

7. HAVASIZ ARITMA SİSTEMLERİ

Havasız çürütme, çamur stabilizasyonunda kullanılan en eski prosestir. Günümüzde atıksu arıtımından çıkan konsantre çamurların stabilizasyonun yanısıra bazı endüstriyel atıksuların arıtımında da kullanılmaktadır. Havasız arıtıma prosesleri, yüksek miktarda organik kirlilik içeren atıksuların arıtımında oldukça geniş kullanım alanı bulmuştur. Kuvvetli atıkların arıtımında havalı arıtıma proseslerine kıyasla çok daha ekonomik olduğu belirlenen havasız arıtım prosesleri son yıllarda evsel atıksu arıtımında da kullanılmaktadır.

Havasız arıtma prosesleri organik maddelerin oksijensiz ortamda biyokimyasal olarak ayrıştırılması esasına dayanmaktadır. Arıtma esnasında oluşan biyogaz yaklaşık olarak %65-85 metan ve %15-35 karbondioksit karışımından oluşmaktadır. Havasız arıtma teknolojilerinin gelişimi 19. yüzyılın başlarına dayanmaktadır ve II. Dünya Savaşı sonrası enerji kaynaklarında yaşanan kriz nedeni ile hızlı bir gelişme yaşanmıştır (Alvarez, 2003).

Havasız çamur çürütücüler standart-hızlı ve yüksek-hızlı olmak üzere iki ana grupta toplanabilir. Standart-hızlı olanlarda reaktörde karışma ve ısıtma yoktur. Hidrolik bekletme süresi 30-60 gün olup hidrolik bekletme süresi çamur yaşına eşit veya çok yakındır. Yüksek-hızlı havasız reaktörlerde ise karışım ve ısıtma yapılır. Hidrolik bekletme süreleri 20 günün altında tutulur. Kuvvetli organik atıkların anaerobik olarak arıtıldığı yüksek hızlı reaktörlerde ise 1 günden az hidrolik kalış sürelerinde bile yüksek verimlerle karbonlu organik madde giderimi sağlanabilmektedir.

7.1. Havasız Arıtmaya Genel Bakış

Havasız arıtma sistemleri biyolojik ve fizikokimyasal arıtmalarda oluşan arıtma çamurlarının stabilizasyonunda uygulandığı gibi endüstriyel ve evsel nitelikli, askıda katı madde içeren veya içermeyen sıvı atıkların arıtımında da kullanılmaktadır.

Atıksu içerisindeki organik maddelerin havasız ortamda ayrışması en basit haliyle iki temel aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada (hidroliz ve asit fermentasyonu), organik maddelerin asit bakterileri tarafından organik asitlere, alkollere ve CO₂'ye dönüşümü gerçekleşmektedir. İkinci aşama (metan oluşumu) ise asit bakterilerinin parçalama reaksiyonları sonucunda oluşan ürünlerin, metanojenler tarafından metan, CO₂ ve suya dönüştürülmesini içermektedir.

Bu prosesler sonucu oluşan metan gazının kalorifik değeri yüksektir ve enerji kaynağı olarak kullanılabilir. Havasız arıtma esnasında yağlar, proteinler, karbonhidratlar, amino asitler ve organik asitler gibi kompleks veya monomer yapıda olan çeşitli organik maddeler parçalanabilmektedir. Bu farklı reaksiyonlar sonucunda oluşacak metan miktarları da farklılık göstermektedir. Örneğin; yağların ayrışması sonucunda yüksek metan yüzdesine sahip biyogaz elde edilebilirken, protein ve karbonhidratların parçalanmasında daha az miktarda biyogaz ve metan yüzdesi elde edilmektedir (UNIDO, 1992).

7.1.1 Havasız Arıtma Sistemlerinin Üstünlükleri

Havasız prosesler, ilk uygulamalarda ön arıtma ünitelerinden veya biyolojik arıtma proseslerinden oluşan, yüksek miktarda su (%95) ve organik madde ihtiva eden çamurların arıtılmasında kullanılmıştır. Bu proseslerde çamurun çürütülmesiyle stabilizasyon

sağlanarak çamur hacminde azalma ve patojen mikroorganizmaların giderilmesi sağlanabilmektedir.

Yüksek organik madde ($BOI_5 > 1000-1500$ mg/l) ve düşük katı madde içeren konsantre atıksuların arıtılmasında aerobik proseslerin uygulanmasının pahalı oluşu havasız proseslerin gelişmesine neden olmuştur (UNIDO, 1992). Havasız arıtma teknolojisinin faydaları ana başlıklarla Tablo 7.1’de verilmektedir.

Tablo 7.1 Havasız Biyoteknolojinin Olumlu Özellikleri (4)

Havasız ile havalı biyoteknolojiler karşılaştırıldığında havasız arıtmanın birçok üstün yönü olduğu görülmektedir. İlk olarak, havasız proseslerde biyolojik büyüme hızı aerobik sistemlere göre daha azdır. Havasız proseslerde organik maddenin sadece %5-15’i biyokütleye dönüşmektedir. Bu durum, arıtma sonrasında biyolojik çamur bertarafının aerobik sistemlere göre daha kolay ve düşük maliyetli olacağını göstermektedir.

Biyolojik proseslerde biyokütle sentezi için ortamda fosfor ve azot gibi temel besin maddeleri mutlaka bulunmalıdır. Endüstriyel atıksular her zaman bu maddeleri yeterli oranda ihtiva etmediklerinden biyolojik arıtma öncesi besin maddesi ilavesi gerekmektedir. Ancak havasız sistemlerde biyolojik büyüme hızının düşük olmasına bağlı olarak ilave besin maddesi ihtiyacı da daha az olmaktadır.

Havasız arıtma esnasında metan gazının oluşması sistemin diğer bir üstünlüğüdür. Metan elektrik veya ısı enerjisi üretimi için kullanılabilir enerji kaynağıdır ve enerji değeri standart şartlarda ($0^{\circ}C$, 760 mmHg basıncı) 35,8 kJ/l’tir. Havalı sistemlerin işletilmesi esnasındaki yüksek enerji ihtiyacına karşın, havasız sistemlerde hem enerji sarfiyatı daha az olmakta, hem de sistem kullanılabilir enerji kaynağı üretmektedir.

Havasız sistemler çok yüksek organik yüklemelerde çalıştırılabilmektedir. Buna karşın, havalı sistemlerde oksijen transferi sınırlı olduğundan yüksek organik yükler uygulanamamaktadır. Bu durumda, $KOİ$ değeri 5000 mg/l’ten büyük olan atıksuların arıtılmasında havasız sistemlerin kullanılması daha verimli arıtma sağlamaktadır (Rittmann ve McCarty, 2001).

7.1.2 Havasız Arıtma Sistemlerinin Kısıtları

Havasız arıtma biyoteknolojisinin genel olarak olumsuz özellikleri Tablo 7.2’de verilmektedir. Havasız arıtmanın kısıtlarının başında mikroorganizmaların büyüme hızlarının düşük olması gelmektedir. Havasız arıtma için önemli olan metanojenlerin çoğalma hızları, havalı arıtmadaki mikroorganizmalara göre yarı yarıya daha azdır. Buna bağlı olarak, havasız proseslerde hem başlangıçta sistemin dengeye gelme süresi uzun olmakta, hem de olumsuz çevre şartlarından dolayı sistemde biyokütle kaybı yaşanması durumunda sistemin tekrar eski haline gelmesi uzun sürmektedir.

Tablo 7.2 Anaerobik Biyoteknolojisinin Olumsuz Özellikleri (4).

Havasız sistemlerin diğer bir olumsuz tarafı atıksuda sülfat bileşiklerinin olması durumunda ortaya çıkmaktadır. Sülfatların indirgenmesi veya proteinlerin parçalanması sonucu ortaya çıkan H_2S hem toksik, hem de korozif niteliktedir. Ayrıca, gazdaki H_2S istenmeyen kötü kokulara neden olmaktadır. Biyogazın yakılması durumunda H_2S 'nin SO_2 'ye oksitlenmesi ile koku problemi azalmaktadır. Ancak, bu durumda da hava kirletici parametre olan SO_2 meydana gelmektedir. Bu nedenle, Havasız arıtmada H_2S oluşumu her zaman kontrol altında tutulmalıdır.

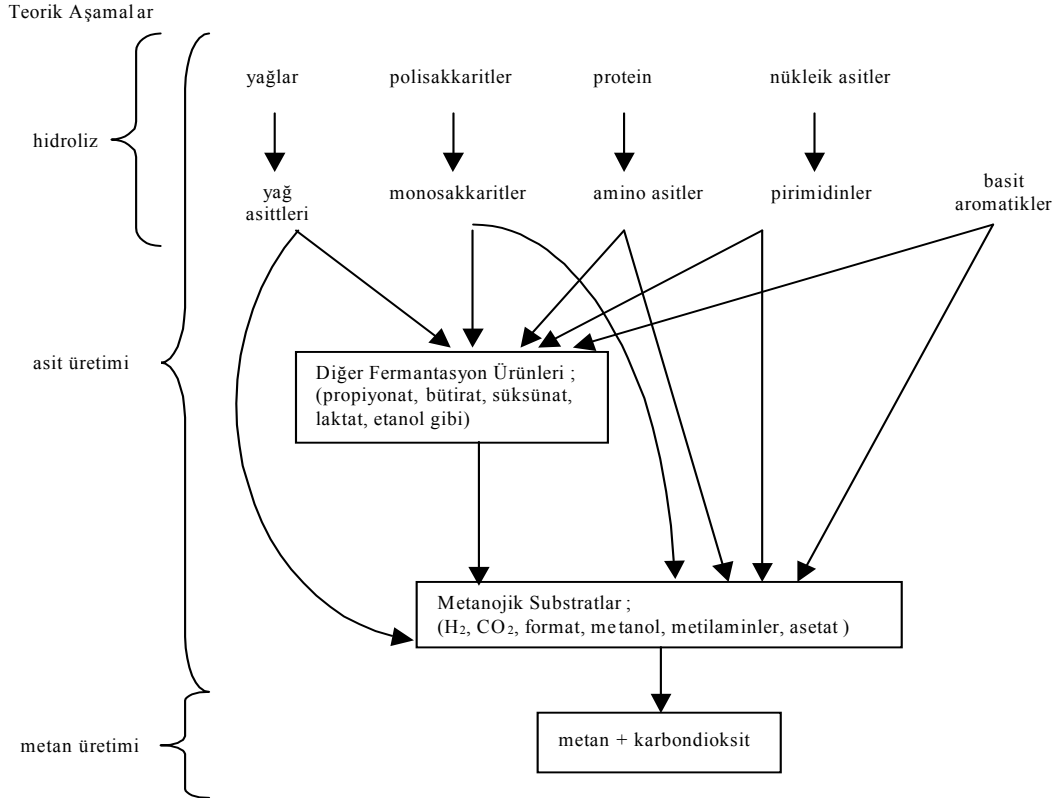
Anaerobik ayrışma esnasında ara ürün olarak organik asitlerin oluşması ortamın pH değerini sürekli düşürmektedir. Metan üreten bakterilerin yaşayabileceği pH aralığı 6,5 ile 8,0 olduğundan sistemde sürekli pH kontrolü yapılmalı ve tampon maddesi ilave edilmelidir. Havasız arıtmada bu ihtiyacın sağlanması havalı sistemlere göre hem daha hassas, hem de daha maliyetli olmaktadır.

Bunlara ek olarak, KOİ değeri 1000 mg/l’ten az olan seyreltik atıksuların havasız proseslerde arıtılması durumunda havalı sistemlere göre daha düşük arıtma verimi elde edilmektedir. Ancak, gelişmekte olan ülkelerde evsel atıksuların arıtılmasında havasız sistemler, istenilen çıkış standart değerleri elde edilememesine rağmen yukarıda belirtilen faydalar dolayısıyla kullanılmaktadır (Rittmann ve McCarty, 2001).

7.2. Havasız Arıtmanın Esasları

7.2.1 Mikrobiyolojik Prosesler

Havasız arıtma proseslerinde kompleks organik bileşiklerin metan gazına dönüştürülmesinde çeşitli tür ve özellikle mikroorganizma grupları yer almaktadır. Bu kompleks organiklerin havasız ayrıştırılması hidroliz, asit üretimi ve metan üretimi olmak üzere üç aşamada gerçekleşmektedir. Bu aşamalar Şekil 7.1’de gösterilmektedir.



Şekil 7.1 Anaerobik Proseslerdeki Karbon Dönüşümünün Şematik Gösterilmesi (6).

Birinci aşama olan hidroliz kademesinde, katı veya çözülmüş halde olan yağ, polisakkarit, protein ve nükleik asit gibi kompleks organik maddeler daha basit yapıya dönüştürülür. Hidroliz hızını etkileyen en önemli faktörler pH, sıcaklık ve çamur yaşıdır. Yağ, selüloz ve lignin gibi hidroliz hızı yavaş olan maddeler içeren atıksuların havasız arıtımında hidroliz kademesi hız sınırlayıcıdır.

