

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MAYA PROSES ATIKSUYUNDAN ANAEROBİK MEMBRAN
BİYOREAKTÖR İLE UÇUCU YAĞ ASİDİ ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hazal YILDIZ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MAYA PROSES ATIKSUYUNDAN ANAEROBİK MEMBRAN
BİYOREAKTÖR İLE UÇUCU YAĞ ASİDİ ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Hazal YILDIZ
(501111722)**

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Osman A. ARIKAN

HAZİRAN 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 501111722 numaralı Yüksek Lisans / Doktora Öğrencisi **Hazal YILDIZ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**MAYA PROSES ATIKSUYUNDAN ANAEROBİK MEMBRAN BİYOREAKTÖR İLE UÇUCU YAĞ ASİDİ ÜRETİMİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Osman A. ARIKAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Yrd. Doç. Dr. Mahmut ALTINBAŞ**
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Gülsüm YILMAZ
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : **3 Mayıs 2013**
Savunma Tarihi : **10 Haziran 2013**

ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tez çalışmasında bilgi ve deneyimleriyle bana yön veren danışmanım Doç. Dr. A. Osman ARIKAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Deneysel çalışmalarım boyunca bana her türlü yardımda bulunan hocam Yrd. Doç. Dr. Mahmut ALTINBAŞ'a teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan, zamanını ve emeğini paylaşan proje arkadaşlarım Nalan ÖZTÜRK, Okan BOSTANCI ve Nazlı LERMİOĞLU'na sonsuz teşekkür ederim.

Tezimin her aşamasında sabırları ve desteklerinden dolayı annem Leyla YILDIZ ve babam Embiya YILDIZ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Mayıs 2013

Hazal Yıldız
(Çevre Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı ve Kapsamı	2
2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI	3
2.1 Anaerobik Arıtma Teknolojisi	3
2.1.1 Anaerobik sistemde dönüşüm prosesleri.....	4
2.1.1.1 Hidroliz ve hidrolitik bakteriler	4
2.1.1.2 Asit üretimi ve asit üreten bakteriler	4
2.1.1.3 Metan üretimi ve metanojenik arke.....	4
2.2 Anaerobik Reaktör Tipleri	5
2.3 Anaerobik Membran Biyoreaktör	6
2.3.1 Anaerobik membran konfigürasyonu.....	8
2.3.1.1 Ayrık membran	8
2.3.1.2 Batık membran	9
2.3.2 AnMBR’da kullanılan membran çeşitleri	10
2.3.2.1 Mikrofiltrasyon	10
2.3.2.2 Ultrafiltrasyon	10
2.3.2.3 Nanofiltrasyon.....	11
2.3.3 AnMBR’da işletme koşullarını etkileyen parametreler	11
2.3.3.1 pH ve alkalinite	11
2.3.3.2 Sıcaklık.....	11
2.3.3.3 Hidrolik bekletme süresi ve çamur bekletme süresi	12
2.3.3.4 Biyokütle konsantrasyonu.....	13
2.3.4 Arıtma verimini etkileyen faktörler	13
2.3.4.1 Akı.....	13
2.3.4.2 Hacimsel yükleme oranı.....	14
2.3.5 Membranların temizlenmesi	16
2.3.5.1 Kimyasal yıkama.....	16
2.3.5.2 Fiziksel yıkama	17
2.4 Maya Proses Atıksuyunun Anaerobik Arıtımı	17
2.5 Endüstriyel Atıksulardan Uçucu Yağ Asidi Üretimi.....	18
2.5.1 pH.....	19
2.5.2 Sıcaklık.....	19
2.5.3 Hidrolik bekletme süresi (HBS).....	20
2.5.4 Organik yükleme oranı (OYO)	21

2.5.5 Substrat.....	22
2.6 Uçucu Yağ Asitlerinin Kullanım Alanları.....	23
3. MATERYAL METOT.....	25
3.1 Atıksu Karakterizasyonu	25
3.1.1 Aşı	25
3.2 Laboratuvar Ölçekli MBR Sisteminde Kullanılacak Olan Membranların Hazırlanması.....	29
3.2.1 UF membranların temizlenmesi	31
3.3 Analitik Yöntemler.....	31
3.3.1 Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)	32
3.3.2 Askıda katı madde (AKM).....	32
3.3.3 Uçucu askıda katı madde (UAKM).....	33
3.3.4 TKN (Toplam kjeldahl azotu)	33
3.3.5 İyon ölçümü.....	33
3.3.6 Uçucu yağ asitleri (UYA)	34
3.3.6.1 Asitleşme derecesi, hidroliz verimi, UYA üretimi ve bileşimi	34
3.3.7 İletkenlik.....	35
3.3.8 Gaz analizi.....	35
3.3.9 Alkalinite.....	36
3.3.10 Amonyak azotu	36
3.3.11 Toplam sülfür ve sülfat indirgenmesi.....	37
3.4 Sabit Aşı/Substrat Oranlarında Farklı pH ve Hidrolik Bekletme Süreleri için Maya atıksuyu ile yapılan Kesikli Çalışmalar.....	40
4. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI	43
4.1 Membran Biyoreaktörlerin İşletilmesi ve Analiz Sonuçları.....	43
4.1.1 Hidrolik bekletme süresi ve organik yükleme oranı	43
4.1.2 ORP (Yükseltgenme-indirgenme potansiyeli)	44
4.1.3 pH.....	45
4.1.4 Akı.....	46
4.1.5 Askıda katı madde (AKM) ve uçucu askıda katı madde (UAKM).....	48
4.1.6 Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)	49
4.1.7 Toplam kjeldahl azotu (TKN).....	51
4.1.8 Amonyak azotu	52
4.1.9 Anyon ve katyon	53
4.1.10 Alkalinite.....	55
4.1.11 Sülfat ve toplam sülfür	57
4.1.12 Uçucu yağ asitleri (UYA)	60
4.1.13 İletkenlik.....	64
4.2 Sabit Aşı/Substrat Oranlarında Farklı pH ve Hidrolik Bekletme Süreleri için Maya atıksuyu ile Yapılan Kesikli Çalışma Sonuçları.....	65
4.2.1 pH ve alkalinite	65
4.2.2 Askıda katı madde ve uçucu askıda katı madde.....	67
4.2.3 Kimyasal oksijen ihtiyacı	68
4.2.4 Uçucu yağ asitleri.....	69
4.2.5 TKN ve amonyak	72
4.2.6 Biyohidrojen üretimi	73
4.2.7 Sodyum molibdat eklenerek hazırlanan şişelerdeki ölçümler	74
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	81
KAYNAKLAR.....	85
ÖZGEÇMİŞ	89

KISALTMALAR

ÇKOİ	: Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
HBS	: Hidrolik Bekletme Süresi
UYA	: Uçucu Yağ Asidi
HYO	: Hacimsel Yükleme Oranı
ÇBS	: Çamur Bekletme Süresi
B/A	: Bütrat/Asetat
TKN	: Toplam Khejdal Azotu
AKM	: Askıda Katı Madde
UAKM	: Uçucu Askıda Katı Madde
MBR	: Membran Biyoreaktör

