

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BUZ ÇÖZÜCÜ SIVI İÇEREN ATIKSULARIN HAVASIZ ARITIMINDA
BİYOGAZ GERİ KAZANIMI İLE OPTİMUM GLİKOL ORANININ
ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

H. Murat GÖKTAŞ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri, Mühendisliği ve Yönetimi Programı

HAZİRAN 2018

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BUZ ÇÖZÜCÜ SIVI İÇEREN ATIKSULARIN HAVASIZ ARITIMINDA
BİYOGAZ GERİ KAZANIMI İLE OPTİMUM GLİKOL ORANININ
ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hüseyin Murat GÖKTAŞ

(501151749)

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri, Mühendisliği ve Yönetimi Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Çiğdem GÖMEÇ

HAZİRAN 2018

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 501151749 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Hüseyin Murat GÖKTAŞ ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “BUZ ÇÖZÜCÜ SIVI İÇEREN ATIKSULARIN HAVASIZ ARITIMINDA BİYOGAZ POTANSİYELİ İLE OPTİMUM GLİKOL ORANININ ARAŞTIRILMASI” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Çiğdem GÖMEÇ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Seval SÖZEN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Atakan ÖNGEN
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : 03 Mayıs 2018

Savunma Tarihi : 21 Haziran 2018

Tüm Sevdiklerime...



ÖNSÖZ

Öncelikle; bu çalışma hazırlanırken tezimin yürütülmesi sırasında, her aşamada önemli ölçüde emeği bulunan, karşılaştığım sorunları aşabilmem için gerektiğinde kendinden ödün vererek bana destek sağlamış olan değerli hocam Doç. Dr. Çiğdem Yangın-Gömeç'e en içten dileklerle teşekkürlerimi sunuyorum. Bunun yanı sıra, tez savunmam sırasındaki değerli katkılarından dolayı Prof. Dr. Seval Sözen'e ve Doç. Dr. Atakan Öngen'e teşekkürü bir borç bilirim.

Ek olarak, İTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü'nde eğitim vermekte olan ve mesleğimde yeni ufuklar kazanmamı sağlayan bütün hocalarıma ve tez çalışmama yaptığı katkılarından ve yardımseverliğinden dolayı İTÜ Kimya Bölümü Arş. Gör. Esra Su'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca çalışma süresince yardımlarını esirgemeyen başta Kimya Y. Mühendisi Ayşegül Ünal olmak üzere İTÜ Çevre Müh. Merkez Laboratuvarında görevli tüm teknik ekibe ve bu süreçte bana destek olan Çevre Müh. Gizem Engiz, Çevre Y. Müh. Tuğba Sapmaz, Arş. Gör. Alper Yazagan ve Çevre Müh. öğrencisi G. Gonca Ünal'a da teşekkürlerimi sunarım.

Bunun dışında desteklerini esirgemeyen babama ve değerli akrabalarımın teşekkür ederim. Son olarak, üzerimde kendi hayatı için sarfettiğinden daha çok emeği bulunan anneme özellikle sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2018

Hüseyin Murat Göktaş
(Çevre Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi	2
1.2 Amaç ve Kapsam	3
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	5
2.1 Anaerobik Biyoteknoloji.....	5
2.1.1 Hidroliz	6
2.1.2 Asit üretimi	6
2.1.3 Asetik asit üretimi	6
2.1.4 Metan üretimi	7
2.1.5 Anaerobik arıtmaya etki eden faktörler	8
2.1.6 Anaerobik arıtma sistemleri.....	11
2.1.7 Tam karışımli anaerobik reaktörler.....	12
2.2 Buz Çözücü Sıvılar	12
2.3 Buz Çözücü Sıvıların Arıtımı ve Çevresel Etkileri.....	17
2.4 Türkiye ve Dünyada BÇS Kullanımı ve Mevcut Durum.....	20
2.5 Konu ile İlgili Yapılmış Çalışmalar	24
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	27
3.1 Buz Çözücü Sıvılar ve Özellikleri.....	27
3.2 Evsel Atıksu Kaynağı.....	28
3.3 Aşılı Çamuru Kaynağı.....	29
3.4 BÇS ile Kontamine Olmuş Evsel Atıksu ve Saf Su Karakterizasyonu.....	29
3.5 Havasız Reaktörler ve İşletme Koşulları.....	30
3.5.1 Tip II BÇS - evsel atıksu çalışması.....	30
3.5.2 Tip I BÇS - evsel atıksu çalışması	32
3.5.3 Tip I ve Tip II BÇS - saf su çalışması.....	33
3.6 Analitik Yöntemler.....	34
4. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME	37
4.1 Tip II BÇS – Evsel Atıksu Çalışması.....	37
4.1.1 pH ve alkalinite değişimleri	38
4.1.2 KOİ değişimleri.....	42
4.1.3 UYA değişimleri	46
4.1.4 Glikol değişimleri	47
4.1.5 Biyogaz değişimleri	48

4.2 Tip I BÇS – Evsel Atıksu Çalışması	50
4.2.1 pH ve alkalinite değişimleri	50
4.2.2 KOİ değişimleri.....	54
4.2.3 UYA değişimleri	58
4.2.4 Glikol değişimleri.....	59
4.2.5 Biyogaz değişimleri.....	60
4.3 Tip I ve Tip II BÇS – Saf Su Çalışması	62
4.3.1 pH ve alkalinite değişimleri	62
4.3.2 KOİ değişimleri.....	63
4.3.3 Glikol değişimleri.....	66
4.3.4 Biyogaz değişimleri.....	66
4.4 Genel Değerlendirme	69
5. SONUÇLAR VE YORUMLAR.....	73
KAYNAKLAR.....	75
ÖZGEÇMİŞ.....	79



KISALTMALAR

AAT	: Atıksu Arıtma Tesisi
AKM	: Askıda Katı Madde
BÇS	: Buz Çözücü Sıvı
BOİ₅	: 5 Günlük Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
çKOİ	: Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı
ÇO	: Çözünmüş Oksijen
EG	: Etilen Glikol
GC	: Gaz Kromatografı
HBS	: Hidrolik Bekletme Süresi
HÇYR	: Havasız Çamur Yataklı Reaktör
OYH	: Organik Yükleme Hızı
PG	: Propilen Glikol
TKM	: Toplam Katı Madde
tKOİ	: Toplam Kimyasal Oksijen İhtiyacı
UAKM	: Uçucu Askıda Katı Madde
UKM	: Uçucu Katı Madde
UYA	: Uçucu Yağ Asiti



ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1: Propilen glikol (PG) ve etilen glikolün (EG) fiziksel ve kimyasal özellikleri	17
Çizelge 2.2: Tip I ve Tip II PG esaslı BÇS kirlilik yükleri	17
Çizelge 2.3: Buz çözücü sıvıların KOİ konsantrasyonları.....	17
Çizelge 2.4: İstanbul, Ankara ve İzmir için kanalizasyona deşarj standartları.....	23
Çizelge 2.5: Konu ile ilgili daha önce yapılmış çalışmalar.	25
Çizelge 3.1: Tip I ve Tip II BÇS özellikleri	28
Çizelge 3.2: Ham evsel atıksu karakterizasyonu.	28
Çizelge 3.3: Tip I ve Tip II BÇS çalışmalarında kullanılan aşu çamurunun katı madde özellikleri.	29
Çizelge 3.4: Tip II BÇS ile kontamine olmuş evsel atıksuyun başlangıç (t=0) karakterizasyonu.	29
Çizelge 3.5: Tip I BÇS ile kontamine olmuş evsel atıksuyun başlangıç (t=0) karakterizasyonu.	30
Çizelge 3.6: Tip I ve Tip II BÇS (sırasıyla %1,37 ve %1,76) içeren saf suyun başlangıç (t=0) karakterizasyonu.	30
Çizelge 4.1: Arıtma süresince çKOİ konsantrasyonları ve giderim verimleri.	46
Çizelge 4.2: Reaktörlerdeki glikol oranları (%).	47
Çizelge 4.3: Tip II BÇS çalışmasında elde edilen biyogaz verimleri.	49
Çizelge 4.4: Arıtma süresince çKOİ konsantrasyonları (mg/L) ve giderim verimleri.....	55
Çizelge 4.5: Reaktörlerdeki glikol oranları (%).	59
Çizelge 4.6: Tip I BÇS çalışmasında elde edilen biyogaz verimleri.	60
Çizelge 4.7: Arıtma süresince çKOİ konsantrasyonları (mg/L) ve giderim verimleri.....	65
Çizelge 4.8: Reaktörlerdeki glikol oranları (%).	66
Çizelge 4.9: Tip I ve Tip II BÇS-saf su çalışmasında elde edilen biyogaz verimleri.....	67
Çizelge 4.10: Kesikli reaktör çalışmalarına ait tüm sonuçlar.	72



ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1: Anaerobik prosesin adımları.	7
Şekil 2.2: Anaerobik proseslerdeki karbon değişimi.	8
Şekil 2.3: Metanojenlerin reaktif aktivitelerinin (R) pH ile değişimi.	9
Şekil 2.4: Anaerobik proses hızının çürütücü ortam sıcaklığına göre değişimi.	10
Şekil 2.5: Askıda çalışan reaktör tipleri.	11
Şekil 2.6: Uçakların kanatlarında gözlenen buzlanma oluşumları.	13
Şekil 2.7: Uçağın kanadında görülen buzlanma.	13
Şekil 2.8: Buz çözme uygulaması.	15
Şekil 2.9: Kullanılmış BÇS'lerin toplandığı ızgara sistemi.	15
Şekil 2.10: Buz çözme işlemi sırasında kar yüzeylerinde BÇS birikimi.	16
Şekil 2.11: PG'nin anaerobik bozunma aşamaları.	19
Şekil 3.1: Çalışmada kullanılan Tip II ve Tip I BÇS numuneleri.	27
Şekil 3.2: Tip II BÇS – evsel atıksu çalışmasına ait düzeneğin şematik görünümü.	31
Şekil 3.3: Tip II BÇS – evsel atıksu çalışmasına ait bir görünüm.	32
Şekil 3.4: Tip I BÇS – evsel atıksu çalışmasına ait düzeneğin şematik görünümü.	33
Şekil 3.5: Çalışmada kullanılan refraktometre.	35
Şekil 3.6: Çalışmada kullanılan bazı ölçüm cihazları.	35
Şekil 4.1: BÇS=%0 reaktöründe zamana bağlı pH ve alkalinite değişimleri.	38
Şekil 4.2: BÇS=%1,8 reaktöründe zamana bağlı pH ve alkalinite değişimleri.	39
Şekil 4.3: BÇS içeriği %2,7 olan reaktördeki zamana bağlı pH ve alkalinite değişimi.	40
Şekil 4.4: BÇS içeriği %4,8 olan reaktördeki zamana bağlı pH ve alkalinite değişimi.	40
Şekil 4.5: BÇS içeriği %8,3 olan reaktördeki zamana bağlı pH ve alkalinite değişimi.	41
Şekil 4.6: BÇS içeriği %12,5 olan reaktördeki zamana bağlı pH ve Alkalinite değişimi.	41
Şekil 4.7: Farklı BÇS oranlarında işletilen reaktörlerde tKOİ giderimleri.	42
Şekil 4.8: Farklı BÇS oranlarında işletilen reaktörlerde çKOİ giderimleri.	42
Şekil 4.9: Kontrol (BÇS=%0) reaktöründe arıtma süresince gerçekleşen tKOİ ve çKOİ eğişimleri.	43
Şekil 4.10: BÇS=%1,8 reaktöründe arıtma süresince gerçekleşen tKOİ ve çKOİ değişimleri.	44
Şekil 4.11: BÇS=%2,7 reaktöründe arıtma süresince gerçekleşen tKOİ ve çKOİ değişimleri.	44
Şekil 4.12: BÇS=%4,8 reaktöründe arıtma süresince gerçekleşen tKOİ ve çKOİ değişimleri.	45
Şekil 4.13: BÇS=%8,3 reaktöründe arıtma süresince gerçekleşen tKOİ ve çKOİ değişimleri.	45
Şekil 4.14 BÇS=%12,5 reaktöründe arıtma süresince gerçekleşen tKOİ ve çKOİ değişimleri.	46

Şekil 4.15: Farklı BÇS oranlarında işletilen reaktörlerde UYA değişimleri.	47
Şekil 4.16: Reaktörlerdeki propilen glikol değişimleri.....	48
Şekil 4.17: Farklı BÇS (Tip II) oranlarında işletilen reaktörlerde arıtma süresinde toplam biyogaz üretimi.	49
Şekil 4.18: Farklı BÇS (Tip II) oranlarında başlangıç çKOİ konsantrasyonları ile biyogaz verimleri.	49
Şekil 4.19: BÇS=%0 reaktöründe pH ve alkalinite değişimleri.	50
Şekil 4.20: BÇS=%0,9 reaktöründe pH ve alkalinite değişimleri.	51
Şekil 4.21: BÇS içeriği %2,9 olan reaktördeki pH ve alkalinite değişimi.....	52
Şekil 4.22: BÇS içeriği %3,4 olan reaktördeki pH ve alkalinite değişimi.....	52
Şekil 4.23: BÇS içeriği %5,2 olan reaktördeki pH ve alkalinite değişimi.....	53
Şekil 4.24: BÇS içeriği %9,7 olan reaktördeki pH ve alkalinite değişimi.....	53
Şekil 4.25: Farklı BÇS oranlarında işletilen reaktörlerde tKOİ giderimleri..	54
Şekil 4.26: Farklı BÇS oranlarında işletilen reaktörlerde çKOİ giderimleri.	54
Şekil 4.27: Kontrol (BÇS=%0) reaktöründe arıtma süresince gerçekleşen tKOİ ve çKOİ değişimleri.	55
Şekil 4.28: BÇS=%0,9 reaktöründe reaktöründe arıtma süresince gerçekleşen tKOİ ve çKOİ değişimleri.	56
Şekil 4.29: BÇS=%2,9 reaktöründe reaktöründe arıtma süresince gerçekleşen tKOİ ve çKOİ değişimleri.	56
Şekil 4.30: BÇS=%3,4 reaktöründe reaktöründe arıtma süresince gerçekleşen tKOİ ve çKOİ değişimleri.	57
Şekil 4.31: BÇS=%5,2 reaktöründe reaktöründe arıtma süresince gerçekleşen tKOİ ve çKOİ değişimleri.	57
Şekil 4.32: BÇS=%9,7 reaktöründe reaktöründe arıtma süresince gerçekleşen tKOİ ve çKOİ değişimleri.	58
Şekil 4.33: Farklı BÇS oranlarında işletilen reaktörlerde UYA değişimleri.	59
Şekil 4.34: Reaktörlerdeki propilen glikol değişimleri.....	60
Şekil 4.35: Arıtma süresi boyunca gözlenen kümülatif biyogaz üretimi.	61
Şekil 4.36: Farklı BÇS (Tip I) oranlarında başlangıç çKOİ konsantrasyonları ile biyogaz verimleri.	61
Şekil 4.37: Tip I BÇS=%1,3 reaktöründe pH ve alkalinite değişimleri.	62
Şekil 4.38: Tip II BÇS=%1,7 reaktöründe pH ve alkalinite değişimleri.	63
Şekil 4.39: Tip I BÇS= %1,3 reaktöründe arıtma süresince gerçekleşen tKOİ ve çKOİ değişimleri.....	64
Şekil 4.40: Tip II BÇS= %1,7 reaktöründe arıtma süresince gerçekleşen tKOİ ve çKOİ değişimleri.	64
Şekil 4.41: Kesikli reaktörlerdeki tKOİ giderimleri.	65
Şekil 4.42: Kesikli reaktörlerdeki çKOİ giderimleri.	65
Şekil 4.43: Reaktörlerdeki propilen glikol değişimleri.....	66
Şekil 4.44: Tip I ve Tip II (sırasıyla %1,3 ve %1,7) BÇS – distile su çalışmasında arıtma süresi boyunca gözlenen kümülatif biyogaz üretimleri.	67
Şekil 4.45: çKOİ konsantrasyonları ile biyogaz verimleri.	68
Şekil 4.46: Tip I - saf su (%1,37 BÇS) reaktöründeki biyogaz karakteristiği.	68
Şekil 4.47: Tip II - saf su (%1,76 BÇS) reaktöründeki biyogaz karakteristiği..	69

BUZ ÇÖZÜCÜ SIVI İÇEREN ATIKSULARIN HAVASIZ ARITIMINDA BİYOĞAZ GERİ KAZANIMI İLE OPTİMUM GLİKOL ORANININ ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Havayolu ulaşımı, gelişen teknoloji ile birlikte günümüzde en fazla tercih edilen ulaşım seçeneği haline gelmiştir. Gerek insan (yolcu) gerekse yük taşımacılığı alanında, ekonomik ve turistik anlamda son derece kolaylık sağlayan havacılık sektörüne olan talep gün geçtikçe artmaktadır. Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK)'e ait havayolu ulaştırma istatistikleri incelendiğinde, 2002 yılında 376041 adet olan iç-dış hat toplam uçak trafiği, 2016 yılında 1452995 adet olarak rapor edilmiştir. Bu rapora göre, 14 yılda yaklaşık 4 kat artış görülmüş; gelecek yıllarda ise bu artış oranının daha da artacağı tahmin edilmektedir. Ancak, havayolu taşımacılığında gözlenen bu artışın, beraberinde havalimanlarından kaynaklanan kirletici miktarlarında da artışa neden olacağı öngörülmektedir. Özellikle, soğuk hava şartlarında uçuş güvenliğini sağlamak için kullanılan buz çözücü/buzlanma önleyici sıvılar çevre açısından önemli sorunlara sebep olmaktadır.

Buz çözücü sıvı (BÇS) uygulama işleminde dört tip sıvı kullanılmakta olup; bu sıvıların en temel bileşeni 'glikol'dür. Farklı tipte bulunan bu sıvılar arasındaki en temel fark, viskozite değeridir. Havalimanlarında en yaygın kullanılan BÇS çeşitleri olarak Tip I ve Tip II gelmektedir. Tip I sıvılar diğer tipte bulunan sıvılar ile karşılaştırıldığında daha düşük viskoziteye sahiptir. Tip I sıvılar yüzeyden daha hızlı akarlar ve nispeten daha kısa süreliğine koruma sağlarlar. Tip II sıvılar ise psedoplastik (pseudoplastic) yapıda olup; polimerik koyulaştırıcı madde içermektedir. Bu sebeple, Tip II sıvılar uçakların yüzeyinden hızlıca akmazlar ve çok daha uzun süre koruma sağlarlar. Bu sıvılar, uygulanmadan önce genellikle su ile karıştırılarak; yüksek sıcaklık ve basınç ile püskürtülürler. Mevcut uygulamada, sıcak su (55-80°C) ile seyreltikten sonra bu işlem için özel olarak ayrılmış yerlerde park halinde bekleyen uçaklara uygulanırlar. Bu işlemi takiben, havalimanlarında bulunan ızgaralar/kanallar vasıtasıyla taşınarak bir depolama tankı içerisinde biriktirilmektedir. Depolama tankının belirli bir süre sonra dolması ile birlikte belirli oranlarda evsel nitelikli atıksulara karışarak en yakın kentsel AAT'ye taşınabilmektedir. Ayrıca, yağın karların erimesiyle birlikte en yakında bulunan kanalizasyon hattına da karışabilen bu sıvılar nihayetinde kentsel AAT'lere ulaşmaktadır.

Ancak, BÇS ile kontamine olmuş bu atıksular, alıcı su ortamlarında ve kentsel Atıksu Arıtma Tesislerinde sorunlara sebep olmaktadır. BÇS ile kontamine olmuş atıksuların uygun arıtma yöntemi uygulanmadan doğaya deşarj edilmeleri halinde, sucul ortamlardaki çözünmüş oksijen (ÇO) miktarının tükenmesine ve ötrofikasyon oluşumuna neden olduğu bilinmektedir. Ayrıca, BÇS'lerin ihtiva ettikleri çeşitli katkı

maddelerinin, su ekosistemlerinde yaşayan bazı canlılar üzerinde toksik etki gösterdiği de görülmüştür. Bu sebeple, BÇS'ler ile kontamine olmuş atıksuların sürdürülebilir yöntemlerle arıtılması son derece önem arz etmektedir.

Farklı tipte ve farklı içerikte olan BÇS'ler, karıştıkları atıksuların biyolojik arıtmaları üzerinde de farklı etki göstermektedir. Ayrıca, bu sıvıların hangi oranda evsel atıksuya karışması gerektiği de bilinmelidir. Çünkü BÇS ile kontamine olmuş atıksuların KOİ konsantrasyonları önemli ölçüde artabileceğinden; biyolojik sistemlerin giriş akımlarında bu sıvıların karışım oranlarının bilinmesi AAT'lerin giderim verimlerinin önceden tahmin edilebilmesi açısından gereklidir. Örneğin, BÇS numunesinin temin edildiği bir havalimanında bulunan ve bu sıvıların kullanıldıktan sonra depolandığı bir tank içerisinden alınan numune örneklerinde toplam KOİ (tKOİ) konsantrasyonunun 95000 mg/L değerine kadar çıktığı görülmüştür.

Yapılan çalışmalar havalimanlarından kaynaklanan bu özel atıksuların sürdürülebilir bir şekilde yönetilmesi/arıtılması/bertarafı için havasız arıtma teknolojilerinin uygun olduğunu rapor etmektedir. Çünkü anaerobik (havasız) arıtma prosesleri ile bu tarz atıksuların yüksek organik madde içerikleri önemli ölçüde azalmakta ve havasız arıtma süresince yenilenebilir bir enerji kaynağı olan biyogaz eldesi de mümkün olmaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında; havaalanlarında uçuş güvenliğini sağlamak amacıyla kış aylarında uçakların yüzeilerine püskürtülen buz çözücü sıvıların neden olduğu yüksek kirlilik yüküne sahip atıksuların, farklı BÇS tiplerinde ve farklı oranlarda mezofilik sıcaklıkta (35°C) kesikli olarak işletilen anaerobik reaktörlerde arıtılabilirliği ile en uygun (optimum) BÇS oranları araştırılmıştır. Böylece, bu tür atıksuların gerçek ölçekte arıtılmaları sırasında havasız sistemlerde karşılaşılabilecek problemler ile bu tarz atıksuların biyogaz potansiyelleri de ortaya konmuştur. Uygun BÇS oranlarının belirlenmesinde, Tip I ve Tip II türündeki sıvıların evsel karakterde atıksuya ilave edilerek arıtılması sırasında gözlenen biyogaz verimleri ($m^3/kg \text{ } \dot{C}KO\dot{I}_{beslenen}$) kullanılmıştır. Tip I BÇS – evsel atıksu ve Tip II BÇS – evsel atıksu çalışması adıyla iki farklı düzenekte gerçekleştirilen kesikli çalışma kapsamında ayrıca, arıtma süresince propilen glikol (PG) oranlarında meydana gelen değişim de araştırılmıştır. Çalışmada ek olarak, evsel nitelikli atıksuyla yürütülen deneylerdeki verilere dayanarak; en uygun Tip I ve Tip II BÇS oranlarında distile su kullanılarak ayrı bir deney düzeniği (Tip I ve Tip II BÇS – saf su) kurulmuştur. Böylece, kontrol reaktörü olarak sadece BÇS'lerden kaynaklı arıtma performansları da ortaya konabilmiştir.

Bu tez çalışmasının ilk bölümünde, çalışmanın amaç, kapsam ve önemi, ikinci bölümünde ise anaerobik biyoteknoloji, BÇS ile kontamine olmuş evsel karakterde atıksuların havasız arıtımı, ülkemizde ve dünyada BÇS kullanımı hakkında mevcut durum ile konuyla ilgili çalışmalardan örneklerin verildiği bir literatür araştırması bulunmaktadır.

Üçüncü bölümde 'Materyal ve Yöntem' kısmı yer almakta olup, bu bölümde öncelikle iki tip BÇS (Tip I ve Tip II) ile gerçekleştirilen çalışmalarda kullanılan evsel nitelikli ham atıksuyun, kullanılan aşı çamurlarının ve BÇS'lerin karakterizasyonları sunulmuştur. Ayrıca, kesikli reaktörlerin işletme koşulları da yine bu bölümde detaylı olarak yer almaktadır. Analitik yöntemler ve kullanılan ekipmanlar da bu başlık altında bulunmaktadır.

Dördüncü bölüm olan 'Bulgular ve Değerlendirme' kısmında, üç set olarak işletilmiş kesikli reaktör düzeneklerinden elde edilen konvansiyonel parametreler (pH,

alkalinite, tKOİ-çKOİ giderimleri), biyogaz üretimleri, PG ve UYA değişimleri sunulmaktadır. Yine bu bölümde, tüm kesikli çalışma sonuçlarının birlikte değerlendirildiği ve kıyaslandığı bir kısım da yer almaktadır.

Çalışmanın ‘Sonuç ve Yorumlar’ kısmında ise tüm bulgulardan elde edilen sonuçlar özetlenmiş ve genel değerlendirmeler yapılmıştır.

Bu çalışma sonuçları belirli bir orana kadar BÇS ile kontamine olmuş evsel atıksuların kesikli olarak işletilen havasız reaktörlerde arıtılması durumunda yüksek biyogaz üretimlerinin gerçekleştiğini ortaya koymuştur. Tip I BÇS – evsel atıksu çalışmasının sonuçlarına göre en yüksek biyogaz verimi, BÇS oranı %0,9 olan reaktörde yaklaşık 0,229 m³/kg çKOİ_{beslenen} olarak bulunmuştur. Tip II BÇS – evsel atıksu çalışmasında ise gözlenen en yüksek biyogaz verimi ve çKOİ giderimi, BÇS oranı %1,8 olan reaktörde, sırasıyla yaklaşık 0,265 m³/kg çKOİ_{beslenen} ve %63 olarak elde edilmiştir. Tip I ve Tip II BÇS ile gerçekleştirilen çalışma sonuçları PG içeriklerinde ise anlamlı değişimler göstermemiştir. Bunun yanında, BÇS oranının \geq %3 olduğu reaktörlerde biyogaz verimlerinde önemli bir düşüş gerçekleşmiş; bunun sebebi olarak da reaktörler içerisindeki yüksek organik yüklemelerden dolayı UYA artışı ile birlikte gözlenen pH düşüşünün metanojenler üzerinde yarattığı inhibisyon etkisi olduğu söylenilebilmektedir. Distile (saf) su kullanılarak sadece Tip I %1,37 ve Tip II %1,76 BÇS ilavesiyle hazırlanan reaktörlerin işletimi 67 gün sürmüş olup, biyogaz verimleri; Tip I için 0,238 m³/kg çKOİ_{beslenen} ve Tip II için 0,169 m³/kg çKOİ_{beslenen} olarak elde edilmiştir. Böylece, çalışma sonuçları, bu özel atıksuların havasız arıtılmaları sırasında yenilenebilir bir enerji kaynağı olan biyogaz potansiyelini ortaya koymuştur. Ancak, havalimanlarında bulunan ızgaralar/kanallar vasıtasıyla belirli oranlarda evsel nitelikli atıksulara karışarak en yakın kentsel AAT’ye taşınabilen bu sıvıların %1-2 oranına kadar anaerobik sistemlerin işletilmelerinde sorun yaratmayacağı; %2 BÇS oranı üzerinde ise biyogaz verimi açısından önemli işletme sorununa sebep olacağı belirlenmiştir.



INVESTIGATION OF OPTIMUM GLYCOL RATIO AND BIOGAS RECOVERY DURING ANAEROBIC TREATMENT OF THE WASTEWATERS CONTAMINATED WITH AIRCRAFT DE-ICING FLUID

SUMMARY

Airway transportation has become the most preferred transportation option today with the development in technology. In both human (passenger) and cargo transportations; the demand for the aviation sector is increasing day by day because of its economic benefits and comfort. When air transportation statistics from Turkish Statistical Institute (TUIK) are examined, total domestic and international traffic was reported as about 376.041 in 2002 and about 1.452.995 in 2016. According to this, about 4-fold increase was observed in 14 years and it is estimated that this increase rate will be higher in the coming years. But there are disadvantages as well as the advantages of the air transportation industry. It is predicted that this increase in air transportation will lead to an increase in the amount of the pollutants occurred at the airports. Especially, de-icing/anti-icing fluids used to provide flight safety in cold weather conditions are causing significant environmental problems.

Icing problem, one of the situations that threatens flight safety, became an important issue after an accident of a flight in March 1992 in New York City during takeoff. Following this accident, the Federal Aviation Administration (FAA) introduced strict standards for de-icing operations. Ice formation can affect flight mechanics during aircraft landings and take-offs. Therefore, when temperature values are observed at 0°C or below and when precipitation events such as snow, sleet, and frost fog occur, deicing operations should be applied to the aircrafts.

Aircraft Deicing Fluids (ADF) are generally contain with propylene glycol (PG) or ethylene glycol (EG). Propylene glycol is widely preferred since it has been found in the past years that ethylene glycol was toxic to mammals. There are four types of fluids that are used in the de-icing application process. The main difference between these different types of fluids is their viscosity values. Most preferred types of ADF at the airports are Type I and Type II. Type I fluids have lower viscosity compared to other types of fluids. Type I fluids flow away faster from the surface of the aircrafts and they provide relatively short protection. Type II fluids are in pseudoplastic form and they contain the polymeric thickener. For this reason, Type II fluids do not flow away quickly from the surface of the aircraft and they provide much longer protection.

De-icing operation takes approximately 20 minutes and nearly ≥ 4000 liters ADF might be spent during this operation depending on the size of the aircraft. ADF is supplied in pure (concentrated) form from the related companies. These fluids are sprayed under pressure immediately after diluted with hot water (55-80°C). Following this operation, ADFs are discharged through the grids/channels found in the special parking areas at the airports (de-icing pads) and the spent ADF is commonly stored in a storage tank. After a certain period, these ADF storage tanks need to be emptied/cleaned. Hence,

they might contaminate domestic wastewaters and they might reach to the nearest municipal Wastewater Treatment Plant (WWTP) at certain ratios. In addition, these fluids might also reach to the sewerage system due to snow melting and runoff.

However, domestic wastewater when contaminated with ADF causes serious environmental problems in receiving water bodies as well as in municipal WWTPs. It is reported that such wastewaters will deplete DO amount and cause eutrophication. It was also reported that the various additives in ADF might have toxic effects on some living organisms in aquatic ecosystems. Therefore, it is very important to treat/manage/dipose the wastewaters contaminated with ADF by sustainable methods.

Various types of ADF might have different effects on the biological treatment processes at WWTPs. Besides, the ratio of ADF in domestic wastewater should be determined before it reaches to municipal WWTP because Chemical Oxygen Demand (COD) concentrations of domestic wastewater contaminated with ADF could be increased significantly. Hence, it is necessary to know the mixing ratios of these fluids in the influents of the biological systems of WWTPs. For example, in the samples taken from a storage tank at an airport, the total COD (tCOD) concentration was measured up to 95000 mg/L.

It is reported that the most suitable treatment method for these wastewaters with such high COD concentrations is anaerobic treatment. With this treatment technology, wastewaters containing high organic pollution loads can be treated at lower costs compared to aerobic treatment methods. During anaerobic treatment, it is also possible to recover biogas, which is a renewable energy source and which makes this treatment method relatively sustainable as compared to the energy-consuming treatment technologies. It is also reported that anaerobic treatment technologies are appropriate for the sustainable management/treatment/disposal of these special wastewaters generated at the airports. According to previous studies on the anaerobic treatment of wastewaters containing glycol at high concentrations, about 0.3 m³/kg COD biogas yield with 77% methane content could be obtained.

Within the scope of this thesis; anaerobic treatability and biogas yield of the domestic wastewater having about 0,9-12,5% ADF were investigated in anaerobic batch reactors operated at mesophilic temperature (35°C). Moreover, optimum (appropriate) ADF ratios of Type I and Type II ADF were determined in the domestic wastewater by the biogas yields (m³/kg sCOD_{feed}) obtained during anaerobic treatment. Within the scope of the study, which was carried out in two different parts, namely Type I – domestic wastewater and Type II ADF – domestic wastewater studies, the change in the ratio of propylene glycol (PG) during anaerobic treatment was also comparatively investigated. In addition, another experimental setup with only distilled water (Type I – distilled water and Type II – distilled water) at the most appropriate ADF ratios was conducted based on the data from the experiments carried out with domestic wastewater. Hence, the operational problems that might be encountered in field-scale anaerobic systems treating such special wastewaters and their biogas potentials could be foreseen.

In the first part of this thesis study, the purpose, scope and the importance of the study are explained. In the second part, there is a detailed literature survey for anaerobic biotechnology, anaerobic treatment of wastewaters contaminated with ADFs, current status of ADFs in Turkey and in the world, and the studies related to this subject.

In the third section, 'Material and Methods' part is presented. In this section, especially characteristics of the raw domestic wastewater, inoculums, and two different types of ADF (Type I and Type II) are presented. In addition, operational conditions of the batch reactors are presented in detail. Analytical methods and the equipments used throughout the study are also included in this section.

In the 'Results and Discussion' part in the fourth chapter; the findings of the study are presented evaluating the changes in the conventional parameters (pH, alkalinity, tCOD, sCOD, VFA) as well as in biogas productions and in PG are presented. Moreover, overall evaluation and comparison of the results for all batch studies are also available in this part.