Asit üretimi olan ikinci kademe ise asetojenik bakteriler birinci kademe hidroliz ürünlerini asetik, bütirik, izobütirik, valerik ve izovalerik asit gibi ikiden daha fazla karbonlu yağ asitlerine dönüştürürler. Kararlı şartlarda yağ asitleri konsantrasyonu oldukça düşük seviyelerdedir (100-300 mgHAc/l) (Öztürk, 1999). Kararlı olmayan şartlarda örneğin havasız reaktörün devreye alınması aşamasında uçucu asit konsantrasyonu 1000-1500 mg HAc/l'ye ulaşabilir.

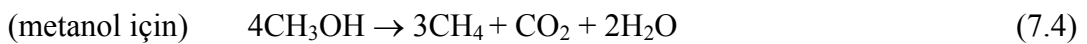
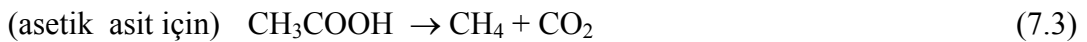
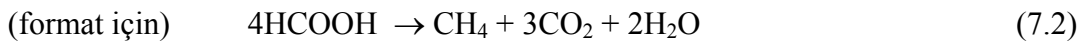
Üçüncü aşama olan metan üretimi kademesinde de diğer iki kademe oluşan ürünler metan üreten bakterilerce metan gazına dönüştürülür. Metan üretimi yavaş bir süreç olup havasız arıtmada hız sınırlayıcı safhadır. Metan, asetik asidin parçalanması ve/veya H₂ ile

CO₂'in sentezi sonucu üretilir. Oluşan metanın yaklaşık %30'u H₂ ve CO₂'den, %70'i ise asetik asidin parçalanmasından oluşmaktadır. Hidrojenden metan oluşumu, hidrojenin elektron vericisi ve karbondioksitin elektron alıcısı olarak kullanılması ile gerçekleşmektedir. Asetattan metan oluşumu ise, fermantasyon reaksiyonları sonucu asetatin metil grubundan metanın, karboksil grubundan da karbondioksitin oluşması ile gerçekleşmektedir. Bu kompleks ve birbirlerine etki eden prokaryotik organizmalar literatürde temel olarak asit bakterileri ve metanojenler olarak tanımlanmaktadır.

Kompleks organiklerin metan gazına dönüştürülmesi esnasında proseslerde organik asit ve hidrojen oluşum hızı metan oluşum hızına göre daha hızlıdır. Bunun sebebi, ilk aşamada gerçekleşen fermantasyon reaksiyonlarında oluşan serbest enerjinin metan oluşumundakinden daha fazla olmasıdır. Bu nedenle, metanojenlerin çoğalma hızları düşüktür ve proste hız kısıtlayıcıdır. Ancak, hidrolizi zor olan kompleks yapıdaki organikleri içeren atıksu veya çamurun ayrıştırılmasında hidroliz aşaması hız kısıtlayıcı aşama olmaktadır (Rittmann ve McCarty, 2001).

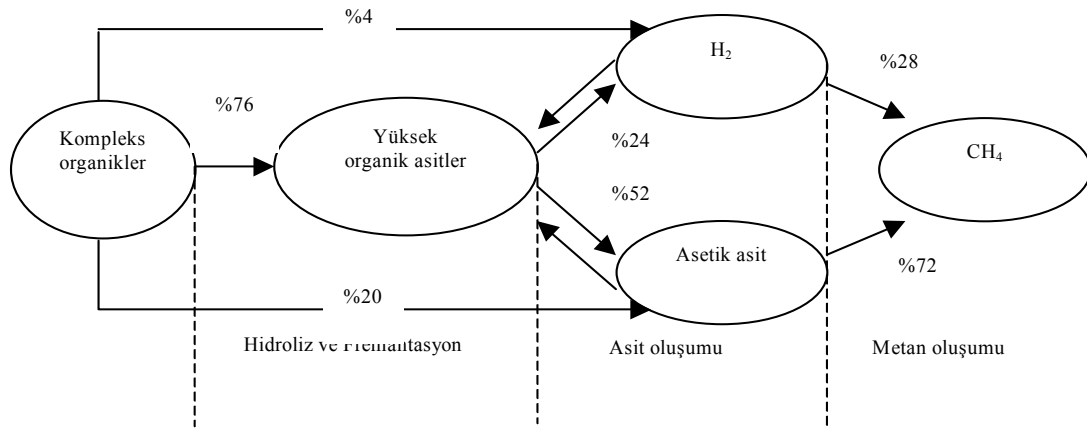
7.2.2 Mikrobiyolojik Yapı

Anaerobik bozunma prosesi süresince birbirleriyle etkileşim halinde olan mikroorganizmaların birinci grubu, organik polimer ve yağların, monosakkaritler ve amino asitler gibi daha basit ve temel yapılara hidrolizinden sorumludurlar. İkinci grup anaerobik bakteriler ise parçalanmış ürünleri organik asitlere dönüştürürler. Bu gruptaki mikroorganizmalar metanojik olmayan, fakültatif ve zorunlu anaerobik bakterilerdir. Bunlar literatürde “asitojenler” veya “asit üreticiler” olarak adlandırılırlar. Bu hidroliz ve fermantasyon bakterilerine *Clostridium spp.*, *Peptococcus anaerobus*, *Bifidobacterium spp.*, *Desulphovibrio spp.*, *Corynebacterium spp.*, *Lactobacillus*, *Actinomyces*, *Staphylococcus* ve *Escherichia coli* gibi örnekler verilebilir. Üçüncü grup mikroorganizmalar da temel olarak, hidrojen (H₂ + CO₂) ve asetik asitten, metan gazı ve CO₂ üretenlerdir. Diğer substrat kaynakları format, metanol ve metilaminlerdir. Bu mikroorganizmaların gerçekleştirdiği metan oluşum reaksiyonları aşağıda verilmektedir. Bu organizmalar anaerobiktirler ve “metanojenler (archaea)” veya “metan üreticiler” olarak adlandırılırlar. Bu organizmalarda, çubuksu olan *Methanobacterium* ve *Methanobacillus* ile küresel olan *Methanococcus* ve *Methanosarcina* proste hakim durumdadır.



Havasız arıtma prosesleri içerisinde birbirleriyle ilişki halinde olan tüm bu mikroorganizmalar arasındaki enerji akımı şematik olarak Şekil 7.2'de gösterilmektedir. Sistem stabilitesinin amaçlanan şekilde elde edilebilmesi için yukarıda ifade edilmiş olan hidroliz, fermantasyon ve metanojenler birbirleriyle dinamik dengede olmaları gereklidir. Bu stabilitenin sağlanabilmesi temel olarak, ortamda oksijenin ve inhibe edici

kimyasalların bulunmamasına ve gerekli çevre şartlarının sağlanmasına bağlıdır. (Tchobanoglous ve Burton, 1991).



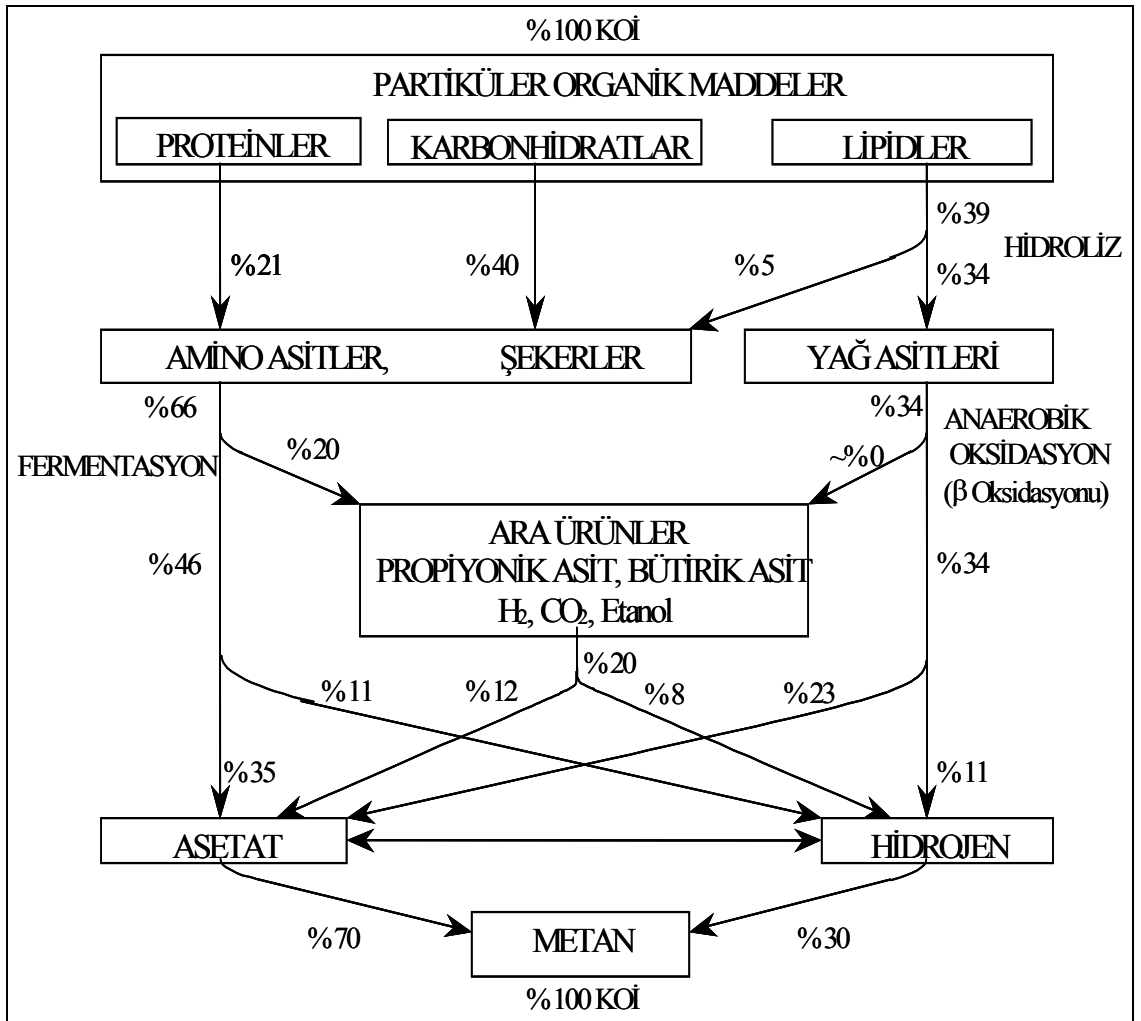
Şekil 7.2 Havasız Proseslerde Enerji Akımı (6)

7.2.3 Biyoreaksiyonlar

Havasız arıtma proseslerinde organik maddelerin parçalanması çok sayıda mikrobiyal populasyon ile gerçekleşmektedir. Bakteri türlerinin çok olması parçalanmadaki reaksiyon adımlarını da çeşitli ve kompleks hale getirmektedir. Parçalanma reaksiyonlarındaki adımların KOİ akım yüzdeleriyle gösterimi Şekil 7.3'te verilmektedir. Bu reaksiyonları sağlayan mikroorganizma populasyonlarının dağılımı substrat yapısına, proses süresince oluşan ara ürünlerin konsantrasyonlarına ve pH, sıcaklık, H₂ konsantrasyonu gibi çevresel şartlara bağlıdır. Biyoreaksiyon adımları şu şekilde tanımlanmaktadır:

- Polimerlerin monomerik organiklere hidrolizi hidrolitik mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilir. Bu türler çözülmüş veya çözünmemiş halde bulunan yüksek moleküler ağırlıklı organik bileşiklerin indirgenmesini sağlayan enzimlere sahiptirler ve ürettikleri enzim türüne göre sınıflandırılırlar. Ortamda şeker veya amino asit birikmesiyle inhibe olurlar.
- Monomerik organik substratlardan hidrojen veya format, CO₂, pirüvat, uçucu yağ asitleri, etanol ve laktik asit gibi diğer organik ürünlerin oluşması fermentasyon bakterileri tarafından gerçekleştirilir. Bu reaksiyonlar bakterilerin bünyelerinde meydana gelmektedir.
- İndirgenmiş bileşiklerin H₂, CO₂ ve asetata oksidasyonu hidrojen üreten asitojenler (OHPAs) tarafından gerçekleştirilir.
- Bikarbonatların asitojenik solunumu homoasitojenlerce (HA) olmaktadır. Ancak bu bakteriler hidrojen tükettikleri için metanojenler ile rekabete girerler.
- Ortamda sülfat veya nitrat olması durumunda alkoller, bütirik ve propiyonik asitler gibi indirgenmiş bileşiklerin CO₂ ve asetata oksidasyonu sülfat indirgeyen (SRB) ve nitrat indirgeyen (NRB) bakteriler tarafından gerçekleştirilir.
- SRB ve NRB'ler asetatin karbondioksite oksidasyonunu gerçekleştirirler.

