

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Selin AY

**FARKLI KARAKTERDEKİ ENDÜSTRİYEL ATIKSULARIN
ANAEROBİK YÖNTEMLERLE ARITIMININ ve ADM1 MODELİ İLE
SİMÜLASYONUNUN ARAŞTIRILMASI**

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ADANA, 2011

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FARKLI KARAKTERDEKİ ENDÜSTRİYEL ATIKSULARIN ANAEROBİK
YÖNTEMLERLE ARITIMININ ve ADM1 MODELİ İLE
SİMÜLASYONUNUN ARAŞTIRILMASI**

Selin AY

DOKTORA TEZİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu Tez 10/05/2011 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Ahmet YÜCEER
DANIŞMAN

.....
Prof. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK
ÜYE

.....
Prof. Dr. Osman SERİNDAG
ÜYE

.....
Prof. Dr. Mustafa ÖZYURT
ÜYE

.....
Yrd.Doç.Dr. Turan YILMAZ
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr. İlhami YEĞİNGİL
Enstitü Müdürü

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

ÖZ

DOKTORA TEZİ

FARKLI KARAKTERDEKİ ENDÜSTRİYEL ATIKSULARIN ANAEROBİK YÖNTEMLERLE ARITIMININ ve ADM1 MODELİ İLE SİMÜLASYONUNUN ARAŞTIRILMASI

Selin AY

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Danışman :Prof. Dr. Ahmet YÜCEER
Yıl: 2011, Sayfa: 283
Jüri :Prof. Dr. Ahmet YÜCEER
:Prof. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK
:Prof. Dr. Osman SERİNDAĞ
:Prof. Dr. Mustafa ÖZYURT
:Yrd. Doç. Dr. Turan YILMAZ

Bu çalışmada nişasta, meyve suyu ve peynir üretiminde oluşan atıksuların anaerobik kesikli testler yardımıyla arıtılabilirlikleri incelenmiştir. Yapılan testlerin sonunda KOİ giderimlerinin, bütün atıksular için en az %90 oranında gerçekleştiği görülmüştür. Farklı organik grupları temsilen, farklı substratlarla yapılan kesikli testlerde şeker (sakaroz), protein (jelatin), yağ (ay çiçeği) ve glikoz kullanılmıştır. Yükleme değerleri 0.42- 0.47 g/g aralığında değişirken, yağda 420, şekerde 450, jelatinde 380 ve glikozda 490 ml_N/KOİ_{giriş} biyogaz üretildiği gözlenmiştir. Evsel atıksu arıtma tesisinden alınan anaerobik çamur ile portakal suyu, süt, bira ve glikozun parçalanabilirlikleri üzerine yapılan çalışmada, üretilen biyogaz ile substratın enerji içeriği arasında bir oranın bulunup bulunmadığı araştırılmıştır. Çalışma neticesinde aynı yükleme değerinde (0.2 g/g) süt, portakal suyu, bira ve glikoz için sırasıyla 95, 88, 92 ve 95 ml_NBiyogaz/kcal_{substrat} oranları elde edilmiştir. KOİ ile enerji içeriği arasında 1 gKOİ=5.25 kcal gibi bir oranın olduğu gözlenmiştir.

Buğdaydan biyoetanol üreten bir tesisin atıksularının anaerobik membranlı biyoreaktör (AMBR) ile arıtılması işlemi yaklaşık bir yıl devam etmiştir. Hacimsel yükleme değeri 0.2'den 8 kgKOİ/m³*gün'e kadar yükseltilmiş ve %99'luk KOİ giderimi elde edilmiştir. Atıksu özellikleri ADM1 modeline uygulandığında, deneylerden elde edilen sonuçlarla, Modelden elde edilen biyogaz oluşumu ve metan yüzdesi gibi sonuçların en az %95 oranında örtüştüğü görülmüştür. Sonuçta, yapılan deneylerle bu modelin başarılı tahminlerde bulunduğu görülebilir.

Anahtar Kelimeler: Anaerobik Kesikli Test, SMA, ADM1, Endüstriyel Atıksular, Anaerobik Arıtma

ABSTRACT

PhD THESIS

INVESTIGATION OF ANAEROBIC TREATMENT OF INDUSTRIAL WASTEWATERS WITH DIFFERENT CHARACTERISTICS AND MODELING WITH ADM1

Selin AY

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

Supervisor :Prof. Dr. Ahmet YÜCEER
Year: 2011, Pages: 283
Jury :Prof. Dr. Ahmet YÜCEER
:Prof. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK
:Prof. Dr. Osman SERİNDAG
:Prof. Dr. Mustafa ÖZYURT
:Assoc. Prof. Dr. Turan YILMAZ

In this study, the anaerobic treatability of the wastewaters of starch, fruit juice and whey production were investigated by using anaerobic batch tests. As a result of batch-tests, COD removal efficiencies were obtained for each of the wastewaters, higher than 90%. In the batch tests, sucrose and glucose, gelatin, and sunflower oil were used for the representation of different organic groups, such as carbohydrates, proteins and oils, respectively. When the sludge loading rates varied between 0.42- 0.47 g/g, the obtained biogas productions, 450 for sugar, 490 for glucose, 380 for gelatin, and 420 ml_N/COD_{inf} for oil, were determined. The anaerobic biodegradability studies of orange juice, milk, beer and glucose were carried out by anaerobic sludge which was taken from a municipal wastewater treatment plant. The study was also subjected the relationship between the biogas production and the energy contents of the substrats. At the end of the batch tests, under constant organic loading rate (0.2 g/g) biogas production and energy content ratio for milk, orange juice, beer, and glucose 95, 88, 92 and 95 ml_NBiogas /kcal_{substrat} were determined, respectively. There is a ratio between COD and energy content (1gCOD=5.25kcal) was calculated from the results.

An anaerobic membrane bioreactor, which treating the wastewater of bioethanol production from wheat, was operated for one year. The COD removal efficiencies were obtained at least of 99% while the volumetric loading rate was elevated gradually from 0.2 to 8 kgCOD/m³*day. The results obtained from the study was employed in the model, so-called ADM1, a restrict relationship between test results and outputs of the model was observed (higher than 95%). It can be concluded that the ADM1 is a succesful tool for the prediciton of anaerobic treatability studies.

Key Words: Anaerobic Batch Test, SMA, ADM1, Industrial Wastewater, Anaerobic Treatment

TEŞEKKÜR

Doktora tezi kapsamında yapılan deneysel çalışmaların tamamı, Leibniz Hannover Üniversitesi İnşaat Mühendisliği ve Jeodezi Fakültesi Su Kalitesi ve Katı Atık Yönetimi Enstitüsü (ISAH) ile Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü arasında yürütülen “Endüstriyel Atıksuların ve Atıkların Anaerobik Arıtımı” isimli Ortak Proje dâhilinde Hannover’de gerçekleştirilmiştir. Bana bu ortak projede çalışma imkânı sağlayan ve tüm eğitim hayatım boyunca değerli fikirlerini esirgemeyen Çevre Mühendisliği bölüm başkanı, tez danışmanım hocam, Sayın Prof. Dr. Ahmet YÜCEER’e teşekkürlerimi sunarım.

Tez İzleme Komitesinde yer alan hocalarım Sayın Prof. Dr. Osman SERİNDAG ve Sayın Prof. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK’e çalışmamın tüm aşamalarında gösterdikleri yönlendirici ve olumlu katkılarından dolayı teşekkür ederim. Doktora tezi jüri üyelerinden Sayın Prof. Dr. Mustafa Özyurt ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Turan YILMAZ’a yapıcı ve yönlendirici fikirleriyle katkıda bulundukları için teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalar süresince görevli olarak bulunduğum Leibniz Hannover Üniversitesi’ndeki danışman hocam Sayın Prof. Dr. K.H. ROSENWINKEL’e verdiği destek ve fikirlerden dolayı teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarım süresince gösterdiği anlayış ve sevgisi için eşim Sayın Selim AY’a ve destekleri için aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
SİMGELER VE KISALTMALAR	X
1. GİRİŞ	1
1.1. Endüstriyel Atıksular ve Atıksu Arıtımının Önemi	2
1.2. Endüstriyel Atıksuların Arıtım Metotları	6
1.2.1. Mekanik- Fiziksel Metotlar	7
1.2.2. Fizikokimyasal Metotlar.....	7
1.2.3. Biyolojik Metotlar	8
1.3. Anaerobik Arıtma Teknolojisi	9
1.3.1. Anaerobik Arıtmanın Mikrobiyolojisi	13
1.3.1.1. Karbonhidratlar ve Anaerobik Parçalanma Basamakları.....	14
1.3.1.2. Proteinler ve Anaerobik Parçalanma Basamakları	22
1.3.1.3. Yağlar ve Anaerobik Parçalanma Basamakları	24
1.3.2. Teorik Biyogaz Potansiyelinin Hesaplanması	26
1.3.2.1. Biyogaz Potansiyelinin Kimyasal Eşitlikler Yardımıyla Hesaplanması.....	26
1.3.2.2. Biyogaz Potansiyelinin Substratın Bileşenleri Yardımıyla Hesaplanması.....	28
1.3.2.3. Biyogaz Potansiyelinin Substrattaki Karbon Atomunun Oksidasyon Değeri Yardımıyla Hesaplanması.....	29
1.3.2.4. Biyogaz Potansiyelinin TOK ile Hesaplanması	31
1.3.2.5. Metan Potansiyelinin KOI ile Hesaplanması	31
1.3.3. Anaerobik Arıtma Sürecini Etkileyen Faktörler	32

1.3.3.1. Sıcaklık.....	33
1.3.3.2. pH ve Alkalinite.....	36
1.3.3.3. Azotlu Bileşenler	40
1.3.3.4. Kükürtlü Bileşenler	43
1.3.3.5. Besi Maddeleri ve İz Elementler	47
1.3.4. Anaerobik Reaktörler	50
1.3.4.1. Tam Karışımli Geri Devirsiz Reaktörler	51
1.3.4.2. Tam Karışımli Geri Devirli Reaktörler	52
1.3.4.3. Membran Biyoreaktörler	54
1.3.4.4. Yukarı Akışlı Çamur Örtü Reaktörleri- UASB	55
1.3.4.5. Genişletilmiş Çamur Yatağı Reaktörleri- EGSB.....	61
1.3.4.6. Dâhili Geri Devir Reaktörleri- IC	65
1.3.4.7. Anaerobik Filtre Reaktörler.....	68
1.3.4.8. Akışkan Yataklı Reaktörler	71
1.3.4.9. Hibrid Reaktörler	73
1.3.5. İki Kademeli Anaerobik Reaktörler	75
1.3.6. Türkiye, Almanya ve Dünya Geneline Anaerobik Reaktörlerin Endüstriyel Atıksu Arıtımında Kullanımı	75
1.3.7. Pelet Oluşumunun Esasları.....	79
1.3.8. Aerobik ve Anaerobik Arıtma Süreçlerinin Enerji ve İklim Değişimi Açısından Kıyaslanması	83
1.4. Anaerobik Arıtmanın Kinetiği ve Modellemesi	88
1.5. Anaerobik Parçalanabilirliğin Biyolojik Metotlarla Belirlenmesi	95
1.5.1. Parçalanabilirlik Testleri	96
1.5.2. Aktivite testleri.....	97
1.5.3. İnhibisyon Testleri	98
1.5.4. Arıtma Çamuru Stabilite Testleri.....	99
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	101
2.1. Anaerobik Kesikli Testler ile İlgili Yapılan Çalışmalar.....	101
2.2. Modelleme Çalışmaları	109

2.3. Genel Olarak Endüstriyel Atıksu Arıtımı Alanında Yapılan Çalışmalar	113
3. MATERYAL VE METOT	117
3.1. Materyal.....	117
3.1.1. Anaerobik Kesikli Test Düzenekleri.....	117
3.1.1.1. Düzenek A.....	117
3.1.1.2. Düzenek B	118
3.1.1.3. Düzenek C	120
3.1.1. Anaerobik Çamur.....	121
3.1.2. Substrat.....	122
3.1.3. Tampon Çözelti.....	122
3.1.4. Makro ve Mikro Nutrientler	122
3.1.5. ADM1.....	124
3.1.5.1. ADM1’de Yer Alan Biyokimyasal Eşitlikler	127
3.1.5.2. ADM1’de Yer Alan Fizikokimyasal Eşitlikler.....	131
3.1.5.3. ADM1’de Yer Almayan Süreçler	132
3.2. Metot	133
3.2.1. Analitik Yöntemler.....	133
3.2.2. Kesikli Testin Yürütülüşü.....	133
3.2.2.1. Çamur Seçimi	134
3.2.2.2. Ön Analizler	135
3.2.2.3. Çamur Yükleme Değerinin Seçilmesi.....	135
3.2.2.4. Referans Substrat Seçimi	136
3.2.2.5. Şişelerin Doldurulması, İnkübasyon ve Gaz Analizi.....	137
3.2.2.6. Sonuçların Yorumlanması.....	138
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	143
4.1. Anaerobik Kesikli Test Bulguları	143
4.1.1. Nişasta Üretimi Atıksularının Arıtım İmkânları ve Yürütülen Kesikli Testler	143
4.1.1.1. Nişasta Üretimi, Atıksu Oluşumu ve Özellikleri.....	143
4.1.1.2. Nişasta atıksularının arıtımı.....	145

4.1.1.3. İncelenen Nişasta Üretim Tesisi Atıksuları ve Mevcut Arıtma Tesisi.....	146
4.1.1.4. Kesikli Test A.....	149
4.1.1.5. Kesikli Test B.....	155
4.1.1.6. Kesikli Test C.....	160
4.1.1.7. Kesikli Test D.....	168
4.1.2. Peynir Altı Suları ile Yürütülen Kesikli Testler	173
4.1.2.1. Peynir Altı Suları: Kesikli Test A.....	173
4.1.2.2. Peynir Altı Suları: Kesikli Test B.....	176
4.1.2.3. Peynir Altı Suları: Kesikli Test C.....	180
4.1.3. Meyve Suyu Üretimi Atıksularının Arıtılabilirliğinin İncelenmesi....	183
4.1.3.1. Atıksuya ait özellikler	183
4.1.3.2. UASB Reaktör ile Yapılan Arıtılabilirlik Çalışması	186
4.1.3.3. Meyve Suyu Atıksuyu- Kesikli Test 1.....	192
4.1.3.4. Meyve Suyu Atıksuyu- Kesikli Test 2.....	193
4.1.4. Farklı Özelliklerdeki Anaerobik Çamurlar ile Yürütülen Aktivite Testleri.....	195
4.1.4.1. IC Reaktör Çamuru ile Yürütülen SMA Testleri.....	196
4.1.4.2. UASB Reaktör Çamuru ile Yürütülen Aktivite Testleri.....	201
4.1.4.3. Biyogaz Üretim Tesisi Çamurları ile Yürütülen Aktivite Testleri	209
4.1.4.4. Evsel Atıksu Arıtma Tesisi Çamuru ile Yürütülen Aktivite Testleri	216
4.1.5. Farklı Substratlar ile Yürütülen Kesikli Testler ve Substrat Bileşiminin Parçalanma Üzerindeki Etkileri	224
4.2. Anaerobik Kesikli Testlerdeki Hata Kaynakları ve Çözüm Önerileri	230
4.3. Modelleme Bulguları.....	233
4.3.1. Biyoetanol üretimi ve atıksu özellikleri	233
4.3.2. Pilot Tesis	235
4.3.3. Pilot Tesis Bulguları.....	240

4.3.4. Çamur Aktivite Testleri.....	242
4.3.5. Tesisin ADM1 ile Modellemesi.....	243
4.3.6. Modelleme Sonuçları	247
4.3.7. Hassasiyet Analizleri.....	248
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	251
KAYNAKLAR.....	257
ÖZGEÇMİŞ	273
EKLER.....	274

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. Bazı endüstriyel atıksuların içerikleri ve özellikleri (Försner, 2004)	3
Çizelge 1.2. Arıtma tesisi kademeleri (Sperling ve Chernicharo, 2005)	6
Çizelge 1.3. Tipik Atıksular ve Anaerobik Arıtım Performansları (Grant vd., 2002)	12
Çizelge 1.4. Zayıf yapılı karbonhidratlardan bazıları (Jeroch vd., 1993)	15
Çizelge 1.5. Metan bakterilerinin enerji kazanım reaksiyonları (Mudrack ve Kunst, 1994)	20
Çizelge 1.6. Hayvansal ve bitkisel proteinler için önemli aminoasitler (Jeroch vd., 1993)	22
Çizelge 1.7. Hayvansal ve bitkisel yağlardaki önemli yağ asitleri (Jeroch vd., 1993)	25
Çizelge 1.8. Organik maddelerin biyogaz verimleri ve metan yüzdeleri (Weiland, 2001)	28
Çizelge 1.9. Organik maddelerin teorik biyogaz verimleri ve metan yüzdeleri (VDI 4630)	29
Çizelge 1.10. Anaerobik arıtma verimi üzerine etki eden faktörler (Meyer, 2004) ...	32
Çizelge 1.11. Metan bakterileri için optimum sıcaklık aralıkları (Gerardi, 2003)	33
Çizelge 1.12. Termofilik işletme koşullarının avantaj ve dezavantajları (Meyer, 2004)	36
Çizelge 1.13. Metan üretimi yapan bakterilerin elementar bileşimi (Speece, 1996)	48
Çizelge 1.14. Karbonhidrat, protein ve yağlardan farklı oranlarda biyokütle oluşumu (Speece, 1996)	49
Çizelge 1.15. Tam karışımli geri devirli reaktörlerin avantajları ve dezavantajları (Meyer, 2004)	54
Çizelge 1.16. Büyük ölçekli UASB reaktörlerin işletme parametreleri (Meyer, 2004)	57
Çizelge 1.17. UASB Reaktörlerin avantaj ve dezavantajları (Meyer, 2004)	60
Çizelge 1.18. EGSB reaktörlerin UASB reaktörlere kıyasla üstünlük ve zayıf noktaları (Meyer, 2004)	62

Çizelge 1.19. Bazı büyük ölçekli Biobed reaktörlerin işletme parametreleri (Meyer, 2004).....	64
Çizelge 1.20. Büyük ölçekli IC reaktörlerin işletme parametrelerine örnekler (Meyer, 2004).....	68
Çizelge 1.21. Anaerobik Filtre Reaktörlerin Avantaj ve Dezavantajları (Meyer, 2004)	71
Çizelge 1.22. Akışkan Yataklı Reaktörlerin Avantaj ve Dezavantajları (Meyer, 2004)	73
Çizelge 1.23. Türkiye’de endüstriyel atıksu arıtımında kullanılan anaerobik reaktörler ve sektörlere göre dağılımı (Türker, 2008’den değiştirilmiş) .	76
Çizelge 1.24. Bakterilerin spesifik büyüme hızları	93
Çizelge 1.25. Aktivite testlerinde kullanılan model substratlar (Angelidaki vd, 2006)	98
Çizelge 2.1. Süt fabrikası atıksu özellikleri (Ristow vd., 2008)	115
Çizelge 3.1. Düzenek B’nin sayısal özellikleri	119
Çizelge 3.2. Tampon Çözelti.....	122
Çizelge 3.3. Makro nutrient stok çözeltisi	123
Çizelge 3.4. Mikro nutrient stok çözeltisi.....	123
Çizelge 3.5. Makro- mikro nutrient çözeltisinde bulunması gerekenler (Angelidaki ve Sanders, 2004).....	124
Çizelge 3.6. Çözünmüş maddeler için biyokimyasal eşitliklerin yer aldığı matristen bir kesit	131
Çizelge 3.7. Yapılan analizler ve kullanılan yöntemler	133
Çizelge 3.8. Kesikli testlerden önce uygulanan analizler	135
Çizelge 3.9. Anaerobik kesikli test için çamur yükleme değerleri (Urban, 2009)...	136
Çizelge 3.10. Kesikli testler için hazırlanan başlangıç tablosu örneği	138
Çizelge 4.1. Nişasta üretiminde kullanılan su miktarları (BREF, FDM, 2006).....	144
Çizelge 4.2. Buğdaydan nişasta üretiminde oluşan atıksuların bileşimi (ATV-DVWK, 2002).....	144
Çizelge 4.3. Nişasta fabrikasına ait atıksu miktarı ve bileşimi	146

Çizelge 4.4. Nişasta fabrikasındaki metan reaktörüne ve evsel atıksu arıtma tesisine gönderilen atıksuya ait bilgiler.....	148
Çizelge 4.5. Nişasta fabrikası atıksuları için deşarj standartları (Almanya için)	148
Çizelge 4.6. Substratların içeriğindeki uçucu asitlerin dağılımı	150
Çizelge 4.7. Ham atıksuyun ve substratların KOI- AKM değerleri.....	150
Çizelge 4.8. Fabrikadan alınan anaerobik çamur ile evsel atıksu arıtma tesisinden alınan çamurun KM ve oKM açısından kıyaslanması.....	151
Çizelge 4.9. Kesikli Test A- kullanılan çamur ve substrat miktarları	151
Çizelge 4.10. Kesikli Test- A, gaz analizi sonuçları ve gaz üretim miktarları	153
Çizelge 4.11. Anaerobik parçalanma neticesinde elde edilen çıkış sularının inert KOI içerikleri-A.....	154
Çizelge 4.12. Kesikli Test-B: Farklı numuneler için KOI ve AKM analizi sonuçları	156
Çizelge 4.13. Kesikli Test B: asitlendirme atıksuları uçucu asit dağılımları.....	156
Çizelge 4.14. Kesikli Test B’de kullanılan substrat ve çamurun özellikleri.....	157
Çizelge 4.15. Kesikli Test B- kullanılan çamur ve substrat miktarları.....	157
Çizelge 4.16. Kesikli Test- B, gaz analizi sonuçları ve gaz üretim miktarları.....	159
Çizelge 4.17. Anaerobik parçalanma neticesinde elde edilen çıkış sularının KOI içerikleri-B	159
Çizelge 4.18. Kesikli Test-C: Farklı numuneler için analiz sonuçları.....	160
Çizelge 4.19. Kesikli Test C: asitlendirme neticesinde oluşan atıksuyun uçucu asit dağılımı	161
Çizelge 4.20. Kesikli Test C’de kullanılan substrat ve çamurun özellikleri.....	161
Çizelge 4.21. Kesikli Test C- kullanılan çamur ve substrat miktarları.....	162
Çizelge 4.22. SMA testinde kullanılan substrat ve çamur miktarları.....	162
Çizelge 4.23. 100 gram buğdayın ortalama bileşimi (DFA, 2009)	164
Çizelge 4.24. Kesikli Test- C, gaz analizi sonuçları ve gaz üretim miktarları.....	164
Çizelge 4.25. Kesikli Test D: Atıksu analiz sonuçları.....	169
Çizelge 4.26. Kesikli Test D: Asitlendirme sonrası uçucu asit bileşimi	169
Çizelge 4.27. Kesikli Test D ve SMA testinde kullanılan substratların ve çamurun özellikleri	169

Çizelge 4.28. Kesikli Test D- kullanılan çamur ve substrat miktarları	170
Çizelge 4.29. Kesikli Test- D, gaz analizi ve inert KOI sonuçları	171
Çizelge 4.30. SMA testinde kullanılan substrat ve çamur miktarları	171
Çizelge 4.31. Kesikli Test A: substrata ve çamurlara ait özellikler	175
Çizelge 4.32. Testte kullanılan substrat ve çamur miktarları	175
Çizelge 4.33. Kesikli Test A, gaz analizi sonuçları ve gaz üretim miktarları	176
Çizelge 4.34. Kesikli Test B: substrata ve çamurlara ait özellikler	178
Çizelge 4.35. Testte kullanılan substrat ve çamur miktarları	178
Çizelge 4.36. Kesikli Test A ve B, gaz analizi sonuçları ve gaz üretim miktarları ..	180
Çizelge 4.37. Farklı karakterdeki peynir altı sularının bileşimleri (MIV, 2010)	180
Çizelge 4.38. Kesikli Test C: substrata ve çamura ait özellikler	181
Çizelge 4.39. Testte kullanılan substrat ve çamur miktarları	181
Çizelge 4.40. Kesikli Test C, gaz analizi sonuçları ve gaz üretim miktarları	182
Çizelge 4.41. Biyoetanol- Biyogaz Kıyaslaması	183
Çizelge 4.42. Meyve suyu üretimi atıksuyuna ait özellikler	184
Çizelge 4.43. Meyve suyu atıksuyu- organik asit içeriği	185
Çizelge 4.44. Propiyonik asit inhibisyonu (Urban, 2009)	185
Çizelge 4.45. Meyve suyu atıksuyu, pilot reaktör giriş ve çıkış organik asit içeriği	189
Çizelge 4.46. Pilot Reaktör- Biyogaz bileşimi	191
Çizelge 4.47. Pilot Reaktör- Bulgular	192
Çizelge 4.48. Kesikli Test 1- kullanılan çamur ve substrat miktarları	192
Çizelge 4.49. Kesikli Test 1, gaz analizi sonuçları ve gaz üretim miktarları	193
Çizelge 4.50. Kesikli Test 2- kullanılan çamur ve substrat miktarları	194
Çizelge 4.51. Kesikli Test 2, gaz analizi sonuçları ve gaz üretim miktarları	195
Çizelge 4.52. Pelet + Sıvı Kısım- kullanılan çamur ve substrat miktarları	196
Çizelge 4.53. IC reaktör çamuru, pelet + sıvı kısım: gaz analizi sonuçları ve gaz üretim miktarları	198
Çizelge 4.54. Sadece pelet- kullanılan çamur ve substrat miktarları	199
Çizelge 4.55. IC reaktör çamuru, sadece pelet: gaz analizi sonuçları ve gaz üretim miktarları	201
Çizelge 4.56. Substratlara ve çamura ait özellikler	202

Çizelge 4.57. UASB reaktör- kullanılan çamur ve substrat miktarları.....	202
Çizelge 4.58. Substratlara ve çamura ait özellikler	210
Çizelge 4.59. BT Oehmer- kullanılan çamur ve substrat miktarları.....	210
Çizelge 4.60. Substratlara ve çamura ait özellikler	214
Çizelge 4.61. BT Wolters- kullanılan çamur ve substrat miktarları.....	215
Çizelge 4.62. Substratlara ve çamura ait özellikler	217
Çizelge 4.63. HH aktivite testi 1- kullanılan çamur ve substrat miktarları.....	217
Çizelge 4.64. Substratlara ve çamura ait özellikler	218
Çizelge 4.65. HH aktivite testi 2- kullanılan çamur ve substrat miktarları.....	219
Çizelge 4.66. HH-SMA 1, Substrata ve çamura ait özellikler	220
Çizelge 4.67. HH-SMA 1, kullanılan çamur ve substrat miktarları	221
Çizelge 4.68. HH-SMA 2, Substrata ve çamura ait özellikler	222
Çizelge 4.69. HH-SMA 2, kullanılan çamur ve substrat miktarları	223
Çizelge 4.70. Substratlara ve çamura ait özellikler	225
Çizelge 4.71. Kullanılan çamur ve substrat miktarları	225
Çizelge 4.72. Testte kullanılan substratların ve çamurun özellikleri	227
Çizelge 4.73. Kullanılan çamur ve substrat miktarları	228
Çizelge 4.74. Test sonuçları, gaz- enerji ilişkisi	229
Çizelge 4.75. Mikrobiyal aktivite ve inhibisyon ölçümünde etkili faktörler (Rozzi ve Remigi, 2004).....	230
Çizelge 4.76. Posa ve atıksuya ait özellikler.....	235
Çizelge 4.77. Atıksuyun iz element içeriği.....	235
Çizelge 4.78. Atıksu- inert KOI analizleri	245
Çizelge 4.79. Hassasiyet analizi sonuçları	249

Şekil 1.1. Anaerobik Teknolojinin Kullanım Alanları	12
Şekil 1.2. Organik maddelerin anaerobik parçalanabilirlikleri (Ottow, 1997)	13
Şekil 1.3. Düşük yapılı karbonhidratların anaerobik parçalanma adımları (ATV Arbeitsbericht, 1994).	17
Şekil 1.4. Glikoz fermentasyonu (Schlegel, 1992).....	18
Şekil 1.5. β - Oksidasyonu ile asetat oluşumu (Spies, 1986).....	19
Şekil 1.6. Lignoselülozların anaerobik parçalanması (ATV Arbeitsbericht, 1994)...	21
Şekil 1.7. Proteinlerin anaerobik parçalanması (ATV Arbeitsbericht, 1994).....	23
Şekil 1.8. Yağların anaerobik parçalanması (ATV Arbeitsbericht, 1994).....	26
Şekil 1.9. Xc, KOI ve TOK arasındaki oran (Spies 1986-2)	30
Şekil 1.10. Metanojen bakterilerin maksimum büyüme hızları üzerine sıcaklığın etkisi (Batstone, 2002).....	34
Şekil 1.11. Karbonik asit formlarının sıvı fazda pH'ya bağlı dağılımı (20 °C) (Meyer, 2004).....	38
Şekil 1.12. İyonize olmamış NH ₃ konsantrasyonunun sıcaklık ve pH'ya bağlı değişimi (USEPA Report 1976: Speece, 1996)	41
Şekil 1.13. Anaerobik reaktörlerdeki kükürt bileşenleri (Meyer, 2004).....	44
Şekil 1.14. KOI _{par} /S _{ind} oranı ve pH'ya bağlı olarak değişen H ₂ S inhibisyon değerleri (Meyer, 2004).....	46
Şekil 1.15. Farklı yollardan metan oluşumu ve iz elementler (Zandvoort, 2005).....	50
Şekil 1.16. Atıksu arıtımında kullanılan anaerobik reaktörler (ATV-Fachausschuß- 7.5'in genişletilmiş versiyonu).....	51
Şekil 1.17. UASB reaktör şekli (BIOPAQ®- Firması)	56
Şekil 1.18. BIOBED® -reaktör şekli (Firma Biothane)	63
Şekil 1.19. BIOPAQ® IC -reaktör şekli (Paques Firması)	66
Şekil 1.20. Yukarı akışlı anaerobik filtre reaktör şekli.....	69
Şekil 1.21. Anaerobik Akışkan Yataklı Reaktörler (Sol:ANAFUX, Sağ: BMA) ...	72
Şekil 1.22. Hibrid reaktör şekli (Grant vd., 2002).....	74

Şekil 1.23. Almanya’da anaerobik reaktör sayısındaki son 20 yıldaki artış (Austermann-Haun, 2008)	77
Şekil 1.24. Anaerobik reaktörlerin sektörlere göre dağılımı (Türkiye: Türker, 2008; Almanya ve Dünya Geneli: Austermann-Haun ve Witte, 2010)	78
Şekil 1.25. Anaerobik reaktörlerin şekillerine göre dağılımı (Türkiye: Türker, 2008; Almanya ve Dünya Geneli: Austermann-Haun ve Witte, 2010)	78
Şekil 1.26. Peletin şematik yapısı (Guiot vd., 1991)	80
Şekil 1.27. Laboratuvar ölçekli kesikli reaktörde N ₂ O oluşumunun gözlenmesi (Zeng vd., 2003)	84
Şekil 1.28. Aerobik ve anaerobik sistemlerde, KOI dönüşüm oranları (Chernicharo, 2007)	85
Şekil 1.29. Asetat kullanan metan bakterilerinin büyüme kinetikleri (Gujer ve Zehnder, 1983)	92
Şekil 3.1. Düzenek A	118
Şekil 3.2. Basınç ölçüm düzeneği	119
Şekil 3.3. Düzenek B	120
Şekil 3.4. Düzenek C	121
Şekil 3.5. SIMBA genel görünümü	125
Şekil 3.6. ADM1’de kullanılan anaerobik dönüşüm prosesleri (Batstone vd, 2002)	126
Şekil 3.7. Modelde kullanılan KOI akış diyagramı (Batstone vd., 2002)	127
Şekil 3.8. Birinci derece kinetiğine göre gerçekleşen bir reaksiyonun grafiği	129
Şekil 3.9. Substrattan kaynaklanan gaz oluşumu	139
Şekil 3.10. SMA: Metan oluşum eğrisinin eğimi	140
Şekil 3.11. Tipik gaz oluşum eğrileri (VDI 4630)	141
Şekil 4.1. Nişasta fabrikasının mevcut arıtma tesisi	147
Şekil 4.2. Anaerobik Kesikli Test ve İnert KOI analizleri için numunelerin alındıkları noktalar (Kesikli Test- A)	149
Şekil 4.3. Nişasta fabrikası kesikli test sonuçları; Test A: Biyogaz/oKM _{Çamur}	152
Şekil 4.4. Nişasta fabrikası kesikli test sonuçları; Test A: Biyogaz/KOI _{Substrat}	153

Şekil 4.5. Anaerobik Kesikli Test ve İnert KOI analizleri için numunelerin alındıkları noktalar (Kesikli Test- B)	155
Şekil 4.6. Nişasta fabrikası kesikli test sonuçları; Test B: Biyogaz/KOI _{Substrat}	158
Şekil 4.7. Anaerobik Kesikli Test ve İnert KOI analizleri için numunelerin alındıkları noktalar (Kesikli Test- C)	160
Şekil 4.8. Nişasta fabrikası kesikli test sonuçları; Test C: Biyogaz/KOI _{Substrat}	163
Şekil 4.9. Tahıl küspesi için KOI akım diyagramı	165
Şekil 4.10. Kesikli Test C: SMA Testi sonuçları	166
Şekil 4.11. SMA Testi 1: 1 gram KOI başına üretilen biyogaz miktarları	167
Şekil 4.12. SMA Testi gaz analizi sonuçları	167
Şekil 4.13. Anaerobik Kesikli Test ve İnert KOI analizleri için numunelerin alındıkları noktalar (Kesikli Test- D)	168
Şekil 4.14. Nişasta fabrikası kesikli test sonuçları; Test D: Biyogaz/KOI _{Substrat}	170
Şekil 4.15. SMA Testi 2: 1 gram KOI başına üretilen biyogaz miktarları	172
Şekil 4.16. Kesikli Test D: SMA Testi sonuçları	173
Şekil 4.17. Peynir altı suyu kesikli test A: 1 gram KOI başına üretilen biyogaz miktarları	176
Şekil 4.18. Peynir altı suyu kesikli test A ve B: 1 gram KOI başına üretilen biyogaz miktarları	179
Şekil 4.19. Peynir altı suyu kesikli test C: 1 gram KOI başına üretilen biyogaz miktarı	182
Şekil 4.20. Meyve suyu atıksuları- pilot reaktör	186
Şekil 4.21. Pilot reaktör- çamur yükleme değeri	187
Şekil 4.22. Pilot Reaktör- hacimsel yükleme değeri	188
Şekil 4.23. Pilot Reaktör- KOI giderim verimi	190
Şekil 4.24. Pilot Reaktör- Biyogaz oluşum miktarı	191
Şekil 4.25. Meyve suyu atıksuyu kesikli test 1: 1 gram KOI başına üretilen biyogaz miktarı	193
Şekil 4.26. Meyve suyu atıksuyu kesikli test 1 ve 2: 1 gram KOI başına üretilen biyogaz miktarları	194

Şekil 4.27. IC reaktör çamuru, pelet + sıvı kısım: 1 gram oKMçamur (mikroorganizma) başına üretilen biyogaz miktarları	197
Şekil 4.28. IC reaktör çamuru, pelet + sıvı kısım: SMA testi sonuçları	198
Şekil 4.29. IC reaktör çamuru, sadece pelet: 1 gram oKMçamur (mikroorganizma) başına üretilen biyogaz miktarları	200
Şekil 4.30. IC reaktör çamuru, sadece pelet: SMA testi sonuçları	200
Şekil 4.31. 1 gram oKM (yani mikroorganizma) başına üretilen biyogaz miktarları	203
Şekil 4.32. Na-asetatın bulunduğu şişedeki gazların konsantrasyonundaki değişim	204
Şekil 4.33. Na-asetatın parçalanması neticesinde oluşan biyogazın bileşimi	205
Şekil 4.34. Glikozun bulunduğu şişedeki gazların konsantrasyonundaki değişim ..	206
Şekil 4.35. Selülozun bulunduğu şişedeki gazların konsantrasyonundaki değişim .	206
Şekil 4.36. Glikozun parçalanması neticesinde oluşan biyogazın bileşimi	207
Şekil 4.37. Glikoz: organik asit ve KOI konsantrasyonundaki değişimler	208
Şekil 4.38. Selülozun parçalanması neticesinde oluşan biyogazın bileşimi	208
Şekil 4.39. 1 gram oKM başına üretilen biyogaz miktarları.....	211
Şekil 4.40. Na-asetatın bulunduğu şişedeki gazların konsantrasyonundaki değişim	212
Şekil 4.41. Na-asetatın parçalanması neticesinde oluşan biyogazın bileşimi	212
Şekil 4.42. Selülozun bulunduğu şişedeki gazların konsantrasyonundaki değişim .	213
Şekil 4.43. Glikozun bulunduğu şişedeki gazların konsantrasyonundaki değişim ..	214
Şekil 4.44. 1 gram oKM başına üretilen biyogaz miktarları.....	215
Şekil 4.45. Organik asitlerin pH'ya bağlı iyonlaşma değerleri ve metan oluşumunun iyonlaşmamış propiyonik aside bağlı inhibisyonu (Krois, 1985)	216
Şekil 4.46. 1 gram oKM başına üretilen biyogaz miktarları.....	218
Şekil 4.47. 1 gram oKM başına üretilen biyogaz miktarları.....	219
Şekil 4.48. 1 gram oKM başına üretilen biyogaz miktarları.....	221
Şekil 4.49. HH-1, SMA sonuçları	222
Şekil 4.50. 1 gram oKM başına üretilen biyogaz miktarları.....	223
Şekil 4.51. HH- 2, SMA sonuçları	224
Şekil 4.52. g KOI başına üretilen biyogaz miktarları.....	226
Şekil 4.53. mL substrat başına üretilen biyogaz miktarları	226

Şekil 4.54. Gaz analizi sonuçları	227
Şekil 4.55. g Kcal başına üretilen biyogaz miktarları.....	228
Şekil 4.56. mL substrat başına üretilen biyogaz miktarları	229
Şekil 4.57. Biyoetanol üretimi akım şeması	234
Şekil 4.58. Pilot tesis akım şeması	236
Şekil 4.59. Pilot tesis	237
Şekil 4.60. Plastik boşluklu membran	238
Şekil 4.61. Seramik plaka membran ve permeat çıkış noktaları	239
Şekil 4.62. Çamur yükleme değeri- KOI giderimi	241
Şekil 4.63. Hacimsel yükleme değeri- KOI giderimi	242
Şekil 4.64. Pilot reaktör ile evsel atıksu arıtma tesisinden alınan çamurların substratı parçalama kapasiteleri	243
Şekil 4.65. Modelde kullanılan veri değişimi bloğu.....	244
Şekil 4.66. Pilot Tesis- Model Uygulaması	246
Şekil 4.67. ADM1 ile hesaplanan gaz miktarları	247
Şekil 4.68. Gerçekte ölçülen ve teorik olarak hesaplanan CH ₄ miktarları.....	248

SİMGELER VE KISALTMALAR

ADM1	: Anaerobik Digestion Model 1
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
BOİ	: Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
KM	: Katı Madde
OKM	: Organik Katı Madde
AKM	: Askıda Katı Madde
TOK	: Toplam Organik Karbon
Q	: Debi
SMA	: Spesifik Metanojenik Aktivite
SAA	: Spesifik Asidojenik Aktivite
TKN	: Toplam Kjeldahl Azotu
UASB	: Yukarı Akışlı Çamur Örtü Reaktörleri
EGSB	: Genişletilmiş Çamur Yatağı Reaktörleri
IC	: Dâhili Geri Devir Reaktörleri
AMBR	: Anaerobik Membranlı Biyoreaktörler
V	: Hacim
V _N	: Standart Şartlarda Hacim

1. GİRİŞ

Artan dünya nüfusuna bağlı olarak artan endüstri kuruluşları, sağladıkları kolaylıkların beraberinde bir takım problemleri de getirmişlerdir. Günümüzde dünya genelinde üzerinde en çok konuşulan konuların başında yer alan iklim değişikliği ve su sorunları, bu problemlerin başında gelmektedir.

Anaerobik parçalanma, insanoğlu tarafından kullanılan en eski biyolojik teknolojilerden biridir. Başlangıçta çoğunlukla gıda ve meşrubat (alkollü ve alkolsüz) üretiminde kullanılan bu teknoloji, zaman içerisinde geliştirilse de; en çarpıcı ilerleme, son yıllarda özellikle endüstriyel atıksuların arıtımı amacıyla geliştirilen yüksek hızlı reaktörler ile sağlanmıştır (Batstone vd, 2002).

Anaerobik arıtma teknolojisi yıllarca arıtma çamurlarının stabilizasyonunda kullanıldıktan sonra, son yıllarda değişik atıkların arıtılması ve enerji eldesi amacıyla kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde;

- Arıtma çamurlarının stabilizasyonunda
- Tarımsal atıklardan biyogaz eldesinde
- Biyolojik kökenli evsel ve endüstriyel atıklardan biyogaz eldesinde
- Enerji bitkilerinden biyogaz eldesinde
- Yüksek kirlilik yüküne sahip endüstriyel atıksuların arıtımında ve
- Evsel atıksuların arıtımında kullanılmaktadır.

Yüksek organik yükleme değeri ve düşük çamur üretimi, anaerobik arıtmanın, diğer biyolojik temel işlemler karşısında sergilediği avantajlardan bazılarıdır. Ancak en önemli avantajı, enerji üretebilmesidir. Sistem esas olarak enerji üretmese de son ürün olan “biyogaz” enerji kaynağı olarak kullanılabilmekte ve fosil enerji kaynaklarının yerini alabilmektedir. Bu sebeple, sera gazı seviyesinin düşürülmesinde direkt olarak pozitif etkisi vardır. Bu durum, gelecekte anaerobik arıtma teknolojisinin popülerliğini ve muhtemelen oldukça etkili biçimde gelişimini garanti altına almaktadır (Batstone vd, 2002).

1.1. Endüstriyel Atıksular ve Atıksu Arıtımının Önemi

Çoğu endüstri kuruluşu üretim aşamasında yüksek miktarda su kullanmaktadır. Su; üretim aşamasında hammadde, temizlik maddesi, çözücü, yardımcı madde, reaksiyon bileşeni ve enerji taşıyıcı olarak görev alır. Kullanım sonucunda özelliği değişmiş sular, “atıksu” olarak adlandırılır ve alıcı ortama verilmeden önce tasfiye edilmeleri gerekir (ATV-Handbuch,1999). Soğutma suları ise çoğu zaman hiç bir işleme tabi tutulmadan alıcı ortama direk olarak verilebilmektedir (Koll, 2008).

Atıksu arıtımının amacı atıksudan istenmeyen maddeleri, güvenilir ve ekonomik olarak uzaklaştırmak; onları mümkün olan en stabil hale getirmek veya bir sonraki kullanım için hazırlamaktır.

Atıksular arıtılmadan alıcı ortamlara verildikleri takdirde alıcı ortamın kalitesini düşürmekte ve iklim değişikliğinden halk sağlığına pek çok konu üzerinde olumsuz etki yaratmaktadırlar.

Özellikle endüstrileşmiş ülkelerin yaşam standartlarının artmasıyla, alıcı ortamlara yaptıkları baskı artmıştır bu da zaman içerisinde atıksu arıtım metotlarının güçlü biçimde geliştirilmesi ihtiyacını ortaya çıkarmıştır. Atıksu içerisinde bulunan maddelerin büyük bir kısmı doğru planlama ile “hammadde” olarak kullanılabilir. Gelecekte, atıksu arıtma tesislerinden de, sürdürülebilir kalkınmayı desteklemeleri beklenmektedir.

Her endüstriyel atıksuyun özelliği farklı olduğundan, atıksu karakteri belirlenip ona en uygun arıtma metodunu seçmek gerekmektedir. Çizelge 1.1.’de bazı endüstrilerin atıksularının özelliklerine kısaca değinilmiştir.

Çizelge 1.1. Bazı endüstriyel atıksuların içerikleri ve özellikleri (Förstner, 2004)

Özellik	Endüstri, Ünite
Yüksek sıcaklık	Elektrik santrali, çamaşırhane, içecek sanayisinde şişe yıkama üniteleri
Yüksek AKM içeriği	Kağıt-karton sanayisi, ağaç isleme, selüloz üretimi, yün yıkama, kömür yıkama
Yüksek çökebilir madde içeriği	Sepileme, bira üretimi, mezbaha, seker üretimi, kömür madenciliği, çelik üretimi, cam üretimi, kum yıkama
Yüksek organik madde içeriği	Mezbaha, sakatat isleme, tutkal üretimi, tabakhane, deri, konserve, selüloz, sabun
Yüksek çözünmüş madde içeriği	Petrol, kömür madenciliği, kükürt, tuz, potasyum, soda, kimya, tabakhane, yumuşatma
Düşük pH	Margarin, sentetik yağ asidi, sabun, ağartma, pirit (demir sülfür) madenciliği, asitle yıkama, galvaniz, patlayıcı madde imalatı, mum, kimya, kömür, yapıştırıcı
Yüksek pH	Tekstil, metal, kimya, tabakhane, yıkama, gaz isleme, yün yıkama
Yağ-Gres içerenler	Mandıra, margarin, mezbaha, sabun, petrol, tabakhane, mum, metal isleme, yün yıkama
Deterjan içerenler	Sabun, tekstil, boyama, yıkama
Renkli özellik gösterenler	Kağıt-karton, tabakhane, boyama, boya, sentetik ipek, galvaniz

TUIK verilerine göre; ülkemizde 2004 yılında, imalat sanayi işyerleri 1.2 milyar m³ su temin edip; 637 milyon m³ atıksu oluşturmuşlardır. Atıksuların %36'sı arıtılarak, geri kalan % 64'ü ise arıtılmadan deşarj edilmiştir (TÜİK, 2004).

Belediyeler, köyler, imalat sanayi işyerleri, termik santraller ve organize sanayi bölgeleri tarafından 2008 yılında 11.6 milyar m³ su doğrudan su kaynaklarından çekilerek, 140 milyon m³ su ise diğer sektörlerden temin edilerek kullanılmıştır. Sektörel olarak incelendiğinde doğrudan su kaynaklarından çekilen suyun %39.2'sinin belediyeler, %39.1'inin termik santraller, %10.5'inin köyler, %10.3'ünün imalat sanayi işyerleri ve %0.9'unun ise OSB'ler tarafından çekildiği

görülmektedir. Belediyeler, köyler, imalat sanayi işyerleri, termik santraller ve organize sanayi bölgeleri tarafından 2008 yılında doğrudan alıcı ortamlara 8.7 milyar m³ atıksu deşarj edilmiş, 372 milyon m³ atıksu ise diğer sektörlerle transfer edilmiştir. Doğrudan alıcı ortamlara deşarj edilen atıksuyun %75'i denize, %20'si akarsuya, %1.4'ü barajlara, %1.4'ü foseptiğe, %0.8'i göl ve göletlere, %0.8'i araziye ve %0.5'i ise diğer alıcı ortamlara deşarj edilmiştir. Sektörlere göre değerlendirildiğinde doğrudan alıcı ortamlara deşarj edilen atıksuyun %51'inin termik santraller, %35.7'sinin belediyeler, %9.6'sının imalat sanayi işyerleri, %2.3'ünün köyler ve %1.5'inin ise OSB'ler tarafından deşarj edildiği belirlenmiştir (TÜİK, 2008a).

Yukarıdaki TUIK verilerine göre 2008 yılında imalat sanayi işyerleri ve organize sanayi bölgelerinde toplam 1.32 milyar m³ su kullanılmış, oluşan atıksuyun 0.93 milyar m³'ü (yani %70'i) doğrudan deşarj edilmiştir.

Yine TUIK verilerine göre 2008 yılında, Organize Sanayi Bölgeleri (OSB) Su, Atıksu ve Atık İstatistikleri Anketi kapsamında, altyapısı tamamlanmış 97 Organize Sanayi Bölgesi Müdürlüğünden elde edilen sonuçlara göre toplam 153 milyon m³ atıksu deşarj edilmiştir. Anket kapsamındaki OSB'ler tarafından 2008 yılında toplam 113 milyon m³ atıksu arıtılmıştır. Arıtılan atıksuyun %55'ine biyolojik, %43'üne gelişmiş, %2'sine ise fiziksel ya da kimyasal arıtma uygulanmıştır. Ayrıca OSB şebekeleri ile toplanan 11.5 milyon m³ atıksu ise arıtılmak üzere kooperatiflere ait atıksu arıtma tesislerine gönderilmiştir (TÜİK, 2008b).

2004 ve 2008 yılının verileri incelendiğinde, imalat sanayi işyerlerinin atıksularının büyük çoğunluğunun arıtılmadan deşarj edildiği ve verilerin toplandığı yıllar arasında herhangi bir değişimin olmadığı görülmektedir. Organize Sanayi Bölgeleri, imalat sanayi işyerlerine göre daha iyi bir profil göstermektedirler. 2008 yılının verilerine göre, OSB'lerden kaynaklanan atıksuların %82 arıtılırken, %18'i herhangi bir arıtıma tabi tutulmamışlardır.

Atıksu arıtma tesislerinin uygulamaya konulması, şimdiye kadar çoğu ülke için problem olmuştur. Ekonomik kaynaklar, politik yaklaşımlar, kurumsal güç ve kültürel altyapı; kirlenme kontrolünün gidişatını belirleyen önemli faktörlerdir. En uygun arıtma metodunun seçiminde; atıksu kalitesi, mevcut arazi durumu, ilk yatırım

ve işletme maliyeti ve işletme kolaylığı göz önüne alınmalıdır (Sperling ve Chernicharo, 2005).

Her ülke; atıksu deşarj standartlarını belirlerken kendi ülkesine ekonomik ve çevresel acıdan en uygun standardı belirlemelidir. Özellikle gelişmekte olan ülkelerin çoğu, gelişmiş ülkelerin standartlarını direk olarak almakta ve neticesinde uygulamada problem yasayabilmektedirler. Standart belirlerken uluslararası uygunluk ve rekabet olanakları göz önüne alınması gerektiği gibi, ülkenin teknolojik ve ekonomik imkânları da dikkate alınmalıdır. Uygulanan standartlar arıtma metodu seçimini doğrudan etkilemektedir.

Gelişmiş ülkelerde; evsel ve endüstriyel atıksuların arıtımı, çoğunlukla merkezi aerobik arıtma tesisi veya lagünlerinde yapılmaktadır. Endüstriler genellikle; yüksek deşarj ücretlerinden kaçınmak veya deşarj standartlarını yakalayabilmek için; atıksularını ön arıtmaya tabi tutmaktadırlar. Gelişmekte olan ülkelerde ise arıtım derecesi değişiklik göstermektedir. Bazı durumlarda, hiç bir arıtım yapılmazken, bazen de gelişmiş arıtma tesislerine rastlamak mümkündür (Pipatti ve Vieria, 2006).

Merkezi arıtma tesisleri; birinci, ikinci ve üçüncü arıtma kademelerinden oluşurlar. Birinci arıtmada, atıksudaki kaba maddeler fiziksel bariyerler (ızgaralar vb.) vasıtasıyla tutulmaktadır. Geriye kalan partiküler maddeler ise çökeltme işlemine tabi tutulurlar. İkinci arıtma, mikroorganizmalar vasıtasıyla parçalanmayı sağlayan biyolojik proseslerin kombinasyonlarından oluşmaktadır. Aerobik stabilizasyon havuzları, damlatmalı filtreler, aktif çamur prosesleri, anaerobik reaktör ve lagünler bu gruba girmektedir. Üçüncü arıtma; atıksuyu patojenler, geriye kalan nutrientler (azot ve fosfor bileşenleri gibi) ve diğer kirleticilerden ileri derecede arındırmak için uygulanır. Stabilizasyon havuzları, biyolojik prosesler, ileri filtrasyon, karbon adsorbsiyonu, iyon değişimi ve dezenfeksiyon metotlarından biri veya bunların kombinasyonları bu amaçla kullanılır (Pipatti ve Vieria, 2006). Üçüncü arıtma, “ileri arıtma” olarak da adlandırılmaktadır.

Bazı sınıflandırmalarda birinci kademedan önce “ön kademe” görülmektedir.

Tüm arıtma adımlarından sonra arıtma çamuru oluşur. Fiziksel arıtmada ızgaralar yardımıyla tutulan kaba maddeler, arıtma çamuru sınıfına dahil edilmemektedir. Arıtma çamurları bertaraf edilmeden önce stabilizasyon işlemine

tabi tutulmalıdır. Bu işlemler aerobik ve anaerobik stabilizasyonun yanı sıra kompostlama, santrifüjleme, şartlandırma ve preslemedir.

Çizelge 1.2. Arıtma tesisi kademeleri (Sperling ve Chernicharo, 2005)

Kademe	Giderim
Ön	• Kaba askıda katılar (iri maddeler ve kum)
Birinci	• Çökelebilen katı maddeler Partiküler (askıda) BOI- Çökebilen katı maddelere bağlı organik bileşenler
İkinci	• Partiküler BOI (veya KOI) • Çözünmüş BOI
Üçüncü	• İkinci kademede giderilemeyen nutrientler • Patojenik organizmalar • Biyolojik olarak parçalanamayan bileşenler • Metaller • İnorganik çözünmüş katılar • Geriye kalan askıda katı maddeler

Not: Uygulanan arıtma metoduna bağlı olmak şartıyla; nutrientlerin giderimi en fazla ikinci kademede gerçekleşmektedir.

1.2. Endüstriyel Atıksuların Arıtım Metotları

Endüstriyel atıksuların miktar ve kalitesi, kullanılan hammaddeye ve işlenmesine bağlı olarak değişir. Atıksuyun özellikleri ayrıca, kampanya ve tatil dönemlerine bağlı olarak da değişiklik gösterir. Aynı hammadde ile aynı ürünü üreten endüstrilerde bile atıksu özellikleri; uygulanan farklı tesis içi önlemler sayesinde değişiklik gösterebilir.

Arıtma tesislerinde; mekanik-fiziksel, fizikokimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılır. Her endüstrinin atıksu karakterine göre bu metotların biri veya birkaçı uygulanır.

1.2.1. Mekanik- Fiziksel Metotlar

Bu metotlar temel olarak aşağıdaki süreçlerden oluşmaktadırlar (Londong ve Rosenwinkel, 2007):

- Sedimentasyon, flotasyon, yüzen maddelerin ayrılması (flotasyondan farklı olarak bu maddeler kendiliklerinden suyun yüzeyinde bulunmaktadırlar), santrifüjleme. Bu süreçlerde ayırım; kirletici maddeler ile suyun yoğunluk farkı sayesinde olmaktadır.
- Filtrasyon (Kaba-ince ızgara, filtre, membran, ters osmoz). Ayırım, kirleticilerin basınç altında ve filtre malzemesi varlığında tutulmaları ile gerçekleşmektedir.
- Buharlaştırma, kurutma, dondurma. Ayırım, maddenin farklı fiziksel halleri sağlanarak yapılır.

Mekanik ve fiziksel metotlara, arıtma tesislerinin ön, birinci ve üçüncü kademelerinde rastlanmaktadır.

1.2.2. Fizikokimyasal Metotlar

Fizikokimyasal metotlar; atıksuyu bir sonraki arıtım aşamalarına hazırlamak için kullanılırlar. Ağır metallerin, karbonun ve bakteriler üzerinde toksik etki yaratan veya parçalanmayı inhibe eden zor parçalanabilen organik veya anorganik maddelerin uzaklaştırılması veya formunun değiştirilmesi; fizikokimyasal metotların esas amacıdır. Mekanik- fiziksel metotlarla birlikte uygulanırlar (örn. Sedimentasyon ile çöktürme). Aşağıdaki yöntemler örnek verilebilir:

- Nötralizasyon, flokülasyon-çöktürme
- Adsorbsiyon
- Oksidasyon- redüksiyon süreçleri

1.2.3. Biyolojik Metotlar

Biyolojik arıtma metotlarının amacı; nehir ve denizlerde karşılaşılan, doğal olarak cereyan eden kendi kendini arıtma süreçlerinin, kontrollü olarak gerçekleştirilmesidir. Atıksuyun içeriği ve kirleticilerin miktarı zamana bağlı olarak büyük oranda değişebilmektedir. Biyolojik arıtım metotları bu değişime en iyi ayak uydurabilen metotlardır.

Biyolojik arıtma metotları genellikle, bir arıtma tesisin esas elemanını oluşturmaktadır. Atıksudaki organik maddenin parçalanma şekline göre; aerobik ve anaerobik olmak üzere ikiye ayrılabilir. Başka bir sınıflandırma da biyokütlenin sistemde ne şekilde bulunduğuyla ilgili olarak (biyofilm veya süspanse) yapılabilir. Biyolojik arıtma metotlarının esası; hangi koşullar altında olursa olsun, organik maddenin atıksudan, enerji veya biyokütle şeklinde uzaklaştırılmasıdır.

Aerobik arıtma; makro moleküllerin monomerlerine ayrılması (hidroliz) ile başlar ve bu aşamanın ürünleri oksijen varlığında, CO₂ ve H₂O gibi düşük enerjili son ürünlere dönüşür. Aerobik biyolojik arıtmaya, klasik aktif çamur sistemleri örnek verilebilir.

Yüksek azot içeriğine sahip endüstriyel atıksular için geleneksel aerobik arıtma sistemleri yeterli olmamaktadır. Yüksek miktarda azot giderimi için “**Nitrifikasyon-Denitrifikasyon**” reaksiyonlarından yararlanılır. Aerobik bakteriler, organik maddeleri elektron vericisi olarak kullanırken; nitrifikasyon bakterileri amonyumu kullanır. Karbon kaynağı olarak ise CO₂ kullanılır; bu sebeple de ototrof bakteriler sınıfına dahil edilirler. Amonyumdan sırasıyla nitrit ve nitrat oluşur. Daha sonra denitrifikasyon bakterileri; oluşan nitrit ve nitratları N₂ gazına parçalarlar. Aerobik sistemlerde enerjik açıdan daha avantajlı olduğu için, ilk önce çözünmüş oksijen elektron alıcısı olarak kullanılır. Çözünmüş oksijenin oldukça sınırlı bulunduğu durumlarda ise denitrifikasyon bakterileri (fakültatif aerob) nitratı elektron alıcısı olarak kullanılırlar.

Yüksek N₂ içeren atıksuların arıtılmasında kullanılan bir başka yöntem de “Anammox- (Anaerobic Ammonia Oxidation: Anaerobik Amonyum Oksidasyonu)” dur. Bu yöntemde önce amonyumdan nitrit oluşumu sağlanır; daha sonra, oluşan

nitrit ile amonyumun anoksik koşullarda reaksiyona girerek N_2 gazı ve çok az miktarda nitrat oluştururlar. Bu yöntemin avantajlarından biri; ototrof bakteriler tarafından gerçekleştirildiği için, organik karbon kaynağına ihtiyaç duymamasıdır. Bu sayede C/N oranı düşük olan endüstriyel atıksularda başarıyla uygulanabilmektedir. Bu prosesin en önemli avantajı ise; nitritin nitrate oksidasyon basamağının ortadan kaldırılarak, sisteme fazladan O_2 verilmesinin önüne geçilmesidir.

Yüksek miktarda P içeren atıksular ise kimyasal metotlarla arıtılabilecekleri gibi, biyolojik metotlarla da arıtılabilmektedirler. Bazı bakteri grupları (örn. Acinetobacter) fosforu, bünyelerinde “polifosfat granülleri” şeklinde depolama özelliğine sahiptirler. Biyolojik metotlarla P gideriminde bu bakterilerden yararlanılır. Sistem, anaerobik ve aerobik olmak üzere iki reaktörden oluşur. Anaerob reaktörde (çözünmüş ve bağlı oksijenin bulunmadığı) iki farklı bakteri grubu birlikte çalışmaktadır (fermantasyon bakterileri ve acinetobacterler). Fermentasyon bakterileri, organik maddeleri asetat başta olmak üzere organik asitlere parçalarken; acinetobacterler, asetatı ve daha önceden kendi bünyelerinde depoladıkları polifosfat granüllerini kullanarak “stok madde” (örneğin PHB: Poly- β -hidroksibütirat) üreterek depolarlar. Bu esnada PO_4 açığa çıkar. Aerob reaktörde ise, yine acinetobacterler, anaerobik reaktörde oluşturdukları stok maddeleri parçalayarak enerji kazanırlar ve bu enerjiyi, atıksudaki fosfattan, polifosfat granülü oluşturarak bünyelerinde depolamak için kullanırlar. Fosfor, aerobik reaktörden sonra yapılan son çökeltme vasıtasıyla, biyokütle bünyesinde uzaklaştırılır.

1.3. Anaerobik Arıtma Teknolojisi

Organik maddeler, çözünmüş ve bağlı oksijenin olmadığı ortamda (anaerobik ortam) parçalanarak biyogaz (metan ve karbondioksit) oluştururlar. Oluşan biyogaz anaerobik arıtmanın en önemli artısıdır. Biyogaz, elektrik ve ısı enerjisi elde etmede kullanılır; yenilenebilir ve CO_2 açısından nötrdür (Zinder, 1993).

Anaerobik arıtma; metan gazının 1776 yılında Alessandro Volta tarafından keşfinden yaklaşık 100 yıl sonra, atıksu arıtımı ve atık stabilizasyonunda

kullanılmaya başlanmıştır. Yüksek hızlı anaerobik reaktörlerin endüstriyel atıksu arıtımında kullanım amacıyla geliştirilmesine 1970'li yıllarda, katı atıklardan biyogaz eldesi amacıyla kullanılmasına ise 80'li yıllarda başlanmıştır (Gijzen, 2001).

70'li yıllarda yaşanan enerji krizi ve yavaş yavaş önem kazanan çevre sorunları, özellikle yüksek enerjiye ihtiyaç duyan endüstrilerin yeni önlemler almasına sebep olmuştur. Yaşanan bu dönemin, uzun zamandır bilinen anaerobik parçalanma konusunun, yüksek hızlı sistemlerde hem arıtım hem de enerji eldesi amacıyla kullanımında etkisi oldukça büyüktür.

Endüstriyel atıksuların anaerobik arıtımı, geçtiğimiz 10–20 yılda büyük yol almıştır. 1980'lerden önce, anaerobik arıtma teknolojisi; parçalanma basamaklarının karmaşıklığından dolayı tam olarak anlaşılamamış ve bu nedenle de sağlam ve stabil olmadığı gerekçesiyle, uygulanabilir bir teknoloji olarak görülmemiştir. Sistem; yanlış materyal secimi ve hatalı dizaynlardan dolayı zarar görmüştür. Ancak günümüzde; tüm dünya genelinde endüstriyel atıksu arıtımı konusunda başarıyla uygulanan bir teknoloji halini almıştır (Grant vd., 2002).

Anaerobik arıtma süreci günümüzde atık arıtımının 4 önemli sektöründe kullanılmaktadır (Angelidaki vd., 2003):

- Aerobik atıksu arıtımı esnasında oluşan birinci ve ikinci arıtma çamurlarının stabilizasyonunda. Amaç; çamuru stabilize ederek nihai çamur miktarını azaltmaktır. Oluşan biyogaz, arıtma tesisinde kullanılabilir. Bu uygulamaya, gelişmiş ülkelerde evsel atıksuların ileri arıtmasında yaygın olarak rastlanır.
- Özellikle biyokütle ve gıda maddesi işleyen endüstriler ile fermantasyon endüstrisi atıksularının arıtımında. Bu atıksu tipleri genellikle yüksek kirlilik yüküne sahiptirler ve bir sonraki arıtma basamağı ya da alıcı ortama verilmeden önce anaerobik olarak arıtılabilirler. Oluşan biyogaz tesiste kullanılabilir. Bu uygulama; diğer arıtma metotları ile çevresel kaygılar ve maliyet açısından kıyaslanmakta ve avantajlarından dolayı giderek artan öneme sahip olmaktadır.
- Çiftlik hayvanlarının atıklarının arıtımında; enerji eldesi ve gübrenin kalitesini arttırmak amacıyla uygulanır. Hayvancılığın yoğun olduğu

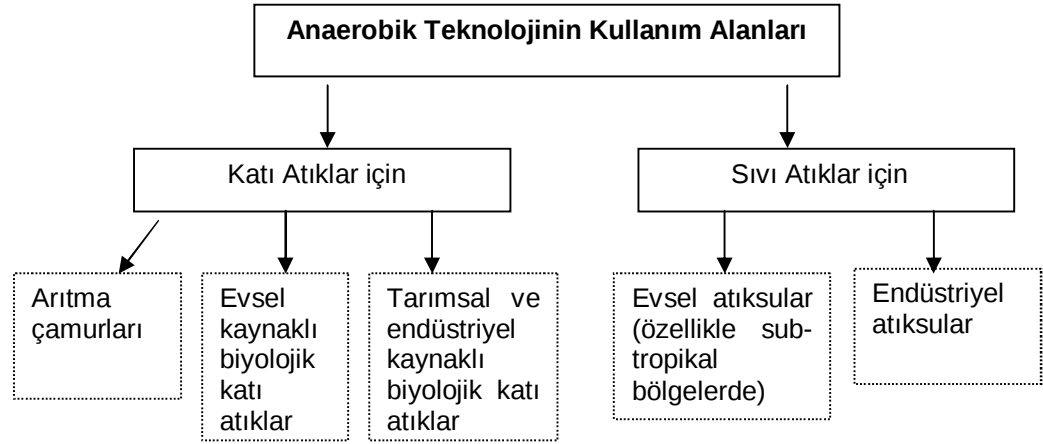
bölgelerde, gübrenin kullanım, dağıtım ve depolanması ile ilgili kanunların sıkılaştırılmasıyla sıkça uygulanmaya başlanmıştır.

- Nispeten yeni bir sektör ise, organik kökenli evsel ve endüstriyel katı atıkların anaerobik arıtımıdır. Bu uygulamanın öncelikli amacı; atık miktarını, deponi ve yakma gibi diğer arıtma yöntemlerine kıyasla daha da fazla azaltmaktır. İkinci amacı ise, bu tarz atıklardaki nutrientlerin geri kazanımını gerçekleştirerek tarım sektöründe kullanılmasına olanak sağlamaktır.

90'lı yılların ikinci yarısından sonra çoğu ülkede biyogaz üretimi konusuna olan ilgi artmıştır. Bu amaçla arıtma tesislerinde bulunan anaerobik reaktörlerin yanı sıra sadece biyogaz üretimi yapan tesisler kurulmuş ve büyük bir sektör halini almıştır (Loll, 2008). Klasik enerji kaynaklarının artan fiyatları, iklim değişikliği konusunda yapılan müzakereler, yenilenebilir enerji kaynaklarına uygulanan teşvikler ve atom enerjisine ve atıklarının bertarafına karşı duyulan korku, biyogaz üretim sektörünün gündeme gelmesinde büyük öneme sahiptir.

Biyogaz üretim tesislerinde, enerji bitkileri (yenilenebilir hammadde) ile bitkisel ve hayvansal zirai atıklar kullanılmaktadır. En çok kullanılan enerji bitkileri mısır, buğday, çavdar, çeşitli otlar ve pancar gibi çeşitli ziraat mahsulleridir.

Mısır, buğday veya çavdar gibi bitkilerin, enerji eldesi için yetiştiriliyor olması gıda ve yem sektörünü etkilemektedir. Biyogaz eldesinde, yiyecek sektöründe kullanılmayacak durumda olan artıkların kullanılması etik olarak sorun oluşturmazken, rekabet ortamının oluşması büyük sorunlara neden olabilecektir. Bu sebeple etik açıdan dikkatle üzerinde durulması gereken bir konudur. Şekil 1.1.'de anaerobik arıtmanın kullanım alanları görülmektedir.



Şekil 1.1. Anaerobik Teknolojinin Kullanım Alanları

Günümüzde genellikle anaerobik arıtma teknolojisi kullanılarak arıtılan atıksular ve tipik KOİ ve BOİ giderim verimleri Çizelge 1.2.`de görülmektedir. Elde edilebilen giderim verimleri büyük ölçüde, atıksuyun özelliğine, reaktör konfigürasyonuna ve çamur yükleme değerine bağlıdır (Grant vd., 2002).

Çizelge 1.3. Tipik Atıksular ve Anaerobik Arıtım Performansları (Grant vd., 2002)

Endüstri	KOİ Giderimi [%]	BOİ Giderimi [%]
Bira	70-90	> 90
Alkollü içecek	70-90	> 90
Kağıt üretimi (geri dönüşüm kağıtlarından)	65-80	80-90
Kağıt üretimi (NSSC yöntemi ile)	50-60	80-90
Kağıt üretimi (TMP/CTMP yöntemi ile)	45-55	55-70
Ambalaj kağıdı üretimi	75-85	> 90
Patates İşleme	80-90	80-95
Peynir/Peynir altı suyu/Mandıra	80-90	> 90
Nişasta	70-85	80-95
Kimya	60-90	> 90
İlaç üretimi	50-80	> 90
Maya	55-75	> 90
Deponi sızıntı suyu	70-90	> 90
Şeker pancarı	80-90	> 90

1.3.1. Anaerobik Arıtmanın Mikrobiyolojisi

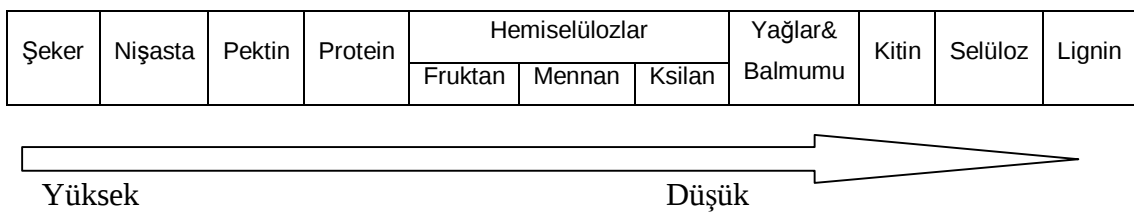
Anaerobik arıtmanın gerçekleşebilmesi için; sediment, pirinç tarlası, bataklık veya geniş getiren hayvanların midesi gibi anaerobik ekosistemlerde doğal olarak bulunan, birbirinden farklı birçok mikroorganizma grubuna ihtiyaç vardır (Zinder, 1993).

Organik maddenin son ürün olan biyogaza dönüşmesi 4 adımda ele alınır:

1. Hidroliz aşamasında, yüksek yapılı genellikle çözünmemiş moleküller, enzimler vasıtasıyla çözünmüş monomerlerine dönüşürler.
2. Asit oluşumu aşamasında, hidroliz ürünleri farklı fakültatif ve obligat anaerobik bakteriler tarafından kısa zincirli organik asitlere (örn. Bütirik asit, propiyonik asit, asetik asit), alkollere, H_2 ve CO_2 'ye dönüştürülürler.
3. Asetat oluşumu aşamasında ise asit oluşumu aşamasının ürünlerinden, asetat oluşumu sağlanır. Asetat oluşumundan sorumlu bakteriler ile metan bakterileri arasında simbiyotik bağ vardır.
4. Son adım olan metan oluşumu aşamasında metan bakterileri, asetattan veya H_2 ile CO_2 'den metan oluştururlar.

Organik maddenin anaerobik parçalanabilirliği her şeyden önce biyokimyasal bileşimine bağlıdır. Organik maddeler biyokimyasal açıdan zayıf yapılı ve yüksek yapılı karbonhidratlar, proteinler, yağlar (lipitler) ve lignin olarak sınırlandırılabilirler. Bu maddelerin anaerobik parçalanabilirlikleri ve neticesinde parçalanma için gereken süre birbirinden farklıdır (Bekker, 2007). Organik maddelerin anaerobik şartlar altında parçalanabilirlikleri

Şekil 1.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Organik maddelerin anaerobik parçalanabilirlikleri (Ottow, 1997)

Proteinlerin çoğu nispeten kolay parçalanan gruba dâhildir. Parçalanabilirlikleri, kendilerini oluşturan aminoasidin bileşimine bağlıdır. Eğer bir protein, sınırlı derecede parçalanabilen aromatik aminoasitler içeriyorsa, o protein toplamda sınırlı derecede parçalanabilecektir (Schlegel, 1992). Aromatik aminoasitlerin anaerobik parçalanmaları esnasında biyolojik aminler meydana gelmektedir ve bu aminler belirli bir konsantrasyonun üzerinde mikroorganizmalar üzerinde inhibe edici etki göstermektedir (Griehl vd., 2003). Substratta ligninin bulunması da proteinlerin parçalanması üzerine olumsuz etki yapabilir, genel olarak proteinlerin parçalanabilirliği lignin varlığında oldukça düşer (Meak, 2002). Tanin gibi polifenoller, proteinlerle anaerobik yollarla parçalanamayan stabil kompleksler oluşturduklarından, varlıkları inhibisyona neden olur (Rittner ve Reed, 1992).

Yağların parçalanabilirlikleri orta derecededir. Kendilerini oluşturan yağ asitlerinin zincir uzunluğu ve doymunluk dereceleri parçalanma hızını belirler. Karbon atomunun sayısının ve moleküler ağırlığının fazla olması, zincir yapısının dallanmış olması ve doymuş olması anaerobik parçalanmayı zorlaştırır (Spiess, 1986).

Karbonhidratlar anaerobik parçalanabilirlik açısından 2 gruba ayrılabilirler. Zayıf yapılı polisakkaritler ile mono ve disakkaritler çok kolay ve kolay parçalanırlar. Pektin, selüloz ve hemiselülozlardan oluşan yüksek yapılı karbonhidratların parçalanabilirlikleri farklıdır. Pektin kolay parçalanır. Hemiselülozlardan araban, mennan ve fruktan kolay parçalanırken galaktan zor parçalanır (Ottow, 1997). Selüloz zor parçalanır. Doğal hemiselülozlar, selülozlara nazaran suda daha iyi çözündükleri için daha kolay parçalanırlar (Loll, 2002).

1.3.1.1.Karbonhidratlar ve Anaerobik Parçalanma Basamakları

Karbonhidratlar miktar olarak doğadaki organik maddelerin en büyük kısmını oluştururlar. Doğada en çok bitkilerin yapısında, polisakkarit formunda bulunurlar (Kirschgessner, 1992). Monosakkaritler yani basit şekerler, aldehit veya keton grubu taşıyan yüksek değerlikli alkollerdir. Di- ve Polisakkaritlerin yapıtaşını oluştururlar. Monosakkaritlerin sayısı, zincirin uzunluğu ve dallanmanın boyutu, farklı di- ve

polisakkaritlerin oluşmasını sağlar. Kural olarak; disakkaritler, 2 ile 10 monosakkaritin, polisakkaritler ise daha fazla sayıda monosakkaritin birleşmesinden oluşur. Yüksek yapılı sakkaritlerin yapısını oluşturan monosakkaritler glikozit adı verilen yapı ile birbirlerine bağlıdır. Bu bağın; hidrolik parçalanma açısından sağlamlığı, mevcut yapısal (sterik) forma göre değişir. Bu durum, anaerobik parçalanma açısından farklı hidroliz enzimlerine gerek duyulması anlamına gelir (Jeroch vd., 1993).

Karbonhidratlar anaerobik parçalanma açısından, zayıf yapılı (kolay parçalanan) ve yüksek yapılı karbonhidratlar olmak üzere ikiye ayrılırlar. Mono ve disakkaritler ile nişasta ve fruktan gibi düşük yapılı polisakkaritler, kolay parçalanan grubu oluştururlar (Çizelge 1.4.).

Çizelge 1.4. Zayıf yapılı karbonhidratlardan bazıları (Jeroch vd., 1993)

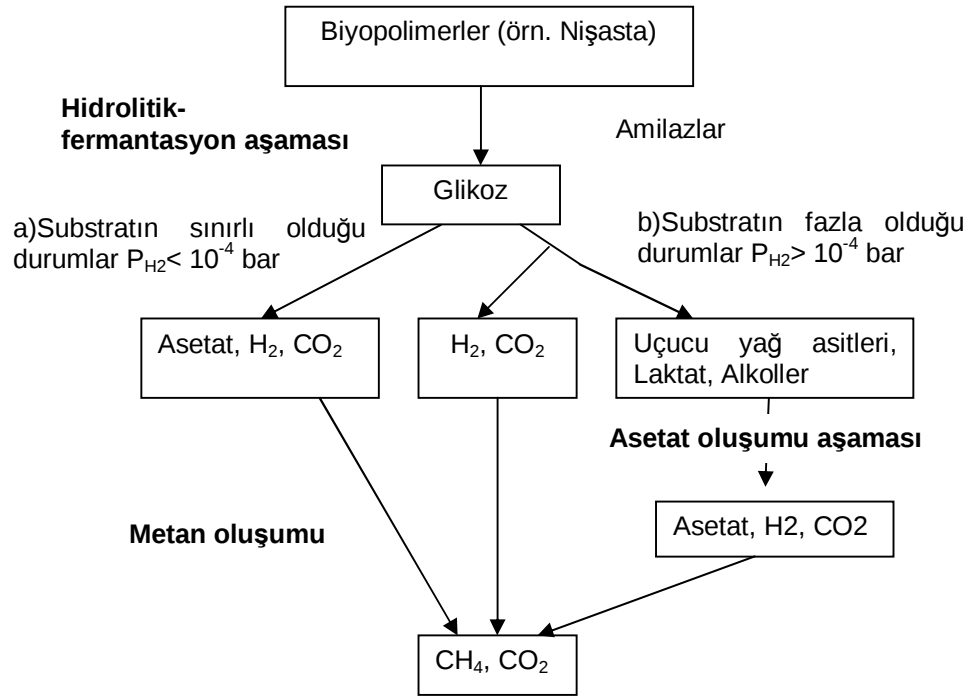
Zayıf Yapılı Karbonhidratlar	Monomerleri
<i>Monosakkaritler (3-9 C)</i>	
Pentozlar (5 C)	Riboz, Arabinoz, Ksiloz
Heksozlar (6 C)	Glikoz (üzüm şekeri), Mannoz, Früktoz (meyve şekeri), Galaktoz
<i>Disakkaritler (Oligosakkaritler)</i>	
Sakaro (çay şekeri)	Glikoz ve Früktoz
Maltoz (arpa şekeri)	Glikoz ve Glikoz
Laktoz (süt şekeri)	Glikoz ve Galaktoz
<i>Düşük Yapılı Polisakkaritler</i>	
Nişasta	
Amiloz	Glikoz
Amilopektin	Glikoz
Glikojen	Früktoz
Fruktan	Früktoz

Selüloz, hemiselüloz ve pektinler ise zor parçalanan yüksek yapılı karbonhidratları oluştururlar. Selüloz, bitkisel hücre duvarının ana bileşeni olup, biyosferdeki organik materyalin yaklaşık % 50'sini oluşturur (Holler vd., 1996). Bu yüzden selüloz en çok karşılaşılan polisakkarittir. Suda çözünmez. Özellikle kağıt, tekstil, gıda, ilaç ve yapı malzemesi endüstrilerinde kullanılır. Hemiselülozlar, selülozlardan sonra doğada en çok bulunan karbonhidratlardır. Hemiselüloz; glikoz,

arabinoz, galaktoz ve mannozdan oluşan dallanmış yapıdaki heteropolisakkaritlerin genel ismidir (Schlegel, 1992). Pektin, bitkilerde özellikle de meyvelerde ve yeşil yapraklarda bulunur. Gıda endüstrisinde sıklıkla kullanılır.

Lignin, selüloz ve hemiselülozlar gibi, bitkilerin yapısında büyük oranda bulunan bir maddedir. Lignin ile selüloz ve hemiselülozlar arasında güçlü bir yapısal bağ oluşur ve bu yapı bitki hücreleri arasındaki alanı doldurur (Loll, 2002). Yem analizlerinde bu bağa karbonhidrat-lignin-kompleksi adı verilir (Püschner, 1998). Bu kompleksteki güçlü bağ, polisakkaritlerin mikrobiyel olarak parçalanması esnasında fiziksel bir bariyer oluşturur (Buxton ve Russell, 1998). Bu bağ, organik maddenin anaerobik parçalanmasını negatif yönde etkiler. Lignoselülozik bağlar %45 selüloz, % 30 hemiselüloz ve % 25 oranında ligninden oluşur. Örneğin odun neredeyse tamamen bu bağlardan oluşmaktadır. Odun dışında, bu yapıya hemen hemen bütün tarla bitkilerinde rastlanmaktadır (Loll, 2002).

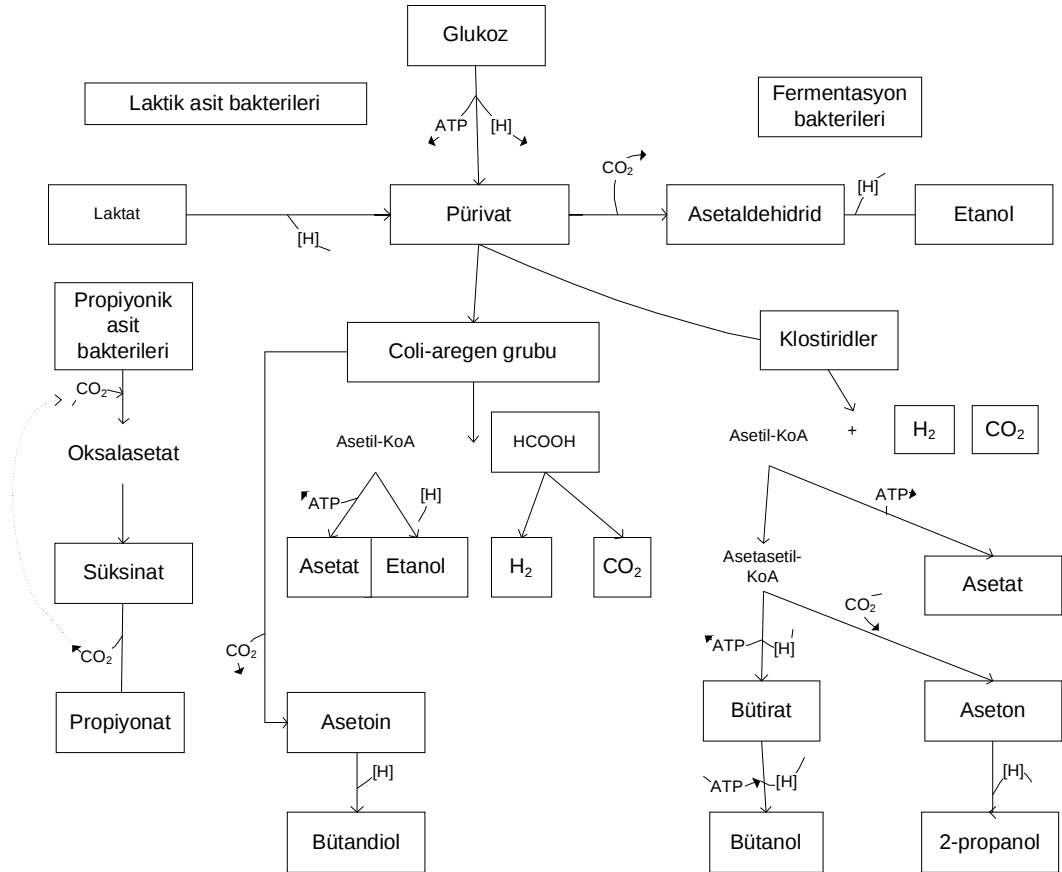
Mono ve disakkaritler çoğunlukla suda çözünebilir oldukları için, kolay hidrolize olurlar. Düşük yapılı polisakkaritlerin hidrolizi de genel olarak problemsiz bir şekilde gerçekleşir (Şekil 1.3.). Hidroliz sonucunda şeker monomerleri oluşur (Schlegel, 1992).



Şekil 1.3. Düşük yapılı karbonhidratların anaerobik parçalanma adımları (ATV Arbeitsbericht, 1994).

Karbonhidratların hidrolizinden meydana gelen bu monomerlerin asit oluşumu safhası kolayca gerçekleşir, bu yüzden hız sınırlandırıcı basamak değildirler (Loll, 2002). Süreç; yalnızca yüksek pH değerlerinde yavaş gerçekleşir, asit oluşumu için optimal pH değerinin 6,5 ve daha aşağı değerlerde olması gerekir (Buchholz vd., 1986). Karbonhidratların asit oluşumu aşamasında pH' yı tamponlayabilecek iyonlar oluşmaz. Bu yüzden hızla düşen pH ve neticesinde artan hidrojen iyonu kısmi basıncı karakteristiktir ve kontrol altına alınmalıdır (Böhnke, 1993). Fermantasyon aşamasının ürünleri başta hidrojen iyonu kısmi basıncı olmak üzere, ortam koşullarına bağlıdır. Hidrojen, karbondioksit ve asetat gibi basit yapılar; hidrojen iyonu kısmi basıncı 10^{-4} bar ve altında tutulduğu zaman oluşur (Şekil 1.3) (ATV Arbeitsbericht, 1994). Hidrojen iyonun ortamda artmasıyla artan kısmi basıncı; metan bakterileri ve sülfat indirgeyen bakteriler tarafından düşürülür. Fazla substrat yüklemelerinin sonucu olarak artan hidrojen iyonu konsantrasyonu neticesinde ağırlıklı olarak propion-, kapron-, valerian- ve bütirik asit gibi uzun zincirli uçucu yağ asitleri oluşur. Yapılan bir çok çalışma; düşük substrat yüklemelerinde CO_2 , H_2

ve büyük oranda asetat oluştuğunu; yüksek veya şok yüklemelerde ise basit ürünlerin yanı sıra uzun zincirli uçucu yağ asitlerinin oluştuğunu ortaya çıkarmıştır (Kunst, 1982). Glikoz fermentasyonunda rol alan mikroorganizma grupları ve başlıca ürünler Şekil 1.4. 'de görülmektedir.



Şekil 1.4. Glikoz fermentasyonu (Schlegel, 1992)

Asetat oluşumu safhasında oluşan uzun zincirli uçucu yağ asitleri, β -Oksidasyonu vasıtasıyla asetata dönüştürülür (Şekil 1.5). Bu reaksiyonlarda asit zinciri; koenzim-A tarafından aktif hale getirilir. Reaksiyonların son ürünü olarak asetat, H_2 ve CO_2 oluşur. β -Oksidasyonu vasıtasıyla asetat oluşumu için düşük hidrojen kısmi basıncı (propiyonat için $p_{H_2} < 10^{-4}$ bar, bütirat için $< 10^{-3}$ bar) gereklidir. Yüksek H_2 kısmi basıncında termodinamik sebeplerden dolayı β -Oksidasyonunun gerçekleşmesi mümkün değildir. Oldukça yavaş büyüyen asetojen bakterileri bu şartlar altında enerji kazanamazlar ve gelişemezler (ATV

Arbeitsbericht, 1994). Bu şartlar altında organik asitlerin konsantrasyonu artar ve eğer pH'yı tamponlayabilecek koşullar mevcut değilse, asetat oluşumu aşaması inhibe olur. Asetat oluşturan bakteriler ile metan oluşturan bakteriler arasında simbiyotik bağ olduğundan, metan oluşumu safhası da inhibe olabilir ve nihayetinde bütün anaerobik parçalanma basamakları inhibe olur. Bu sebepten dolayı; kolay parçalanmış karbonhidrat içeren atıksuların yüksek yüklemelerinde asetat oluşumu safhası, hız sınırlayıcı basamak olabilir.



Şekil 1.5. β - Oksidasyonu ile asetat oluşumu (Spies, 1986)

En son aşamada ise; asetat ve hidrojen kullanan metan bakterileri tarafından, asetat ve H₂ ile CO₂'den biyogaz oluşumu gerçekleştirilir. Çizelge 1.5.'de, metan bakterilerinin enerji kazanım reaksiyonları gösterilmiştir (Mudrack ve Kunst, 1994).

Çizelge 1.5. Metan bakterilerinin enerji kazanım reaksiyonları (Mudrack ve Kunst, 1994)

Reaksiyon	Kazanılan Enerji
$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\Delta G'_0 = -135,6 \text{ kJ}$
$\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	$\Delta G'_0 = -31 \text{ kJ}$
$4\text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CH}_4 + 3\text{HCO}^{-3}$	$\Delta G'_0 = -130,4 \text{ kJ}$
$4\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_4 + 3\text{HCO}^{-3} + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta G'_0 = -314,3 \text{ kJ}$

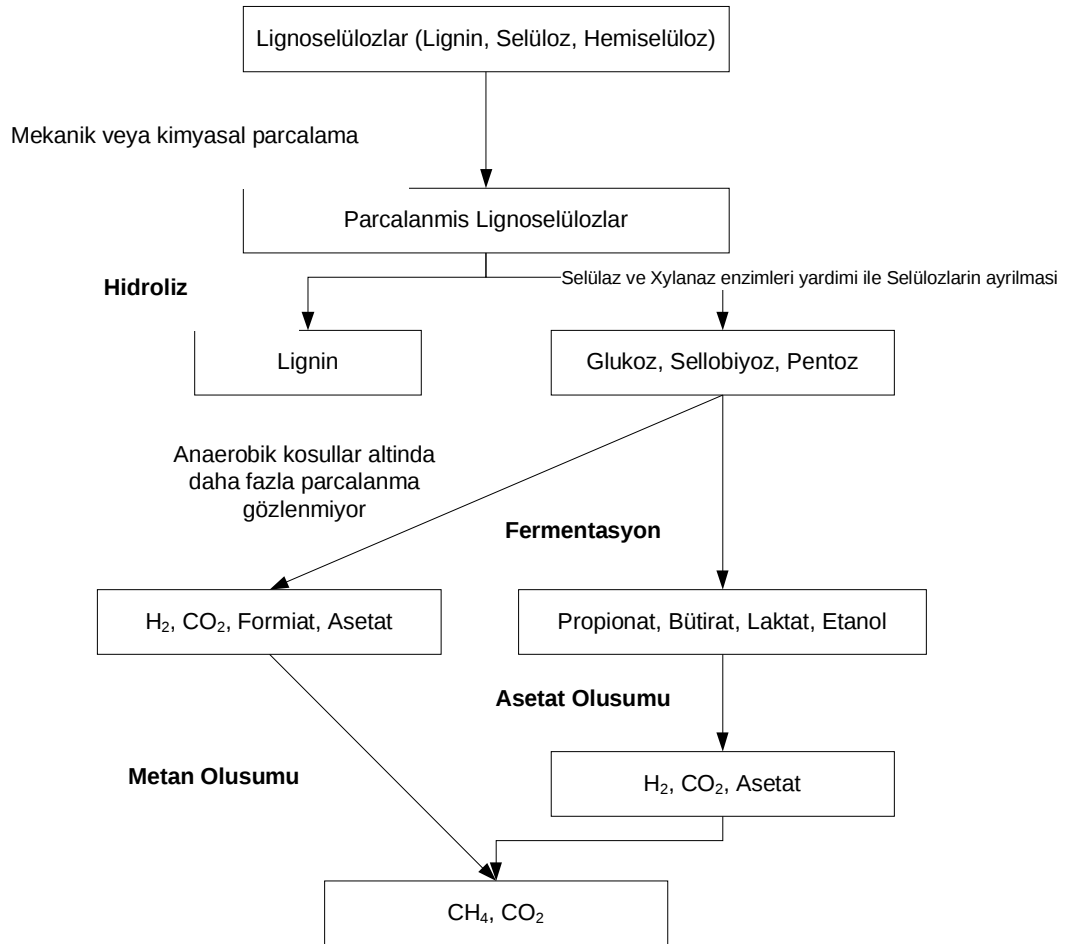
Genellikle, metanın %70'inin asetattan, %30'luk kısmın ise CO₂ ve H₂'den oluştuğu ifade edilmektedir. Ancak çevresel faktörler ve işletme koşulları bu oranın değişmesine neden olabilir (Demirel ve Scherer, 2008).

Metan bakterileri ile asetat oluşturan bakteriler arasında simbiyotik bir bağ vardır. Bu sebeple, tam karışımli anaerobik reaktörlerde karıştırma hızının, bakteriler arasındaki etkileşim mesafesine zarar vermeyecek şekilde, düşük tutulması tavsiye edilmektedir. Metan bakterileri yavaş büyümektedirler ve reaktör içeriğindeki değişimlere karşı aşırı hassastırlar. Üreme hızları 100 saati bulabilir. Dolayısıyla metan bakterilerinin göreceği her türlü zarar, asetat bakterilerini de etkileyecektir. Bu da uzun zincirli yağ asitlerinin reaktörde birikmesine, nihayetinde toplam prosesin zarar görmesine sebep olabilecektir.

Biyokimyasal reaksiyonlar; ortama oksijen girmesi, sıcaklık ve pH değişimleri, toksik ya da inhibe edici maddelerin varlığı gibi durumlardan olumsuz etkilenir. Bu gibi sorunlarla karşılaşıldığında gecikmeden önlem alınmalıdır.

Yüksek yapılı karbonhidratların yanı sıra, lignin içeren organik maddelerin hidrolizi için ilk olarak bir hazırlık aşaması gerekmektedir. Lignoselülozik komplekslerin yapısındaki por genişliği bakteriler için oldukça küçüktür. Pratikte mekanik parçalamanın yanı sıra fizikokimyasal ön işlemler de uygulanmaktadır.

Bunun dışında, ilgili enzimlerin ilavesi de başka bir yöntemdir. Bu sayede selüloz ve hemiselülozların ligninden ayrılması sağlanır. Daha sonra Şekil 1.6.'daki gibi parçalanma adımları gerçekleşir.



Şekil 1.6. Lignoselülozların anaerobik parçalanması (ATV Arbeitsbericht, 1994)

Lignin içeren substratların hidroliz aşaması hız sınırlayıcı basamaktır. Selüloz ve hemiselülozların biyokimyasal yapısının karmaşık olmasından dolayı, hidroliz aşamasında farklı enzimlere ihtiyaç duyulmaktadır. Hemiselülozlar selülozlara kıyasla daha kolay hidrolize olurlar. Doğal hemiselülozların hidrolizi, doğal selülozların hidrolizine kıyasla 10 kat daha hızlı olmaktadır (Buchholz vd., 1986). Hidroliz neticesinde glikoz, sellobiyoz ve pentoz gibi monomerler oluşur.

Ligninin anaerobik yollarla parçalanması sadece glikozun olmadığı durumlarda gerçekleşir (Schlegel, 1992).

Lignoselülozların anaerobik parçalanması aşamasında, asetat oluşum safhasının inhibe olması riski, kolay parçalanan karbonhidratlara göre oldukça azdır çünkü bir önceki adım olan hidroliz ve asit oluşumu aşaması oldukça yavaş cereyan etmektedir (ATV Arbeitsbericht, 1994).

1.3.1.2. Proteinler ve Anaerobik Parçalanma Basamakları

Proteinler, en az bir amino grubu ve karboksil grubu taşıyan aminoasitlerden oluşmaktadırlar. Proteinleri oluşturan başlıca 20 farklı aminoasit vardır. Bunlardan 10 tanesi yaşam için mutlaka gerekli iken, 3 tanesi kısmen gerekli, 7 tanesi ise zorunlu değildir (Jeroch vd., 1993). Aminoasitlerin kovalent bağlarla uç uca eklenerek oluşturdukları kısa polimer zincirler peptid, uzun polimer zincirler ise polipeptid veya protein olarak adlandırılırlar.