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : AnMBR'ün sentetik atıksuları arıtma performansı.	8
Çizelge 2.2 : Literatürde farklı karakterizasyondaki atıksular için akı değerleri.	14
Çizelge 2.3 : Farklı hidrolik bekletme sürelerindeki uçucu yağ asidi konsantrasyonları.....	21
Çizelge 2.4 : Farklı organik yükleme ve sıcaklıkta asitleşme verimleri.....	22
Çizelge 2.5 : Literatürde melas atıksuyu ile yapılan çalışmalar.	22
Çizelge 3.1 : Maya proses atıksuyunun karakterizasyonu.....	25
Çizelge 3.2 : Maya atıksuyu ile beslenen MBR sisteminin işletme programı.....	29
Çizelge 3.3 : Deneysel koşullar.	29
Çizelge 3.4 : UF membran özellikleri.....	29
Çizelge 3.5 : Analiz parametreleri ve ölçüm noktaları.	32
Çizelge 3.6 : Enerji reaksiyonları.	38
Çizelge 3.7 : PBS hazırlamada kullanılan çözeltiler.	40
Çizelge 3.8 : Anaerobik mineral çözelti bileşimi.	41
Çizelge 3.9 : Maya atıksuyu ile kurulan şişe serumların pH ve HRT değerleri.	42
Çizelge 4.1 : HBS 10 gün için sistemin giriş akımına ait anyon-kasyon değerleri....	54
Çizelge 4.2 : HBS 10 gün için sistemin çıkış akımına ait anyon-kasyon değerleri. ..	54
Çizelge 4.3 : HBS 5 gün için sistemin giriş akımına ait anyon-kasyon değerleri.....	55
Çizelge 4.4 : HBS 5 gün için sistemin çıkış akımına ait anyon-kasyon değerleri.	55
Çizelge 4.5 : Literatürde sodyum molibdat ilavesi ile yapılan benzer çalışmalar.	75
Çizelge 5.1 : Literatürde maya atıksuyu ile yapılan benzer çalışmalar.	82

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Anaerobik dönüşüm prosesi.	3
Şekil 2.2 : Farklı atıksulara AnMBR'in uygulanabilirliği.	7
Şekil 2.3 : Ayrık biyomembran reaktör konfigürasyonu.	9
Şekil 2.4 : Batık biyomembran konfigürasyonu.	9
Şekil 2.5 : Termofilik AnMBR'da VFA profili (a) 5,1 kg KOİ/m ³ /gün (b) 8,1 kg KOİ/m ³ /gün ve (c) 12,0 kg KOİ/m ³ /gün yükleme oranlarında.	16
Şekil 3.1 : Anaerobik membran biyoreaktör akım şeması.	26
Şekil 3.2 : Sistem ekipmanları.	28
Şekil 3.3: Membran yapım aşamaları.	30
Şekil 3.4 : Dionex ICS – 3000 marka iyon kromatograf cihazı.	33
Şekil 3.5: 1750 A Shimadzu-2100 GC cihazı.	34
Şekil 3.6: Perichrom P1525 marka GC cihazı.	36
Şekil 3.7: Sistemdeki gazın toplandığı sızdırmaz balon.	36
Şekil 3.8: Anoksik ortamlarda sülfatın olması halinde ve organik maddenin biyobozunumunda gözlenen dönüşümler (Muyzer et al., 2008).	37
Şekil 4.1 : HBS 10 günlük işletim süresinde hidrolik bekletme süresi ve organik yükleme hızının zamana bağlı değişimi.	44
Şekil 4.2 : HBS 5 günlük işletim süresinde hidrolik bekletme süresi ve organik yükleme hızının zaman bağlı değişimi.	44
Şekil 4.3 : Maya üretim atıksuyu ile işletilen sistemin hidroliz reaktöründeki ORP değişimi.	45
Şekil 4.4 : HBS 10 günlük işletim süresinde sistemin hidroliz reaktörüne ait asit ve baz sarfiyatı değişimi.	46
Şekil 4.5 : HBS 5 günlük işletim süresinde sistemin hidroliz reaktörüne ait asit ve baz sarfiyatı değişimi.	46
Şekil 4.6 : HBS 10 günlük işletme koşulunda sisteme ait zamana bağlı akı konsantrasyonu değişimi.	47
Şekil 4.7 : HBS 5 günlük işletim sürecinde sisteme ait zamana bağlı akı konsantrasyonu değişimi.	47
Şekil 4.8 : HBS 10 günlük işletme koşulunda hidroliz reaktör içerisindeki AKM ve UAKM dağılımı.	48
Şekil 4.9 : HBS 5 günlük işletme koşulunda hidroliz reaktörü içerisindeki AKM ve UAKM dağılımı.	48
Şekil 4.10 : HBS 10 gün koşulunda sistemin giriş ve sistem çıkışında gözlenen KOİ konsantrasyonu ve giderim verimi.	49
Şekil 4.11 : HBS 10 gün için sistemin giriş akımında gözlenen çözünmüş KOİ konsantrasyon değişimleri.	49
Şekil 4.12 : HBS 5 gün için sistem giriş ve çıkışında toplam KOİ konsantrasyonu ve giderim verimi.	50

Şekil 4.13 : HBS 5 gün için sistem girişinde çözünmüş KOİ konsantrasyonu değişimi.	50
Şekil 4.14 : HBS 10 gün işletme koşulu için sisteme ait giriş ve çıkış akımındaki TKN değişimi.	51
Şekil 4.15 : HBS 5 gün işletme koşulu için sisteme ait giriş ve çıkış akımındaki TKN değişimi.	51
Şekil 4.16 : HBS 10 gün işletme koşulu için sistemin giriş ve çıkış akımına ait amonyak azotu değişimi.	52
Şekil 4.17 : HBS 5 gün işletme koşulu için sistemin giriş ve çıkış akımına ait amonyak azotu değişimi.	53
Şekil 4.18 : HBS 10 gün için sistemin giriş ve çıkış akımlarında gözlemlenen alkalinite değişimleri.	56
Şekil 4.19 : HBS 5 gün için sistemin giriş ve çıkış akımlarında gözlemlenen alkalinite değişimleri.	57
Şekil 4.20 : HBS 10 gün koşulunda sisteme ait giriş, reaktör çıkışı ve membran ünitesi çıkış akımındaki toplam sülfür değişimi.	58
Şekil 4.21 : HBS 10 gün koşulunda sisteme ait giriş, reaktör çıkışı ve membran ünitesi çıkış akımındaki toplam sülfür değişimi.	58
Şekil 4.22 : HBS 10 günlük işletim süresince iyon kromatografi sonuçlarından elde edilen giriş ve çıkış sülfat konsantrasyonu değişimi.	59
Şekil 4.23 : HBS 5 günlük işletim süresince iyon kromatografi sonuçlarından elde edilen giriş ve çıkış sülfat konsantrasyonu değişimi.	59
Şekil 4.24 : HBS 10 gün koşulu için sistemin çıkış akımında gözlenen uçucu yağ asidi yüzdeleri.	60
Şekil 4.25 : HBS 5 gün koşulu için sistemin çıkış akımında gözlenen uçucu yağ asidi yüzdeleri.	60
Şekil 4.26 : HBS 10 gün koşulunda sistemin çıkış akımında gözlenen toplam UYA, KOİ, asetik asit ve bütrik asit değişimi.	61
Şekil 4.27 : HBS 5 gün koşulunda sistemin çıkış akımında gözlenen toplam UYA, KOİ, asetik asit ve bütrik asit değişimi.	61
Şekil 4.28 : HBS 10 günlük işletim sürecinde sisteme ait asitleşme derecesinin zamana bağlı değişimi.	62
Şekil 4.29 : HBS 5 günlük işletim sürecinde sisteme ait asitleşme derecesinin zamana bağlı değişimi.	62
Şekil 4.30 : HBS 10 günlük işletim sürecinde sisteme ait hidroliz veriminin zamana bağlı değişimi.	63
Şekil 4.31 : HBS 5 günlük işletim sürecinde sisteme ait hidroliz veriminin zamana bağlı değişimi.	63
Şekil 4.32 : HBS 10 günlük işletim sürecinde sistemin çıkış akımındaki B/A oran değişimi.	64
Şekil 4.33 : HBS 5 günlük işletim sürecinde sistemin çıkış akımındaki B/A oran değişimi.	64
Şekil 4.34 : HBS 10 günlük işletim sürecinde sisteme ait giriş ve çıkış akımında iletkenlik değişimi.	65
Şekil 4.35 : HBS 5 günlük işletim sürecinde sisteme ait giriş ve çıkış akımında iletkenlik değişimi.	65
Şekil 4.36 : Maya atıksuyu kullanılan şişe serumların hidrolik bekletme sürelerine bağlı pH değişimi.	66