In the 'Conclusion and Recommendation' section of the study; the results were comparatively discussed for two types of ADF (Type I and Type II). Accordingly, it was observed that high biogas productions could be achieved if domestic wastewater is contaminated with ADF up to a specific ratio in anaerobic batch reactors. The highest biogas yield in the Type I ADF – domestic wastewater study was found approximately $0.23 \text{ m}^3/\text{kg sCOD}_{\text{feed}}$ in the reactor with 0,9% ADF ratio. In Type II ADF – domestic wastewater study; the highest biogas yield and sCOD removal were obtained as approximately $0.26 \text{ m}^3/\text{kg sCOD}_{\text{feed}}$ and 63%, respectively in the reactor with 1,8% ADF ratio. Thus, 1-2% of Type I and Type II ADFs in domestic wastewater would not cause meaningful problems during the operation of anaerobic systems if these special wastewaters reach to the nearest municipal WWTP through the grids/channels at the airports or through runoff due to snowmelt. However, a significant reduction in the biogas yields occurred at reactors with ADF ratio $\geq 2\%$. This might be due to the fact that the decrease in pH with the increase of VFAs occurred due to high organic loadings in the reactors and this could cause an inhibition effect on the methanogenic microorganisms. The operation of the reactors prepared with Type I %1,371 and Type II %1,764 ADF added in distilled water lasted for 67 days. In this scope, the biogas yields were obtained as, $0,238 \text{ m}^3/\text{kg sCOD}_{\text{feed}}$ for Type I and $0,169 \text{ m}^3/\text{kg sCOD}_{\text{feed}}$ for Type II. The results of Type I and Type II ADF studies did not show meaningful changes in PG content at the end of the incubation period when compared to the PG ratios at the first operating day. All of these findings are summarized and recommendations were given in the fifth section of this study.



1. GİRİŞ

Organik maddelerin havasız çürüme sonucu metan gazı ürettiği 1700'lü yıllardan beri bilinmektedir. Ancak havasız arıtma metodunun ilk tam ölçek uygulaması, Fransız Cosmos' dergisinde 1881-1882 yılları arasında Moigno tarafından belirtilmiş olan, daha çok fosseptik tankına benzeyen ve hava geçirmeyen bir hazne olmuştur. Bu modelin bir benzeri de 1895 yılında İngiltere, Exeter'de Donald Cameron tarafından 230 m³/gün atık arıtacak şekilde modellenmiştir ve uygulamada tanklardan toplanan gazlar Exeter şehrinin atık bertarafı işlemlerinde ısıtma ve ışıklandırmada kullanılmıştır (McCarty, 2001).

Atılan bu ilk adımlar sonrasında havasız arıtmaya ilgi giderek artmıştır. Arıtma yönteminin aşılması güç olan bazı dezavantajları da 1970'li yıllarda Lettinga'nın katkılarıyla aşılmış ve araştırmacıların dikkatini tekrar havasız arıtmaya yöntemine çekmiştir (McCarty, 2001).

Lettinga'nın keşfinden günümüze kadar olan sürede de havasız arıtma üzerinde birçok çalışmalar yapılmış ve yeni teknolojiler elde edilmiştir. Havasız arıtmanın araştırmacıların ilgisini üzerinde tutabilmesinin nedenlerinden biri de kirlilik yükü çok yüksek atıkları, havalandırılmalı arıtma sistemlerine görece olarak daha düşük maliyetli arıtabilmesidir. Endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan atıkların arıtımında, genelde ilk adım olarak havasız arıtma sistemlerinin tercih edilmesi bu nedendir.

Havayolu ulaşımı/taşımacılığı sektöründe, endüstriyel bir üretim gerçekleşmemesine rağmen, uçaklara uygulanan buz çözme işlemleri esnasında ortalama 87.700 mg/L BOİ₅ konsantrasyonuna sahip atıksu oluşumu gerçekleşmektedir (Zitomer ve Tonuk, 2003).

Bu işlemler, soğuk hava koşullarında meydana gelen, uçakların yüzeyindeki buzlanma, don, kar oluşumunu gidermek için yapırlar ve havacılık sektöründe uçuş güvenliğinin sağlanması açısından büyük önem taşımaktadırlar.

Türkiye İstatistik Kurumu'na ait istatistiksel veriler, 2002 yılında 376.041 adet olan iç-dış hat toplam uçak trafiğinin, 2009 yılında 788.469 adet, 2016 yılında 1.452.995 adet

olduğunu göstermektedir (TUIK, 2017). Uçuş sayısındaki bu artış, buz çözücü sıvı (BÇS) kullanımını da arttırdığından, bu karakteristiğe sahip atıksuların sürdürülebilir yöntemlerle arıtılması üzerine çalışmaların yapılmasını gerektirmektedir.

Bu çalışmada; Tip I ve Tip II türünde buz çözücü sıvıların, anaerobik kesikli reaktörlerde arıtılabilirliği ve arıtım sırasında elde edilen biyogaz verimleri (m^3/kg $\text{çKOİ}_{\text{beslenen}}$) karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi

Havacılık sektöründe son yıllarda yaşanan hızlı gelişme sonucunda, BÇS ile kontamine olmuş evsel atıksular, kentsel atıksu arıtma tesislerinin arıtma verimlerini olumsuz etkilemektedir. Ayrıca bu atıksuların arıtılmadan doğaya deşarj edilmeleri durumunda başta sucul ekosistemlere olmak üzere çevre üzerinde son derece zararlı etkiler gözlenebilmektedir. Bu sebeple, bu sıvıların karışıkları atıksuların daha sürdürülebilir yöntemlerle arıtılarak kaynağında yönetilmeleri gün geçtikçe önem arz etmektedir. Ayrıca, buz çözücü sıvıların ne oranda evsel atıksuya karışması gerektiği de önceden bilinmelidir. Çünkü bu sıvılar ile kontamine olmuş atıksuların KOİ konsantrasyonları önemli ölçüde artabileceğinden; biyolojik sistemlerin giriş akımlarında bu sıvıların karışım oranlarının bilinmesi AAT'lerin giderim verimlerinin önceden tahmin edilebilmesi açısından gereklidir (Cornell ve diğ., 2000). Bunun dışında; dünya genelinde farklı tipleri bulunan buz çözücü sıvıların biyolojik sistemler üzerindeki etkileri de farklı olabilir. Bu sebeple, buz çözücü sıvılar ile kontamine olmuş evsel karakterde atıksular özel atıksular olup; detaylı araştırma çalışmalarına ihtiyaç duyulmaktadır. Yapılan çalışmalarda BÇS içeren atıksuların havasız reaktörlerde arıtımında başarılı sonuçlar alınmıştır. Bu atıksuların yüksek organik içeriklerinden dolayı havasız reaktörlerde arıtımı oldukça sürdürülebilir bir yaklaşım olup; yenilenebilir bir enerji kaynağı olan biyogaz oluşumuna da olanak sağlamaktadır. Bu bağlamda, tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de özellikle kış aylarında havalimanlarında yapılan buz çözücü (de-icing) uygulaması sonrasında ortaya çıkan yüksek KOİ içerikli bu özel atıksuların minimum maliyet, maksimum enerji verimliliği ve en uygun teknoloji ile bertarafı hedeflenmelidir.

1.2 Amaç ve Kapsam

Bu tez çalışmasının amacı; farklı tipte BÇS (Tip I ve Tip II) ile kontamine olmuş evsel nitelikli atıksuların havasız arıtılabilirliği ile yenilenebilir bir enerji kaynağı olan biyogaz potansiyelinin karşılaştırmalı olarak araştırılmasıdır. Çalışmada ayrıca, evsel atıksuların arıtıldığı ve mezofilik (35°C) sıcaklıkta işletilen havasız reaktörler içerisinde olması gereken uygun BÇS oranları ile glikol içeriklerindeki değişimin de araştırılması amaçlanmaktadır.

Çalışma kapsamında, havalimanlarında oluşan evsel karakterde atıksuların, yüksek organik madde (KOİ) içerikli BÇS ile belirli oranlarda seyreltilerek; anaerobik (havasız) reaktörlerde arıtılabilirliği ile biyogaz üretimi araştırılmıştır. Bu kapsamda öncelikle, İstanbul'da bulunan bir havalimanından temin edilen evsel karakterde atıksu numunesine %0,9-12,5 gibi geniş bir aralıkta ve farklı tipte (Tip I ve Tip II) BÇS ilave edilmiştir. Bunu takiben, bu atıksular anaerobik granül çamur ile aşılınmış laboratuvar ölçekli mezofilik (35°C) havasız reaktörlerde kesikli işletme şartları altında arıtılmıştır. Havasız arıtma sırasında konvansiyonel parametrelerin yanında propilen glikol oranındaki değişim de araştırılmış ve şişeler içerisinde üretilen biyogaz verileri yardımıyla reaktörlerin izin vereceği BÇS konsantrasyonları ortaya konmuştur. Böylece, optimum işletme şartları ile gerçek ölçekli uygulamalarda bu sıvıların (propilen glikol) karışıkları atıksularda inhibisyona sebep olmayacak oranları iki farklı tipte BÇS (Tip I ve Tip II) ile karşılaştırmalı olarak ortaya konabilmiştir.

Çalışmada ayrıca, evsel karakterde atıksuyla kurulan reaktörlerden elde edilen verilere dayanarak biyogaz verimi ($m^3/kg \text{ } \dot{c}KO\ddot{I}_{beslenen}$) açısından en uygun BÇS oranları kullanılarak yalnızca distile su ilavesiyle bir deney düzeneği daha kurulmuştur. Böylece, evsel atıksuyun etkisi olmadan sadece Tip I ve Tip II BÇS'lerin havasız arıtımı esnasında elde edilen biyogaz verimleri belirlenmiştir.



2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1 Anaerobik Biyoteknoloji

Anaerobik arıtma genel hatlarıyla, oksijensiz ortam koşullarının sağlanarak, organik atıkların bir takım biyolojik işlemlerle parçalanıp, metan (CH₄), karbonbioksit (CO₂), amonyak (NH₃) ve hidrojen sülfür (H₂S) gibi bileşenlere dönüşmesi olarak tanımlanabilir (Öztürk, 1999).

Bu arıtma metodu; anaerobik koşullarda, mikrobiyal organizmalar tarafından organik maddelerin bozunması ve stabilizasyonu esnasında bir yenilenebilir enerji türü olan biyogazın üretilmesine olanak sağlayan bir teknolojidir (Chen ve diğ., 2008).

Günümüzde enerji üretiminin %80'i fosil yakıtlardan elde edilmekte ve sera gazı gaz emisyonlarının oluşmasına neden olmaktadır. Birçok kurum ve araştırmacı yenilenebilir enerji üzerine araştırmalar yapmakta ve enerji üretimini sürdürülebilir hale getirmeyi amaçlamaktadır (Najafi ve diğ., 2011).

Anaerobik arıtma genel hatlarıyla, hidroliz, asit üretimi, asetat üretimi ve metan üretimi olarak dört aşamada gerçekleşmektedir.

Bu adımlarda dört ana grup mikroorganizma rol almaktadır. Bunlar:

- I. Yağlar, polisakkaritler, proteinler ve nükleik asitler gibi çözünmeyen ve yüksek moleküler ağırlıklı bileşenleri çözünebilen organik maddelere dönüştüren- hidrolize eden- hidroliz mikroorganizmaları.
- II. Hidroliz aşamasında üretilmiş olan maddeleri tüketirken uçucu yağ asiti (UYA) ve alkol üretimi yapan asidojenik mikroorganizmalar.
- III. Üretilen uçucu yağ asitlerini kullanarak, karbondioksit ve hidrojen gazı yanında, ağırlıklı olarak asetik asit üreten asetojen mikroorganizmalar.
- IV. Üretilen asetat ve hidrojeni kullanarak metan üreten metanojenik mikroorganizmalar.

Anaerobik koşulların sağlanması son derece önemli olması ve bu dört farklı grup mikroorganizmanın koordine bir şekilde çalışmasının gerekliliği anaerobik teknolojiyi karmaşık bir proses haline getirmektedir (Appels ve diğ., 2008).

2.1.1 Hidroliz

Arıtmanın ilk aşaması olan ve hücre dışı enzimler tarafından gerçekleştirilen bu süreçte, karmaşık yapılı karbonhidrat, protein ve yağ bileşenleri, daha basit ve küçük yapılı uzun zincirli yağ asitlerine, monosakkaritlere ve aminoasitlere ayrıştırılırlar (Vavilin ve diğ., 2008).

Kompleks organik maddelerin katalizi; lipazlar, amilazlar, nükleazlar ve proteinazlar gibi hücre dışı enzimler yardımıyla gerçekleştirilir. Karbonhidratlar basit şekerlere, proteinler amino asitlere parçalanırlar. Yağların hidrolizi sonucunda ise uzun zincirli yağ asitleri ve gliserol ürünleri oluşur (Show ve diğ., 2010).

2.1.2 Asit üretimi

İkinci aşama olan asit üretimi aşamasında organik maddeler asit üretici mikroorganizmalar tarafından uçucu yağ asitlerine dönüştürülür. Genel olarak çözünür aminoasitler ve şekerleri kullanan mikroorganizmalar ürün olarak organik asitler, karbondioksit, hidrojen, amonyak ve alkollerini oluştururlar. Genellikle karmaşık anaerobik proses yapısının en çabuk gerçekleşen adımı olmakla beraber enerji üretimiyle sonuçlanan da ilk adımıdır (Vavilin ve diğ., 2008; Show ve diğ., 2010).

Asit üretici mikroorganizmaların son ürünleri çevresel koşullara(örneğin: Hidrojen kısmı basıncı) bağlı olarak değişebilmektedir. Düşük hidrojen kısmı basıncı asetat-karbondioksit-hidrojen oluşumuna fayda sağlarken, yüksek hidrojen kısmı basıncı laktat, etanol, propiyonat ve diğer daha büyük yapılı organik asitlerin oluşumuna fayda sağlamaktadır (Show ve Lee, 2017).

2.1.3 Asetik asit üretimi

Anaerobik arıtım işlemi genellikle üç adım olarak ele alınır, ama asetat üretimi, asit üretiminden ayrı bir başlık halinde de ele alınabilir. Bu adımda mikroorganizmalar tarafından, asit üretimi esnasında ortaya çıkan organik asitler kullanılarak, asetat ve hidrojen elde edilir. Mikroorganizmalar, hidrojen üreten asetojenler ve hidrojen tüketen asetojenler olarak iki grupta incelenebilir. Hidrojen üreten asetojenler organik

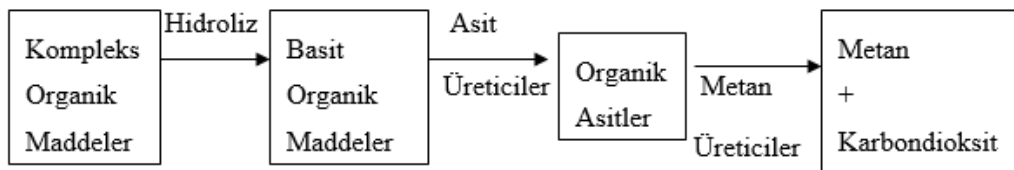
asit, alkol, ve bir takım aromatik bileşenleri asetat ve karbondioksite dönüştürürler. Diğer grup olan hidrojen tüketen mikroorganizmalar ise karbondioksit ve hidrojeni kullanarak asetat oluşturmaktadırlar ancak 40°C sıcaklıkta üretilen toplam asetatın sadece %1-%2'sini üretebilmektedirler (Show ve Lee, 2017).

2.1.4 Metan üretimi

Son adım olan metan üretimi Archeobacteria grubunun üyesi metanojenik bakteriler tarafından gerçekleştirilir. Metanojenik bakteriler iki ana grupta tanımlanmıştır. Birinci grupta Methanobacteriaceae, Methanothermaceae, Methanococcaceae, Methanomicrobiaceae ve Methanoplanaceae ailelerinin türleri bulunur. Bu türler karbondioksit ve hidrojeni indirgeyerek metan oluştururlar. İkinci grupta ise Methanosarcinaceae ailesine ait türler bulunup, bu türler, metan üretmek için, asetat, metilamin veya metanollerini kullanırlar (Show ve Lee, 2017).

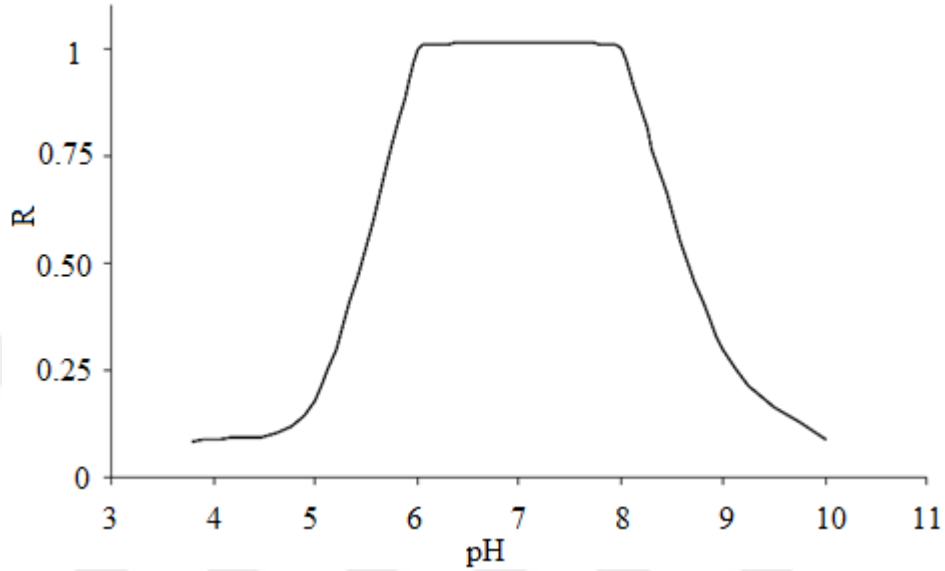
Üretilen metanın yaklaşık olarak %30'u H₂ ve CO₂'den, %70'i ise asetik asidin parçalanmasından oluşur. Hidrojenden oluşturulan metan gazı, hidrojenin elektron verici ve karbondioksitin elektron alıcı olarak kullanılması ile gerçekleştirilir. Asetattan oluşturulmasında ise; asetatın, metil grubundan metanın ve karboksil grubundan da karbondioksitin oluşması ile gerçekleşmektedir. Bu karmaşık ve kendi aralarında etkileşim halinde olan prokaryotik organizmalar literatürde asit bakterileri ve metanojenler (arkeler) olarak tanımlanmaktadır (Özgün ve diğ., 2017).

Yavaş büyüme hızlarından dolayı asetotrofik bakteriler, asetik asidin toksik seviyelere kadar birikip sistemin inhibe olmasına neden olabilirler. İlk üründen metan üretimine kadar olan anaerobik prosesin, genel ilerleyişi açısından bakıldığında asetatın metana bozunması adımı hız limitleyici faktördür. Fakat, karmaşık yapıya polimer ve yağları barındıran substratlarda, proses hızını limitleyen adımın hidroliz olabileceği öngörülebilir. Anaerobik proses adımları Şekil 2.1'de gösterilmiştir (Show ve Lee, 2017).



Şekil 2.1: Anaerobik prosesin adımları.

H₂S ve amonyağın çürütücüde iyonize veya iyonize olmamış halde bulumaları da pH'a bağlı olarak değişmektedir. Asidik aralıklarda inhibe edici etki gösterebilen iyonize olmamış H₂S sistemi domine edebilmektedir. Yüksek pH aralıklarında ise iyonize olmuş amonyak (NH₄⁺) iyonize olmamış formuna baskın gelmektedir (Khanal ve diğ., 2017).



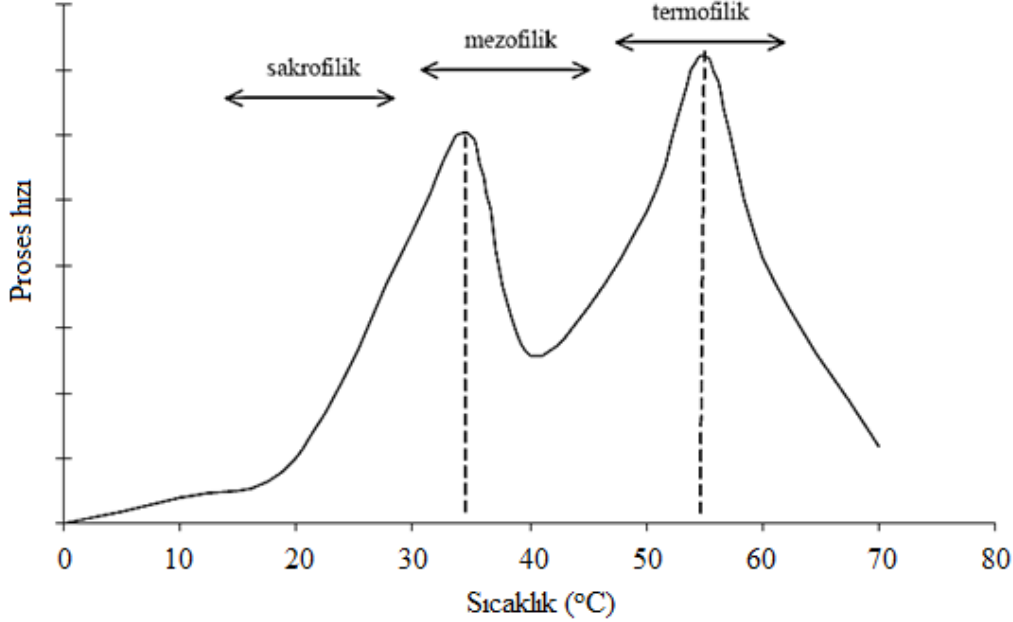
Şekil 2.3: Metanojenlerin reaktif aktivitelerinin (R) pH ile değişimi.

- Sıcaklık

Sıcaklık anaerobik çürütme prosesinde en önemli etken olarak kabul görmektedir. Anaerobik sistemler üç farklı sıcaklık sınıfına göre işletilebilir. Bunlar sakrofilik (<20°C), mezofilik (25-40°C) ve termofilik (>45°C) olarak alandırılan sıcaklık sınıflarıdır (Öztürk ve diğ., 2017; Özgün ve diğ., 2017).

Asit üreten mikroorganizmalar metabolik hız bakımından, sıcaklık değişimlerinden metanojenlere göre daha az etkilendikleri için, sistem düşük sıcaklıkta çalıştırıldığında uçucu asit konsantrasyonlarında artış yaşanabileceği deneyimlenmiştir. UYA konsantrasyonu, çürütücüdeki tampon kapasitesini aştığında pH miktarında düşüşler yaşanabilir ve proses stabilitesi ve işleyişi üzerinde olumsuz etkiler doğurabilmektedir. Termofilik aralıklarda da yine asit üreten mikroorganizmaların metanojenlere oranla daha hızlı büyüebilmesi ve baskın tür olması sonucunda asit birikmesi nedeniyle sistemde inhibisyon riski oluşabilir (Lin ve diğ., 2017; Özgün ve diğ., 2017).

Şekil 2.4'te Çürütücünün ortam sıcaklığı ve anaerobik prosesin hızı arasındaki ilişki gösterilmiştir (Özgün ve diğ., 2017). Anaerobik proses hızının 35°C ve 45°C noktalarında en yüksek değerlerde olduğu görülmektedir.



Şekil 2.4: Anaerobik proses hızının çürütücü ortam sıcaklığına göre değişimi.

- İnhibe edici ve toksik maddeler

Giriş atıksuyunda bulunan veya anaerobik çürütme sırasında açığa çıkan, ağır metaller, halojenli bileşikler, siyanür, fenol, amonyak, sülfid ve uzun zincirli yağ asitleri belirli konantrasyonların üstünde olmaları durumunda sistemi inhibe edici etki göstermektedirler (Khanal ve diğ., 2017).

Örneğin, evsel atıksularda bulunan sülfat iyonları havasız arıtım sırasında sülfür iyonlarına dönüşür. Sülfür iyonlarının havasız arıtımı inhibe etmesi yanı sıra, arıtma ekipmanlarında korozyona ve kokuya yol açması sebebiyle, sülfat parametresi atıksuların havasız ayrıştırılması sırasında dikkatle izlenmelidir (Özgün ve diğ., 2017).

- Organik yükleme hızı

Aşırı yüklenme durumunda bütün arıtma metodlarında olduğu gibi havasız kesikli reaktörlerde de arıtma verimlerinde düşüş gözlemlenmektedir. Yüksek substrat konantrasyonları hüdrejen üretimini arttırabilir fakat substrat yüklenmesi eşik değerini geçtiğinde reaktörlerde inhibisyon oluşabilmektedir. Lin ve diğ. (2017) genel

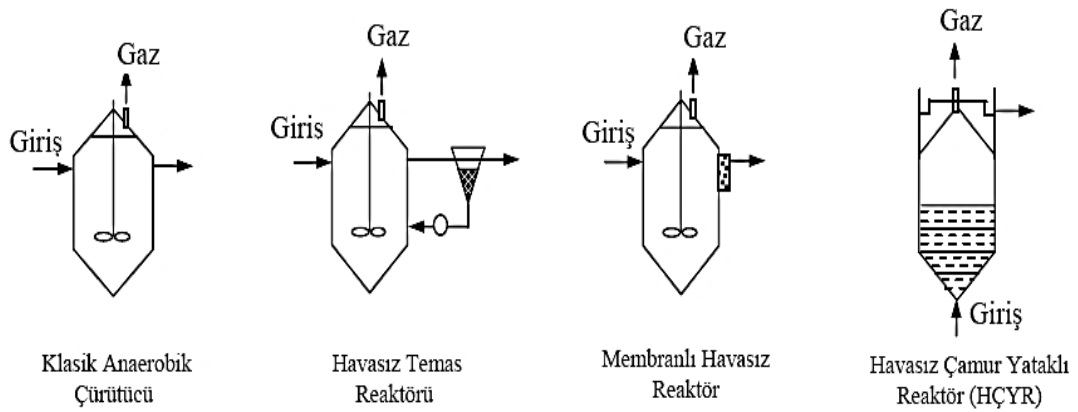
olarak iyi bir biyogaz üretim verimi elde edilebilecek substrat beslemesinin 40 g KOİ/L'den az olması gerektiğini belirtmiştir.

2.1.6 Anaerobik arıtma sistemleri

Anaerobik reaktörler hava ile temas engellenerek, üst kısımları kapalı olarak inşa edilirler. Reaktör içerisindeki karışım, atıksuyun beslenmesi, biyogaz hareketi veya geri devri, karıştırıcılar veya çamurun geri devredilmesi yoluyla sağlanır. Reaktör, ayrışmanın daha hızlı ve tam olması için ısıtılır. Bu işlem için gerekli olan enerji, reaktörde üretilen biyogazdan sağlanabilir. Yaygın olarak kullanılan yüksek-hızlı, askıda çoğalma prensibiyle çalışan havasız reaktörler Şekil 2.5'te verilmiştir. Verilen anaerobik reaktörlerin hepsinde sıvı-katı-gaz fazlarının birbirlerinden ayrılması amaçlanmaktadır (Özgün ve diğ., 2017).

Başlıca askıda çoğalan sistemler:

- Klasik anaerobik çürütücüler
- Anaerobik temas reaktörleri
- Membranlı anaerobik reaktörler
- Anaerobik çamur yataklı reaktörler



Şekil 2.5: Askıda çalışan reaktör tipleri.

Klasik anaerobik çürütücüler; geri devir yöntemi barındırmayan, tam karışımli reaktörlerdir. Geri devirsiz oldukları için, bu sistemlerin çamur yaşı hidrolik bekleme süresine eşittir. Yavaş çoğalan metanojenik mikroorganizmaların sistemden yıkanmaması en az 10 günlük çamur yaşı esas alınarak işletilmelidirler. Bu sebepten dolayı genellikle 15-20 günlük hidrolik bekleme sürelerinde işletilirler ve dolayısıyla, reaktör hacimleri büyüktür. Hacmin büyüklüğü ve çıkış suyundaki askıda katı madde

konsantrasyonunun yüksek olabilmesi bu sistemlerin dezavantajlarından (Özgün ve diğ., 2017).

Anaerobik temas reaktörleri klasik anaerobik çürütücülere çöktürme tankı ilave edilmesi sonucu geliştirilmiştir. Çökeltme sonucu sisteme geri devir yapılabilmesi mümkün olur. Bu durum daha uzun çamur yaşlarında işletilebilmelerine olanak sağlar ve dolayısıyla reaktörlerin, hidrolik bekleme süreleri azaldığından hacimleri de küçülebilmektedir (Öztürk, 2007).

Membranlı anaerobik reaktörlerde, yine tam karışım prensibine göre çalışmakta olan bir reaktörün, çökeltim tankı yerine ultrafiltrasyon birimleri kullanılmasıyla arıtma gerçekleştirilir. Membran tarafından tutulan biyokütle sisteme geri döndürülerek çamur yaşı istenilen seviyede tutulur (Öztürk, 2007).

2.1.7 Tam karışımli anaerobik reaktörler

Bu tip reaktörlerde homojen bir karışım gerçekleştirilir ve geri devir özelliği bulunmaz. Bu durum çamur yaşı ve hidrolik bekletme süresinin birbirlerine eşit olmasına neden olur. Çoğalma hızı, diğer adımlardaki mikroorganizmalara oranla oldukça yavaş olan metanojenik arkelerin yıkanmasını önlemek için çamur yaşı en az 10 gün olmalıdır. Genellikle bu süre, pratikte 15-20 gün olarak uygulanır.

Atığın çürütüldüğü kısım mekanik bir karıştırıcı kullanılarak sürekli karıştırılır. Bu eylemin sonucunda, gaz yüzeye yükselir ve yüzeyde curuf tabakası oluşumu engellenir. Oluşan biyogaz reaktörün boş hacminde biriktirilir. Isıtma işlemi reaktörün bütününe veya sadece reaktöre beslenecek olan substrata uygulanabilir (Metcalf ve Eddy, 1972).

2.2 Buz Çözücü Sıvılar

Uçuş güvenliğini tehlikeye sokan durumlardan biri olan buzlanma sorunu, 1992 yılının Mart ayında, New York'ta kalkış esnasında yaşanan bir kaza sonrası gündeme gelmiştir. Üzücü olayı takiben, Federal Havacılık Kurulu (FAA) tarafından uçuş güvenliğini arttırmak amacıyla, buzlanma giderme/buz oluşmasını engelleme işlemlerine yönelik katı standartlar getirilmiştir (Tham ve Kennedy, 2004).

Buzlanma oluşumları uçağın manevra kontrol noktalarında pürüzlenmelere neden olur. Bu noktalarda oluşan, 0,40 mm kalınlığındaki buzlanma-kaynaklı pürüzlülük dahi, uçağın iniş veya kalkış anlarındaki uçuş mekaniklerini etkileyebilmektedir (Johnson, 2005).

Bu sebeple uçakların yüzeylerinde buzlanmanın oluşabileceği; 0°C ve altında sıcaklık değerleri gözlemlendiğinde ve kar, sulu kar, donan sis gibi yağış olayları meydana geldiğinde, uçaklara buz çözme işlemleri uygulanmaktadır. Bu işlemler esnasında, temel bileşenleri 'gliokol' olan dört farklı tip BÇS kullanılır (Johnson, 2012; Freeman ve diğ., 2015; EPA, 2002). Uçakların kanatlarında gözlenen buzlanma oluşumları Şekil 2.6 ve Şekil 2.7'de gösterilmektedir (Url-1; Url-2).



Şekil 2.6: Uçakların kanatlarında gözlenen buzlanma oluşumları.



Şekil 2.7: Uçağın kanadında görülen buzlanma.

BÇS üretimi, Uluslararası Standartlar Kuruluşu (ISO) tarafından belirlenen kurallar ve standartlar çerçevesinde yetki belgesi almış firmalar tarafından yapılmaktadır. Dört tip BÇS arasındaki en belirgin özellikler renk ve viskozite farklılıklarıdır.

- **Tip I:** Anlık temizlik sağlamak için kullanılmakta olan, düşük viskoziteye sahip, turuncu renkli bir sıvıdır. Uygulamadan sonra kolayca uçağın yüzeyinden akarak zemine dökülür.
- **Tip II:** Uçağın bekleme, kalkış ve 100 knot (190 km/s) rotasyon hızına çıktığı ana kadar kalıcı koruma sağlamak için kullanılan, açık sarı renkteki BÇS tipidir. Pseudoplastik (pseudoplastic) yapıda olup; polimerik koyulaştırıcı madde içermektedir.
- **Tip III:** Daha düşük rotasyon hızlarında kalkışa geçebilen yavaş uçaklarda kullanılan BÇS tipidir. 100 knot altında, genellikle 60 knot hızına çıkılana kadar uçak yüzeyinde kalır. Açık sarı renktedir.
- **Tip IV:** Uçak yüzeyinde 100 knot hızına çıkılana kadar tutunabilen bu sıvının Tip II sıvılardan farkı, kalkışa geçilene kadar beklenen uzun sürelerde işlevini daha yavaş kaybetmesidir. Nispeten daha kötü hava koşullarında uygulanır ve zümrüt yeşili rengindedir (Marais ve Waitz, 2016).

Firmalardan saf halde temin edilen BÇS, sıcak su (55-80°C) ile seyreltildikten hemen sonra, özel buz çözme makineleriyle veya personel tarafından kullanılan kompresörlerle buzlanmanın gerçekleştiği bölgelere püskürtülür. İşlem, özel olarak belirlenmiş yerlerde park halinde bekleyen uçaklara uygulanır (Johnson, 2012; Zitomer ve Tonuk, 2003).