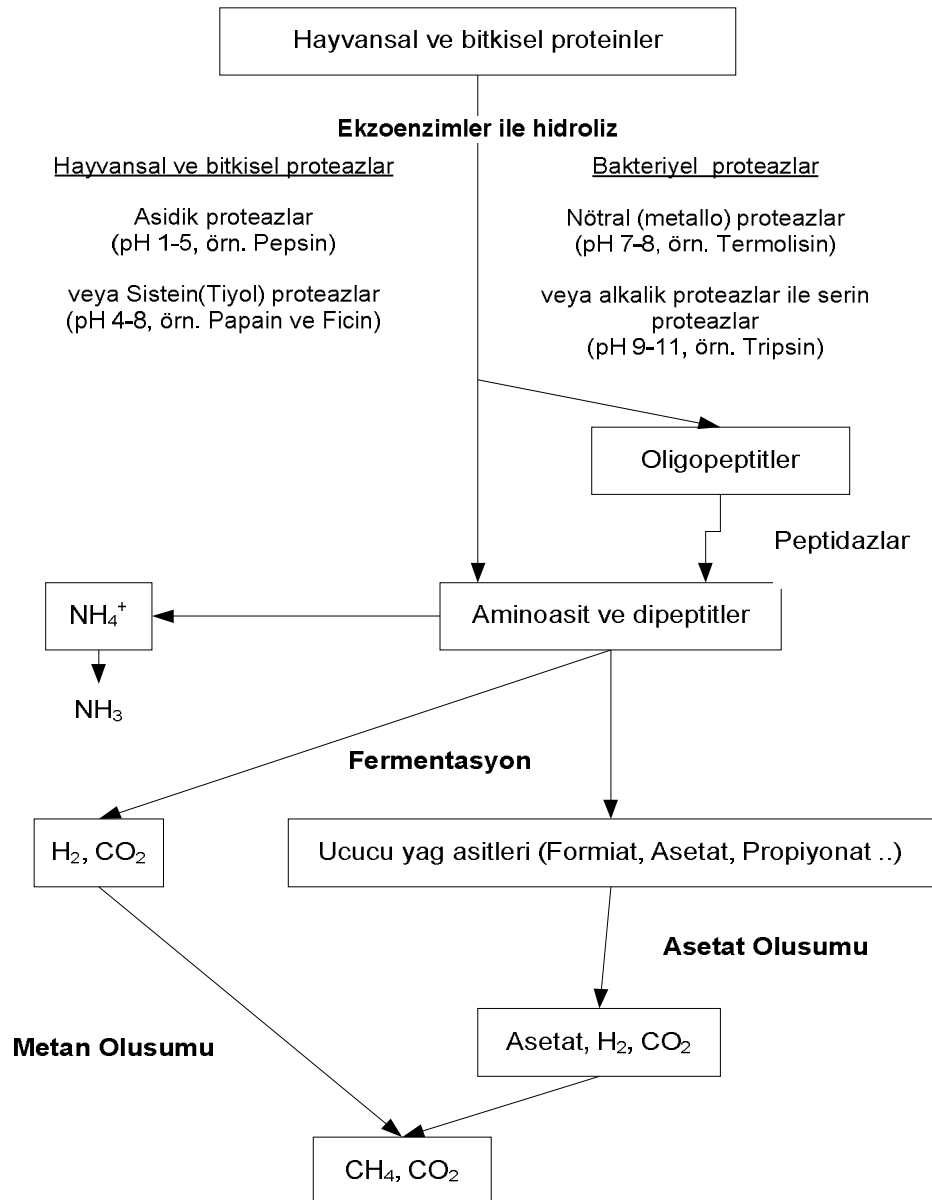
Çizelge 1.6. Hayvansal ve bitkisel proteinler için önemli aminoasitler (Jeroch vd., 1993)

Temel aminoasitler	Yarı zaruri aminoasitler	Diğer aminoasitler
Arginin	Sistein	Alanin
Histidin	Tirozin	Aspartik Asit
İzolesin	Sistin	Glutamik Asit
Lösin		Glisin
Lisin		Hidroksiprolin
Metiyonin		Prolin
Fenilalanin		Serin
Teonin		
Triptopan		
Valin		

Sadece aminoasitlerden oluşmayan proteinler de vardır. Bu tarz proteinler; kısmen kolay ayrılabilen aminoasit olmayan kısımlar içerirler. Bu maddeler proteid olarak bilinirler ve yabancı bileşenlerine göre adlandırılırlar (Kirschgessner, 1992). Proteinlerin lipidlerle yaptıkları bağlar, lipoprotein olarak adlandırılırlar. Bunlara sıklıkla rastlanılır, örneğin hücrede membranın yapıtaşını oluştururlar. Glikoproteidler, protein ve karbonhidratlardan oluşurlar. Örneğin glikoproteidlerden

ekstensin, bitkilerde hücre duvarının yapısında bulunur. Çoğu enzim proteiddir ve aminoasit ile prostetik gruplardan oluşur (Jeroch vd., 1993).

Yüksek yapıli proteinler hücre dışı proteazlarla, poli- ve dipeptidlerle aminoasitlere hidroliz edilirler. Optimal hidroliz, hafif alkali veya nötr pH değerlerinde gerçekleşir (McInerney, 1988).

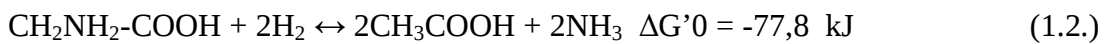


Şekil 1.7. Proteinlerin anaerobik parçalanması (ATV Arbeitsbericht, 1994)

Proteinlerden asit oluşumu aşamasında amonyak oluşur. Oluşan bu amonyak, artan organik asit konsantrasyonu ile düşen pH değerini tamponlayarak, belirli bir seviyeye kadar sisteme yararlı olur. Oluşan amonyak, yüksek konsantrasyonlara ulaştığında bakteriler üzerinde toksik etki yaratabilir. Bu tarz maddelerin fermantasyonu; en iyi pH 7 'de veya hafif alkali seviyelerde gerçekleşir (Winterberg ve Sahm, 1992).

Asit oluşumu safhasının gerçekleşebilmesi için düşük hidrojen basıncına ihtiyaç vardır. Bu da; hidrojenden metan üreten bakterilerin yardımıyla veya stickland- reaksiyonları sayesinde sağlanır. Proteinler tek tek veya çiftler halinde asitleştirilirler. Proteinlerin çiftler halinde asitleştirilmesi stickland reaksiyonu adını alır. Aminoasitlerden biri elektron alıcısı, diğeri elektron vericisi olarak görev alır (Deckwer, 1999).

Eşitlik 1 ve 2 stickland reaksiyonlarına örnek olarak verilebilir. İlk eşitlikte alanininden deaminasyon ve dekarboksilasyon neticesinde asetat, CO₂ ve amonyak oluşumu görülmektedir. Alanin burada ilk olarak elektron alarak oksoasite deamine olur, daha sonra ise yağ asidine yükseltgenir. İkinci eşitlikte ise diğeri bir aminoasit olan glisin, elektron (hidrojen) alarak asetat ve amonyağa dönüşür. İlk reaksiyonda açığa çıkan hidrojen, aynı zamanda metan bakterileri tarafından da kullanılır. Proteinlerden asit oluşumu safhasında daima uzun zincirli yağ asitleri oluşur (ATV Arbeitsbericht, 1994). Asetat ve metan oluşumu safhaları ise karbonhidratlar ile aynıdır.



1.3.1.3.Yağlar ve Anaerobik Parçalanma Basamakları

Yağ ve yağ benzeri maddelere “lipit” ismi verilmektedir. Bu maddelerin ortak özellikleri suda çözünmemeleridir. Lipitler kimyasal açıdan basit ve karmaşık lipitler olarak iki gruba ayrılırlar. Trigliserid adı verilen esas yağlar ve balmumu, basit lipitler grubunu oluştururlar.

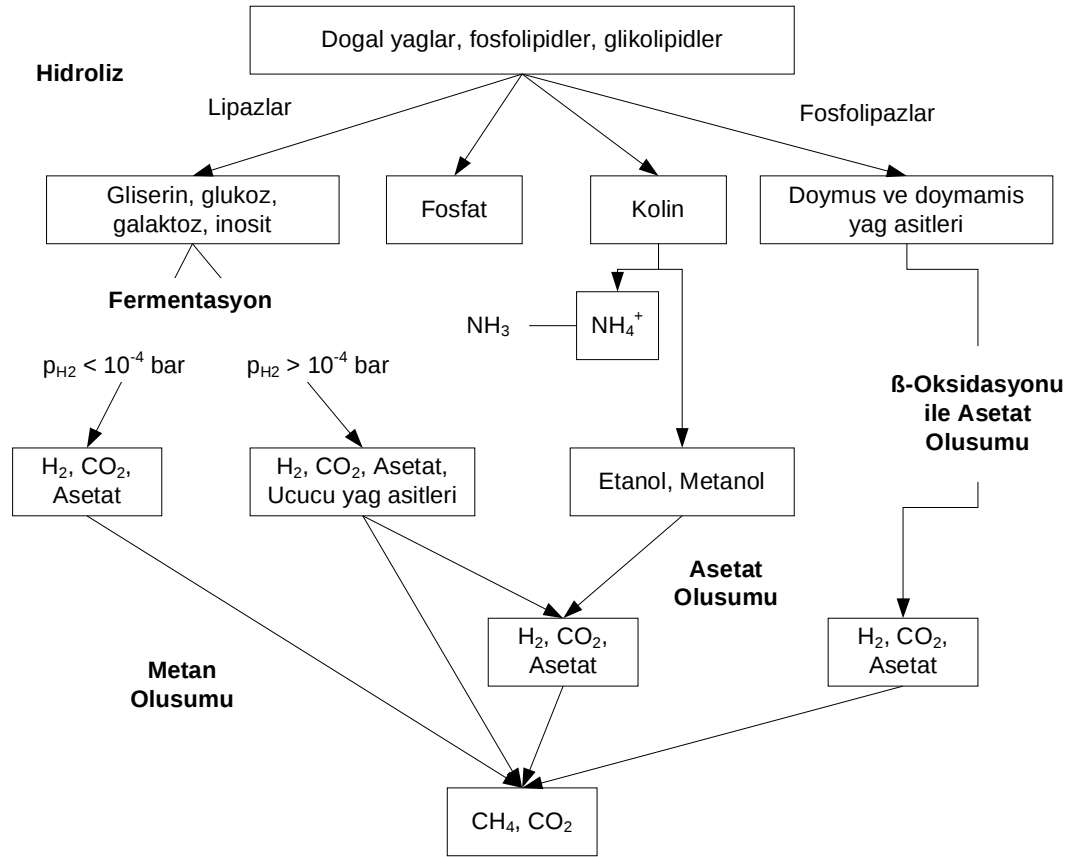
Karmaşık lipitler, gliserol, yağ asidi ve bir yabancı bileşenden oluşurlar. Bu bağ genellikle lipoid (yağ benzeri madde) olarak adlandırılır. Hayvansal ve bitkisel yağlardaki önemli yağ asitleri Çizelge 1.7.'de listelenmiştir. Doymuş yağ asitlerinin zincirlerinde çift bağlar veya başka fonksiyonel gruplar bulunmaz.

Çizelge 1.7. Hayvansal ve bitkisel yağlardaki önemli yağ asitleri (Jeroch vd., 1993)

İsim	C atomu sayısı	Çift bağ sayısı	Erime noktası °C
<i>Doymuş Yağ Asitleri</i>			
Bütirik asit	4	-	-8
Kapronik asit	6	-	-2
Kapril asit	8	-	16
Kaprik asit	10	-	31
Laurik asit	12	-	44
Miristik asit	14	-	54
Palmitik asit	16	-	63
Stearik asit	18	-	70
Araşidik asit	20	-	76
<i>Doymamış Yağ Asitleri</i>			
Palmitoleik asit	16	1	1
Oleik asit	18	1	13
Linoik asit	18	2	-6
Linoleik asit	18	3	-11
Araşidonik asit	20	4	-50

Yağların hidroliz hızı, sıvı fazdaki emülsiyon derecelerine bağlıdır. Derecesi arttıkça hız da artar. Hidroliz neticesinde uzun zincirli yağ asitleri, gliserin veya alkan, alkol ve aldehit gibi hidrokarbonlar oluşur. Gliko ve fosfolipitlerin hidrolizinde gliserin ve yağ asitlerinin yanı sıra heksoz ve fosfat da oluşur. Hidroliz en iyi nötr veya hafif alkali pH'larda gerçekleşir.

Gliserin, çoğu fermantasyon bakterisi için iyi bir substrattır. Asit, asetat ve metan oluşumu safhaları karbonhidratlarınkı ile aynıdır. Yalnızca; yağların parçalanması diğer substratlara nazaran daha uzun sürmektedir (Kunst, 1982). Yağların anaerobik parçalanma adımları Şekil 1.8.'de görülmektedir.

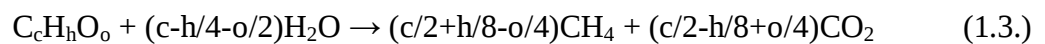


Şekil 1.8. Yağların anaerobik parçalanması (ATV Arbeitsbericht, 1994)

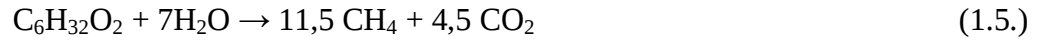
1.3.2. Teorik Biyogaz Potansiyelinin Hesaplanması

1.3.2.1. Biyogaz Potansiyelinin Kimyasal Eşitlikler Yardımıyla Hesaplanması

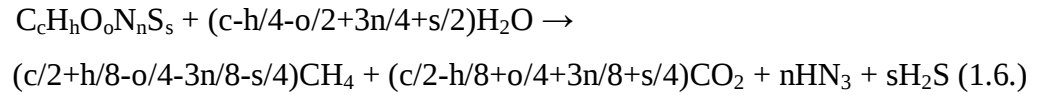
Organik maddenin parçalanmasından elde edilebilecek biyogaz miktarı ve içeriği BUSWELL eşitliği yardımıyla hesaplanabilmektedir (Buswell vd., 1952). Bu yöntemle hesaplama yapabilmek için, organik maddenin kimyasal formülünün bilinmesi gerekmektedir. Eşitlik 3 karbonhidrat ve yağlar için genel olarak geçerlidir.



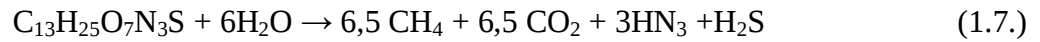
Busswell eşitliği ile yapılan hesaplamalara örnek olarak glikoz ve palmitik asit için yapılan hesaplamalar verilebilir;



Boyle, proteinlerden elde edilecek biyogaz ve bileşiminin hesaplanabilmesi için Busswell eşitliğe N ve S elementlerini eklemiştir (Roediger vd., 1990).



En çok karşılaşılan 21 aminoasidi temsilen “C₁₃H₂₅O₇N₃S” biyokimyasal formülü kullanılırsa; oluşan biyogazda önemli ölçüde amonyak beklenmesi gerektiği görülecektir (Maurer ve Winkler, 1982);



Reaktördeki işletme koşulları ve ortam şartları, oluşacak biyogaz miktarı üzerinde etkilidir. Biyogaz bileşenlerinin çözünürlükleri farklı olduğundan, teorik olarak hesaplanan yüzdeler, gaz fazında yapılan ölçümlerde elde edilemeyebilir. Örneğin karbondioksit ve amonyak; metana nazaran, sıcaklık ve pH değerine bağlı olarak, sıvı fazda çok daha fazla çözünür. Proteinli substratların parçalanmasından açığa çıkan amonyak, ortamdaki karbondioksit ile birleşerek amonyum karbonat şeklinde çökebilir. Hidrojen sülfür ise ağır metallerin varlığında, bunlarla birleşerek çökebilir. Bu sebeple gerçek koşullar altında ölçülen gaz fazdaki metan yüzdesi, genelde teorik olarak hesaplanandan fazladır.

1.3.2.2. Biyogaz Potansiyelinin Substratın Bileşenleri Yardımıyla Hesaplanması

Bu hesaplama için, öncelikle substratı oluşturan organik madde grupları tek tek belirlenir. Daha sonra, her bir madde grubunun gaz potansiyelleri hesaplanır ve toplamaları, substratın gaz potansiyelini ifade eder. Bu hesaplamalar için geniş kapsamlı yem tablolarından yararlanılabilir. Ya da analitik yöntemlerle, karbonhidrat yağ ve protein içerikleri belirlenebilir. Yem tablolarındaki çoğu madde, biyogaz üretimi için substrat olabilmektedir.

Geviş getiren hayvanlar için hazırlanmış yem tablolarında yemin; katı madde, organik katı madde, ham protein, ham yağ, lifli madde ve azot içermeyen ekstraksiyon maddesi içeriği bulunmaktadır. Lifli madde ve azot içermeyen ekstraksiyon maddelerinin toplamı, karbonhidrat içeriğini ifade eder. Tablolarda, ayrıca sindirilebilirlik oranları da verilmiştir (DLG- Futterwerttabellen, 1997).

Anaerobik reaktörlerdeki parçalanma reaksiyonları, geviş getiren hayvanların midelerindeki sindirim reaksiyonları ile büyük oranda benzerdir (Loll, 2002).

Bir substratın teorik biyogaz verimi; onu oluşturan protein, yağ ve karbonhidratların teorik biyogaz verimlerinin toplamıdır (Gruber, 2003).

Yem tablolarındaki sindirilebilirlik oranı, o maddenin anaerobik parçalanabilirliği anlamına gelir (Amon, 2002).

Weiland (2001) gerçek koşullar altında oluşabilecek biyogaz miktarı ve metan yüzdesini Çizelge 1.8.'deki gibi özetlenmiştir. Teorik olarak oluşabilecek miktarlar ise VDI 4630'da Çizelge 1.9'da görüldüğü gibi verilmiştir.

Çizelge 1.8. Organik maddelerin biyogaz verimleri ve metan yüzdeleri (Weiland, 2001)

Madde	Biyogaz verimi	Metan içeriği
	[L/goKM]	[%]
Karbonhidratlar	0.7- 0.8	50-55
Proteinler	0.6- 0.7	70-75
Yağlar	1- 1.25	68-73

Çizelge 1.9. Organik maddelerin teorik biyogaz verimleri ve metan yüzdeleri (VDI 4630)

Madde	Teorik Biyogaz verimi	Teorik CH ₄ / CO ₂ Oranı	
	[L/goKM]	[%]	
Karbonhidratlar	750	50	50
Proteinler	800	60	40
Yağlar	1390	72	28

Ancak burada, örneğin proteinlerin yapısal olarak birbirlerinden oldukça farklı oldukları ve neticede oluşacak biyogaz ve bileşiminin büyük oranda değişebileceği göz ardı edilmemelidir. Çizelge 1.9.'da verilen değerler proteinler için tipik olsa da, çoğu protein için biyogazdaki metan yüzdesi, Çizelge 1.8.'de ifade edildiği gibi %70 civarında olmaktadır.

Gerçekte, hayvansal yağlar ve karbonhidratlar %85 oranında parçalanırken, bu oran bitkisel yağlar ve proteinler için % 50 -70 seviyesinde kalmaktadır (VDI 4630).

1.3.2.3. Biyogaz Potansiyelinin Substrattaki Karbon Atomunun Oksidasyon Değeri Yardımıyla Hesaplanması

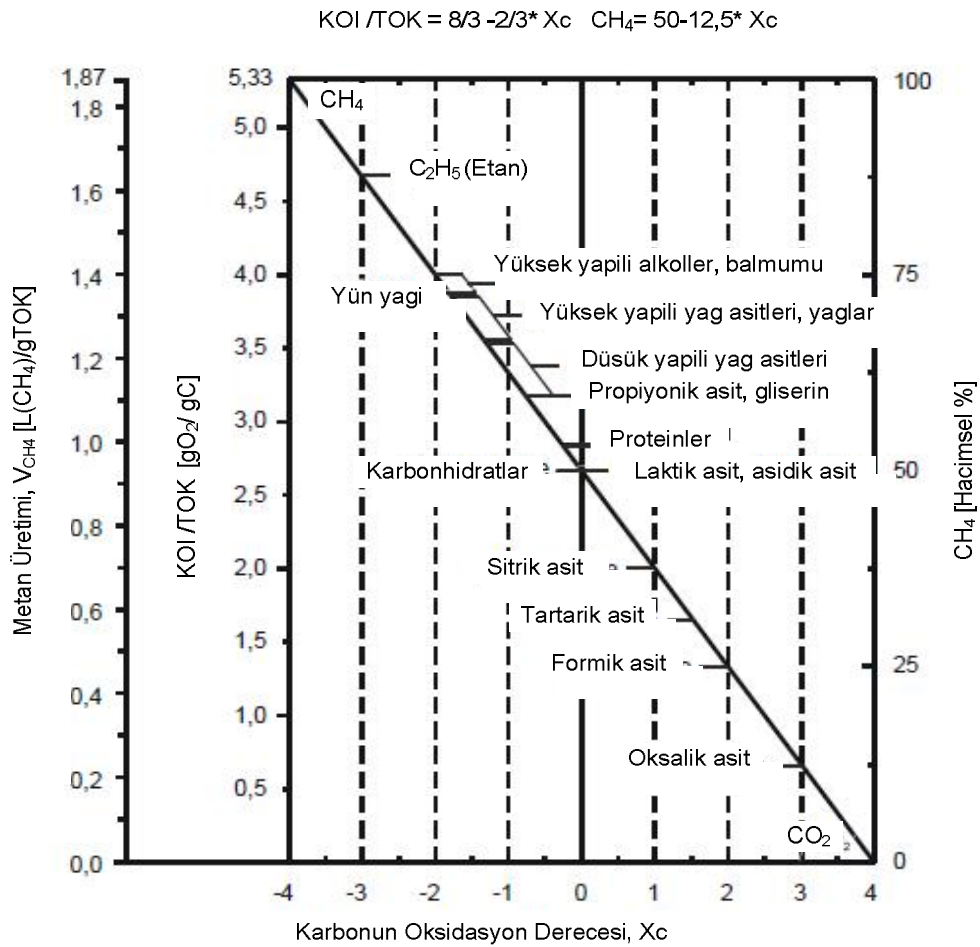
Bu yöntemle hesaplamada, organik maddedeki karbon atomunun oksidasyon sayısından yararlanılır. Organik madde ya da substrat karışımları indirgenmiş, istikrarsız karbon bileşenlerinden oluşmaktadır. Anaerobik parçalanmada hem yükseltgeyici hem indirgeyici olarak görev alırlar. Yükseltgenme sonucunda CO₂ oluşurken, indirgenme neticesinde CH₄ oluşur. Bir substratın oksidasyon değeri, o substratın KOİ değeri ile TOK değeri arasındaki orandan hesaplanır. Karbon, metanda (-4) en düşük oksidasyon değerine, karbondioksitte (+4) ise en yüksek oksidasyon değerine sahiptir. En yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı değeri, metanın karbondioksitte yükseltgendiği reaksiyonda hesaplanabilir:



Bu reaksiyondan, 1 g TOK için 5,33 g O₂'ne ihtiyaç olduğu hesaplanabilir. Şekil 1.9.'da, kimyasal formülü bilinen organik maddelerin, KOİ'lerinin

bileşimlerdeki karbonun oksidasyon değerine oranları görülmektedir (Spies, 1986-2). Bu grafik yardımıyla KOİ ve TOK arasındaki oran aşağıdaki şekilde ifade edilebilir. X_c , karbonun ilgili organik maddedeki oksidasyon değerinin göstermektedir.

$$\text{KOİ} / \text{TOK} = 8/3 - 2/3 * X_c \quad (1.9.)$$



Şekil 1.9. X_c , KOİ ve TOK arasındaki oran (Spies 1986-2)

Bir organik maddenin bu eğri üzerindeki konumu, yapısındaki karbonun reaksiyon yeteneğini gösterir. Örneğin; indirgenme değerindeki artış; o maddenin metana dönüşmeye olan eğiliminin artması anlamına gelir. Bu durumda, madde dönüşüm hızı azalır, ancak biyogazın değeri (metan içeriği) artar. Yağlar bu eğri

üzerinde karbonhidrat ve proteinlere nazaran daha yüksek bir pozisyonda bulunurlar. Bu; anaerobik parçalanmanın yavaş gerçekleşeceği, ancak neticede metan yüzdesinin fazla olacağı anlamına gelir.

Bu hesaplama metodu, pratik kullanıma oldukça uygundur. KOİ ve TOK değerleri; çoğu atıksuyu karakterize etmede rutin olarak yapılan analizlerdir. Aralarındaki orandan, anaerobik parçalanma neticesinde ne kadar biyogaz oluşacağı ve metan içeriğinin hangi oranda olacağı hesaplanabilir (Spies, 1986-2).

1.3.2.4. Biyogaz Potansiyelinin TOK ile Hesaplanması

Eğer bir substratın TOK içeriği biliniyorsa, anaerobik parçalanması neticesinde oluşabilecek toplam biyogaz miktarı teorik olarak hesaplanabilir.

$$V = \frac{TOK * R * T}{0.012011 kg * mol^{-1} * p} \quad (1.10.)$$

Burada;

V: Teorik biyogaz miktarı [L_N/kgKM_{Substrat}]

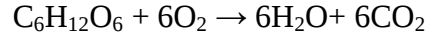
TOK: Toplam organik karbon [%]

R: İdeal gazların molar gaz sabiti [L*hPa/K*mol]

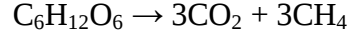
T: Sıcaklık [273.15 K]

1.3.2.5. Metan Potansiyelinin KOİ ile Hesaplanması

Kimyasal formülü bilinen herhangi bir substratın KOİ değerini ve anaerobik yollarla parçalandığında oluşabilecek metan miktarını teorik olarak hesaplamak mümkündür. Bu hesaplamalar bir araya getirildiğinde 1 gram KOİ'nin anaerobik yollarla parçalanması halinde; 350 mL metan oluşacağı görülür. Bu hesaplamalar glikoz için yapılırsa;



$$6 \cdot 32 / 180.16 = 1.066 \text{ g KOI/g Glikoz}$$



$$3 \cdot 16 / 180.16 = 0.266 \text{ gCH}_4 / \text{g Glikoz}$$

$$\gg 0.266 \text{ gCH}_4 / 1.066 \text{ g KOI} - 0.245 \text{ gCH}_4 / 1 \text{ g KOI} - 0.0153 \text{ mol CH}_4 / 1 \text{ g KOI}$$

Standart şartlar altında 1 mol gaz 22.4 L hacme sahiptir:

$$350 \text{ mL CH}_4 / \text{g KOI}$$

Pratikte, bu değerin %90'nına (315mL) ulaşılabileceği ifade edilmektedir. %10'luk kısmın, yeni hücrelerin yapımında kullanılacağı varsayılmaktadır (Fritz vd., 2008).

1.3.3. Anaerobik Arıtma Sürecini Etkileyen Faktörler

Anaerobik arıtma sürecinin gerçek verimi ve hızı büyük oranda sistemdeki mevcut koşullara bağlıdır. Bu koşulları; substratın özellikleri, reaktör konfigürasyonu ve işletme koşulları ile zararlı etki yaratan koşullar olarak sınıflandırmak mümkündür (Meyer, 2004).

Çizelge 1.10. Anaerobik arıtma verimi üzerine etki eden faktörler (Meyer, 2004)

Substratın özellikleri	Reaktör konfigürasyonu ve işletme koşulları	Zararlı etkiler
•Substrat özelliklerinde ve atıksu miktarında dalgalanmalar •Katı madde içeriği •Substratın parçalanabilirliği •KOİ konsantrasyonu •Uçucu yağ asitlerinin varlığı •Azotlu bileşenler •Kükürtlü bileşenler •Lipofil maddeler •Kalsiyum •Diğer maddeler	•Dengelenmiş işletme koşulları •Reaktörün yapısı •Madde taşınımı ve karışım •Biyokütlenin miktarı ve yapısı •Biyokütlenin aktivitesi •Sıcaklık •pH değeri, alkalinite ve tamponlama kapasitesi •Nötralizasyon malzemesi, makro nutrient ve iz element ilavesi •Granül oluşumunu iyileştirecek maddelerin ilavesi	•Toksisite ve inhibisyon etkisi yaratan maddeler •Çökelme eğilimindeki maddelerin varlığı

Bakteriler arasındaki karşılıklı bağımlılık, anaerobik arıtma konusunda en önemli faktördür. Anaerobik arıtma sürecini etkileyen faktörlerden kasıt aslında, bakteriler arasındaki bağları etkileyen faktörlerdir. Değişken işletme koşulları, substrata bağlı olarak, uçucu yağ asitleri ve alkoller gibi ara ürünlerin farklı oranlarda birikmesi stabil olmayan koşulların doğmasına sebep olur. Ara ürünlerin konsantrasyonlarındaki değişimler, arıtma sürecinde bir sorunun olduğu anlamına gelir. Süreci etkileyen en önemli faktörler sıcaklık, pH, substrat bileşimi ve toksik maddelerin varlığıdır (Angelidaki vd., 2003).

1.3.3.1. Sıcaklık

Sıcaklık, bakteriyel büyümeyi etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Büyüme hızı; belirli bir değere kadar, artan sıcaklık ile artar; daha sonra ani bir düşüş yaşanır. Sıcaklığın, büyüme hızı dışında viskozite, yüzey gerilimi ve kütle taşıma oranları gibi fiziksel parametreler üzerinde de etkisi vardır. Reaktördeki sıcaklığın sabit tutulması gerekmektedir, küçük dalgalanmalar büyük sorunlara neden olabilmektedir.

Çoğu metan bakterileri iki sıcaklık aralığı arasında yaşamaktadır. Bunlar 30-35°C arasındaki mezofilik ile 50-60 °C arasındaki termofilik sıcaklık aralıklarıdır. 40-50 °C arasında, metan bakterileri inhibe olurlar (Gerardi, 2003). Bununla birlikte metan bakterileri çok geniş sıcaklık aralıklarında yaşayabilmektedirler.

Çizelge 1.11. Metan bakterileri için optimum sıcaklık aralıkları (Gerardi, 2003)

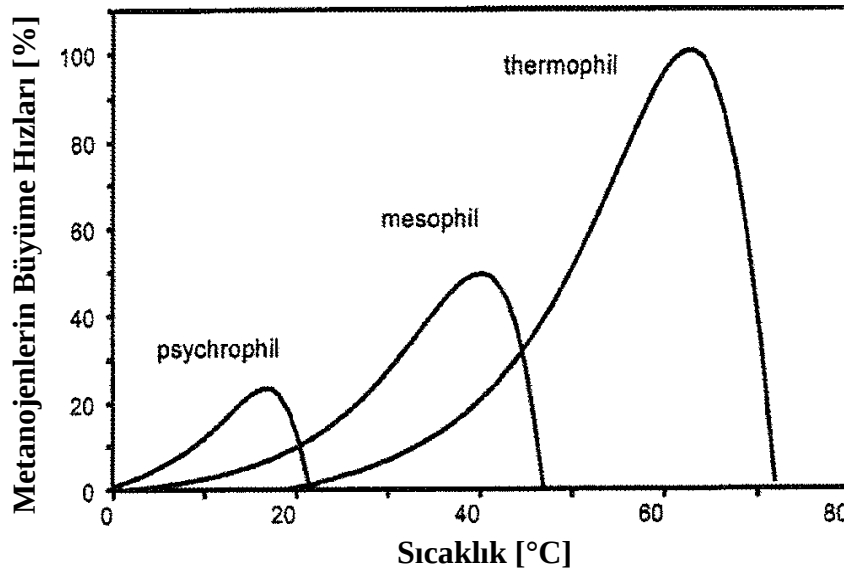
Bakteriyolojik grup	Sıcaklık aralığı (°C)
Psikrofil	5- 25
Mezofil	30- 35
Termofil	50- 60
Hipertermofil	> 65

Giderim ve büyüme hızının, belli bir sıcaklığın üzerinde hızlı bir düşüşe geçmesinin sebebi, nükleik asit (DNA, RNA) ve enzimlerin zarar görmesidir. Mezofilik bakterilerin termofilik koşullara adapte olması söz konusu değildir

(Meyer, 2004). 42 °C'den sonra mezofilikler ile termofilikler yer değiştirirler (Gerardi, 2003).

Sıcaklığın, kinetik parametreler üzerine etkisi:

Şekil 1.10.'da metan üretimi yapan bakterilerin büyüme hızları üzerine sıcaklığın etkisi nitel olarak gösterilmiştir. Metanojen bakterilerin substratı parçalama hızları (aktiviteleri) üzerine sıcaklığın etkisi de benzer şekildedir (Meyer, 2004). Şekilde de açıkça görüldüğü gibi, 10 ile 35 °C aralığında sıcaklığın 10 °C artması, metanojen bakterilerin aktivitesini yaklaşık 10 kat arttırmaktadır.



Şekil 1.10. Metanojen bakterilerin maksimum büyüme hızları üzerine sıcaklığın etkisi (Batstone, 2002)

Lin (1987) yaptığı çalışmalarda, 15 ve 35 °C arasında metanojenlerin aktivitelerindeki artışın aşağıdaki formül uyarınca olduğunu göstermiştir. Çalışmalarında organik asitlerden oluşan bir substrat kullanmıştır:

$$A_T = 1,077^{(T-25)} * A_{25} \quad (1.11.)$$

A_T : T sıcaklığındaki aktivite

A_{25} : 25 °C'deki aktivite

Artan sıcaklık, sadece maksimum büyüme hızı ve substrat kullanım hızı üzerinde değil; diğer kinetik parametreler üzerinde de etkilidir. Artan sıcaklık ile birlikte, bakterilerin ölüm hızları da artmaktadır. Ölüm hızı, optimum sıcaklık aralıkları dışında, maksimuma ulaşır. Yarı doygunluk hız sabiti ise, artan sıcaklık değeri ile birlikte düşer (Speece, 1996).

Sıcaklığın bu etkilerinden dolayı mezofilik koşullarda çalışan anaerobik reaktörler için uyulması gereken bazı kurallar aşağıdaki gibi sıralanabilir (Meyer, 2004):

- Sıcaklığın 40 °C'nin üzerine çıkmasına izin verilmemelidir. 42 °C'nin üzerine kısa süreli bir çıkış, geri dönüşü olmayan aktivite kayıplarına neden olur.
- Sıcaklıktaki kısa süreli salınımların 5 °C'yi aşmasından kaçınılmalıdır. Bu gibi durumlar, aktivitede azalma ile sonuçlanır.
- Sıcaklığın kontrolsüz bir şekilde düşmesi halinde, reaktöre yapılan organik yüklemenin azaltılması yararlı olabilir.
- 20 °C'de yağların, hemen hemen hiç hidrolize olmadığı göz önünde bulundurulmalıdır.

Sıcaklığın, kimyasal ve fiziksel açıdan etkileri:

- Gazların sıvı fazda çözünürlüğü üzerine olan etkiler: Henry Kanunu uyarınca, artan sıcaklıkla birlikte, kolay buharlaşabilen bileşenlerin gaz faza geçme oranları artar. H_2 , H_2S ve NH_3 gibi, anaerobik parçalanma reaksiyonları üzerinde negatif etkileri olabilen gazların sıvı fazdan gaz faza geçişi avantaj yaratabilir. Bunun dışında, tesisten çıkan atıksudaki metan oranı da azalır ve metan kayıpları önlenmiş olur. CO_2 'nin gaz faza geçişiyle birlikte reaktörde pH artışı yaşanır.
- Organik bileşenlerin sıvı fazda çözünürlüğü üzerine olan etkiler: Atıksudaki tuzlar, artan sıcaklıkla birlikte daha kolay sıvı faza geçer ya da çözünürler. Ancak, $CaCO_3$ gibi çökebilen maddeler artan sıcaklığa rağmen çökelme eğilimindedirler.

- Viskozite, difüzyon: Artan sıcaklık, reaktördeki sıvı fazın viskozitesini düşürür. Bu durum, karıştırma koşullarını ve biyokütlenin çökebilirliğini arttırabilir. Yine artan sıcaklıkla birlikte, difüzyon katsayıları da artar.

Her ne kadar, çoğu endüstriyel atıksu arıtma tesisi mezofilik koşullarda işletilseler de, termofilik reaktörler de giderek önem kazanmaktadır. İki işletme koşulu, en önemli açılardan kıyaslanacak olursa, sonuçlar Çizelge 1.12.'deki gibi olur.

Çizelge 1.12. Termofilik işletme koşullarının avantaj ve dezavantajları (Meyer, 2004)

Avantaj	Dezavantaj
-Yüksek dönüşüm değerleri, böylelikle düşük reaktör hacmi	-Sıcaklıktaki salınımlara karşı hassasiyetin artması
-Çıkış suyunda daha hijyenik koşullar sağlanır	-Granül oluşumunun kötüleşmesi
-Daha düşük H ₂ S toksisitesi	-Yüksek amonyum konsantrasyonlarında NH ₃ toksisitesi riskinin artması
-Daha kolay karışım	-Çamurun yavaş büyümesinden dolayı, işletmeye alma süresinin uzun olması
-Yüksek difüzyon	-Eğer atıksu sıcaklığı uygun değilse, ısıtma maliyetinin yüksek olması
-Çamurun çökelme özelliklerinin artması	-Çıkış suyunda yüksek organik asit konsantrasyonu
-Bakterilerin ölüm katsayısının artması neticesinde daha az çamur oluşumu	
-Kapalı su döngüsünün yapıldığı sistemlerde, atıksuyun yeniden soğutulup ısıtılmasına gerek kalmaması	
-Yüksek hidroliz değerleri	

Son zamanlarda evsel atıksuların psikrofilik koşullar altında arıtımı üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalarda, reaktör ortam sıcaklığında işletilebileceği gibi, 20- 25 °C'de sabit sıcaklıkta da işletilebilir. Bu durum, özellikle Adana gibi subtropikal bölgelerde büyük avantajlar sağlayabilir. Ancak endüstriyel atıksuların psikrofilik koşullarda arıtımı konusunda az sayıda çalışma mevcuttur.

1.3.3.2. pH ve Alkalinite

pH'nın anaerobik sistemlerde, hem kimyasal reaksiyonlar hem de bakteriyel fonksiyonlar üzerinde kontrol edici etkisi vardır. Asit oluşumundan sorumlu

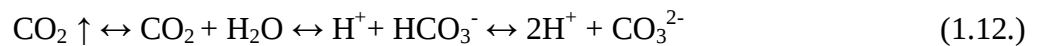
bakteriler geniş bir pH aralığında aktif iken; asetat ve metan üretiminden sorumlu bakteriler dar bir pH aralığında (pH 6.5- 7.5) aktivite gösterebilirler.

Eğer uygun bir adaptasyon süreci uygulanırsa metan bakterileri pH 6'ya kadar aktif olabilirler (Meyer, 2004). Normal şartlar altında pH 6,5 değerinin altına indiğinde asetat ve metan üreten bakteriler inhibe olurlar. Bu durum devam ettiğinde, ortamda biriken organik asitler, mevcut koşulları daha da zorlaştırırlar.

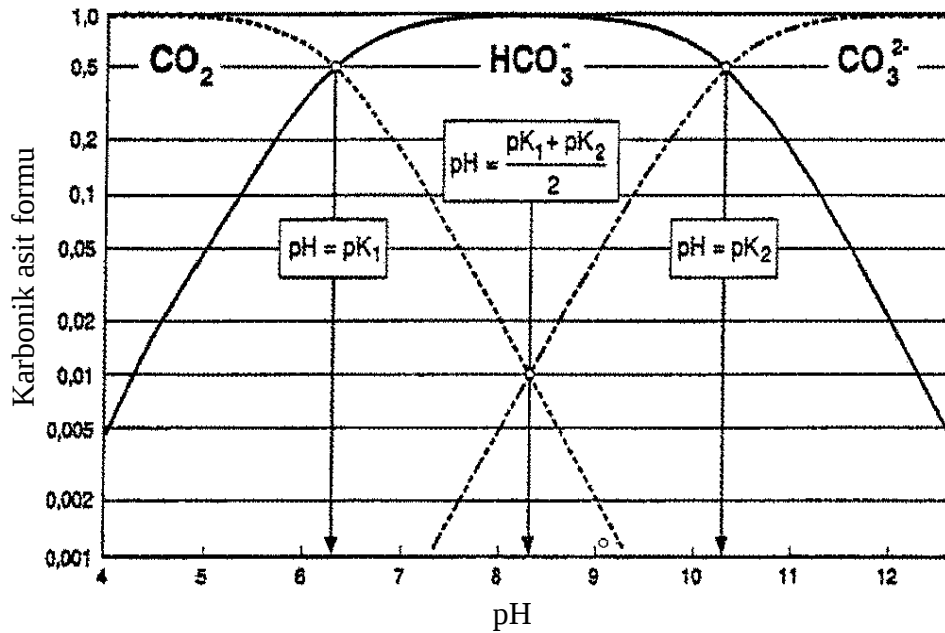
Toplam süreci stabil halde tutabilmek için pH'daki salınımları kontrol altında tutmak gerekmektedir. pH'yı kontrol altında tutabilmek için atıksuyun pH değerini girişte ayarlamak yerine, reaktör içindeki koşulları da dikkate alarak reaktörün pH'sını toplam olarak kontrol etmek çoğu zaman daha az maliyetlidir. Reaktördeki tamponlama imkânlarından faydalanmak gerekir.

Herhangi bir sıvının tamponlama kapasitesi, o sıvıya asit veya baz eklendiğinde, toplam pH değerini sabit bir değerde tutabilmesidir. Atıksudaki zayıf asit ve bazlar, birbirleri üzerinde tampon etkisi gösterirler. Karbondioksit, organik asitler ve hidrojen sülfür atıksuda bulunan zayıf asitlere; amonyak ve karbonat ise zayıf bazlara örnektir. Bir maddenin tamponlama kapasitesi, o maddenin konsantrasyonuna ve pK değerine (iyonlaşma sabiti) bağlıdır.

Anaerobik koşullarda, karbonik asit tampon sistemi (karbondioksit/ hidrojen karbonat dengesi) en önemli tamponlama sistemidir. Her ne kadar karbonik asit denilse de suda çözünmüş karbondioksitin sadece %2'si karbonik asitten (H_2CO_3); %98'i ise CO_2 'den oluşur (Meyer, 2004). Bunun sebebi, CO_2 'in sıvı fazda yüksek çözünürlüğünün olmasıdır. Bu tamponlama sisteminin pK değeri 6,3'tür, yani pH'yı mümkün olduğu kadar 6,3 civarında tutacaktır. Şekil 1.11.'de sıvı fazda çözünmüş karbondioksitin, hidrojen karbonatın ve karbonatın pH'ya bağlı dağılımları görülmektedir. Denge dağılımı aşağıdaki eşitlik ile ifade edilebilmektedir:



Eğer sisteme asit ilavesi (H^+ iyonu) yapılırsa denge sola kayar; yani pH değeri yükselinceye kadar sıvı fazdan gaz faza CO_2 geçişi olur. Ters olarak baz ilavesi yapılırsa, gaz fazdan sıvı faza CO_2 geçişi olur. pH bu şekilde dengelenir.



Şekil 1.11. Karbonik asit formlarının sıvı fazda pH'ya bağlı dağılımı (20 °C) (Meyer, 2004)

Şekil 1.11.'den anlaşılacağı gibi, anaerobik sistemler için (CO₂ / HCO₃⁻) tampon sisteminin önemi daha büyüktür, çünkü pH'yı 6,3'te dengede tutarlar. Hidrojen karbonat/ karbonat ise sistemi 10,3'te tamponlama eğilimindedir.

Anaerobik reaktörlerdeki diğer tampon sistemlerinden biri de organik asitlerdir, bunların toplam pK değerleri yaklaşık 4,7'dir. NH₄⁺/ NH₃ için pK-değeri, yüksek amonyum konsantrasyonları haricinde, 35 °C'de 8,95'tir. H₂S/ HS⁻ tampon sisteminin pK değeri ise 35 °C'de 6,9'dur (Meyer, 2004).

Anaerobik atıksu arıtma sistemlerinde, tamponlama kapasitesi yani alkalinite değeri, oluşan CO₂ nedeniyle düşer, aşağıda sıralanan olaylardan dolayı ise artar:

- Organik asitlerden metan oluşumu ($H^+ + CH_3COO^- \rightarrow CH_4 + CO_2$)
- Organik azotun amonyuma dönüştürülmesi ($org.N + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$)
- Sülfat indirgeyen bakterilerin işlevleri sonucu
($H^+ + CH_3COO^- + SO_4^{2-} \rightarrow 2 CO_2 + S^{2-} + 2H_2O$)
- CO₂ 'in çıkış suyuyla ya da biyogaz ile birlikte ortamdan uzaklaşması

- Atıksuyun yüksek miktarlarda alkali ya da toprak alkali katyonları içermesi (örn. Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2}); ya da sisteme dışarıdan kireç (Ca^{+2}) ya da Na^+ ilavesi
- Reaktörden çıkan suyun geri devir edilmesi

pH'daki düşüştten dolayı karşılaşılabilecek problemler:

- Metan üretimi yapan mikroorganizmaların aktivitelerinde azalma, buna karşın asit üretimi yapan mikroorganizmaların nispeten az etkilenmesi ve nihayetinde organik asit miktarında artış
- Asit dağılımının değişmesi
- Organik asitlerin iyonlaşmamış şekilde birikmesi (inhibisyon etkisinin artması)
- Denge halinin toksik H_2S oluşumu yönüne kayması, biyogazdaki H_2S konsantrasyonunun artması
- Granüllerin dağılması, üzerlerindeki biyokütlenin ölmesi (Granülün yapısında bulunan kalsiyumun çözülerek ayrılmasından dolayı)
- Biyogazda CO_2 yüzdesinin artması

Artan pH değerinden dolayı karşılaşılabilecek problemler:

- Mikroorganizmaların aktivitelerinde azalma. pH'nın kısa süreli olarak bile olsa 10'un üstüne çıkması, geri dönüşü olmayan aktivite kayıplarına sebep olur
- $\text{NH}_4/\text{NH}_3^-$ dengesinin toksik NH_3^- yönüne kayması
- Çıkış suyunda yüksek sülfid içeriğinden dolayı, KOİ değerinin yükselmesi
- Anyonların (örn. CO_3^{2-} , S^{2-}) çözünürlüklerinin azalması; bu yüzden metal sülfidlerin ve kirecin çökmesinin artması.

Eğer, reaktördeki koşullar pH'yı tamponlamak için yeterli gelmiyorsa dışarıdan asit ya da baz ilavesi yapılır. Kireç, CaCO_3 şeklinde çökeldiği için, düşük maliyetine rağmen tercih edilmez. En çok kullanılan baz NaOH 'tır, yüksek dozlardan kaçınılmalıdır. Nispeten pahalı olmasına rağmen NaCO_3 da tercih edilebilir. Asit ilavesi ise çok az durumda söz konusudur.

Anaerobik reaktörlerde pH kontrolünde, en çok kullanılan nispeten yeni yöntemlerden biri FOS/TAC (Flüchtige Organische Säuren/ Totales Anorganisches Carbonat- Uçucu organik asitler/ Toplam anorganik karbonat) analizidir. FOS, bütün organik asitleri asetik asit eşdeğeri cinsinden ölçerken; TAC, alkaliniteyi yani sistemin tamponlama kapasitesini ölçer. Ölçüm oldukça kısa sürede gerçekleşir (yaklaşık 5 dk) ve reaktörün durumu hakkında bir fikir edinilmesini sağlar. FOS/TAC oranı optimum işletme koşullarının sağlanabilmesi için, 0.3 olarak tavsiye edilmektedir (Stengl vd., 2007).

1.3.3.3. Azotlu Bileşenler

Organik azot ve amonyum, atıksulardaki azot fraksiyonunun büyük kısmını oluştururlar. Organik azot, anaerobik reaktörlerde amonyuma dönüştürülür. Bu sebeple azot, anaerobik reaktörlerde neredeyse sadece amonyum şeklinde bulunur. Eğer atıksuda nitrit ve nitrat mevcutsa; genelde iki kademeli sistemlerde ilk aşama olan hidroliz ve asit oluşumu tankında, denitrifikasyona uğrar. Anaerobik reaktörlerde bu şekilde oluşan N_2 gazı ve bakteri bünyesine geçen bir miktar azot dışında, azot giderimi olmaz.

Asetat ve metan oluşumundan sorumlu bakterilerin büyüme oranları yaklaşık 0.04g Biyokütle/ gKOİ olduğundan; tamamen asitleştirilmiş atıksularda;

$$\text{KOİ}_{\text{parçalanabilen}} : \text{N} : \text{P} = 1000 : 5 : 1$$

Oranın sağlanması yeterlidir. Asit oluşumundan sorumlu bakterilerin büyüme oranları ise yaklaşık 0.15g Biyokütle/ gKOİ'dir. Bu sebeple; eğer organik asit oluşumu az miktarda gerçekleşmiş veya hiç gerçekleşmemiş ise bu oranın aşağıdaki gibi olması gerekir (Henze, 1983):

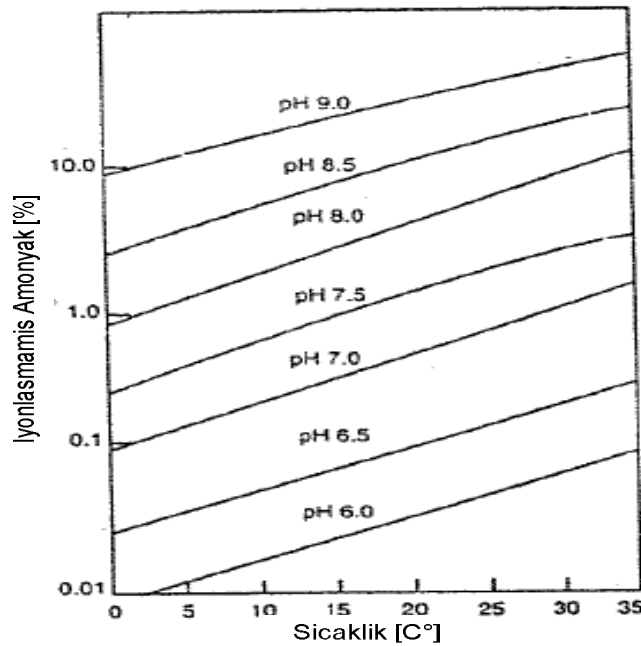
$$\text{KOİ}_{\text{parçalanabilen}} : \text{N} : \text{P} = 350 : 5 : 1$$

Reaktörde 40 mg/L ve üzerinde $\text{NH}_4\text{-N}$ bulunması, mikroorganizmalar için gerekli N miktarının sağlanması açısından yeterlidir. Mikroorganizmalar azotu bünyelerine sadece amonyum formunda alırlar (Speece, 1996). Eğer amonyum miktarı yeterli gelmezse ki endüstriyel atıksularda rastlanabilen bir durumdur, üre ilavesi yapılır.

Organik azotun amonyuma dönüşmesi ile sistemin tamponlama kapasitesi (alkalinitesi) artar.



Ancak, yüksek amonyum konsantrasyonları özellikle, asetattan metan üretimi yapan bakterileri inhibe eder. Esas olarak NH_3 'ün inhibe edici etkisi vardır. NH_3 ile NH_4^+ arasında, sıcaklık ve pH'ya bağlı bir denge hali vardır. Sıcaklık ve pH arttıkça amonyak konsantrasyonu artar (Şekil 1.12.).



Şekil 1.12. İyonize olmamış NH_3 konsantrasyonunun sıcaklık ve pH'ya bağlı değişimi (USEPA Report 1976: Speece, 1996)

Speece ve Parkin yaptıkları çalışmalarda; metan üretimi yapan biyokütleyle nötr pH'da; 4, 6, 8, 10 ve 12 g/L NH_4^+ -N eklemişlerdir. İlk üç yüklemede, yaklaşık 10 gün süresince aktivitede belirli bir azalma görülse de; ilerleyen süreçte aktivitenin tekrar arttığını gözlemlemişlerdir. 10 ve 12 g/L konsantrasyonlarda aktivitenin sıfıra kadar indiği, 12 g/L'de inhibisyonun tersinmez olduğu ancak 10 g/L'de 25 gün sonra sistemin kendisini yeniden toparladığını ifade etmişlerdir (Speece, 1996).

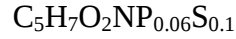
Yapılan farklı çalışmalarda, anaerobik biyokütlenin belirli bir amonyum konsantrasyonuna adapte edilebileceği; adaptasyon sürecinde pH ve sıcaklığın oldukça önemli olduğu belirtilmiştir. NH_4^+ -N için 4-10 g/L aralığında adaptasyondan bahsedilirken, NH_3 -N için bu değer oldukça düşüktür. Örneğin Gallert ve Winter (1997); 0.22-0.28 g/L NH_3 -N 'nun mezofilik koşullarda glikoz ile beslenen reaktörde biyogaz üretiminde %50 azalmaya neden olduğunu bulmuşlardır. Termofilik koşullarda ise %50 aktivite kaybına sebep olan NH_3 -N konsantrasyonunun 0.68-0.69 g/L olduğunu ifade etmişlerdir. Başka bir deyişle; termofilik koşulların amonyak inhibisyonuna tolere yeteneği, mezofillerin yaklaşık iki katıdır.

Benabdallah vd., (2009); sırasıyla 215 ve 468 mg/L NH_3 -N konsantrasyonunun mezofilik ve termofilik reaktörlerde biyometan üretimini %50 oranında inhibe ettiğini belirtmişlerdir. Aynı inhibisyon derecesinde, reaktörlerdeki NH_4^+ -N konsantrasyonu sırasıyla 3860 ve 5600 mg/L'dir. Çalışmalarında substrat olarak evsel katı atık kullanmışlardır. Mezofilik koşullarda en uygun pH'nın 7; termofilik koşullarda ise 7.5 olduğunu göstermişlerdir. Mezofilik reaktör 5000 mg/L'de bütün pH değerlerinde %100 aktivite kaybına uğramıştır. Termofilik reaktör ise pH 7.5'da yaklaşık 4500 mg/L konsantrasyona kadar sorunsuz işlemiştir.

Atıksuda bulunabilecek diğer azot kaynaklarından nitrat ve nitrit, reaktördeki redoks potansiyelini yükseltir ve inhibisyona neden olur. Anaerobik sistemler, 10 g/L KOİ konsantrasyonu ile birlikte sisteme gelen 1 g/L'lik NO_3 -N konsantrasyonuna tolere edebilirler (Seyfried,1985). Metan reaktörüne girişte atıksuyun NO_3 -N konsantrasyonunun en fazla 20 mg/L olması gerekir (Meyer, 2004).

1.3.3.4. Kükürtlü Bileşenler

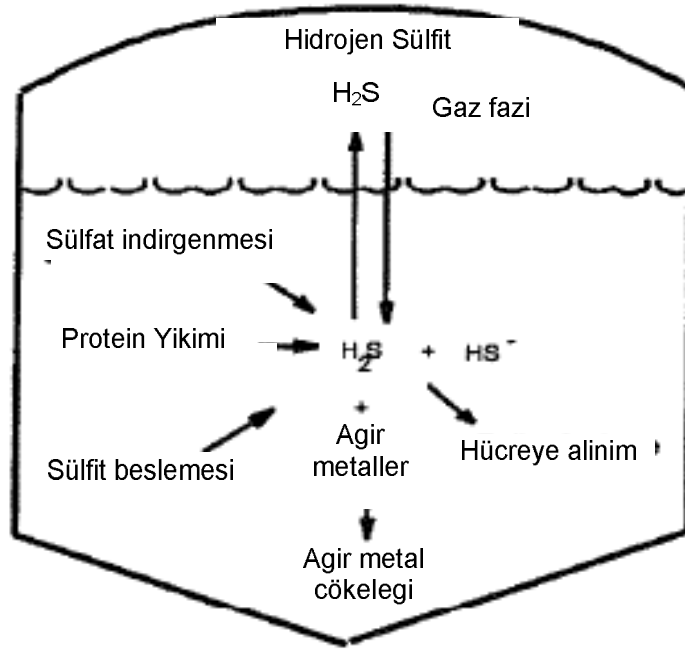
Anaerobik mikroorganizmalar yapılarında, aerobik hücrelere göre oldukça fazla kükürt içerirler. Anaerobik hücrenin empirik formülasyonu aşağıdaki gibidir:



Yukarıdaki empirik formülden, anaerobik hücre yapısı için belirli miktarda kükürde ihtiyaç olduğu görülmektedir. Bu miktar, atıksuda bir kaç mg/L sülfid olduğu sürece yeterli derecede karşılanır. Farklı sülfid konsantrasyonlarının, metan üretimi yapan bakterilerin büyüme hızları ve spesifik metan üretimi hızları üzerine etkisi hakkında yapılan bir çalışmada; optimum sülfür değerinin 0.001 ve 1.0 mg S /L olduğu bulunmuştur (Zehnder vd, 1980: Speece, 1996).

Kükürtlü bileşenler çoğu endüstriyel atıksuda bulunurlar ve anaerobik arıtma üzerinde önemli etkileri vardır. Atıksularda en sık rastlanan kükürtlü bileşen sülfattır (SO_4^{2-}). Sülfat, çoğu endüstride yardımcı madde olarak kullanılır ve yüksek konsantrasyonlarda dahi nispeten zehirli değildir. Buna karşın 150-250 mg/L konsantrasyon aralığındaki sülfid (SO_3^{2-}); metan üretimi yapan bakterilerin aktivitesini %50 oranında düşürür.

Atıksuda bulunan bütün kükürtlü bileşenler, anaerobik arıtma neticesinde sülfite daha doğrusu kükürt dioksit (H_2S) indirgenirler. Şekil 1.13., anaerobik reaktörlerdeki kükürt bileşenlerini göstermektedir.



Şekil 1.13. Anaerobik reaktörlerdeki kükürt bileşenleri (Meyer, 2004)

Anaerobik reaktörlerde gerçekleşen sülfatın kükürt dioksit'e dönüşüm reaksiyonları aşağıda sıralanan problemlere neden olur:

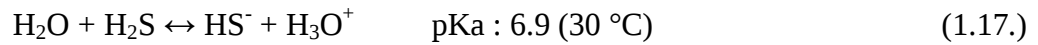
- **Düşük metan üretimi:** eğer atıksu sülfat içeriyorsa; anaerobik reaktörde metan üretimi yapan bakteriler ile sülfat indirgeyen bakteriler arasında rekabet ortamı oluşur. Bu rekabet, yüksek enerji kazanımından dolayı sülfat indirgeyen bakterilerin lehine gelişir. Atıksuda sülfat olduğu sürece asetat ve hidrojen metan üretimi yerine, aşağıdaki reaksiyonlar uyarınca H₂S üretimi gerçekleşecektir:



- **Biyogaz kalitesinin azalması:** H₂S'in çözünürlüğü her ne kadar metandan fazla olsa da; Henry Yasası uyarınca büyük kısmı gaz fazında bulunur. Yüksek H₂S konsantrasyonlarında, bütün gaz değerlendirme metotlarında, yanma

ürünlerinin yoğunlaşması sonucu oluşan asitler korozyona neden olurlar. Bütün gaz değerlendirme ünitesi üreticileri tarafından istenen minimum H₂S konsantrasyonlarını sağlayabilmek için yüksek emek gerektiren gaz arıtımı uygulamalarına gerek vardır. Örneğin birleşik ısı ve elektrik üretimi yapan makineler (CHP: Combined heat and power; BHKW: Blockheizkraftwerk) için bu değer çoğu zaman 500 ppm'in altında tutulmalıdır.

- **Çıkış suyunun KOİ konsantrasyonunda artış:** Çıkış suyunda bulunan çözünmüş sülfat ve H₂S; KOİ ölçümlerinde birlikte ölçüldüğünden, sistemin KOİ giderim verimini olduğundan düşük göstermektedirler.
- **Metan bakterilerinin inhibisyonu:** İyonize olmamış H₂S, başta metan üreten bakteriler olmak üzere, sülfat indirgeyen bakteriler de dahil bütün anaerobik sistem üzerinde inhibe edici etki göstermektedir. H₂S; HS⁻ ile aşağıdaki eşitlikte görüldüğü gibi dengededir:



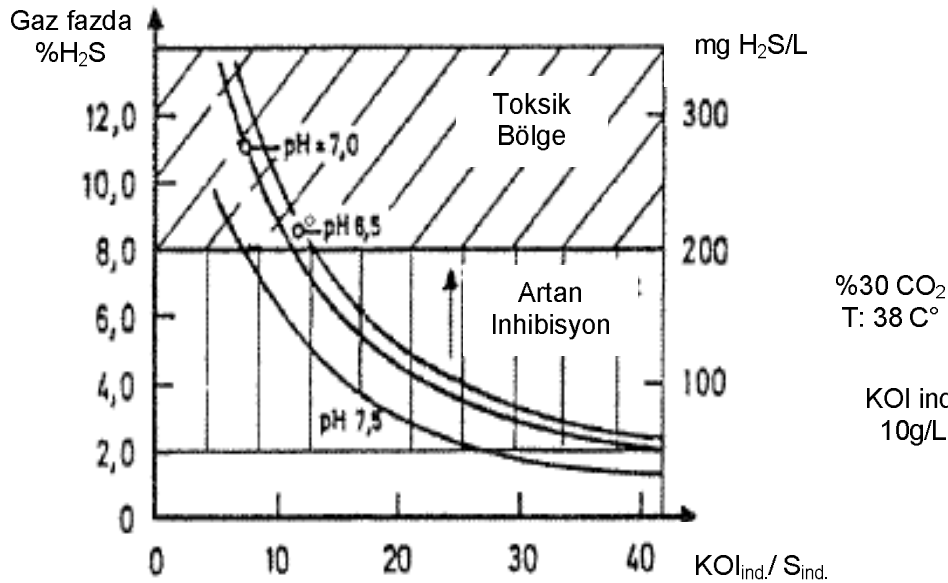
Bu denge uyarınca reaktörde, pH 6.9'da %50 HS⁻; %50 oranında ise H₂S bulunacaktır. Düşük pH ve sıcaklıklarda denge toksik olan H₂S yönüne kaymaktadır. Örneğin pH 6'da H₂S oranı %90'a çıkmaktadır (ATV- Fachausschuß-7.5, 1993).

Hulshoff (2001)'a göre; granüler çamur, nötral ve düşük pH değerlerinde süspanse çamura göre daha az inhibe olurken; yüksek pH değerlerinde aralarında fark görülmemektedir. 150 mg/L H₂S konsantrasyonu; asetattan metan üretimi yapan bakteriler üzerinde %50 inhibe edici etkiye sahiptir.

Krois (1985) ise; 200-300 mg/L H₂S konsantrasyonunun asetattan metan üretimini %100 oranında inhibe ettiğini ancak bu inhibisyonun büyük oranda tersinebilir olduğunu belirtmiştir.

H₂S toksisitesi büyük oranda; parçalanabilen KOİ ile indirgenebilen kükürt (KOİ_{par.}/S_{ind.}) arasındaki orana bağlıdır. Oran azaldıkça, H₂S konsantrasyonu hem sıvı hem de gaz fazda artar. Düşük sıcaklıklarda, sıvı fazdan daha az oranda gaz ayrıldığı için (gazların çözünürlüğü arttığı için), sıvı fazdaki H₂S değeri de artar.

Şekil 1.14.'de; $KO_{I_{par.}}/S_{ind.}$ oranı ve pH'ya bağlı olarak değişen H_2S inhibisyon değerleri verilmiştir. Şekil, 38 °C, 10g/L KOI konsantrasyonu ve biyogazda %30 CO_2 değeri içindir. Biyogazdaki H_2S miktarını kontrol altında tutarak, H_2S inhibisyonunun önüne geçilebilmektedir.



Şekil 1.14. $KOI_{par.}/S_{ind.}$ oranı ve pH'ya bağlı olarak değişen H_2S inhibisyon değerleri (Meyer, 2004)

Büyük ölçekli UASB reaktörde yapılan bir çalışmada, 200 günlük adaptasyon süresinin sonunda KOI/SO₄ oranının 2 ve sülfat konsantrasyonunun 300 mg/L olması halinde dahi; %75 civarında tutarlı bir KOI gideriminin elde edilebileceği gözlenmiştir (Brockmann ve Gössling, 1988).

- **Gaz fazındaki H_2S 'in korozyona sebep olması:** Gaz fazdaki kükürt dioksit, reaktörde gaz toplama kısmında yoğunlaşır ve ortamda yeterli miktarda oksijen olduğu takdirde, sülfürik aside dönüşür. Bu da, çimento veya koruma tabakası olmayan metalik yapılarda korozyon tehlikesi oluşturur. Buhar fazındaki yetersiz tamponlama koşulları sebebiyle, pH yer yer 1 ve daha düşük değerler alabilmektedir.

- **Koku:** Kükürt dioksit, çürük yumurta kokusunu andıran kokuya sahip, zehirli bir gazdır. 0,01 ppm'den itibaren koku algılanmaya baslar. Ancak havada tehlikeli konsantrasyonlara ulaştığı zaman kokusu algılanamaz.

Yukarıda sıralanan negatif etkilerinin yanı sıra; kükürt indirgenmesinin bir takım pozitif etkileri de vardır, bunlar:

- **Ağır metal giderimi:** Anaerobik reaktörlerde oluşan sülfid, ortamdaki ağır metallerle birleşerek; sıvı fazdan ağır metal giderimine neden olur. Bu reaksiyonlar önceleri, demir tuzları ilavesi ile biyogazdan hidrojen sülfid giderilmesinde kullanılmıştır. Günümüzde, örneğin maden endüstrisi atıksularından ağır metal gideriminde, sülfat indirgeyen bakterilerden yararlanılmaktadır. Aynı yöntem, evsel atıksu arıtma çamurlarından ağır metal geri kazanımında da kullanılmaktadır.
- **Yükseltgenmiş kükürt bileşenlerinin indirgenmesi:** Bazı ülkelerde, sülfatlı bileşenlerin sadece kanalizasyon sistemine deşarjı sınırlandırılmamış, nihai deşarj standartları da getirilmiştir. Bu durumda deşarj standartlarını sağlayabilmek için, anaerobik reaktörlerde gerçekleşen reaksiyonlarla sülfat konsantrasyonunun azaltılması, etkili olmaktadır (Meyer, 2004).
- **Granül yapısının iyileştirilmesi:** Metalsülfidlerin çökmesi (örn. FeS), granül yapısının daha iyi olmasını sağlamaktadır (Meyer, 2004).
- **Prosesin daha istikrarlı yürümesi:** Kükürt indirgenmesi H_2 kısmi basıncını düşürerek pH'nın yükselmesine sebep olmaktadır. Bu da sistemin tamponlanmasına yardımcı olarak, genel olarak sistemin daha istikrarlı işlemlerini sağlamaktadır.
- **Nutrient ihtiyacının karşılanması:** Kükürt, yeni biyokütle oluşumu için zaruri elementlerden biridir. Mikroorganizmalar kükürdü bünyelerine sadece iyonlaşmış formda (HS^-) alabilirler.

1.3.3.5.Besi Maddeleri ve İz Elementler

Besi maddesi veya makro elementler; mikrobiyal hücre bileşiminin büyük kısmını (hücre kuru ağırlığının $> \%0,001$ 'den $\% 50$ 'ye kadar olan kısmını) oluşturan

kimyasal maddelere verilen isimdir. İz elementler, yani mikro elementler ise hücrenin kuru ağırlığının % 0,001'den az kısmını oluşturan maddelerdir (Schlee ve Kleber, 1991).

Makro ve mikro elementlere duyulan ihtiyaç, hücre yapısındaki miktara bağlı olduğu kadar, mikroorganizmanın büyüme hızına da bağlıdır. Anaerobik bakterilerin büyüme hızları, aerobiklere kıyasla oldukça düşük olduğundan ihtiyaç duydukları iz element miktarı da aerobiklere kıyasla daha azdır.

Evsel atıksular ile ko-fermantasyon prensibi ile çalışan biyogaz tesisleri genelde yeterli makro ve mikro element konsantrasyonuna sahiptirler. Ancak mono-fermantasyon tesisleri ile endüstriyel atıksu arıtma tesislerinde özellikle iz elementler açısından eksiklikler gözlenebilir. İlk sıralarda dikkat edilmeyen bu durum, ciddi anlamda aktivite kayıplarına yol açarak, verimin düşmesine neden olabilir. Metan üretimi yapan bakterilerin hücre bileşimleri Çizelge 1.13.'de görülmektedir.

Çizelge 1.13. Metan üretimi yapan bakterilerin elementar bileşimi (Speece, 1996)

Element	Metan bakterilerinin bileşimi [mg/L]
C	370000-440000
H	55000-65000
N	95000-128000
P	5000-28000
S	5600-12000
Na	3000-40000
K	1300-50000
Ca	8-4500
Mg	900-5300
Fe	700-2800
Ni	65-180
Co	10-120
Mo	10-70
Zn	50-630
Cu	10-160
Mn	5-25
Se	14-320

İz element ihtiyacını belirleyen bir diğer faktör, substratın bileşimidir. Karbonhidrat, protein ve yağların anaerobik olarak parçalanması ve beraberinde oluşan biyokütle miktarı değişiklik göstermektedir (Çizelge 1.14.). Karbonhidratların

parçalanmasında, protein ve yağlara kıyasla daha fazla biyokütle oluşur, bu da ağırlıklı olarak karbonhidrat içeren substratların arıtımında daha fazla miktarda iz element konsantrasyonuna ihtiyaç olduğu anlamına gelir.

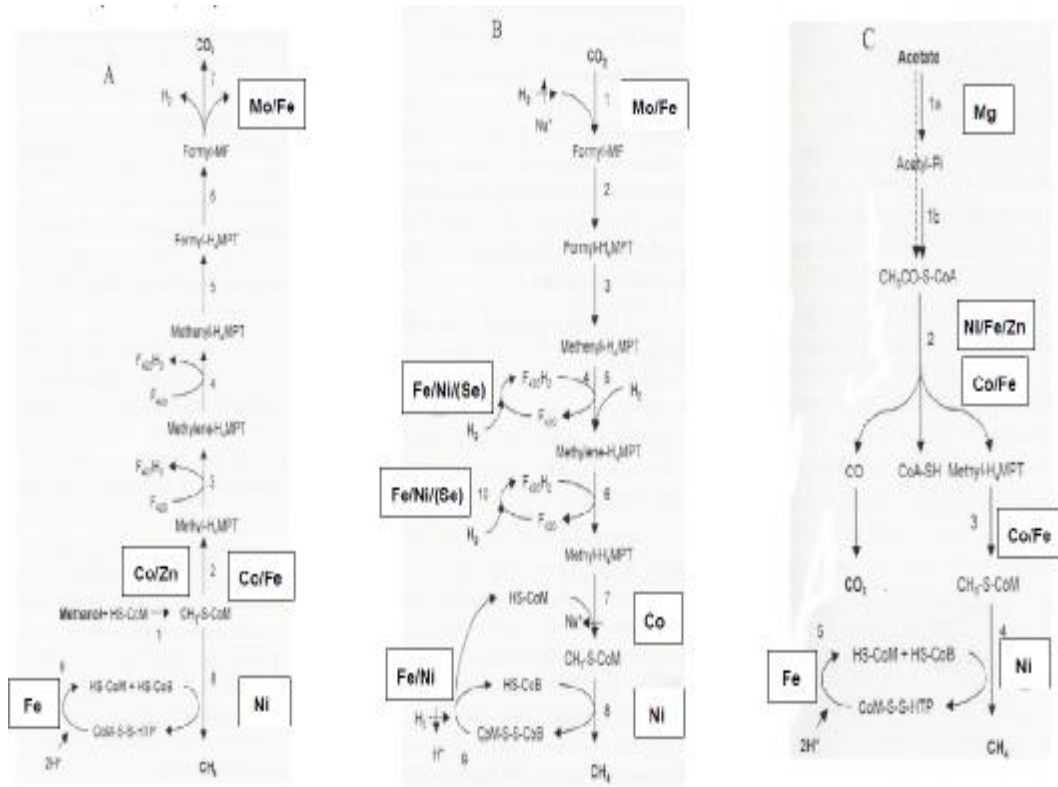
Çizelge 1.14. Karbonhidrat, protein ve yağlardan farklı oranlarda biyokütle oluşumu (Speece, 1996)

Substrat	g Biyokütle/ g KOİ parçalanmış
Karbonhidrat	0,35
Protein	0,2
Yağ	0,038

Anaerobik arıtmada ihtiyaç duyulan iz elementlerin ve konsantrasyonlarının belirlenmesinde, çoğu çalışmada metan bakterileri esas alınmıştır (Haun, 2007).

Metan bakterileri, diğer mikroorganizma gruplarına göre oldukça farklı özelliklere sahiptirler. Bunlardan biri, hücre duvarlarının yapısıdır, bu yapıya başka hiç bir canlıda rastlanmamaktadır. Bir diğer özellikleri ise, yapılarında alışılmadık koenzimlere sahip olmalarıdır (Bischofsberger vd. 2004).

Şekil 1.15.'de farklı yollardan metan oluşum basamakları ve ihtiyaç duyulan iz elementler gösterilmiştir (Zandvoort, 2005). Metan üretiminde rol alan enzimler Co, Ni, Mo ve W gibi alışılmadık metaller içerirler (Osuna vd., 2002).



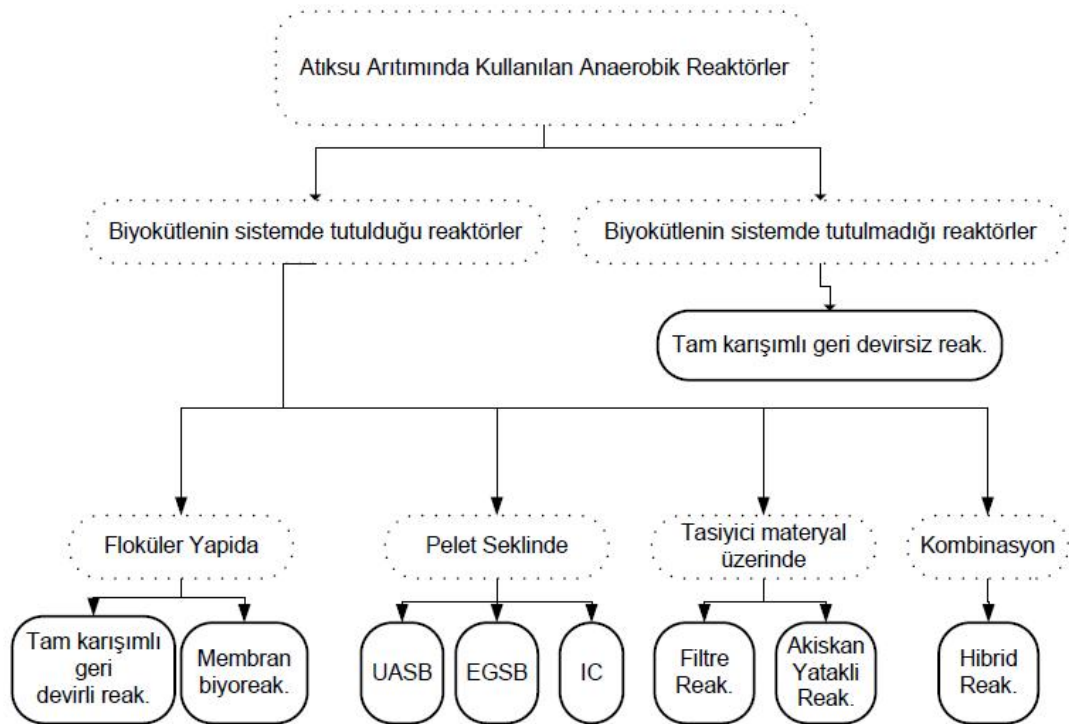
Şekil 1.15. Farklı yollardan metan oluşumu ve iz elementler (Zandvoort, 2005)

1.3.4. Anaerobik Reaktörler

Bütün anaerobik reaktörlerin tasarım ve işletme aşamasında, doğal anaerobik mikroorganizma gruplarından ilham alınmaktadır. Yüksek hızlı doğal anaerobik sistemlere; geviş getiren hayvanların ön mideleri ile akkarmıca ve hamamböceği gibi bazı böceklerin sindirim kanalları örnek verilebilir. Bu “doğal” reaktörlerde metan üretim hızı 35 L/L-gün ve daha fazla olabilmektedir. Endüstriyel atıksuların ve atıkların arıtımının yapıldığı anaerobik reaktörler bu doğal sistemleri örnek almaktadır.

Atıksu arıtımında kullanılan anaerobik reaktörler, biyokütlenin sistemde ne şekilde tutulduğuna bakılarak sınıflandırılırlar. Anaerobik bakteriler, özellikle de metanojenler çok yavaş büyüdükleri ve ortam koşullarına oldukça duyarlı oldukları için, sistemde maksimum seviyede tutulmaları/biriktirilmeleri gerekmektedir.

Anaerobik reaktörler ilk olarak, mikroorganizmaların sistemde biriktirildiği ve biriktirilmediği (tam karışimli reaktörler) sistemler olarak iki ana gruba ayrılabilirler. Biyokütle sistemde, floklar şeklinde (tam karışimli- geri devirli reaktörler, membran biyoreaktörler), pelet şeklinde (UASB, EGSB, IC) veya taşıyıcı bir materyal üzerinde biyofilm oluşturacak şekilde (filtre reaktörler, akışkan yataklı reaktörler) tutulabilir. Şekil 1.16.'da anaerobik reaktörlerin sınıflandırılması görülmektedir.



Şekil 1.16. Atıksu arıtımında kullanılan anaerobik reaktörler (ATV-Fachauschuß-7.5'in genişletilmiş versiyonu)

Günümüzde, dünya genelinde çeşitli anaerobik arıtma reaktörlerine rastlanmaktadır. Bunların bazıları kimi atıksular için oldukça iyi sonuç verirken; farklı tarzda atıksular için aynı performansı gösterememektedirler. Atıksu bileşimi, reaktör seçimi konusunda büyük öneme sahiptir (Grant vd., 2002).

1.3.4.1. Tam Karışimli Geri Devirsiz Reaktörler

Tam karışimli geri devirsiz reaktör (CSTR: Continuously Stirred Tank Reactor) tipinde, biyokütlenin sistemde tutularak biriktirilmesi, başka bir ifadeyle

mikroorganizmaların konsantrasyonlarının arttırılması hedeflenmez. Bu tip reaktörlerde, hidrolik bekletme süresi ile çamur yaşı birbirine eşittir. Bu tarz sistemlerin başarıyla işletilebilmesi için, hidrolik bekletme süresinin, en yavaş büyüyen mikroorganizmaların büyüme hızları göz önünde bulundurularak belirlenmesi gerekir.

Örneğin en önemli metan bakterilerinden *Methanosaeta*nın maksimum büyüme hızı sadece 0.1/gün'dür. Eğer bu bakteri göz önüne alınarak hesaplama yapılırsa minimum hidrolik bekletme süresinin $1 / 0.1 = 10$ gün olması gerekir. Ancak mikroorganizmaların sistemde stabil bir şekilde çoğalmaları isteniyorsa; 1.6 oranında bir emniyet faktörü ile hesaplama yapılmalıdır. Bu durumda bekletme süresinin $10 \times 1.6 = 16$ gün olması gerekmektedir (ATV-DVWK 2000).

Bu tarz reaktörlerin dezavantajı; uzun bekletme sürelerini sağlayabilmek için, büyük reaktör hacimlerine, dolayısıyla geniş alana ihtiyaç duyulmasıdır. Günümüzde bu tarz reaktörler; endüstriyel atıksu arıtımında anaerobik stabilizasyon havuzu şeklinde işletme imkânı bulmaktadır. Bu tarz stabilizasyon havuzlarına, arazi problemi olmayan Kuzey Amerika'da rastlanmaktadır. Anaerobik parçalanmadan sonra sıvı ile katı fazın ayrılmasının zor olduğu, yüksek katı madde içeren endüstriyel atıksular için düşük maliyetli bir alternatif olarak düşünülebilir (Meyer, 2004).

1.3.4.2. Tam Karışımli Geri Devirli Reaktörler

Tam karışımli geri devirli reaktörler (CP: **C**ontact **P**rocess), bir nevi “anaerobik aktif çamur reaktörleri” olarak görülebilirler. Geri devirsiz reaktörler karşısında üstünlükleri, çamur geri devri neticesinde, sistemdeki çamur yaşının artmasını sağlayarak; ya daha kısa hidrolik bekletme sürelerine olanak tanımaları ya da daha küçük reaktör hacmine ihtiyaç duymalarıdır. Anaerobik mikroorganizmalar, aerobik mikroorganizmalara kıyasla daha yavaş büyüdüklerinden ve daha zor çökeltme özellikleri gösterdiklerinden çökeltme birimi özellikle önem kazanmaktadır. Çökeltme işlemi esnasında, çamur bünyesinde biyogaz oluşumu devam etmektedir ve bu durum çökeltme özelliğini negatif olarak etkilemektedir. Bu sebeple çoğu

zaman anaerobik reaktör ile çökeltme birimi arasına gaz sıyırma elemanı konulur. Çökeltme birimi anaerobik reaktörün içinde yer alabileceği gibi, ayrı bir reaktör olarak da uygulanabilir.

Çökeltme birimi olarak genellikle; geleneksel çökeltme tankları ile paralel plakalı çökelticiler kullanılır. Prensip olarak katı- sıvı faz ayırımında kullanılan flotasyon, filtrasyon ve santrifüjleme gibi diğer sistemler de bu amaçla kullanılabilir.

Eğer flotasyon ile ayırma yapılacaksa, yalnızca azot gazı (pahalı) veya biyogaz (patlama tehlikesi) kullanılabilir. Ancak yüksek yapılı ve aşağı akışlı reaktörlerde, anaerobik reaktörün çıkış suyu yüksek miktarda çözünmüş karbondioksit içereceğinden flotasyon ile ayırım bir alternatif olarak düşünülebilir (Defour vd., 1994).

Bu tarz reaktörlere endüstriyel atıksu arıtımında özellikle şeker endüstrisinde rastlanmaktadır. Şeker endüstrisi atıksuları yüksek miktarlarda kireç içerdiğinden, iyi derecede çökeltme özelliği göstermektedir. Yüksek kireç içeriği UASB ve filtre reaktörler için bir dezavantajken, anaerobik aktif çamur reaktörlerinde avantaj olmaktadır (Meyer, 2004).

Tam karışımli geri devirli reaktörlerin avantajları ve dezavantajları Çizelge 1.15.'de görülmektedir.

Çizelge 1.15. Tam karışımli geri devirli reaktörlerin avantajları ve dezavantajları (Meyer, 2004)

Avantaj	Dezavantaj
Basit işletme ve kontrol olanağı	Her ne kadar geri devirsiz reaktörlere kıyasla biyokütle tutulması konusunda avantajlı olsa da yüksek hızlı reaktörler karşısında avantajsız durumdadır. Bu tarz reaktörler genelde 2-5kg KOI / (m ³ *gün)'lük yükleme ile çalışırlar. (şeker endüstrisinde bu değer 10 kg KOI / (m ³ *gün)'e kadar çıkabilmektedir.)
Yüksek hidrolik bekletme süresinden dolayı, anlık şok yüklemelere ve toksik maddelere karşı daha iyi tamponlama kapasitesi	Büyük reaktör hacmi ihtiyacının yanı sıra, büyük çökeltme havuzu hacmine ihtiyaç duyması ve çoğunlukla gaz sıyırma ünitesine ihtiyacı duyması
Çökeltme tankı iyi çalıştığı takdirde, gayet stabil işletme olanakları	Çökeltme ve susuzlaştırma özelliklerinin önceden tahmininin zor olması
Yüksek katı madde içeriklerine tolere edebilmesi, gerekli durumlarda aerobik reaktörün atık çamurunu da parçalamaya müsait olması	Çamur geri devrinde, sadece aktif mikroorganizmaların geri devrinin sağlanması zorunluluğu
Tıkanma probleminin olmaması	2000 mg/L'nin altındaki KOI içeriği için, yüksek orandaki çamur kaybından dolayı, uygun olmaması
Kireç çökmesinin problem yaratmaması	Çamur üzerinde, geri devir pompaları yüzünden kayma gerilmesi oluşması, bunun da aktivite kayıplarına neden olabilmemesi

1.3.4.3. Membran Biyoreaktörler

Membran biyoreaktörler, ilk olarak 80li yılların başında, sistemde maksimum seviyede biyokütle tutulmasını ve aynı zamanda yüksek oranda KOI ve AKM giderimini sağlamak amacı ile geliştirilmişlerdir. Membran kısmında maksimum seviyede tutulan biyokütlenin, sisteme geri devri sayesinde, anaerobik reaktörde ekstrem derecede yüksek çamur yaşının sağlanması hedeflenmektedir. Bu sayede, anaerobik bakterilerin zor parçalanmış substrata, en yüksek seviyede adaptasyonu sağlanabilecektir. Bu alanda ilk göze çarpan reaktörler; MARS ve ADUF yöntemleridir.

Dorr-Oliver firması tarafından geliştirilen MARS (**M**embrane **A**naerobic **R**eactor **S**ystem); tam karışımlı bir anaerobik reaktörden ve ayrı olarak inşa edilmiş membran düzeneğinden oluşmaktadır. ADUF'da ise (**A**naerobic **D**igestion **U**ltra **F**iltration) tam karışımlı reaktör yerine, UASB reaktörlerin benzer bir versiyonu olan “clarigester” kullanılmıştır. Membran kısım, yine anaerobik reaktörün dışında ayrı olarak inşa edilmiştir.

ISAH'ta diğer yöntemlerden farklı olarak, membran kısmın da anaerobik reaktörün içinde yer aldığı AMBR (**A**naeroben **M**embran-**B**io-**R**eaktor) yöntemi geliştirilmiş ve pilot ölçekli olarak denenmiştir. Bu yönteme, ileriki kısımlarda geniş olarak yer verilecektir.

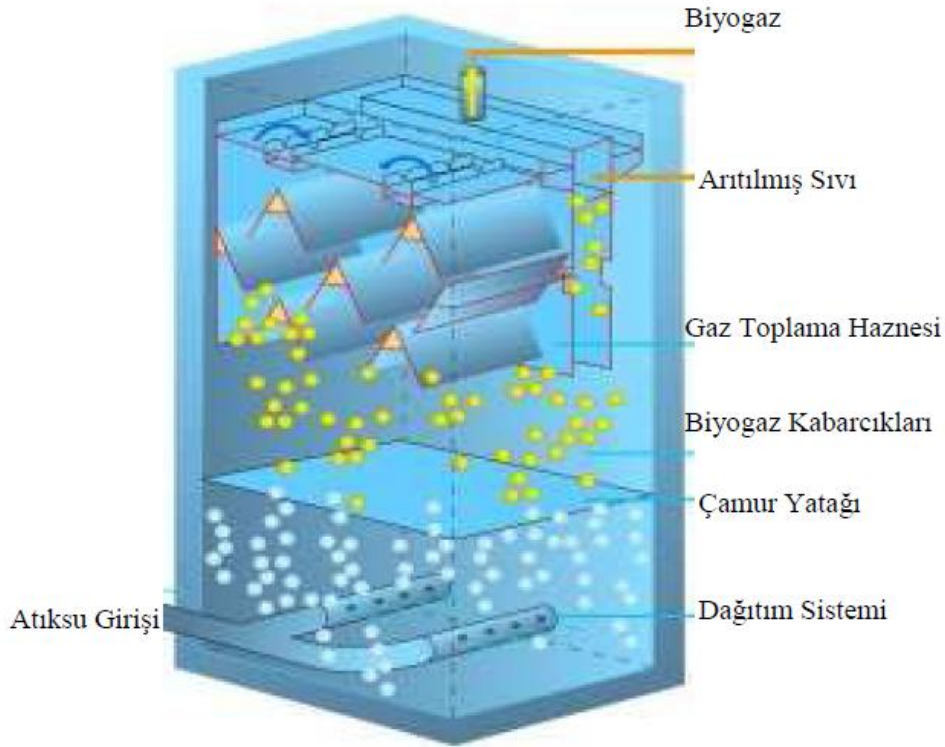
Membran biyoreaktörler ile yapılan çalışmalar ve uygulamalar daha ziyade laboratuvar ve pilot ölçekli olarak kalmış, az sayıda büyük ölçekli uygulama imkanı bulmuştur. Bunun en önemli sebepleri; membranın anaerobik biyokütleyle verdiği zarar ve membran maliyetlerinin günümüzde halen oldukça yüksek olmasıdır.

1.3.4.4.Yukarı Akışlı Çamur Örtü Reaktörleri- UASB

UASB (**U**pflow **A**naerobic **S**ludge **B**lanket) reaktörlerin çalışma prensibi, bazı anaerobik mikroorganizmaların bir araya gelerek, ağır ve sağlam yapılı floklar ya da tercihen “peletler” oluşturmalarına dayanır. Oluşan bu peletler, sağlam ve yoğun yapılarından ve nispeten büyük (birkaç milimetre) çaplarından dolayı; oldukça iyi çökebilme özelliği göstermektedirler. Bu özelliklerinden dolayı da; pelet oluşturmamayan mikroorganizmalar reaktörden yikanırken, bunlar reaktörde birikirler. Oluşan peletler ağırlıklarından dolayı, reaktörün alt kısmında yoğunlaşırlar; bu yapıya “çamur yatağı” adı verilir. Çamur yataklarında oKM içeriği 90 kg/m³'e kadar ulaşabilir.

Atıksu girişi reaktörün alt tarafından olmaktadır. Sık yapılı dağıtıcı sistemi ve oluşan biyogaz sayesinde reaktör içeriğinde karışım ve biyokütlenin substratla teması sağlanmaktadır. Pelet oluşturma yeteneğine sahip olmayan mikroorganizmaların sistemden yikanarak uzaklaştırılmalarını sağlamak için; reaktör içerisinde sabit bir hidrolik akımın olması gerekmektedir. Bu sabit akımı sağlayabilmek için kimi zaman

atıksu geri devri yapmak gerekebilir. Reaktörün üst kısmında “üç faz ayırıcısı” adı verilen bir yapı bulunmaktadır. Bu yapı, sistemde oluşan biyogazı reaktörden uzaklaştırmaya ve bir şekilde üst kısma kadar ulaşan peletleri reaktörün alt kısmına geri döndürmeye yarar. Şekil 1.17.’de UASB reaktörün yapısı görülmektedir.



Şekil 1.17. UASB reaktör şekli (BIOPAQ®- Firması)

UASB reaktörler ve geliştirilmiş versiyonları olan EGSB ve IC reaktörler, endüstriyel atıksu arıtımında en sık karşılaşılan reaktör tipleridir. Bu tip reaktörler, arttırılmış çamur yaşının kazandırdığı avantajla, küçük hacimlerde hızlı arıtım olanağı sağlayabilmektedirler. Bu nedenle de “yüksek hızlı reaktörler” olarak adlandırılırlar. Endüstriyel atıksu arıtımında en çok rastlanan reaktör tipi olduklarından, ilerleyen kısımlarda tasarım parametrelerine yer verilmiştir. Reaktör tasarımında genel olarak ilk önce, aynı veya benzer endüstrilerin hangi parametrelerle işletildikleri ve reaktör boyutları göz önüne alınır. Çizelge 1.16.’da bazı endüstrilerin işletme parametrelerine örnekler verilmiştir. Çizelgeden de

anlaşılacağı gibi, atıksuyun özelliğine göre çamur yükleme değeri 0.15- 1.3 arasında değişebilmektedir.

Çizelge 1.16. Büyük ölçekli UASB reaktörlerin işletme parametreleri (Meyer, 2004)

	HY [kg/(m ³ *gün)]	HBS [saat]	KM-çamur yatağı [kg/m ³]	oKM [%]	oKM Sıvı kısım [kg/m ³]	ÇY [kg/(kg*gün)]	V _{H2O} [m/h]	KOI _g [kg/m ³]	KOI _ç [kg/m ³]
Meyve suyu	3.8	13.4	80	71	26	0.15	0.34	2.1	0.32
Bira	4.7	10.6	39	73	18	0.26	0.6	2.1	0.4
Patates	8.3	7.5	85	-	36	0.23	0.75	2.6	0.26
Bira	5.9	17	55	75	14	0.42	0.6	4.2	0.46
Nişasta	17.6	7.5	100	-	27	0.65	0.67	5.5	1
Kağıt	6.9	4.5	90	80	43	0.16	1.23	1.3	0.4
Bira	6.8	6	62	82	20	0.34	1.07	1.7	0.3
Patates	10	28.8	50	80	29	0.34	0.19	12	0.6
Meyan Kökü	13	33	48	80	28	0.46	0.17	18	1.8
Alkol	14.5	3.3	-	90	-	1.30	-	2	0.3
Şeker	15.2	4.4	149	30	29	0.52	1.25	2.8	0.25
Şeker	12.5	9.6	-	-	-	-	-	5	0.5

HY: Hacimsel Yükleme, HBS: Hidrolik Bekletme Süresi, KM: Katı Madde, oKM: organik Katı Madde, ÇY: Çamur Yükleme, KOI_g: KOI giriş, KOI_ç: KOI çıkış

KOI Hacimsel Yüklemesi

Gerekli reaktör hacmini belirlemek için, en sık başvurulmuş parametre hacimsel KOI yüklemesidir. UASB reaktörler ağırlıklı olarak 8-15 kg/(m³*gün) KOI yüklemesi ile çalışırlar. Almanya’da başarıyla işletilen UASB reaktörlerin ortalama KOI yüklemesi değeri 10 kg/(m³*gün)’dür (Meyer, 2004). Bununla birlikte bu değer belirlenirken endüstriyel atıksuyun KOI özellikleri göz önüne alınmalıdır. Kolay parçalanmış KOI içeren atıksularda bu değer daha yüksek iken (örn. Bira sanayisi); zor parçalanmış KOI içeren atıksularda (örn. Peynir üretimi) bu değer yaklaşık 6 kg/(m³*gün)’e kadar düşebilmektedir.

Hacimsel KOI yüklemesi değeri belirlenirken;

- atıksu bileşimi (özellikle katı madde ve organik asit içeriği açısından)
- atıksu konsantrasyonu
- reaktör sıcaklığı ve
- biyokütlenin şekli (flok ya da pelet) göz önüne alınmalıdır (Lettinga, 1991).

Hidrolik Bekletme Süresi

Endüstriyel uygulamalarda hidrolik bekletme süresi minimum 4 saat seçilmelidir (Lettinga, 1991).

Biyokütle Tutulması, Katı Madde, organik Katı Madde ve Çamur Yatağı Yüksekliği

Daha önceki kısımlarda da değinildiği gibi; küçük reaktör hacimleri elde edebilmek için, mümkün olduğu kadar fazla biyokütlenin sistemde tutulması gerekir. Bu ise biyokütlenin pelet halinde tutulması ile mümkün olabilir.

UASB reaktörlerin çamur yatağı kısmında elde edilebilen maksimum katı madde içeriği yaklaşık 100 kg/m³'tür. Eğer peletler yüksek oranda kireç içeriyorlarsa (örn. şeker end. atıksuları) katı madde içeriği daha da artabilir. Çamur yatağındaki katı madde içeriği genelde 80-90 kg/m³ olmaktadır.

Pelet bünyesindeki organik madde içeriği, eğer yüksek miktarda kireç bulunmuyorsa, % 70-90 civarındadır. Yani, çamur yatağındaki organik madde içeriği 60-70 kg/m³ civarında olmaktadır.

Çamur yatağının maksimum yüksekliği teorik olarak, 3 faz ayırıcısının hemen altında, gaz taşınmasına olanak sağlayabilen yüksekliğe kadardır. Üç faz ayırıcısı ile çamur yatağı arasında, sıvı+ katı fazdan gaz ayrılmasına olanak sağlayacak kadar alan bırakılmalıdır. Pratikte, çamur yatağının yüksekliği genellikle reaktördeki sıvı yüksekliğinin %50'si kadardır. UASB reaktörler çoğunlukla 4.5- 7 m arasında inşa edilmektedirler, bu durumda maksimum çamur yüksekliği 2.2- 4 metre civarında olmaktadır (Meyer, 2004). Çamur yatağının yüksekliği belirlenirken, üç faz ayırıcısının verimi büyük önem kazanmaktadır. 3 faz ayırıcısının yapısal anlamda geliştirilip verimlerinin artırılmasıyla EGSB reaktörler ortaya çıkmıştır.

KOI- Çamur Yükleme

Maksimum çamur yükleme, atıksuyun bileşimine, atıksuya uygulanan ön işlemlere, ortam koşullarına ve biyokütlenin bileşimine bağlıdır. UASB reaktörler genellikle 0.2- 0.6 kg KOI/(kg oKM*gün) KOI yükleme ile işletilirler. Ancak bu değer UASB reaktörün sadece metan reaktörü olarak kullanılması halinde 1 kg KOI/(kg oKM*gün) değerine kadar çıkabilir.

Dağıtıcı Sistem ve Dağılma Hızı

4 kg/(m³*gün)'lük hacimsel KOI yüklemeleri için Lettinga 2 m²'ye bir dağıtıcı yerleştirilmesini önermiştir (Lettinga, 1991). Daha düşük hacimsel yüklemelerde ise, dağıtıcı sayısını arttırmak gerekmektedir (düşük miktarda biyogaz oluşacağından dolayı). Defour (1994) da Lettinga'yı destekleyici şekilde; çoğu UASB reaktörün 2 m² alan başına bir dağıtıcı ile çalıştığını belirtmiştir.