Şekil 4.38 : Maya atıksuyu için farklı pH ve HRT' lerde AKM ve UAKM konsantrasyonu değişimi (a) pH=5,5 (b) pH= 6 (c) pH=7 (d) pH=8 (e) pH=9).	68
Şekil 4.39 : Maya atıksuyu için farklı pH ve HRT' lerde Kimyasal oksijen ihtiyacının hidrolik bekletme sürelerine göre değişimi (a) pH=5,5 (b) pH= 6 (c) pH=7 (d) pH=8 (e) pH=9).	69
Şekil 4.40 : Maya atıksuyu için farklı pH ve HRT' lerde uçucu yağ asidi konsantrasyon değişimleri (a) pH=5,5 (b) pH= 6 (c) pH=7 (d) pH=8 (e) pH=9).	71
Şekil 4.41 : Maya atıksuyu ile kurulan serum şişelerinde farklı pH ve HRT'lerdeki B/A oranları.	71
Şekil 4.43 : Kesikli çalışmalara ait TKN ve Amonyak konsantrasyonları (a) pH=5,5 (b) pH= 6 (c) pH=7 (d) pH=8 (e) pH=9).	73
Şekil 4.44 : Maya atıksuyu ile hazırlanan serum şişelerinde farklı pH'lardaki hidrojen üretim konsantrasyonları.	74
Şekil 4.45 : Sodyum molibdat ilavesi ile yapılan kesikli çalışmalara ait AKM ve UAKM konsantrasyonları. (a) 30 mM sodyum molibdat (b) 40 mM sodyum molibdat	74
Şekil 4.46 : 30 mM sodyum molibdat ilavesi ile hazırlanan reaktörlere ait UYA, ÇKOİ ve laktik asit konsantrasyonları.	75
Şekil 4.47 : 40 mM sodyum molibdat ilavesi ile hazırlanan reaktörlere ait UYA, ÇKOİ ve laktik asit konsantrasyonları.	76
Şekil 4.48 : 30 ve 40 mM sodyum molibdat ilavesi ile yapılan kesikli çalışmalara ait asitleşme dereceleri.	76
Şekil 4.49 : 30 ve 40 mM sodyum molibdat ilavesi ile yapılan kesikli çalışmalara ait Bütrat/Asetat oranları.	77
Şekil 4.50 : 30 ve 40 mM sodyum ilavesi ile hazırlanan reaktörlerdeki TKOİ ve ÇKOİ konsantrasyonları (a. 30 mM sodyum molibdat, b. 40 mM sodyum molibdat).	77
Şekil 4.51 : 30 ve 40 mM sodyum ilavesi ile hazırlanan reaktörlerdeki Alkalinite konsantrasyonları (a. 30 mM sodyum molibdat, b. 40 mM sodyum molibdat).	78
Şekil 4.52 : Farklı pH değerlerinde ve sodyum molibdat eklenerek hazırlanan şişelerdeki sülfür konsantrasyonu değişimi.	78
Şekil 4.53 : 30 ve 40 mM sodyum molibdat ilaveli reaktörlere ait hidrojen konsantrasyonları.	79

MAYA PROSES ATIKSUYUNDAN ANAEROBİK MEMBRAN BİYOREAKTÖR İLE UÇUCU YAĞ ASİDİ ÜRETİMİ

ÖZET

Bu çalışmanın amacı, endüstriyel kaynaklı bir atıksu olan maya proses atıksuyunun anaerobik arıtma ile uçucu yağ asidi üretimini araştırmaktır. Ayrıca yüksek sülfat konsantrasyonuna sahip maya proses atıksuyunun anaerobik arıtımı sırasında sülfat indirgenmesi de incelenmiştir.

Çalışmada kullanılan atıksu, İzmit Pakmaya fabrikası maya üretim prosesinin konsantre akımından temin edilmiştir. Maya atıksuyu polisakkarit ve organik polimerler, tuzluluk ve sülfat konsantrasyonlarını içeren yüksek KOİ'ye sahip bir atıksudur. Başlangıç KOİ'si 60 gKOİ/L, sülfat konsantrasyonu ise 3,8 g/L'dir.

Daha önceki çalışmalarda maya atıksuyunun biyolojik arıtımında birçok yöntem araştırılmıştır. Bu çalışmada ise iki kademeli anaerobik arıtımın asitleşme fazına kadar olan prosesler incelenmiş, hidroliz ve fermentasyon proseslerinin gerçekleştiği reaktör tipi olarak Anaerobik Membran Biyoreaktör ile çalışılmıştır. Anaerobik membran biyoreaktör ile biyokütle sistem içerisinde tutularak çıkış suyu kalitesi ve toplam uçucu yağ asidi üretimi arttırılmaya çalışılmıştır.

Sistemde hidroliz ve fermentasyon proseslerinin gerçekleştiği tam karışimli fermentör ve vakum çekişli harici bir membran ünitesi bulunmaktadır. Bu ünitelerin etkili hacimleri sırasıyla 5 ve 4 L'dir. Hidroliz reaktörü hidrolik alıkonma süresi (HBS) 10 ve 5 gün olacak şekilde termofilik sıcaklıkta (55⁰C) işletilmiştir. Sistemin toplam biyokütle konsantrasyonu ortalama 15 gAKM/L dir. Toplam hacmi 9L olan sistemde fermentör ve membran ünitesi arasında sürekli olarak çamur geri devri yapılmaktadır. Membran ünitesinde 6 adet ultrafiltrasyon membran modülü kullanılmıştır. Membran modüllerinin tıkanmasına karşın sisteme sürekli olarak azot gazı verilerek membran yüzeyi temizlenmeye çalışılmıştır. Sürekli işletim prensibiyle işletilen sistemin pH'ı nötral (7-7,5) seviyede tutulmuştur. Reaktör içerisindeki pH 2N HCl ve 6N NaOH çözeltileri kullanılarak otomatik olarak sabitlenmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda düşük pH'larda daha yüksek UYA üretim verimi olduğu gözlemlenmesine rağmen bu çalışmada nötral pH (7-7,5) şartlarında yüksek verimde UYA üretimi denenmiştir.

Sistemin işletilmesi esnasında düzenli olarak AKM, UAKM, UYA, pH, Alkalinite, TKN ve Amonyak, İletkenlik ve akı değerleri ölçülmüştür.

Anaerobik membran biyoreaktör ile işletilen sisteme ait deney sonuçlarında fermentasyon sonunda ortaya çıkan son ürünler; asetik asit, propiyonik asit, bütrik asit, izo-propiyonik asit, valerik asit, izo-valerik asit ve hekzanoik asit olmuştur. Hidrojen üretimi ise ihmal edilebilecek kadar azdır. Sistemin asitleşme derecesi HBS 10 ve 5 gün için sırasıyla %50 ve %54 olarak gözlemlenmiştir. Sistem içerisinde üretilen UYA bileşiklerinin dağılımı ise HBS 10 gün için %61 asetik asit, %20 propiyonik asit, %12 bütrik asit ve eser miktarda valerik asit, izo-valerik asit, izo-

bütrik asit, hekzanoik asit şeklinde olmuştur. HBS 5 gün için asit dağılımı ise %49 asetik asit, %28 propiyonik asit, %16 bütrik asit ve eser miktarda diğer asitler şeklinde değişiklik göstermiştir.

