reaktör kurulması yüzünden ilk yatırım maliyetinin yüksek oluşudur. Arıtma sistemlerinde maliyet mutlaka göz önünde bulundurulması gereken çok önemli bir faktördür. İki safhanın bir arada yapıldığı sistemlerde asit ve

metan bakterileri ortak çalışarak sistemin kontrolünün daha kolay olmasını sağlayabilmektedir. Sistemdeki bir takım kararsızlıklar asit ve metan bakterilerinin ortak olarak hareket etmesiyle tamponlanabilir. İki safhanın ayrıldığı sistemler ise özellikle pH'ın kontrolü konusunda daha sıkıntılıdırlar. Hem asit bakterileri için hem de metan bakterileri için optimum pH seviyesini ayarlamak gerekir. Bunu sağlamak ise diğer duruma göre daha zor olabilmektedir (Korkut, 2012).

2.7. ANAEROBİK ARITMADA ETKİLİ OLAN FAKTÖRLER

2.7.1. Sıcaklık

Sıcaklık ve sıcaklık değişimleri mikrobiyal aktivite büyüme ve ölüm oranları için oldukça önemlidir.

Anaerobik çürütme sıcaklıktan fazlaca etkilenir ve üç kategoride incelenir.

Psikrofilik 0°C–20°C

Mezofilik 20°C–42°C

Termofilik 42°C–75°C

Anaerobik bakteriler, ölüm oranı büyüme oranından fazla oluncaya kadar ve belirlenen üst limit sıcaklık değişimlerine karşı dirençlidirler.

Sıcaklığın hidroliz bakterileri ve asidojenler üstünde bariz bir etkisi yoktur. Çünkü biyokütle içerisinde çalışılan sıcaklık aralığında yaşayabilecek bakteriler her daim mevcuttur. Asetojenler ve metanojenler diğer fazlardaki bakterilere göre sıcaklık değişimlerine daha hassastırlar (Rajeshwari ve diğ., 2000). Ayrıca bakterileri bu değişime aynı hızla uyum gösteremedikleri için sistemde dengesizlik ve uçucu asit birikimi gözlenir (Öztürk, 1999). Bu durumda asetojen ve metanojenlerin toleransına göre sıcaklık değişimi uygulanmalıdır (Rajeshwari ve diğ., 2000).

Çoğu anaerobik arıtma sistemi mezofilik çalışır çünkü psikrofilik şartlarda düşük parçalanma hızı ile yüksek hidrolik bekletme süresi ve yüksek çamur yaşına ihtiyaç duyulduğu göz önüne alınır (Zeeman ve diğ., 2001). İşletme sıcaklığının düşmesi,

mikroorganizmaların maksimum spesifik büyüme hızının (μ_{max}) ve substrat kullanım değerinin düşmesine, fakat metanojenik popülasyonun giderilen substrat konsantrasyonuna karşılık biyokütle dönüşüm oranında [Y] (gbiyokütle/gdönüşen substrat) artışa sebep olur (Van der Berg, 1977, Lin ve diğ.,1987).

Anaerobik reaktörler düşük sıcaklıklarda işletilecekse dahi başlangıç periyodu mezofilik veya termofilik şartlarda yapılmalıdır ve her türlü şartta mikroorganizmalara zarar vereceğinden dolayı ani sıcaklık değişimlerinden kaçınılmalıdır (Lin ve Yang, 1991). Düşük sıcaklıklarda aktif biyokütlenin büyümesi çok zor ve zaman alıcıdır ayrıca anaerobik çamurun spesifik aktivitesi 35°C’de; 20°C’ye göre iki kat, 10°C’ye göre ise altı kat daha fazladır (Lettinga ve diğ., 1980). Ancak, 15°C’nin altındaki sıcaklıklarda mikroorganizmaların ölüm oranı çok düşüktür. Böylece anaerobik çamuru mikrobiyal aktivitesini kaybetmeden korumak mümkündür. Bu durum özellikle şeker endüstrisi gibi hasat zamanına bağlı olarak kesikli çalışan endüstriler için uygundur (Rajeshwari ve diğ., 2000).

Termofilik koşullardaki biyokütle dönüşüm oranı mezofilik şartlara göre (35°C) %50–100 daha fazladır. Başlangıçta aşı çamuru olarak mezofilik kararlılığı olan çamur ile sistemin başlatılması gerekir. Bu sağlandığında sıcaklık 65°C’den 50°C ye çekildiğinde bile sistem bu değişiklikten etkilenmez. Yüksek yükleme oranlarında ve termofilik şartlarda UYA konsantrasyonun da muazzam seviyelerde arttığı görülmüştür. Sülfat indirgenmesinin de bazı atıksuların arıtımında uygun aşı çamurlarıyla mezofilik bakterilere göre daha fazla olduğu gözlenmiştir. Hatta kimi araştırmacılar termofilik şartlarda bakterilerin mezofilik bakterilere göre daha kararlı olduğunu savunmuştur (Speece, 1996).

2.7.2. pH ve Alkalinite

Metan oluşturuucu bakteriler nötr veya hafif alkali ortamda yaşarlar. pH değeri 6.3’den düşük veya 7.8’den büyük olduğunda metanojenlerin sayısı azalır. Metan üretim veriminin %75’den fazla olması için pH 5’in üzerinde olmalıdır (Yadvika ve diğ., 2004). Azalan pH’ı dengelemek için genellikle alkalinite ilavesi gerekebilir, bunun için kireç yaygın olarak kullanılmaktadır. Alkalinite 1000–4000 mg/L CaCO₃ aralığında olmalıdır, genellikle 2000 mg/L CaCO₃ seviyesinde olması istenir (Öztürk, 2007).

Bir anaerobik sistemde pH, metanojenlerin yaşam aralıklarında tutulmak istenir (Rajeshwari ve diğ., 2000). Aksi takdirde bu durumdan daha az etkilenen asidojenler baskın hale gelip, reaktörde UYA birikimine neden olabilir. Bu da pH'ı düşürür. CO₂ konsantrasyonunun artışı ve reaktördeki basınç artışı daha fazla CO₂'nin reaktördeki gaz fazından sıvı faza geçerek çözünmesine ve pH'ın düşmesine neden olur (Öztürk, 1999). Ayrıca sülfatlı atıksuların arıtımı sonrası ortaya çıkan sülfürün büyük çoğunluğu düşük pH'larda H₂S şeklinde olmaktadır (Korkut, 2012). Ancak sülfat indirgeyen bakterilerin kısa süreli (8 saat) pH değişimlerinden metanojenlere kıyasla daha az etkilendiği belirtilmiştir (Leitão ve diğ., 2004).

Reaktördeki pH artışının muhtemel sebebi proteinlerin parçalanmasından oluşan NH₃ ün pH'ı arttırmasıdır. Ayrıca pH dengelemek için yapılan fazla kireç ilavesi reaktörde kalsiyum bikarbonat çökmesi meydana gelebilir (Öktem, 2003).

2.7.3. Besi Maddesi İhtiyacı ve İz Elementler

Anaerobik bakterilerin enerji ihtiyacının karşılanması için organik maddelerdeki karbon gereklidir. Bununla beraber verimli bir biyolojik parçalanmada, azot, fosfor ve iz elementler gibi besi maddelerine ihtiyaç vardır. (Björnsson, 2000). Biyokütle oluşumunun hızlı olduğu işletmeye alma dönemlerinde KOİ/N/P (KOİ, Azot, Fosfor oranı) oranı 300/5/1~500/5/1 aralığında tutulur. Kararlı işletme hallerinde ise 700/5/1 oranı uygulanabilir (Öztürk 2007). Karbon ve azot oranı anaerobik çürütme prosesinin performansını tanımlamaktadır. Sistemde C/N oranı bakterilerin metabolik işlemlerini gerçekleştirebilmeleri için uygun olmalıdır. C/N oranı 10/1'den küçük olduğunda bakterilerin büyümesini engellemektedir (Öztürk, 2005). Çürütücüdeki bakteriler karbonu azota göre 30–35 kat daha fazla parçalarlar. Ham materyalde karbon azot oranı 30/1'dir (Igoni ve diğ., 2008). Besi maddesinde azot bulunmasının faydaları; aminoasitlerin, proteinlerin ve nükleik asitlerin sentezi için gerekli elementi sağlaması ve amonyağa dönüşen azotun UYA'yı tamponlayarak pH'ın düşmesini önlemesidir (Öztürk, 2005).

N ve P gibi makro nütrientler yanında Na, K, Mg, Fe, Ni, Co, Se gibi iz elementlerinin anaerobik şartlarda arıtma için gerekli olduğu tespit edilmiştir. Özellikle diğer çevre

şartları optimum olduğu halde yeterli KOİ giderimi ve düşük UA (uçucu asit) seviyeleri elde edilemezse iz elementlerin eksikliği söz konusu olabilir. Bu durumda asgari Fe, Co ve Ni gibi üç önemli iz elementinin reaktörde 0,1 mg/L elde edilecek miktarda özel bir formül halinde dozlanması gerekir (Öztürk, 2007). İz element miktarları yüksek olduğunda bakteriler için inhibe edici özellik gösterirler. Bazı iz elementlerin anaerobik arıtmada istenen konsantrasyonları Tablo 2.3'te verilmiştir.

Tablo 2.3 İz elementlerin anaerobik arıtmada istenilen konsantrasyonları (Öztürk, 2007).

Elementler	İhtiyaç (mg/gKOİ)	Maksimum Konsantrasyonlar (mg/L)	Eklenen Formları
Makro besi maddeleri			
Azot	5–15	50	NH ₃ , NH ₄ Cl, NH ₄ HCO ₃
Fosfor	0,8–2,5	10	NaH ₂ PO ₄ , H ₃ PO ₄
Sülfür	1–3	5	MgSO ₄ .7H ₂ O
Mikro besi maddeleri			
Demir (Fe)	0,03	10	FeCl ₂ .4H ₂ O
Kobalt (Co)	0,003	0,02	CoCl ₂ .2H ₂ O
Nikel (Ni)	0,004	0,02	NiCl ₂ .6H ₂ O
Çinko (Zn)	0,02	0,02	ZnCl ₂
Bakır (Cu)	0,004	0,02	CuCl ₂ .2H ₂ O
Mangan (Mn)	0,004	0,02	MnCl ₂ .4H ₂ O
Molibdat (Mo)	0,004	0,05	NaMoO ₄ .2H ₂ O
Selenyum (Se)	0,004	0,08	Na ₂ SeO ₃
Tungsten (W)	0,004	0,02	NaWO ₄ .2H ₂ O
Bor (B)	0,004	0,02	H ₃ BO ₃
Genel Katyonlar			
Sodyum (Na)		100–200	NaCl, NaHCO ₃
Potasyum (K)		200–400	KCl
Kalsiyum (Ca)		100–200	CaCl ₂ .2H ₂ O
Magnezyum (Mg)		75–250	MgCl ₂

2.7.4. Hidrolik Bekletme Süresi

Hidrolik bekletme süresi, atık içindeki organik maddelerin bakteriler tarafından çürütülmesi sonucu biyogaz üretmesi için gerekli olan süre olarak tarif edilmektedir. Bu aşağıdaki denklemle ifade edilmektedir (Verma, 2002);

$$\text{Hidrolik Bekletme Süresi (gün)} = \frac{\text{Reaktör Hacmi}}{\text{Günlük Debi}} = \frac{\text{m}^3}{\text{m}^3/\text{gün}} \quad (2.10)$$

Organik maddenin bozunması için gerekli ortalama zaman, giriş ve çıkıştaki kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) değişimlerine göre hesaplanır (Viswanath ve diğ., 1991, Arsova, 2010).

Reaktör içindeki bazı organik maddeler tam olarak biyokimyasal reaksiyona girdiğinde, zamanla gaz üretimi azalmaya başlar. Seçilen bekletme süresi içinde besi maddelerinin %70–80 oranında biyokimyasal reaksiyona girerek bertaraf olduğu kabul edilir (Öztürk, 2005). Birçok kuru proses için bekleme zamanı 14–30 gün arasındadır. Sıvı içeriği fazla olan çamurlar için bekleme zamanı ise 3 güne kadar olabilir (Ostrem, 2004). Bekletme zamanının azaltılması reaktör hacimlerini de azalttığından tesisin ilk yatırım ve işletme masraflarını da düşürmektedir. Ancak kısa hidrolik bekletme süreleri reaktör birim hacmi başına üretimi arttırırken, genel giderimi azaltmaktadır. Tam ölçekli reaktör dizaynlarında bu iki faktörün dengede olması gerekmektedir (United Tech, 2003).

Hidrolik bekletme süresini reaktördeki düşük katı, yüksek sıvı içeriği olan karışım ile yüksek organik yükleme hızları düşürebilir. Bunlara ilaveten Speece (1996) reaktör sıcaklığı arttıkça bekleme süresinin düştüğünü ve yüksek sıcaklıkta biyokimyasal reaksiyonların daha kısa sürede gerçekleştiğini belirtmiştir.

2.7.5. Organik Yükleme Hızı

Organik yükleme hızı, anaerobik çürütme sistemlerinin biyolojik dönüşüm kapasitesinin ölçümüdür (Verma, 2002).

$$\text{Organik Yükleme Hızı} = \frac{\text{Organik Madde Miktarı} \cdot \text{Günlük Debi}}{\text{Reaktör Hacmi}} = \frac{\text{kgKOİ}}{\text{m}^3 \cdot \text{gün}} \quad (2.11)$$

Aşırı organik yüklemelerde sistemde yağ asitlerinin birikimi gerçekleşecek ve toksik etki yaratacaktır. Yüksek organik yükleme öncelikle asidojenleri baskın hale getirecek, UYA birikimi gerçekleşecek ve sonrasında pH'ın düşüşünü gerçekleştirecektir. Böylece metanojenik bakteriler inhibe olacak ve sistem performansı azalacak veya bitecektir (Arsova, 2006).

Bağlı büyümeyen sistemlerde hidrolik bekletme süresi uzun tutulup aşırı organik yükleme yapıldığında biyokütle yıkanır ve bu durum sistemin çöküşüne sebebiyet verir. Sabit film yataklı ve akışkan yataklı reaktörler gibi bağlı büyüyen sistemlerde yüksek ve

şok yüklemelere karşı bağlı büyümeyen sistemlere göre daha dayanıklıdırlar ve alışma periyotları daha kısadır (Rajeshwari ve diğ., 2000).

2.7.6. Toplam Katı Miktarının Yükleme Hızına Oranı

Düşük katı içeren sistemlerin toplam katı miktarı %10'dan az, orta katı içerenlerin %15–20 arası ve çok miktarda katı içerenlerde ise %22–40 arasındadır. Reaktördeki toplam katı artışıyla reaktör hacmi azalır. Maksimum metan üretimi ve en iyi organik madde parçalanma oranına, düşük katı madde içeriği ve termofilik şartlarda ulaşılabilir. Yüksek katı madde içeriğinde proses zehirlenebilir (Angelidaki ve diğ., 2006).

2.8. İNHİBİSYON ve TOKSİSİTE

Anaerobik parçalanmada her madde bazı konsantrasyonlarda zehirleyici olabilmektedir. Anaerobik parçalanmada ağır metaller, oksijen, mineral iyonlar, sülfat, sülfid, kloroform, klorür, fenol, siyanür, amonyum, kısa zincirli organik asitler ve diğer organik asitler mikroorganizmaların büyümelerini engelleyerek toksik etki yapabilirler (Speece, 1996, Hwu ve diğ., 1997, Björnsson, 2000).

2.8.1. Ağır Metal İnhibisyonu

Anaerobik parçalanmada; sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum, amonyum ve kükürt gibi minerallerin az miktarda bulunması bakterilerin büyümelerini geliştirirken, fazla miktarlarda buldukları zaman toksik etki yaparlar. Ağır metal zehirlenmesi birçok anaerobik proseste problemdir. Çinko, bakır, nikel, krom, kurşun gibi ağır metaller çok az miktarlarda mikrobiyal büyümeyi önemli ölçüde arttırırken, yüksek konsantrasyonlarda ise toksiktirler (Karri ve diğ., 2005, Zaher ve diğ., 2007, Elango ve diğ., 2007). Tablo 2.4'te bazı ağır metallerin çözünebilir zehirlilik seviyeleri verilmektedir. Tablo 2.5'te anaerobik çürütme proseslerinde görülen ağır metal zehirlenmesinin bulunma durumları verilmektedir.

Tablo 2.4 Anaerobik çürütme proseslerinde bazı ağır metallerin çözülebilir zehirlilik seviyeleri (Mignone, 2005).

Ağır metal	Zehirlilik Seviyeleri (mg/L)
Arsenik	0,5 – 1,0
Kadmiyum	0,01 – 0,02
Krom	1,0 – 1,5
Bakır	0,5 – 1,0
Nikel	0,5 – 2,0
Çinko	0,5 – 1,0

Tablo 2.5 Anaerobik çürütme proseslerinde görülen ağır metal zehirlenmesinin bulunma durumları (Mignone, 2005).

Devamlı Bulunanlar	Sık Sık Bulunanlar	Ara Sıra Bulunanlar
Kadmiyum	Arsenik	Alüminyum
Krom	Demir	Kobalt
Bakır	Manganez	Molibden
Kurşun	Cıva	Selenyum
Nikel	Gümüş	Kalay
Çinko		

2.8.2. Sülfür İnhibisyonu

Sülfürün anaerobik arıtımdaki önemi sülfatlı atıksularla çalışırken sülfat indirgeyen bakterilerin aktivitesidir. Sülfat indirgeyen bakteriler aynen metanojik mikroorganizmalar gibi asetik asit ve hidrojeni kullanarak sülfatı hidrojen sülfüre (H_2S) çevirirler. Sülfat indirgeyen bakterilerin en iyi yaşam aralığı pH 5–9'dur. Ancak çok düşük pH'larda bile yaşamını sürdürebilmektedir.

Sülfat indirgenmesinden dolayı iki tür inhibisyon olur. 1) Substrat için rekabetten dolayı, 2) Çözünmüş sülfür iyonlarının metanojenlerin hücre fonksiyonlarını etkilemesinden dolayı. Substrat için rekabette sülfat indirgeyen bakteriler oksidasyonda enerji ve afinite açısından metanojenlere göre daha avantajlı olduklarından yüksek organik yüklemelerde ve $KOİ/SO_4$ oranlarında sülfat indirgeyen bakterilerin dirençleri yüksek olmaktadır ve metan üretiminin düşmesine neden olurlar. Atıksudaki $KOİ/SO_4 > 10$ ise oluşan sülfürün büyük bölümü H_2S halindedir. $KOİ/SO_4 < 10$ 'da ise oluşan sülfürün büyük kısmı S^0 ve sıvı halde bulunur. $KOİ/SO_4 < 4$ 'te ise bazı

komplasyonlar ve demir tuzlarının oluşunu gözlenebilmektedir. Metalslfit tuzları bakterilerin hücre duvarlarını kaplayarak substrat geçişini zorlaştırmaktadır.

Molibdat sülfat indirgeyen bakteriler için seçici inhibitördür. Ayrıca termofilik şartlar ve sisteme alkalinite ilavesi sülfat indirgeyen bakterileri inhibe eder.

200 mg/L'nin üstündeki çözünmüş sülfür konsantrasyonlarında inhibisyon gerçekleşir. Ortamdaki H₂S konsantrasyonunun 250 mg/L'ye ulaşması asetattan CH₄ üretimini tamamen inhibe eder (ztrk, 1999, Yıldız, 2013).

2.8.3. Uçucu Yağ Asitleri (UYA)

Asit retimi sırasında oluşan uçucu asitlerin konsantrasyonlarının yükselmesi sistemde inhibisyona sebep olur. Toplam uçucu asit konsantrasyonu (TUA) değeri 1000–1500 mg/L'yi aşmamalıdır (Frostell, 1985). Kimi kaynaklarda bu limit değer asetik asit olarak verilmiştir. Sonuç olarak UYA'nın aşırı birikiminde pH düşüşü gerçekleşir. Böylece metanojenler asitojenlerle senkronize çalışamaz ve asitojenler baskın hale gelir. Metanojenlerin işleyişindeki aksamalarda basit organik maddeler asetik asit yerine propiyonat, bütirat gibi daha kompleks uçucu asitlere dönüşür. Propinat ve bütirat gibi kompleks maddelerin metan arkeleri tarafından metana dönüşüm oranı düşüktür. Böylece ıkış suyunda metana dönüştürülemeyen asidik maddeler bulunur. Bu da sistem performansını düşürür, zamanla durdurabilir. Anaerobik reaktörlerde uçucu asitlerin birikiminin muhtemel sebepleri aşağıda sıralanmıştır:

- Ani ve/veya sürekli sıcaklık değişimleri, asitojenleri basın hale getirir.
- Ani pH değişimleri ve düşüşü, asitojenleri baskın hale getirir.
- N ve P yetersizliği, metabolik aktiviteleri yavaşlatır ve amonyak oluşumu ile asit tamponlama kapasitesini dolayısıyla da pH'ı düşürür.
- İz element eksikliği, sistem performansını düşürür.
- Aşırı organik yükleme, metanojenlerin uçucu yağ asitlerini yeterince paralayamamasına sebep olur.
- H₂ kısmi basıncının yüksek oluşu, metan arkelerini inhibe eder.
- Reaktör iç basıncının yüksek oluşu, CO₂ nin karışımdaki artışı ve pH düşüşüne sebep olur.

2.8.4. Amonyak

Amonyak zayıf bir asittir ve sularda genelde amonyum iyonu (NH_4^+) şeklinde bulunur. Serbest amonyak ($\text{NH}_3\text{-N}$) ile amonyum azotu arasındaki oran pH'a bağlı olarak değişir.

pH arttıkça amonyum iyonunun serbest amonyağa ($\text{NH}_3\text{-N}$) dönüşüm oranı artar. Metan bakterileri için asıl toksik etkiyi serbest amonyak ($\text{NH}_3\text{-N}$) gerçekleştirir. Bu yüzden amonyağın inhibisyonu özellikle yüksek pH'larda daha tehlikelidir (Korkut, 2012). McCarty, 1964, $\text{NH}_3\text{-N}$ konsantrasyonunun 150 mg/L'nin üzerinde olması durumunda toksik etki yaptığını göstermiştir. Toplam amonyak azotunun (TAN; amonyak ve amonyum azotu toplamı) 50–200 mg/L seviyelerinde anaerobik mikroorganizmalar için yararlı bir makro besi maddesi, 1500–3000 mg/L seviyelerinde $\text{pH}>7.4$ için inhibitör, 3000 mg/L'den yüksek konsantrasyonlarda ise pH'dan bağımsız olarak toksik etki gösterdiğini belirlemişlerdir (McCarty ve McKinney, 1961, McCarty 1964, Öztürk, 2006). Sonuç olarak NH_3 toksisitesinin “bakteriostatik” etki gösterdiğini açıklamaktadır. Bakteriostatik etki; bazı hücresel fonksiyonların sona ermesine yol açar. Bakteriosidal etki ise yaşamın tamamen sona ermesine yol açar (Speece, 1996).

2.9. ANAEROBİK REAKTÖR TİPLERİ

Anaerobik reaktörler tipleri ve bu reaktörlerin temel karakteristikleri Tablo 2.6'da verilmiştir. Askıda büyüyen sistemlerde, reaktör içinde granüle veya flok olarak askıda halde bulunan mikroorganizmalar mevcuttur (Demir ve diğ., 2000). Genellikle ön ve son çöktürme çamurları gibi partiküler maddeler içeren atıkların arıtımında kullanılırlar (Korkut, 2012). Bağlı büyüyen sistemler sabit filmli ya da biyofilm sistemler olarak da adlandırılırlar. Biyokütle inert maddelere film olarak bağlanmış bakterileri kapsar (Demir ve diğ., 2000). En çok gıda atıkları gibi çözünür organik atıkların arıtımı için uygundur. Hibrit sistemler ise çözünür atıklarda en iyi sonucu vermekle birlikte hem çözünür hem de partiküler maddelerin arıtımında kullanılabilir (Korkut, 2012).

Tablo 2.6 Anaerobik askıda büyüyen, bağlı büyüyen ve hibrit sistemlerin karşılaştırılması.

Faktör	Askıda Büyüyen	Hibrit Sistemler	Bağlı Büyüyen (Biyofilm)
Ulaşılabilir biyokütle konsantrasyonu	Düşük	Yüksek	Yüksek
Ulaşılabilir çamur yaşı	Düşük	Yüksek	Yüksek
Partiküllü atıksulara uygunluğu	Uygun	Kısmi giderim	Düşük giderim
Çok konsantre atıksulara uygunluğu	Uygun	Uygun değil	Uygun değil
Seyreltik atıksulara uygunluğu	Uygun değil	Uygun	Uygun
Giderim verimi	Sınırlı	Yüksek	Yüksek
Değişen debilere ve toksik etkilere dayanımı	Düşük çamur yaşı nedeniyle sınırlı	Uzun çamur yaşı nedeniyle yüksek direnç	Uzun çamur yaşı nedeniyle yüksek direnç
Güç gereksinimi	Genellikle çok düşük	Çıkışta geri devir varsa daha yüksek	Yatak malzemesi akışkansa yüksek olabilir

2.9.1. Askıda Büyüyen Sistemler

2.9.1.1. Klasik Anaerobik Çamur Çürütücüler

Klasik anaerobik çürütücüler; tam karışım ve geri devirsiz reaktörlerdir. Geri devirsiz olduklarından çamur yaşı hidrolik bekletme süresine eşittir. Yavaş çoğalan metan bakterilerinin sistemden yıkanmaması için çamur yaşı en az bakterilerin spesifik büyüme süresi kadar olmalıdır (ATV–DVKW, 2000). Pratikte çamur yaşı 15–20 gün alınır. Hacmin çok büyük olması ve çıkıştaki askıda katı madde (AKM) konsantrasyonunun yüksek oluşu gibi mahsurları dolayısıyla endüstriyel atıksuların arıtımında pek kullanılmazlar (Öztürk, 2007).

2.9.1.2. Anaerobik Kontakt (Temas) Reaktörü (ACR)

Anaerobik kontakt reaktörler esasen harici çamur çöktürme tankı olan sürekli karışım tank reaktörlerdir. Reaktörden sonra sıvı–gaz ayırıcı ve çöktürme tankı gelir. Çamur tanelerine tutunan biyogaz, çamurun yüzme probleminde neden olabilmektedir. Bu yüzden faz ayırıcı, reaktör karışımındaki biyogaz baloncuklarını ayırmaktadır. Yüksek çamur yaşını sağlamak için çöktürme tankında çöktürülen çamur reaktöre geri devredilir. Anaerobik kontakt reaktörler yüksek AKM konsantrasyonuna sahip atıksular için uygundur. Mikroorganizmalar partiküllere tutunarak çökebilirliği şekillendirmektedirler. Tipik bir anaerobik kontakt reaktörde biyokütle konsantrasyonu

4–6 g/L'dir. Çökebilirliğe göre maksimum 25–30 g/L gibi yüksek konsantrasyonlara ulaşabilmektedir. Organik yükleme hızları 0,5 ila 10 kgKOİ/m³.gün arasındadır (Khan, 2008).

2.9.1.3. Yukarı Akışlı Anaerobik Çamur Yataklı Reaktör (UASB)

Anaerobik atıksu arıtımında en geniş kullanım alanına sahip yüksek hızlı anaerobik reaktör tipidir (Lettinga, 1994). Yukarı akışlı çamur örtü reaktörlerinin en önemli ve karakteristik özelliği, faz ayırıcılarının bulunmasıdır. Faz ayırıcıların sıvı fazdan kaçan biyogazı toplamak, reaktörün üst kısmındaki askıda katı maddenin çökmesini sağlamak, çıkış suyundaki AKM konsantrasyonunu düşük seviyede tutmak ve kesikli olarak gelebilecek yüksek hidrolik yüklerde yükselen çamura alan yaratmak gibi dört önemli fonksiyonu vardır (Yılmaz, 2004).

Çökme hızı çok yüksek ağır aktif granüler çamur yatağı sayesinde hidrolik bekletme süresinin 3–4 saat gibi değerler almasında dahi biyokütle kaybı olmaksızın sistem işletilebilmektedir. Bu reaktörlerin anaerobik akışkan yataklı reaktörler ve anaerobik filtrelerle kıyasla yüksek organik yüklerden daha az etkilenme, yüksek aktiviteli çamur içeriği, tıkanma probleminin olmaması ve ilk yatırım maliyetinin az olması gibi avantajları vardır (Erşahin, 2005).