UASB reaktörlerde sıvı akım hızı genel olarak 0.3-1 m³/(m²*saat) değerindedir (Meyer, 2004). Sıvı akım hızının artmasıyla birlikte, reaktör içeriğinin karışma olanağı artmaktadır. Ancak belirli bir seviyenin üstünde, üç fazın ayrılma olanağı azalmaktadır.

Üç Faz Ayırıcısı

Bir UASB reaktörün verimi büyük ölçüde; biyokütlenin sistemde ne kadar iyi tutulduğuna, ve gazın sistemden ne kadar iyi ayrılıp uzaklaştırıldığına bağlıdır. Bu iki durum, üç faz ayırıcısının toplam verim üzerinde ne kadar etkili ve önemli olduğunu açıklamaktadır.

Faz ayırıcısı üzerindeki sıvı hızı ve reaktör yüzeyindeki gaz hızı 1 m/saat değerini geçmemelidir (Zoutberg 1998). Zoutberg'e göre ancak bu koşullar sağlandığında optimum faz ayırımı gerçekleştirilebilir.

UASB reaktörlerin, endüstriyel atıksu arıtımı açısından avantaj ve dezavantajları Çizelge 1.17.'de görülmektedir.

Çizelge 1.17. UASB Reaktörlerin avantaj ve dezavantajları (Meyer, 2004)

Avantaj	Dezavantaj
Yüksek biyokütle tutulmasından dolayı, 8-15 kg/(m ³ *gün) gibi yüksek oranlarda KOI – hacimsel yüklemesi uygulanabilmektedir. Bu da yoğun ve uygun maliyetli bir sistem oluşturmaktadır.	Endüstriyel atıksu arıtımında bu yöntem yalnızca pelet oluşumu sağlandığında ekonomik olmaktadır. Bütün endüstriyel atıksularda pelet oluşumunu sağlamak mümkün olmamaktadır.
Reaktör içerisinde hareketli kısımlar (örn. karıştırıcı) olmadığından sağlam ve uzun ömürlü bir sistemdir.	Peletlerin sistemden yüzerek uzaklaşması neticesinde biyokütle kaybı problemi yaşanabilir.
En çok kullanılan reaktör tipi olduğundan, yüksek derecede deneyim kazanılmıştır.	UASB reaktörler; atıksudaki yüksek yağ, katı madde ve kalsiyum içeriğine karşı hassastırlar.
İşletmeye alma süresi, yeteri kadar aşı çamurunun olması halinde, oldukça kısadır.	Kısa hidrolik bekletme süresinin dezavantajı olarak; ani yüklemelere ve ani toksik madde girdilerine karşı zayıftırlar.
Biyokütle içeriği kolayca belirlenerek, gerekli durumlarda ilave yapılmasına imkan vermektedir.	Biyokütle ile atıksu arasındaki madde değişimi, EGSB reaktörlere kıyasla zayıftır.
Yaşanan herhangi bir problemten sonra (örn., ani toksik madde girdisi); sistemi bir önceki atık çamuru ile yeniden aşılayarak iyileştirerek kısa sürede devreye alma imkanı vardır.	
Biyokütle düşük oranda sıyırma gerilmesi etkisi altındadır.	
Pelet halindeki çamurlar genellikle inhibe edici maddelere karşı, süspanse halindeki çamurlara kıyasla daha az hassastırlar.	
Tıkanma problemleri yoktur.	
Reaktör içerisindeki karışım, oluşan biyogaz vasıtasıyla yapıldığından, düşük miktarda elektrik ihtiyacı vardır.	
Sistemdeki biyokütlenin ölçümü, nispeten kolay olduğundan, proses kontrolü kolaylaşmaktadır.	

1.3.4.5. Genişletilmiş Çamur Yatağı Reaktörleri- EGSB

EGSB Reaktörler (**Expanded Granular Sludge Bed**) UASB ile Akışkan Yataklı reaktörlerin olumlu özelliklerinin birleştirilmesiyle ortaya çıkmıştır. EGSB reaktörler, yüksek hızlı UASB reaktörler olarak da adlandırılırlar. UASB reaktörler ile arasındaki belirgin farkları;

- Dar ve yüksek yapılı olmaları (reaktör yüksekliği 24 metreye kadar çıkabilmektedir)
- İleri derece atıksu geri devri
- Atıksu girişinin daha sık yapılı dağıtıcılarla olması ve
- Üç faz ayırıcısının yapısının gelişmiş olmasıdır.

EGSB reaktörler, geliştirilmiş yapılarının neticesi olarak; UASB reaktörlere kıyasla daha yüksek KOI-Hacimsel yüklemesi (15-25 kg KOI/(m³*gün)) ile çalışırlar. Artan KOI yüklemesi neticesinde reaktördeki biyokütle miktarı ve oluşan gaz artmaktadır. Ayrıca yüksek derecede atıksu geri devri ile, reaktör içerisindeki karışım hızı arttırılmakta ve bu da mikroorganizmaların aktivitesindeki artışla sonuçlanmaktadır (Meyer 2004).

İlk olarak geliştirilen ve bu nedenle daha fazla uygulama imkanı bulan en önemli EGSB reaktör; *Biothane* firması tarafından geliştirilen BIOBED-Reaktör'dür.

Bu EGSB reaktör şekli; endüstriyel atıksu arıtımı alanında geniş ölçüde inşa edildiğinden ve hakkında yeteri kadar işletme bilgisi bulunduğundan ileriki kısımda bu reaktöre detaylı şekilde yer verilecektir.

EGSB reaktörler prensip olarak UASB reaktörler ile aynı avantaj ve dezavantajlara sahip olduklarından, Çizelge 1.18.'de yalnızca UASB reaktörlere kıyasla üstünlük ve zayıf noktalarına değinilmiştir.

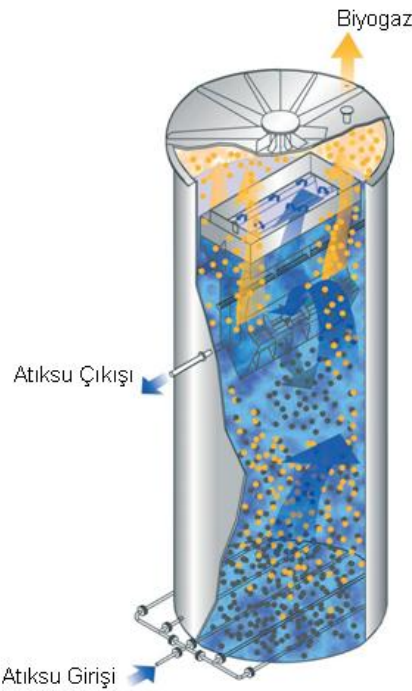
Çizelge 1.18. EGSB reaktörlerin UASB reaktörlere kıyasla üstünlük ve zayıf noktaları (Meyer, 2004)

Avantaj	Dezavantaj
İyileştirilmiş üç faz ayırıcısı yapısı sayesinde, çamur yatağının yüksekliği büyük ölçüde arttırılmıştır.	Yüksek ölçüde atıksu geri devri yapıldığından, pompa masrafları artmıştır.
Reaktör içerisindeki karışım hızı arttığından, mikroorganizmalar ile substrat arasındaki madde değişim oranı artmış ve bu sayede biyokütlenin toplam aktivitesi yükselmiştir.	Partiküler KOI'nin parçalanma oranı zayıflamıştır, neredeyse sadece çözünmüş KOI parçalanması görülmektedir.
Artan biyokütle miktarı ve aktivite neticesinde oldukça yüksek hacimsel KOI yüklemesi yapılabilmektedir. Bunun sonucu olarak ortaya oldukça sağlam ve uygun maliyetli bir sistem profili çıkmaktadır.	Reaktör yüksekliğinin oldukça fazla olmasından dolayı <u>bazı ülkelerde</u> inşaat maliyetleri yüksek ve zahmetli olmaktadır.
Arttırılmış geri devir sayesinde, normalde zor parçalanan ya da toksik özellik gösteren maddelerin (örn. Fomaldehid) parçalanması mümkündür.	
Yine artan geri devir neticesinde, oldukça yüksek kirlilik içeren atıksuların arıtımı mümkün olmaktadır.	
Atıksu geri devri yapılırken aynı zamanda, hidrojen karbonat geri devri de yapılmaktadır. Bu sayede sistemin tamponlama kapasitesi artmakta ve genelde tamponlama için kullanılan NaOH'ya olan ihtiyaç azalmaktadır.	
Küçük çaplı ve yüksek yapılı olduklarından, alan ihtiyaçları düşüktür. Bu sayede özellikle alan problemi yaşanan endüstriler için gayet uygundurlar.	
Kapak kısmı küçük olduğundan, sızdırmazlık işlemlerinin maliyeti ve atık gaz emisyonu azalmaktadır.	

Çizelge 1.18.'den anlaşıldığı gibi, EGSB reaktörlerin UASB reaktörlere kıyasla fazla sayıda avantajları vardır. Bu yüzden yakın gelecekte, UASB reaktörlerin yerini alacakları düşünülmektedir. Örneğin Almanya'da son zamanlarda en çok inşa edilen anaerobik reaktör tipidir.

BIOBED-EGSB

Biobed-EGSB reaktörü ilk defa 1992'de büyük ölçekli olarak işletmeye alınmıştır. Biobed reaktörleri 12–17 m arasında inşa edilirler, yani klasik UASB reaktörlerin 2–3 katı yüksekliğindedirler. Biobed reaktörlerdeki en önemli özellik; değişik yapılı 3 faz ayırıcısıdır. 3 faz ayırıcısı, reaktörün üst kısmında tek parçalı bir kutucu şeklinde kurulmuştur. Faz ayırıcısının giriş kısmında ilk olarak paralel plakalı bir sistem bulunmaktadır. Bu sistem, ayırıcıya ulanan gazın geri dönerek reaktörün üst kısmında toplanmasını sağlamaktadır. Gaz paralel plakalar arasından geri dönerken bir karışıma sebep olarak, peletlerin reaktörün alt kısmına dönmelerine de yardımcı olmaktadır (Versprille, 1994).



Şekil 1.18. BIOBED® -reaktör şekli (Firma Biothane)

Biobed reaktörlerine daima, bir ön dengeleme tankı eşlik etmektedir. Reaktöre geri devir edilen atıksu, ilk olarak bu dengeleme tankına gelir. Zira atıksu geri devri; giriş suyunun 0.1 ile 30 katı olabileceğinden, bu dengeleme havuzunda gerekli durumda nötralizasyon maddesi, iz element veya besi maddesi eklemeleri yapılmaktadır. Çizelge 1.19.'da bazı büyük ölçekli Biobed reaktörlerin işletme parametreleri görülmektedir.

Çizelge 1.19. Bazı büyük ölçekli Biobed reaktörlerin işletme parametreleri (Meyer, 2004)

	HY [kg/(m ³ *gün)]	HBS [saat]	oKM Sivi kısım [kg/m ³]	ÇY [kg/(kg*gün)]	V_{H2O} [m/h]	V_{H2O- Faz ayırıcısı} [m/h]	V_{Gaz} [m/h]	KOIg. [kg/m ³]	KOIç. [kg/m ³]
Bira	19.4	2.6	29.8	0.65	6.7		3.7	2.1	0.32
Kimya	17.5	55	50.5	0.35	9.4	15.1	5.5	40	0.65
Buğday Nişastası	15.6	6.4	28.9	0.54			2.9	4.2	1.08
Maya	13.9	3.5			6.0		4.1	2	0.2
Kimya	9.6	18.3			7.8	12.8	2.3	7.3	1.1
Bira artıkları	11	45.8			1.2	3.3	2.2	21	2.1
Meyve suyu	19.2	5.3			3.9	7.7	4.9	4.3	0.85
Alkol	12.3	29.2	30.4	0.4	2.5	7.9	2.7	15	3

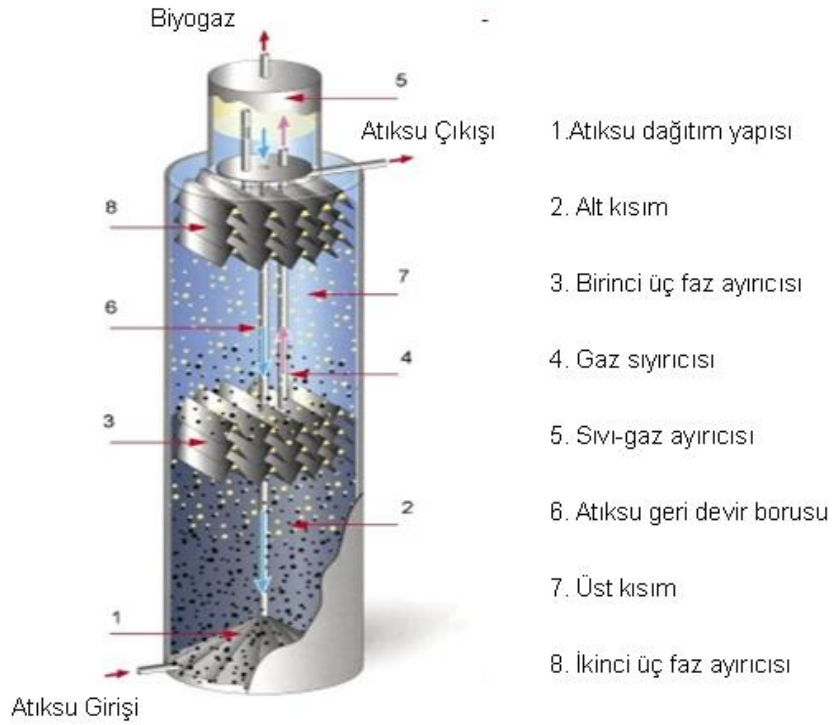
HY:Hacimsel Yükleme, HBS: Hidrolik Bekletme Süresi, KM: Katı Madde, oKM: organik Katı Madde, ÇY: Çamur Yükleme, KOIg: KOI girişi, KOIç: KOI çıkışı

Biobed reaktörler, kolay parçalanmış atıksular için yaklaşık 23 kg/(m³*gün) hacimsel KOI yüklemesi ile işletilirken, zor parçalanmış atıksular için bu değer 16 kg/(m³*gün)'dür. Hidrolik bekletme süresi yalnızca bir kaç saattir. Çamur yatağındaki KM ve oKM miktarı, UASB reaktörler ile benzerlik göstermektedir. Yalnız çamur yatağı, klasik UASB reaktörlere kıyasla yüksek olduğundan, reaktör içeriğinin toplam KM ve buna bağlı olarak oKM miktarı UASB reaktörlere kıyasla daha fazladır (30- 35 kg/m³ -oKM). KOI- çamur yüklemesi, UASB reaktörlere göre biraz daha fazladır (0.4- 0.9 kg KOI/(kg oKM*gün)). Atıksu girişi, yine UASB reaktörlerde olduğu gibi alt kısımdan gerçekleşmektedir, ancak dağıtım boruları biraz

daha sık döşenmiştir. UASB'lerde her 2 m² başına bir dağıtım yapısı düşerken, Biobed reaktörde bu oran 0.7-1.3 m²'dir (Meyer, 2004).

1.3.4.6. Dâhili Geri Devir Reaktörleri- IC

IC (Internal Circulation) reaktörleri, Paques firması tarafından geliştirilmiş olup; üst üste yerleştirilmiş 2 adet UASB reaktörden oluşmaktadırlar. Alt tarafta kalan kısım, yüksek derecede KOI ile yüklenmiş UASB iken, üstteki kısım alt kısma kıyasla oldukça düşük yüklenmektedir. IC reaktörlerde orta kısımda (iki UASB'nin arasında) 3 faz ayırıcısı bulunmaktadır. Bu faz ayırıcısı sayesinde sıvı ve katı fazdan ayrılan gaz, reaktör içerisindeki geri devri sağlamaktadır. IC reaktörler genelde 19.7-23.7 m sıvı yüksekliği sağlayacak şekilde inşa edilirler. Reaktör çapı 2.3- 10.5 m arasında olup; yüksekliğin çapa oranı 2.5 ile 8 m arasında değişmektedir. Biobed reaktörler gibi, ince uzun yapıdadırlar. Şekil 1.19.'da IC reaktörün şeması görülmektedir. IC reaktörün en belirgin farkları; atıksu giriş yapısı, dahili geri devir sistemi ve iki kısımdan oluşmasıdır.



Şekil 1.19. BIOPAQ® IC -reaktör şekli (Paques Firması)

Biobed reaktörlerde olduğu gibi, IC reaktörlere de çoğunlukla ilave bir dengeleme tankı eşlik etmektedir. IC reaktörler, hacimsel olarak sabit bir atıksu girişi ile işletilirler. Dâhili geri devir sisteminin yanı sıra, harici bir geri devir de söz konusudur; istenen sabit hacim girdisi, geri devir sayesinde ayarlanır.

Atıksu girişi UASB ve Biobed reaktörlerde olduğu gibi, reaktörün alt kısmındandır. Ancak Şekil 1.19.'da görüldüğü gibi, atıksu dağılımı, reaktör tabanına yerleştirilmiş borular vasıtasıyla değil; üst üste yerleştirilmiş, çatı şeklindeki iki levha sayesinde olmaktadır. Bu levhalar arasında, giriş atıksuyu; reaktörün üst kısmından dönen pelet ve atıksu ile karışarak reaktöre giriş yapmaktadır.

Atıksu dağıtıcı yapısının üstünde; yüksek derecede yüklenmiş genleşmiş çamur yatağı kısmı bulunmaktadır. KOİ giderimi büyük ölçüde bu kısımda gerçekleşmektedir. Bu kısım, reaktör sıvı yüksekliğinin %55-65'ini oluşturmaktadır ve tamamen peletlerle dolu olabilir. Çamur yatağının yüksekliği, ilk faz ayırıcı ile aralarında çok az boşluk kalacak kadar olabilir. Bu kısımda, mikroorganizmalar ile atıksu arasında iyi derecede karışım olmaktadır.

Orta kısımdaki ilk faz ayırıcısında, alt kısımda oluşan gaz, sıvı kısımdan ayrılarak, bir boru vasıtasıyla reaktörün üst kısmındaki 2. faz ayırıcısına gönderilir. Gaz, beraberinde bir miktar sıvı ve çamuru da yukarı kısma taşımaktadır. Yukarı kısımda bulunan faz ayırıcısında biyogaz ayrılıp sistemi terk ederken, pelet ve atıksu karışımı, alt kısma geri döndürülmektedir (dâhili geri devir). Tasarım parametrelerine göre; 20 kg KOI/(m³*gün) lük hacimsel yüklemelerde; yaklaşık 1 m³ biyogaz başına 1.8- 2 m³ atıksu geri devri olmaktadır.

Büyük ölçüde arıtılmış olan atıksu, ilk faz ayırıcısını terk ederek üst kısma geçer. Bu kısım bir nevi, ileri arıtma kısmı olarak da düşünülebilir. Toplam biyogazın ancak % 15-20'lik kısmı burada oluşmaktadır ve bu sebeple içsel karışım oldukça azdır. Bu durumun bir sonucu olarak, üst kısımda peletlerin tutulması daha kolaylaşmaktadır. Bu ikinci kısmın üzerinde, aynı UASB reaktörlerde olduğu gibi, 3 faz ayırıcısı bulunmaktadır.

IC reaktörlerin belli başlı üstünlükleri, biyokütle konsantrasyonunun oldukça yüksek olması ve dâhili geri devirin de etkisiyle biyokütlenin aktivitesinin yüksek olmasıdır. Dâhili geri devir sistemi, bir bakıma kendi kendini kontrol eden bir sistemdir. Yüksek KOI konsantrasyonlarında, geri devir hızı artan biyogaz miktarı ile artmakta ve bu sayede giriş atıksuyunun belirli bir miktar seyrelmesini sağlamaktadır. Geri devir sayesinde sistemde daima belirli bir miktar hidrojen karbonatın bulunması sağlanmakta, bu sayede de ani yüklemelere karşı tampon kapasitesi için önlem alınmaktadır. Dahili geri devir esnasında, biyogazdan CO₂ sıyrılması ancak düşük seviyelerde gerçekleşmektedir. Sıvı fazda belirli bir miktar CO₂'nin bulunması, pH'yı dengede tutmaya ve karbonatlı çökeltilerin oluşmasını önlemeye yaramaktadır. Örneğin kağıt sanayisi atıksularında, problem yaratan CaCO₃-çökelmeleri CO₂ ile pH kontrolü sayesinde önlenebilmektedir (Meyer, 2004).

Paques firmasının referans listesinden alınan bilgilere göre, kolay parçalanabilen atıksular için hacimsel KOI yükleme değeri 25-30 kg/(m³*gün) iken; zor parçalanabilen atıksular için bu değer 20 kg/(m³*gün)'dür. Hidrolik bekletme süresi genelde 2-3 saat arasındadır. Düşük KOI konsantrasyonlarında bu değer azaltılabilir. Çamur yatağındaki KM konsantrasyonu 60-90 kg/m³ olup, bu katı maddenin oKM içeriği % 75-90 arasındadır. Çamur yatağının yüksekliği, toplam reaktör yüksekliğinin %60-

70'i arasındadır. KOI çamur yüklemesi değeri 0.55-1 kg KOI/(kg oKM*gün)'dür. Bazı büyük ölçekli IC reaktörlerin işletme parametrelerine örnekler Çizelge 1.20.'de görülmektedir.

Çizelge 1.20. Büyük ölçekli IC reaktörlerin işletme parametrelerine örnekler (Meyer, 2004)

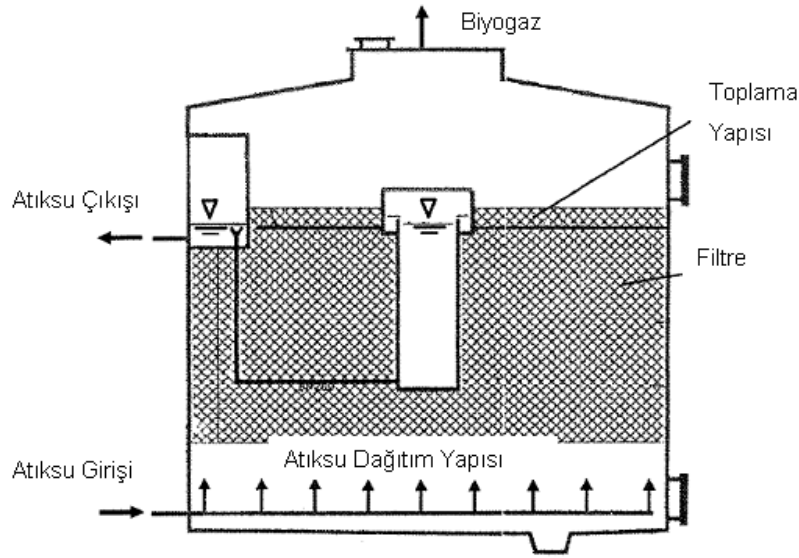
	HY [kg/(m ³ *gün)]	HBS [saat]	oKM-Sıvı kısmı [kg/m ³]	ÇY [kg/(kg*gün)]	V _{H2O} Üst Kısım [m/h]	Dâhili Geri Devir [%]	V _{H2O} - Alt Kısım [m/h]	V _{Gaz} [m/h]	KOIg. [kg/m ³]	KOIç. [kg/m ³]
İnsülin	30.3	6.3	32.4	0.94	3.8	420	19.6	9.8	7.9	2
Süt tozu	15.2	2.7			8	60	12.6	2.8	1.7	0.84
Patates	33.4	5.2	30.2	1.1	3.8	420	19.9	9.9	7.2	1.25
Bira	26	2.2	27	0.96	8.9	140	21.1	7.5	2.4	0.48
Patates	21	6.9	37.8	0.56	2.9	350	13.1	6.3	6	1
Alkol	28.5	12.6	34.3	0.83	6.3	870	19.8	8.4	15	2.8
Nişasta	26.4	22.7	47.6	0.55	4.2	1510	19.9	9.7	25	3.7

HY: Hacimsel Yükleme, HBS: Hidrolik Bekletme Süresi, KM: Katı Madde, oKM: organik Katı Madde, ÇY: Çamur Yükleme, KOIg: KOI girişi, KOIç: KOI çıkışı

1.3.4.7. Anaerobik Filtre Reaktörler

Anaerobik filtre reaktörlerde reaktör hacminin büyük bir kısmı, sabit duran taşıyıcı materyal ile doldurulmuştur. Biyokütle, bu taşıyıcı materyal üzerinde tutunarak biyofilm şeklinde gelişir ve bu sayede reaktör içeriğindeki biyokütle miktarı arttırılır.

Anaerobik filtre reaktörlere literatürde, “sabit yataklı reaktörler” olarak da rastlanmaktadır. Reaktördeki akım yönüne bağlı olarak aşağı akışlı ve ya yukarı akışlı filtre reaktörler olarak adlandırılırlar. Günümüzde daha ziyade yukarı akışlı olarak işletilmektedirler.



Şekil 1.20. Yukarı akışlı anaerobik filtre reaktör şekli

Yukarı akışlı filtre reaktörlerde, reaktör içerisindeki toplam biyokütle konsantrasyonu, aşağı akışlılara kıyasla daha fazladır. Bu tarz reaktörlerde, taşıyıcı materyal arasındaki boşluklarda bulunan biyokütle miktarı; taşıyıcı materyal üzerinde tutunmuş olan miktara neredeyse eşittir. Yukarı akışlı reaktörlerin aşağı akışlılara göre dezavantajı ise, daha sık tıkanma problemi ile karşı karşıya gelmeleridir (Weiland, 1998). Tıkanmaları önlemek için, atıksu geri devri uygulanabilmektedir.

Reaktörün tamamı taşıyıcı materyalle dolu olabilir, ancak genelde üst kısımdaki %70'lik kısım doldurulmaktadır (Austermann- Haun, 1997). Tamamı veya büyük kısmı doldurulan reaktörlere anaerobik filtre ismi verilirken; bir kısmı dolu olanlar “kısmi anaerobik filtre reaktörler” olarak adlandırılırlar. Bu tarz reaktörlere aynı zamanda “hibrid reaktörler” de denilir. Hibrid reaktörlerde alt kısım; pelet halindeki veya süspanse haldeki organizmalar ile doldurulmuştur, üst kısımda ise sabit halde duran taşıyıcı materyal bulunur.

Yukarı akışlı filtrelerde, biyokütlenin neredeyse yarısı süspanse halde, boşluklarda bulunmaktadır. Bu mikroorganizmaların, reaktörde tutulmalarını sağlamak için çoğu zaman, bir sonraki adım olarak çökeltme tankı kullanılarak, geri

devir sağlanır. Filtre reaktörler 3-13 m arasında inşa edilirler, taşıyıcı materyal yüksekliği genellikle maksimum 7 m olarak tutulur (Meyer, 2004).

Taşıyıcı materyal olarak önceleri doğal malzemeler kullanılmıştır; ancak günümüzde daha yüksek yüzey alanına sahip, daha hafif ve yığılma, kırılma, aşınma gibi problemler karşısında daha dayanıklı özellik gösteren yapay malzemeler kullanılmaktadır.

Filtre reaktörlerdeki KM ve oKM içeriğini belirlemek oldukça zor olduğundan, tasarımları hacimsel yükleme parametresi dikkate alınarak yapılmaktadır. Ortalama hacimsel KOI yüklemesi 10 kg KOI/(m³*gün)'dür. Sıvı bekletme süresi 18 ile 168 saat gibi oldukça geniş bir aralıkta çeşitlilik göstermektedir (Young, 1991). Anaerobik filtre reaktörlerin avantaj ve dezavantajları Çizelge 1.21.'de görülmektedir.

Çizelge 1.21. Anaerobik Filtre Reaktörlerin Avantaj ve Dezavantajları (Meyer, 2004)

Avantaj	Dezavantaj
Genel olarak, 5-15 kg KOI/(m ³ *gün)'lük hacimsel yükleme ile çalıştırılabilirler. Kaliteli materyal kullanıldığında, hacimsel yükleme oldukça arttırılabilmektedir. Taşıyıcı materyal üzerinde biyofilm oluşturmak suretiyle, oldukça büyük çamur yaşı elde etmek mümkündür. Bunun bir avantajı olarak da, sistemde belirli bileşenlere karşı uzmanlaşmış mikroorganizmaları yetiştirmek mümkündür. Özelleşmiş biyokütle oluşturarak, belirli toksik maddeleri arıtmak ya da oldukça yüksek KOI yüklemelerine adapte olmuş organizmalar yetiştirmek olasıdır. Çapraz akım sağlamak suretiyle, tıkanmaları önlemek mümkündür.	Taşıyıcı materyalin ve onu destekleyen yapının maliyeti yüksek olabilmektedir. Tıkanma problemleri ile sık karşılaşıldığından, giriş atıksuyunda çökelebilen maddelerin ve askıda katı maddelerin bulunması istenmez. Tıkanmaları önlemek için gaz ile muamele etmek, ekstradan maliyet getirmektedir. Eğer kaliteli taşıyıcı materyal kullanılmazsa; diğer anaerobik reaktörlere kıyasla, toplam reaktör hacminde düşük miktarda biyokütle tutulmaktadır. oKM miktarını ve tıkanmaları belirlemek zahmetlidir, bu yüzden de proses kontrolü zahmetli olabilmektedir. İşletmeye alma süreci, diğer anaerobik reaktörlere kıyasla uzundur. Gerçek uygulamalarda, atıksu giriş ve toplama yapıları için, yeterli özelliklere sahip yapısal sistem bulunmamaktadır.

Anaerobik filtre reaktörlerin ya da daha genel olarak; biyokütlenin biyofilm şeklinde tutulduğu reaktörlerin en önemli avantajı; belirli bir atıksuya adaptasyonlarının sağlanabilmesidir. Çamur yaşının, diğer sistemlere kıyasla yüksek olabilmesi de önemli bir avantajdır.

1.3.4.8. Akışkan Yataklı Reaktörler

Akışkan yataklı (FB: Fluidised-Bed-Reactor) reaktörlerde biyokütle, reaktör içerisinde serbest halde hareket eden taşıyıcı materyal üzerinde biyofilm oluşturacak şekilde gelişir ve tutulur. Reaktörler ince uzun yapıda inşa edilirler, yüksek oranda

Her iki reaktörde de taşıyıcı materyal olarak ponza taşı granülleri kullanılmıştır. Akışkan yataklı reaktörlerin diğer anaerobik reaktörlere kıyasla avantaj ve dezavantajları Çizelge 1.22.'de görülmektedir.

Çizelge 1.22. Akışkan Yataklı Reaktörlerin Avantaj ve Dezavantajları (Meyer, 2004)

Avantaj	Dezavantaj
KOI hacimsel yüklemesi 15-35 kg/(m ³ *gün) değerine kadar çıkabilir.	Biyokütlenin sistemde tutulmasını sağlamak zordur. Reaktörün içerisindeki hızın iyi ayarlanması gerekir.
Reaktör içerisindeki akım hızının yüksek olması, biyokütle ve atıksu arasındaki madde değişimini artırır, böylelikle aktivite artar.	Tüm reaktör hacmi göz önüne alındığında, EGSB reaktörlere kıyasla daha az oKM içerirler. Bundan dolayı da, şok yüklemeler gibi ekstrem durumlara karşı daha hassastırlar.
İnce, uzun yapıda inşa edilmelerinden dolayı, yer gereksinimleri azdır.	AKM'ye karşı EGSB reaktörlere kıyasla daha hassastırlar. Mikroorganizmalar, taşıyıcı materyal yerine, atıksu ile gelen AKM üzerinde gelişebilir.
Yüksek oranda yapılan geri devir sayesinde, çok yüksek ya da düşük KOI'li atıksuların arıtımına olanak sağlar. (EGSB reaktörlerde olduğu gibi)	İnce uzun yapı yüzünden, reaktörün her yerindeki pH birbirine eşit olmayabilir. pH'nin reaktör içerisinde farklılık göstermesi, inhibe edici maddelere karşı olan hassasiyeti artırabilir.
Reaktörün üst kısmının küçük çapta olması, sızdırmazlığın sağlanmasında kolaylık sağlar.	Taşıyıcı malzemeler pahalı olabilir. Sistemi akışkan halde tutmak, maliyeti artırır.

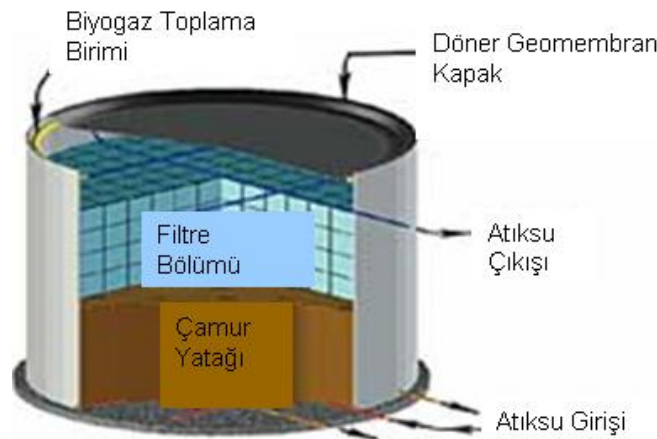
1.3.4.9.Hibrid Reaktörler

Biyokütlenin farklı şekilde çoğaltıldığı sistemlerin, bir araya getirilmesi ile oluşan reaktörlere “Hibrid reaktörler” denilir. Amaç; farklı reaktör şekillerinin olumlu taraflarını bir araya getirmektir. Bu güne kadar geliştirilen hibrid reaktörler aşağıdaki gibidir:

- Tam karışımli anaerobik reaktörlerin, yukarı akışlı olarak UASB reaktörler gibi işletildiği versiyon (UAC: Upflow Anaerobic Contact). Karışım, klasik

karıştırıcılar yerine, reaktör tabanına UASB reaktörlerdeki gibi kısa aralıklarla döşenen ve atıksu girişi ile atıksu geri devrini sağlayan borular yardımıyla yapılmaktadır (Defaur, 1994).

- Tam karışimli yukarı akışlı reaktörlerin üst kısmına bir de hareket eden filtre reaktör eklenmesiyle oluşturulan reaktör tipi: UACF; Upflow Anaerobic Contact Filter (Defaur, 1994).
- Anaerobik filtrele son çökeltim birimi eklenen reaktörler.
- Pelet şeklindeki biyokütle ile işletilen anaerobik filtre reaktörler. Anaerobik filtre reaktörün, işletmeye alma aşamasında pelet şeklindeki mikroorganizmalarla aşılmasıyla ortaya çıkmıştır. Boşluk hacmindeki organizmaların çoğu pelet şeklinde kalmıştır (Austermann-Haun, 1992)
- UASB reaktörlerin, üç faz ayırıcısı kısmının üzerine bir de anaerobik filtre eklenmesiyle elde edilen reaktör tipi. İngilizce literatürde “hibrid reaktör” olarak bahsedilen reaktör tipi esas bu reaktörlerdir (Şekil 1.22.). Bu reaktörlerin en önemli avantajı, pelet oluşumunu desteklemeyen atıksularda görülmektedir. Filtre kısmı; biyokütlenin tutularak sisteme geri dönmesinde oldukça etkilidir. Bu kısımda; UASB kısmında arıtılamayan kirleticiler için son arıtma olanağı vardır. Ayrıca çamur yaşı yüksek olduğu için, spesifik kirleticilerin arıtılması mümkün olmaktadır (Elmitwalli, 2000).



Şekil 1.22. Hibrid reaktör şekli (Grant vd., 2002)

1.3.5. İki Kademeli Anaerobik Reaktörler

Bazı durumlarda, anaerobik arıtmayı iki farklı reaktörde gerçekleştirmek daha mantıklı olmaktadır. Tek kademeli anaerobik arıtmada, bütün parçalanma basamakları aynı reaktörde gerçekleşirken; iki kademeli arıtmada, hidroliz ve asit oluşumu ilk reaktörde; asetat ve metan oluşumu ise ikinci bir reaktörde gerçekleşir. Ayırım, arıtmada rol alan bakterilerin yaşaması için gereken optimum koşullar göz önünde bulundurularak yapılmaktadır. Böylelikle sistemin verimi ve arıtma hızı artırılabilir.

Örneğin asit oluşturan bakteriler için optimum pH aralığı 4-6.5 iken; metan bakterileri için bu aralık 6.5-8.2'dir. Asit oluşturan bakteriler, metan oluşturan bakterilere kıyasla daha az hassastırlar ve şok yüklemelere karşı bariyer görevi görürler. Ayrıca, aralarındaki simbiyotik bağdan dolayı, asetat oluşturan bakterilerin, metan bakterileri ile aynı reaktörde bulunmaları gerekmektedir.

İki kademeli arıtma; özellikle kolay parçalananan atıksular için iyi bir alternatif olmaktadır. Zor parçalananan atıksularda (örn., yüksek miktarda selüloz içeren atıksular); başka bir deyişle sistemde uçucu yağ asidi birikiminin söz konusu olmadığı durumlarda, böyle bir ayırma gerek yoktur (Rosenwinkel, 2007).

1.3.6. Türkiye, Almanya ve Dünya Geneline Anaerobik Reaktörlerin Endüstriyel Atıksu Arıtımında Kullanımı

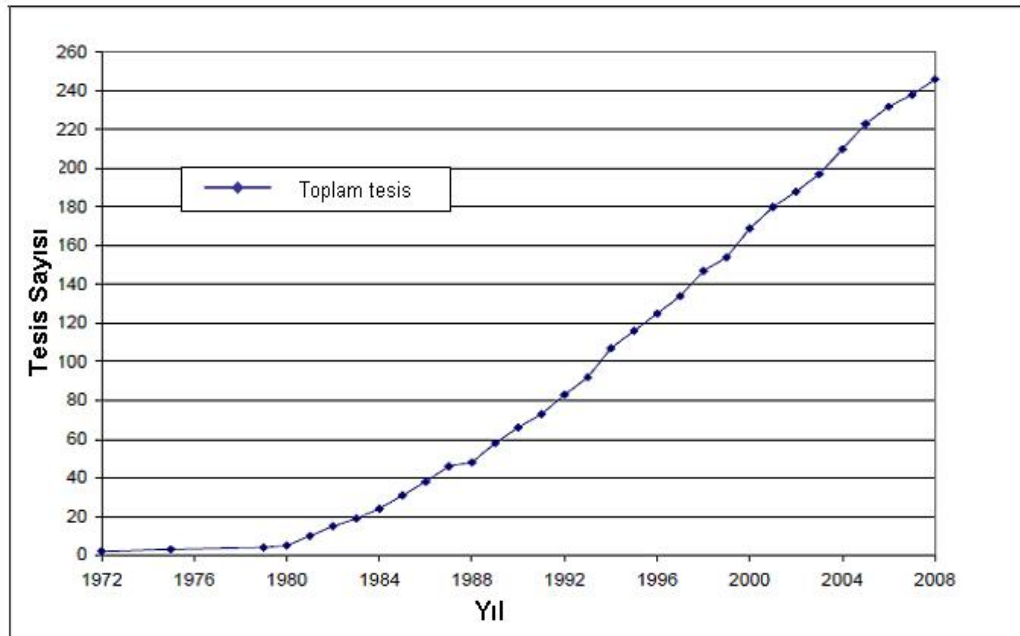
Anaerobik biyoteknolojinin Türkiye'deki ilk endüstriyel uygulamaları 1980'lerde ortaya çıkmaya başlamıştır. 2008 yılı itibarı ile Türkiye'de endüstriyel atıksu arıtımında kullanılan 36 adet anaerobik reaktör bulunmaktadır (Çizelge 1.23.) (Türker, 2008a). Tesislerin, sektörlere göre dağılımına bakıldığında en çok uygulamanın gıda endüstrisinde olduğu görülmektedir. Gıda dışındaki uygulamalar; kimya, selüloz, kağıt ve tekstil şeklinde sıralanmaktadır. Kimya sektöründe sadece bir tesis mevcuttur. Reaktörlerin beşi termofilik sıcaklık aralığında, geri kalanı mezofilik sıcaklık bölgesinde işletilmektedir. En çok tercih edilen reaktör tipi UASB reaktördür, fakat bununla birlikte 2 adet anaerobik filtre (AF) ve 5 adet tam karışım

geri devirli reaktör ile 6 adet EGSB reaktör bulunmaktadır (Türker, 2008 b). Tesislerin çoğu 1997 yılı ve daha sonrasında inşa edilmiştir. Özetle, Türkiye’de endüstriyel atıksu arıtımı alanında anaerobik teknolojiye olan ilginin arttığı; özellikle pelet şeklindeki biyokütle ile arıtım yapan reaktörlere eğilim olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 1.23. Türkiye’de endüstriyel atıksu arıtımında kullanılan anaerobik reaktörler ve sektörlere göre dağılımı (Türker, 2008’den değiştirilmiş)

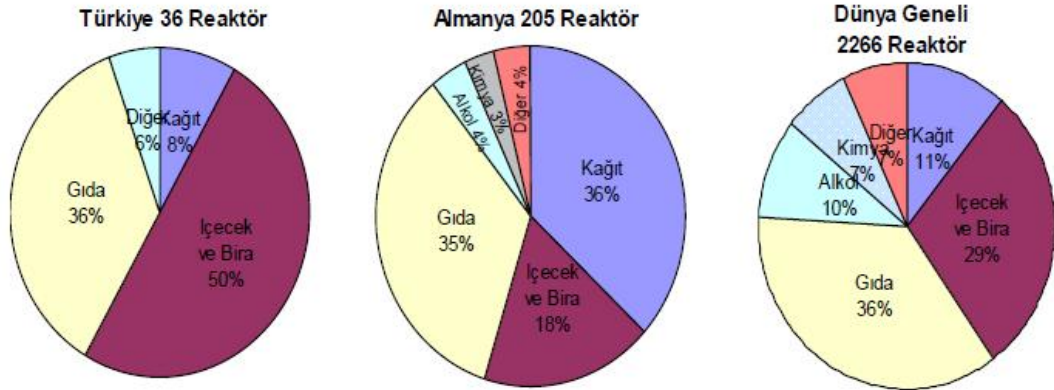
Sektör	Yapım Yılı	Reaktör Tipi
Tekstil	1988	UASB
Kağıt	1991	CP
Kağıt	2000	EGSB
Kağıt	1999	CP
Maya	1994	
Maya	1984	UASB
Maya	1991	UASB
Maya	1988	UASB
Patates	1998	UASB
Patates	1997	UASB
Süt		UASB
Süt		UASB
Süt		UASB
Bira	1998	EGSB
Bira	1994	UASB
Bira	2000	EGSB
Bira	2000	EGSB
Bira	1997	UASB
Alkol	2000	UASB
Alkol	1992	UASB
Alkol	1993	UASB
Alkol		UASB
Alkol		CP
Alkol		CP
Suma (anasonsuz rakı)	1997	UASB
Suma		UASB
Suma		UASB
Suma		UASB
Dondurma	1993	AF
Sentetik Elyaf	1999	EGSB
Mısır Nişastası	1998	EGSB
Gıda	2002	AF
Gıda	2000	UASB
Şeker	2000	
Şeker (2 adet)	2004	

Almanya’da 2008 yılına kadar, endüstriyel atıksu arıtımında kullanılmak amacıyla toplam 250 adet anaerobik reaktör inşa edilmiştir. Bunlardan 13 tanesi fabrika kapandığı, 9 tanesi yüksek azot içeriğinden dolayı problemle karşılaştığı, bir kısmı da işletmeye alma devresinde sık sık problemlerle karşılaştığı için devre dışı bırakılmıştır (Austermann- Haun ve Witte, 2010). 2008 yılı itibari ile çalışır durumda olan 205 adet reaktör bulunmaktadır. Çalışır durumdaki reaktörlerin 72 tanesi kağıt, 20 tanesi şeker ve 26 tanesi bira sektöründe bulunmaktadır. Şekil 1.23.’de son 20 yılda, Almanya genelinde endüstriyel atıksu arıtımı için inşa edilen reaktörlerdeki artış görülmektedir.



Şekil 1.23. Almanya’da anaerobik reaktör sayısındaki son 20 yıldaki artış (Austermann-Haun, 2008)

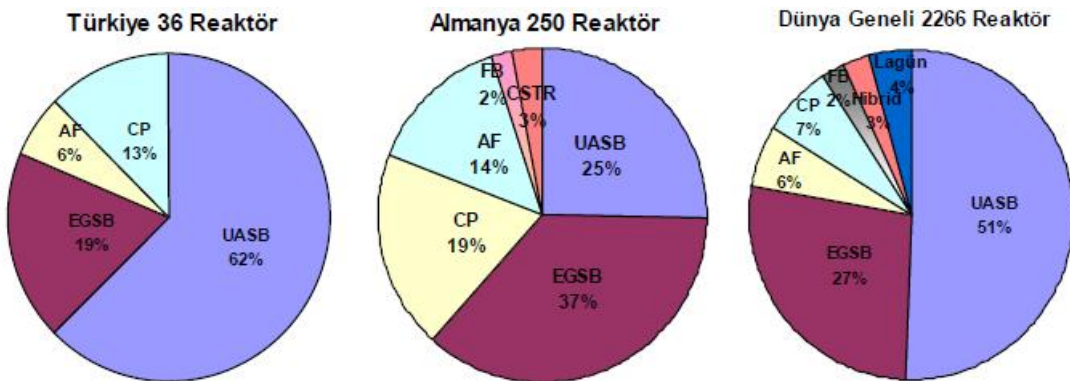
2007 yılı itibari ile dünya genelinde anaerobik reaktör imalatçılarının inşa ettiği 2266 adet anaerobik reaktör bulunmaktadır. Ayrıca, kullanıcıların kendi imkânları ile inşa ettikleri 500 adet anaerobik reaktör bulunmaktadır (van Lier, 2007). Şekil 1.24.’de Türkiye, Almanya ve dünya genelinde kullanılan anaerobik reaktörlerin sektörlere göre dağılımı görülmektedir. Şekil 1.24.’den anlaşılabacağı üzere; kağıt, gıda ve içecek sanayisinde anaerobik reaktörlere eğilim vardır.



Şekil 1.24. Anaerobik reaktörlerin sektörlere göre dağılımı (Türkiye: Türker, 2008; Almanya ve Dünya Geneli: Austermann-Haun ve Witte, 2010)

Endüstriyel atıksu arıtımında kullanılan anaerobik reaktörlerin, reaktör şekline göre dağılımları incelendiğinde (Şekil 1.25); Türkiye, Almanya ve dünya genelinde, pelet şeklindeki biyokütle ile çalışan reaktörlerin baskın olduğu açıkça görülmektedir.

Dünya genelinde, son 4 yılda inşa edilen reaktörlerin %55'i EGSB, %34'ü ise UASB reaktörlerdir. Almanya'da son 6 yılda kullanıma açılan reaktörlerin ise %77'si EGSB, % 13'ü de UASB'dir (Austermann-Haun ve Witte, 2010). Türkiye'de ise mevcut reaktörlerin %81'ini EGSB ve UASB reaktörler oluşturmaktadır.



Şekil 1.25. Anaerobik reaktörlerin şekillerine göre dağılımı (Türkiye: Türker, 2008; Almanya ve Dünya Geneli: Austermann-Haun ve Witte, 2010)

1.3.7. Pelet Oluşumunun Esasları

Dünya genelinde endüstriyel atıksuların anaerobik arıtımı incelendiğinde, son yıllarda pelet şeklindeki biyokütle ile çalıştırılan reaktörlere büyük bir eğilim olduğu görülmektedir. Bu sebeple, bu bölümde pelet oluşumunun esaslarına ve bu süreci etkileyen faktörlere değinilecektir.

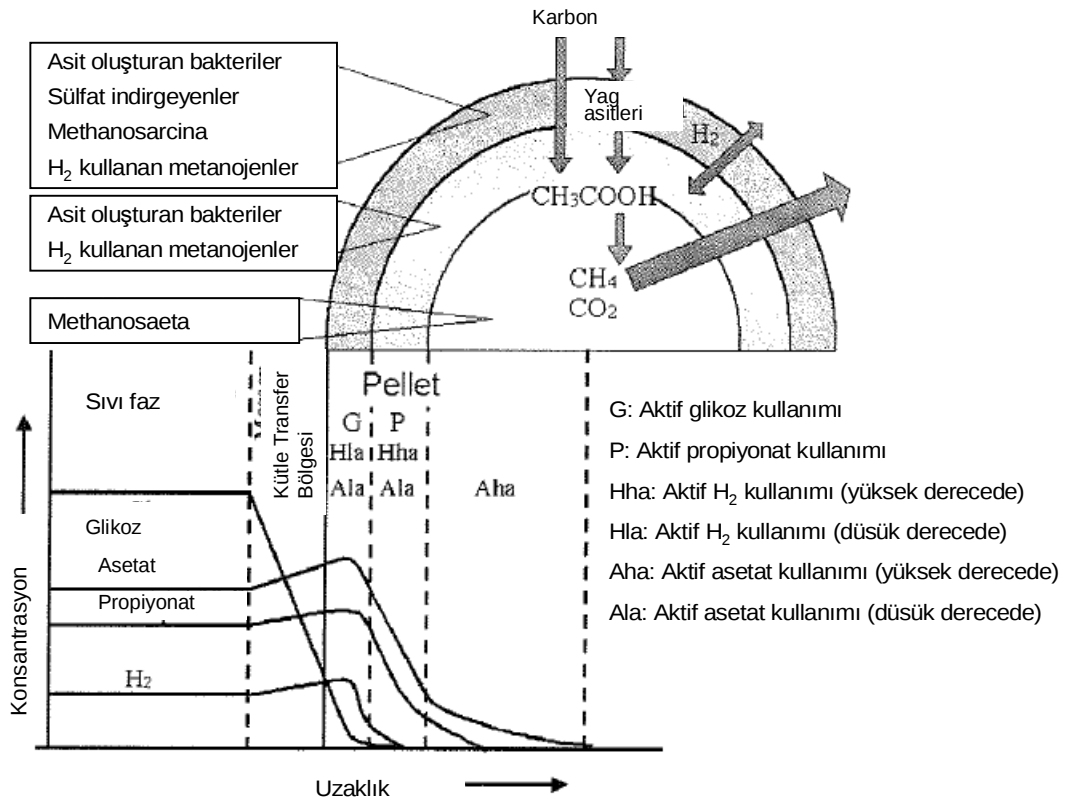
Klasik aerobik arıtma tesislerinden bilindiği üzere, çoğu mikroorganizmalar adezyon kuvvetinin etkisi ile floklar oluşturma ya da yüzeylerde tutunma eğilimindedirler. İlk defa 1973 yılında Hollanda- Breda'da bir şeker fabrikasında, pilot ölçekli işletilen bir anaerobik reaktörde, flok şeklindeki aşı çamurunun 2-3 cm büyüklüğünde peletler (granüller) haline geldiği görülmüştür. Oluşan bu peletlerin sağlam yapılı, iyi derecede çökelebilen ve yüksek derecede aktif oldukları gözlenmiştir (Lettinga, 1980).

Bazı bakteriler, sağladığı avantajlarından dolayı tercihen pelet oluşturma eğilimindedirler. Yakın mesafede durmak, bazı bakteriler için gereken simbiyotik yaşam koşullarını optimum ölçüde sağlamaktadır. Difüzyon farkının azalmasından dolayı, açığa çıkan enerji etkili biçimde kullanılabilir. Peletin iç kısımlarında yer alan bakteriler, ekstrem çevre koşullarından (ekstrem pH veya substrat konsantrasyonu) korunabilmektedirler.

Peletlerin sağladıkları en önemli avantaj, iyi çökebilme ve m^3 başına düşen bakteri yoğunluğunun artmasıdır. Bu sayede hacimsel yükleme değerleri büyük ölçüde arttırılabilmektedir. Normal tam karışimli geri devirli reaktörlerde biyokütle konsantrasyonu 5-10 kg oKM/ m^3 iken; pelet şeklindeki organizmalarla işletilen reaktörlerin çamur yatağı kısımlarında bu oran 50-80 kg oKM/ m^3 olabilmektedir.

Peletler aşı çamuruna, substrata, reaktörün işletme şekline ve işletmede kalma süresine bağlı olarak, farklı yapı ve özellikler gösterirler. Peletler hakkında karar verirken dikkat edilen en önemli özellikler şu şekildedir (Hulshof Pol, 1989):

- Spesifik metan aktivitesi
- Peletin sağlamlığı
- Çökelme özellikleri
- Yoğunluk ve porozite
- Tane büyüklüğünün dağılımı
- Mikroorganizmaların bileşimi ve egzo- polimer içeriği
- Anorganik madde yüzdesi ve içeriği



Şekil 1.26. Peletin şematik yapısı (Guiot vd., 1991)

Peletin dış kısmında ağırlıklı olarak asit oluşumundan sorumlu bakteriler bulunmaktadır (Şekil 1.26.). Ancak sülfat indirgeyen, metan oluşturan bakteriler gibi diğer bakterilere de az da olsa rastlanmaktadır. Metan bakterilerinden, asetatı metan üreten *Methanosarcina*'ya burada rastlamak mümkündür.

Bir alt tabaka, azalan glikoz konsantrasyonundan dolayı, asit oluşumu safhasının hız belirleyen basamak olduğu kısımda başlar. Burada asetat üreten

bakteriler ile H_2 kullanan bakteriler bulunmaktadır. Bu kısım bir nevi pH dengeleyici kısım olarak çalışmaktadır.

En iç kısımda ise, ağırlıklı olarak asetattan metan üreten *Methanosaeta* bulunmaktadır. Bu kısım büyük miktarda yarıklar ve boş hacim ihtiva etmektedir. Bu boşluklar sayesinde 4 mm genişliğinde bir peletin iç kısmında bile aktivite devam edebilmektedir. Bu açıklıklar, *Methanosaeta'nin* iplikli yapısından, oluşan biyogazdan ve bakterilerin otolizinden (hücrenin kendini sindirerek parçalanması) dolayı oluşmaktadır.

Bu tarz biyolojik yapılar; yapılarında yer alan bütün mikroorganizmaların yaşaması için optimum koşulları yaratırlar.

Pelet yapısı her ne kadar kendiliğinden oluşsa da; bu yapının sağlıklı bir şekilde işlemlerini sağlayabilmek için bazı koşulların sağlanması gerekir. Bu koşullar:

- Substratın özellikleri, substratın hazırlanması: atıksuyun, fazla miktarda AKM içermesi istenmez. Fazla miktardaki AKM, reaktörde birikerek peletlerin yerini alma eğilimindedir. Girişteki KOI konsantrasyonunun 10000 mg/L'yi geçmesi istenmez. Kaliteli granüller daha ziyade düşük KOI içeriklerinde gerçekleşirler, bu sebeple reaktöre atıksu geri devri yapılması gerekebilir (Hulshof Pol, 1989).
- Asit oluşumu safhası: Asit oluşumundan sorumlu bakteriler, pelet yapısı oluşturmada vazgeçilmez öneme sahiptirler. Henüz asit oluşumunu tamamlamamış atıksularla beslenen mikroorganizmalar daha iyi pelet oluştururlar. Asit oluşturan bakteriler, kısmen hidrofobik olan metan bakterilerinin etrafında koruma oluştururlar, bu da pelet oluşumunu destekler. Atıksuyun % 30-50 oranında asitleştirilmiş olması (çözülmüş KOI'nin %50'sinin organik asit şeklinde olması), pelet oluşumu için idealdir. Bu yüzden; eğer reaktör iki kademeli olarak inşa edilecekse; ilk kademede asit oluşumunun tamamlanmasına imkan verilmemeli; reaktör diğer koşullar da göz önünde bulundurularak, mümkünse tek kademeli olarak inşa edilmelidir.
- KOI Yükleme: işletmeye alma devresinde, çamur yatağı kısmında asetik asit konsantrasyonunun mümkün olduğu kadar düşük (<200 mg/L) tutulması

gerekir (Lettinga, 1997). Bu sayede, daha iyi pelet oluşturma yeteneğine sahip olan *Methanosaeta*'ların, *Methanosarcina*'lardan daha hızlı gelişmesi hedeflenir. İlk yüklemede toplam KOI'nin %80'i parçalandıktan sonra, yükleme arttırılabilir.

- Hidrolik yıkama ile seleksiyon: Peletlerin reaktörde kalıp, pelet oluşturmamayan hafif organizmaların sistemden yıkanmasını sağlamak için, reaktör içerisinde belirli bir akım hızının sağlanması gerekir. Bu hız, atıksu miktarının yeterli olmadığı zamanlarda, geri devir yapılarak sağlanır.
- Pelet oluşturmamayan organizmaların kontrollü geri devri: Yukarıda sıralanan sebeplerden dolayı, atıksu geri devri kimi zaman %400 oranında olabilmektedir. Bu kadar yüksek geri devirde, pelet oluşturmamayan organizmalar da sisteme geri dönmektedirler. Bunun önüne geçebilmek için, anaerobik reaktörün çıkışından değil de, bir sonraki adımın (örn. Aktif çamur tankı) çıkış suyu geri devir edilebilir.
- Hidrolik bekletme süresinin ayarlanması ile kontrol: Flok şeklinde çamur oluşumundan kaçınmak için, hidrolik bekletme süresinin 10-15 saatten az olması gerekmektedir (Meyer, 2004). Hidrolik bekletme süresi hesaplanırken, geri devir edilen su dikkate alınmaz. Eğer aerobik olarak arıtılmış su geri devir edilecekse, süre daha da kısaltılabilir.
- Kalsiyum: Atıksuda belirli bir miktar kalsiyumun bulunması, pelet oluşumu üzerinde olumlu etkiye sahiptir. Kalsiyum, köprüler oluşturarak pelet oluşumunu destekler, peletleri ağırlaştırarak çökeltme özelliklerini iyileştirir ve metanojenleri harekete geçirmede etkili olur. Ancak belirli bir konsantrasyonun üzerinde (yaklaşık >800 mg/L'den sonra), olumsuz etki gösterir. Genel olarak; çökeltme probleminden dolayı, reaktör içeriğinde kalsiyum konsantrasyonun 200 mg/L'yi geçmesi istenmez. Optimum kalsiyum konsantrasyonu 50-150 mg/L arasındadır.
- Demir: Demir, anaerobik arıtma için önemli iz elementlerden biridir. Bunun yanı sıra, pelet oluşumunda önemli pozitif etkiye sahiptir. Peletlerin stabil ve ağır olmalarını sağlar. Bu yüzden, giriş atıksuyunda, 5-10 mg/L Fe^{+2} konsantrasyonu istenir.

- Hücre dışı polimer maddeler: Hücre dışı polimer maddelerin pelet oluşumu üzerinde önemli pozitif etkileri vardır.
- Amonyum konsantrasyonu: 500 mg/L'nin üzerindeki $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonu, pelet oluşumu üzerinde negatif etki yaratır.

1.3.8. Aerobik ve Anaerobik Arıtma Süreçlerinin Enerji ve İklim Değişimi Açısından Kıyaslanması

İklim değişikliği; nedenleri, olası etkileri ve bunlara karşı alınabilecek önlemler, günümüzün en çok tartışılan konularındandır.

Son 200 yıl içerisinde, iklim değişikliğine neden olan sera gazlarının (CO_2 , CH_4 , N_2O ...) atmosferdeki konsantrasyonları; insanların, başta fosil yakıtları tüketmeleri olmak üzere, diğer zirai ve endüstriyel faaliyetleri sonucu belirgin ölçüde (sırasıyla %30, 145 ve 15 oranında) artmıştır (El-Fadel ve Massoud, 2001).

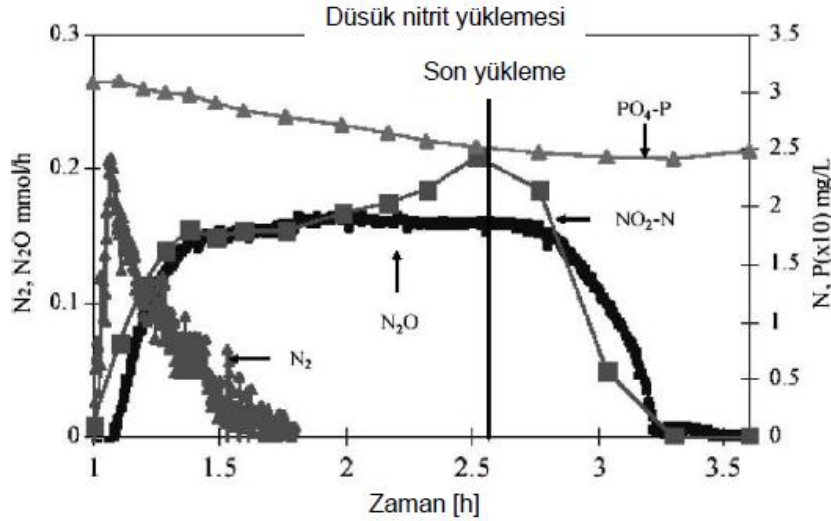
Farklı sera gazlarının, “küresel ısıtma potansiyellerini” (GWP-Global Warming Potentials) ifade edebilmek için, karbondioksit ile kıyaslama yapılır. Bu kıyaslamaya göre CH_4 , CO_2 'ten 21 kat; N_2O ise 310 kat daha tehlikelidir (European Commission, 2001).

CH_4 , CO_2 ve N_2O ; atıksu arıtımı esnasında açığa çıkan sera gazlarındandır. CO_2 , hem aerobik hem de anaerobik parçalanma esnasında oluşur.

CH_4 , anaerobik parçalanma neticesinde oluşur. Bu parçalanma; doğal ortamlarda kontrolsüz olarak veya insan yapımı reaktörlerde (yapay sulak alan, deponi, septik tank, yüksek hızlı anaerobik reaktörler...) kontrollü olarak gerçekleşir. Anaerobik reaktörlerde ortaya çıkan metan, ilk olarak sıvı fazda bulunmaktadır. Reaktörün koşullarına göre, bir kısmı sıvı fazda kalır; bir kısmı ise gaz faza geçer (Foley ve Lant, 2007).

N_2O ise aerobik parçalanma esnasında oluşur. Atıksu arıtma sistemlerinde oluşumu düzenli olarak kontrol edilmez, ancak laboratuvar ortamında yapılan çalışmalarda ölçümleri yapılmakta ve göz ardı edilemeyecek miktarlarda oluştukları ifade edilmektedir (Zeng vd., 2003). Zeng vd., laboratuvar ölçekli kesikli reaktörde

yaptıkları çalışmalarda; reaktöre düşük miktarlarda nitrit yüklemesi yapmışlar ve N_2 ve N_2O 'nun gaz fazda ve NO_2^- 'nin ise sıvı fazda gözlemlendiğini belirtmişlerdir.



Şekil 1.27. Laboratuvar ölçekli kesikli reaktörde N_2O oluşumunun gözlenmesi (Zeng vd., 2003)

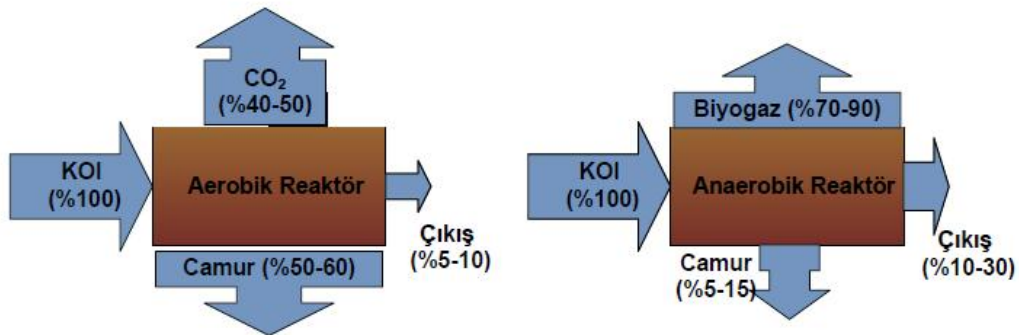
Gerek aerobik, gerekse anaerobik parçalanma neticesinde sera gazlarının ortaya çıkışı; bir kez daha atıksuların arıtılmadan alıcı ortamlara deşarjlarının ne denli tehlikeli olduğunu desteklemektedir. Örneğin, anaerobik parçalanma neticesinde ortaya çıkan metan, karbondioksitten 21 kat daha tehlikelidir ve arıtma tesislerinde kontrollü olarak toplanıp değerlendirilmektedir. Doğal ortamlarda, böyle bir durum söz konusu olmamakta, açığa çıkan metan direk olarak atmosfere verilmektedir.

Aerobik ve anaerobik arıtma sistemleri iklim değişimi açısından kıyaslanırken;

- Arıtma esnasında (havalandırma, transfer, çamur susuzlaştırma gibi işlemler için) kullanılan enerji ve bu enerjinin kaynağı,
- Arıtma işlemi esnasında oluşan sera gazları ve
- Çıkış suyundaki bağlı karbon miktarı dikkate alınmalıdır (Greenfield ve Batstone, 2005).

Yukarıdaki koşullar göz önünde bulundurulduğunda anaerobik arıtmanın, aerobik arıtmaya kıyasla çok önemli iki avantajı bulunmaktadır. Bunlardan biri, arıtma neticesinde oldukça düşük miktarda oluşan arıtma çamurudur. Diğeri ise, yine

arıtma neticesinde oluşan biyogazdır (Şekil 1.28.). Aerobik arıtma neticesinde hem yüksek miktarda çamur oluşmakta, hem de havalandırma için önemli miktarlarda enerji kullanılmaktadır. Oluşan çamurun, transferi ve işlenmesi ise ek bir maliyeti ve de enerji ihtiyacını beraberinde getirmektedir.



Şekil 1.28. Aerobik ve anaerobik sistemlerde, KOI dönüşüm oranları (Chernicharo, 2007)

Anaerobik arıtma neticesinde oluşan biyogazın kullanımı sayesinde, aynı işler için kullanılacak olan fosil enerjiden tasarruf edilmektedir. Bu yüzden biyogaz, iklim değişikliği açısından nötr ya da “klima dostu” olarak kabul edilmektedir (El-Fadel ve Massoud, 2001).

Çakır ve Stenstrom (2005); aerobik ve anaerobik arıtmayı kıyaslamak amacıyla yaptıkları çalışmaların neticesinde, yüksek KOI içeren atıksular için, anaerobik arıtmanın aerobik arıtmaya kıyasla CO₂ üretimi açısından oldukça avantajlı olduğunu belirtmişlerdir. Anaerobik arıtma neticesinde açığa çıkan CO₂ miktarını, “negatif” olarak ifade etmişlerdir. Bunun sebebi, oluşan biyogazın sistemde kullanılarak net enerji ihtiyacını düşürmesidir.

Kıyaslama yapılırken, göz önünde bulundurulması gereken diğer bir faktör de; çıkış suyunda veya atık çamurda bağlı durumda bulunan karbon içeriğidir. Bağlı karbondan kasıt; KOI ya da çözünmüş halde bulunan CO₂ ile CH₄’dur (Greenfield ve Batstone, 2005). Bu durumda, oluşan arıtma çamurunun miktarı ve çıkış suyu kalitesi büyük önem kazanmaktadır. Anaerobik arıtmada, her ne kadar çıkış suyunda aerobik

arıtmaya kıyasla bir miktar fazla KOİ bulursa da, sistemden kazanılan toplam enerji göz önüne alındığında; aerobik arıtma karşısında avantajlı duruma geçmektedir.

Yukarıda sıralanan tüm koşullar için kıyaslama yapıldığında; anaerobik arıtma, endüstriyel atıksu arıtımında; diğer biyolojik arıtma sistemlerine kıyasla, sera gazlarının azaltılması açısından açık bir şekilde lider konumdadır. Bu durum, azot ve fosfor giderimi göz önüne alındığında değişebilmektedir (Greenfield ve Batstone, 2005).

Sonuç olarak; Anaerobik endüstriyel atıksu arıtımının geleneksel aerobik arıtma karşısında en önemli avantajları şu şekilde özetlenebilir (Meyer, 2004):

- Anaerob reaktörler oldukça yüksek KOİ yüklemelerinde (örn.30 kg KOİ/(m³*gün) işletilebilirler ve bu yüzden nispeten düşük reaktör hacmine gereksinim duyarlar.
- Reaktörler, uzun ve ince yapıda inşa edilebileceğinden düşük alana ihtiyaç duyarlar.
- Asit oluşturan bakterilerden kaynaklanan spesifik atık çamur miktarı yaklaşık olarak 0.15 kg UAKM/(kg KOİ) ve metan bakterilerinden kaynaklanan yaklaşık 0.03 kg UAKM/(kg KOİ) olduğundan; aerobik sistemlere kıyasla 3-10 kat arasında daha az atık çamur oluştururlar.
- Oluşan atık çamur, çoktan susuzlaştırılmış ve sistemde uygulanan yüksek çamur yaşından dolayı, iyi stabilize edilmiştir.
- Azalan çamur miktarından dolayı (düşük biyokütle oluşumundan dolayı), çoğu endüstride gerekli olan makro ve mikro nutrient ilavesinin miktarı düşer.
- Reaksiyonlar oksijensiz ortamda gerçekleştiğinden, sistemi havalandırma ihtiyacı kalmaz, bu da enerji ihtiyacını düşürür.
- Organik maddelerin anaerobik parçalanması neticesinde yaklaşık %60-80 arasında metan içeriğine sahip biyogaz oluşur ve bu gaz; yaklaşık 6-8 kWsaat/ m³ enerji değerine sahiptir, termik ve/veya elektrik enerjisi olarak kullanılabilir.
- Toplamda, işletme maliyetleri oldukça düşüktür.

- Reaksiyonlar kapalı ortamda gerçekleştiğinden, koku problemi ortadan kalkar.
- Aerobik yollarla zor parçalanmayan veya hiç parçalanmayan bazı maddeler (örn.: pektin, EDTA, Reaktif boyar maddeler, yüksek klorürlü alifatlar-perkloretilen, aromalar- PCB, pentaklorfenol) anaerobik olarak parçalanabilir.
- Mevsimsel üretim yapan tesisler için uygundur. Anaerobik bakteriler aylarca süren uyku süresinden sonra bir kaç gün içerisinde yeniden aktif hale geçerler.

Ancak bazı açılardan aerobik arıtma karşısında dezavantajları vardır:

- Anaerobik arıtmada genel olarak %65-95 arasında arıtım verimi elde edilir, bu ise bazen alıcı ortama direk deşarja uygun olmayabilir, deşarj standartlarına bağlı olarak, ek bir arıtmayı gerektirebilir.
- Nitrifikasyon ve denitrifikasyon şeklinde gerçekleşebilecek bir azot eliminasyonu mümkün değildir. Anaerobik sistemlerde azot eliminasyonu, sadece az miktarda atık çamur bünyesine geçiş şeklinde mümkündür. Ancak, bu yolla olan N giderimi, düşük seviyelerde kalmaktadır.
- Süreç, birbirini takip eden dört aşamada gerçekleştiğinden yoğun bir proses kontrolünü gerektirir.
- Düşük reaktör hacminden dolayı anaerobik sistemler, özellikle de yüksek hızlı sistemler, düşük tamponlama kapasitesine sahiptirler. Eğer ön bir dengeleme tankı yoksa değişen atıksu koşullarına, çok yüksek yüklemeye ve sıcaklık değişimlerine karşı, oldukça hassas olurlar. Ancak, atıksu geri devri ile bu durum ortadan kaldırılabilir.
- Özellikle taşıyıcı malzeme üzerinde gelişen sistemlerde aerobik sistemlere kıyasla işletmeye alma devresi uzundur.

1.4. Anaerobik Arıtmanın Kinetiği ve Modellemesi

İster aerobik, ister anaerobik arıtma olsun, biyolojik arıtma metotları; doğada kendiliğinden gerçekleşen reaksiyonları, kontrollü olarak, sınırlı bir alan içerisinde gerçekleştirme esasına dayanmaktadır. Biyolojik reaksiyonları kontrol altına alarak, hızlarını arttırabilmek için ise, işleyiş prensiplerini detaylı olarak anlamak gerekir. Hangi reaksiyonun hangi organizma tarafından, hangi koşullar altında gerçekleştiğini bilmek; arıtma verimini arttırmaya yönelik atılacak ilk adımı oluşturur. Arıtma verimini arttırabilmek için; farklı reaktör konfigürasyonları, farklı yüklemeler, çeşitli iz elementlerin farklı dozlarda ilavesi, sıcaklık ayarları gibi düzenlemelere ihtiyaç duyulur. Pratik olarak; substrata, reaktör konfigürasyonuna ve çevresel koşullara bağlı özelliklerin arıtma verimine etkisi genel olarak açıklandıktan sonra; daha ileriki, verimi arttırmaya yönelik detay çalışmaları modelleme yapılarak belirlenebilir. Böylelikle; zaman ihtiyacı ve laboratuvar masrafları en aza indirilmiş olur. Hangi tür olursa olsun, atıksuyun özelliği belirlendikten sonra, detaylı olarak oluşturulmuş bir model mevcutsa; en uygun işletme koşulları ve neticesinde sağlanabilecek arıtma verimi bilgisayar ortamında belirlenebilir.

Anaerobik arıtmanın modellemesine ilk olarak 1970lerde, anaerobik sistemlerin dizayn ve verimliliğinin arttırılmasına duyulan ihtiyaç neticesinde başlanmıştır. O zamanlar sadece anaerobik arıtmanın kompleks basamakları hakkında değil, sayısal hesaplama alanında da bilgi eksikliği vardı. Bu yüzden oluşturulan ilk modeller, oldukça basitlerdi ve sınırlı sayıda eşitliği içeriyorlardı. Son otuz yılda, bilgisayar bilimi alanında muazzam ilerlemeler kaydedilirken; anaerobik arıtma süreçlerinin özellikleri ve bu süreçleri etkileyen faktörler üzerine oldukça fazla sayıda araştırma yapılmıştır. Yapılan bu araştırmalar ve kaydedilen ilerlemeler neticesinde fazla sayıda, kapsamlı model geliştirilmiştir (Gavala vd., 2003).

Anaerobik arıtma hakkında çıkarılan ilk modellerin; daha ziyade, hız sınırlayan basamağı açıklamaya yönelik oldukları görülmektedir. Hız sınırlayan basamak, kullanılan atıksuyun özelliklerine göre; metan oluşumu ya da hidroliz safhası olmaktadır. Metan oluşumu safhasının, toplam sürecin en hassas adımı olduğu ortaya çıktıktan sonra, modellerin özellikle bu adım üzerinde yoğunlaştıkları görülmektedir.

Ortaya çıkan bu ilk modellerin; bir ya da iki kinetik eşitlik içerdikleri görülmektedir. Ancak daha sonraları, karşılaşılan sorunlara göre; inhibisyon kinetikleri, pH ve gaz fazı dinamikleri de modellere eklenmiştir. Çoğu çalışmada, model oluşturulurken, sentetik atıksu ile çalışıldığı; ancak az sayıda çalışmanın gerçek atıksu ile yapıldığı görülmektedir. Tezde, anaerobik arıtmanın çoğu biyolojik ve fizikokimyasal sürecini kapsayan, günümüzün en popüler anaerobik parçalanma modeli olan ADM1 (Anaerobic Digestion Model-1) kullanılmıştır. ADM1 ile ilgili detaylara “Materyal” kısmında geniş biçimde yer verilmiştir.

En kapsamlı model olan ADM1’den aşağıda sıralanan kolaylıkları sağlaması beklenmektedir (Batstone vd., 2002):

- Gerçek ölçekli reaktörlerin dizaynında, işletmesinde ve optimizasyonunda modelleme çalışmalarının artması
- Proses optimizasyonu ve kontrolünde uygulanacak iyileştirme çalışmalarında, model bulgularının direk uygulanabilir kalitede olması
- İleriki model geliştirme ve doğrulama çalışmaları için temel çıkış noktası olması; böylelikle modelleme bulgularının birbirleri ile kıyaslanabilir ve uyumlu olması
- Araştırma çalışmalarının, endüstride direk kullanımına imkan vermesi

Modellerin temeli, esas olarak kinetik eşitliklere dayanır. Bu sebeple, modellemenin mantığını anlayabilmek için, öncelikle mikrobiyal büyüme kinetiğini anlamak gerekir.

Mikrobiyal Büyüme Kinetiği:

Hücre büyümesi; substratın, solunum (elektron transferi fosforilizasyonu) veya fermentasyon (substrat düzeyinde fosforilizasyon) yoluyla yeni ürünlere dönüşmesi ve bu yolla ATP formunda enerji açığa çıkmasıyla gerçekleşir. Katabolik reaksiyonlar (parçalanma reaksiyonları) neticesinde elde edilen enerji, yeni hücrelerin yapımında ve mevcut hücrelerin yaşamsal faaliyetlerinin devamlılığını sağlamada (anabolizma) kullanılır (Gavala vd., 2003).

Katabolizma	Substrat → Mikrobiyal ürünler+ Enerji
Anabolizma	Substrat+ Enerji → Mikroorganizma
Metabolizma	Substrat → Mikrobiyal ürünler+ Mikroorganizma

Genel olarak mikroorganizmaların metabolizması, ATP üretimi ile doğrudan bağlantılıdır. Tüketilen substrat başına üretilen ATP oranı (Y_{ATP}), **ATP dönüşüm oranı** olarak adlandırılmaktadır. Buna bağlı olarak, **Biyokütle dönüşüm oranı** ve **Ürün dönüşüm oranı** şu şekilde ifade edilebilir:

Biyokütle dönüşüm oranı:

$$Y_{X/S} = \frac{\Delta X}{\Delta S} \quad (1.18.)$$

Ürün dönüşüm oranı:

$$Y_{P/S} = \frac{\Delta P}{\Delta S} \quad (1.19.)$$

Burada;

X: Biyokütle miktarını

S: Substrat miktarını ve

P: Ürün miktarını belirtmektedir.

Anaerobik parçalanmada, aerobik parçalanmaya kıyasla, düşük biyokütle dönüşüm oranı gerçekleşmektedir. Bunun sebebi; anaerobik metabolizmada, düşük enerji (ATP) dönüşüm oranının gözlenmesidir. Anaerobik biyokütle dönüşüm oranı, **0.05- 0.2** [g parçalanmış substrat/ g oluşan biyokütle: gKOI/g oKM] civarındadır. Aynı oran, aerobik parçalanmada **0.5** ve üzerindedir (Gavala vd., 2003).

Bakteriyel büyüme, bir dizi matematiksel eşitlik ile ifade edilebilir:

$$r_x = m(S, X) * X \quad (1.20.)$$

Burada;

r: bakteriyel büyüme değeri [**oKM/gün**],

μ: spesifik mikroorganizma büyüme hızı [**1/gün**].

X: Biyokütle miktarı

Spesifik büyüme hızı ise, **Monod** tarafından aşağıdaki şekilde açıklanmıştır:

$$m = \frac{m_{\max} * S}{K_s + S} \quad (1.21.)$$

Burada;

$\mu_{\max}$: maksimum spesifik büyüme hızını [**1/gün**] ve

K_s : yarı doygunluk sabitini [**mg KOI/L**] ifade eder.

Önceki iki ifade birleştirilirse aşağıdaki formül elde edilir;

$$r_x = \frac{m_{\max} * S}{K_s + S} * X \quad (1.22.)$$

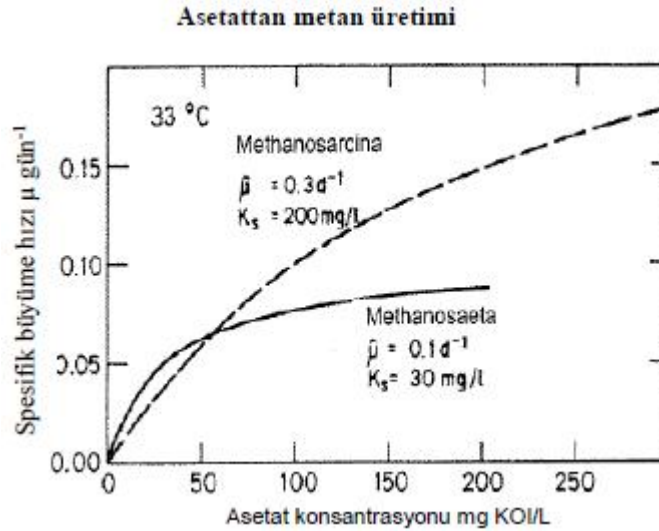
Burada; substrat tüketim değeri r_s , yerine konulursa;

$$\frac{r_x}{r_s} = Y_{x/s} \quad r_s = \frac{1}{Y_{x/s}} * \frac{m_{\max} * S}{K_s + S} * X \quad (1.23.)$$

Maksimum spesifik büyüme hızı; sadece $S \gg K_s$ olduğu durumlarda elde edilebilir. K_s ; maksimum spesifik büyüme hızının yarısının sağlandığı anda, ortamdaki mevcut sınırlayıcı besi maddesinin konsantrasyonudur. Karışık bir kültürde, K_s değeri düşük olan mikroorganizma grubu, daima baskın duruma geçer. Çünkü düşük

substrat konsantrasyonlarında, maksimum büyüme hızının yarısına ulaşmış demektir. Tabi ki bu kural, aynı tür substratı kullanan organizmalar arasında geçerlidir (Gavala vd., 2003).

Bu duruma örnek olarak asetattan metan üreten iki farklı mikroorganizmanın durumu verilebilir. Methanosaeta'nın K_s değeri 30 mg/L iken Methanosarcina'nın K_s değeri 200 mg/L'dir. Yukarıda belirtilen sebepten dolayı, anaerob reaktörlerde Methanosaeta daima baskın durumdadır (Gujer ve Zehnder, 1983). Pelet şeklindeki biyokütle ile endüstriyel atıksu arıtımı yapılan reaktörlerde; peletin iç kısımlarında Methanosaeta'ya rastlanırken, dış kısımlarda Methanosarcina baskın durumdadır (Meyer, 2004).



Şekil 1.29. Asetat kullanan metan bakterilerinin büyüme kinetikleri (Gujer ve Zehnder, 1983)

Ancak Monod eşitliğinde, biyokütlenin konsantrasyonundaki; içsel solunum ve hücre parçalanmasından kaynaklanan azalmalara yer verilmemiştir. McCarty bu faktörleri dikkate alarak, Monod eşitliğini modifiye etmiş ve aşağıdaki eşitlik ortaya çıkarmıştır:

$$r_x = \frac{m_{\text{max}} * S}{K_s + S} * X - b * X \quad (1.24.)$$

Burada b, endojen parçalanma sabitini [**1/gün**] ifade etmektedir.

Genel olarak endojen parçalanma sabiti, maksimum spesifik büyüme hızının %5'i civarındadır. Bununla birlikte, metanojen bakteriler için bu değer nispeten düşüktür (yaklaşık %1) ve anaerobik süreçlerin modellenmesinde göz ardı edilebilir. Substrat konsantrasyonuna bağlı, bakteriyel büyüme değerleri ile ilgili literatürde rastlanan diğer eşitlikler, Çizelge 1.24.'de görülmektedir.

Çizelge 1.24. Bakterilerin spesifik büyüme hızları

Eşitlik	Spesifik büyüme hızı, μ
Contois (Contois, 1959)	$m = \frac{m_{\max} * S}{B * X + S}$
Grau (Grau vd.,1975)	$m = \frac{m_{\max} * S}{S_0}$
Chen ve Hashimoto (Chen ve Hashimoto, 1980)	$m = \frac{m_{\max} * S}{K * S_0 + (1 - K) * S}$

B: Biyokütle konsantrasyonunun yüksek olduğu durumda, biyokütle konsantrasyonuna bağlı yarı doygunluk sabiti

Ancak buradaki eşitlikler, ortamda inhibisyona neden olacak bir maddenin varlığında, bakteriyel büyüme değerini ifade etmekte yeterli değildir. Pek çok faktör anaerobik arıtmayı, özellikle de metan oluşumu aşamasını inhibe edebilir. Uçucu yağ asitleri gibi ara ürünler, hatta substrat olarak kullanılan bileşenler yüksek konsantrasyonlarda inhibisyona neden olabilirler. H_2S , NH_3 , klorlu hidrokarbonlar, aromatik bileşenler, yağ asitleri ve diğer maddelere tutunmuş haldeki ağır metaller; konsantrasyonlarına bağlı olarak, toksik ya da inhibe edici etki gösterebilirler (Gavala vd., 2003).

Anaerobik arıtma alanında “inhibisyon” terimi; arıtmada rol alan bakterilerin kinetik parametrelerinde tersinebilir bir etki yaratılması durumunda kullanılır. İnhibisyona, atıksu bileşiminde bulunan maddeler yol açabileceği gibi, parçalanma esnasında oluşan ara ürünler de yol açabilir. Ara ürünlerin yol açtığı inhibisyon çeşidine “substrat (veya ürün) inhibisyonu” adı verilir. “Toksisite” terimi ise; bakteriler üzerinde tersinmez etkinin görüldüğü durumlarda kullanılır. Bu etki, bakterilerin ölümü ile sonuçlanır.

İnhibisyon, yarışmalı ve yarışmasız inhibisyon olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Anaerobik arıtmada; yarışmasız inhibisyon neticesinde, bakterilerin maksimum büyüme hızları ve bu sebeple maksimum arıtma verimi düşer. Gerçek uygulamalarda, eğer yarışmasız inhibisyona, substrat eksikliği neden oluyorsa ve kısa süreli ise; bu durum, yüksek çamur yaşından dolayı çoğu zaman fark edilmez. bu tarz bir inhibisyon neticesinde, toplam verim düşmez. Örneğin literatürde; bazı durumlarda, $\text{NH}_3\text{-N}$ konsantrasyonundaki belirgin bir artışa rağmen, giderim veriminin bundan etkilenmediği rapor edilmektedir. Bu yüzden, inhibisyon çalışmalarında, bakterilerin maksimum büyüme hızları ve çamur yaşı göz ardı edilmemelidir (Bischofsberger vd., 2005).

Yarışmalı inhibisyona ise, bakteriler tarafından “substrat” olarak algılanan ancak, aslında parçalanamayan, yani substrat olmayan maddeler neden olur. Bu tarz bir inhibisyonda, K_s değeri artar, çıkış suyu kalitesi düşer (Bischofsberger vd., 2005).

Anaerobik modellerde en çok karşılaşılan inhibisyon tipleri, Haldane tarafından bulunan kinetik eşitlikler ile ifade edilebilmektedir. Bu eşitliklerden ilki, yarışmasız inhibisyonu, ikincisi ise yarışmalı inhibisyonu ifade etmekte kullanılır:

$$\mu = \mu_{\max} * \frac{1}{\frac{K_s}{S} + \frac{I}{K_I} + 1} \quad (1.25.)$$

$$\mu = \mu_{\max} * \frac{S}{K_s + S} * \frac{K_I}{K_I + I} \quad (1.26.)$$

Burada K_I inhibisyon sabitini ve I de inhibitör maddenin konsantrasyonunu ifade eder. Haldane'nın yarışmalı inhibisyon eşitliği, çeşitli araştırmacılar tarafından; iyonize olmamış uçucu yağ asitlerinin (bütirat, propiyonat ve asetat) veya toplam uçucu asit konsantrasyonlarının sebep olduğu inhibisyonları ifade etmekte kullanılmıştır. Diğer araştırmalarda ise yarışmasız inhibisyon eşitliği; uçucu yağ asitlerinin veya diğer toksik bileşenlerin (amonyak gibi) neden olduğu inhibisyonu ifade etmekte kullanılmıştır (Gavala vd., 2003).

Bir maddenin toksik ya da inhibisyon etkisi üzerine çalışma yapılırken, o maddenin konsantrasyonu ve bakterilerin bu etkiye maruz kalma sürelerine dikkat edilmelidir. Genel olarak oksijen, kükürtlü bileşenler, organik asitler, nitrat- ve amonyum azotu, ağır metaller, dezenfeksiyon maddeleri, siyanür, biyositler ve klorlu hidrokarbonlar; anaerobik arıtma üzerinde inhibe edici ya da toksik etki gösterirler.

1.5. Anaerobik Parçalanabilirliğin Biyolojik Metotlarla Belirlenmesi

Gerek evsel, gerekse endüstriyel atıksuların anaerobik arıtımı söz konusu olduğunda, öncelikle atıksuyun kapsamlı fiziksel ve kimyasal analizinin yapılması gerekir. Özellikle endüstriyel atıksular için; anaerobik arıtmayı inhibe edebileceği düşünülen maddelerin mevcudiyeti ve bunların konsantrasyonlarının belirlenmesi zaruridir. Ancak bütün bu analizler yapılsa dahi; biyolojik metotlarla anaerobik parçalanabilirlik analizlerinin (anaerobik kesikli testlerin) yapılması gerekir. Bu kesikli testler sayesinde, atıksuyun anaerobik arıtmaya uygun olup olmadığı, hangi yüklemelerde arıtma yapılabileceği ve parçalanmanın ne kadar sürede gerçekleşeceği belirlenebilir. Eğer mevcut bir tesis varsa; gerekli düzenlemelerle, arıtma veriminin artırılıp arttırılamayacağı yine anaerobik kesikli testler vasıtasıyla belirlenebilir.

Anaerobik kesikli testler vasıtasıyla; en genel anlamda ifade edilirse, belirli bir substrattan ne kadar sürede, ne kadar biyogaz elde edileceği ve oluşan bu biyogazın kompozisyonu belirlenir.

Son yıllarda, yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgi önemli ölçüde artmıştır. Anaerobik parçalanma neticesinde oluşan biyogaz, yenilenebilir enerji sınıfına dahil edilmektedir ve hem elektrik enerjisi olarak, hem ısı enerjisi şeklinde hem de araçlarda yakıt olarak kullanılabilir. Enerji üretiminden ayrı olarak, başka bir açıdan, anaerobik parçalanma organik atık ve atıksu arıtımında başarıyla uygulanan biyoteknolojik bir metottur. Arazi kullanımı ve katı atık bertarafı konusundaki güncel ulusal düzenlemeler ve diğer politikalar; anaerobik parçalanmaya olan ilgiyi bir kere daha arttırmıştır. Örneğin Avrupa Birliği üyeleri; deponi alanlarında bertaraf edilen organik katı atık miktarını 2016 yılına kadar, %65 oranında azaltma konusunda anlaşma sağlamışlardır (CD 1999/31/EC).

Anaerobik arıtmaya (ya da parçalanmaya) olan ilginin bu denli artmasının neticesinde; gelişen yeni reaktör teknolojilerinin yanı sıra, modelleme ve anaerobik kesikli testlere olan ilgi de önemli ölçüde artmıştır.

Günümüzde, dünyada uygulanmakta olan pek çok anaerobik kesikli test prosedürü bulunmaktadır; ancak henüz dünya genelinde kullanılan standart bir model bulunmamaktadır. Uygulanan metotlarda; numune hazırlanması, biyogaz ve bileşiminin ölçülmesi ve inkübasyon gibi teknik konularda farklılıklar görülmektedir, bu farklılıklar neticesinde, test sonuçlarını karşılaştırmak güçleşmektedir.

Bu sebeple; 2001 yılında Antwerp'te düzenlenen AD (Anaerobic Digestion: Anaerobik Parçalanma) konferansında; anaerobik parçalanma, aktivite ve inhibisyon (ABAI: **A**naerobic **B**iodegradation, **A**ctivity and **I**nhibition) konuları hakkında dünya genelinde, standart bir test prosedürü hazırlamak amacıyla, bir çalışma grubu oluşturulması kararlaştırılmıştır. Grup, 2002 ve 2006 yıllarında iki defa bir araya gelerek, mevcut kesikli test yöntemleri hakkında incelemelerde bulunmuştur. Ancak, anaerobik parçalanmanın oldukça karmaşık bir süreç olması dolayısıyla; böyle bir konuda dünya çapında kabul görececek bir standart oluşturmanın oldukça fazla zamana ve emeğe ihtiyaç duyduğuna karar vermişlerdir. Bu sebeple, eğer bir standart oluşturulacaksa, özellikle bu konu için finanse edilmiş projelere ihtiyaç duyulduğu sonucuna varmışlardır (Angelidaki vd, 2006).

Günümüzde dünya genelinde uygulanmakta olan anaerobik kesikli testler, amaçlarına göre 4 gruba ayrılabilirler:

- Anaerobik parçalanabilirlik testleri
- Aktivite testleri
- İnhibisyon testleri
- Arıtma çamuru stabilite testleri

1.5.1. Parçalanabilirlik Testleri

Parçalanabilirlik testleri; bir organik atığın ya da atıksuyun; anaerobik olarak parçalanıp parçalanmadığını, eğer parçalanabiliyorsa hangi hızla parçalandığını ve oluşan nihai metan miktarını belirlemek amacı ile yapılırlar.

Mevcut metotlar; ürün oluşumunun ölçülmesi esasına dayanırlar. Ürün, gaz fazında oluşan biyogaz veya sıvı fazda oluşan uçucu yağ asidi gibi maddelerdir. Literatürde karşılaşılan çoğu metot, oluşan biyogazın ölçülmesi esasına dayanmaktadır. Gaz oluşumu, ya sabit hacimde basınç değişiminin ölçülmesi (manometrik metot) ile ya da sabit basınçta oluşan gaz hacminin (hacimsel metot) ölçülmesi ile belirlenir. Gaz kromatografisi ile de test sonunda veya test süresince oluşan gazın bileşimi ölçülür.

Ayrıca, oluşan CO₂'in asidik bir çözeltide tutulması vasıtasıyla, sadece oluşan metan miktarı da ölçülebilir. Ancak bu yöntemde, oluşan toplam biyogaz miktarı bilinmemektedir.

Parçalanabilirlik, ürün oluşumunun ölçülmesinin dışında, substratın gideriminin ölçülmesi yoluyla da belirlenebilir. Substrat giderimi; kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), çözünmüş organik karbon (ÇOK), organik katı madde (oKM) ya da kullanılan substratın direk analizi ile belirlenebilir. Bu tarz parçalanabilirlik testleri daha ziyade, plastik maddeler gibi doğada kendiliğinden parçalanarak yok olması zor olan maddeler için, ya da tehlikeli kimyasal maddeler için yapılır.

1.5.2. Aktivite testleri

Aktivite testleri; işletmeye alınacak bir reaktör için aşı çamuru seçiminde, çamurdaki aktivite değişimlerini takip etmede, herhangi bir çamura yapılabilecek maksimum organik yükleme miktarını belirlemede ve kinetik parametrelerin belirlenmesinde kullanılırlar. Bunlardan başka; herhangi bir reaktörün olağan performansını takip etmek amacıyla, mevcut biyokütlenin bileşimini ve de hangi grubun aktif durumda olduğunu belirlemede aktivite testlerinden yararlanılır.

Bir anaerobik çamurda, hangi mikroorganizma grubunun olduğunu mikrobiyolojik sayım yöntemleriyle belirlemek, o grubun mevcudiyetini kanıtlar; ancak aktif olup olmadıklarını belirlemek için mutlaka aktivite testleri yapmak gerekmektedir.

Aşı çamurunun kalitesi, anaerobik reaktörün işletmeye alma devresinin ne şekilde yürütüleceğine karar vermede oldukça önemlidir. Aktivite testlerinin

sonuçlarından yararlanılarak, organik yükleme değeri arttırılıp azaltılabilir. Bu sayede stabil işletme koşulları elde edilir.

Özellikle spesifik metanojenik aktivite testleri (Specific Methanogenic Activity: SMA) sayesinde, en hassas grup olan metanojen bakterilerin performansları belirlenir. Böylelikle, reaktöre ne kadar yükleme yapılabileceği, mevcut yükleme değerlerinde uçucu yağ asidi (Volatile Fatty Acids: VFAs) birikmesi gibi sorunlarla karşılaşılıp karşılaşılamayacağı önceden tahmin edilebilir.

Reaktörün kararlı hal dışında işletilmesinin gerektiği durumlarda, örneğin şok yüklemelerin yapılmasının kaçınılmaz olduğu durumlarda, kısa sürede sonuç alınan ve her basamağın aktivitesinin belirlendiği testlerden faydalanmak oldukça yararlıdır. Böyle olağan dışı durumlarda, hangi adımın hız sınırlayacağını bilmek, reaktörü zarar almadan işletebilmek açısından gereklidir.

Farklı trofik grupların aktivitelerini belirlemek amacı ile farklı model substratlar kullanılır (Çizelge 1.25.).