Kesikli çalışmalarda 50 ml şişe serumlar kurularak farklı pH (5,5, 6, 7, 8, 9) ve farklı hidrolik bekletme süreleri (0.5, 1, 3, 6, 12) denenmiş, uçucu yağ asidi üretim verimini arttırmak için en uygun koşullar araştırılmıştır. Ayrıca sülfat indirgeyici bakterilerin inhibisyonunu sağlayan sodyum molibdat kimyasal ilavesi hervir pH ve HBS için denenmiş ve yüksek sülfat konsantrasyonun etkileri incelenmiştir.

Yapılan kesikli çalışmalardan toplam uçucu yağ asidi miktarının pH=5.5 ve 6'da düşük olduğu, pH=7 ve 8'de en yüksek olduğu görülmüş ve HRT=6 günde en yüksek uçucu yağ asidi konsantrasyonuna ulaşılmıştır. Uçucu yağ asitleri içersinde en değerli ürün olan asetik asit yüzdeleri pH 7 ve 8 için %56 olmuştur. pH 8'de asitleşme derecesi HRT=6 gün için %67 olup en yüksek değerine ulaşmıştır. Bu nedenle pH 7 ve 8'in en yüksek uçucu yağ asidi üretimi elde edebilmek için optimum değer olduğu saptanmıştır. Üretilen toplam UYA'nın ortalama %50'si ise asetik asit olmuştur.

Kesikli çalışmalarda maya atıksuyundan hidrojen üretim verimi incelenmiş ve sadece pH 5.5 ve 6'da dikkat çekici bir hidrojen üretimi gözlemlenmiştir. pH 7, 8 ve 9'da önemli ölçüde hidrojen üretimi görülmemiştir. pH 7, 8 ve 9'da hidrojen üretiminin görülmemesi bu pH değerlerinde sülfat indirgeyici bakterilerin etkin olduğu ve sülfat indirgenmesinden dolayı olduğu düşünülmüştür. Sodyum molibdat ilavesi ile hazırlanan reaktörlerde düşük miktarlarda da olsa sodyum ilavesiz hazırlanan pH=7'deki reaktörlere oranla daha yüksek hidrojen üretimi görülmüştür.

VFA PRODUCTION FROM YEAST WASTEWATER USING ANAEROBIC MEMBRANE BIOREACTOR

SUMMARY

The aim of this study is to evaluate the effect of an industrial wastewater; yeast wastewater; to anaerobic treatability and to create a solid waste management system by achieving renewable energy gain. Obtaining valuable by-products and products to be used as energy sources from the anaerobic treatment of yeast process wastewater is aimed. In this context volatile fatty acid utilization efficiency of yeast wastewater is investigated through out this study. Also, negative effect of sulphate reduction is investigated during the anaerobic treatment of yeast wastewater with high sulphate concentration.

The wastewater used in this study is gathered from the concentrated flow of İzmit Pakmaya Yeast Factory' s production process. Yeast wastewater is a wastewater with high COD that contains polysaccharides, organic polymers, salinity and sulphate. Has an initial COD of 60 gCOD/L and sulphate concentration of 3,8 g/L.

High sulphate concentrations generates some problems for anaerobic treatment of wastewater. It is indicated that as a result of anaerobic treatment of wastewaters with high sulphate, sulphite accumulation occurs.(Khanal and Huang, 2003) On the other hand high sulphate concentration in wastewater could relate various problems in anaerobic treatment processes; a) sulphate could be reduced to sulphite inhibitin methanogens, b) sulphite could cause high dissolved oxygen concentration demand in the effluent, c) excess production of H₂S in biogas could lead corrosion problems, d) the competition between sulphate reducing bacteria and methanogens could decrease the methane production from the organic substance(Lettinga and Hulshoffpol, 1991; Rinzema and Lettinga, 1988). Therefore, negative effect of high sulphate concentration is investigated in anaerobic treatment of yeast wastewater.

Previous studies investigated many methods for the biological treatment of yeast wastewater. In this study the processes to the acidification phase of two staged anaerobic treatment method are evaluated and Anaerobic Membrane Bioreactor in which hydrolysis and fermentation processes occur is used. With anaerobic membrane bioreactor, biomass is held inside the system and effluent quality and total volatile fatty acid production increase is studied.

System consists of a completely mixed fermentor in which the hydrolysis and fermentation reactor and vacuum pulled external membrane unit. The volumes of the units are 5 and 4 L respectively. Hydrolysis reactor is operated with HRT of 10 and 5 days under thermophillic temperature (55°C) . Average total biomass concentration of the system is 15 gSS/L. There is consistent sludge recycle between fermentor and membrane units. The pH of the fermentation reactor operated continously is held at neutral (7-7,5) level. pH inside the reactor is fixed using 2N HCL and 6N NaOH solutions.

Although previous studies shown that VFA production increases under lower pH values, in this study neutral pH levels are investigated for high VFA production.

In the membrane unit 6 ultrafiltration membrane modules are used. Hollow fiber membrane is used as membrane type. And PVDF membrane is used as membrane material. Nitrogen gas is applied in order to prevent the clogging of membrane modules.

SS, VSS, VFA, pH, alkalinity, TKN, ammonia, conductivity and flux are regularly analysed during the operating of the system.

The final products of fermentation phase have been acetic acid, propionic acid, butiric acid, iso-valeric acid and heczanoik acid accordig to the analyses. Hydrogen production could be left out of consideration due to insignificant production. Acidification level of the system is observed as 50% for the HRT 10 and HRT 5. The distribution of VFA produced in the system for HRT10 is as follows; 61% acetic acid, 20% propionic acid, 12% butiric acid and trace amounts of valeric acid, iso-valeric acid, iso-butiric acid, heczanoic acid. For HRT5 is; 49% acetic acid, 28% propionic acid, 16% butiric acid and trace amounts of other acids.

In the system, Butrate/Acetate ratio is 0,2 for the HRT 10 and 0,33 for the HRT 5. And hydrolysis yield of the system is observed %71 for HRT 10 and %84 for the HRT 5. With the increase of hydraulic retention time, hydrolysis yield and butrate/acetate ratio increased.

For batch studies 50 mL bottles are used for different pH (5,5, 6, 7, 8, 9) and retention times (0,5, 1, 3, 6, 12). With the batch studies, optimum conditions are investigated for the highest volatile fatty acid production. Therefore, sodium molybdate is added in reactors at different pH (5,5 , 6, 7, 8, 9) and HBS (0,5 , 1, 3, 6, 12).

The optimum conditions for VFA production are studied. Although it has been indicated that in lower pH values the VFA production is higher in literature, in this study it has been observed that in pH 5,5 and pH 6 values acidification rate is lower but for pH 7 and pH 8 values it goes up to 67%. When we make an overall assessment, pH 7 and 8 values are optimum conditions for highest volatile fatty acid production. And highest VFA production is reached at HBS 6 day. Also, 50% of the total VFA produced is acetic acid. High prodction of VFA could be considered for usage in different areas.

Within the scope of this thesis sulphate removal efficiency of the system using yeast wastewater having high sulphate content has been investigated. For HRT 10 the efficiency is found as 75%, for HRT 5 it goes up to 88%. The possible problems caused by reducing of sulphate to sulphite and sulphur are considered and sulphate reducing chemical addition (sodium molybdate) had been applied with different concentration (30 and 40 mM) in batch studies.

Hydrogen production is investigated in batch studies. Remarkable hydrogen production is observed only at pH 5,5 and 6. At pH 7, 8 and 9 significantly hydrogen production isn't occured. It is thought that hydrogen production is not observed due to absence of sulfate-reducing bacteria is active at these pH levels (7, 8, 9) and negative effect of sulphate reduction.

