



HARRAN ÜNİVERSİTESİ MÜHENDİSLİK DERGİSİ

HARRAN UNIVERSITY JOURNAL of ENGINEERING

e-ISSN: 2528-8733 (ONLINE)

URL: <http://dergipark.gov.tr/humder>

Kağıt Endüstrisi Atıksularının Biyolojik Arıtılabilirliği, Biyogaz Üretimi ve Çoklu Reaktör Sistemleri ile Süreç Optimizasyonu

Process Optimization with Multiple Reactor Systems Of Paper Industry Wastewater's Biological Treatability and Biogas Production

Yazar(lar) (Author(s)): Dilan TOPRAK¹, Güzel YILMAZ², Tülay YILMAZ³, Kerem GÜLPINAR⁴, Yakup ÇAKMAK⁵, Amine YÜCEL⁶, Deniz UÇAR⁷

¹ ORCID ID: 0000-0003-3879-4064

² ORCID ID: 0000-0001-5239-226X

³ ORCID ID: 0000-0003-2416-9890

⁴ ORCID ID: 0000-0002-7904-9485

⁵ ORCID ID: 0000-0002-6037-5117

⁶ ORCID ID: 0000-0002-7571-3078

⁷ ORCID ID: 0000-0002-0536-6250

Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz (To cite to this article): Toprak D., Yılmaz G., Yılmaz T., Gülpınar K., Çakmak Y., Yücel A., Uçar D., "Kağıt Endüstrisi Atıksularının Biyolojik Arıtılabilirliği, Biyogaz Üretimi ve Çoklu Reaktör Sistemleri ile Süreç Optimizasyonu", *Harran Üniversitesi Mühendislik Dergisi*, 4(3): 29-37, (2019).

Erişim linki (To link to this article): <http://dergipark.gov.tr/humder/archive>



Kağıt Endüstrisi Atıksularının Biyolojik Arıtılabilirliği, Biyogaz Üretimi ve Çoklu Reaktör Sistemleri ile Süreç Optimizasyonu

Dilan Toprak*¹, Güzel Yılmaz², Tülay Yılmaz³, Kerem Gülpınar⁴, Yakup Çakmak⁵, Amine Yücel⁶, Deniz Uçar⁷

¹Harran Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 63300, Haliliye/ŞANLIURFA

Öz

Kağıt üretimi sırasında selüloz, katkı ve dolgu maddelerinin yanı sıra süspansiyon oluşturma, kağıt liflerinin birbirleriyle bağ kurması ve buhar formunda enerjinin taşınması için çokça su kullanılmaktadır. Oluşan atıksuyun sebep olduğu çevre kirliliğini önlemek içinse çeşitli artım metotları kullanılarak içeriğindeki kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve askıda katı madde (AKM) gibi kirleticilerden arındırılır. Bu çalışmada kağıt endüstrisi atıksuyunun anaerobik olarak arıtılıp biyometan eldesi amaçlanmıştır. İlk etapta atıksuyun biyolojik olarak parçalanabilirliği kurulan aerobik/anoksik sıralı reaktör sistemi ile test edilmiştir. Sıralı reaktör sisteminin 48 saat sonrasındaki KOİ değerinin giriş değeriyle kıyaslandığı durumda kullanılan atıksuyun %96 oranında biyolojik parçalanabilir olduğu belirlenmiştir. Ardından kağıt endüstrisi atıksuyunu 5X10 matrisinde toplamda 50 reaktörün kullanıldığı ve farklı KOİ konsantrasyonlarının verildiği aynı koşullarda (sıcaklık, pH, alkalinite, aşı vb.) oluşan biyogaz ve biyometan hacmi hesaplanmıştır. Teorik olarak 1 gram KOİ için 0.39 L metan gazı üretimi mümkündür. 2 kontrol grubu ve 8 farklı KOİ konsantrasyonu 5 paralel reaktör ile yapılan aktivite testinde en yüksek KOİ değeri 3270 mg/L ve en düşük KOİ değeri 408,7 mg/L olacak şekilde reaktörlere verilmiştir. Sonuç olarak sırasıyla biyogaz hacmi 371,2 mL±16,6 mL ve biyometan hacmi 180,6mL±2,5 mL elde edilmiştir. Çalışma sırasında 2 kontrol grubu ve 8 farklı KOİ konsantrasyonunun anaerobik sistemdeki etkisi çoklu reaktör sisteminde aynı anda test edilmiştir. Bu çalışmada, biyolojik arıtılabilirliği test edilen kağıt endüstrisi atıksuyunun çoklu reaktör sistemleri kullanılarak biyogaz ve biyometan üretim süreci izlenmiştir.