Çizelge 1.25. Aktivite testlerinde kullanılan model substratlar (Angelidaki vd, 2006)

Popülasyon	Substrat
Hidrolik	Selüloz
Asidojenik	Glikoz
Proteolitik	Kazein
Asetojenik	Propiyonik asit Bütirik asit
Asetiklastik Metanojen	Asetik asit
Hidrojenotrofik M.	H ₂ /CO ₂ karışımı (%80/20 oranında)

1.5.3. İnhibisyon Testleri

İnhibitör maddelere özellikle endüstriyel atıksularda rastlama olasılığı oldukça yüksektir. İnhibisyona yol açan maddeler 3 grupta incelenebilir. Bunlardan ilki, normalde metanojen bakteriler için substrat olan maddelerdir. Uçucu yağ asitleri, H₂ ve metanolden oluşan bu grup, belirli bir konsantrasyonun üzerinde inhibe edici etki gösterir ve “metabolik inhibitörler” olarak adlandırılırlar.

İkinci grup “*fizyolojik inhibitörlerdir*”. Toprak alkali metaller ile amonyum, sülfat ve sülfid bu grupta ele alınır. Bu tarz inhibitör maddeler incelenirken, reaktör içeriğindeki ortam koşulları (pH, sıcaklık gibi) mutlaka göz önünde bulundurulmalıdır.

Üçüncü grup inhibitörler, biyokütle üzerinde öldürücü etkiye sahiptirler, “*biyosit inhibitörler*” olarak adlandırılırlar. Bu grubun tipik örnekleri ksenobiyotikler, BTEX (aromatik hidrokarbonlardan **benzol**, **toluol**, **etil benzol** ve **ksilol**), klorlu hidrokarbonlar, antibiyotikler ve insan yapımı kimyasallardır (Angelidaki vd, 2006).

Birinci ve büyük ölçüde ikinci grubun etkileri geri düzeltilebilir cinstendir. Ancak üçüncü grubun etkisi çoğu zaman geri çevrilemez. Speece’in (1996) tanımına göre, bir ve ikinci grup “inhibitörler”; üçüncü grup ise “toksik maddeler” olarak adlandırılır.

İnhibisyon testlerinde amaç; belirli bir maddenin ya da içeriği tam olarak tanımlanmamış atık(su) örneğinin, anaerobik çamur üzerinde yol açtığı inhibisyonun doğasını ve derecesini anlamaktır. Çamurun, bu inhibitöre adapte edilip edilemeyeceği ve inhibisyona neden olan madde ortadan kalktıktan sonra aktivitenin yeniden düzeltilip düzeltilemeyeceği inhibisyon testleri ile belirlenebilir.

1.5.4. Arıtma Çamuru Stabilite Testleri

Arıtma çamurları, atıksu arıtımı esnasında oluşurlar ve iki gruba ayrılırlar. Bunlardan ilki “ham ya da birincil” çamurdur ve farklı orijinli organik materyallerden oluşur. Diğeri “biyolojik ya da ikincil” çamurdur ve arıtmayı gerçekleştiren karışık çamur kültüründen oluşur.

Arıtma çamurları, yoğunlaştırma, aerobik ve anaerobik parçalama, susuzlaştırma, kurutma ve kireç ile stabilizasyon gibi yöntemlerle muamele edilirler. Bu işlemlerin amacı, çamurun su içeriğini düşürmek, gaz oluşturma potansiyelini (organik madde içeriğini) en aza indirmek ve zararlı organizmalardan arındırmaktır. Stabilizasyon işlemlerinin neticesinde, atık çamurlar daha az kokulu ve

hemen hemen hiç patojen içermeyen bir hale gelirler. Ayrıca, büyük ölçüde azalan hacimlerinden dolayı, kolayca nakil edilebilirler.

Arıtma çamurları yukarıda sıralanan yöntemlerden biri ile muamele edildikten sonra tarım arazilerinde veyahut deponilerde bertaraf edilirler. Bunlardan başka, kompostlama ya da yakma işlemi de uygulanabilir. Günümüzde dünya genelinde en çok başvurulan bertaraf şekli deponidir (Angelidaki vd, 2006). Eğer deponilerde bertaraf edileceklerse, içeriklerindeki organik madde miktarını büyük ölçüde düşürmek gerekir. Çamur stabilite testlerinin esas amacı, arıtma çamurlarının stabilizasyon derecelerini ve neticede deponilerde bertaraf edilip edilemeyeceğini belirlemektir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Anaerobik Kesikli Testler ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Lesteur vd., (2010); katı maddelerin biyogaz üretim potansiyellerini belirlemede kullanılan yöntemleri kıyaslamışlardır. Günümüzde, parçalanabilirliğin belirlenmesinde, en çok anaerobik kesikli testlerden yararlanılmaktadır. Çalışmada, anaerobik kesikli testlerin uzun sürede tamamlandığı (yaklaşık 30 gün), bu sebeple alternatif test metotlarının geliştirilmesi gerektiği ifade edilmiştir. Önerilen test metotlarından biri, klasik aerobik parçalanma testi (BOI_5) olup, anaerobik parçalanabilirlik ile arasında korelasyon olduğu iddia edilmektedir. Çalışmada incelenen bir diğer metot; substratın elemental analizi veya organik bileşenlerinin analizidir. Bu iki yöntem, elde edilebilecek maksimum biyogaz ve metan miktarını hesaplamak için uygundur, ancak parçalanmanın hızı hakkında yalnızca kabaca fikir verebilir. Spektroskopik yöntemler (UV-vis, MIR ve NIR); substratın organik bileşimini belirlemede ve buna dayanarak oluşabilecek biyogaz miktarını tahmin etmede kullanılan diğer yöntemlerdir. Oldukça kısa sürede gerçekleşmektedirler. Yapılan çalışma, endüstriyel atıksular için değerlendirildiğinde; anaerobik kesikli testin diğer metotlar karşısında üstün durumda olduğu sonucuna varılabilir. Anaerobik kesikli testler vasıtasıyla, tahmini miktarlardan çok, niteliksel sonuçlar elde edilmekte ve testler genelde iki hafta içerisinde tamamlanmaktadır. Spektroskopik ya da kimyasal yöntemler ile inhibisyon, adaptasyon ya da maksimum yükleme miktarlarının belirlenmesi mümkün olmamaktadır. Ayrıca, parçalanma hızı ve mikroorganizmaların davranışı en iyi biyolojik yöntemlerle belirlenebilir.

ISI data bankasına göre, biyometan potansiyeli testi (BMP- anaerobik kesikli test olarak da adlandırılabilir) hakkında 1991 yılına kadar yayınlanan makale sayısı sadece 7 tane iken, 2007 yılında bu rakam 70'e çıkmıştır. Bu da anaerobik kesikli teste olan ilginin son zamanlarda ne denli arttığının bir göstergesidir (Angelidaki vd., 2009). Angelidaki vd. (2009), katı maddelerin substrat olarak kullanıldığı anaerobik kesikli testler için yaptıkları çalışmalar neticesinde; bir protokol önermişlerdir. Çalışmalarında, bu zamana kadar ISO bünyesinde yayınlanan farklı anaerobik kesikli

test prosedürlerini göz önünde bulundurmuşlardır. Yayınladıkları test prosedürü incelendiğinde; sadece katı maddeler için değil, sıvı substratlar için de gayet uygulanabilir olduğu ve tezde uygulanan VDI 4630 standardı ile hemen hemen aynı olduğu görülmektedir.

Fritz vd. (2008); herhangi bir substrat için hesaplanan teorik biyogaz ve metan potansiyelinin çoğu zaman gerçekte elde edilebilecekten daha fazla olduğunu belirterek; teorik yollarla hesaplanan değerler ile pratik olarak elde edilebilecek değerler arasında bir ilişki kurulana kadar; anaerobik testlere ihtiyaç olduğunu belirtmişlerdir. Anaerobik testler kesikli olarak yürütülebilecekleri gibi, sürekli besleme ile de yürütülebilirler. Ancak sürekli testler, kesikli testlere kıyasla çok daha fazla zamana, ekipmana ve dikkate ihtiyaç duyarlar. Çalışmalarında; kendi laboratuvarlarında, farklı zaman ve farklı personel tarafından VDI 4630'a göre yürütülen 17 kesikli testin sonuçlarını kıyaslamışlardır. Kesikli testlerde kullanılan çamur, Göttingen, Rostock ve Wahlstedt'deki evsel atıksu arıtma tesislerinden temin edilmiş olup; substrat olarak mikrokristalin selüloz kullanılmıştır. Sonuçlar kıyaslandığında; biyogaz üretim değerinin ortalama $687.3 \text{ L}_N/\text{kg oKM}_{\text{Çamur}}$; standart sapma değerinin ise $35.34 \text{ L}_N/\text{kg oKM}_{\text{Çamur}}$ olduğu görülmüştür.

Qamaruz- Zaman ve Milke (2008); evsel atıksu arıtma tesisinden aldıkları çamur için, farklı bekletme süreleri ve farklı çamur yükleme oranları hakkında bir çalışma yapmışlardır. Anaerobik çamuru kesikli testten önce 1, 4, 7, 10 ve 14 gün hiç bir ekleme yapmadan, testin yürütüleceği sıcaklıkta bekletmişler ve nihayetinde bütün çamur örnekleri ile “temel solunum testi” yürütmüşlerdir. Testin sonunda; 1 gün bekletilen çamurun, diğer çamurlardan daha fazla miktarda metan ürettiğini, 4 ve 7 gün bekletilen çamur arasında çok büyük bir fark olmadığını ve 14 gün bekletilen çamurdan en düşük metan miktarının üretildiğini ifade etmişlerdir. Daha sonra aynı çamurlar ile, aynı miktarlarda substrat yükleme yaparak bir test yürütmüşler ve 7 gün bekletme süresi uygulanan çamurun, daha stabil sonuçlar verdiğini ifade etmişlerdir. Ayrıca, 7 gün bekletilen çamurdan az miktarda metan oluştuğunu ve bu miktarın, substrattan oluşan metan miktarı yanında önemsiz kaldığını, bu sayede test sonuçlarının yorumlanmasında olumsuz etki yaratmadığını belirtmişlerdir.

VDI 4630'da da çamurun testten önce 7 gün bekletilmesi gerektiği söylenmektedir. Bu sayede, çamurun içerisinde bulunan artık substratların tamamen parçalanarak, kesikli test üzerinde herhangi bir etkide bulunmaları öncelenecektir.

Cho vd., (2005); farklı karıştırma hızlarının ve çamur yükleme değerlerinin SMA testi üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Çalışmada granüler çamur kullanılmış, ancak çamurun ne şekilde kullanıldığı (homojen, sadece granül..) belirtilmemiştir. 0.016-0.52 gKOI_{substrat} / goKM_{çamur} arasında değişen çamur yüklemeleri ile yaptıkları çalışmada; 0.13'ün altındaki yüklemelerin, maksimum SMA değerine ulaşamadıklarını, substratın sınırlayıcı etkiye sahip olduğunu belirtmişlerdir. 0.13 ile 0.52 arasındaki yüklemelerde, benzer SMA değerleri elde etmişlerdir (SMA:0.75 gKOI / goKM*gün). Asetik asit için saf asetik lastik metanojen kültür ile elde edilebilecek maksimum SMA değeri, yaklaşık 6 gKOI / goKM*gün'dür (Kim vd., 1996;Cho vd., 2005). Bu nedenle elde edilen 0.75 gKOI / goKM*gün'lük SMA değeri dikkate alındığında, çamurun yaklaşık %12.5'inin; aktif haldeki asetiklastik metanojenlerden oluştuğu söylenebilir. Daha yüksek yüklemeler ile çalıştıklarında (1.2-12 gKOI_{substrat} / goKM_{çamur}); çamurun belirli bir alıştırma süresinden sonra, harekete geçtiğini, bu sebeple test süresinin uzadığını ifade etmişlerdir. En uygun çamur yükleme değerinin 0.4-0.6 arasında olduğunu belirtmişlerdir. İnceledikleri bir başka parametre, test süresince uygulanan "karıştırma hızıdır". Karıştırma hızı olarak, 100-700 rpm arasında değişen değerler seçmişlerdir. Granüler çamur yapısının, 400 rpm'in altındaki değerlerden etkilenmediği, ancak 400 ve 700 rpm'lik karıştırma hızlarının olumsuz etki yarattığını gözlemlemişlerdir.

Guwy (2004), günümüzde uygulanan, anaerobik parçalanma ve aktivite testi yöntemlerini inceleyen bir çalışma yapmıştır. Çalışmasında; gaz oluşumundaki değişimin incelenmesine dayanan testlerdeki en büyük hata kaynağının CO₂'nin sıvı fazda yüksek orandaki çözünürlüğünün olduğunu belirtmiştir. Bu hata kaynağını ortadan kaldırmak için, üç farklı yöntem olduğunu ifade etmiştir. Bunlardan ilki, testin başlangıcında ve sonunda inorganik karbon ölçümü yapmaktır ki TOK cihazı ile gerçekleştirilen bu ölçümler nispeten pahalıdır. İkincisi; test esnasında basınçtaki değişimleri kaydettikten sonra, biyogazın belirli bir miktarının bırakılması, böylelikle

yüksek basınçtan kaçınılmasıdır. Diğer bir metot da, test sona erdiğinde, şişeye konsantre HCl enjekte etmek, şişedeki basınç değişimini kaydetmek; daha sonra NaOH enjekte ederek, gaz faza gecen CO₂'nin tekrardan tutulmasını sağlamak ve basınçtaki değişimi yeniden ölçmek, bu sayede çözünmüş CO₂ miktarını hesaplamaktır.

Müler vd. (2004); 2004 yılına kadar, Avrupa Birliği başta olmak üzere tüm dünyada anaerobik parçalanma hakkında çıkarılmış standart metotları (ECD, OECD, DIN, ISO, ECOTOC, ASTM, CEN) kıyaslamışlardır. Genel olarak 2002 yılına çıkarılan metotlar, tehlikeli kimyasalların doğada yok olmalarını ve çevreye verdikleri zararın ölçüsünü incelemek amacı ile hazırlanmışlardır. Kıyaslama; testte uygulanan sıcaklık, çevresel koşullar, testin amacı ve kullanılan ekipman göz önüne alınarak yapılmıştır. Kullanılan ekipman bakımından yapılan sınıflandırmada, volumetrik ve manometrik ölçüm yöntemlerinin ağırlık kazandığı görülmektedir. Bu yüzden, bu iki yöntem; testlerde kullanılan materyalin sızdırmazlığı, tekrarlanabilirlik ve hacimsel yöntemlerde kullanılan bariyer çözelti açısından test edilmişlerdir. Yapılan testler neticesinde sızdırmaya karşı en dirençli materyallerin çelik ve viton olduğu; en uygun bariyer çözeltinin ise NaCl-sitrik asit karışımı olduğu belirtilmiştir. Hacimsel ölçüm yöntemlerinin maliyetlerinin daha az olduğu ayrıca belirtilmiştir.

Rozzi ve Remigi (2004); anaerobik koşullar altında, mikrobiyal aktivite ve inhibisyonun belirlenmesinde kullanılan metotları detaylı bir şekilde karşılaştırmışlardır. Bu karşılaştırmaların amacı, günümüzde kullanılan yöntemlerin avantaj ve dezavantajlarını kıyaslamak ve tüm dünyada kabul gören ortak bir prosedür ile test düzeneği geliştirmektir. Aktivite ve inhibisyon kinetiklerinin belirlenmesinin, modelleme açısından oldukça önemli olduğunu belirtmişlerdir. Kullanılan metotlar; direk ve dolaylı metotlar olarak ikiye ayrılmaktadır. Direk metotlar; mikrobiyal aktivite ile doğrudan alakalı olan durumları, fizikokimyasal ya da mikrobiyolojik yöntemlerle ölçme esasına dayanırlar. Direk- fizikokimyasal yöntemler ile substrat ya da ürün miktarındaki değişimler, toplam ya da substrata özel parametreler şeklinde ölçülebilir. Bu tarz ölçümler, çoğu zaman pahalıdır, uzun zamana ve ek ölçümlere ihtiyaç duyarlar. Direk- mikrobiyolojik metotlar

olarak; koenzim F_{420} 'nin ölçümü, ATP ölçümü, dehidrogenaz enziminin ölçümü ve FISH yöntemi sıralanabilir. Mikrobiyolojik yöntemler ile yapılan ölçümlerde, mikroorganizmaların varlığı ispatlanır, ancak aktif durumda olup olmadıkları ispatlanamaz. Dolaylı metotlarla, mikrobiyal aktivitenin ikincil etkileri ölçülür. İkincil etkilere örnek olarak, reaksiyonlar esnasında veya neticesinde pH ve sıcaklıkta gözlenen değişimler verilebilir. Bunlardan başka; spesifik anaerobik yöntemler vardır. Spesifik anaerobik yöntemler, anaerobik kesikli veya sürekli testleri içerir. Mikrobiyolojik parçalanma neticesinde oluşan biyogaz miktarının ve bileşiminin belirlenmesi, spesifik anaerobik yöntemlerin esas amacıdır. Bu sayede çamurun aktivitesi, substratın parçalanabilirliği ve inhibisyon hakkında yorum yapılabilir. Manometrik ve hacimsel olarak iki sınıfta ele alınırlar. Gelecekte aktivite ve inhibisyon çalışmalarında, özellikle spesifik anaerobik yöntemlerden yararlanılacağı, bu yöntemlerin diğer metotlarla destekleneceği ifade edilmiştir. Tezde; aktivite ve inhibisyon çalışmalarında, spesifik anaerobik yöntemlerin her ikisinden de yararlanılmış, sonuçlar ayrıca direk ve dolaylı ölçüm metotları ile desteklenmiştir.

İnce vd. (2003); rakı üretimi yapan bir fabrikanın atıksularının arıtıldığı UASB reaktörden aldıkları çamur ile SMA testi yaparak; sonuçları reaktörün gerçek verileri ile kıyaslamışlardır. En iyi metan üretim verimini, 3000 mg/L asetik asit konsantrasyonunda elde etmişlerdir (376 mLCH₄/goKM*gün). Reaktörün metan üretim veriminin 45 mLCH₄/goKM*gün olduğu hesaplanarak; buradan hareketle reaktörün %12 performansla çalıştığını ifade etmişlerdir. SMA testinde uygulanan asetik asit konsantrasyonu ve belirtilen oKM değeri (2000 mg/L oKM) göz önüne alındığında; oldukça yüksek sayılabilecek organik yükleme değerinde çalıştıkları (1.6 gKOl/goKM), buna rağmen herhangi bir inhibisyonla karşılaşmadıkları görülmektedir.

100-150 mM asetat konsantrasyonunda, sisteme sırasıyla 0.5 ve 0.2 mg/L Ni²⁺ ve Co²⁺ eklenmesiyle, spesifik gaz üretiminin 10 mL/goKM/saat'ten 120 mL/goKM/saate çıktığı gözlenmiştir (Kida vd., 2001).

Jawed ve Tare (1999); laboratuvar ölçekli yukarı akışlı anaerobik reaktörden aldıkları çamur ile anaerobik kesikli testler yürütmüşlerdir. Testlerde substrat olarak

asetik asit ve hurma suyundan yapılan bir tür seker kullanmışlardır. Asetat için elde ettikleri metan üretim değerleri 61.6–125.65 mLCH₄/goKM*gün arasında değişmekte iken; şeker için elde ettikleri değerler 211.4-310.45 arasında değişmektedir. Anaerobik filtre reaktörden çamuru ne şekilde aldıkları tam olarak belirtilmemiştir.

İnce vd. (1995); çapraz akımlı ultrafiltrasyon membranlı anaerobik reaktörün işletmeye alma devresinde, SMA testlerinden yararlanarak, sistem için optimum organik yükleme değerini belirlemişlerdir. Sistem, bir adet tam karışımli anaerobik reaktörden ve harici olarak yerleştirilmiş membrandan oluşmaktadır. Anaerobik reaktörde sırasıyla 1; 0.7 ve 1.5 kg KOI/ m³* gün'lük organik yükleme değerleri ile çalışmışlar ve reaktörün performansını, SMA testlerinin sonuçları ile kıyaslayarak, uygulanan yükleme değerlerini arttırıp azaltmışlardır. Sistemde aşı çamuru olarak, evsel atıksu arıtma tesisinden alınan anaerobik çamur, substrat olarak ise bira sanayi atıksuyu kullanmışlardır. Stabil işletme koşulları sağlandıktan sonra, sistemde elde edilen metan üretim potansiyelinin 50mL CH₄/g oKM*gün olduğunu ifade etmişlerdir. SMA testlerinden elde edilen sonuç, asetiklastik metanojenik bakterilerin performansını ifade etmektedir. Bu sebeple, eğer sonuçlar; gerçek reaktör verileri ile kıyaslanacaksa, reaktörden alınan değerlerin 0.7 ile çarpılması gerekmektedir. Toplam metan üretiminin yaklaşık %70'i asetattan kaynaklanmaktadır.

Muxi vd. (1992); maya fabrikası atıksularını arıtan bir anaerobik lagünden aldıkları çamur ile metanojenik aktivite testleri yürütmüşlerdir. Taze çamur ile yaptıkları testte; asetat ile 0.26 çamur yüklemesinde 390±70 µmol CH₄/g oKM*gün SMA elde etmişlerdir. Temel solunum şişelerinin (sadece çamur içeren) SMA değerini ise 340±40 µmol CH₄/g oKM*gün olarak bulmuşlardır (VDI 4630'a göre; test sonunda oluşan biyogazın ortalama %80'inin substrattan kaynaklanması gerekmektedir). Daha sonra çamuru belirli bir süre (süre belirtilmemiş) bekleterek yaptıkları testte; temel solunum şişesinin SMA değerini 40±5 µmol CH₄/g oKM*gün olarak bulmuşlardır. Bekletilmiş çamur ile daha düşük çamur yüklemesi ile yaptıkları testte ise bir önceki teste kıyasla oldukça yüksek SMA değerleri saptamışlardır (0.1 ve 0.2 çamur yükleme değerleri için sırasıyla 1600±100 ve 1700±100 µmol CH₄/g

oKM*gün). Ancak elde edilen bu değerler bile, yüksek hızlı anaerobik reaktörler için ölçülen SMA değerlerinin oldukça altında (yaklaşık 10 kat) kalmaktadırlar.

Monteggia (1991); SMA testlerinde uygulanabilecek optimum asetik asit konsantrasyonunu 1000–4000 mg/L olarak belirtmiştir.

Fox ve Suidan (1990); iki farklı malzeme ile doldurulmuş; laboratuvar ölçekli genişletilmiş yataklı anaerobik reaktörler ile çalışarak, bu reaktörlerin metan üretim aktivitelerini belirlemişlerdir. Daha sonra reaktörler kararlı haldeyken; reaktörlerin alt, orta ve üst kısımlarından çamur alarak, bu çamurlarla anaerobik kesikli testler yapmışlardır. Laboratuvar ölçekli reaktörlerin SMA'ları ile kesikli testlerden elde edilen SMA sonuçlarını kıyasladıklarında, sonuçların hemen hemen aynı olduğunu belirtmişlerdir. Ancak sadece belirli bir noktadan aldıkları (örn. reaktörün alt kısmından) çamurlarla yaptıkları kesikli testlerin sonuçlarının, reaktörün toplam aktivite değerinden oldukça farklı olduğunu gözlemlemişlerdir. Eğer; reaktör tam karışımli değil ise, çamurun tüm reaktörün aktivitesini yansıtacak şekilde, reaktörün farklı noktalarından alınması gerektiğini ifade etmişlerdir. Sonuç olarak; bu şekilde alınan çamurlarla yapılan kesikli testlerin; kararlı haldeki bir reaktördeki aktivite ile aynı sonuçları vereceğini ifade etmişlerdir.

1984 yılında, farklı organik kimyasalların anaerobik parçalanmasının incelendiği bir çalışmada, anaerobik çamurun testten önce 4 °C'de 4-8 hafta arasında bekletildiği ifade edilmiştir. Çalışmada parçalanabilirliğin yanı sıra; 3 farklı makro-mikro nutrient çözeltisinin anaerobik parçalanma üzerine etkisi de incelenmiştir. Evsel atıksu arıtma tesisinden alınan anaerobik çamurlarda, özellikle K^+ , NH_4^+ ve Co miktarlarının, anaerobik arıtma için gereken miktarın altında olduğu belirtilmiştir. Aynı çalışmada, oksijenin anaerobik parçalanma üzerindeki etkisi de çalışılmış ve bazı şişelere bilinçli olarak O_2 eklenmiştir. Oksijen bulunmayan kontrol şişesinde 17 mL biyogaz üretimi gözlenirken; içerisine 4 mL oksijen eklenen şişede yalnızca 11 mL biyogaz oluşmuştur. Bu çalışmada; gaz fazda ölçülebilecek metan miktarının teorik olarak hesaplananın %95'i; karbondioksitin ise ancak %35'i olabileceği (gazların çözünürlüğünden dolayı); ve bu katsayıların 35 °C için geçerli olduğu ifade edilmiştir (Shelton ve Tiedje, 1984). Bu çalışmada dikkat edilecek önemli bir nokta, testlerin 8 hafta boyunca yürütülmesi ve gaz ölçümünün sadece haftada bir

yapılmasıdır. Günümüzde yapılan çalışmalarda, gaz ölçümü bir kaç saatlik aralıklarla (gelişmiş yöntemlerde bir kaç dakikalık aralıklarla) yapılmakta ve testler en uzun 21 gün sürmektedir. Hatta aktivite testleri 1–6 gün arasında tamamlanmaktadır.

James vd., (1990); Warburg respirometresini modifiye ederek anaerobik kesikli test düzeneği oluşturmuşlardır. Test şişelerinin hacmi 45 ml'dir. Geliştirdikleri bu düzenek ile laboratuvar ölçekli beş farklı UASB reaktörün farklı noktalarından numune alarak; SMA testleri yürütmüşlerdir. Substrat olarak Na-Asetat kullanmışlardır. Uyguladıkları çamur yükleme oranı 0.25-2 g Na-Asetat/g oKMçamur arasında değişmektedir. Çok sayıda yürüttükleri test neticesinde; SMA değerini ortalama 0.2–0.4 LCH₄/g oKMçamur-gün olarak bulmuşlardır. Yüksek çamur yükleme değerlerinde herhangi bir inhibisyonla karşılaşmamışlardır. Ayrıca, reaktörlerin farklı noktalarından alınan çamurların, aktivitelerinin aynı olduğunu ifade etmişlerdir. Son iki ifade, literatürde karşılaşılan diğer sonuçlar ile çelişmektedir.

Birch vd., (1989); kimyasal maddelerin anaerobik parçalanabilirliğinin belirlenebilmesi için en uygun yöntemi bulmak adına bir dizi araştırma yapmışlardır. Araştırmalarında, o zamanki kullanılan test prosedürlerindeki etkin faktörleri; aşı çamuru seçimi ve testten önceki muamelesi, kullanılan test düzeneği, seyreltme suyu (makro-mikro nutrient ilavesi), çözünmüş gaz konsantrasyonu ve substrat-çamur oranı olarak belirlemişler ve bu faktörleri tek tek ele alarak, yeni bir test prosedürü önermişlerdir.

Sadece asetiklastik metanojenlerden oluşan saf kültür ile elde edilebilecek maksimum metan üretim değeri 1000 mLCH₄/g oKM*gün'dür (Valcke ve Verstraete, 1983).

Anaerobik kesikli test hakkında yapılan ilk çalışmalardan biri, Owen vd.'nin (1979) Warburg respirometresinden (bir tür aerobik parçalanma ölçüm cihazı) etkilenecek geliştirdikleri test düzeneği ile yürüttükleri çalışmadır. Çalışmalarında substrat olarak bir tür yosun; aşı çamuru olarak da aktif çamur stabilizasyonunda kullanılan anaerobik reaktörden aldıkları çamur ile kendi laboratuvarlarında bulunan, ağırlıklı olarak selüloz ve hemiselülozlu substratlara aklime edilmiş, iki farklı anaerobik çamur kullanmışlardır. Bu çalışmanın en dikkat çeken noktası; denedikleri

yüksek çamur yüklemesinde, uzunca bir süre hiç gaz oluşumu gözlenmezken; yaklaşık 14 gün sonra aniden parçalanmanın başlaması ve testin sonunda nihai biyogaz değerinin, diğer yüklemelerle hemen hemen aynı noktaya gelmesidir. Gaz üretimindeki ani değişimin sebebinin, substratın bünyesinde bulunan toksinlerin yıkımına mı dayandığı, enzim adaptasyonunun mu sağlandığı, ya da mikroorganizmalar arasında seleksiyon mu olduğu (daha dayanıklı organizmaların baskın duruma geçtiği) açıklanamamıştır.

2.2. Modelleme Çalışmaları

ADM1, 2002 yılında yayınlanıp kullanım imkanı bulduktan sonra, anaerobik arıtma modellemesi alanında daha yeni, kompleks bir model çıkarılmamış; ihtiyaç duyulan yenilikler, ADM1'e eklemeler yapma suretiyle karşılanmıştır (Batsone vd., 2006).

ADM1 hakkında yayınlanan makaleler incelendiğinde, hatalı ya da eksik kısımları tamamlamaya yönelik ilk çalışmaların yerini zamanla uygulamaya yönelik çalışmalara bıraktığı görülmektedir. Uygulamalarda çoğunlukla atık çamur stabilizasyonu ve özellikle son dönemlerde biyogaz üretim tesisi modellemeleri ile karşılaşmaktadır, endüstriyel uygulamalara ise daha az sayıda rastlanmaktadır.

Dereli vd. (2010); afyon alkaloidi üretimi atıksularının laboratuvar ölçekli UASB reaktörle arıtımı ve ADM1 ile modellemesi hakkında çalışmalar yaparak pratikte elde edilen sonuçları, modelleme sonuçları ile kıyaslamışlardır. Modelde her hangi bir modifikasyon yapılmamış, ancak kinetik katsayıların kalibrasyonu yapılmıştır. Modelin, çıkış KOI'si, metan ve biyogaz miktarları ile pH bakımından başarılı tahminlerde bulunduğu ifade edilmiştir.

Aymerich vd. (2010); ADM1'deki parçalanma ve hidroliz aşamalarının kalibrasyonu konusunda çalışmışlardır. Çalışmalarında substrat olarak arıtma çamuru kullanmışlar ve öncelikle çamurun detaylı analizini (KM-oKM, KOI, TKN, Amonyum, pH, alkalinite, uçucu yağ asidi, yağ, karbon, oksijen ve nitrojen) yapmışlardır. İkinci aşamada ise aynı substratla anaerobik kesikli test yürütmüşler ve akabinde ADM1'deki hidrolizle ilgili kinetik katsayıları değiştirerek hangi

katsayının, deney sonuçlarını en iyi şekilde modellediğini belirlemişlerdir. Böylelikle arıtma çamuru stabilizasyonunun modellenmesinde kullanılabilecek hidroliz katsayılarını bulmuşlardır.

Girault vd. (2010); Aymerich vd.'nin çalışmasına benzer bir çalışmayı domuz atıkları ile yürütmüşlerdir. Domuz atıkları ile kesikli ve sürekli testler yürütmüşler ve ADM1'deki parametrelerin kalibrasyonunu kesikli testlerin sonuçlarını göz önünde bulundurularak yapmışlardır. Kalibrasyondan sonra modelin, sürekli testi başarıyla modelleyebildiğini belirtmişlerdir.

ADM1'de biyolojik reaksiyonlardan sorumlu 7 farklı mikroorganizma grubu bulunmaktadır; her mikroorganizma grubu bir tür mikroorganizma tarafından temsil edilmektedir. Ramirez vd. (2009); ADM1'deki her mikroorganizma grubunu 1 yerine 10 farklı tür içerecek şekilde modifiye etmiştir. Yani, klasik ADM1'de örneğin karbonhidratların monosakkaritlere dönüşmesinden bir tür (Xsu) sorumlu iken; ADM1_10'da 10 farklı tür (Xsu(1...10)) bulunmaktadır. Bu sayede, anaerobik parçalanmadaki mikrobiyolojik çeşitliliğin daha iyi ifade edilebileceğini savunmaktadırlar. Çalışmalarında, şarap üretimi atıksularını arıtan, laboratuvar ölçekli bir hibrid reaktörün (UASB+ Filtre reaktör karışımı) sonuçlarını ADM1 ve ADM1_10 ile modelleyerek kıyaslamışlardır. Modelleme sonuçları kıyaslandığında; ADM1_10'un ADM1'e oranla daha başarılı tahminlerde bulunduğunu belirtmişlerdir.

Chen vd. (2009); geleneksel Çin tıbbi atıksularını arıtan laboratuvar ölçekli iki kademeli anaerobik sistemi, ADM1 ile modellemişlerdir. Anaerobik sistem; hidroliz ve asit oluşumu safhalarının gerçekleştiği tam karışimli anaerobik reaktörden ve takiben asetat ve metan oluşumlarının gerçekleştiği UASB reaktörden oluşmaktadır. Simülasyon sonuçları değerlendirildiğinde, modelin UASB için gayet iyi tahminlerde bulunduğu, ancak tam karışimli reaktör için başarısız tahminlerde bulunduğu görülmektedir. Bunun nedeninin, atıksuyun etanol içermesi ve çalışmada ADM1'e etanol ile ilgili fonksiyonların eklenmemesi olduğu belirtilmiştir.

Jeong vd. (2005); ADM'i kullanarak, yaptıkları anaerobik kesikli testleri modellemişlerdir. Substrat olarak glikoz, asetat ve propiyonat, çamur olarak da kendi laboratuvarlarında, glikoz ile beslenen bir reaktörden alınan anaerobik çamuru

kullanmışlardır. Modellemede kolaylık sağlamak adına, mikroorganizma ölümü ile ilgili olan kısımları modelden tamamen çıkarmışlardır. Ayrıca, kullandıkları substrata bağlı olarak modelin çoğu eşitliğini iptal etmişlerdir (örneğin substrat olarak asetat kullanıldığında, asit oluşumu ve hidroliz safhaları modelden çıkartılmıştır). Sonuç olarak, modelin metan oluşumunu ve miktarını gayet başarılı tahmin ettiğini, ancak asetat ve propiyonat miktarlarını farklı bulduğunu ifade etmişlerdir.

Parker (2005); evsel atıksu arıtma tesisi çamurlarının farklı anaerobik yöntemlerle stabilizasyonlarını ADM1 ile modellemiştir. Çalışmasında 4 farklı anaerobik stabilizasyon yöntemini ele almış ve ilgili verileri daha önce yayınlanan makalelerden elde etmiştir. Modelleme sonuçlarının doğru şekilde elde edilebilmesi için, oldukça önemli noktalardan birinin; çamurun parçalanabilen ve parçalanamayan kısmının bilinmesi olduğunu belirtmiştir. Bütün yöntemler için modelin başarılı tahminlerde bulunduğunu, ancak kısa çamur bekletme sürelerinde modelin, uçucu yağ asiti miktarını normalden fazla tahmin ettiğini belirtmiştir. Ayrıca, düşük pH ile ilgili olan inhibisyon fonksiyonlarının, asit kullanan bakterilerin biyokinetik değerleri üzerindeki etkisini olandan fazla tahmin etme eğiliminde olduğunu ifade etmiştir.

Federovich vd. (2003); ADM1'e sülfat indirgenmesi konusunda eklemelerde bulunmuşlardır. ADM1'e H₂S üretmek için, sülfatı elektron alıcısı olarak kullanan dört yeni mikroorganizma grubu eklemiştir. Bu mikroorganizmalar; bütirat-valeratı, propiyonatı, asetatı ve hidrojeni okside etmektedirler. Model, 6 gS/L'nin üzerinde kükürt ile beslenen UASB reaktörler için doğru tahminlerde bulunmaktadır.

Batstone (2006); Federovich vd.'nin önerdiği eklemenin indirgenmiş bir versiyonunun (sadece H₂ kullanan metanojenler ile rekabet halindeki sülfat indirgeyen tek bir tür mikroorganizma grubunun modele eklenmesinin) giriş S:KOI oranı 1:10 ve daha düşük olan atıksular için doğru tahminlerde bulunabileceğini belirtmiştir. Bu oranın daha üstünde, sülfat indirgeyen mikroorganizmalar, uçucu yağ asitlerini okside edeceklerinden, modelin çıkış suyundaki sülfat konsantrasyonunu yanlış tahmin edeceğini ifade etmiştir.

Kleerebezem ve van Lossdrecht (2006); ADM1'in esas olarak katabolik reaksiyonlar dikkate alınarak yazıldığını ifade etmişlerdir. ADM1'de anabolik

reaksiyonlar için gerekli olan karbon, substrattan temin edilmektedir; ancak karbonun sınırlı olduğu durumlarda, mikroorganizmalar bu ihtiyaçlarını karbondioksitten karşılamaktadırlar. Bu durum çoğu mikroorganizma için gerçekçi değildir. Batstone (2006), Kleerebezem ve van Lossdrecht'in bu tespitine karşılık olarak; anaerobik reaktörlerde biyokütle üretiminin çok düşük olduğunu ve çoğu katabolik reaksiyon esnasında CO₂ oluştuğunu, bu sebeple de modelin katabolik reaksiyonları esas almasının genel sistem üzerinde etkisinin göz ardı edilebilecek kadar küçük olduğunu ifade etmiştir. Ancak yine de ADM1'in metabolik ürün oluşumunun değerlendirilmesi amacıyla kullanılacağı durumlarda, Kleerebezem ve van Lossdrecht tarafından önerilen eklemelerin yapılabileceğini belirtmiştir.

Kalfas vd. (2006), zeytinyağı üretimi atıksuları ile beslenen iki farklı laboratuvar ölçekli reaktörün, farklı koşullar altında verdikleri tepkileri incelemişler ve ADM1 ile modelleme yapmışlardır. Reaktörlerin her ikisi de tam karışımli olup, biri termofilik, diğeri mezofilik koşullarda işletilmektedirler. Farklı koşullardan kasıt; reaktörlere atıksu ile birlikte farklı konsantrasyonlarda asetik, propiyonik ve bütirik asit ilavesidir. ADM1'in farklı koşullar için, isabetli tahminlerde bulunduğunu ifade etmişlerdir.

Batstone vd. (2004), anaerobik ardışık kesikli reaktörü, modellemede kullanılmak üzere, parametre tahmini (K_s , k_m) yapmak amacıyla kullanmışlardır. Reaktörün hacmi 5 L olup, atıksu olarak şarap imalatı atıksuyu kullanılmıştır. Atıksuyun KOI'si büyük oranda etanolden kaynaklanmaktadır. Bu sebeple gerçek atıksuyun yanı sıra, asetat ve etanol ile de testler yürütülmüştür. Reaktöre birbiri ardına 4 besleme yapılmış; oluşan gaz miktarı ve pH sürekli olarak ölçülmüş, uçucu yağ asidi konsantrasyonundaki değişim ise 20 defa ölçülmüştür. Daha sonra, ADM1 kullanılarak modelleme yapılmış ve testlerden elde edilen sonuçlar, modelleme bulguları ile kıyaslanmıştır. Modelin en başarılı tahminlerde bulunduğu K_s ve k_m değerleri, atıksu ve etanol için modellemede kullanılabilecek parametreler olarak belirlenmiştir. Çalışmada, ADM1'e etanolü asetata dönüştüren bir mikroorganizma grubu eklenmiştir.

Batstone ve Keller (2003), ADM1'i iki farklı endüstriyel atıksu arıtma tesisi için yaptıkları durum çalışmasında kullanmışlardır. Bunlardan ilki, kâğıt fabrikası

atıksuları ile beslenen bir UASB reaktörde CaCO_3 çökmesini önlemek ve pH'yi düşürmek için asit eklenmesinin, maliyeti ne derecede arttıracak ve çökme probleminin ne derecede üstesinden geleceğini görmek amacıyla yapılmıştır. Diğer ise, jelatin üretimi yapan bir tesisin, katı atıklarını parçalayan anaerobik reaktörün, termofilik koşullarda işletilmesi halinde, mezofilik koşullara kıyasla; amonyum inhibisyonu, gaz üretimi ve stabilite açısından karşılaştırılması yapılmıştır. İlk çalışmada, ADM1'e kalsiyum karbonat çökmesi ile ilgili eşitlikler eklenmiştir. İkinci çalışmada ise ADM1'de herhangi bir adaptasyona gerek kalmamıştır. İlk çalışmada, asit eklenmesinin maliyetinin, sağladığı faydalardan daha yüksek olduğu, böylelikle ekonomik olmadığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca, modelleme açısından önemli bir nokta; ADM1 orijinal haliyle, CaCO_3 çökmesinin eklendiği şekli ile aynı biyogaz üretim değerini hesaplamıştır. İkinci çalışmada, termofilik işletme koşullarının, biyogaz üretiminde %8'lik bir artış sağladığı hesaplanmıştır. Bu artış daha ziyade, artan hidroliz değerinden kaynaklanmaktadır. Termofilik koşullar, amonyum inhibisyonunu düzeltmediği gibi, reaktör stabilitesi üzerinde de hiç bir etki göstermemiştir. Bu sebeple, biyogaz üretiminde küçük bir artış sağlayabilmek için, bütün reaktörü 20 °C fazladan ısıtmak ekonomik değildir. Genel olarak modelin, her iki çalışmada da gayet başarılı tahminler yaptığı belirtilmiştir.

Erşahin vd. (2007); mısır üretimi yapan bir fabrikanın atıksularını arıtan EGSB reaktörün ADM1 ile modellemesini yapmışlardır. Model bulgularını gerçek tesis verileri ile karşılaştırdıklarında; modelin metan üretim miktarını %18, KOI giderim verimini %10 ve pH'daki dalgalanmaları ise %1'lik hata payı ile tahmin ettiğini ifade etmişlerdir. Metanın bu denli hatalı tahmin edilmesinin, en büyük kaynağı, tesiste biyogazın bileşiminin ölçülmemesi, biyogazdaki metan miktarının tahmini olarak hesaplanmasıdır. Bu örnekte de görüldüğü gibi, büyük ölçekli tesislerin modellemesinde en sık karşılaşılan sorun, veri eksikliğidir.

2.3. Genel Olarak Endüstriyel Atıksu Arıtımı Alanında Yapılan Çalışmalar

Bischofsberger vd., (2005); peynir altı sularının anaerobik yollarla parçalanmasının yavaş cereyan ettiğini belirterek, bu atıksular için UASB

reaktörlerin $\sim 6 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{gün})$ yükleme değeri ile planlanması gerektiğini ifade etmişlerdir. Kolay parçalanabilen atıksuların arıtımı için bu değer $\sim 13 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{gün})$ 'dır. Örneğin; patates işleme endüstrisinin atıksularının arıtımı için IC reaktör tasarlanırken hacimsel yükleme değeri yaklaşık $30 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{gün})$ seçilirken, peynir altı atıksuları için $\sim 17.4 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{gün})$ seçilmektedir.

Almanya'da peynir altı sularını arıtan 2 adet büyük ölçekli anaerobik reaktör bulunmaktadır. Bunlardan biri Anaerobik Filtre reaktörken, diğeri UASB'dir. Anaerobik Filtre reaktör $6 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{gün})$; UASB ise $9 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{gün})$ hacimsel yükleme değeri ile tasarlanmıştır. 2009 senesinde yeni bir EGSB reaktör inşaatına başlanmış ve tasarımında $23.9 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{gün})$ hacimsel yükleme değeri seçilmiştir (DWA, 2008).

Ristow vd., (2008); ham süttten peynir ürünleri üreten bir fabrikaya, anaerobik reaktör inşaatı ve işletme aşamasında danışmanlık yapmışlardır. Söz konusu fabrikada, üretimde değişiklik yapılmış ve neticede mevcut arıtma tesisinin geliştirilmesi gerekmiştir. Geliştirme kapsamında, fabrikaya bir adet dengeleme-asitlendirme tankı ve bir adet UASB reaktör inşa edilmiştir. UASB reaktör $8 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{gün})$ hacimsel yükleme değeri ile tasarlanmıştır. UASB reaktörde sadece üretimden kaynaklanan atıksuların arıtımı yapılmakta, evsel kökenli atıksular direk aktif çamur havuzuna iletilmektedir. Bu sayede UASB reaktörde üretilen biyogaz, EEG'ye (Erneuerbare Energie Gesetz: Yenilenebilir Enerji Kanunu) göre "biyokütleden elektrik üretimi" kapsamında desteklenmektedir. Atıksudaki ve içeriğindeki yüksek dalgalanmalara rağmen (hacimsel yüklemedeki dalgalanma $4.5-16 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{gün})$); yüksek oranda KOI giderimi (%80-90) sağlanmıştır. Anaerobik reaktörde iyi kalitede çamur oluşumu sağlanmıştır. Çamurun aktivitesi ortalama $0.6-0.7 \text{ kg KOI}/(\text{kg oKM} \cdot \text{gün})$ olup, oKM içeriği %60-65 civarındadır. Atıksuyun özellikleri Çizelge 2.1.'de görülmektedir. Yüksek kalsiyum içeriği ilerleyen zamanlarda, sistemde tıkanmalara yol açabileceğinden dikkatle kontrol edilmesi tavsiye edilmiştir. Reaktöre ayrıca iz element ilavesi yapılmaktadır.

Çizelge 2.1. Süt fabrikası atıksu özellikleri (Ristow vd., 2008)

Parametre	Konsantrasyon
Debi [m ³ /gün]	2500
KOI [mg/L]	5400
BOI ₅ [mg/L]	3360
PO ₄ -P [mg/L]	120
KN [mg/L]	181
NH ₄ -N [mg/L]	61
NO ₃ -N [mg/L]	50
Kalsiyum [g/L]	80

Weißer vd., (2000); bir mandıraya anaerobik filtre reaktörü inşaatı esnasında danışmanlık yapmışlardır. Reaktör inşaatının amacını, aerobik reaktörün yükünü hafifletmek, atık çamur miktarını ve enerji ihtiyacını azaltmak, ayrıca koku problemini ortadan kaldırmak olarak ifade etmişlerdir. Anaerobik reaktörden önce flotasyon ve filtrasyon ünitesi bulunmaktadır. Flotasyonda elde edilen ürünler başka bir firmaya ücretsiz olarak verilmektedir. Anaerobik filtre reaktörde %60-80 arasında KOI gideriminin sağlandığını belirtmişlerdir.

Ayrıca peynir altı atıksularının evsel atıksu arıtma tesisinde ko-substrat olarak kullanımı (Kohle ve Nusbaumer, 2003) ya da belirli ölçüde susuzlaştırıldıktan sonra biyogaz üretim tesislerinde substrat olarak kullanılması (Stiller ve Mohr, 2005; Flatscher, 2006) hakkında değişik çalışmalar da yapılmıştır. Yapılan çalışmalar neticesinde ortaya çıkan genel ifade, özellikle yüksek yağ ve kalsiyum içeriğine dikkat edilmesi gerektiği yönündedir. Ayrıca anaerobik arıtmayı takiben denitrifikasyon- nitrifikasyon uygulanacaksa, denitrifikasyon tankına yeteri kadar KOI'nin gelmesine dikkat edilmesi gerekmektedir.

.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Anaerobik Kesikli Test Düzenekleri

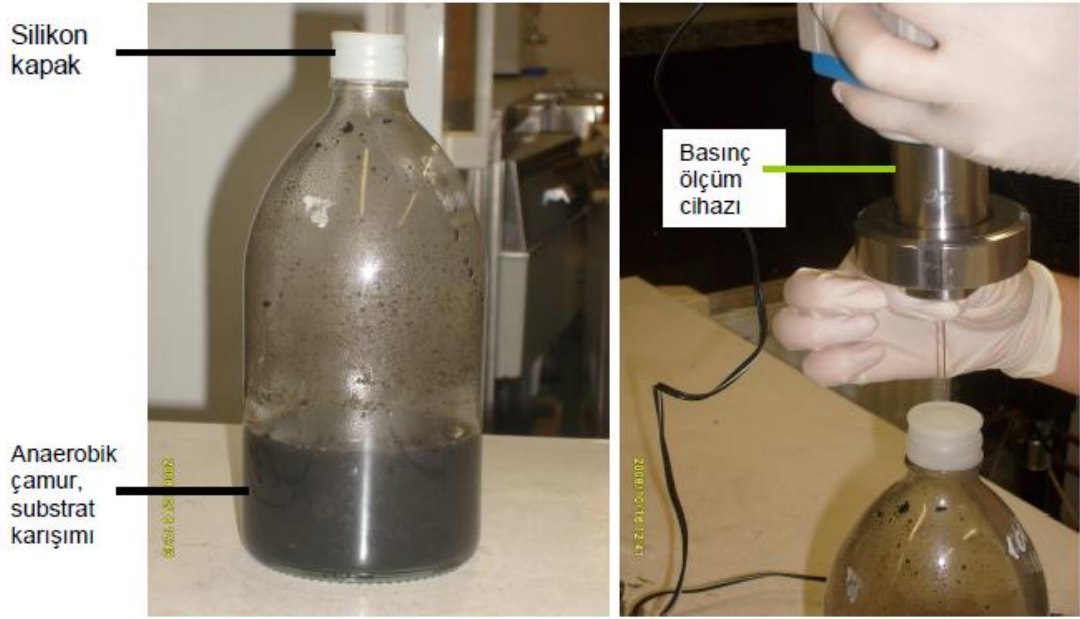
Endüstriyel atıksuların arıtılabilirliklerinin belirlenmesi ve arıtmada kullanılan çamurun aktivitesinin tespiti amacıyla anaerobik kesikli testler yürütülmüştür. Kesikli testlerin yürütülüşü ve test düzenekleri, Alman Mühendisler Birliğinin (VDI) geliştirdiği; “DIN EN ISO 11734- Organik bileşiklerin anaerobik çamurda biyolojik açıdan tam olarak parçalanabilirliğinin incelenmesi” standardını göz önünde bulundurarak hazırladığı, “VDI 4630- Organik maddelerin fermentasyonu, substrat karakterizasyonu, numune alımı ve özelliklerinin belirlenmesi ve fermentasyonun araştırılması” isimli direktife göre yapılmıştır.

Anaerobik kesikli testler, tez için büyük öneme sahip olduklarından sürekli olarak iyileştirme ve muhtemel hata kaynaklarını elimine etme yoluna gidilmiştir. Bu sebeple, tez süresince 3 farklı test düzeneği kullanılmıştır. Kesikli testler ilk olarak, sabit hacimde, basınç değişiminin belirli aralıklarla, basınç ölçüm cihazı ile ölçüldüğü sistem (Düzenek A) ile yürütülmüştür. İlerleyen aşamalarda, basınçtaki değişimin sürekli olarak ölçülmesinin, parçalanma basamaklarını daha iyi ifade edebileceği düşünüldüğünden, basıncın sensörler vasıtasıyla 5 dakikalık aralıklarla ölçüldüğü ikinci bir düzenek kurulmuştur (Düzenek B). Her iki düzende de biyogazın bileşimi test sonunda gaz kromatografisi yardımıyla ölçülmüştür. Son olarak biyogaz bileşiminin 20 saniyelik aralıklarla ölçüldüğü, sabit basınç altında çalışan üçüncü bir düzenek oluşturulmuştur (Düzenek C).

3.1.1.1.Düzenek A

Bu test düzeneğinin işleyiş prensibi; sabit hacimde, basınç değişiminin ölçülmesi esasına dayanmaktadır. Testlerde 1 litrelik cam şişeler ve silikon kapaklar kullanılmıştır. Şişeler sızdırmazlık açısından kontrol edilmişlerdir. Silikon kapaklar,

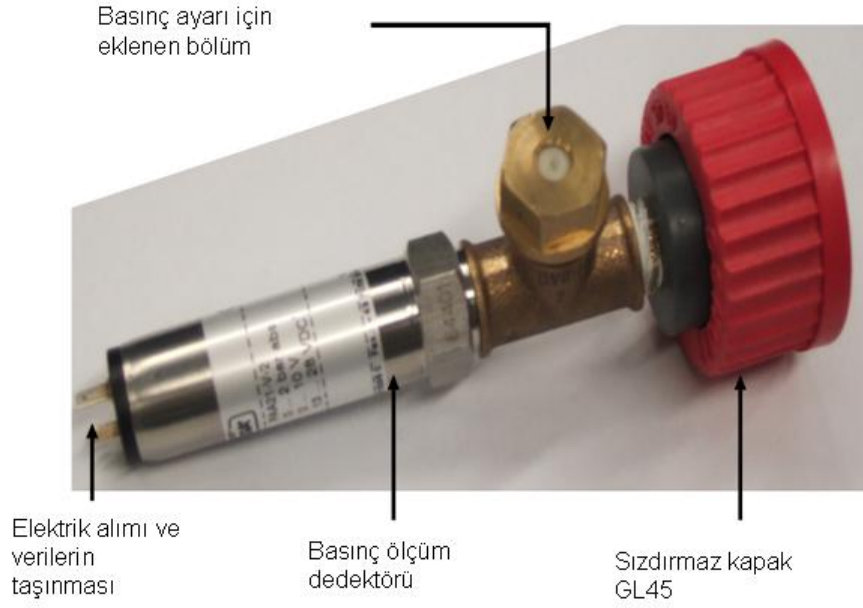
test süresince gaz sızıntısını önleyebilmektedirler. Basıncıdaki değişim, el tipi basınç ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmektedir. Test, 10-40 °C arasında sıcaklık ayarı yapılabilen inkübatörde gerçekleştirilmektedir.



Şekil 3.1. Düzenek A

3.1.1.2.Düzenek B

Bu düzenek, bir önceki test düzeneğinin geliştirilmesi ile elde edilmiştir. Parçalanma adımlarını daha iyi takip edebilmek adına, 5 dakikalık aralıklarla, basınçtaki değişimi ölçebilen gaz sensorları kullanılmıştır (Şekil 3.2.). Gaz sensorları, *Omega Engineering* firmasına ait olup % 1'lik hata payı ile ölçüm yapabilmektedirler. Gaz sensorları ile şişeler arasına, gerektiğinde oluşan gazın boşaltılabilmesi için ek bir kısım eklenmiştir. Bu kısım ile şişeler arasında ise yine sızdırmayı engellemesi için, bölümde özel olarak tasarlanmış kapak (GL 45) ile silikon halkalar kullanılmıştır. Bu basınç ölçüm düzeneği, hacmi 100 mL ile 5 L arasında değişen şişelere monte edilerek kullanılabilmektedir.



Şekil 3.2. Basınç ölçüm düzeneği

Her 5 dakikada bir ölçülen basınç, bilgisayara aktarılmakta ve DASYLab programı vasıtasıyla kullanılabilir verilere dönüştürülmektedir. Test süresince şişe içeriğinin karışımı, hızı ayarlanabilen mıknatıslı karıştırma düzeneği ile sağlanmaktadır. Düzenek B'ye ait özellikler Çizelge 3.1.'de kısaca özetlenmiştir.

Çizelge 3.1. Düzenek B'nin sayısal özellikleri

Ölçüm yeri	16*2 ^a
Sıcaklık aralığı	10-40 °C
Hata payı	< 1 mbar
Ölçüm aralığı	0- 2000 mbar
Şişe hacmi	100- 5000 mL
Veri alımı	Sürekli

^a her biri 16 ölçüm yerine sahip 2 adet inkübatör bulunmaktadır.



Şekil 3.3. Düzenek B

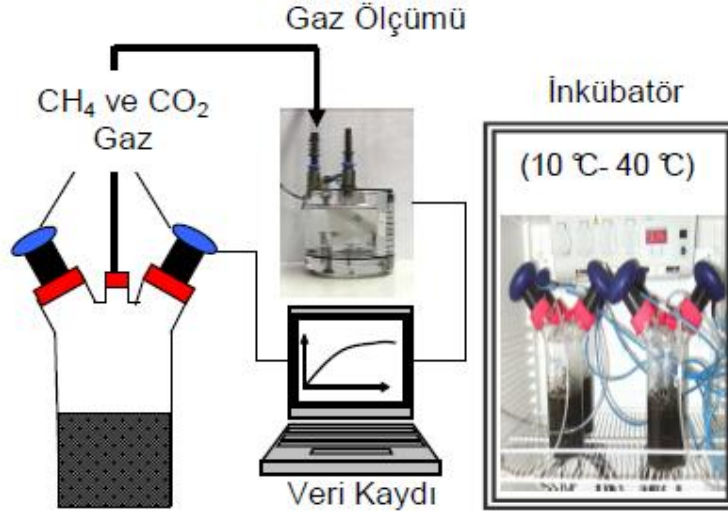
3.1.1.3. Düzenek C

Anaerobik parçalanma, 4 adımda meydana gelmektedir. İlk adım olan hidrolizde, gaz oluşumu söz konusu değildir. Hidrolizi takip eden asit oluşumu ve asetat oluşumu safhalarında CO_2 ve H_2 oluşur. En son adım olan metan oluşumu safhasında ise CH_4 ve CO_2 oluşmaktadır.

Düzenek A ve B 'de şişe içeriğinde test süresince sürekli olarak basınç değişmektedir. Gaz bileşimi ise yalnızca test sonunda ya da test süresince sınırlı sayıda ölçülmektedir. Yüksek basınç altında ölçülen gaz kompozisyonu, standart koşullar altında ölçülebilecek oranlardan oldukça farklı olabilmektedir.

Hem anaerobik parçalanma basamaklarını daha iyi takip edebilmek, hem de yüksek basınçtan kaynaklanabilecek hatalı ölçümleri ortadan kaldırmak için üçüncü bir test düzeneği (Düzenek C) oluşturulmuştur. Düzenek, sabit basınç altında (ortam basıncı) çalışmaktadır. Oluşan gaz hacmi, mikro gaz sayaçları vasıtasıyla ölçülmektedir. Sayaçlar, gaz oluşumundaki 1 mL'lik değişimleri ölçebilecek

seviyededir. Bu düzende test süresince, gaz fazdaki CH_4 ve CO_2 bileşimi 20 saniyelik aralıklarla ölçülmektedir.



Şekil 3.4. Düzenek C

3.1.1. Anaerobik Çamur

VDI 4630'a göre parçalanabilirlik testlerinde kullanılan çamurun, herhangi bir inhibisyon etkisinde olmayan, evsel atıksu arıtma tesisinden alınması gerekmektedir. Çünkü bu tarz çamurlar, doğaları gereği çok çeşitli substratlarla karşılaşmaktadırlar. Bu sayede geniş bir trofik kompozisyona sahiptirler.

Parçalanabilirlik testlerinde kullanılan çamurun, KM içeriğinin, %50'den fazlasının organik kökenli (OKM) olması gerekmektedir.

Testlerde kullanılan çamurun, "taze çamur" olması gerekmektedir. Çamur; içeriğindeki artık substratın tamamen parçalanarak ortadan kalkması için, testte uygulanacak sıcaklıkta, 2 ile 7 gün arasında bekletilmelidir. Eğer, zor parçalanan atıksuları arıtan bir tesisten alınmışsa, daha uzun süre bekletmek gerekir.

Eğer oldukça değişik bir substratın parçalanabilirliği araştırılıyorsa, ilk önce bir kesikli test yürütülüp, daha sonra aynı çamurla ikinci bir test daha yapılabilir. Veya testten önce, çamurun substrata adaptasyonu sağlanabilir.

Test şişesindeki organik maddenin %1,5- 2'sinin çamurdan kaynaklanması gerekir. Örneğin 500 mL'lik bir karışımın 7.5-10 g OKM- çamur içermesi gerekmektedir.

3.1.2. Substrat

VDI 4630, temsili test materyali sağlayabilen, bütün organik katı atıklara ve atıksulara uygulanabilmektedir.

Aktivite testlerinde referans substratlar olarak Na-asetat, glikoz ve selüloz kullanılmıştır. Bu maddelerden, 150 g/L KOI değerine sahip, stok çözeltiler hazırlanmıştır.

3.1.3. Tampon Çözelti

VDI 4630'da tampon çözeltilerle ilgili bir bölüm bulunmamaktadır. pH'daki salınımlar; gazların, özellikle de CO₂'nin çözünürlüğünü büyük ölçüde etkilediğinden, kontrol altında tutulmalıdır. Yapılan literatür çalışmaları neticesinde, 0.5 çamur yüklemesine (g KOIsubstrat/ g OKMçamur) göre hazırlanmış kesikli test karışımı için; 10-20 mM konsantrasyonunda tampon çözelti kullanılmasının, pH'yı test süresince 6,5-8 arasında tutmaya yeterli olacağı görülmüştür. Tampon çözelti içeriği Çizelge 3.2.'de görülmektedir.

Çizelge 3.2. Tampon Çözelti

Kimyasal	Konsantrasyon [g/L]
Tampon çözelti A: K ₂ HPO ₄ *3H ₂ O	45.646 (0.2 M)
Tampon çözelti B: NaH ₂ PO ₄ *2H ₂ O	31.202 (0.2 M)

3.1.4. Makro ve Mikro Nutrientler

VDI 4630'a göre, parçalanabilirlik testleri evsel atıksu arıtma tesislerinden alınan anaerobik çamur ile yürütülmelidir. Direktifte, bu tarz çamurların,

içeriklerinde yeteri kadar makro ve mikro nutrientlere sahip oldukları ifade edilmiştir.

Ancak eğer anaerobik çamur, endüstriyel atıksu arıtımı yapılan bir tesisten alınacaksa, makro ve mikro nutrient ilavesi yapılmalıdır. VDI 4630'da bu konu ile ilgili standart bir liste bulunmamaktadır. Bu sebeple yapılan literatür taraması ve Wageningen Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü ile yapılan karşılıklı görüşmeler neticesinde; Çizelge 3.3. ve Çizelge 3.4.'de görülen, makro ve mikro nutrient karışımının kullanılmasına karar verilmiştir. Testlerde; 1 L anaerobik çamur-substrat karışımına, makro nutrient çözeltisinden 6 mL; mikro nutrient çözeltisinden ise 0.6 mL ilave edilmiştir.

Çizelge 3.3. Makro nutrient stok çözeltisi

Kimyasal	Konsantrasyon [g/L]
NH ₄ Cl	170
CaCl ₂ *2H ₂ O	8
MgSO ₄ *7H ₂ O	9

Çizelge 3.4. Mikro nutrient stok çözeltisi

Kimyasal	Konsantrasyon [g/L]
FeCl ₃ *4H ₂ O	2
CoCl ₂ *6H ₂ O	2
MnCl ₂ *4H ₂ O	0.5
CuCl ₂ *2H ₂ O	30
ZnCl ₂	50
HBO ₃	50
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ *4H ₂ O	90
Na ₂ SeO ₃ *5H ₂ O	100
NiCl ₂ *6H ₂ O	50
EDTA(tripex 2)	1
HCl %36	1

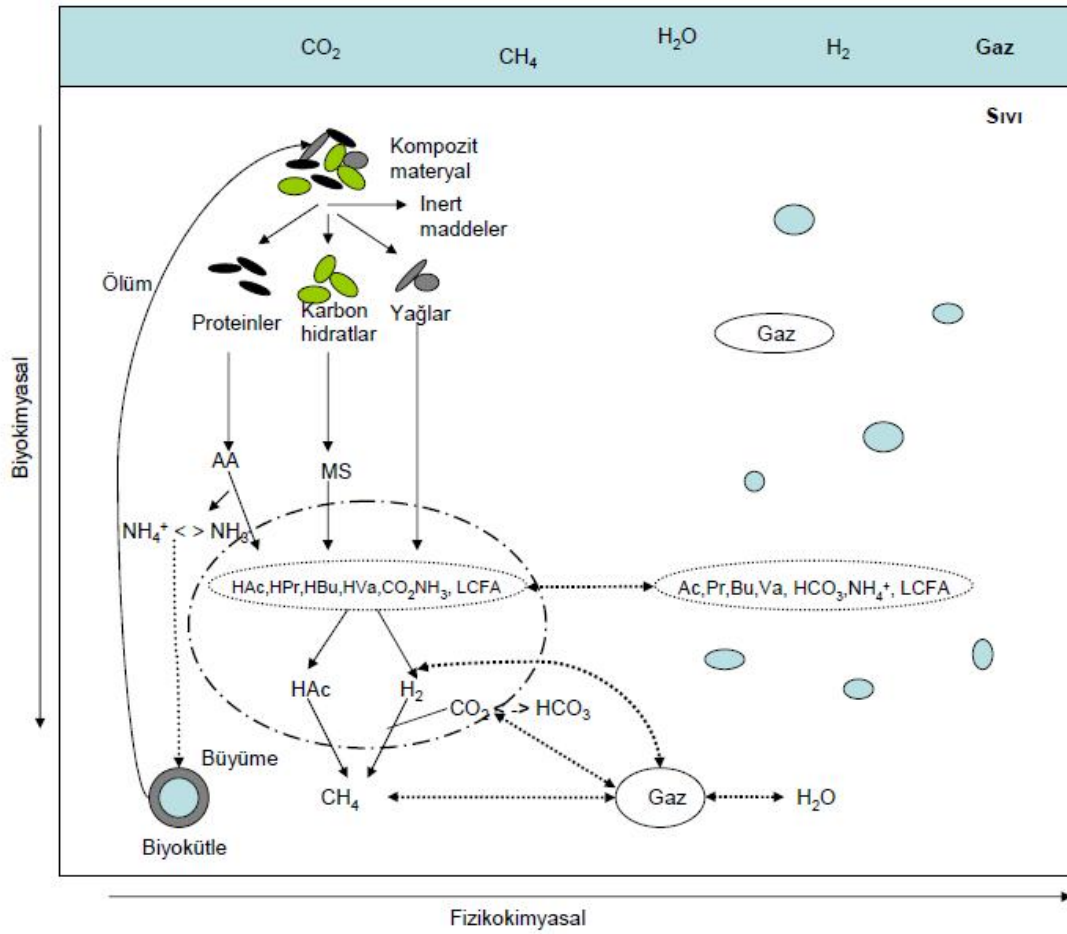
Genel olarak, sentetik makro-mikro nutrient karışımı hazırlanırken, içerisinde bulunması gereken maddeler ve hücredeki fonksiyonları Angelidaki ve Sanders (2004) tarafından Çizelge 3.5.'deki gibi özetlenmiştir.

Çizelge 3.5. Makro- mikro nutrient çözeltisinde bulunması gerekenler (Angelidaki ve Sanders, 2004)

Bileşen	Hücredeki fonksiyonu	Sentetik karışıma eklenebilecek formlar
Azot	Karbondan sonra, en çok ihtiyaç duyulan maddedir. Nükleik asit ve amino asitlerin yapısında bulunan major elementtir.	NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, N_2 , KNO_3
Fosfor	Nükleik asit ve fosfolipidlerin yapısında bulunur	KH_2PO_4 , Na_2HPO_4
Sülfür	Aminoasitlerden sistein ve metioninin yapısında; tiamin, biotin, lipoik asit gibi vitaminlerde ve koenzim A'nın yapısında bulunur.	Na_2SO_4 , KH_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2S , sistein
Potasyum	Çoğu enzimin yapısında bulunur.	KCl , KH_2PO_4
Magnezyum	Ribozom, hücre membranı ve nükleik asitleri dengede tutar.	MgCl_2 , MgSO_4
Sodyum	Bazı enzimler için gereklidir.	NaCl
Kalsiyum	Hücre duvarının ve endospor yapısının stabil halde tutulmasına yardım eder.	CaCl_2
Demir	Sitokromların yapısında bulunur.	FeCl_3 , FeSO_4 , farklı bileşenlerdeki demir (örn. EDTA gibi kompleksler)
Mikronutrientler	Enzimlerin yapısında bulunurlar.	Cr, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Se, V, Zn
Büyüme faktörleri	Az miktarlarda gereklidirler.	Vitaminler, amino asitler (zaruri), pürin, pirimidin

3.1.5. ADM1

ADM1 (Anaerobic Digestion Model 1- Anaerobik Arıtma Modeli 1); “Uluslararası Su Birliği- Anaerobik Arıtma Süreçlerinin Matematiksel Modellemesi Grubu” [International Water Association (IWA) Task Group for Mathematical Modeling of Anaerobic Digestion Processes]; tarafından geliştirilerek, 2002 yılında kullanıma sunulmuş bir modeldir. ADM1 günümüzde, anaerobik sistemlerin bütün temel reaksiyonlarını içeren, aynı zamanda spesifik koşullara adapte edilip geliştirilebilecek tek dinamik modeldir. WEST, GPS-X, Matlab®/SIMULINK™, SIMBA ve Aquasim gibi popüler modelleme programları ile kullanılabilmektedir. Tezde SIMBA modelleme programı kullanılmıştır.



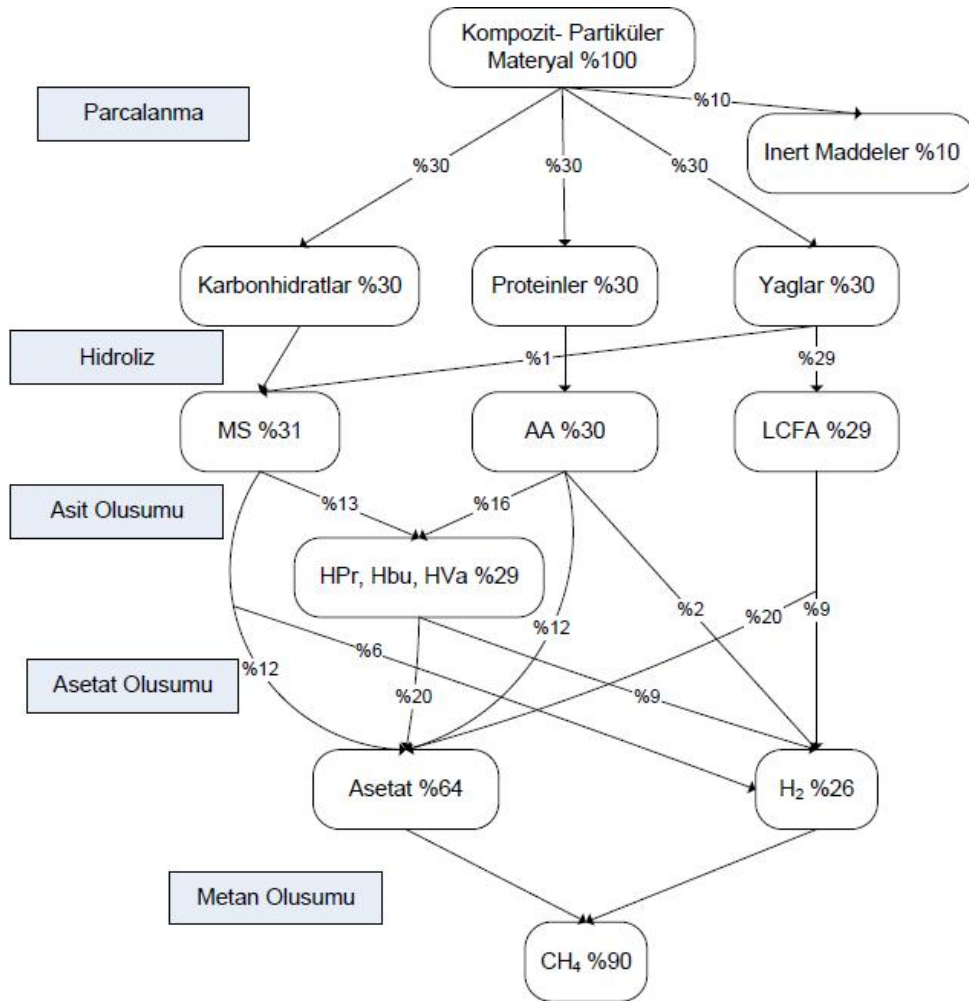
MS: Monosakkaritler, AA: Aminoasitler, LCFA: Uzun Zincirli Yağ Asitleri (C>5), HVa: Valerik asit, Va: Valerat, HBu: Bütirik Asit, Bu: Bütirat, HPr: Propiyonik asit, Pr: Propiyonat, HAc: Asetik asit, Ac: Asetat.

Şekil 3.6. ADM1’de kullanılan anaerobik dönüşüm prosesleri (Batstone vd, 2002)

Model, anaerobik arıtmanın biyokimyasal ve fizikokimyasal süreçlerini, farklı adımlarda ele almaktadır. Biyokimyasal adım, homojen partiküler maddelerin karbonhidrat, protein ve yağlara parçalanmasını; oluşan bu ürünlerin hücre dışı enzimler vasıtasıyla monosakkarit, aminoasit ve uzun zincirli yağ asitlerine (LCFA) hidrolizini, monosakkarit ve aminoasitlerin uçucu yağ asitleri ile hidrojene dönüşmesini (asit oluşumu safhası); akabinde uzun zincirli yağ asitlerinden ve uçucu yağ asitlerinden asetat oluşmasını; son olarak da asetattan ve CO₂ ile H₂’den metan oluşumunu içerir. Fizikokimyasal eşitlikler ise; iyon dengesi ile gaz-sıvı transferlerini açıklar. Modelde toplam 7 farklı mikroorganizma grubuna yer verilmiştir.

3.1.5.1. ADM1’de Yer Alan Biyokimyasal Eşitlikler

Kompozit materyalin metana dönüşüm adımları, ADM1’de Şekil 3.7.’de görüldüğü gibi ele alınmıştır. Kompozit materyal, toplam KOI olarak ifade edilmektedir. Toplam KOI ile parçalanabilir KOI (substrat) arasındaki ayrım çok önemlidir (Gossett and Besler, 1982; Batstone vd., 2002). Giriş KOI’sinin parçalanabilen kısmı (D); substrata bağlı özelliklerin en önemlilerindendir. Bütün parçalanma adımlarını, dolayısı ile de modelin bütün basamaklarını etkilemektedir. Tamamıyla parçalanabilen materyale (D=1) rastlamak oldukça zordur (Batstone vd., 2002). Herhangi bir substratın yüzde kaçının anaerobik olarak parçalanabildiği, en güvenilir şekilde, kesikli testler vasıtasıyla belirlenebilir.



Şekil 3.7. Modelde kullanılan KOI akış diyagramı (Batstone vd., 2002)

Şekil 3.7.'ye göre; bir atıksuyun KOI'sinin %10'u parçalanamayan (inert) materyalden; %90'i ise parçalanabilir materyalden oluşmaktadır. Eğer modelin bu kısmında herhangi bir değişiklik yapılmazsa otomatik olarak, parçalanabilen materyalin %30 karbonhidratlardan, %30 proteinlerden ve %30 yağlardan oluştuğu varsayılmaktadır.

ADM1'de hidroliz aşaması, diğer modellerden farklı olarak 2 adımda ele alınmıştır. Modelde klasik "hidroliz" adımından önce; "parçalanma" adımı bulunmaktadır. Parçalanma aşamasında; kompozit- partiküler haldeki substrat protein, karbonhidrat, lipid ve inert maddelere dönüşmektedir. Bu aşama, biyolojik olmayan bir adımdır. Daha sonra, klasik hidroliz aşaması gerçekleşir ve partiküler maddeler; monosakkarit, aminoasit ve uzun zincirli yağ asitlerine dönüşürler. Parçalanma aşaması daha ziyade, çamur yumaklarının ve ölen biyokütlenin protein, karbonhidrat ve yağlara dönüşmesini ifade edebilmek için eklenmiştir. ADM1'de bütün parçalanma ve hidroliz reaksiyonları "birinci derece kinetiği" ile açıklanmıştır:

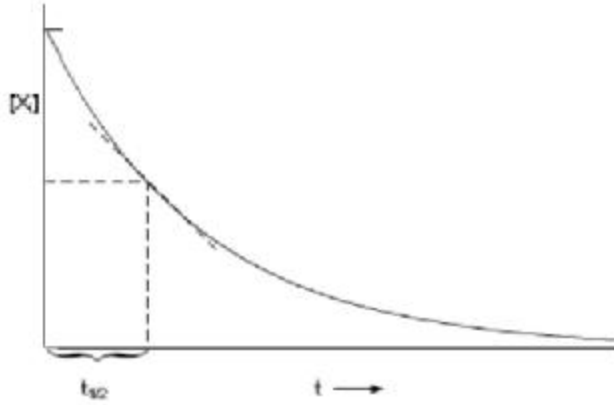
$$P_i = k_{Hyd,i} * S_i \quad (3.1.)$$

$$P_i: i \text{ maddesinin hidroliz hızı} \left[\frac{kgKOI}{m^3 * gün} \right]$$

$$k_{Hyd,i}: i \text{ maddesinin hidroliz sabiti} \left[gün^{-1} \right]$$

$$S_i: i \text{ maddesinin konsantrasyonu} \left[\frac{kgKOI}{m^3} \right]$$

En basit haliyle, birinci derece reaksiyonları; iki reaksiyon partnerinin konsantrasyonlarının orantılı olarak artıp azaldığı reaksiyonlar şeklinde ifade edilebilir (Şekil 3.8.).



Şekil 3.8. Birinci derece kinetiğine göre gerçekleşen bir reaksiyonun grafiği

Hidroliz aşamasından sonra, iki ayrı grup asidojen bakteri, monosakkarit ve aminoasitleri karışık organik asitlere, hidrojene ve karbondioksite dönüştürmektedir. Daha sonra asetojen bakteriler; organik asitleri (uzun zincirli yağ asitlerini) asetat, hidrojen ve karbondioksite dönüştürürler. ADM1’de iki grup asetojen bakteriye yer verilmiştir; bunlardan ilki valerat ve bütiratı kullanırken, diğeri propiyonatı kullanır. Bu safhalarda oluşan hidrojen, “hidrojenotrofik metanojenler” tarafından, asetat ise “asetatojenik metanojenler” tarafından kullanılır ve anaerobik parçalanma tamamlanır.

pH, hidrojen ve amonyum inhibisyonlarına modelde yer verilmiştir. pH inhibisyonu bütün grupları etkilerken, hidrojen inhibisyonundan sadece asetojenik gruplar ve amonyum inhibisyonundan da sadece asetiklastik metanojenler etkilenmektedir. Modelde, bütün hücre içi biyokimyasal reaksiyonlar için, inhibisyon faktörünün (In) de dâhil edildiği Monod kinetikleri kullanılmıştır (Batstone 2006). Aşağıdaki eşitlikte de görüldüğü üzere modelde, hem substrat hem de mikroorganizma miktarları KOI olarak ifade edilmektedir. İnhibisyon faktörü, her bir inhibisyon çeşidi için değişik formüllerle hesaplanmaktadır, bu konuya Batstone vd., 2002’de detaylı şekilde yer verilmiştir.

$$p_i = k_{m,i} * \frac{S_i}{K_{s,i} + S_i} * X_i * I_1 * I_2 * I_n \quad (3.2.)$$

$$P_i: i \text{ maddesinin parçalanma hızı} \left[\frac{kgKOI}{m^3 * gün} \right]$$

$$k_{m,i}: i \text{ maddesinin mikroorg. tarafından maksimum parçalanma hızı} \left[gün^{-1} \right]$$

$$S_i: i \text{ maddesinin konsantrasyonu} \left[\frac{kgKOI}{m^3} \right]$$

$$K_{s,i}: i \text{ maddesinin yarı doygunluk konsantrasyonu} \left[\frac{kgKOI}{m^3} \right]$$

$$X_i: i \text{ maddesini parçalayan mikroorg. konsantrasyonu} \left[\frac{kgKOI}{m^3} \right]$$

$$I_n: \text{İnhibisyon faktörü}$$

ADM1’de biyokimyasal eşitliklerin yer aldığı 2 farklı matris bulunmaktadır. Bunlardan biri çözünmüş, diğeri ise partiküler bileşenler içindir. Bunlara ilaveten gaz transferi ve asit-baz denge reaksiyonları için birer matris yer almaktadır. ADM1’de kullanılan bütün matrisler EK-I’de verilmiştir. Bu matrislerde sol kolon proseslere, sağ kolon kimyasal eşitliklere, üst kolon ise bileşenlere ayrılmıştır. ADM1’de genel olarak çözünmüş maddeler “S” , partiküler maddeler ise “X” ile ifade edilmektedir. Örneğin çözünmüş monosakkaritler “Ssu” şeklinde ifade edilirken; partiküler monosakkaritler “Xsu” olarak ifade edilmektedir.

Matrislerin işleyiş prensibi, örneğin monosakkaritler ile alakalı bütün biyokimyasal reaksiyonlar (r_1) için şöyle açıklanabilir:

$$r_1 = \underbrace{k_{hyd,ch} X_{ch}}_{\text{Karbonhidratların hidrolizi}} + \underbrace{(1-f_{fa,li}) * k_{hyd,li} X_{li}}_{\text{Yağların hidrolizi}} - \underbrace{k_{m,su} * \frac{S_{su}}{K_s + S} * X_{su} * I_1}_{\text{Monosakkaritlerin parçalanması}} \quad (3.3.)$$

Çizelge 3.6. Çözünmüş maddeler için biyokimyasal eşitliklerin yer aldığı matristen bir kesit

Bileşen →	Ssu		Kimyasal Eşitlikler
Proses ↓			
Karbonhidratların hidrolizi	1		$k_{hyd,ch} X_{ch}$
Yağların hidrolizi	$1-f_{fa,li}$		$k_{hyd,li} X_{li}$
Monosakkaritlerin parçalanması	-1		$k_{m,su} * \frac{S_{su}}{K_s + S} * X_{su} * I_1$
....			
	Monosakkaritler		İnhibisyon Faktörleri: $I_1 = I_{pH} I_{IN,lim}$

Çizelge 3.6. ve Eşitlik 28'den anlaşıldığı gibi, karbonhidrat ve yağların hidrolizinden monosakkaritler oluşmakta; oluşan bu monosakkaritler parçalanarak başka ürünlere dönüşmektedir.

3.1.5.2.ADM1'de Yer Alan Fizikokimyasal Eşitlikler

Fizikokimyasal süreçlerde, asit-baz reaksiyonları ve reaktörün dengede olmadığı durumlar için sıvı-gaz transferleri ele alınmıştır. ADM1'de çökeltme konusuna yer verilmemiştir.

Anaerobik süreçlerin modellemesinde, gaz faz ile sıvı faz arasındaki denge oldukça önemlidir. Anaerobik parçalanmanın ürünü olan biyogazın bileşimi; sıcaklık ve esas olarak da kullanılan substratın bileşiminden büyük ölçüde etkilenmektedir. Sıcaklığın, çözünürlük üzerinde büyük etkisi vardır.

ADM1'de gaz fazında CH_4 , CO_2 ve H_2 dikkate alınmaktadır. Kükürtlü bileşenlerin parçalanmasına modelde yer verilmediği için, gaz fazında da H_2S 'e yer verilmemiştir. Amonyak ise yüksek oranda çözündüğü için, gaz fazında göz ardı edilmiştir.

Herhangi bir gazın, denge halinde sıvı fazda ne kadar çözündüğü Henry eşitliği ile ifade edilebilir:

$$p_{gaz,i} = K_H * S_{sivi,i} \quad (3.4.)$$

$P_{gaz,i}$: i maddesinin gaz fazdaki kısmi basıncı [bar]

K_H : i maddesi için Henry sabiti [mol/(m³* bar)]

$S_{sivi,i}$: i maddesinin sıvı fazdaki konsantrasyonu [mol/m³]

Denge halinde olmayan durumların ifadesi için ADM1’de Stumm ve Morgan (1996) tarafından geliştirilen eşitlik kullanılmaktadır. Burada, Henry eşitliğine “gaz transfer değeri” eklenmiştir:

$$p_{T,i} = k_L a * (S_{sivi,i} - K_H * p_{gaz,i}) \quad (3.5.)$$

$P_{T,i}$: i gazının spesifik gaz transfer değeri

$k_L a$: gaz-sıvı transfer katsayısı

3.1.5.3. ADM1’de Yer Almayan Süreçler

ADM1 için hazırlanan bilimsel ve teknik raporda (Batstone vd., 2002), modelde bir takım eksikliklerin olduğu ifade edilmiştir. Modeldeki esas eksiklikler şöyle sıralanabilir:

- Glikozun parçalanması neticesinde oluşan uçucu yağ asitlerinin hepsine yer verilmemesi (etanol gibi)
- Değişkenlerin değerleri ve dağılımlarındaki belirsizlikler
- Anaerobik reaktörlerde gerçekleşen bazı diğer ilgili reaksiyonların eksikliği (sülfat indirgenmesi ve çökelme gibi)

3.2. Metot

3.2.1. Analitik Yöntemler

Deneyisel çalışmalar sırasında; çamur veya substrattaki katı madde miktarı (KM), DIN standartlarına göre; numunenin 103-105 °C’de kurutulması ile, organik katı madde miktarı (OKM) ise, 550 °C’de yakılması ile belirlenmiştir (DIN EN 12880 ve DIN EN 12879).

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOI) analizleri, Hach-Lange firmasının test kitleri ile yapılmıştır. Filtre KOI analizlerinde, 0,45 µm por çapındaki membran filtre kullanılmıştır.

Uçucu yağ asidi analizleri iyon kromatografisi ve gaz kromatografisi ile yapılmıştır. Biyogaz bileşiminin tayini, yine gaz kromatografisi ile yapılmıştır.

pH ve sıcaklık değerleri pH-metre ile ölçülmüştür.

Çizelge 3.7. Yapılan analizler ve kullanılan yöntemler

Analiz	Metot
pH- Sıcaklık	pH-Metre
KM (105°C)	DIN EN 12880
OKM (550°C)	DIN EN 12879
KOI; P _{toplam} ; NH ₄ -N	Test Kitleri
Gaz	Gaz Kromatografisi
Organik Asitler	Gaz Kromatografisi ve İyon Kromatografisi
KN, Kjeldahl-Azotu	DIN EN 25663

3.2.2. Kesikli Testin Yürütülüşü

Kesikli testler VDI 4630’a göre yürütülmüştür. VDI 4630’da eksikliklerle karşılaşıldığı durumlarda, dünya genelinde uygulanan diğer test prosedürlerinden yararlanılmıştır. Testlerde sırasıyla şu adımlar izlenmiştir:

- Çamur seçimi
- Ön analizler
- Çamur yükleme değerinin seçilmesi
- Referans substrat seçimi
- Şişelerin doldurulması
- İnkübasyon
- Gaz analizi ve diğer son analizler
- Sonuçların yorumlanması

3.2.2.1. Çamur Seçimi

VDI 4630'a göre, testlerde kullanılacak olan çamurun, herhangi bir inhibisyon etkisi altında olmayan evsel atıksu arıtma tesisinden alınması gerekmektedir. Bu tarz çamurlar, kullanım alanları gereği, birbirinden farklı özelliklerde maddeler ile karşılaşmaktadırlar. Bu sebeple de biyokütle, içerisindeki organizmaların çeşitliliği açısından, diğer anaerobik çamurlara karşı üstünlük göstermektedir.

Testlerde kullanılan anaerobik çamurun OKM içeriği, KM içeriğinin en az %50'si olmalıdır.

Çamur bir hafta süresince, testin yürütüleceği sıcaklıkta bekletilmeli, bu sayede içerisindeki artık substratın parçalanması ve çamurun aç hale getirilmesi sağlanmalıdır.

Test şişesindeki karışımın ağırlığının (çamur + substrat karışımı) %1.5 – 2'si, çamurun oKM'sinden kaynaklanmalıdır. Örneğin, toplam karışım 500 mL ise bunun 7.5 – 10 gramı çamurun organik kısmı olmalıdır, bunun için de örneğin şişede 400 mL çamur varsa, bu çamurun %3.5'u KM, bunun da %60'i organik kökenli olmalıdır.

VDI 4630'da zirai ya da endüstriyel kökenli katı atıkların substrat olarak kullanılacağı durumlarda, çamurun biyogaz üretim tesislerinden alınabileceği belirtilmiştir. Ancak endüstriyel atıksular için herhangi bir açıklama söz konusu değildir.

Eğer herhangi bir endüstriyel atıksuyun anaerobik parçalanabilirliği araştırılacaksa, aynı karakterde atıksuları arıtan bir tesisten anaerobik çamur alınabilir. Ya da VDI 4630'da belirtildiği üzere, evsel atıksu arıtma tesisinden çamur alınabilir, ancak bu durumda daha doğru sonuçlar alabilmek için, çamurun substrata adaptasyonu sağlanmalıdır. Adaptasyon ise, aynı çamur ve substratla iki ya da üç kesikli testi ardı ardına yapmakla sağlanabilir.

3.2.2.2. Ön Analizler

Substrat ve çamurun özelliklerini belirlemek için, her testten önce standart analizler yapılmıştır (Çizelge 3.8.). Bu standart analizlerin dışında, eğer atıksuda olması beklenen, inhibisyona neden olabilecek maddeler varsa, onları belirlemeye yönelik analizler de testten önce yapılmıştır.

Çizelge 3.8. Kesikli testlerden önce uygulanan analizler

Substrat	Çamur
KOI	Katı madde
Filtre KOI	Organik katı madde
pH	pH

3.2.2.3.Çamur Yükleme Değerinin Seçilmesi

Çamur yükleme değeri ($\text{g KOI}_{\text{substrat}}/\text{g OKM}_{\text{çamur}}$); test şişesinde 1 gram çamurun parçalaması için ne kadar substratın bulunduğunu ifade etmektedir. Çamur, organik katı madde (OKM) olarak ölçülür. Sıvı substratlar KOI, katı substratlar ise OKM olarak ölçülmektedir.

Çamur yükleme değeri belirlenirken, o çamurun normalde hangi yükle çalıştığını bilmek gerekir. Endüstriyel atıksu arıtma tesisleri normalde, evsel atıksu arıtımı yapan tesislerden daha fazla yükleme değerine sahiptirler (Çizelge 3.9.). Normalden fazla yükleme yapmak, çoğu zaman inhibisyon etkisi gösterir. Ancak çok

yüklemelere karşı, çamurun göstereceği tepki incelenmek isteniyorsa, farklı yükleme değerleri denenebilir.

Çizelge 3.9. Anaerobik kesikli test için çamur yükleme değerleri (Urban, 2009)

Evsel atıksu	Endüstriyel atıksu	Biyokütle
0.05-0.25	0.15- 0.5	0.3-0.5

VDI 4630'a göre, testte inhibisyona neden olmamak için çamurun OKM miktarının, substratın OKM miktarının en az 2 katı olması gerekmektedir. Ayrıca, şişelerdeki toplam KM miktarı, % 10'u geçmemelidir. Bu sayede, biyokütlenin substratla teması sağlanmış olur.

$$\frac{OKM_{Substrat}}{OKM_{Çamur}} \leq 0.5 \quad (3.6.)$$

Substratın parçalanması ile oluşan biyogaz miktarı, toplam oluşan biyogaz miktarının en az %80'i olmalıdır. Yapılan ön analizler vasıtasıyla, oluşabilecek biyogaz miktarı önceden kabaca belirlenebilmektedir.

Gerçek deney sonuçları, aşı çamurunun miktarının; biyolojik parçalanmanın hızı ve derecesi, gecikme evresinin yaşanıp yaşanmaması ve süresi, hatta inhibitör ya da toksik etkilere karşı hassasiyet konularında etkili olduğunu göstermiştir (Birch vd., 1989).

3.2.2.4. Referans Substrat Seçimi

Testte kullanılan çamurun aktivitesinin yerinde olup olmadığını belirlemek için, biyogaz üretim potansiyeli bilinen bir referans substrat kullanmak gerekmektedir. Referans substratın hem hızlı hem de tamamen parçalanabilir olması gerekir. Örneğin mikrokristalin selüloz veya asetat referans substrat olarak kullanılabilir. Bu substratlar, aynı zamanda aktivite testlerinde de kullanılmaktadır.

3.2.2.5. Şişelerin Doldurulması, İnkübasyon ve Gaz Analizi

Testler mutlaka, üçlü ölçüm yöntemine göre yapılmalıdır. Her kesikli test en az üç seriden oluşmalıdır:

- Temel solumum (3X) : Sadece anaerobik çamur
- Referans substrat (3X) : Anaerobik çamur + referans substrat
- Substrat (3X) : Anaerobik çamur + substrat

Çamur yükleme değeri ve referans substrat seçildikten sonra, sıra şişelerin doldurulmasına gelir. Şişeler çamur ile doldurulduktan sonra, substrat (gerekirse su ile karıştırılarak) eklenir. Daha sonra azot gazı ile yıkanır (2 bar- 0.5 dk).

Doldurma işlemi tamamlandıktan sonra, şişeler inkübatöre yerleştirilir. Substratın parçalanması ile birlikte, biyogaz oluşur ve şişelerdeki basınç artar. Biyogaz oluşumunu takip edebilmek için, testin başlangıcında sık aralıklarla basınç ölçümü yapılır. İlerleyen zamanlarda, basınçtaki değişim dikkate alınarak, ölçümlerin arası açılabilir.

Test, günlük oluşan biyogaz miktarı, o zamana kadar oluşan toplam biyogaz miktarının %1'i olana kadar devam ettirilir. Genelde, biyogazın büyük kısmı ilk haftada oluşur (zor parçalanmış substratlar hariç) ve 20 gün içerisinde tamamlanır.

Sabit hacim altında çalışan sistemlerde, şişe içerisinde oluşan biyogaz için yeterli boş hacim bırakılmalıdır. Oluşan gaz hacmini tam olarak hesaplayabilmek için, test şişelerinin hacimlerinin tam olarak bilinmesi gerekir. Test sonunda gaz bileşimi ve pH ölçülmelidir.

Çizelge 3.10.; kesikli testler için hazırlanan başlangıç tablosuna örnek olarak incelenebilir. Başlangıç tablosu hazırlarken ilk olarak, belirlenen KOI, KM-OKM değerleri ile şişe hacimleri tabloda ilgili yerlere kaydedilir. Daha sonra, kullanılması düşünülen çamur miktarı, çamur yükleme değeri ve boşluk hacmi seçilir. Belirlenen çamur yükleme miktarını sağlayabilmek için, her bir substrattan kullanılması gereken miktarlar otomatik olarak hesaplanır. Bütün şişelerde aynı boşluk hacmini sağlayabilmek için, eklenecek su miktarları yine otomatik olarak hesaplanır.