Higher hydrogen production is observed in reactor that sodium molybdate is applied at pH 7, in contrast to reactors without sodium molybdate at pH 7. That is, sodium

molybdate inhibit sulfate-reducing bacteria and hydrogen production increased. However, when concentration of sodium molybdate increase from 30 mM to 40 mM, it is observed that hydrogen production decreased. This is shown that sodium molybdate inhibit sulfate-reducing bacteria but also increase of sodium molybdate concentration effect fermentative bacteria negatively.

1. GİRİŞ

Son yıllarda atıksu arıtımında anaerobik arıtma teknolojisi, kuvvetli organik madde yüküne sahip tarımsal atıksuların, gıda sanayi atıksularının, çöp depolama alanlarında oluşan sızıntı suları ile evsel karakterli arıtma çamurlarının arıtılmasında yoğun olarak uygulanmaktadır. Bu tip atıksuların kirlilik yükleri oldukça yüksek olup, atıksular arıtılmadan alıcı ortamlara verildiği zaman ciddi miktarda kirliliğe neden olmaktadır. Dünyada gıda endüstrisinden çıkan atıksu miktarı düşünüldüğünde, çevre kalitesi açısından zararlı olabilecek bu atıksuların faydalı ürünlere dönüştürülmesi çok önemlidir.

Günümüzde en yaygın kullanılan enerji kaynağı fosil yakıtlardır. Bununla birlikte atmosferdeki CO₂ miktarının artması ve bunun yarattığı iklim değişikliği sorunları, yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgiyi arttırmıştır. Ancak yenilenebilir enerji kaynaklarının toplam enerji içindeki payı günümüzde yaklaşık %5.5 civarında, biyokütlenin payı ise sadece %3 civarındadır. Enerji kaynaklarının azalması, tüketimin giderek artması, alternatif yakıt kaynaklarının araştırılmasına neden olmuştur. Sanayi kuruluşları, minimum atık oluşturan, çevreye duyarlı prosesleri kullanmaya başlamış, atıktan madde ve enerji kazanımı gittikçe önem kazanmıştır. Aaerobik arıtma sırasında ortaya çıkan çamurun fazla olması, ayrıca metan üretimi nedeniyle anaerobik biyoteknolojiye olan ilgi artmıştır (Türker, 2008). Anaerobik arıtma ile atıksu içindeki organik maddeleri enerji potansiyeli olan biyogaza dönüştürmek mümkündür. Bununla birlikte anaerobik arıtmada biyogaz yanında son yıllarda ekonomik değeri olan uçucu yağ asitleri gibi yan ürünlerin de elde edilmesi gittikçe önem kazanmaktadır. Bu sayede hem atıksu arıtılarak çevrenin korunması sağlanmakta, hem de doğal kaynakların tüketimi azaltılarak ekonomik bir katma değer kazanılmaktadır.

Uçucu yağ asitleri, anaerobik arıtmanın birinci kademesinde organik bileşiklerin fermentasyonu sonucu oluşmakta olup, asetik asit, propiyonik asit, bütrik asit, valerik asit vb. asitleri kapsamaktadır. Uçucu yağ asitleri, yenilenebilir enerji kaynağı olarak kullanılan biyo-plastiklerin (PHA) üretiminde hammadde olarak, ayrıca biyo-elektrik

ve biyo-H₂ üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca kimyasal işlemler ile biyo-yakıta dönüştürülebilmekte, saflaştırılarak farklı endüstriyel üretim proseslerinde hammadde olarak değerlendirilebilmektedir (Bengtsson ve diğ., 2007).

1.1 Tezin Amacı ve Kapsamı

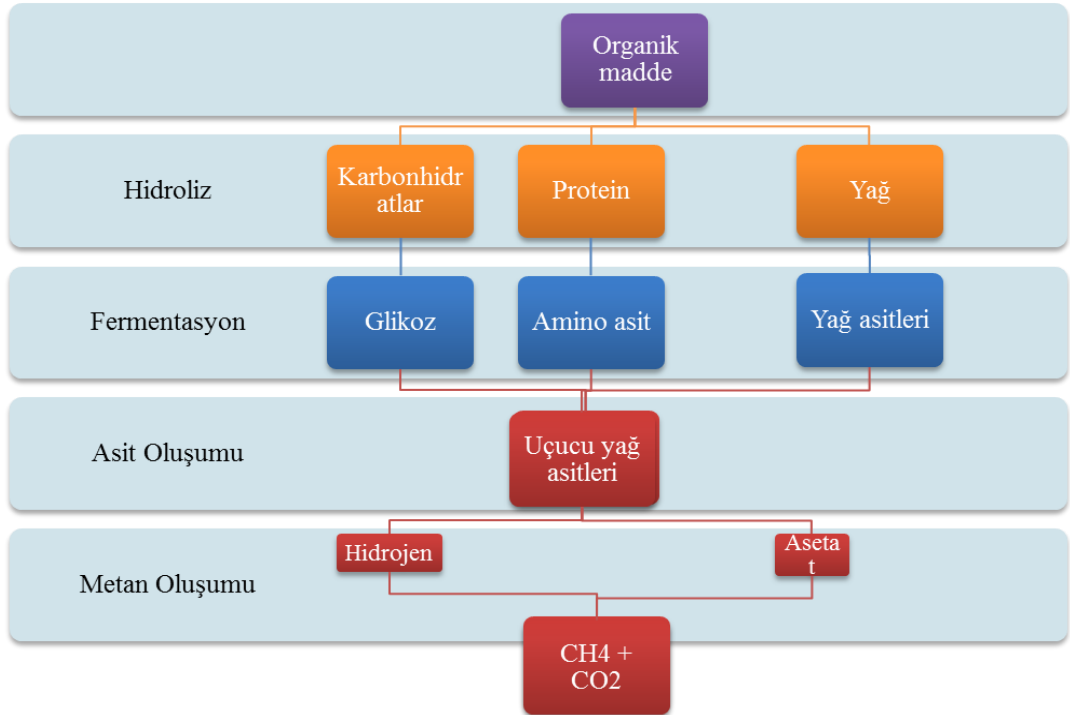
Bu çalışmanın amacı, maya proses atıksuyunun anaerobik arıtımından uçucu yağ asidi üretiminin araştırılmasıdır. Bu kapsamda maya proses atıksuyu Anaerobik Membran Biyoreaktör sistemi kullanılarak arıtılmış ve biyokütlenin sistem içerisinde kalması sağlanarak uçucu yağ asidi üretim verimi arttırılmaya çalışılmıştır. Ayrıca maya prosesi ham atıksuyundaki doğal olarak yüksek olan sülfat konsantrasyonunun anaerobik arıtma sırasındaki giderim verimi incelenmiştir. İlave olarak, kesikli çalışmalar yapılarak maksimum uçucu yağ asidi üretimi için optimum koşullar (pH ve hidrolik bekletme süreleri (HBS) belirlenmiştir.

2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

2.1 Anaerobik Arıtma Teknolojisi

Atıksu arıtımında özel bir alan olan anaerobik parçalanma bir fermentasyon prosesidir. Anaerobik arıtma, organik maddelerin havasız ortamda ayrışması temeline dayanan ve bu sırada oluşan çok adımlı biyokimyasal tepkimelerden oluşan biyolojik bir süreçtir. Bu arıtım sürecinde havasız ortamda yaşayan asit bakterileri ve metan arkeleri olmak üzere 2 tür bakteri grubu görev almaktadır.

Anaerobik çürümenin ilk adımında polisakkaritler, proteinler ve lipidlerden oluşan polimerik yapıdaki kompleks maddeler hücre dışı enzimler yardımıyla hücre zarından geçebilecek kadar küçük boyuttaki çözünebilir ürünlere parçalanır. Basit ve çözünebilir yapıdaki bu bileşikler fermentasyon veya anaerobik oksidasyonla organik asitlere ve hidrojene dönüşürler (Erşahin ve diğ, 2011). Sürecin son aşamasında, metanojenik bakteriler asit üreten bakteriler tarafından üretilen hidrojen ve asetik asidi metana dönüştürür. Bu aşamalar Şekil 2.1.'de gösterilmektedir.