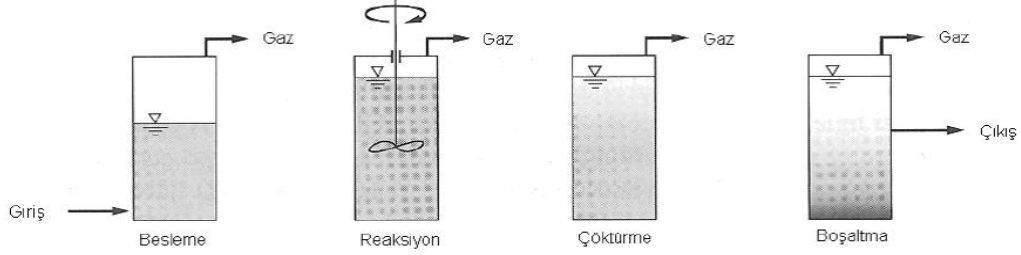
Sistemin tasarımı ve işletimi, mikroorganizmaların granülleşmesinin sağlanabilmesine bağlıdır. Granülleşme atıksu karakterine bağlıdır (Ubay, 1993). Floküler çamur içeren yukarı akışlı havasız çamur yataklı reaktörlerde, girişteki askıda katılar biyokütlenin metanojenik aktivitesini düşürdüğü için yüksek miktarda AKM içeren atıksuların arıtımında granülasyon prosesi gerçekleşmeyebilir (Ubay, 2004). Ayrıca bu sistemlerin; organik şok yüklere karşı hassas olması, alan ihtiyacının fazla olması gibi dezavantajları da mevcuttur (Annachhatre, 1996, Gökçay, 2001). Buna ilaveten işletmeye almak uzun bir periyot gerektirir. İşletmeye alma süresini kısaltmak için granüler aş gerekmektedir (Rajeshwari ve diğ., 2000).

2.9.1.4. Anaerobik Ardışık Kesikli Reaktör

Ardışık kesikli anaerobik reaktörler (AnAKR), isminden de anlaşılacağı üzere kesikli olarak çalıştırılan ve birbiri ardına gelen adımlardan oluşan bir anaerobik prosesdir. Kabaca doldur-boşalt sistemler olarak düşünülebilir. AnAKR' de 4 temel işlem adımı vardır. Bunlar sırasıyla ifade edilecek olursa;

1. Besleme
2. Reaksiyon
3. Çöktürme
4. Sistemin boşaltılmasıdır

Besleme, reaksiyon, çöktürme ve boşaltma işlemleri aynı reaktör içinde gerçekleştirilir. Ayrıca bir çökeltme tankına ihtiyaç yoktur (Gürtekin, 2005).



Şekil 2.2 Ardışık kesikli reaktör sisteminin genel proses akım şeması (Gürtekin, 2005).

Besleme hacmi; hidrolik bekleme süresi ve organik yüklemeye bağlı olarak hesaplanır. Reaksiyon adımı substrat metana dönüştürülür. Burada bekleme süresi; atıksuyun sıcaklığına, biyokütle konsantrasyonuna ve istenen çıkış suyu kalitesine bağlı olarak belirlenir. Bu adımda sistem mekanik karıştırıcılar vasıtasıyla karıştırılır. Çöktürme adımı karıştırma işlemine son verilir. Burada geçen süre biyokütlenin çökebilirliğine bağlı olarak değişir. AKM konsantrasyonu ve F/M değeri çökeltme hızlarına etki eden iki önemli parametredir. Son aşama olan sistemi boşaltma aşamasında, reaktörün üst fazından arıtılmış su alınır. Çekilecek suyun miktarı sisteme alınan atıksu miktarına eşittir (Korkut, 2012). AnAKR' ler sürekli karıştırılmalı sistemlere göre daha fazla biyokütleyle sahiptirler ve ayrı bir filtrasyon ünitesi de gerektirmez. Çamur yaşı, organik yüklemeye hızı, hidrolik bekleme süresi ve döngüsel reaksiyon süreleri sistem performansını etkileyen başlıca etkenlerdir (Saraphiroma ve diğ., 2011).

Sistemin avantajları;

Ön çöktürme ve son çöktürme gerekmez.

Giriş ve filtrasyon üniteleri gibi çıkış yapılarına gerek yoktur

Çamur geri devrine gerek yoktur

Sistemlerin işletilmesi esnek ve kolaydır.

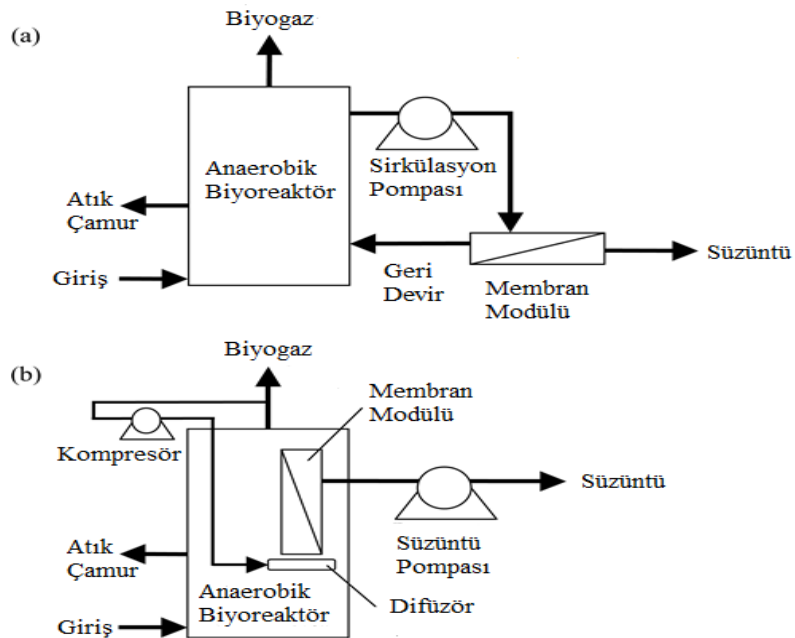
Dezavantajları ise;

Reaksiyonu kontrol etmek için bir kontrol sistemi gerekliliği

Sistemden biyokütle kaybının yaşanması olarak sayılabilir (Saraphiroma ve diğ., 2011, Özöner, 2011).

2.9.1.5. Anaerobik Membran Biyoreaktör (AnMBR)

Aerobik olarak işletilen aktif çamur içerisine bir membran filtrasyon sistemi konulması (MBR) atıksu arıtımında yeni bir perspektif olarak görülse de 70'lerden beri çalışmalar devam etmektedir (Dongen ve diğ., 2004). Ancak anaerobik bir aktif çamur içerisine bir membran filtrasyonu konulması Aerobik MBR'dan daha yenidir (McCarthy, 2010). AnMBR (Anaerobik Membran Biyolojik Reaktör) anaerobik arıtmanın avantajlarını bir membran modülü ile birleştirerek hibrit bir arıtma sistemi oluşturmuştur. AnMBR'da membran modülü batık (dâhili) ya da haricidir.



Şekil 2.3 a)Harici membran, b)Batık membran konfigürasyonu.

Harici membranlar reaktör dışında ayrı ünitelerdir. Reaktörden alınan karışım membran ünitesine gelir. Geçen kısım süzüntüyü (permeat) oluşturur ve arıtılan kısımdır. Geçemeyen kısım (sıvı oranı düşürülmüş çamur oluşur) geri devir ünitesiyle reaktöre geri verilir.

Batık membranlar reaktörün içinde yer alır ve genellikle bir vakum pompası membrandan süzüntüyü çekecek şekilde teçhiz edilirler. Membranda kirlenme ve kek tabakasının önlenmesi için reaktör tabanından difüzörler yardımıyla genellikle azot gazı verilir. Ayrıca membranlara geri yıkama yapılırken genellikle biyogaz ya da azot gazı kullanılır.

Anaerobik arıtmada aerobik arıtmadaki gibi havalandırma ihtiyacı yoktur. Havalandırma maliyeti aerobik sistemlerde toplam sistem maliyetinin çok önemli bir yüzdesini oluşturduğundan anaerobik sistemlerin en önemli cazibe kaynaklarından biridir. Ayrıca oluşan biyogazdan enerji eldesinin yanısıra anaerobik arıtma kirlilik yükü yüksek ve çok farklı karakterlerde atıksuların yer aldığı geniş bir yelpazede arıtım imkânı sunmaktadır.

Filtrasyon kısmını ele aldığımız zaman filtrasyon ünitesinin en önemli rolü biyokütlenin tamamıyla reaktör içerisinde tutulmasıdır. Mikrofiltrasyon (gözenek çapı yaklaşık 0,1–1 µm) veya ultrafiltrasyon (gözenek çapı yaklaşık 0,01–0,1 µm) membranları kullanılmaktadır. Genel olarak plaka tipi ya da boşluklu elyaf membranlar kullanılmaktadır. Çoğalma hızının çok düşük olduğu ve sistem performansının birçok parametre ve faktöre fazla duyarlı olduğu anaerobik sistemlerde inhibisyon dahi olsa biyokütle kaybının olmayışı oldukça önemli bir etkidir.

AnMBR'ı bir bütün olarak ele aldığımızda şu avantajlarının olduğu görülmektedir.

- Yüksek organik yüklemelerle çalışma imkânı
- Sürekli çok iyi kalitede çıkış suyu kalitesi. Çoğu durumda aerobik ikinci basamağa ihtiyaç duyulmaz.
- Yüksek organik yüklemelerle çalışılabildiği için reaktör hacmi küçülür.

- Biyokütlenin tamamının tutulması – çıkışta topla askıda madde katı miktarı ihmal edilecek kadar düşüktür ve proses stabilitesi mükemmeldir.
- Sistemin tamamı basitleşir: Ön arıtma iptal, biyogaz eldesi artar, atık çamur üretimi ve dolayısıyla arıtım ve bertaraf maliyetleri azalır.
- Aerobik prosesin atık çamuru AnMBR da parçalanabilir.
- Termofilik sıcaklıkta işletme, daha iyi katı parçalanması, yüksek bakteri miktarları, yüksek biyogaz eldesi, az çamur üretimi, patojenlerin tahribini sağlar (IESE, 2009, Ho ve Sung, 2010).

Genelde KOİ değeri 10000 mg/L'nin üzerindeki çok konsantre ve debisi nispeten küçük endüstriyel atıksular için uygun olan bu tür sistemlerle, aşı çamuruna bağlı olmaksızın 1–2 hafta sonunda 10–15 kgKOİ/m³.gün'lük organik yüklemelere ulaşılabilmektedir (Öztürk, 1999).

AnMBR Uygulamaları:

Anaerobik Membran biyoreaktör teknolojileri yeni birer teknoloji olsalar da özellikle gıda ve alkol endüstrisinde kendilerine geniş kullanım alanı bulmaktadırlar. Evsel, gıda, yiyecek, kimyasal, rafine ve petrokimya, tekstil, maden, kağıt, süt ve peynir, mezbaha ve et üretimi, alkol imalatı gibi bir çok endüstride kullanılmaktadırlar. Bunlara ek olarak yemek artıkları, etanol üretimi, ilaç ve gıda kökenli evsel katı atıkların arıtılması gibi farklı alanlarda ve farklı amaçlarla da uygulamaları mevcuttur (Dongen ve diğ., 2004)

Evsel Atıksular İçin Uygulamaları:

Anaerobik MBR'ların evsel atıksuların arıtımı için kullanılması için birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda zayıf ve düşük konsantrasyonlu atıksular için yüksek sıcaklıkta BOİ ve AKM gideriminde >30°C'de >%95, 20°C'de ise kabul edilebilir bir verim alınmaktadır. Düşük sıcaklıkta ise bu oran %50'nin altına düşmektedir.

Yüksek çamur yaşı ve düşük hidrolik bekleme sürelerinde iyi verim alınabilmektedir. Evsel atıksuların doğası gereği BOİ değeri fazla yüksek olmadığından AnMBR larla arıtılmasına uygundur. Ancak yüksek sıcaklıklarda iyi verim alındığında, sıcak

iklimlerde sıcaklık ayarlaması için enerji harcanmayacağından maliyet oldukça düşecektir (IESE, 2009).

Endüstriyel Uygulamaları:

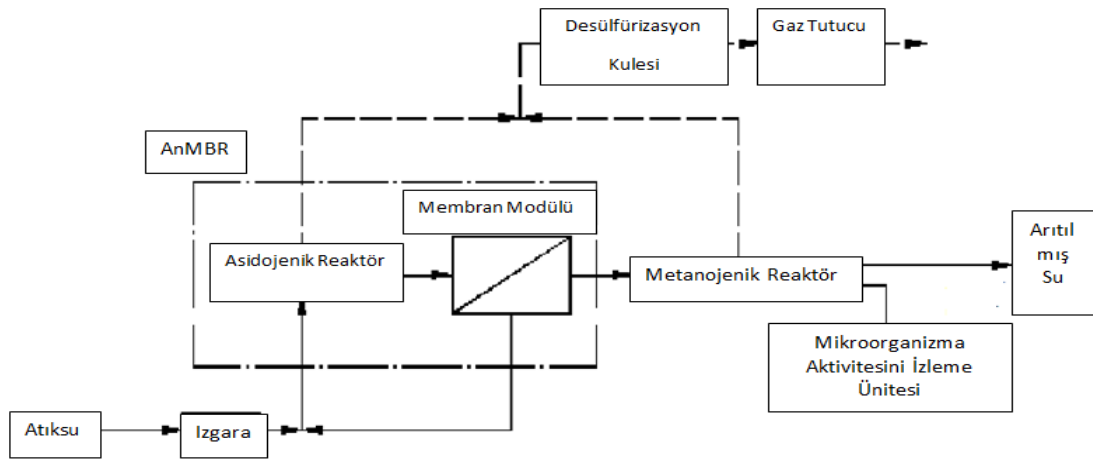
Gıda kökenli evsel atıkların organik madde içeriğinin fazlalığının AnMBR için bir potansiyel oluşturduğunun farkına varılmış ve bu bağlamda uygulanmaya başlanmıştır. Bu deneysel olarak başlayan çalışmalar beraberinde büyük faydalar getirmiştir. Bunlardan bazıları:

- Düzenli depolamanın yükü azalacak
- Daha hızlı ve istenilen düzeyde bir biyogaz ve enerji üretimi sağlanacak
- Geri dönüşümdeki gibi maddesel ayırma ile vakit ve nakit kaybı yaşanmayacağından evsel kökenli gıda atıkları direkt olarak işletmeye alınabilecektir.

Gıda endüstrisi üretim sonrasında atıklarında nişasta bulunan atıksular yüksek BOİ ile karakterize edilirler (3000 – 30000 mg/L). Arıtma tesisinin akım şeması ve giriş-çıkış değerleri şu şekildedir (Dongen ve diğ., 2004).

Tablo 2.7 Bir nişasta fabrikasının atıksu giriş ve çıkış değerleri.

Parametre	Giriş	Çıkış		
		Asit Fermantasyon Tankı		Metan Fermantasyon Tankı
		Membransız	Membranlı	
AKM (mg/L)	3500	18000	0	90
BOİ(mg/L)	13000	24000	7600	50
KOİ (mg/L)	19 000	51000	10000	320
TKM (mg/L)	6500	15000	3200	60
AKM(mg/L)	4700	3500	3200	30
UYA (mg/L)	80	3000	3000	5
pH	4,5	5,3	5,3	7,1



Şekil 2.4 Bir nişasta fabrikasındaki AnMBR arıtım mekanizmasının akış diyagramı.

Alkol Damıtımı, shochu (patates, pirinç vs den distilasyon) prosesini kullanan tesislerde uygulaması yaygındır. Shochu prosesinden çıkan atıksular yüksek organik yüklenme hızı ve BOİ (~ 50000 mg/L) ile alışıldığında %98,9 KOİ, %99,3 BOİ giderimi ve %59 metan üretimi gibi oranlara ulaşılabilinmektedir (Dongen ve diğ., 2004).

Kâğıt endüstrisinde AnMBR yeni bir uygulamadır. Çok fazla sülfid ve organik sülfür içerdiğinden metanojen bakterilerini inhibe etmektedir. Sistem optimizasyonu bu parametreleride kapsamaktadır (Dongen ve diğ., 2004).

Yüksek BOİ yüklenme hızlarında %90 ve daha fazla BOİ giderimi, %75 metan geri kazanımı sağlanabilmektedir. İşletme parametreleri olarak pH'ın 6,7–7 arasında çalışılması uygundur. 53°C sıcaklık için iyi bir seçimdir. Ayrıca durultucu olarak ponza taşı gayet iyidir (Dongen ve diğ., 2004).

Sızıntı sularının arıtımı için fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler ile kombinasyonları kullanılmaktadır. Temel biyolojik yöntemler aerobik, anaerobik ve anoksik sistemlerdir. Fiziksel olarak ise temel olarak havalandırma, adsorpsiyon ve membran filtrasyonu kullanılmaktadır. Son 20 yılda ise ters ozmoz yaygın olarak kullanılmaktadır (Dongen ve diğ., 2004, Bohdziewicz ve diğ., 2008).

Yapılan çalışmalarda endüstriyel anaerobik granül çamur üzerinde durulmakta ve batık AnMBR sistemler tercih edilmektedir. Sızıntı suları seyreltilerek arıtılmaktadır. Seyreltmek için sentetik atıksular kullanılmaktadır (Dongen ve diğ., 2004,

Bohdziewiczza ve diğ, 2008). Seyreltme oranları ve KOİ giderim verimleri şu şekildedir:

Tablo 2.8 Sızıntı sularının seyreltme ve KOİ giderim oranları (Bohdziewiczza ve diğ, 2008).

Seyreltme Oranı (%)	KOİ giderimi (%)
5	>95
10	78,8
20	75
30	45

2.9.2. Sabit Film Sistemler

2.9.2.1. Anaerobik Filtreler (AF)

Anaerobik filtreler, substrat ile onu parçalayan bakteriler arasında daha fazla temas yüzeyi elde edilmesi amacıyla tasarlanmıştır. (Young, 1969). Yüksek hızlı arıtma sistemi olarak kuvvetli organik atıksuların arıtımında kullanılması için uygundur (Öztürk, 2007).

Filtrelerde yüksek KOİ değerine sahip atıksuların yanı sıra düşük yüklerdeki atıksular da arıtılır, hidrolik, organik ve toksik etkilere karşı dayanıklıdır, çamur bekleme süreleri yüksek, çamur üretimi düşük ve biyokütle kaybı azdır (Yılmaz, 2004). Anaerobik filtre dizaynının en önemli parametrelerinin,

- Hidrolik bekletme süresi,
- Dolgu malzemesi tipi,
- Akımın yönü, olduğunu saptanmıştır.

2.9.2.2. Akışkan ve Genişletilmiş Yataklı Anaerobik Reaktör (FBR, EBR)

Reaktörler içerisindeki biyokütle kum, antrasit, aktif karbon gibi inert medyaya tutunarak biyofilm oluşturur. Akışkan yataklı reaktörlerde bu maddelerin çapları yaklaşık 0,1–0,8 mm'dir. Reaktördeki 10–25 m/s gibi çok yüksek yukarı akış hızlarıyla çalışılabilir (Khan, 2008). Çok yüksek organik yükler (40–60 kgKOİ/m³.gün) uygulanabilen ve hidrolik bekletme süresini 1,5–3 saate indirilebilen bu sistemin pH ve sıcaklık dalgalanmaları, yükleme ve KOİ'deki piklere karşı toleransı oldukça yüksektir (Öztürk, 2007). Ayrıca yatak genişliği çöken çamurun 3 katı hacmine ulaşabilir. Bu da

biyofilmdeki substrat difüzyonunun oldukça iyi olduğunu gösterir. Ayrıca tıkanma ve kısa devre gibi problemler oluşmaz. Diğer reaktör konfigürasyonlarına göre bütanol üretimi oldukça yüksektir. Kesikli sistemlerde 0,10–0,38 g/L.saat bütanol üretimi varken akışkan yataklı reaktörlerde 4,5–15,8 g/L.saattir. Dezavantaj olarak işletme zorluğu ve yüksek sirkülasyon maliyeti sayılabilir (Khan, 2008).

Genişletilmiş yataklı reaktörler akışkan yataklı reaktörlerle çok benzerlik gösterir. Ancak 2 temel fark vardır. Genişletilmiş yataklı reaktörlerde 0,3–3 mm gibi geniş çaplı medya kullanılır ve genişletilmiş çamur birim hacimde daha küçük temas alanına sahiptir. Akışkan yataklı reaktörlere göre inert medya daha hareketsizdir. Ayrıca yukarı akış hızı çamur yatağının ancak %15–30 genişlemesini sağlamaktadır (Khan, 2008).

2.9.2.3. Perdeli Anaerobik Reaktör

Bu tip reaktörlere, atıksu akımının perdelerle yukarı akış moduna getirildiği seri bağlı anaerobik çamur yataklı reaktörler olarak bakılabilir. Reaktördeki çamur (biyokütle) gaz üretimi ve sıvı akımı etkisiyle yukarı/aşağı hareket ederken aynı zamanda boyuna yönünde de yavaş bir hızla çıkışa doğru ilerler. Perdeli anaerobik reaktörlerde biyokütlenin granüler yapıda olması gerekmez. Ortalama 4–5 kademeli (gözlü) olarak uygulanan reaktörlerde hidrolik bekleme süresi 6–24 saat, reaktör biyokütle konsantrasyonu 4–20 g/L aralıklarında değişmektedir. Evsel atıksuların 18–28°C’de arıtımı için 2,2 kg/m³.gün’lük hacimsel yüklerde %90’lık KOİ giderimlerinin elde edildiği bildirilmektedir (Barber ve Stuckley, 1999, Öztürk, 2007).

2.9.2.4. Genişletilmiş Granüler Çamur Yataklı Reaktörler (EGSB)

EGSB reaktörler hem UASB, hem de FBR biyofilm proses özelliklerinin bir kombinasyonudur (Başçı, 2009). FBR özellikleri ele alınırsa; burada inert maddeyle oluşan biyofilm, granüler çamurdur. Granüler çamur oluşturulurken floküler çamur sistemden yıkanmış olur (Başçı, 2009, Seghezze ve diğ., 1998). UASB’lerde reaktörde oluşan ölü noktalar farklı reaktör dizaynı gereksinimini getirmiş ve reaktörler ince uzun tasarlanmıştır. Böylece daha yüksek temas yüzeyi ve 4–10 m/saat gibi yukarı akış hızlarında çalışma imkanı doğmuştur. Ölü noktalarda oluşmamıştır. Kimi araştırmacılar EGSB reaktörleri tam karışımli reaktörler olarak kabul eder. Yukarı akış hızı ile substrat giderimi arasında direkt bir bağlantı kurulamasa da granüler çamurun boyutu ve reaktör iç yapısının önemli olduğu tespit edilmiştir. EGSB reaktörler de bir diğer yapı da geri

devir ve sirkülasyondur. İnce uzun reaktörün üst kısmından çıkış atıksuyu giriş atıksuyu ile karıştırılarak yeniden dozlanır. Bu da toksik ve yüksek yüklemelerde seyreltme sağlar. 40 kgKOİ/m³.gün e kadar yükleme yapılabilir. Ancak dezavantaj olarak düşük askıda katı ve koloidal madde giderim verimi mevcuttur ve de seyreltik atıksularda daha iyi verim eldesi mümkündür (Seghezzo ve diğ., 1998).

2.9.2.5. İki Kademeli Anaerobik Arıtma Sistemleri

Anaerobik arıtma sistemleri asit ve metan üretiminin tek bir reaktörde meydana geldiği tek kademeli reaktör şeklinde uygulanmak yerine, bu iki kademelerin ayrıldığı iki kademeli (asit reaktörü–metan reaktörü) reaktörler tarzında da uygulanabilmektedir. Faz ayırımına gitmek suretiyle anaerobik arıtmada organik yükün %50'ye yakın oranda artırılması mümkündür. Böyle bir uygulama ile toplam hacimde de %30–40 oranında bir küçülme sağlanabilmektedir. Tam karışımli bir havasız tank veya derin havasız iki kademeli ve tek kademeli anaerobik reaktörler için işletme durumlarının genel karşılaştırılması Tablo 2.9'da verilmektedir (Öztürk, 1999).

Tablo 2.9 Tek kademeli ve iki kademeli sistemlerin işletmelerinin karşılaştırılması.

	Tek Kademeli	İki Kademeli
Avantajları	<ul style="list-style-type: none"> –Daha az yatırım maliyeti –İşletme ve kontrol kolaylığı 	<ul style="list-style-type: none"> –Daha hızlı işletmeye alma –Prosesin daha kararlı olması –Arıtma veriminin daha yüksek olması –Katı organik maddelerin daha iyi parçalanması
Dezavantajları	<ul style="list-style-type: none"> –Daha uzun sürede işleme alma –Daha kararsız proses –Organik yük değişimlerine hassaslık 	<ul style="list-style-type: none"> –Daha yüksek yatırım maliyeti –Kontrolünün daha zor olması –pH'ın sürekli kontrolünün gerekliliği

2.10. ANAEROBİK SÜREÇLERİN İZLENMESİ VE KONTROLÜ

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

2.10.1. Proses Kontrolü

Proses kontrolünün amacı arıtma sistemindeki düzensizliklerin mümkün olan en erken sürede tespit etmektir. Havasız arıtmada proses kontrolü bakımından dikkatle izlenmesi gereken parametreler Tablo 2.10'da verilmektedir. Prosesin izlenmesi amacıyla, bu parametrelere ilaveten özellikle çamur yaşı ve atık kompozisyonun da kontrolü gereklidir. Kararlılığını kaybeden bir anaerobik reaktörde dengesizlik ilk önce sistemdeki TUA konsantrasyonunun artması sonucu pH'da ani bir düşüş ile kendini gösterir. pH'da gözlenen düşüşten bir süre sonra alkalinite de ani azalma gözlenir. Bu esnada gaz üretiminin yavaşlaması nedeniyle gaz debisinde azalma ve gazdaki metan yüzdesinde düşüş olur. Bunların sonucu olarak reaktör çıkışındaki KOİ konsantrasyonu yükseltir ve sistemin verimi düşer (Korkut, 2012).

Tablo 2.10 Havasız arıtma proses kontrolü için izlenmesi gereken parametreler (Öztürk, 1999).

Sıvı fazda	Gaz fazında
UA	Gaz üretim hızı
pH	Metan veya CO ₂ üretim hızı
Alkalinite	Biyogazdaki CO ₂ yüzdesi
L _v	Biyogazdaki H ₂ yüzdesi
KOİ	
Sıvı seviyesi	
Çözülmüş H ₂	

2.10.2. Prosesteeki Kararsızlıklar

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

Proses stabilitesi kaybolan bir anaerobik reaktörün tekrar kararlı hale gelmesi için öncelikle pH 7 civarına getirilir. Kararsızlığa neden olan sebepler belirlenir ve uygun tedbirler uygulanır.

Bazı kararsızlık durumlarında reaktörde pH'ın artırılmasına ve organik yükün azaltılmasına rağmen sistemde uçucu asit konsantrasyonu düşmeyebilir. Bu durum,

uçucu asidin propiyonik asit ağırlıklı olduğunu göstermektedir. Bu durumda, reaktör iyice seyreltilmiş atık veya temiz su ile yıkanır. Uçucu asit konsantrasyonu normal seviyeye geldikten sonra organik yükleme kademeli olarak artırılır

Gaz debisindeki düşme ve CH₄ yüzdesindeki azalma havasız reaktörlerde kararsız durumun iyi bir göstergesidir. İyi işletilen reaktörlerde metan yüzdesi %70'in üzerindedir. Bu değer %65'in altında ise sistem dengesi bozulmuş demektir.(Alvarez, 2003)

Tablo 2.11 Anaerobik reaktörlerdeki kararsızlıklar ve tahmini sonuçları (Öztürk, 1999).

Kararsızlıklar	Oluşabilecek Problemler	Sonuçları
Besleme debisinin artması	Mikroorganizma yıkanması Metanojenlerin bekleme süresinin azalmasından etkilenmesi	Metan yüzdesinin düşmesi pH'ın düşmesi Alkalinitenin düşmesi Gaz üretim hızının düşmesi
Yükleme artışı Toksik madde varlığı Sıcaklık salınımlar Oksijen varlığı	Öncelikle metanojenler etkilenebilir Uçucu asit birikmesi	Uçucu asit konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak pH düşmesi Asetik asit haricindeki uçucu asitlerin birikmesi

2.11. İLAÇ ENDÜSTRİSİ PROFİLİ

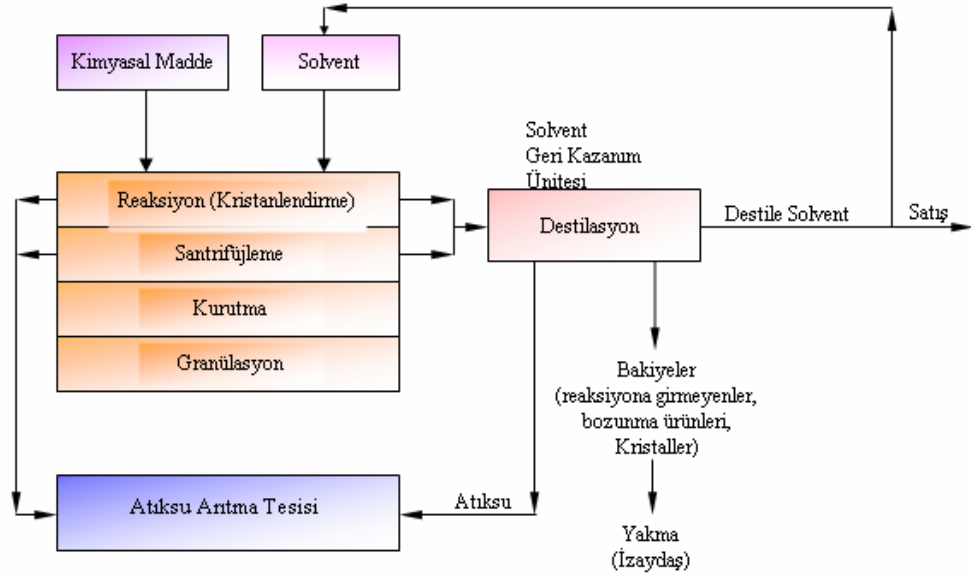
İlaç, canlılarda hastalıklardan korunma, tanı, tedavi veya bir fonksiyonun düzeltilmesi ya da canlı yararına değiştirilmesi için kullanılan genellikle bir veya birden fazla yardımcı madde ile formüle edilmiş etkin madde veya maddeleri içeren bitmiş dozaj şeklidir (Canay, 1996).