Makale Bilgisi

Başvuru: 16/04/2019

Düzeltilme: 06/08/2019

Kabul: 06/09/2019

Anahtar Kelimeler

Kağıt Endüstrisi,
Biyolojik Arıtım,
Biyogaz Üretimi,
Çoklu Reaktör Sistemleri

Keywords

Paper industry,
Biological treatment,
Biogas production,
Multiple reactor systems

Process Optimization with Multiple Reactor Systems Of Paper Industry Wastewater's Biological Treatability and Biogas Production

Abstract

In addition to cellulose, additives and fillers during paper production, water is used to form suspension, to bond paper fibers and to transport energy in vapor form. The water is contaminated after this process and the process emerges as wastewater. Various treatment methods are used to remove pollutants such as COD, SS in wastewater to prevent environmental pollution. In this study, paper industry wastewater is treated with anaerobic method and aimed to obtain biomethane which is one of the renewable energy sources. So, first of all the biodegradability of the wastewater was tested with an aerobic/anoxic sequential reactor system installed in the laboratory. In the case that the COD value of the 48 hour sequel reactor system is compared with the input value, it is determined that the wastewater used is 96% biodegradable. Then, the volume of the biogas and biomethane of the paper industry wastewater was calculated with 5X10 matrix and totally 50 reactors in the same conditions (temperature, pH, alkalinity, vaccine, etc.) and different COD concentrations. In theory, it is possible to produce 0.39L methane gas for 1 gram COD. 2 control groups and 8 different COD concentrations were tested with 5 parallel reactors and the highest COD value was 3270 mg / L and the lowest COD value was 408.75 mg / L. As a result, biogas volume was 371.2 mL-16.6 mL and biomethan volume was 180.63 mL-2.56 mL, respectively. The effect of 2 control groups and 8 different COD concentrations on the anaerobic system during the study was tested at the same time and with multiple reactor system. In this study, biogas and biomethane production process has been optimized by using multiple reactor systems in paper industry wastewater that was tested biological treatability.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Kağıt endüstrisi yılda yaklaşık 400 milyon ton kağıt üreten ve dünya genelinde 5000 kağıt fabrikasıyla her geçen gün büyüyen bir sektördür [1]. Bu endüstrisinin geçmişi yaklaşık 2000 yıl öncesine uzanmakta ve kağıt yapımı bugün bile geçmişte uygulanan prensibe dayanmaktadır [2]. Kağıt endüstrisi; elyaf kaynağı olarak odun, yıllık/çok yıllık bitkiler ve atık kağıt hammaddelerini kullanıp farklı mekanik ve kimyasal işlemlerden geçirerek elde ettiği hamuru elek üzerinde safiha oluşturma, kurutma ve ebat kesme gibi nihai kağıda dönüştürülmesine kadar geçen aşamaları içermektedir [3, 4].

Üretim sırasında yoğun miktarda su ve enerji kullanılan bu endüstrinin çeşitli basamaklarında atıksu çıkmaktadır [5]. Güncel teknolojinin kullanılmasına rağmen 1 ton kağıt üretiminde 60 m³ su kullanılmaktadır. Elyaf kaynağı olarak atık kağıt kullanıldığı durumlarda ise 1 ton kağıt üretiminde 10 m³ su kullanılmaktadır. Üretim sürecinde kullanılan sular farklı kademelerde eklenen çeşitli kimyasalların kalıntılarıyla atıksuyu oluşturmaktadır. Kağıt endüstrisi atıksularının kompozisyonunda yüksek BOİ ve KOİ olmasının yanı sıra askıda katı madde, çözülmüş katı madde, azot, toksisite ve renk gibi kirleticiler ile karakterize edilir [6].

Kraft kağıt üretimi (ambalaj sektöründe kullanılan mukavemetli kağıt) sonucunda oluşan atıksu herhangi bir işlem görmeden alıcı ortama verildiğinde bünyesindeki kimyasal madde sucul ekosistemde bulunan balık gibi canlıların karaciğerinde hasar oluşturarak ölmelerine sebep olmaktadır. Ayrıca askıda katı maddenin içeriğindeki azot ve fosfor maddelerinden dolayı verildiği ortamda ötrofikasyona da yol açabilir [7, 8]. Kağıt endüstrisinden çıkan renkli atıksular estetik bir problem oluşturmasının yanı sıra ışık geçirgenliğinin azalmasından kaynaklı alg ve sucul bitkilerin verimliliğini de olumsuz etkilemektedir [9]. Kağıt hamurunun ağartılmasındaki süreçte kullanılan klor ise suda oluşturduğu klorlu lignin bileşikleriyle toksik etkiye sahip kloroforma dönüşmektedir [10]. Dolayısıyla insan ve çevre sağlığını olumsuz etkileyen kağıt endüstrisinden çıkan bu atıksular arıtılmalı ve deşarj kriterleri sağlandıktan sonra alıcı ortama verilmesi gerekmektedir. Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliği (SKKY) Tablo 13’de belirtilen selüloz, kağıt, karton ve benzeri sanayilerin atıksularının alıcı ortama deşarj standartlarına göre 24 saatlik kompozit numune için KOİ değeri 100 mg/L ve renk parametresi 260 Pt-Co, anlık numune için çökebilir katı maddenin 0,5 mL/L olması istenmektedir [11].