Yaklaşık olarak 20 dakika süren işlem esnasında, uçağın büyüklüğü ve uygulanan buz çözme yöntemine bağlı olarak değişmek üzere yaklaşık 4000 litre veya daha fazla BÇS harcanabilmektedir. Uçak yüzeyine püskürtülen BÇS miktarının yarısından fazlası beton zemine dökülür. Buz çözme işleminden sonra oluşan BÇS-su karışımının Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ₅) konsantrasyonu, 5000 kişi nüfuslu bir topluluğun bir günde oluşturduğu evsel atıksuyun kirlilik yüküne denk olabilmektedir. Şekil 2.8'de buz çözme uygulaması örneği verilmiştir (Knežević, 2015; Castro ve diğ., 2005; Zitomer ve Tonuk, 2003; Url-3).



Şekil 2.8: Buz çözme uygulaması.

Buz çözme işlemi esnasında uçak yüzeyinden zemine dökülen buz çözücü sıvılar havalimanlarında bulunan ızgara/kanallar vasıtasıyla toplanılarak bir depolama haznesi içerisine aktarılırlar. Örnek ızgara/kanal sistemi Şekil 2.9’da gösterilmektedir (Url-4). Yağmur veya eriyen kar sularıyla da karışarak oluşan BÇS-su karışımı içerikli sıvının haznelerdeki kirlilik yükü, Amerika Birleşik Devletleri genelindeki havalimanlarında ortalama 87700 mg/L BOİ₅ olarak ölçülmüştür (Zitomer ve Tonuk, 2003).



Şekil 2.9: Kullanılmış BÇS’lerin toplandığı ızgara sistemi.

Kullanılan buz çözücü sıvıların bir kısmı kar tabakasının erimesiyle beraber kanalizasyon hattına dahil olarak, belirli oranlarda evsel nitelikli atıksulara karışıp en yakın kentsel AAT’ye taşınabilmektedir (Zitomer ve diğ., 2001).

Yapılan araştırmalar; kentsel atıksuların KOİ konsantrasyonlarında BÇS ile kontamine olduktan sonra önemli ölçüde yükselme olduğunu, bu durumun da AAT'lerdeki biyolojik sistemlerin yükünü arttırarak arıtma verimlerinin düşmesine sebep olduğunu göstermiştir. Şekil 2.10'da, buz çözme uygulaması esnasında kar tabakasında BÇS birikmesi gösterilmiştir (Marin ve diğ., 2010; Url-5).



Şekil 2.10: Buz çözme işlemi sırasında kar yüzeylerinde BÇS birikimi.

Buz çözücü sıvılar genellikle propilen glikol (PG) ve etilen glikol (EG) ile hazırlanmaktadır. Bu sıvılarda sırasıyla 730000 mg/L ve 400000 mg/L BOİ₅ değeri bulunur. PG, EG ana bileşenlerinin yanında %1-%2 aralığında katkı maddesi olarak alevlenme önleyici, paslanma önleyici, koyulaştırıcı maddeler ve boyalar da kullanılmaktadır (Cornell ve diğ., 2000).

Schoenberg ve diğ. (2001) saf haldeki PG ve EG için teorik oksijen ihtiyacı değerlerini sırasıyla yaklaşık $1,7 \times 10^6$ mg/L ve $1,4 \times 10^6$ mg/L olarak rapor etmişlerdir. Çizelge 2.1'de Castro ve diğ. (2005), Yue ve diğ. (2012), EPA (1988), Kuanar ve diğ. (2006) tarafından yapılan çalışmalardan elde edilen veriler sunulmaktadır. Çizelge 2.2'de ise çalışmada kullanılan PG esaslı BÇS'lerin içerdikleri kirlilik yükleri sunulmaktadır (Switzenbaum ve diğ., 2001).

Çizelge 2.1: Propilen glikol (PG) ve etilen glikolün (EG) fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellik	PG	EG
Kaynama Noktası (°C, 101 kPa)	188,2 ^a	197,6 ^b
Donma Noktası (°C, 101 kPa)	-59 ^a	-13 ^b
Buhar Basıncı (mm Hg, 20°C)	0,08 ^a	0,056 ^b
Suda Çözünürlük	Çözünür özellikte ^a	Çözünür özellikte ^b
Teorik Oksijen İhtiyacı (mg O ₂ /mg glikol)	1,68 ^a	1,26 ^c
Log K _{ow}	-0,92 ^a	-1,36 ^d

^a(Castro ve diğ., 2005), ^b(Yue ve diğ., 2012), ^c(Kuanar ve diğ., 2006), ^d(EPA, 1988).

Çizelge 2.2: Tip I ve Tip II PG esaslı BÇS kirlilik yükleri

Madde	BOİ ₅ (mg/L)
PG (Saf Halde)	1.000.000
Tip I BÇS (Konsantre)	810.000
Tip II BÇS (Konsantre)	335.000-380.000

Farklı firmaların ürettikleri buz çözücü sıvıların farklı değerlerde kirlilik yükü barındırdıkları bilinmektedir. Bu tez çalışması kapsamında temin edilen Tip I ve Tip II BÇS'lerin seyreltilmemiş ham numunelerinden elde edilen KOİ konsantrasyonları Çizelge 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2.3: Buz çözücü sıvıların KOİ konsantrasyonları.

BÇS	Değer	Birim
Tip I	500.000	mg/L
Tip II	610.000	mg/L

2.3 Buz Çözücü Sıvıların Arıtımı ve Çevresel Etkileri

Yapılan çalışmalar, PG veya EG bazlı buz çözücü sıvıların yüksek BOİ₅ ihtivaları nedeniyle sucul ortamlara karıştıklarında, buldukları ortamdaki çözülmüş oksijeni tükettiklerini ve su yaşamını toksik olarak etkilediklerini göstermiştir (Cornell ve diğ., 2000; Schoenberg ve diğ., 2001).

Buz çözücü sıvıların biyobozunabilirliği araştırmacılar tarafından aerobik ve anaerobik şartlarda çalışılmıştır. Aerobik arıtma yönteminde çamur şişmesi ve zayıf çökebilirlik gibi zorluklarla karşılaşmıştır (Tham ve Kennedy, 2004).

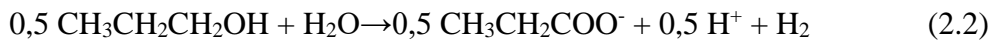
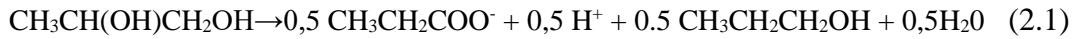
Ek olarak, BÇS içeren atıksular konvansiyonel aerobik AAT'lere ulaştığında, ani organik yük şoklarına da sebep olabilmektedir. Buz çözücü sıvıların arıtılmadan sistemden kaçması halinde sucul ortamlarda kısa sürede ötrofikasyon oluşumu gözlemlenebilir. (Marin ve diğ., 2010).

Havaalanlarındaki uygulamalar esnasında kullanılan buz çözücü sıvılar ayrıca, giriş atıksuyunda yüksek konsantrasyonlarda bulunmaları halinde arıtma sistemlerini inhibe edebilecek olan, diğer genel havaalanı atıkları (sodyum asetat, üre) ve gres gibi farklı kirleticilerle karışmaktadır. Arıtma sistemlerinin inhibisyon riskini engelleyebilmek için, reaktör giriş kısımlarında dengeleyici tanklar bulundurulmalıdır (Marin ve diğ., 2010).

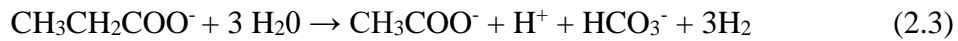
PG esaslı Tip I ve Tip II BÇS kullanılarak yapılan bu tez çalışması kapsamında reaktör içerisinde gerçekleşmekte olan biyodönüşüm reaksiyonları kısaca açıklanmıştır:

- Propilen Glikol - Metan Dönüşüm Reaksiyonları

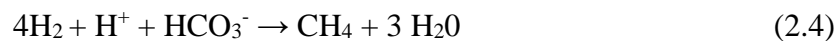
PG'nin metana dönüşüm prosesinin ilk adımı, propiyonat ve propanole dönüşümdür. Bu reaksiyon (2.1), birçok çevresel şartlarda termodinamik olarak kendiliğinden olduğundan, reaksiyonun gerçekleşmesi için dışarıdan enerjiye ihtiyaç yoktur.



İkinci adımda, açığa çıkan propanol; propiyonat (2.2) ve hidrojene (2.3) dönüşür. Reaksiyon yavaş gerçekleşir.



Aynı şekilde propiyonatin asetik asite dönüştürülmesi saatler veya günler süren bir süreçtir.

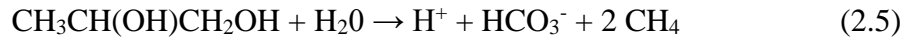


Reaksiyon numaraları (2.2) ve (2.3) olan reaksiyon adımları standart oda koşullarında ve çeşitli çevre koşullarında kendiliğinden oluşmaz. Yani reaksiyonun istenilen yönde ilerlemesi için dışarıdan bir etki gerekmektedir. Bu reaksiyonların gerçekleşmesi

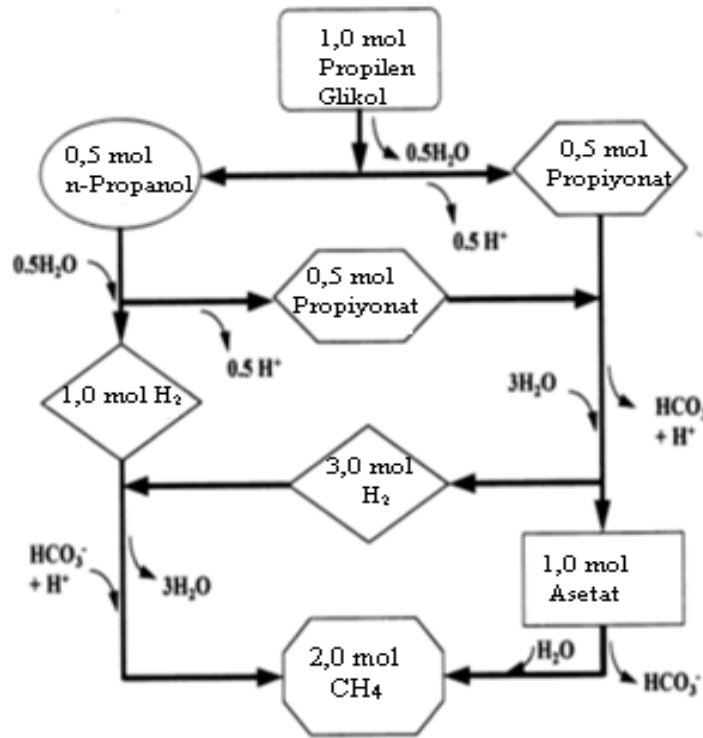
özellikle ortamdaki hidrojen konsantrasyonu 0,15 µg/L'nin üzerine çıktığında güçleşmektedir.

Bu yüzden, metanojenlerin ortamdaki hidrojen konsantrasyonunu çok düşük seviyelerde tutabilecek kadar hızlı hidrojen tüketmeleri gerekmektedir. Böylece, düşük değerlerde tutulan hidrojen konsantrasyonu, reaksiyonun da istenilen şekilde gerçekleşmesini sağlar.

Propilen glikolün metana dönüşüm reaksiyonu genel görünümü (2.5) numaralı reaksiyonda gösterildiği gibidir.;



Metanojenler tarafından ortamdaki hidrojen tüketiminin yeterince hızlı gerçekleştirilememesi durumunda, reaktör içerisindeki propanolun asetik asite dönüştürülmesi gerçekleşmeyerek reaktör içerisinde propanol ve propiyonik asit birikmesi gözlemlenebilir. Bu durum, hidrojen iyonlarının konsantrasyonunu arttırdığından pH değerlerinde düşme gözlemlenebilir (Zitomer ve Tonuk, 2003). Şekil 2.11'de propilen glikolün anaerobik olarak bozunmasındaki aşamalar detaylı bir şekilde gösterilmektedir (Veltman, 2000).



Şekil 2.11: PG'nin anaerobik bozunma aşamaları.

2.4 Türkiye ve Dünyada BÇS Kullanımı ve Mevcut Durum

Buz çözücü sıvıların yüksek kullanım miktarları ve çevresel etkileri dolayısıyla; ekonomik geri kazanım ya da sürdürülebilir arıtma alanında araştırmalar giderek artmaktadır. ABD genelinde 1998 yılında yapılan araştırmalar sonucunda bir yılda yaklaşık olarak 132.000.000 litre BÇS tüketildiği tespit edilmiştir. Aynı şekilde 2000 yılında yapılan bir araştırma, ABD ve Kanada'da bulunan 1500 havalimanının ortalama 2,2 milyar litre %1-%35 glikol içerikli atıksu oluşturduğu rapor edilmiştir. Havalimanı yönetimlerini geri kazanım veya sürdürülebilir arıtım arayışına götüren sebeplerin başında kullanılan BÇS miktarı ve buna bağlı olarak atık/atıksu haline gelen BÇS'lerin arıtma maliyetidir. BÇS içeriği %10 değerinden yüksek olan sıvı karışımlar (yağmur suyu, kar ve BÇS) geri kazanım işlemine alınabilirken, %5 BÇS içeriğinin altında kalan karışımların geri kazanımı ekonomik olmadığından dolayı havalimanının bulunduğu ülkenin yasal ve ekonomik koşullarına göre kanalizasyona deşarj edilebilir veya yerinde uygulanabilen arıtma yöntemleriyle sürdürülebilir olarak arıtılabilmektedir. BÇS oranı \leq %1 olan sıvılar ise geri kazanım için tercih edilmemektedir (Url-6, Url-7).

Avrupadaki BÇS uygulamalarında Tip I BÇS'nin tekrar kullanılabilmesi için %58 oranında geri kazanım sağlanması yeterli olmaktadır. Ancak, Amerika Birleşik Devletleri, geri kazanılan BÇS'nin kullanılabilmesi için tekrar kimyasal üretim yapan endüstriyel bir kuruma götürülüp; performans testlerine tabi tutulması gerekliliğini getirmiştir.

BÇS geri kazanımı için kapsamlı drenaj sistemi gerekmektedir. Sonrasında birincil filtrasyon ile askıda katılar giderilmekte, iyon değişimi teknolojisiyle çözülmüş katılar da ayrıştırıldıktan sonra, Nano-filtrasyon yapılarak BÇS içerisindeki katkı maddeleri de ayrıştırılmaktadır. Son adım olarak distilasyon yöntemiyle su ve BÇS ayrıştırılır ve geri kazanılmış BÇS elde edilir.

BÇS geri kazanım tesisleri, işletildikleri ülkedeki arıtma tesislerinin faturalandırması, enerji ve materyal masrafları ve yetkili kuruluşların uyguladığı yönetmelikler çerçevesinde sürdürülebilir olmalıdırlar. Mevcut şartlar sürdürülebilirliği sağlayamıyorsa ve BÇS endüstriyel üretici tarafından daha ucuza mal edilebiliyorsa, düşük maliyetli arıtma seçeneklerinin göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Arıtma seçenekleri ise üç başlık altında incelenebilir (Url-6, Url-8, Url-9):

- Kullanım alanından farklı bir yere taşınarak arıtılması: Bu yöntemde kullanılmış BÇS ile kontamine olmuş sıvılar vakumlu kamyonlar yardımıyla biriktirildikleri hazneden alınarak farklı bir yerde bulunan bertaraf tesislerine taşınmaktadır. Yapılan çalışmalar, sezon boyunca 6300 ton bu tür sıvıların haznelerde birikmesi durumunda, dışarıya taşınımı ve giderimi için yaklaşık 150.000\$ harcama yapılması gerektiğini ortaya konmuştur (Url-9).
- Kentsel atıksu arıtma tesislerine deşarj edilmesi: Genellikle arıtma tesisleri BÇS: 1000 mg /L konsantrasyonundan düşük konsantrasyonları kabul etmektedirler. Ancak tesis tarafından karbon ihtiyacı olduğunda bu oran giriş suyunda %1 konsantrasyona kadar çıkabilmektedir. Bununla birlikte, AAT'ye deşarj edilen giriş suyundaki BÇS konsantrasyonunun yüksek olması yüksek maliyetlere sebep olmaktadır. Örneğin; Philedelphia Uluslararası Havalimanı sezonluk 95000 ton, ortalama %5 BÇS ile kontamine olmuş sular için yaklaşık 561.000 \$ ödeme yapmaktadır (Url-9).
- Yerinde biyolojik arıtma: Bazı havalimanları bu yöntemi kullanarak, arıtma uygulamasından sonra daha düşük kirlilik yüklerine sahip atıksuları kentsel atıksu arıtma tesislerine, yüzeysularına ya da özel olarak hazırlanan sulak alanlara deşarj etmektedirler. Örnek olarak, sezonluk 6300 ton konsantre BÇS kullanılan Theodore Francis Green havalimanında yerinde anaerobik arıtma uygulanmasına karar verilmiştir. Benzer olarak; Buffalo Niagara Uluslararası Havalimanı'nda 2008 yılında havalandırılmalı çakıl yataklı bir sistem yardımıyla biyolojik arıtma uygulanmaya başlanmıştır ve bu sistem sayesinde yıllık 500.000 \$ tasarruf sağlanmıştır. İngiltere'de bulunan Heathrow Havalimanı'nda ise sazlık sistemler kullanılarak arıtmanın gerçekleştirildiği araziler oluşturulmuş ve bu lagünler yardımıyla BÇS giderimi sağlanmaktadır. Edmonton Uluslararası Havalimanı'nda da kullanılmış BÇS ile kontamine olmuş suların yönetimi büyük sulak alanlar inşa edilerek karşılanmaktadır (Url-6; Url-9).

Avrupadaki uygulamalara örnek olarak, Münich havalimanında ızgaralar yardımıyla toplanan kullanılmış BÇS'ler geri kazanım yöntemleriyle tekrar kullanıma uygun hale getirilmektedir. Bu süreçte kullanılan BÇS miktarı, %60-%70 oranında geri kazanılmaktadır. Aynı şekilde, Almanya'da bulunan Brandenburg Havalimanı yetkilileri tarafından yaklaşık olarak yıllık 1000 ton BÇS tüketimi dolayısıyla, yetkili

devlet kurumlarıyla görüşerek toplama ve geri kazanım tesisleri kurmaya karar verdiklerini belirtmişlerdir (Url-10).

Avrupa'daki en kapsamlı BÇS yönetimi işlemlerinden biri Zürich havalimanında yapılmaktadır. Havalimanında yıllık ortalama 750000 litre BÇS kullanımı dolayısıyla 1.200.000 litre BÇS ile kontamine olmuş su oluşmaktadır. Yüksek konsantrasyonlarda BÇS içeren bu sular filtrasyon, iyon değişimi ve distilasyon adımlarıyla gerçekleştirilen geri kazanım işlemine alınmaktadır. Orta ve düşük BÇS içerkli sular ise, 21 hektarlık alanı kaplayan 9 “yağmurlama alanı” ile bu yeşil alanlara verilerek %99 oranında ayrışma sağlanmaktadır. Toprağın üstünde bulunan 60-90 cm'lik kısmında aerobik olarak gerçekleşen bu arıtma yöntemi, BÇS ile kontamine olmuş suların büyük oranda toprağın bu kısmında giderilip yeraltı sularına zararlı etki göstermeyeceği prensibine dayanmaktadır. Uygulanan işlemler sonucunda havalimanında oluşun “atık karbonun” %95'i Glatt nehrine deşarj edilmeden önce giderebilmektedir (Url-11).

Türkiye'de Karayolları Genel Müdürlüğü'nün tüm bölge şubelerindeki 2013 yılı verilerine göre; kar mücadelesine kilometre başına 2211 TL harcandığı rapor edilmiştir. Ancak, bu rakam ucuz ve etkili olmaları sebebiyle yaygın olarak kullanılan sodyum klorür (NaCl) vb. tuz içerikli kimyasal solüsyonların kullanımından kaynaklanmıştır (Seferoğlu ve diğ., 2015). Ülkemizde havaalanlarından kaynaklı BÇS'ler ile kontamine olmuş sulara yönelik yasal bir mevzuat henüz bulunmamaktadır. Ancak, İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi (İSKİ), Ankara Su ve Kanalizasyon İdaresi (ASKİ) ve İzmir Su ve Kanalizasyon İdaresi (İZSU) kanalizasyon şebekesine deşarj yönetmelikleri dikkate alındığında, tanklarda depolanan bu suların KOİ konsantrasyonlarının (87700-95000 mg/L) izin verilen değerlerin çok üzerinde olduğu görülmektedir. Çizelge 2.4'te Türkiye'nin yoğun nüfusa sahip 3 büyük şehrindeki kanalizasyon şebekesine deşarj standartları verilmiştir.

Çizelge 2.4: İstanbul, Ankara ve İzmir için kanalizasyona deşarj standartları.

Parametre	Birim	İSKİ	ASKİ	İZSU
Sıcaklık	°C	50	40	40
pH	-	6-12	6,5-10	6,5-10
AKM	mg/L	500	400	500
Yağ ve Gres	mg/L	150	200	250
KOİ	mg/L	1000	1000	4000
BOİ ₅	mg/L	-	500	-
Yüzey Aktif Madde ¹	-	Yasak	Yasak	Yasak

¹Biyolojik olarak parçalanması Türk Standartları Enstitüsü standartlarına uygun olmayan.

Havalimanında buz çözme faaliyetleri yapan işletmelerin, bu faaliyetleri gerçekleştirecekleri ve oluşan sıvıların yönetimini kolayca sağlayabilecekleri bir alan belirlemeleri gerekir. Bu alan belirlenmeden proje kapsamında başvuru yapılamamaktadır. Uygulama alanında; BÇS ile kontamine olmuş suların toprağa veya yağmur suyu toplama sistemine karışmasını engelleyecek bir drenaj sisteminin bulunması gerekmektedir (Akpınar, 2015; Danışman, 2010).

Sivil Havacılık Genel Müdürlüğü tarafından; kullanılan BÇS'lerin biyolojik olarak bozunabilen ve olabildiğince çevre dostu ürünler arasından seçilmeleri gerektiği belirtilmiştir. Türkiye'de bulunan havalimanlarında BÇS arıtımı kirlilik kaynağında yapılmamaktadır. Drenaj sistemi yardımıyla depolama tanklarına doldurulan BÇS ile kontamine olmuş sular, vakumlu kamyonlar aracılığıyla uygun bir arıtma tesisine taşınmaktadır (IATA, 2010; SHGM, 2014).

Örneğin; İstanbul'da bulunan bir havalimanında 2013 yılında gerçekleşen zorlu kış koşulları ve yoğun kar yağışı sebebiyle; pistlerin ve yan (taksi) yolların buzlanmaması ve uçak park yerlerinin temiz olması için bir gecede 65 ton BÇS kullanıldığı rapor edilmiştir. Bir ton BÇS kimyasalının maliyetinin 1300 \$ olduğu ve kullanılan malzemenin toplam bedelinin ise 300,000 TL değerini bulduğu belirtilmiştir. Bu bağlamda, özellikle yoğun kar yağışının yaşandığı dönemlerde artan BÇS kullanımı ve bundan kaynaklı ekonomik ve çevresel etkiler sebebiyle havalimanlarında gerekli önlemlerin alınması gün geçtikçe daha fazla önem arz etmektedir. Bu sebeple, bu tez çalışmasının sonuçlarının; ülkemizde BÇS kaynaklı atıkların/atıksuların gerçek ölçekli arıtımı üzerine yapılabilecek projelere ve ilgili yönetmeliklerin düzenlemesi aşamasında da yardımcı nitelik taşıyacağı düşünülmektedir.

2.5 Konu ile İlgili Yapılmış Çalışmalar

Yüksek konsantrasyonlarda glikol içeren atıksuların anaerobik arıtımı üzerine yapılmış olan bir çalışmada; Jin ve diğ. (2016) yaklaşık 0,3 m³/kg KOİ değerinde ve %77 oranında metan içerikli biyogaz verimi elde etmişlerdir.

Zitomer ve Tonuk (2003) tarafından, PG bazlı BÇS ile kontamine edilen çeşme suyunun havasız tam karışimli reaktör ve akışkan yataklı reaktörlere beslenilmesiyle gerçekleştirilen çalışmada, sırasıyla %95 ve %87 KOİ giderimi sağlanmıştır.

Başka bir çalışmada; %0,8, %1,2, %1,6 oranlarında BÇS içeren sentetik atıksu örnekleri, yukarı akışlı HÇYR kullanılarak arıtılmış ve %94'ün üzerinde KOİ giderim verimi elde edilmiştir (Tham ve Kennedy, 2004).

Marin ve diğ. (2010) tarafından, BÇS bazlı sentetik atıksu ile beslenen anaerobik bölme reaktörde yapılan çalışmada %75 çKOİ giderimi ve 0,30 L CH₄/g KOİ_{giderilen} biyogaz üretim potansiyeli sonuçları elde edilmiştir.

Watari ve diğ. (2015) yaptıkları bir çalışmada %8 EG ve %2 PG oranlarında glikol içeren endüstriyel atıksuyun HÇYR ile arıtımının incelendiği çalışma sonucunda, %91 KOİ giderimi ve %82 metan geri kazanım değerleri gözlemlenmiştir.

Kennedy ve Barriault (2005), anaerobik bölme reaktör ile gerçekleştirdikleri çalışma sonucunda, 0,32 L CH₄/g KOİ_{giderilen} metan üretiminin gerçekleştiğini ve üretilen biyogazın %60 metan içerikli olduğunu belirtmişlerdir.

Farklı HBS ve OYH değerlerinde işletilen ve değişik reaktör tipleri kullanılarak yapılan çalışmalar Çizelge 2.5'te verilmiştir.

Çizelge 2.5: Konu ile ilgili daha önce yapılmış çalışmalar.

tKOİ _{beslenen} veya çKOİ _{beslenen} (g/L)	Reaktör Tipi	HBS (saat)	Biyokütle Konsantrasyonu (gr UAKM/L)	OYH	Biyogaz Bulguları	KOİ Giderimi (%)	Kaynak
9,1	HÇYR	36	27	0,22 (g KOİ/g UAKM/gün)	0,34 (L/KOİ _{giderilen})	98	Tham ve Kennedy, 2000
9,1	HÇYR	12	27	0,73 (g KOİ/g UAKM/gün)	0,30 (L/KOİ _{giderilen})	94	Tham ve Kennedy, 2000
11,8	HÇYR	20	27	0,50 (g KOİ/g UAKM/gün)	0,35 (L/KOİ _{giderilen})	94	Tham ve Kennedy, 2000
11,8	HÇYR	24	18	0,61 (g KOİ/g UAKM/gün)	0,38 (L/KOİ _{giderilen})	96	Tham ve Kennedy, 2000
0,75	Anaerobik Bölmeli Reaktör	24	10.5	0,75 (kg KOİ/m ³ gün)	7,3 (L/gün)	93	Marin ve diğ., 2010
0,75	Anaerobik Bölmeli Reaktör	12	10.5	1.5 (kg KOİ/m ³ gün)	14,2 (L/gün)	90	Marin ve diğ., 2010
0,75	Anaerobik Bölmeli Reaktör	3	10.5	6 (kg KOİ/m ³ gün)	36 (L/gün)	68	Marin ve diğ., 2010
8	HÇYR	24	22	5,6 (kg KOİ/m ³ gün)	Metan geri kazanım oranı %82	91	Watari ve diğ., 2015
7	Anaerobik Bölmeli Reaktör	27	27	6,2 (g KOİ/Lreaktör gün) (reaktör hacmi 30L)	–	95	Kennedy ve Barriault, 2005
18	Tam Karışımli Reaktör	720	670 (mg/L)	0,60 (g KOİ/L gün)	–	95	Zitomer ve Tonuk, 2003
0,98	Anaerobik Filtre	10	5,680 (mg/L)	2,9 (g KOİ/L gün)	–	65	Zitomer ve Tonuk, 2003
2,1	Akışkan Yataklı Reaktör	4,5	17,430 (mg/L)	11 (g KOİ/L gün)	–	87	Zitomer ve Tonuk, 2003
3,2 g/L	Genleştirilmiş Granül Çamur Yataklı Reaktör	6	0,83 (g UAKM/g granül çamur)	15 (kg KOİ/ m ³ gün)	0,3 m ³ /kg KOİ Metan verimi %77	95	Jin ve diğ., 2016



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Buz Çözücü Sıvılar ve Özellikleri

Çalışmada kullanılan BÇS numuneleri, İstanbul’da bulunan bir havalimanından temin edilerek, kapalı kaplarda muhafaza edilmiştir. Bu sıvıların ana bileşeni ‘propilen glikol’ veya ‘etilen glikol’dür. Havaalanlarında uçuş güvenliğini sağlamak amacıyla uçakların yüzeylelerinde genellikle ana maddesi propilen glikol ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{OH}$) olan Tip I ve Tip II buz çözücü sıvılar (BÇS) kullanılır.

Çalışma kapsamında da Tip I ve Tip II türünde iki farklı BÇS ile çalışılmıştır. Her iki tipte BÇS’nin organik madde içeriklerinin tayin edilebilmesi için KOİ ölçümleri yapılmış ve saf halde bulunan Tip I BÇS’nin yaklaşık 540.000 mg/L tKOİ, Tip II BÇS’nin ise yaklaşık 613.000 mg/L tKOİ içerdikleri belirlenmiştir. Tip II (açık sarı renkli) ve Tip I (turuncu renkli) BÇS örnekleri Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Çizelge 3.1’de ise Tip I ve Tip II BÇS özellikleri verilmiştir.



Şekil 3.1: Çalışmada kullanılan Tip II ve Tip I BÇS numuneleri.

Çizelge 3.1: Tip I ve Tip II BÇS özellikleri

Parametre	Birim	Tip I	Tip II
Propilen Oranı	%	-	88
pH	-	7,87	8,7 – 9,7
Viskozite	cP	-	20
KOİ (saf)	mg/L	540000	613000
KOİ (BÇS depolama tankı)	mg/L	-	95000

3.2 Evsel Atıksu Kaynağı

Evsel karakteristikteki atıksu İstanbul'da yapımı devam etmekte olan bir havalimanından temin edilmiştir. Söz konusu havalimanında 39 adet Paket Atıksu Arıtma Tesisi bulunup, belirlenen 2 noktadan atıksu numunesi alınmıştır. Böylece, atıksuyun giriş karakterizasyonu olabildiğince sabit tutulmuştur. Havalimanından getirilen atıksu numuneleri, çalışmada kullanılmak üzere +4°C'de, kapalı kaplar içerisinde muhafaza edilmiştir. Farklı tarihlerde getirilen atıksu numunelerinde gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmasının sonuçlarına göre; $7,33 \pm 0,07$ pH, 359 ± 15 mg CaCO₃/L alkalinite, 491 ± 129 mg/L tKOİ, 250 ± 100 mg/L BOİ₅ ve 201 ± 24 mg/L AKM değerleri elde edilmiştir. Çalışmada kullanılan ham evsel atıksuyun karakteristik özellikleri Çizelge 3.2 de verilmiştir.

Çizelge 3.2: Ham evsel atıksu karakterizasyonu.

Parametre	Birim	Değer
pH	-	$7,33 \pm 0,19$
Alkalinite	mg CaCO ₃ /L	359 ± 15
tKOİ	mg/L	491 ± 129
çKOİ	mg/L	305 ± 38
BOİ ₅	mg/L	250 ± 100
AKM	mg/L	201 ± 24

3.3 Aşı Çamuru Kaynağı

Tip I ve Tip II BÇS ilave edilerek hazırlanan reaktörlerde kullanılan aşı çamuru İstanbul Küçükçekmece’de bulunan Halkalı Kağıt Karton Sanayi ve Ticaret A.Ş.’ye ait mezofilik havasız reaktörden temin edilmiştir. Granül yapıdaki çamur, reaktörlere eklenmeden önce mutfak tipi bir parçalayıcıdan geçirilmiştir. Distile su ilavesiyle hazırlanan reaktörlerde Tip I – evsel atıksu deney düzeneğinde kullanılan çamur ile aynı aşı çamuru kullanılmıştır. Çizelge 3.3’te her iki çalışmada kullanılan aşı çamurunun katı madde açısından özellikleri verilmiştir.

Çizelge 3.3: Tip I ve Tip II BÇS çalışmalarında kullanılan aşı çamurunun katı madde özellikleri.

Parametre	Birim	Tip I – Evsel Atıksu	Tip II – Evsel Atıksu
TKM	g/L	268	95
UKM	g/L	58	48
UKM/TKM	%	22	50

3.4 BÇS ile Kontamine Olmuş Evsel Atıksu ve Saf Su Karakterizasyonu

Arıtmaya başlamadan önce reaktörlerden numuneler alınarak konvansiyonel parametreler incelenmiştir. Buna göre, Tip II ve Tip I BÇS ile kontamine olmuş evsel atıksu ile saf suyun karakterizasyonu sırasıyla Çizelge 3.4, 3.5 ve 3.6’da verilmiştir. Tip II BÇS – evsel atıksu çalışmasında tüm reaktörler içerisinde ortalama AKM, UAKM konsantrasyonları ve UAKM/AKM oranı sırasıyla 9934 mg/L, 6725 mg/L ve %68 olarak hesaplanmıştır. Tip I BÇS – evsel atıksu çalışmasında ise tüm reaktörler içerisinde ortalama AKM, UAKM konsantrasyonları ve UAKM/AKM oranı sırasıyla 16015 mg/L, 5060 mg/L ve %32 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 3.4: Tip II BÇS ile kontamine olmuş evsel atıksuyun başlangıç (t=0) karakterizasyonu.