İlaç endüstriden kaynaklanan atıksular, üretim çeşitliliğine ve prosesine, miktarına, tesis içi geri kazanım uygulamalarına göre çeşitlilik kazanır. İlaç üretimi sürekli, yarı kesikli, kesikli sistemlerde gerçekleşmektedir. Üretimin %87'si kesikli sistemlerden elde edilmektedir (USEPA, 1982).

Şekil 2.5'te ilaç hammadde genel üretim akım şemasında temel olarak ilaç üretim adımları ve atıksu kaynakları belirtilmiştir.

İlaç endüstrisinde genel olarak atıksu oluşturan işlemler üçe ayrılır:

- (1) Proses atıksuları
- (2) Yardımcı tesis atıksuları
- (3) Evsel nitelikli atıksular.



Şekil 2.5 İlaç hammadde genel üretim akım şeması.

İlaç endüstrisi, hammadde, proses, ürün ve atıksu özellikleri ile arıtılabilirlik özellikleri göz önüne alınarak 5 kategoriye ayrılmıştır (USEPA,1983).

Bu alt kategoriler;

- a) Fermantasyon Prosesleri ile üretim
- b) Ekstraksiyon Prosesleri ile üretim
- c) Kimyasal sentez
- d) İlaç Formülasyonu
- e) İlaç Araştırma–Geliştirme çalışmaları

a) *Fermantasyon* :

Fermantasyon genel olarak antibiyotiklerin ve steroidlerin üretiminde kullanılan temel işlemdir. Fermantasyondan kaynaklanan atıksuların BOİ, KOİ, AKM, parametre değerleri yüksektir ve pH 4–8 arasında değişmektedir. Fermantasyon prosesi üç adımdan oluşur. Bunlar; aşı mikroorganizmanın hazırlanması, fermantasyon ve ürünün

elde edilmesidir. Fermantasyon endüstrisi atıksu karakterizasyonu Tablo 2.12’de verilmiştir.

Tablo 2.12 Fermantasyon Endüstrisi Atıksuyunun Tipik Karakterizasyonu.

Parametre	Değer
Toplam katılar	% 1–5
NH ₃ –N (mg/L)	100–200
BOİ (mg/L)	2000–5000
pH	4–8
Protein	% 15–40
Yağ	% 1–2
Karbonhidrat	% 55–27
Steroid, antibiyotik	Mevcut

b) Biyolojik ve doğal ekstraksiyon yöntemi

Ekstraksiyon işlemi diğer işlemlere nazaran oldukça pahalıdır hammadde kullanımı fazla ürün eldesi küçük miktarlardadır. Atıksuyun ana kaynağı biyolojik ve doğal ekstraksiyon adımlarında kullanılan ham maddeler (bitki yada hayvan dokusu), zeminin ve ekipmanların yıkanması ile ortaya çıkan atıksular, saflaştırma ve ekstraksiyon işlemlerinde kullanılan solventlerden (metilen klorid, toluen, kloroform, 1,2 dikloretan, etanol, metanol, namil asetat, isopropanol ve aseton) oluşmaktadır. Bu atıksular genellikle düşük BOİ, KOİ, AKM içeriğine sahiptir (Duman, 2006, Sert, 2006).

Tablo 2.13 Biyolojik Ekstraksiyonla Üretim Yapan Bir Tesisin Atıksu Karakterizasyonu.

Parametre	Değer
Debi (m ³ /Lgün)	57
BOİ (mg/L)	1000–1700
Toplam katı (mg/L)	4000–8500
Askıda madde (mg/L)	200–800
pH	7.3–7.6

c) Kimyasal Sentez

İlaçların çoğu kimyasal sentez ile üretilmektedir. Kimyasal sentez prosesi kesikli reaktörler oluşturmaktadır. Bu reaktörler solvent ekstraksiyonu ve kristalizasyon işlemleri amacıyla kullanıldığı gibi çözeltilerin karıştırılması, kaynatılması ve soğutulması amacıyla da kullanılır. Kimyasal sentez atıksuları, kompleks yapıda ve arıtımı son derece zor olan atıksulardır. Kimyasal sentez yöntemi, pek çok farklı proses ve kimyasal reaksiyondan oluşmaktadır. Kimyasal sentez işleminden oluşan atıksu kaynakları şunlardır:

- a. Atık solventler, filtre atıkları
- b. Yer ve ekipman temizleme suları
- c. Dökülmeler, pompa sızıntı suları

Kimyasal sentez atıksuları, yüksek BOİ, KOİ ve AKM değerleri ile karakterize edilebilir. Atıklar kompleks bir yapıya sahip oldukları için biyolojik arıtma sistemlerinde inhibitör etkisi gösterebilir (Duman, 2006, Sert 2006).

Tablo 2.14 Kimyasal sentezle üretim yapan bir tesise ait atıksu parametre değerleri.

Parametre	Değer
BOİ ₅ (mg/L)	3370
KOİ (mg/L)	16100
TKN (mg/L)	540
BOİ/KOİ	0.21

d) Formülasyon

Bu alt kategori, yeni ilacın üretilmesine yönelik yapılan kimyasal, mikrobiyolojik ve farmakolojik araştırmaları içermektedir ve ilaçların, aktif bileşikleri kimyasal sentez ile üretildikten sonra, kullanıcıya sunulmak üzere uygun dozajlarda kapsül, tablet, sıvı veya merhem şeklinde formüle edilmesi işlemidir.

Su en çok soğutma ünitesinde ve tesis içi temizlikte kullanılır. Formülasyon tesisi atıksuları düşük BOİ, KOİ ve AKM konsantrasyonlarına sahiptir. pH değeri ise 6.0–8.0 arası değerler alır (Öktem, 2003). Tablo 2.15 ve 2.16’da sırasıyla Türkiye’de ve ABD’de formülasyonla üretim yapan tesislere ait atıksu karakterizasyonları verilmiştir.

Tablo 2.15 Türkiye’de formülasyonla üretim yapan bir tesisin atıksu karakterizasyonu.

Parametre	Değer
pH	6–7
KOİ (mg/L)	200–1500
BOİ (mg/L)	143–1000
TAKM(mg/L)	120–140

Tablo 2.16 ABD’de formülasyonla üretim yapan tesislerden atıksu karakterizasyon örnekleri.

Tesis No	Debi (m ³ /Lgün)	BOİ (mg/L)	KOİ (mg/L)	TAKM (mg/L)
1	0.38	230	550	120
2	0.12	500	2100	1615
3	0.42	300	475	–
4	2.80	1000	1100	40
5	0.19	70	300	60

d) Araştırma–Geliştirme

Bu alt kategori, yeni ilacın üretilmesine yönelik yapılan kimyasal, mikrobiyolojik ve farmakolojik araştırmaları içermektedir (Duman, 2006, Sert, 2006). İlaç kökenli kimyasal maddelerin veya atıkların biyolojik veya kimyasal olarak parçalanabilirliği uzun zamandan beri çalışılmaktadır. Ancak bunlara ek olarak sucul ortamdaki canlıların biyolojik direnç kapasiteleri de literatüre eklenmeye başlanmıştır. Ayrıca biyoakümülyasyon ve modelleme gittikçe önem kazanmaktadır. Ancak çok fazla kompleks durum söz konusu olduğundan doğru korelasyonlar bulunamamaktadır. İlaç aktif maddelerinin aktif taşınımı, sedimentte birikimi, canlıların ne kadar zamanda ne konsantrasyonlarda hangi maddelere maruz kaldığının tam olarak bilinmemesi bu anlamda büyük bir sıkıntıyı doğurmaktadır. Bu kapsamda öne çıkan maddeler şunlardır:

- SSRIs/SNRIs (seçici serotonin ve serotonin–norepinefrin bünyeye alma inhibitörleri)
- NSAIDs(Steroid olmayan ateş düşürücü ilaçlar)
- Lipid Düzenleyiciler
- Beta bloklayıcılar
- Fungisidler
- Makrosilik Laktonlar
- Steroidler
- Antibiyotikler
- Karbamazepin
- Trikloran ve Triklorkarbon

2.11.1. İlaç Endüstrisine Dair Yönetmelikler Ve Standartlar

Amerikan Çevre Koruma Teşkilatı (USEPA) nın kullandığı deşarj standartları Tablo 2.17 de verilmiştir. 2008 yılında revize edilen Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde ilaç üretimini içeren kimya sanayi için alıcı su ortamlarına deşarj standartları Tablo 2.18'de verilmiştir. Ayrıca kanala deşarj durumunda 2013 İSKİ (İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi) Kanala Deşarj Yönetmeliğinde atıksu arıtma bedeli hesabında aşağıda verilmiş olan Tablo 2.19 geçerlidir.

Tablo 2.17 1998 USEPA nın ilaç sektörüne dair şu deşarj standartları.

Düzenlenmiş Parametre	Deşarj Limitleri (mg/L)	
	Günlük Maksimum Deşarj	Ortamala aylık Aşılmaması Gereken Deşarj
1 Amonyak (N).....	84.1	29.4
2 Acetone.....	0.5	0.2
3 4-Methyl-2-pentanone.....	0.5	0.2
5 n-Amyl acetate.....	1.2	0.5
6 n-Butyl acetate.....	1.3	0.5
7 Ethyl acetate.....	1.3	0.5
8 Isopropyl acetate.....	1.3	0.5
9 Methyl formate.....	1.3	0.5
10 Amyl alcohol.....	10.0	4.1
11 Ethanol.....	10.0	4.1
12 Isopropanol.....	3.9	1.6
13 Methanol.....	10.0	4.1
14 Methyl Cellosolve.....	100.0	40.6
15 Dimethyl Sulfoxide.....	91.5	37.5
16 Triethyl Amine.....	250.0	102.0
17 Phenol.....	0.05	0.02
18 Benzene.....	0.05	0.02
19 Toluen.....	0.06	0.02
20 Xylenes.....	0.03	0.0.
21 n-Hexane.....	0.03	0.02
22 n-Heptane.....	0.05	0.02
23 Methylene chloride.....	0.9	0.3
24 Chloroform.....	0.02	0.01
25 1,2-Dichloroethane.....	0.4	0.1
26 Chlorobenzene.....	0.15	0.06
27 o-Dichlorobenzene.....	0.15	0.06
28 Tetrahydrofuran.....	8.4	2.6
29 Isopropyl ether.....	8.4	2.6
30 Diethyl amine.....	250.0	102.0
31 Acetonitrile.....	25.0	10.2
32 pH.....	6.0-9.0	6.0-9.0

Tablo 2.18 Sektör: Kimya Sanayii (İlaç Üretimi ve Benzerleri).

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT	KOMPOZİT
		NUMUNE 2 SAATLİK	NUMUNE 24 SAATLİK
KOİ	(mg/L)	150	-
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	6	-
pH	-	6-9	6-9

Tablo 2.19 2013 İSKİ Kanala Deşarj Yönetmeliği Kimya Endüstrisi.

NO	SEKTÖR ADI	ALT SEKTÖR ADI	KONTROL EDİLECEK ATIKSU PARAMETRELERİ	Kmax
8	KİMYA ENDÜSTRİLERİ	8.4. İlaç Üretimi Sentez	pH, KOI, AKM, Yağ-Gres, Top-N	6
		8.5. İlaç Üretimi Formülasyon	pH, KOI, AKM, Yağ-Gres, Top-N	6
		8.6. İlaç Üretimi (Tarımsal Amaçlı)	pH, KOI, AKM, Top-P, Zn, Fenol	3

2.12. KONU İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

2.12.1. İlaç Endüstrisi Atıksularının Anaerobik Arıtılabilirlik Çalışmaları

İlaç endüstrisi atıksularındaki anaerobik arıtılabilirlik çalışmaları literatürde taranmış olup Tablo 2.20’de verilmiştir.

2.12.2. Anaerobik MBR’larda Eysel Ve Endüstriyel Atıksularla Yapılan Çalışmalar

Son yıllarda evsel ve endüstriyel atıksuların arıtımında konvansiyonel biyolojik arıtma sistemlerine göre daha iyi kalitede su elde edilen aerobik ve anaerobik MBR proseslerinin kullanıldığı çalışmalar öne çıkmaktadır. Bu tür atıksuların anaerobik MBR proseslerinde arıtımına yönelik çalışmalar, membran tipi, işletme süresi, işletme parametreleri ve giderim verimleri esas alınarak Tablo 2.21’de özetlenmiştir. Bu çalışmalarda daha çok ultrafiltrasyon membranlarının kullanıldığı dikkati çekmiştir. Çalışmalarda dikkati çeken diğer önemli husus ise, kirlilik yükü yüksek endüstriyel atıksular ve evsel atıksuların anaerobik MBR prosesi ile arıtılmasında farklı organik madde yükleme hızlarında %90’nın üzerinde KOİ giderimi sağlanabilmesidir.

Tablo 2.20 İlaç endüstrisi atıksularındaki anaerobik arıtılabilirlik çalışmaları.

Anaerobik reaktör tipi	Atıksu Özellikleri	İşletme süresi (gün)	Çamur yaşı (SRT) (gün)	Hidrolik bekleme süresi (HRT) (saat)	Organik yükleme hızı (OLR) kgKOI/m ³ .gün	Giderim verimi (%)	Kaynak
SBA-ANAMMOX (biyokatalizörlü granüler çamur prosesi)	(Kolistin sülfat ve Kitasamisin üretimine ait proses atıksuyu) KOİ: 415-843 mg/L BOİ ₅ :0-51mg/L NH ₄ -N: 123-257mg/L NO ₂ -N: 133-264mg/L pH: 6.8-7.8 T:35°C	Faz1 (aklimasyon) 1-41 Faz 2 42-76 Faz 3 77-170	-	0.55-0.24	Faz 1 20-60 Faz 2- Faz 3 40-50	NH ₄ -N:78.1 NO ₂ -N :84.3 BOİ:80	Tang ve diğ., 2011
Tam karışımli reaktör+Yukarı akışli reaktör	6-aminopenisillanik asit (6-APA) ve amoksisilin üretimine ait proses atıksuyu) KOİ:4726-19951 mg/L NH ₃ -N: 156-650 mg/L AKM: 421-1468 mg/L pH:5.57-8.26 6-APA:143-315 mg/L Amoksisilin:61-171 mg/L	Aklımasyon 0-96 Faz 1 97-150 Faz 2 151-164 Faz 3 165-205	-	16.8-40.3	Faz 1 12.57 Faz 2 21.02 Faz 3 13.02	KOİ:39-85 6-APA:19-33 Amoxicillin:13-47	Chen ve diğ., 2011
Anaerobik baffled reaktör (ABR) (1)/aerobik tam karışımli reaktör (2)	(Kemisetin üretimine ait proses atıksuyu) KOİ: 2800-3300 mg/L BOİ ₅ : 420-627 mg/L BOİ ₅ /KOİ:0.15-0.19	Aklımasyon:32 İşletme: 240	Reaktör1: 98 Reaktör2: 45	Reaktör1: 48 Reaktör2: 36	Reaktör 1: 0.20-0.02 Reaktör 2: 0.23-0.09	KOİ:98 Kemisetin:100 Kemisetin metabolitleri:	Sponza ve Demirden, 2010

	AKM: 3400–4100 mg/L UAKM:1400–1900 mg/L Klorür: 250–370 mg/L Sülfat 120–150 mg/L Fosfor 15–20 mg/L T. alkalinite:1650–1900 mg/L TKN 98–135 mg/L pH 6.99–7.59 Kemisetin:32, 49,125 mg/L					2–Amino–1–1,3 propanediol, 1–p–amino fenil, p–amino fenol ve fenol Reaktör 2’de : 100	
Yukarı akışlı reaktör	KOI: 13000–15000 mg/L BOI ₅ :7000–7500 mg/L AKM:2800–3000 mg/L Alkalinite: 2500–3000 mg CaCO ₃ /L Antipirin:5–10 mg/L Karbamazepin:10–15mg/L pH:7–7.5 T:55°C	160		41	2–11	OLR 9 KOI:65–75 BOI:80–90	Sreekanth v.d, 2009
4 bölmeli periyodik anaerobik baffled reaktör (PABR)	Alkalinite: 1000–1500 mg CaCO ₃ /L	66		48–96	1 (12 gün) 2 (24 gün) 4 (24 gün) 6 (6 gün)	OLR 1 (12 gün) KOI: 34.08 OLR 2 (24 gün) KOI: 82.4 OLR 4 (24 gün) KOI:76.73 OLR 6 (16 gün) KOI: 35.12	Liu ve diğ., 2009
2 fazlı anaerobik arıtma (Tam karışimli reaktör)	BOI ₅ :4200 mg/L KOI: 17000 mg/L		–	Reaktör 1: 12	30–40	KOI:86.7	Chen ve diğ., 2009

(1)+Yukarı akışlı reaktör (2))	BOİ ₅ /KOİ: 0.25 Asetik asit:241 mg/L Propiyonik asit:63 mg/L Butirik asit: 68 mg/L Etanol: 358 mg/L T:35°C	120		Reaktör 2: 55			
Tam karışimli asidojenik reaktör	KOİ:40000–60000 mg/L TKN: 800–900 mg/L Ortofosfat: 3–6 mg/L Alkalinite:900–1000 mg/L pH:7–8	285	–	8–24	1–14	KOİ:25	Oktem ve.diğ., 2006
Yukarı akışlı reaktör	KOİç:6200–7800 mg/L BOİ ₅ ç:3000–4000 mg/L TKN: 314–414 mg/L pH:5.2–6.8	279	–	48–96	0.43;1.86; 3.73	KOİç: 70–75	Chelliapan ve.diğ, 2006
Granüler çamur yataklı reaktör	Sentetik atıksu KOİ: 5000 mg/L T:15°C	450	–	6–48	5–20	KOİ: 60–70	Enright ve.diğ, 2005
Yukarı akışlı filtre	KOİ:39000–60000 mg/L TKN: 1010–1575 mg/L Ortofosfat: 3–6 mg/L AKM: 800–1000 mg/L pH:7–8	275	–	55.2–96	1–7.5	KOİ:70	İnce ve.diğ., 2002

Tablo 2.21 AnMBR'larda evsel ve endüstriyel atıksularla yapılan çalışmalar.

Atıksu cinsi	Atıksu Özellikleri	Membran tipi	İşletme süresi (gün)	Çamur yaşı (SRT) (gün)	Hidrolik bekleme süresi (HRT) (saat)	Organik yükleme hızı (OLR) kgKOI/m ³ .gün	Giderim verimi (%)	Kaynak
Sızıntı atıksuyu	KOI: 5000 mg/L	UF	300	–	43–288	4–10	KOI:95	Trzcinski and Stuckey, 2010
Sızıntı atıksuyu	KOI: 7245–85135 mg/L BOI ₅ : 1300–48750 mg/L AKM: 680–1259 mg/L NH ₄ -N: 1211–4968 mg/L pH:7.3–8.4	UF	180	–	7	2.24–6.27	KOI:90	Zayen v.d., 2010
Sızıntı atıksuyu	KOI: 2800–5000mg/L Alkalinite: 4600–7900 mg/L Klorür: 1950–3650 mg/L pH:8–8.9	UF	–	–	1–7	0.7–4.9	KOI:90	Bohdziewicz v.d., 2008
Evsel atıksu	KOI: 350–500 mg/L AKM:1000–1500 mg/L PO ₄ -P: 3–4.5 mg/L		140	–	16.67	–	KOI: 98.1 AKM: 99 PO ₄ -P: 81	Kocadağı stan ve Topcu, 2007

	NH ₄ -N: 15-21 mg/L pH:6.5-7.8							
Evsel atıksu	KOİ: 639-731mg/L BOİ ₅ : 337-375 mg/L AKM: 371-389 mg/L İletkenlik:2.95ms/c m pH:7.2	UF	170	140	15-60	0.23-2	KOİ:90 TKN: 88 AKM: 100 İletkenlik:9	Saddoud v.d., 2007
Gıda endüstrsi atıksuyu	KOİ:2000-15000 mg/L AKM: 600-1000 mg/L Renk:6000-10000 (chromaticity color) pH:5-6	UF	110	50	60	4.5	KOİ:90 AKM:99.9 Renk: 98	He v.d., 2005
Mezbaha atıksuyu	KOİ: 5800-20150 mg/L AKM: 400-4700 mg/L NH ₄ -N: 102-323 mg/L pH:5.3-6.8	MF	80	-	29	6-8	KOİ:97	Fuchs v.d., 2003

2.12.3. Eysel ve Sentetik Atıksularda İlaç Aktif Maddelerinin Giderimi Üzerine Yapılan Çalışmalar

Aubenneau ve diğ. (2010), tarafından yapılan bir çalışmada, karbamazepin ilaç aktif maddesinin sentetik olarak eklendiği (400 ng/L) gerçek evsel bir atıksuyun aerobik tank ve harici MBR prosesinden oluşan iki adımlı bir biyolojik sistem ile arıtımı araştırılmıştır. Deneysel ilaç aktif maddesi eklenmeden önce (38 gün) ve eklendikten sonra (38 gün) olmak üzere ikiye ayrılmıştır. Her iki periyotta da iki adımlı proses sonunda KOİ giderimi yakın değerlerde bulunmuştur (Giriş KOİ: 700 mg/L, giderim verimi: %66–73). Karbamazepin eklenmesi sistemde inhibasyon etkisi yaratmadığına dikkat çekilmiş fakat yüksek konsantrasyon değerlerinde de deneylerin yapılması önerilmiştir. İlaç aktif madde giderimi hakkında bir sonuç verilmediği ise dikkati çekmiştir.

Shariati ve diğ. (2010), tarafından yapılan bir çalışmada, asetaminofen ilaç aktif maddesini içeren sentetik olarak hazırlanmış atıksuyun harici loop airlift membran biyoreaktörde (ELAMBR) arıtımı araştırılmıştır. İlaç aktif madde analizi HPLC cihazı ile yapılmıştır. Laboratuvar ölçekli bir aktif çamur sistemi de ELAMBR sistemi ile paralel işletilmiştir. Asetaminofen giderim verimi ELAMBR sisteminde aktif çamur sistemine göre daha yüksek bulunmuştur. ELAMBR sisteminde 2 gün sonunda asetaminofenin %100 giderimi gerçekleşmiştir. ELAMBR sisteminde uygulanan deneysel tasarım kapsamında, ilaç aktif madde konsantrasyonu, karıştırma hızı, havalandırma, KOİ ve AKM faktörlerinin asetaminofen giderimi üzerinde etkileri incelenmiştir. Tasarım sonrasında ilaç aktif madde konsantrasyonu, KOİ ve AKM faktörlerinin asetaminofen gideriminde daha etkili olduğu bulunmuştur. Yüksek AKM değerleri asetaminofen giderim verimini artırırken, yüksek KOİ değerlerinde asetaminofen giderim verimi azalmıştır.

Tambosi ve diğ. (2010), tarafından yapılan bir çalışmada, evsel atıksu arıtma tesisinden alınan atıksuyun MBR prosesi ile arıtımı incelenmiştir. Ayrıca atıksuda belirlenen asetaminofen, ketoprofen, naproksen, roksitromisin, sulfametoksazol ve trimetoprim ilaç aktif maddelerinin de giderimleri araştırılmıştır. 15 ve 30 gün çamur yaşlarında çalışan iki ayrı MBR prosesi yaklaşık 4 ay boyunca işletilmiştir. 30 gün çamur yaşında ilaç aktif madde giderim verimleri daha yüksek bulunmuştur. Her iki MBR prosesi çıkış

süzüntü suyunda asetaminofen, ketoprofen ve naproksen'in biyolojik dönüşüm ürünlerine rastlanmıştır. Bu sebepten dolayı aktif karbon ile adsorpsiyon, ozonlama, nanofiltrasyon ve ters osmoz gibi ileri arıtma proseslerinin ikinci adım olarak kullanılması önerilmiştir.

Radjenovic ve diğ. (2009), tarafından yapılan çalışmada, evsel ve endüstriyel atıksuların (tekstil ve ilaç fabrikalarının yoğun olduğu bir bölge) arıtımında aktif çamur sistemi ve 2 adet aerobik MBR prosesinin (UF ve MF membran modüllü) kullanıldığı bir arıtma tesisinde 31 adet ilaç aktif maddesinin giderimi araştırılmıştır. Aktif çamur sisteminde giderim verimleri düşük seviyelerde olan mefenamic asit, indometasin, propifenazon, pravastatin, diklofenak ve gemfibrozil ilaç aktif maddelerinin MBR prosesleri ile giderimi sağlanabilmiştir. B-blokerler, ranitidin, famotidin ve eritromisin ilaç aktif maddelerinin giderimi ise ilk MBR prosesinin yüksek çamur yaşında işletilmesi ile sağlanabilmiştir. Karbamazepin ve diüretik hidroklorotiazit ilaç aktif maddeleri ise hem aktif çamur hem de MBR proseslerinde giderilememiştir. Ayrıca arıtma çamurlarında yapılan analizlerde, ilaç aktif maddelerinin MBR proseslerine ait çamurda birincil ve ikincil aktif çamura göre daha az adsorplandığına dikkat çekilmiştir.

Reif ve diğ. (2008), tarafından İspanya'da yapılan çalışmada, evsel atıksularda sık rastlanan dokuz farklı ilaç aktif maddesinin MBR prosesi ile giderimi araştırılmıştır. Bu maddelerin evsel atıksu arıtma tesislerinde buldukları konsantrasyon değerleri (10–20 µg/L) dikkate alınarak sentetik atıksular hazırlanmıştır. Boşluklu elyaf ultrafiltrasyon modüllü aerobik MBR sisteminde çamur yaşı 44–72 gün alınmış ve sistem 200 gün çalıştırılmıştır. İlaç aktif maddelerinin tayini GC/MS ve LC/MS ile yapılmıştır. İlaç aktif maddelerinin yedi tanesi yaklaşık %84–98 oranında giderilebilmiştir. Fakat parçalanmaya dayanıklı iki adet ilaç aktif maddenin giderim verimi oldukça düşük seviyelerde kalmıştır (%9).

Kimura ve diğ. (2005), tarafından Japonya'da yürütülen bir çalışmada, ilaç aktif maddelerinin aerobik MBR prosesinde ve klasik aktif çamur sisteminde arıtılması araştırılmış ve iki proses birbiri ile karşılaştırılmıştır. Deneyleerde gerçek evsel atıksu kullanılmıştır. MBR sistemi boşluklu elyaf mikrofiltrasyon modülünden oluşmaktadır. MBR sistemi, ön arıtım (koagülasyon/çöktürme) uygulanarak veya uygulanmaksızın

iki farklı şekilde işletilmiştir. İlaç aktif maddelerinin molekül yapısının bu maddelerin giderimde etkili olduğuna dikkat çekilmiş ve bazı ilaç aktif maddelerinin klasik aktif çamur sisteminde giderim veriminin MBR sistemine göre daha düşük olduğu görülmüştür. MBR sisteminde, çamur yaşının daha yüksek olmasından dolayı aktif çamur sisteminde parçalanamayan bu ilaç aktif maddelerinin giderimleri daha yüksek bulunmuştur. Ön arıtımın ilaç aktif maddelerinin giderim verimi üzerinde çok fazla etkili olmadığı görülmüş, ön arıtım uygulanmayan MBR sistemi ile hemen hemen aynı giderim verimleri elde edilmiştir.

Urase ve diğ. (2005), tarafından Japonya’da yapılan çalışmada, on farklı ilaç aktif maddesinin boşluklu elyaf mikrofiltrasyon modülüne sahip aerobik MBR prosesinde giderimi araştırılmıştır. Deneylede sentetik atıksu kullanılmış ve ilaç aktif maddelerinin giderim verimine pH’nın etkisi incelenmiştir. İlaç aktif maddelerinin analizi GC/MS cihazı kullanılarak yapılmıştır. Çalışmada kullanılan membranın por çapı ilaç aktif maddelerinin por çaplarından büyük olmasına rağmen, elde edilen süzüntüde bu maddelere çok fazla rastlanmamıştır. Bu durumun membran yüzeyinde biriken çamurdan kaynaklandığı ve ilaç aktif maddelerinin süzüntüye geçmediği düşünülmüştür. Asidik yapıya sahip ilaç aktif maddelerinin giderim verimleri, düşük pH değerlerinde oldukça yüksek bulunmuştur. Asidik ilaç aktif maddelerinin düşük pH değerlerinde çamur partiküllerine adsorpsiyon eğiliminin yüksek olmasının da giderim verimi üzerinde etkili olduğu belirtilmiştir.

2.12.4. İlaç Endüstrisi Atıksularının MBR Prosesi İle Arıtımına İlişkin Yapılan Çalışmalar

İlaç endüstrisi atıksularının arıtımında MBR (aerobik ve anaerobik) proseslerinin kullanıldığı çalışmalar literatürde sınırlı sayıda olup Tablo 2.22’de özetlenmiştir.