Kağıt endüstrisi atıksularının arıtılmasında izlenen yol; ön arıtım, fizikokimyasal ve biyolojik arıtım şeklindedir. Bu arıtımın akış sürecinde atıksuyun karakterizasyonu ve yeniden kullanılma durumuna göre ileri arıtma teknolojileri de kullanılmaktadır [12]. Fiziksel arıtım metotları ile elyaf, dolgu ve katkı maddeleri gibi askıda katı maddeler giderilmektedir. Biyolojik arıtma işleminden önce genellikle flotasyon ve çöktürme gibi ön arıtım işlemi yapılmaktadır. Atıksudaki AKM’nin yaklaşık %80’i ön arıtım ile giderilirken organik maddeler için bu oran geçerli değildir [8]. Aktif çamur sistemi ile kağıt endüstrisi atık suları üzerine yapılan bir çalışmada KOİ’nin %74’ü giderilmiştir [13]. Aktif çamur sistemleri, kirletici parametrelerin belli bir düzeyden fazla olması durumunda mikroorganizma faaliyetini olumsuz etkileyip toksik etki oluşturduğu ve oksijenin sisteme verilmesi sırasında enerji tüketiminin fazla olduğu bir yöntemdir [14, 15]. Dolayısıyla anaerobik sistemler bu tür atıksuların arıtılmasında aerobik arıtıma kıyasla daha etkili bir yöntemdir [16].

Kağıt endüstrisi atıksularının anaerobik arıtımı ve işletim performansı üzerine birçok çalışma bulunmaktadır. Anaerobik teknolojilerinin tercih edilmesinin sebebi düşük çamur üretimi, yenilenebilir enerji kaynağı olan biyogazın nihai ürün olması ve daha az alana gerek duyulmasıdır. Fakat bu avantajlarının yanında anaerobik bakteriler; toksik maddeler, şok yükler, pH ve sıcaklık gibi çevresel faktörlere karşı gösterdiği hassasiyetten ötürü sistemin dezavantajlarını oluşturmaktadır. Özellikle düşük pH değerinde ve yüksek sülfür içerikli atıksularda metanojen bakterileri inhibe olduğundan anaerobik prosesin verimini düşürmektedir [17, 16, 18,19-20].

Yüksek debili ve substrat içeren atıksular için verimdeki küçük değişiklikler bile biyometan hacmini ve üretilebilecek elektrik enerjisi miktarında büyük etkiler yaratabilir. Örneğin, anaerobik arıtma süreçlerinde

üretileen metan, enerji kaynağı olarak kullanılabilir. Üretilen bu metan miktarı işletme parametrelerinden ve çevresel faktörlerden önemli ölçüde etkilenir. Örneğin Kahramanmaraş Kağıt Fabrikası için mevcut 5.000 m³/gün debili ve 3.270 mg/L KOİ'ye sahip atıksuyun anaerobik arıtımında %1'lik verim artışı ile teorik olarak yıllık 20.946,8 m³ biyometan ve 52.367 Kwh elektrik (1 m³ CH₄=2.5 KW elektrik ve 1\$=5.65 TL kabulü ile) miktarı artacaktır. Buna bağlı olarak elde edilecek gelirdede 4.601 \$ yükseliş olacaktır.

Ancak bu performansın artırılması için test edilecek çevresel parametrelerin çokluğu (sıcaklık, pH, substrat, aşı çamur, iz element vs.) nedeni ile kısa zamanda uygulanabilir verilerin alınabilmesi çok sayıda reaktörün eşzamanlı olarak işletilmesi gerekmektedir. Ayrıca bu reaktörlerin oluşan biyogaz hacmindeki ve konsantrasyonundaki farklılıkları gözlemlemeye olanak tanıyacak şekilde (sızdırmazlık, gaz toplama düzeneği ve örneklemeye imkan verecek şekilde) tasarlanmalıdır. Tüm bu tasarım detaylarını dikkate alarak kısa sürede anlamlı veriler üretebilecek çoklu reaktör sistemi biyogaz çalışmaları için bir ihtiyaçtır.

Bu çalışmada amaç kağıt endüstrisi atıksularından biyogaz üretim süreçlerinin optimizasyonunda çoklu reaktör sistemlerinin kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır. Bu amaçla çalışmada biyolojik olarak parçalanabilir KOİ içeren atıksu özdeş 50 adet anaerobik reaktör paralel olarak işletilerek kağıt endüstrisi atıksularından biyometan potansiyeli belirlemede çoklu reaktörlerin kullanılabilirliği araştırılmıştır.