Parametre	Birim	Kontrol (%0)	%1,8	%2,7	%4,8	%8,3	%12,5
tKOİ	mg/L	828	4461	13625	29437	61317	101167
çKOİ	mg/L	359	4267	11542	25146	59583	100500
çKOİ/tKOİ	%	43	95	84	85	97	99
pH	–	7,50	7,51	7,49	7,41	7,29	7,20
Alkalinite	mg CaCO ₃ /L	800	840	760	700	700	800

Çizelge 3.5: Tip I BÇS ile kontamine olmuş evsel atıksuyun başlangıç (t=0) karakterizasyonu.

Parametre	Birim	Kontrol (%0)	%0,9	%2,9	%3,4	%5,2	%9,7
tKOİ	mg/L	816	6033	11,535	16,596	23,528	54,825
çKOİ	mg/L	392	5750	10,617	15,292	22,938	45,975
çKOİ/tKOİ	%	48	95	92	92	97	84
pH	–	7,34	7,38	7,40	7,34	7,33	7,57
Alkalinite	mg CaCO ₃ /L	520	520	540	500	600	520

Çizelge 3.6: Tip I ve Tip II BÇS (sırasıyla %1,37 ve %1,76) içeren saf suyun başlangıç (t=0) karakterizasyonu.

Parametre	Birim	Tip I	Tip II
tKOİ	mg/L	6158	8333
çKOİ	mg/L	5850	7725
çKOİ/tKOİ	%	94	92
pH	–	7,20	6,81
Alkalinite	mg CaCO ₃ /L	140	80

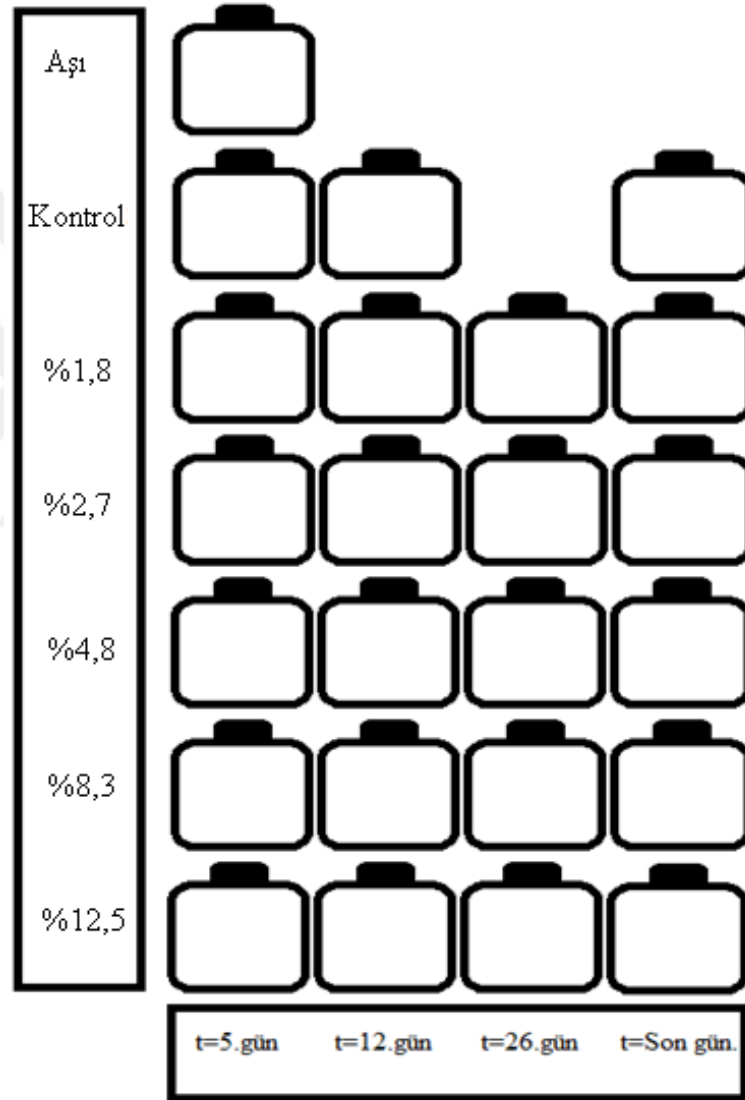
3.5 Havasız Reaktörler ve İşletme Koşulları

3.5.1 Tip II BÇS - evsel atıksu çalışması

İşletme boyunca reaktörlerden belirli zamanlarda (t=5 g, t=12 g, t= 26 g, t=71 g) numune alınabilecek şekilde ilk deney seti tasarlanmıştır. Biyoreaktörlerin içindeki BÇS oranları; %0 (kontrol_substrat), %1,8, %2,7, %4,8, %8,3 ve %12,5 olacak şekilde, şişelere Tip II buz çözücü sıvı, evsel atıksu ve aşı ilave edilerek hazırlanmıştır. Aynı şekilde, sadece aşının olduğu bir reaktör (kontrol_aşı) de aynı şartlarda işletilerek, arka-plan gaz üretimi göz önünde bulundurulmuştur. Çalışmada toplam hacimleri (V_{toplam}) 1 litre olan test şişeleri kullanılmıştır.

Biyoreaktörlere ilk olarak 120 mL aşı çamuru ($V_{aşı}$) aktarılmıştır ($v/v=1/4$). Daha sonra, test şişeleri içerisinde; BÇS oranları %1,8 , %2,7 , %4,8 , %8,3 ve %12,5 olacak şekilde evsel atıksu ($V_{atıksu+BÇS}=480$ mL) ilave edilmiştir. Böylece, arıtmanın (V_{etkili}) gerçekleştirildiği ve gaz üretiminin ($V_{boşluk}$) ölçüldüğü hacimler sırasıyla 600 ve 400

mL olmuştur. Aşı çamuru ve numune transferinden sonra tüm şişeler, kauçuk septalı özel kapaklar ile sıkıca kapatılmıştır. Anaerobik şartların sağlanabilmesi için şişelerden saf azot gazı geçirilmiştir. Reaktörler 71 gün boyunca, 35°C sabit oda sıcaklığında (mezofilik) ve karanlık ortamda inkübe edilmiştir. Şişeler günde iki kere elle karıştırılarak; aşı ile substratın etkili bir şekilde teması sağlanmıştır. İşletmenin başlangıcında, şişelerde t=0. gün analizleri gerçekleştirilmiştir. Deney setine ait şematik görünüm Şekil 3.2’de, reaktörlerin fotoğrafı ise Şekil 3.3’te gösterilmektedir.



Şekil 3.2: Tip II BÇS – evsel atıksu çalışmasına ait düzeneğin şematik görünümü.



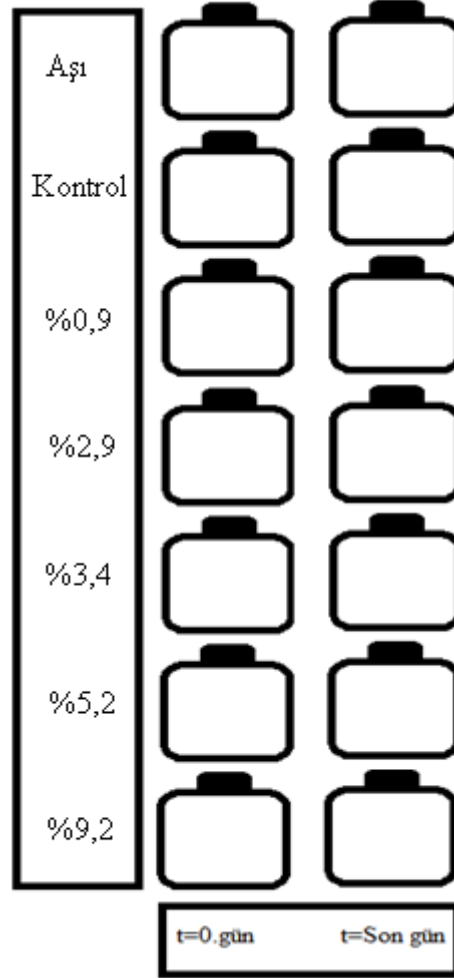
Şekil 3.3: Tip II BÇS – evsel atıksu çalışmasına ait bir görünüm.

3.5.2 Tip I BÇS - evsel atıksu çalışması

Farklı oranlarda Tip I BÇS içeren evsel atıksuyun anaerobik olarak arıtılabilirliğinin araştırılması için kesikli olarak işletilen ve işletme boyunca reaktörlerden ilk ve son gün numune alınabilecek şekilde deney setleri tasarlanmıştır. Setlerin hazırlanması reaktörlerin içerisine Tip I BÇS oranları; %0 (kontrol_substrat), %0,9, %2,9, %3,4, %5,2 ve %9,7 olacak şekilde buz çözücü sıvı, evsel atıksu ve aşı ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, içerisinde sadece aşının olduğu bir reaktör (kontrol_aşı) de aynı işletme şartlarında işletilerek, arka-plan gaz üretimi de göz önünde bulundurulmuştur. Tip I çalışması için hazırlanan set düzeneği Şekil 3.4'te verilmiştir.

Çalışmada toplam hacimleri (V_{top}) 1 litre olan test şişeleri kullanılmıştır. Havasız test şişelerine ilk olarak 114 mL aşı çamuru ($V_{aşı}$) aktarılmıştır ($v/v=1/6$). Daha sonra, test şişeleri içerisinde; BÇS oranları %0,9, %2,9 %3,4, %5,2 ve %9,7 olacak şekilde evsel atıksu içerisine ($V_{atıksu+BÇS}=685$ mL) ilave edilmiştir. Elde edilen 800 mL'lik karışımdan 2 adet 50 mL'lik numuneler alınmış ve böylece, arıtmanın gerçekleştirildiği hacim (V_{etkili}) 700 mL; üretilen gazın ölçüldüğü boşluk hacmi ise 300 mL olmuştur. Arıtmaya başlamadan önce bütün şişeler teflon kaplı kauçuk septalar ile sıkıca kapatılmıştır. Son olarak, anaerobik şartların sağlanabilmesi için tüm şişelerden saf azot gazı geçirilmiştir. Kesikli olarak işletilen havasız reaktörler 73 gün boyunca,

35°C sabit oda sıcaklığında (mezofilik) ve karanlık ortamda inkübe edilmiştir. Şişeler günde iki kere elle karıştırılarak; aşı ile substratın etkili bir şekilde teması sağlanmıştır. İşletmenin başlangıcında şişelerde t=0. gün analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4: Tip I BÇS – evsel atıksu çalışmasına ait düzeneğin şematik görünümü.

3.5.3 Tip I ve Tip II BÇS - saf su çalışması

Sadece BÇS ile kontamine olmuş suların havasız arıtımının araştırabilmesi amacıyla, önceki iki kesikli çalışma verileri ışığında Tip I ve Tip II BÇS oranları sırasıyla ~%1 ve ~%1.8 olacak şekilde hedeflenerek distile su içerisine Tip I ve Tip II BÇS eklenmiş ve ilk-son gün numune alınabilecek şekilde bir deney seti daha işletilmiştir.

Bu kapsamda, reaktörlerin içerisine, BÇS oranları %1,37 Tip I (kontrol_Tip I) ve %1,76 Tip II (kontrol_Tip II) olacak şekilde buz çözücü sıvı, distile su ve aşı ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. Ayrıca içerisinde yalnızca aşı çamurunun bulunduğu bir

reaktör (kontrol_aşı) de aynı işletme şartlarında işletilerek, arka-plan gaz üretimi de göz önünde bulundurulmuştur.

Çalışmada toplam hacimleri (V_{top}) 1 litre olan test şişeleri kullanılmıştır. Havasız test şişelerine ilk olarak 115 mL aşı çamuru ($V_{aşı}$) aktarılmıştır ($v/v=1/6$). Daha sonra, test şişeleri içerisinde; Tip I ve Tip II BÇS oranları %1 olacak şekilde hedeflenerek saf su içerisine ($V_{safsu+BÇS}=685$ mL) ilave edilmiştir. Elde edilen 800 mL'lik karışımdan 2 adet 50 mL'lik numuneler alınmış ve böylece, arıtmanın gerçekleştirildiği hacim (V_{etkili}) 700 mL; üretilen gazın ölçüldüğü boşluk hacmi ise 300 mL olmuştur. Arıtmaya başlamadan önce bütün şişeler teflon kaplı kauçuk septalar ile sıkıca kapatılmıştır. Son olarak, anaerobik şartların sağlanabilmesi için tüm şişelerden saf azot gazı geçirilmiştir. İşletmenin başlangıcında şişelerde $t=0$. gün analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.6 Analitik Yöntemler

Karakterizasyon için yapılan KOİ, toplam katı madde (TKM), toplam uçucu katı madde (UKM), askıda katı madde (AKM), uçucu askıda katı madde (UAKM) ve alkalinite parametreleri standart yöntemlere göre gerçekleştirilmiştir (APHA, 2005).

Toplam ve çözünmüş KOİ ölçümleri dikromat kapalı reflux yöntemine göre ölçülmüştür. çKOİ numuneleri, 0,45 µm gözenek çapına sahip selülozik nitrat filtrelerden süzildikten sonra ölçülmüştür. KOİ tüpleri 2 saat boyunca 150°C'de yakılmıştır. Soğumaya bırakılan tüplerdeki KOİ değerleri, ölçme için uygun koşullara geldikten sonra, HACH DR/2010 model spektrofotometre kullanılarak ölçülmüştür.

pH değerleri HI 2211-02 HANNA marka pH metre ile ölçülmüştür ve cihazın düzenli olarak kalibrasyonu sağlanmıştır.

Alkalinite ölçümünde ise titrasyon yöntemi kullanılmış olup, 0,02 N H_2SO_4 asiti kullanılmıştır. Tüketilen asit miktarı pH 4,5 değerine ulaştığında not alınarak gerekli hesaplamalar yapılmıştır. UYA ölçümleri; numuneler 0,22 µm şırınga filtrelerinden geçirildikten sonra, alev iyonizasyon dedektörü ve kapiler sütunu bulunan (DB-FFAP 125-3232) gaz kromatografi cihazıyla (Agilent Technologies, 6890N, USA) yapılmıştır.

Reaktörlerdeki buz çözücü sıvı oranları, Bellingham+Stanley Abbe tipi (model 60/70) refraktometre ile ölçülmüştür. Refraktometrenin kalibrasyonu reaktörler hazırlanırken kullanılan distile su örneği ile yapılmıştır. Cihaza ait görseller Şekil 3.5’te verilmiştir.



Şekil 3.5: Çalışmada kullanılan refraktometre.

Bunun yanında, kesikli test şişeleri içerisinde gerçekleşen gaz üretimleri her gün el tipi bir manometreyle (Lutron PM 9107) izlenmiş; gaz değerleri kaydedildikten sonra şişelerdeki gaz, enjektör iğneleri yardımıyla dışarı salınmıştır. Havasız sistemlerde manometre yardımıyla okunan gaz basıncı (mbar) değerleri daha sonra hacim birimine (mL) çevrilmiştir. Şekil 3.6’da kullanılan, el tipi manometre, spektrofotometre ve pH ölçüm cihazlarına ait görseller sırasıyla verilmiştir. Gaz içeriğinin tespit edilmesi için yapılan analiz işlemlerinde, Ongen ve diğ. (2016) tarafından gerçekleştirilen çalışmada kullanılan termo-manyetik ve kızılötesi fotometrelere sahip ABB-marka, The Advance Optima proses gaz analizörü kullanılmıştır



Şekil 3.6: Çalışmada kullanılan bazı ölçüm cihazları.



4. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

Yapılan çalışmalar BÇS ile kontamine olmuş atıksuların anaerobik reaktörlerle arıtımında başarılı sonuçlar göstermiş (Darlington ve Kennedy, 1998; Zitomer ve Tonuk, 2003; Watari ve diğ., 2015; Jin ve diğ., 2016); yüksek organik içeriğine sahip bu tarz atıksuların anaerobik arıtımı sırasında yenilenebilir bir enerji kaynağı olan biyogaz eldesi gibi avantajları sebebiyle de sürdürülebilir bir arıtma yöntemi olmaktadır (Switzenbaum ve diğ., 2001; Kennedy ve Barriault, 2007). Ancak, farklı tiplerde uygulanan BÇS'lerin havasız sistemler üzerindeki etkilerinin değerlendirilmesi ve BÇS'ler ile kontamine olmuş evsel atıksuların anaerobik olarak biyolojik arıtılmaları sırasında hangi oranlarda atıksuya ilave edilmelerinin bilinmesi, gerçek ölçekli reaktörlerin işletilmeleri sırasında karşılaşılabilecek sorunların öngörülebilmesi açısından çok önemlidir.

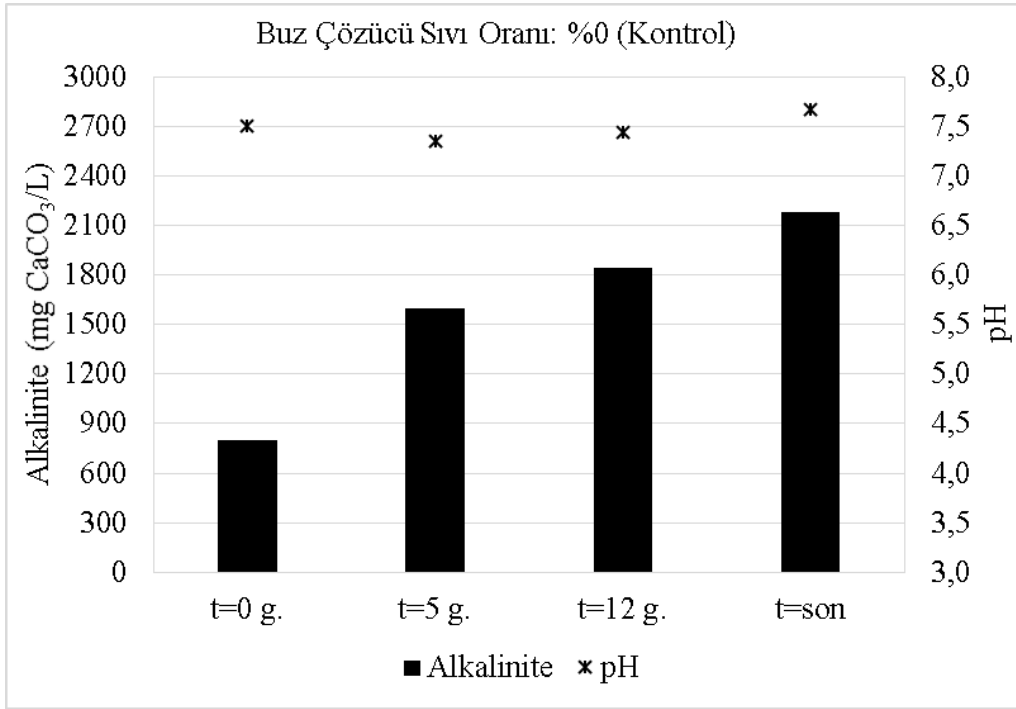
4.1 Tip II BÇS – Evsel Atıksu Çalışması

Bu çalışmada, farklı oranlarda Tip II türünde BÇS içeren evsel karakterde atıksuların havasız arıtılabilirliği ile biyogaz potansiyeli, mezofilik (35°C) sıcaklıkta kesikli sistemler yardımıyla araştırılmıştır. Çalışmanın bu kısmında, konvansiyonel parametrelerin yanında; propilen glikol, UYA ve biyogaz üretimleri de araştırılmış; biyogaz verimleri ($m^3/kg \text{ } \dot{C}KO\ddot{I}_{beslenen}$) hesaplanarak atıksularda bulunması gereken en uygun Tip II BÇS oranı da belirlenmiştir.

Havasız arıtmanın başında reaktörlerden alınan numunelerde gerçekleştirilen tKOİ analizlerine göre, Tip II BÇS düzeneğinde %8,3 ile %12,5 aralığındaki reaktörlerde tKOİ konsantrasyonlarının 60000-100000 mg/L aralığında olduğu ve bu değerlerin de daha önce Tip II BÇS'nin depolandığı bir tank içerisinden alınan atıksu numunesinde elde edilen tKOİ konsantrasyonunu yansıttığı belirlenmiştir. Çünkü Tip II sıvısının depolandığı tank içerisinden alınan atıksuyun tKOİ değeri yaklaşık 90000 mg/L olarak elde edilmiştir. Bu sebeple, Tip II BÇS düzeneği kurulurken; işletmenin başlangıcında reaktörler içerisinde BÇS oranları %1,8, %2,7, %4,8, %8,3 ve %12,5 olacak şekilde evsel karakterde atıksu içerisine ilave edilmiştir.

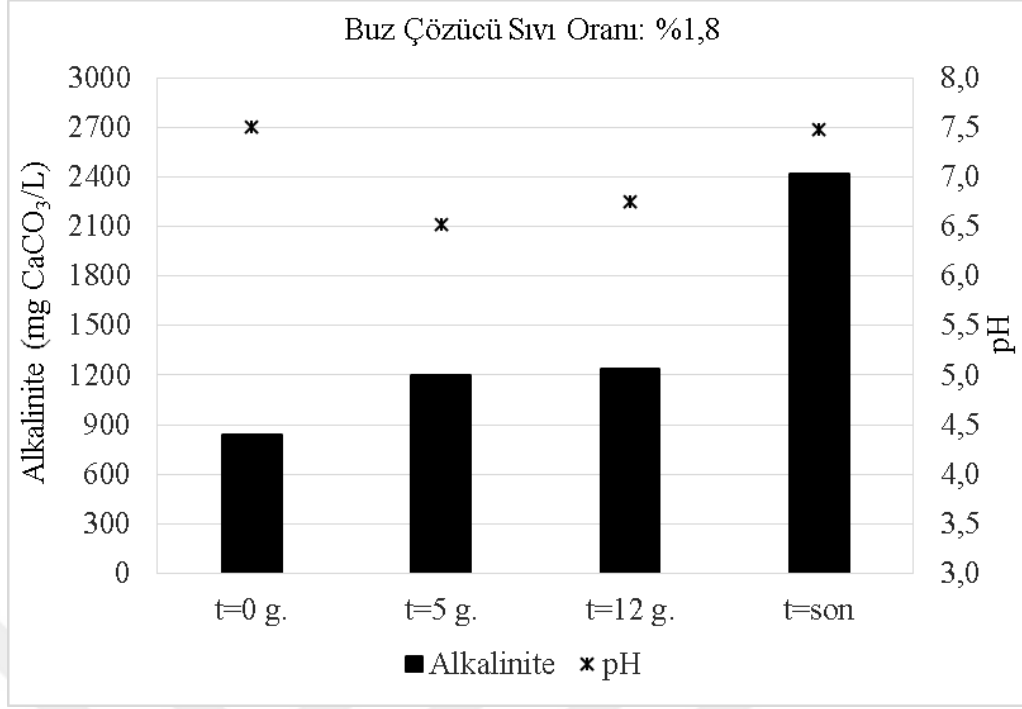
4.1.1 pH ve alkalinite değişimleri

Alkalinite ve pH, işletme süresi boyunca farklı günlerde sonlandırılan reaktörlerin sıvı fazlarında izlenmiştir. Bu kapsamda, arıtmanın başlangıcında ($t=0$) BÇS oranı %0 olan kontrol şişesinde, pH değeri 7,50 olarak ölçölmüştür. Bunu takiben, $t=5$. günde, pH bir miktar azalarak 7,35 değerine düşmüş, arıtmanın son günü olan $t=71$. günde pH tekrar 7,67 değerine yükselmiştir (şekil 4.1).



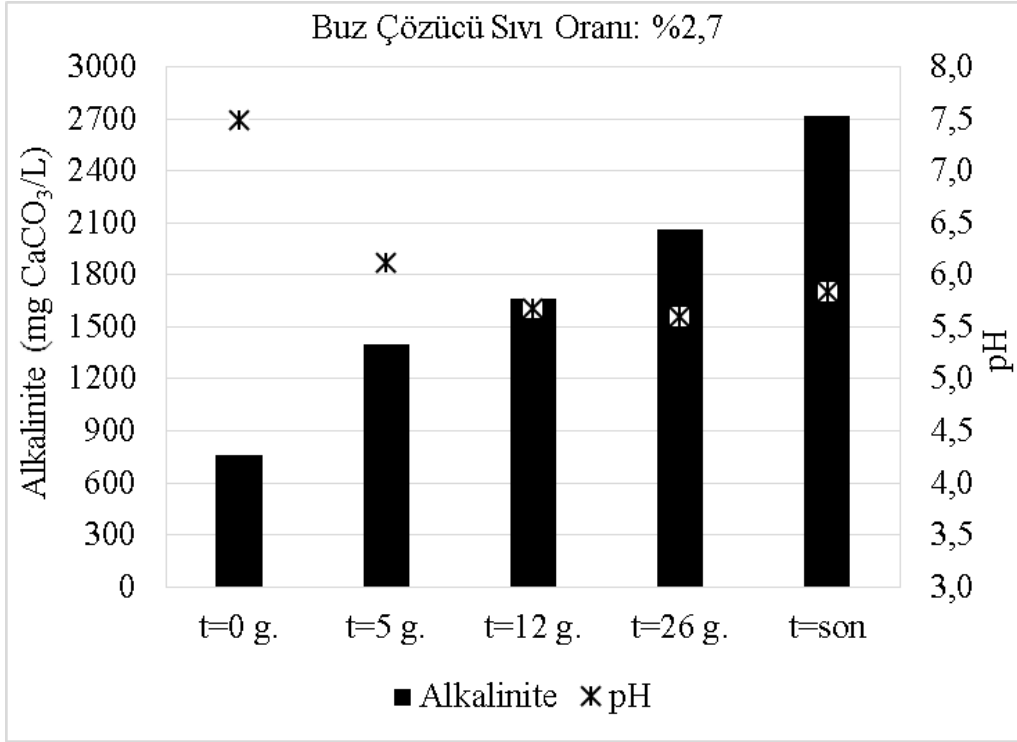
şekil 4.1: BÇS=%0 reaktöründe zamana bağlı pH ve alkalinite değişimleri.

Bunun yanında, BÇS oranı %1,8 olan şişede, arıtmanın başlangıcında ($t=0$) pH=7,51 olarak ölçölmüş; $t=5$. günde ise UYA üretimlerine paralel olarak; pH değeri 6,52 değerine düşmüştür. Ancak, çalışmanın ilerleyen günlerinde pH değeri artarak; arıtmanın son gününde alınan numunede pH'ın tekrar 7,48 değerine yükseldiği görölmüştür. Böylece, anaerobik arıtmada hidroliz aşamasını takiben gerçekteşen asit üretimi evresi ilk 5-12. gün aralıklarına kadar pH değerinde azalmaya sebebiyet verirken; bu aşamanın sonrasında tekrar dengeye gelerek istenilen aralıkta seyretmiştir (şekil 4.2).

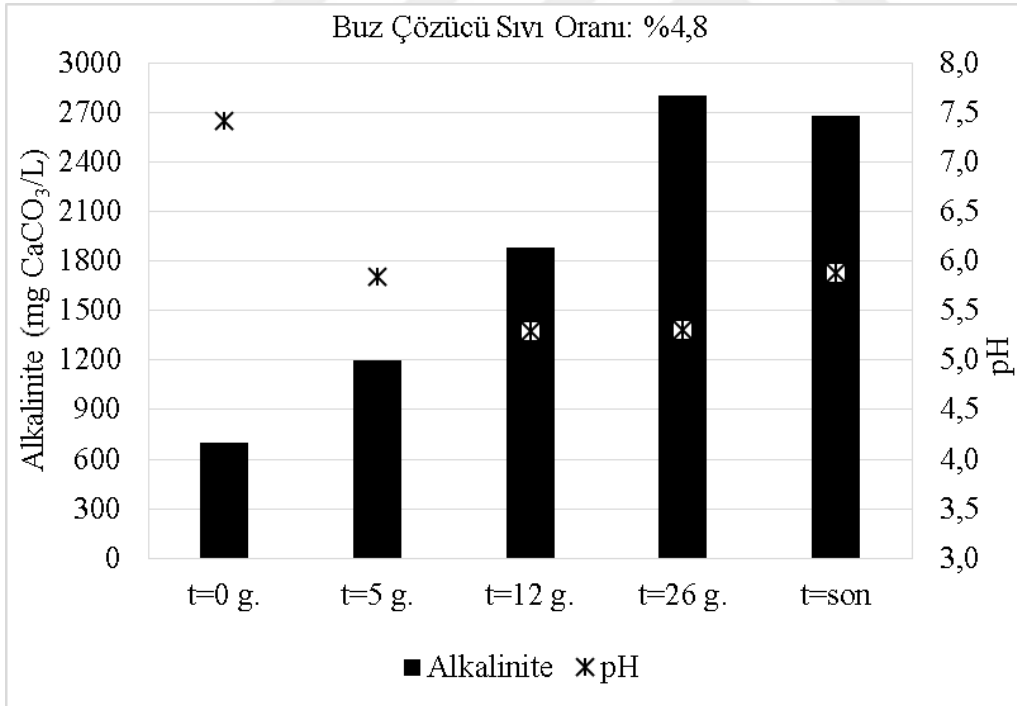


Şekil 4.2: BÇS=%1,8 reaktöründe zamana bağlı pH ve alkalinite değişimleri.

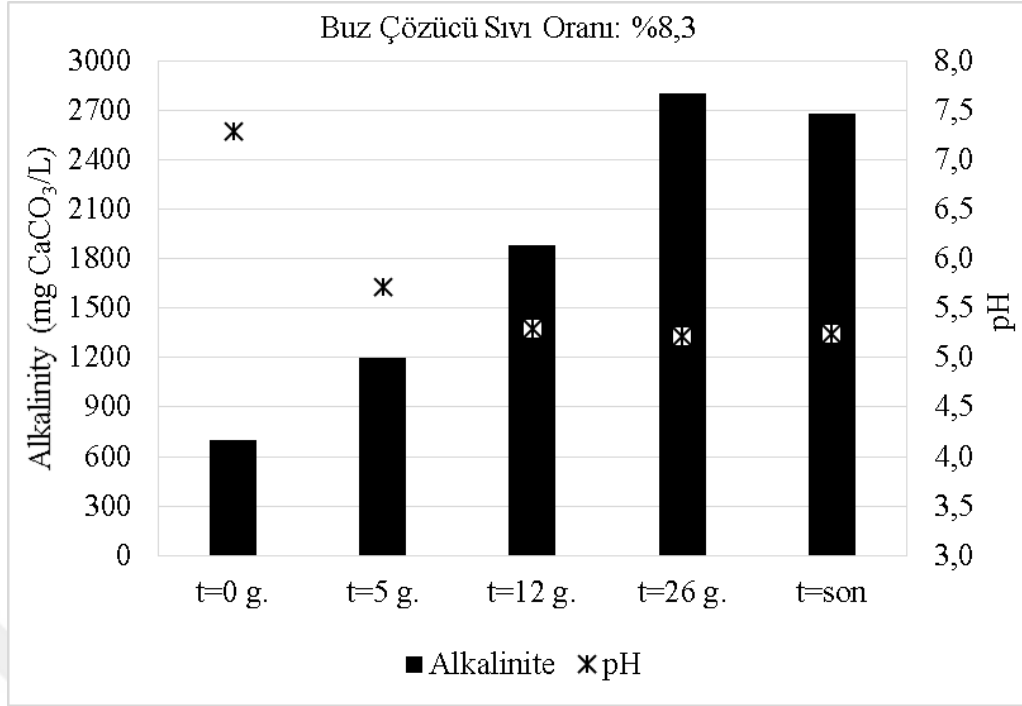
BÇS oranının \geq %2,7 olduğu reaktörlerde pH değerlerinde ilk günlerde meydana gelen azalma çalışma boyunca devam etmiş ve etkili bir havasız arıtma performansı için gerekli uygun pH aralığı sağlanamamıştır (Şekil 4.3). Örneğin; BÇS=%4,8, %8,3 ve %12,5 olan reaktörlerde başlangıçta pH sırasıyla 7,41, 7,29 ve 7,20 olarak ölçülmüş; ancak t=5. günde pH hızlı bir şekilde sırasıyla 5,84, 5,72 ve 5,82 değerlerine düşmüştür. Arıtmanın son günü olan t=71. günde ise pH'da gözlenen bu düşüş devam etmiş ve pH sırasıyla 5,88, 5,24 ve 5,31 değerlerinde kalmıştır. Bunun sebebi olarak da BÇS oranının $>$ %1,8 olduğu reaktörlerde meydana gelen yüksek organik yüklemelerden dolayı UYA artışı ile birlikte gözlenen pH düşüşünün metanojenler üzerinde yarattığı inhibisyon etkisi olduğu söylenebilir. Alkalinite de çalışma süresince tüm reaktörlerde artış eğilimi göstermiş; başlangıçta BÇS=%1,8 olan şişede 840 mg CaCO₃/L değerinden, arıtmanın sonunda 2420 mg CaCO₃/L değerine artmıştır. BÇS oranları %4,8, %8,3 ve %12,5 olan şişelerde ise sırasıyla 700-2680, 700-2680 ve 800-1880 mg CaCO₃/L aralığında ölçülmüştür (Şekil 4.4, Şekil 4.5, Şekil 4.6).