Şekil 2.1 : Anaerobik dönüşüm süreci.

2.1.1 Anaerobik sistemde dönüşüm prosesleri

2.1.1.1 Hidroliz ve hidrolitik bakteriler

Hidroliz aşamasında karmaşık yapıları organik moleküller, mikroorganizmaların hücre dışı enzimleri ile daha küçük ve daha basit yapıda moleküllere dönüşmektedir. Bu aşamada selüloz, lignin ve hemiselüloz gibi karbonhidratlar glikoz, pentoz ve heksoza; proteinler, polipeptid ve aminoasitlere; yağlar ise alkoller, asitler ve hidrojene dönüşmektedir. Yağların hidrolizi çok yavaş gerçekleştiğinden, hidroliz aşaması anaerobik işlemlerde biyolojik parçalanma hızını belirleyen aşamadır.

2.1.1.2 Asit üretimi ve asit üreten bakteriler

Asit üretimi safhasında hidroliz ürünleri asetik asit veya reaktördeki işletme şartlarının kararlı olmaması halinde ise propiyonik, bütirik, izobütirik, valerik ve izovalerik asit gibi ikiden fazla karbonlu yağ asitlerine dönüştürülür.

Bu safhada iki farklı asit grubu görev yapar. İlk grup organik maddeyi belli bir seviyeye kadar oksitler, elde ettiği enerjiyi yaşamak ve çoğalmak için kullanır, ikinci grup organik maddeyi bu ara safhadan alarak asetik asit, karbondioksit ve hidrojene oksitler. Birinci grup bakteriler fermentasyon veya asidojenik bakteriler olarak adlandırılmakta olup organik polimerlerin hidrolizinde ve akabinde de açığa çıkan oligomer ve monomerler gibi hidroliz ürünlerinin organik asit ve solventlere dönüştürülmesinde rol alırlar. Asetik asit bakterileri bu organik asit ve solventleri asetik asit, CO₂ ve H₂'ye parçalayarak ihtiyaç duyduğu enerjiyi sağlar. Asetik asit bakterileri sadece H₂ kullanan mikroorganizma alt grupları ile birlikte yaşarlar.

2.1.1.3 Metan üretimi ve metanojenik arke

Metan üretimi yavaş bir süreçtir ve genellikle anaerobik arıtmada hız sınırlayıcı basamak olarak kabul edilmektedir. Metan üretimi, metanojenik arkeler tarafından, asetik asitin tüketilmesiyle CO₂ ve H₂ sentezi ile gerçekleşir. Karbondioksit ve hidrojen sentezi yapan metanojenik arkeler, asetik asiti kullanan bakterilerden çok daha hızlı olarak çoğalmaktadır. Bu sebeple, ortamda yeterli CO₂ ve H₂ olduğu ve H₂ kısmi basıncı da uygun olduğu sürece bu yolla CH₄ üretimi devam eder. Ancak metan üretim safhasının her zaman hız sınırlayıcı olması söz konusu değildir, bazen hidroliz safhası da kritik olabilir. Bu aşamada oluşan metan miktarının %30'u CO₂ ve

H₂'den %70'i ise asetik asitin parçalanmasından elde edilmektedir (Lettinga, 1994; McCarty, 1964).



2.2 Anaerobik Reaktör Tipleri

Anaerobik reaktörler; mikroorganizmaların askıda veya biyofilm üzerinde çoğaldığı reaktörler olarak iki grupta ele alınabilirler.

Askıda çoğalan sistemler; klasik Anaerobik Çürütücüler (CSTR), Anaerobik Temas Reaktörleri, Anaerobik Membran Reaktörler, Yukarı Akışlı Çamur Örtü Reaktörler (UASB), Genleşmiş Granüler Çamur Örtü Reaktörler (EGSB)'dir.

Biyofilm üzerinde çoğalan sistemler ise; Anaerobik Akışkan Yataklı Reaktörler (FB), Anaerobik Filtreler (AF)'dir.

Anaerobik arıtma sistemleri, genel olarak askıda çoğalan sistemler ve biyofilm üzerinde çoğalan sistemler olarak iki başlık altında toplansa da, bu reaktörlerin dezavantajları yerine diğer bir reaktörün avantajı ile birleştirilmesi sonucunda hibrit reaktörler de son yıllarda ilgi görmektedir. Bütün bu arayışların esas amacı, reaktörün içerisinde bulunan biyokütle ile reaktörden geçen atıksuyun, reaktörde kalma sürelerini birbirinden ayırmak, atıkla mikroorganizmanın temas süresini ve arıtma performansını ekonomik olarak arttırmaktır.

En yaygın kullanılan reaktör tipi başta UASB ve onun gelişmiş versiyonu EGSB dir. UASB reaktörleri 1970'lerden itibaren endüstriyel atıksuların arıtılmasında en fazla kullanılan reaktör tipidir. UASB ve onun yeni versiyonu EGSB reaktörleri arıtma endüstrisindeki yerlerini sağlamlaştırmışlardır. UASB ve EGSB dışındaki yüksek hızlı anaerobik sistemlerin (FB, IC gibi) toplam içindeki oranı henüz düşüktür ve bu reaktörlerde UASB ve EGSB kategorisinde değerlendirilebilir. 1995'lerden sonra UASB'lerin yerini yavaş yavaş bunların daha gelişmiş versiyonu olan EGSB gibi reaktörlere bıraktıkları görülmektedir. Anaerobik lagünler yapımı basit ve kullanımı yaygın olan anaerobik reaktörlerdendir (Türker,2008).

2.3 Anaerobik Membran Biyoreaktör

UASB, sabit yataklı reaktörler ve akışkan yataklı reaktör sistemleri anaerobik arıtmada yaygın olarak kullanılmasına rağmen önemli dezavantajları vardır. Bu sistemler yüksek konsantrasyonda katı madde içeren atıksuların arıtımında yetersiz kalmaktadır. Anaerobik arıtmada bu dezavantajı ortadan kaldırmak adına yapılan çalışmalarda membran ayırma yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu sayede partikül maddeler filtrasyon yoluyla tutulmaktadır. Partikül maddelerin tutulması yanı sıra sistemde tutulan biyokütle miktarı da artmakta ve biyolojik arıtma daha verimli çalışmaktadır.

Anaerobik membran biyoreaktör (AnMBR), oksijensiz ortamda biyolojik atıksu arıtımının uygun membran kullanarak katı sıvı faz ayrımını yapan sistem olarak tanımlanabilir.