- SRB ve NRB'ler hidrojenin oksidasyonunda da rol oynarlar.
- Asetik asidin metana dönüşümü metanojenler tarafından sağlanır. Bunlar asetik asidi kullanarak metan üreten arkeleridir (AMA) ve en önemlileri *Methanothrix* ile *Methanosarcina* dır. Her iki mikroorganizmanın çoğalma hızları düşüktür ve ikilenme süreleri yaklaşık olarak 24 saattir. Ayrıca bunların aktiviteleri ortamdaki hidrojenin varlığına bağlıdır.
- Karbondioksitten metan oluşumu hidrojen kullanan metanojenler (HMB) tarafından gerçekleştirilen metanojik solunum ile olur. Bunlar AMA'lara göre daha hızlı çoğalırlar ve ikilenme süreleri 4 ila 6 saat arasındadır (Alvarez, 2003).



Şekil 7.3 Kompleks Maddelerin Biyoreaksiyon Adımları (1)

Yukarıda ifade edilen biyoreaksiyonların serbest enerji değerleri Tablo 7.3'te verilmektedir.

Tablo 7.3 Bazı Anaerobik Biyoreaksiyonların Serbest Enerji Değerleri (1).

| | Reaksiyon | ΔG_0 , kJ |
|-------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| Oksidasyon Reaksiyonları | | |
| propiyonat → asetat | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- + 3\text{H}_2$ | +76,1 |
| bütirat → asetat | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$ | +48,1 |
| etanol → asetat | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$ | +9,6 |
| laktat → asetat | $\text{CHCHOHCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$ | -4,2 |
| laktat → propiyonat | $3\text{CHCHOHCOO}^- \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ | -165 |
| laktat → bütirat | $2\text{CHCHOHCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + 2\text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2$ | -56 |
| asetat → metan | $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{CH}_4$ | -31 |
| glikoz → asetat | $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{HCO}_3^- + 4\text{H}^+ + 4\text{H}_2$ | -206 |
| glikoz → etanol | $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{HCO}_3^- + 2\text{H}^+$ | -226 |
| glikoz → laktat | $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2\text{CHCHOHCOO}^- + 2\text{H}^+$ | -198 |
| glikoz → propiyonat | $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$ | -358 |
| Solunum Reaksiyonları | | |
| $\text{HCO}_3^- \rightarrow$ asetat | $\text{HCO}_3^- + 4\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 4\text{H}_2\text{O}$ | -104,6 |
| $\text{HCO}_3^- \rightarrow$ metan | $\text{HCO}_3^- + 4\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ | -135,6 |
| sulfat → sülfid | $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{S}$ | -151,9 -59,9 |
| nitrat → amonyak | $\text{NO}_3^- + 4\text{H}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + \text{NH}_4^+$ | -599,6 -511,4 |
| nitrat → azot gazı | $2\text{NO}_3^- + 5\text{H}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ | -1120,5 |

7.2.4 Mikroorganizmalar Arasındaki Karşılıklı İlişkiler

Havasız arıtmada 3 grup bakterinin ortak çalışması gerekmektedir. Asetat kullanan metanojenler fermantasyon bakterileri ile müşterek çalışarak asetik asit konsantrasyonunu ve pH değerini kontrol ederler. Asetat kullanan metanojenlerin çoğalma hızları fermantasyon bakterilerine göre daha yavaş olduğundan organik yükün artması durumunda asit üretimi istenilen düzeyde gerçekleşmediği halde, metan üretimi aynı hızda olmayabilir ve reaktörde aşırı asit birikimi ile karşılaşılabilir.

Gaz fazındaki H_2 konsantrasyonunun artması halinde hidrojen kullanan bakterilerce CO_2 ve H_2 'den CH_4 üretimi azalmaktadır. Organik madde ani olarak verildiğinde fermantasyon

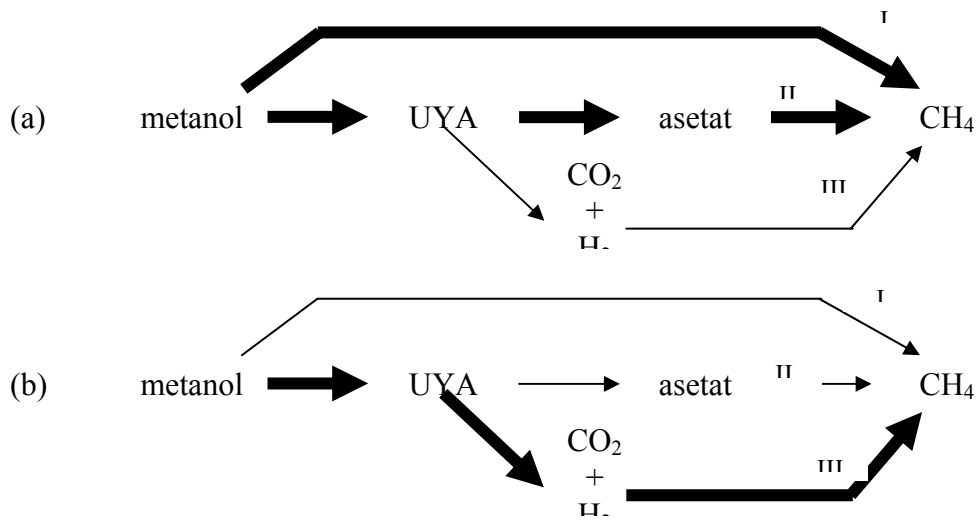
bakterileri bu şok yüke kısa sürede uyum göstererek asetik asit ve hidrojen gazı üretirler. Ancak, bu durum pH'yı düşürür ve metanojenlerin rol oynadığı reaksiyonların hızını yavaşlatarak ortamda H₂ birikmesine neden olur.

Kompleks organik maddelerin metana dönüştürülmesinde hidrojen üreten ve hidrojen kullanan mikroorganizmaların yine müşterek çalışması önemlidir. Buna göre, propiyonik asidin asetik asit ve hidrojene parçalanabilmesi için ortamdaki H₂'nin kısmi basıncının 10⁻⁴ atmosferi (100 mg/l) aşmaması gerekmektedir. Bu düşük basınç ortamında hidrojen kullanan metanojenler için gerekli enerji kısmi basıncın 1 atm olması haline göre önemli ölçüde azaltılmış olmakta ve sonuç olarak reaksiyon kolaylaşmaktadır. Diğer bir değişle birim hacim H₂'yi kullanmak için gerekli bakteri miktarı daha az olmaktadır. Bu nedenle, H₂ kullanan metan arkelerinin maksimum hızla faaliyeti için H₂ kısmi basıncının 10⁻⁴-10⁻⁶ atm aralığında tutulması büyük önem taşımaktadır (3).

Ortamda elektron vericisi olarak sülfatın bulunması durumunda, sülfat indirgeyen bakteriler aktif hale gelmektedir. Sülfatın sülfide indirgenmesi esnasında hidrojen kullanımı vardır. Bu durumda, sülfat indirgeyen bakteriler, metanojen ve homoasitojenlerle rekabete girerler. Ortamda H₂ konsantrasyonunun kısıtlı olması durumunda, rekabet halinde olan bu bakterilerin aktiviteleri, sülfatindirgeyenler>metanojenler>homoasitojenler şeklinde sıralanmaktadır ve procesteki biyolojik denge bozulmuş olur (7).

7.2.5 Metanojen Populasyonun pH ile Değişimi

Anaerobik arıtmada pH temel proses kontrol parametrelerindedir. Metanojenler pH değişimine hassastırlar ve buna bağlı olarak da, metan üretimindeki reaksiyonları değişiklik göstermektedir. Metan gazının hidrojen veya asetik asit kullanılarak meydana gelme yüzdeleri en ufak pH değişimi ile farklılık gösterir. Biyoreaksiyon adımlarındaki bu değişim Şekil 7.4'te verilmektedir. Burada pH'nın $\approx 7,0$ değeri ve pH'nın 5,0-6,0 aralığındaki değerleri için metanolün parçalanma reaksiyonlarındaki baskın adımlar gösterilmektedir.



Şekil 7.4 Metanolden Metan Üretimi (a) pH $\approx 7,0$ için, (b) pH=5,0-6,0 için (8)

Metanolden metan üretimi aşamalarında pH $\approx 7,0$ değeri için I. ve II. adımların baskın olduğu ve ortamda asetik asit birikiminin yaşanmadığı belirlenmiştir. Buna karşılık olarak,

pH=5,0-6,0 aralığında ise metan oluşumunda hidrojen kullanan metanojenlerin daha aktif olduğu görülmüş. Sonuç olarak, ortamda asetik asit birikmesi gözlenmiş ve bunun nedeninin düşük pH değerlerinde asetik asitten metan oluşumunu sağlayan metanojenlerin aktivitesinin düşmesi olduğu saptanmıştır. (8).

7.2.6 Biyogaz Üretimi

Havasız arıtma prosesinde son ürün olarak üretilen metanın KOİ eşdeğeri aşağıdaki bağıntı yardımı ile hesaplanabilir:



Denkleme göre standart şartlar altında (0°C, 1atm basınçta) 1 mol CH₄ 'ın (22.4 litre) oksidasyonu için 2 mol (64gr) O₂ gereklidir. Standart şartlarda giderilen 1 gr KOİ için 0.35 l CH₄ üretilir. Bu miktar, 35°C sıcaklık ve 1atm basınçta 0.395 l CH₄/gr KOİ_{gid} 'e tekabül etmektedir.

Mezofilik işletme şartlarında endüstriyel ölçekli havasız arıtma tesislerinde 0.2-0.5 m³ gaz/kg KOİ (giderilen) mertebesinde biyogaz oluşmaktadır. Biyogazın enerji değeri 6.5-8 kw-sa/m³ olup, %65-80 oranında metan içermektedir (Tablo 7.4). Yakma ekipmanında ortalama verim %80 alınarak, giderilen 1kg KOİ'nin enerji değeri:

0.3 x 0.80 x (6.5~8) ≈ 1.56-1.92 kw-h olarak bulunur.

Tablo 7.4 Çeşitli atıklardan üretilen biyogazların CH₄ içeriği ve enerji içerikleri

| Biyogaz tipi | CH ₄ % | Enerji içeriği kw-sa/m ³ |
|---------------------------------------------------|----------------------|----------------------------------------|
| Çamur çürütücü | 60-70 | 6-7 |
| Havasız endüstriyel atıksu arıtma tesisi gazı | 50-85 | 5.8.5 |
| Çiftlik atıklarının havasız arıtımından çıkan gaz | 55-75 | 5.5-7.5 |
| Çöp depolama sahası gazı | 35-55 | 3.5-5.5 |

Enerji dönüşüm verimi klasik içten yanmalı motorlarda %30, gaz türbinlerinde ise %50 civarındadır.

7.2.7 Havasız Arıtımda Alkalinite İhtiyacı

CO₂ kısmi basıncı ile ortamdaki karbonat konsantrasyonu arasında (7.8) daki ilişki vardır.

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = k_H \cdot P_{\text{CO}_2} \quad (7.8)$$

$$k_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{\text{H}_2\text{CO}_3} \quad (7.9)$$

$$[\text{H}^+] = \frac{k_1 k_H P_{\text{CO}_2}}{\text{HCO}_3^-} \quad (7.10)$$

T=35°C de:

$$\begin{aligned} \text{Iyonik güç (IG) = 0.2 için} \quad k_1 &= 10^{-6} \\ \text{IG = 0 için} \quad k_1 &= 0.48 \times 10^{-6} \\ k_H &= 0.0246 \text{ mol/l-atm} \\ [H^+] &= 12.8 \times 10^{-4} [P_{CO_2}/BAlk], \text{ IG} = 0.2 \\ [H^+] &= 6.2 \times 10^{-4} [P_{CO_2}/BAlk], \text{ IG} = 0.0 \end{aligned}$$

Toplam alkalinite bikarbonat alkalinitesi ve uçucu asit alkalinitesi arasında (7.10) da verilen bağıntı geçerlidir:

$$TA = B.Alk + (0.83)(0.85)TUA \quad (7.11)$$

Burada:

B.Alk : bikarbonat alkalinitesi, mgCaCO₃/l,
TUA : toplam uçucu asit alkalinitesi, mgHAc/l,
0.85 : pH=4 de titre edilen TUA'nin %85 ini
0.83 : CaCO₃(e.a)/HAc(e.a)=50/60
e.a : eşdeğer ağırlık

TUA alkalinitesi H₂CO₃'ün tamponlanmasında katkı sağlar, ancak iyonize olmamış uçucu asitlerin tamponlanmasında yetersiz kalır. Bu yüzden TUA alkalinitesinin tampon etkisi ihmal edilir. Bikarbonat alkalinitesi önem taşır. Bikarbonat alkalinitesi hesaplanırken asit titrasyonu pH = 4.0-4.2 yerine 5.8 de kesilir. Bu pH'da B.Alkalinitesinin %80'i, TUA alkalinitesinin ise çok küçük bir kısmı titre edilmiş olur.