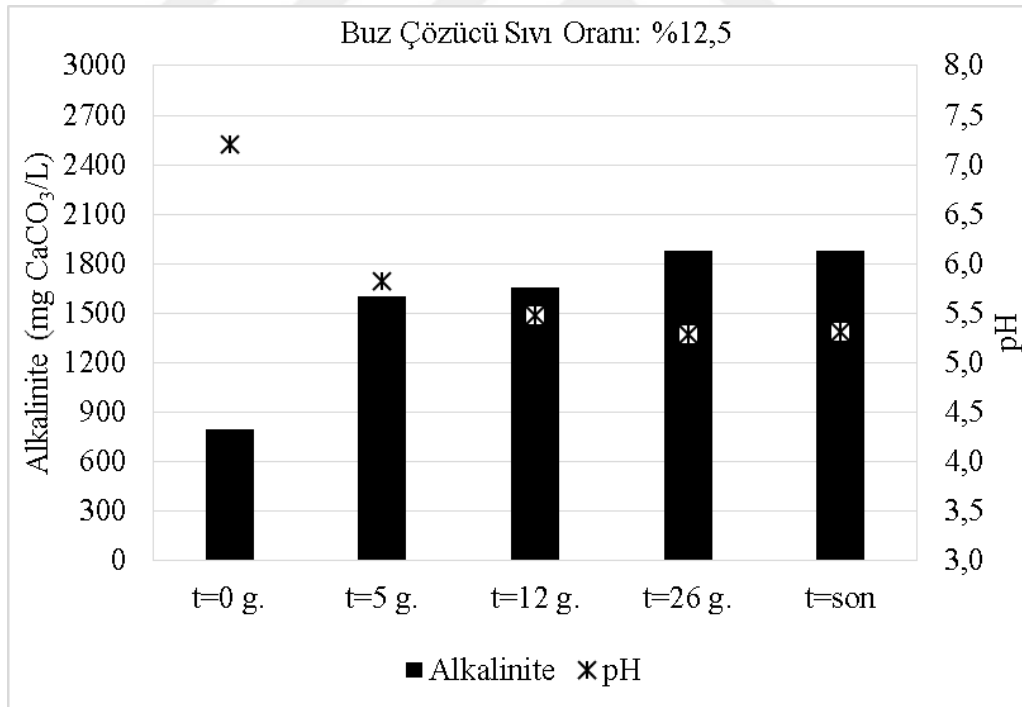
Şekil 4.3: BÇS içeriği %2,7 olan reaktördeki zamana bağlı pH ve alkalinite değişimi.



Şekil 4.4: BÇS içeriği %4,8 olan reaktördeki zamana bağlı pH ve alkalinite değişimi.



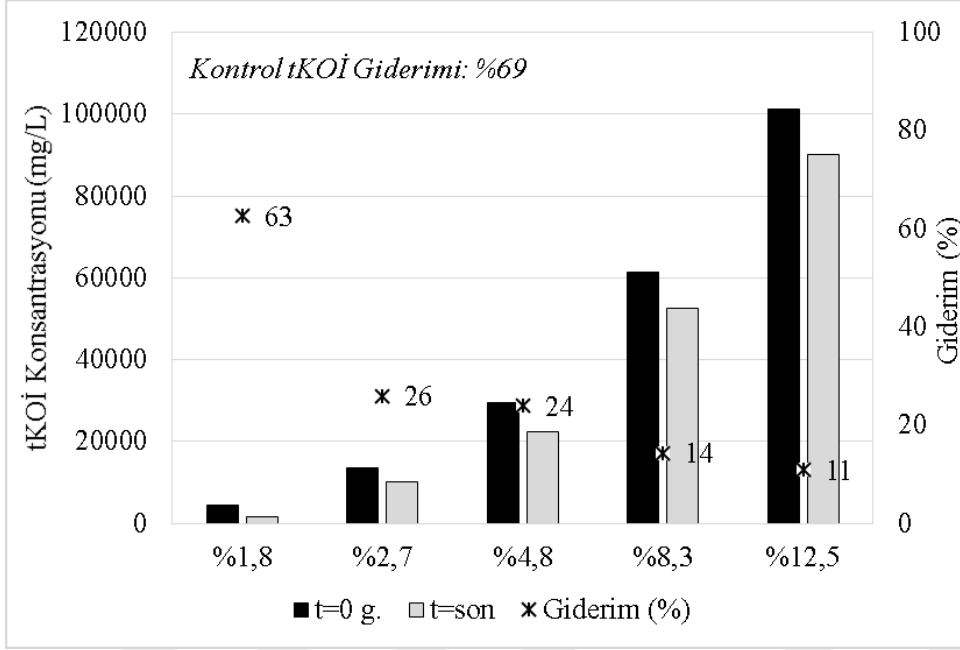
Şekil 4.5: BÇS içeriği %8,3 olan reaktördeki zamana bağlı pH ve alkalinite değişimi.



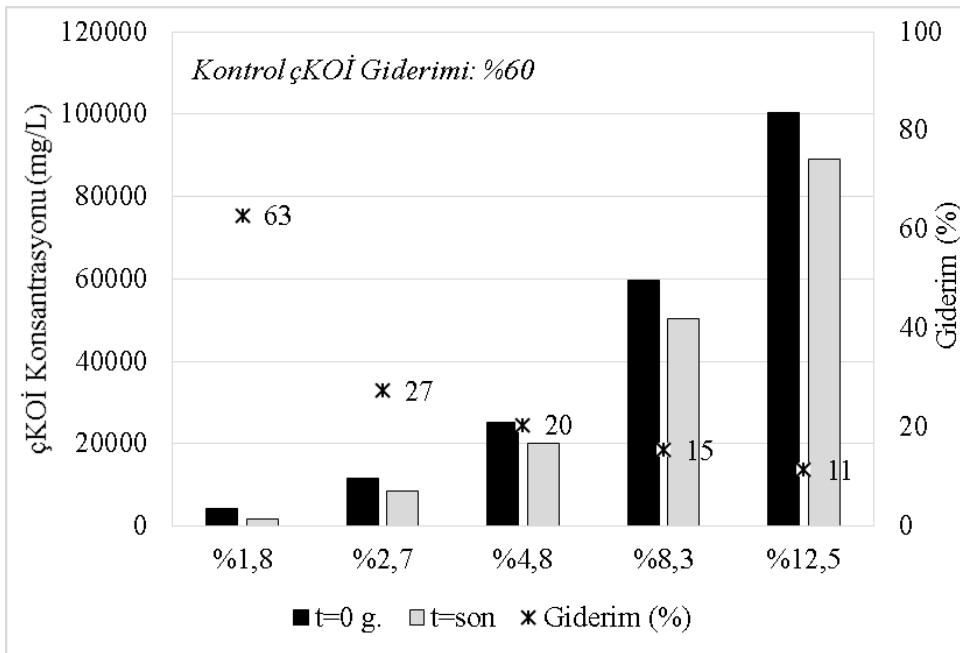
Şekil 4.6: BÇS içeriği %12,5 olan reaktördeki zamana bağlı pH ve Alkalinite değişimi.

4.1.2 KOİ değişimleri

Anaerobik reaktörlerde en önemli işletme parametrelerinden biri olan tKOİ ve çKOİ sonuçlarına göre; kontrol reaktöründen sonra en yüksek giderimler iki parametre için de %63 olarak BÇS oranı %1,8 olan reaktörde elde edilmiştir (sırasıyla Şekil 4.7 ve Şekil 4.8).

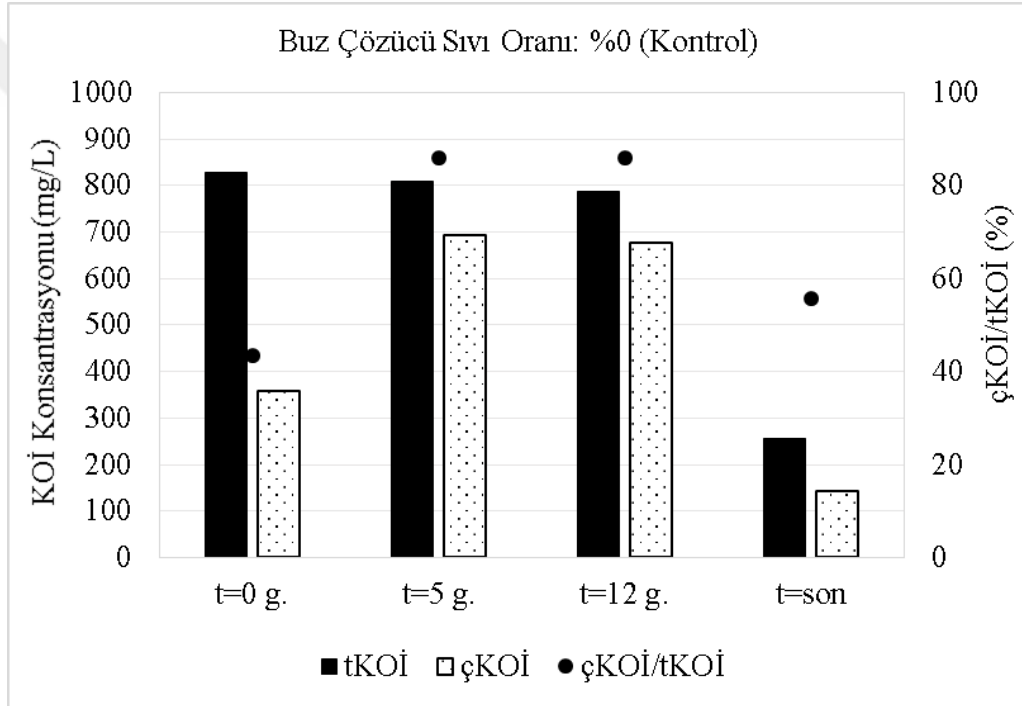


Şekil 4.7: Farklı BÇS oranlarında işletilen reaktörlerde tKOİ giderimleri.

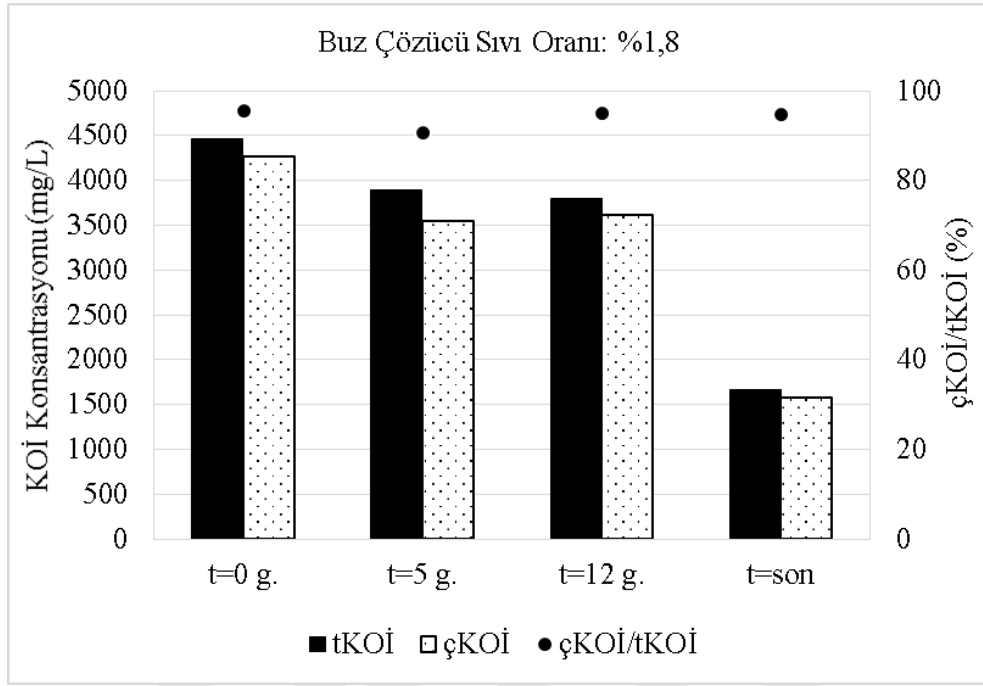


Şekil 4.8: Farklı BÇS oranlarında işletilen reaktörlerde çKOİ giderimleri.

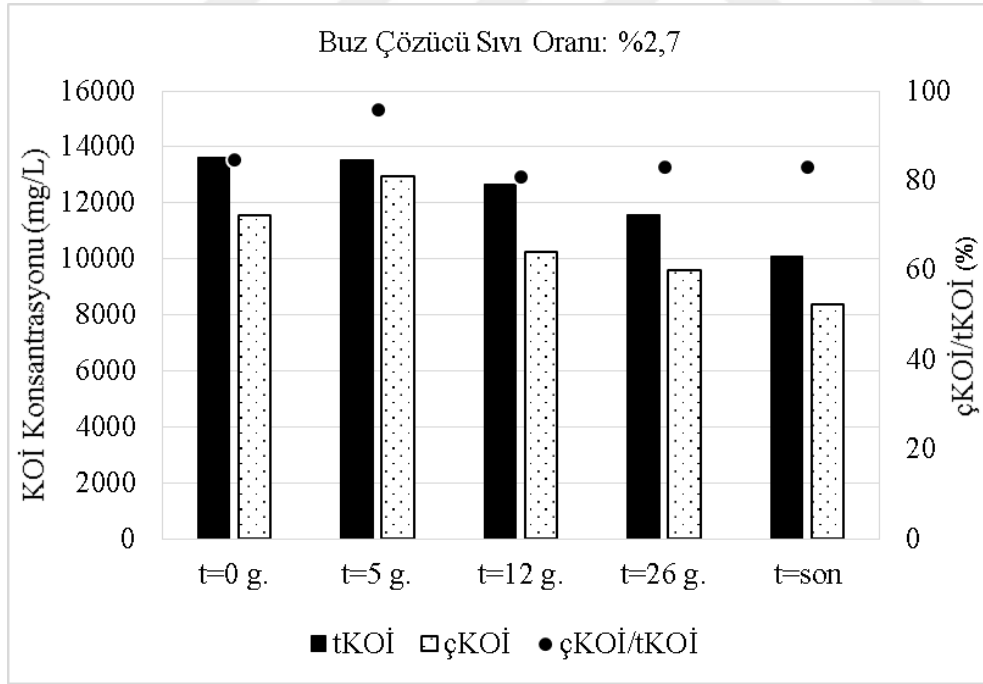
Buna göre, BÇS oranlarının %0 (kontrol) ve %1,8 olduğu reaktörlerde; arıtma zamanının ilk 5-12 günleri arasında çKOİ konsantrasyonlarının genellikle arttığı, bunu takiben arıtmanın sonuna doğru tüketildiği gözlenmiştir (Şekil 4.9 ve Şekil 4.10) Ancak, evsel atıksu içerisindeki BÇS oranının $\geq 2,7$ olduğu reaktörlerde arıtma süresi sonunda çKOİ giderimleri %11-27 aralığına düşerek; BÇS oranındaki artışın çKOİ giderimi üzerinde azalmaya neden olduğunu ortaya koymuştur (Şekil 4.11, Şekil 4.12, Şekil 4.13, ve Şekil 4.14). Bunun sebebi olarak; BÇS oranının $> 1,8$ olduğu reaktörlerde KOİ konsantrasyonlarının önemli ölçüde artması ve yüksek organik yüklemelerden dolayı meydana gelen UYA artışı ile pH düşüşünün metanojenler üzerinde yarattığı inhibisyon etkisi olarak yorumlanmaktadır.



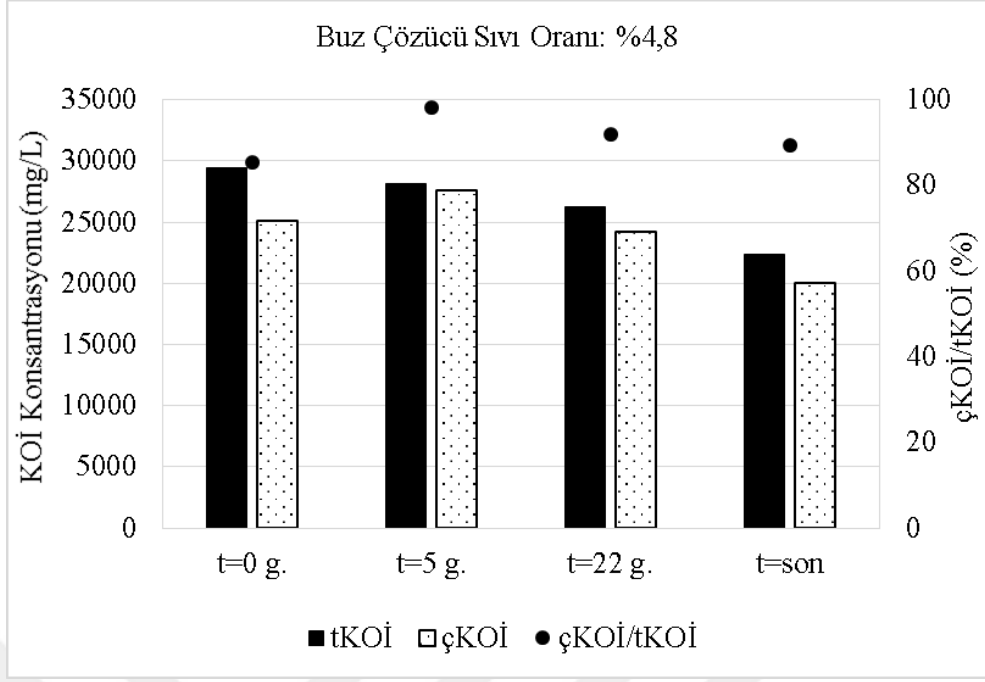
Şekil 4.9: Kontrol (BÇS=%0) reaktöründe arıtma süresince gerçekleşen tKOİ ve çKOİ değişimleri.



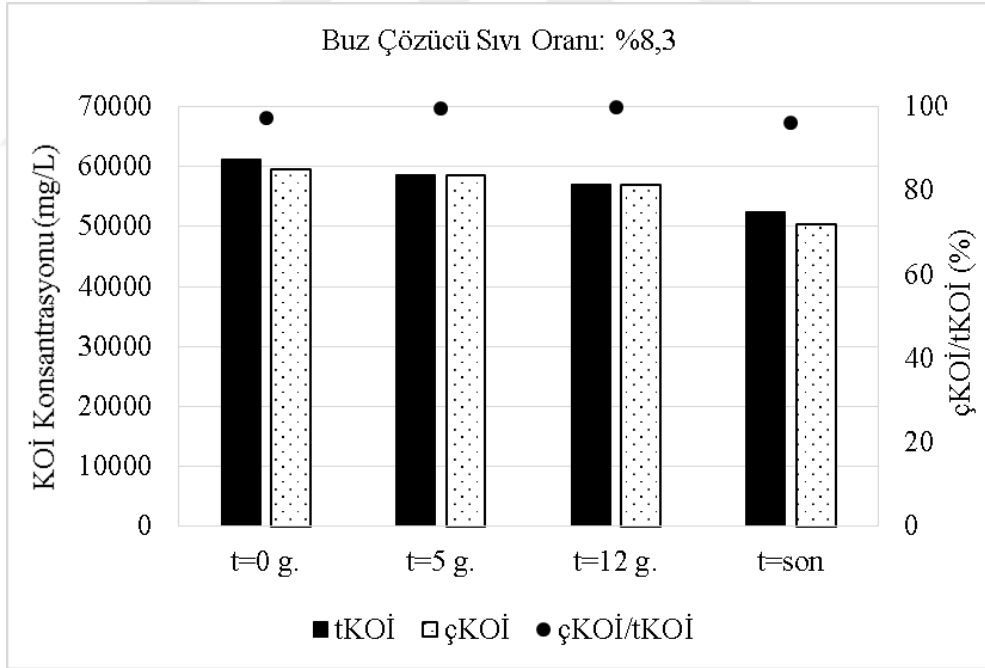
Şekil 4.10: BÇS=%1,8 reaktöründe arıtma süresince gerçekleşen tKOİ ve çKOİ değişimleri.



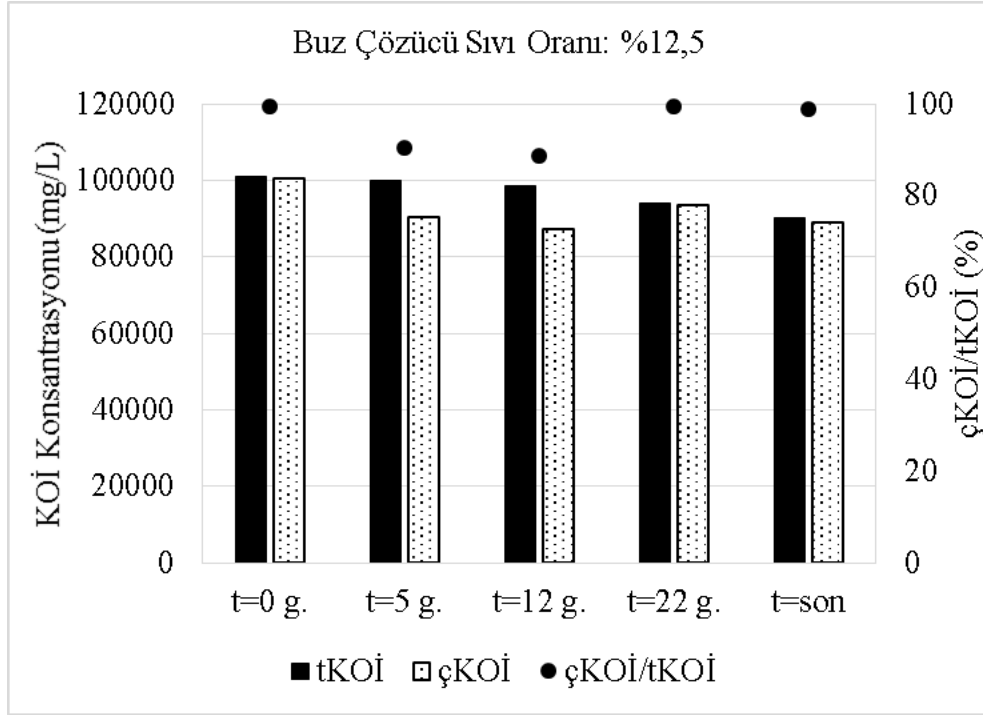
Şekil 4.11: BÇS=%2,7 reaktöründe arıtma süresince gerçekleşen tKOİ ve çKOİ değişimleri.



Şekil 4.12: BÇS=%4,8 reaktöründe arıtma süresince gerçekleşen tKOİ ve çKOİ değişimleri.



Şekil 4.13: BÇS=%8,3 reaktöründe arıtma süresince gerçekleşen tKOİ ve çKOİ değişimleri.



Şekil 4.14: BÇS=%12,5 reaktöründe arıtma süresince gerçekleşen tKOİ ve çKOİ değişimleri.

Havasız arıtma sonunda çKOİ konsantrasyonları ile giderim verimleri Çizelge 4.1’de toplu olarak verilmiştir.

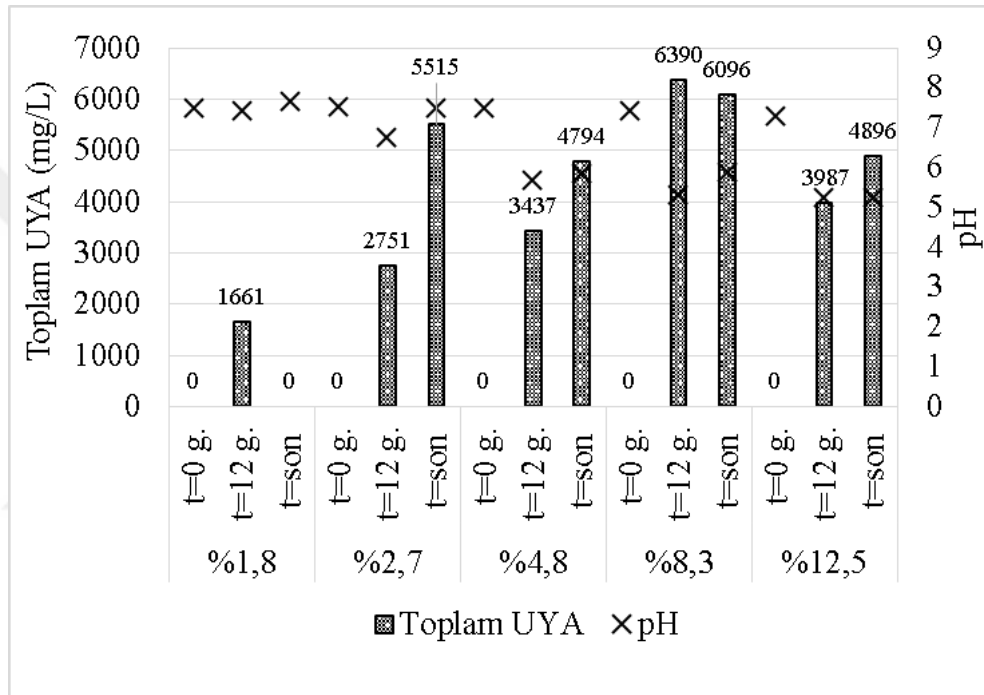
Çizelge 4.1: Arıtma süresince çKOİ konsantrasyonları ve giderim verimleri.

Reaktör BÇS Oranı (%)	t=0	t=son	Giderim (%)
0 (Kontrol)	359	142	60
1,8	4267	1583	63
2,7	11542	9604	27
4,8	25146	20000	20
8,3	59583	50417	15
12,5	100500	89000	11

4.1.3 UYA değişimleri

Reaktörlerdeki UYA miktarları arıtma süresince (t=0. gün, t=12. gün ve t=71. gün) reaktörlerden alınan numunelerde incelenmiştir. Başlangıç esnasında tüm reaktörlerde 0 mg/L olan UYA miktarı, havasız arıtmadaki hidroliz ve asit üretimi evrelerinin sonucu olarak t=12. gün artış göstermiştir. Son gün alınan numunelerde gerçekleştirilen UYA analizlerine göre BÇS=%1,8 olan reaktörde UYA tüketilmişken;

BÇS>%1,8 olan reaktörlerde toplam UYA'nın arttığı ve metan arkeleri tarafından biyogaza çevrilemediği görülmüştür (Şekil 4.15). Reaktörler içerisinde gözlenen UYA birikimleri gere pH gerekse çKOİ değişimleri ile de paralellik göstermiştir. Buna göre, toplam UYA değerlerindeki artış pH değerlerinde önemli düşümlere ve biyoreaktörler içerisinde metan arkelerine inhibisyon etki gösterdiği sonucuna varılmıştır. Reaktörlerdeki toplam UYA miktarının ağırlıklı olarak formik asit ve asetik asitin oluşturduğu; BÇS oranının şişeler içerisinde artışıyla birlikte formik asit konsantrasyonlarının da arttığı gözlemlenmiştir.



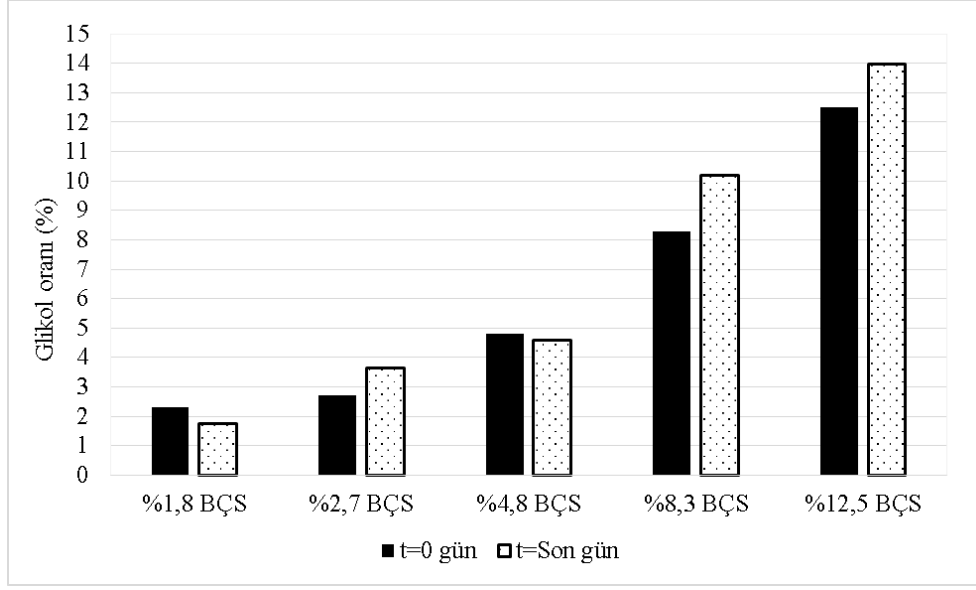
Şekil 4.15: Farklı BÇS oranlarında işletilen reaktörlerde UYA değişimleri.

4.1.4 Glikol değişimleri

Reaktörlerdeki glikol oranlarındaki değişimlere ait ölçüm sonuçları Çizelge 4.2'de ve Şekil 4.16'da verilmiştir.

Çizelge 4.2: Reaktörlerdeki glikol oranları (%).

Hedef (%)	Ölçülen (t=0)	Ölçülen (t=son)
1	1,8	1,8
3	2,7	3,6
5	4,8	4,6
10	8,3	10,2
15	12,5	14



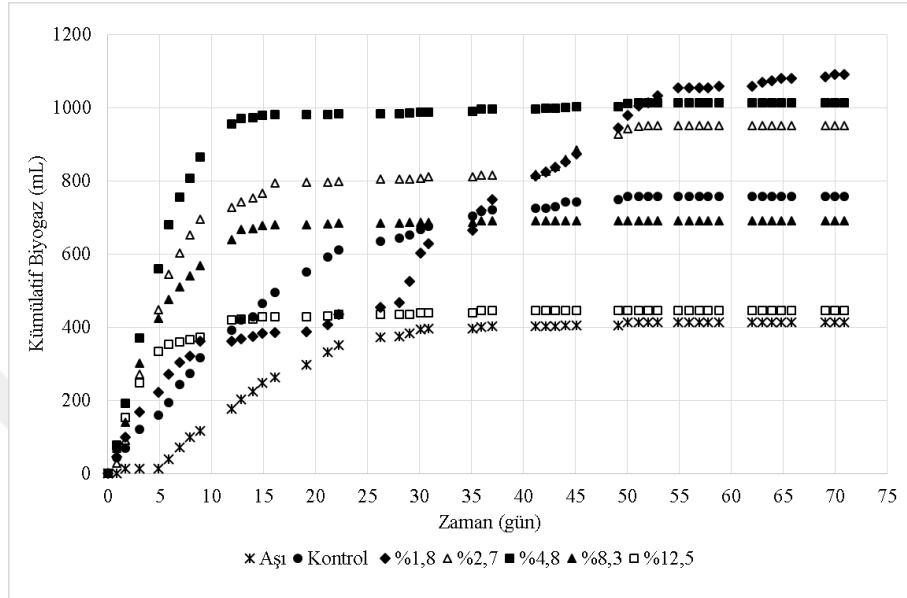
Şekil 4.16: Reaktörlerdeki propilen glikol değişimleri.

4.1.5 Biyogaz değişimleri

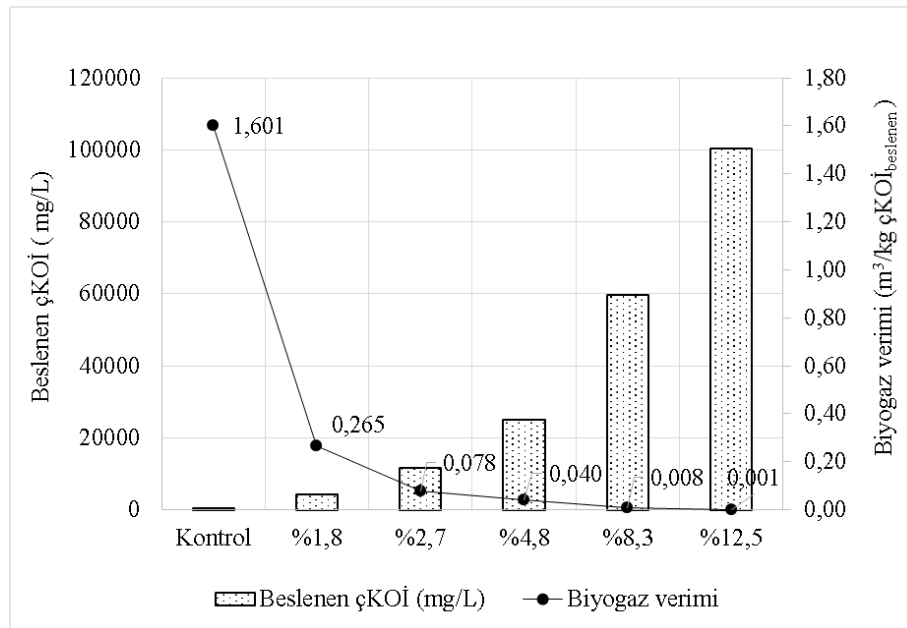
Farklı BÇS oranlarında işletilen kesikli test şişeleri içerisinde gerçekleşen günlük gaz üretimleri ölçülerek; kümülatif gaz üretimleri ile biyogaz verimleri hesaplanmıştır. Buna göre, BÇS oranının %12,5 olduğu reaktörlerde artımanın ilk 10 gününde gözlenen biyogaz üretimi daha sonra durmuş ve arıtmanın son gününde aşı çamuru için kuruluna kontrol reaktöründeki biyogaz üretimlerine eşit miktarlara gelmiştir. Elde edilen günlük ve kümülatif biyogaz verileri yardımıyla hesaplanan biyogaz verimleri ise %0, %1,8, %2,7, %4,8, %8,3 ve %12,5 BÇS içerikli reaktörlerde sırasıyla 1,60, 0,26, 0,078, 0,040, 0,008 ve 0,001 m³/kg çKOİ_{beslenen} olarak bulunmuştur (Çizelge 4.3). Buna göre, kontrol reaktör dışında en yüksek gaz veriminin görüldüğü BÇS oranı %1,8 olarak belirlenmiştir. BÇS oranının >%1,8 olduğu reaktörlerde biyogaz verimlerinde önemli düşüşler görülmüştür. Böylece, havalimanlarında kurulacak gerçek ölçekli reaktörlerde Tip II için çalışma verileri kapsamında en uygun oranının %1,8 olduğu ve bu tipteki buz-çözücü sıvıların bu orana kadar seyreltilmesinin uygun olacağı düşünülmektedir. Evsel karakterde atıksuda BÇS içeriklerinin %1,8-%12,5 aralığında olduğu kesikli sistemlerde arıtma süresi boyunca toplam gaz üretimleri Şekil 4.17’de gösterilmiştir. Şekil 4.18’de ise çalışma sonucunda elde edilen biyogaz verimleri verilmektedir.