2. MATERYAL ve METOT

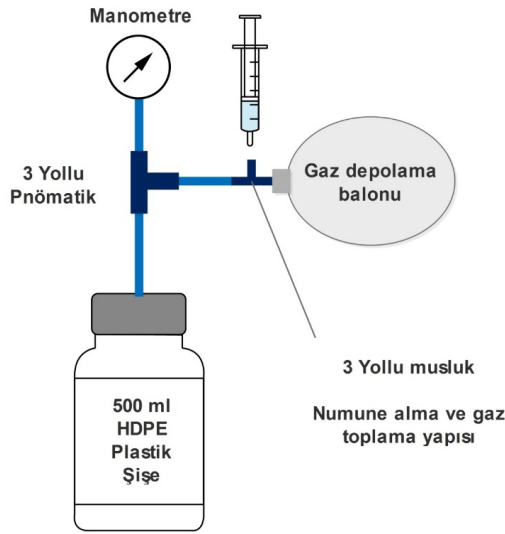
2.1. Materyal

2.1.1. Atıksuyun Biyolojik Arıtılabilirlik Test Reaktörü

Kullanılan atıksuyun biyolojik olarak arıtılabilir olduğunun tespit edilebilmesi için toplam hacmi 12.5 L ve aktif hacmi ise 9L olan ve 15 cm x 15 cm x 50 cm boyutlarında 1 adet aerobik/anoksik sıralı reaktör kurulmuştur. Reaktör, cam malzemeden imal edilmiş olup tabanında bulunan 3 adet hava taşı ile havalandırılmıştır. Havalandırma işlemi için KNF Neuberger marka hava motoru kullanılmıştır. Sıralı döngülerin verilebilmesi için de hava motoru bir zamanlayıcıya bağlanmıştır (15 dk aerobik-45 dk anoksik). Reaktörün aşısı Harran Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde işletilmiş olan laboratuvar ölçekli evsel atıksu arıtan aerobik reaktörden alınmıştır. Aşılama sonrasında işletilen reaktörün arıtılabilirlik testi öncesinde UAKM konsantrasyonu 8354±458 mg/L olarak ölçülmüştür.

2.1.2. Aktivite test reaktörleri

Kağıt endüstrisi atıksularının anaerobik parçalanabilirlik aktivite testleri için bir raf sistemi üzerine 5X10 matrisinde toplam 50 adet reaktörün yerleştirildiği çoklu deney düzeneği kurulmuştur. Her bir reaktör anaerobik sürecin gerçekleştiği gövde kısmı, reaktörde oluşan biyogazın biriktiği balon kısmı ve 50 mBar'lık manometreninde bulunduğu bağlantı ve numune alma yapılarından oluşmaktadır. Reaktörlerin kurulumu sırasında; konik silikon kauçuk tıpa (36-44 mm), 6 mm pnömatik hortum, 6 mm fittings, 3 yollu pnömatik vana, 3 yollu musluk, 50 mBar manometre, 500 mL HDPE plastik şişe ve 1860±20,5 mL hacminde alüminyum balon (24 oC sıcaklıkta, 50 mBar basınç altında) kullanılmıştır. Reaktörün ağzını kapatmak için kullanılan silikon tıplar 6 mm'lik hortumun geçeceği şekilde delinmiştir. Hortum bu noktadan geçirilerek 3 yollu pnömatik vana ile bağlantısı sağlanmıştır. Bu vanalardan biri reaktör kısmına bağlı biri reaktörde biriken biyogazın tahliye edilip biriktirildiği balona ve sonuncusu ise basınçölçere bağlıdır. Pnömatik vananın bir ucuna bağlanan hortumun ucundaki üç yollu vana biyogazın birikeceği balona bağlıdır. Deney sonrasında oluşan biyogaz burada birikir ve gaz kromatografisinde okuma yapmak için numuneler bu noktadan alınır. Kullanılan bir reaktöre ait şematik gösterim ve çoklu reaktör sistemine ait fotoğraf Şekil 1'de sunulmuştur.



Şekil 1. Çalışmada kullanılan örnek reaktör şeması ve 50 reaktörden oluşan düzeneğe ait fotoğrafik gösterim.

2.2. Metot

2.2.1. Atıksuyun Biyolojik Arıtılabilirlik Testi

Atıksuyun biyolojik arıtılabilirlik testi için Kahramanmaraş Kağıt Fabrikası atıksu arıtma tesisindeki kimyasal arıtma ünitesi çıkışından tedarik edilen atıksu (KOİ: 2304 ± 69 mg/L) kullanılmıştır. Aerobik anoksik döngüler halinde işletilen reaktörde yapılan çalışmada atıksu reaktöre verildikten sonra belirli zaman aralıklarında alınan numuneler ile biyolojik arıtım izlenmiştir. Bu amaçla atıksu reaktöre verildikten sonra 1., 2., 3., 4., 21., 24. ve 48. saatlerinde reaktörden numuneler alınarak yeniden KOİ testi yapılmıştır. KOİ'deki düşüşe göre atıksuyun biyolojik arıtılabilirliği yorumlanmıştır.

2.2.2. Sızdırmazlık Testi

Çalışma öncesinde reaktörlerin sızdırmazlık kontrolü yapılmıştır. Bu amaçla reaktörlere oda sıcaklığında 50 mBar basınç verilerek 24 saat süre ile izlemeye tabi tutulmuşlardır. Süre sonunda 47 reaktörde 50 ± 1 mBar gözlenirken 3 reaktörde tespit edilen sızırmalar giderildikten ve 24 saatlik kontrol sonunda 50 ± 1 mBar değeri gösterdikten sonra aktivite testinde kullanılmıştır.