Havasız reaktörlerde pH>6.2-6.5 ise belli miktarda rezerv alkalinite vardır. Rezerv alkalinite sadece B.Alkalinitesini yansıtır.

Havasız sistemlerde alkalinite ihtiyacını azaltmak üzere:

- Arıtılmış su geri devri,
- Üretilen biyogazın bünyesindeki CO₂' in alkali sıvı çözeltilerde (kireç, kostik) absorblandıktan sonra reaktör tabanından geri beslenmesi,
- Termofilik şartlarda işletme,
- Faz ayrımı,

gibi yöntemler uygulanır.

7.2.8 Sülfatın Havasız Arıtmaya Etkisi

Bazı endüstriyel atıksularda ve evsel atıksularda bulunan sülfat iyonları havasız arıtım sırasında sülfür iyonlarına dönüşür. Sülfür iyonlarının havasız arıtımı inhibe etmesi yanı sıra, arıtma ekipmanlarında korozyona ve kokuya yol açması sebebiyle sülfat içeren atıksuların havasız ayrıştırılması sırasında dikkatle izlenmelidir.

Havasız ayrışma sırasında ortamdaki sülfat iyonları sülfat indirgeyen bakterilerin (SRB) artmasına neden olur. Sülfat indirgeyen bakteriler metan indirgeyen bakterilerle aynı substrat için (H₂ ve asetat) yarışır. Sülfatın asetik asit kullanarak hidrojen ve sülfüre dönüşümü reaksiyonu(6):



Genel reaksiyon ise (7.8) deki gibi yazılabilir:



Sülfat indirgeyici bakteriler asetat dışında şekerler, alkoller, poliol, gliserol, amino asitler, fenolik bileşikler, propiyonik asit, peynir altı suyu, laktik asit, sitrik asit, ve evsel atıksu gibi substratları da kullanırlar (5,6,7,8).

Sülfat indirgenmesinden dolayı iki tür inhibisyon olur (4): 1) substrat için rekabetten dolayı, 2) Çözünmüş sülfür iyonlarının metanojenlerin hücre fonksiyonlarını etkilemelerinden dolayı olan inhibisyon.

Sıvı fazda ortam pH ına bağlı olarak H_2S , S^{-2} ve H^+ iyonları arasında bir denge vardır.



Nispeten asidik ortamda S ün büyük bölümü daha az toksik olan H_2S halindedir. Atıksudaki $KOI/SO_4 > 10$ ise oluşan sülfürün büyük bölümü H_2S formunda ve gaz fazda, $KOI/SO_4 < 10$ ise oluşan sülfürün büyük bölümü S^{-2} formunda ve sıvı fazda bulunur. Havasız arıtılmış su çıkışındaki S^{-2} ani oksijen ihtiyacına yol açacağından arıtılmış suyun yüzey sularına deşarjında dikkate alınmalıdır.

7.3 Havasız Arıtma Teknolojileri

Havasız reaktörler üst kısmı kapalı ve hava ile temas olmayacak şekilde inşa edilirler. Tank içerisinde karışım atıksuyun tabandan beslenmesi, oluşan biyogazın hareketi veya geri devri, mekanik karıştırıcılar ve çamur geri devri yoluyla sağlanmaktadır. Ayırışmanın daha hızlı ve tam olması için reaktör ısıtılır. Bunun için gerekli olan enerji, proses esnasında oluşan biyogazdan sağlanabilmektedir. Tüm reaktörlerde sıvı-katı-gaz fazlarının birbirlerinde ayrılması amaçlanmaktadır (2).

7.3.1 Havasız Reaktör Tipleri

Anaerobik reaktör tipleri; mikroorganizmaların askıda çoğaldığı reaktörler ve biyofilmlili reaktörler olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır.

7.3.1.1 Askıda Çoğalan Sistemler

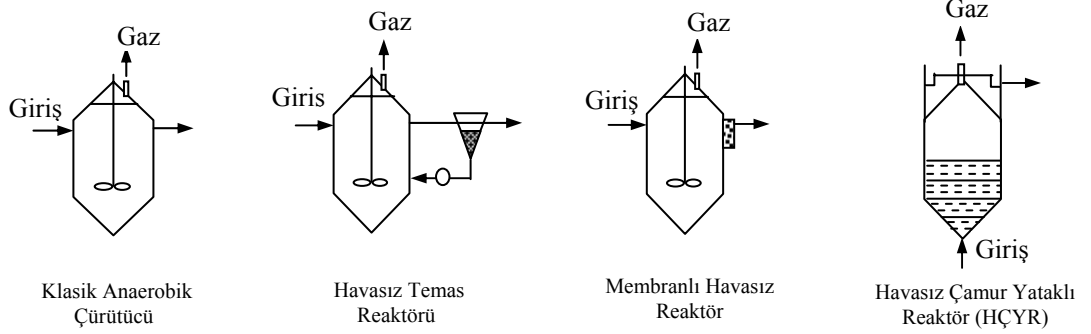
Askıda çoğalan sistemlerin başlıca uygulamaları:

- Klasik Havasız Çürütücüler
- Havasız Temas Reaktörleri
- Membranlı Havasız Reaktörler
- Havasız Çamur Yataklı Reaktörler'dir.

Bu sistemlerin reaktör tipleri Şekil 7.5'te verilmektedir.

Klasik anaerobik çürütücüler; tam karışımli ve geri devirsiz reaktörlerdir. Geri devirsiz olduklarından çamur yaşı hidrolik bekletme süresine eşittir. Yavaş çoğalan metan arkelerinin sistemden yıkanmaması için çamur yaşı en az 10 gün olmalıdır. Bu nedenle, 15-20 günlük hidrolik bekletme sürelerinde işletilirler ve buna bağlı olarakta, reaktör hacimleri

büyükür. Hem hacmin büyüklüğü, hem de çıkış suyundaki askıda katı madde konsantrasyonunun yüksekliğı bu sistemlerin en önemli mahzurlarındandır. Uygulamada, atıksuların arıtılmasından ziyade arıtma çamurlarının çürütülmesi için kullanılırlar.



Şekil 7.5 Askıda Çoğalan Reaktör Tipleri (3)

Havasız temas reaktörleri, klasik anaerobik çürütücülere çöktürme tankı ilavesi ile geliştirilmiştir. Çöktürme tankının olması, sisteme geri devir yapılabilmesini mümkün kıldığından daha uzun çamur yaşlarında işletilebilirler. Böylece, hidrolik bekleme süresi azaltılarak reaktör hacimleri küçültülmektedir (3). Bu sistemlerde yaşanan en önemli problem çamurun çöktürülmesidir. Çöktürme tankına çıkış suyu ile aktarılan biyokütle çöktürme esnasında da biyogaz oluşturmaya devam eder ve çöktürme istenilen etkinliğe ulaşamaz (5). Çöktürme verimini arttırmak için vakumlu gaz ayırıcı, termal şok veya plakalı çöktürücüler kullanılmaktadır.

Membranlı havasız reaktörlerde ana reaktör tam karışımli bir anaerobik reaktör olup katı madde ayrımı için çöktürme yerine ultrafiltrasyon birimi kullanılır. Membran üzerinde akarken suyu alınan biyokütle sisteme geri döndürülerek çamur yaşı istenilen seviyede tutulmaktadır. Genelde KOİ değeri 10000 mg/l'tnin üzerindeki konsantre ve debisi küçük endüstriyel atıksular için uygun sistemlerdir.

Havasız çamur yataklı reaktörlerde (HÇYR) arıtma, reaktörün alt kısmındaki granüler çamur yatağı ile bunun üst kesimindeki çamur örtüsünde gerçekleşir. Beslenen atığın organik madde muhtevasına bağılı olarak kuvvetli atıklarda çamur yatağı, seyreltik atıklarda ise çamur örtüsü arıtmada ağırlıklı rol oynamaktadır (3). Reaktöre atıksu tabandan, uygun yukarı akım hızında verilerek reaktörde çamur yatağının genişmesi sağlanır ve bunun sonucu olarak, granüler çamur ile atıksuyun teması artırılmış olur. Çamur yatağının genişmesi ile etkin çökelmenin birlikte sağlanabilmesi için gerekli akım hızı 0,5-3 m/saat'tir. Ancak, gerekli karışımın sağlanamadığı durumlarda bu değer 6,0 m/saat'e kadar artırılabilir (15). Yapılan araştırmalar sonucunda, granüler çamur oluşumunun 15 mg/l't Ca²⁺ ile artırılabilceğı ve 5-10 mg/l't Fe²⁺ ilavesi ile de filamentli bakterilerin oluşumunun engellenebileceğı bulunmuştur. Stabilesi sağlanmış reaktörün çamur yatağında 100-150 gr/l't konsantrasyonlarında çamur olabilmektedir. Bu da, yüksek organik yüklemelerde çalışmayı mümkün kılmaktadır. Pilot tesislerde yapılan çalışmalarda, 15-40 kg KOİ/m³-gün aralığıdaki yüklemelerde 3-8 saatlik bekleme süreleri ile etkin giderme verimlerinin sağlanabileceğı tespit edilmiştir.

HÇYR sisteminde anaerobik ayrışma atıksu çamur yatağından yukarı çıkarken gerçekleşir ve biyogaz üretimi olur. Oluşan biyogaz reaktörün sıvı-katı-gaz ayırıcı birimine ulaştığında ortamdan ayrılır. Bu esnada, yukarı ulaşan biyokütle de sıvı fazdan ayrılarak tekrar çamur yatağına döner ve çıkışta katı madde gözlenmez (14).

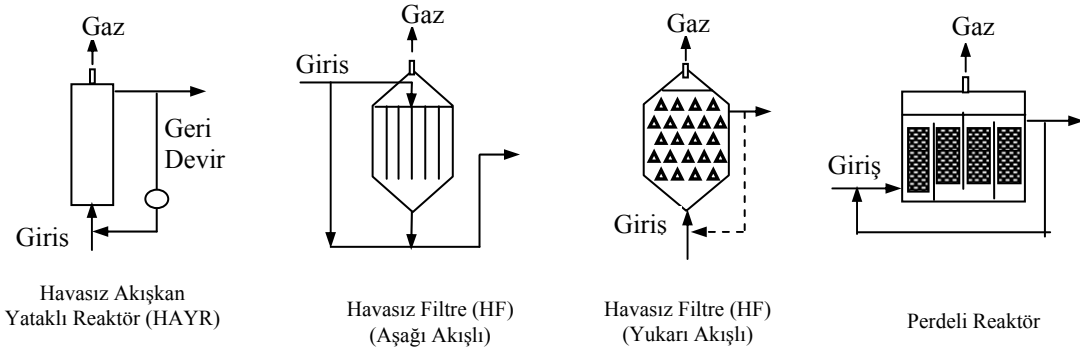
Reaktörün proses stabilitesi, çamur çökmesinde yaşanan problemlerden veya granüler çamurun aktivitesinin düşmesinden kolayca etkilenmektedir. Çamurun çökmesinde yaşanan problemler çamur yatağının homojenliğini bozar ve çamurun aşırı kabarak kaçmasına neden olur. Atıksu içerisindeki inorganik yapının artması ise granüler çamurun aktivitesinin düşmesine neden olabilmektedir. Ayrıca, giriş suyunda askıda katı madde ve yağ muhtevasının artması tıkanma, çamur yatağında kanallanma ve köpük oluşumu gibi işletme problemlerinin ortaya çıkmasına neden olmaktadır (15).

7.3.1.2 Biyofilm Sistemleri

Biyofilm sistemlerinin başlıca uygulamaları:

- Havasız Akışkan Yataklı Reaktörler (HAYR)
- Havasız Filtreler (HF)
- Havasız Döner Diskler
- Perdeli Reaktörler'dir.

Bu sistemlerin reaktör tipleri Şekil 7.6'da verilmektedir.



Şekil 7.6 Biyofilm Sistemlerinin Reaktör Tipleri (3)

Havasız akışkan yataklı reaktörlerde (HAYR) biyokütle akışkan haldeki, 0,1-0,6 mm çaplı kum, antrasit, aktif karbon gibi ince tanecikli yatak malzemesi üzerinde tutunur. Akışkan haldeki yatak malzemesinin üzerinde 30000 mg/l gibi yüksek konsantrasyonlarda biyokütle tutulabilmektedir. HAYR'ler 40-60 kg KOİ/m³-gün gibi yüksek organik yükler uygulanabilen ve hidrolik bekletme süresi 1,5-3 saate kadar indirilebilen sistemlerdir. Bunların en büyük mahzuru, yatağın akışkan tutulabilmesi için gerekli olan geri devirdeki terfi maliyetidir.