2.12.5. Anaerobik Arıtımda Asidifikasyon ve Ardışık Kesikli Reaktörler İle Yapılan Çalışmalar

Tablo 2.23’te Anaerobik Arıtımda Asidifikasyon ve Ardışık Kesikli Reaktörler İle yapılan bazı çalışmalara yer verilmiştir.

Tablo 2.22 İlaç endüstrisi atıksularının arıtımında MBR sistemlerinin kullanıldığı çalışmalar.

Proses tipi	Atıksu Özellikleri	Membran tipi	İşletme süresi (gün)	Çamur yaşı (SRT) (gün)	Hidrolik bekleme süresi (HRT) (saat)	Organik yükleme hızı (OLR) kgKOİ/m ³ .gün	Giderim verimi (%)	Kaynak
2 fazlı (asidojenik–metanojenik) anaerobik arıtma+ Aerobik MBR	KOİ: 259–12776 mg/L BOİ ₅ /KOİ:0.2 TN: 7–11mg/L TP: 5–9 mg/L AKM: 1000–1600 mg/L	MF	1.faz 1–155 2.faz 160–307 MBR 312–452	1.faz 50 2.faz 100 MBR 100	1.faz 8 2.faz 5 MBR 3.2	–	Toplam Sistem: KOİ:<50mg/L	Chen ve.diğ., 2009
2 fazlı (asidojenik–metanojenik) anaerobik arıtma+ Aerobik MBR	KOİ:5000–60000 mg/L BOİ ₅ : 750–10800 mg/L TKN:560–980 mg/L TP: 51.4–120.4 mg/L AKM:600–2000 mg/L pH:6–7	MF	1.faz 120 2.faz 120 MBR 120	–	1.faz 12 2.faz 55 MBR 5	1.faz 11.6–117.9 2.faz 2.7–22.4 MBR 20.8–44.4	1.faz KOİ:10–40 2.faz KOİ:91.6 MBR KOİ:99	Chen ve.diğ., 2008
Aerobik tank+Aerobik MBR	KOİ:800–11800 mg/L	MF	140	Tank:>40 MBR:>40	Tank:24 MBR:24	Tank: 0.099–6.84 MBR: 0.011–0.408	KOİ: Tank+MBR: 96	Chang ve.diğ., 2008
2 fazlı (asidojenik–metanojenik) anaerobik arıtma+ Aerobik MBR	KOİ:259–12776.5 mg/L TKN:560–980 mg/L TN: 7–11 mg/L TP:5–9 mg/L AKM:1000–1600 mg/L pH:7.9–8.5	MF	1.faz 155 2.faz 147 MBR 140	1.faz 50 2.faz 100 MBR 100	1.faz 8 2.faz 5 MBR 3.2	1.faz 10.17 2.faz 11.49 MBR 29.01	Toplam Sistem: KOİ:95	Ren ve.diğ., 2005

Tablo 2.23 Anaerobik Asidifikasyon ve Ardışık Kesikli Reaktörlerde yapılan arıtılabilirlik çalışmaları.

Anaerobik reaktör tipi	Atıksu Özellikleri	İşletme süresi (gün)	Çamur yaşı (SRT) (gün)	Hidrolik bekleme süresi (HRT) (saat)	Organik yükleme hızı (OLR) kgKOl/m ³ .gün	Giderim verimi (%)	Kaynak
Anaerobik Ardışık Kesikli Reaktör	100 °C de 2 saat ısı ön arıtılmış, 24 saat pH 3,0 te bekletilmiş Mandıra Atıksuyu °C: 28±2 pH: 6 AKM: 500 mg/L TÇKM: 1840 mg/L TKM: 2340 mg/L KOİ:10400 mg/L BOİ:700 mg/L	Faz 1 52 Faz 2 36 Faz 3 28	–	24 saat	Faz 1 2,4 Faz 2 3,5 Faz3 4,7	KOİ: %64.7 KOİ: %60 KOİ: %50	Mohan ve diğ., 2007
Hidrolik Asidifikasyon + Anaerobik Ardışık Kesikli Reaktör	Su ürünleri işleyen sanayi atıksuyu °C: 20–35 pH: 6–9 AKM: 250–400 mg/L KOİ:1100–1650 mg/L BOİ:500–700 mg/L	–	–	3–15 saat	4,1 ≥	Faz 1 KOİ: %46–55 BOİ: %36–41 AKM: %53–56 Faz 2 KOİ: %95–96 BOİ: %96–98 AKM: %90–96	Shengquan ve diğ., 2008
Anaerobik Asitleştirme Reaktörü	Sentetik Jelatinli Atıksu TUKM: 10,8 g/L KOİ: 2–30 g/L	Faz 1: 225 Faz 2: 188	15	Faz 1 4–24 Faz 2 12	Faz 1 4 g/L KOİ Faz 2 2–30 g/L KOİ	Faz 1 KOİ: %84,1–%89,6 Faz 2 %65,2–%51,9	Fang ve diğ., 2002

Tablo 2.22’de verilen literatür araştırmasından da görüldüğü üzere, ilaç endüstrisi atıksularının arıtımında iki fazlı anaerobik arıtmayı takiben aerobik MBR’da arıtım tercih edilmiştir. Bu çalışmalarda %95 ve üzerinde arıtma verimi elde edilmiştir. Aerobik arıtma ve aerobik MBR kombinasyonun kullanıldığı diğer bir çalışmada da %95 üzerinde arıtma verimi elde edilmiştir. Chen ve diğ. (2009) ve Ren ve diğ. (2005), tarafından yapılmış olan çalışmalar ise aynı olup farkı yıllarda yayınlandığı dikkat çekmiştir.

Yapılan literatür araştırmasından görüldüğü gibi ilaç aktif madde giderimi konusunda yapılan çalışmaların büyük bir kısmı sentetik atıksu ve evsel atıksu ağırlıklıdır. İlaç endüstrisi atıksularının anaerobik arıtımı konusunda yapılmış çalışmalar sınırlı sayıdadır ve anaerobik MBR uygulamasının olmadığı dikkati çekmiştir. Ülkemizde yapılan çalışmalarda ise MBR prosesleri ile gerçek ilaç endüstrisi atıksularının arıtılması üzerine yapılmış bir çalışma bulunmamaktadır.

3. MATERYAL METOT

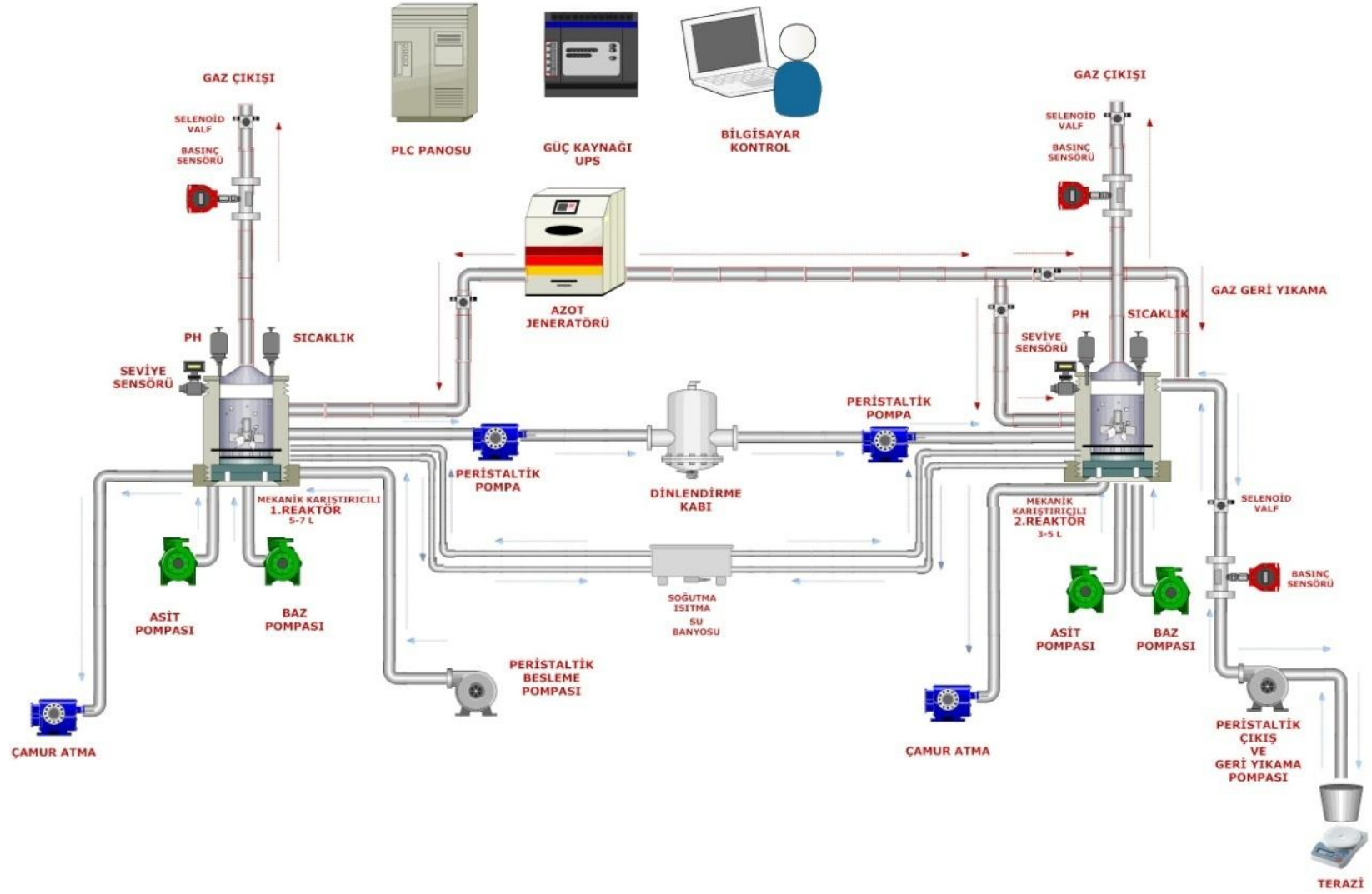
3.1. REAKTÖR KONFIGÜRASYONU

Çalışmada kullanılan iki basamaklı sistem İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Laboratuvarı'nda kurulmuş ve işletilmiştir. Sistemin şematik gösterimi Şekil 3.1'de verilmiştir. Sistem bir adet anaerobik AKR ve bir adet anaerobik MBR reaktörden oluşmaktadır ve otomatik zamanlayıcılar ve izleme sistemleri ile işletilmektedir. Her bir reaktörün işleyişi aşağıdaki bölümlerde ayrıntılı olarak anlatılmaktadır.

3.1.1. Anaerobik AKR

Anaerobik AnAKR (Anaerobik Ardışık Kesikli Reaktör) sistemi ELECTROLAB FERMAC 320 fermantörüdür. Reaktörün gövdesi kuvars camdır. Reaktörün üst kapak kısmı tamamen sızdırmazdır. Sistemde 1 adet pH probu, 1 adet termometre, 1 adet seviye sensörü, 4 adet dâhili peristaltik pompa, sıcaklık ceket, soğutma kanalları ve karıştırıcı bulunmaktadır.

Anaerobik AKR'nin işletimi ön asitleştirme reaktörü olarak tasarlanmıştır. Tek adımlı metanojen fazda giderilemeyecek bazı metabolitlerin, organik ve inorganik kirleticilerin hidrolizi ve asitleşmesi hedeflenmiştir.

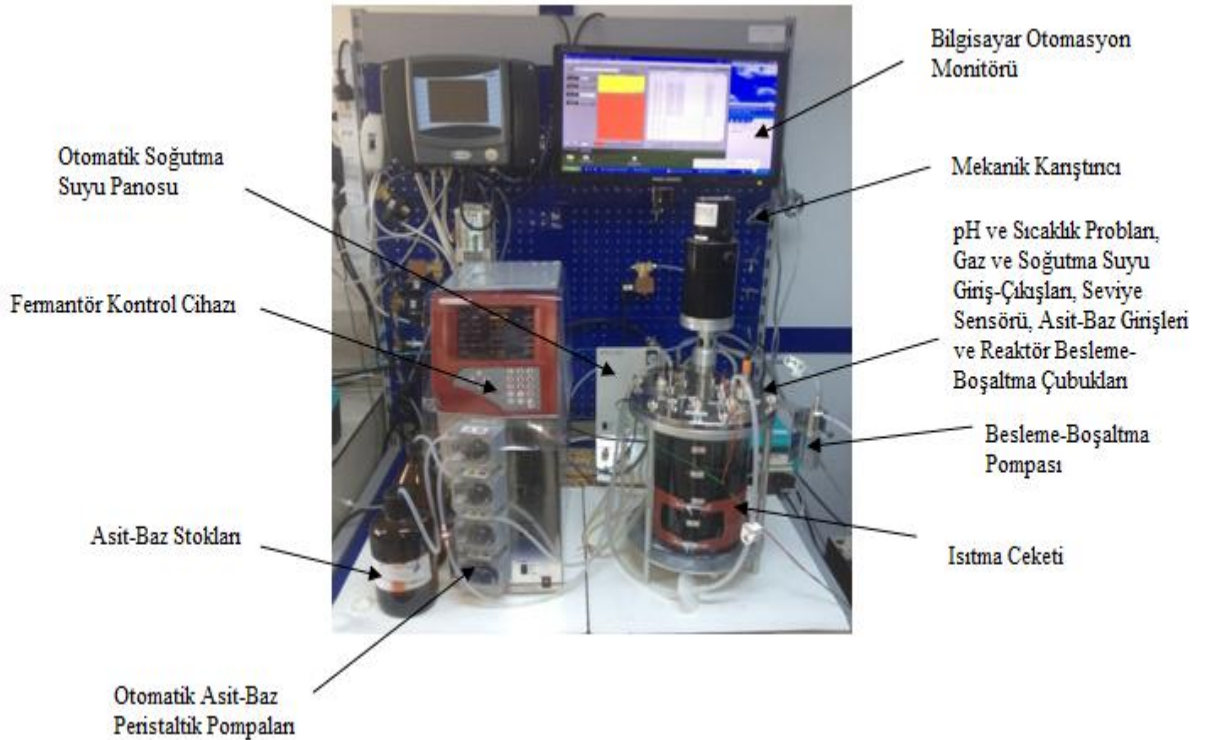


Şekil 3.1 AnAKR ve AnMBR Sistemlerinin Şematik Görünümü.

Şekil 3.2’de AnAKR sistemine ait görüntü verilmiştir. AnAKR 6.5 L iç hacme sahip olup deneylerde 4 L hacmi aktif olarak kullanılmıştır (atıksu: 2.6 L, granül çamur: 1.4 L, reaktör içi TKM: 20 g/L, pH:5–5.5, Sıcaklık: 35°C). AnAKR % 61.5 doldurma oranı ile işletilmiştir. pH dengelemek için baz olarak 1N NaOH, asit olarak 1 N HCl kullanılmıştır. AnAKR’nin işletmeye alınmasında 1 döngü 24 saat olarak seçilmiştir. AnAKR’de bir döngüde uygulanacak reaksiyonlar ve süreleri ise şöyledir: (1) Doldurma: 30 dak (2) Reaksiyon 20 saat–100 rpm (3) Çökeltme: 3 saat (4): Boşaltma: 30 dak.

Yukarıda verilen şartlar altında KOİ:2500 mg/L ile AnAKR de aklimasyon çalışması yapılmıştır. Sistemdeki Organik Yükleme Hızı (OLR) $\approx 1.6 \text{ kgKOİ/m}^3 \cdot \text{gün}$ dür.

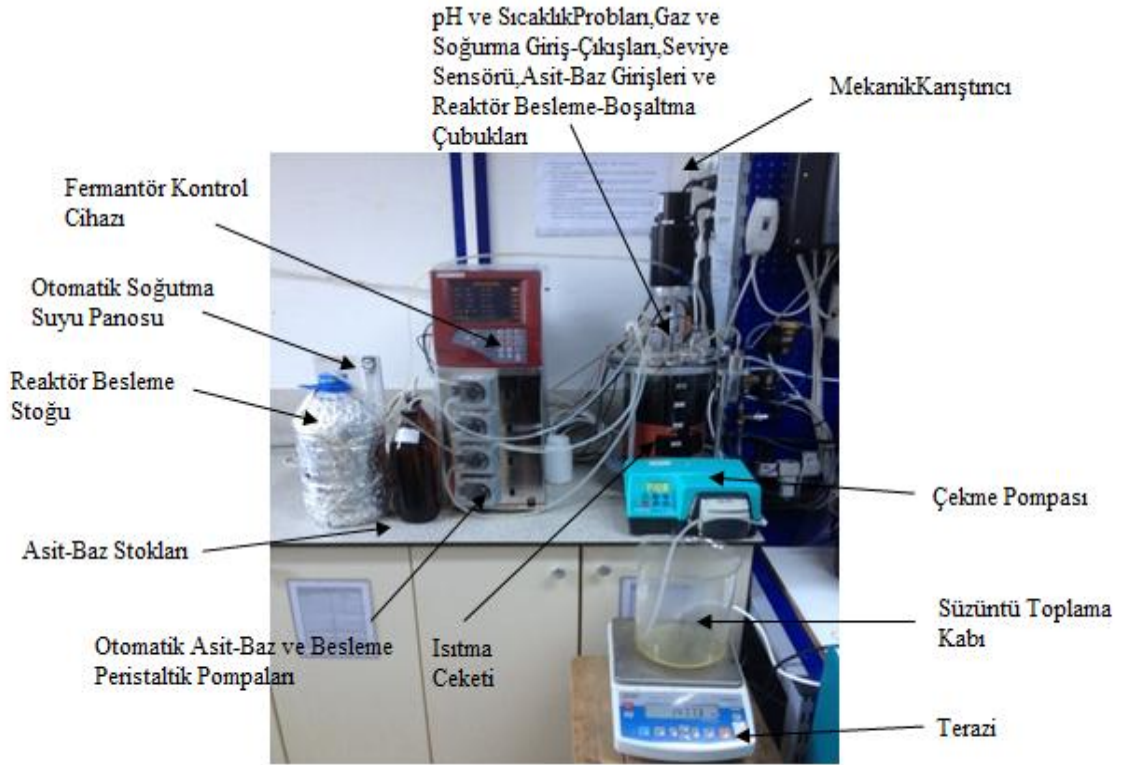
300:5:1 (C:N:P) oranı için atıksuya NH_4Cl (N kaynağı), KH_2PO_4 (P kaynağı) ve iz element (S, Ca, Zn, Mg, Co, Ni, Fe, Mn ve Cu) ilavesi yapılmıştır.



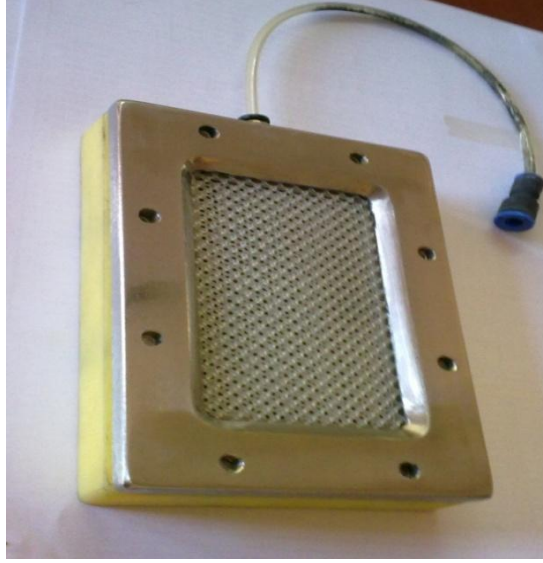
Şekil 3.2 AnAKR deney düzeneği.

3.1.2. Anaerobik MBR

Şekil 3.3’de görülen anaerobik MBR sistemi metan fazında işletilmiş olup anaerobik arıtmanın gerçekleştiği reaktörde batık membran ünitesini içeren bir hibrit reaktör olarak kurulmuştur. ELECTROLAB FERMAC 320 fermantör reaktörün gövdesi kuvars camdır. Reaktörün üst kapak kısmı tamamen sızdırmazdır. Sistemde 1 adet pH probu, 1 adet termometre, 1 adet seviye sensörü, 4 adet dahili peristaltik pompa, sıcaklık ceketi, soğutma kanalları ve karıştırıcı bulunmaktadır. Şekil 3.4’te AnMBR sisteminde kullanılan membran modülüne ait görüntü verilmiştir.



Şekil 3.3 AnMBR deney düzeneği.



Şekil 3.4 Deneylerde kullanılan flat-sheet membran modülü.

AnMBR da Tablo 3.1’de özellikleri verilen 66 cm^2 ’lik membran alanına sahip flat-sheet mikrofiltrasyon (MF) membranı (FM MP005) kullanılmıştır. Membranın akı değeri 10 L/m^2 .saat olarak seçilmiştir. AnMBR sistemi 6.5 L iç hacme sahip olup deneylerde 4 L hacmi aktif olarak kullanılmıştır. AnMBR da literatürdeki TKM konsantrasyonlarına uygun bir değer seçilmiştir (TKM: 20 g/L). Deneyler, pH:7–7.5, Sıcaklık: 35°C de yürütülmüştür.

Tablo 3.1 Mikrofiltrasyon membranı FM MP005’in teknik özellikleri.

Membran malzemesi	Polietersülfon (PES)
Saf su akısı*	$170 \text{ L/m}^2\text{h}$
Nominal por çapı	$0,05 \mu\text{m}$
pH aralığı	0–14
Maks. sıcaklık	95°C

*Saf su akısı 66 cm^2 membran yüzey alanına sahip membran modülünde 35°C ’ de tespit edilmiştir

KOİ:2500 mg/L ile AnMBR da aklımasyon çalışmasına başlanmıştır. 20 g/L TKM, 2500 mg/L KOİ, 10 L/m^2 .saat akı, 4 litre reaktör hacmi ve 66 cm^2 membran alanı değerlerine göre; reaktörde atıksu hacmi 3.5 L , granül çamur hacmi 0.5 L ,TUKM 12 g/L , günlük debi 1.6 L/gün , Hidrolik Bekletme süresi (Θ_h):2.5 gün ve sistemdeki Organik Yükleme Hızı (OLR): 1 kgKOİ/m^2 .gün olarak hesaplanmıştır. Bu değerler membranın temiz su akısına göre hesaplanmıştır.

Membran, 4 saatte bir 10 dakika azot gazı ile geri yıkanarak membran üzerinde oluşabilecek kek tabakasının uzaklaştırılması amaçlanmıştır. 300:5:1 (C:N:P) oranı için

atıksuya NH_4Cl (N kaynağı), KH_2PO_4 (P kaynağı) ve iz element (S, Ca, Zn, Mg, Co, Ni, Fe, Mn ve Cu) ilavesi yapılmıştır.

3.2. ATIKSU VE ÇAMUR KARAKTERİZASYONLARI

3.2.1. Atıksu Karakterizasyonu

Çalışmada kullanılan atıksu, Kocaeli il sınırları içerisinde bulunan kimyasal sentez ile ilaç ve ilaç aktif maddesi üretimi yapan bir fabrikadan temin edilmiştir. 2 numaralı atıksu ile AnKR'de 232. günden (6000 mg/L KOİ ile besleme) sonra, AnMBR'da ise 299. günden (15000 mg/L KOİ ile besleme) sonra beslemelere başlanmıştır. İlaç atıksuyunun karakterizasyonları Tablo 3.2'de yer almaktadır.

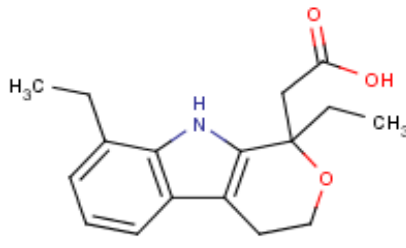
Tablo 3.2 İlaç atıksuyu karakterizasyonları

Parametre	Atıksu 1 (AnAKR 1-232. günler) (AnMBR 1-299. günler)	Atıksu 2 (AnAKR 232-413.günler) (AnMBR 299-400.günler)
pH	11.4	3.7
Klorür(Cl ⁻) (mg/L)	26850	26000
KOİ(mg/L)	22350	20000
NO ₃ ⁻ (mg/L)	34	30
NO ₂ ⁻ (mg/L)	1.2	1.2
Orto-fosfat (m/L)	0.1	0,5
SO ₄ ⁻² (mg/L)	5600	4250
SO ₃ ⁻² (mg/L)	3000	5250
RES ₄₃₆ (m ⁻¹)	14.2	8
Etodolak(mg/L)	187	50
Uçucu Yağ Asidi(UYA) (mg/L)	36.6	30
BOİ ₅ (mg/L)	14100	14000
TKN (mg/L)	28	25
Li	0.012	0.029
Ca	0.872	1.742
Ni	0.00024	0.000006
Sn	0.007	0.0075
Na	3354	1028.00
Cr	0.235	0.026
Cu	-	0.152
I	0.395	0.262
Mg	28.420	0.106
Mn	0.003	0.012
Zn	0.009	0.021
Ba	0.017	0.041
Al	0.377	0.063
Fe	112.100	0.002
Br	0.697	0.413
Pt	0.492	0.000022
K	19.85	9.442
Co	0.002	0.00035
Cd	0.00023	0.00071
Pb	0.017	0.0038
Mo	0.015	0.0035
P	-	3.359

Ortamdaki ışık varlığında fotokimyasal reaksiyonlarla atıksu karakterizasyonu değişebileceğinden hava ve ışık almayan bir varilde +4 °C'de saklanarak deneylerde kullanılan atıksuyun karakteri korunmuştur.

Çalışmada kullanılan proses atıksuyu etodolak ilaç aktif maddesi üretimine ait olup anaerobik çalışmalarda etodolak giderimi izlenmiştir. Etodolak ilaç aktif maddesinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 3.4'te verilmiştir.

Tablo 3.3 Etodolak ilaç aktif maddesi kimyasal ve fiziksel özellikleri.

Molekül yapısı	
Kimyasal formülü	C ₁₇ H ₂₁ NO ₃
Kimyasal adı	1,8-Diethyl-1,3,4,9-tetrahydropyrano[3,4-b]indole-1-acetic acid
Molekül ağırlığı	287.36
Suda Çözünürlüğü	0.0392 mg/mL (20°C)

3.2.3. Aşı Çamuru Karakterizasyonu

Deneysel çalışmalarda kullanılan aşı çamuru İstanbul il sınırlarında bulunan bir bira fabrikasına ait tam ölçekli bir anaerobik arıtma tesisinden temin edilmiştir. BMP (Biyolojik Metan Potansiyeli) deneylerinde ve AnAKR ve AnMBR sistemlerinde bu aşı çamuru kullanılmıştır. Ayrıca granül çamurda yapılan zeta potansiyeli, hidrofobisite, viskozite ve boyut dağılımı analiz sonuçları Tablo 3.5'te verilmiştir.

Tablo 3.4 Aşı çamuru karakterizasyonu.

Parametre	Değer		
TKM (g/L)	175		
TUKM (g/L)	105		
TUKM/TKM	0.6		
Zeta Potansiyeli (mV):	-22.4		
Hidrofobisite (%):	36		
Viskosite (cP):	40		
Boyut Dağılımı (µm):	d10	d50	d90
	162.8	894	1488.2

3.2.4. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

NaOH (Merck)

NaNO₃ (Merck)

H₂SO₄ (Merck)

HCl (Merck)

(NH₄)₆Mo₇O₂₄.4 H₂O (Merck)

H₃PO₄ (Merck)

C₆H₈N₂O₂S (Merck)

n-(1-Naftil) etilendiaminhidroklorür (Merck)

H₃BO₃ (Merck)

C₁₅H₁₅N₃O₂ (Merck)

C₂H₆O (Merck)

Na₂B₄O₇10H₂O (Merck)

Nitrat-test(Merck)

SnCl₂.2H₂O (Carlo Erbag)

COD-Test (Merck)

NH₄Cl (Merck)

KH₂PO₄(Merck)

BaCl₂ (Merck)

H₃NO₃S (Merck)

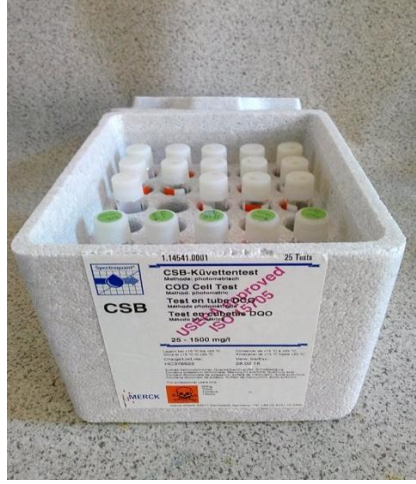
KIO₃ (Merck)

KI (Merck)

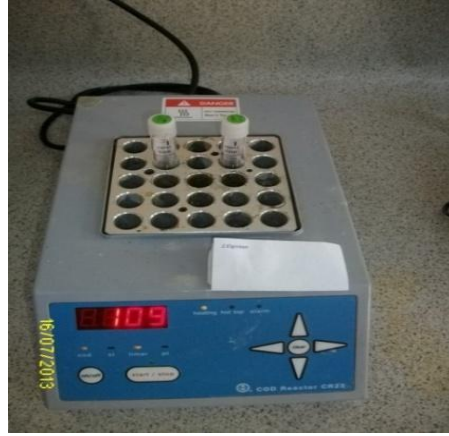
NaHCO_3
 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck)
 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck)
 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck)
 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck)
 ZnCl_2 (Merck)
 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck)
 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck)
 NaCl (Merck)
 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck)

3.3. DENEYSSEL YÖNTEMLER

Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), su örneğinin yüksek sıcaklıkta asidik ortamda kuvvetli bir kimyasal oksitleyiciyle oksitlenebilen organik madde miktarının oksijen eşdeğeri cinsinden ifadesidir. KOİ analizleri Standart Metot 5220–D (APHA, AWWA, WEF, 1998) da belirtilen closed reflux metoduna göre yapılmıştır. Bu çalışmada Merck firmasının 114541 kodlu KOİ Spectroquant® hücre test kitleri (Şekil 3.5) kullanılmıştır. Bu kitler 25–1500 mg/L KOİ hassasiyetinde sonuç vermektedir. Kitlerin içinde KOİ reaktifleri hazır olarak bulunmaktadır. Analiz aşamasında her ilaveden sonra vortekslenmek üzere gerekli kimyasallar ve numune eklendikten sonra KOİ kiti termoreaktöre (Şekil 3.6) yerleştirilmektedir. Termoreaktörde 2 saat boyunca 150°C de bekletilen KOİ kitleri termoreaktörden alınıp oda sıcaklığında soğumaya bırakılır. Kitler oda sıcaklığına geldiğinde test tüpleri çalkalanmadan alınır ve bulanıklık olmadığından emin olunduktan sonra Merck firmasının hücre test kitleri için ürettiği Spectroquant® Picco Kolorimetre (Şekil 3.7) ile ölçüm yapılır. Kolorimetrede çıkan sonuç direkt olarak g/L KOİ dir. Bu değer $\text{g/L} \cdot 1000 = \text{mg/L}$ şeklinde 1000 ile çarpılarak mg/L'ye dönüştürülür.