Çizelge 3.10. Kesikli testler için hazırlanan başlangıç tablosu örneği

Camur	KM [g/kg]	27,710
	oKM [g/kg]	17,320
	pH	7,2
	Sıcaklık	37

		Temel Solunum	Temel Solunum	Temel Solunum	Substrat	Substrat	Substrat	Ref. Asetat	Ref. Asetat	Ref. Asetat
Substrat	KOI [g/kg]	0,0	0,0	0,0	364,2	364,2	364,2	153,0	153,0	153,0

Sise numarası		1	2	3	7	8	9	10	11	12
Sise Hacmi [mL]		1018,4	1018,1	1027	1022,1	1019,9	1013,4	1027,3	1025,5	1026,5
Camur [g]		300	300	300	300	300	300	300	300	300
Substrat[g]		0,00	0,00	0,00	2,85	2,85	2,85	6,79	6,79	6,79
Su [mL]		118	118	127	119	117	111	121	119	120
Bosluk Hacmi [mL]		600	600	600	600	600	600	600	600	600
Sivi Hacmi [mL]		418,4	418,1	427	422,1	419,9	413,4	427,3	425,5	426,5
oKM Camur [g]		5,20	5,20	5,20	5,20	5,20	5,20	5,20	5,20	5,20
KOI Substrat [g]		0,0	0,0	0,0	1,0392	1,0392	1,0392	1,0392	1,0392	1,0392
Camur Yük. D.	KOI/oKM	0,0	0,0	0,0	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

3.2.2.6. Sonuçların Yorumlanması

Sayısal Yorumlama

Test sonunda, şişede oluşan toplam biyogazın basıncı, hacmi ve bileşimi bilinmektedir. Ancak, test sonuçlarının birbirleri ile kıyaslanabilmesi açısından, oluşan biyogazın normal şartlar altındaki (0°C ve 1,013 bar) hacmini (NmL) hesaplamak gerekir. Herhangi bir koşul için hacmi bilinen bir gaz ya da gaz karışımının normal şartlar altında ne kadar hacme sahip olduğunu hesaplamak için ideal gaz yasasından türetilen eşitlikten yararlanılır:

$$\frac{P_1 * V_1}{T_1} = \frac{P_N * V_N}{T_N} \quad (3.7.)$$

P_1 : Test sonunda şişedeki basınç (bar)

V_1 : Test şişesindeki boşluk hacmi (mL)

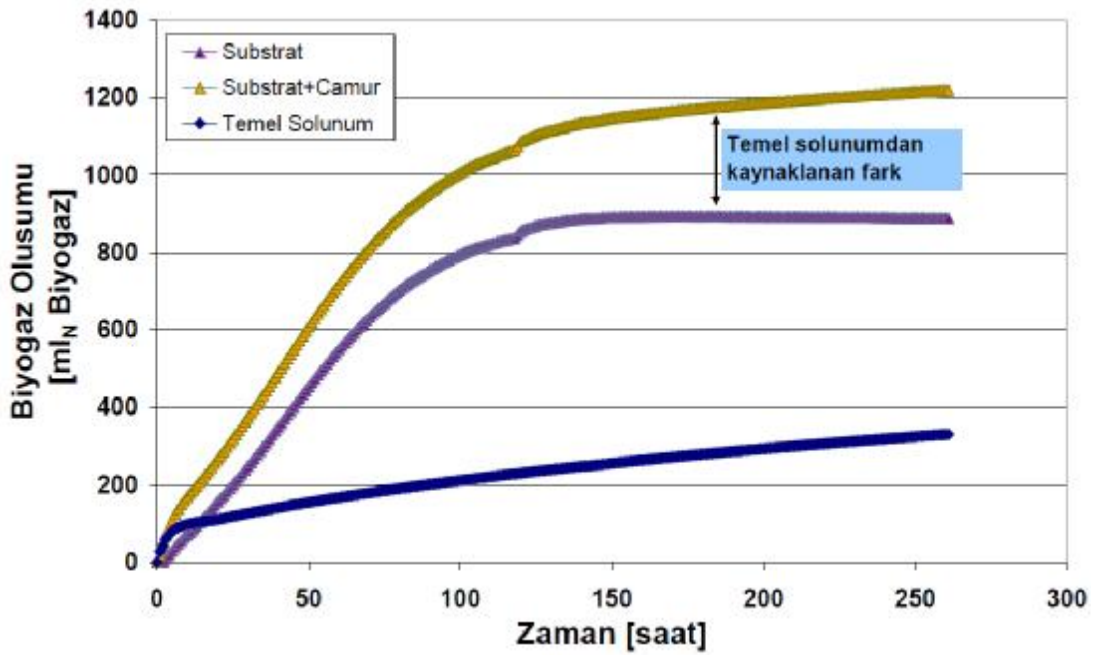
T_1 : Testin yürütüldüğü sıcaklık (Kelvin)

P_N : Normal şartlar altındaki basınç (1.013 bar)

V_N : Normal şartlar altındaki hacim (NmL)

T_N : Normal şartlar altındaki sıcaklık (273.15 Kelvin= 0 °C)

Sadece substratın parçalanmasından oluşan biyogaz miktarı; temel solunum şişelerinde oluşan biyogaz miktarının, toplam oluşan biyogaz miktarından çıkarılması ile elde edilir (Şekil 3.9.) .



Şekil 3.9. Substrattan kaynaklanan gaz oluşumu

SMA Değerinin Hesaplanması

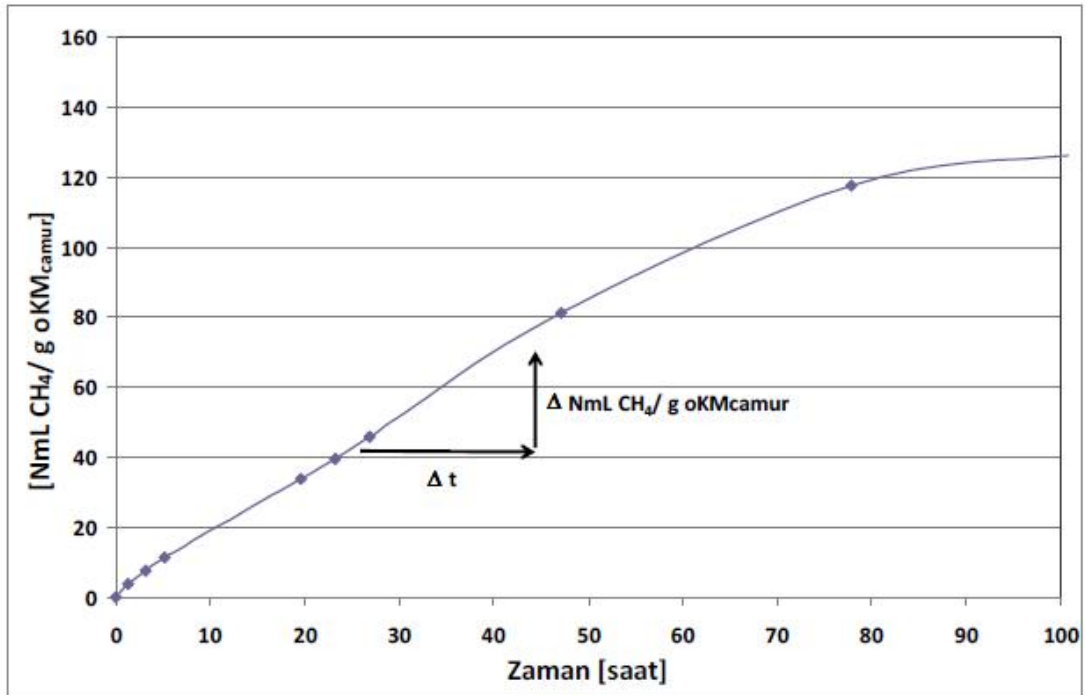
Günümüzde en yaygın olarak kullanılan anaerobik aktivite testi SMA (Spesifik Metanojenik Aktivite) testidir. Anaerobik arıtmada rol alan mikroorganizma grupları arasında en hassas grup metanojenlerdir. SMA testlerinde, çamur içerisindeki asetat kullanan metanojenlerin aktiviteleri belirlenir. Tezde SMA testlerinde substrat olarak Na-Asetat kullanılmıştır. SMA 1 günde 1 g mikroorganizma (OKMçamur) tarafından üretilen CH_4 miktarını ifade etmektedir ve şu şekilde hesaplanabilir;

$$SMA = \frac{V(t_2) - V(t_1)}{(t_2 - t_1) * gOKMcamur} * 24 \text{ [NmL CH}_4\text{/(gOKM*gün)]} \quad (3.8.)$$

t_1 ve t_2 : Gaz ölçümünün yapıldığı zamanlar [saat]

$V(t_1)$, $V(t_2)$: 1. ve 2. zamanlarda ölçülen metan miktarı [NmL]

SMA değeri, bir başka ifade ile metan oluşum eğrisinin eğimidir (Şekil 3.10.).

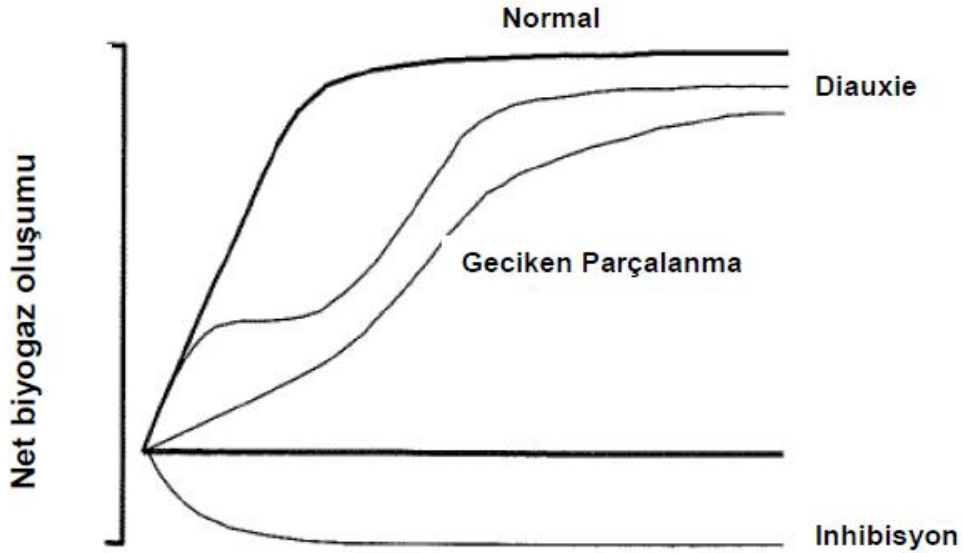


Şekil 3.10. SMA: Metan oluşum eğrisinin eğimi

Niteliksel Yorumlama

Anaerobik kesikli testlerin sonuçlarını yorumlarken, sorun yaratan durumları, parçalanma özelliklerinden ayırmak zor olmaktadır. Eğer kullanılan biyokütle, verilen substratı hemen parçalayamayacak durumda ise, sorunlar ortaya çıkmaktadır. Sorun ya da inhibisyon, bazen sadece belirli bir süre etkili olabilmekte veya parçalanmanın yavaşlamasına neden olabilmektedir.

Şekil 3.11.'de tipik biyogaz oluşum eğrilerine örnekler verilmiştir. Kolay parçalanabilen substratlar, hızlı bir şekilde biyogaza dönüşürler ve biyogaz eğrisinde ani bir artışa neden olurlar (*normal parçalanma*). Zor parçalanabilen substratlar (lignin içeren maddeler, bazı yağlar gibi), gecikmiş bir gaz oluşum eğrisi gösterirler (*geciken parçalanma*). Bu eğri aynı zamanda basit bir inhibisyonu da ifade edebilir. Eğer eğri, belirli bir süre sonra tekrar artışa geçiyorsa, bu sorunun ortadan kalktığını gösterir. Bu tarz eğrilere *diauxie* eğrileri adı verilir. Eğer ciddi bir inhibisyon söz konusu ise, substratın bulunduğu şişede oluşan biyogaz miktarı, temel solunum şişesinde oluşan miktardan az olacaktır. Bu durum inhibisyon eğrisi olarak ifade edilmiştir.



Şekil 3.11. Tipik gaz oluşum eğrileri (VDI 4630)

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölüm, “anaerobik kesikli test bulguları” ve “modelleme bulguları” olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Anaerobik kesikli testler kısmında hem farklı özelliklerdeki substratların anaerobik koşullar altında parçalanmaları; hem de farklı karakterdeki çamurların aktiviteleri incelenmiştir. Modelleme kısmında ise biyoetanol üretimi atıksularının pilot ölçekli membranlı anaerobik reaktör ile arıtımı ve pilot tesisin ADM1 ile simülasyonu yer almaktadır.

4.1. Anaerobik Kesikli Test Bulguları

4.1.1. Nişasta Üretimi Atıksularının Arıtım İmkânları ve Yürütülen Kesikli Testler

Bu kısımda, kesikli testlerden önce ilk olarak; nişasta üretimi hakkında kısa bilgiye, atıksu oluşumuna ve özelliklerine, uygulanabilecek arıtma yöntemlerine ve teze konu olan tesisin, mevcut koşullarına değinilecektir.

4.1.1.1. Nişasta Üretimi, Atıksu Oluşumu ve Özellikleri

Nişasta; bütün yeşil bitkilerin tohum (mısır, buğday, pirinç vb.), yumru (patates) ve köklerinde katı halde bulunan, neredeyse tamamen α -D-glikozdan oluşan bir karbonhidrattır. Bitkinin karbonhidrat sentezi sonucu oluşur; temel içeriğini ve enerji kaynağını teşkil eder. Dünyadaki bitkilerin çoğunda, selülozdan sonra en fazla bulunan maddedir. Avrupa birliğinde imalatı büyük oranda patates, buğday ve mısırdan yapılır. Başta gıda sektörü olmak üzere pek çok endüstride hammadde olarak kullanılır (ATV-DVWK-Regelwerk 01/2002). Almanya’da 2008 senesinde nişasta üretimi yapan 14 fabrika bulunmaktadır ve toplam üretim 1.53 milyon ton’dur. Üretimin %42’si patatesten, %25’i mısırdan ve %33’ü buğdaydan gerçekleşmiştir (Fachverband der Stärke- Industrie, 2010). Türkiye’de 2007 senesi itibarı ile nişasta üretimi yapan 5 büyük firma bulunmaktadır ve üretim tamamen

mısırdan yapılmaktadır. Yıllık nişasta üretimi 0.5 milyon ton'dur (Sayaslan ve Ataman, 2007). Çukurova Bölgesi, Türkiye'de mısır üretimin en fazla yapıldığı bölgedir ve nişasta üretiminin %30'u burada gerçekleşmektedir (Türkiye Nişasta ve Glikoz Üreticileri Derneği, 2010; Sayaslan ve Ataman, 2007).

1 ton nişasta üretimi için ortalama olarak 6.6 ton patates, 1.85 ton mısır veya 2.35 ton buğday kullanılır (BREF, FDM, 2006). Üretimde kullanılan su miktarları her ne kadar prosese göre değişse de ortalama olarak kullanılan miktarlar Çizelge 4.1.'de listelenmiştir.

Çizelge 4.1. Nişasta üretiminde kullanılan su miktarları (BREF, FDM, 2006)

Hammadde	m³_{Su}/ t Hammadde minimum	m³_{Su}/ t Hammadde maksimum
Mısır	1.7	3
Buğday	1.7	2.5
Patates	0.7	1.5

Nişasta üretiminden oluşan atıksular yüksek KOI'ye sahiptirler. KOI, nispeten kolay parçalanabilen organik maddelerden oluşur. Çözünmemiş organik materyal, ağırlıklı olarak karbonhidrat ve proteinlerden oluşmaktadır. Yağ içeriği çoğunlukla %10'un altındadır. Normalde herhangi bir toksik madde içermezler. KOI:N:P oranı, biyolojik arıtma için yeterli düzeydedir, ekstra azot ve fosfor ilavesi gerekmez. Oluşan atıksuyun miktarı ve bileşimi kullanılan prosese göre değişiklik gösterir (Rosenwinkel und Londong, 2007). Çizelge 4.2.'de buğdaydan nişasta üretimi sırasında oluşan atıksuların ortalama bileşimi görülmektedir. 1 ton nişasta unu için yaklaşık 2.5 m³ atıksu oluşmaktadır (ATV-DVWK, 2002).

Çizelge 4.2. Buğdaydan nişasta üretiminde oluşan atıksuların bileşimi (ATV-DVWK, 2002)

Parametre	Konsantrasyon [mg/L]
KOI	25000–30000
N	1000
P	200

4.1.1.2. Nişasta atıksularının arıtımı

Nişasta atıksuları arazide arıtma, stabilizasyon havuzu ya da diğerlerine nazaran küçük ölçekli (anaerob, aerob, buharlaştırma) yöntemlerden biri ile arıtılırlar.

Stabilizasyon havuzlarına (kesikli işletme koşullarında), sadece patates kullanan nişasta firmalarında rastlanır, çünkü yalnızca bu tarz nişasta üretimi mevsimsel olarak gerçekleşmektedir. Sürekli olarak işletilen stabilizasyon havuzlarına ise, yapay havalandırma sistemlerine ihtiyaç duyduklarından, oldukça az rastlanmaktadır. Yüksek arazi ve havalandırma ihtiyacından dolayı, bu yöntem yalnızca, son arıtma metodu olarak kullanılmaktadır (Rosenwinkel und Londong, 2007).

Arazide arıtma metodu, büyük araziye ihtiyaç duyduğundan, Almanya'da kullanılmamaktadır. Türkiye için ise bir alternatif olarak düşünülebilir.

Klasik aktif çamur metodunun yanı sıra, anaerobik arıtma çoğu zaman ilk arıtma adımı olarak kullanılmaktadır. Nişasta atıksularının arıtımında özellikle UASB ve filtre reaktörlere rastlanmaktadır. Bu reaktörler 7–30 kg KOI/m³*gün yükleme değerinde, %70–90 arıtma verimi ile çalışmaktadırlar. Stabil işletme koşulları sağlayabilmek için, katı maddelerin önceden ayrılması ve ön asitlendirme önerilmektedir (iki kademeli arıtım). Anaerobik arıtma için gerekli N ve P atıksuda yeterli miktarlarda bulunmakta, kimi zaman kobalt ve nikel ilavesi gerekmektedir. MAP (Magnezyum-Amonyum-Fosfat) çökmesinin önüne geçebilmek için (buğday ve patatesin hammadde olarak kullanıldığı durumlarda) pH değerinin 7'nin üzerine çıkması engellenmelidir (Rosenwinkel und Londong, 2007).

Eğer tesis atıksularını alıcı ortama direk deşarj edecekse, anaerobik aşamayı takiben aerobik arıtma uygulanmalıdır.

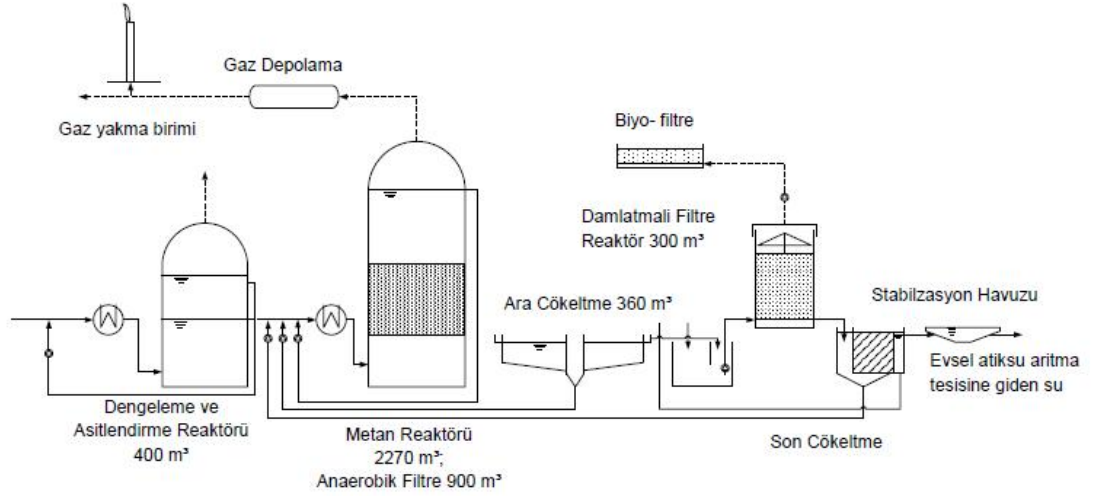
4.1.1.3. İncelenen Nişasta Üretim Tesisi Atıksuları ve Mevcut Arıtma Tesisi

Tezde incelenen firma, Almanya’da bulunan, buğdaydan nişasta üreten bir firmadır. 1988- 2005 yılları arasında nişasta üretimi esnasında oluşan atıksu miktarları ve ortalama bileşimi Çizelge 4.3.’te görülmektedir.

Çizelge 4.3. Nişasta fabrikasına ait atıksu miktarı ve bileşimi

Parametre	Birim	1988	1990	1992	1994	1996	1998	2005
Atıksu oluşumu	m ³ /Ton _{Hammadde}	2.8	2.7	2.7	2.1	1.9	1.9	-
KOI	mg/L	37070	39468	32534	31321	26401	30353	42936
KM	mg/L	24000	27750	23600	23980	19252	23843	21204
N _{Toplam}	mg/L	924	1133	938	689	697	719	925

Fabrikadaki mevcut arıtma tesisi 1988 yılında işletmeye açılmış olup, anaerobik arıtma ve akabinde aerobik arıtma adımından meydana gelmektedir. Anaerobik kısım iki kademedен oluşmaktadır. İlk olarak hem dengeleme tankı hem de ön asitlendirme tankı olarak işletilen, dikey akımlı 400 m³’lük bir reaktör bulunmaktadır. Ön asitlendirme tankından sonra atıksular metan reaktörüne geçmektedir. Metan reaktörünün %40’lık kısmı anaerobik filtre seklindedir. Dolgu malzemesi plastik (BIO-NET 150) olup, spesifik yüzey alanı 150 m²/m³’tür. Metan reaktöründen sonra, biyokütle tutulmasından sorumlu bir çökeltme tankı bulunmaktadır. Atıksular bu çökeltme tankından sonra aerobik arıtma kademesine geçmektedirler. Aerobik arıtma, damlatmalı filtre reaktörde gerçekleşmektedir. Damlatmalı filtreden sonra, lamelli yapıya sahip son çökeltme tankı bulunmaktadır. Atıksular, son olarak fabrikaya ait stabilizasyon havuzuna gönderilmekte, oradan da evsel atıksu arıtma tesisine deşarj edilmektedirler (Şekil 4.1.).



Şekil 4.1. Nişasta fabrikasının mevcut arıtma tesisi

Anaerobik reaktörün KOI giderim verimi ortalama %90 civarında olup daha detaylı bilgiler Çizelge 4.4.'te görülmektedir. Çizelgede ayrıca; tesisi terk ederek, evsel atıksu arıtma tesisine giden atıksuya ait bilgiler de görülmektedir. Anaerobik reaktörde üretilen biyogazın az bir miktarı reaktörün ısıtmasında, geri kalan kısmı (%80-90) ise fabrikada kullanılmak üzere buhar oluşturmak için, yakıt olarak kullanılmaktadır. Oluşan biyogaz, tesisin yıllık enerji ihtiyacının %10'unu karşılamaktadır.

Çizelge 4.4. Nişasta fabrikasındaki metan reaktörüne ve evsel atıksu arıtma tesisine gönderilen atıksuya ait bilgiler

Parametre	Birim	1988	1990	1992	1994	1996	1998	2005
Metan Reaktörüne Ait Bilgiler								
Sorunsuz şekilde işlediği gün sayısı	gün/yıl	317	315	326	342	344	350	345
Hacimsel yükleme	kg	2.83	3.05	2.91	2.79	2.17	2.53	5.59
Debi	m ³ /gün	13.1	12.9	11.2	10.4	10.2	10.7	5.3
KOI _{cikis} (KOI ölçümü, numuneler santrifüjlendikten sonra yapılmaktadır)	mg/L	2489	1640	1827	1266	1538	2631	2905
Deşarj Konsantrasyonları ve Yükleri								
KOI	mg/L	1697	1378	1312	868	1229	1573	379
BOI ₅	mg/L	660	385	405	261	423	470	211
N _{Toplam}	mg/L	375	375	309	254	325	310	540
P _{Toplam}	mg/L	86	102	58	90	73	67	154
KOI	kg/gün	290	212	248	256	299	334	207
BOI ₅	kg/gün	108	58	77	78	105	100	115
N _{Toplam}	kg/gün	66	58	59	75	80	66	295
P _{Toplam}	kg/gün	16	16	10	26	18	14	84

Son 18 yıla ait veriler incelendiğinde; ortalama %96'lık KOI gideriminin sağlandığı ancak, azot gideriminin %58 seviyesinde kaldığı görülmektedir. Deşarj standartları göz önüne alındığında (Çizelge 4.5.), mevcut tesisin fosfor ve azot için gereken değerleri her zaman sağlayamadığı görülmektedir.

Çizelge 4.5. Nişasta fabrikası atıksuları için deşarj standartları (Almanya için)

Parametre	Birim	Değer
Atıksu miktarı	m ³ /gün	300
BOI ₅	kg/gün	300
KOI	kg/gün	600
N	kg/gün	144
P	kg/gün	23

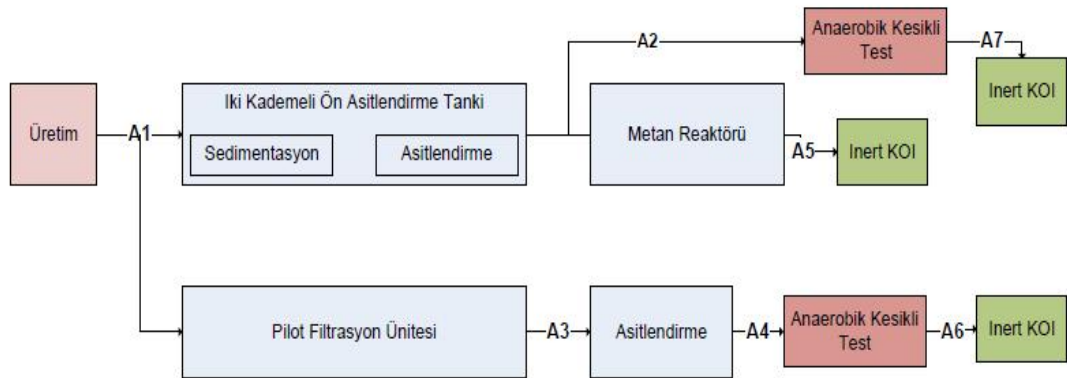
Son 19 yıla ait veriler, anaerob- aerob arıtmanın genelde, gayet istikrarlı bir şekilde ve yüksek karbon giderim verimlerinde işletilebildiğini göstermektedir. Yalnız, 1999 ve 2005 yıllarında MAP çökmesine bağlı olarak hem metan

reaktöründe hem de damlatmalı filtrede tıkanma problemleri yaşanmıştır, reaktörün yeniden işletmeye alınması ise aylar almıştır.

Tıkanma probleminin üstesinden gelebilmek için, bir takım yöntemler denenmiştir. Bunlardan biri de atıksuyun asitlendirme tankından önce, filtrasyona tabi tutulmasıdır. Bu amaçla arıtma tesisine pilot ölçekli bir filtrasyon birimi eklenmiştir. Eklenen filtrasyon biriminin, metan reaktörü üzerindeki etkilerini inceleyebilmek adına anaerobik kesikli testler yürütülmüştür.

4.1.1.4. Kesikli Test A

Nişasta fabrikasından, testlerde kullanılmak üzere 3 farklı noktadan, atıksu numunesi (**A1, A2, A3**) ve anaerobik reaktörden çamur (**A5**) alınmıştır. Numunelerin alındığı noktalar Şekil 4.2.'de görülmektedir.



Şekil 4.2. Anaerobik Kesikli Test ve İnert KOI analizleri için numunelerin alındıkları noktalar (Kesikli Test- A)

Anaerobik kesikli testler, A2 ve A4 numuneleri ile yürütülmüştür. A4; arıtma tesisindeki pilot filtrasyon ünitesinden alınan numunenin, laboratuarda asitlendirilmesi ile elde edilmiştir. Asitlendirme işlemi için, 5 litrelik numunenin (A3), arıtma tesisindeki ön asitlendirme tankından alınan çamur ile karıştırılması planlanmış, ancak yanlışlıkla metan reaktöründen alınan çamur ile karıştırılmıştır. Bu çamur-substrat karışımı, 24 saat süresince 30 C°'de aralıksız karıştırılmış; pH'daki değişimler sürekli olarak kaydedilmiştir. A2 ve A4 numuneleri için yapılan toplam

uçucu asit konsantrasyonları kıyaslandığında, A2'nin A4'e oranla yaklaşık 2 kat fazla organik asit içerdiği görülmüştür (A2: 4320; A4: 1650 mg HAC/L). Bunun sebebi büyük olasılıkla; laboratuarda gerçekleştirilen asitlendirme çalışmasında; asitlendirme reaktöründen alınan çamur yerine, metan reaktöründen alınan çamurun kullanılmasıdır. Ancak, burada ortaya çıkan bir başka sonuç; metan reaktörünün de belirli ölçüde asit üreten mikroorganizma içerdiği'dir. Yapılan bu karışıklığa rağmen, anaerobik kesikli test yürütülmüştür. A2 ve A4 için yapılan uçucu asit analizinin sonuçları Çizelge 4.6.'da görülmektedir. Asit dağılımı incelendiğinde, A4'ün A2'ye kıyasla daha fazla miktarda asetik asit içerdiği görülmektedir.

Çizelge 4.6. Substratların içeriğindeki uçucu asitlerin dağılımı

Uçucu asit dağılımı	Birim	A2	A4
Asetik asit	%	16	54
Propiyonik asit	%	13	6
Izo- bütirik asit	%	0	5
Bütirik asit	%	32	34
Izo- valerik asit	%	0	1
Valerik asit	%	18	0
Kapronik asit	%	22	0

Çizelge 4.7.'de ise ham atıksu (A1) ile A2, A3 ve A4 için yapılan AKM ve KOI analiz sonuçları görülmektedir. Çizelge incelendiğinde, katı maddelerin tutulmasını iyileştirmek için denenen yeni pilot tesisin, eski sisteme kıyasla gayet başarılı olduğu görülmektedir. Pilot tesisten çıkan atıksuyun KOI'sinin neredeyse tamamı çözünebilir KOI'dir. Tesisteki mevcut birimin çıkış kısmından alınan atıksuyun KOI'sinin ise yaklaşık %50'si partiküler KOI'dir.

Çizelge 4.7. Ham atıksuyun ve substratların KOI- AKM değerleri

Parametre	A1	A2	A3	A4
KOI [mg/L]	42500	28900	36000	31000
KOI _{filtr} [mg/L]	32500	14000	34500	30000
AKM [mg/L]	7460	3170	1930	1230

Testlerde, anaerobik çamur olarak, fabrikanın arıtma tesisinden alınan çamurun kullanılması düşünülmüş ancak; oldukça düşük OKM içeriğinden dolayı (Çizelge

4.8.), testin evsel atıksu arıtma tesisinden alınan çamur ile yürütülmesine karar verilmiştir. Fabrikadan alınan çamurun düşük OKM içermesinin sebebi; tesisteki reaktörün kısmen hibrid reaktör olmasıdır (reaktörün %40'ı filtre reaktör olup, esas arıtma bu kademede gerçekleşmektedir; çamur, reaktörün üst kısmından alınmıştır).

Çizelge 4.8. Fabrikadan alınan anaerobik çamur ile evsel atıksu arıtma tesisinden alınan çamurun KM ve OKM açısından kıyaslanması

Anaerobik Çamur	KM [g/L]	OKM [g/L]	OKM [%]
Fabrika	0.68	0.612	90
Evsel atıksu arıtma tesisi	27	16.5	61

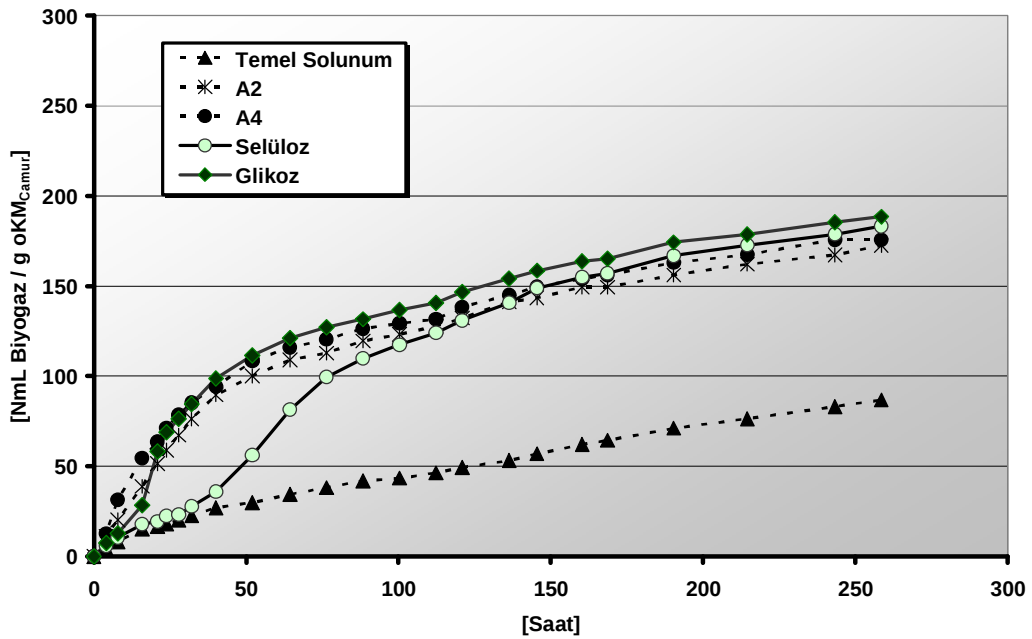
Referans substrat olarak glikoz ve mikro kristalli selüloz kullanılmıştır. Selüloz; gerek tesiste gerekse laboratuarda gerçekleşen hidroliz ve asitlendirme aşamalarının etkinliğini ortaya koymak amacıyla seçilmiştir. Her bir substrat için 0.2 [gKOI_{Substrat}/ g OKM_{Çamur}] çamur yükleme değeri uygulanmıştır. Test yaklaşık 10 gün boyunca devam ettirilmiş ve nihayetinde substrat ve temel solunum şişelerinden biri seçilerek gaz analizi yapılmıştır. Çizelge 4.9.'da testte kullanılan substrat ve çamur miktarları görülmektedir.

Çizelge 4.9. Kesikli Test A- kullanılan çamur ve substrat miktarları

	Temel Solunum	Glikoz	Selüloz	A2	A4
Şişe sayısı	3	3	3	3	3
Çamur yükleme değeri [gKOI _{Substrat} / g OKM _{Çamur}]	0	0.2	0.2	0.2	0.2
Çamur -OKM [g]	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
Substrat- KOI [g]	-	0.66	0.66	0.66	0.66

Test yaklaşık 10 gün boyunca yürütülmüştür. 1 g OKM_{Çamur} başına üretilen biyogaz miktarları Şekil 4.3.'te görülmektedir. Selüloz ve glikoz, anaerobik koşullarda tamamen parçalandıklarından dolayı, testlerde referans substrat olarak

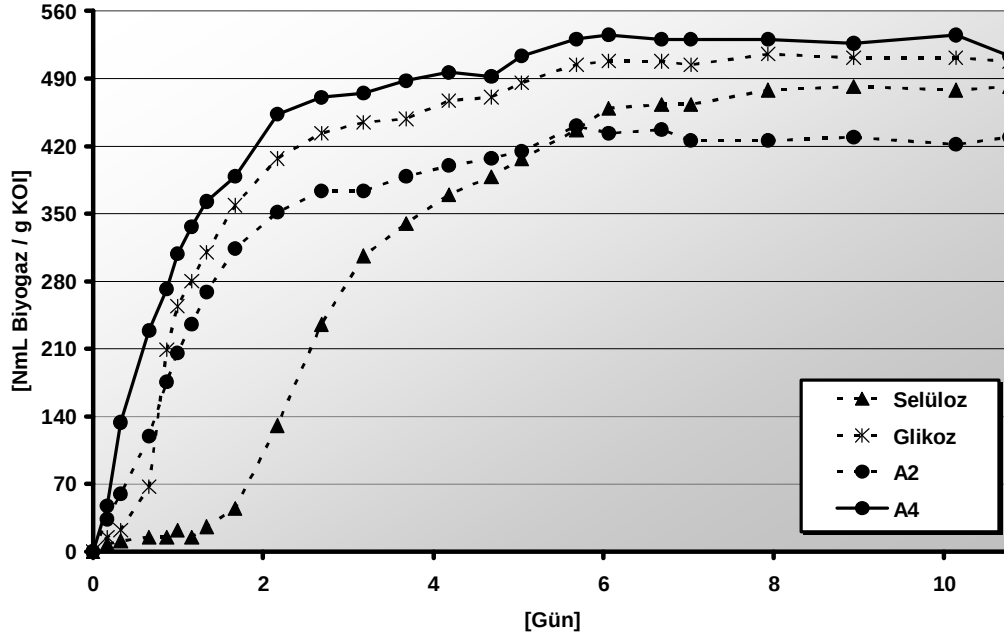
kullanılmaktadırlar. A2 ve A4 numunelerinin gaz üretim eğrileri, referans substratlar ile kıyaslandığında, substratların anaerobik olarak gayet iyi parçalanabilir oldukları görülmektedir. A2 ve A4'ün parçalanma eğrisi, glikoz ile benzerlik göstermektedir; bu da ön asitlendirmenin derecesinin gayet iyi olduğunun ispatıdır. Eğer asitlendirme herhangi bir koşuldan dolayı yetersiz olsaydı, substratların parçalanma eğrileri selüloz ile benzerlik gösterirdi. A4'ün testin başında A2'ye ve glikoza kıyasla, daha hızlı bir şekilde biyogaz oluşturduğu görülmektedir. Bu durum; A4'ün KOI içeriğinin A2'ye kıyasla daha yüksek miktarda çözünmüş KOI'den oluşmasından kaynaklanmaktadır. Şekilde ayrıca, selülozun hidroliz için ihtiyaç duyduğu süre (yaklaşık 30 saat) açık olarak görülmektedir.



Şekil 4.3. Nişasta fabrikası kesikli test sonuçları; Test A: Biyogaz/OKMÇamur

Şekil 4.4.'de testin başlangıcında, şişelere eklenen her 1gram KOI başına üretilen biyogaz miktarları görülmektedir. A4'e ait eğri; glikozun parçalanma eğrisi ile hemen hemen aynıdır. A2 ise A4 ve glikoza kıyasla daha düşük oranda gaz üretmiştir, parçalanabilirliğinin ikisine kıyasla daha az olduğu söylenebilir. Selüloz ile beslenen şişelerdeki gaz oluşumu, hidroliz safhasından dolayı, gecikmeli olarak

gerçekleşmektedir. Çizelge 4.10.'da ise test neticesinde yapılan gaz analizinin sonuçları görülmektedir.



Şekil 4.4. Nişasta fabrikası kesikli test sonuçları; Test A: Biyogaz/KOI_{Substrat}

Çizelge 4.10. Kesikli Test- A, gaz analizi sonuçları ve gaz üretim miktarları

	Temel Solunum	Glikoz	Selüloz	A2	A4
CH ₄ [%]	62	61	61	71	66
CO ₂ [%]	38	39	39	29	34
Biyogaz [ml _N /g KOI]		515	482	441	535
Metan [ml _N /g KOI]		314	294	313	353

İnert KOI Analizleri

Anaerobik kesikli testler sona erdikten sonra, A2 ve A4'ün bulunduğu şişelerdeki karışımdan (A6-A7) ve gerçek tesisteki anaerobik reaktörden alınan numuneden (A5) inert KOI analizleri (aerobik kesikli testler) yürütülmüştür. İnert KOI'den kasıt, aerobik yollarla parçalanamayan KOI'dir. Bu sayede, büyük ölçekli anaerobik reaktör ile anaerobik kesikli testlerin çıkış kalitesi bir anlamda

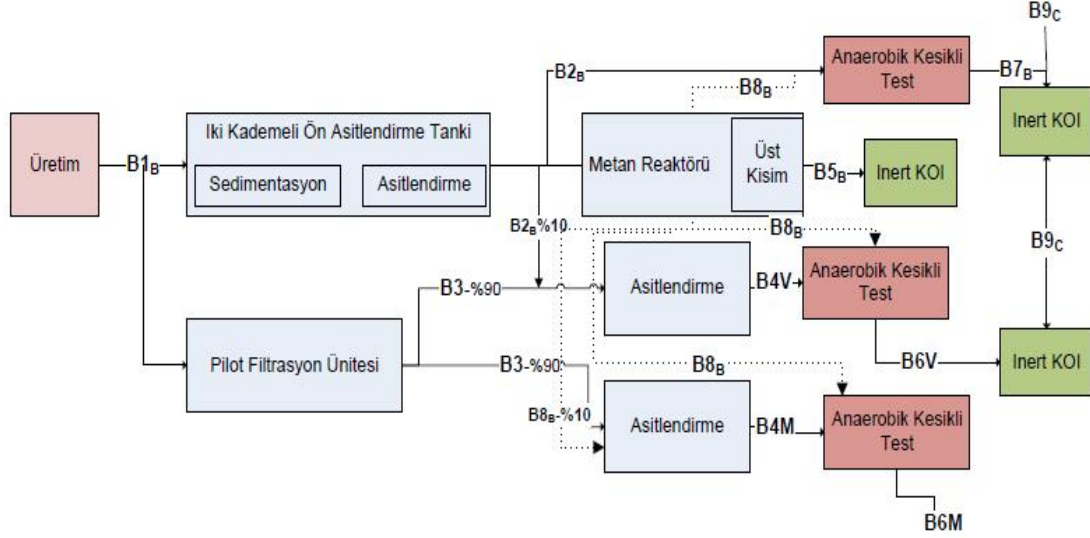
kıyaslanabilmektedir. Çizelge 4.11.'de A5, A6 ve A7 için yapılan KOI analizlerinin sonuçları ile aerobik kesikli test neticesinde ölçülen, parçalanamayan KOI değerleri görülmektedir.

Çizelge 4.11. Anaerobik parçalanma neticesinde elde edilen çıkış sularının inert KOI içerikleri-A

Parametre	A5	A6	A7
KOI _{filt.} [mg/L]	1682	645	913
İnert KOI [mg/L]	440	528	799
İnert KOI [%]	26	56	88

Sonuçlar kıyaslandığında, gerçek anaerobik reaktör çıkış suyunun en yüksek filtre KOI'ye sahip olduğu görülmektedir. Bunun sebebi, anaerobik kesikli testlerin, parçalanma sona erene kadar yürütülmesi, gerçek tesiste ise belirli bir hidrolik bekletme süresinin uygulanmasıdır. Ancak parçalanamayan KOI içeriği kıyaslandığında, gerçek tesis atıksuyunun en iyi kalitede olduğu görülmektedir. A6 ve A7 kendi aralarında kıyaslandığında ise A6'nın, A7'ye oranla daha iyi durumda olduğu görülmektedir. Ayrıca bu sonuçlardan yola çıkarak pilot tesisin, parçalanamayan KOI'yi, mevcut filtrasyon ünitesine kıyasla daha iyi tuttuğu söylenebilir. Ancak sonuçlar kıyaslanırken unutulmaması gereken önemli bir nokta; anaerobik kesikli testlerin, filtre reaktörden temsili numune alınamadığından, evsel anaerobik çamur ile yürütüldüğüdür. Eğer testlerin, tesisten alınan gerçek çamurla yürütülmesi mümkün olsaydı, inert KOI sonuçları büyük ihtimalle daha doğru şekilde kıyaslanabilirdi.

4.1.1.5. Kesikli Test B



Şekil 4.5. Anaerobik Kesikli Test ve İnert KOI analizleri için numunelerin alındıkları noktalar (Kesikli Test- B)

Nişasta atıksuları ile yürütülen ikinci testte, yine fabrikadan farklı noktalardan (bkz: Şekil 4.5.) atıksu ve anaerobik çamur alınmıştır. İnert KOI analizi için gereken aktif (aerobik) çamur (B9_C), evsel atıksu arıtma tesisinden temin edilmiştir. Yapılan ilk kesikli testte, pilot filtrasyon ünitesinden alınan atıksu, yanlışlıkla metan reaktöründen alınan anaerobik çamur ile muamele edilerek, asitlendirilmisti. Bu testte ise iki farklı asitlendirme çalışması yapılmıştır. Bunlardan ilkinde atıksu %10 oranında metan reaktöründen alınan çamur ile karıştırılırken, diğerinde gerçek tesisteki ön asitlendirme tankının çıkış noktasından alınan numune ile % 10 oranında karıştırılmıştır.

Ham atıksuyun, gerçek tesisteki asitlendirme tankının çıkış suyunun, pilot ölçekli filtrasyon ünitesinin çıkış suyunun ve laboratuarda yapılan asitlendirme çalışması neticesinde oluşan atıksuların KOI ve AKM içerikleri Çizelge 4.12.'de görülmektedir.

Çizelge 4.12. Kesikli Test-B: Farklı numuneler için KOI ve AKM analizi sonuçları

Parametre	B1_B	B2_B	B3	B4V	B4M
KOI [mg/L]	47780	27880	38830	38580	36280
KOI _{filtre} [mg/L]	28000	24380	35350	35500	34750
AKM [mg/L]	14200	3750	1580	1710	2030

Çizelge 4.12.'de görüldüğü üzere, pilot filtrasyon ünitesinin AKM giderim verimi, mevcut filtrasyon+ asitlendirme ünitesine kıyasla daha iyi durumdadır. Ayrıca, mevcut asitlendirme tankında belirgin ölçüde KOI giderimi söz konusudur. Tesiste, KOI'nin mümkün ölçüde anaerobik reaktörde arıtımı istenildiğinden, pilot tesis avantajlı duruma geçmektedir.

Fabrikadaki asitlendirme tankının çıkış suyunun ve laboratuarda yapılan asitlendirme çalışmalarının sonucunda oluşan atıksuların uçucu yağ asidi içerikleri ve dağılımı Çizelge 4.13.'de görülmektedir. Tesisteki asitlendirme tankından alınan numunenin (B2_B); laboratuarda "üretilen" atıksulara kıyasla daha fazla organik asit içerdiği görülmektedir. B4M, metan reaktöründen alınan çamur ile asitlendirilme sonucunda oluşurken; B4V'de aşı çamuru olarak, gerçek asitlendirme tankından alınan numune kullanılmıştır. Elde edilen bu yeni atıksulardan B4V'nin organik asit içeriği B4M'den daha fazladır. Asitlerin dağılımları incelendiğinde; B4M ve B4V'nin benzer özelliklere sahip oldukları; B2_B'nin ise diğerlerine kıyasla daha fazla bütirik asit içerdiği görülmektedir. Fazla miktardaki bütirik asit yüzdesi, gerçek tesiste asitlendirme safhasının tamamlanmadığının; daha doğrusu asetat oluşum safhasının tamamlanmadığının göstergesidir.

Çizelge 4.13. Kesikli Test B: asitlendirme atıksuları uçucu asit dağılımları

Uçucu asit dağılımı	Birim	B2_B	B4V	B4M
Toplam	HAC mg/L	3216	2014	1785
Asetik asit	%	86.9	96.6	98.3
Propiyonik asit	%	0.8	0.6	0.9
Izo- bütirik asit	%	0.0	0.0	0.0
Bütirik asit	%	9.3	2.0	0.8
Izo- valerik asit	%	0.0	0.0	0.0
Valerik asit	%	0.2	0.1	0.1
Kapronik asit	%	2.9	0.7	0.0

Asitlendirme çalışması sona erdikten sonra, B2_B, B4V ve B4M ile iki farklı yükleme ile anaerobik kesikli test yapılmıştır. Nişasta fabrikası atıksuları ile yürütülen bu ikinci anaerobik kesikli testte, birinciden farklı olarak; atıksuya daha iyi adapte olduğu gerekçesi ile fabrikadaki metan reaktöründen alınan çamur kullanılmıştır. Referans substrat olarak ise; ilk testte elde edilen deneyimlerden dolayı, bu defa sadece glikoz kullanılmıştır. Substratların ve anaerobik çamurun özellikleri Çizelge 4.14.'de, testte kullanılan miktarlar ise Çizelge 4.15.'de listelenmiştir.

Çizelge 4.14. Kesikli Test B'de kullanılan substrat ve çamurun özellikleri

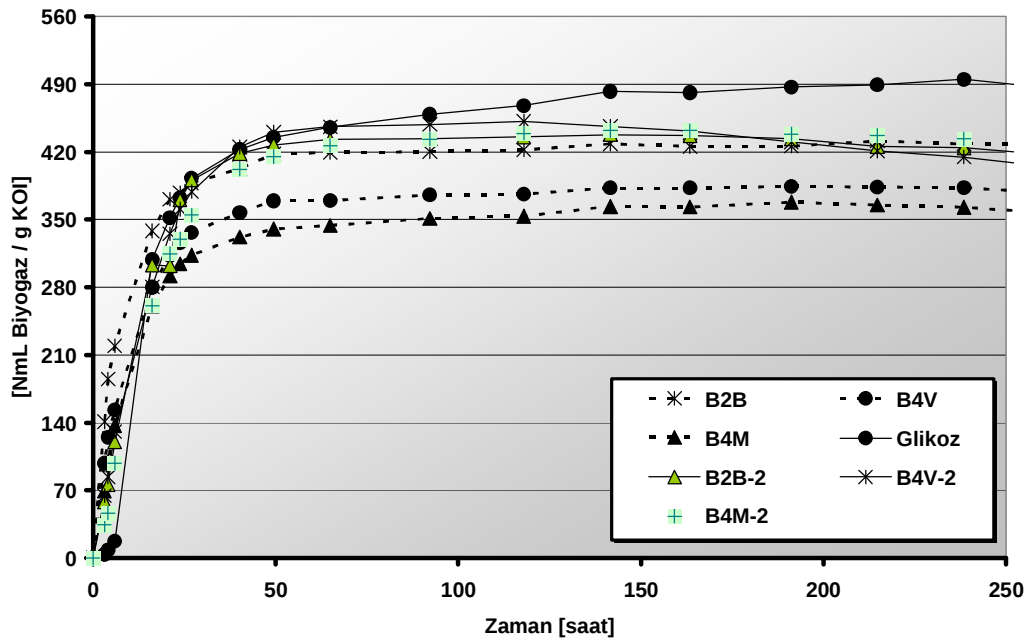
	Anaerobik Çamur	Glikoz	B2 _B	B4V	B4M
KM [g/L]	5.33	-	14.1	28.8	28.3
oKM [g/L]	4.1	-	12.9	22.8	20.7
KOI [g/L]	6.3	165	27.9	38.6	36.3

Çizelge 4.15. Kesikli Test B- kullanılan çamur ve substrat miktarları

	Temel Solumum	Glikoz	B2 _B	B4V	B4M	B2 _B -2	B4V-2	B4M-2
Şişe sayısı	3	3	4	4	4	3	3	3
Çamur yükleme değeri [gKOI _{Substrat} / g OKM _{Çamur}]	0	0.23	0.21	0.36	0.35	0.52	0.9	0.89
Çamur -OKM [g]	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95
Substrat- KOI [g]	-	0.45	0.41	0.7	0.69	1.02	1.76	1.73

Test yaklaşık 250 saat içerisinde tamamlanmıştır. Her bir test şişesine eklenen 1 gram KOI başına oluşan biyogaz miktarları incelendiğinde, yine substratların oldukça kolay parçalandığı, gaz üretiminin gecikmeden gerçekleştiği görülmektedir. B2_B'nin biyogaz üretim miktarı; B4V ve B4M'e kıyasla bir miktar fazladır. Yapılan yüksek yüklemelerin B4V ve B4M için, biyogaz üretim değerini belirli seviyede arttırdığı; ancak beklenildiği gibi iki katına çıkarmadığı görülmektedir. B2_B için ise

yapılan yüksek yüklemelerde herhangi bir artış gözlenmemiştir. Mikroorganizmalar belirli bir miktara kadar substratı parçalayabilmekte, belirli bir seviyede ise doygunluğa ulaşmaktadırlar. Gerçekte yapılabilecek optimum yüklemeyi belirlemek için, kesikli testte birden fazla yükleme değeri denemek ve en yüksek miktarda gaz oluşumunun sağlandığı yükleme değerini kullanmak gerekmektedir. Bu test göz önüne alınırsa, örneğin B4M numunesi için 0.35 ile 0.89 arasında; 0.35'e daha yakın bir değer, uygun bir yükleme değeri olarak kabul edilebilir. Ayrıca, test sonuçları incelendiğinde, yapılan yüksek yüklemelerde, her hangi bir inhibisyona rastlanmadığı görülmektedir.



Şekil 4.6. Nişasta fabrikası kesikli test sonuçları; Test B: Biyogaz/KOI_{Substrat}

Test sonunda yapılan gaz analizinin sonuçları Çizelge 4.16.'da görülmektedir. Analiz sonuçları incelendiğinde, yapılan yüksek yüklemelerde biyogazın kalitesinde bir düşüş olduğu ortaya çıkmaktadır. Bu durumda, sadece metanojenlerin etkilendiği bir inhibisyondan söz edilebilir. Metan üretimi tamamen durmamış fakat bir miktar bozulmuştur.

Çizelge 4.16. Kesikli Test- B, gaz analizi sonuçları ve gaz üretim miktarları

	Temel Solunum	Glikoz	B2 _B	B4V	B4M	B2 _B -2	B4V-2	B4M-2
CH ₄ [%]	76	70	73	72	72	71	65	65
CO ₂ [%]	24	30	27	28	28	29	35	35
Biyogaz [ml _N /g KOI]		495	424	384	365	424	452	433
Metan [ml _N /g KOI]		347	310	277	263	301	294	281

Anaerobik kesikli test sona erdiğinde, hem B2B ve B4V'nin bulunduğu şişelerden alınan numuneler; hem de tesisteki metan reaktörünün çıkışından alınan numune (B5_B) ile inert KOI analizleri (aerobik kesikli testler) yapılmıştır. B2_B, anaerobik kesikli testten sonra B7_B, B4V ise B6V olarak adlandırılmaktadır (bkz: Şekil 4.5.).

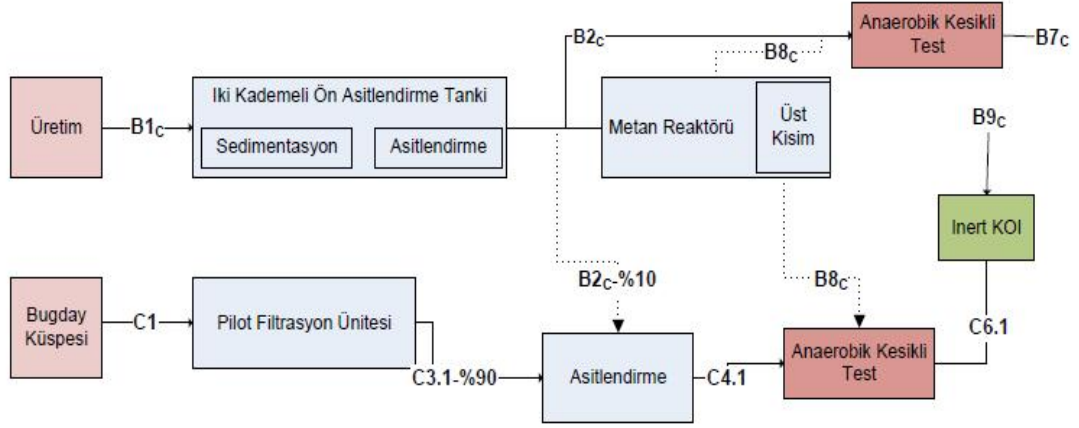
Çizelge 4.17. Anaerobik parçalanma neticesinde elde edilen çıkış sularının KOI içerikleri-B

Parametre	B5 _B	B7 _B	B6V
KOI _{hom} [mg/L]	2700		
KOI _{filt.} [mg/L]	490	174	154
İnert KOI [mg/L]	203	136	127
İnert KOI [%]	41.4	78.2	82.5

Yapılan ilk inert KOI analizinde olduğu gibi, bu sefer de çıkış suyunda en yüksek filtre KOI'ye gerçek tesis çıkış suyunda rastlanmaktadır. B5B'nin yaklaşık %60'i aerobik olarak parçalanabilir durumdayken, B7_B ve B6V için bu değer % 20 civarındadır.

Ayrıca Çizelge 4.17.; ham atıksuyun KOI değerleri (ham atıksu: KOI_{hom}.:47780 mg/L, KOI_{filt.}:28000 mg/L) göz önünde bulundurularak yorumlandığında; toplam KOI'nin %95'inin; filtre KOI'nin ise %98'inin anaerobik arıtmanın sonuna kadar giderildiği, geri kalan %2'lik kısmın da %60'inin aerobik olarak parçalanabilir olduğu görülmektedir.

4.1.1.6. Kesikli Test C



Şekil 4.7. Anaerobik Kesikli Test ve İnert KOI analizleri için numunelerin alındıkları noktalar (Kesikli Test- C)

Nişasta fabrikasına pilot ölçekli olarak kurulan filtrasyon ünitesinin daha sonraki adımlar üzerine olan etkilerini incelemek adına yürütülen üçüncü çalışmada, fabrikan üç farklı noktadan atıksu (C1, C3.1, B2_C) ile metan reaktöründen çamur (B8_C) temin edilmiştir. Yapılan bu üçüncü çalışmada diğerlerinden farklı olarak; tesiste farklı bir atıksu “tahıl küspesi atıksuyu(C1)” kullanılmıştır. Kullanılan yeni atıksu hem KOI, hem de AKM açısından tesisteki orijinal atıksuya nazaran daha yüksek kirlilik yüküne sahip olup; pilot filtrasyon ünitesinin etkinliğini denemek adına kullanılmıştır. Çizelge 4.18.’de büyük ölçekli asitlendirme reaktörünün çıkış suyunun, ham atıksuyun ve pilot filtrasyon ünitesinin çıkış suyunun KOI, AKM, BOI₅ ve TOK değerleri görülmektedir.

Çizelge 4.18. Kesikli Test-C: Farklı numuneler için analiz sonuçları

Parametre	B1 _C	C1	C3.1
KOI [mg/L]	32650	97150	76150
KOI _{filtrasyon} [mg/L]	19850	53000	70200
TOK [mg/L]	-	41000	22000
BOI _{5-filtrasyon} [mg/L]	-	26950	21800
AKM [mg/L]	4950	32970	6080

Anaerobik kesikli teste geçilmeden önce yine asitlendirme çalışması yapılmıştır. Bu seferki asitlendirme çalışmasında C3.1 numaralı numune, büyük ölçekli asitlendirme reaktöründen alınan çamur- atıksu karışımı ile muamele edilmiştir. Oluşan asitlerin dağılımı incelendiğinde (Çizelge 4.19.); önceki çalışmalarda olduğu gibi yüksek miktarda asetik asit oluştuğu görülmektedir. Ancak %6.6'lık bütirik asit içeriği, 24 saatlik asitlendirmenin yetersiz kaldığını göstermektedir.

Çizelge 4.19. Kesikli Test C: asitlendirme neticesinde oluşan atıksuyun uçucu asit dağılımı

Uçucu asit dağılımı	Birim	C4.1
Toplam	HAC mg/L	1627
Asetik asit	%	86.9
Propiyonik asit	%	1.9
Izo- bütirik asit	%	2.5
Bütirik asit	%	6.6
Izo- valerik asit	%	0.0
Valerik asit	%	0.2
Kapronik asit	%	1.9

Asitlendirme sona erdiğinde C4.1 ve B2_C numuneleri ile iki farklı çamur yüklemesinde anaerobik kesikli test yürütülmüştür. Referans substrat olarak glikoz kullanılırken; anaerobik çamur olarak fabrikadaki anaerobik reaktörden alınan çamur kullanılmıştır. Çamurun ve substratın özellikleri Çizelge 4.20.'de, testte kullanılan miktarlar ise Çizelge 4.21.'de görülmektedir.

Ayrıca Na-asetat ile 4 farklı yükleme yapılarak, metan reaktörüne yapılabilecek maksimum yükleme ve SMA değeri belirlenmeye çalışılmıştır (Çizelge 4.22.).

Çizelge 4.20. Kesikli Test C'de kullanılan substrat ve çamurun özellikleri

	Anaerobik Çamur	Glikoz	Na-Asetat	B2 _C	C4.1
KM [g/L]	6.62	-	-	13.27	35.81
OKM [g/L]	5.16	-	-	11.95	29.78
KOI [g/L]	7.97	156	153	29	70

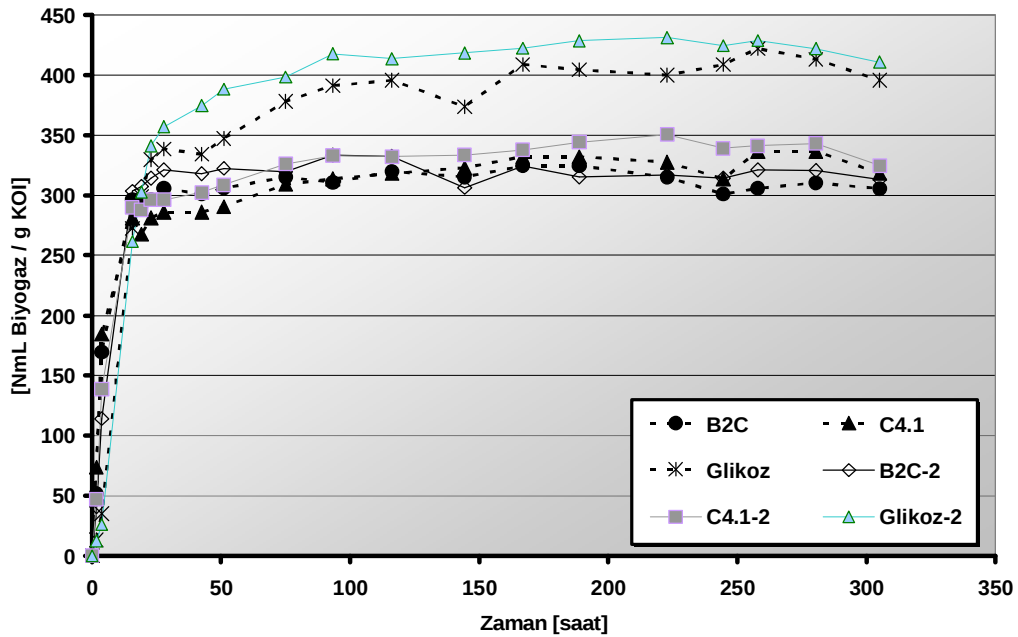
Çizelge 4.21. Kesikli Test C- kullanılan çamur ve substrat miktarları

	Temel Solumum	Glikoz	B2C	C4.1	Glikoz-2	B2C-2	C4.1-2
Şişe sayısı	3	3	3	3	3	3	3
Çamur yükleme değeri [gKOI _{Substrat} / g OKM _{Çamur}]	0	0.19	0.18	0.18	0.38	0.36	0.37
Çamur -OKM [g]	2.06	2.06	2.06	2.06	2.06	2.06	2.06
Substrat- KOI [g]	-	0.40	0.37	0.38	0.79	0.74	0.75

Çizelge 4.22. SMA testinde kullanılan substrat ve çamur miktarları

SMA Testi	Na-Asetat -1	Na-Asetat-2	Na-Asetat-3	Na-Asetat-4
Şişe sayısı	3	3	3	3
Çamur yükleme değeri [gKOI _{Substrat} / g OKM _{Çamur}]	0.19	0.37	0.75	1.12
Çamur -OKM [g]	2.06	2.06	2.06	2.06
Substrat- KOI [g]	0.39	0.77	1.54	2.31

Atıksu numuneleri ile yürütülen test yaklaşık 125 saatte tamamlanmıştır, ancak tedbirli davranmak adına 300 saat boyunca basınçtaki değişim ölçülmüştür (Şekil 4.8.). Testin başında şişelere eklenen her 1 gram KOI başına üretilen biyogaz miktarının, yapılan farklı çamur yüklemeleri için değişiklik göstermediği gözlenmiştir. Bu da fabrikadaki metan reaktörünün ~0.75 g KOI_{substrat}/g OKM_{çamur} yüklemesinde sorunsuz olarak işletilebileceğinin göstergesidir. Testte her hangi bir inhibisyonla karşılaşılmamıştır. Filtrasyon ünitesinde denenen yeni atıksu, tesisin kendi atıksuyu ile benzer şekilde parçalanmaktadır. Gaz oluşumunun tamamı neredeyse ilk 24 saat içerisinde gerçekleşmiştir. Atıksu önceden asitlendirildiğinden, oldukça hızlı biçimde biyogaza dönüşmektedir.



Şekil 4.8. Nişasta fabrikası kesikli test sonuçları; Test C: Biyogaz/KOI_{Substrat}

Çizelge 4.24.'de test neticesinde yapılan gaz analizinin sonuçları ve testin başında şişelere eklenen her 1 gram KOI başına oluşan biyogaz ve metan miktarları görülmektedir. Bu zamana kadarki gaz analizi sonuçları incelendiğinde; atıksuların parçalanmasından yaklaşık %70 oranında metan oluştuğu görülmektedir. Daha önce de değinildiği üzere, fabrikada buğdaydan nişasta üretimi yapılmaktadır. Buğdayın bileşimi türüne, yetiştirildiği yerin iklimine ve toprağın özelliklerine göre değişse de 100 gramı için ortalama bileşimi Çizelge 4.24.'de verildiği gibidir. Nişasta üretimi esnasında buğdayın yapısındaki karbonhidrat ve lifli maddeler kullanılmaktadır (buğdaydaki nişasta içeriği ortalama olarak %74'tür (Zoebelin, H., 1996)). Buğdaydan geriye kalanlar ise büyük oranda atıksuya geçmektedir. Bu sebeple, atıksudaki KOI'nin esas bileşeninin protein olduğu söylenebilir. Weiland (2001)'a göre proteinin parçalanmasından oluşan biyogazda gerçekte %70-75 oranında metan bulunmaktadır. Bu değer, yapılan gaz analizi sonuçları ile örtüşmektedir. Ancak, gerçekte glikozun parçalanması neticesinde, biyogazda oluşması gereken metan miktarı %50'dir. Kesikli Test B'de bu miktar %70 iken, bu testte % 67 ve % 63 olarak ölçülmüştür. Bu yüksek oranlar, fabrikan alınan anaerobik çamurdan kaynaklanmaktadır. Nihayetinde, içerisinde glikoz bulunan şişelerin gaz analizi

yapılmakta ve bu şişeler büyük oranda anaerobik çamurdan oluşmaktadır. İlk testin (Kesikli Test A) gaz analizi sonuçlarına bakıldığında, glikoz için ölçülen miktarın % 61 olduğu görülmektedir. Bu fark, testte kullanılan, evsel atıksu arıtma tesisinden alınan, çamurdan kaynaklanmaktadır.

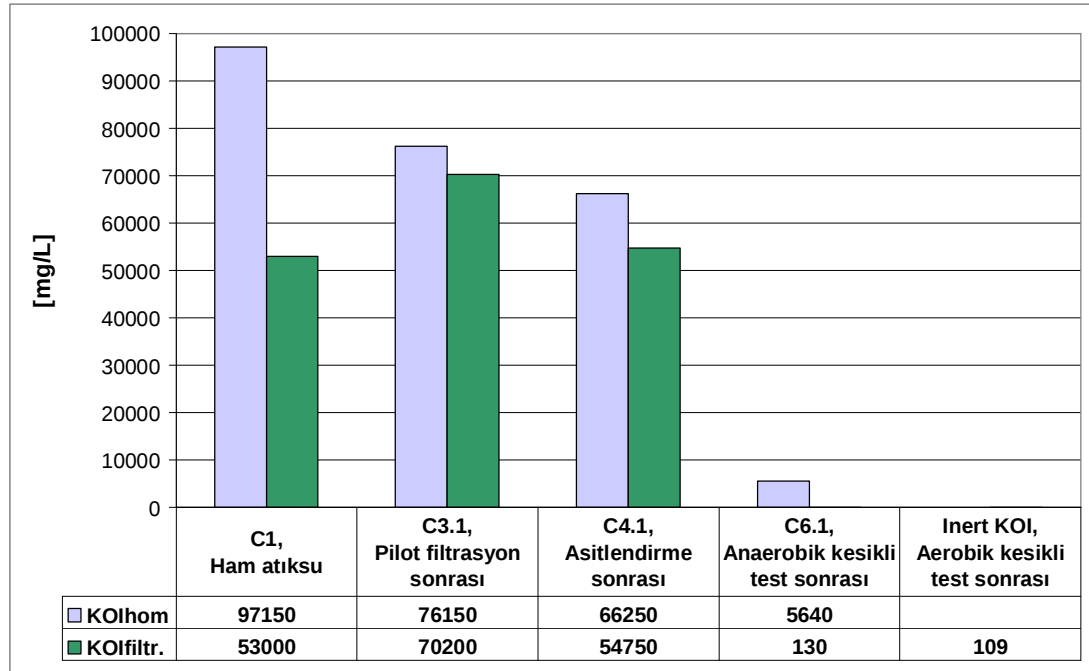
Çizelge 4.23. 100 gram buğdayın ortalama bileşimi (DFA, 2009)

Bileşenler	[g]
Su	12.8
Protein	10.9
Yağ	1.8
Karbonhidrat	59.5
Lifli Maddeler	13.3
Mineral Maddeler	1.7

Çizelge 4.24. Kesikli Test- C, gaz analizi sonuçları ve gaz üretim miktarları

	Temel Solumum	Glikoz	B _{2C}	C4.1	Glikoz-2	B _{2C} -2	C4.1-2
CH ₄ [%]	68	67	71	70	63	70	68
CO ₂ [%]	32	33	29	30	37	30	32
Biyogaz [ml _N /g KOI]		422	325	337	431	333	351
Metan [ml _N /g KOI]		283	231	236	272	233	239

Anaerobik kesikli test sona erdiğinde, içerisinde C4.1 numunesinin bulunduğu şişeden numune alınarak inert KOI analizi yapılmıştır, sonuçlar Şekil 4.9.'da görülmektedir. Şekilde filtre KOI'nin miktarında pilot filtrasyon sonrasında bir artış olduğu görülmektedir. Bunun sebebi, asitlendirme çalışmasının başında, atıksuyun fabrikadaki asitlendirme tankından alınan çamur ile karıştırılmış olmasıdır, KOI analizi bu karıştırma işleminden sonra yapılmıştır. Filtre KOI'nin %99'u anaerobik arıtma esnasında giderilmiştir. Anaerobik arıtma sonunda kalan KOI'nin %84'ü aerobik olarak parçalanamamaktadır.



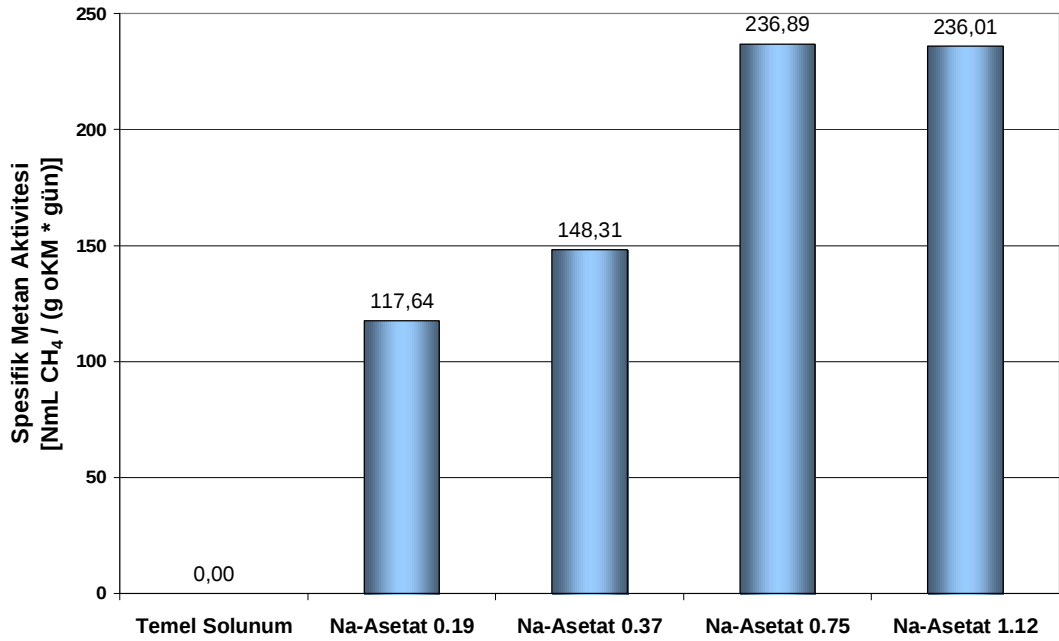
Şekil 4.9. Tahıl küspesi için KOI akım diyagramı

Daha önce de belirtildiği üzere, testlerde kullanılan anaerobik çamur, fabrikadaki metan reaktörünün üst kısmından alınmaktadır. Atıksu metan reaktöründe ilk olarak filtre kısmında arıtılmakta, daha sonra üst kısma geçerek ikinci bir arıtmaya tabi olmaktadır. Reaktörün bu kısmına yapılan organik yükleme değerini hesaplamak oldukça zordur. Şekil 4.10.'da SMA testinin sonuçları görülmektedir. Şekilde dört farklı çamur yüklemesi için, 1 günde 1 gram mikroorganizma başına üretilen metan miktarları verilmiştir. Görüldüğü üzere, yapılan yüklemelerle birlikte üretilen metan miktarı artmış ve son iki yüklemede sabit kalmıştır. Testte herhangi bir inhibisyon gözlenmediğinden, fabrikadaki metan reaktörünün üst kısmının $1.12 \text{ g KOI}_{\text{substrat}}/\text{g OKM}_{\text{çamur}}$ yüklemesinde sorunsuz bir şekilde işletilebileceği söylenebilir. Bu çamur yükleme miktarı, yüksek hızlı reaktörlere yapılan çamur yükleme miktarı ile kıyaslanırsa, oldukça yüksek sayılabilecek bir yüklemedir. Bu nedenle, fabrikadaki metan reaktörü hakkında, herhangi bir inhibisyonun etkisinde olmadığı, yeteri kadar metanojen mikroorganizma içerdiği ve yapılan yüksek yüklemeleri kaldırdığı söylenebilir.

Yüksek hızlı reaktörlerin çamur yüklemeleri hakkında bir fikir vermesi açısından;

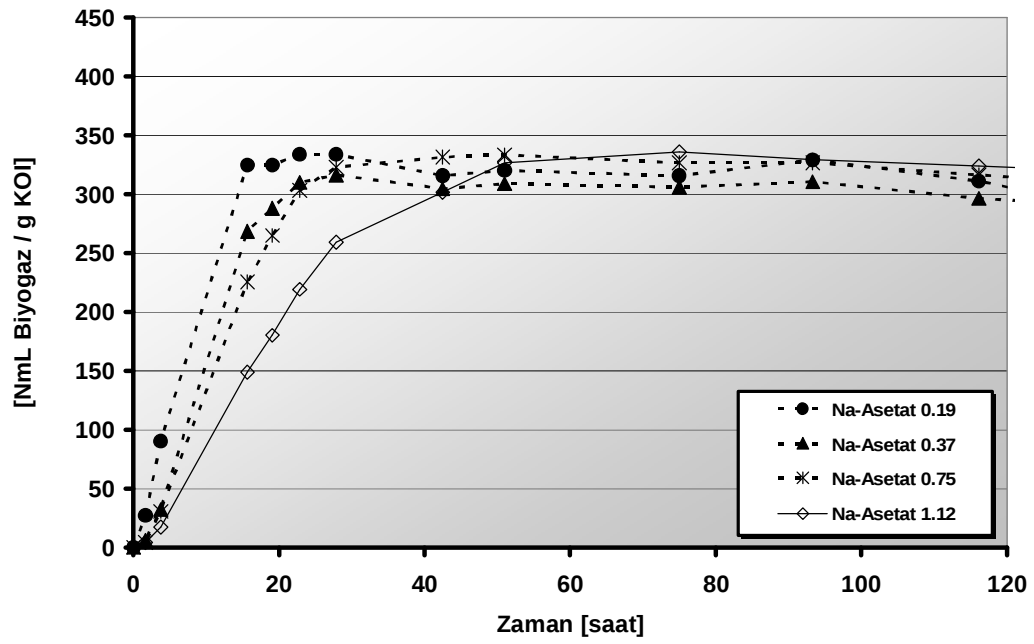
-UASB reaktörler genellikle 0.2- 0.6 kg KOI/(kg OKM*gün) KOI yüklemesi ile işletilirler. Ancak bu değer UASB reaktörün sadece metan reaktörü olarak kullanılması halinde 1 kg KOI/(kg OKM*gün) değerine kadar çıkabilir (Meyer, 2004).

-Paques firmasının referans listesinden alınan bilgilere göre, IC reaktörler için KOI çamur yüklemesi değeri 0.55-1 kg KOI/(kg OKM*gün)'dür.

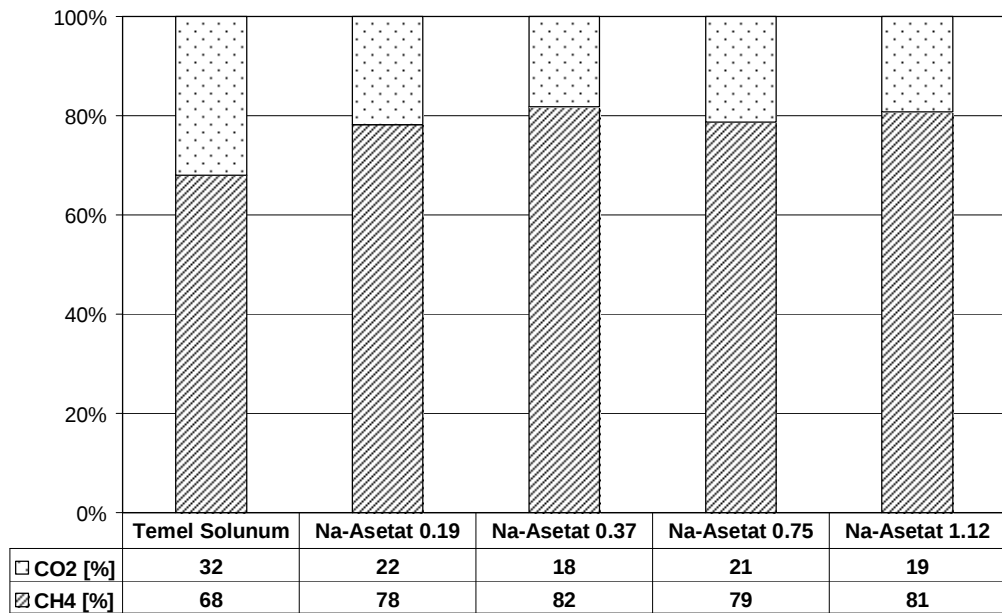


Şekil 4.10. Kesikli Test C: SMA Testi sonuçları

SMA testinde g KOI başına üretilen biyogaz miktarları Şekil 4.11.'de, test nihayetinde yapılan gaz analizinin sonuçları da Şekil 4.12.'de görülmektedir. Biyogaz oluşum eğrileri incelendiğinde, biyogaz oluşum hızının, çamur yükleme miktarı ile ters orantılı olduğu görülmektedir. Ancak nihai miktar, çamur yükleme değerinden etkilenmemektedir.

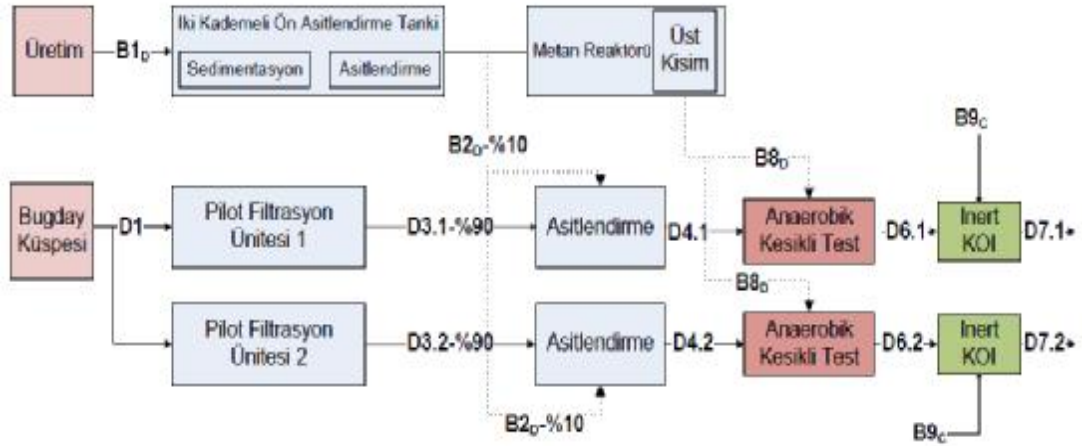


Şekil 4.11. SMA Testi 1: 1 gram KOI başına üretilen biyogaz miktarları



Şekil 4.12. SMA Testi gaz analizi sonuçları

4.1.1.7. Kesikli Test D



Şekil 4.13. Anaerobik Kesikli Test ve İnert KOI analizleri için numunelerin alındıkları noktalar (Kesikli Test- D)

Bu çalışmada, daha önceki çalışmalardan farklı olarak fabrikaya yeni bir pilot filtrasyon ünitesi daha eklenmiştir. Ancak bu defa, fabrikanın atıksuları değil, sadece buğday küspesi atıksularının filtrasyonu ve anaerobik arıtma üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Fabrikadan üç farklı noktadan atıksu örneği (D1, D3.1, D3.2) ile metan reaktörünün üst kısmından anaerobik çamur (B8_D) alınmıştır. D3.1 ve D3.2 numaralı numuneler önce laboratuvarda asitlendirme işlemine tabi tutularak, asitlendirme neticesinde oluşan uçucu asit miktarları ve bileşimleri belirlenmiştir. Daha sonra, anaerobik kesikli test ve inert KOI analizleri yürütülmüştür. Ayrıca bu çalışmada yine farklı yüklemeler ile SMA testleri yapılmıştır.

İlk olarak atıksu numunelerinin AKM, KOI_{hom.} ve KOI_{filt.} miktarları belirlenmiştir. AKM ve KOI'deki değişimler incelendiğinde (Çizelge 4.25.), fabrikada ikinci olarak denenmeye başlanan filtrasyon ünitesinin, ilkinde kıyasla daha başarılı olduğu söylenebilir. AKM miktarında belirgin bir düşüş sağlanırken, partiküler KOI'nin önemli bir kısmının, filtre KOI'ye dönüştüğü görülmektedir. Denenen yeni yöntem, filtrasyon ünitesinden ziyade, bir çeşit ön hidroliz tankı görevini üstlenmektedir.

Çizelge 4.25. Kesikli Test D: Atıksu analiz sonuçları

Parametre	D1	D3.1	D3.2
KOI _{hom.} [mg/L]	120000	94100	97250
KOI _{filtre} [mg/L]	60300	92500	94300
AKM [mg/L]	52380	8650	7500

Asitlendirme işlemi için atıksu numuneleri, fabrikadaki asitlendirme reaktöründen alınan çamur ile birlikte 30 °C’de 24 saat süresince karıştırılmıştır. 24 saatin sonunda, D4.1 ve D4.2 ismini alan numunelerin uçucu asit bileşimi belirlenmiştir (Çizelge 4.26.). Toplam uçucu asit miktarının yine büyük oranda asetik asitten kaynaklandığı görülmektedir. Bütirik asidin varlığı, her ne kadar konsantrasyonu oldukça düşük olsa da, asitlendirmenin tamamen bitmediğinin göstergesidir.

Çizelge 4.26. Kesikli Test D: Asitlendirme sonrası uçucu asit bileşimi

Uçucu asit dağılımı	Birim	D4.1	D4.2
Toplam	HAC mg/L	1581	1603
Asetik asit	%	94.4	92.7
Propiyonik asit	%	1.2	1.2
Izo- bütirik asit	%	0	1.8
Bütirik asit	%	3.4	3.7
Izo- valerik asit	%	0.2	0
Valerik asit	%	0.2	0.2
Kapronik asit	%	0.6	0.4

Anaerobik kesikli teste geçilmeden önce atıksuların ve anaerobik çamurun KM, OKM ve KOI değerleri belirlenmiştir (Çizelge 4.27.). Çizelge 4.28.’de ise testte kullanılan çamur ve substrat miktarları görülmektedir. Anaerobik kesikli test, her iki substrat için de aynı çamur yükleme miktarında gerçekleştirilmiştir.

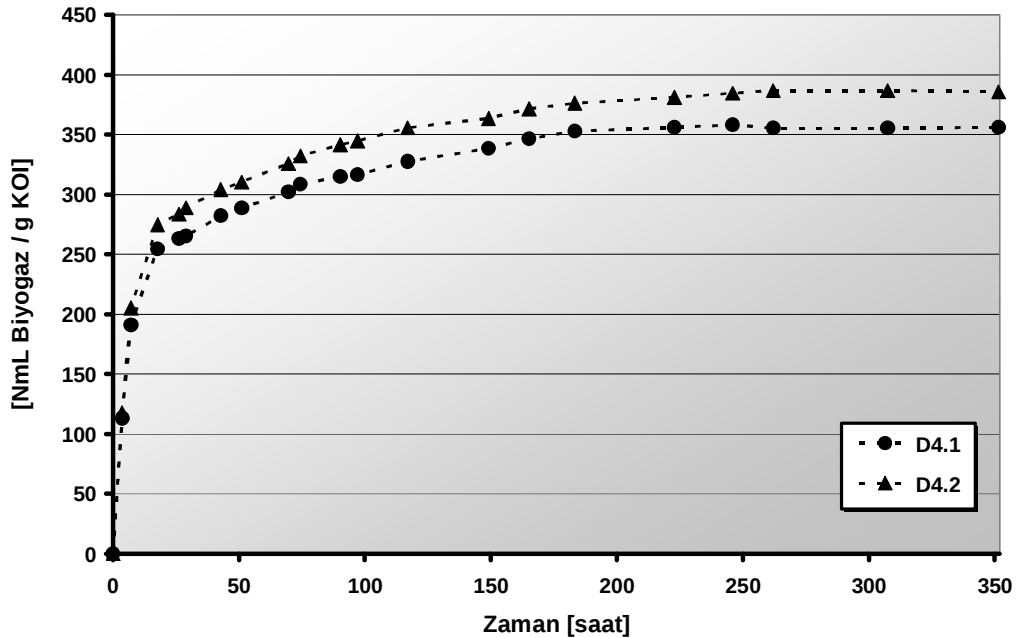
Çizelge 4.27. Kesikli Test D ve SMA testinde kullanılan substratların ve çamurun özellikleri

	Anaerobik Çamur	Na-Asetat	D4.1	D4.2
KM [g/L]	6.32	-	49.5	51.6
OKM [g/L]	4.82	-	42.2	43.9
KOI _{hom.} [g/L]	5.79	144	88	87

Çizelge 4.28. Kesikli Test D- kullanılan çamur ve substrat miktarları

	Temel Solumum	D4.1	D4.2
Şişe sayısı	3	3	3
Çamur yükleme değeri [gKOI _{Substrat} / g OKM _{Çamur}]	0	0.43	0.43
Çamur -OKM [g]	1.93	1.93	1.93
Substrat- KOI [g]	-	0.83	0.83

Anaerobik kesikli test yaklaşık 350 saat süresince yürütülmüştür. Şekil 4.14.'de görüldüğü gibi, atıksular benzer şekilde parçalanmışlardır. D4.2 numaralı numunenin parçalanması neticesinde, D4.1'e kıyasla daha fazla biyogaz üretilmiştir. Oluşan biyogazdaki metan yüzdesi her iki atıksu için de aynıdır. Anaerobik kesikli testten sonra, şişelerdeki çamur ve substrat karışımı filtre edilerek, inert KOI analizi yapılmıştır. Gaz analizi ile inert KOI sonuçları Çizelge 4.29.'da görülmektedir.

Şekil 4.14. Nişasta fabrikası kesikli test sonuçları; Test D: Biyogaz/KOI_{Substrat}

Çizelge 4.29. Kesikli Test- D, gaz analizi ve inert KOI sonuçları

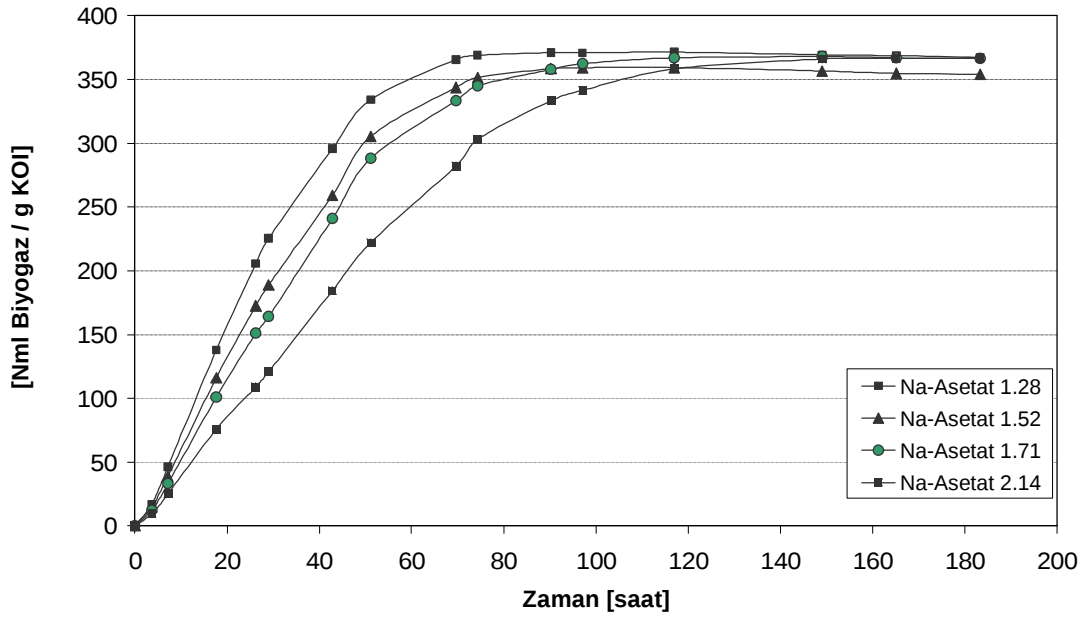
	Temel Solumum	D6.1	D6.2
CH ₄ [%]	55	65	65
CO ₂ [%]	45	35	35
KOIfilt. [mg/L]- asitlendirme sonrası	-	73200	71300
KOIfilt. [mg/L]- anaerobik kesikli test sonrası	-	162	163
Inert KOI [mg/L]	-	150	150

Çizelge 4.29.'da görüldüğü gibi, her iki atıksu için de anaerobik ve aerobik kesikli testler (inert KOI) neticesinde ölçülen KOI miktarları aynıdır. Mevcut KOI'nin %99'undan fazlası biyolojik metotlarla giderilebilmektedir.

Kesikli Test C yürütülürken, fabrikadan alınan çamur ile SMA testi yapılarak, çamurun yüksek yüklemeleri başarıyla arıtabildiği belirlenmişti. Bu aşamada, daha fazla çamur yükleme miktarlarında ikinci bir SMA testi yürütülmüştür. Kullanılan substrat ve çamur miktarları ile uygulanan yükleme değerleri Çizelge 4.30.'da görülmektedir.

Çizelge 4.30. SMA testinde kullanılan substrat ve çamur miktarları

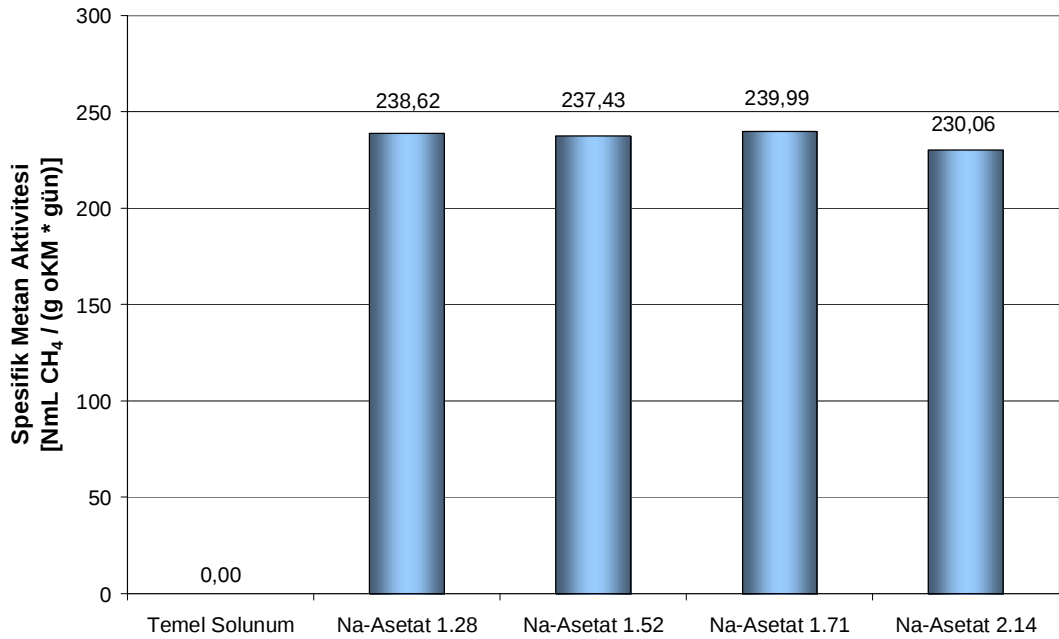
SMA Testi	Na-Asetat-1	Na-Asetat-2	Na-Asetat-3	Na-Asetat-4
Şişe sayısı	3	3	3	3
Çamur yükleme değeri [gKOI _{Substrat} / g OKM _{Çamur}]	1.28	1.52	1.71	2.14
Çamur -OKM [g]	1.93	1.93	1.93	1.93
Substrat- KOI [g]	2.48	2.93	3.30	4.13



Şekil 4.15. SMA Testi 2: 1 gram KOI başına üretilen biyogaz miktarları

Şekil 4.15.'te görüldüğü gibi, 2. SMA testinde biyogaz üretimi ilk 110 saat içerisinde tamamen sona ermiş ve herhangi bir inhibisyonla karşılaşmamıştır. Testin başında şişelere eklenen her 1 gram KOI için üretilen biyogaz miktarları bir önceki SMA testi ile hemen hemen aynıdır. Yine, artan yüklemelerle birlikte metan üretim hızında bir miktar düşüş gözlenmiştir. Ancak, SMA değerleri hesaplandığında, aradaki farkın oldukça düşük olduğu görülmektedir (Şekil 4.16.). İlk SMA testinde 0.75 ve 1.12 olan çamur yükleme değerleri için hesaplanan SMA değerleri sırasıyla 237 ve 236 mL_N CH₄/g KOI'dır. bu testte ise 1.28-1.71 aralığındaki yüklemeler için SMA değeri ~238 mL_N CH₄/g KOI olarak hesaplanmıştır. Yapılan en yüksek çamur yüklemesinde (2.14) hesaplanan SMA değeri ise 230'dur. Testin sonunda yapılan gaz analizinde, bütün yükleme değerleri için biyogazdaki metan yüzdesi % 85 olarak ölçülmüştür.

Her iki testin sonuçları birlikte yorumlandığında, çamurun 1.71 'lik yükleme değerine kadar sorunsuz metan üretebildiği görülmektedir. Çamur yükleme değeri 2.14 civarına getirildiğinde ise aktivitede bir miktar azalma gözlenmiştir.



Şekil 4.16. Kesikli Test D: SMA Testi sonuçları

4.1.2. Peynir Altı Suları ile Yürütülen Kesikli Testler

Peynir altı suları ile daha önce yapılan çalışmalar incelendiğinde, anaerobik arıtmanın bu tarz atıksular için genel olarak mümkün olduğu, ancak bazı hususlarda dikkat gerektirdiği görülmektedir (bkz: 2.3).

Hannover kentinde bulunan bir biyoetanol fabrikasında, peynir altı sularının substrat olarak kullanılması gündeme gelmiştir. Fabrikada ayrıca alkol üretimi yapılmakta ve atıksu arıtımı için bir adet IC Reaktör bulunmaktadır. Fabrika ile ISAH arasında uzun yıllardır çeşitli ortak projeler yürütülmektedir.

Peynir altı sularının anaerobik parçalanabilirliğinin ve biyoetanol üretim potansiyelinin incelenerek kıyaslanması amacı ile kesikli testler yürütülmüştür.

4.1.2.1. Peynir Altı Suları: Kesikli Test A

Peynir altı suları ile yapılan ilk testte; biyoetanol fabrikasındaki IC reaktörden alınan çamur (KWST) ile Hannover kenti evsel atıksu arıtma tesisindeki, çamur

stabilizasyonunda kullanılan anaerobik reaktörden (tam karışımli geri devirli reaktör) alınan çamurun (HH), atıksuyu parçalama potansiyelleri kıyaslanmıştır.

VDI 4630'a göre parçalanabilirlik testlerinde kullanılan çamurun, herhangi bir inhibisyon etkisinde olmayan, evsel atıksu arıtma tesisinden alınması gerekmektedir. Bu tarz çamurlar, doğaları gereği çok çeşitli substratlarla karşılaştıklarından, geniş bir trofik kompozisyona sahiptirler. Çamur, testten önce 7 gün boyunca testin uygulanacağı sıcaklıkta, herhangi bir substrat ilavesi olmaksızın bekletilerek, içerisindeki organik maddeyi tüketmesi sağlanmalıdır.

ISO 11734'e göre çamur, ya evsel atıksu arıtma tesisinden ya da laboratuvar ölçekli bir reaktörden alınmalıdır. Testten önce, VDI 4630'da belirtildiği gibi 7 gün boyunca bekletilmelidir. Ayrıca, bu bekletme süresinden sonra çamurun yıkanması gerektiği belirtilmiştir; böylelikle çamurdaki inorganik C içeriğinin 10 mg/L'nin altına düşürülmesi hedeflenmektedir.

Gerek ISO 11734, gerekse VDI 4630'da granüler çamurun testlerde nasıl kullanılacağı hakkında her hangi bir açıklama yoktur.