Havasız filtreler; içerisinde kırma taş veya plastik dolgu malzemesi bulunan reaktörlerdir. Yukarı veya aşağı akışlı olarak işletilebilirler. Dolgu malzemesi bakterilerin tutunması için yüzeyi artırır. Bununla birlikte, yapılan çalışmalar sonucunda, filtre içerisindeki mevcut biyokütlenin takriben %60'ının filtre malzemesinin boşluklarında olduğu ve arıtmanın büyük bir kısmının burada gerçekleştiği tespit edilmiştir. 100,000 mg/l konsantrasyonlarında biyokütle filtre içinde tutulabilmektedir. Çeşitli inhibitörler karşısında biyokütle kaybı sınırlı olup, sistemin yeni durumlara uyum sağlaması daha rahat

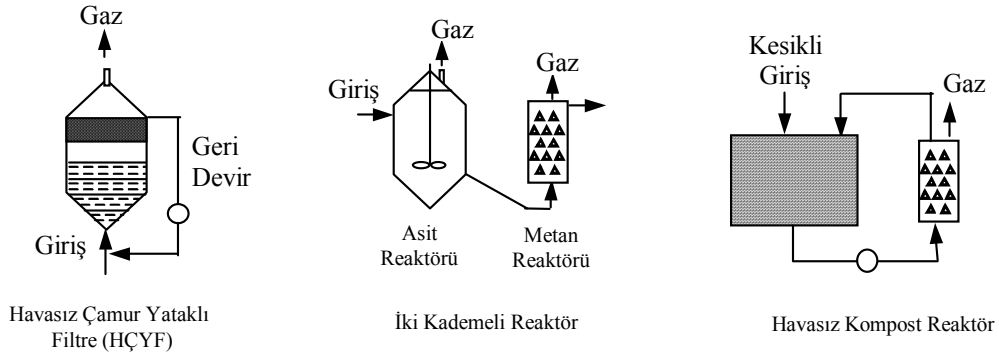
olabilmektedir. Buna karşılık olarak, biyofilm teşekkülünün zaman alması, yüksek oranda askıda katı madde ihtiva eden atıksularda tıkanma, kanallanma ve kısa devre ihtimalleri oluşu ve özellikle dolgu malzemesinin pahalı olması bu reaktörlerin önemli mahzurlarındandır (3).

7.3.1.3 Diğer Sistemler

Farklı olarak uygulanan diğer reaktör tiplerinin başlıcaları:

- Hibrid Filtreler
- İki Kademeli Reaktörler
- Havasız Kompost Reaktörleri'dir.

Bu uygulama tipleri Şekil 7.7'de verilmektedir.



Şekil 7.7 Uygulanan Diğer Reaktör Tipleri (3)

Hibrid filtreler; alt kısım havasız çamur yatağı üst kısım ise havasız filtre olarak teşkil edilir. Filtre kısmındaki dolgu malzemesi yüksekliği 2 m'den az olmayacak şekilde filtre kısmını toplam hacmin %50-70'ini kapsamalıdır. Bu reaktörlerde biyolojik arıtmanın büyük kısmı çamur yatağında gerçekleşir. Üst kısımdaki filtre yapısı sıvı ve katı fazlarının ayrımını sağlar ve biyokütle kaçışını engeller. Ancak son uygulamalarda dolgu malzemesi içinden geçen biyogazdan dolayı çökelmede istenilen etkinliğin sağlanamadığı saptanmıştır. Bu nedenle, dolgulu kısmın reaktör dışında ayrıca teşkilinin daha faydalı olacağı belirtilmiştir. Havasız çamur yataklı filtrenin 5-10 kgKOİ/m³-gün'lük organik yüklerde başarıyla çalışan birçok kurulu örneği bulunmaktadır.

İki kademeli reaktörlerde, asit ve metan üretimi ayrı reaktörlerde gerçekleştirilir. Faz ayrımının uygulanmasıyla havasız arıtmada organik yükün %50'ye yakın oranda artırılması mümkündür. Böyle bir uygulama ile toplam hacimde %30-40 oranında bir küçülme sağlanabilmektedir. Tam karışımli bir havasız tank veya derin havasız lagün asit reaktörü olarak kullanılabilir (3).

Havasız reaktörlerin, tek veya iki kademeli işletmelerine göre genel karşılaştırılması Tablo 7.5'de verilmektedir.

Tablo 7.5 Tek ve İki Kademeli İşletmenin Mukayesesi (3)

| | Tek Kademeli | İki Kademeli |
|--------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Üstünlükleri | <ul style="list-style-type: none"> o Daha az yatırım maliyeti o İşletme ve kontrol kolaylığı | <ul style="list-style-type: none"> o Daha hızlı işletmeye alma o Prosesin daha kararlı olması o Arıtma veriminin daha yüksek oluşu o Katı organik maddelerin daha iyi ayrışması o |
| Kısıtları | <ul style="list-style-type: none"> o Daha uzun sürede işletmeye alma o Daha kararsız proses o Organik yük değişimlerine daha hassas oluşu | <ul style="list-style-type: none"> o Daha yüksek yatırım maliyeti o Kontrolün daha zor oluşu o Dikkatli pH kontrolü gerekliliği |

7.3.2 Havasız Reaktörlerin Karşılaştırılması

Hacimsel organik yükü olabildiğince yükseltilmesi havasız reaktör hacminin küçültülmesi ve karşılaşılan problemlerin giderilmesi için geliştirilen havasız arıtma sistemlerinin organik yük ve KOİ giderme verimleri bakımından karşılaştırılmaları Tablo 7.6'da verilmektedir.

Tablo 7.6 Havasız Arıtma Sistemlerinin, Organik Yük ve Verim Bakımından Karşılaştırılması (3)

| Reaktör Tipi | Organik Yük (kg KOİ/m ³ -gün) | KOİ Giderme Verimi % |
|---------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------|
| Havasız Temas Reaktörü | 1-6 | 80-95 |
| Havasız Filtre | 1-18 | 80-95 |
| Havasız Akışkan Yataklı Reaktör | 1-60 | 80-90 |
| Havasız Çamur Yatklı Reaktör | 5-15 | 85-95 |
| Membranlı Havasız Reaktör | 1-30 | 85-95 |

Endüstriyel atıksuların arıtımı uygulamalarında yaygın olarak kullanılan havasız çamur yataklı reaktörlerde, havasız filtrelerde ve havasız akışkan yataklı reaktörlerde yaşanan en önemli işletme sorunları Tablo 7.7'de verilmektedir. Ayrıca, yaygın olarak kullanılan reaktörlerin genel avantajları ve kısıtları Tablo 7.8'de belirtilmektedir.

Tablo 7.7 HÇYR, HF ve HAYR Sistemlerinin Başlıca İşletme Sorunları (3)

| HÇYR | HF | HAYR |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>Yatak genişmesinin kontrol gücüğü</p> <p>Değişken giriş suyu özelliklerine bağlı proses stabilitesi sorunu</p> <p>Şok yüklerde biyokütle kaybı</p> <p>İnert katı madde birikimi</p> <p>Biyokütle yüzmesi</p> | <p>Giriş akımının üniform dağıtma zorluğu</p> <p>Yatakta tıkanma ve kanallanma riski</p> <p>Filtrenin periyodik olarak geri yıkanma gereği</p> <p>İnert katı madde birikimi</p> <p>Çıkışta AKM ayırma (çökeltme) ihtiyacı</p> | <p>Yatak genişmesini kontrol gücüğü</p> <p>Giriş akımını üniform dağıtma gücüğü</p> <p>Biyopartikül kaçışı</p> <p>Akışkanlaşma özelliklerinin değişkenliği</p> <p>Biyofilm kopması</p> <p>Vanalarda arıza</p> <p>Sürekli geri devir Gereği</p> |

7.4 İşletmeye Alma ve Proses Kontrolü

Havasız arıtma süreçlerinde birçok faktör arıtma verimini etkilemektedir. Bunlar; hidrolik bekletme süresi (HBS), çamur yaşı ve hacimsel organik yükleme (L_v) gibi yükleme faktörleri, sıcaklık, pH, besi maddesi, toksit maddeler gibi çevresel faktörler veya karıştırma ve atıksu özellikleri gibi işletme faktörleridir (16). Bunlara bağlı olarak, proses kontrolünün hassas ve zor oluşu, işletmeye alma süresinin uzun olaması anaerobik sistemlerin yaygın olarak kullanılmasını engellemektedir (3).

7.4.1 Çevre Şartları

7.4.1.1 İşletmeye Alma

Başarılı işletmeye alma aşaması ve uygun işletilme ile anaerobik sistemler mikrobiyal olarak dengeye gelir ve stabil verimler elde edilir. Bu dengenin kurulması öncelikle uygun aşının kullanılmasıyla olur. Daha sonra, işletmeye alma süresince organik asit oluşumunun ve pH'nın sürekli kontrolü gereklidir (5).

Düşük hızlı reaktörlerde ($L_v = 1-5 \text{ kgKOİ/m}^3\text{-gün}$) işletmeye alma süresi daha düşük biyokütle konsantrasyonlarında ve daha kısa sürelerde tamamlanır. Buna karşılık olarak, yüksek hızlı ($L_v = 5-25 \text{ kgKOİ/m}^3\text{-gün}$) havasız sistemler için daha yüksek reaktör biyokütle konsantrasyonlarına ihtiyaç vardır. İşletmeye alma süresini etkileyen başlıca faktörler Tablo 7.9'da verilmektedir. Organik madde miktarının biyokütle konsantrasyonuna oranı (F/M) $0,5-1 \text{ kgKOİ/kgUKM-gün}$ için düşük ve yüksek hızlı havasız reaktörlerde olması gerekli aktif biyokütle konsantrasyonları sırasıyla $2000-10000 \text{ mg/l}$ ve $10000-50000 \text{ mg/l}$ aralıklarında kalmalıdır. Düşük biyokütle sentezi (Y), aşı özellikleri ve biyokütle birikme verimine bağlı olarak yüksek hızlı havasız sistemlerde kararlı mikrobiyolojik denge haline ulaşılabilmesi için, 1-12 aylık süreler gereklidir. Termofilik reaktörlerde, Y değerleri daha da düşük olduğundan bu süre bir yıla ulaşmaktadır.

Tablo 7.8 Havasız Reaktörlerin Üstünlük ve Kısıtları (16)

| | Avantajları | Kısıtları |
|---------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Havasız Klasik Çürütücü | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Farklı atıksular için uygundur ✓ Yüksek askıda katı madde içeren atıksularda etkili olarak uygulanır ✓ Tam karışım ile homojen ortam kolaylıkla sağlanır ✓ Verim çamur stabilitesine bağlı değildir ✓ Özellikle biyolojik çamurda etkili arıtım sağlar | <ul style="list-style-type: none"> • Geniş reaktör hacmi gerekli • Parçalanamayan organik madde girişi ile çıkış kalitesi düşer • Aşırı biyokütle olması çıkış katitesini düşürür • Düşük çamur yaşmalarında stabilite ve verim çok düşer • Mekanik karıştırıcı gerekli |
| Havasız Temaslı Reaktörü | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Konsantre atıksular için uygundur ✓ Tam karışım ile homojen ortam kolaylıkla sağlanır ✓ Diğerlerine göre daha yüksek kaliteli çıkış suyu elde edilir ✓ Klasik havasız çürütücüye göre reaktör hacmi azdır ✓ Özellikle biyolojik çamurda etkili arıtım sağlar ✓ Proses kontrolü kolaylıkla yapılır | <ul style="list-style-type: none"> • Biyokütle stabilitesi etkin verim için kritiktir • Sistem mekanik olarak komplekstir • Düşük hidrolik bekleme sürelerinde stabilite sağlanamaz |
| Havasız çamur yataklı reaktör | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Yüksek biyokütle konsantrasyonları ve uzun çamur yaşları sağlanır ✓ Yüksek hacimsel organik yükleme yapılabildiğinden hacimleri çok daha azdır ✓ Yüksek kalitede çıkış sağlanır ✓ Mekanığı kolaydır ✓ Etkin karışmış sağlanır | <ul style="list-style-type: none"> • Verim granüler çamur oluşumuna bağlıdır • Atıksu askıda katı madde içerirse çok düşük yüklerde çalışılır • Deneyime bağlı olarak reaktör tipi değişir • Proses kontrolü tam sağlanamaz • Düşük hidrolik bekleme sürelerinde stabilite sağlanamaz |
| Havasız akışkan yataklı reaktör | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Yüksek biyokütle konsantrasyonları ve uzun çamur yaşları sağlanır ✓ Yüksek hacimsel organik yükleme yapılabildiğinden hacimleri çok daha azdır ✓ Çok iyi kütle transferi mevcuttur ✓ Yüksek kalitede çıkış sağlanır ✓ İnşa alanı ihtiyacı çok azdır ✓ Verim granüler çamur oluşumundan bağımsızdır ✓ Etkin karışım sağlanır ✓ Proses kontrollüdür | <ul style="list-style-type: none"> • Uzun başlangıç evresi gerekli • Çamur yatağının akışkanlaşması ve genleşmesi için yüksek enerji gereklidir • Mekaniksel olarak komplekstir • Dolgu malzemesi maliyeti vardır • Düşük hidrolik bekleme sürelerinde stabilite sağlanamaz |
| Havasız filtre | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Yüksek biyokütle konsantrasyonları ve uzun çamur yaşları sağlanır ✓ Yüksek hacimsel organik yükleme yapılabildiğinden hacimleri çok daha azdır ✓ Yüksek kalitede çıkış sağlanır ✓ Mekanığı kolaydır ✓ İnşa alanı ihtiyacı çok azdır ✓ Verim granüler çamur oluşumundan bağımsızdır ✓ Etkin karışım sağlanır | <ul style="list-style-type: none"> • Askıda katı madde birikimi verimi düşürür • Yüksek askıda katı madde içeren atıksular için uygun değildir • Proses kontrolü tam sağlanamaz • Dolgu malzemesi maliyeti vardır • Düşük hidrolik bekleme sürelerinde stabilite sağlanamaz |
| Hibrid filtre | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Yüksek biyokütle konsantrasyonları ve uzun çamur yaşları sağlanır ✓ Yüksek hacimsel organik yükleme yapılabildiğinden hacimleri çok daha azdır ✓ Yüksek kalitede çıkış sağlanır ✓ Mekanığı kolaydır ✓ İnşa alanı ihtiyacı çok azdır ✓ Verim granüler çamur oluşumuna az da olsa bağlıdır | <ul style="list-style-type: none"> • Askıda katı madde içeren atıksularda düşük yükler uygulanır • Proses kontrolü tam sağlanamaz • Düşük hidrolik bekleme sürelerinde stabilite sağlanamaz |