Çizelge 4.3: Tip II BÇS çalışmasında elde edilen biyogaz verimleri

Parametre	Birim	Değer					
BÇS	%	0	1,8	2,7	4,8	8,3	12,5
Giriş çKOİ	mg/L	359	4267	11542	25146	59583	100500
Biyogaz verimi	m^3/kg $\text{çKOİ}_{\text{beslenen}}$	1,60	0,265	0,078	0,040	0,008	0,001



Şekil 4.17: Farklı BÇS (Tip II) oranlarında işletilen reaktörlerde arıtma süresinde toplam biyogaz üretimi.



Şekil 4.18: Farklı BÇS (Tip II) oranlarında başlangıç çKOİ konsantrasyonları ile biyogaz verimleri.

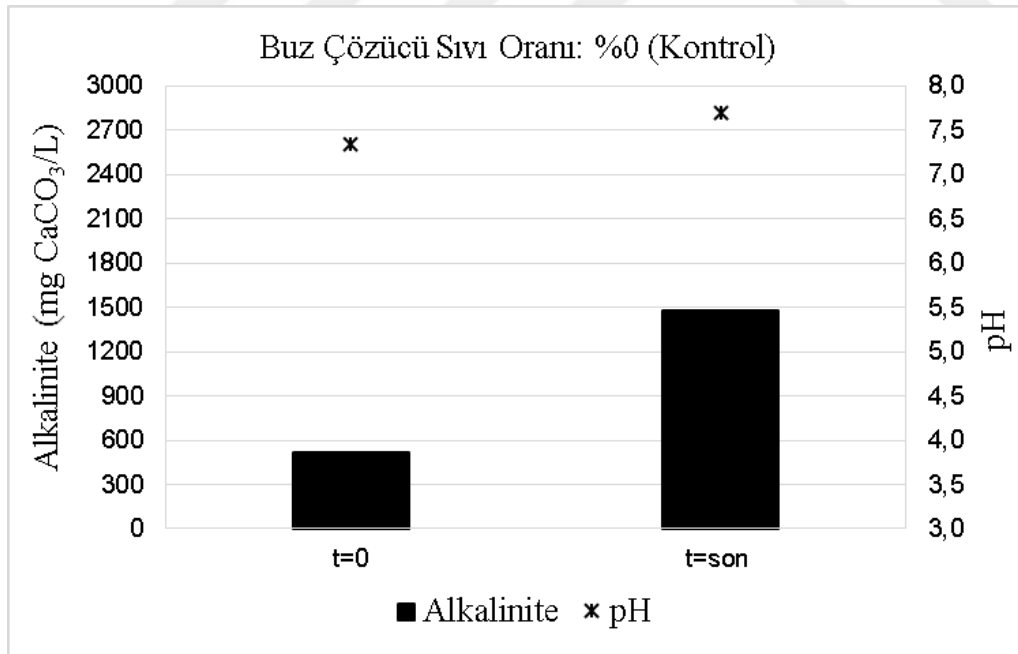
4.2 Tip I BÇS – Evsel Atıksu Çalışması

Bu çalışmada, farklı oranlarda Tip I türünde BÇS içeren evsel karakterde atıksuların havasız arıtılabilirliği ile biyogaz potansiyeli, mezofilik (35°C) sıcaklıkta kesikli sistemler yardımıyla araştırılmıştır. Çalışmanın bu kısmında, konvansiyonel parametrelerin yanında; propilen glikol, UYA ve biyogaz üretimleri de araştırılmış; biyogaz verimleri ($m^3/kg \text{ } \dot{C}KO\ddot{I}_{\text{beslenen}}$) hesaplanarak atıksularda bulunması gereken en uygun Tip I BÇS oranı da belirlenmiştir.

Tip I BÇS düzeneği kurulurken; işletmenin başlangıcında reaktörler içerisinde BÇS oranları %0,9, %2,9, %3,4, %5,2 ve %9,7 olacak şekilde evsel karakterde atıksu içerisine ilave edilmiştir.

4.2.1 pH ve alkalinite değişimleri

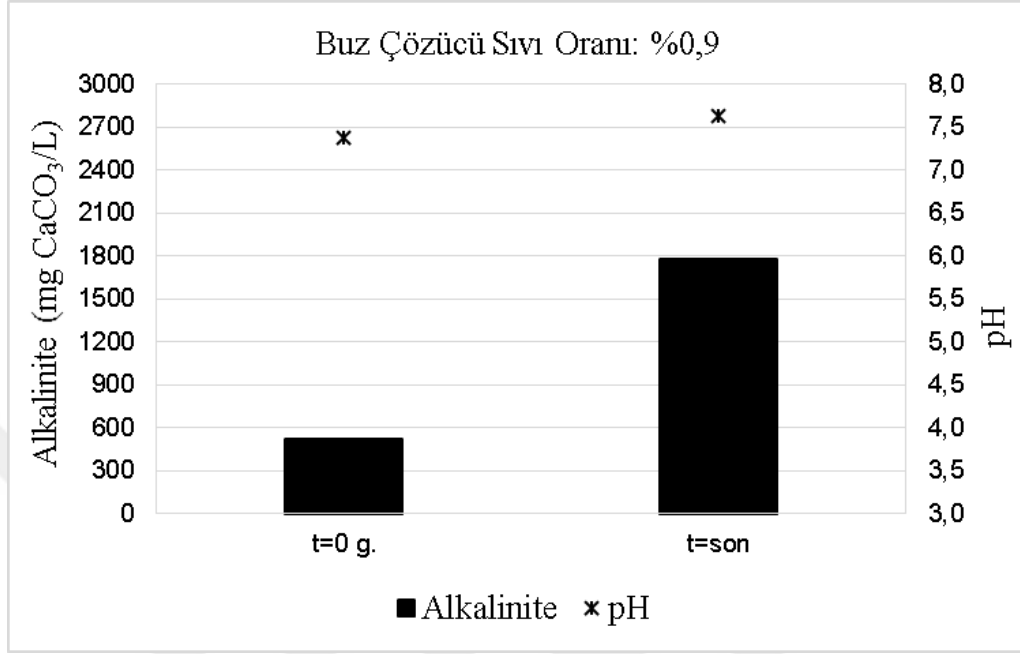
Alkalinite ve pH, işletme süresi başında ve son gününde reaktörlerin sıvı fazlarında izlenmiştir. Bu kapsamda, arıtmanın başlangıcında ($t=0$) BÇS oranı %0 olan kontrol şişesinde, pH değeri 7,34 olarak ölçülmüştür. Bunu takiben arıtmanın son günü olan $t=73$. günde pH 7,70 değerine yükselmiştir (Şekil 4.19).



Şekil 4.19: BÇS=%0 reaktöründe pH ve alkalinite değişimleri.

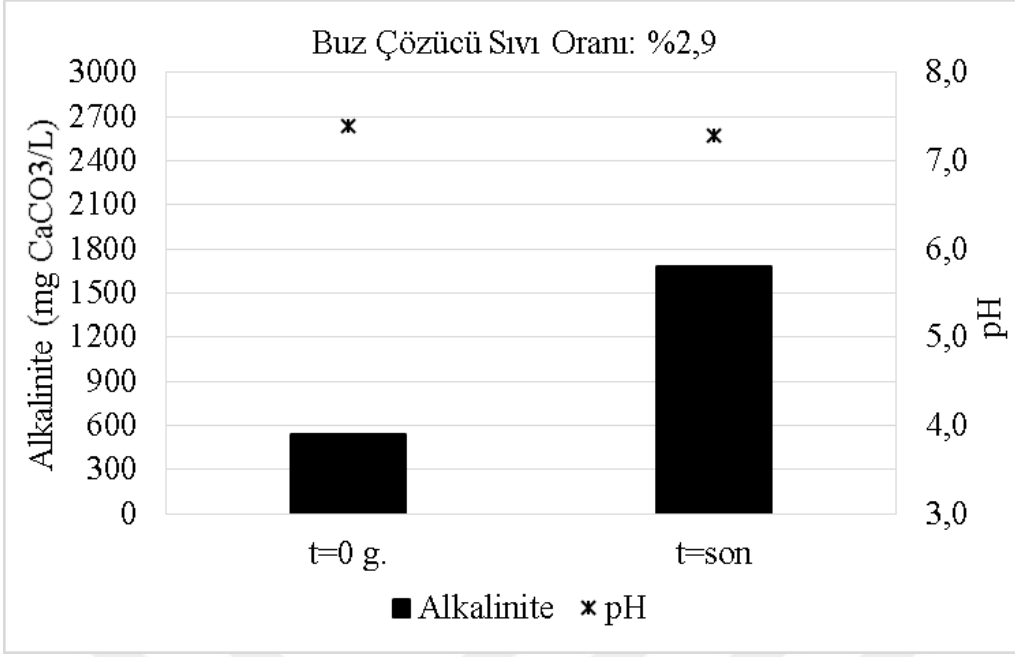
Bunun yanında, BÇS oranı %0,9 olan şişede, arıtmanın başlangıcında ($t=0$) pH=7,38 olarak ölçülmüştür. Çalışmanın ilerleyen günlerinde pH değeri artarak; arıtmanın son

gününde alınan numunede pH'ın tekrar 7,63 değerine yükseldiği görülmüştür (Şekil 4.20). BÇS oranının %2,9, %3,4 ve %5,2 olduğu reaktörlerdeki pH ve alkalinite değişimleri sırasıyla Şekil 4.21, Şekil 4.22, Şekil 4.23 de verilmiştir.

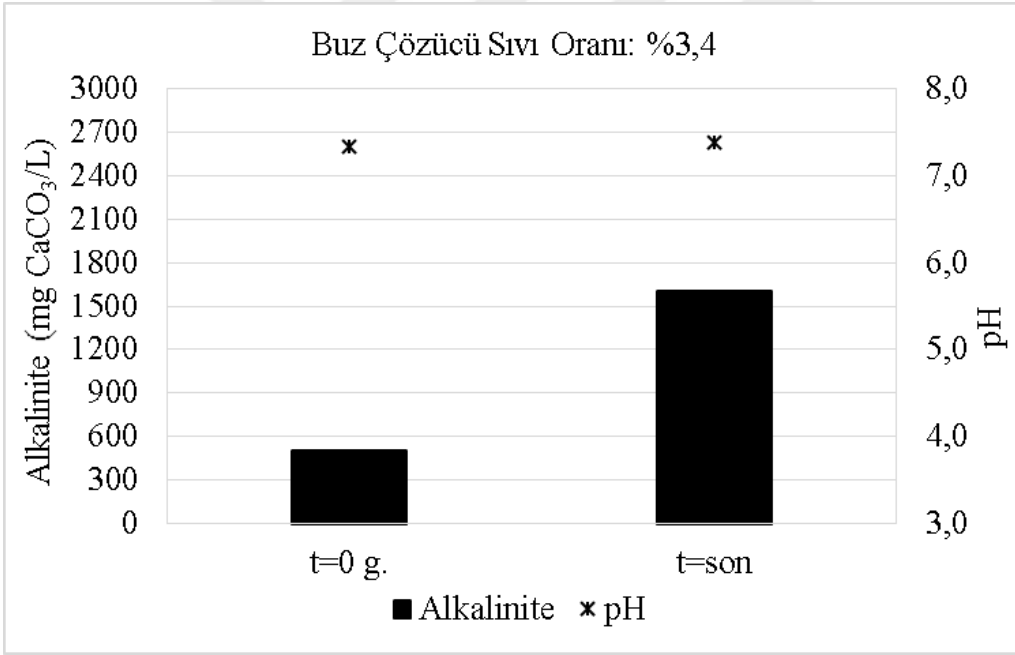


Şekil 4.20: BÇS=%0,9 reaktöründe pH ve alkalinite değişimleri.

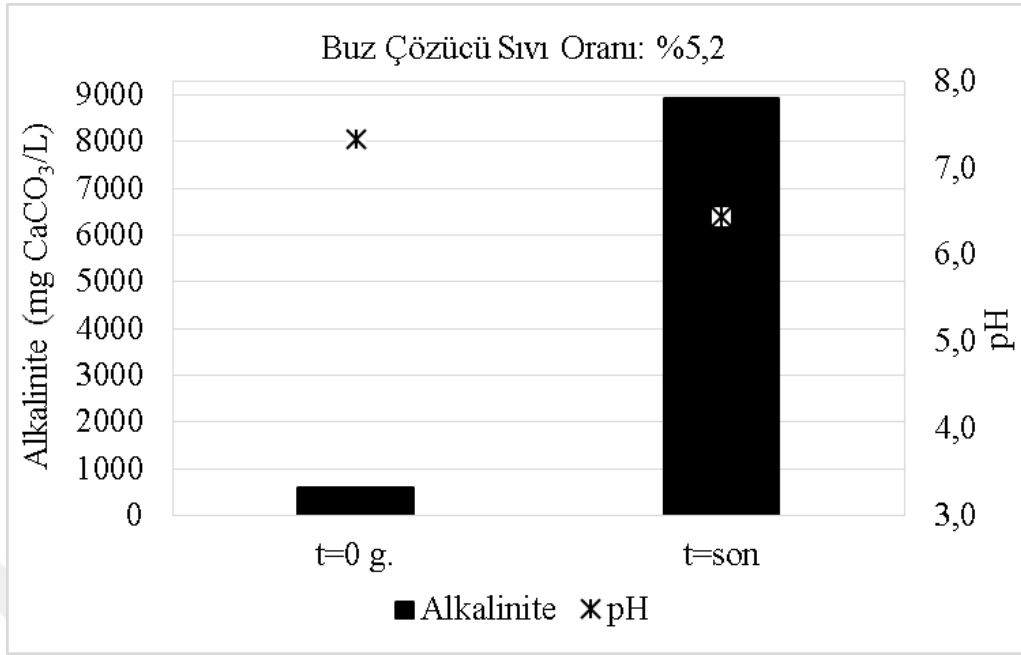
BÇS oranının >%3,4 olduğu reaktörlerde pH değerlerinde ilk günlerde ölçülen değerlerin çalışma sonunda uygun pH aralığının dışında kaldığı görülmüştür. (Şekil 4.24). Örneğin; BÇS=%9,7 olan reaktörde başlangıçta pH 7,57 olarak ölçülmüş; ancak arıtmanın son günü olan t=73. günde ise pH 5,96 değerlerinde kalmıştır. Bunun sebebi olarak da BÇS oranının >%3,4 olduğu reaktörlerde meydana gelen yüksek organik yüklemelerden dolayı UYA artışı ile birlikte gözlenen pH düşüşünün metanojenler üzerinde yarattığı inhibisyon etkisi olduğu söylenebilir. Alkalinite de çalışma süresince tüm reaktörlerde artış eğilimi göstermiş; başlangıçta BÇS yaklaşık %1 olan şişede 520 mg CaCO₃/L değerinden, arıtmanın sonunda 1780 mg CaCO₃/L değerine artmıştır. BÇS=%9,7 olan şişede ise 520-4400 mg CaCO₃/L aralığında ölçülmüştür (Şekil 4.24).



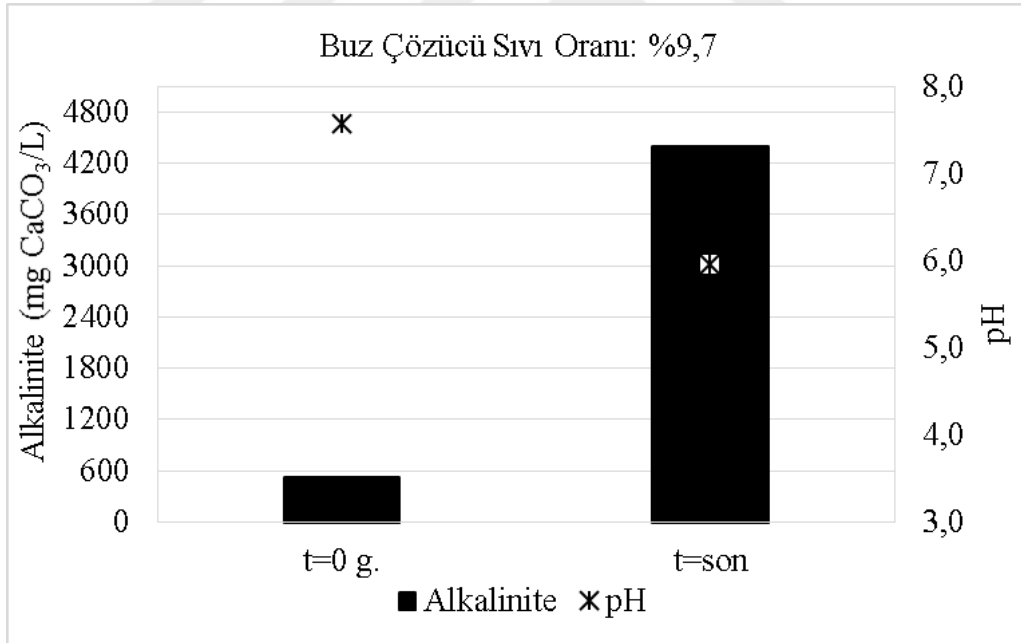
Şekil 4.21: BÇS içeriği %2,9 olan reaktördeki pH ve alkalinite değişimi.



Şekil 4.22: BÇS içeriği %3,4 olan reaktördeki pH ve alkalinite değişimi.



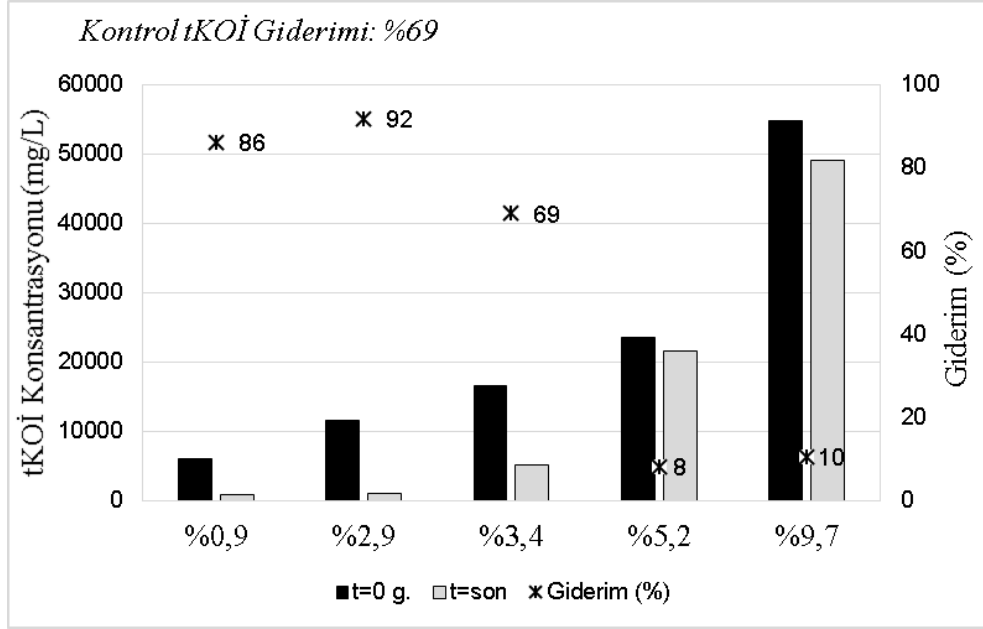
Şekil 4.23: BÇS içeriği %5,2 olan reaktördeki pH ve alkalinite değişimi.



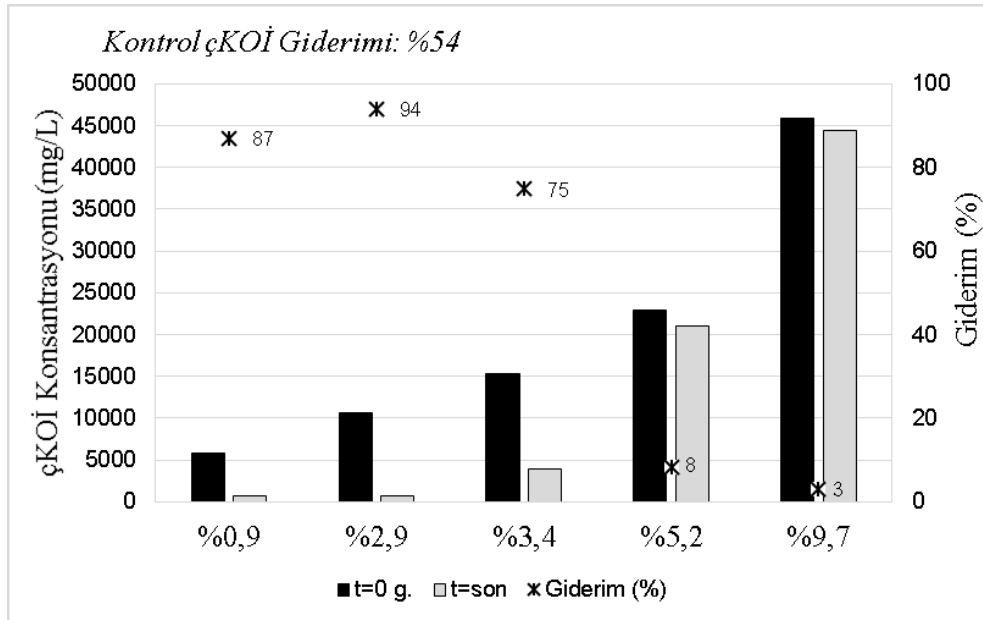
Şekil 4.24: BÇS içeriği %9,7 olan reaktördeki pH ve alkalinite değişimi.

4.2.2 KOİ değişimleri

Anaerobik reaktörlerdeki tKOİ ve çKOİ sonuçlarına göre; en yüksek giderimler sırasıyla %92 ve %94 olarak BÇS oranı %2,9 olan reaktörde elde edilmiştir (Şekil 4.25 ve Şekil 4.26).



Şekil 4.25: Farklı BÇS oranlarında işletilen reaktörlerde tKOİ giderimleri.

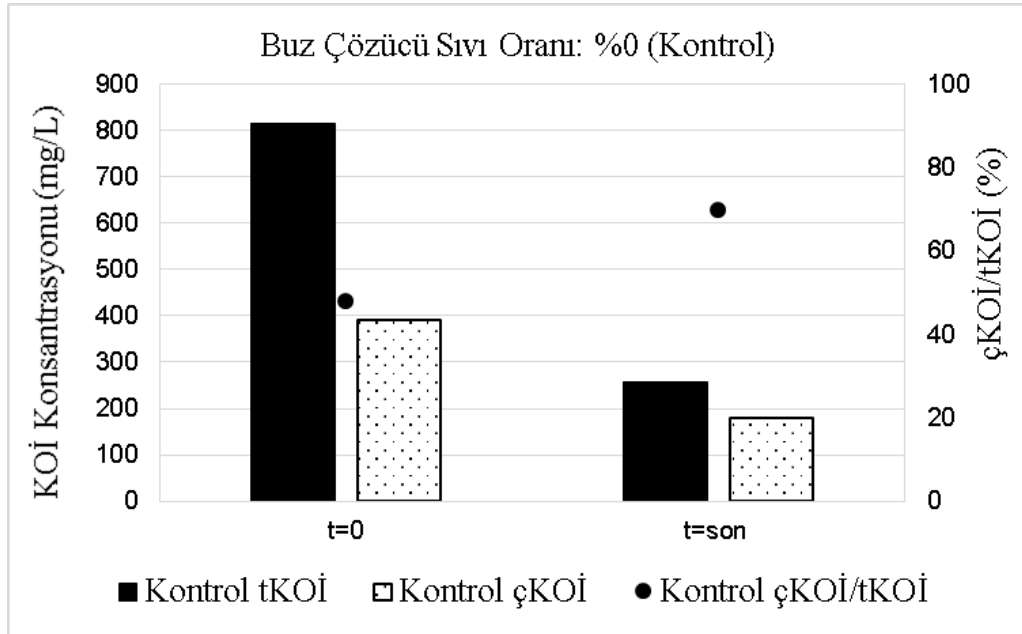


Şekil 4.26: Farklı BÇS oranlarında işletilen reaktörlerde çKOİ giderimleri.

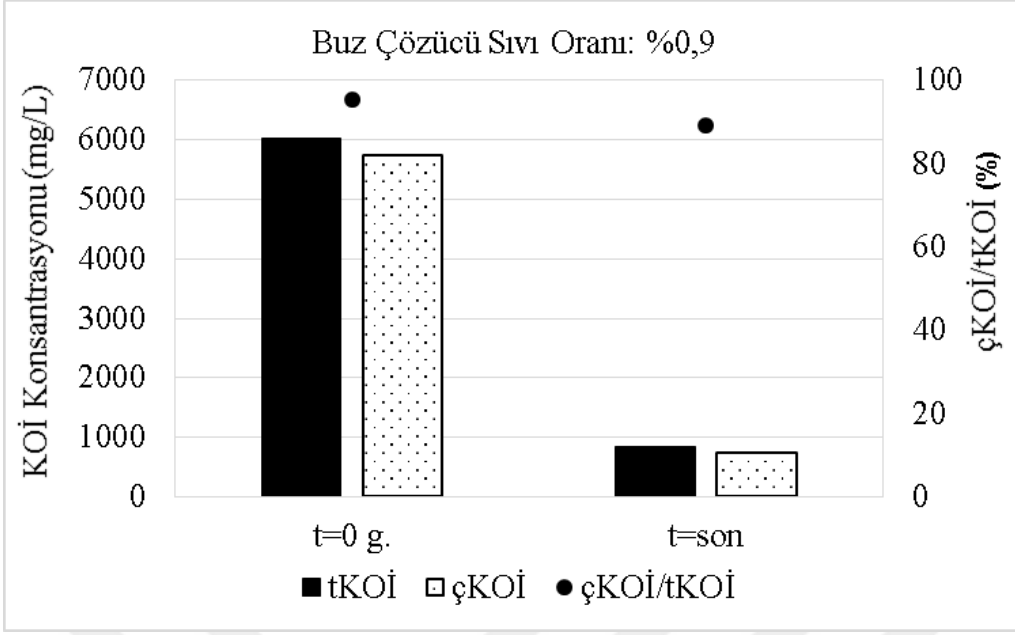
BÇS oranlarının %0 (kontrol), %0,9 ve %2,9 olduğu reaktörlerde; yüksek KOİ giderim verimleri gözlenmiştir. Her ne kadar BÇS oranının %3,4 olduğu reaktörde KOİ giderim verimleri düşse de; bu düşüş evsel atıksu içerisindeki BÇS oranının \geq %5,2 olduğu reaktörlerde arıtma süresi sonunda önemli orana kadar azalmıştır (çKOİ giderim aralığı: %3-8). Böylece, BÇS oranındaki artışın KOİ giderimleri üzerinde azalmaya neden olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.27-4.32). Bunun sebebi olarak; BÇS oranının $>$ %3,4 olduğu reaktörlerde KOİ konsantrasyonlarının önemli ölçüde artması ve yüksek organik yüklemelerden dolayı meydana gelen UYA artışı ile pH düşüşünün metanojenler üzerinde yarattığı inhibisyon etkisi olarak yorumlanmaktadır. Havasız arıtma sonunda çKOİ konsantrasyonları ile giderim verimleri Çizelge 4.4’de toplu olarak verilmiştir.

Çizelge 4.4: Arıtma süresince çKOİ konsantrasyonları (mg/L) ve giderim verimleri.

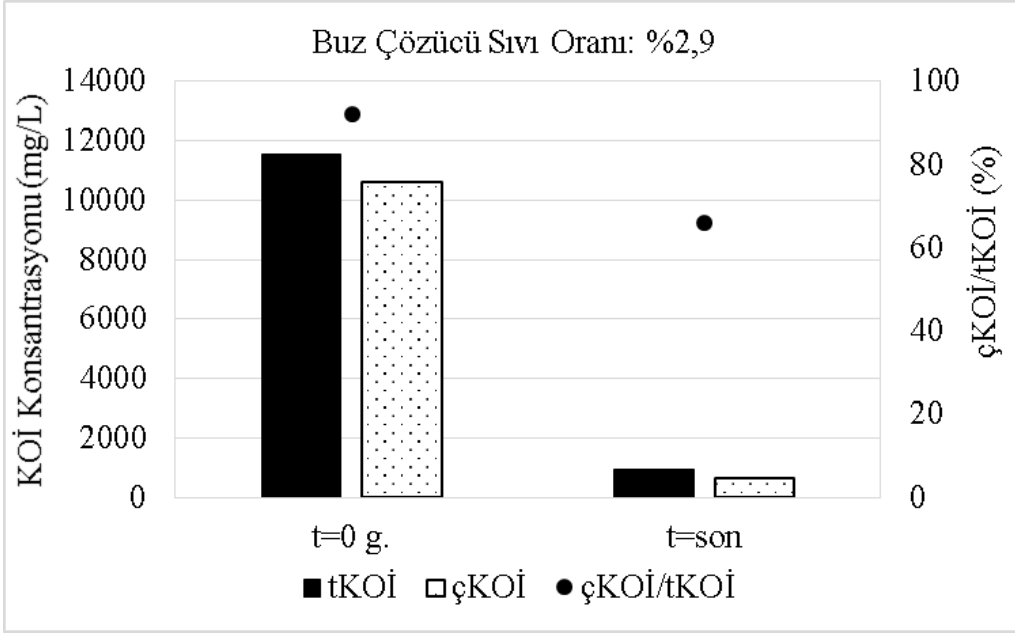
BÇS (%)	t=0	t=son	Giderim (%)
0 (Kontrol)	392	179	54
0,9	5750	750	87
2,9	10617	633	94
3,4	15292	3833	75
5,2	22938	21042	8
9,7	45875	44458	3



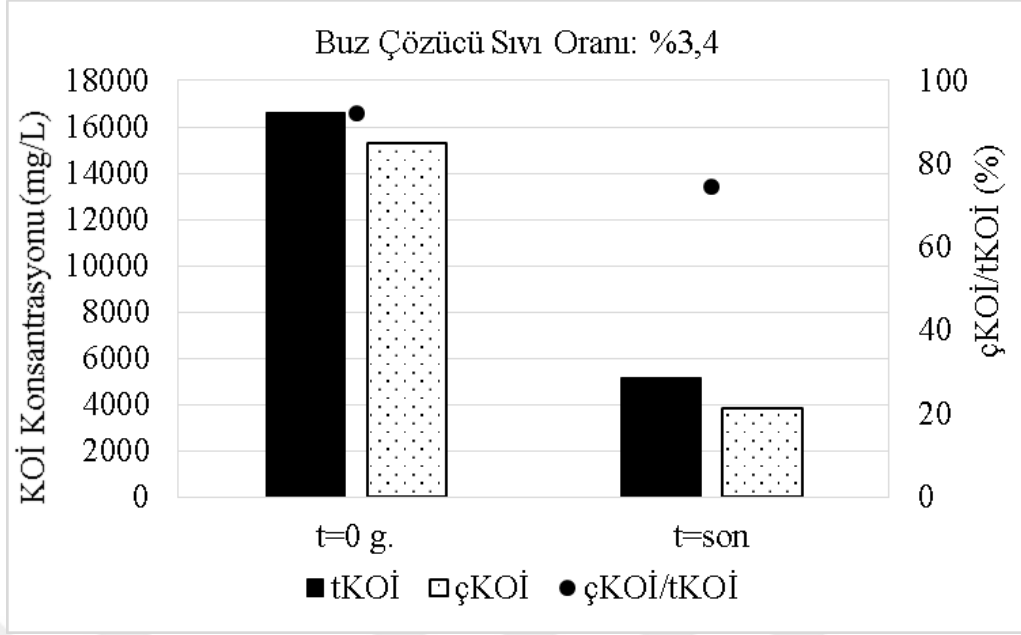
Şekil 4.27: Kontrol (BÇS=%0) reaktöründe arıtma süresince gerçekleşen tKOİ ve çKOİ değişimleri.