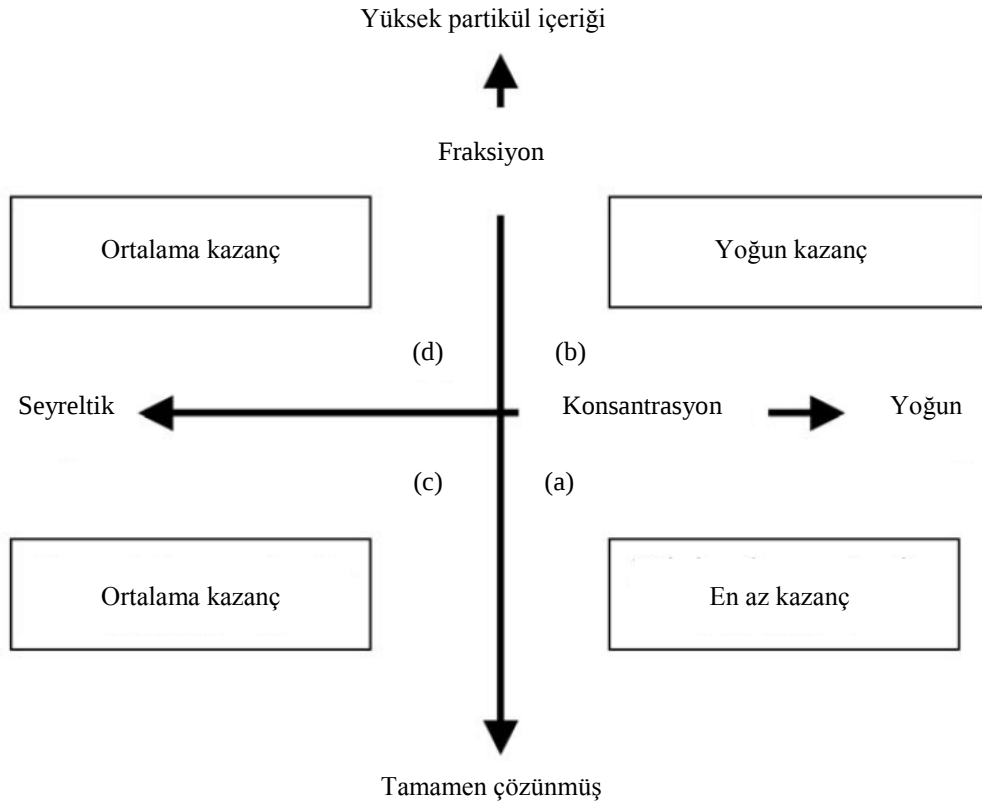
Son yıllarda, membran teknolojisi, aktif çamur sistemlerinde ve endüstriyel atıksu arıtımında başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. Membran biyoreaktörler evsel ve endüstriyel atıksuların arıtılması için geliştirilmiştir.

MBR sistemlerin en önemli avantajı sistemde biyokütle miktarını arttırmasıdır. Bu sayede, arıtma tesisinde önemli bir problem olan çökeltme ortadan kaldırılmaktadır. Bu proses sayesinde çıkış suyundaki katı madde konsantrasyonunda azalma söz konusu olur. Hatta gözenek çapının, Askıda Katı Madde (AKM) deneyinde kullanılan filtrenin çapından düşük olduğu uygulamalarda AKM parametresi anlamını yitirir.

Membran proseslerinin diğer avantajları ise enerji tüketiminin düşük olması, ek kimyasal kullanımını gerektirmemesi, kullanılan ekipmanların basitliği ve işletim kolaylığıdır.

Anaerobik membran biyoreaktörler, yüksek KOİ giderimi ve sistemde biyokütle tutulması gibi avantajları olmasına karşın, membran tıkanmasından kaynaklanan problemlerle karşı karşıyadır.

Atıksu karakterine bağlı olarak anaerobik biyomembran reaktör sistemlerinin uygulanabilirliğini değerlendirmek amacıyla Liao ve diğ. (2006) yeni bir bakış açısı getirmiştir. Bu bakış açısını açıklamak için Şekil 2.2'den yararlanılmıştır.



Şekil 2.2 : Farklı atıksulara AnMBR'in uygulanabilirliği (Liao ve diğ., 2006).

Şekil 2.2'deki gösterime göre çözülmüş organik madde içeren yoğun atıksuların (a) anaerobik reaktörlerde arıtılması sonucu yüksek verimler elde edilmektedir. Konvansiyonel anaerobik reaktörler ile istenen verimler elde edilebildiğinden membran sistem kullanılması verim açısından çok fark göstermemekte ve maliyeti arttırmaktadır. Bu sebeple bu tip atıksular için MBR sisteme ihtiyaç yoktur.

Yüksek partikül içeren yoğun atıksuların (b) arıtılabilmesi için ise Anaerobik membran biyoreaktörler (AnMBR) oldukça önem arz etmektedir. Partiküllerin hidrolizi için oldukça uzun bekletme sürelerine ihtiyaç olduğundan, membranların bu süreyi azaltması önemlidir. Böylece hacimden kazanç sağlanır, ayrıca filtrasyon özelliği ile çıkış akımında partikül madde kalmaz.

Literatürde yeralan çalışmalarda genellikle yüksek KOİ içeriğine sahip ve anaerobik arıtma için uygun olan gıda endüstrisi atıksuları kullanılmıştır. Gerek laboratuvar ölçekli, gerekse tam ölçekli sistemlerde gıda endüstrisi atıksularının arıtılabilirlik çalışmaları Çizelge 2.1'de yer almaktadır. Bu tip atıksular yüksek KOİ içeriğinden dolayı önem taşımaktadır. Yüksek KOİ içeren atıksular ile beslenen AnMBR'da %90'ın üzerinde giderim elde edilebilmektedir. Ancak AnMBR'ların dezavantajı yüksek hızlı anaerobik arıtma sistemlerine nazaran daha düşük hacimsel yükleme

oranlarında işletilmeleridir. AnMBR uygulamalarında yükleme oranlarının genellikle 2 – 15 g KOİ/L/gün aralığında değiştiği görülmektedir.

Çizelge 2.1 : AnMBR’ün sentetik atıksuları arıtma performansı (Liao ve diğ, 2006).

Atıksu Tipi	Reaktör Tipi	Reaktör Hacmi (m ³)	Sıcaklık (°C)	HRT (gün)	SRT (gün)	VLR (kgKOİ/m ³ gün)	Biyokütle (g/L)	KOİ giderim verimi (%)
Asetat	CSTR	0,007	35	1,0	30	8,5	10	>95
Asetat	CSTR	0,01	35	0,4	-	5	0,13	95
Nişasta	CSTR	0,0075	35	0,5	45	2,0	-	90
Nişasta	CSTR	0,0065	35	0,4	52	21	-	88
Melas	UASB	0,005	20	-	-	0,3-13	-	-
Sentetik	UASB	0,009	30	0,6	-	8,3	-	99

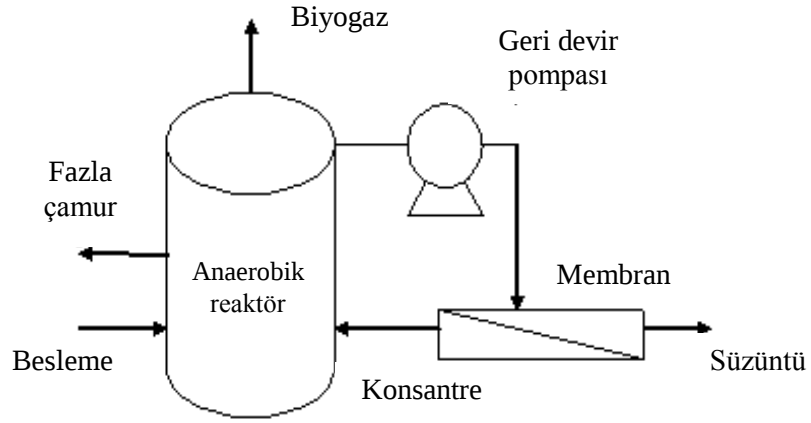
2.3.1 Anaerobik membran konfigürasyonu

2.3.1.1 Ayırık membran

Anaerobik membran biyoreaktörlerin tasarımı ve işletilmesinde diğer biyomembranlarda olduğu gibi göz önünde bulundurulacak iki faktör mevcuttur. Bunlar membrandan süzüntü alışı şekli ve uygulama yeridir. Membrandan süzüntü alışı şekli vakum veya basınç altında olabilir. Uygulama yeri olarak ise doğrudan reaktör içinde batık veya dış akım üzerinde ayırık olarak tasarlanmaktadır.