Tablo 7.9 İşletmeye Alma Süresini Etkileyen Faktörler (3)

| |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none">• Hedeflenen organik yük ve/veya biyokütle konsantrasyonu• Aşı çamurunun reaktörde kalan kısmının oranı• Biyokütle birikme verimi• Giren atığın biyokütle dönüşüm verimi |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Anaerobik sistemlerin işletmeye alınma devresinde karşılaşılan esas problem arıtılacak atıksuya uygun mikroorganizma topluluğunun yetiştirilememesidir. Uygun nitelikte aşı olması halinde süreler azalır. İstenilen özellikte aşı yok ise evsel atıksu arıtma tesisi çürütücülerinden veya İmhoff tankından alınan çamurla ve hayvan gübresi ile aşılama yapılabilir. Böyle durumlarda alıştırma devresi 2-3 ay sürebilir. Metanojenlerin çoğalma hızının düşük olması nedeniyle sistemin, arzu edilen organik yüklerde, kararlı işletme durumuna ulaşması 4-8 ay alabilir. Termofilik sistemlerde bu süre daha da uzamaktadır. Yeterli miktarda uygun aşı varsa anaerobik reaktörler 30-45 gün içinde kararlı işletme şartlarına ulaştırılabilir.

Yukarı akışlı havasız çamur yataklı reaktörlerde, granüle aşı kullanılmaması halinde 1-2 kgKOİ/m³-gün'lük organik yükü sistem alıştırılmaya başlanır. Reaktördeki toplam uçucu asit (TUA) konsantrasyonu 1500 mg/l't'i geçmeyecek şekilde organik yük kademeli olarak 20-30 gün sonra 5 kgKOİ/m³-gün'e çıkartılır. Yüksek biyolojik aktivitesi olan ağır granüler çamur elde edilebilmesi için organik yükün 5 kg/m³-gün'den fazla olması gerekmektedir. Normal şartlarda, atığın türüne de bağlı olmakla birlikte 40 gün sonunda bu yüke ulaşılabilir.

Anaerobik reaktörlerde işletmeye alma süresinin kısaltılabilmesi için bu dönemdeki biyokütle kaybının kontrol edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla, yüksek oranda geri devir uygulanabilir veya sistemi terkeden biyokütle, geçici olarak tesis edilen bir ultrafiltrasyon biriminde tutularak reaktöre geri döndürülebilir (3).

7.4.1.2 Optimum Çevre Şartları

Havasız arıtmayı gerçekleştiren mikroorganizma topluluğunun kapasitesinden en verimli şekilde yararlanabilmek için reaktörde optimum çevre şartlarının sağlanması gerekir. Anaerobik mikroorganizmalar için optimum çevre şartlarının genel değerlendirilmesi Tablo 7.10'da verilmektedir.

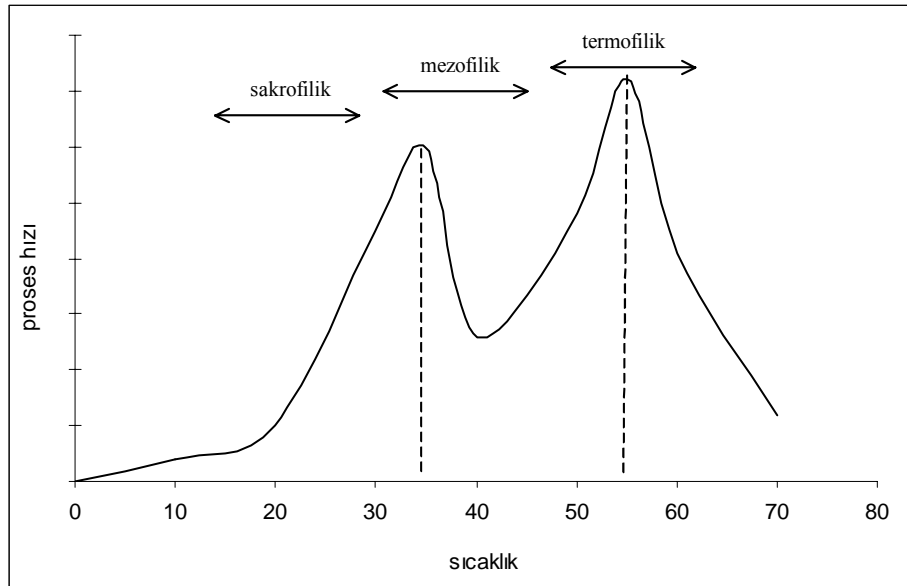
Sıcaklık faktörü anaerobik reaktörleri hem kinetik, hem de termodinamik açıdan etkiler. Anaerobik proseslerde, sıcaklık atışı ile biyokütlenin çoğalma hızının artması ve parçalanma reaksiyonlarının daha çabuk olması nedeniyle proses verimi sıcaklık ile artış göstermektedir. Şekil 7.8'de anaerobik parçalama proses hızının sıcaklık ile değişimi gösterilmektedir. Şekilde, sıcaklığın 35°C ve 55°C olduğu durumlarda pik noktaların verimin en yüksek değerde olduğu gözlenmektedir.

Termofilik sıcaklıklarda çalışmak biyolojik ayrışabilirliği yüksek olan atıksuların arıtımında problem ortaya çıkarabilmektedir. Sıcaklık artışı ile artan kinetik aktivite ve çoğalma hızı, asitojenlerin metanojenlerden daha hızlı asit üretmesine neden olur ve mikroorganizmalar arasındaki dengeyi bozarak ortamda asit birikmesine yol açabilir. (1).

Tablo 7.10 Anaerobik Mikroorganizmalar İçin Optimum Çevre Şartları (3).

| Parametre | Optimum Şatlar |
|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Arıtılan atığın bileşimi | Karbon, temel (N,P) ve iz elementler bakımından dengeli olmalı, O ₂ , NO ₃ , H ₂ O ₂ , SO ₄ gibi oksitleyici maddeler, toksit ve inhibitör elementler içermemeli |
| KOİ/N/P | 300/5/1 |
| PH | 6,5-8,2 |
| Sıcaklık | 25-40 (35-37) [°] C~50-60 (55) [°] C |
| Alkalinite | 1000-4000 (2000) mg/lt CaCO ₃ |
| TUA | <1000-1500 mg/lt (astetik asit olarak) |
| TUA/Alkalinite | <0,1 |

Yüksek sıcaklıklarda reaksiyonların daha hızlı gerçekleşmesi, uygulamada sıcaklık artışı ile HBS'lerin düşürülebilmesine imkan sağlamaktadır (16). Havasız çamur yataklı reaktörler için tasarım yükünün sıcaklıkla değişimi Tablo 7.11'de verilmektedir.



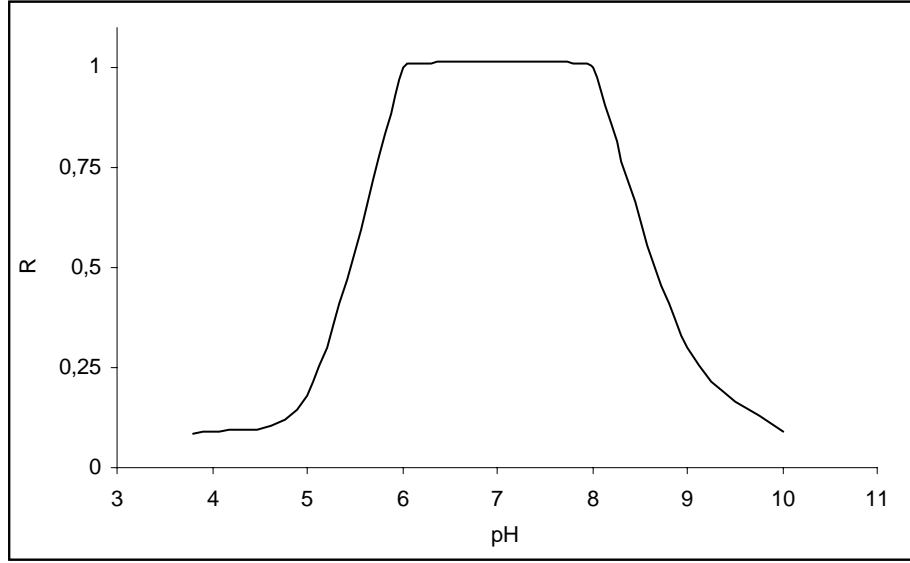
Şekil 7.8 Anaerobik Parçalanma Prosesi İçin Sıcaklık Aralıkları (1)

Tablo 7.11 Havasız Çamur Yataklı Sistemlerde Tasarım Yükünün Sıcaklıkla Değişimi (3)

| Sıcaklık °C | Tasarım Yüğü (kgKOİ/m ³ -gün) |
|----------------|---------------------------------------------|
| 40 | 15-25 |
| 30 | 10-15 |
| 20 | 5-10 |
| 15 | 2-5 |
| 10 | 1-3 |

Metanojenler için optimum pH aralığı 6,5-8,2 kabul edilir. $pH > 8$ için aktivitenin aniden düşmesi ortamdaki serbest amonyak miktarıyla ilgilidir. $pH < 5,5$ halinde ise hem metan, hem de asit bakterileri inhibisyona uğrarlar. Metanojenlerin reaktif aktivitelerinin (asetat kullanım hızlarının) pH ile değişimi Şekil 7.9’da verilmektedir. Havasız arıtmada, işletmeye alma ve aşırı yükleme devreleri dışında genellikle pH kontrolü gerekmez.

Havasız ayrışma esnasında reaktördeki pH, CO_2 ve alkalinite parametreleri birbirlerine bağlı parametrelerdir. Dolayısıyla bunlardan ikisinin bilinmesi diğerinin tahminini mümkün kılar (3).



Şekil 7.9 Metanojenleri Reaktif Aktivitelerinin (R) pH ile Değişimi (3)

Ortamda işletme esnasında TUA/Alkalinite oranı 0,1 değerini aşmamalıdır. Ortamın pH'sının düşmesi ve bunun sonucu olarak, alkalinitenin azalması durumunda sistemin alkalinitesinin ilave kimyasallar ile artırılması gereklidir. Yaygın olarak kullanılan kimyasallara örnek olarak $Ca(OH)_2$, $NaHCO_3$, Na_2CO_3 , $NaOH$, NH_3 veya NH_4HCO_3 verilebilir (5).

Tüm biyolojik sistemlerde olduğu gibi anaerobik proseslerde de biyokütle sentezi için ortamda besi maddeleri ve iz elementlerin mevcut olması gereklidir. Arıtılan atığın $KOİ/N/P$ bakımından dengeli olması çok önemlidir. Böyle bir denge yok ise üre, H_3PO_4 , amonyum fosfat gibi kimyasal maddeler ilave edilerek bu denge sağlanır. Alıştırma devresinde $KOİ/N/P$ oranı 300/5/1~500/5/1 arasında tutulmalıdır. Kararlı hale gelen sistemde ise 700/5/1 oranı uygulanabilir. Ayrıca, çamur yaşının çok uzun tutulduğu durumlarda bu oran uygun şekilde düşürülebilir.