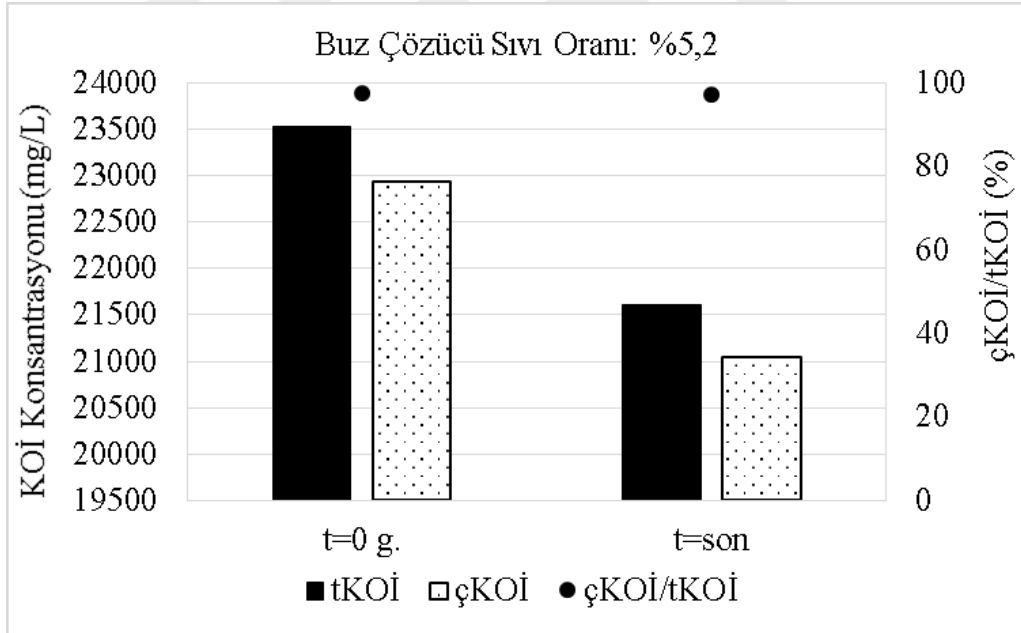
Şekil 4.28: BÇS=%0,9 reaktöründe reaktöründe arıtma süresince gerçekleşen tKOİ ve çKOİ değişimleri.



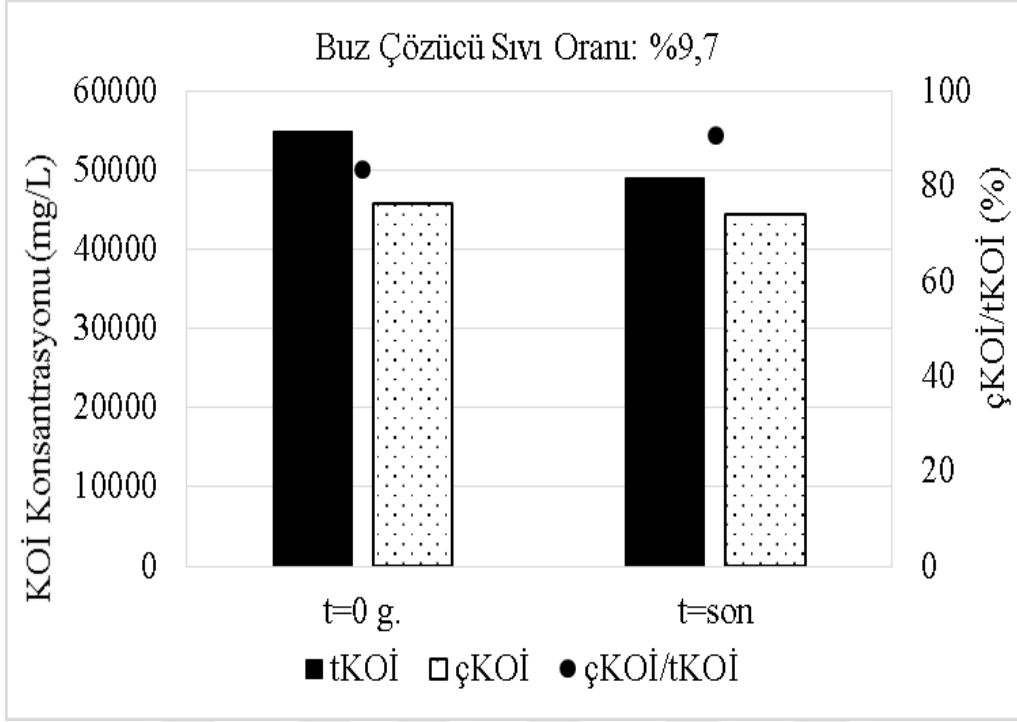
Şekil 4.29: BÇS=%2,9 reaktöründe reaktöründe arıtma süresince gerçekleşen tKOİ ve çKOİ değişimleri.



Şekil 4.30: BÇS=%3,4 reaktöründe reaktöründe arıtma süresince gerçekleşen tKOİ ve çKOİ değişimleri.



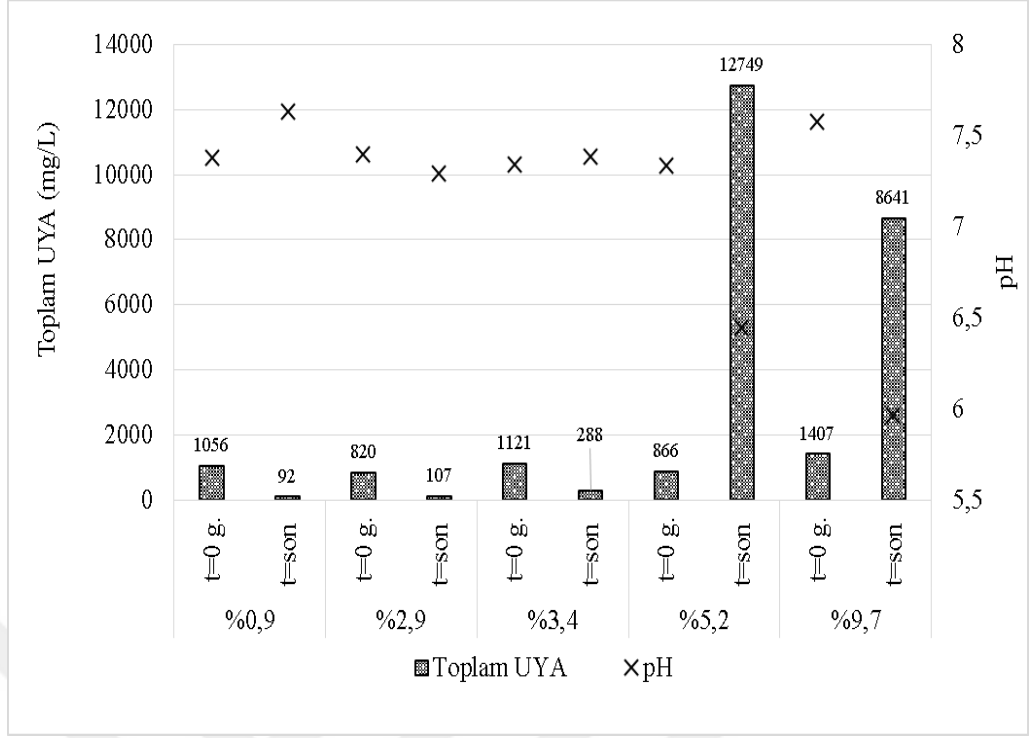
Şekil 4.31: BÇS=%5,2 reaktöründe reaktöründe arıtma süresince gerçekleşen tKOİ ve çKOİ değişimleri.



Şekil 4.32: BÇS=%9,7 reaktöründe reaktöründe arıtma süresince gerçekleşen tKOİ ve çKOİ değişimleri.

4.2.3 UYA değişimleri

Reaktörlerdeki UYA miktarları, arıtmanın başlangıç gününde ve son gününde (t=0. gün ve t=73. gün) reaktörlerden alınan numunelerde incelenmiştir. Başlangıç esnasında tüm reaktörlerde 800-1400 mg/L olan UYA miktarları, son gün alınan numunelerde gerçekleştirilen UYA analizlerine göre BÇS=%0,9, %2,9, %3,4 olan reaktörlerde UYA neredeyse tüketilmişken; BÇS>%3,4 olan reaktörlerde toplam UYA'nın arttığı ve metan arkeleri tarafından biyogaza çevrilemediği görülmüştür (Şekil 4.33). Reaktörler içerisinde gözlenen UYA birikimleri gerek pH gerekse çKOİ değişimleri ile de paralellik göstermiştir. Reaktörlerdeki toplam UYA miktarının ağırlıklı olarak formik asit ve asetik asitin oluşturduğu; BÇS oranının şişeler içerisinde artışıyla birlikte formik asit konsantrasyonlarının da arttığı gözlemlenmiştir.



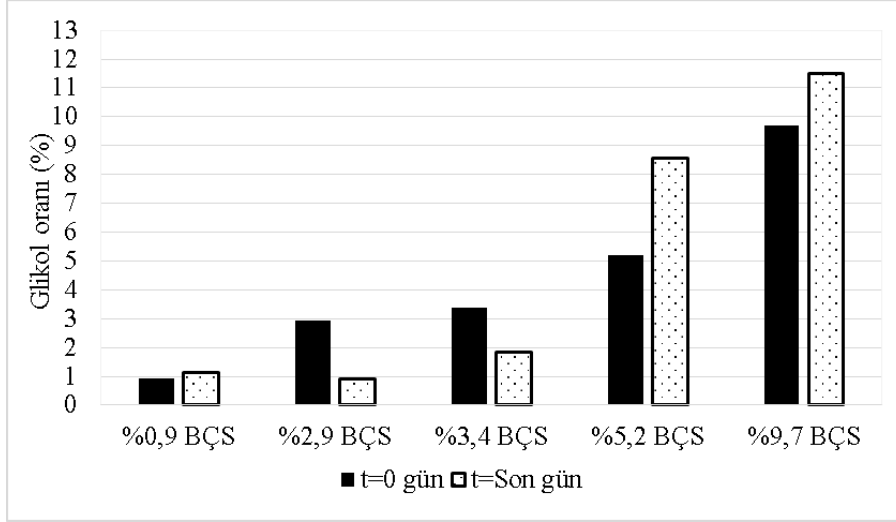
Şekil 4.33: Farklı BÇS oranlarında işletilen reaktörlerde UYA değişimleri.

4.2.4 Glikol değişimleri

Reaktörlerdeki glikol oranlarındaki değişimlere ait ölçüm sonuçları Çizelge 4.5’de ve Şekil 4.34’de verilmiştir.

Çizelge 4.5: Reaktörlerdeki glikol oranları (%).

Hedef (%)	Ölçülen (t=0)	Ölçülen (t=son)
1	0,9	1,1
2	2,9	0,9
3	3,5	1,8
5	5,2	8,6
10	9,7	11,5



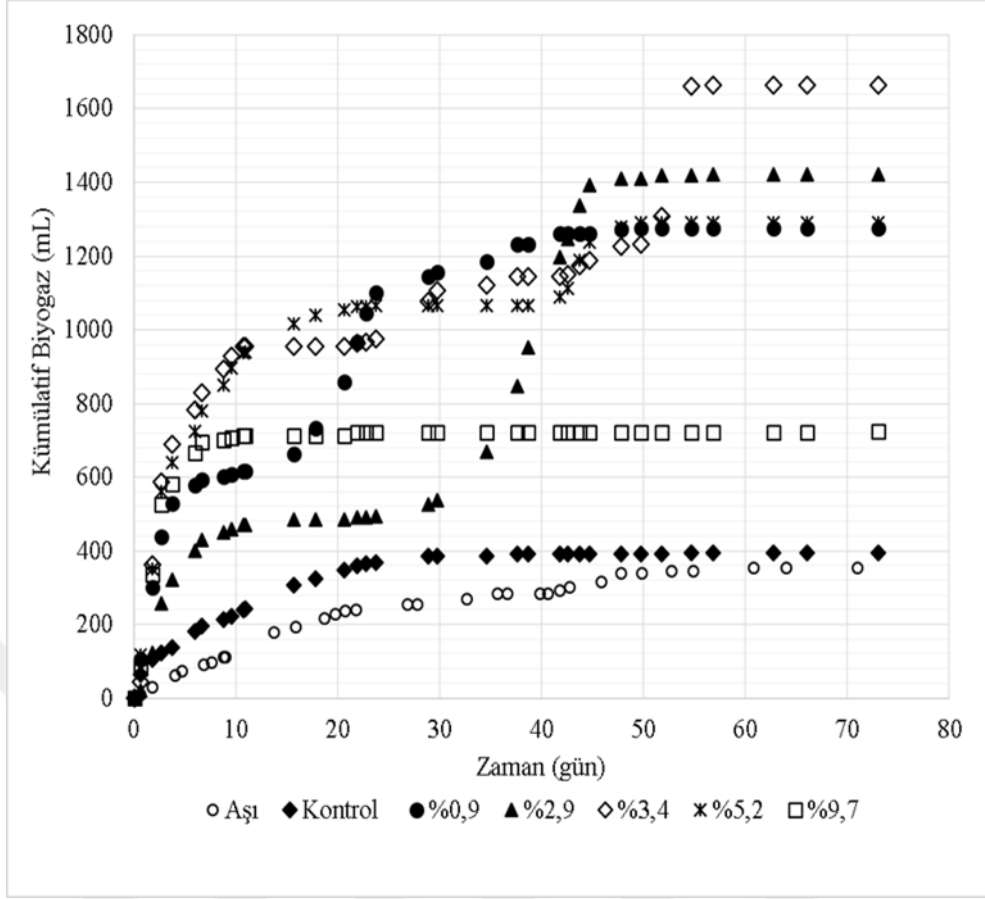
Şekil 4.34: Reaktörlerdeki propilen glikol değişimleri.

4.2.5 Biyogaz değişimleri

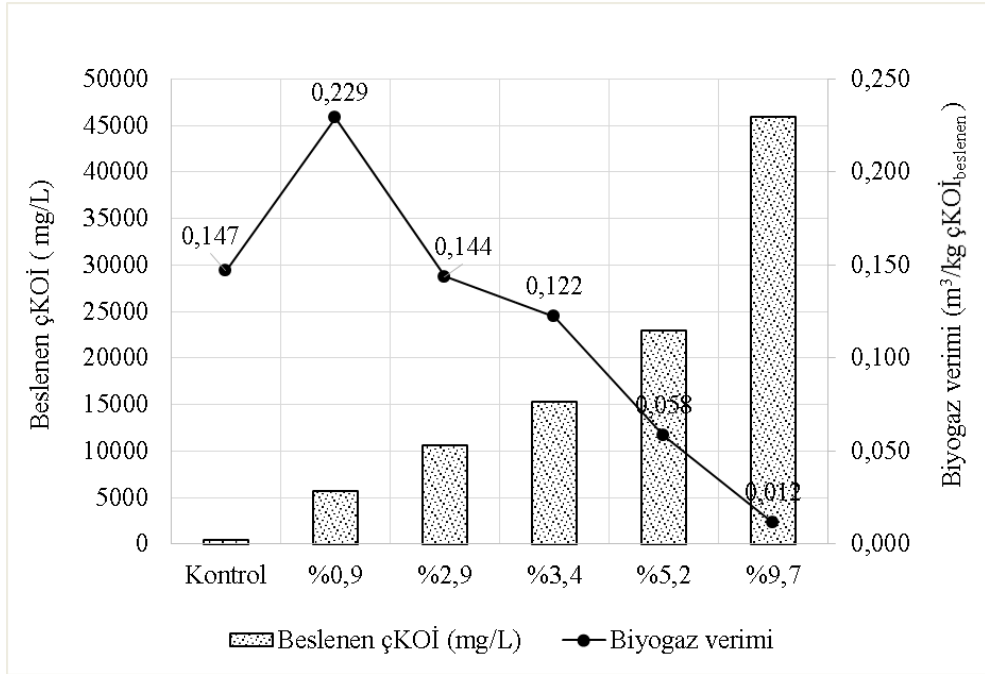
Gerçekleşen günlük gaz üretimleri ölçülerek; kümülatif gaz üretimleri ile biyogaz verimleri hesaplanmıştır. Evsel karakterde atıksuda BÇS içeriklerinin %0,9-%9,7 aralığında olduğu kesikli sistemlerde arıtma süresi boyunca toplam gaz üretimleri Şekil 4.35'de gösterilmektedir. Elde edilen günlük ve kümülatif biyogaz verileri yardımıyla hesaplanan biyogaz verimleri ise %0; %0,9; %2,9; %3,4; %5,2 ve %9,7 BÇS içerikli reaktörlerde sırasıyla 0,147; 0,229; 0,144; 0,122; 0,058 ve 0,012 m³/kg çKOİ_{beslenen} olarak bulunmuştur (Çizelge 4.6). Buna göre, kontrol reaktörü dışında en yüksek gaz veriminin görüldüğü BÇS oranı %0,9 olarak belirlenmiştir. BÇS oranının >%3,4 olduğu reaktörlerde biyogaz verimlerinde önemli düşüşler görülmüştür. Böylece, havalimanlarında kurulacak gerçek ölçekli reaktörlerde Tip I için optimum oranın ~%1,0 olduğu ve bu tipteki buz-çözücü sıvıların bu orana kadar seyreltilmesinin uygun olacağı düşünülmektedir. Şekil 4.36'da ise çalışma sonucunda elde edilen biyogaz verimleri verilmektedir.

Çizelge 4.6: Tip I BÇS çalışmasında elde edilen biyogaz verimleri.

Parametre	Birim	Değer					
		-	0,9	2,9	3,4	5,2	9,7
BÇS	%	-	0,9	2,9	3,4	5,2	9,7
Giriş çKOİ	mg/L	392	5750	10617	15292	22938	45875
Biyogaz verimi	m ³ /kg çKOİ _{beslenen}	0,147	0,229	0,144	0,122	0,058	0,012



Şekil 4.35: Arıtma süresi boyunca gözlenen kümülatif biyogaz üretimi



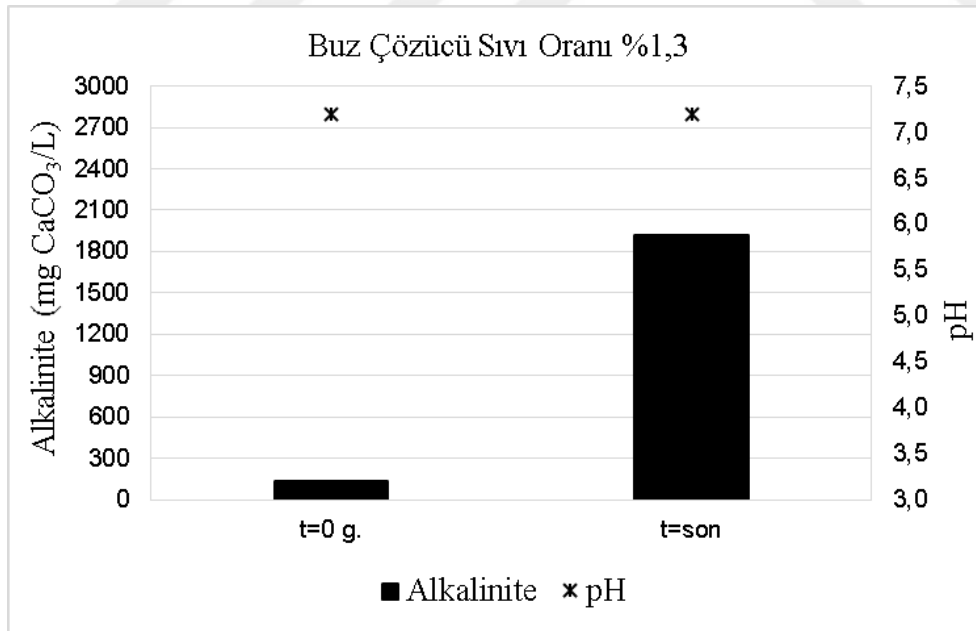
Şekil 4.36: Farklı BÇS (Tip I) oranlarında başlangıç çKOİ konsantrasyonları ile biyogaz verimleri

4.3 Tip I ve Tip II BÇS – Saf Su Çalışması

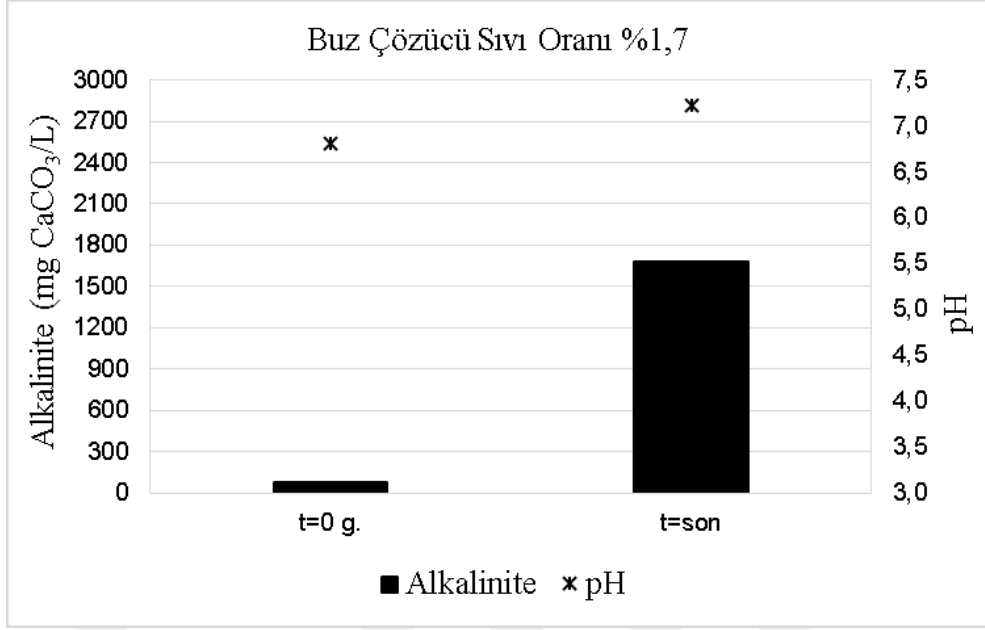
Bu çalışmada, ilk iki deneysel çalışmada biyogaz verimi açısından en uygun oranlarda Tip I ve Tip II türünde BÇS içeren reaktörler esas alınarak (sırasıyla yaklaşık %1,0 ve %1,8) sadece distile su kullanılarak hazırlanmıştır. Ancak, refraktometre ile gerçekleştirilen PG verilerine göre hedeflenen bu oranlar Tip I için %1,37, Tip II için ise %1,76 olarak elde edilmiştir. Bu çalışmada da konvansiyonel parametrelerin yanında; PG değişimleri ve biyogaz üretimleri araştırılmış; biyogaz verimleri (m^3/kg $\text{çKOİ}_{\text{beslenen}}$) hesaplanarak distile su ve evsel atıksuyla işletilen reaktörlerin gaz sonuçları kıyaslanabilmiştir.

4.3.1 pH ve alkalinite değişimleri

Alkalinite ve pH, işletme süresi başında ve son gününde reaktörlerin sıvı fazlarında izlenmiştir. Bu kapsamda, arıtmanın başlangıcında ($t=0$) Tip I BÇS oranı %1,37 ve Tip II BÇS oranı %1,76 olan şişelerde pH değerleri sırasıyla 7,20 ve 6,81 olarak ölçülmüştür. Bunu takiben arıtmanın son günü olan $t=67$. günde, pH değerleri Tip I BÇS şişesinde 7,20 olarak, Tip II BÇS şişesinde ise 7,22 olarak gözlenmiştir. Alkalinite ve pH değişimleri Şekil 4.37 ve Şekil 4.38’de verilmiştir.



Şekil 4.37: Tip I BÇS=%1,37 reaktöründe pH ve alkalinite değişimleri.

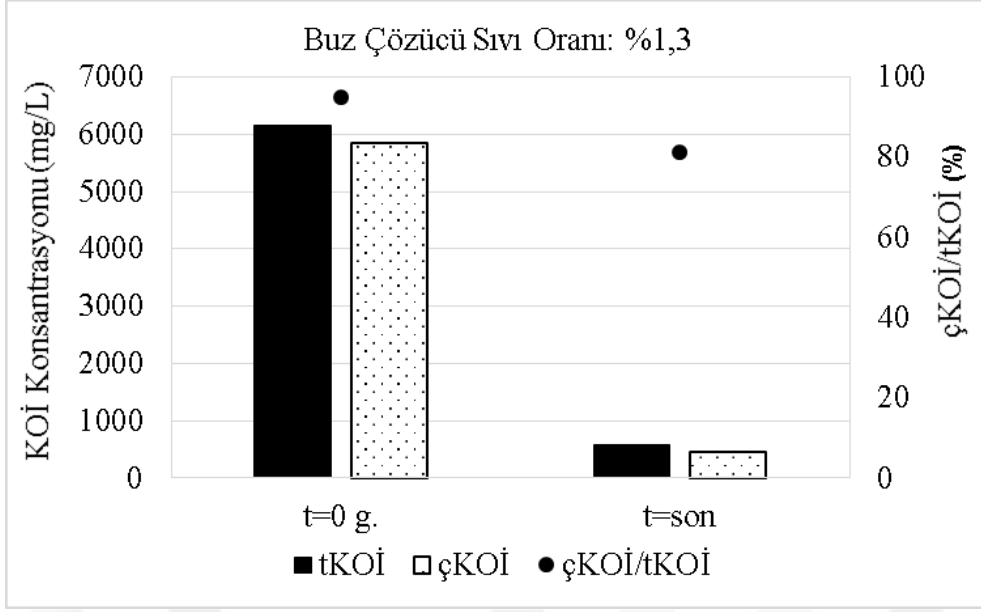


Şekil 4.38: Tip II BÇS=%1,76 reaktöründe pH ve alkalinite değişimleri.

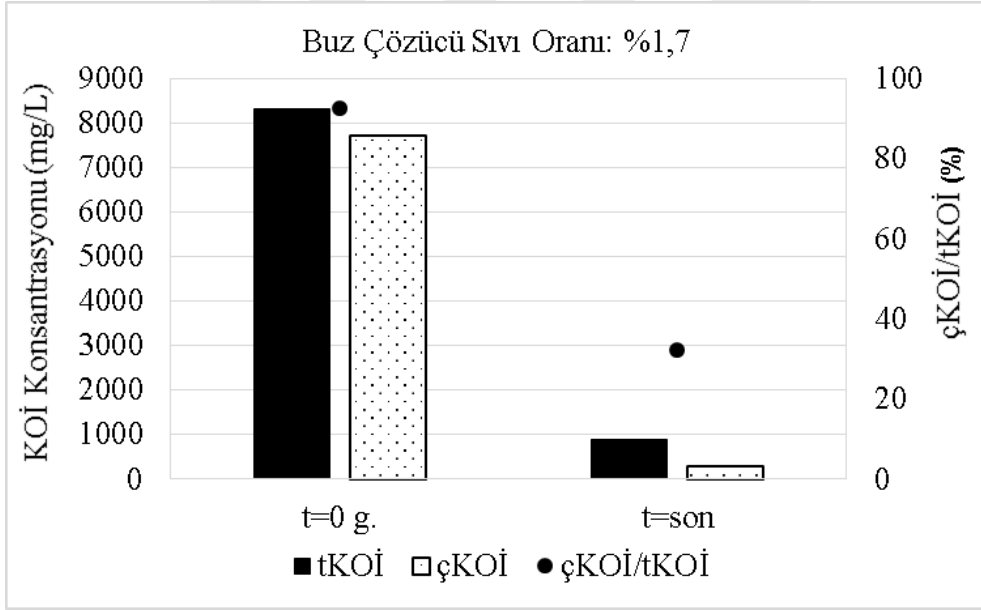
Çalışmanın sonunda yapılan pH ölçümlerinde elde edilen değerlerin anaerobik arıtmanın işletilmesine olanak sağlayan aralıkta olduğu gözlenmiştir. Alkalinite yine aynı şekilde, çalışma süresince reaktörlerde artış eğilimi göstermiş; başlangıçta Tip I BÇS=%1,37 olan şişede 140 mg CaCO₃/L değerinden, arıtmanın sonunda (t=67 g.) 1920 mg CaCO₃/L değerine artmıştır (Şekil 4.38). Tip II BÇS=%1,76 olan şişede ise başlangıçta 80 mg CaCO₃/L olarak ölçülen değer, çalışma sonunda 1680 mg CaCO₃/L olarak gözlenmiştir (Şekil 4.39).

4.3.2 KOİ değişimleri

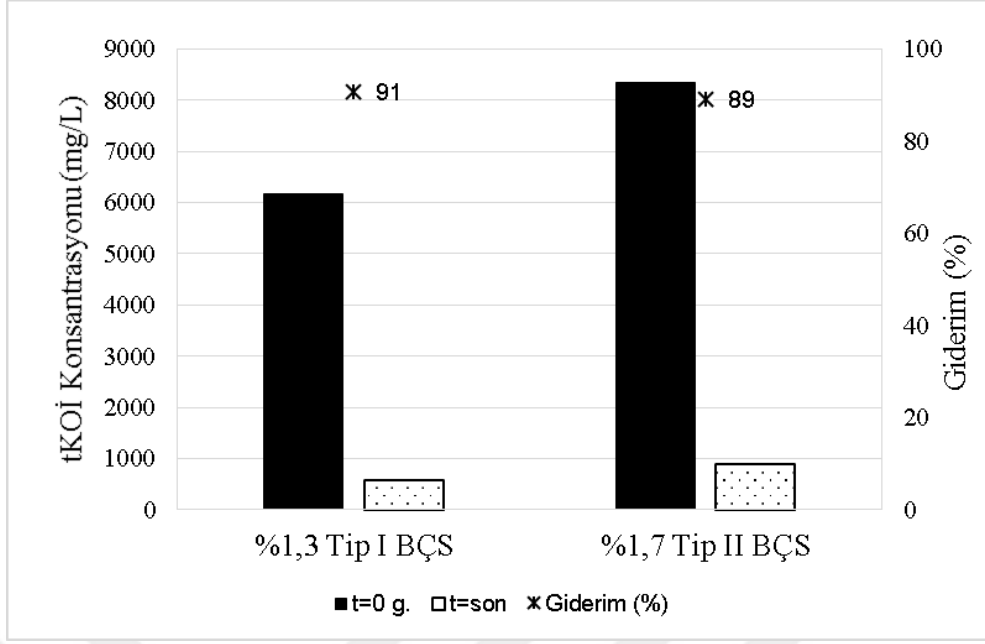
Raektörlerde t=0 g. ve t=son (67 g.) de yapılan tKOİ ve çKOİ tayin deneyleri sonuçlarına göre; Tip II BÇS= %1,7 ve Tip I BÇS=%1,3 reaktörlerinde sırasıyla %89 ve %91 tKOİ giderimi, %96 ve %92 çKOİ giderimi gözlenmiştir (Şekil 4.39, Şekil 4.40, Şekil 4.41, Şekil 4.42). Arıtma sonunda çKOİ konsantrasyonları ile giderim verimleri Çizelge 4.7’de toplu olarak verilmiştir.



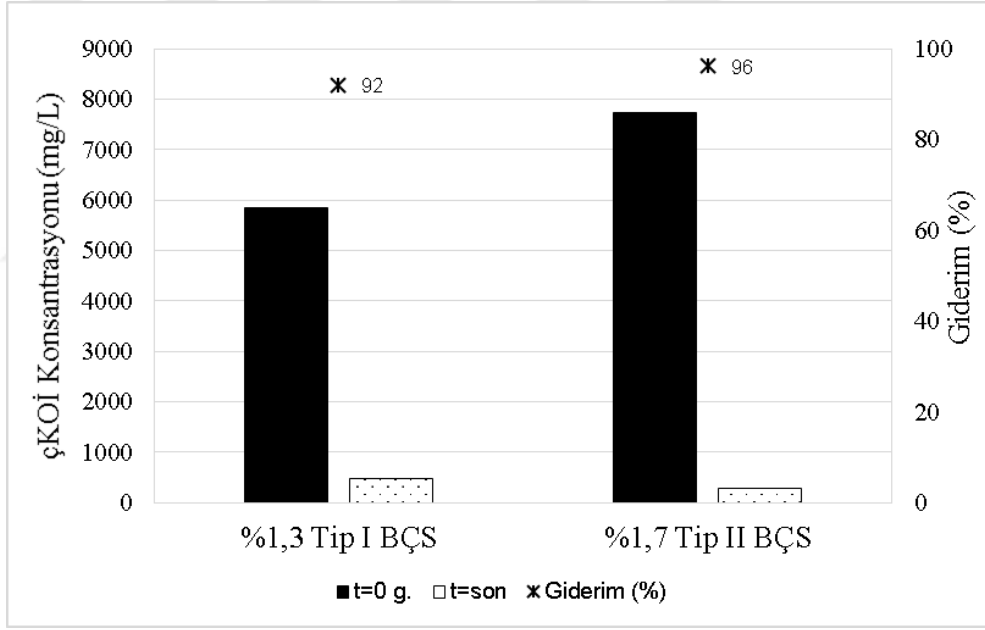
Şekil 4.39: Tip I BÇS= %1,37 reaktöründe arıtma süresince gerçekleşen tKOİ ve çKOİ değişimleri.



Şekil 4.40: Tip II BÇS= %1,76 reaktöründe arıtma süresince gerçekleşen tKOİ ve çKOİ değişimleri.