Angelidaki vd. (2009); çamurun testten önce 2-5 gün bekletilmesi gerektiğini belirtmişlerdir. Testlerde granüler çamur kullanılması durumunda, anaerobik çamurun uygun bir elek vasıtasıyla süzülerek granüllerin tutulmasını ve testte yalnızca bu granüllerin kullanılmasını önermişlerdir. Tutulan granüllerin yıkanmasına gerek olmadığını, şişelere ilavelerinin ise spatula yardımıyla yapılabileceğini belirtmişlerdir.

Bu testte; evsel atıksu arıtma tesisinden alınan çamur, herhangi bir substrat ya da iz element ilavesi yapılmaksızın 37 C°'de 5 gün bekletilmiştir. Fabrikadaki IC reaktörden alınan granüler çamur ise 3 gün bekletilmiş, daha sonra Angelidaki vd.'nin (2009) belirttiği gibi süzülerek kullanılmıştır. Ancak burada unutulmaması gereken bir nokta, çamurun granüler halde geliştiği reaktörlerde, arıtımın sadece granüller ile gerçekleştirilmediği, reaktördeki sıvı kısmın da arıtmada önemli bir rol aldığıdır. Bu sıvı kısmın testte kullanılıp kullanılmaması gerektiği, daha doğrusu sıvı kısmın aktivite üzerindeki etkisi konusundaki bir çalışmaya ileriki kısımlarda yer verilmiştir (bkz.: 4.1.4.1).

Çamura ve substrata ait bazı özellikler Çizelge 4.31.'de ve testte kullanılan miktarlar Çizelge 4.32.'de görülmektedir.

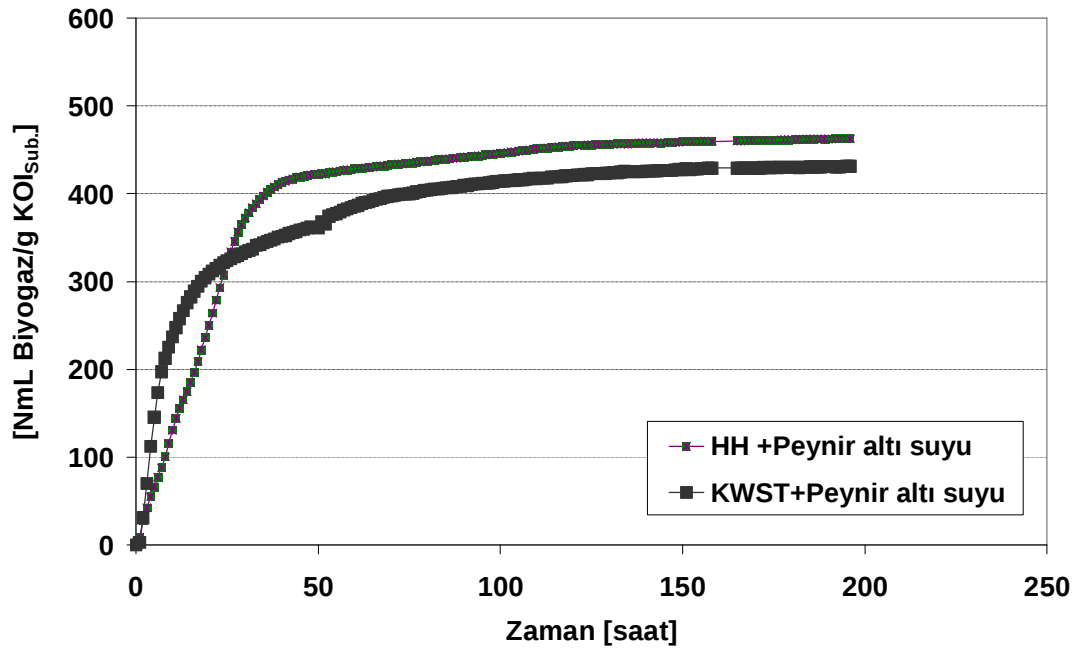
Çizelge 4.31. Kesikli Test A: substrata ve çamurlara ait özellikler

	Eysel Anaerobik Çamur- HH	IC- Reaktör Anaerobik Çamur-KWST (Sadece Granüller)	Peynir Altı Suyu
KM [g/L]	25.7	75.3	-
oKM [g/L]	16.2	64.6	-
KOI_{hom.} [g/L]			155

Çizelge 4.32. Testte kullanılan substrat ve çamur miktarları

	Temel Solunum -HH	Temel Solunum -KWST	Peynir altı suyu (HH)	Peynir altı suyu (KWST)
Şişe sayısı	3	3	3	3
Çamur yükleme değeri [gKOI _{Substrat} / g OKM _{Çamur}]	0	0	0.16	0.12
Çamur-OKM [g]	4.87	2.63	4.87	2.63
Substrat-KOI [g]	0	0	0.78	0.31

Test yaklaşık 200 saat içerisinde sona ermiş, gaz oluşumunun büyük kısmı ilk 48 saat içerisinde gerçekleşmiştir. Şekil 4.17.'de görüldüğü gibi, gaz oluşumu, granüler çamur ile daha hızlı gerçekleşmiş; evsel çamur ile yapılan yüklemede ise daha fazla biyogaz üretilmiştir. Ancak test sonunda yapılan gaz analizinde, granüler çamur ile yapılan yüklemede, gaz fazda daha fazla metan yüzdesi ölçülmüştür (Çizelge 4.33.). Hesaplanan metan verimine bakıldığında, her iki çamur ile aynı miktarlarda metan üretildiği görülmektedir.



Şekil 4.17. Peynir altı suyu kesikli test A: 1 gram KOI başına üretilen biyogaz miktarları

Çizelge 4.33. Kesikli Test A, gaz analizi sonuçları ve gaz üretim miktarları

	Temel Solunum- HH	Temel Solunum- KWST	Peynir altı suyu- (HH)	Peynir altı suyu- (KWST)
CH ₄ [%]	63	68	64	68
CO ₂ [%]	37	32	36	32
Biyogaz [ml _N /g KOI]	-	-	463	431
Metan [ml _N /g KOI]	-	-	296	293

4.1.2.2. Peynir Altı Suları: Kesikli Test B

Yürütülen bu ikinci çalışmada, kesikli teste başlanmadan önce, substratın daha detaylı analizi yapılmıştır. Çamur olarak da evsel atıksu arıtma tesisinden alınan çamur (HH) kullanılmıştır. Substrata ve çamura ait özellikler Çizelge 4.34.'de görülmektedir. Yapılan analizlerde substrata ait KOI değerinin bir önceki testte ölçülen değere kıyasla (155 g/L) çok yüksek olmasından dolayı, fabrikadaki yetkililerle görüşülmüştür. Yapılan görüşme neticesinde, ilk testte bölüme gönderilen

substratın, herhangi bir işleme tutulmadığı; bu testte ise atıksuyun yoğunlaştırılarak gönderildiği ortaya çıkmıştır.

Atıksuların anaerobik arıtımında gereken N ve P miktarı, tamamen asitlendirilmiş atıksular için, C:N:P = 1000:5:1 iken; asitlendirilmemiş atıksular için bu oran C:N:P = 300-800:5:1 şeklindedir. Yapılan analiz sonuçlarına göre, atıksuyun anaerobik arıtma için gereken N ve P miktarını karşılayıp karşılamadığı incelenirse, fosforun gerekli olandan çok daha fazla miktarda bulunduğu görülür:

$$C:N:P = 77.25:1.44:1$$

Peynir altı atıksularındaki yüksek fosfor miktarının sebebi, genellikle tesislerde kullanılan fosfor içerikli temizlik malzemeleridir (Rosenwinkel ve Hinken, 2009).

Anaerobik reaktörlerin, yapılan uygun adaptasyonlar neticesinde, yüksek NH_4 -N konsantrasyonlarında dahi başarıyla işletildikleri bilinmektedir (bu konuda detaylı bilgi için: 1.3.3.3). Bu durumda amonyumdan kaynaklanan, herhangi bir inhibisyon beklenmemektedir.

Göz ardı edilmemesi gereken bir diğer bileşen de kalsiyumdur. Atıksudaki çok yüksek orandaki Ca^{+2} , sistemde çökeltme problemlerine neden olabilecek seviyededir. 200 mg/L konsantrasyondan itibaren çökeltme problemi beklenmektedir. Ayrıca çok daha önemli bir diğer nokta; yüksek kalsiyum konsantrasyonlarının (>800 mg/L), granül yapısında deformasyonlara sebep olmasıdır. Metan reaktörleri için optimum Ca^{+2} konsantrasyonu 50-150 mg/L arasındadır (Meyer, 2004).

Bir diğer atıksu bileşeni olan sülfat ise çoğu endüstride yardımcı madde olarak kullanılmaktadır ve atıksularda yüksek konsantrasyonda bulunabilmektedir. Yüksek oranlarda dahi, çoğu zaman herhangi bir toksik etki göstermemektedir (Meyer, 2004).

Çizelge 4.34. Kesikli Test B: substrata ve çamurlara ait özellikler

	Eysel Anaerobik Çamur-HH	Peynir Altı Suyu
KM [g/L]	24.9	48
OKM [g/L]	16.2	41.3
KOI_{hom.} [g/L]	-	331
KOI_{filt.} [g/L]	-	330
KN [mg/L]	-	6150
NH₄-N [mg/L]	-	1559
PO₄-P [mg/L]	-	4285
Ca⁺² [mg/L]	-	1286
SO₄⁻² [mg/L]	-	2800
AKM [mg/L]	-	36000

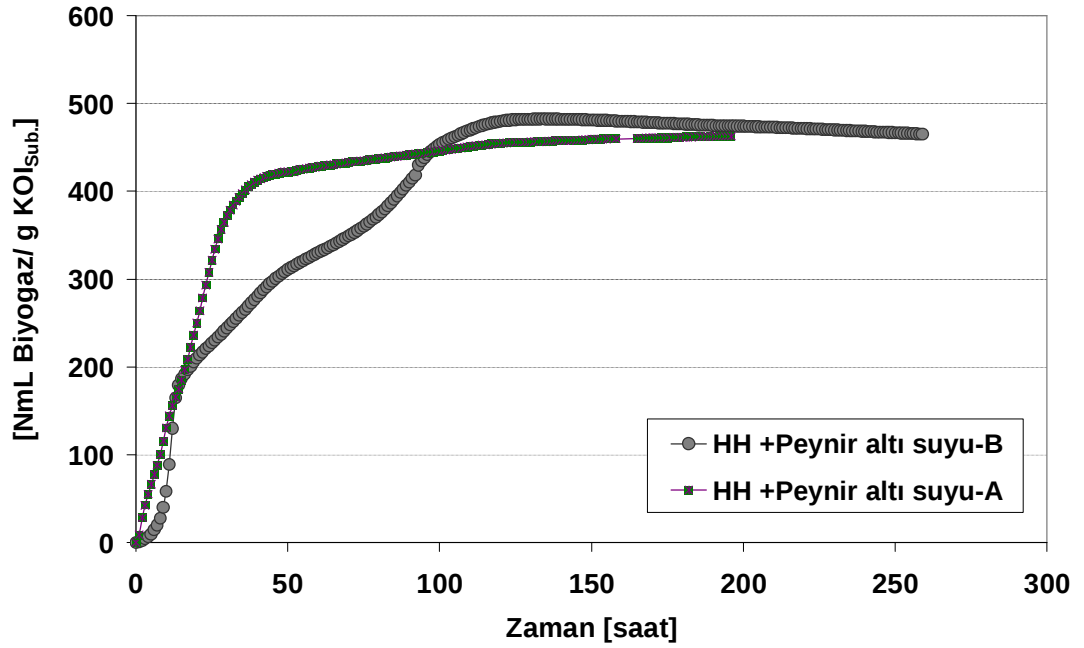
Çizelge 4.35.'de testte kullanılan substrat ve çamur miktarları görülmektedir. Bu testte, bir önceki teste kıyasla (Çizelge 4.32.) daha yüksek çamur yüklemesi denenmiştir.

Çizelge 4.35. Testte kullanılan substrat ve çamur miktarları

	Temel Solunum	Peynir altı suyu
Şişe sayısı	3	3
Çamur yükleme değeri [gKOI _{Substrat} / g OKM _{Çamur}]	0	0.57
Çamur -OKM [g]	4.85	4.85
Substrat- KOI [g]	0	2.76

Şekil 4.18.'de birinci ve ikinci testin sonuçları bir arada verilmektedir. İkinci testte parçalanma yaklaşık 150 saat içerisinde tamamlanmıştır. İkinci teste ait parçalanma eğrisi incelendiğinde, yaklaşık ilk 16 saat içerisinde gayet hızlı biçimde biyogaz oluştuğu, ancak ilerleyen aşamalarda, hızda belirgin bir düşüş yaşandığı görülmektedir. Stiller ve Mohr (2005), biyogaz üretim tesislerinde peynir altı sularının kullanılmasına dair kapsamlı bir çalışma yürütmüşlerdir. Yaptıkları araştırma neticesinde ortaya çıkan sonuç, peynir altı sularının esas bileşeni olan laktozun kolay parçalanabilir olduğu, ancak bu kolay parçalanmanın neticesinde reaktörde uçucu asit birikimi ile karşılaşılabilceğidir. Bu noktada reaktörün

tamponlama kapasitesine, özellikle de amonyum içeriğine dikkat etmek gerekmektedir. Şekil 4.18.'den atıksu + çamur bileşiminin mevcut tampon kapasitesinin, yapılan çamur yükleme değerinde sistemi tamponlamada yeterli olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.18. Peynir altı suyu kesikli test A ve B: 1 gram KOI başına üretilen biyogaz miktarları

Test sonunda yapılan gaz analizinin sonuçları, ilk teste ait sonuçlar ile birlikte Çizelge 4.36.'da görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde, iki testte yapılan farklı yüklemelerde, aynı metan üretimin gerçekleştiği görülmektedir. Ancak olası inhibisyon tehlikelerine karşı, çamur yükleme değerinin daha fazla arttırılmamasında fayda vardır.

Çizelge 4.36. Kesikli Test A ve B, gaz analizi sonuçları ve gaz üretim miktarları

	Temel Solunum-A	Temel Solunum-B	Peynir altı suyu- A	Peynir altı suyu-B
CH ₄ [%]	63	69	64	63
CO ₂ [%]	37	31	36	37
Biyogaz [ml _N /g KOI]	-	-	463	474
Metan [ml _N /g KOI]	-	-	296	299

4.1.2.3. Peynir Altı Suları: Kesikli Test C

Yürütülen kesikli testlerle eş zamanlı olarak, biyoetanol fabrikasında peynir altı sularından etanol üretimi denenmektedir. Yürütülen bu üçüncü testin amacı, etanol üretiminden sonra oluşan atıksuların biyogaz üretim potansiyelinin belirlenmesidir.

Peynir altı atıksuları ağırlıklı olarak laktozdan oluşmaktadır (Çizelge 4.37.), biyoetanol üretimi esnasında, laktoz fermantasyon yoluyla etanole dönüştürülür. Etanol elde edildikten sonra geriye, protein ve yağ gibi bu amaç için kullanılmayan ürünler kalır.

Çizelge 4.37. Farklı karakterdeki peynir altı sularının bileşimleri (MIV, 2010)

Bileşen	Tatlı peynir altı suyu	Ekşi peynir altı suyu	Kazein içeren peynir altı suyu
KM [%]	6.2	5.7	6.1
Laktoz [%]	4.8	4.6	4.7
Protein [%]	0.75	0.3	0.5
Yağ [%]	0.05	<0.01	<0.01
Anorganik Bileşenler [%]	0.6	0.8	0.9
pH	6.1	4.6	4.4

Kesikli teste başlanmadan önce, etanol üretiminden sonra oluşan, yeni atıksuyun analizi yapılmıştır. Çizelge 4.38.'de görüldüğü gibi, KOI'nin büyük kısmı (~%84), etanol üretimi esnasında kullanılmıştır. Geriye kalan KOI'nin kaynağı büyük olasılıkla, peynir altı suyunun bileşiminde bulunan proteindir. Testte

anaerobik çamur olarak, yine evsel atıksu arıtma tesisinden alınan çamur kullanılmıştır. Çamura ve yeni atıksuya ait özellikler Çizelge 4.38.'de, testte kullanılan substrat ve çamur miktarları ise Çizelge 4.39.'da görülmektedir.

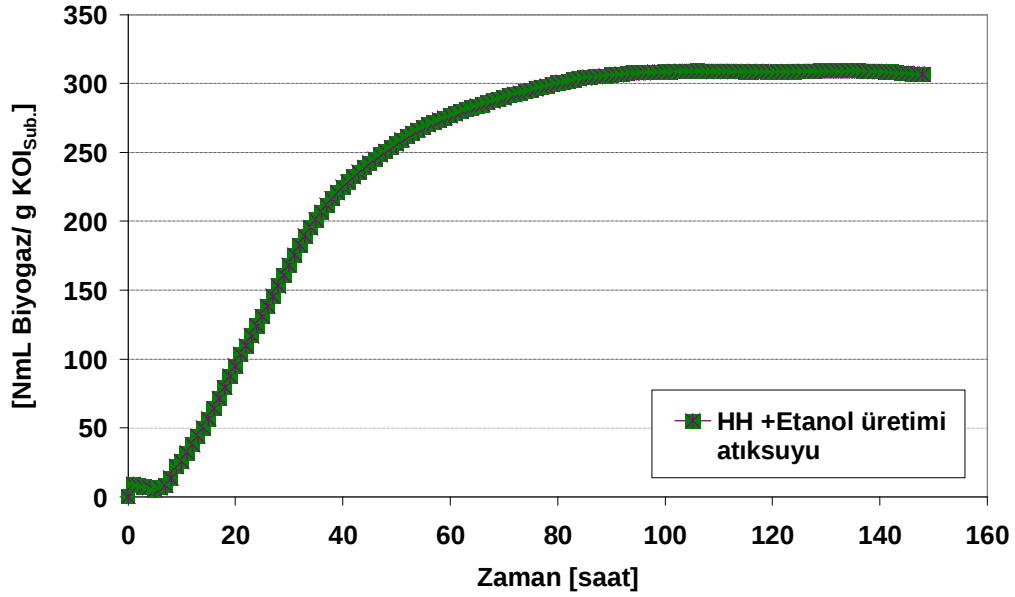
Çizelge 4.38. Kesikli Test C: substrata ve çamura ait özellikler

	Evsel Anaerobik Çamur-HH	Etanol üretimi sonrası oluşan atıksu
KM [g/L]	21.9	2.42
OKM [g/L]	14.4	2.34
KOI _{hom.} [g/L]	-	45
KOI _{filt.} [g/L]	-	40
KN [mg/L]	-	2240
NH ₄ -N [mg/L]	-	616
PO ₄ -P [mg/L]	-	1420
Ca ⁺² [mg/L]	-	553
SO ₄ ⁻² [mg/L]	-	1467
AKM [mg/L]	-	4055

Çizelge 4.39. Testte kullanılan substrat ve çamur miktarları

	Temel Solunum	Substrat
Şişe sayısı	3	3
Çamur yükleme değeri [gKOI _{Substrat} / g OKM _{Çamur}]	0	0.3
Çamur -OKM [g]	4.32	4.32
Substrat- KOI [g]	0	1.30

Şekil 4.19. incelendiğinde, anaerobik parçalanmanın yaklaşık 100 saat içerisinde tamamlandığı görülmektedir. Yapılan yükleme değerinde herhangi bir inhibisyonla karşılaşılmamıştır. 1 gram KOI başına üretilen biyogaz miktarı 309 NmL'dir. Bu miktar, direk peynir altı suyundan üretilen biyogaz miktarına kıyasla ~%35 oranında daha düşüktür. Test sonunda yapılan gaz analizi sonuçlarına bakıldığında (Çizelge 4.40.), biyogazın bileşiminde, önceki testlere kıyasla daha fazla metana rastlanmaktadır. Bunun sebebi, KOI'nin büyük oranda protein kökenli olmasıdır.



Şekil 4.19. Peynir altı suyu kesikli test C: 1 gram KOI başına üretilen biyogaz miktarı

Çizelge 4.40. Kesikli Test C, gaz analizi sonuçları ve gaz üretim miktarları

	Temel Solunum-C	Substrat
CH ₄ [%]	70	67
CO ₂ [%]	30	33
Biyogaz [ml _N /g KOI]	-	309
Metan [ml _N /g KOI]	-	207

Sonuçların değerlendirilmesi:

Daha önce de belirtildiği gibi, kesikli testlerle paralel olarak fabrikada, peynir altı sularından biyoetanol üretimi denenmiştir. Fabrika günde 30 m³ etanol üretecek kapasitede olup, büyük ölçekli anaerobik reaktör bulunmaktadır. Fabrikadaki denemelerden ve kesikli testlerden elde edilen sonuçlardan yola çıkılarak, kabaca kıyaslama yapılırsa (Çizelge 4.41.) ortaya çıkan iki alternatif şu şekilde özetlenebilir:

- Günde 287 ton peynir altı suyu ve 143 ton su kullanarak; 30 m³ biyoetanol ve oluşan atıksudan 3505 m³ metan üretmek;
- 287 ton peynir altı suyundan 27758 m³ metan üretmek.

Çizelge 4.41. Biyoetanol- Biyogaz Kıyaslaması

	Biyoetanol	Biyogaz
Peynir altı suyu [t/gün]	287	287
Eklenen su [t/gün]	143	-
Biyoetanol[m ³ /gün]	30	-
Üretim Artığı [t/gün]	400	-
Biyogaz [m ³ /gün]	400*13.08 ^a = 5232	287*153.52 ^b = 44060
Metan [m ³ /gün]	5232*0.67= 3505	44060*0.63= 27758

a: 1 m³ etanol üretimi atıksuyundan 13.08 m³ biyogaz oluşmaktadır (Kesikli Test C)

b: 1 m³ peynir altı atıksuyundan 153.52 m³ biyogaz oluşmaktadır (Kesikli Test B)

4.1.3. Meyve Suyu Üretimi Atıksularının Arıtılabilirliğinin İncelenmesi

Meyve suyu üretimi atıksularının anaerobik parçalanabilirliğinin belirlenmesi amacı ile pilot ölçekli bir UASB reaktör, gerçek atıksu ile 2 ay süresince beslenmiştir. Ayrıca, 2 adet kesikli test yürütülmüştür.

4.1.3.1. Atıksuya ait özellikler

Atıksuya ait özellikler Çizelge 4.42.'de özetlenmiştir. KOI_{hom} değeri 4430-22000 mg/L gibi geniş bir aralıkta değişmektedir. 22, 26 ve 29 Nisan'da temin edilen numuneler dışında bütün numunelerde KOI ; büyük oranda çözünmüş halde bulunmaktadır. AKM içeriği ise 300-1200 mg/L arasında değişmektedir.

Çizelge 4.42. Meyve suyu üretimi atıksuyuna ait özellikler

Atıksuyun getirildiği tarih	Atıksuyun alındığı tarih	KOI _{hom} [mg/L]	KOI _{fil} [mg/L]	KN [mg/L]	NH ₄ -N [mg/L]	P _{toplam} [mg/L]	PO ₄ -P [mg/L]	AKM [mg/L]
08.04.2010	07.04.2010	7915	6850	17.7	0.03	8.15	2.28	1190
20.04.2010	19.04.2010	7225	6730					
23.04.2010	22.04.2010	16780	10270	144		64		
27.04.2010	26.04.2010	17750	12200					
30.04.2010*	29.04.2010	22000	8170					
04.05.2010	03.05.2010	9650	9050					
07.05.2010	06.05.2010	11300	9900					500
11.05.2010	10.05.2010	7360	6770					690
18.05.2010	17.05.2010	13230	13000					
21.05.2010	20.05.2010	7270	6340					
26.05.2010	25.05.2010	7430	6460					
28.05.2010	27.05.2010	9750	8340					
01.06.2010	31.05.2010	9790	8700	27		19.9		320
04.06.2010	03.06.2010	11010	8830					
08.06.2010	07.06.2010	4430	3630		5			370

Besi Maddesi İlavesi:

Ham atıksular için KOI:N:P:S oranının en az 300:5:1:0.5 olması gerekirken, asitlendirilmiş atıksular için bu oranın 800:5:1:0.5 olması yeterlidir.

N ve P miktarının, artan KOI ile birlikte arttığı görülmektedir. Atıksuyun KOI:N:P:S oranı 300:0.75:0.35- 300:3.9:1.7 arasında değişmektedir. Oran, alt limit seviyesinde olduğundan, çalışmada N ve P takviyesi yapılmıştır.

Atıksuyun iz element analizi yapılmamıştır, ancak çamurun yeterli seviyede iz element içerdiği bilinmektedir. İz element eksikliğinden kaynaklanan problemler, yeni mikroorganizmaların gelişmesine bağlı olarak, belirli bir süre sonra ortaya çıktığından, çalışma süresince herhangi bir iz element takviyesi yapılmamıştır.

Organik Asit İçeriği:

Temin edilen 2 atıksu numunesi dışında (10.05.2010: pH:8.75; 27.05.2010: pH:11.2); atıksuyun pH değeri 4.8- 6 arasında değişmiştir. Yapılan organik asit analizi sonuçlarına göre, atıksuyun KOI'sinin ~%30'unun organik asitlerden meydana geldiği görülmüştür. Çizelge 4.43.'de analiz sonuçları görülmektedir.

Çizelge 4.43. Meyve suyu atıksuyu- organik asit içeriği

Atıksuyun alındığı tarih	Asetik asit [mg/L]	Propi-yonik asit [mg/L]	İzo-bütirik asit [mg/L]	Bütirik asit [mg/L]	İzo-valerik asit [mg/L]	Valerik asit [mg/L]	Kapronik asit [mg/L]	KOI eşdeğeri [mg/L]
29.04.2010	1006.16	998.47	1.05	18.44	1.47	3.19		2627.51
10.05.2010	275.26	289.99	41.06	89.5	29.58	15.12	1.64	1063.54
17.05.2010	855.53	786.35	2.45	202.75	75.23	39.3	2.48	2712.01
25.05.2010	1053.44	521.98	0.94	103.53	11.13	24.72	1.14	2177.16
31.05.2010	576.56	396.77	21.35	139.24	41.36	32.58	3.27	1663.74
07.06.2010	677.21	448.20	1.55	166.43	14.6	88.97	30.7	1983.03

pH Değeri ve Alkalinite

Anaerobik prosesler için KOI, alkalinite ve pH arasındaki ilişki oldukça önemlidir. Svoldal (1991), bu konu ile ilgili yaptığı çalışmalar neticesinde, pH'yı nötr tutabilmek için atıksudaki 10 g/L'lik KOI konsantrasyonu başına, yaklaşık 40mmol/L alkalinite gerekli olduğunu belirtmiştir. Çalışmada, atıksu, giriş tankına NaHCO₃ ilavesi yapılmıştır.

Urban (2009), iyonize olmamış propiyonik asit inhibisyonu hakkında farklı kaynaklardan bulunduğu değerleri bir tabloda (Çizelge 4.44.) toplamıştır. Bu tabloya göre, atıksu bileşimindeki propiyonik asit konsantrasyonu inhibisyona neden olabilecek bir aralıktadır.

Çizelge 4.44. Propiyonik asit inhibisyonu (Urban, 2009)

Inhibe olan adım	İyonize olmamış propiyonik asit [mg/L]	Kaynak
Asetat parçalanması	730	Jarrell vd., 1987
Asetat parçalanması	290	Mösche ve Jördening, 1999
Propiyonik asit parçalanması	260	Mösche ve Jördening, 1999
Propiyonik asit parçalanması	59	Fukuzaki vd., 1990
Metan oluşumu	72	Witty ve Märkl, 1986
Toplam süreç	40	Andrews, 1969

4.1.3.2. UASB Reaktör ile Yapılan Arıtılabilirlik Çalışması

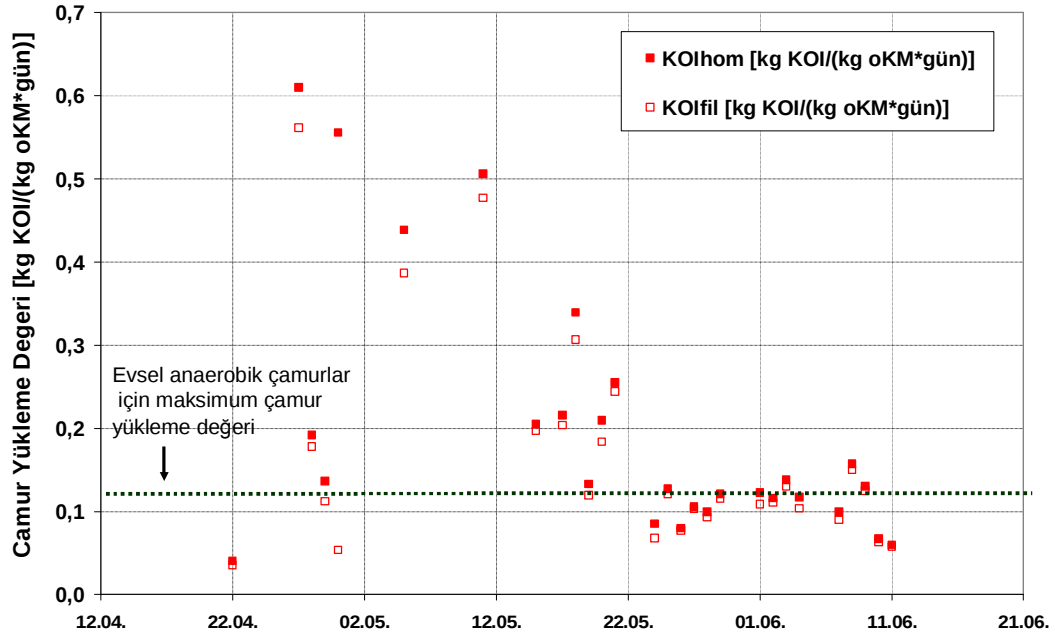
Çalışmada kullanılan reaktör 12.5 L hacme sahip olup, gerek gaz fazdan gerekse sıvı fazdan numune alma olanağı sağlamaktadır. Sıcaklık kontrolü su ceketı sayesinde; gaz miktarının ölçümü ise gaz sayacı vasıtasıyla yapılmaktadır. Reaktör çalışmanın başlarında 37 C° sabit sıcaklıkta çalıştırılmış, daha sonra atıksuları gönderen fabrikanın isteğine bağlı olarak 03.05.2010 tarihinden itibaren 30 C°'de işletilmiştir. Şekil 4.20.'de UASB reaktör ve ilgili ekipman görülmektedir. Çalışmada, Hannover kenti evsel atıksu arıtma tesisinden alınan anaerobik çamur kullanılmıştır. Atıksu, fabrikadan belirli aralıklarla temin edilmiştir.



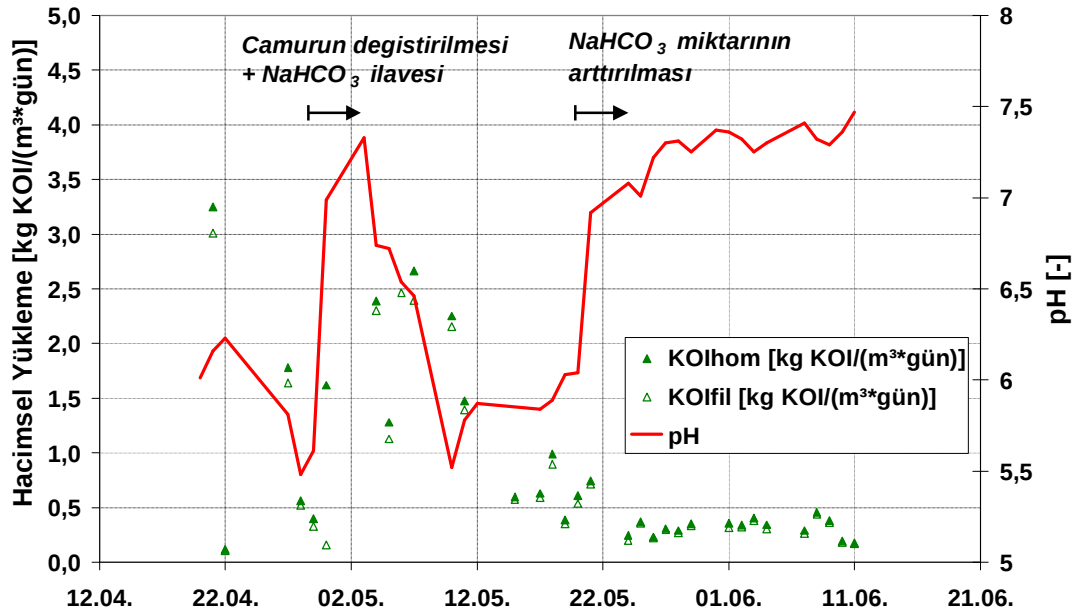
Şekil 4.20. Meyve suyu atıksuları- pilot reaktör

Atıksu çalışmanın başlarında farklı debilerle yüklenmiş, son olarak 100 mL/saat değerine getirilerek, çalışmanın sonuna kadar sabit tutulmuştur. Oluşan biyogaz, reaktör içerisinde gereken karışımı sağlamaya yetmediğinden, atıksu geri devir debisi biraz yüksek tutularak (24L/saat), gereken karışım sağlanmıştır. Atıksu, olası inhibisyonları (özellikle propiyonik asitten kaynaklanabilecek) önlemek adına, çalışma süresince belirli oranlarda çeşme suyu ile seyreltilmiştir.

Atıksu ilk olarak, 3 kgKOl/(m³*gün) hacimsel yükleme değerinde ve o zamanki çamur konsantrasyonu için (5 gOKM/L); 0.6 kgKOl/(kg OKM*gün) çamur yükleme değerine denk gelecek şekilde yüklenmiştir. Ancak normalde evsel anaerobik çamurlar için maksimum çamur yükleme değeri 0.15 civarında olduğundan, pH'da ve reaktör stabilitesinde sorunlar yaşanmış ve çamur değiştirilmek zorunda kalınmıştır. Bu değişim ile birlikte, NaHCO₃ ilavesine başlanmış ve çamur yükleme değeri reaktörün stabilitesi kontrol edilerek 0.1- 0.15 gibi evsel çamur için normal sayılan değerlere kadar düşürülmüştür (Şekil 4.21 ve Şekil 4.22).



Şekil 4.21. Pilot reaktör- çamur yükleme değeri



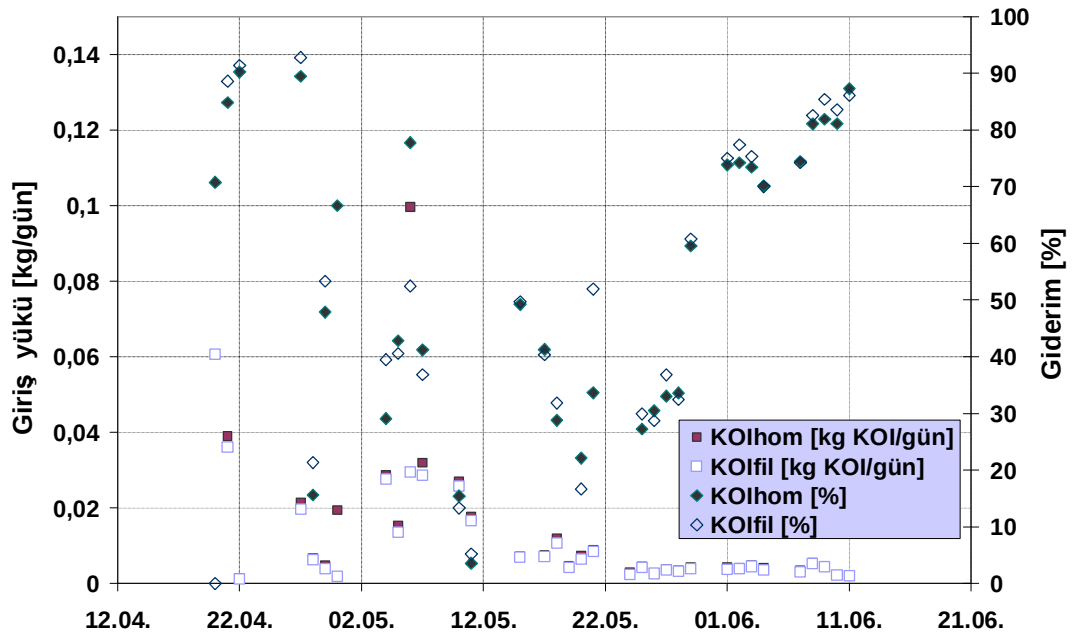
Şekil 4.22. Pilot Reaktör- hacimsel yükleme değeri

Çizelge 4.45.'de farklı zamanlarda ölçülen giriş ve çıkış organik asit konsantrasyonları görülmektedir. 18.05.2010 tarihine kadar, çıkış suyunda organik asit konsantrasyonunun sürekli olarak arttığı görülmektedir. Bu durum, metanojenlerin, düşük pH ve yüksek organik asit konsantrasyonu neticesinde inhibe olduklarının da göstergesidir. Çamur yükleme değerinin düşürülüp, eklenen NaHCO_3 miktarının arttırılması neticesinde (Şekil 4.22.), inhibisyonun etkisi giderilmiştir. Reaktör içi koşulların mikroorganizmalar için uygun duruma getirilerek, stabil halde tutulmasıyla birlikte, uygun giderim verimleri elde edilmiştir.

Çizelge 4.45. Meyve suyu atıksuyu, pilot reaktör giriş ve çıkış organik asit içeriği

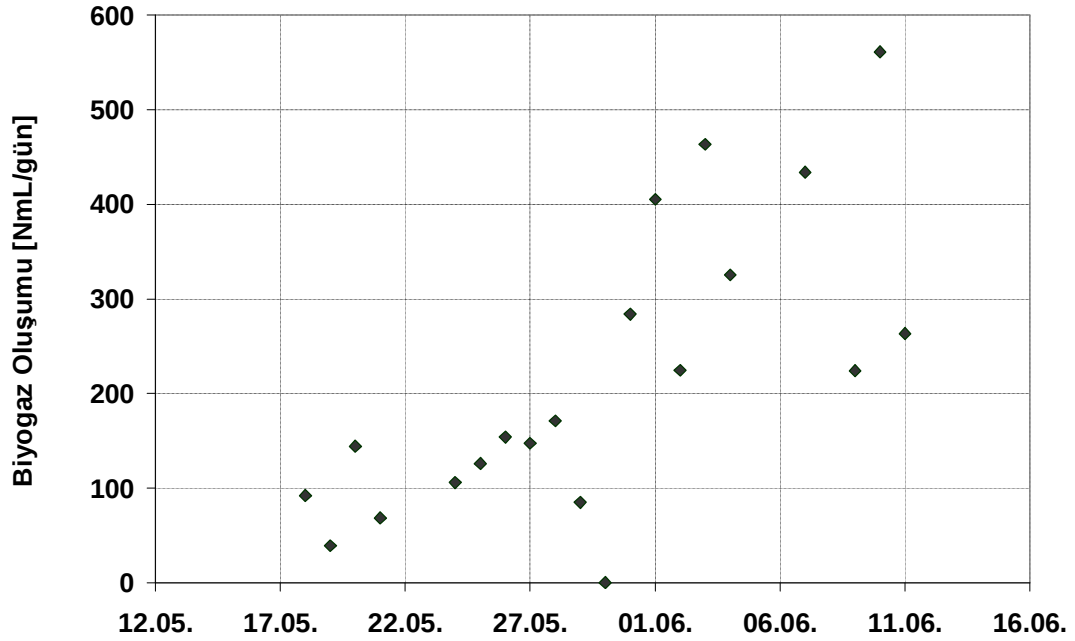
Numune nin alındığı tarih	Numun enin alındığı yer	Asetik asit [mg/L]	Propi- yonik asit [mg/L]	İzo- bütiri k asit [mg/L]	Bütirik asit [mg/L]	İzo- valerik asit [mg/L]	Valerik asit [mg/L]	Kapron ik asit [mg/L]	KOI eşdeğeri [mg/L]
04.05.'10	Çıkış	81.39	48.78						160.5
10.05.'10	Giriş	160.8	128.2		11.17		2.71		390.94
10.05.'10	Çıkış	417.7	444	2.51	28.56	6.93	4.68	1.67	1200.1
18.05.'10	Giriş	199	169.6		17.81	1.05	5.72		514.73
18.05.'10	Çıkış	673.5	562.9	3.38	48.69	9.75	7.86	1.44	1702.3
25.05.'10	Giriş	325.7	143.9		20.80	0.82	5.75		615.84
25.05.'10	Çıkış	294.2	129.4	5.79	11.93	8.95	2.49	1.62	568.17
02.06.'10	Giriş	244.2	151.5		19.82		5.43		536.38
02.06.'10	Çıkış	79.38	45.59	5.15	2.47	8.58	2.05		189.01
08.06.'10	Giriş	355.9	275.4		25.14	2.7	9.91	2.48	872.42
08.06.'10	Çıkış	6.25	43.88	3.39	1.43	3.2	1.19	3.42	98.23
10.06.'10	Giriş	155.1	59.54	1.09	26.82	4.51	16.72	6.87	364.33
10.06.'10	Çıkış						0.66	1.8	5.31

Şekil 4.23.'de giriş ve çıkış KOI konsantrasyonları ile giderim verimleri görülmektedir. Çalışmanın başında ölçülen %90'lık giderim verimleri gerçeği yansıtmamaktadır. Reaktör ilk işletmeye alındığı dönemlerde, giriş KOI'si önemli ölçüde seyrelmekte, böylece çıkış suyunda oldukça az konsantrasyonlarda ölçülmektedir. Ancak ölçülen biyogaz miktarı, herhangi bir giderimin olmadığını ispatlayacak kadar az seviyededir. 29.05.2010 tarihinden itibaren, reaktörün koşulları oldukça düzelmiş ve %75-85 arasında verim elde edilmiştir.



Şekil 4.23. Pilot Reaktör- KOI giderim verimi

Çalışmanın son zamanlarında, reaktörde günde 3-3.5 g KOI giderimi gözlenmiştir. Teorik olarak her 1 gram giderilen KOI başına, 320 ml_N CH₄ üretilmesi gerekmektedir (biyokimyasal eşitlikler yardımı ile 350 olarak hesaplanan bu değer, mikroorganizmaların büyümeleri için gereken miktar göz önünde bulundurulursa 320 ml_NCH₄/KOI_{gid.}'dir). Dolayısı ile metan içeriğine bağlı olarak, oluşması gereken biyogaz miktarı 1000- 1750 ml_N/gün aralığındadır. Ancak gaz sayacı ile ölçülen miktarlar, bu rakamların oldukça altında kalmaktadır (Şekil 4.24.). Bunun en önemli sebebi, gazların sıvı fazda olan çözünürlüğüdür. 30 C°'de metanın sudaki doygunluk konsantrasyonu 29 ml_N/L'dir. Örneğin, atıksu giriş debisinin 2.65 L/gün olması halinde, günlük yaklaşık 77 ml_N CH₄, reaktörü sıvı fazda tutulu halde terk etmektedir. Karbondioksitin çözünürlüğü ise metana kıyasla çok daha yüksektir (668 ml_N/L; 30 C°). 2.65 L/gün'lük bir giriş debisinde, sıvı fazda reaktörü terk edebilecek CO₂ miktarı 1770 ml_N/gün civarındadır. Reaktörü sıvı fazda terk eden gazı, gaz sayacı ile ölçmek mümkün olmadığından, ölçülen gaz miktarı, normalde oluşandan az düzeydedir.



Şekil 4.24. Pilot Reaktör- Biyogaz oluşum miktarı

Çözünürlüğün, özellikle de biyogazın esas bileşeni olan metan ve karbondioksit arasındaki yüksek çözünürlük farkının bir sonucu olarak, gaz analizi sonuçlarında, biyogazın bileşiminde oldukça yüksek miktarlarda metan ölçülmüştür (Çizelge 4.46.). Pilot reaktör ile yapılan çalışma sonucunda elde edilen bulgular, Çizelge 4.47.'de bir araya getirilmiştir.

Çizelge 4.46. Pilot Reaktör- Biyogaz bileşimi

Tarih	CH ₄ [%]	CO ₂ [%]
04.05.2010	85.09	14.91
11.05.2010	73.73	26.27
02.06.2010	99.19	0.81
04.06.2010	99.14	0.86
10.06.2010	88.59	11.41

Çizelge 4.47. Pilot Reaktör- Bulgular

Çamur yükleme değeri [g KOI/(g oKMÇamur*gün)]	0.1- 0.15
KOI giderimi [%]	75-85
Maksimum biyogaz üretim verimi [NL Biyogaz / kg KOI girişi]	180 (çözünmüş gazlar dâhil)
Maksimum biyogaz üretim verimi [NL Biyogaz / kg KOI giderilen]	200 (çözünmüş gazlar dâhil)
Maksimum metan üretim verimi [NL CH ₄ / kg KOI girişi]	171 (çözünmüş metan dâhil)
Maksimum metan üretim verimi [NL CH ₄ / kg KOI giderilen]	190 (çözünmüş metan dâhil)

4.1.3.3. Meyve Suyu Atıksuyu- Kesikli Test 1

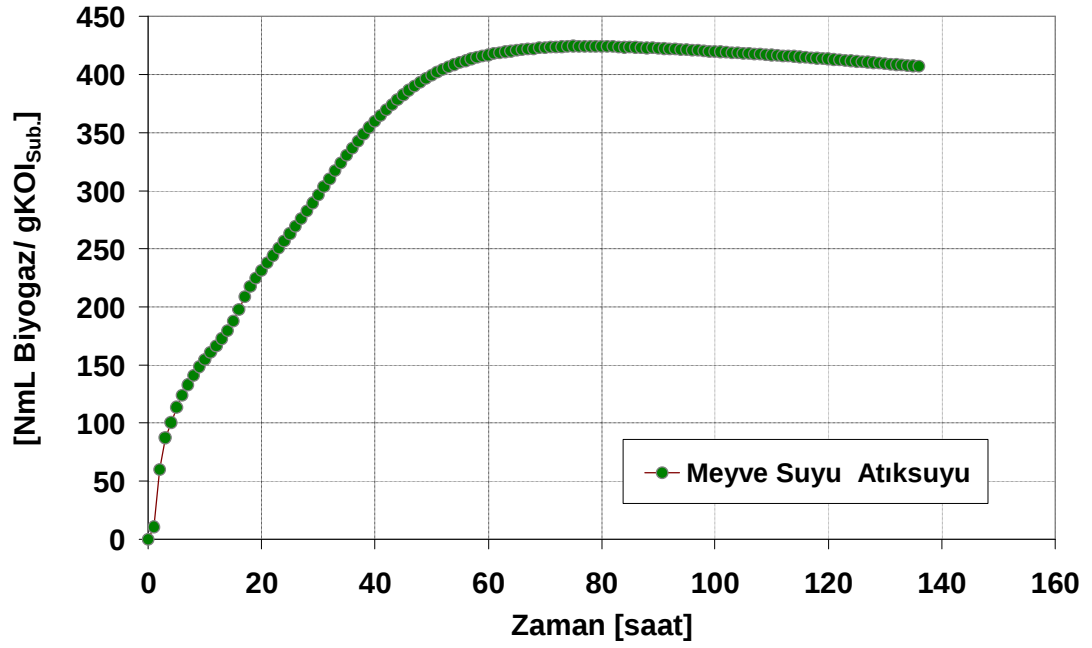
Pilot reaktör ile yapılan çalışmaya ek olarak, farklı tarihlerde alınan 2 atıksu numunesi ile kesikli testler yürütülmüştür. Anaerobik çamur olarak yine aynı evsel atıksu arıtma tesisinden alınan çamur kullanılmıştır.

İlk kesikli test, 19.04.2010 tarihinde gelen atıksu numunesi ile yapılmıştır. Test, 0.2 g KOI substrat/g OKMÇamur yükleme değeri ile yürütülmüştür (Çizelge 4.48.).

Çizelge 4.48. Kesikli Test 1- kullanılan çamur ve substrat miktarları

	Temel Solunum	Meyve Suyu Atıksuyu
Şişe sayısı	3	3
Çamur yükleme değeri [gKOI _{Substrat} / g OKM _{Çamur}]	0	0.2
Çamur -OKM [g]	4.26	4.26
Substrat- KOI [g]	-	0.83

Atıksu, 80 saat içerisinde tamamen parçalanmıştır (Şekil 4.25.). Test sonunda yapılan gaz analizi sonuçlarına bakıldığında, test şişesine eklenen 1 gram KOI başına 310 ml_N metan üretildiği görülmektedir (Çizelge 4.49.). Teorik olarak üretilebilecek metan miktarı, 1 gram giderilen KOI başına 350 ml_N iken; pratikte bu değer 320 ml_N'dir. Buradan hareketle, substratın anaerobik olarak neredeyse tamamen parçalandığı söylenebilir.



Şekil 4.25. Meyve suyu atıksuyu kesikli test 1: 1 gram KOI başına üretilen biyogaz miktarı

Çizelge 4.49. Kesikli Test 1, gaz analizi sonuçları ve gaz üretim miktarları

	Temel Solunum-C	Meyve Suyu Atıksuyu
CH ₄ [%]	66	73
CO ₂ [%]	34	27
Biyogaz [ml _N /g KOI]	-	424
Metan [ml _N /g KOI]	-	310

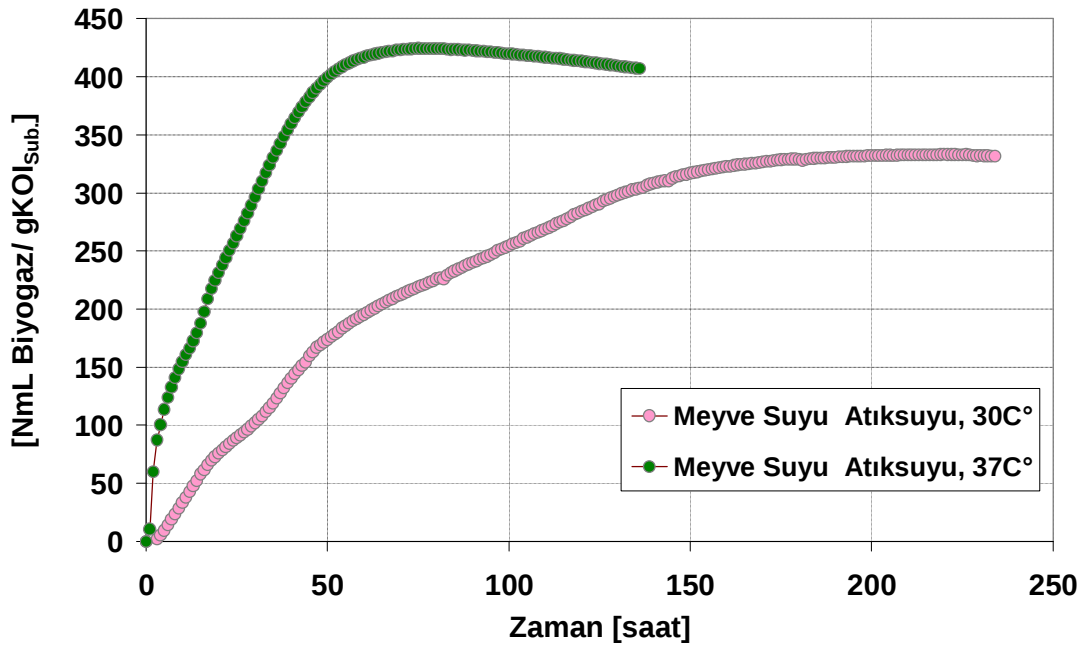
4.1.3.4. Meyve Suyu Atıksuyu- Kesikli Test 2

İkinci kesikli test, 27.05.2010 tarihinde gelen atıksu numunesi ile yapılmıştır. İlk testten farklı olarak, pilot reaktörün işletme sıcaklığı olan 30 C°'de; 0.22 g KOIsubstrat/g OKMçamur yükleme değerinde yürütülmüştür (Çizelge 4.50.).

Çizelge 4.50. Kesikli Test 2- kullanılan çamur ve substrat miktarları

	Temel Solunum	Meyve Suyu Atıksuyu
Şişe sayısı	3	3
Çamur yükleme değeri [gKOI _{Substrat} / g OKM _{Çamur}]	0	0.22
Çamur -OKM [g]	4.78	4.78
Substrat- KOI [g]	-	1.07

İkinci testin sonuçları, birinci testin sonuçları ile birlikte Şekil 4.26.'da görülmektedir. Daha önce de belirtildiği gibi, pilot reaktör ile yürütülen çalışmada, atıksuyun temin edildiği fabrikadan gelen istek doğrultusunda, çalışmalar 30 C°'de yürütülmüştü. İkinci kesikli test de, hem sıcaklığın parçalanma üzerine olan etkisini görmek adına, hem de pilot çalışma ile kıyaslama yapabilmek için 30 C°'de yürütülmüştür.



Şekil 4.26. Meyve suyu atıksuyu kesikli test 1 ve 2: 1 gram KOI başına üretilen biyogaz miktarları

Şekil 4.26.'da görüldüğü üzere, 37 C°'de üretilen biyogaz miktarı, 30 C°'de üretilen miktara kıyasla daha fazladır. Ayrıca parçalanma; mezofil mikroorganizmalar için optimum sıcaklık olan 37 C°'de oldukça hızlı

gerçekleşmiştir. Toplam biyogazın %90'ından fazlası, 37 C°'de ilk 50 saatte oluşurken; ikinci testte bu süre yaklaşık 120 saati bulmuştur. İkinci testte parçalanma, bir önceki teste kıyasla iki katı zamanda (200 saat) tamamlanmıştır.

Çizelge 4.51. Kesikli Test 2, gaz analizi sonuçları ve gaz üretim miktarları

	Temel Solunum-C	Meyve Suyu Atıksuyu
CH ₄ [%]	67	78
CO ₂ [%]	33	22
Biyogaz [ml _N /g KOI]	-	333
Metan [ml _N /g KOI]	-	260

Testin sonunda yapılan gaz analizi sonuçlarına göre, bir gram eklenen KOI başına 260 NmL metan üretilmiştir (Çizelge 4.51.). Buradan, atıksuyun 30 C°'de, yaklaşık %81 oranında parçalandığı sonucu çıkarılabilir. Aynı sıcaklıkta, pilot reaktör ile yapılan çalışmada % 75-85 arasında KOI giderimi elde edilmiştir. Kesikli test sonuçları, pilot çalışmanın sonuçları ile uyuşmaktadır. Ancak pilot çalışmada ölçülen gaz miktarları, kesikli testte ölçülenlere kıyasla daha azdır (Çizelge 4.47.). Bunun sebebi büyük olasılıkla, pilot testte kullanılan gaz sayacının, gaz debisindeki küçük değişimleri yakalayamamasıdır.

4.1.4. Farklı Özelliklerdeki Anaerobik Çamurlar ile Yürütülen Aktivite Testleri

Endüstriyel atıksuların arıtımında kullanılacak bir anaerobik reaktör işletmeye alınacağı zaman, farklı karakterdeki anaerobik çamurlar aşı çamuru olarak kullanılabilir. Herhangi bir çamuru aşı çamuru olarak kullanmadan önce aktivitesini bilmekte fayda vardır. Bu sayede çamur hakkında bir fikir edinilip, adaptasyon çalışmalarına başlanabilir. Çamurlar arasındaki farklılıkları ortaya koyabilmek adına, farklı reaktörlerden alınan anaerobik çamurlar ile aktivite testleri yürütülmüştür.

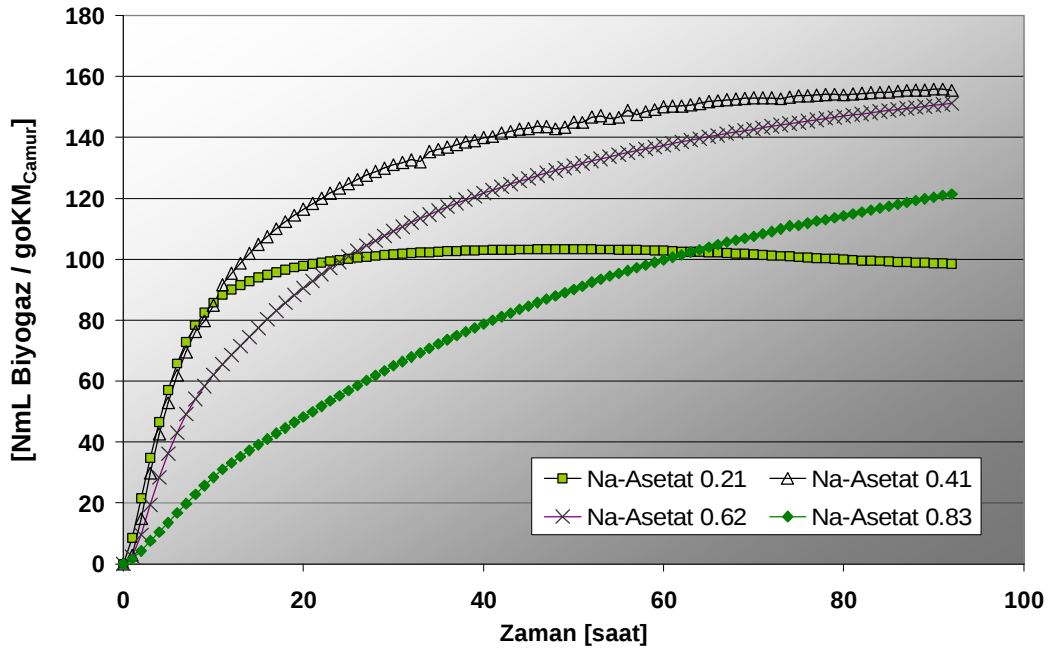
4.1.4.1. IC Reaktör Çamuru ile Yürütülen SMA Testleri

Çalışmada kullanılan anaerobik çamur, biyoetanol üretimi yapan bir fabrikada bulunan IC reaktörden alınmıştır. Peynir altı suları ile yürütülen ilk kesikli testte de belirtildiği gibi (bkz: 4.1.2.1); anaerobik granüler çamurun, testlerde nasıl kullanılacağı konusunda standart bir prosedür bulunmamaktadır. Biyokütlenin pelet (granül) şeklinde bulunduğu reaktörlerde, arıtım büyük oranda peletler vasıtasıyla gerçekleşmektedir. Ancak sıvı kısımda bulunan mikroorganizmalar da parçalanma işleminde rol oynamaktadırlar. Bu sebeple, IC reaktörden alınan çamur ile iki farklı SMA testi yürütülmüştür. Her iki testte de reaktörden çamur alınmış ve 1 gün bekletildikten sonra testler yürütülmüştür. Bunlardan ilkinde, peletler sıvı kısım ile birlikte karıştırılıp, çökelmelerine fırsat verilmeden gayet hızlı bir şekilde test şişelerine doldurulmuştur. Çamurun KM içeriği 41.1 g/L; OKM değeri ise 33.9 g/L'dir. Katı maddenin, %83'ü organik kökenlidir. Testte kullanılan çamur ve substrat miktarları Çizelge 4.52.'de görülmektedir. Çizelgede görüldüğü üzere, 4 farklı yükleme yapılmıştır.

Çizelge 4.52. Pelet + Sıvı Kısım- kullanılan çamur ve substrat miktarları

SMA Testi- IC Reaktör, Pelet + Sıvı Kısım	Temel Solunum	Na-Asetat-1	Na-Asetat-2	Na-Asetat-3	Na-Asetat-4
Şişe sayısı	3	3	3	3	3
Çamur yükleme değeri [gKOI _{Substrat} / g OKM _{Çamur}]	0	0.21	0.42	0.62	0.83
Çamur -OKM [g]	3.73	3.73	3.73	3.73	3.73
Substrat- KOI [g]	-	0.77	1.54	2.31	3.08

Aktivite testlerinde, testi biyogaz oluşumu durana kadar sürdürmeye gerek yoktur. Çamurun aktivitesi genellikle ilk 3 gün içerisinde belirlenebilmektedir. Bu sebeple, test yaklaşık 90 saat sürmüştür. Yapılan düşük çamur yükleme değerleri için, testin ilk 24 saatte sona erdiği görülmektedir (Şekil 4.27).

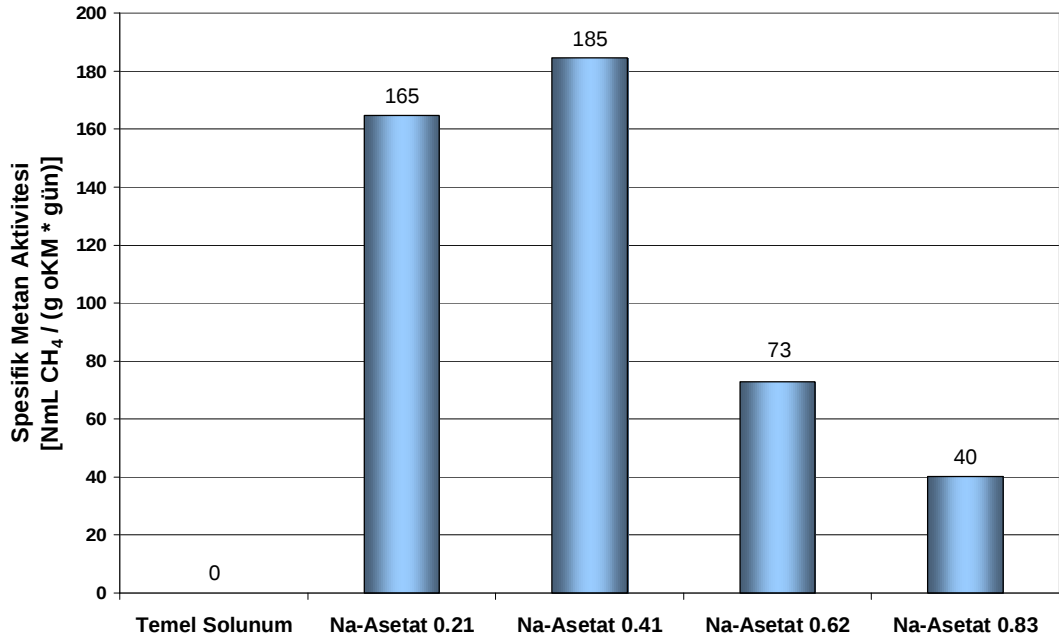


Şekil 4.27. IC reaktör çamuru, pelet + sıvı kısım: 1 gram oKMçamur (mikroorganizma) başına üretilen biyogaz miktarları

Çamurun, farklı yükleme miktarları için SMA değeri hesaplandığında, en yüksek aktivitenin 0.41 gKOI/gOKM değerinde elde edildiği görülmektedir. Yükleme miktarı arttığında, aktivitede azalmalar gözlenmiştir (Şekil 4.28.).

Şekil 4.27.'ye bakıldığında; SMA değerinin 0.21 ve 0.41 çamur yükleme değerleri için aynı olduğu sanılabilir; ancak, yapılan gaz analizleri neticesinde, 0.41'lik çamur yüklemesi için, gaz fazdaki CH₄ yüzdesi daha fazla ölçülmüştür. Bu sebeple SMA değeri, bir miktar daha yüksektir.

Paques firmasının (IC reaktörleri geliştiren firma) referans listesinden alınan bilgilere göre, IC reaktörler için en uygun KOI çamur yüklemesi değeri 0.55-1 kg KOI/(kg OKM*gün)'dür. Bu çalışmada uygulanan çamur yükleme değerleri ve elde edilen SMA değerleri göz önünde bulundurulduğunda, çamurun gerçekte oldukça düşük yüklendiği, ya da aktivitesini düşüren herhangi bir etki altında bulunduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.28. IC reaktör çamuru, pelet + sıvı kısım: SMA testi sonuçları

Testin sonunda yapılan gaz analizinin sonuçları ve şişelere eklenen 1 gram KOI başına üretilen metan miktarları Çizelge 4.53.'de bir araya getirilmiştir. Teoride 1 gram giderilen KOI başına üretilebilecek metan miktarı 350 ml_N iken, sonuçlardan da görüldüğü gibi, 0.21'lik çamur yükleme değerinde, 400 ml_N metan ölçülmüştür.

Çizelge 4.53. IC reaktör çamuru, pelet + sıvı kısım: gaz analizi sonuçları ve gaz üretim miktarları

SMA Testi- IC Reaktör, Pelet + Sıvı Kısım	Na-Asetat-1	Na-Asetat-2	Na-Asetat-3	Na-Asetat-4
CH ₄ [%]	80	84	84	79
CO ₂ [%]	20	16	16	21
Biyogaz [ml _N /g KOI]	500	377	244	147
Metan [ml _N /g KOI]	400	318	204	116

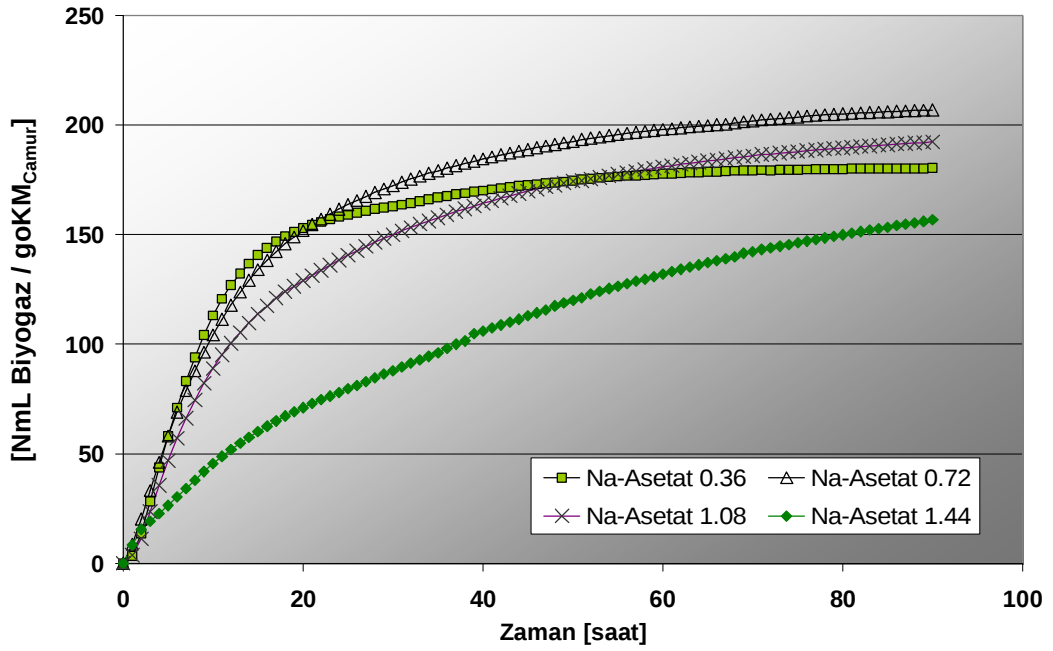
IC reaktör çamuru ile yürütülen ikinci çalışmada, sadece peletler kullanılmıştır. Çamur, bütün peletlerin tutulmasına olanak sağlayan bir elek yardımıyla süzölmüş ve

peletler spatula yardımıyla şişelere doldurulmuştur. Peletlerin KM içeriği 79.53 g/L iken, organik madde içeriği % 69.18'dir. Katı maddenin %87'si organik kökenlidir. Testte kullanılan çamur ve substrat miktarları Çizelge 4.54.'de görülmektedir. Çizelgede görüldüğü üzere, ilk testte olduğu gibi 4 farklı yükleme yapılmıştır.

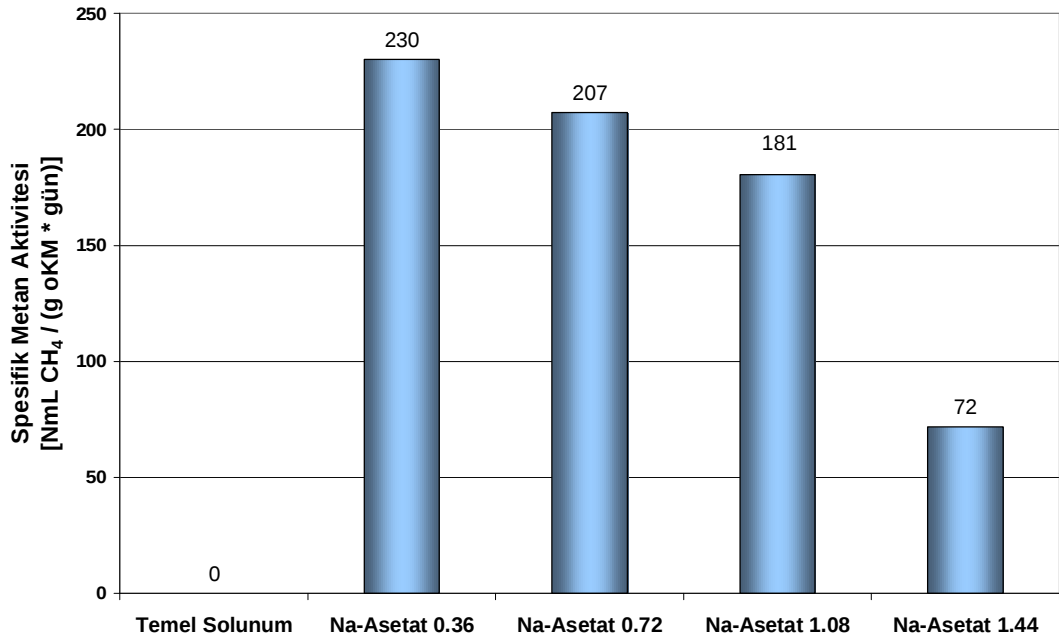
Çizelge 4.54. Sadece pelet- kullanılan çamur ve substrat miktarları

SMA Testi- IC Reaktör, Sadece Pelet	Temel Solunum	Na-Asetat-1	Na-Asetat-2	Na-Asetat-3	Na-Asetat-4
Şişe sayısı	3	3	3	3	3
Çamur yükleme değeri [gKOI _{Substrat} / g oKM _{Çamur}]	0	0.36	0.72	1.08	1.44
Çamur -oKM [g]	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08
Substrat- KOI [g]	-	0.75	1.49	2.23	2.98

Test, ilk testte olduğu gibi 90 saat içerisinde sona ermiştir (Şekil 4.29.). Peletlerin sıvı kısım ile birlikte kullanıldığı testte, 0.41 çamur yükleme değerinde 1 g OKM başına 155 ml_N biyogaz üretilirken; sadece peletlerin kullanıldığı testte, 0.36'lık çamur yükleme değerinde 1 g OKM başına 180 ml_N biyogaz üretilmiştir. Bu durumun sebebi olarak, pelet içerisinde yer alan mikroorganizmaların kalitesinin, sıvı kısımda bulunan mikroorganizmalara kıyasla yüksek oluşu gösterilebilir. Çamur yükleme değeri hesaplanırken, çamurun toplam organik katı madde içeriği göz önüne alınmaktadır. Sıvı kısımda yer alan mikroorganizmalar da bu hesaplama dâhil edildiğinden, ortaya böyle bir sonuç çıkabilir. Ayrıca unutmamak gerekir ki; çamurun OKM içeriği, her ne kadar mikroorganizmaları temsil etse de, bu mikroorganizmaların aktif oldukları anlamına gelmemektedir.



Şekil 4.29. IC reaktör çamuru, sadece pelet: 1 gram OKMçamur (mikroorganizma) başına üretilen biyogaz miktarları



Şekil 4.30. IC reaktör çamuru, sadece pelet: SMA testi sonuçları

Yapılan farklı yüklemeler için hesaplanan SMA değerleri Şekil 4.30.'da görülmektedir. En yüksek aktivite, en düşük yükleme değerinde elde edilmiş; yapılan

yüklemenin artmasıyla birlikte aktivitede düşüş yaşanmıştır. Sadece peletlerin kullanıldığı bu testte, elde edilen SMA değerleri, ilk teste nazaran daha yüksektir.

Gaz analizi sonuçları ve 1 gram KOI başına üretilen metan ve biyogaz miktarları Çizelge 4.55.'de görülmektedir. Gaz fazda, biyogazdaki metan yüzdesi, ilk testte olduğu gibi oldukça yüksektir. Yine, ilk testte olduğu gibi, 428 ml_N/KOI gibi, teoride mümkün olmayan bir metan verimi ölçülmüştür.

Çizelge 4.55. IC reaktör çamuru, sadece pelet: gaz analizi sonuçları ve gaz üretim miktarları

SMA Testi- IC Reaktör, Sadece Pelet	Na-Asetat-1	Na-Asetat-2	Na-Asetat-3	Na-Asetat-4
CH ₄ [%]	85	87	86	83
CO ₂ [%]	15	13	14	17
Biyogaz [ml _N /g KOI]	502	288	179	109
Metan [ml _N /g KOI]	428	251	153	90

4.1.4.2. UASB Reaktör Çamuru ile Yürütülen Aktivite Testleri

Çalışmada kullanılan çamur, Hollanda'nın Wageningen kentinde bulunan bir kâğıt fabrikasından 2007 senesinde alınmıştır. Alındığı tarihten, çalışmanın yapıldığı 2010 senesine kadar, Wageningen üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü laboratuvarında +4 C°'de bekletilmiştir. UASB reaktör çamurunun, bu kadar uzun bekletme süresinden sonra, nasıl bir aktivite göstereceğini belirlemek amacı ile sadece peletlerin kullanıldığı bir kesikli test yürütülmüştür.

Çalışmada, farklı trofik grupların aktivitelerinin belirlenebilmesi amacı ile substrat olarak Na-asetat, glikoz ve selüloz kullanılmıştır. Test, hem sabit hacimde basınç değişiminin 5 dakikada bir ölçüldüğü düzenek ile hem de 5 dakikada bir gaz bileşimindeki değişiminin ölçüldüğü BlueSens test düzeneği ile yürütülmüştür. Bunlardan başka, ilk test düzeneği olan, sabit hacimde basınç değişiminin, basınç ölçüm cihazı ile belirli aralıklarla yapıldığı düzenek ile glikoz ve selüloz

yüklemeleri, diğer testlerle eş zamanlı olarak yürütülmüş ve gaz kromatografisi ile biyogazın bileşimi, iyon kromatografisi ile de organik asit miktarları ölçülmüştür. Bu sayede, asit oluşumu safhasında oluşan H_2 'nin zaman içerisinde değişimini ölçme imkânı doğmuştur.

Çamur uzun süre bekletildiğinden, makro-mikro element ile tampon çözelti ilavesi yapılmıştır. Eklenen tampon çözeltilerin miktarı, içeriklerindeki kimyasalların molaritesi, 10-20 mM aralığında olacak şekilde ayarlanmıştır. Şişelere ayrıca, aynı boşluk hacmine sahip olmalarını sağlayacak şekilde, su ilave edilmiştir (~200 ml). Çamura ve substratlara ait özellikler Çizelge 4.56.'da ve testte kullanılan miktarları Çizelge 4.57.'de görülmektedir. Tampon çözeltilerin ve makro- mikro nutrient çözeltilerinin bileşimleri, materyal kısmında görülebilir.

Çizelge 4.56. Substratlara ve çamura ait özellikler

	UASB çamuru- sadece pelet	Na-Asetat	Glikoz	Selüloz
KM [g/L]	134.75	-	-	-
OKM [g/L]	96.52	-	-	-
KOI_{hom.} [g/L]	-	151	154	176

Çizelge 4.57. UASB reaktör- kullanılan çamur ve substrat miktarları

Aktivite Testi- UASB Reaktör, Sadece Pelet	Temel Solumum	Na-Asetat	Glikoz	Selüloz
Şişe sayısı	3	3	3	3
Çamur yükleme değeri [gKOI _{Substrat} / g OKM _{Çamur}]	0	0.5	0.5	0.5
Çamur -OKM [g]	1.45	1.45	1.45	1.45
Substrat- KOI [g]	-	0.7	0.7	0.7
Makro nutrient çözeltisi [mL/L]	0	6	6	6
Mikro nutrient çözeltisi [mL/L]	0	0.6	0.6	0.6
Tampon Çözelti A [mL]	0	22.08	22.08	22.08
Tampon Çözelti B [mL]	0	14.12	14.12	14.12

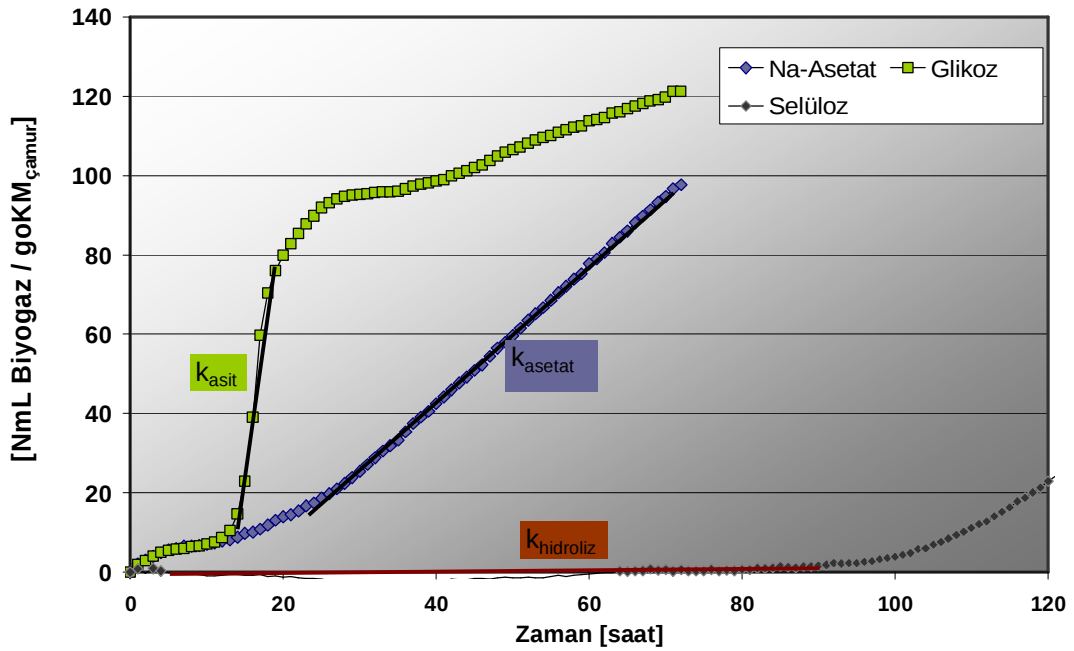
Testin amacı, aktiviteyi ölçmek olduğundan; teste biyogaz oluşumu sona erene kadar devam edilmemiştir. 1 gram OKM_{çamur} başına üretilen biyogaz miktarları Şekil 4.31.'de görülmektedir. Biyogaz oluşum eğrilerinin eğimlerinden, ilgili mikroorganizmaların aktiviteleri hesaplanabilir. Örneğin; glikozun parçalanma eğrisinde gözlenen ani artış, asit oluşumundan sorumlu organizmaların aktivitesini (SAA) temsil etmektedir. Aynı şekilde Na-asetat eğrisinin eğimi, metanojen mikroorganizmaların aktivitesini (SMA) ifade eder. SMA hesaplamalarında biyogaz yerine CH₄ üretim eğrilerinin eğimleri de hesaplanabilir.

Selüloz ile yüklenen şişelerde, ilk 90 saat boyunca biyogaz oluşumu gözlenmemiştir. Bu, hidroliz ürünlerinden asit oluşumunun, yaklaşık 90 saat sonra başladığı anlamına gelmektedir ve hidroliz hızını ifade etmede bir ölçü olarak kullanılabilir. Yapılan hesaplamalar neticesinde elde edilen parçalanma hızları şu şekildedir:

Spesifik asidojenik aktivite: $k_{asit} : 262.08 \text{ [ml}_{NBiyogaz} / (g \text{ OKM}_{çamur} * gün)]$

Spesifik metanojenik aktivite: $k_{asetat} : 171.42 \text{ [ml}_{NBiyogaz} / (g \text{ OKM}_{çamur} * gün)]$

Hidroliz hızı: $k_{hidroliz} : 1/90: 0.011 \text{ [1/gün]}$

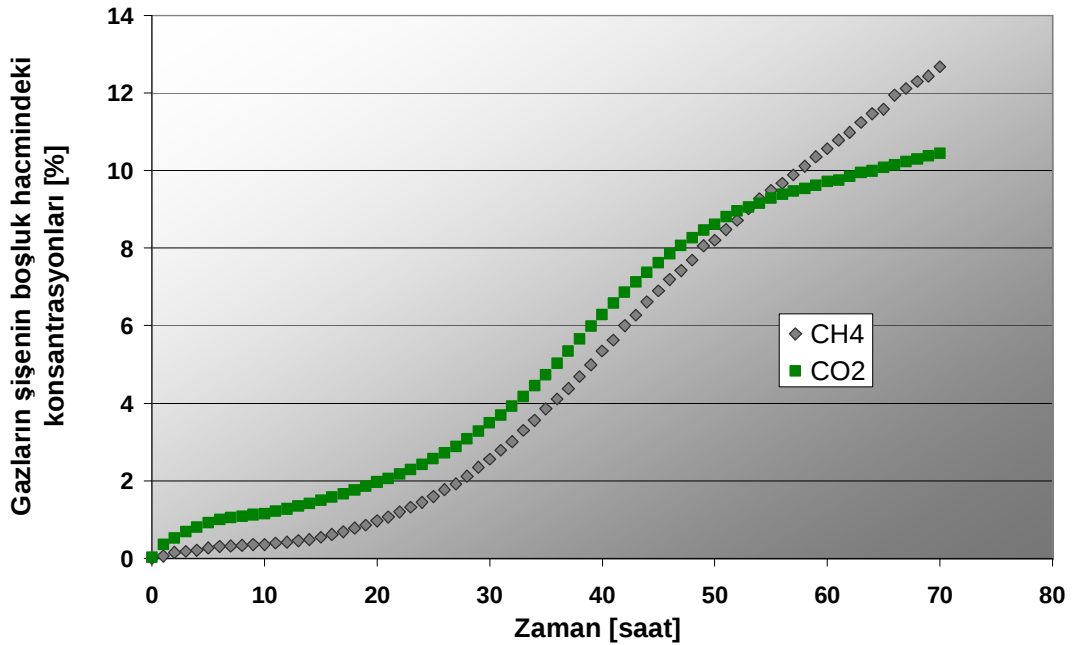


Şekil 4.31. 1 gram OKM (yani mikroorganizma) başına üretilen biyogaz miktarları

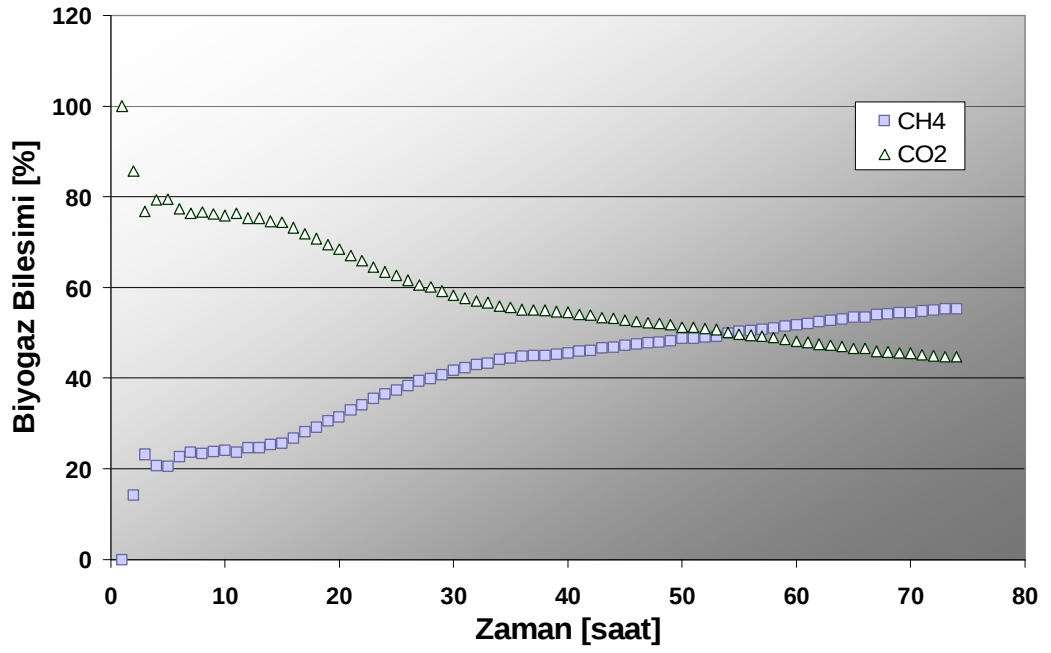
BlueSens gaz sensorları ile test şişelerinde oluşan gazların konsantrasyonlarının zamana karşı değişimleri ölçülebilmektedir. Kesikli test şişelerine yapılan yüklemelerin aynıları BlueSens şişelerine de yapılarak, gazların değişimleri ölçülmüştür.

Na-asetatın bulunduğu şişede yapılan ölçümlerde, dikkat çeken nokta, gazların birbirleri arasındaki oranının, sanılanın aksine, testin başından sonuna kadar aynı olmadığıdır (Şekil 4.32.). Testin başlarında CO_2 miktarı CH_4 miktarına göre bir miktar daha fazladır. Yaklaşık 50. saatte konsantrasyonları aynı iken, daha sonra CH_4 miktarı hızla artmaktadır. Bu durum, CO_2 'nin yüksek çözünürlüğü ile açıklanabilir. Ayrıca, Na^+ 'nin da karbondioksitin tutulmasında rol oynadığı düşünülmektedir. SMA hesaplamaları yapılırken, biyogazdaki metan yüzdesini sadece testin sonunda ölçmek ve bunun testin başında da aynı olduğunu kabul etmek hatalıdır.

Na-asetatın parçalanması neticesinde oluşan biyogazın sadece CH_4 ve CO_2 'den oluştuğu göz önünde bulundurularak hesaplama yapılırsa, gazların biyogazdaki konsantrasyonları Şekil 4.33.'deki gibi olur.

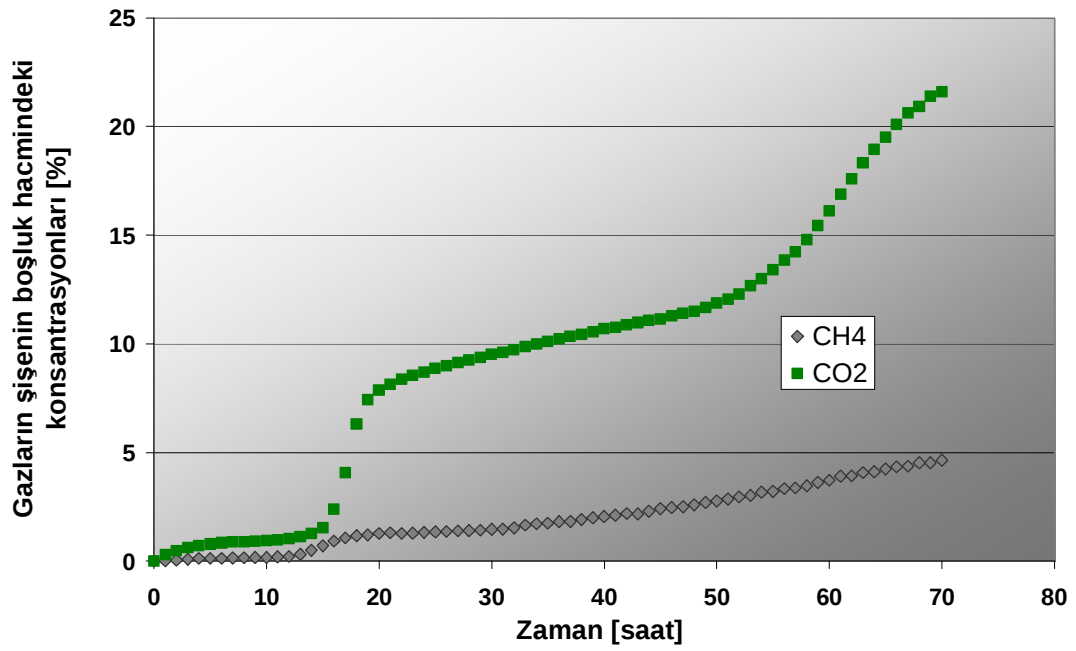


Şekil 4.32. Na-asetatın bulunduğu şişedeki gazların konsantrasyonundaki değişim

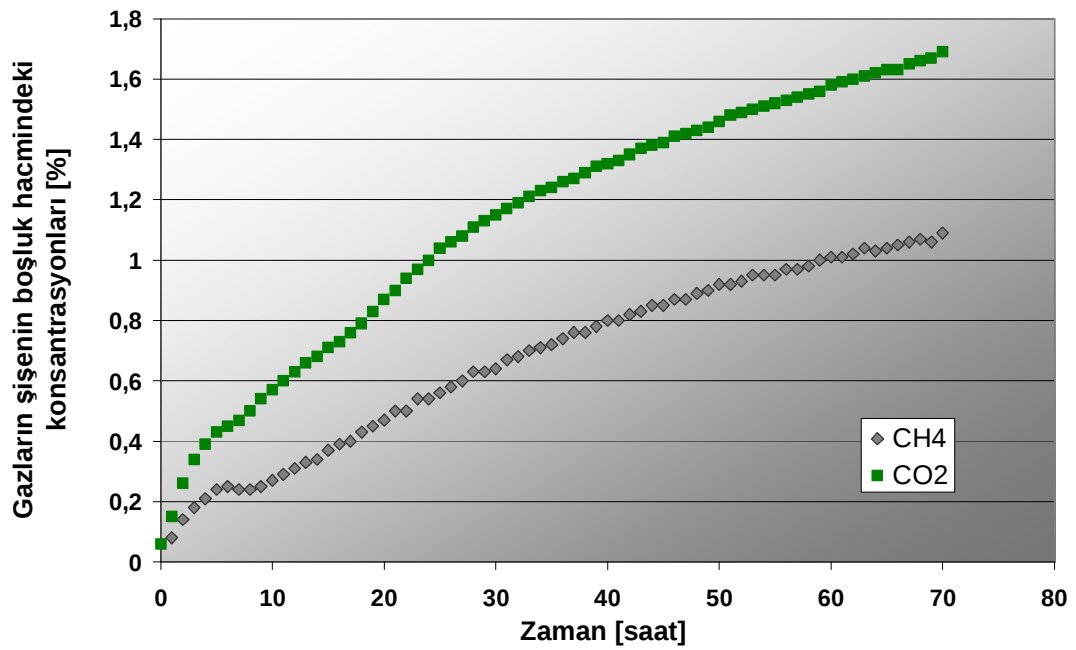


Şekil 4.33. Na-asetatın parçalanması neticesinde oluşan biyogazın bileşimi

Gazların test şişesi içerisindeki konsantrasyonlarının değişimi glikoz ve selüloz için Şekil 4.34. ve Şekil 4.35.'teki gibidir. Eğer kullanılan 3 substrat için grafikler karşılaştırılacak olursa, hepsinde ilk olarak CO_2 'in oluştuğu; aynı süre zarfında en çok, glikozun parçalanmasıyla gaz oluştuğu görülmektedir.



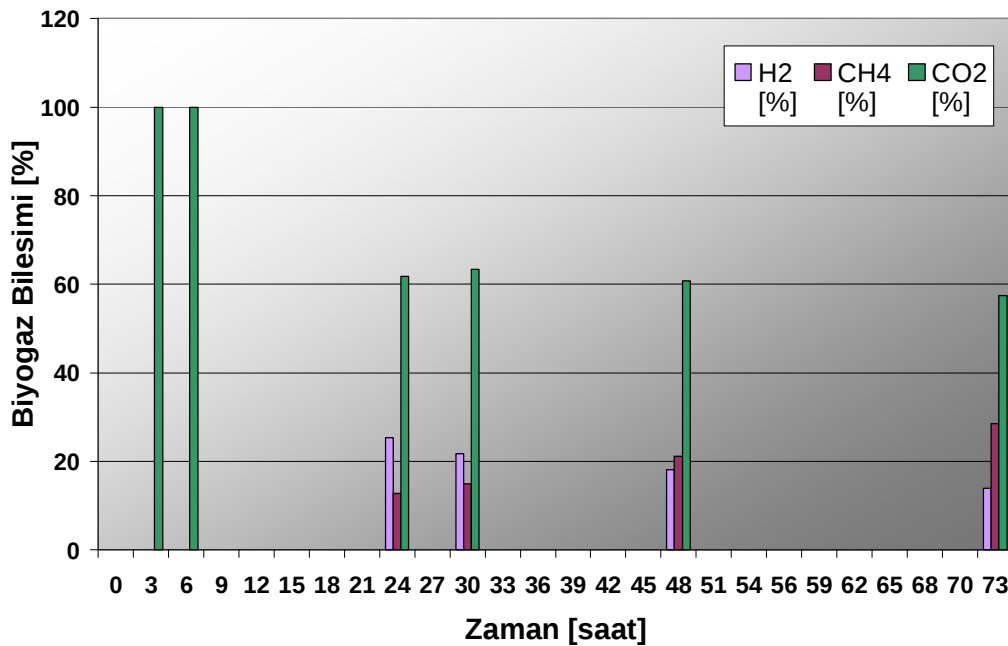
Şekil 4.34. Glikozun bulunduğu şişedeki gazların konsantrasyonundaki değişim



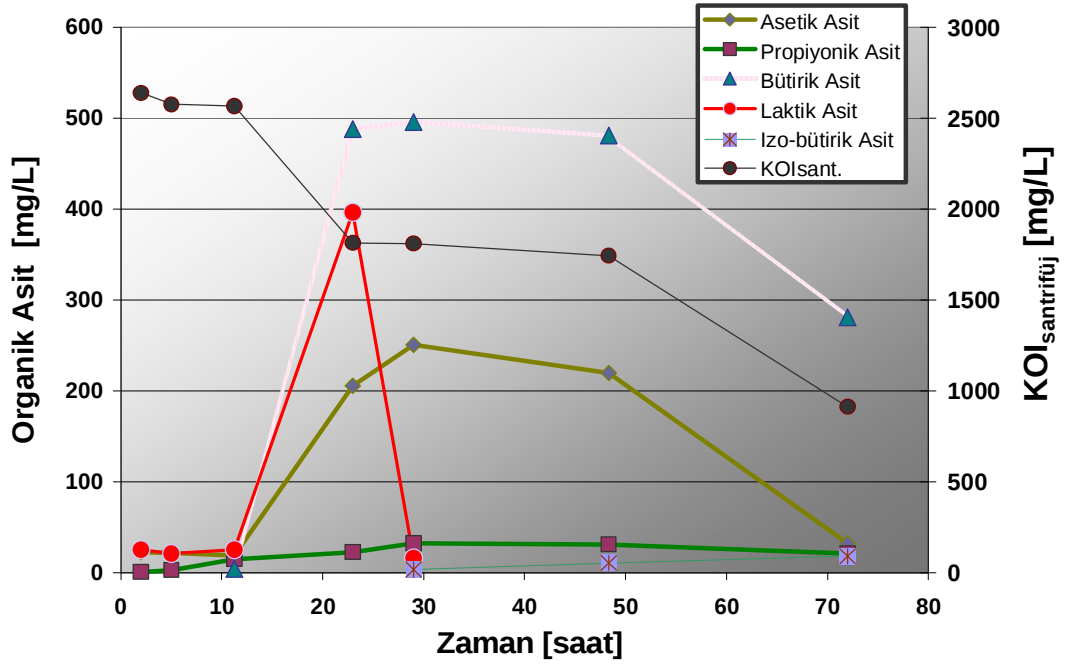
Şekil 4.35. Selülozun bulunduğu şişedeki gazların konsantrasyonundaki değişim

Düzenek A ile yürütülen testte, glikoz ve selüloz için 4er şişe kullanılmıştır. Bu şişelerden ikisi dönüşümlü olarak gaz analizine gönderilmiş, diğer ikisinden de yine dönüşümlü olarak, 5er mL numune alınarak organik asit miktarları ölçülmüştür.