2.2.3. Aşı Çamurunun Uyandırılması ve Anaerobik Aktivite Testi

Aşı çamuru Kahramanmaraş'ta bulunan bir kağıt fabrikasının anaerobik reaktöründen alınmıştır. Çamur arıtma tesisinden alındıktan sonra çalışma yapıncaya kadar 4 oC'de saklanmıştır. Aşı çamurunun uyandırılması işleminde ise amaç mikroorganizmaların tekrardan mezofilik koşullara uyum sağlayarak mikrobiyal faaliyetini iyileştirmek ve hızlandırmaktır. Çamur uyandırma işleminde kullanılan substrat içeriği Tablo 1'de mevcuttur.

Tablo 1. Aşı çamuru substrat içeriği

1L için aşı uyandırma besin içeriği	
C ₆ H ₁₂ O ₆	1000 mg
NaHCO ₃	1680 mg
NH ₄ Cl	54 mg
KH ₂ PO ₄	21 mg
Et ekstraktı	50 mg
C vitamini	10 mg

Aşı çamurunun uyandırılması ile UAKM konsantrasyonu kademeli olarak arttırılmış ve 10169±444 mg/L (en son UAKM testi sonuçları) seviyesine yükseltilmiştir.

Tablo 2. Reaktörlerin KOİ ve Aşı miktarına göre gruplandırılması

Deneme grubu	KOI (mg/L)	Aşı (mL)
Kontrol 1	KOI yok	Aşı var
Kontrol 2	KOI var	Aşı yok
Grup 1	3270	118
Grup 2	2861,25	118
Grup 3	2451,5	118
Grup 4	2043,75	118
Grup 5	1635	118
Grup 6	1226,25	118
Grup 7	817,5	118
Grup 8	408,75	118

Kağıt endüstrisi atıksuyunun biyolojik olarak artırılabilirlik testi, çoklu reaktör kurulumu ve sızdırmazlık testi ile aşı çamurunun uyandırma işleminin tamamlanmasının ardından anaerobik aktivite testi yapılmıştır. Bu amaçla 50 kesikli reaktör her bir grupta 5 paralel olacak şekilde 2 farklı kontrol grubu ve 8 farklı KOİ konsantrasyonlarında toplamda 10 grupta işletildi. Reaktörlere ait işletim koşulları aşağıdaki Tablo 2 ve Tablo 3' de sunulmuştur. Reaktörler 2 haftalık inkübasyonda ve 35 °C sıcaklık kontrollü odada bekletilmiştir. Reaktörlerin kurulumu sırasında başlangıç KOİ, pH, alkalinite ve sülfür analizleri yapılmıştır. İnkübasyon süresi sonunda ise çıkış KOİ, pH analizleri ile toplam biyogaz ve biyometan analizleri yapılmıştır. Yapılan bu analizler ile giderilen KOİ miktarı tespit edilip bu miktar üzerinden üretilen biyometan ilişkilendirilmesi yapılmıştır. Bu ilişkilendirme çok sayıda reaktörde eş zamanlı yapılarak kısa sürede çok fazla verinin üretilmesi amaçlanmıştır. Mevcut çalışmada da artan KOİ konsantrasyonlarında oluşan biyogaz ve metan üzerinden bir değerlendirme amaçlanmıştır.

Tablo 3. Reaktör kurulum değerleri ve atıksu karakterizasyonu

Reaktör kurulum değerleri		Atık suya ait değerler	
Aşı çamuru TKM kons. (STOK)	19112±1629	Kimyasal Oksijen İhtiyacı (mg/L)	3270± 198
Aşı çamuru TUKM kons (STOK)	10169± 945	pH	6,57± 0,3
Reaktör Hacmi (SIVI) mL	300	Alkalinite (mg CaCO ₃ /L)	1000
Reaktör için seçilen UAKM Kons (mg/L)	4000	Toplam Azot (mg/L)	0,26
Reaktöre Eklenmesi Gereken Aşı Miktarı (mL)	118	Toplam Fosfor (mg/L)	0,02