Şekil 4.41: Kesikli reaktörlerdeki tKOİ giderimleri.



Şekil 4.42: Kesikli reaktörlerdeki çKOİ giderimleri.

Çizelge 4.7: Arıtma süresince çKOİ konsantrasyonları (mg/L) ve giderim verimleri.

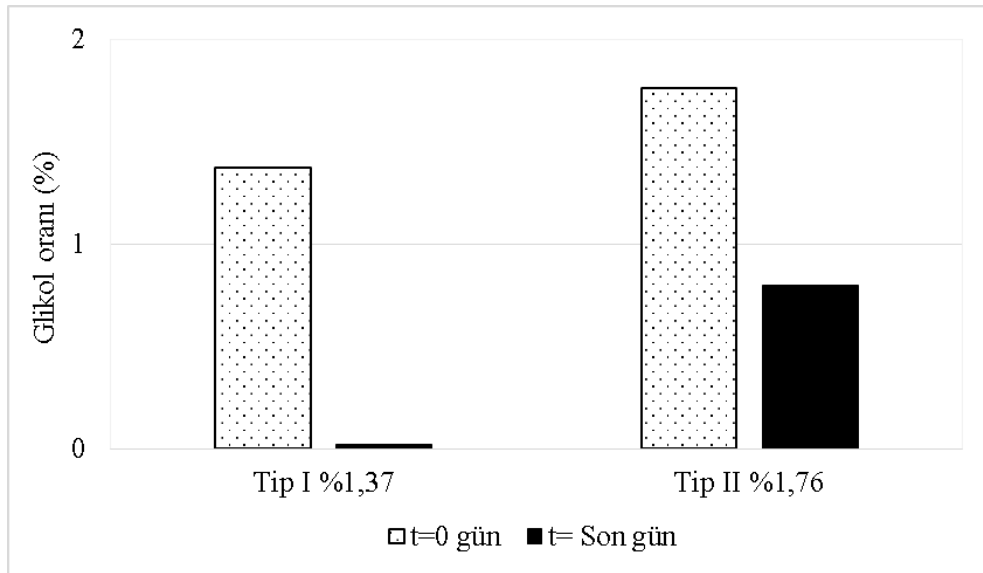
BÇS Türü ve Oranı (%)	t=0	t=son	Giderim (%)
1,37 (Tip I)	5850	467	92
1,76 (Tip II)	7725	292	96

4.3.3 Glikol değişimleri

Reaktörlerdeki glikol oranlarındaki değişimlere ait ölçüm sonuçları Çizelge 4.8’de ve Şekil 4.43’de verilmiştir

Çizelge 4.8: Reaktörlerdeki glikol oranları (%).

Hedef (%)	Ölçülen (t=0)	Ölçülen (t=son)
1,0 (Tip I BÇS)	1,37	0,02
1,8 (Tip II BÇS)	1,76	0,80



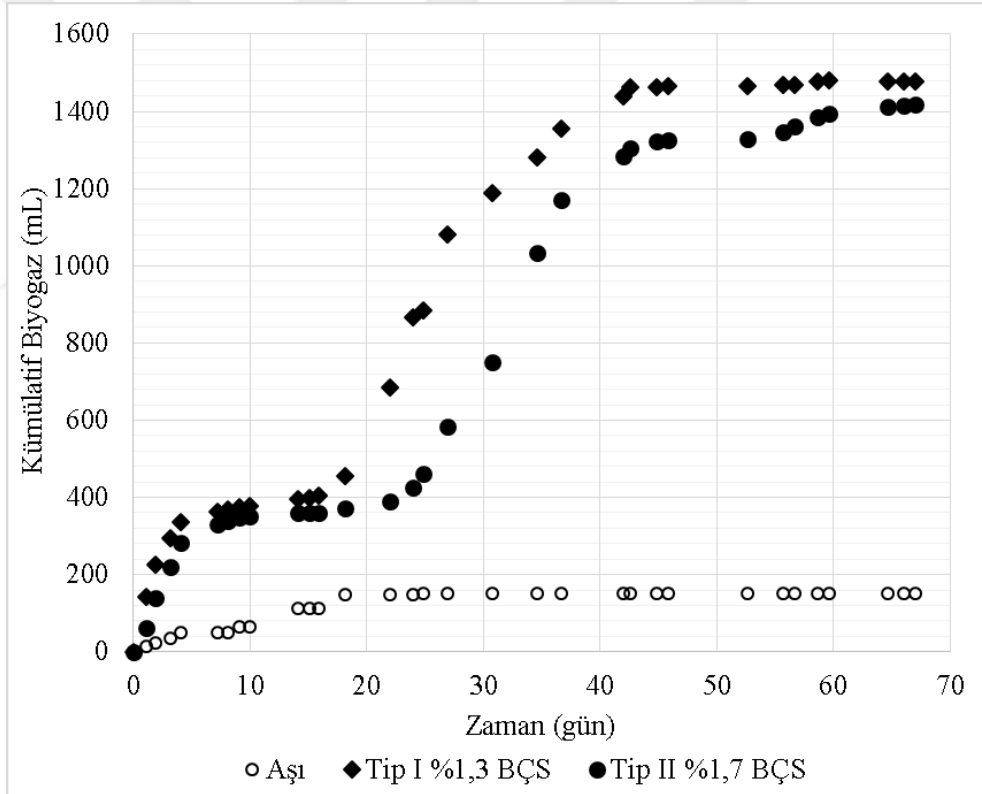
Şekil 4.43: Reaktörlerdeki propilen glikol değişimleri.

4.3.4 Biyogaz değişimleri

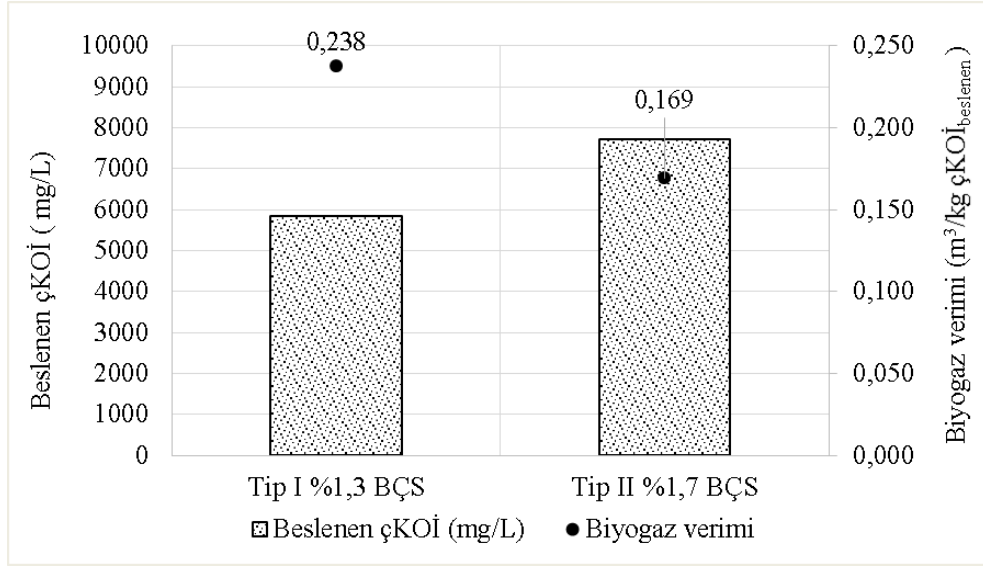
Saf su ve BÇS karışımı ile işletilen bu reaktörlerde de, gerçekleşen günlük gaz üretimleri ölçülerek; kümülatif gaz üretimleri ile biyogaz verimleri hesaplanmıştır (Şekil 4.45, Çizelge 4.9). Arıtma süresi boyunca toplam gaz üretimleri Şekil 4.44’de gösterilmektedir.

Çizelge 4.9: Tip I ve Tip II BÇS-saf su çalışmasında elde edilen biyogaz verimleri.

Parametre	Birim	Değer	
		Tip I	Tip II
BÇS -Hedef	%	1,0	1,8
BÇS - Ölçülen	%	1,37	1,76
Giriş çKOİ	mg/L	5850	7725
Biyogaz verimi	m ³ /kg çKOİ _{beslenen}	0,268	0,169



Şekil 4.44: Tip I ve Tip II (sırasıyla %1,37 ve %1,76) BÇS – distile su çalışmasında arıtma süresi boyunca gözlenen kümülatif biyogaz üretimleri.



Şekil 4.45: çKOİ konsantrasyonları ile biyogaz verimleri

Çalışmada ayrıca, toplam biyogazın içeriğine bakılmıştır ve Tip I içeren şişede biyogaz içeriği CH₄=%62,92, CO₂=27,59 H₂=1,66 N₂=%0,62, CO=%0,17 ve %7,04 diğer gazlar olarak elde edilmiştir. Tip II numunesini içeren şişede ise oluşan biyogaz içeriği CH₄=%59,43, CO₂=%33,57, H₂= %1,85, N₂=%0,90, CO=%0,16 ve %5,15 diğer gazlar olarak gözlenmiştir. Sırasıyla Şekil 4.47 ve 4.48’de ölçüm anında elde edilen değerler gösterilmektedir.



Şekil 4.46: Tip I - saf su (%1,37 BÇS) reaktöründeki biyogaz karakteristiği.



Şekil 4.47: Tip II - saf su (%1,76 BÇS) reaktöründeki biyogaz karakteristiği.

4.4 Genel Değerlendirme

BÇS gibi KOİ açısından zengin atıksular için sürdürülebilir atık yönetim stratejilerine duyulan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır. Yapılan çalışmalarda, belirli bir orana kadar BÇS içeren bu atıksuların anaerobik sistemler ile arıtımının ve biyogaz geri kazanımının mümkün olduğu görülmüştür. Bu kapsamda, evsel karakterde atıksuya Tip I ve Tip II ilavesi ile gerçekleştirilen havasız arıtılabilirlik çalışması sonucunda; Tip II için kesikli reaktörler arasında en yüksek KOİ giderimi %63 olmak üzere, %1,8 BÇS içeriğiyle hazırlanan reaktörde görülmüştür. Çalışmanın ilk 5 gününde tüm reaktörlerde pH değerlerinde düşüş gözlenmiş; ancak BÇS oranının >%1,8 olduğu reaktörlerde pH değerinde gözlenen bu düşüş havasız arıtmanın son gününe kadar devam etmiştir. Çalışmanın son günü dikkate alındığında, içerisinde sadece %0 (kontrol) ve %1,8 BÇS olan reaktörlerde metanojenlerin faaliyet gösterebilmesi için uygun pH aralığının gerçekleştiği görülmüştür. Bu şişelerde pH tekrar yaklaşık 7,5 ve üzerine çıkmıştır. Alkalinite de tüm reaktörlerde artış eğiliminde olup; BÇS=%12,5 olan reaktörlerde 5. günden sonra ≥ 1600 mg CaCO₃/L değerlerine çıkmıştır.

Tip I için hazırlanan kesikli reaktörlerde yüksek tKOİ ve çKOİ giderimleri gözlenmiş ve %0,9 BÇS içeriğiyle hazırlanan reaktörde %86 ve %87 ile %2,9 BÇS içeriğiyle hazırlanan reaktörde %92 ve %94 olarak gözlemlenmiştir. Tip I çalışmasında da BÇS oranının >%3,4 olduğu reaktörlerde arıtmanın sonunda pH değerlerinin havasız arıtma için uygun olan aralıkta bulunmadığı gözlemlenmiştir. Aynı şekilde UYA analizlerinden elde edilen verilerde de BÇS oranı >%3,4 olan reaktörlerde, düşük pH

değerleri ile paralellik gösterecek şekilde yüksek konsantrasyonlarında UYA değerleri gözlenmiştir. Alkalinite de ise başlangıç değerlerine göre artış gözlenmiştir.

Arıtma sonunda reaktörlerde gerçekleşen toplam biyogaz hacimleri ile başlangıçta reaktörler içerisinde bulunan çKOİ konsantrasyonları kullanılarak biyogaz verimleri hesaplanmıştır. Buna göre Tip II ile yapılan çalışmada, kontrol reaktörü dışında en yüksek biyogaz veriminin $0,265 \text{ m}^3/\text{kg}$ $\text{çKOİ}_{\text{beslenen}}$ ile içerisinde %1,8 BÇS olan reaktörde olduğu görülmüştür. Diğer taraftan, Tip I ile gerçekleştirilen havasız arıtma sonucunda ise en yüksek biyogaz veriminin $0,229 \text{ m}^3/\text{kg}$ $\text{çKOİ}_{\text{beslenen}}$ olarak BÇS içeriği %0,9 olan reaktörlerde gerçekleştiği görülmüştür.

Bu kapsamda, Tip I ve Tip II BÇS'ler için en uygun oranlar olan sırasıyla ~%1 ve %1,8 değerleri hedeflenerek distile su ilavesi ile gerçekleştirilen son çalışma düzeneği ise t=67 gün sürmüştür. Elde edilen verilere göre gözlenen biyogaz verimleri Tip I %1,37 BÇS reaktöründe $\sim 0,24 \text{ m}^3/\text{kg}$ $\text{çKOİ}_{\text{beslenen}}$ ve Tip II %1,76 BÇS reaktöründe ise $\sim 0,17 \text{ m}^3/\text{kg}$ $\text{çKOİ}_{\text{beslenen}}$ olarak elde edilmiştir. Aynı oranda Tip II BÇS ile işletildikleri halde saf su ve evsel karakterde atıksu içeren reaktörlerde farklı biyogaz verimleri elde edilmişken; yaklaşık aynı oranda Tip I BÇS içeren saf su ve evsel atıksu reaktörlerinde biyogaz verimleri çok yakın bulunmuştur.

Tablo 4.1'de farklı oranlarda Tip I ve Tip II BÇS'lerin evsel nitelikli atıksuyla ve saf su ile gerçekleştirildiği deney sonuçları bir arada gösterilmektedir.

Elde edilen veriler doğrultusunda, Tip II (BÇS+evsel atıksu) çalışmasında %1,8 BÇS ilavesinin üzerine çıkıldığında ($> 10000 \text{ mg/L tKOİ}$), UYA birikiminin gözlendiği, bunun pH değerlerinin 6-8 aralığının altına düşmesine neden olduğu ve KOİ giderimi ile biyogaz verimi değerlerinde önemli düşüşlerin meydana geldiği görülmüştür. Tip I (BÇS+evsel atıksu) çalışmasında ise %3,4 BÇS ilavesine kadar ($\sim 16000 \text{ mg/L tKOİ}$) UYA birikmesinin oluşmadığı görülmüştür. Bunun yanında, Tip I BÇS oranı $> \%3,4$ olan reaktörlerde aynı şekilde UYA birikimi gözlemlenmiş ve pH değerleri ≤ 6.44 değerinin altında kalmıştır. Bu reaktörlerde ayrıca KOİ giderimlerinde ve biyogaz verimlerinde de önemli düşüşler gözlemlenmiştir. Zitomer ve Tonuk (2003) çalışmasında da benzer işletme problemlerinin olduğu ve metanojenler tarafından ortamdaki hidrojenin yeterince hızlı bir şekilde tüketilmemesi sebebiyle reaktör içerisindeki uçucu yağ asitlerinin asetik asite dönüştürülemediği rapor edilmiştir. Bu

sebeple, sistem içerisinde propanol ve propiyonik asit birikimi gözlenmiştir. Bu durum aynı zamanda, hidrojen iyonlarının konsantrasyonunu da arttırdığından pH değerlerinde azalmaya sebebiyet vermektedir.

Tip I BÇS oranı $>3,4$ olan reaktörde biyogaz verimi açısından inhibisyon gözlenmişken; aynı durum Tip II BÇS oranı $>1,8$ olan reaktörde gözlenmiştir. Bunun sebebi olarak; daha konsantre olan ve uçakların kanatlarında/gövdelerinde daha uzun sürelerde kalabilen Tip II BÇS'nin içerisindeki katkı maddelerinin Tip I BÇS'ye kıyasla daha fazla olması ve Tip II BÇS'de gözlenen inhibisyonun daha düşük BÇS oranlarında gerçekleşmesi şeklinde düşünülebilir. Çalışma boyunca elde edilen tüm veriler Çizelge 4.10'da verilmiştir.



Çizelge 4.10: Kesikli reaktör çalışmalarına ait tüm sonuçlar.

Parametre	Zaman (gün)	Birim	Tip II							Tip I								
			Evsel Atıksu							Saf Su	Evsel Atıksu							Saf Su
			Kontrol %0	%1,8	%2,7	%4,8	%8,3	%12,5	%1,7		Kontrol %0	%0,9	%2,9	%3,4	%5,2	%9,7	%1,3	
pH	0		7,50	7,51	7,49	7,41	7,29	7,20	6,81	7,34	7,38	7,40	7,34	7,33	7,57	7,2		
	Son	-	7,67	7,48	5,84	5,88	5,24	5,31	7,22	7,70	7,63	7,29	7,38	6,44	5,96	7,2		
Alkalinite	0	mg CaCO ₃ /L	800	840	760	700	700	800	80	520	520	540	500	600	520	140		
	Son		2180	2420	2720	2680	2680	1880	1680	1480	1780	1680	1600	8940	4400	1920		
tKOİ	0	mg/L	828	4461	13625	29437	61317	101167	6158	816	6033	11535	16596	23528	54825	8333		
	Son		255	1667	10083	22375	52500	94000	900	256	842	961	5143	21604	49088	575		
	Giderim	%	69	63	26	24	14	11	85	69	86	92	69	8	10	93		
çKOİ	0	mg/L	359	1867	11542	25146	59583	100500	5850	392	5750	10617	15292	22938	45875	7725		
	Son		142	911	8375	20000	50417	89000	292	179	750	633	3833	21042	44458	467		
	Giderim	%	60	51	27	20	15	11	95	54	87	94	75	8	3	94		
Biyogaz verimi	Son	m ³ /kg çKOİ _{beslenen}	1,601	0,265	0,078	0,040	0,008	0,001	0,169	0,147	0,229	0,143	0,122	0,058	0,011	0,238		
UYA	0	mg/L	0	0	0	0	0	0	-	846	1056	820	1121	866	1407	-		
	Son		7	0	5515	4794	6096	4896	-	47	92	107	288	12749	8641	-		

5. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Ülkemizde havacılık sektöründe son yıllarda yaşanan hızlı gelişme, özellikle soğuk ve karlı günlerde havalimanlarında ortaya çıkan ve yüksek miktarlarda BÇS içeren atıksuların arıtımı/bertarafı problemlerini de beraberinde getirmektedir. Bu bağlamda, BÇS gibi KOİ konsantrasyonu açısından zengin atıksular için sürdürülebilir atık yönetim stratejilerine ihtiyaç duyulmaktadır. Yapılan çalışmalarda, bu atıksuların anaerobik sistemler gibi biyolojik prosesler ile arıtımı sayesinde biyogaz geri kazanımının mümkün olduğu görülmüştür. Bu çalışma sonuçları da belirli bir orana kadar BÇS ile kontamine olmuş evsel atıksuların kesikli olarak işletilen havasız kesikli reaktörlerde arıtılması durumunda yüksek biyogaz üretimlerinin gerçekleştiğini ortaya koymuştur. Tip I BÇS kullanılarak gerçekleştirilen çalışmada en yüksek biyogaz verimi $0,22 \text{ m}^3/\text{kg}$ $\text{çKOİ}_{\text{beslenen}}$ değerinde olmak üzere BÇS %0,9 olan reaktörde gerçekleşmiştir. Tip II BÇS ilavesiyle hazırlanan reaktörlerde ise en yüksek biyogaz verimi içerisinde BÇS oranı %1,8 olan reaktörde $0,26 \text{ m}^3/\text{kg}$ $\text{çKOİ}_{\text{beslenen}}$ olarak gerçekleşmiştir. Evsel atıksu yerine saf su ile hazırlanan reaktörlerden elde edilen sonuçlara göre ise Tip I %1,3 BÇS ve Tip II %1,7 BÇS için biyogaz verimleri sırasıyla $0,238$ ve $0,169 \text{ m}^3/\text{kg}$ $\text{çKOİ}_{\text{beslenen}}$ olarak gözlenmiştir. Saf su çalışması sonuçlarına göre; toplam biyogazın metan içerikleri ise Tip I için yaklaşık %63 ve Tip II için yaklaşık %60 olarak elde edilmiştir. Ayrıca, Tip I BÇS oranı $>\%3,4$ olan reaktörde biyogaz verimi açısından inhibisyon gözlenmişken; aynı durum Tip II BÇS oranı $>\%1,8$ olan reaktörde gözlenmiştir. Bunun sebebi olarak; daha konsantre olan ve uçakların kanatlarında/gövdelerinde daha uzun sürelerde kalabilen Tip II BÇS'nin içerisindeki katkı maddelerinin Tip I BÇS'ye kıyasla daha fazla olması ve Tip II BÇS'de gözlenen inhibisyonun daha düşük BÇS oranlarında gerçekleşmesi şeklinde düşünülebilir.

Bunun dışında, çalışmanın son gününde gözlenen UYA değerleri, belirli BÇS oranları üzerinde işletilen reaktörlerde birikim yaparak düşük pH değerleri ile paralellik göstermiş; bu durum ise havasız sistemlerde özellikle metanojen arkeler üzerinde inhibisyona sebebiyet vererek biyogaz verimlerinde önemli düşüslere neden olmuştur.

Sonuç olarak; bu çalışmada belirli bir orana kadar BÇS içeren bu atıksuların anaerobik sistemler ile arıtımının ve biyogaz geri kazanımının mümkün olduğu görülmüştür. Çalışma sonuçları ayrıca, havalimanlarında oluşan ve BÇS ile kontamine olmuş atıksuların içerisindeki biyogaz potansiyeli ile bu atıksuların kentsel AAT'lere ulaşması durumunda hangi oranlar üzerinde havasız sistemlerde inhibisyon etkisi göstereceğini de ortaya koymuştur.

KAYNAKLAR

- Akpınar, İ.** (2015). *Yeşil Havaalanı Kriterleri Kapsamında Türkiye'deki Karbon Emisyonunun Tahmini* (Yüksek lisans tezi). Türk Hava Kurumu Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Ankara.
- American Public Health Association. APHA.** (2005). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st ed. American Public Health Association, Washington DC, 1220p.
- Appels, L., Baeyens, J., Degreè J., & Dewil, R.** (2008). Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science*, 755-781.
- Castro, S., & Davis, L. C., Erickson, L. E.** (2005). Natural, cost-effective, and sustainable alternatives for treatment of aircraft deicing fluid waste. *Environmental Progress*, 24(1), 26-33.
- Chen, Y., Cheng, J. J., & Creamer, K. S.** (2008). Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Biosource Technology*, 99(10), 4044-4064.
- Cornell, J. S., Pillard, D. A., & Hernandez, M. T.** (2000). Comparative Measures Of The Toxicity Of Component Chemicals In Aircraft Deicing Fluid. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 19(6), 1465-1472.
- Danışman, A.** (2010). *Havalimanı Kaynaklı Çevresel Etkiler: Ankara Esenboğa Havalimanı Örneği* (Yüksek lisans tezi). Gazi Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Ankara.
- Darlington, C., & Kennedy, K. J.** (1998). Biodegradation of aircraft deicing fluid in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 33(3), 339-351.
- EPA.** (1987). *Health Effects Assessment for Ethylene Glycol*. Cincinnati: Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development.
- EPA.** (2002). *Source Aircraft and Airfield Deicing Operations to Prevent Contamination of Drinking Water*. United States Office of Water.
- IATA.** (2010). *Havaalanlarında Çevresel Etkiler (Havaalanları Genel Müdürlüğü Çev.)*. Ankara : T.C Ulaştırma Bakanlığı Sivil Havacılık Genel Müdürlüğü.
- Jin, Y., Wang, D., & Zhang, W.** (2016). Treatment of high-strength ethylene glycol waste water in an expanded granular sludge blanket reactor: Use of PVA-gel beads as a biocarrier. *SpringerPlus*, 5:856.
- Johnson, E. P.** (2012). Aircraft de-icer: Recycling can cut carbon emissions in half. *Environmental Impact Assessment Review*, 32, 156-164.
- Johnson, P. A.** (2005). Aircraft Icing for General Aviation...And Others. *Aviation Safety Letter*, 3/2005, 28-32.

- Kennedy, K., & Barriault, M.** (2007). Treatment kinetics of aircraft deicing fluid in an anaerobic baffled reactor. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 6(1), 11-17.
- Khanal, S. K., Giri, B., Nitayavardhana, & S., Gadheshetty, V.** (2017). Anaerobic Bioreactors/Digesters: Design and Development. In D.-J. Lee, V. Jegatheesan, H. H. Ngo, P. C. Hallenbeck, A. Pandey. (Ed.), *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering. Biological Treatment of Industrial Effluents*. (pp. 261-279). Cambridge, United States : Elsevier.
- Knežević, J.** (2015). Aircraft Ground Icing And De-Icing Processes As Mechanisms Of The Motion In Mirce Mechanics. *Journal of Applied Engineering Science*, 13, 179-185.
- Kuanar, M., Kuanar, S. K., Patel, S., & Mishra, B. K.** (2006). QSAR studies on biological oxygen demand of alcohols. *Indian Journal of Chemistry*, 45B, 766-772.
- Lin, C. -Y., Lay, C. -H., & Chen, C. -C.** (2017). High-Strength Wastewater Treatment Using Anaerobic Processes. In D. -J. Lee, V. Jegatheesan, H. H. Ngo, P. C. Hallenbeck, A. Pandey (Ed.), *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: Biological Treatment of Industrial Effluents*. (pp. 321-357). Cambridge, United States : Elsevier.
- Marais, K., & Waitz, I.** (2016). Air Transport and the Environment. In A., Belobaba, P., Odoni, A., Barnhart, C. (Ed.), *The Global Airline Industry*.(2. Baskı, 405-440). Wilthshire, Great Britain: Wiley.
- McCarty, P.** (2001). The development of anaerobic treatment and its future. *Water Science and Technology*, 44(8), 149–156.
- Metcalf, L., & Eddy, H. P.** (1972). *Wastewater Engineering Collection Treatment Disposal*. McGraw-Hill Interamericana.
- Najafi, G., Ghobadian, B., & Yusaf, T. F.** (2011). Algae as a sustainable energy source for biofuel production in Iran: A case study. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(8), 3870-3876.
- Ongen, A., Ozcan, H.K., Ozbas, E.** (2016). Gasification of biomass and treatment sludge in a fixed bed gasifier. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 8146-8153.
- Özgün, H., Dereli, R. K., Erşahin, M. E., & Öztürk, İ.** (2017). Atıksuların Havasız Arıtımı. Öztürk İ. (Ed.), *Atıksu Mühendisliği*. İçinde (s. 311-340) İstanbul : İSKİ.
- Öztürk, İ.** (1999). *Anaerobik Biyoteknoloji ve Atık Arıtımındaki Uygulamaları*. İstanbul: Su Vakfı Yayınları.
- Öztürk, İ.** (2007). *Anaerobik Arıtma ve Uygulamaları*. İstanbul: Su Vakfı Yayınları.
- Öztürk, İ., Karpuzcu, M. E., Özgün, H.** (2017). Biyolojik Arıtma. Öztürk İ. (Ed.), *Atıksu Mühendisliği*. İçinde (s. 123-169) İstanbul : İSKİ
- Schoenberg, T., Switzenbaum, M. S., & Veltman, S.** (2001). Kinetics of anaerobic degradation of glycol-based Type I aircraft deicing. *Biodegradation*, 12, 59-68.

- SHGM.** (2014). Yeşil Havaalanı Projesi Uygulama Esasları. 25.04.2018 tarihinde <http://web.shgm.gov.tr/documents/sivilhavacilik/files/pdf/kurumsal/projeler/esaslar.pdf> adresinden alındı
- Show, K. -Y., & Lee, D. -J.** (2017). Anaerobic Treatment Versus Aerobic Treatment. In D.-J. Lee, V. Jegatheesan, H. H. Ngo, P. C. Hallenbeck, & A. Pandey. (Ed.), *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: Biological Treatment of Industrial Effluents* (pp. 205-230). Cambridge, United States : Elsevier.
- Show, K. Y., Tay, H. J., & Hung, Y.-T.** (2010). Ultrasound Pretreatment of Sludge for Anaerobic Digerstion. In L. K. Wang, J.-H. Tay, S. T. Tay, & Y.-T. Hung. (Ed.), *Environmental Bioengineering* (pp. 53-73). Humana Press.
- Switzenbaum, M. S., Veltman, S., Mericas, D., Wagoner, B., & Schoenberg, T.** (2001). Best management practises for airport deicing stormwater. *Chemosphere*, 43(8), 1051-1062.
- Tham, P. t., & Kennedy, K. J.** (2004). Anaerobic biodegradation of aircraft deicing fluid in UASB reactors. *Water Research*, 38(10), 2515-2528.
- TÜİK,** (2017). Havayolu İstatistikleri. Türkiye İstatistik Kurumu, <http://www.tuik.gov.tr/> erişim tarihi: 03.05.2018
- Vavilin, V. A., Fernandez, B., Palatsi, J., & Flotats, X.** (2008). Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate. *Waste Management*, 28(6), 939-951.
- Veltman, S. H.** (2000). Degradation of glycol based aircraft deicing fluids under anaerobic methanogenic conditions (Doktora tezi)., University of Massachusetts Amherst, Department of Civil and Environmental Engineering, Massachusetts.
- Watari, T., Tanikawa, D., Kuroda, K., Nakamura, A., Fuji, N., Yoneyama, F., Yamaguchi, T.** (2015). Development of UASB-DHS system for treating industrial wastewater containing ethylene glycol. *Journal of Water and Environment Technology*, 13(2), 131-140.
- Yue, H., Zhao, Y., Ma, X., & Gong, J.** (2012). Ethylene glycol: properties, synthesis, and applications. *Chemical Society Reviews*, 41(11), 4218–4244.
- Zitomer, D. H., & Tonuk, G. U.** (2003). Propylene Glycol Deicer Biodegradation Kinetics: Anaerobic Complete-Mix Stirred Tank Reactors, Filter, and Fluidized Bed. *Journal of Environmental Engineering*, 129(2), 123-129.
- Url-1:** <<http://www.flightlearnings.com/2012/10/29/types-of-icing-on-an-aircraft/>> erişim tarihi: 01.05.2018
- Url-2:** <<https://flightsafety.org/asw-article/hazardous-ice/>> erişim tarihi: 01.05.2018
- Url-3:** <<https://www.aircharter.com/private-jet-de-icing/de-icing/>> erişim tarihi: 01.05.2018
- Url-4:** <<https://www.limno.com/services/airport-environmental-services/>> erişim tarihi: 01.05.2018

Url-5:

<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:2008_aircraft_deicing_at_gate.jpg>

erişim tarihi:01.05.2018

Url-6: <<https://dspace.lboro.ac.uk/dspace-jspui/bitstream/2134/10686/1/MPhil-1998-Hoffmann.pdf>> erişim tarihi 19.06.2018

Url-7:

<<https://cfpub.epa.gov/ncer/abstracts/index.cfm/fuseaction/display.highlight/abstract/1352/report/F>> erişim tarihi 21.06.2018

Url-8:

<http://www.naturallywallace.com/docs/102_Water%20Online%20Airport%20Deicing%20Fluid%20Treatment.pdf> erişim tarihi 19.06.2018

Url-9:

<<http://content.stockpr.com/tmen/media/2bb16a93fc2d4657592d6b3f0497751e.pdf>>

erişim tarihi: 19.06.2018

Url-10: <https://born-ermel.eu/vortraege/vortraege-detailansicht/id-4-lar-flughafenseminar.html?file=files/bornermel/uploads/pdfs/Vortraege%20und%20Veranstaltungen/Flughafenseminar_Muenchen_2_2014.pdf> erişim tarihi: 19.06.2018

Url-11: <<https://www.zurich-airport.com/business-and-partners/flight-operations/winter-operation-at-zrh>> erişim tarihi: 19.06.2018

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Hüseyin Murat Göktaş
Doğum Tarihi ve Yeri : 28.01.1989 / Hatay
E-posta : goktas16@itu.edu.tr /
hmuratgoktas@gmail.com



ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2014, Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü

DENEYİM:

- İSU Genel Müdürlüğü, Temmuz 2010, Kocaeli Merkez/Kocaeli (20 Gün staj)
- Keşan Belediyesi, Temmuz 2011, Keşan/ Edirne (25 Gün staj)
- Saros Çevre Danış. ve Müh. Hizmetleri, Mart 2015-Eylül 2015

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **H. M. Goktas**, G. Engiz, G. G. Unal, Ç. Yangın-Gömeç (2018). "Havalimanlarında Buz Çözücü Sıvı ile Kirlenmiş Evsel Atıksuların Yönetiminde Biyogaz Geri Kazanımı", UKAY 2018 - 9. Ulusal Katı Atık Yönetimi Kongresi, Konya, 09.05.2018 - 11.05.2018, (bildiriler cd).
- **H. M. Goktas**, G. Engiz, E. Su, C. Yangın-Gomec, "Comparative Evaluation of Biogas Recovery During Anaerobic Treatment of Aircraft Deicing Fluids at Increased Ratios in Domestic Wastewater", 4th International Conference on Recycling and Reuse 2018 (RR2018), Istanbul/Turkey, 24.10.2018-26.10.2018 (değerlendirme aşamasında).