Şekil 3.5 KOİ Spectroquant® hücre test kitleri.



Şekil 3.6 Termoreaktör.



Şekil 3.7 Spectroquant® Picco Kolorimetreler.

NH₃-N, (Amonyak azotu), büyük oranda organik azot içeren bileşiklerin deaminasyonu ve ürenin hidrolizi sonucunda meydana gelmektedir. Giderim performansının yanında toksik etki yaratmayacak konsantrasyonlarda tutulmak için izlenmesi gereken bir parametredir. NH₃-N ölçümleri Standart metot 4500-C (APHA, AWWA, WEF, 1998)' ye göre yapılmıştır. Titrimetrik metot kullanılmıştır. Borik asitli erleninde toplanan destilat, 0,002 N H₂SO₄ ile titre edilmiştir.

Alkalinite, Suyun asitleri nötralize edebilme kapasitesi olarak tanımlanır. Anaerobik arıtmada önemli bir parametredir. Sistemin izlenmesinde ve müdahalesinde UYA ile birlikte kilit rol oynamaktadır. Standart Metot 2320-B (APHA, AWWA, WEF, 1998)' ye göre yapılmıştır. Titrimetrik yöntem kullanılmıştır.

Nitrat, (NO₃-N) tayini 1097130001 ürün kodlu Merck kiti ile yapılmıştır. Kitlerin ölçüm aralığı 0,10 – 25 mg/L'dir. Sırasıyla; kitin içinde hazır olarak bulunan reaktif 1' den 4mL, 0,5 mL numune sonra 0,5 mL reaktif 2 cam tüplere konulur. Vortekslendikten sonra 10–30 dk içinde 340 nm' de spektrofotometre de absorbans ölçümü yapılır.

Ortofosfat, fosfat türlerinden biridir. Doğal sular ve atıksularda fosfor genellikle fosfatlar halinde bulunur. Biyolojik arıtmada organik ve polifosfatlarının birçoğunun ortofosfata dönüştüğü kabul edilir. O yüzden biyolojik arıtmada önemli bir parametredir. Orto-fosfat ölçümleri Standart Metot 4500-P (APHA, AWWA, WEF, 1998)' ye göre yapılmıştır. Kolorimetrik yöntem kullanılmıştır.

Toplam Katı Madde (TKM), su numunesi içerisindeki çökebilir ve çökemeyen katı maddelerin toplamıdır. TKM ölçümleri Standart Metot 2540-B (APHA, AWWA, WEF, 1998) 'ye göre yapılmıştır. Porselen bir kroze iyice kurutulup darası alındıktan sonra içine aktif çamur numunesi eklenir. Kroze çamur iyice susuzlaşana kadar su banyosunda bekletilir (Şekil 3.8). Ardından gece boyunca 103–105 °C' deki etüvde (Şekil 3.9) bekletilir. Sonrasında desikatöre alınarak nem almadan soğuması beklenir. Krozenin soğuduğuna emin olunduktan sonra hemen hassas terazide tartılır. Hesap şu şekilde yapılır:

A= Kalıntı, mg+ kapsül darası, mg

B=Kapsül darası, mg

V=Numune hacmi, mL

$$\text{TKM}(\text{mg/L}) = \frac{(A-B)1000 \text{ mL/L}}{\text{mLnumune}} \quad (3.1)$$



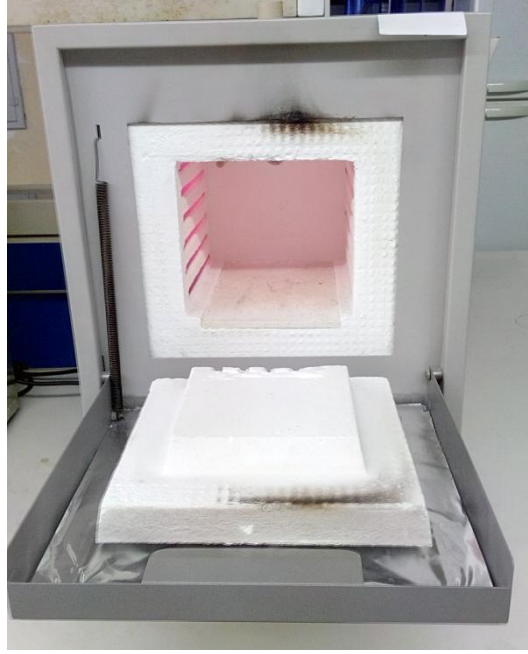
Şekil 3.8 Su banyosundaki bir TKM numunesi.



Şekil 3.9 Etüvün içindeki TKM numunesi.

Toplam Uçucu Katı Madde (TUKM), toplam katı maddelerin uçucu kısımlarını ifade eder. TUKM ölçümleri Standart Metot 2540–E(APHA, AWWA, WEF, 1998)' ye göre yapılmıştır. Etüvden alınıp brüt ağırlığı ölçülen ve sonrasında TKM' si hesaplanan porselen kroze yarım saat boyunca kül fırınında (Şekil 3.10) bekletilir. Yarım saat

sonunda desikatöre alınarak soğuması beklenir. Soğuduktan sonra nem almadan hızlıca tartılır.



Şekil 3.10 Kül fırını.

TUKM hesabı şu şekildedir:

A=Kalıntı, mg+ kapsül darası, mg

B=Kapsül darası, mg

V=Numune hacmi, mL

$$TKM(mg/L) = \frac{(A-B)1000 \text{ mL/L}}{mL_{numune}} \quad (3.2)$$

Uçucu Yağ Asidi (UYA), Uçucu asitlerin tayini çoğunlukla anaerobik arıtma proseslerinin kontrolünde yaygın bir şekilde kullanılır. Organik maddenin biyokimyasal olarak ayrışmasında çok çeşitli saprofitik bakteriler kompleks maddeleri hidrolize ederler ve düşük molekül ağırlıklı bileşiklere dönüştürürler. Oluşan düşük moleküler ağırlıklı bileşiklerin tümü kısa zincirli yağ asitleridir (asetik asit, propiyonik asit, bütirik asit, valerik asit, izovalerik asit ve kaproik asit gibi). Bu düşük moleküler ağırlıklı yağ asitleri, uçucu asitler olarak ifade edilirler.

UYA analizleri Gaz Kromatografisi metoduyla yapılmıştır –Standart Metot 5560–D (APHA, AWWA, WEF, 1998). Bu alaniz için Agilent Technologies firmasının gaz kromatografisi (GC) cihazı kullanılmıştır.

Gaz kromatografisi; karışımlardaki maddeleri kalitatif ve kantitatif olarak analiz etmeye yarayan bir ayırma yöntemidir. Bu yöntemle 0–300°C arasında parçalanmadan buharlaşabilen ya da bir ön türevlendirme ile buharlaşabilir maddeye dönüştürülebilen maddelerin analizleri hızlı ve duyarlı bir şekilde yapılır.

UYA ölçümlerinde 3 farklı gaz kullanılmıştır. Hidrojen ve kuru hava dedektör gazı olarak, azot ise taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır. Analitik hassasiyet için kullanılan bütün gazlar yüksek saflıktadır. Gaz tüpleri arkada bulunan gaz enjeksiyon kısımlarından bağlanmıştır. Tüplerin basıncı 80 Bar'ın altına düştüğünde oluşabilecek dengesizlik ve basınç farklarına mahal vermemek için tüpler değiştirilmektedir.

Numuneler önce 0,45 µm'lik filtreden süzölmüş, sonra aynı şekilde bir de 0,22 µm'lik filtrelerden geçirilmiştir. Gerekli seyreltme yapıldıktan sonra numuneden 1 mL alınarak şişelere koyulur. Instrument Online programı yardımıyla uygulanmak istenilen 'metot' seçimi yapıldıktan sonra işlem başlatılır. 15 dk süren farklı sıcaklıklarda yakma işleminden sonra, bilgisayarda elde edilen farklı asit türlerine ait pikler kalibrasyon pikleri ile karşılaştırılarak, numunede yer alan UYA miktarı belirlenmiş olur.



Şekil 3.11 Agilent Technologies Gaz Kromatografisi Cihazı.

BMP (biyolojik metan potansiyeli) Deneyleri, aşı çamurunda karakterizasyonla birlikte proste organik yüklemeyi tahmin etmek amacıyla yapılmıştır. Deneyler 250 mL' lik BMP şişeleri ile çalkalamalı inkübatörde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.12). Deney şişelerine 50 mL anaerobik çamur ve 100 mL atıksu konulmuştur. Oluşacak biyogaz geriye kalan boşluk alanında toplanmıştır. Şişelere çamur ve atıksu numuneleri konulduktan sonra üst boşluk hacmindeki havayı uzaklaştırmak ve anaerobik koşulları sağlamak için şişe 10 dakika süreyle azot gazı ile havalandırılmıştır. Havalandırma sonrasında şişeler ağzı delikli kapak ve tıpa ile kapandıktan sonra 35 °C sıcaklıkta, 120 rpm' de çalkalamalı inkübatörde bekletilmiştir. Deney sırasında oluşan ve şişe boşluk hacminde biriken biyogazın hacmi 5 gün aralıklarla ölçülmüş, deney toplam 30 gün sürmüştür. Ölçüm için şırınga iğnesi ile şişe boşluk hacmindeki biyogaz şırınga içerisinde aktarılmış ve oluşan biyogazın hacmi belirlenmiştir. Biyogaz ölçümü bitene kadar yapılacak ölçümlerden elde edilen her bir hacim değerlerinin toplanması ile oluşan toplam biyogaz hacmi hesaplanmıştır.

BMP deneyi için anaerobik çamurun temin edildiği bira fabrikasından ham atıksu alınmış ve KOİ değeri 2250 mg/L olarak bulunmuştur. Bu değerden yola çıkılarak ilaç atıksuyu ile KOİ: 2250 mg/L, 5000 mg/L, 7500 mg/L ve 10000 mg/L değerlerinde 50 mL numuneler hazırlanmıştır. Seyreltme suları 300:5:1 (C:N:P) oranına göre çalışılan KOİ değerine uygun olacak şekilde NH_4Cl ve KH_2PO_4 ilave edilerek hazırlanmıştır. Seyreltme sularına ayrıca tampon amaçlı Na_2CO_3 ve iz elementler (S, Ca, Zn, Mg, Co, Ni, Fe, Mn ve Cu) ilave edilmiştir.

Anaerobik aşı çamurunda mevcut substratın neden olduğu gaz üretimini belirlemek amacıyla kontrol deneyleri yapılmıştır (KOİ: 5000 mg/L için hazırlanan seyreltme suyu ile atıksu ilavesiz). Ayrıca bira atıksuyu ile de BMP deneyi yapılarak aşı çamurunun iki farklı atıksuda (KOİ: 2250 mg/L) gaz üretimi izlenmiştir.

hassasiyet). Ham çamurun, AnAKR ve AnMBR reaktörlerindeki çamurun flok boyutlarını belirlemek amacıyla yaptırılmıştır. Flokların parçalanmaması için karıştırıcı hızı 300 rpm seçilmiştir ve UV kullanılmamıştır.



Şekil 3.14 Malvern Mastersizer 2000 cihazı.

Göreceli Hidrofobisite, mikroorganizmaların yüzey hidrofobisitesini tespitini sağlamaktadır. Göreceli hidrofobisite analizi için MATH (Microbial Adhesion To Hydrocarbons) yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde mikroorganizmaların yüzey hidrofobisitesi n-hexadecan ile tespit edilmiştir.

Deneyde elektrostatik etkilerden kaynaklanan hataları minimize etmek için bakteri süspansiyonu Tris-HCl tamponu (0,05M, 6,057gr/1000mL, pH=7,1) ile üç kere yıkanır. Aktif çamurdan 1 mL numune 50 mL'lik falkon tüpüne konulur. Üzerine 9 mL Tris-HCl eklenerek numune 10 mL'ye tamamlanır. 3000 rpm'de üç kere santrifüjlenir (20 dakika x 3). İlk iki santrifüjden sonra üst faz (süpernatant) dökülerek Tris-HCl ilavesi toplam hacim 10 mL'e tamamlanır. Son santrifüjden sonra tüpte 3 mL'lik bakteri süspansiyonu bırakılır. Bu bakteri süspansiyonunun ilk OD (Optical Density) değeri 10 mm'lik UV küvette 600 nmde spektrofotometrede okutulur. İlk absorbans değerinden sonra numune 2 dakika boyunca vorteksenir küvette spektrofotometrenin içinde beklemeye bırakılır. Vorteksten sonraki tam 15. dakikadaki absorbans ölçülür (ODson).

Göreceli hidrofobisite değeri aşağıdaki formüle göre hesaplanır ve sonuç yüzde cinsinden bulunur.

$$\text{Hidrofobisite (\%)} = (1 - \text{OD}_{\text{son}}/\text{OD}_{\text{ilk}}) \times 100 \quad (4.3)$$

Viskozite, ASTM D445–12 – Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (the Calculation of Dynamic Viscosity) standardına göre yapılmıştır. Çalışmada Brookfield firmasının DV–E VISCOSIMETER cihazı kullanılmıştır.

Etodolak ilaç aktif maddesi ve metabolitleri, Etodolak ilaç aktif maddesinin bilinen üç metaboliti: 6-OH, 7-OH ve 8-(1'-hydroxyethyl) dir. Etodolak ilaç aktif maddesi ve metabolitlerinin analizi, Almanya'da Food Analytik and Consulting Laboratuvarında yaptırılmıştır. HPLC-UV metodu kullanılmıştır. Ölçüm alt limiti 10 µg/L' dir.

3.4. DENEYSEL ÇALIŞMA PLANLAMA VE AŞAMALARI

Bu bölümde çalışmaların planlamaları ve ilerleyişine dair bilgiler yer almaktadır. AnAKR ve AnMBR'a ait ölçümü yapılan parametreler, ölçüm noktaları ve ölçüm sıklıkları Tablo 3.5'te verilmektedir.

Tablo 3.5 Arıtılabilirlik çalışması deney planı (AnMBR, AnAKR).

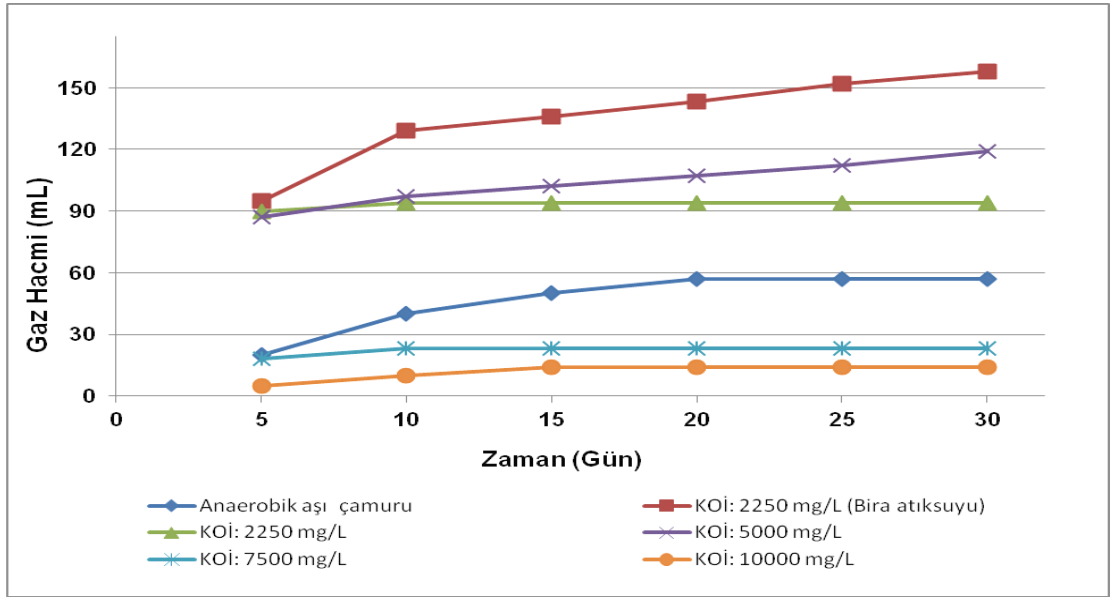
Parametre	Giriş	Anaerobik AKR	Anaerobik MBR	AnAKR Çıkış	AnMBR Süzüntü
Sıcaklık		7 gün/hafta	7 gün/hafta		
pH	7 gün/hafta	7 gün/hafta	7 gün/hafta	7 gün/hafta	7 gün/hafta
KOİ	1 gün/hafta			2 gün/hafta	2 gün/hafta
NH ₃ -N	1 gün/hafta			1 defa/2 hafta	1 defa/2 hafta
SO ₄ ⁻²	1 gün/hafta			1 defa/2 hafta	1 defa/2 hafta
Alkalinite	1 gün/hafta			2 gün/hafta	2 gün/hafta
TKN	Atıksu alındığında			Kararlı hallerde	Kararlı hallerde
Toplam Fosfor	Atıksu alındığında			Kararlı hallerde	Kararlı hallerde
PO ₄ -P	Atıksu alındığında			Kararlı hallerde	Kararlı hallerde
TKM	Atıksu alındığında	1 defa/2 hafta	1 defa/2 hafta	1 defa/2 hafta	1 defa/2 hafta
TUKM	Atıksu alındığında	1 defa/2 hafta	1 defa/2 hafta	1 defa/2 hafta	1 defa/2 hafta
Uçucu yağ asitleri (UYA)	Atıksu alındığında			3 gün/hafta	
Viskozite		1 gün/2 hafta	1 gün/2 hafta		
Boyut dağılımı		1 defa/ay	1 defa/ay		
Hidrofobisite			1 gün/hafta		
Real-time PCR		1 defa/ay	1 defa/ay		
Zeta Potansiyeli		1 defa/ay	1 defa/ay		
İlaç aktif madde ve metabolitleri	Atıksu alındığında			Kararlı hallerde	Kararlı hallerde

4. BULGULAR

4.1. BMP DENEMELERİ

Şekil 4.1'de zamana karşı gaz üretim değerleri ve Tablo 4.1'de 30 gün sonunda numunelerde ölçülen KOİ değerleri verilmiştir. En yüksek gaz üretimi bira atıksuyu ile sağlanmıştır. Farklı KOİ değerlerinde hazırlanan ilaç atıksularında ise 5000 mg/L KOİ değerinde gaz hacmi en yüksek olarak belirlenmiştir. 2250 mg/L KOİ'ye sahip numunede ilk 10 gün de gaz üretimi meydana gelmiş daha sonraki günlerde üretim olmamıştır. Aşı çamurunda üretilen gaz hacmi dikkate alındığında 7500 mg/L ve 10000 mg/L KOİ'ye sahip ilaç atıksularında gaz üretimi elde edilememiştir.

BMP deneyinde sonuç olarak; 2250 mg/L KOİ ile başlanan bira atıksuyu, 2250 mg/L KOİ ile başlanan ilaç atıksuyu ve 5000 mg/L KOİ ile başlanan ilaç atıksuyunda 5. gün sonunda ölçülen gaz debilerinin yakın olması ve deney süresince gaz üretiminin benzer olması; ilaç atıksuyunun 5000 mg/L KOİ ya da buna karşılık gelen F/M oranına kadar artırılacağı sonucuna varılmıştır. İkinci önemli bulgu, 7500 ve 10 000mg/L KOİ ile işletilen BMP deneylerinde gaz üretiminin az olması, bu F/M oranlarına tek kademeli anaerobik sistemlerde çıkılamayacağını göstermiştir.



Şekil 4.1 Çeşitli KOİ değerlerinde zamana karşı gaz üretimi.

Tablo 4.1 BMP deneyi 30. gün KOİ ve toplam gaz miktarı değerleri.

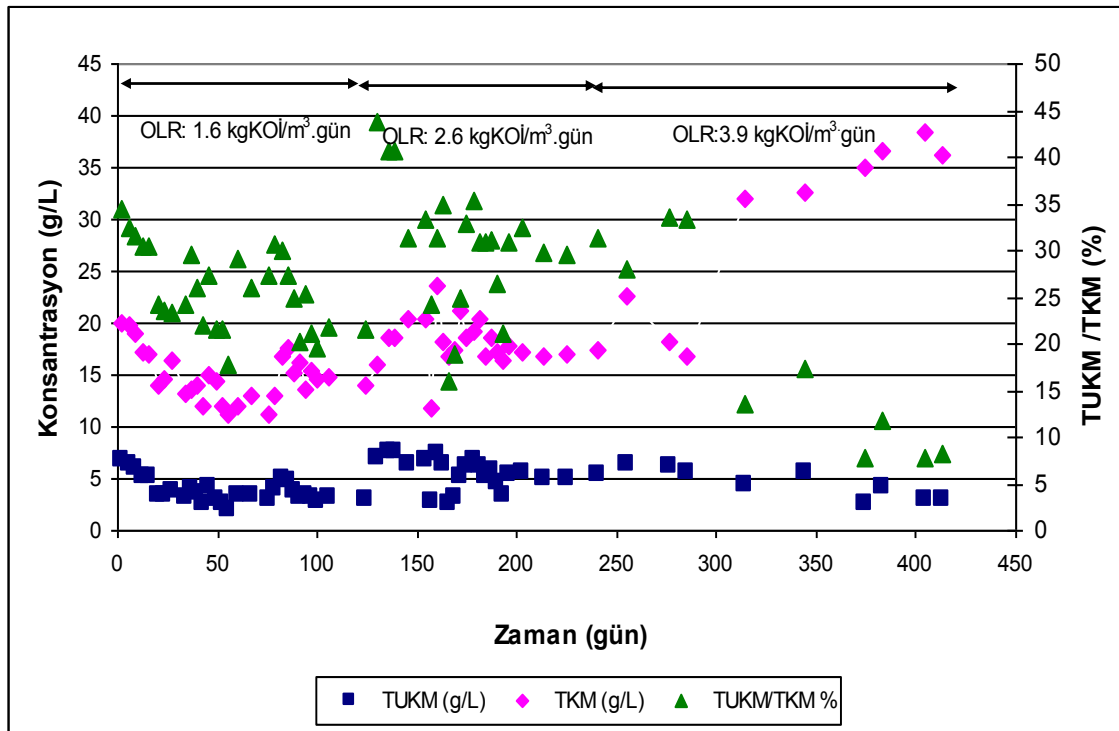
Numune	30. gün KOİ değerleri	Toplam Gaz Miktarı (mL)
Anaerobik aşı çamuru	310	57
KOİ: 2250 mg/L (Bira Atıksuyu)	360	158
KOİ: 2250 mg/L (İlaç Atıksuyu)	660	94
KOİ: 5000 mg/L (İlaç Atıksuyu)	800	119
KOİ: 7500 mg/L (İlaç Atıksuyu)	5650	23
KOİ: 10000 mg/L (İlaç Atıksuyu)	7450	14

4.2. AnAKR DENEYLERİ

AnAKR'de KOİ: 2500 mg/L (OLR: ≈ 1.6 kgKOİ/m³.gün) ile aklımasyon çalışması tamamlanmıştır. KOİ kademeli olarak 4000 mg/L (OLR: ≈ 2.6 kgKOİ/m³.gün) ve 6000 mg/L'ye (OLR: ≈ 3.9 kgKOİ/m³.gün) çıkartılmıştır. Tez çalışmasının bu bölümünde toplam 413 gün işletilen AnAKR ye ait deney sonuçları bulunmaktadır. AnAKR, KOİ: 2500 mg/L, 4000 mg/L ve 6000 mg/L'de sırasıyla 80, 152 ve 181 gün işletilmiştir.

4.2.1. TKM ve TUKM Değişimleri

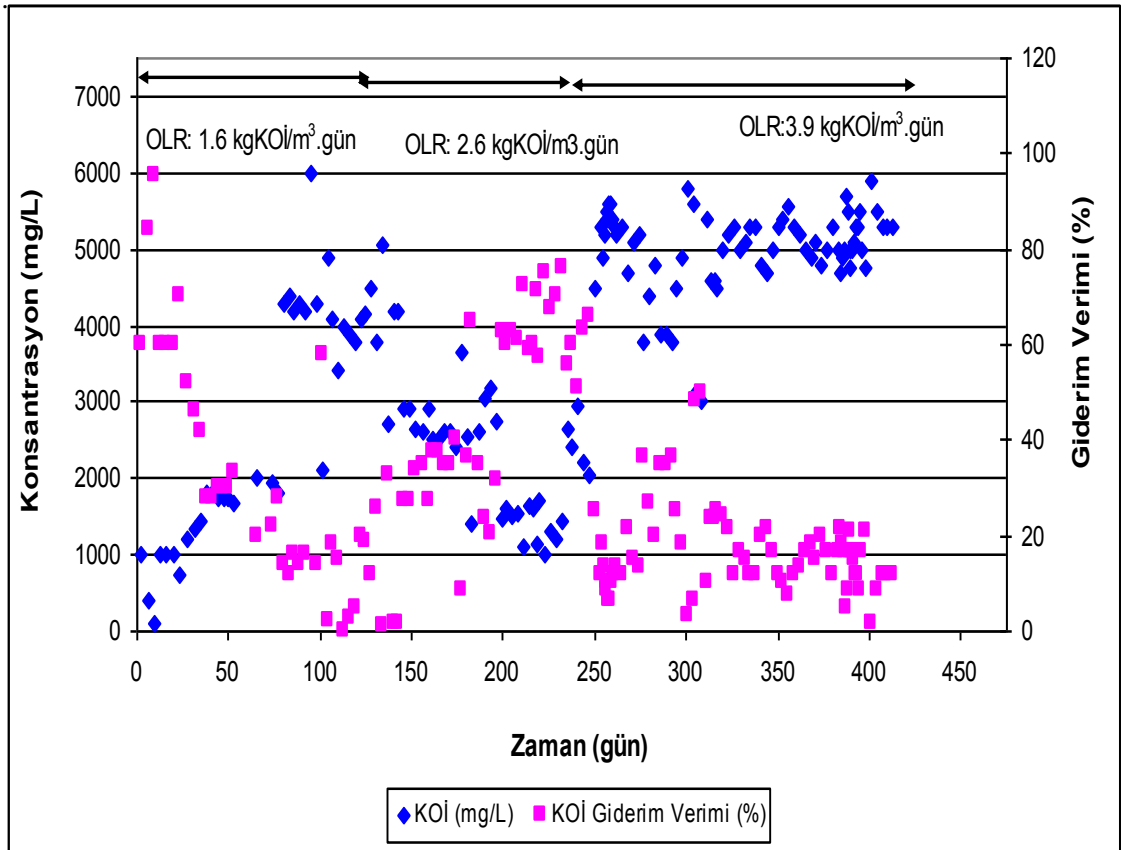
Şekil 4.2’de AnAKR de TKM ve TUKM konsantrasyonları değişimi verilmiştir. OLR $\approx 1.6 \text{ kgKOİ/m}^3 \cdot \text{gün}$ ile başlayan işletmeye alma döneminde reaktör içinde TKM ve TUKM 82. gün sonunda sırasıyla 13–14 g/L ve 4 g/L de sabitlenmiştir. TUKM/TKM oranı da %34’lerden % 18’lere kadar düşmüş, 80. gün sonunda tekrar % 28’lere ulaşmıştır. OLR $2.6 \text{ kgKOİ/m}^3 \cdot \text{gün}$ ile 4000 mg/L KOİ de 152 gün devam eden yükleme sonunda TKM ve TUKM, 17 g/L ve 5,5 g/L de sabitlenmiştir. TUKM/TKM oranı da hemen hemen %30 civarında sabitlenmiştir. AnAKR de 232. günden sonra KOİ 6000 mg/L ile (OLR: $\approx 3.9 \text{ kgKOİ/m}^3 \cdot \text{gün}$) yapılan yükleme boyunca TKM ve TUKM değişimi şu şekilde olmuştur: 255. gün sonunda TKM ve TUKM sırasıyla 22.6 ve 6.3 g/L değerlerine kadar yükselmiştir. 270. günden sonra ise TUKM’de azalma görülmeye başlanmıştır. TUKM’de gözlenen azalma 413. güne kadar devam etmiştir (3 g/L). TKM de ise artış gözlenmiştir (413. gün sonunda 36.2 g/L). TKM’de ki artışın yüksek sülfid konsantrasyonu nedeniyle oluşan metal sülfid tuzlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. TUKM azalışı da bu sonucu desteklemektedir.