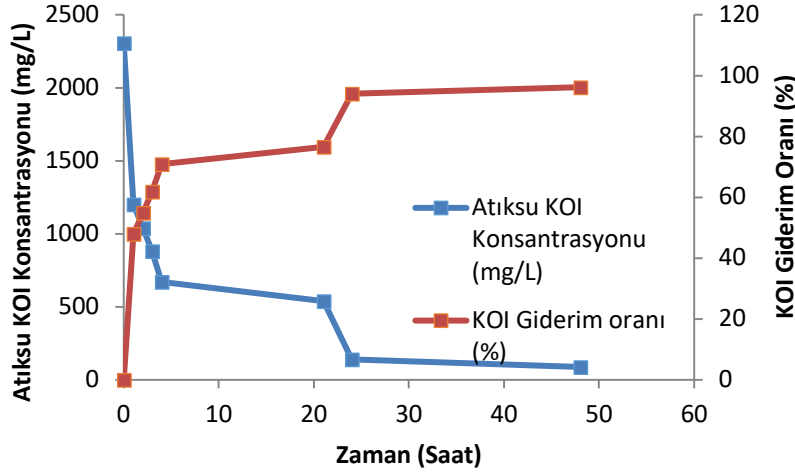
2.3. Analitik Metotlar

DeneySEL çalışmalarda pH, başlangıç ve çıkış KOİ, alkalinite, sülfür, toplam katı madde, toplam uçucu katı madde, biyogaz ve biyometan analizleri standart metotlara göre yapılmıştır. pH WTW Marka Portatif multi metre ile ölçüldü. Alkalinite, KOİ ve sülfür tayini sırasıyla 2320-B, 5220-A ve spektrofotometrik olarak Cord-Ruwisch metoduna göre test edilmiştir [21, 22]. Toplam katı ve toplam uçucu katı madde testleri EPA 1684 nolu metoda göre yapılmıştır. Toplam biyogaz miktarı alüminyum balonda biriken gazın 50 ml enjektörler ile ölçülmesi ile belirlendi, Biyogazın içeriğinde bulunan biyometan yüzdesi ise Shimadzu marka gaz kromatografi cihazında 41169-01B kolonu ile kolon sıcaklığı 40 °C, dedektör sıcaklığı 230 °C, basınç 90 kPa, helyum taşıyıcı gazı ve 1 mL enjeksiyon hacminin kullanıldığı kromatografik koşullarda belirlendi.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI

3.1. Atıksuyun Biyolojik Arıtılabilirlik Testi Bulguları

Kağıt endüstrisinden alınan gerçek atıksuyun biyolojik arıtılabilirlik çalışmasının sonucunda başlangıçtaki KOİ değeri $2.304 \pm 115,2$ mg/L olup 1 saat sonra atıksudaki KOİ'nin %48'lik bir kısmı giderilmiştir. Bu durum atıksudaki çözünmüş ve biyolojik parçalanabilir KOİ fraksiyonuna işaret etmektedir. 48 saatlik çalışma sonunda ise çıkış konsantrasyonu 88 mg/L seviyelerine düşmüş olup %96'lık giderim verimi sağlamıştır. Çalışma boyunca KOİ konsantrasyonundaki değişim Grafik 1'de sunulmuştur.



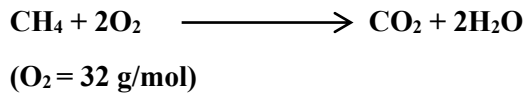
Grafik 1. Çalışma boyunca KOİ konsantrasyonundaki değişim ve giderim oranları.

Kağıt Fabrikasından alınan atıksuyun %96 oranında biyolojik parçalanabilir olduğu ve biyolojik bozunma ile biyometan üretimi için uygun olduğu belirlenmiştir.

3.2. Anaerobik Aktivite Test Bulguları

Farklı KOİ konsantrasyonlarında çoklu reaktör sisteminin kullanıldığı anaerobik aktivite testleri yapılmıştır. Bu çalışmanın tamamlanmasıyla beraber Tablo3'de de belirtildiği gibi KOİ konsantrasyonunun en yüksek olduğu deney grubunda oluşan biyogaz ve biyometan oranı en fazladır. KOİ konsantrasyonunun düşmesiyle beraber oluşan biyogaz ve biyometan hacmi de azalmaktadır.

Teorik olarak literatürde belirtilen Metanın KOİ eşdeğeri şu şekildedir;



Yukarıdaki denklemde belirtildiği gibi 1 mol metan = 2 * 32 g O₂/mol CH₄ = 64 g KOİ/mol CH₄

Standart şartlarda (0 °C ve 1 atm) 1 mol gazın hacmi 22,4 L'dir. Dolayısıyla standart şartlarda 1 mol metan = 22,4 L'dir. Bu şartlarda anaerobik bozunma sonucunda metan üretim miktarı (0 °C ve 1 atm) = 22,4 L metan/ 64 g KOİ yani 0,35 L Metan/ g KOİ olarak hesaplanır. Fakat mezofilik şartlarda üretilen metan ideal gaz denklemine göre düzeltilirse 1 gram KOİ için 0,395 L CH₄ olarak hesaplanır.