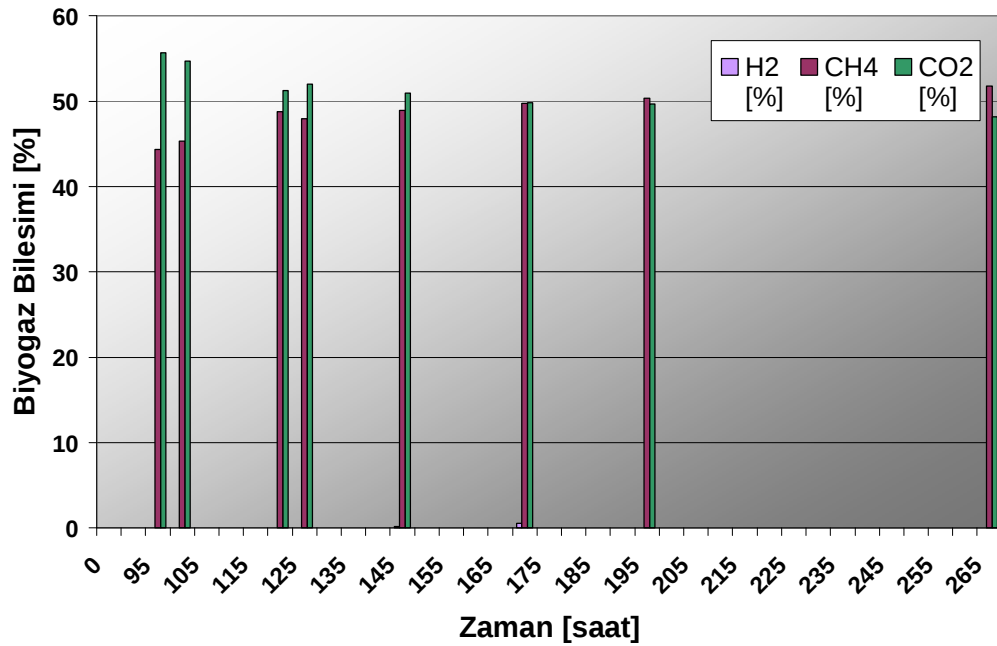
Glikoz için yapılan gaz analizi sonuçlarına bakıldığında, testin başlarında asit oluşumu safhasının etkisiyle, gaz fazda yüksek miktarlarda H_2 ölçüldüğü görülmektedir (Şekil 4.36.). Hidrojen, yerini zamanla metana bırakmıştır. Eğer ölçümlere daha uzun süre devam edilirse, H_2 'nin konsantrasyonunun oldukça düşük değerlere (%1-2) ulaştığı görülecektir. Glikoz ile beslenen şişelerden alınan numunelerle yapılan organik asit analizleri, gaz oluşum grafiklerini destekler niteliktedir (Şekil 4.37.). 10. saatten itibaren organik asit oluşumu başlamaktadır. İlk olarak yüksek konsantrasyonlarda laktik asit ve bütirik asit oluştuğu, asetik asit oluşumunun bir miktar gecikmeli olarak gerçekleştiği görülmektedir. Az miktarlarda propiyonik ve izo-bütirik asit oluşmuştur. Azalan organik asit konsantrasyonları ile doğru orantılı olarak, KOI miktarı da azalmıştır. KOI ölçümlerinde numunelerin, araya karışan küçük peletleri tutmak için santrifüjlenmeleri gerekmiştir. Santrifüjleme 2 dk. süresince 13000 rpm'de yapılmıştır.



Şekil 4.36. Glikozun parçalanması neticesinde oluşan biyogazın bileşimi



Şekil 4.37. Glikoz: organik asit ve KOI konsantrasyonundaki değişimler



Şekil 4.38. Selülozun parçalanması neticesinde oluşan biyogazın bileşimi

Selülozun parçalanması neticesinde oluşan biyogazın bileşimi ölçüldüğünde, gaz fazda H_2 'ye rastlanmamıştır (Şekil 4.38.). Ayrıca yapılan organik asit

analizlerinde, herhangi bir organik asit bulunamamıştır. Bu durum, hidroliz aşamasından sonra, asit oluşumu ve bunların metan ve karbondioksit dönüşümünün eş zamanlı gerçekleştiği şeklinde açıklanabilir. Asit oluşumu ve bunların eş zamanlı olarak kullanılması neticesinde, gaz fazda H_2 ve sıvı fazda organik asit ölçülemezken; şişelerin basıncının sürekli olarak artması, mikroorganizmaların hidrolizden sonra eş zamanlı çalıştıklarının bir göstergesi olabilir. Selüloz, çalışmada esas olarak hidroliz hızını belirlemek amacı ile kullanılmıştır.

4.1.4.3. Biyogaz Üretim Tesis Çamurları ile Yürütülen Aktivite Testleri

Farklı karakterlerdeki anaerobik çamurların aktivitelerinin kıyaslanması kapsamında; iki farklı biyogaz üretim tesisinden alınan çamur ile aktivite testleri yürütülmüştür.

Bilindiği üzere, biyogaz üretim tesisleri, oldukça farklı substratlarla beslenmektedirler. Çamurun alındığı ilk tesiste (BT-Oehmer), çamurun alındığı tarihlerde kullanılan substratlar kakao kabuğu, patates üretimi artıkları, süresi geçmiş köpek maması ve un fabrikası üretim artıklarıdır. İkinci tesiste ise (BT-Wolters) ağırlıklı olarak yenilenebilir enerji bitkileri kullanılırken, ko-substrat olarak domuz dışkısı kullanılmaktadır. Çamurun alındığı tarihlerde üretim CCM (Corn-Cob-Mix: mısır koçanı karışımı), patates üretimi artıkları, çavdar ve domuz dışkısından yapılmaktadır.

BT- Oehmer:

Biyogaz üretim tesisleri genellikle, 0.1-0.2 gKOI/gOKM gibi oldukça düşük çamur yükleme değerlerinde çalıştırılırlar. Bunun sebebi, kullandıkları substratların zor parçalanmasıdır. Bu sebeple, aktivite testlerinde oldukça düşük yükleme değeri ile çalışılmıştır. Ayrıca çamur, içerisinde zor parçalanması substratların olduğu göz önünde bulundurularak, alındıktan sonra 7 yerine 12 gün bekletilmiştir. Testte kullanılan substratların ve çamurun özellikleri Çizelge 4.58.'de ve testte kullanılan miktarlar Çizelge 4.59.'da görülmektedir.

Çizelge 4.58. Substratlara ve çamura ait özellikler

	Çamur	Na-Asetat	Glikoz	Selüloz
KM [g/L]	63.33	-	-	-
OKM [g/L]	43.78	-	-	-
KOI _{hom.} [g/L]	-	135	146	146

Çizelge 4.59. BT Oehmer- kullanılan çamur ve substrat miktarları

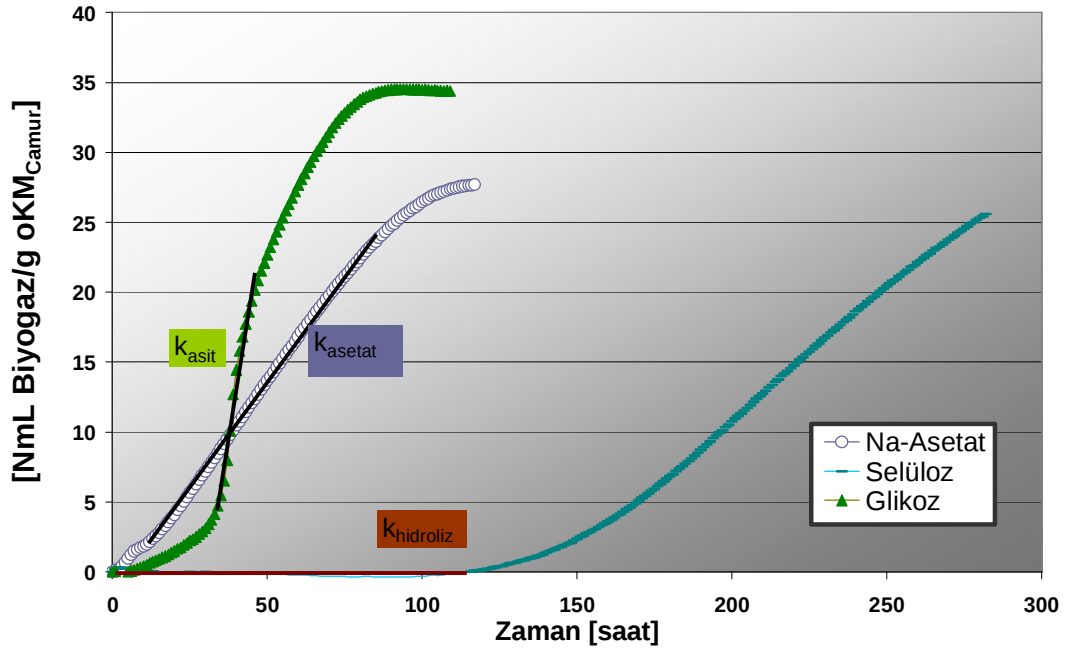
Aktivite Testi- BT Oehmer	Temel Solumum	Na-Asetat	Glikoz	Selüloz
Şişe sayısı	3	3	3	3
Çamur yükleme değeri [gKOI _{Substrat} / g OKM _{Çamur}]	0	0.1	0.09	0.09
Çamur -OKM [g]	13.13	13.13	13.13	13.13
Substrat- KOI [g]	-	1.3	1.2	1.2

Test yaklaşık 120 saat içerisinde tamamlanmıştır (Şekil 4.39.). Hesaplanan aktivite değerleri şu şekildedir:

Spesifik asidojenik aktivite: $k_{asit} : 33 \text{ [NmL}_{Biyogaz} / (\text{g OKM}_{\text{çamur}} * \text{gün})]$

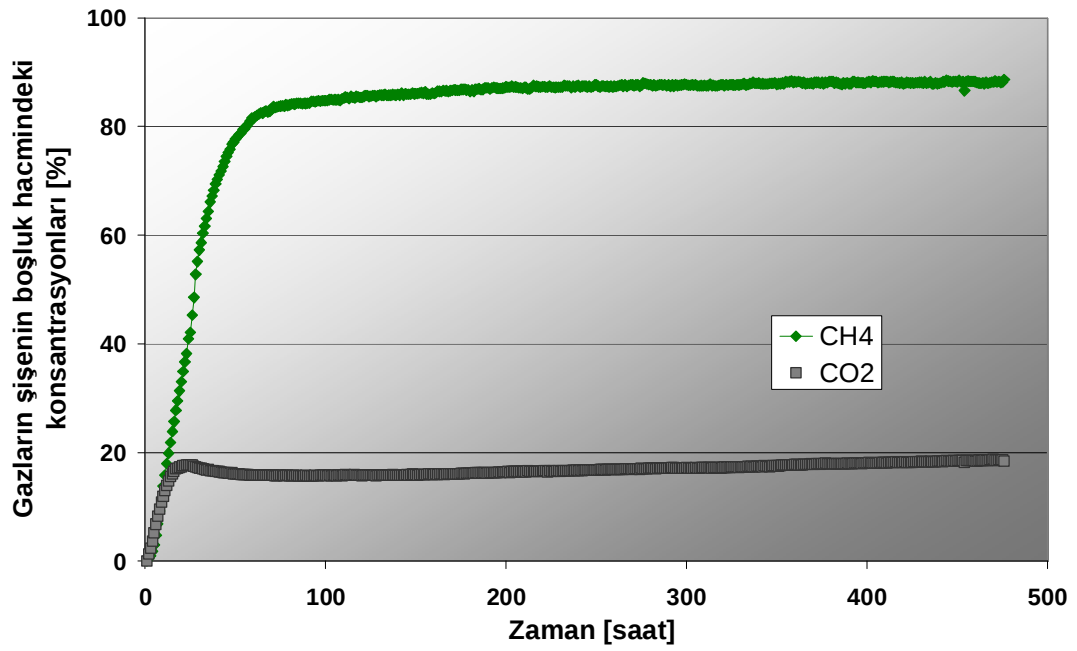
Spesifik metanojenik aktivite: $k_{asetat} : 7 \text{ [NmL}_{Biyogaz} / (\text{g OKM}_{\text{çamur}} * \text{gün})]$

Hidroлиз hızı: $k_{hidroliz} : 1/120: 0.0083 \text{ [1/gün]}$

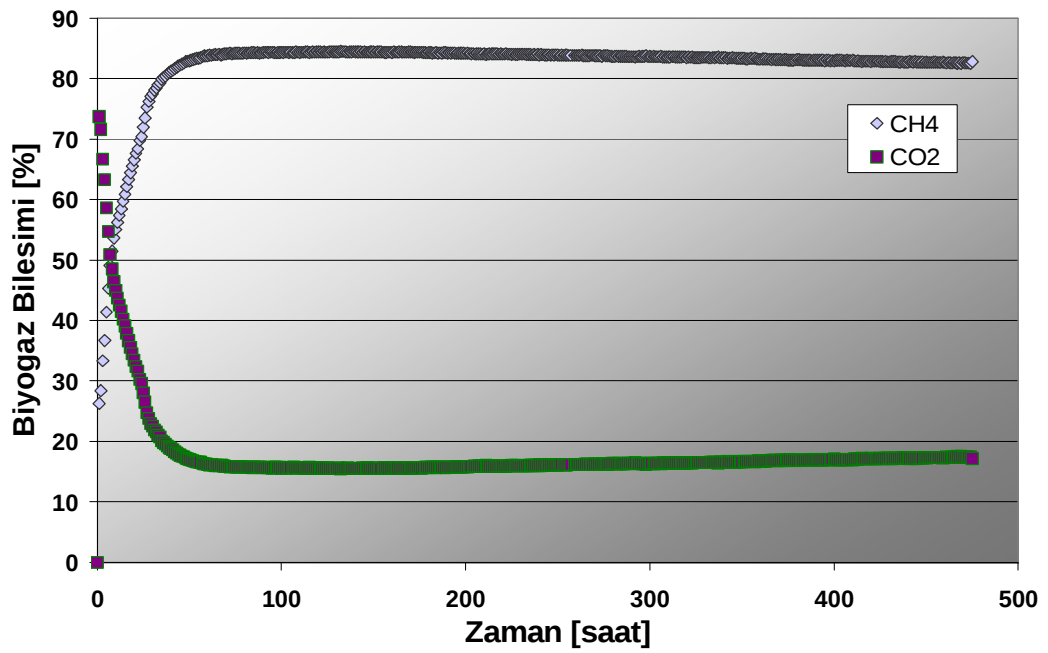


Şekil 4.39. 1 gram OKM başına üretilen biyogaz miktarları

UASB reaktör çamuru ile yapılan çalışmada olduğu gibi bu çalışmada da gazların, şişenin boşluk hacmindeki konsantrasyonlarının değişimi ölçülmüştür. Yine Na-asetatın parçalanması neticesinde oluşan biyogazın tamamen metan ve karbondioksitten oluştuğu kabul edilirse, gazların biyogazdaki dağılımları Şekil 4.42.'deki gibi olur. Burada dikkat çeken bir nokta, UASB reaktöründen alınan çamurla yapılan testte, Na-asetat için, biyogazdaki CH_4 - CO_2 oranının eşit olması için gereken sürenin yaklaşık 50 saat olması (Şekil 4.33.); bu testte ise 8. saatin sonunda gazların aynı konsantrasyona sahip olmalarıdır. Bu durum, bu testte metanojenlerin daha aktif olmaları ile açıklanabileceği gibi, çamurun oldukça taze olmasından dolayı, içerisindeki artık substratların, testin başında parçalanmaya devam etmeleri ile de açıklanabilir. Bir de gazların konsantrasyonu ~60. saatten sonra neredeyse hiç değişmemiştir (Şekil 4.40.).

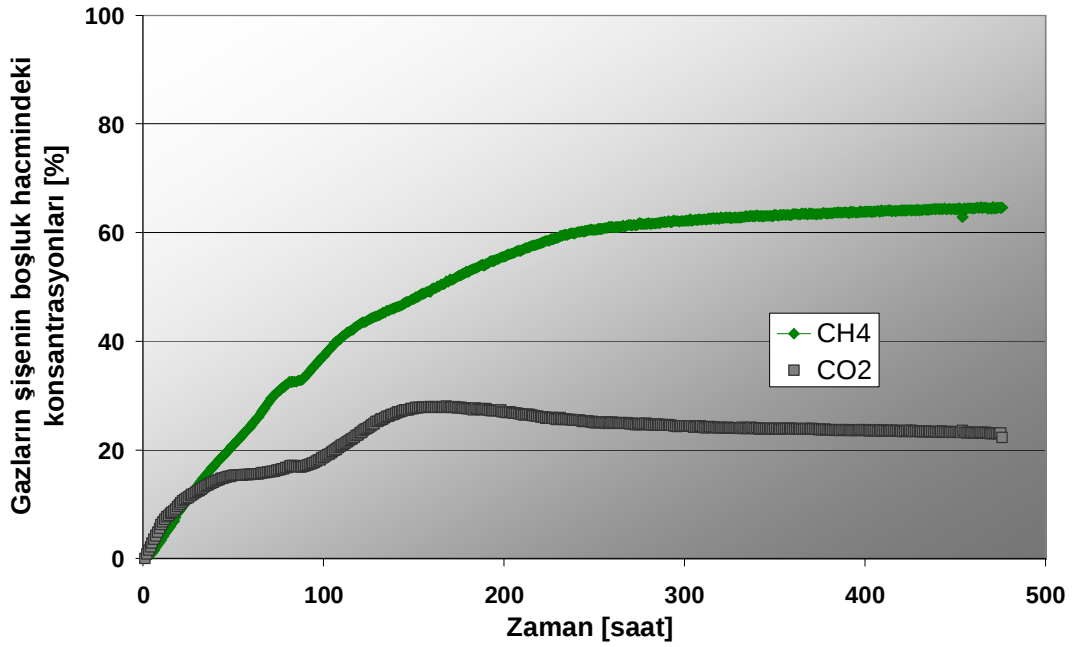


Şekil 4.40. Na-asetatın bulunduğu şişedeki gazların konsantrasyonundaki değişim

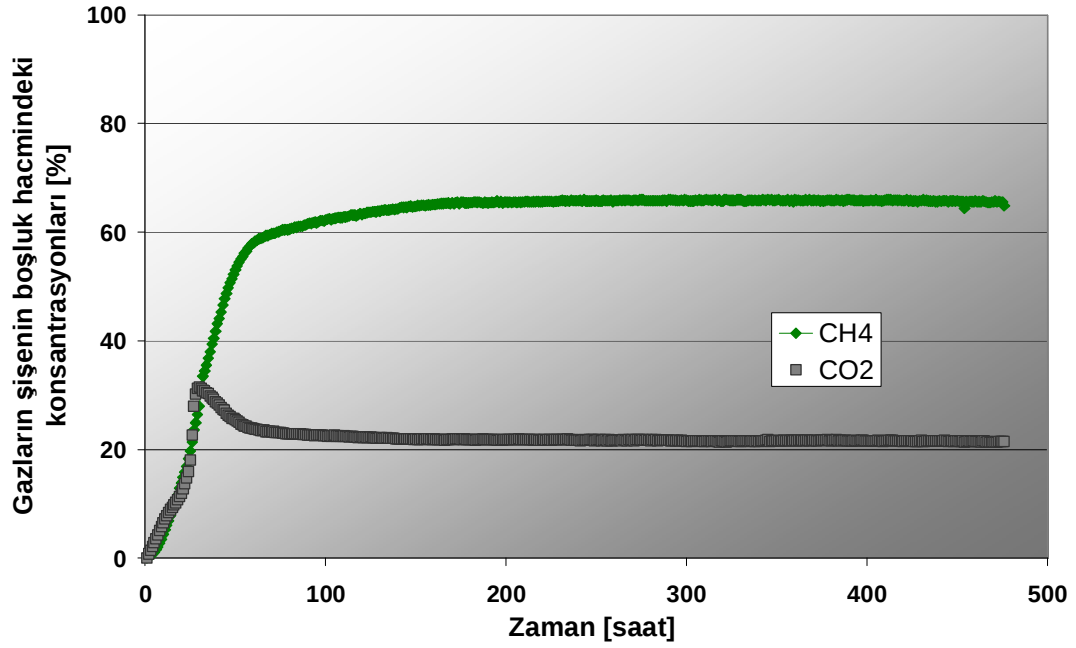


Şekil 4.41. Na-asetatın parçalanması neticesinde oluşan biyogazın bileşimi

UASB reaktörü ile yapılan testte, glikoz ve selülozun parçalanması neticesinde gaz fazda ilk olarak CO₂ konsantrasyonunda ani bir artış gözlenmiş, metan ise yavaş yavaş artmaya başlamıştır. Bu testte ise, gazların oluşumu aynı anda başlamış, CH₄ konsantrasyonu giderek artmıştır. Selülozun parçalanmasında (Şekil 4.42.); 100. saatten sonra CO₂ konsantrasyonunda beliren ani artış, asit oluşumu safhasının başladığına işaret etmektedir. Aynı şekilde, glikozun parçalanmasında (Şekil 4.43.); CO₂ yüzdesindeki 30. saatten sonra görülen ani azalma, asit oluşumunun sona erdiğine işaret etmektedir.



Şekil 4.42. Selülozun bulunduğu şişedeki gazların konsantrasyonundaki değişim



Şekil 4.43. Glikozun bulunduğu şişedeki gazların konsantrasyonundaki değişim

BT- Wolters:

Wolters, ağırlıklı olarak enerji bitkilerinden biyogaz üretimi yapmaktadır. Bu, çamurun içerisinde büyük oranda lifli maddelerin olabileceği anlamına gelmektedir. Bu sebeple çamur, diğer biyogaz tesisinden biraz daha uzun süre (17 gün) bekletilmiştir. Testte kullanılan substratların ve çamurun özellikleri Çizelge 4.60.'da ve testte kullanılan miktarlar Çizelge 4.61.'de görülmektedir. Bu testte, bir önceki testten farklı olarak, propiyonik asit de substrat olarak kullanılmıştır.

Çizelge 4.60. Substratlara ve çamura ait özellikler

	Çamur	Na-Asetat	Propiyonik asit	Glikoz	Selüloz
KM [g/L]	56.6	-	-	-	-
oKM [g/L]	38.8	-	-	-	-
KOI _{hom.} [g/L]	-	145	1512	164	176

Çizelge 4.61. BT Wolters- kullanılan çamur ve substrat miktarları

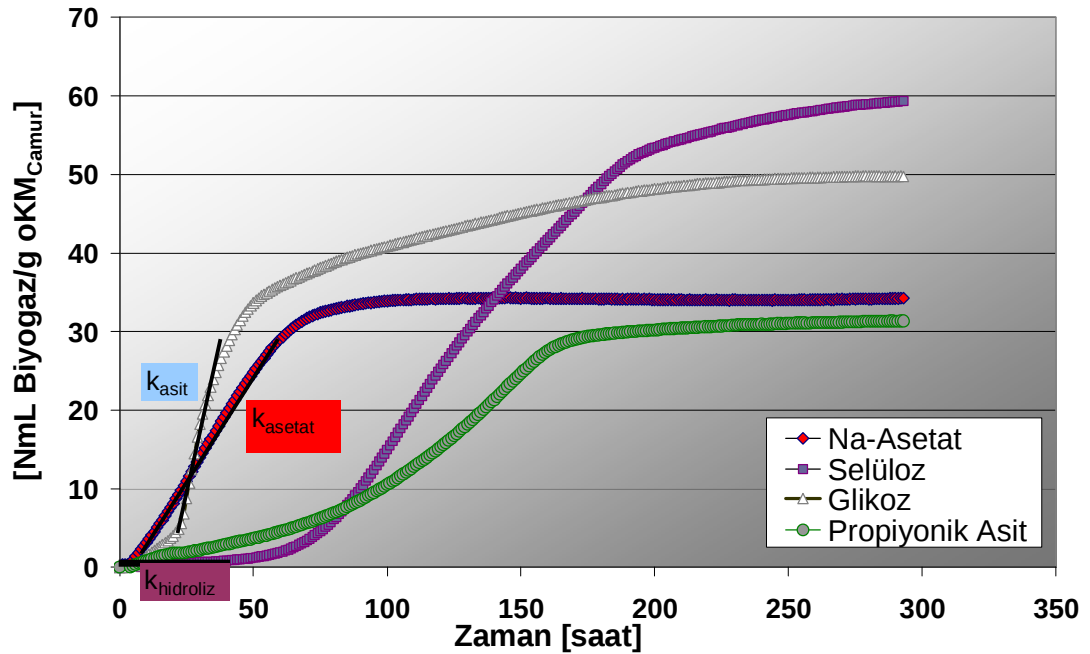
Aktivite Testi- BT Wolters	Temel Solumum	Na-Asetat	Propiyonik Asit	Glikoz	Selüloz
Şişe sayısı	3	3	3	3	3
Çamur yükleme değeri [gKOI _{Substrat} / g oKM _{Çamur}]	0	0.1	0.06	0.1	0.1
Çamur -OKM [g]	11.65	11.65	11.65	11.65	11.65
Substrat- KOI [g]	-	1.16	0.72	1.16	1.16

Test yaklaşık 100 saat içerisinde tamamlanmıştır (Şekil 4.44.). Hesaplanan aktivite değerleri şu şekildedir:

Spesifik asidojenik aktivite: k_{asit} : 45.44 [NmL_{Biyogaz}/ (g oKM_{çamur}* gün)]

Spesifik metanojenik aktivite: k_{asetat} : 12.75 [NmL_{Biyogaz}/ (g oKM_{çamur}* gün)]

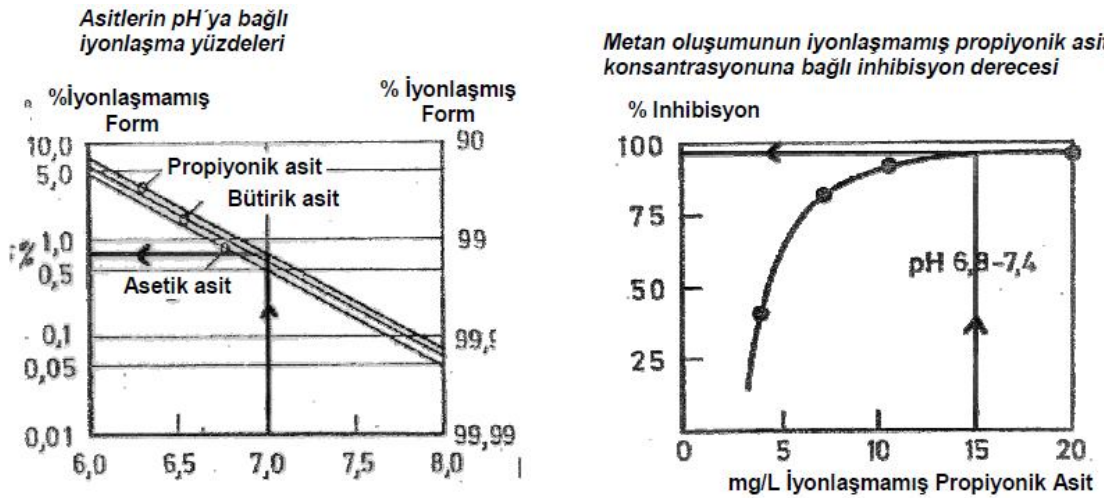
Hidroliz hızı: $k_{hidroliz}$: 1/30: 0.033 [1/gün]



Şekil 4.44. 1 gram OKM başına üretilen biyogaz miktarları

Propiyonik asit, asit oluşum safhasının ürünlerinden biridir ve aynı zamanda asetat oluşumunda kullanılır. Şekil 4.44.'te görüldüğü üzere, parçalanma eğrisi

selülozun parçalanma eğrisi ile benzerlik göstermektedir. Organik asitlerden kaynaklanan inhibisyonlarda pH'nın rolü, iyonlaşma üzerindeki etkisinden dolayı oldukça büyüktür. İyonlaşma, artan pH ile birlikte artar. Krois (1985); anaerobik arıtma için en önemli 3 organik asidin pH'ya bağlı iyonlaşma değerlerini hesaplamıştır. Propiyonik asidin iyonlaşmamış formunun, inhibe edici etkisi Şekil 4.45.'de görülmektedir. Propiyonik asidin şişedeki konsantrasyonu 1485 mg/L'ye tekabül etmektedir ve pH 8 civarındadır. Bu durumda, yaklaşık % 0.05'i; yani 0.7425 mg'ı iyonlaşmamış formdadır. Bu durumda, metnaojenlerin propiyonik asit konsantrasyonuna bağlı bir inhibisyon etkisi altında olmadığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.45. Organik asitlerin pH'ya bağlı iyonlaşma değerleri ve metan oluşumunun iyonlaşmamış propiyonik aside bağlı inhibisyonu (Krois, 1985)

4.1.4.4. Evsel Atıksu Arıtma Tesisi Çamuru ile Yürütülen Aktivite Testleri

Hannover kentindeki evsel atıksu arıtma tesisinde bulunan ve çamur stabilizasyonunda kullanılan anaerobik reaktörden alınan çamurla, farklı yüklemelerde aktivite ve SMA testleri yapılmıştır. Çamur HH olarak anılacaktır.

HH Aktivite Testi- 1:

Testte kullanılan substratların ve çamurun özellikleri Çizelge 4.62.'de ve testte kullanılan miktarlar Çizelge 4.63.'de görülmektedir. Na-asetat için, aktivitenin nasıl değişeceğini belirlemek amacı ile 2 farklı yükleme değeri kullanılmıştır.

Çizelge 4.62. Substratlara ve çamura ait özellikler

	Çamur	Na-Asetat	Glikoz	Selüloz
KM [g/L]	27.33	-	-	-
OKM [g/L]	16.9	-	-	-
KOI_{hom.} [g/L]	-	151	158	176

Çizelge 4.63. HH aktivite testi 1- kullanılan çamur ve substrat miktarları

Aktivite Testi- HH-1	Temel Solunum	Na-Asetat- 1	Na-Asetat -2	Glikoz	Selüloz
Şişe sayısı	3	3	3	3	3
Çamur yükleme değeri [gKOI _{Substrat} / g OKM _{Çamur}]	0	0.15	0.3	0.16	0.14
Çamur -OKM [g]	5.07	5.07	5.07	5.07	5.07
Substrat- KOI [g]	-	0.76	1.51	0.79	0.7

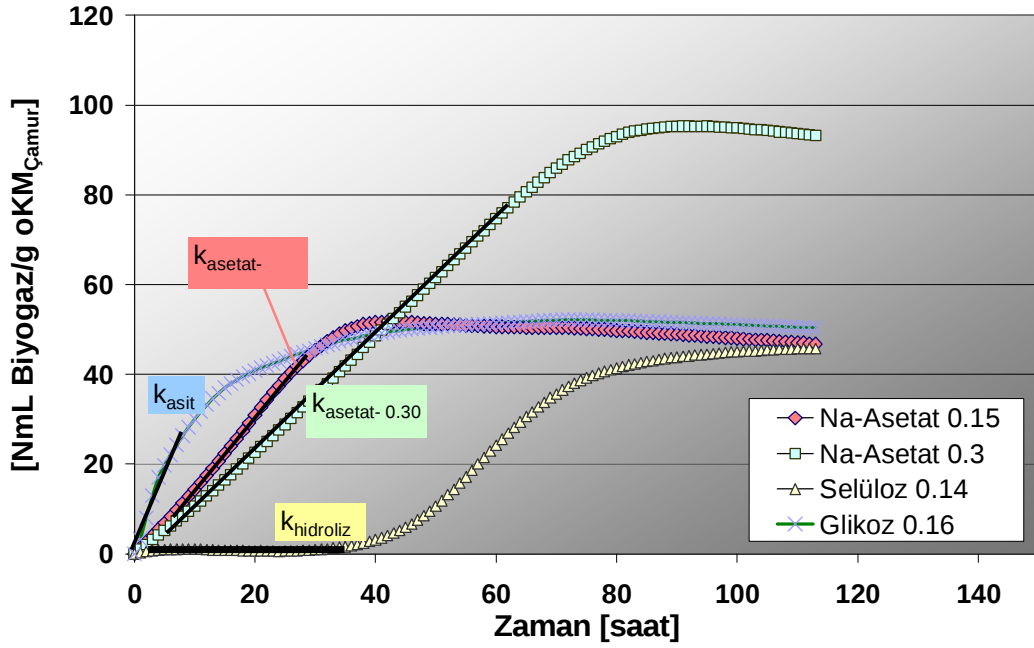
Test yaklaşık 50 saat içerisinde tamamlanmıştır (Şekil 4.46.). Hesaplanan aktivite değerleri şu şekildedir:

Spesifik asidojenik aktivite: $k_{asit} : 99.24 \text{ [NmL}_{Biyogaz} / (g \text{ OKM}_{\text{çamur}} * \text{gün})]$

Spesifik metanojenik aktivite: $k_{asetat}-(0.15):37.89 \text{ [NmL}_{Biyogaz} / (g \text{ OKM}_{\text{çamur}} * \text{gün})]$

Spesifik metanojenik aktivite: $k_{asetat}-(0.30):30.32 \text{ [NmL}_{Biyogaz} / (g \text{ OKM}_{\text{çamur}} * \text{gün})]$

Hidroliz hızı: $k_{hidroliz} : 1/32: 0.031 \text{ [1/gün]}$



Şekil 4.46. 1 gram OKM başına üretilen biyogaz miktarları

Na-asetat ile yapılan yüksek yüklemenin aktiviteyi bir miktar düşürdüğü görülmektedir. Ayrıca 1 gram OKM başına 0.15 çamur yüklemesi için 52 ml_N biyogaz üretilirken; 0.3'lük yüklemeye bu değer 95 ml_N'dir. Artan yükleme ile doğru orantılı olarak, oluşan biyogaz miktarı da neredeyse 2 katına çıkmıştır.

HH Aktivite Testi- 2:

Testte kullanılan substratların ve çamurun özellikleri Çizelge 4.64.'de ve testte kullanılan miktarlar Çizelge 4.65.'de görülmektedir. Bu testte glikoz ve selüloz için, aktivitenin nasıl değişeceğini belirlemek amacı ile 2 farklı yükleme değeri kullanılırken Na-asetat kullanılmamıştır. Na-asetat, SMA testlerinde farklı yüklemelerde kullanılmıştır.

Çizelge 4.64. Substratlara ve çamura ait özellikler

	Çamur	Glikoz	Selüloz
KM [g/L]	27.5	-	-
OKM [g/L]	17.2	-	-
KOI _{hom.} [g/L]	-	157	174

Çizelge 4.65. HH aktivite testi 2- kullanılan çamur ve substrat miktarları

Aktivite Testi- HH-2	Temel Solunum	Glikoz- 1	Glikoz- 2	Selüloz- 1	Selüloz- 2
Şişe sayısı	3	3	3	3	3
Çamur yükleme değeri [gKOI _{Substrat} / g OKM _{Çamur}]	0	0.38	0.63	0.42	0.69
Çamur -OKM [g]	5.16	5.16	5.16	5.16	5.16
Substrat- KOI [g]	-	1.94	3.23	2.15	3.58

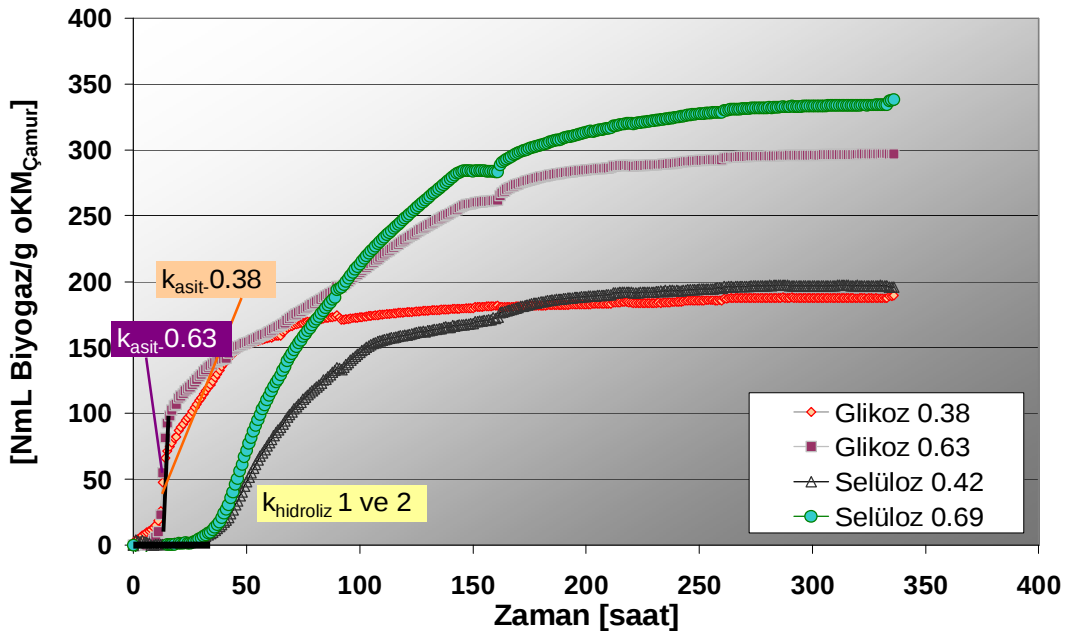
Aktivite ile ilgili kısım yine yaklaşık 50 saat içerisinde tamamlanmıştır (Şekil 4.47.). Ancak test, yapılan yüksek yüklemelerde biyogaz miktarının doğru orantılı olarak artıp artmayacağını belirlemek için, gaz oluşumu durana kadar sürdürülmüştür. Hesaplanan aktivite değerleri şu şekildedir:

Spesifik asidojenik aktivite: $k_{asit}-(0.38)$: 382.48 [NmL_{Biyogaz}/ (gOKM_{çamur}* gün)]

Spesifik asidojenik aktivite: $k_{asit}-(0.63)$: 493.56 [NmL_{Biyogaz}/ (gOKM_{çamur}* gün)]

Hidroliz hızı: $k_{hidroliz}-(0.42)$: 1/27: 0.037 [1/gün]

Hidroliz hızı: $k_{hidroliz}-(0.69)$: 1/25: 0.04 [1/gün]



Şekil 4.47. 1 gram OKM başına üretilen biyogaz miktarları

Selüloz için düşük yüklemde 1 gOKM başına 197 ml_N biyogaz üretilmiştir, buna bağlı olarak teoride, yüksek yüklemde 324 ml_N gaz üretilmesi gerekmektedir, 333 ml_N gaz üretilmiştir. Glikoz ile yapılan düşük yüklemde 188 ml_N, biyogaz üretilmiş; buna bağlı olarak, yüksek yüklemde 312 ml_N gaz üretilmesi gerekirken, 297 ml_N gaz üretilmiştir. Her iki substrat için de, artan yükleme ile doğru orantılı olarak, üretilen gaz miktarı da artmış, herhangi bir inhibisyon gözlenmemiştir.

HH-SMA Testleri

Aktivite testleri konusunda, üzerinde tartışılan bir konu; çamurun testten önce bekletilip bekletilmemesi gerektiğidir. VDI 4630'a göre, çamur testten önce 7 gün boyunca bekletilmelidir; ancak bu herhangi bir substrattan ne kadar biyogaz üretilbileceğini hesaplamaya yönelik, klasik parçalanma testleri için geçerlidir. Aktivite testleri için herhangi bir öneride bulunulmamıştır. Bu kısımda, yine Hannover kentindeki evsel atıksu arıtma tesisinden alınan çamur ile 2 farklı SMA testi yürütülmüştür. Bunların ilkinde çamur alındıktan sonra ertesi gün test başlatılmış; diğerinde ise 7 gün bekletilmiştir.

HH SMA Testi- 1:

Bu testte çamur alındıktan 1 gün sonra, 4 farklı yükleme ile SMA testi yürütülmüştür. Testte kullanılan substratın ve çamurun özellikleri Çizelge 4.66.'da ve testte kullanılan miktarlar Çizelge 4.67.'de görülmektedir.

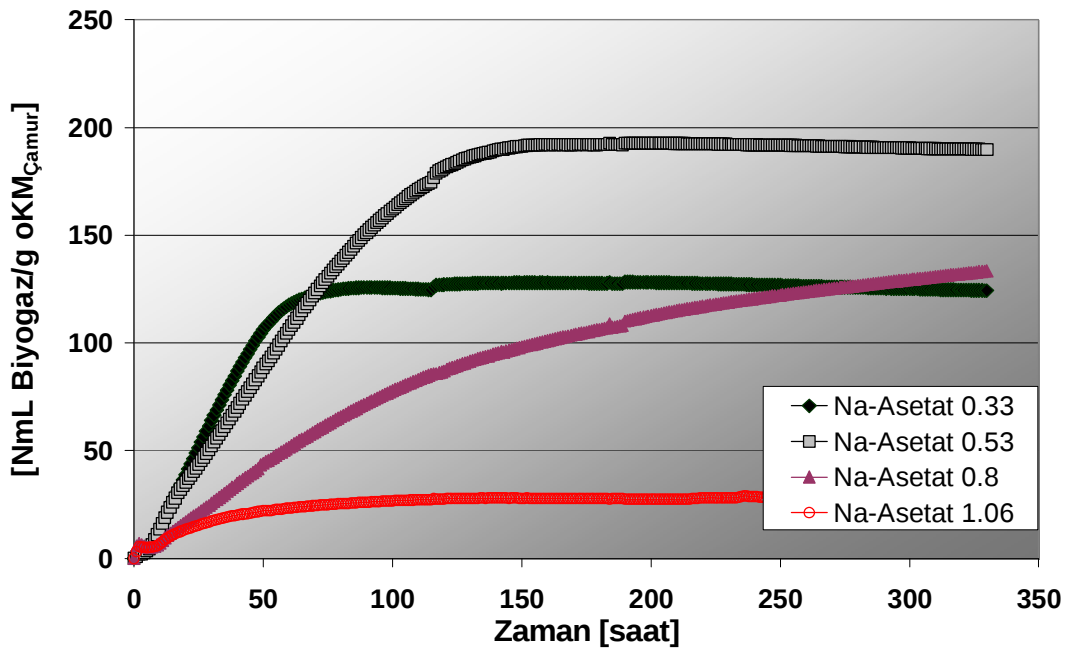
Çizelge 4.66. HH-SMA 1, Substrata ve çamura ait özellikler

	Çamur	Na-Asetat
KM [g/L]	26	-
OKM [g/L]	16.7	-
KOI_{hom.} [g/L]	-	143

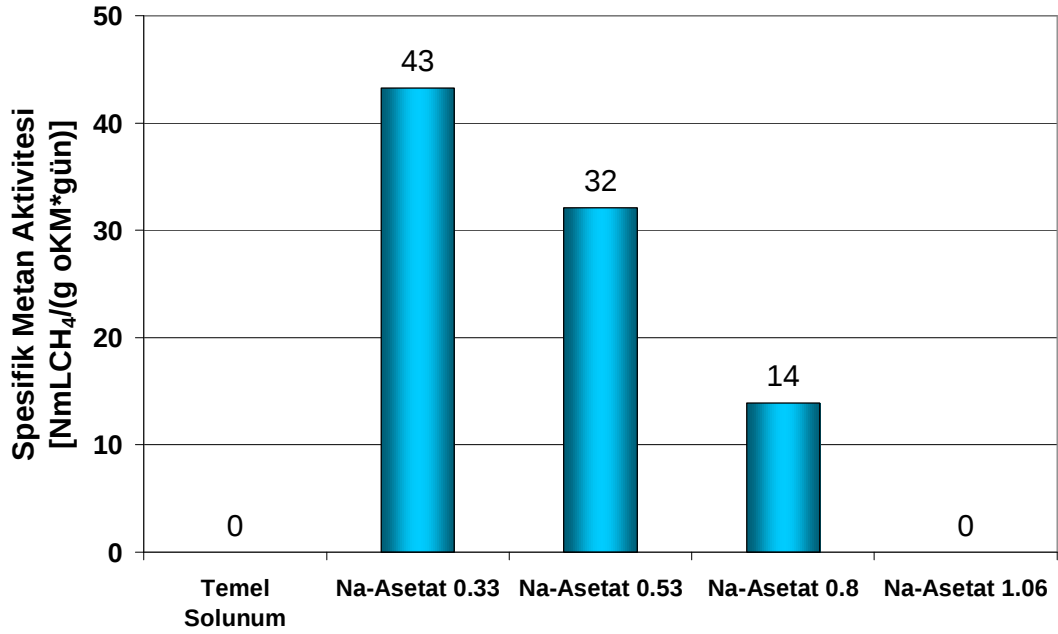
Çizelge 4.67. HH-SMA 1, kullanılan çamur ve substrat miktarları

SMA Testi- HH 1	Temel Solumum	Na-Asetat-1	Na-Asetat-2	Na-Asetat-3	Na-Asetat-4
Şişe sayısı	3	3	3	3	3
Çamur yükleme değeri [gKOI _{Substrat} / g OKM _{Çamur}]	0	0.33	0.53	0.8	1.06
Çamur -OKM [g]	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02
Substrat- KOI [g]	-	1.66	2.66	3.99	5.32

Testin aktivite için önemli olan kısmı yaklaşık 100 saat içerisinde sona ermiştir. Şekil 4.48.'de görüldüğü üzere, yapılan en yüksek yüklemede, mikroorganizmalar inhibe olmuştur. Ayrıca, yükleme miktarlarının artmasıyla, aktivitede azalmalar görülmüştür. SMA değerleri Şekil 4.49.'da görülmektedir.



Şekil 4.48. 1 gram OKM başına üretilen biyogaz miktarları



Şekil 4.49. HH-1, SMA sonuçları

HH SMA Testi- 2:

Bu testte çamur alındıktan sonra 7 gün bekletilip, teste öyle başlanmıştır. İlk testte olduğu gibi 4 farklı yükleme yapılmıştır. Testte kullanılan substratın ve çamurun özellikleri Çizelge 4.68.'de ve testte kullanılan miktarlar Çizelge 4.69.'da görülmektedir. Çamurun KM ve OKM değerinin, taze çamur ile aynı olduğu dikkat çekmektedir.

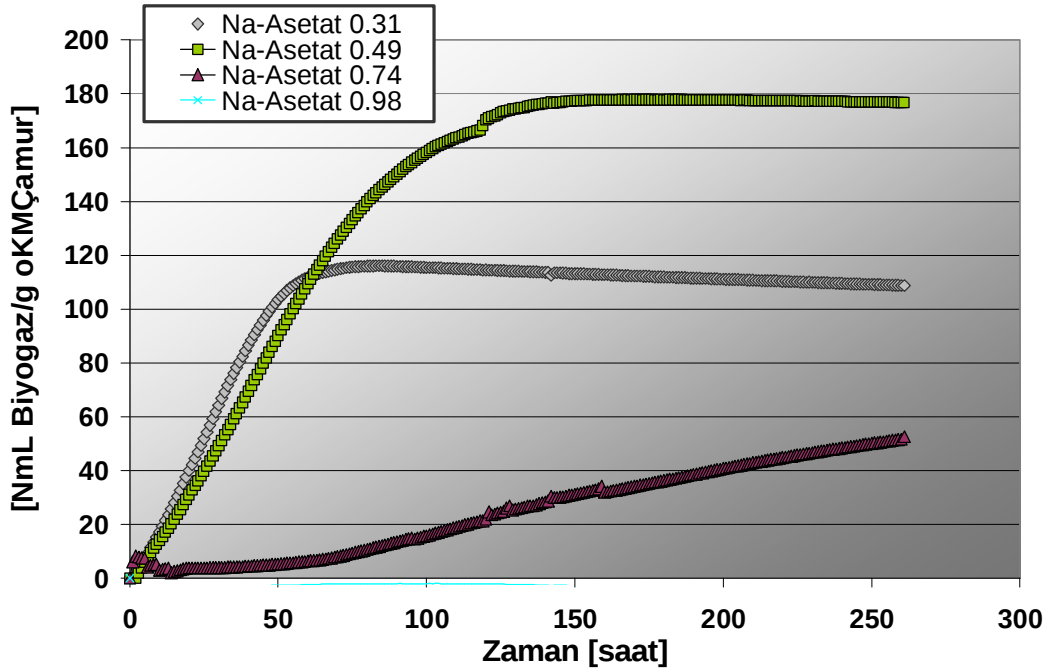
Çizelge 4.68. HH-SMA 2, Substrata ve çamura ait özellikler

	Çamur	Na-Asetat
KM [g/L]	26.3	-
OKM [g/L]	16.7	-
KOI_{hom.} [g/L]	-	143

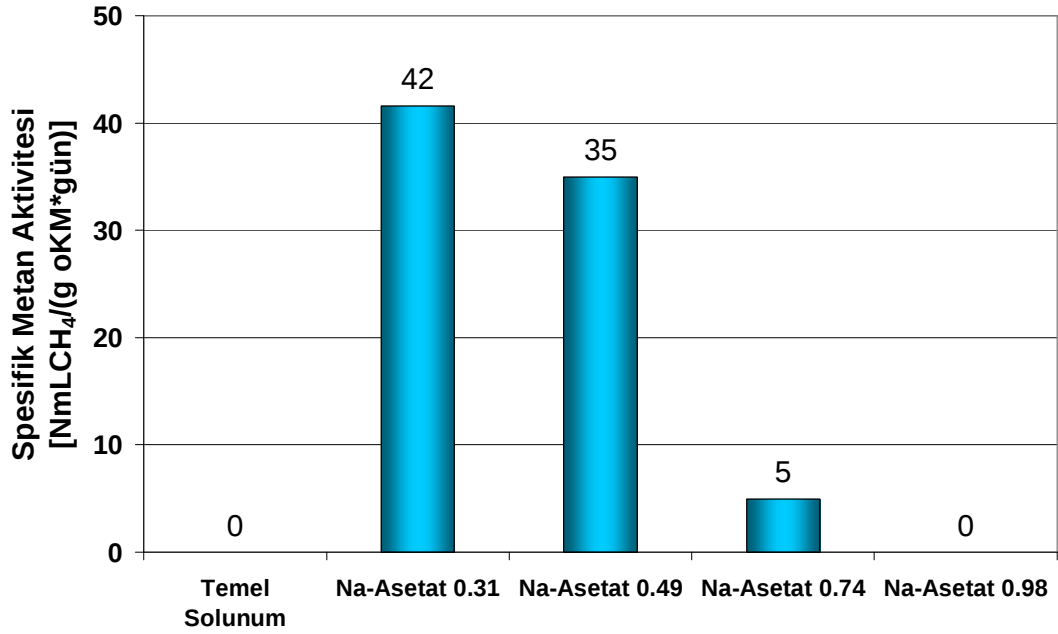
Çizelge 4.69. HH-SMA 2, kullanılan çamur ve substrat miktarları

SMA Testi- HH 2	Temel Solumum	Na-Asetat-1	Na-Asetat-2	Na-Asetat-3	Na-Asetat-4
Şişe sayısı	3	3	3	3	3
Çamur yükleme değeri [gKOI _{Substrat} / g OKM _{Çamur}]	0	0.31	0.49	0.74	0.98
Çamur -OKM [g]	5.02	5.02	5.02	5.02	5.02
Substrat- KOI [g]	-	1.55	2.47	3.71	4.94

Test sonuçları Şekil 4.50. ve Şekil 4.51’de görülmektedir. 7 gün bekletilerek ve taze olarak kullanılan çamurların SMA sonuçları kıyaslandığında; düşük yüklemeler için elde edilen SMA değerleri arasında fark olmadığı; ancak yapılan yüksek yüklemelerde, taze çamurun daha aktif olduğu görülmektedir. Taze çamur ile yapılan testte 1.08’lik çamur yüklemesinde, aktivite her ne kadar 0 olsa da, bir miktar biyogaz oluşumu gözlenmiştir. Bekletilen çamur ise, 0.98’lik yüklemelerde tamamen inhibe olmuştur.



Şekil 4.50. 1 gram OKM başına üretilen biyogaz miktarları



Şekil 4.51. HH- 2, SMA sonuçları

4.1.5. Farklı Substratlar ile Yürütülen Kesikli Testler ve Substrat Bileşiminin Parçalanma Üzerindeki Etkileri

Anaerobik parçalanma adımları, tamamen substratın bileşiminin kontrolündedir. Farklı substratların anaerobik yollarla parçalanma şekillerini ve nihayetinde oluşan biyogaz miktarları ile bileşimini belirlemek adına kesikli testler yürütülmüştür.

Test 1:

Bu testte, Hannover kenti evsel atıksu arıtma tesisinden alınan çamur, 7 gün bekletilerek kullanılmıştır. Substrat olarak ise;

- Yağları temsilen: ay çiçeği yağı (% 92 yağ)
- Karbonhidratları temsilen: şeker (% 99.8 karbonhidrat)
- Proteinleri temsilen: jelatin (%84.4 protein) kullanılmıştır. Ayrıca referans substrat olarak glikoz kullanılmıştır.

Substratlara ve çamura ait özellikler Çizelge 4.70.'de; testte kullanılan miktarlar ise Çizelge 4.71.'de görülmektedir.

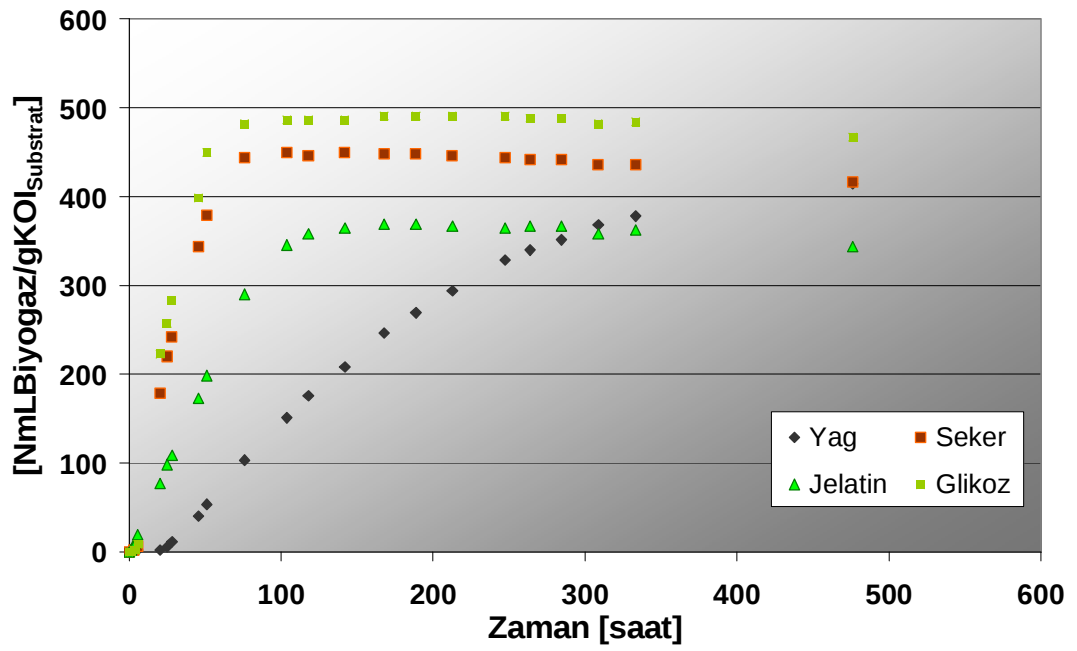
Çizelge 4.70. Substratlara ve çamura ait özellikler

	Çamur	Ay çiçeği yağı	Jelatin	Şeker	Glikoz
KM [g/L]	27.7	-	-	-	-
OKM [g/L]	17.3	-	-	-	-
KOI_{hom} [mg/g]	-	2.228	1.087	1.18	1.081

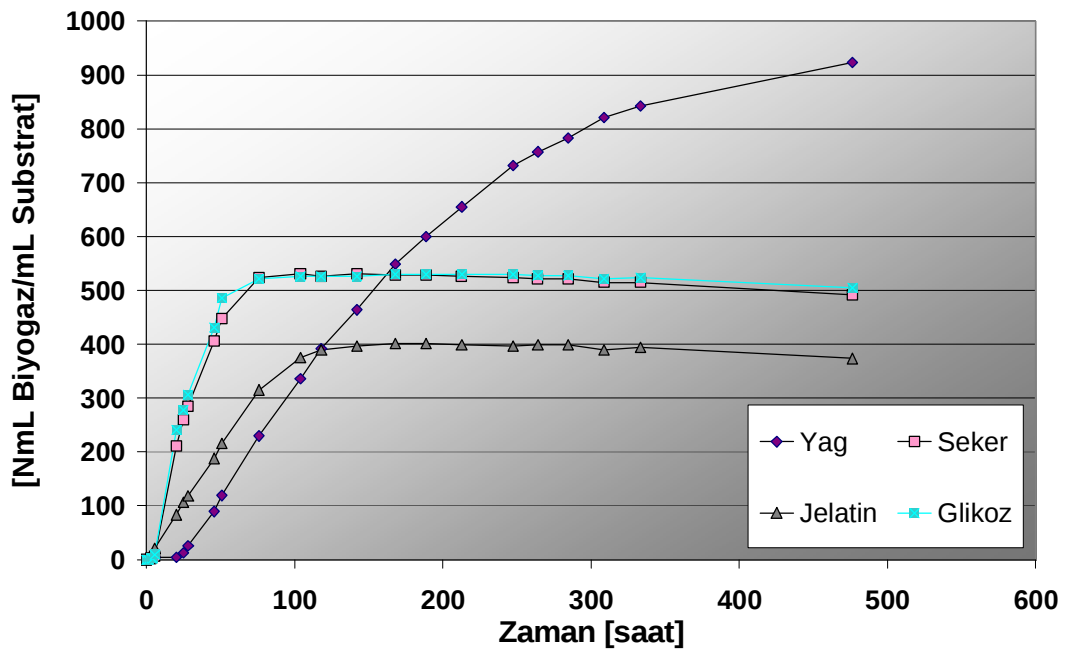
Çizelge 4.71. Kullanılan çamur ve substrat miktarları

	Temel Solunum	Yağ	Seker	Jelatin	Glikoz
Şişe sayısı	3	3	3	3	3
Çamur yükleme değeri [gKOI _{Substrat} / g OKM _{Çamur}]	0	0.47	0.45	0.42	0.42
Çamur -OKM [g]	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
Substrat- KOI [g]	-	1.21	1.18	1.09	1.08
Substrat [g]	-	0.5	1	1	1

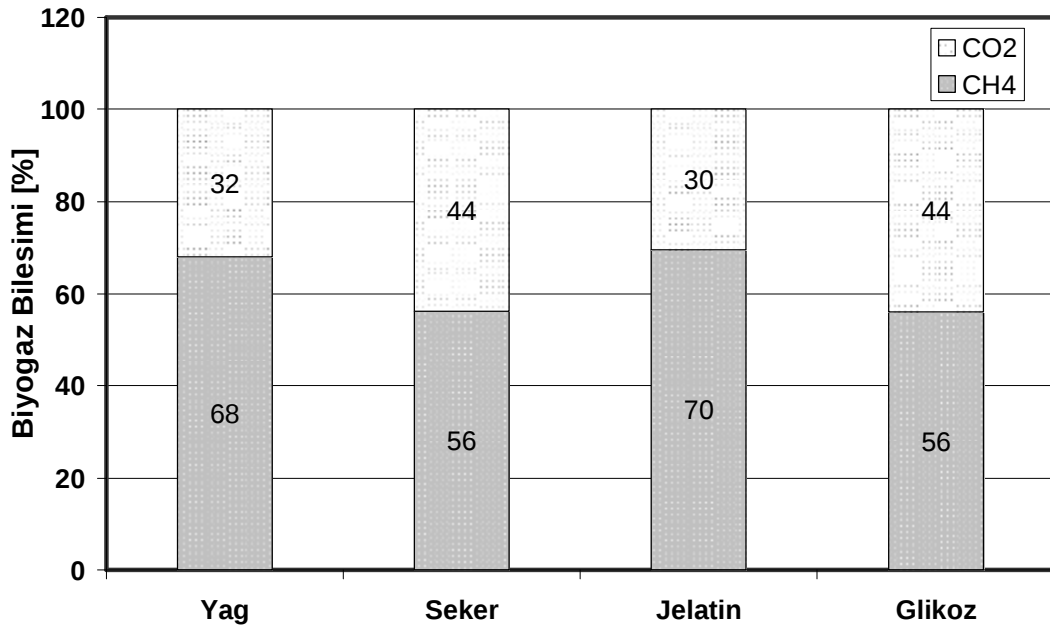
Şekil 4.53.'de şişelere testin başında eklenen 1 g KOI başına üretilen biyogaz miktarları görülmektedir. Şeker ve glikozun parçalanma eğrileri birbirleri ile hemen hemen aynıdır. Proteinleri temsilen kullanılan jelatin, karbonhidratlara kıyasla biraz daha yavaş parçalanmıştır. Ay çiçeği yağının parçalanma hızı ise diğerlerine göre oldukça yavaş kalmıştır. Şişelere eklenen 1 ml substratın parçalanması ile üretilen biyogaz miktarları incelendiğinde (Şekil 4.53.), şeker ve glikozun aynı miktarda biyogaz ürettiği, jelatinin beklenildiği üzere karbonhidratlardan daha az gaz ürettiği gözlenmiştir. Yağ ise diğerlerinden oldukça fazla miktarda gaz üretmiştir. Test sonunda yapılan gaz analizinin sonuçları Şekil 4.54.'de görülmektedir. Gerek 1 ml substrat başına üretilen biyogaz miktarları; gerekse gaz analizi neticesinde elde edilen değerler Weiland (2001) tarafından belirtilen değerler ile örtüşmektedir (bkz. Çizelge 1.8.).



Şekil 4.52. g KOI başına üretilen biyogaz miktarları



Şekil 4.53. ml substrat başına üretilen biyogaz miktarları



Şekil 4.54. Gaz analizi sonuçları

Test 2:

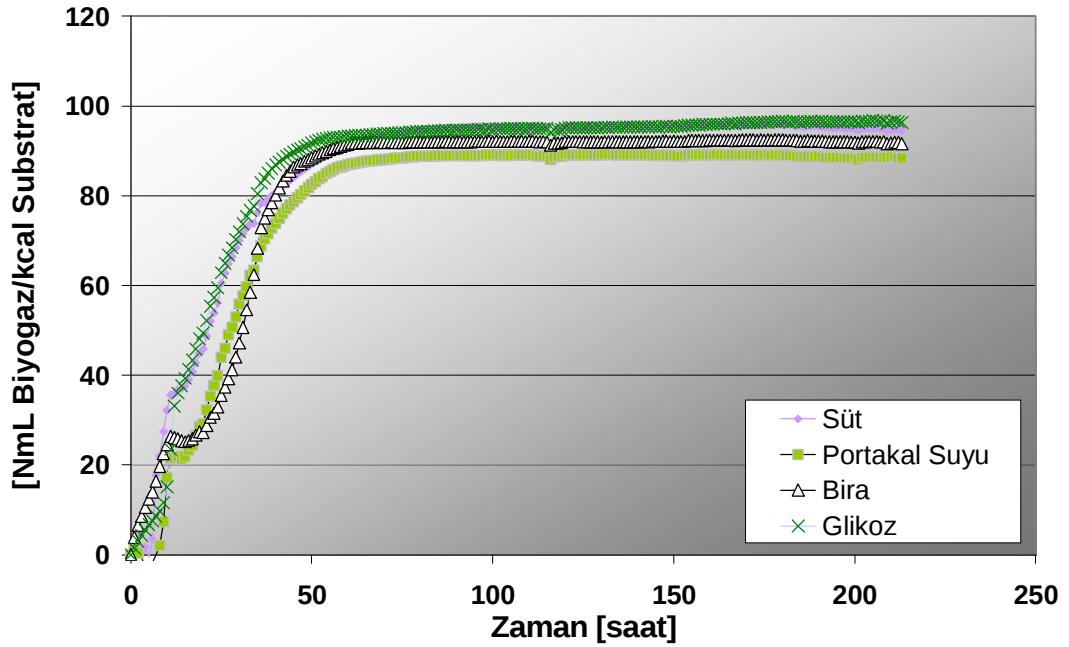
Bu testte de bir önceki testte olduğu gibi, evsel atıksu arıtma tesisi çamuru 7 gün bekletilerek kullanılmıştır. Kullanılan substratlar ve bileşimleri Çizelge 4.72.'deki gibidir. Referans substrat olarak yine glikoz kullanılmıştır. Testte kullanılan çamur ve substrat miktarları ise Çizelge 4.73.'de görülmektedir.

Çizelge 4.72. Testte kullanılan substratların ve çamurun özellikleri

	Çamur	Glikoz	Portakal suyu	Süt	Bira
KM [g/L]	27.71				
OKM [g/L]	17.32				
KOI_{hom} [g/L]		152	132	150	105
Kalori [kcal/100mL]		58	45	47	42
Protein [g/100mL]		-	0.8	3.4	0.4
Yağ [g/100mL]		-	0.1	1.5	-
Karbonhidrat [g/100mL]		14.01	9.5	4.9	-
Alkol [g/100mL]		-	-	-	3.9

Çizelge 4.73. Kullanılan çamur ve substrat miktarları

	Temel Solunum	Süt	Portakal suyu	Bira	Glikoz
Şişe sayısı	3	3	3	3	3
Çamur yükleme değeri [gKOI _{Substrat} / g OKM _{Çamur}]	0	0.2	0.2	0.2	0.2
Çamur -oKM [g]	3.46	3.46	3.46	3.46	3.46
Substrat- KOI [g]	-	0.69	0.69	0.69	0.69
Substrat [mL]	-	4.6	5.24	6.6	4.55



Şekil 4.55. g Kcal başına üretilen biyogaz miktarları

Substratın enerji içeriği ile üretilen biyogaz miktarları doğru orantılıdır. Şişelerde bulunan her 1 gram kcal için ortalama 93 ml_N biyogaz üretilmiştir (Şekil 4.55.). Test sonunda yapılan gaz analizleri dikkate alınarak; şişelere eklenen her 1 gram kcal için üretilen metan miktarları hesaplanırsa Çizelge 4.74.'deki gibi tablo oluşur. Çizelgede ortalama olarak her 1 gram kcal için 61 ml_N metan oluştuğu görülmektedir.

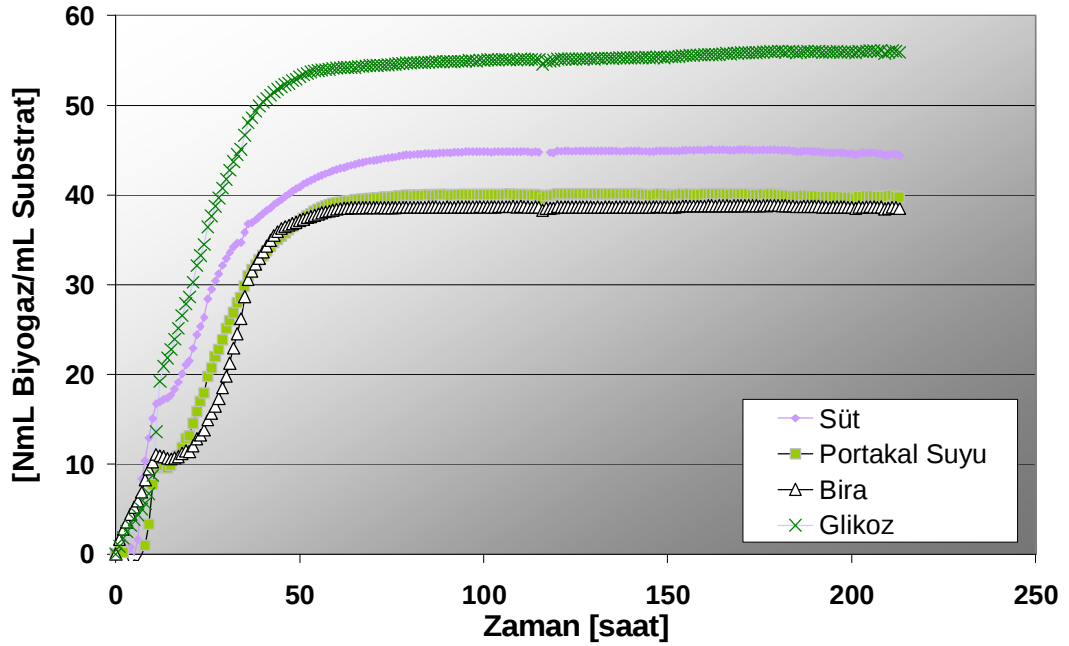
Gerçekte giderilen her 1 gram KOI için ortalama 320 ml_N metan oluşmaktadır. Bu durumda substratların enerji içerikleri ile KOI değerleri arasında;

1 g KOI= 5.25 kcal gibi bir oran olduğu görülmektedir. Bu ilişkiden özellikle katı maddelerin parçalanması incelenirken yararlanabilir. Katı maddelerin kalorisini belirlemek, çoğu zaman KOI içeriğini belirlemekten daha kolaydır.

Çizelge 4.74. Test sonuçları, gaz- enerji ilişkisi

	Süt	Portakal suyu	Bira	Glikoz
Biyogaz/Kalori [ml _N /kcal]	95	88	92	95
CH₄ [%]	65	64	71	64
CO₂ [%]	35	36	29	36
Metan/ Kalori [ml _N /kcal]	61.75	56.32	65.32	60.8

Her 1 mL substrat için üretilen biyogaz miktarları ise Şekil 4.56.'da görülmektedir. Burada, glikozun en fazla gaz üretimine sahip olduğu; sütün onu takip ettiği ve portakal suyu ile biranın ise en az seviyede gaz ürettiği görülmektedir.



Şekil 4.56. ml substrat başına üretilen biyogaz miktarları

4.2. Anaerobik Kesikli Testlerdeki Hata Kaynakları ve Çözüm Önerileri

Bu kısımda, anaerobik kesikli testlerde yapılabilecek muhtemel hatalara ve çözüm önerilerine yer verilecektir. Rozzi ve Remiggi (2004), mikrobiyal aktivite ve inhibisyon ölçümlerinde etkili faktörleri bir araya getirmişlerdir (Çizelge 4.75.).

Çizelge 4.75. Mikrobiyal aktivite ve inhibisyon ölçümünde etkili faktörler (Rozzi ve Remigi, 2004)

Faktör	Açıklama
Ekipman	Uygulanan testin türü ve kullanılan şişenin biçimi
İşletme koşulları	Gaz oluşumu için bırakılan hacmin sıvı hacme oranı, sıcaklık, pH, redox potansiyeli, numune alma sıklığı
Analiz metotları	Ölçüm prensibi ve aleti, ölçülen değişkenler
Substrat	Fizikokimyasal özellikler (örn., çözünürlük); kimyasal özellikler (KOI, TOK..)
Çamur	Kaynağı (endüstriyel- evsel), fiziksel yapısı (flok, granül..)
Nutrient çözeltisi	Nutrient, mineral veya iz element, ko- substrat ilavesi

Anaerobik kesikli testlerde kullanılan malzemelerin sızdırmaz özellikte olması gerekmektedir. Bu sebeple öncelikle kullanılan test şişelerinin cam olması önerilir. Eğer test şişelerine eklentiler yapmak gerekiyorsa, parçalar arasında sızdırmayı önleyici malzemeler kullanılmalıdır. Sızdırmayı önlemek için kullanılan malzemelerin, özellikle gazların sızmasını önleyebilir kalitede olması gerekir. Ayrıca bağlantılar mümkün olduğunca kısa tutulmalıdır.

Eğer test sabit hacimde, basınç değişiminin ölçülmesi prensibine göre yürütülüyorsa; oluşacak biyogaz için şişede yeterli alan sağlanmalı, eğer çok miktarda gaz oluşuyorsa, oluşan gaz belirli aralıklarla boşaltılmalı ve analizi yapılmalıdır.

Günümüzde kullanılan kesikli test ekipmanlarının hemen hemen hiçbirinde, pH'daki değişimleri anlık ölçebilen ve tampon çözelti ilave edebilen bir düzenek yoktur. Bu sebeple, test süresince pH'nın sabit tutulabilmesi, en azından optimum aralıkta kalmasının sağlanabilmesi için, testin başında tampon çözeltiler eklenmeli

veya çamurun tamponlama kapasitesinin yeterli olduğundan emin olunmalıdır. Tampon çözeltilerin içeriğindeki iyonların, inhibe edici konsantrasyonlarda (örn. K^+) olmamasına dikkat edilmelidir. Tampon çözeltideki kimyasalların test şişesindeki konsantrasyonlarının 10-20 mM aralığında tutulması önerilmektedir.

Test esnasında şişelerde belirli bir karışım sağlanmalıdır. Bu hem mikroorganizmaların substratla buluşmasını sağlamak, hem de çamur içerisinde tutulan gazların gaz faza geçmesini sağlamak için gereklidir. VDI 4630'da günde bir defa yapılacak bir karıştırmanın çoğu durumda yeterli olduğu belirtilmiştir. Bu tezde kullanılan test düzeneklerinde; floküler haldeki çamur için düşük seviyede sürekli karışım uygulanmış, granüler haldeki çamurun kullanıldığı testlerde ise şişeler günde bir defa karıştırılmıştır. Karışımın derecesi, çamurun zarar görebileceği seviyelere çıkarılmamalıdır.

Çamurların aktiviteleri kıyaslanacaksa kaynakları, reaktörün neresinden alındıkları ve şekilleri mutlaka belirtilmelidir. Sadece peletlerin kullanıldığı bir test yürütülecekse makro-mikro nutrient ve tampon çözelti ilavesi yapmak gerekmektedir.

Bunlardan başka, testlerde karşılaşılan en önemli hata kaynaklarından biri, sonuçların değerlendirmesinde ortaya çıkmaktadır. Substratın gaz oluşturma potansiyeli incelenirken, değerlendirmenin sadece gaz faz için mi yoksa toplam oluşan gaz miktarı için mi yapıldığını belirtmek gerekir. Çoğu zaman gaz fazda üretilen metan miktarı üzerinden değerlendirme yapmak, karbondioksitin sıvı fazda çözünürlüğü oldukça yüksek olduğundan ve büyük ihtimalle test süresince değiştiğinden, en güvenilir yoldur.

Eğer, kati suretle sıvı ve gaz fazda oluşan toplam gaz miktarını hesaplamak gerekirse, literatürde önerilen farklı hesaplama yöntemlerinden biri kullanılabilir. Önerilen yöntemlerden biri, eğer kullanılan substratın kimyasal formülü biliniyorsa; Buswell eşitliği uyarınca kaç mol CO_2 , kaç mol CH_4 oluşacağını hesaplamaktır. CH_4 'nın sıvı fazdaki çözünürlüğü göz ardı edilebilecek kadar az olduğundan; gaz fazda ölçülen CH_4 ve CO_2 miktarından, sıvı fazda bulunan CO_2 miktarı hesaplanarak, toplam gaz miktarına eklenebilir. Bu sayede toplam oluşan gaz miktarı daha doğru bir şekilde hesaplanabilir.

Sıvı fazdaki CO₂ miktarını hesaplayabilmek için önerilen bir diğer yöntem de test sonunda şişedeki pH'yi HCl eklenmesi sureti ile 1'e kadar düşürmek ve bu sayede, sıvı fazda tutulan CO₂'in tamamının gaz faza geçmesini sağlamaktır. HCl eklenmeden önce ve sonra gaz fazındaki CO₂ ölçülürse, aradaki farktan sıvı fazdaki çözünmüş miktar hesaplanabilir (Birch vd., 1989).

Son olarak diğerlerine kıyasla daha zahmetli ve daha detaylı analiz bilgisi gerektiren bir yöntem daha önerilmektedir. Bu yöntemde, test sonunda gaz fazı bileşenleri ölçüldükten sonra, sıvı fazdaki “Çözünmüş İnorganik Karbon” miktarı ölçülerek hesaplamalara dâhil edilir. Bu yöntemde karbon değişimini tam olarak hesaplayabilmek için, test öncesinde substratın karbon içeriğini (toplam organik ve inorganik karbon) ölçmek gerekmektedir (Birch vd., 1989).

Garcia vd., (2000); Birch vd.'nin önerdiği prosedüre göre (ECETOC prosedürü) kesikli testler yürütmüşler ve anaerobik parçalanabilirliği şu şekilde ifade etmişlerdir:

$$\%BiyolojikParcalanma = \frac{C_T(Test) - C_T(Kontrol)}{C_0} * 100 \quad (4.1.)$$

C_O: Substratın toplam organik karbon (TOK) değeri

C_T: Toplam mineralize karbon miktarı

C_T = C_H + C_L.

C_H: Boşluk hacmindeki karbon miktarı (gaz analizi sonuçlarına göre, ideal gaz yasası uyarınca hesaplanır)

C_L: Sıvı fazdaki karbon miktarı

C_L = IC * V_L

V_L: Test şişesindeki sıvı hacmi

IC: Test sıvısındaki inorganik karbon miktarı

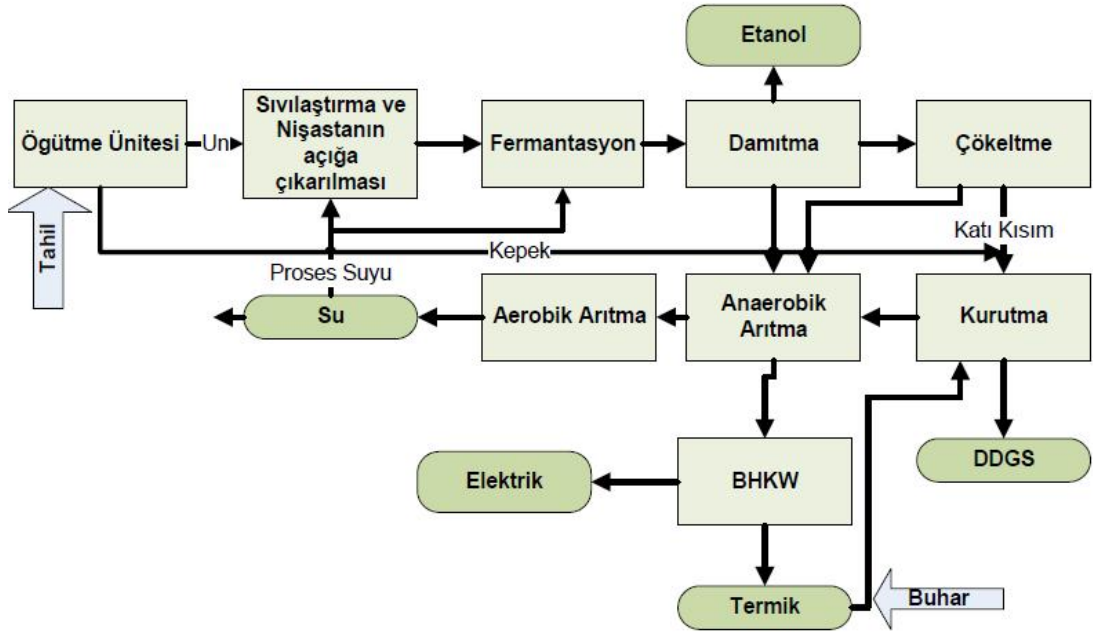
4.3. Modelleme Bulguları

Bu kısımda, buğdaydan biyoetanol üretimi yapan bir fabrikaya ait atıksuların anaerobik membranlı biyoreaktör ile arıtımı ve modellenmesi konusu incelenecektir. İlk olarak kısaca, biyoetanol üretimi ve atıksu özelliklerine değinilecektir. Daha sonra, pilot tesis ile yürütülen arıtılabilirlik çalışmaları incelenecek ve son olarak da tesis, ADM1 ile modelleneyecektir.

4.3.1. Biyoetanol üretimi ve atıksu özellikleri

Genel olarak tahıllardan biyoetanol üretiminin esası, tahılın yapısındaki nişastanın açığa çıkarılması ve nişastadan fermentasyon yoluyla etanol üretilmesine dayanır. Üretimde yüksek miktarda su kullanılır. Örneğin buğdaydan 1 m³ etanol üretebilmek için; 2.8 ton buğdaya 8-9 ton su eklemek gerekir. Fermentasyondan sonra %10-12 oranında etanol içeren bir karışım oluşur. Damıtma suretiyle etanol, bu karışımdan ayrılır. Artan posa, buğdayın fermente olmayan kısımlarını ve yüksek miktarda su içerir.

Çalışmada atıksuları kullanılan fabrika, kendi geliştirip patent aldığı yöntemle, buğdaydan biyoetanol üretimi yapmayı planlamaktadır (Şekil 4.57.). Bu yöntemin, klasik yöntemlerden farkı; fermentasyonda kullanılamayan kepeğin; ilk başta öğütme işlemi esnasında, buğdaydan ayrılarak, ayrıca muamele edilmesi esasına dayanır. Fermentasyon sonunda oluşan artık posa, sedimantasyon ünitesinde sıvı-katı olarak ayrılır. Katı kısım, ilk başta buğdaydan ayrılan kepek ile birleştirilerek, katı madde yüzdesi arttırılır, böylece kurutma maliyeti düşürülür. Posadan ayrılan, yüksek kirlilik yüküne sahip sıvı kısım ise kurutma ünitesinden gelen sıvı ile birleştirilerek anaerobik arıtmaya gönderilir. Burada oluşan metan tesiste kullanılır. Anaerobik arıtmayı takip eden aerobik arıtma neticesinde oluşan su, sıvılaştırma ünitesinde yeniden kullanılır.



Şekil 4.57. Biyoetanol üretimi akım şeması

Bu çalışmada, posadan ayrılan sıvı kısmın (atıksuyun), membranlı anaerobik reaktör kullanılarak arıtımı araştırılmıştır. Fabrikada üretim, kısmen patenti alınan yöntemle yapılmaktadır ve araştırılmak üzere gönderilen atıksuyun ve fabrikada oluşan posanın özellikleri Çizelge 4.76.'da görüldüğü gibidir.

Ayrıca yapılan iz element analizi neticesinde, atıksuyun anaerobik arıtma için gereken iz elementleri belirli ölçüde içerdiği görülmektedir (Çizelge 4.77.).

Çizelge 4.76. Posa ve atıksuya ait özellikler

Posa		Ham	Çökeltilmiş
pH	[-]		4.41
AKM	[mg/l]	9280	3090
OKM	[%]	92	91
Asidite	[mmol/l]	4	0.08
Alkalinite	[mmol/l]	43	45.7
İletkenlik	[mS/cm]	4.73	4,93
Sülfat	[mg/l]		114
KOI	[mg/l]	56800	32430 34700
BOI ₅	[mg/l]	32000	16800
TKN	[mg/l]	1990	1940 1750
NH ₄ -N	[mg/l]	42	35 71
NO ₃ -N	[mg/l]	17	15
NO ₂ -N	[mg/l]	0.45	0.15
P _{toplam}	[mg/l]	531	772
Org. Asitler	[mg HAc/l]	581	815
Sertlik	[°dH]	40	58
Magnezyum	[mg/l]	149	245
Kalsiyum	[mg/l]	130	257

Çizelge 4.77. Atıksuyun iz element içeriği

İz element	Olması gereken [mg/kg KOI]	Mevcut [mg/L]	Mevcut [mg/kg KOI]	KOI [mg/L]
Fe	100-2000	2.9	58	50000
Ni	5-300	0.0395	0.79	
Co	5-200	0.005	0.1	
Mo	1-4	1.4	28	
Se	2-4	0.041	0.82	
Wo	2-8			

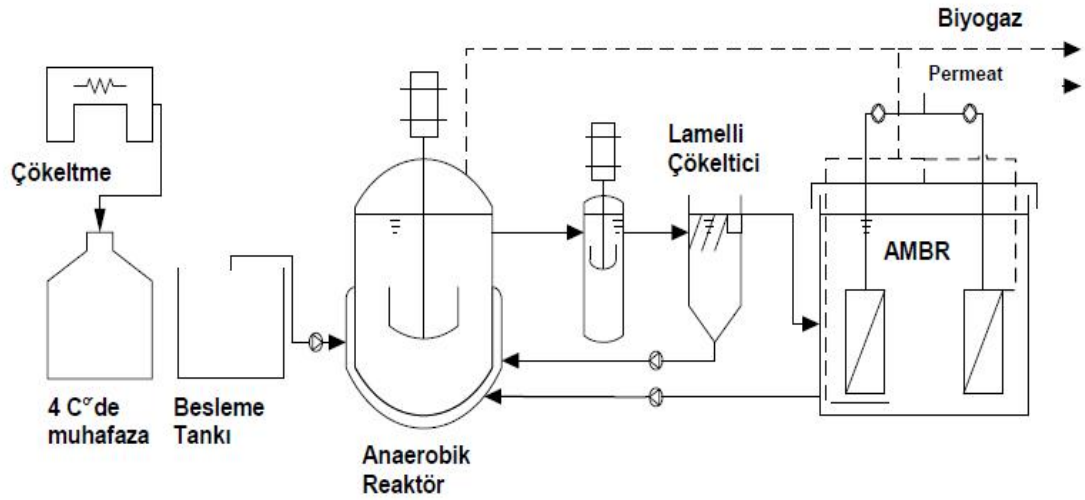
4.3.2. Pilot Tesis

Membranlı anaerobik reaktörlerden esas olarak beklenenler şu şekilde sıralanabilir:

- Özellikle yavaş büyüyen metanojenlerin sistemde daha etkin bir şekilde tutulması ve biyokütle konsantrasyonunun artırılması
- Çıkış suyunda partiküler maddelerin yer almaması

- Virüslerin tutulması
- Oldukça büyük çamur yaşı sayesinde, mikroorganizmaların atıksuya adaptasyonunun maksimum derecede sağlanması

Özellikle yer sorununun olduğu tesislerde, yüksek biyokütle konsantrasyonu imkânı sağladığı için, iyi bir alternatif olarak düşünülebilir. Membran kısmı, anaerobik reaktörün içerisinde yer alabileceği gibi, harici olarak da eklenebilir. Daha önce harici olarak eklenen membranla yapılan denemelerde, çalışmanın ilerleyen zamanlarında çamurun yapısının, filtrasyon ve geri devir esnasında bozulduğu sonucuna varılmıştır. Bu problemin önüne geçebilmek için; ISAH tarafından geliştirilen biyoreaktörde, membran kısmının ikinci bir anaerobik reaktörün içerisinde yer almasına karar verilmiştir. Bu çalışmada ISAH tarafından geliştirilen membran- biyoreaktör denenecektir (Şekil 4.58. ve Şekil 4.59.).



Şekil 4.58. Pilot tesis akım şeması



Şekil 4.59. Pilot tesis

Pilot tesis, mezofilik koşullarda işletilen, bir adet tam karışımli anaerobik reaktörden, akabinde lamelli çökeltme biriminden ve nihayetinde içerisinde 2 farklı membran bulunan anaerobik tanktan oluşmaktadır. 2 farklı membran kullanılmasının sebebi, membranları kıyaslama amaçlıdır. Kullanılan membranlardan biri, piyasada farklı uygulamalar için denenmiş olan “plastik boşluklu membran”; diğeri ise yeni geliştirilen “seramik plaka” membrandır.

Plastik Boşluklu Membran:

Bu tarz membranlar düşük iç çapa (80 μm - 400 μm) sahiptirler. Esas olarak iki farklı tarzda işletilebilirler. Atıksu, membranın dış kısmından iç tarafına filtre edilebileceği gibi, içten dışa filtrasyon da mümkündür. Çalışmada Zenon firması tarafından üretilen membran kullanılmıştır (Şekil 4.60.).

	Effective Membrane Surface Area (sq m)	0.362
	Module Dimensions (cm)	Length = 69.2. Diameter = 11
	Holdup Volume (mL)	130
System Operation		
	Backpulse	Yes
	Maximum Permeation Pressure (bar)	0.6
	Operating Transmembrane Pressure (bar)	0.07 to 0.55
	Permeate Flow Range (mL/min)	300 to 1200
	Typical Permeate Flow (mL/min)	700
	Maximum Backpulse Pressure (bar)	0.7
	Maximum Scouring Air Flow (cu m/hour)	7.2
	Maximum Operating Temperature (deg C)	40
	Maximum Cleaning Temperature (deg C)	40
	Operating pH Range	5 to 9
	Cleaning pH Range	2 to 10.5
	Maximum OCl- Exposure (ppm-hours)	1000000
	Maximum OCl- Concentration (ppm)	1000
	Maximum Feed Suspended Solids (mg/L)	25000

Şekil 4.60. Plastik boşluklu membran

Plastik boşluklu membranın avantaj ve dezavantajları şu şekilde sıralanabilir:

Avantajları:

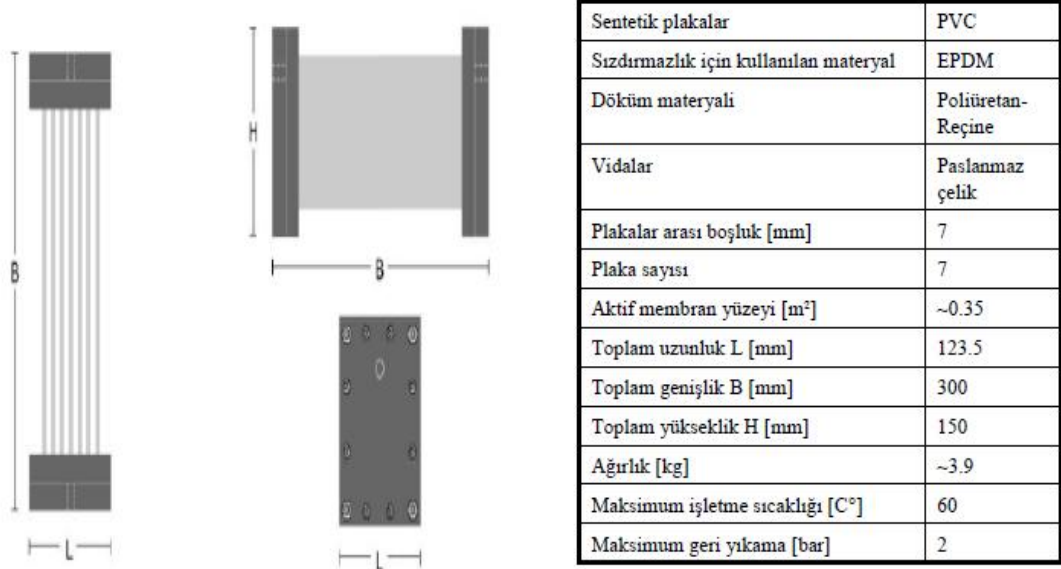
- Çok sayıda bir araya getirilebilirler
- Nispeten düşük maliyetlidirler
- Dış basınca karşı oldukça dirençlidirler

Dezavantajları:

- Tıkanmaya karşı hassastırlar
- Birimlerin içerisinde yüksek derecede basınç kaybı yaşanabilir

Seramik Plaka Membran:

Çalışmada, ItN Nanovation firması tarafından, ISAH için özel olarak üretilen; toplam yüzey alanı 0.7 m² olan 2 adet seramik plaka membran kullanılmıştır (Şekil 4.61.).



Şekil 4.61. Seramik plaka membran ve permeat çıkış noktaları

Seramik plaka membranın avantaj ve dezavantajları şu şekilde sıralanabilir:

Avantajları:

- Sıcaklığa karşı yüksek oranda dayanıklılık
- Kimyasallara karşı dayanıklılık
- Aşınmaya karşı dayanıklılık
- Uzun ömür
- Yüksek basınçla geri yıkama imkânı
- Tıkanmaya karşı dayanıklılık
- Düşük basınçta çalışma imkânı

Dezavantajları:

- Kırılgan yapı
- Yüksek ağırlık
- Yüksek ilk yatırım maliyeti
- Nispeten yüksek alan ihtiyacı

4.3.3. Pilot Tesis Bulguları

Pilot tesis işletmeye alınmadan önce, Hannover kentindeki evsel atıksu arıtma tesisinden 30 L anaerobik çamur alınarak; 35 C° sabit sıcaklıkta ve sabit pH'da (pH:7); fabrikadan alınan atıksu ile 3 hafta boyunca beslenerek aşı çamuru elde edilmiştir. Bu esnada, tam karışım sağlanmıştır.

3 hafta sonunda, evsel atıksu arıtma tesisinden anaerobik çamur alınıp elek vasıtasıyla süzölmüş ve laboratuarda hazırlanan aşı çamuru ile 1:10 oranında karıştırılarak pilot tesisteki anaerobik reaktöre doldurulmuştur. Reaktör 2 hafta boyunca günde 12 L atıksu ile beslenmiştir. İki hafta sonunda membran kısım devreye alınmıştır.

Pilot tesis işletmeye alındıktan 1 hafta sonra, karşılaşılan bir sorun neticesinde tamamen boşaltılmak zorunda kalınmış ve sıfırdan anaerobik çamur ile doldurulmuştur. Hacimsel yükleme değeri 1 ay içerisinde 0.2'den 1.25 kgKOI/m³'e kademeli olarak çıkarılmıştır. Çamur yükleme değeri bu esnada 0.03'ten 0.2 kg KOI/kg OKM'ye çıkmıştır.

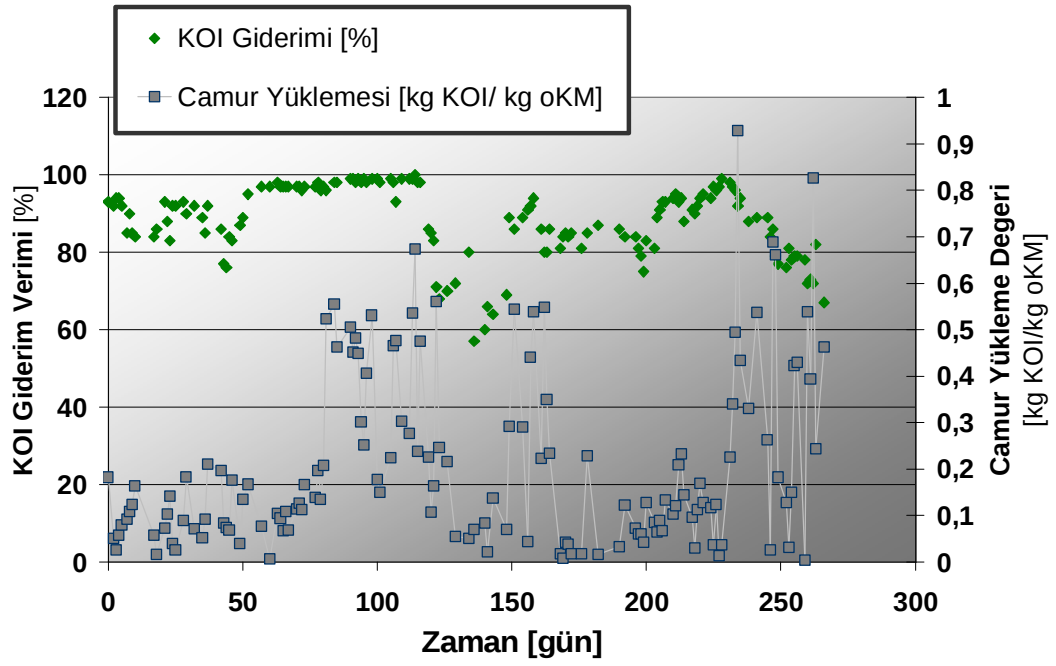
Çalışmanın başlarında, KOI giderim verimi ve biyogaz miktarında ani bir azalma gözlenmiş ve atıksuda yapılan organik asit analizi neticesinde yüksek konsantrasyonlarda propiyonik aside rastlanmıştır. Bu durumun nedenleri araştırıldığında, besleme tankında atıksuyun kontrolsüz olarak asitlenmeye başladığı görölmüştür. Böylelikle besleme tankı, soğutulmaya başlanmıştır. Ayrıca, propiyonik asidin yol açtığı inhibisyonu düzeltebilmek için, tesis 2 gün boyunca çeşme suyu ile beslenmiştir.

Sorun giderildikten sonra, KOI giderim verimi %95'lere çıkmıştır. Akabinde hacimsel yükleme 1.8 kgKOI/m³'e yükseltilmiştir. Atıksu, fabrikadan belirli aralıklarla 1 m³'lük tanklarda temin edilmiştir. İlk tank bittikten sonra, gelen ikinci tanktaki atıksuyun KOI'si 80000 mg/L'dir. İkinci tank geldikten sonra, hacimsel yükleme 5.5 kgKOI/m³'e yükseltilmiş ve tesisin komple KOI giderim verimi %99'a çıkmıştır.