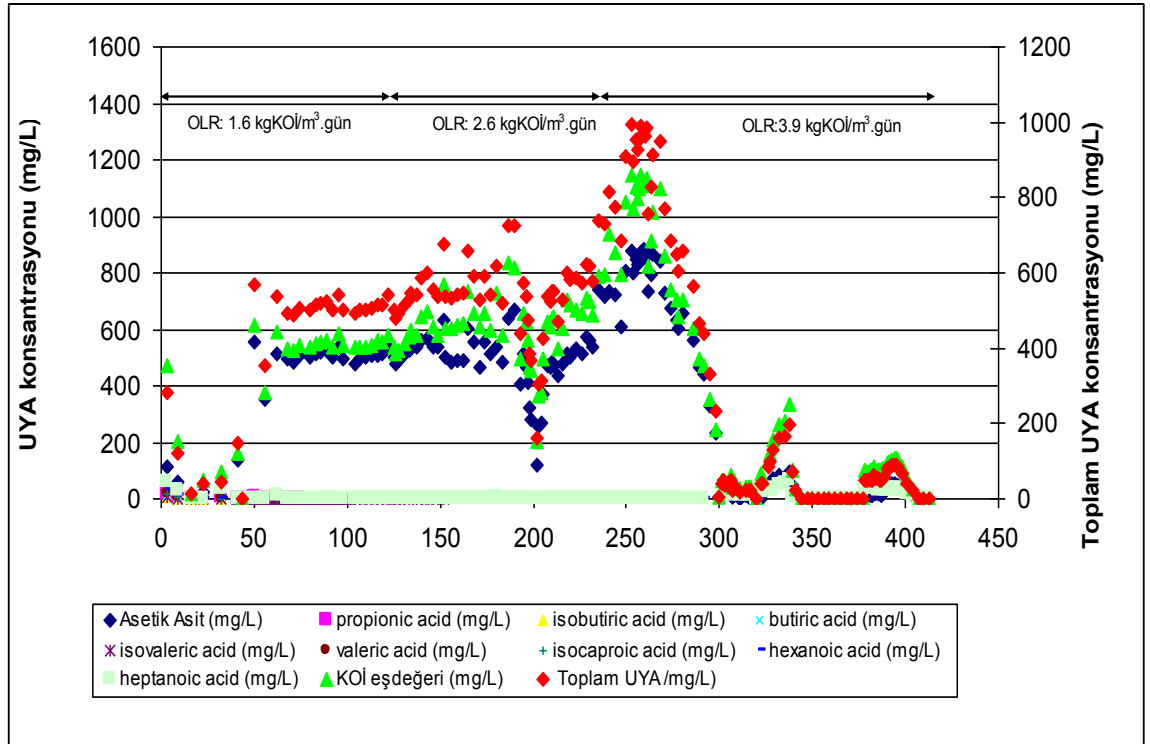
Şekil 4.2 AnAKR’de TKM ve TUKM konsantrasyonları ve TUKM/TKM oranı değişimleri.

4.2.2. KOİ ve UYA Değişimleri

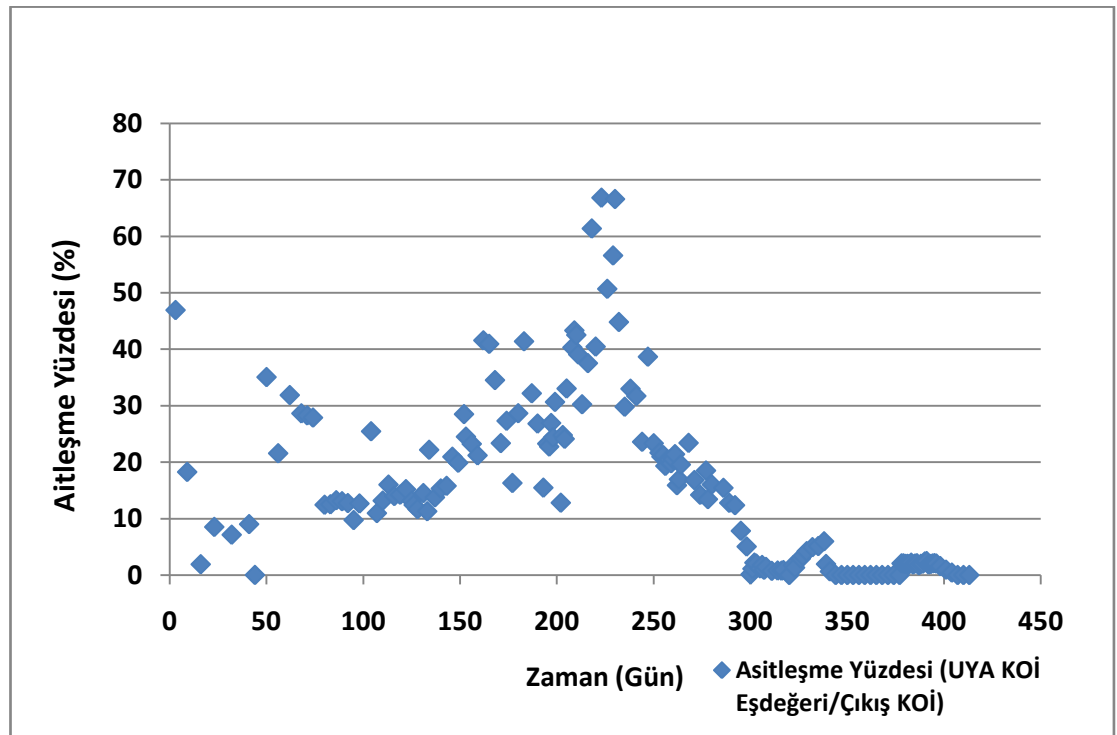
Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te sırasıyla KOİ ve UYA değişimleri verilmiştir. Şekil 4.3'te görüldüğü gibi, OLR $\approx 1.6 \text{ kgKOİ/m}^3 \cdot \text{gün}$ ile işletilen AnAKR'de 77. gün sonunda KOİ 1800-2000 mg/L'de sabitlenmiştir. KOİ giderim verimi de %90'lardan %30'lara kadar düşmüştür.



Şekil 4.3 AnAKR'de KOİ değişimleri.



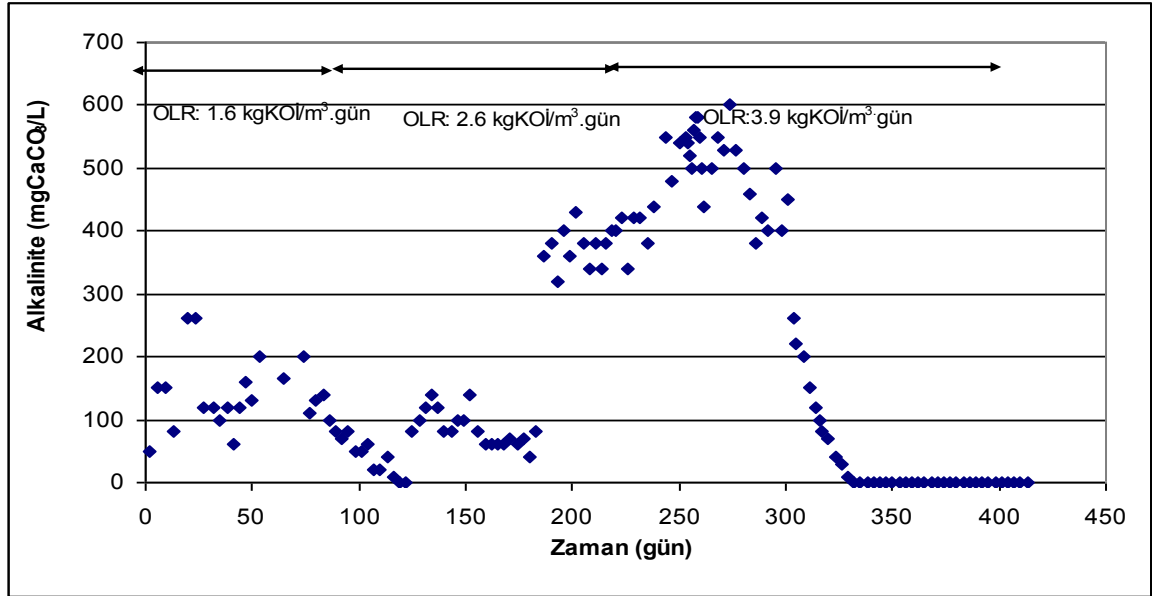
Şekil 4.4 AnAKR'de UYA değişimleri.



Şekil 4.5 AnAKR'de asitleşme yüzdesi değişimleri

4.2.3. AnAKR de Alkalinite Değişimi

AnAKR de gözlenen alkalinite değişimi Şekil 4.5'te verilmiştir. OLR 1.6 kgKOİ/m³.gün lük işletme süresini kapsayan ilk 75 günde alkalinite 200 mg CaCO₃/L kadar yükselmiştir. OLR 2.6 kgKOİ/m³.gün ile işletmenin başlangıcından 122. güne kadar alkalinite hızla azalarak sıfıra düşmüştür. 190. güne kadar 80-150 mg CaCO₃/L arasında alkalinite elde edilmiş olup 190. günden 270. güne kadar artarak 600 mg CaCO₃/L a ulaşmıştır. OLR 3.9 kgKOİ/m³.gün ile işletmeye geçilmesini takip eden 1 aydan sonra ise alkalinite hızla azalmıştır ve 315. günden sonra alkalinite gözlenmemiştir. UYA'nın yüksek miktarlarda üretildiği dönemde alkalinitenin de yüksek olmasının (200.-300. günler arası) sebebi olarak içsel solunum esnasında EPS'ten salınan NH₃ ve kullanılan karbonların sonucunda alkalinite oluştuğu düşünülmektedir.

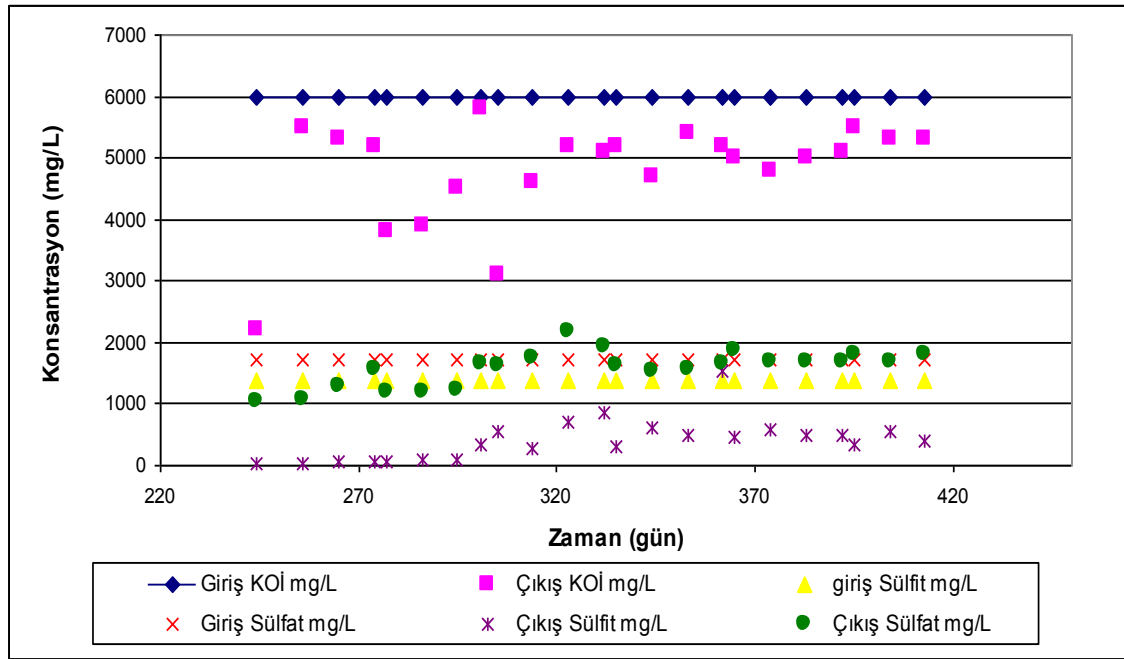


Şekil 4.6 AnAKR de alkalinite değişimleri

4.2.4. AnAKR'de Sülfat ve Sülfid Değişimi

Sülfat ve sülfid değişimleri Şekil 4.6'da verilmiştir. AnAKR çıkışında sülfat ve sülfid izlenmesi 232. günden itibaren (KOİ 6000 mg/L ile beslemeye başladıktan sonra) izlenmiştir. OLR: ≈3.9 kgKOİ/m³.gün de giriş sülfat ve sülfid konsantrasyonları sırayla 1710 mg/L ve 1370 mg/L dir. AnAKR çıkışında 232-295. günler arasında çıkışta sülfid

konsantrasyonu ortalama 50–60 mg/L iken, 295. günden sonra zamanla artış göstermiş ve 500 mg/L ye ulaşmıştır. AnAKR çıkışında sülfat konsantrasyonu ise 295. güne kadar ortalama 1000 mg/L iken, bu günden itibaren artmış ve giriş sülfat değerine yaklaşmıştır (1600 mg/L). KOİ gideriminde de 295. günden sonra net bir azalma gözlenmiştir. OLR artışına bağlı olarak besleme atıksuyunda sülfat konsantrasyonunun 1370 mg/L gibi yüksek değerde olması inhibisyon üzerinde etkili olabileceğini düşündürmektedir.



Şekil 4.7 AnAKR de Sülfat ve Sülfid değişimi.

4.2.5. AnAKR'de Etodolak İlaç Aktif Madde Giderimi

AnAKR'de giriş etodolak konsantrasyonu, OLR: 1.6 kgKOİ/m³.gün ve 2.6 kgKOİ/m³.gün yükleme oranlarında 23.4 ve 38 mg/L dir. 3.9 OLR'de ise ilk 60 gün etodolak konsantrasyonu 56.1 mg/L ve son 121 gün ise 15 mg/L (yeni alınan atıksu) dir. AnAKR de tüm OLR değerlerinde Etodolak ilaç aktif madde giderimi ve 6-OH etodolak Metaboliti oluşumu Tablo 4.2'de verilmiştir. OLR: ≈3.9 kgKOİ/m³.gün'de işletilmesi tamamlanan AKR de etodolak ilaç aktif maddesi giderimi %42.9'dan % 11'e kadar düşmüştür. KOİ de olduğu gibi 260. günden sonra yapılan tüm ölçümlerde de etodolak giderimi zamanla azalma göstermiştir. 6-OH etodolak metaboliti oluşumu da

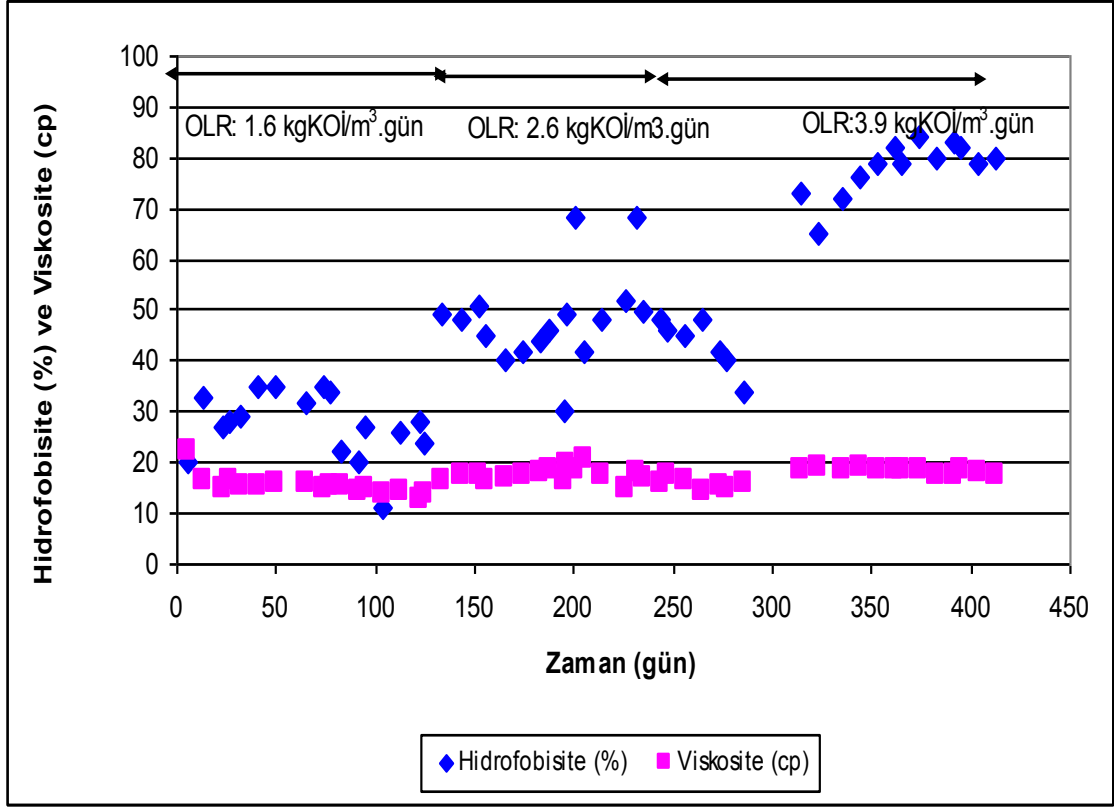
etodolak giderim veriminin çok düşük olduğu 362. ve 413. gün de düşük seviyelerde kalmıştır (0.01–0.03 mg/L).

Tablo 4.2 AnAKR’de Etodolak ilaç aktif madde giderimi.

Zaman (gün)	OLR (kgKOİ/m ³ .gün)	Giriş Etodolak (mg/L)	Çıkış Etodolak (mg/L)	6-OH etodolak metaboliti (mg/L)	7-OH Etodolak metaboliti (µg/L)	8-(1'-hydroxyethyl) Etodolak metaboliti (µg/L)	Etodolak giderim verimi (%)
9	1.6	23.4	16	0.4	< 10	< 10	31.6
27	1.6	23.4	16.5	0.38	< 10	< 10	29.4
43	1.6	23.4	17	0.45	< 10	< 10	27.3
76	1.6	23.4	17	0.4	< 10	< 10	27.3
85	2.6	38	15	0.4	< 10	< 10	59.9
124	2.6	38	16	0.45	< 10	< 10	57.3
154	2.6	38	19	0.5	< 10	< 10	49.2
184	2.6	38	18.1	0.3	< 10	< 10	51.7
232	2.6	38	18	0.4	< 10	< 10	51.7
244	3.9	56.1	32	0.3	< 10	< 10	42.9
274	3.9	56.1	40	0.2	< 10	< 10	28.7
304	3.9	56.1	10.4	0.3	< 10	< 10	30.6
362	3.9	15	12.5	0.03	< 10	< 10	16
413	3.9	15	13.4	0.01	< 10	< 10	11

4.2.6. Hidrofobisite ve Viskozite Değişimleri

Şekil 4.7’de AnAKR de hidrofobisite ve viskozite değişimi verilmiştir. OLR \approx 1.6 kgKOİ/m³.gün ile işletmeye alınan AnAKR de hidrofobisite ilk 10 günden sonra hemen hemen yakın değerlerdedir (%29–35). OLR: 2.6 kgKOİ/m³.gün değerinde işletilen sistemde ilk 40 gün hidrofobisite %20–21 arasında değişim gösterirken işletme sonunda bu değer %50’lere kadar çıkmıştır. OLR: \approx 3.9 kgKOİ/m³.gün’de işletilen sistemde 232–301. günler arasında hidrofobisite yaklaşık %48 oranlarındadır. 301. günden sonra ise hidrofobisite zamanla artmış ve %80 seviyelerine kadar çıkmıştır. AnAKR de viskozite değişimi incelendiğinde ise tüm işletim boyunca değişim 14–17 cP arasındadır. Hidrofobisitenin sürekli olarak artış gösterdiği OLR: \approx 3.9 kgKOİ/m³.gün de işletilen sistemde viskozite 17–18 cP arasında bulunmuştur.



Şekil 4.8 AnAKR de Hidrofobisite ve Viskozite Değişimleri.

4.2.7. Zeta Potansiyeli Boyut Dağılımı Değişimleri

Zeta potansiyeli değişimi OLR $\approx 1.6 \text{ kgKOI/m}^3 \cdot \text{gün}$ ve $2.6 \text{ kgKOI/m}^3 \cdot \text{gün}$ de işletim süresince ortalama -17.0 ile -18.0 mV arasında kalırken, OLR: $\approx 3.9 \text{ kgKOI/m}^3 \cdot \text{gün}$ 'de zamanla $+1.87 \text{ mV}$ değerine ulaşmıştır. Zeta potansiyelindeki pozitifleşmenin metallsülfid tuzlarının bakterilerin hücre duvarlarını kaplamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 4.3 AnAKR’de Zeta Potansiyeli ve Boyut Dağılımı değişimi.

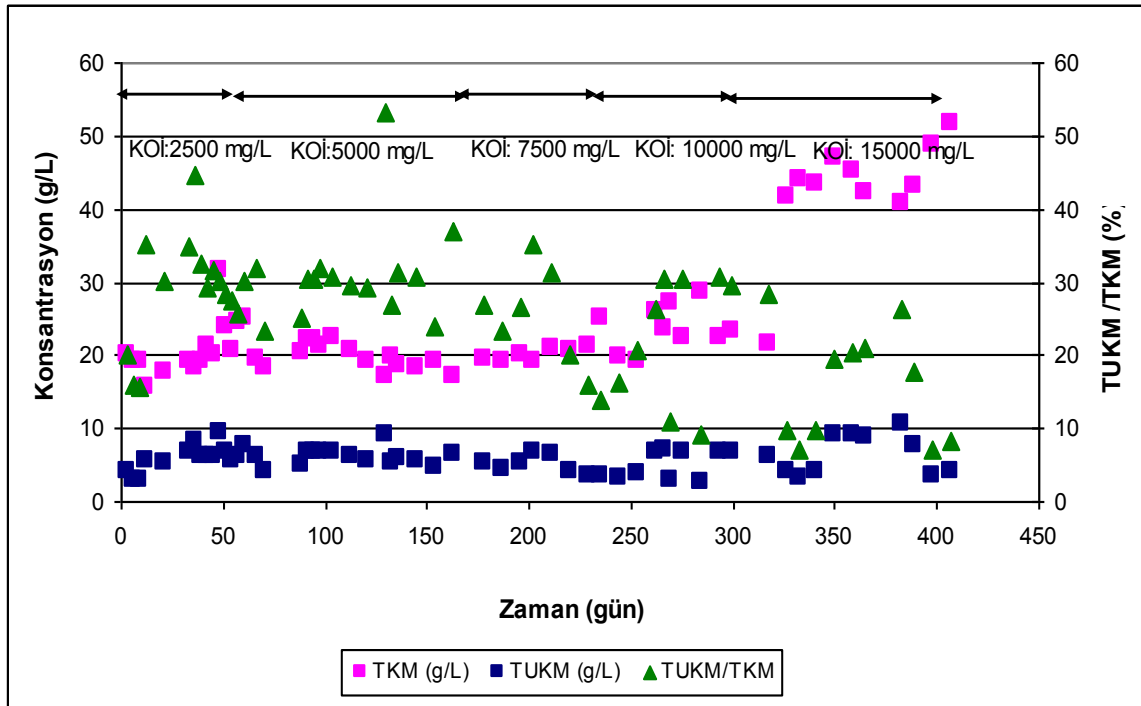
Zaman (gün)	Zeta Potansiyeli (mV)	Boyut Dağılımı (μm)		
		d10	d50	d90
6	-21.3	11.50	181.95	1203.40
13	-18.8	18.83	604.68	1330.00
27	-20.9	432.76	928.63	1520.20
34	-20.4	-	-	-
43	-18.8	205.30	817.10	1440.72
52	-16.6	-	-	-
76	-18.0	146.585	771.71	1417.57
94	-19.3	628.85	1178.24	1644.31
124	-17.4	153.87	815.90	1502.02
154	-16.0	32.175	596.00	1356.77
184	-16.9	18.121	392.00	945.44
214	-18.3	19.121	280.45	750.65
243	-18.0	20.208	178.76	590.180
256	-18	-	-	-
314	-1.71	19.121	80.45	250.65
404	+1.87	20.208	78.76	290.180

4.3. AnMBR DENEYLERİ

AnMBR, giriş KOİ: 2500 mg/L, 5000 mg/L, 7500 mg/L, 10000 mg/L ve 15000 mg/L de sırasıyla 36, 113, 84, 67 ve 90 gün işletilmiştir. KOİ: 15000 mg/L ile sistemin işletilmesi süresince KOİ giderim veriminde azalma gözlenmiştir ve besleme konsantrasyonu ham atıksu KOİ değerine (20000 mg/L) kadar yükseltilememiştir. AnMBR ye ait deney sonuçları aşağıda verilmiştir.

4.3.1. TKM ve TUKM Değişimleri

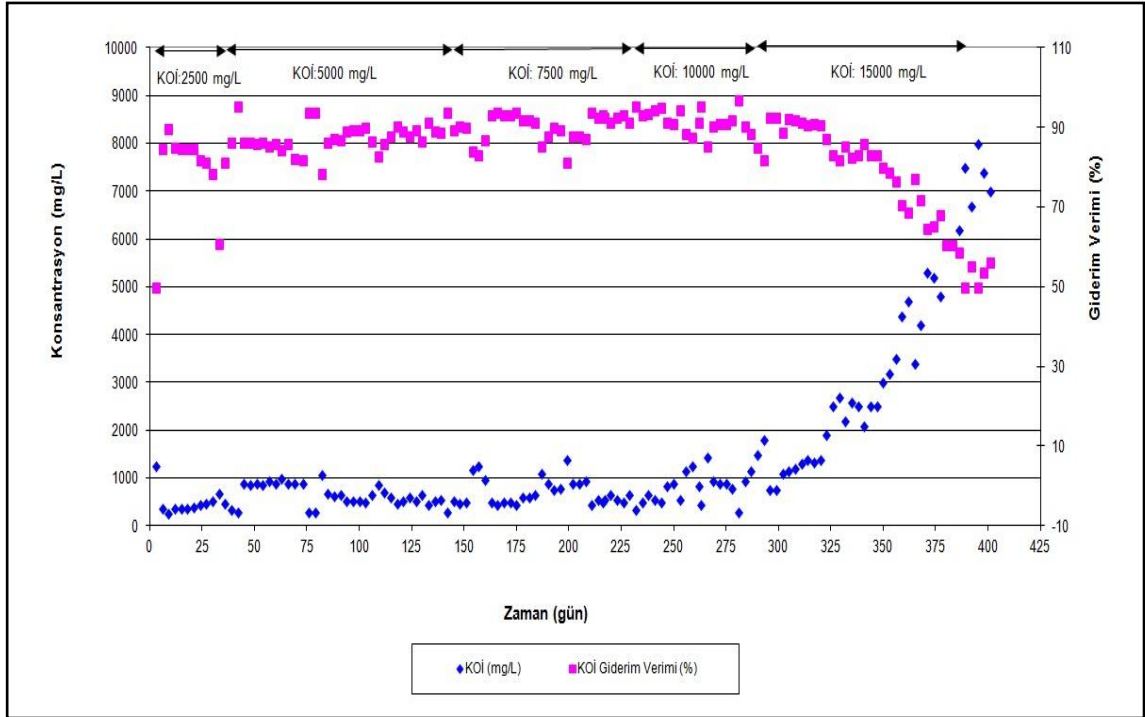
Şekil 4.8’de AnMBR da TKM ve TUKM konsantrasyonları değişimi verilmiştir. KOİ 10000 mg/L ile yapılan yüklemeye kadar TUKM/TKM oranı ortalama %30 civarında kalmıştır. KOİ 10000 mg/L ile besleme başlangıcında TUKM/TKM oranında azalma gözlenmiş, bu organik yüklemenin bittiği 305. gün sonunda bu oran tekrar %30’da sabitlenmiştir. 15000 mg/L KOİ ile başlanan besleme süresince ise TKM’de sürekli bir artış gözlenmiştir. Bu dönemde TKM 30 g/L’den 50 g/L’ye ulaşmıştır. TUKM/TKM oranı ise zamanla azalmış ve tüm işletme süresince elde edilen en düşük seviyelere ulaşmıştır (%9-10). 15000 mg/L KOİ ile besleme süresince çamurun granül yapısında da bozulmalar gözlenmiştir.