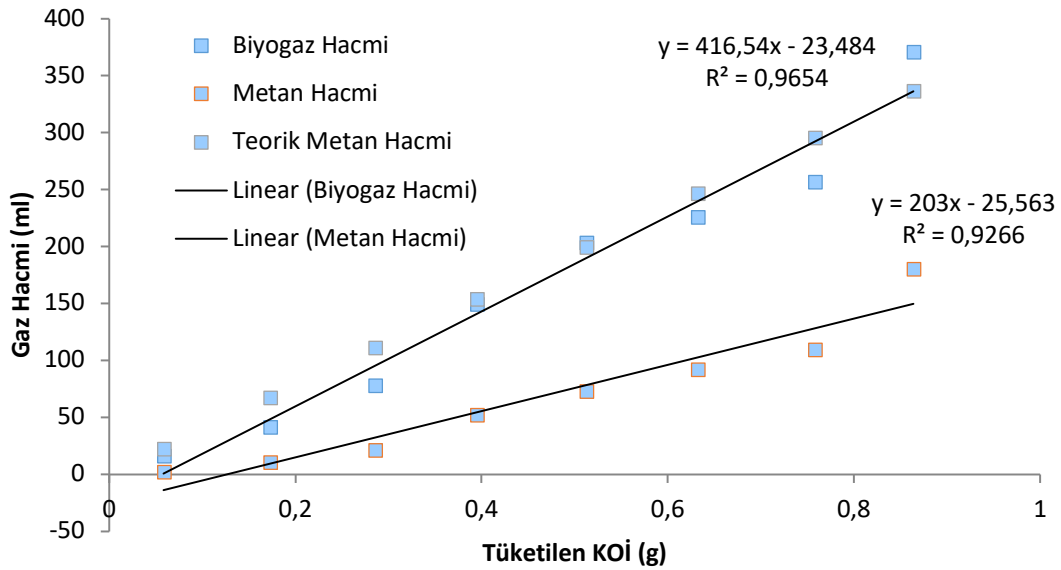
$$\text{PV} = \text{nRT}$$

Anaerobik aktivite testleri sonucunda reaktörlerde biriken toplam biyogaz hacmi ve içeriğindeki metan hacmi Tablo 4'de gösterilmiştir. KOİ'nin kademeli olarak artırılması oluşan biyogaz ve bu biyogazdaki metan miktarının da kademeli olarak artışı ile sonuçlanmıştır.

Tablo 4. Anaerobik Aktivite Testlerinin Sonuçları

Reaktör Numarası	Giriş KOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	Tüketilen Ortalama KOİ (g)	Biyogaz Hacmi (mL)	Metan Hacmi (mL)	Teorik Metan (mL)
1-5	Aşı var KOİ yok	0	0	12±0,34	0,026±0,01	0
6-10	KOİ var aşı yok	3270		35±2	0,014±0,01	0
11-15	3.270	390,40	0,86	371,2±23	180,63±72	336,91
16-20	2.861,25	334,40	0,75	257,2±105	109,54±55	295,64
21-25	2.451,50	345	0,63	226±63	92,32±30	246,57
26-30	2.043,75	336	0,51	203,5±34	72,89±35	199,80
31-35	1.635	319,40	0,39	149,8±28	52,24±12	153,92
36-40	1.226,25	275,20	0,28	78±30	21,34±15	111,27
41-45	817,50	240,60	0,17	41,8±21	10,58±5	67,49
46-50	408,75	214,40	0,05	16,6±3	2,56±0,76	22,73

Tablo 4’de elde edilen veriler ile anaerobik aktivite testinde tüketilen KOİ’ye karşılık oluşan biyogaz ve metan hacmi Grafik 2’deki gibidir. R^2 değeri 0,9685 olarak hesaplanmıştır ve bu değer çoklu reaktör sisteminin doğruluk derecesini ifade etmektedir.

**Grafik 2.** Anaerobik Aktivite testi sonucunda KOİ- oluşan gaz hacim ilişkisi

Kurulan ve işletilen 50 reaktörlük düzenek ile artan KOİ değerlerine orantılı şekilde artan biyogaz ve biyometan gözlenmiştir. Bu sonuçlar 500 mL’lik şişelerde kurulu sistemin biyometan potansiyeli ölçümü

için başarılı bir şekilde kullanılabilceğini göstermektedir. Kurulan düzenek ile biyogaz tesisleri için optimizasyon çalışmalarını fazla sayıda veriyi aynı anda üreterek kısa sürede tamamlamak mümkündür.

Biyogaz üretiminde reaktörden düzenli gaz üretimi olması gerçekte reaktörün iyi çalıştığını göstermez. Herhangi bir sebeple (amonyak inhibisyonu, düşük konsantrasyonda toksisite ya da iz element eksikliği) reaktör gerçekte üretebileceğinden daha az metan üretiyor olabilir. Buna karşın mevcut sorunun ya da iyileştirmenin tespit edilmesi için çok fazla parametrenin farklı koşullarının tek tek test edilmesi gerekmektedir. Çalışmada sunulan metot ile çok fazla koşul kısa sürede test edilebilir. Anaerobik proseste meydana gelen %1'lik gibi çok küçük değişikliklerle bile proses veriminde önemli fark yaratılabilir.