Azot (N) ve fosfor (P) gibi makro nütrientlerin yanısıra Na, K, Mg, Fe, S, Ni, Co, Mo, Se ve W gibi iz elementleri de proses için gereklidir. Özellikle tüm çevre şartlarının optimum olduğu durumda etkin $KOİ$ giderimi ve düşük UA seviyeleri elde edilemezse, iz elementin eksikliği sözkonusu olabilir. Bu durumda, Fe, Co ve Ni gibi üç önemli iz elementi reaktöre, 0,1 mg/lt seviyesi elde edilecek miktarlarda, özel formüller halinde dozlanması gereklidir. Tablo 7.12’de anaerobik arıtma için gerekli besi maddeleri ve bunlara ait değerler verilmektedir.

Tablo 7.12 Anaerobik Arıtma İçin Nutrient İhtiyacı (5)

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

Havasız arıtmada kararlılığın sağlanabilmesi için ortamda kesinlikle serbest oksijen bulunmamalıdır. Oksijen kimyasal olarak bağlı olsa bile arıtma sürecini olumsuz olarak etkilemektedir. Bu nedenle, NO₃⁻, H₂O₂, SO₄²⁻, HS⁻ vb. maddeler havasız sistemlerin verimini olumsuz yönde etkiler.

Atıksu içerisinde aşırı miktarda sülfat olması durumunda, sülfat indirgeyen bakteriler baskın duruma gelir ve reaksiyon sonucunda ara ürün olarak H₂S ortaya çıkar. Ortaya çıkan H₂S'nin yüksek konsantrasyonları havasız arıtmada inhibisyon etkisi yapmaktadır.

Yüksek seviyede NH₄ veya protein ihtiva eden atıksularda NH₃ toksiditesi de önemli bir sorundur. Su ortamındaki serbest (iyonize olmamış) NH₃ yüzdesi pH ve sıcaklığa bağlıdır. Bu nedenle, amonyak inhibisyonunda sıcaklık ve pH gibi ortam şartları inhibisyon derecesini etkilemektedir.

Mikroorganizmaların faaliyetlerini yavaşlatan veya durduran zararlı maddelerin, daha sonraki safhalarında olduğu gibi, alıştırma evresinde de dikkatli kontrolü gerekir. Bu tür zararlı maddelerin anaerobik ayrışma sürecini ileri derecede yavaşlatan konsantrasyonları Tablo 7.13'te verilmektedir. Zehirli ve zararlı maddelerin etkisinin giderilmesi için kaynağında kontrol, seyreltme veya mikroorganizmalara yeterli alışma sürelerinin sağlanması gereklidir (3).

Tablo 7.13 Zararlı Maddelerin Anaerobik Ayrışma Sürecini Engelleyen Konsantrasyonları (3)

| Madde | Zararlı Konsantrasyon Seviyesi (mg/l) |
|--------------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| NH ₄ , NH ₃ | 1500-2000 (pH>7,5 halinde) |
| Çözünmüş H ₂ S, HS ⁻ , S ²⁻ | 100-150 |
| Na | 4000-6000 |
| K | 3000-5000 |
| Ca ²⁺ | 3000-5000 |
| CN ⁻ | 0,5-1 |
| Alkil benzen sülfonat | 500-700 |

7.4.2 Havasız Süreçlerin İzlenmesi ve Kontrolü

Havasız ayrışmanın istenilen düzeyde olabilmesi için arıtma sisteminin sürekli izlenmesi ve kararsızlıklara karşı gerekli tedbirlerin zamanında alınması gerekir. Etkili bir işletme ve izleme sonucu, yüksek verimli arıtmanın sağlanması, metana dönüşüm oranının yüksek olması ve olabildiğince az arıtma çamuru oluşması gibi yararlı sonuçlar elde edilir (3).

7.4.2.1 Proses Kontrolü

Proses kontrolünün amacı arıtma sistemindeki düzensizliklerin mümkün olan en erken sürede tespit etmektir. Havasız arıtmada proses kontrolü bakımından dikkatle izlenmesi gereken parametreler Tablo 7.14'de verilmektedir. Prosesin izlenmesi amacıyla, bu parametrelere ilaveten özellikle çamur yaşı ve atık kompozisyonun da kontrolü gereklidir.

Tablo 7.14 Havasız Arıtma Proses Kontrolü İçin İzlenmesi Gereken Parametreler (1)

| Sıvı Fazda | Gaz Fazında |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| UA pH Alkalinite L _v KOİ Sıvı seviyesi Çözünmüş H ₂ | Gaz üretim hızı Metan veya CO ₂ üretim hızı Biyogazdaki CO ₂ yüzdesi Biyogazdaki H ₂ yüzdesi |

Kararlılığını kaybeden bir anaerobik reaktörde dengesizlik ilk önce sistemdeki TUA konsantrasyonunun artması sonucu pH'da ani bir düşüş ile kendini gösterir. pH'daki düşüşten bir süre sonra alkalinite de ani azalma gözlenir. Bu esnada gaz üretiminin yavaşlaması nedeniyle gaz debisinde azalma ve gazdaki metan yüzdesinde düşüş olur. Bunların sonucu olarak reaktör çıkışındaki KOİ konsantrasyonu yükselir ve sistemin verimi düşer (3).

7.4.2.2 Prosesteeki Kararsızlıklar

Havasız sistemlerde prosesteeki kararsızlığa sebep olan faktörler başlıca iki ana kısımdan oluşur. Bunlardan, ekipman arızaları, sıcaklıktaki ani değişim, organik yükteki ani artış ve atığın bileşimindeki değişiklikler kısa süreli kararsızlıklar, atıksu içerisindeki zararlı

maddeler, arıtılan atıksuyun veya reaktörün pH'sındaki ani düşüş veya alışma evresindeki mikroorganizma çoğalma hızının yavaş oluşu gibi değişiklikler de uzun süreli kararsızlıklar olarak ifade edilir.

Proses stabilitesi kaybolan bir anaerobik reaktörün tekrar kararlı hale gelmesi için öncelikle pH 7 civarına getirilir. Kararsızlığa neden olan sebepler belirlenir ve uygun tedbirler uygulanır. Sistem kararlı duruma gelinceye kadar pH dikkatlice izlenir. Kararsızlık sonucu düşen pH değerini uygun seviyeye yükseltmek için çeşitli çözümlerden biri kireç ilavesidir. Kireç, reaktörde pH'nın 6,5'den daha düşük olması durumunda uygulanmalıdır. Aksi takdirde, kireç suda çözünmez ve ilave edilen kireç CaCO₃ olarak sistemde çökelir sonuçta hiçbir yararı olmaz. Kireç kullanımının diğer bir mahzuru, kalsiyumun ortamdaki fosforu kalsiyum orta fosfat halinde kendine bağlamasıdır. Bunun sonucunda, ortamda besi maddesi eksikliği yaşanır. Bu sakıncalarından dolayı özellikle endüstriyel atıksu arıtma tesislerinde kireç ile pH kontrolü , pH çok düşmediği sürece yapılmaz. Bunun yerine genellikle NaOH ve NaHCO₃ birlikte kullanılır. Ancak bu durumda da Na konsantrasyonunun aşırı değerlere ulaşmamasına dikkat edilmelidir. Na konsantrasyonunda problem yaşanması durumunda NaHCO₃ yerine KHCO₃ veya NH₄HCO₃ kullanılır.

Bazı kararsızlık durumlarında reaktörde pH'nın artırılmasına ve organik yükün azaltılmasına rağmen sistemde uçucu asit konsantrasyonu düşmeyebilir. Bu durum, uçucu asidin propiyonik asit ağırlıklı olduğunu göstermektedir. Bu durumda, reaktör iyice seyreltilmiş atık veya yangın suyu (temiz su) ile yıkanır. Uçucu asit konsantrasyonu normal seviyeye geldikten sonra organik yükleme kademeli olarak arttırılır.

Gaz debisindeki düşme ve CH₄ yüzdesindeki azalma havasız reaktörlerde kararsız durumun iyi bir göstergesidir. İyi işletilen reaktörlerde metan yüzdesi %70'in üzerindedir. Bu değer %65'in altında ise sistem dengesi bozulmuş demektir (3).

Havasız sistemlerde kararsızlığa neden olabilecek bazı durumlar ve bunun sonucu oluşabilecek problemler ve etkileri Tablo 7.15'de verilmektedir.

Tablo 7.15 Anaerobik Reaktörlerdeki Kararsızlıklar ve Tahmini Sonuçları (1)

| Kararsızlıklar | Oluşabilecek Problemler | Sonuçları |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Besleme debisinin artması | Mikroorganizma yıkanması Metanojenlerin bekletme süresinin azalmasından etkilenmesi | Metan yüzdesinin düşmesi pH'nın düşmesi Alkalinitenin düşmesi Gaz üretim hızının azalması |
| Yükleme artışı Toksik madde varlığı Sıcaklık salınımları Oksijen varlığı | Öncelikle metanojenler etkilenir UA birikmesi | UA konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak pH düşmesi Asetik asit haricindeki uçucu asitlerin birikmesi |

7.5 Temel Proses Kinetiği

7.5.1 Mikrobiyal Reaksiyon Kinetiği

Biyolojik sistemlerde reaksiyonlar mikroorganizmalarca gerçekleştirildiğinden reaktör kinetiği mikrobiyal aktiviteye bağlıdır. Bu nedenle, proses davranışlarının tahmininde mikrobiyal büyüme, substrat kullanımı ve ürün oluşumu iyi bilinmelidir.

Biyokütle Çoğalma Hızı:

Ortamda mikroorganizmalar için enerji, karbon kaynağı ve elektron alıcısı gereksinimlerinin tam olması durumunda biyokütle çoğalma hızı (Alvarez, 2003)

$$\frac{dX}{dt} = \mu \cdot X \quad (7.15)$$

eşitliğince ifade edilmektedir.

Burada,

X = biyokütle konsantrasyonu (mgUAKM/l)

μ = biyokütle özgül çoğalma hız sabiti (gün^{-1})'dir.

Substrat Kullanım Hızı:

Substrat kullanım hızı, biyokütle konsantrasyonuna bağlı olarak, birinci derece kinetik ile aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir (Horan, 1990).

$$\frac{dS}{dt} = q \cdot X \quad (7.16)$$

Burada,

q = substrat kullanım hızı sabiti (gün^{-1})'dir.

Substrat kullanımı ile biyokütle çoğalması arasındaki ilişki

$$Y = \frac{dX/dt}{dS/dt} \quad (7.17)$$

şeklinde verilmektedir. Burada,

Y = biyokütle dönüşüm oranı (mgUAKM/mgKOİ)'dir.

Denklem (3.1), (3.2) ve (3.3)'e bağlı olarak

$$Y = \frac{\mu}{q} \quad (7.18)$$

olmaktadır.

Biyokütle Ölüm Hızı:

Biyokütle ölüm kinetiği biyokütle konsantrasyonuna bağlı olarak

$$\frac{dX}{dt} = b.X \quad (7.19)$$

şeklinde ifade edilmektedir.

Burada,

b = biyokütle içsel solunum hızı (gün^{-1})

Net Biyokütle Değişimi:

Net biyokütle değişimi çoğalma hızı ile ölüm hızı toplanarak belirlenir ve aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmektedir (1).

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_{net} = Y\left(\frac{dS}{dt}\right) - b.X \quad (7.20)$$

7.5.2 Mikroorganizma Çoğalma Kinetiği

Anaerobik proseslerde substrat kompleks yapıda olduğundan ve buna bağlı olarak, çeşitli mikroorganizma türleri görev yaptığından çoğalma kinetiği farklı şekillerde ifade edilmektedir (1).

Monod İfadesi:

Mikroorganizma çoğalma hızı zamanla hız kısıtlayıcı olan substrat konsantrasyonuna bağlı olarak ifade edilmektedir. Eşitlik

$$\mu = \mu_{maks} \frac{S}{K_s + S} \quad (7.21)$$

şeklinde verilmektedir.

Burada,

μ_{maks} = mikroorganizmaların maksimum çoğalma hız sabiti (gün^{-1})

S = substrat konsantrasyonu (mg KOİ/l)

K_s = yarı doyumluk sabiti ($\text{KOİ/KOİ}_{\text{hücre}}$)'dir.

Denklem (3.7) substratın kısıtlayıcı olmadığı durumda ($S \gg K_s$)

$$\mu = \mu_{maks} \quad (7.22)$$

ve substratın kısıtlayıcı olduğu durumda ise ($S \ll K_s$)

$$\mu = \mu_{maks} \frac{S}{K_s} \quad (7.23)$$

olmaktadır.

Contois İfadesi:

Mikrobiyal populasyon yoğunluğunu belirleyen kütle transferinin büyüme hızı üzerine etkisini yansıtan mikroorganizma çoğalma hızı,

$$\mu = \mu_{maks} \frac{S}{K.X + S} \quad (7.24)$$

eşitliği ile ifade edilmektedir.