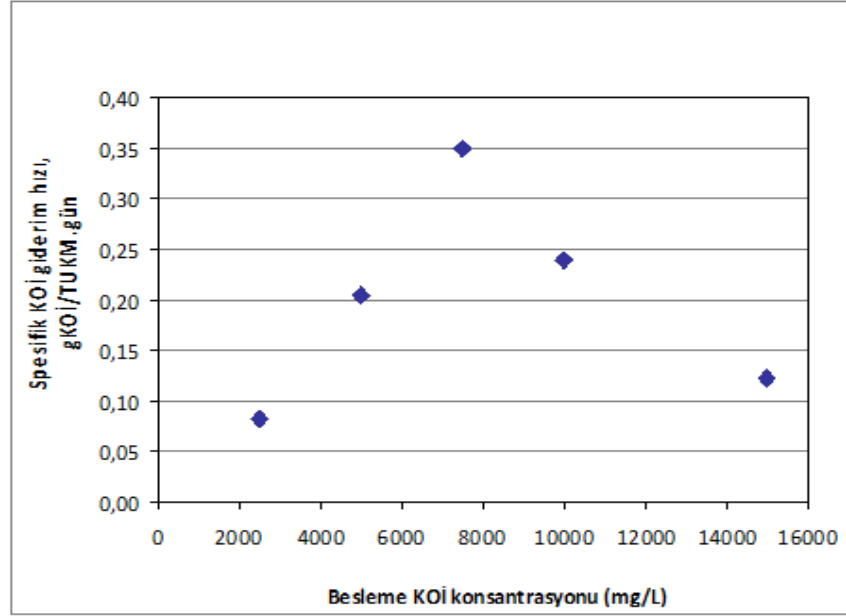
Şekil 4.9 AnMBR da TKM ve TUKM konsantrasyonları ve TUKM/TKM oranları değişimleri.

4.3.2. KOİ Değişimleri

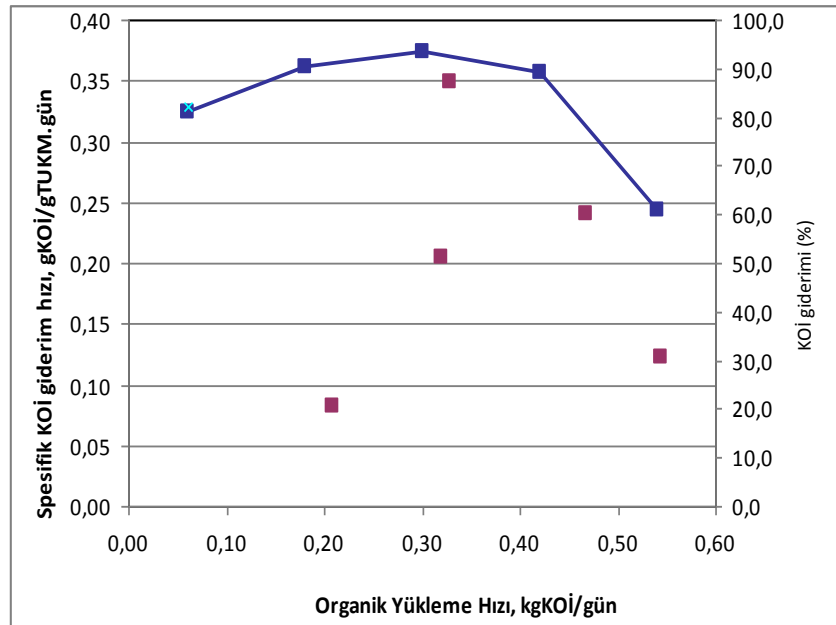
Şekil 4.9'da AnMBR'a ait KOİ değişimleri ve giderim verimleri verilmiştir. AnMBR'da 2500 mg/L, 5000, 7500 ve 10000 mg/L KOİ besleme süresince, KOİ'de %85-90 arasında giderim verimi elde edilmiştir. 15000 mg/L KOİ ile besleme sonrasında ise KOİ giderim verimi sürekli olarak azalmış ve tüm işletme süresince en düşük giderim verimleri elde edilmiştir (%60). Şekil 4.9'da a ve b'de giriş KOİ'si ve OLR'ye bağlı olarak spesifik KOİ giderim hızları verilmiştir. Şekil 4.9 a ve b, 7500 mg/L giriş KOİ ve 0,33 kgKOİ/gTUKM.gün'den itibaren sistemde inhibisyonun oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.10 AnMBR a ait KOİ ve KOİ giderim değerleri.



(a)



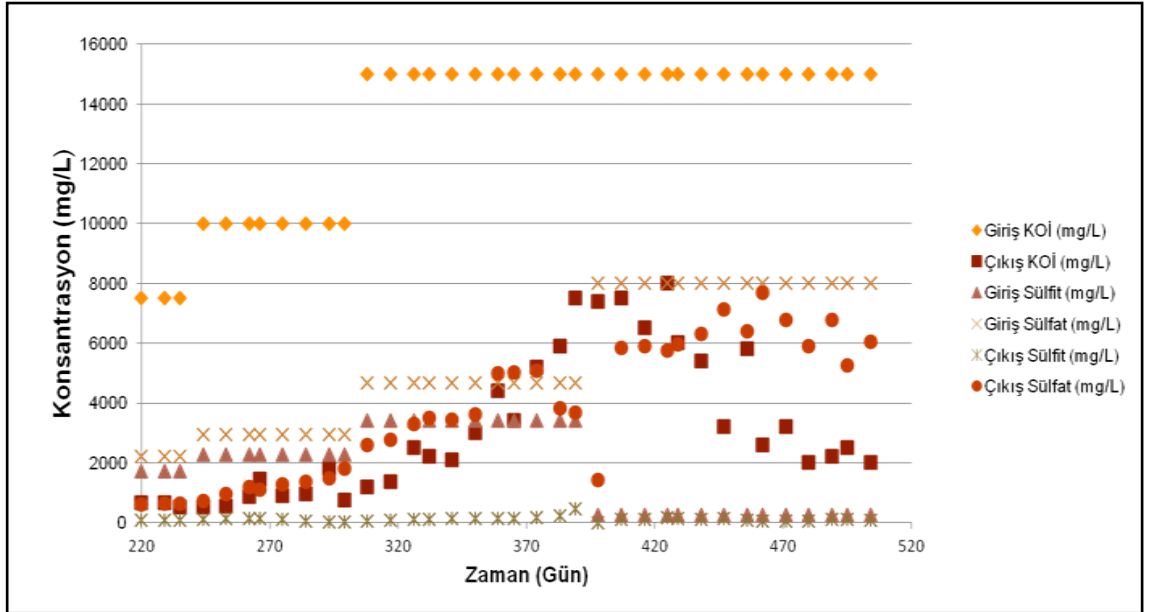
(b)

Şekil 4.11 AnMBR’da giriş KOİ’si (a) ve OLR’ye (b) bağlı olarak spesifik KOİ giderim hızları.

4.3.3. Sülfat ve Sülfid Değişimleri

Şekil 4.11’de AnMBR’a ait sülfat ve sülfid değerleri verilmiştir. AnMBR çıkışında sülfat ve sülfid 202. günden itibaren (KOİ 7500 mg/L ile beslemenin ortaları ile KOİ 10000 ve KOİ 15000 mg/L de) izlenmiştir. KOİ 7500, 10000 ve 15000 mg/L’de giriş sülfat konsantrasyonları sırayla 2217 mg/L, 2948 ve 4670 mg/L’dir. Sülfid konsantrasyonu ise KOİ 7500, 10000 ve 15000 mg/L’de giriş sülfat konsantrasyonları sırayla 1711 mg/L, 2282 ve 3423 mg/L’dir.

Tüm besleme konsantrasyonlarında AnMBR çıkış suyunda beyaz çökelekler(elemental sülfür) görülmüştür. KOİ 7500 mg/L ile beslemenin ortalarından itibaren çıkış sülfat konsantrasyonu artmış ve özellikle 15000 mg/L KOİ ile yapılan beslemelerde etkili bir sülfat giderimi gözlenmemiştir. Sülfid ise giriş konsantrasyonlarının artmasına rağmen 0–150 mg/L seviyelerinde bulunmuştur.



Şekil 4.12 AnMBR a ait sülfat ve sülfid değerleri.

4.3.4. AnMBR de Etodolak İlaç Aktif Madde Giderimi

AnMBR’da farklı KOİ değerlerinde Etodolak ilaç aktif madde giderimi ve 6-OH-Etodolak Metaboliti oluşumu aşağıda Tablo 4.4’te verilmiştir. 2500, 5000, 7500 ve 10000 mg/L’de Etodolak konsantrasyonu sırasıyla yaklaşık olarak 23.4, 46.7, 70.2 ve 93.4 mg/L’dir. 15000 mg/L’de yapılan besleme yeni atıksu ile yapılmıştır (etodolak konsantrasyonu: 38.5 mg/L).

Tablo 4.4 AnMBR’da Etodolak ilaç aktif madde giderimi.

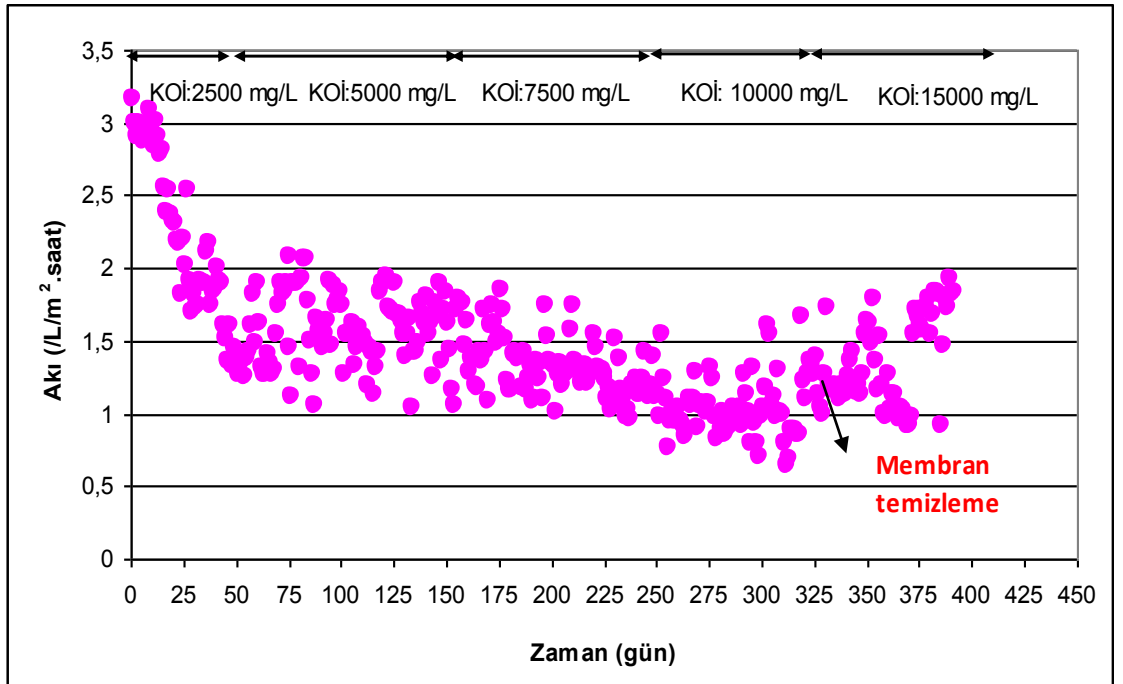
Zaman (gün)	KOİ (mg/L)	Giriş Etodolak konsantrasyonu (mg/L)	Çıkış Etodolak konsantrasyonu (mg/L)	6-OH-Etodolak metaboliti (mg/L)	7-OH Etodolak metaboliti (µg/L)	8-(1'-hydroxyethyl) Etodolak metaboliti (µg/L)	Etodolak giderim verimi (%)
5	2500	23.4	15	0.1	< 10	< 10	35.9
36	2500	23.4	15.7	0.5	< 10	< 10	33
66	5000	46.7	28	<0.01	< 10	< 10	39.1
99	5000	46.7	23.7	<0.01	< 10	< 10	49.2
137	5000	46.7	18,9	0.3	< 10	< 10	59.5
158	7500	70.2	48	<0.01	< 10	< 10	31.6
182	7500	70.2	56	<0.01	< 10	< 10	20.2
197	7500	70.2	54	<0.01	< 10	< 10	23
215	7500	70.2	50	<0.01	< 10	< 10	28.7
235	7500	70.2	42	0.013	< 10	< 10	40
262	10000	94.4	75	<0.01	< 10	< 10	19.7
299	10000	94.4	61.8	<0.01	< 10	< 10	33.8
383	15000	38.5	36.4	0.046	< 10	< 10	5.4
392	15000	38.5	36.9	0.013	< 10	< 10	4.1

2500 mg/L KOİ ile işletmeye alınan AnMBR de Etodolak ilaç aktif maddesi giderimi %35 seviyelerindedir. 5000 mg/L KOİ ile işletim süresince, KOİ giderim veriminde olduğu gibi Etodolak ilaç aktif madde gideriminde de zamanla artış görülmüştür (%59.5). 7500 mg/L’de etodolak giderimi %40 bulunmuştur. 10000 mg/L’de etodolak giderimi işletme sonunda %33.8 giderim elde edilmiştir. 15000 mg/L KOİ ile işletim süresince ise etodolak giderimi oldukça düşüktür (% 4-5). AnMBR’ın işletimi süresince Etodolak giderim verimi farklı değişimler gösterse de, 6-OH etodolak metaboliti oluşumu 0-0.5 mg/L arasında değişim göstermiştir.

4.3.5. Akı Değişimleri

AnMBR'a ait akı değişimleri şekil 4.12'de verilmiştir. 36 gün boyunca 2500 mg/L KOİ ile işletilen sistemde akı 3 L/m².saat den 2 L/m².saat'e düşmüştür. KOİ nin 5000 mg/L ye çıkarıldığı 36. günden sonra ise akı da hızlı bir azalma meydana gelmiş ve 54. günde akı 1.2 L/m².saat'e kadar düşmüştür. 54. günden sonra azot gazı ile yapılan geri yıkamalara bağlı olarak akı belli günlerde 1.8 L/m².saat'e kadar yükselmiştir. Fakat 54. günden sonra akı ortalama 1.2–1.7 L/m².saat arasında değişim göstermiştir.

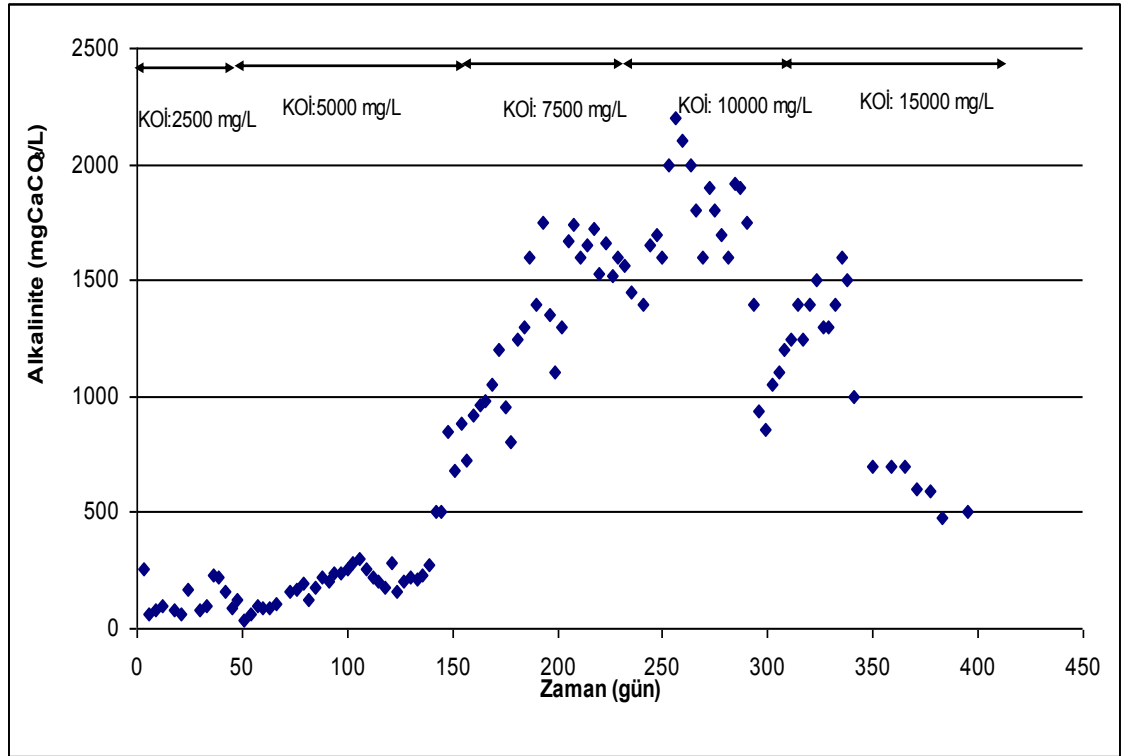
Akıda meydana gelen azalmaya bağlı olarak başlangıçta 10 L/m².saat akı değerine göre yapılan Θ_h ve OLR değerlerinde de değişim izlenmiştir. Akının 1.2 L/m².saat'e kadar düştüğü ilk 54 gün, Θ_h : 21 gün ve OLR: 0.11 kgKOİ/m³.gün'e kadar düşmüştür. Membranda yapılan geri yıkama ve belli zaman aralıklarında yapılan fiziksel temizliğe bağlı olarak Θ_h en düşük 14 gün ve besleme KOİ değerine bağlı olarak (7500 mg/L'de) OLR de en fazla 0.53 kgKOİ/m³.gün'e kadar çıkmıştır. Fakat KOİ 7500 mg/L'de kararlı hal durumunda Θ_h : 23 gün ve OLR: 0.33 kgKOİ/m³.gün'dür. KOİ 10000 de ise kararlı hal durumunda Θ_h : 21.4 gün ve OLR: 0.47 kgKOİ/m³.gün olarak bulunmuştur. AnMBR'da en yüksek KOİ ile yapılan (15000 mg/L) işletim süresinin sonunda Θ_h : 27.6 gün değerine kadar çıkmıştır ve OLR: 0.54 kgKOİ/m³.gün olarak bulunmuştur.



Şekil 4.13 AnMBR a ait akı grafiği.

4.3.6. AnMBR’da Alkalinite

Çalışma süresince izlenen alkaliniteye ait grafik Şekil 4.12 de verilmiştir. 2500–5000 mg/L KOİ ile besleme süresince alkalinite, 60–270 mgCaCO₃/L olarak bulunmuştur. 7500 mg/L KOİ ile beslemeye geçilmesi ile birlikte artışa geçerek 2200 mgCaCO₃/L e ulaşmıştır. 10000 mg/L KOİ ile beslemenin başlangıcından bir süre sonra azalmaya başlarak 300. günde 700 mgCaCO₃/L e kadar düşmüştür. Bu noktadan sonra alkalinite, 330. güne kadar (15000 mg/L KOİ ile beslemenin başlangıcına denk gelmektedir) tekrar artışa geçerek 1600 mgCaCO₃/L e kadar ulaşmıştır. 15000 mg/L KOİ ile besleme ile birlikte alkalinite tekrar azalmaya başlamış ve 500 mgCaCO₃/L e kadar düşmüştür.

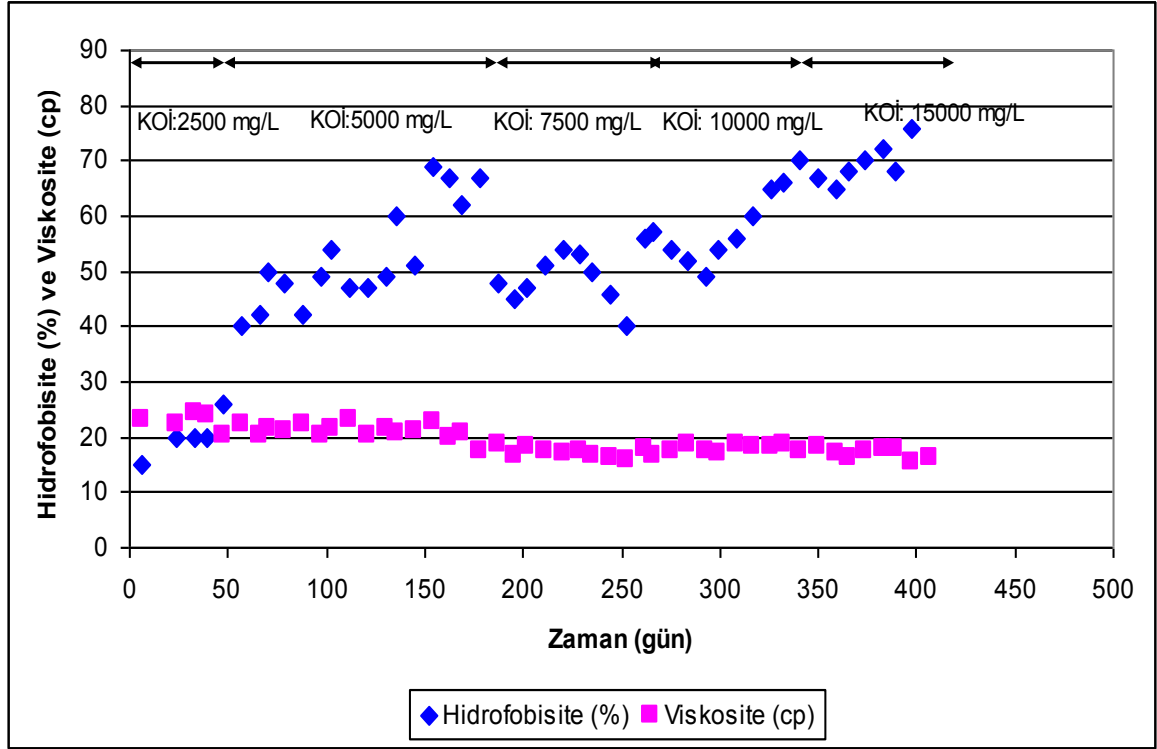


Şekil 4.14 AnMBR da alkalinite değişimleri

4.3.7. Hidrofobisite ve Viskozite değişimleri

Şekil 4.14'te AnMBR'da hidrofobisite ve viskozite değişimi verilmiştir. 2500 mg/L ile 36 gün boyunca işletilen AnMBR de viskozite 23–24 cP arasındadır. KOİ'nin 5000 mg/L ye yükselmesiyle hidrofobisite de azalma görülmüş ve 20 cP seviyelerine düşmüştür. Aynı şekilde 7500 mg/L'de işletme süresince de viskozite zamanla azalmıştır (17–18 cP). AnMBR da hidrofobisite 173 gün boyunca sürekli bir artış

göstermiştir (%15'den %67'ye). 173. günden 235. güne sonra hidrofobisite % 47–55 arasında değişim göstermiştir. 10000 mg/L KOİ ile beslemede hidrofobisite %50–54 arasında kalırken, 15000 mg/L beslemede ise hidrofobisite de sürekli bir artış gözlenmiştir (%60'dan %70'e). 10000 ve 15000 mg/L KOİ ile beslemede viskozite 16.5–17.5 cP arasında değişim göstermiştir.



Şekil 4.15 AnMBR da hidrofobisite ve viskozite değişimleri.

4.3.8. Zeta Potansiyeli ve Boyut Dağılımı Değişimleri

Sistemde boyut dağılımı 40. günden sonra (5000 mg/L KOİ ile beslemeye başlandıktan sonra) hızlı bir azalma göstermiştir. Özellikle boyut dağılımdaki bu azalma 10000 ve 15000 mg/L KOİ ile beslemede daha belirgin bir durum almıştır. Zeta potansiyeli ölçümleri (-18.9)-(-28.9) mV aralığında ölçülmüş olup çamurun yükünde önemli bir değişiklik görülmemiştir.

Tablo 4.5 AnMBR de Zeta Potansiyeli ve Boyut Dağılımı değişimi.

Zaman (gün)	Zeta Potansiyeli (mV)	Boyut Dağılımı (μm)		
		d10	d50	d90
6	-28.3	461.65	894.61	1473.27
18	-28.9	19.73	524.89	1246.29
40	-23.9	12.49	545.6	1265.75
67	-26	9.938	38.365	296.946
93	-29.3	10.177	48.048	478.684
126	-23.9	10.177	48.048	478.684
158	-20.8	8.378	25.692	179.295
191	-18.9	8.528	21.101	56.419
211	-19.9	10.114	24.086	72.468
299	-21.4	8.335	26.299	138.808
359	-28.4	9.83	28.923	111.146
392	-23.8	7.402	21.104	80.891

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında bir ilaç fabrikasının kimyasal sentez prosesi ile Etodolak ilaç aktif madde üretimi atıksuyu iki kademeli olarak Anaerobik Ardışık Kesikli Reaktör (AnAKR) ve Anaerobik Membran BiyoReaktör (AnMBR) sistemleri ile arıtılabilirliği araştırılmıştır.

Atıksuyun anaerobik arıtılabilirliğini gaz üretim potansiyeli ile izlemek üzere gerçekleştirilen BMP deneylerinde 2250 mg/L KOİ ile başlanan bira atıksuyu, 2250 mg/L KOİ ile başlanan ilaç atıksuyu ve 5000 mg/L KOİ ile başlanan ilaç atıksuyunda 5. gün sonunda ölçülen gaz debilerinin yakın bulunmuştur. Deney süresince gaz üretimi de benzer olup; ilaç atıksuyunun 5000 mg/L KOİ ya da buna karşılık gelen F/M oranına kadar arıtılabileceği sonucuna varılmıştır. İkinci önemli bulgu, 7500 ve 10000 mg/L KOİ ile işletilen BMP deneylerinde gaz üretiminin az olması, bu besleme oranlarına tek kademeli anaerobik sistemlerde çıkılamayacağını göstermiştir.

AnAKR ön asitleştirme reaktörü olarak tasarlanmış ve tek adımlı metanojen fazda giderilemeyecek bazı metabolitlerin, organik ve inorganik kirleticilerin hidrolizi ve asitleşmesi hedeflenmiştir. Laboratuvar ölçekli AnAKR, 413 gün boyunca pH: 5, Sıcaklık: 35°C, Hidrolik Bekletme Süresi (Θ_h): 1.53 gün ile işletilmiştir.. OLR \approx 1.6 – 2.6 kgKOİ/m³.gün işletme döneminde TKM ve TUKM artış gösterirken TUKM/TKM oranı %30 civarında sabitlenmiştir. OLR: \approx 3.9 kgKOİ/m³.gün yapılan yüklemde TUKM azalırken TKM artmıştır. Sebebi OLR artışı ile birlikte sülfid beslemesinin artması ile metalsülfid (özellikle FeS) çökeleklerinin oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu çökeleklerin bakteri yüzeyini kaplayarak substrat geçişini engellediği, sonuç olarak inhibisyona neden olduğu önceki çalışmalarda ifade edilmiştir. (4.2.1. TKM ve TUKM Değişimleri). TUKM'deki azalış da bu sonucu desteklemektedir.

OLR ≈ 1.6 kgKOİ/m³.gün ile işletilen AnAKR de KOİ 1800-2000 mg/L'de sabitlenmiştir. KOİ giderim verimi de %90'lardan %30'lara kadar düşmüştür. UYA üretiminde ise glikoz beslemesinin yapıldığı 45. günden sonra artış görülmüştür. Sistemin işleme alma evresini kapsayan 80. gün sonunda asitleşme %29–30 değerlerinde sabitlenmiştir. Toplam UYA'nın hemen hemen tamamını asetik asit oluşturmuştur. KOİ giderim verimi 4000 mg/L ile yapılan yüklemenin ilk 100 gününde düşük seviyelerde kalırken (%20–37) daha sonra kademeli olarak artmış ve %70'lere kadar çıkmıştır. UYA oluşumu kademeli olarak artış göstermiş ve 620 mg/L ye kadar çıkmıştır. Yükleme sonunda asitleşme %60 olarak bulunmuştur. UYA'nın büyük bir kısmını asetik asit oluşturmuştur. Yapılan hesaplamalar sonucunda UYA oluşunun ve KOİ gideriminin büyük bir kısmının glikozdan kaynaklandığı belirlenmiş ve glikoz beslemesi kesilmiştir. 6000 mg/L (OLR: ≈ 3.9 kgKOİ/m³.gün) ile işletimde, KOİ giderimi %70'lerden %12'lere kadar düşmüştür. KOİ giderimi ve toplam UYA üretimi sürekli olarak azalmıştır. 413. gün sonunda UYA üretimi elde edilemezken KOİ giderimi de %11 seviyelerinde kalmıştır.

Glikoz beslemesinin kesilmesi ile KOİ giderim veriminde meydana gelen azalma asitleşme oranının azalmasına neden olmuştur.

AnAKR'de zeta potansiyeli değerlerinde zamanla pozitifleşme görülmüştür. Bunun nedeni oluşan metilsülfid tuzlarının bakteri duvarlarını kaplayarak nötrleşmesi olarak düşünülmektedir.

AnAKR de hidrofobisite OLR artışına bağlı olarak kademeli olarak artmıştır (%20-50-80). AnAKR de viskosite değişimi tüm OLR lerde 14–17 cP arasındadır.

OLR: ≈ 3.9 kgKOİ/m³.gün de işletilmesi tamamlanan AnAKR de etodolak ilaç aktif maddesi giderimi %42.9'dan %11'e kadar düşmüştür. KOİ de olduğu gibi 260. günden sonra yapılan tüm ölçümlerde de etodolak giderimi zamanla azalma göstermiştir. 6-OH etodolak metaboliti oluşumu da etodolak giderim veriminin çok düşük olduğu 362. ve 413. gün de düşük seviyelerde kalmıştır (0.01–0.03 mg/L).