4. SONUÇ

Kahramanmaraş kağıt fabrikası arıtma tesisinin kimyasal arıtma ünitesi çıkışından alınan atıksuyun biyolojik parçalanabilirliği %96 olduğu bulunmuştur. Bu özellikteki atıksuyun mezofilik şartlar altında ve 15 günlük HRT süresi sonunda başlangıç KOİ'si 3270 mg/L olan 5 paralel reaktörlerde üretilen ortalama biyogaz hacmi 371,2 mL ve biyometan hacmi 180,63 mL'dir. Atıksuyun biyometana dönüşme potansiyeli %33,8 olarak bulunmuştur. İşletim sürecinde test edilen daha düşük KOİ değerine sahip reaktörlerden elde edilen biyogaz ve biyometan miktarları göz önüne alındığında çoklu reaktör düzeneği ile kısa sürede anlamlı birçok verinin üretilebileceği sonucuna varılmıştır. Düzenek birden fazla parametrenin araştırılması gereken biyogaz çalışmaları ve performansın gaz çıkışına göre değerlendirilebildiği benzer diğer çalışmalarda da (fermentörlerde ya da denitrifikasyon reaktörlerinde) kullanılabilir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENTS)

Bu çalışma Harran Üniversitesi proje geliştirme birimi HÜBAK tarafından 18137 nolu proje ile desteklenmektedir. Katkılarından dolayı teşekkürlerimizi sunarız.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Mensink, M., Speaking the same language e the way forward in tracking industrial energy efficiency and CO2 emissions. In: International Council of Forest & Paper Associations, Presentation at Expert Review Workshop, International Energy Agency, Oct 1e2, Paris. www.icfpa.org (accessed 13.02.14) 2007.
- [2] H.Jung, D.Pauly, Water in the Pulp and Paper Industry, Treatise on Water Science, 4 (2010) 667-683.
- [3] Devlet Planlama Teşkilatı (DPT). Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, "Kağıt Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Raporu", 2005.
- [4] Karıncaoğlu, M. Kağıt ve Karton Üretimi Selüloza Giriş, İkinci Cilt-A Aralık, 2010.
- [5] M. Ali, T. Sreekrishnn, Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: A review, Advances in Enviromental Research, 5:2 (2001) 175-196.
- [6] O. Ashrafi, L. Yerushalmi, F. Haghghat, Greenhouse gas emission and energy consumption in wastewater treatment plants: impact of operating parameters, Clean e Soil Air Water, 43(2014) 207-220.
- [7] D. Pokhrel, T. Viraraghavant, Treatment of pulp and paper mil wastewater- a review, Sciece of the total environment, 333:1-3 (2004) 37-58.
- [8] G. Thompson, J. Swain, M.Kay, C.F. Forster, The treatment of pulp and paper mill effluent: a review, Bioresource Technology, 77 (2001) 275-286.
- [9] Muna Ali, T.R. Sreekrishnan Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents:a review 2001, Advances in Environmental Research 5 Ž2001. 175_196
- [10] M. Uğurlu, A. Gürses, M. Yalçın, The removal of lignin and phenol from paper mill effluents by electrocoagulation, Journal of enviromental managment, 87:3 (2008) 420-428.
- [11] T.C. Resmi Gazete, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, Sayı:25687, 2004.
- [12] B.K. İnce, Z. Cetecioğlu, O. İnce, Pollution Prevention in the Pulp and Paper Industries, Environmental Management in Practice, Dr. Elzbieta Broniewicz (Ed.), ISBN: 978-953-307-358-3, InTech, DOI: 10.5772/23709. 2011.
- [13] A. Schnell, M.J. Sabourin, S. Skog, M. Garvie, Chemical characterization and biotreatability of effluents from an integrated alkaline peroxide mechanical pulping/machine finish coated (APMP/MFC) paper mill. Water Science and Technology, 35: (2-3) (1997) 7-14.

- [14] Eckenfelder W JR, Industrial Water Pollution Control (Second Edition), Mc Graw-Hill International Editions, Civil Engineering Series, 1989.
- [15] M. Öztürk, Çevre ve Orman Bakanlığı Kullanılmış Kağıtların Geri Kazanılması Raporu, 2005.
- [16] A.P. Buzzini, E.P. Gianotti, E.C. Pires, UASB performance for bleached and unbleached kraft pulp synthetic wastewater treatment, Chemosphere 59 (2005) 55-61.
- [17] R.D. Fallon, D.A. Cooper, R. Speece, M. Henson, Anaerobic biodegradation of cyanide under methanogenic conditions, Applied Environ Microbiol, 57 (1991)1656-1662.
- [18] L. Habets, W. Driessen,. Anaerobic treatment of pulp and paper mill effluents e status quo and new developments. In: Forest Industry Wastewaters VIII. IWA Publishing, London, United Kingdom, (2007) 223-230.
- [19] B. Demirel, P. Scherer, Trace element requirements of agricultural biogas digesters during biological conversion of renewable biomass to methane, Biomass and Bioenergy,35:3 (2011) 992-998.
- [20] R. Sierra-Alvarez, J.A. Field, S. Kortekaas, G. Lettinga, Overview of the anaerobic toxicity caused by organic forest industry wastewater pollutants. Water Sci. Technol. 29: (5-6) (1994) 353-363.
- [21] APHA, Standard Methods for the Examination of water and wastewater, 2005.
- [22] R. Cord-ruwisch, A quick method for the determination of dissolved and precipitated sulfides in cultures sulfate-reducing bacteria, Journal of Microbiological Methods, 4 (1985) 33-36.