Burada,

K = kinetik sabit'tir.

Chen ve Hashimoto İfadesi:

Giriş substrat konsantrasyonunun etkisinin Contois ifadesine ilavesi ile geliştirilmiştir:

$$\mu = \mu_{maks} \frac{S}{K.S_0 + (1 - K)S_0} \quad (7.25)$$

olarak ifade edilmektedir.

Burada,

S_0 = giriş substrat konsantrasyonu (mgKOl/l)'dir.

Çoklu Substrat Kullanım İfadesi:

Ortamda iki farklı substratın olması durumunda iki ayrı substrat kısıtlayıcı denklem tanımlanmıştır ve ifade

$$\mu = \mu_{maks} \frac{S_1}{K_{S1} \cdot S_1} \times \frac{S_2}{K_{S2} \cdot S_2} \quad (7.26)$$

şeklinde verilmektedir.

7.5.3 Kinetik ve Stokiyometrik Sabitler

Proseslerin tam olarak matematiksel ifadelerinin yazılabilmesi için kinetik ve stokiyometrik sabitlerin değerleri belirlenmelidir. Bu amaçla yapılan çalışmalar sonucunda bazı organik maddelere ait sabitler belirlenmiştir (1).

Hidroliz aşamasının birinci derece reaksiyon ifadesindeki denklem sabitinin (K) literatürdeki değerleri, farklı organik maddeler için Tablo 7.16'da verilmektedir. Monomerlerin fermantasyonunda amino asit ve şeker substratları için yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen fermantasyon sabitleri ise Tablo 7.17'de verilmektedir.

Tablo 7.16 Hidroliz Sabiti Değerleri (1)

| | |
|-----------------|--------------------------|
| Organik Madde | K (gün ⁻¹) |
| Karbonhidratlar | 0,5-2 |
| Yağlar | 0,1-0,7 |
| Proteinler | 0,25-0,8 |

Tablo 7.17 Fermantasyonun Kinetik ve Stokiyometrik Sabitleri (1)

| | |
|-----------------------------------|----------|
| Sabitler | Değerler |
| μ_{maks} (gün ⁻¹) | 3-9 |
| q_{maks} (grKOİ/grKOİ-gün) | 24-120 |
| K_S (mg/l) | 300-1400 |
| Y (grUAKM/grKOİ) | 0,1-0,06 |
| b (gün ⁻¹) | 0,02-0,3 |

Hidrojen üreten asitojenler için uzun zincirli yağ asitlerinin veya uçucu yağ asitlerinin kullanılması durumuna göre sabitler Tablo 7.18’de verilmektedir. Metanojenler için ise stokiyometrik ve kinetik sabitler metan üretiminde hidrojenin veya asetatin kullanılmasına göre değişik değerler almaktadır. Bu değerler Tablo 7.19’da verilmektedir.

Tablo 7.18 Asitojenler İçin Kinetik ve Stokiyometrik Sabitler (1)

| | | |
|-----------------------------------|----------------------------|--------------------|
| Sabitler | Kısa Zincirli Yağ Asitleri | Uçucu Yağ Asitleri |
| μ_{maks} (gün ⁻¹) | 0,1-0,5 | 0,3-1,3 |
| q_{maks} (grKOİ/grKOİ-gün) | 2-20 | 5-20 |
| K_S (mg/l) | 100-4000 | 100-4000 |
| Y (grUAKM/grKOİ) | 0,04-0,1 | 0,02-0,07 |
| b (gün ⁻¹) | 0,01 | 0,01-0,04 |

Tablo 7.19 Metanojenler İçin Kinetik ve Stokiyometrik Sabitler (Alvarez, 2003)

| | | |
|-----------------------------------|--------------------|----------------------|
| Sabitler | Asetat Kullananlar | Hidrojen Kullananlar |
| μ_{maks} (gün ⁻¹) | 0,1-0,4 | 1-4 |
| q_{maks} (grKOİ/grKOİ-gün) | 2-7 | 25-35 |
| K_S (mg/l) | 50-600 | 0,01-0,1 |
| Y (grUAKM/grKOİ) | 0,02-0,05 | 0,01-0,04 |
| b (gün ⁻¹) | 0,02-0,04 | |

7.6. Evsel Atıksuların Havasız Arıtımı

Yakın zamana kadar havasız arıtma proseslerinin 20°C’nin altındaki sıcaklıklar ve seyreltik atıksular için uygun olmadığı düşünülmekteydi. Günümüzde geliştirilen reaktör tipleri ile düşük sıcaklıktaki ve seyreltik atıksuların havasız olarak arıtımı yüksek hidrolik yüklemelerde ve çok iyi karışım sağlanarak mümkün olmaktadır. Evsel ve diğer seyreltik atıksuların havasız arıtımı ile ilgili literatür verileri Tablo 7.20 de verilmiştir.

Tablo 7.20 Evsel ve seyreltik atıksuların havasız arıtımı literatür verileri (2)

| KOİ _{giriş} mg/l | AKM _{giriş} mg/l | Sıcaklık °C | HBS saat | KOİ _{çıkış} mg/l | AKM _{çıkış} mg/l | KOİ giderimi % | Reaktör tipi |
|------------------------------|------------------------------|----------------|-------------|------------------------------|------------------------------|-------------------|-----------------|
| 150-530 | 140 | | | 96-285 | 43 | 44 | HF |
| 197 | 83 | 13-27 | | | 17 | 44 | HF |
| 77-1170 | 118 | 20-35 | 24 | 55-121 | 32 | 73 | HF |
| 473 | | 37 | 2.4-38 | 145-364 | | 18-52 | HÇYR |
| 104-1106 | 78 | 17-25 | 6.4 | 74-225 | 50 | 47 | HÇYR |
| 46-187 | 16 | 22-29 | 1.7-5.0 | 43-114 | 27 | 37 | HÇYR |
| 204-1253 | | 12-16 | 24 | 79-304 | | 78 | HÇYR |
| 117-1100 | | 7-20 | 12 | 35-299 | | 67 | HÇYR |
| 435 | 61 | 16 | 24 | 173 | 21 | 60 | HF |
| 328 | 72 | 29 | 24 | 110 | 10 | 66 | HF |
| 322-950 | | 20 | | | | 60-89 | HÇYR |
| 100-900 | | 20 | 8-48 | | | 65-80 | HÇYR |
| 170-320 | | 20 | 8 | | | 68-92 | HÇYR |
| 140-220 | | 20 | 2-1 | | | 57-84 | HÇYR |
| 215 | | 20 | 2 | | | 77 | HÇYR |
| 119-205 | | 20 | 8-24 | | | 68-72 | HÇYR |
| 250-572 | | 25-33 | 5 | | | 71 | HF |
| 500 | | 20 | 24-45 | 75-110 | | 78-90 | HF |
| 200 | | | | 80 | | 60 | HF |
| 200-900 | <300 | 8-20 | | | | 50-85 | HÇYR |
| 500-700 | | 12-18 | 7-12 | | | 40-60 | HÇYR |
| 32-780 | | 5-28 | 6-24 | 65-114 | 50 | 67-78 | HÇYR |

HF: havasız filtre, HÇYR: havasız çamur yataklı reaktör, HBS: hidrolik bekletme süresi

Havasız arıtma sistemleri, uzun süre atıksu beslemesi ve ısıtma yapılmadan bekletildiğinde hiçbir koku problemi olmaz ve mikroorganizmaların yeniden aktif hale gelmesi çok kısa sürede gerçekleşir. Bu yüzden mevsimlik atıksu oluşumu söz konusu olan turistik tesislerin atıksularının arıtımı için çok uygundur. Ancak evsel atıksuların KOİ'ı düşük olduğundan oluşan biyogaz ekonomik olarak değerlendirilemez.

Evsel atıksuların havasız arıtımında HF ve HÇYR'ler yaygın olarak kullanılır. BOİ 200-300 mg/l olan evsel atıksuların 20°C nin üzerinde arıtıldığı HÇYR leri için önerilen tasarım değerleri Tablo 7.21'de verilmiştir.

Evsel atıksuların havasız arıtımı sırasında oluşan çamurun fazlası reaktörden çekilerek susuzlaştırıldıktan sonra gübre olarak kullanılır. Havasız ayrışma sırasında atıksudaki azot ve fosfor önemli ölçüde giderilmediğinden arıtılmış su kontrollü olarak sulamada kullanılabilir.

Tablo 7.21 Evsel atıksuların HÇYR lerinde arıtımı için önerilen tasarım değerleri (3).

| Parametre | Değer |
|----------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| Hidrolik bekletme süresi | ort. debide>8-10 saat pik debide>4 saat |
| Çamur yaşı | 30-50 gün |
| Çamur yükü F/M | 0.3-1.0 kgKOİ/kgUKM-gün (çamur yatağı hacmi için) |
| Hacimsel organik yük, L_v | 1-3kgKOİ/m ³ -gün |
| %BOİ ₅ (KOİ) giderimi | 75-85(74-78) |
| Debi dağıtım noktaları | Min.1/3.7-4 m ² taban alanı |
| Yukarı akış hızı ($u=Q/A$) | 0.5m/sa-ort; 1.2m/sa-pik |
| Çamur üretimi | 0.15-0.25kgTKM*/m ³ debi |
| Biyogaz üretimi | 0.1m ³ biyogaz (%75 CH ₄)≈1.4kw-sa enerji |
| N,P giderimi | %5-10 |

*TKM : toplam katı madde (biyokütle+girişteki AKM)

KAYNAKLAR

- (1) Alvarez, M.J., 2003. Biomethanization of The Organic Fraction Of Municipal Solid Wastes, pp. 1-43, Iwa Publishing, London.
- (2) UNIDO, 1992. Anaerobic Treatment, *How to Staff Manufacturing Industries*, File:z18, Austria.
- (3) Öztürk, İ., 1999. Anaerobik Biyoteknoloji ve Atık Arıtımındaki Uygulamaları, s. 11-46, Su Vakfı Yayınları, İstanbul.
- (4) Speece, R.E., 1996. Anaerobic Biotechnology For Industrial Wastewaters, pp. 3, 6, 36, Archae Press, USA.
- (5) Rittmann, B.E. and McCarty, P.L., 2001. Environmental Biotechnology: Principles and Applications, pp. 570-596, McGraw-Hill, Inc., New York.
- (6) Tchobanoglous, G. and Burton, F.L., 1991. Wastewater Engineering, pp. 423-425, McGraw-Hill, Singapore.
- (7) Weijma, J., Gubbels, F., HulshoffPol, L.W., Stams, A.J. M., Lens, P. and Lettinga, G., 2002. Competition For H₂ Between Sulfate Reducers, Methanogens and Homoacetogens In A Gas-Lift Reactor, *Water Science and Technology*, 45, 10, 75-80.
- (8) Bhatti, Z.I., Furukawa, K. and Fujita, M., 1996. Feasibility Of Methanolic Waste Treatment In UASB Reactors, *Wat. Res.*, 30, 11, 2559-2568.
- (9) Olthof M., Kelly W.R., Oleszkiewicz J., Weinreb H.G., 1985. Development of anaerobic treatment process for wastewater containing high sulfates, Proc. of 40th Ind. Waste Conf. Purdue Univ. 871-877.
- (10) Anderson G.K., McKeown K.J., Donnely T., 1984. The application of anaerobic packed-bed reactors to industrial wastewater treatment. *Water Pollution Control.*, 491-496.
- (11) O'Flaherty V., Lens P., Leahy B., and Colleran E., 1998. Long term competition between sulfate reducing and methane-producing bacteria during full-scale anaerobic treatment of citric acid production wastewater. *Wat. Res.* 32/3, 815-825.
- (12) O'Flaherty V., and Colleran E., 1999. Effect of sulfate addition on volatile fatty acid and ethanol degradation in anaerobic hybrid reactor. I: process disturbance and remediation. *Bioresource Technology.* 68,101-107.
- (13) Anderson G.K., Donnely T., McKeown K.J., 1982. The application of anaerobic packed-bed reactors to industrial wastewater treatment. Proc. of 37th Ind. Waste Conf. Purdue Univ. 651-659.
- (14) Eckenfelder, W.W., 1989. Industrial Water Pollution Control, pp. 247, McGraw-Hill, Inc., Singapore.

- (15) Annachatre, A.P., 1996. Anaerobic Treatment Of Industrial Wastewaters, *Resources, Conservation and Recycling*, 16, 161-166.
- (16) Grady, C.P.L., Daigger, G.T. and Lim, H.C., 1999. Biological Wastewater Treatment, pp. 619, 626, 630, Marcel Dekker, Inc., New York.
- (17) Horan, M.J., 1990. Biological Wastewater Treatment Systems Theory and Operation, pp. 168, John Wiley&Sons, England.
- (18) Metcalf & Eddy, 1999. Wastewater Engineering, Treatment Disposal Reuse. McGraw-Hill International Editions.