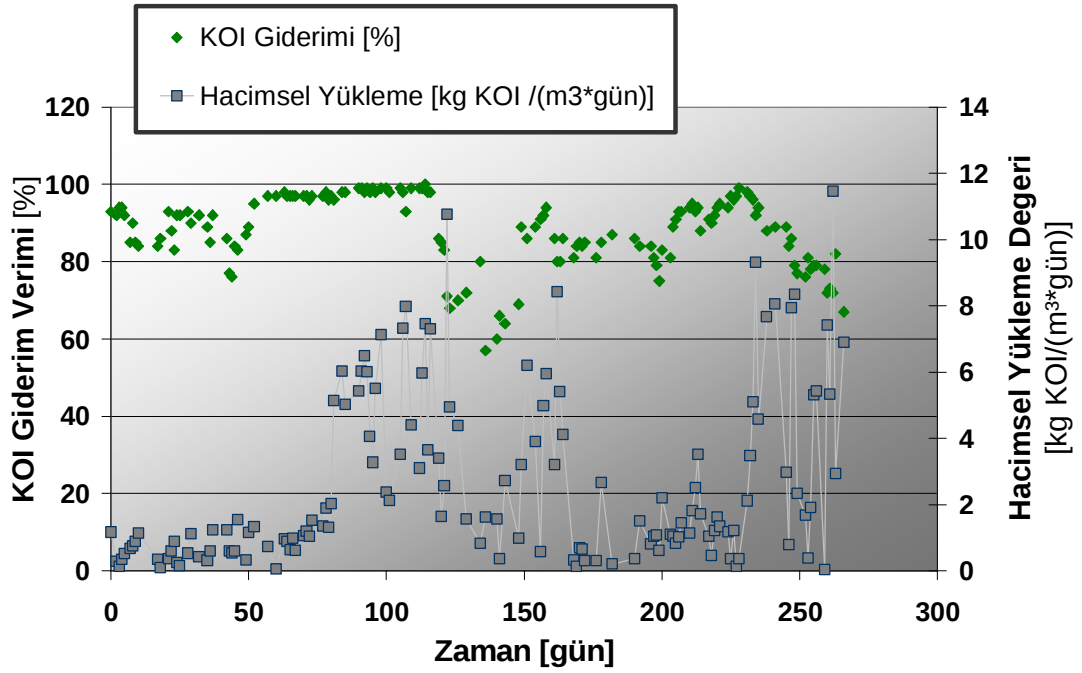
Tesis işletmeye alındıkta yaklaşık 4 ay sonra membranlar yüksek oranda MAP-çökmesi neticesinde bloke olmuşlardır. Membranlar temizlendikten sonra yapılan

yüklemelerde stabil olarak %99'luk verim elde edilmiştir. Bu esnada kullanılan atıksuyun KOI'si 70000'dir. Stabil koşullar altında elde edilen en yüksek hacimsel yükleme değeri 8 kgKOI/m³; çamur yükleme değeri ise 0.7 kg KOI/kg OKM'dir.

Şekil 4.62.'de ve Şekil 4.63.'de uygulanan hacimsel ve çamur yükleme değerlerinde, tesisin toplam KOI giderim verimleri görülmektedir.



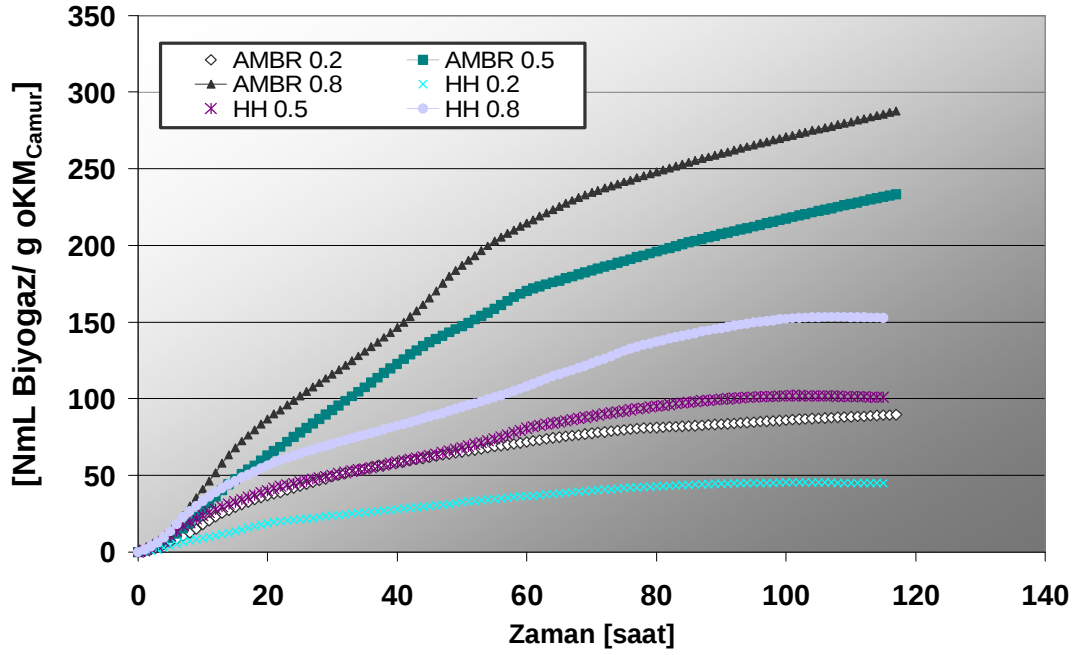
Şekil 4.62. Çamur yükleme değeri- KOI giderimi



Şekil 4.63. Hacimsel yükleme değeri- KOI giderimi

4.3.4. Çamur Aktivite Testleri

Pilot reaktör, biyoetanol üretimi atıksuları ile yaklaşık 1 sene boyunca işletilmiştir. Bu sürenin sonunda, çamurun aktivitesindeki değişimleri belirleyebilmek adına; hem pilot tesisten alınan çamur ile hem de evsel atıksu arıtma tesisinden alınan anaerobik çamur ile farklı yüklemelerde anaerobik kesikli testler yürütülmüştür. Test sonuçları Şekil 4.64.'de görüldüğü gibidir. Kesikli test sonuçlarından, pilot tesis çamurunun, substratı parçalama kapasitesinin, evsel anaerobik çamura kıyasla oldukça yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Ancak aktivitedeki bu artışın, membrandan dolayı mı yoksa sadece mikroorganizmaların substrata aklimizasyonundan dolayı mı olduğunu belirlemek şu aşamada mümkün görünmemektedir. Sadece membran kısmın, aktivite üzerindeki etkisini belirleyebilmek için, örneğin aynı atıksu ile beslenen tam karışimli geri devirli bir reaktörden çamur alıp kesikli test yapılabilir.



Şekil 4.64. Pilot reaktör ile evsel atıksu arıtma tesisinden alınan çamurların substratı parçalama kapasiteleri

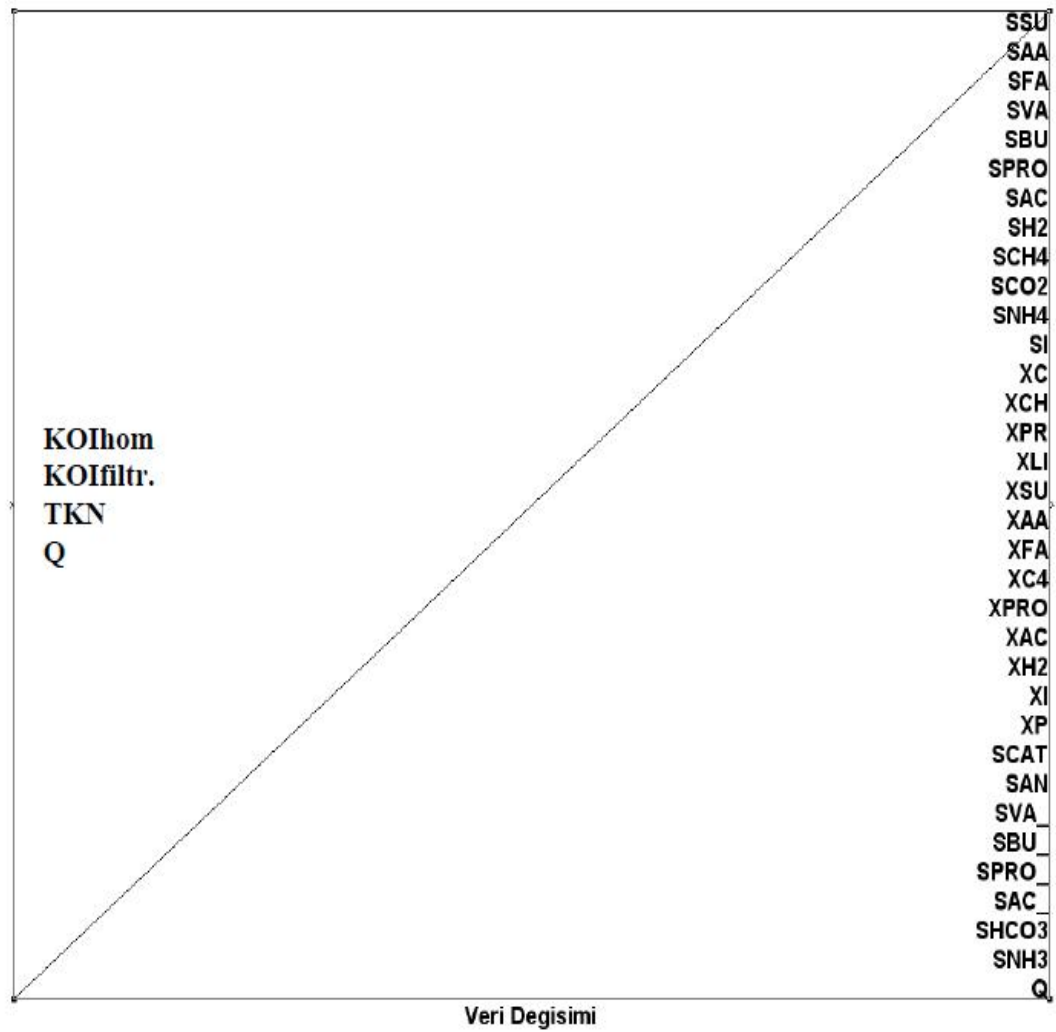
4.3.5. Tesisin ADM1 ile Modellemesi

Pilot tesisin modellemesinde sırasıyla şu adımlar izlenmiştir:

1. Yapılan analiz sonuçlarının ADM1’de istenen şekilde bir araya getirilmesi
2. KOI fraksiyonu
3. Giriş verilerinin ADM1’de istenen verilere dönüştürülmesi
4. SIMBA model bloklarını kullanarak model oluşturulması
5. Mevcut kinetik katsayılarla simülasyon
6. Modelleme sonuçlarının pilot tesis sonuçları ile kıyaslanması

Pilot tesis ile yürütülen çalışmalar neticesinde, bu tarz bir arıtmanın genel olarak başarılı olduğu sonucuna varılabilir. Özellikle membran birimi, mikroorganizmalar üzerinde herhangi bir tahribata yol açmamıştır. Modelleme açısından, membranlı kısım ve tam karışım anaerobik reaktör bir bütün olarak ele alınacaktır.

Modelde atıksuya ait KOI_{hom}, KOI_{filt.}, TKN ve debi değerleri giriş parametreleri olarak kullanılmıştır. Kullanılan parametreler EK II’de görülebilir. ADM1’de atıksuya ait bu 4 parametrenin 34 parametreye dönüşümü “Veri Değişimi” bloğu sayesinde gerçekleşmektedir. Bu blok sayesinde atıksuyun mevcut analizlerine göre seçilen giriş verileri, ADM1’de kullanılabilir değerlere dönüşmektedir (Şekil 4.65).



Şekil 4.65. Modelde kullanılan veri değişimi bloğu

ADM1’de kullanılan parametreleri belirleyebilmek için atıksuyun detaylı analizine ihtiyaç vardır. Atıksuyun özellikle inert KOI analizi, organik asit miktarı ve bu asitlerin dağılımı, hem partiküler hem de çözünmüş KOI’nin protein, karbonhidrat ve yağ yüzdeleri bilinmelidir. Atıksuyun inert KOI içeriğini belirleyebilmek için

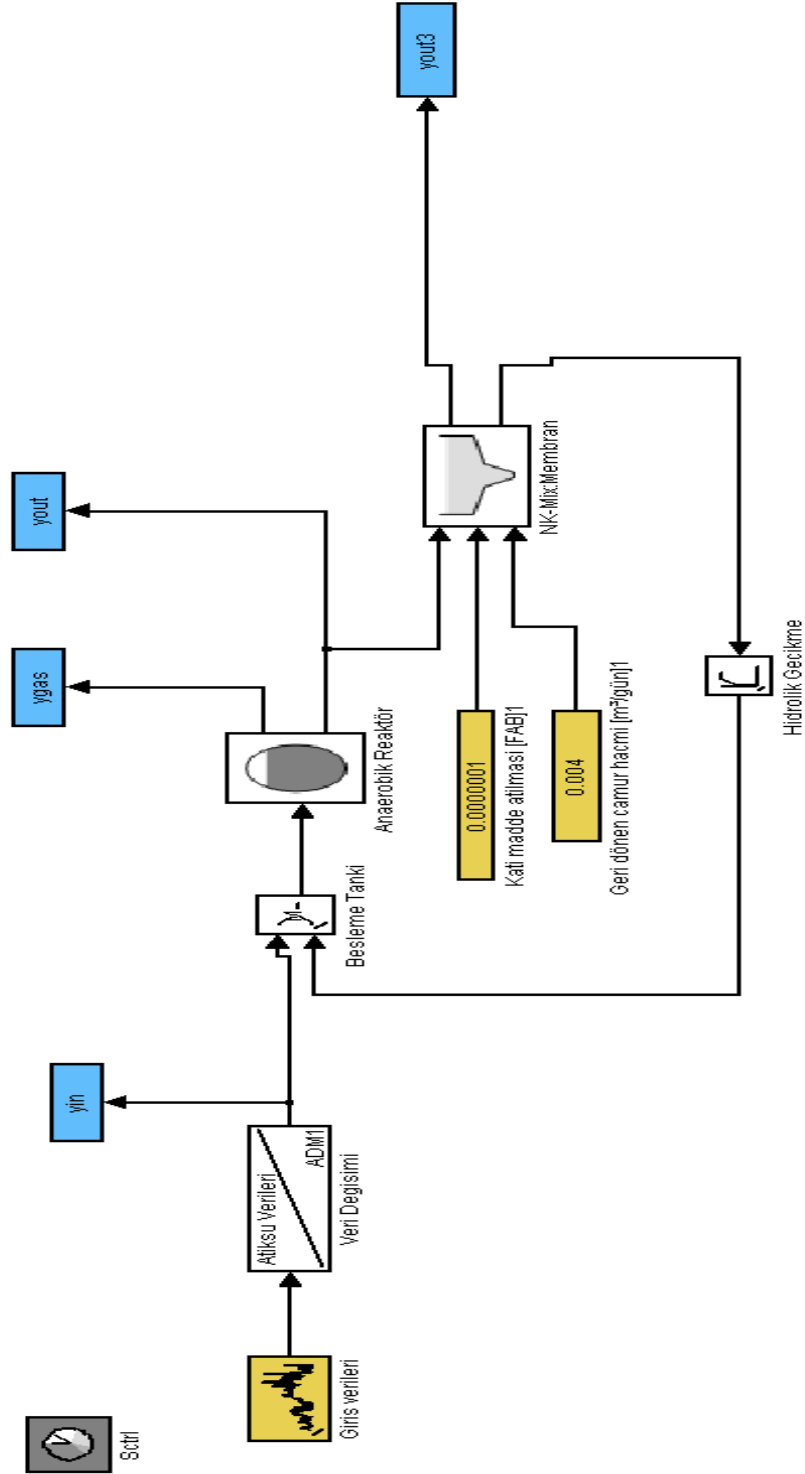
farklı zamanlarda aerobik kesikli testler (inert KOI analizleri) yürütülmüştür. Ayrıca pilot reaktörün çıkış suyu için de aynı test yapılarak anaerobik arıtma neticesinde inert KOI’de herhangi bir değişim olup olmadığı belirlenmiştir (Çizelge 4.78.). Farklı tarihlerde yapılan organik asit analizlerinde ise atıksuyun KOI’sinin ortalama %4 organik asitlerden oluştuğu belirlenmiştir. Veri değişim bloğu, yapılan analizlere göre şekillendirilmiştir.

Çizelge 4.78. Atıksu- inert KOI analizleri

	Biyoetanol üretimi atıksuyu- 1. test	Biyoetanol üretimi atıksuyu- 2. test	Pilot tesis çıkış suyu
KOI _{hom} . [mg/L]	49500	28140	1877
KOI _{filt} . [mg/L]	33550	23173	1877
KOI _{part} . [mg/L]	15950	4967	0
KOI, kolay parçalanabilen [mg/L]	4298	4121	275
KOI, zor parçalanabilen [mg/L]	28741	18407	846
KOI inert [mg/L]	510	645	757
KOI inert [%]	1.52	2.79	54

Atıksuyun KOI değeri ve dağılımı belirlendikten sonra, SIMBA model blokları ile model oluşturulmuştur. Modelde “veri değişimi” bloğundan sonra tam karışimli anaerobik reaktör ve membran kısmı temsilen “son çökeltme tankı” kullanılmıştır. Son çökeltme tankında katı maddelerin maksimum seviyede tutulması ve anaerobik reaktöre geri devri gerçekleşmektedir (Şekil 4.66.).

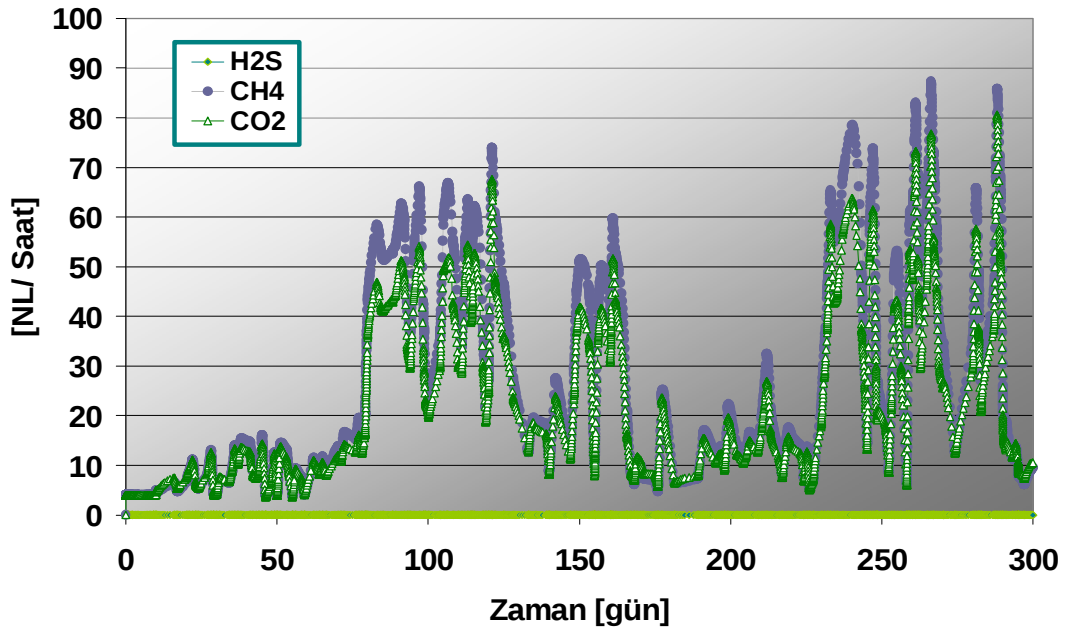
Şekil 4.66. Pilot Tesis- Model Uygulaması



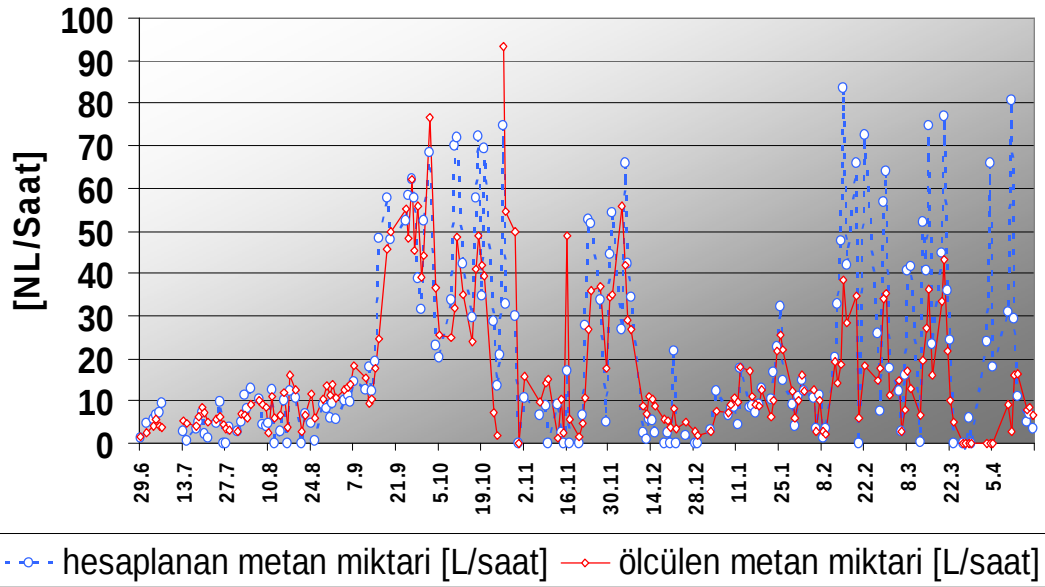
4.3.6. Modelleme Sonuçları

Anaerobik arıtmada, teorik olarak giderilen her 1 gram KOI için 350 NmL metan üretilmektedir. KOI giderim verimleri dikkate alınarak hesaplanan metan miktarları ve pilot tesiste gerçekte ölçülen metan miktarları Şekil 4.68.'de görülmektedir. Çalışmanın son zamanlarında, gaz sayacında sorun yaşanmıştır ve ölçülen değerler gerçeği yansıtmamaktadır. O zamana kadar ölçülen değerler ise teoride elde edilebilecek miktarlarla uyum içerisinde.

Anaerobik arıtmanın modellenmesinde en çok dikkat edilen nokta, oluşan biyogaz miktarının doğru tahmin edilip edilmediğidir. ADM1'deki standart parametreler ile yapılan modelleme neticesinde elde edilen gaz miktarları, gerçekte ölçülen miktarlar ile tam anlamıyla benzerlik göstermektedir (Şekil 4.67. ve Şekil 4.68.). Bu sebeple, standart parametrelerde herhangi bir değişiklik yapılmamıştır. Modelde kullanılan kinetik katsayılar EK III'de görülebilir. ADM1 ile yapılan modellemelerde en önemli görev, atıksuyun detaylı analizlerine göre düzenlenen veri değişim bloğuna düşmektedir.



Şekil 4.67. ADM1 ile hesaplanan gaz miktarları



Şekil 4.68. Gerçekte ölçülen ve teorik olarak hesaplanan CH₄ miktarları

4.3.7. Hassasiyet Analizleri

ADM1, değişik süreçleri kontrol eden 100'ün üzerinde parametreden oluşmaktadır. Özellikle biyolojik parametreler, ortam koşullarından ve substratın özelliklerinden etkilendikleri için, modelde kullanılan parametreleri bazı durumlarda, mevcut koşullara adapte etmek gerekmektedir. Hangi parametrenin model sonuçlarını, hangi ölçüde etkileyebileceğini belirleyebilmek için hassasiyet analizlerinden yararlanılır. Hassasiyet analizlerinde, parametrelerde değişiklikler yapılarak, toplam sonucun ne ölçüde değiştiğine bakılır. Hassasiyet analizlerinin sonuçları Makinia (2006)'ya göre şu şekilde değerlendirilebilir:

$$S_{i,j} = \frac{dy_j / y_j}{dx_i / x_i} \quad (4.2.)$$

x_i : değiştirilen giriş parametresi i 'nin değeri

y_j : çıkış parametresi j 'nin tahmin edilen değeri

dx_i : giriş parametresinde yapılan değişiklik

dy: çıkış parametresinde ölçülen değişiklik

Buna göre hesaplanan S değerleri şu şekilde yorumlanır;

0	<	S	<	0.25	dikkate değer bir etki gözlenmedi
0.25	<	S	<	1	etki gözlendi
1	<	S	<	2	güçlü bir etki gözlendi
2	<	S			ekstrem etki gözlendi

Yürütülen hassasiyet analizlerinin sonuçları Çizelge 4.79.'da görülmektedir. Parametreler %100 oranında değiştirilmiş ve sonucun hangi oranda etkilendiği belirlenmiştir. Hassasiyet analizi neticesinde modelin özellikle uzun zincirli yağ asitlerinin parçalanması ve asetat alımı ile ilgili parametrelerde yapılan değişikliklerden etkilendiği görülmüştür. Ayrıca, simülasyon süresi oldukça uzun seçildiğinde, bakterilerin ölüm katsayılarının, model tahminleri üzerinde etkisi olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.79. Hassasiyet analizi sonuçları

Parametre	S	Etki	Parametre	S	Etki
k _{dis}	0.086		k _{m,c4}	0.12	
k _{hyd,ch}	0.13		K _{s,c4}	0.5	E
k _{hyd,pr}	0.25	E	k _{m,pro}	0.33	E
k _{hyd,li}	0.25	E	K _{s,pro}	0.24	
Y _{su}	0.02		k _{m,ac}	0.78	E
Y _{aa}	0.026		K _{s,ac}	0.5	E
Y _{fa}	0.433	E	k _{m,h2}	0.17	
Y _{c4}	0.64	E	K _{s,h2}	0.008	
Y _{pro}	0.58	E	k _{d,su}	0.04	
Y _{ac}	0.89	E	k _{d,aa}	0.02	
Y _{h2}	0.057		k _{d,fa}	0.33	E
k _{m,su}	0.04		k _{d,c4}	0.36	E
K _{s,su}	0.05		k _{d,pro}	0.21	
k _{m,aa}	0.04		k _{d,ac}	0.48	E
K _{s,aa}	0.02		k _{d,h2}	0.01	
k _{m,fa}	0.7	E	k _{La,H2}	0	
K _{s,fa}	0.4	E	k _{La,CH4}	0.12	
			k _{La,CO2}	0.01	

E: Etki; S>0.25

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Evsel ve endüstriyel atıksuların arıtılmadan doğal ortama deşarj edilmelerinin oldukça önemli sorunlara yol açabileceğı bilinmektedir. Günümüzde atıksular genellikle aerobik olarak arıtılmaktadırlar. Aerobik koşullar altında parçalanamayan bazı maddelerin, anaerobik koşullar altında parçalanabildiğı bilinmektedir. Bu maddelere özellikle endüstriyel atıksularda rastlanmaktadır. Herhangi bir atıksuyun anaerobik olarak arıtılabilir olup olmadığını belirleyebilmek için anaerobik kesikli testlerden ve pilot tesis çalışmalarından yararlanılmaktadır. Günümüzde, dünya genelinde kabul gören bir anaerobik kesikli test prosedürü bulunmamaktadır. Bu sebeple de sonuçları karşılaştırmak, temel alarak kullanmak ve genel bir sonuca varmak zorlaşmaktadır. Buradan hareketle, bu çalışma konusunda çeşitli endüstrilerin atıksuları ve farklı özelliklerdeki substratlar anaerobik arıtılabilirlik testlerine tabi tutulmuşlardır.

Laboratuarda, model ve pilot tesislerde, farklı endüstriyel atıksular ile yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar aşağıda görölmektedir:

Biyöetanol üretimi atıksuları ile yapılan çalışmalar:

Buğdaydan biyöetanol üreten bir fabrikanın atıksularının pilot ölçekli anaerobik membranlı biyoreaktör (AMBR) ile arıtılabilirliği araştırılmıştır.

1. İşletmeye alma devresinde, hacimsel yükleme değeri 1 ay içerisinde 0.2'den 1.8 kg KOI/(m³*gün)'e kademeli olarak çıkarılmıştır. 1.8'lik hacimsel yükleme değeri, %95 oranında KOI giderim verimi ölçölmüştür. İlerleyen aşamalarda hacimsel yükleme değeri yine kademeli olarak 5.5 (kgKOI/m³*gün)'e yükseltilmiş ve bu yükleme değeri %99'luk KOI giderim verimi elde edilmiştir.

2. Stabil koşullar altında elde edilen en yüksek hacimsel yükleme değeri 8 kgKOI/(m³*gün); çamur yükleme değeri ise 0.7 kgKOI/kg OKM'dir. Bu yükleme değeri stabil olarak %99'luk verim elde edilmiştir.

3. Pilot tesis, biyöetanol üretimi atıksuları ile yaklaşık 1 sene boyunca işletilmiştir. Bu sürenin sonunda, çamurun aktivitesindeki değişimleri

belirleyebilmek adına; hem pilot tesisten alınan anaerobik çamur ile hem de evsel atıksu arıtma tesisinden alınan anaerobik çamur ile farklı yüklemelerde anaerobik kesikli testler yürütülmüştür. Bir senenin sonunda, pilot tesisten alınan çamurun substratı parçalama kapasitesinin, evsel atıksu arıtma tesisinden alınan anaerobik çamurun iki katı olduğu gözlenmiştir.

4. Pilot tesisin ADM1 ile modellemesi yapılmıştır. Modellemede anaerobik reaktör ve membranlı kısım bir bütün olarak ele alınmış, kinetik katsayılarla herhangi bir değişiklik yapılmamıştır. Modelin, biyogaz oluşum miktarlarını ve biyogazdaki metan yüzdesini oldukça başarılı şekilde tahmin ettiği görülmüştür. ADM1'in, anaerobik parçalanmanın hemen hemen bütün adımlarını içeren, günümüzün en kapsamlı modeli olduğu görülmektedir. Yapılan literatür taramaları da göz önünde bulundurulduğunda, modelin başarılı tahminlerde bulunduğu söylenebilir. Arıtılacak olan, bu tip bir atıksuyun özelliği, doğru bir şekilde belirlendiği takdirde, bu modelin (ADM1); anaerobik arıtma tesisinin planlaması ve dizaynında güvenle kullanılabilir durumda olduğu öngörülmektedir.

Nişasta üretimi atıksuları ile yürütülen kesikli testlerin sonuçları:

1. Buğdaydan nişasta üretimi neticesinde oluşan atıksular, eğer anaerobik hibrid reaktörlerde arıtılacaklarsa, ilk olarak filtrelenmeleri ve asitlendirilmeleri gerekmektedir. Asitlendirilen atıksular ile yapılan kesikli testlerde, atıksuların glikoz ile aynı şekilde parçalandıkları görülmüştür.

2. Nişasta üretimi esnasında oluşan buğday küspesi, bir miktar sulandırılıp parçalandığında, yüksek KOI'ye sahip (ort. 95000 mgKOI/L) bir substrat haline gelmektedir. Bu substratın %94'ü anaerobik koşullarda parçalanabilmektedir.

3. Anaerobik hibrid reaktörün üst kısmından alınan anaerobik çamur ile 8 farklı yüklemelerde ($0.19-2.14 \text{ gKOI}_{\text{Substrat}}/\text{gOKM}_{\text{Çamur}}$) SMA testleri yapılmıştır. En yüksek SMA değeri 1.71'lik yüklemelerde elde edilmiştir ($240 \text{ ml}_N\text{CH}_4/(\text{g OKM}_{\text{Çamur}}*\text{gün}))$).

4. Kesikli testlerde farklı organik yüklemeler denenerek, en uygun yükleme belirlenebilmektedir. Literatürde bildirilen ortalama organik yükleme aralığı 0.3-0.5

$gKOI_{\text{Substrat}}/gOKM_{\text{Çamur}}$ 'dur. Bu çalışmada, organik yüklemeyi 0.36'dan 0.9'a çıkarmanın, metan üretim miktarını % 6 oranında arttırdığı ve herhangi bir inhibisyona sebep olmadığı görülmüştür.

Peyniraltı atıksuları ile yürütülen çalışmaların sonuçları:

1. Peyniraltı atıksularının anaerobik ortamda parçalanmasında, biyogaz veya biyoetanol üretilmektedir. Günde 287 ton peynir altı suyu ve 143 ton su kullanarak; 30 m³ biyoetanol üreten bir tesisin çıkış suları, laboratuarda kesikli reaktörde tekrar anaerobik ortamda parçalandığında, 3505 m³ metan üretiminin mümkün olduğu gözlenmiştir. 287 ton peyniraltı suyu doğrudan metan üretimi amacı ile anaerobik olarak parçalandığında, 27758 m³ metan üretiminin mümkün olduğu gözlenmiştir. Dolayısı ile işletmecilerin hangi prosesi tercih edeceği göz önüne alınarak, arıtma tesisi ona göre dizayn edilmelidir.

2. Peyniraltı atıksuları, evsel atıksu arıtma tesisindeki tam karışimli anaerobik reaktörden alınan çamur ve biyoetanol üreten bir fabrikada bulunan IC reaktörden alınan çamur ile benzer yüklemelerle yapılan kesikli deneylerde aynı miktarda metan üretilmektedir. Söz konusu atıksu, anaerobik koşullar altında, her iki halde de en az % 90 oranında parçalanabildiği gözlenmiştir.

3. Peyniraltı sularından etanol üretimi sonunda geriye kalan atıksuyun %65'inin anaerobik koşullar altında parçalanabildiği kesikli testlerden görülmektedir.

Meyve suyu üretimi atıksularının anaerobik koşullar altında arıtılabilirliğinin incelenmesi

1. Meyve suyu üretimi atıksularının anaerobik parçalanabilirliğinin incelenmesi amacı ile pilot ölçekli UASB reaktör ile 2 ay süresince çalışılmıştır. Pilot ölçekli reaktör, 30 °C'de işletilmiştir. Reaktöre NaHCO₃ ilavesi yapılmış ve çamur yükleme değeri 0.1- 0.15 aralığında tutulmuştur. Bu koşullar altında, reaktörde stabilite sağlanarak %75-85 oranında KOI giderimi elde edilmiştir. 30 °C'de ortalama olarak üretilen metan miktarı 1 gram giderilen KOI başına 190 L_N'dir. Hesaplamalarda sıvı fazda çözünen metan miktarı göz önünde bulundurulmuştur.

2. Meyve suyu üretimi atıksuları ve evsel atıksu arıtma tesisinden alınan anaerobik çamur ile 0.2 g/g'lık çamur yükleme değerinde 37 °C'de anaerobik kesikli

test yürütülürken; 310 ml_NCH₄/KOI_{giriş} üretilirken; 30 °C’de yapılan çalışmalarda 260 ml_NCH₄/KOI_{giriş} üretilmiştir.

Farklı özelliklerdeki anaerobik çamurlar ile yürütülen aktivite testlerinin sonuçları:

a) 3 farklı anaerobik reaktörden çamur alınarak SMA testleri yürütülmüştür, sonuçlar çizelgede görüldüğü gibidir:

Çamurun alındığı reaktör ve kullanım şekli	Organik Yükleme [gKOI _{substrat} /gOKM _{çamur}]	SMA [ml _N CH ₄ /(g OKM _{çamur} *gün)]
IC- sadece granül	0.36- 0.72- 1.08- 1.44	230- 207- 181- 72
IC- homojen (granüler+ askıda)	0.21- 0.42- 0.62- 0.83	165- 185- 73- 40
Tam karışımli geri devirli ^a	0.33- 0.53- 0.8- 1.06	43- 32- 14-0
Tam karışımli geri devirli ^b	0.31- 0.49- 0.74- 0.98	42- 35- 5- 0

a: 1 gün bekletilmiş çamur, b: 7 gün bekletilmiş çamur

1. Granüler çamurun, testlerde ne şekilde kullanılacağı hakkında, genelde literatürde kabul gören bir yöntem bulunmamaktadır. Ancak çizelgede görüldüğü gibi, sadece granüller ile homojen kısım arasında büyük ölçüde aktivite farkı bulunduğu gözlenmiştir. Bundan dolayı, test sonuçları yorumlanırken, çamurun hangi halde kullanıldığı mutlaka göz önünde bulundurulmalıdır.

2. Tam karışımli geri devirli reaktörden alınan çamur ile yapılan aktivite testlerinde, çamur farklı sürelerde (1 ve 7 gün) bekletilmiştir. Yine bu konuda standart bir prosedür bulunmayıp, düşük yüklemelerde benzer aktivite değerlerinin ölçülebildiği, yüksek yüklemelerde (> 0.8) ise, taze çamurun aktivitesinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

b) Bölgede çalışan 4 farklı anaerobik reaktörden çamur alınarak, farklı trofik grupların aktiviteleri, aynı substrat kullanılarak ölçülmüştür. Organik yüklemeler, reaktörlerin literatürdeki değerlerine yakın tutulmuştur. Örnek olarak (c,d) incelendiğinde; aynı organik yükleme değerinde; enerji bitkilerinden biyogaz üreten, tam karışımli anaerobik reaktörden alınan çamurun aktivitesinin, organik katı maddelerden biyogaz üreten reaktör çamurundan yüksek olduğu görülmektedir.

	UASB- sadece granül ^a	Tam karışımli geri devirli ^b		Tam karışımli geri devirli ^b		Tam karışımli geri devirli ^c	Tam karışımli geri devirli ^d
Organik Yükleme [gKOI _{Substrat} /gOKM _{çamur}]	0.5	0.16	0.3	0.4	0.66	0.09	0.1
Hidroliz hızı [k _{hidroliz}] [1/gün]	0.011	0.031	-	0.037	0.04	0.0083	0.033
SAA (Spesifik Asidojenik Aktivite) [ml _N Biyogaz/(g OKM _{çamur} *gün)]	262.08	99.24	-	383	494	33	45.44
SMA (Spesifik Metanojenik Aktivite) [ml _N Biyogaz/(g OKM _{çamur} *gün)]	171.42	37.89	30.32	-	-	7	12.75

a: kâğıt sanayi, b: evsel atıksu arıtma tesisi çamuru stabilizasyonu, c: organik katı atıklardan biyogaz üretimi, d: enerji bitkilerinden biyogaz üretimi

Farklı özelliklerdeki substratlar ile yürütülen parçalanabilirlik testlerinin sonuçları:

1. Farklı organik grupları temsilen farklı substratlarla, evsel atıksu arıtma tesisinden alınan anaerobik çamur ile kesikli testler yürütülmüştür. Karbonhidratları temsilen şeker, proteinleri temsilen jelatin ve yağları temsilen ayçiçeği yağı kullanılmıştır. Referans substrat olarak ise glikoz kullanılmıştır. Ay çiçeği ile yürütülen testte 0.47'lik çamur yükleme değerinde 420 ml_N/KOI_{giriş} biyogaz üretilmiştir. Şeker ile 0.45'lik yükleme değeri için 450 ml_N/KOI_{giriş} biyogaz ve jelatin için 0.42'lik yükleme değerinde 380 ml_N/KOI_{giriş} biyogaz üretilmiştir. Glikoz için ise 0.42'lik yükleme değerinde 490 ml_N/KOI_{giriş} biyogaz üretilmiştir. Yağ, seker, jelatin ve glikoz için biyogazda ölçülen metan miktarları sırasıyla %68, 56, 70 ve 56'dır.

2. Evsel atıksu arıtma tesisinden alınan anaerobik çamur ile farklı substratların anaerobik parçalanabilirlikleri incelenmiştir. Kullanılan substratlar portakal suyu, süt bira ve glikozdur. Bu testte, üretilen biyogaz ve kullanılan substratların enerji içeriği arasında bağ kurulmaya çalışılmıştır. Aynı yükleme değerinde (0.2); süt, portakal suyu, bira ve glikoz için sırasıyla 95, 88, 92 ve 95 [ml_NBiyogaz/kcal_{substrat}] oranları elde edilmiştir. KOI ile enerji içeriği arasında 1gKOI= 5.25kcal gibi bir oran bulunmuştur.

Türkiye’de 2008 yılı itibari ile 36 adet anaerobik reaktör, endüstriyel atıksuların arıtımı amacı ile kullanılmaktadır. Ancak atıksuların toplu olarak arıtıldıkları organize sanayi bölgelerinde, halen aerobik arıtmaya başvurulduğu görülmektedir. Bu durum ülkemizde enerji kayıplarına yol açmaktadır. Anaerobik arıtma konusunda üniversitelerde çeşitli çalışmalar yürütülmekte ancak bunlara uygulamada pek rastlanmamaktadır.

Bu çalışmada farklı anaerobik çamurlar ve çok farklı substratlar kullanılmış, sonuçta anaerobik arıtmanın her türlü atıksu için uygulanabileceği gösterilmiştir.

Örnek olarak verilen pilot tesis için kullanılan ADM1 modelinin bu türdeki atıksular için arıtma tesisi dizaynında kullanılabileceği bu çalışmada öngörülmüştür. Bu modelin farklı ülkelerde, farklı koşullarda uygulanabilirliği ve arıtma tesisi dizaynında uygulanması, özellikle üniversite- sanayi işbirliği içerisinde önerilir.

KAYNAKLAR

- ABWASSERTECHNISCHE VEREINIGUNG e.V., 1999. ATV-Handbuch Industrieabwasser Grundlagen. Ernst & Sohn 4. Baskı. Almanya. 464s.
- AMON, T., 2002. Biogas, Strom aus Gülle und Biomasse. Magazin Topagrar, Landwirtschaftsverlag, Münster.
- ANGELIDAKI, I. and SANDERS, W., 2004. Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants, Reviews in Environmental Science and Bio/ Technology, 3:117-129.
- ANGELIDAKI, I., ELLEGAARD, L. ve AHRING, B.K., 2003. Biomethanation II: Applications of the Anaerobic Digestion Process, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. 200s.
- ANGELIDAKI, I., ALVES, M., BOLZONELLA, D., BORZACCONI, L., CAMPOS, L., GUWY, A., JENICEK, P., KALYUZHNUY, S., VAN LIER, J., 2006. Anaerobic Biodegradation, Activity and Inhibition (ABAI) Task Group Meeting, October 2006, Prag.
- ANGELIDAKI, I., ALVES, M., BOLZONELLA, D., BORZACCONI, L., CAMPOS, L., GUWY, A., JENICEK, P., KALYUZHNUY, S., VAN LIER, J., 2009. Defining the Biomethane Potential (BMP) of Solid Organic Wastes and Energy Crops: a Proposed Protocol for Batch Assays, Water Science and Technology, 59(5): 927-934.
- ATV ARBEITSBERICHT, 1994. Geschwindigkeitsbestimmende Schritte beim anaeroben Abbau von organischen Verbindungen in Abwässern. 3. Arbeitsbericht. Korrespondenz Abwasser. Band 1. 101-107.
- ATV-DVWK, 2000. ATV-DVWK-A 131. Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen. Hennef. Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft. Abwasser und Abfall e.V.
- ATV-FACHAUSSCHUß-7.5. 1993. 2. Arbeitsbericht: Technologische Beurteilungskriterien zur anaeroben Abwasserbehandlung. Korrespondenz Abwasser 40. Jahrgang 2: 217-223.

- AUSTERMAN-HAUN, U., SEYFRIED, C.F., 1992. Anaerobic- aerobic wastewater treatment plant of a potato chips factory, Water Science and Technology, London, IWA Publishing. 26. 2065-2068.
- AUSTERMAN-HAUN, U., 1997. Inbetriebnahme anaerober Festbettreaktoren. Hannover. Veröffentlichungen des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover. Heft 93.
- AUSTERMAN-HAUN, U., 2008. Anaerobverfahren- Übersicht. GWF Special Wasser Abwasser, 149. Jahrgang. Nr., 14. S. 6-11.
- AUSTERMAN-HAUN, U., WITTE, H., 2010. Neue Entwicklungen in der Anaerobtechnik: Verfahrens- und Leistungsvergleich. 11. Hannoversche Industrieabwassertagung (HIT) Wasser- und Energieeffizienz in der industriellen Wasserwirtschaft- Innovative Reinigungskonzepte für industrielle Abwässer. Tagungsband. Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Leibniz Universität Hannover. Heft 148. S: 39-52.
- AYMERICH, E., BARRENA, I., ETXEBERRIA, A. and GARCIA-HERAS, J.L., 2010. A New Methodology to Calibrate the Disintegration/ Hydrolysis Step of the ADM1 for Sewage Sludge, IWA Specialist Conferences, 12th World Congress on Anaerobic Digestion. October 31st- November 4th 2010. Guadalajara. Jalisco- Mexico.
- BATSTONE, D.J., KELLER, J., ANGELIDAKI, I., KALYUZHNYI, S.V., PAVLOSTATHIS, S.G., ROZZI, A., SANDERS, W.T.M., SIEGRIST, H. and VAVILIN, V.A., 2002. Anaerobic Digestion Model No.1 (ADM1), Water Science and Technology. 45(10):65-73.
- BATSTONE, D.J., KELLER, J., ANGELIDAKI, I., KALYUZHNYI, S.V., PAVLOSTATHIS, S.G., ROZZI, A., SANDERS, W.T.M., SIEGRIST, H. and VAVILIN, V.A., 2002. Anaerobic Digestion Model No.1, IWA Scientific and Technical Report No:13, IWA Publishing. London.
- BATSTONE, D.J., KELLER, J., 2003. Industrial applications of the IWA anaerobic digestion model No:1 (ADM1). Water Science and Technology Vol. 47 Nr. 12 S. 199-206, IWA Publishing.

- BATSTONE, D., J., TORRIJOS, M., RUIZ, C. and SCHMIDT, J. E., 2004. Use of an Anaerobic Sequencing Batch Reactor for Parameter Estimation in Modelling of Anaerobic Digestion. *Water Science and Technology*. 50(10):295-303.
- BATSTONE, D.J., 2006. Mathematical modelling of anaerobic reactors treating domestic wastewater: Rational criteria for model use. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*. 5(1):57-71.
- BEKKER, M., 2007. Charakterisierung der Anaeroben Abbaubarkeit von Spezifischen Organischen Stoffen. Universität Karlsruhe. Almany. 131s.
- BENABDALLAH EL HADJ, T., ASTALS, S., GALI, A., MACE, S. and MATA-ÁLVAREZ, J., 2009. Ammonia Influence in Anaerobic Digestion of OFMSW, *Water Science and Technology*, Vol.59-6: 1153-1158.
- BIRCH, R.R. (Unilever), BIVER, C. (SOLVAY), CAMPAGNA, R. (Montedison), GLEDHILL, W.E. (Monsanto), PAGGA, U. (BASF), STREBER, J. (Henkel), REUST, H. (CIBA-GEIGY) and BONTINCK, W.J. (ECETOC). 1989. Screening of Chemicals for Anaerobic Biodegradability. European Chemical Industry and Toxicology Center (ECETOC), *Chemosphere*, 19:1527-1550.
- BISCHOFBERGER, W., DICHTL, N., ROSENWINKEL, K.H. und SEYFRIED, C.F., 2005. *Anaerobtechnik*. 2. Auflage. Springer-Verlag. Berlin. Heidelberg.
- BÖHNKE, B., 1993. *Anaerobtechnik: Handbuch der anaeroben Behandlung von Abwasser und Schlamm*. Springer-Verlag. Berlin. Heidelberg.
- BREF FDM, 2006. Umweltbundesamt. BVT- Merkblatt Nahrungsmittel-. Getränke– und Milchindustrie. Stand 31.01.2007. 2006.
- BROCKMANN, M. und GÖSSLING, H., 1998. Sonderanwendungen der UASB-Technology in der betrieblichen Praxis- Hochsulfathaltiges Abwasser. *Technik anaerober Prozesse*. H.. Märkl. Frankfurt am Main. DECHEMA.
- BUCHHOLZ, K., ARNTZ, H.J., PELLGRINI, A. ve STOPPOK, E., 1986. Untersuchungen zur Biogasgewinnung aus Rübenpressschnitzeln. in *Zuckerindustrie* 111. 837-845.
- BUSWELL, A.M. and MÜLLER, H.F., 1952. Mechanism of Methane Fermentation. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 3: 44. 550-552.

- BUXTON, D.R. and RUSSELL, J.R., 1988. Lignin Constituents and cell wall digestibility of grass and legume stems. *Crop Science* 28: 553-558.
- CAKIR, F.Y. and STENSTROM, M.K., 2005. Greenhouse Gas Production: A Comparison between Aerobic and Anaerobic Wastewater Treatment Technology, *Water Research*. 39. 4197- 4203.
- CD/1999/31/EC, 2009. A Report on the Implementation of Directive 1999/31/EC on the Landfill of Waste. Institute for European Environmental Policy.
- CHEN, Y.R. and HASHIMOTO, A.G., 1980. Substrate Utilization Kinetic Model for Biological Treatment Processes. *Biotechnology and Bioengineering*, 22: 2081-2095.
- CHEN, Z., DONGXUE, H., ZHANG, Z., REN, N., ZHU, H., 2009. Modeling of Two-Phase Anaerobic Process Treating Traditional Chinese Medicine Wastewater with the IWA Anaerobic Digestion Model No.1, *Bioreasource Technology*. 100: 4623-4631.
- CHERNICARO, C.A.L., 2007. Biological Wastewater Treatment Series. Vol. 4: Anaerobic Reactors. IWA Publishing. London. New York. 175s. ISBN: 84339 164 3.
- CHO, Y.T., YOUNG, J.C., JORDAN, J.A. and MOON, H.M., 2005. Factors Affecting Measurement of Specific Methanogenic Activity. *Water Science & Technology*, Vol. 52. No:1-2. pp: 435-440, IWA Publishing.
- CONTOIS, D.E.. 1959. Kinetics of Bacterial Growth. Relationship Between Population Density and Specific Growth Rate of Continuous Cultures. *J. Gen. Microbiol.*. 21. 40-50.
- DECKWER, W.D., 1999. Römmp- Lexikon. Biotechnologie und Gentechnik. 2. Auflage. Thieme-Verlag. Stuttgart.
- DEFOUR, D., DERYCKE, D., LIESSENS, J., 1994. Fields Experience with different Systems for Biomass Accumulation in Anaerobic Reactor Technology. *Water Science and Technology*, London. IWA Publishing. 30. 181-191.

- DEMIREL, B., SCHERER, P., 2008. The Roles of Acetotrophic and Hydrogenotrophic Methanogens during Anaerobic Conversion of Biomass to Methane: a Review, Reviews on Environmental Science and Biotechnology. 7:173-190.
- DERELI, R.K., ERSAHIN, M.E., OZGUN. H., ÖZTÜRK. I., AYDIN. A.F., 2010. Applicability of Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1) for a Specific Industrial Wastewater: Opium Alkaloid Effluents. Chemical Engineering Journal. 165: 89-94.
- DEUTSCHE FORSCHUNGSANSTALT FÜR LEBENSMITTELCHEMIE (DFA), 2009. Garching (Hrsg.): Lebensmitteltabelle für die Praxis. Der kleine Souci Fachmann Kraut. 4 Auflage. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, ISBN 978-3-8047-2541-6, S. 239.
- DIN EN 12880: 2001-02. Charakterisierung von Schlämmen - Bestimmung des Glühverlustes der Trockenmasse.
- DIN EN 12880: 2001-02. Charakterisierung von Schlämmen - Bestimmung des Trockenrückstandes und des Wassergehalts.
- DLG-Futterwerttabelle für Wiederkäuer. 1997. Universität Hohenheim. 7. Auflage. DLG- Verlag. Frankfurt am Main.
- DWA, 2008. Interne Daten der DWA, Arbeitsgruppe IG 5.1., Stand 11/2008.
- EL-FADEL, M. and MASSOUD, M., 2000. Methane Emissions from Wastewater Management, Environmental Pollution. 114. 177-185.
- ELMITWALLI, T., 2000. Anaerobic Treatment of Domestic Sewerage at low Temperature. Wageningen. Ph.D. Thesis, Wageningen Universität. Department of Environment Technology.
- EN ISO 11734. Europäische Norm. Bestimmung der „vollständigen“ anaeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Verbindungen im Faulschlamm. Verfahren durch Messung der Biogasproduktion, Juli 1998.
- ERSAHIN, M., E., INSEL, G., DERELI, R.K., ÖZTÜRK, I., KINACI, C., 2007. Model Based Evaluation for the Anaerobic Treatment of Corn Processing Wastewaters. Clean. 35(6): 576-581.

- EUROPEAN COMMISSION, 2001. Environmental Pressure Indicators for the EU, Eurostat. Data 1985-98. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg. ISBN 92-894-0955-X.
- FACHVERBAND der STÄRKE-INDUSTRIE e.V. Zahlen& Daten zur deutschen Stärke-Industrie. www.staerkeverband.de
- FLATSCHER, A., 2006. Kraftwerk Molkerei. Milchkraft wird zu Strom und Wärme. <http://www.oesterreichonline.at/>
- FEDEROVICH, V., LENS, P. and KALYUZHNYI, S., 2003. Extension of Anaerobic Digestion Model No. 1 with Processes of Sulphate Reduction, Applied Biochemistry and Biotechnology. 109 (1-3):33-45.
- FOLEY, J. and LANT, P., 2007. Fugitive Greenhouse Gas Emissions from Wastewater Systems, WSAA Literature Review No.01- Water Services Association of Australia, Melbourne. 8s.
- FOX, P. and SUIDAN, M.T., 1990. Batch Tests To Determine Activity Distribution and Kinetic Parameters for Acetate Utilization in Expanded-Bed Anaerobic Reactors. Applied and Environmental Microbiology. 1990. 56:4. p. 887-894.
- FÖRSTNER, U., 2004. Umweltschutztechnik. Springer-Verlag. Almanyia. 475s.
- FRITZ, T., BANEMANN, D., ENGLER, N., NELLES, M., 2008. Möglichkeiten und Grenzen von Biogasertragtests nach VDI 4630. 6. Fachtagung: Anaerobe Biologische Abfallbehandlung- Neue Tendenzen in der Biogastechnologie. Schriftenreihe des Institutes für Abfallwirtschaft und Altlasten Technische Universität Dresden. Band 57: 205-221.
- GALLERT, C. and WINTER, J., 1997. Mesophilic and Thermophilic Anaerobic Digestion of Source-Sorted Organic Wastes: Effect of Ammonia on Glucose Degradation and Methane Production. Applied Microbiology and Biotechnology. 48. 405-410.
- GARCÍA, M.T., CAMPOS, E., SÁNCHEZ-LEAL, J., RIBOSA, I., 2000. Anaerobic Degradation and Toxicity of Commercial Cationic Surfactants in Anaerobic Screening Tests, Chemosphere. 41:705-710.

- GAVALA, H.N., ANGELIDAKI, I., AHRING, B., K., 2003. Biomethanation I: Kinetics and Modelling of Anaerobic Digestion Process. Advances in Biochemical Engineering/ Biotechnology, Vol. 81. Pages: 57-94. Series Editor: Scheper. T. Springer Verlag. Berlin- Heidelberg.
- GERARDI, M.H., 2003. The Microbiology of Anaerobic Digesters. John Wiley & Sons. Inc., Hoboken. New Jersey. 177s.
- GIJZEN, H.J., 2002. Anaerobic Digestion For Sustainable Development: A Natural Approach. Water Science and Technology, Vol. 45. No 10. 321-328.
- GIRAULT, R., ROUSSEAU, P., STEYER, J.P., BERNET, N. and BELINW, F., 2010. Combination of Batch Experiments with Continuous Reactor Data for ADM1 Calibration: Application to Anaerobic Digestion of Pig Slurry. IWA Specialist Conferences, 12th World Congress on Anaerobic Digestion. October 31st- November 4th 2010. Guadalajara. Jalisco- Mexico.
- GRANT, R.S., GORUR, S., YOUNG, J.C., LANDINE, R., COCCI, A., CHURN, C., 2002. A Comparison of Anaerobic Treatment Technologies for Industrial Wastewater, Water & Wastewater Products. November/December 2002. Volume 2. Number 6. page 18.
- GRAU, P., DOHANYOS, M, and CHUDоба, J., 1975. Kinetics of Multicomponent Substrate Removal by Activated Sludge, Water Resources. 9. 637-642.
- GREENFILED, P.F. and BATSTONE, D.J., 2005, Anaerobic Digestion: Impact of Future Greenhouse Gases Mitigation Policies on Methane Generation and Usage, Water Science and Technology, Vol. 52, No 1-2, 39-47.
- GRIEHL, C., BIELER, S., PLATZ, A., JUNGHANNS, U., VOLLMER, R., 2003, Untersuchungen zur Vergärbarkeit Proteinreicher Substrate, Chemie Ingenieur Technik, 75-3: 309-313.
- GRUBER, W., 2003, Biogasanlagen in der Landwirtschaft, Aid- Infodienst Verbraucherschutz, Ernährung, Landwirtschaft e.V., 1. Auflage, Aid- Verlag, Bonn.
- GUJER, W., ZEHNDER, J.B., 1983, Conversion Processes in Anaerobic Digestion, Water Science and Technology, 15:127-167.

- GUIOT, S.R., LAVOIE, L., ROCHELEAU, S., MACLEOD, F.A. and COSTERTON, J.W., 1991, Extracellular polymeric substances (EPS) in anaerobic granules, 6th Int. Symposium on Anaerobic Digestion, 12–16 May, São Paulo, Brazil, p. 12.
- GUWY, A.J., 2004. Equipment Used for Testing Anaerobic Biodegradability and Activity. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*. 3:131-139.
- HAUN, E., 2007. Durchführung und Auswertung von Untersuchungen zum Einfluß von Substratqualität und Spurenelementen auf den anaeroben biologischen Abbau. Leibniz Hannover Üniversitesi- Diploma Tezi, Hannover. Almanya.
- HENZE, M.H.P., 1983. Anaerobic Treatment of Wastewater in Fixed Film Reactors- a Literature Review. *Water Science and Technology*, Vol.15. 127-167.
- HOLLER, S., SCHÄFERS, C., SONNENBERG, J., 1996. *Umweltanalytik und Ekotoxikologie*, Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg.
- HULSHOFF POL, L, W., 1989. The Phenomenon of Granulation of Anaerobic Sludge. Wageningen, Ph.D.Thesis. Wageningen Universität, Department of Environment Technology.
- HULSHOFF POL, L.W., LENS, P.N.L., WEIJMA, J. ve STAMS, A.J.M., 2001. New Developments in Reactor and Process Technology for Sulphate Reduction. *Water Science and Technology*, 44(8): 67-76.
- INCE, O., AYMAN ÖZ, N., KASAPGIL INCE, B. ve KOÇARSLAN, B., 2003. Bir Alkollü İçki Endüstrisi Anaerobik Arıtma Sistemi Performansının Değerlendirilmesi ve Biyolojik Çamurun Karakterizasyonu, *Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi*. 13(3): 1-7.
- INCE, O., ANDERSON, K., KASAPGIL, B., 1995. Control of Organic Loading Rate Using the Specific Methanogenic Activity Test During Start-up of an Anaerobic Digestion System, *Water Resource*. 29(1):349-355.
- JACEK, M., 2006. Performance Prediction of Full- Scale Biological Nutrient Removal Systems Using Complex Activated Sludge Models., PhD Thesis. Leibniz Universität Hannover ISAH. Heft: 136

- JAMES, A., CHERNICHARO, C.A.L., CAMPOS, C.M.M., 1990. The Development of a New Methodology for the Assessment of Specific Methanogenic Activity. *Water Resources*.24: 813-825.
- JAWED, M. and TARE, V., 1999. Microbial Composition Assessment of Anaerobic Biomass Trough Methanogenic Activity Tests, *Water SA* 25(3):345-350.
- JEONG, H.S., SUH, C.W., LIM, J.L., LEE, S.H., SHIN, H.S., 2005. Analysis and Application of ADM1 for Anaerobic Methane Production. *Bioprocess and Biosystem Engineering*, 27:81-89.
- JEROCH, H., FLACHOWSKY, G., WIESSBACH, F., 1993. *Futtermittelkunde*. Fischer- Verlag, Stuttgart. Jena.
- KALFAS, H., SKIADAS, I., V., GAVALA, H.N., STAMATELATOU, K., LYBRATOS, G., 2006. Application of ADM1 for the Simulation of Anaerobic Digestion of Olive Pulp under Mesophilic and Thermophilic Conditions, *Water Science and Technology*, 54(4):149-156.
- KIDA, K., SHIGEMATSU, T., KIJIMA, J., NUMAGUCHI, M., MOCHINAGA, Y., ABE, N., MORIMURA, S., 2001. Influence of Ni^{2+} and Co^{2+} on methanogenic activity and the amounts of coenzymes involved in methanogenesis. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 91 (6): 590-595.
- KIRSCHGESSNER, M., 1992. *Tiernahrung: Leitfaden für Studium, Beratung und Praxis*, 8. Auflage. DLG-Verlag, Frankfurt (Main), Almanyia.
- KLEEREBEZEM, R. and van LOOSDRECHT, M.C.M., 2006. Critical Analysis of Some Concepts Proposed in ADM1. *Water Science and Technology*, 54(4):51-57.
- KOHLE, O. und NUSBAUMER, H., 2003. *Molke Biogasanlage mit BHKW für die Molkerei Lalaria Engiadinaisa SA, Bever*. Programm Energie und Umwelt im Auftrag des Bundesamts für Energie BFE, Projekt-Nr.: 46`748, Schlußbericht März 2003.
- KOLL, C., 2008. *Abbildung einer halbtechnischen Versuchsanlage (IC-Reaktor) zur anaeroben Industrieabwasserbehandlung mit dem Anaerobic Digestion Model No.1*. Diss., Leibniz Universität Hannover. Almanyia. 88s.

- KROIS, H., 1985. Anaerobe Abwasserreinigung. Wiener Mitteilungen. TU Wien. Institut für Wassergüte und Landschaftswasserbau. Band 62.
- KUNST, S., 1982. Untersuchungen zum anaeroben Abbau polymerer Kohlenhydrate zur Optimierung der Versäuerungsstufe bei anaeroben Abwasserreinigungsanlagen. Institut für Siedlungswasserwirtschaft der Universität Hannover. Heft 54.
- LESTEUR, M., BELLON-MAUREL, V., GONZALES, C., LATRILLE, E., ROGER, J.M., JUNGUA, G. and STEYER, J.P., 2010. Alternative methods for determining anaerobic biodegradability: A review. *Process Biochemistry*. Vol. 45: 431-440.
- LETTINGA, G., 1980. Use of the Upflow Sludge Blanket Reactor Concept for Biological Wastewater Treatment, *Biotechnology and Bioengineering*, 22-4. 699-734.
- LETTINGA, G., HULHOFF-POL. L., 1991. UASB-Process Design for Various Types of Wastewaters. *Water Science and Technology*, London, IWA Publishing, 24: 87-107.
- LETTINGA, G., 1997. Anaerobic Reactor Technology 1. Handbook of International Course on Anaerobic Wastewater Treatment, Wageningen, Wageningen Universität, Department of Environment Technology.
- LIN, C., NOIKE, K., SATE, K., MATSUMOTO, J., 1987. Temperature Characteristics of the Methanogenesis Processes in Anaerobic Digestion. *Water Science and Technology*. 19. 299.
- LOLL, U., 2002. ATV-Handbuch. Mechanische und Biologische Verfahren der Abfallbehandlung. Ernst-Sohn-Verlag. Berlin.
- LOLL, U., 2008. DWA (Alman Su Ekonomisi. Atıksu ve Katı Atık Birliği)-Energietage/ Schwerpunkt Biogas. DWA Verlag. Hennef. Almany. 40s.
- MAURER, M. und WINKLER, J.P., 1982. Biogas. Theoretische Grundlagen. Bau und Betrieb von Anlagen. 2. Auflage. Müller-Verlag. Karlsruhe.
- MEAK, P., 2002. Biochemische Charakterisierung von Pflanzen Unterschiedlicher Nutzungsintensität zur Ableitung von Parametern für die Ermittlung des energetischen Futterwertes. Dissertation, Humboldt-Universität. Berlin.

- McINERNEY, M.J., 1988. Anaerobic Hydrolysis and Fermentation of Fats and Protein. Biology of Anaerobic Microorganisms. Zehnder Wiley Series. Ecological and Applied Microbiology, Wiley&Sons New York. Chichester. Brisbane. Toronto. Singapore.
- MEYER, H., (2004). Leistungsfähigkeit anaerober Reaktoren zur Industrieabwasserreinigung. Leibniz Universität Hannover ISAH. Heft: 128.
- MIV, 2010. Deutsche Milchindustrie Verband. Daten& Fakten 2010. http://www.milchindustrie.de/de/molke/was_macht_molke_wertvoll/zusammensetzung_molke.html
- MONTEGGIA, L., 1991. The Use of a Specific Methanogenic Activity for Controlling Anaerobic Reactors, Ph. D. Thesis, The University of Newcastle upon Tyne.
- MUDRACK, K. und KUNST, S., 1994. Biologie der Abwasserreinigung. 4. Verlag. G. Fischer-Verlag, Stuttgart, Jena, NewYork.
- MUXI, L., ZUNINO, L., TARLERA, S. and SOUBES, M., 1992. Characterization of methanogenic sludge to be used as inoculum for a high-rate reactor, World Journal of Microbiology and Biotechnology, Vol 8. 632-634.
- MÜLLER, W.R., FROMMERT, I., JÖRG, R., 2004. Standardized Methods for Anaerobic Biodegradability Testing. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology. 3:141-158.
- OSUNA, M.B., ZANDVOORT, M.H., IZA, J.M., LETTINGA, G. and LENS, P.N.L., 2002. Effect of Trace Element Addition on Volatile Fatty Acid Conversions in Anaerobic Granular Sludge Reactors. Environmental Technology. Vol. 24. 573-587.
- OTTOW, J., 1997. Umweltbiotechnologie. Springer-Verlag. Stuttgart. Jena. Lübeck. Ulm.
- OWEN, W.F., STUCKEY, D.C., HEALY Jr., J.B., YOUNG, L., Y. and McCARTY, P.L., 1979. Bioassay for monitoring biochemical Methane Potential and Anaerobic Toxicity. Water Research. 13:485-492.
- PARKER, W.J., 2005. Application of the ADM1 Model to Advanced Anaerobic Digestion. Bioresource Technology. 96: 1832-1842.

- PIPATTI, R. and VIERIA, S.M.M., 2006. IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, Volume 5: Waste; Chapter 6: Wastewater Treatment and Discharge. Institute for Global Environmental Strategies (IGES), Japan. 28s.
- PÜSCHNER, A., 1998. Grundlagen der Tierernährung. 4. Auflage. Enke-Verlag. Stuttgart.
- QAMARUZ-ZAMAN, N. and MILKE, M.W., 2008. Digested Sewage Sludge as Seed for Batch Test of Anaerobic Biodegradability. Global Waste Management Symposium 7-10 Sept., Copper Mountain, CO-USA.
- RAMIREZ, I., VOLCKE, E.I.P., RAJINIKANTH, R., STEYER, J-P., 2009. Modeling Microbial Diversity in Anaerobic Digestion Through an Extended ADM1 Model, Water Research. 43: 2787-2800.
- RISTOW, R., LEBEK, M., SIMON, G., MEIERLING, L., LOHMANN, H.-M., 2008. Leistungsfähigkeit und Flexibilität der anaeroben Vorbehandlung am Beispiel der Milchindustrie, GWF- Spezial, Industrieabwasser.
- RITTNER, U. und REED, J.D., 1992. Phenolics and in Vitro Degradability of Protein and Fibre in West African Browse. J. Sci. Food Agric. 58. 21-28.
- ROEDIGER, H. und ROEDIGER, M., 1990. Anaerobe Alkalische Schlammfaulung. 4. Auflage. Oldenburg-Verlag. München.
- ROSENWINKEL, K.H., 2007. Zusammenstellung des Standes der Anaerobtechnik. Leibniz Universität Hannover- ISAH.
- ROSENWINKEL, K.H., HINKEN, L., 2009. Kläranlage M., Gutachten zur Anlageerweiterung.
- ROSENWINKEL, K.H. und LONDONG, J., 2007. Industrieabwasserbehandlung. Weiterbildendes Studium Wasser und Umwelt. Bauhaus Universität Weimar- Leibniz Universität Hannover.
- ROZZI, A., REMIGI, E., 2004. Methods of assessing microbial activity and inhibition under anaerobic conditions: a literature review. Reviews in Env. Science and Bio/Tech. 3:93-115.
- SAYALSAN, A. ve ATAMAN, S., 2007. Starch Industry in Turkey- Prospects& Future Trends. 58. Starch Convention. Detmold- Germany.

- SCHLEE, D. und KLEBER, H.P., 1991. Biotechnologie. Wörterbücher der Biologie. Gustav Fisher Verlag. Jena.
- SCHLEGEL, H.G., 1992. Allgemeine Mikrobiologie. 7. Auflage. Thieme-Verlag. Stuttgart.
- SEYFRIED, C.F., 1985. Die Biologische Behandlung Schwieriger Industrieabwasser- Beispiele aus Forschung und Praxis. Korrespondenz Abwasser 32. Jahrgang. Nr.:11. 932-939.
- SHELTON, D.R. and TIEDJE, J.M., 1984. General Method for Determining Anaerobic Biodegradation Potential, Applied and Environmental Microbiology. Apr., 1984. p. 850-857.
- SPEECE, R.E., 1996. Anaerobic Biotechnology of Industrial Wastewaters. Archea Publishing. Vanderbilt.
- SPERLING, M. ve CHERNICHARO, C.A.L., 2005. Biological Wastewater Treatment in Warm Climate Regions. IWA, London-Seattle. 835s.
- SPIES, P., 1986. Anaerobe Behandlung Fettthaltigen Abwassers am Beispiel einer Wollwäscherei. :Leibniz Universität Hannover ISAH. 65.
- SPIES, P., 1986 (2). Zur Interpretation von CSB-. TOC- Abbau und Faulgasentwicklung. gwf-wasser/abwasser 127. Heft 5. 230-233.
- STENGL, S., WEBER. B., STADLBAUER. E.A.. SCHÄFER.I.. 2007. Betriebsstabilität von Biogasanlagen; η [Energie]. 30-33.
- STILLER, W., MOHR, J-C., 2005. Umweltverfahrenstechnik: Aubios-Automatisierung Umwelt und Bioverfahrenstechnischer Prozesse und Systeme; Abschlußbericht, Fachhochschule Hannover.
- SVARDAL, K., 1991. Anaerobe Abwasserreinigung- ein Modell zur Berechnung und Darstellung der maßgebenden chemischen Parameter, Wiener Mitteilungen Wasser- Abwasser- Gewässer, Band 95.
- TÜRKER, M., 2008a. Anaerobik Biyoteknoloji ve Biyoenerji Üretimi: Dünya'da ve Türkiye'de Eğilimler. Çevre Koruma ve Araştırma Vakfı. Çevre Eğitimi Merkezi Yayınları:10.

- TÜRKER, M., 2008b. Anaerobik Biyoteknoloji ve Biyoenerji Üretimi: Dünya’da ve Türkiye’de Eğilimler. VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu. 17–19 Aralık 2008. İstanbul. Sf. 305-312.
- TÜRKİYE İSTATİSTİK KURUMU (TÜİK), 2005. İmalat Sanayi Atık İstatistikleri. 2004. Ankara. 2s.
- TÜRKİYE İSTATİSTİK KURUMU (TÜİK), 2008,a. Sektörel Su ve Atıksu İstatistikleri. 2008. Ankara. 1s.
- TÜRKİYE İSTATİSTİK KURUMU (TÜİK), 2008,b. Organize Sanayi Bölgeleri Su, Atıksu ve Atık İstatistikleri. 2008. Ankara. 2s.
- Türkiye Nişasta ve Glikoz Üreticileri Derneği Tanıtım Broşürü. 2010. www.nud.org.tr
- URBAN, I., 2009. Anaerobe Kommunalabwasserbehandlung- Einsatz und Bemessung von UASB-Reaktoren. Dissertation, Leibniz Universität Hannover. 243s.
- van LIER, J.B., 2007. Current Trends in Anaerobic Digestion; Diversifying from waste(water) treatment to re-source oriented conversion techniques. 11th ISA World Congress an Anaerobic Digestion. 23-27.09.2007. Brisbane. Australia.
- VALCKE, D. and VERSTRAETE, W., 1983. A Practical Method to Estimate the Acetolastic Methanogenic Biomass in Anaerobic Reactors. Journal of Water Pollution Control Facilities. 55: 1191-1195.
- VDI 4630, 2006. Vergärung organischer Stoffe Substratcharakterisierung. Probenahme. Stoffdatenerhebung. Gärversuche. Düsseldorf.
- VERSPRILLE, A., FRANKIN, R., ZOUTBERG, G., 1994. Biobed a successful cross breed between UASB and Fluidised Bed. Capetown. South Africa. Proceedings of the 7th International Conference on Anaerobic Digestion.
- WEILAND, P., THOMSEN, A., WULFERT, K., 1988. Entwicklung eines Verfahrens zur anaeroben Vorreinigung von Brennereischlempen unter Einsatz eines Festbettreaktors. Baden-Baden. 17-19.10.1998. Reprints Verfahrenstechnik der mechanischen, thermischer, chemischer und biologischer Abwasserreinigung.

- WEILAND, P., 2001. Biogas als Regenerative Energie. Stand und Perspektiven. Sempozyum Raporu 1620. VDI-Verlag. Düsseldorf.
- WEIßER, Th. H., SCHMID, H. G. und RITTER, M., 2000. Biogas aus Molkereiabwasser. Deutsche Milchwirtschaft, 51(22), 948-950.
- WINTERBERG, R. und SAHM, H., 1992. Untersuchungen zum anaeroben Proteinabbau bei der Zweistufigen Anaeroben Abwasserreinigung. Dechema-Arbeitsausschuß. Umwelt- Biotechnologie.
- YOUNG, J., 1991. Factors affecting the design and performance of upflow Anaerobic filters, Water Science and Technology. London. IWA Publishing. Volume 24. 133-156.
- ZANDVOORT, M.H., 2005. Trace Metal Dynamics in Methanol Fed Anaerobic Granular Sludge Bed Reactor. Wageningen Universität. Ph.D.Thesis. Wageningen. Hollanda.
- ZENG, R.J., LEMAIRE, R., YUAN, Z. and KELLER, J., 2003. Simultaneous Nitrification. Denitrification and P Removal in a Lab-Scale Sequencing Batch Reactor, Biotechnology and Bioengineering. 84(2). 170-178.
- ZINDER, S.H., 1993. Methanogenesis, Ecology, Physiology, Biochemistry Physiological& Genetics- Ecology of Methanogens. Chapman & Hall. New York.
- ZOEBELIN, H., 1996. Dictionary of Renewable Resources. 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim und New York. S. 265-266, 267. ISBN 3-527-30114-3.
- ZOUTBERG, G. and EKER, Z., 1998. Anaerobic treatment of potato processing wastewater, 23-25 Eylül,1998. İstanbul, Türkiye. Proceedings of the 4th international symposium on waste management problems in the agro-industry.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Balıkesir’de doğdu. Lise eğitimini 1998 yılında Adana’da İsmail Safa Özler Anadolu Lisesinde tamamladı. 2003 yılında Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği bölümünden mezun oldu. 2005 yılında Çevre Mühendisliği Bölümünde görevlendirilmek üzere Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından araştırma görevlisi olarak atandı. 2006 yılında Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisansını tamamlayarak doktora eğitimine başladı. 2006 yılından itibaren, Leibniz Hannover Üniversitesi ile yürütülen ortak projede çalışmak üzere, görevli olarak Hannover’de bulunmaktadır.

EKLER

EK I

Table 3.1: Biochemical rate coefficients (v_{ij}) and kinetic rate equations (ρ_j) for soluble components ($i = 1-12; j = 1-19$).

Component	→	1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Rate (ρ_j , kg COD.m ⁻³ .d ⁻¹)
Process	↓	S_{H_2}	S_{H_2}	S_{H_2}	S_{H_2}	S_{H_2}	S_{H_2}	S_{H_2}	S_{H_2}	S_{H_2}	S_{H_2}	S_{H_2}	S_{H_2}	S_{H_2}	
1 Disintegration															$k_{dis} X_{H_2}$
2 Hydrolysis Carbohydrates		1													$k_{hyd,cd} X_{H_2}$
3 Hydrolysis of Proteins			1												$k_{hyd,pr} X_{H_2}$
4 Hydrolysis of Lipids		$1-f_{H_2}$													$k_{hyd,li} X_{H_2}$
5 Uptake of Sugars		-1					$(1-Y_{H_2}) f_{H_2}$	$(1-Y_{H_2}) f_{H_2}$	$(1-Y_{H_2}) f_{H_2}$	$(1-Y_{H_2}) f_{H_2}$		$-\sum_{i=1-9,11-24} C_{V,i}^{V,i}$	$-(Y_{H_2}) N_{H_2}$		$k_{H_2,ae} \frac{S_{H_2}}{K_S + S_{H_2}} X_{H_2} I_1$
6 Uptake of Amino Acids			-1			$(1-Y_{H_2}) f_{H_2}$	$(1-Y_{H_2}) f_{H_2}$	$(1-Y_{H_2}) f_{H_2}$	$(1-Y_{H_2}) f_{H_2}$	$(1-Y_{H_2}) f_{H_2}$		$-\sum_{i=1-9,11-24} C_{V,i}^{V,i}$	$-(Y_{H_2}) N_{H_2}$		$k_{H_2,ae} \frac{S_{H_2}}{K_S + S_{H_2}} X_{H_2} I_1$
7 Uptake of LCFA				-1			$(1-Y_{H_2}) f_{H_2}$	$(1-Y_{H_2}) f_{H_2}$	$(1-Y_{H_2}) f_{H_2}$	$(1-Y_{H_2}) f_{H_2}$			$-(Y_{H_2}) N_{H_2}$		$k_{H_2,ae} \frac{S_{H_2}}{K_S + S_{H_2}} X_{H_2} I_2$
8 Uptake of Valerate						-1		$(1-Y_{H_2}) f_{H_2}$	$(1-Y_{H_2}) f_{H_2}$	$(1-Y_{H_2}) f_{H_2}$			$-(Y_{H_2}) N_{H_2}$		$k_{H_2,ae} \frac{S_{H_2}}{K_S + S_{H_2}} X_{H_2} I_2$
9 Uptake of Butyrate							-1		$(1-Y_{H_2}) f_{H_2}$	$(1-Y_{H_2}) f_{H_2}$			$-(Y_{H_2}) N_{H_2}$		$k_{H_2,ae} \frac{S_{H_2}}{K_S + S_{H_2}} X_{H_2} I_2$
10 Uptake of Propionate								-1	$(1-Y_{H_2}) f_{H_2}$	$(1-Y_{H_2}) f_{H_2}$		$-\sum_{i=1-9,11-24} C_{V,i}^{V,i}$	$-(Y_{H_2}) N_{H_2}$		$k_{H_2,ae} \frac{S_{H_2}}{K_S + S_{H_2}} X_{H_2} I_2$
11 Uptake of Acetate									-1		$(1-Y_{H_2})$	$-\sum_{i=1-9,11-24} C_{V,i}^{V,i}$	$-(Y_{H_2}) N_{H_2}$		$k_{H_2,ae} \frac{S_{H_2}}{K_S + S_{H_2}} X_{H_2} I_3$
12 Uptake of Hydrogen										-1	$(1-Y_{H_2})$	$-\sum_{i=1-9,11-24} C_{V,i}^{V,i}$	$-(Y_{H_2}) N_{H_2}$		$k_{H_2,ae} \frac{S_{H_2}}{K_S + S_{H_2}} X_{H_2} I_1$
13 Decay of X_{H_2}															$k_{dec,H_2} X_{H_2}$
14 Decay of X_{H_2}															$k_{dec,H_2} X_{H_2}$
15 Decay of X_{H_2}															$k_{dec,H_2} X_{H_2}$
16 Decay of X_{H_2}															$k_{dec,H_2} X_{H_2}$
17 Decay of X_{H_2}															$k_{dec,H_2} X_{H_2}$
18 Decay of X_{H_2}															$k_{dec,H_2} X_{H_2}$
19 Decay of X_{H_2}															$k_{dec,H_2} X_{H_2}$
Inhibition factors (3.7): $I_1 = I_{H_2} I_{NH_4}$ $I_2 = I_{H_2} I_{NH_4} I_{H_2}$ $I_3 = I_{H_2} I_{NH_4} I_{NH_4}$															

Table 3.2: Biochemical rate coefficients ($v_{i,j}$) and kinetic rate equations (p_j) for particulate components ($i = 13-24$; $j = 1-19$).

Component	→	↓	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	Rate (p_j , kg COD.m ⁻³ .d ⁻¹)
Process			X_c	X_{ch}	X_{pr}	X_h	X_{su}	X_{aa}	X_{fa}	X_{c4}	X_{pro}	X_{ac}	X_{h2}	X_i	
1 Disintegration			-1	$f_{ch,ac}$	$f_{pr,ac}$	$f_{h,ac}$									$k_{dis} X_c$
2 Hydrolysis Carbohydrates				-1											$k_{hyd, ch} X_{ch}$
3 Hydrolysis of Proteins					-1										$k_{hyd, pr} X_{pr}$
4 Hydrolysis of Lipids						-1									$k_{hyd, l} X_h$
5 Uptake of Sugars							Y_{su}								$k_{m, su} \frac{S_{su}}{K_s + S} X_{su} I_1$
6 Uptake of Amino Acids								Y_{aa}							$k_{m, aa} \frac{S_{aa}}{K_s + S_{aa}} X_{aa} I_1$
7 Uptake of LCFA									Y_{fa}						$k_{m, fa} \frac{S_{fa}}{K_s + S_{fa}} X_{fa} I_2$
8 Uptake of Valerate										Y_{c4}					$k_{m, c4} \frac{S_{c4}}{K_s + S_{c4}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{pro}/S_{c4}} I_2$
9 Uptake of Butyrate										Y_{c4}					$k_{m, c4} \frac{S_{c4}}{K_s + S_{c4}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{pro}/S_{c4}} I_2$
10 Uptake of Propionate											Y_{pro}				$k_{m, pr} \frac{S_{pro}}{K_s + S_{pro}} X_{pro} I_2$
11 Uptake of Acetate												Y_{ac}			$k_{m, ac} \frac{S_{ac}}{K_s + S_{ac}} X_{ac} I_3$
12 Uptake of Hydrogen													Y_{h2}		$k_{m, h2} \frac{S_{h2}}{K_s + S_{h2}} X_{h2} I_1$
13 Decay of X_{su}			1				-1								$k_{dec, Xsu} X_{su}$
14 Decay of X_{aa}			1					-1							$k_{dec, Xaa} X_{aa}$
15 Decay of X_{fa}			1						-1						$k_{dec, Xfa} X_{fa}$
16 Decay of X_{c4}			1							-1					$k_{dec, Xc4} X_{c4}$
17 Decay of X_{pro}			1								-1				$k_{dec, Xpro} X_{pro}$
18 Decay of X_{ac}			1									-1			$k_{dec, Xac} X_{ac}$
19 Decay of X_{h2}			1										-1		$k_{dec, Xh2} X_{h2}$
															Inhibition factors (3.7): $I_1 = I_{pH} I_{NH_4}$ $I_2 = I_{pH} I_{NH_4} I_{h_2}$ $I_3 = I_{pH} I_{NH_4} I_{NH_3} X_{ac}$

Table B.2: Liquid phase yield coefficients (v_{ij}) and rate equations (ρ_i) for liquid–gas reactions.

Component j	Process ↓	i	8	9	10	Rate (ρ_i)
T8	H ₂ Transfer		S_{H_2}			$k_L a(S_{liq,H_2} - 16 K_{H,H_2} p_{gas,H_2})$
T9	CH ₄ Transfer			S_{CH_4}		$k_L a(S_{liq,CH_4} - 64 K_{H,CH_4} p_{gas,CH_4})$
T10	CO ₂ Transfer				S_{CO_2}	$k_L a(S_{liq,CO_2} - K_{H,CO_2} p_{gas,CO_2})$

Table B.3: Kinetic parameters for substrate inhibition model.

Process	μ_{max}	K_S	K_{SI}	K_{HI}	K_{H_2}	K_{CH_4}	K_{CO_2}	Substrate
Hydrolysis	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	Hydrolysis
Acidogenesis	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	Acidogenesis
Methanogenesis	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	Methanogenesis
Hydrogen production	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	Hydrogen production
Hydrogen consumption	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	Hydrogen consumption
CO ₂ production	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	CO ₂ production
CO ₂ consumption	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	CO ₂ consumption

EK II

Zaman [gün]	KOIhom. [mg/L]	KOIfiltr. [mg/L]	TKN [mg/L]	Q [m³/gün]
0	27930	26450	1550	0,004
1	28110	26400	1500	0,0040
2	29510	28063	1420	0,0019
3	27190	25043	1320	0,0052
4	27375	25621,5	1540	0,0077
6	27560	26200	1230	0,0098
7	25000	23787	1560	0,0121
8	20660	19090	1423	0,0171
9	28230	27430	1350	0,0161
10	25120	23520	1200	0,0000
16	18100	16694	1451	0,0078
17	18340	16740	1338	0,0020
20	28140	26540	1234	0,0054
21	17790	16190	1320	0,0134
22	18830	17230	1256	0,0190
23	27190	25590	1287	0,0036
24	27620	26020	1365	0,0023
27	27560	25960	1456	0,0078
28	26160	24560	1238	0,0171
29	27560	25960	1389	0,0000
30	24570	22970	1256	0,0000
31	27320	25720	1345	0,0062
34	24200	22600	1465	0,0053
35	21950	20350	1320	0,0109
36	21840	20240	1256	0,0229
37	22000	20400	1287	0,0152
38	22000	20400	1255	0,0244
41	22098	20498	1238	0,0226
42	15000	13060	1178	0,0159
43	14970	13550	1420	0,0144
44	22205	21235	1500	0,0107
45	20830	19230	1465	0,0297
46	25000	23400	1256	0,0000
48	22240	20640	1287	0,0060
49	22075	21142	1255	0,0210
50	19540	17940	1238	0,0000
51	22800	21860	1238	0,0235
53	25000	24000	1229	0,0176

55	23625	22805	1546	0,0000
56	24380	23585	1507	0,0121
58	22000	20900	1229	0,0090
59	19420	18030	1470	0,0011
62	23118	22383	1470	0,0168
63	23050	22205	1577	0,0153
64	17580	16420	1340	0,0145
65	20800	19895	1510	0,0190
66	21050	19775	1468	0,0117
69	21880	21160	1482	0,0196
70	21900	21010	1480	0,0220
71	17900	16800	1251	0,0233
72	20350	19305	1367	0,0302
76	21680	20673	1490	0,0250
77	21230	20057	1420	0,0358
78	18350	16605	1240	0,0288
79	20000	18400	1856	0,0405
80	77000	64650	2130	0,0267
83	76000	63890	2140	0,0318
84	73100	60710	2082	0,0275
89	70600	59450	2080	0,0308
90	73200	61180	2150	0,0330
91	73000	60433	2130	0,0356
92	71400	59147	2110	0,0337
93	49300	37300	2100	0,0330
94	57550	45650	2020	0,0228
95	55000	42880	1856	0,0401
97	55000	42880	1856	0,0519
99	54200	42830	2170	0,0176
100	34350	20180	2230	0,0247
104	57250	45940	2330	0,0246
105	52850	40730	2500	0,0555
106	48450	25230	3140	0,0660
108	76700	63900	2640	0,0230
111	72800	59330	2460	0,0171
112	72800	58450	2520	0,0329
113	73500	59580	2560	0,0406
114	71250	57300	2600	0,0206
115	72000	60760	2600	0,0406
118	71200	57270	2560	0,0191

119	71050	57250	2600	0,0093
120	71050	58010	2713	0,0145
121	67400	59690	2771	0,0640
122	73100	60300	2712	0,0272
125	58200	46600	2584	0,0302
128	65450	54710	2583	0,0145
133	69550	66350	2200	0,0048
135	32200	29530	1698	0,0202
139	29650	26490	1704	0,0211
140	32100	29450	1670	0,0046
142	30950	29810	1639	0,0353
147	28100	19600	2129	0,0141
148	27250	16900	2000	0,0472
149	62000	49880	3144	0,0350
150	61500	49830	3122	0,0405
153	69650	58880	3130	0,0224
155	62250	43540	3148	0,0037
156	64000	48900	3148	0,0312
157	64850	51190	3148	0,0367
160	64500	51040	3148	0,0199
161	62900	56700	3148	0,0537
162	62350	54850	3058	0,0348
163	66550	58670	3054	0,0247
167	61550	53670	3111	0,0022
168	61350	51400	3020	0,0008
169	56550	45150	3020	0,0050
170	54100	41980	2985	0,0048
171	53900	41780	2625	0,0023
175	36700	25690	2675	0,0034
176	37300	34120	2675	0,0000
177	43450	40270	2561	0,0245
181	39550	38380	2940	0,0021
189	36600	33460	2475	0,0041
191	34850	31710	2426	0,0174
195	39650	37710	2426	0,0082
196	36700	35700	2426	0,0115
197	34050	33340	2184	0,0128
198	31500	30600	2184	0,0078
199	42400	41400	2066	0,0208
202	30650	29240	2066	0,0143

203	35350	34350	2076	0,0118
204	33850	32810	2076	0,0098
205	30050	29075	1936	0,0136
206	37950	36920	1743	0,0153
209	33550	32460	1743	0,0137
210	36900	35900	1650	0,0198
211	29250	28650	1650	0,0344
212	33400	32400	1692	0,0422
213	26250	25070	1623	0,0262
216	24000	22440	1623	0,0175
217	28400	26460	1645	0,0066
218	36400	34550	1586	0,0134
219	27600	25950	1586	0,0236
220	31700	30700	1496	0,0170
223	26650	25500	1496	0,0178
224	46200	45200	2413	0,0032
225	41200	40980	2413	0,0119
226	40900	40400	2293	0,0014
227	37600	37230	2290	0,0040
230	30950	30710	2290	0,0274
231	77300	76800	2300	0,0180
232	75650	75250	2300	0,0270
233	62700	62200	2318	0,0595
234	53050	52260	2161	0,0347
237	64950	63370	2161	0,0473
240	54700	48940	1775	0,0613
244	66350	63000	1775	0,0180
245	52650	40530	1794	0,0070
246	54500	51170	1794	0,0497
247	53800	50510	1860	0,0622
248	55100	52100	1793	0,0171
251	49800	46700	1793	0,0135
252	52450	49450	1793	0,0027
253	47850	44500	1793	0,0177
254	51350	48350	1791	0,0415
255	52450	49250	1804	0,0414
258	55000	51770	1804	0,0003
259	55000	52000	1817	0,0540
260	56250	52900	1817	0,0405
261	58300	55300	1817	0,0738

262	57050	56870	2549	0,0206
265	51450	49170	2549	0,0537
266	58400	56120	2549	0,0825
267	56650	54370	2549	0,0401
268	54000	51720	1891	0,0304
274	65350	50330	1995	0,0052
280	57250	42230	1995	0,0239
281	58900	43880	1995	0,0588
282	82300	67280	1995	0,0104
287	71800	56780	1995	0,0247
288	81500	66480	1995	0,0604
289	79450	64430	1995	0,0229
290	81500	66480	1995	0,0082
293	80700	65680	1995	0,0033
294	80050	65030	1995	0,0051
295	78150	63130	1995	0,0027

EK III

```

function [p]=p_admlxp(T)
% set the biological parameters for model admlxp
% automatically generated by fox3edit
% Author: IWA, changed by Bernhard Wett
% Date: 28-Sep-2006 16:13:22

p=[...
0.1; %fSI_XC fraction SI from XC [-]
0.2; %dummy_fXI_XC - [-]
0.2; %fCH_XC fraction Xch from XC [-]
0.2; %fPR_XC fraction Xpr from XC [-]
0.3; %fLI_XC fraction Xli from XC [-]
0.05; %fXP_XC fraction Xp from XC [-]
0.0376/14; %N_Xc N content Xc [k mole N/kg COD]
0.06/14; %N_I Nitrogen content inerts [k mole
N/kg COD]
0.098/14; %N_aa N content proteins [k mole N/kg
COD]
0.03; %C_Xc C content Xc [k mole C/kg COD]
0.03; %C_SI C content SI [k mole C/kg COD]
0.0313; %C_Xch C content Xch [k mole C/kg COD]
0.03; %C_Xpr C content Xpr [k mole C/kg COD]
0.022; %C_Xli C content Xli [k mole C/ kg CC]
0.03; %C_XI C content XI [k mole C/ kg COD]
0.313; %dummy_C_su equal to C_Xch [-]
0.03; %dummy_Caa equal to C_Xpr [-]
0.95; %fFA_Xli fraction Sfa from Xli [-]
0.0217; %C_Sfa Carbon content Sfa [k mole C/k
COD]
0.19; %fH2_SU - [-]
0.13; %fBU_SU - [-]
0.27; %fPRO_SU - [-]
0.41; %dummy_fAC_SU residual to 1 [-]
0.08/14; %N_XB N content Biomass [k mole N/kg
CSB]
0.025; %C_Sbu C content Sbu [k mole C/kg COD]
0.0268; %C_Spro C content Spro [k mole C/kg
COD]
0.0313; %C_Sac C content Sac [k mole C/kg COD]
0.0313; %C_XB C content biomass [k mole C/kg
COD]
0.1; %Ysu Yield uptake sugars [-]
0.06; %fH2_AA - [-]
0.23; %fVA_AA - [-]
0.26; %fBU_AA - [-]
0.05; %fPRO_AA - [-]
0.4; %dummy_fAC_AA residual to 1 [-]
0.024; %C_Sva C content Sva [k mole C / kg
COD]
0.08; %Yaa Yield uptake amino acids [-]
0.3; %fH2_FA - [-]
0.06; %Yfa Yield uptake LCFA [-]
0.15; %fH2_VA - [-]
0.54; %fPRO_VA - [-]
0.2; %fH2_BU - [-]
0.06; %Yc4 Yield uptake of buterate and
valerate [-]

```

```

0.43;
0.04;
0.0156;
COD]
0.35;
0.06;
0.5;
5;
[1/d]
5;
[1/d]
5;
1e-4;
inorganic N [k mole N/m3]
50;
0.5;
substate [kg COD/m3]
5.5;
4;
80;
[1/d]
0.3;
amino acids [kg COD/ m3]
6;
0.4;
COD/m3]
5e-6;
[kg COD/m3]
20;
butyrate [1/d]
0.2;
butyrate [kg COD/m3]
1e-5;
[kg COD/m3]
8;
[1/d]
0.1;
COD/m3]
3.5e-6;
[kg COD/m3]
8;
0.15;
COD/m3]
0.0018;
[k mole N/m3]
7;
6;
35;
7e-6;
COD/m3]
6;
5;
0.02;
0.02;
0.02;
0.02;
0.02;

%fH2_PRO - [-]
%Ypro Yield uptake propionate [-]
%C_Sch4 C content Sch4 [k mole C/kg]

%Yac Yield uptake acetate [-]
%Yh2 Yield uptake hydrogen [-]
%kdis disintegration rate [1/d]
%khyd_ch Hydrolysis rate carbohydrates

%khyd_pr hydrolysis rate propionate

%khyd_li hydrolysis rate lipids [1/d]
%KS_IN half saturation coefficient

%km_su Uptake rate sugars [1/d]
%KS_su half saturation constant

%pHUL_a upper pH limit for p5..10 [-]
%pHLL_a lower pH limit for p5..10 [-]
%km_aa max. uptake rate amino acids

%KS_aa half saturation coefficient

%km_fa max. uptake rate Sfa [1/d]
%KS_fa half saturation coeff. Sfa [kg

%KI_H2_fa half sat. coeff. H2 for p7

%km_c4 max. uptake rate valerate and

%KS_c4 half. sat. coeff. valerate and

%KI_H2_c4 half. sat. coeff. H2 for p8,9

%km_pro max. uptake rate propionate

%KS_pro half sat. coeff. propionate [kg

%KI_H2_pro half sat. coeff. H2 in p10

%km_ac max. uptake rate acetate [1/d]
%KS_ac half sat. coeff. acetate [kg

%KI_NH3 half. sat. coeff. NH3 in p11

%pHUL_ac upper pH limit p11 [-]
%pHLL_ac lower pH limit for p11 [-]
%km_h2 max. uptake rate hydrogen [-]
%KS_h2 half sat. coeff. H2 for p12 [kg

%pHUL_h2 upper pH limit p12 [-]
%pHLL_h2 lower pH limit p12 [-]
%kdec_Xsu decay rate Xsu [1/d]
%kdec_Xaa decay rate Xaa [1/d]
%kdec_Xfa decay rate Xfa [1/d]
%kdec_Xc4 decay rate Xc4 [1/d]
%kdec_Xpro decay rate Xpro [1/d]

```