Ön asitleştirme amaçlı işletilmesi hedeflenen AnAKR için verimli işletme koşulları sağlanamamıştır.

AnMBR, pH: 7, Sıcaklık: 35 °C, de 374 gün metanojen fazda işletilmiştir. Sürekli karıştırılmalı ve sonsuz çamur yaşında, hidrolik bekletme süresi (Θ_h): 12–27.6 gün, OLR: 0.21–0.54 kgKOİ/m³.gün'dür. 0.9–2.1 L/m².saat akı, ve 66 cm² membran alanı değerlerine göre günlük debi 0.145–0.333 L/gün'dür.

KOİ 15000 mg/L ile yapılan yüklemeye kadar TUKM/TKM oranı ortalama %30 civarında kalmıştır. 5000 mg/L KOİ ile başlanan besleme süresince ise TKM'de sürekli bir artış gözlenmiştir. Bu dönemde TKM 30 g/L'den 50 g/L'ye ulaşmıştır. TUKM/TKM oranı ise zamanla azalmış ve tüm işletme süresince elde edilen en düşük seviyelere ulaşmıştır (%9-10). 15000 mg/L KOİ ile besleme süresince çamurun granül yapısında da bozulmalar gözlenmiştir. AnAKR kızımında anlatıldığı gibi oluşan metalsülfid çökelekleri TKM artışının sebebi olarak düşünülmüştür.

AnMBR de 2500 - 10000 mg/L KOİ besleme süresince, KOİ de %85-90 arasında giderim verimi elde edilmiştir. 15000 mg/L KOİ ile besleme sonrasında ise KOİ giderim verimi sürekli olarak azalmış ve tüm işletme süresince en düşük giderim verimleri elde edilmiştir (%60).

2500 mg/L KOİ ile işletmeye alınan AnMBR de Etodolak ilaç aktif maddesi giderimi %35 seviyelerindedir. 5000 mg/L KOİ ile işletim süresince, KOİ giderim veriminde olduğu gibi Etodolak ilaç aktif madde gideriminde de zamanla artış görülmüştür (%59.5). 7500 mg/L de etodolak giderimi %40' tır. 10000 mg/L de etodolak giderimi işletme sonunda %33.8'dir. 15000 mg/L KOİ ile işletim süresince ise etodolak giderimi oldukça düşüktür (% 4-5). AnMBR'ın işletimi süresince Etodolak giderim verimi farklı değişimler gösterse de, 6-OH etodolak metaboliti oluşumu 0-0.5 mg/L arasında değişim göstermiştir.

KOİ 7500 mg/L ile beslemenin ortalarından itibaren çıkış sülfat konsantrasyonu artmış ve özellikle 15000 mg/L KOİ ile yapılan beslemelerde etkili bir sülfat giderimi gözlenmemiştir. Sülfid ise giriş konsantrasyonlarının artmasına rağmen 0–150 mg/L seviyelerinde bulunmuştur.

36 gün boyunca 2500 mg/L KOİ ile işletilen sistemde akı 3 L/m².saat den 2 L/m².saat'e düşmüştür. KOİ nin 5000 mg/L'ye çıkarıldığı 36. günden sonra ise akı da hızlı bir azalma meydana gelmiş ve 54. günde akı 1.2 L/m².saat e kadar düşmüştür. 54. günden sonra azot gazı ile yapılan geri yıkamalara bağlı olarak akı belli günlerde 1.8 L/m².saat'e kadar yükselmiştir. Fakat 54. günden sonra akı ortalama 1.2–1.7 L/m².saat arasında değişim göstermiştir. KOİ nin artması ile akı da azalma gözlenmiştir. KOİ 7500, 10000 ve 15000 de ortalama akı değerleri sırası ile 1.1, 1.1 ve 0.9 L/m².saat olarak bulunmuştur.

Akıda meydana gelen azalmaya bağlı olarak başlangıçta 10 L/m².saat akı değerine göre yapılan Θ_h ve OLR değerlerinde de değişim izlenmiştir. Akının 1.2 L/m².saat e kadar düştüğü ilk 54 gün, Θ_h : 21 gün ve OLR: 0.11 kgKOİ/m³.gün e kadar düşmüştür. Membranda yapılan geri yıkama ve belli zaman aralıklarında yapılan fiziksel temizliğe bağlı olarak Θ_h en düşük 14 gün ve besleme KOİ değerine bağlı olarak (7500 mg/L de) OLR de en fazla 0.53 kgKOİ/m³.gün e kadar çıkmıştır. Fakat KOİ 7500 mg/L de kararlı hal durumunda Θ_h :23 gün ve OLR: 0.33 kgKOİ/m³.gün dür. KOİ 10000 de ise kararlı hal durumunda Θ_h :21.4 gün ve OLR: 0.47 kgKOİ/m³.gün olarak bulunmuştur. AnMBR de en yüksek KOİ ile yapılan (15000 mg/L) işletim süresinin sonunda Θ_h :27.6 gün değerine kadar çıkmıştır ve OLR: 0.54 kgKOİ/m³.gün olarak bulunmuştur.

2500 – 7500 mg/L KOİ ile işletme süresince AnMBR de viskosite zamanla azalmıştır (23–17 cP). 10000 ve 15000 mg/L KOİ ile beslemede viskosite 16.5–17.5 cP arasında değişim göstermiştir. Hidrofobisite değerleri 173 gün boyunca sürekli bir artış göstermiştir (%15 den %67 ye). 173. günden 235. güne kadar hidrofobisite % 47–55 arasında değişim göstermiştir. 10000 mg/L KOİ ile beslemede hidrofobisite %50–54 arasında kalırken, 15000 mg/L beslemede ise hidrofobisite de sürekli bir artış gözlenmiştir (%60 dan %70 e). Sistemde boyut dağılımı 40. günden sonra (5000 mg/L KOİ ile beslemeye başlandıktan sonra) hızlı bir azalma göstermiştir. Özellikle boyut dağılımdaki bu azalma 10000 ve 15000 mg/L KOİ ile beslemede daha belirgin bir durum almıştır. Zeta potansiyeli ölçümleri (-18.9)-(-28.9) mV aralığında ölçülmüş olup çamurun yükünde önemli bir değişiklik görülmemiştir.

AnMBR'daki kötüleşmenin inhibisyon kaynaklı olduğu düşünülmüştür. Yapılan hesaplamalar sonucunda AnMBR'da akı değişimlerine bağlı olarak spesifik KOİ giderim yükü ($gKOİ/gUAKM.gün$) fazla değişmemiştir. Bu yüzden KOİ giderimindeki azalmanın substrat kaynaklı olmadığı sonucuna varılmıştır. Besleme konsantrasyonunun artışı ile sodyum meta bisülfid konsantrasyonunun artmasının inhibisyona neden olabileceği düşünülmüş ve besleme atıksuyunun ön ozonlamadan sonra reaktöre verilmesi uygun bir çözüm önerisi olarak ortaya konulmuştur.

Sonuç olarak, ön asitleştirme amaçlı işletilmesi hedeflenen AnAKR için verimli işletme koşulları sağlanamamıştır. Ancak AnMBR tek basamaklı olarak sülfid inhibisyonu sorunu çözülmesi koşuluyla ilaç endüstrisi proses suyu arıtımı için uygulanabilir. İlaç aktif maddesinin(etodolak) giderimi içinse aktif karbon adsorpsiyonu önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Alvarez, M.J., 2003, *Biomethanization of The Organic Fraction Of Municipal Solid Wastes*, Iwa Publishing, London, 1 900222 14 0
- American Society For Testing And Materials (ASTM), 1970, Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (the Calculation of Dynamic Viscosity, *ASTM*, 29 CFR 1910.106(a)(37).
- Angelidaki, I., Chen X., Cua J., Kaparaju, P. Ve Ellgaard, L., 2006, Thermophilic Anaerobic Digestion of Source-Sorted Organic Fraction of Household Municipal Solid Waste: Start-up Procedure for Continuously Stirred Tank Reactor, *Water Research*, 40: 2621–2628.
- Annachhatre, A.P., 1996, Anaerobic Treatment Of Industrial Wastewaters, *Resources, Conservation And Recycling*, 16, 161-166.
- Apha., 1998, *Standart Methods For The Examination Of Water And Wasterwater*, United Book Press, Inc., Baltimore, Maryland, U.S.A., 0-87553-235-7.
- Arsova, L., 2010, *Anaerobic Digestion Of Food Waste: Current Status, Problems And An Alternative Product*, Thesis (M.S.), Department Of Earth And Environmental Engineering Fu Foundation Of Engineering And Applied Science Columbia University.
- Atv-Dvwk., 2000, *ATV-DVWK Standardı A 131E. Tek Aşamalı Aktif Çamur Tesislerinin Boyutlandırılması*, ATV-DVWK, Su, Atıksu, Atık Basım Şirketi, Hennef, ISBN 3-935669-82-8.
- Aubenneau, M., Tahar, A., Casellas, C., Wisniewski, C., 2010, Membrane Bioreactor for Pharmaceutically Active Compounds Removal: Effects of Carbamazepine on Mixed Microbial Communities Implied In The Treatment, *Process Biochemistry*, Volume 45, Issue 11, November 2010, Pages 1826–1831.
- Barber, W.P, Stuckey, D.C., 1999, The Use of The Anaerobic Baffled Reactor (ABR) for Wastewater Treatment: A Review, *Water Research*, Vol:33, ISSN:0043-1354, Pages:1559-1578.
- Başçıl, B., 2009, *Yukarı Akışlı Anaerobik Sabit Yatak Reaktörlerde Yüksek Kirlilik Seviyesine Sahip Atıksuların Arıtılabilirliğinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü.

- Bjornsson, L., 2000, *Intensification of the Biogas Process by Improved Process Monitoring and Biomass Retention*, Doctoral Dissertation, Department of Biotechnology, Lund University, Sweden.
- Bohdziewicz, J., Neczaj, E., Kwarciak, A., 2008, Landfill Leachate Treatment by Means of Anaerobic Membrane Bioreactor, *Desalination*, 221, 559-565.
- Cavinato, C., 2011, *Anaerobic Digestion Fundamentals I, Summer School on Biogas Technology For Sustainable Second Generation Biofuel Production, 15-19 August 2011, UNIVERSITY OF JYVÄSKYLÄ, FINLAND.*
- Chang, C.Y., Chang, J.S., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., 2008, Pharmaceutical Wastewater Treatment by Membrane Bioreactor Process- a Case Study In Southern Taiwan, *Desalination*, 234, 393-401.
- Chelliapan, S., Wilby, T., Sallis, P. J., 2006, Performance of an Up-Flow Anaerobic Stage Reactor (UASR) In the Treatment of Pharmaceutical Wastewater Containing Macrolide Antibiotics, *Water Res.*, 40, 507-516
- Chen, Z., Hu, D., Zhang, Z., Ren, N., Zhu, H., 2009, Modeling of Two-Phase Anaerobic Process Treating Traditional Chinese Medicine Wastewater With The IWA Anaerobic Digestion Model No. 1, *Bioresour Technol*, 100, 4623-4631.
- Chen, Z., Ren, N., Wang, A., Zhang, Z. P., Shi, Y., 2008, A Novel Application of TPAD-MBR System to the Pilot Treatment of Chemical Synthesis-Based Pharmaceutical Wastewater, *Water Res*, 42, 3385-3392.
- Chen, Z., Wang, H., Chen, Z., Ren, N., Wang, W., Shi, Y., Li, X., 2011, Performance and Model of a Full-Scale Up-Flow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) to Treat the Pharmaceutical Wastewater Containing 6-APA and Amoxicillin, *J Hazard Mater.*, 185, 905-913.
- Çallı, B., Tuğtaş, A.E., 2010, Eysel Katı Atıklardan Anaerobik Fermantasyon ile Organik Asit Üretimi, *Organik Atıklardan Kompost ve Yenilebilir Enerji Üretimi & Kompostun Kullanım Alanları Çalıştayı*, 8-9 Ekim 2010, Marmara Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Göztepe, İstanbul
- Demir, A., Kanat, G., Debik., 2000, *Atıksu Arıtımında Fiziksel, Kimyasal ve Biyolojik Metodlar*, Y.T.Ü. Kütüphane ve Dökümantasyon Merkezi, Sayı: YTÜ. indk-2000.0586 ISBN: 975-461-256-2.
- Demirer, G.N., Duran, M., Güven, E., Uğurlu, O., Ergüder, T.H., Tezel, U., Şen, S., Korkusuz, E.A., Varolan, N., 2001, Organik Atıklardan Anaerobik Yöntemlerle Biyogaz Eldesi: *Türkiye’de Uygulanabilirlik. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu*, 18–20, Ocak, İzmir, 99–105.
- Duman, E., 2006, *İlaç Endüstrisi Atıksularının Fenton Oksidasyonu ile Arıtılabilirliğinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Çevre Müh. A.B.D., Ankara.

- Enright, A. M., Mchugh, S., Collins, G., O'flaherty, V., 2005, Low-Temperature Anaerobic Biological Treatment Of Solventcontaining Pharmaceuticalwastewater, *Water Res.*, 39, 4587-4596.
- Eldem, N.Ö. Ve Öztürk, İ., 2006, Anaerobik Arıtmada Ph Ve Amonyak İnhibisyonu, *İtüdergisi/D Mühendislik*, Cilt:5, Sayı:1, Kısım:1, 3-14 Şubat 2006, İTÜ İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 34469, Ayazağa, İstanbul
- Elango, D., Pulikesi M., Baskaralingam, P., Ramamurthi, V., Sivanesan, S., 2006, Production of Biogas from Municipal Solid Waste with Domestic Sewage, *Journal of Hazardous Materials*, 141: 301–304.
- Erşahin, M., 2005, *Mısır İşlemesi Atıksularının Anaerobik Arıtımına ADMI Modelinin Uygulanması*, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Merkez Kütüphanesi.
- Fang, H.H.P., Yu, H., 2002, Mesophilic Acidification Of Gelatinaceous Wastewater, *Journal Of Biotechnology* 93 (2002) 99–108.
- Frostell, B., 1985. The Anamet And Biomet Systems For Biomethanation Of Organic Materials, *Royal Inst.Tech.*, Stockholm Ac Biotechnics Ab, P.O.Box 4, S-23200 Arlov, Sweden
- Fuchs, W., Binder, H., Mavrias, G., Braun, R., 2003, Anaerobic Treatment Of Wastewater With High Organic Content Using A Stirred Tank Reactor Coupled With A Membrane Filtration Unit, *Water Res*, 97, 902-908.
- Gürtekin, E., 2005, *Anaerobik/Anoksik Ardışik Kesikli Reaktörde Biyolojik Fosfor Giderimi*, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- He, Y., Xu, P., Li, C., Zhang, B., 2005, High-Concentration Food Wastewater treatment by an anaerobic membrane bioreactor, *Water Res*, 39, 4110-4118.
- Ho, J., Sung S., 2010, Methanogenic Activities In Anaerobic Membrane Bioreactors (Anmbr) Treating Synthetic Municipal Wastewater, *Bioresource Technol*, 101, 2191-96.
- Hwu C.S., Lettinga, G., 1997, Acute Toxicity Of Oleate To Acetate-Utilizing Methanogens In Mesophilic And Thermophilic Anaerobic Sludges, *Enzyme And Microbial Technology*, 21: 297–301.
- IESE Research., 2009, *Anaerobic Membrane Bioreactorfor Treatment Of Municipal Wastewater*, Canada.
- Igoni A. H., Ayotamuno, M.J., Eze C.L., Ogaji, S.O.T., Probert, S.D., 2008, Designs Of Anaerobic Digesters For Producing Biogas From Municipal Solid-Waste, *Applied Energy*, 85: 430–438.

- Ince, Kasapgil, B., Selçuk, A., Ince, O., 2002, Effect Of A Chemical Synthesis-Based Pharmaceutical Wastewater On Performance, Acetoclastic Methanogenic Activity And Microbial Population In An Upflow Anaerobic Filter, *J Chem Technol Biotechnol.*, (77), 711-719.
- İski Genel Müdürlüğü, 2013, [Online]http://www.iski.gov.tr/web/userfiles/file/mevzuat/pdf/iski_atiksulari_n_kanalizasyona_desarj_yonetmeligi.pdf [Ziyaret Tarihi: 9 Ağustos 2013].
- Jin, D., Hai, F.I., Yamamoto, K., 2004, Development And Application Of Anaerobic Membrane Bioreactor Systems In The Far-Eastern Countries. Submitted As A Part Of Literature Review For The Project "Membrane Bioreactors For Anaerobic Treatment Of Conventional And Medium Strength Wastewater", *Funded By Werf*, (Project No. 02-Cts-4).
- Karri, S., Reyes S.A., Field, J.A., 2006, Toxicity Of Copper To Acetoclastic And Hydrogenotrophic Activities Of Methanogens And Sulfate Reducers In Anaerobic Sludge, *Chemosphere*, 62: 121–127.
- Khan, S.K., 2008, *Anaerobic Biotechnology For Bioenergy Production: Principles And Applications*, John Wiley & Sons, Ltd., Publication, Iowa, Usa, Isbn: 978-0-813-82346-1
- Kimura, K., Hara, H., Watanabe, Y., 2005, Removal Of Pharmaceutical Compounds By Submerged Membrane Bioreactors (Mbrs), *Desalination*, (178), 135-140.
- Korkut, Ş., 2012. *Anaerobik Arıtım Sistemleri Ders Notu*, Bülent Ecevit Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Zonguldak
- Kocadağıştan, E., Topçu, N., 2007, Treatment Investigation Of The Erzurum City Municipal Wastewaters With Anaerobic Membrane Bioreactors, *Desalination*, 216, 367-376.
- Leitão, R., 2004, *Robustness Of Uasb Reactor Treating Sewage Under Tropical Conditions*, Thesis Doctoral, Wageningen University, Wageningen, Netherlands.
- Lettinga, G., Van Velsen, A.F.M., Hobma, S.W., De Zeeuw, W. And Klapwijk, A. 1980, Use Of The Upflow Sludge Blanket Reactor Concept For Biological Waste Water Treatment, Especially For Anaerobic Treatment, *Biotechnology And Bioengineering*, 22, 699-734.
- Lin C.Y., Noike T., Sato K. Ve Matsumoto J., 1987, Temperature Characteristic Of The Methanogenesis Process In Anaerobic Digestion. *Wat. Sci. Tech*, 19, 299-310.
- Lin K.C. Ve Yang Z., 1991, Technical Review On The Uasb Process, *Intern J. Enviromental Studies*, 39, 203-222.
- Liu, X., Ren, N., Yuan, Y., 2009, Performance Of A Periodic Anaerobic Baffled Reactor Fed On Chinese Traditional Medici Chen, Z., Hu, D., Zhang, Z., Ren, N.,

- Zhu, H., Modeling Of Two-Phase Anaerobic Process Treating Traditional Chinese Medicine Wastewater With The Iwa Anaerobic Digestion Model No. 1, *Bioresour Technol.*, 100, 4623-4631.
- Malina J.F., Pohland F.G., 1992, Phase–Separation Of Anaerobic Processes For The Treatment Of Industrial And Municipal Wastes, *Technomic Publishing Company*, Pennsylvania, Usa.
- Mccarty, P.L., 1964, Anaerobic Waste Treatment Fundamentals, Part II. Toxic Materials And Their Control, *Public Works*, **95**, 12, 91-94.
- Mccarty, P.L. Ve Mckinney, R.E., (1961). Salt Toxicity In Anaerobic Treatment, *Journal Of Water Pollution Control Federation*, 33, 4, 399-415.
- Mccarthy, P., 2010, Energy Production From Waste Using The Anaerobic Membrane Bioreactor (Anmbr) Process, *Water Technologies Symposium (Watertech 2010) April 21-April 23, 2010 Fairmont Banff Springs, Canada*.
- Mignone, N.A., 2005, Biological Inhibition / Toxicity Control In Municipal Anaerobic Digestion Facilities, *Journal Water Pollution Control Federation*, 37: 392–406.
- Mohan, S.V., Babu, V.L., Sarma, P.N., 2007, Anaerobic Biohydrogen Production From Dairy Wastewater Treatment In Sequencing Batch Reactor (Anmbr): Effect Of Organic Loading Rate, *Enzyme And Microbial Technology*, 41 (2007) 506–515
- Oktem, Y. A., Ince, O., Donnelly, T., Sallis, P., Ince, B. K., 2002, Determination Of Optimum Operating Conditions Of An Acidification Reactor Treating A Chemical Synthesis-Based Pharmaceutical Wastewater, *Process Biochem.*, 41, 2258-2263.
- Ostrem, K., 2004, *Greening Waste: Anaerobic Digestion For Treating The Organic Fraction Of Municipal Solid Wastes*, Thesis (M.S.), Earth Engineering Center, Columbia University, 59s
- Öktem, Y., 2003, *İlaç Atıksularının Tek Ve İki Kademeli Anaerobik Arıtımında Sistem Performanslarının Karşılaştırılması*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Öztürk, İ., 1999, *Anaerobik Bioteknoloji Ve Atık Arıtımındaki Uygulamaları*, Suvakfi, İstanbul.
- Öztürk, M., 2005, *Hayvan Gübresinden Biyogaz Üretimi*, Çevre Ve Orman Bakanlığı Yayınları, Ankara.
- ÖZTÜRK, İ., 2007, *Anaerobik Arıtma ve Uygulamaları*, Genişletilmiş 2. Baskı., Suvakfi, İstanbul, 978-975-6455-30-2.
- Radjenovic, J., Petrovic', M., Barcelo', D., 2009, Fate And Distribution Of Pharmaceuticals In Wastewater And Sewage Sludge Of The Conventional Activated Sludge (Cas) And Advanced Membrane Bioreactor (Mbr) Treatment, *Water Res*, 43, 831-841.

- Rajeshwari, K.V., Balakrishnan, M., Kansal, A., Kusum L., Kishore, V.V.N. 2000, State-Of-The-Art Of Anaerobic Digestion Technology For Industrial Wastewater Treatment. *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 4, 135-156
- Reif, R., Suárez, S., Omil, F., Lema, J. M., 2008, Fate Of Pharmaceuticals And Cosmetic Ingredients During The Operation Of A Mbr Treating Sewage, *Desalination*, (221), 511-517.
- Ren, N., Chen, Z., Wang, X., Hu, D., Wang, A., 2005, Optimized Operational Parameters Of A Pilot Scale Membrane Bioreactor For High-Strength Organic Wastewater Treatment, *International Biodeteioration&Biodegradation*, 56, 216-223.
- Rosenberg, M., Gutnick, D., Rosenberg, E., 1980, Adherence Of Bacteria To Hydrocarbons: A Simple Method For Measuring Cell-Surface Hydrophobicity, *Fems Microbiology Letters*, Volume 9, Issue 1, Pages 29-33.
- Saddoud, A., Ellouze, M., Dhouib, A., Sayadi, S., 2007, Anaerobic Membrane Bioreactor Treatment Of Domestic Wastewater In Tunisia, *Desalination*, 207, 205-215.
- Saraphiroma, P., Reungsangb, A., 2011, Biological Hydrogen Production From Sweet Sorghum Syrup By Mixed Cultures Using An Anaerobic Sequencing Batch Reactor (Asbr), *International Journal Of Hydrogen Energy*, Volume 36, Issue 14, July 2011, Pages 8765–8773.
- Seghezo, L., Zeeman, G., Lier, J.B., Hamelers, H.V.M., Lettinga, G., Review, 1998, The Anaerobic Treatment Of Sewage In Uasb And Egsb Reactors, *Bioresourse Technology*, V. 65, P.175-190.
- Sert D., 2006, İlaç Endüstrisi Atıksularında Fenton Prosesi İle Renk Ve Koi Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.
- Shariati, F. P., Mehrnia, M. Z., Salmasi, B. M., Heran, M., Wisniewski, C., Sarrafzadeh, M. H., 2010, Membrane Bioreactor For Treatment Of Pharmaceutical Wastewater Containing Acetaminophen, *Desalination*, 250, 798-800.
- Shenguan, Y., Hui, W., Chaohua, Z., Xiaoming, Q., 2008, Study Of The Hydrolytic Acidification-Sbr Process In Aquatic Products Processing Wastewater Treatment, *Desalination* 222 (2008) 318–322.
- Speece R.E., 1996, *Anaerobic Biotechnology For Industrial Wastewaters*, Archae Press. United States Of America, 394.
- Sponza, D. T., Demirden, P., 2010, Relationships Between Chemical Oxygen Demand (Cod) Components And Toxicity In A Sequential Anaerobic Baffled

- Reactor/Aerobic Completely Stirred Reactor System Treating Kemicetine, *J Hazard Mater.*, 176, 64-75.
- Srekanth, D., Sivaramakrishna, D., Himabindu, V., Anjaneyulu, Y., 2009, Thermophilic Treatment Of Bulk Drug Pharmaceutical Industrial Wastewaters By Using Hybrid Up Flow Anaerobic Sludge Blanket Reactor, *Bioresour Technol.*, 100, 2534-2539.
- Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (Skky), [Online], 2008, [Http://Mevzuat.Basbakanlik.Gov.Tr/Metin.Aspx?Mevzuatkod=7.5.7221&Sourcexmlsearch=&Mevzuatliski=0](http://Mevzuat.Basbakanlik.Gov.Tr/Metin.Aspx?Mevzuatkod=7.5.7221&Sourcexmlsearch=&Mevzuatliski=0) [Ziyaret Tarihi: 9 Ağustos 2013].
- Tambosi, J. L., Sena, R. F., Favier, M., Gebhardt, W., José, H. J., 2010, Schröder, H. F., Moreira, R. F. P. M., *Desalination*, (261), 148-156.
- Tang, C-J, Zheng, P., Chen, T-T., Zhang, J-Q., Mahmood, Q., Ding, S., Chen, X-G., Chen, J.W., Wu, D-T., 2011, Enhanced Nitrogen Removal From Pharmaceutical Wastewater Using Sba-Anammox Process, *Water Res.*, 45, 201-210.
- Trzcinski, A.P., Stuckey, D. C., 2010, Treatment Of Municipal Solid Waste Leachate Using A Submerged Anaerobic Membrane Bioreactor At Mesophilic And Psychrophilic Temperatures: Analysis Of Recalcitrants In The Permeate Using Gc-MS, *Water Res*, 44, 671-680.
- Ubay, G., 1993, *Evsel Atıksuların Havasız Biyolojik Arıtımı Üzerine Bir Araştırma*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul.
- Ubay, T.G., 2004, Anaerobic Treatment Of Domestic Wastewaters In Upflow Sludge Blanket Reactors, *Journal Of Science*, Vol:17 (2), Pp. 141-154.
- United Tech, I., 2003, *Anaerobic Digestion*, Uti Web Design.
- Urase, T., Kawaga, C., Kikuta, T., 2005, Factors Affecting Removal Of Pharmaceutical Substances And Estrogens In Membrane Separation Bioreactors, *Desalination*, (178), 107-113.
- Usepa., 1982, Development Document For Effluent Limitations Guidelines And Standarts For Pharmaceutical Point Source Category, 440, 1-82.
- USEPA., 1998, Pharmaceutical Manufacturing Category Effluent Limitations Guidelines, Pretreatment Standards, and New Source Performance Standards; Final Rule, *Federal Register*: September 21, 1998, Volume 63, Number 182.
- Van Den Berg L., 1977, Effect Of Temperature On Growth And Activity Of A Methanogenic Culture Utilising Acetate, *Can. J. Microbiol.*, 23, 898-902.
- Van Haandel, A.C. Ve Lettinga, G., 1994, *Anaerobic Sewage Treatment*. John Wiley & Sons, England, 226.

- Verma, S., 2002, *Anaerobic Digestion Of Biodegradable Organics In Municipal Solid Wastes*, M.S Thesis, Department Of Earth & Environmental Engineering.
- Viswanath, P., Sumithra Devi, S. & Nand, K., 1991, Anaerobic Digestion Of Fruit And Vegetable Processing Wastes For Biogas Production, *Bioresource Technology*, 40, Pp.43-48.
- Yıldız, H., 2013, *Maya Proses Atıksuyundan Anaerobik Membran Biyoreaktör İle Uçucu Yağ Asidi Üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği A.B.D.,
- Yılmaz, T., 2004, *Yukarı Akışlı Anaerobik Çamur Örtü Ve Anaerobik Filtre Reaktörlerinde Siyanür Giderimi*, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Zayen, A., Mnif, S., Aloui, F., Fki, F., Loukil, S., Bouaziz, M., Sayadi, S., 2010, Anaerobic Membrane Bioreactor For The Treatment Of Leachates From Jebel Chakir Discharge In Tunisia, *J Hazard Mater*, 177,918-923.
- Zeeman G., Rebac S. Ve Lettinga G., 2001, Challenge Of Psychophilic Anaerobic Treatment, *Trends In Biotechnology*, 19 (1), 363-370.

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Uğur Gölebatmaz
Uyruğu	TC
Doğum tarihi, Yeri	Eminönü, 19.12.1988
Telefon	05352309473
e-mail	ugurgolebatmaz3@gmail.com

Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Doktora	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/ /	
Yüksek Lisans	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/ /	
Lisans	İstanbul Üniversitesi Çevre Mühendisliği	2011
Lise	Adile Mermerci Anadolu Lisesi	2007