Ayrık sistemde, membran biyolojik reaktörün dışında yer almaktadır ve pompa kullanılarak reaktörden alınan süspansiyon membran modülüne basılmaktadır. Bu tür sistemlerde genellikle çapraz akım kullanılarak membran yüzeyinde kek tabakası oluşumu engellenmektedir.

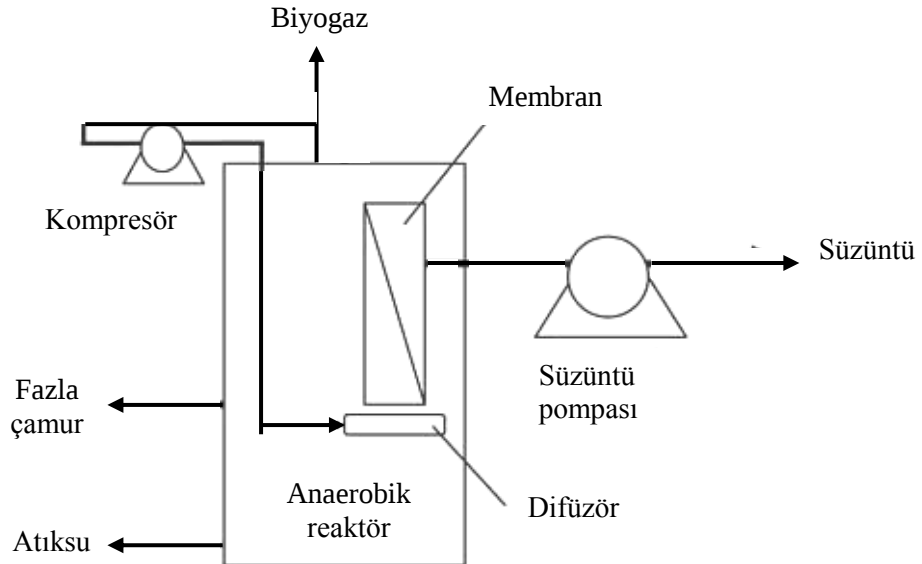
Anaerobik biyomembran çalışmalarında farklı membran konfigürasyonlarının incelenmesi sonucunda ayırık membran kullanımının daha verimli olduğu bulunmuştur (Liao ve diğ., 2006). Özellikle membranı temizleme işlemi batık membranlara göre daha kolaydır. Ayrıca membran modüllerinin değiştirilmesi sırasında, modül reaktörden ayrı olduğundan, reaktörün işletilmesini etkilemez.



Şekil 2.3 : Ayrık biyomembran reaktör konfigürasyonu (Liao ve diğ., 2006).

2.3.1.2 Batık membran

Vakum altında ve suya batık olarak işletilen sistemler batık membranlar olarak tanımlanır. Batık membranlarda membran modülü doğrudan biyoreaktörün içine yerleştirilmektedir. Atıksuyun membrandan geçmesi için yer çekiminden yararlanılabildiği gibi pompa da kullanılabilir. Suyu çekmek için yer çekiminden yararlanılması durumunda sisteme hava kabarcıkları verilerek kek tabakası oluşumu engellenmektedir. Aerobik sistemlerde hava kullanılırken, anaerobik sistemlerde ise üretilen biyogazdan yararlanılmaktadır.



Şekil 2.4 : Batık biyomembran konfigürasyonu (Liao ve diğ., 2006).

2.3.2 AnMBR’da kullanılan membran çeşitleri

2.3.2.1 Mikrofiltrasyon

Mikrofiltrasyon, membran prosesleri içinde kaba filtrasyona benzetilebilecek bir prosestir. Bu proses askıdaki mikro partiküllerin, bakterilerin ve emülsiyon zerreciklerinin tutulması için en uygun prosestir. Membrandan geçen akım uygulanan basınçla doğru orantılı olarak değişir. Membran gözenek çapları 0.02–10 μ arasında değişir. 15 atm gibi çok düşük basınçta çalıştırıldıkları için çok az enerji harcamasına sebep olurlar. pH 1-13 arasında, kimyasallara ve oksidantlara oldukça dayanıklıdır. Sıcaklığa olan toleransı oldukça yüksektir. Yüksek sıcaklıklara kadar işletilebilmektedir. Membran temizliği ve sterilizasyonu amacıyla membranlara 110 °C’ye ulaşan sıcaklıklar uygulanabilmektedir. İnorganik membranlar çok daha yüksek sıcaklıklar için de uygundur.

Membran verimini yükseltmek için gözenek çaplarını mümkün olduğunca küçük tutmak gerekir. Verimi düşüren en önemli etkenler; konsantrasyon kutuplaşması, adsorbsiyon ve kirlenmedir. Tıkanmanın neden olduğu bu sorunları gidermek için sistemin temizlenmesi aşamasında geri yıkama yapılırken, membrandan geçen akımın yüksek tutulması ve kimyasal ilavesi gibi tedbirler alınmalıdır.

Mikrofiltrasyon günümüzde Membran Biyoreaktörlerde yoğun olarak kullanılan membran tipidir. Mikrofiltrasyon askıda maddeler, büyük kolloidal maddelerin giderilmesinde kullanılmaktadır. Özellikle atıksuda partikül halde bulunan dispers boyarmaddelerin giderilmesinde oldukça faydalıdır.

2.3.2.2 Ultrafiltrasyon

Ultrafiltrasyon, fonksiyon dağılımı mikrofiltrasyon ile nanofiltrasyon arasında kalan membran proseslerdir. Ultrafiltrasyon membranları yüzeyi üzerindeki ozmotik basınç değişimi ihmal edilebilecek kadar düşük seviyededir. Bu sebeple düşük basınçlarda bile çok yüksek debilere ulaşmak mümkün olmaktadır. Bu membranlarda sudaki yüksek moleküllü çözünmüş maddeler, kolloidler, mikroorganizmalar ve askıda katı maddeler, düşük bir basınç uygulaması ile membran önünde bırakılır ve küçük çözünmüş maddeler ile iyonlar membrandan geçer. Ultrafiltrasyon membranlar 10^{-9} m ve üzerindeki boyutlara sahip maddeleri tutarlar. Membran gözenek çapları 1–100 nm arasında değişir. Bu sistemler 2–10 atm basınç aralığında çalışmakta olup, kimyasallara, oksidantlara ve

klora karşı toleransı yüksektir. Genellikle çapraz akışlı olarak dizayn edilmekte ve verimliliği %95'e çıkmaktadır.

2.3.2.3 Nanofiltrasyon

Nanofiltrasyon membranları, moleküler ağırlıkları düşük inorganik tuzların, glikoz, sakkoroz gibi küçük organik moleküllerin çözeltiden ayrılması gerektiğinde kullanılır. Bu membranları, fonksiyon dağılımı bakımından ultrafiltrasyon ile ters osmoz arasında bulunmaktadır. Nanofiltrasyon, ters osmoz ve ultrafiltrasyon proseslerinin uygun bir çözüm olmadığı proseslerde kullanılabilir. Örneğin demineralizasyon, renk giderimi, ekonomik bir çözüm olmaz ise nanofiltrasyon kullanılabilir. Nanofiltrasyonda su akışı ters osmozdan daha yüksek olduğundan yatırım maliyeti ters osmoza göre daha düşüktür. Membran gözenek çapları 0,01–5 nm arasında, basınç aralığı 5–50 atm arasında değişir. Nanofiltrasyonda arıtılmış su tek değerlikli iyonlar, düşük molekül ağırlıklı organik maddeler içerir. Nanofiltrasyonda tek değerli iyonlar (Na^+ , Cl^-) %80 oranında, çok değerli iyonlar (Mg^{+2} , SO_4^{2-}) %90-98 oranında giderilir. Buna ek olarak mikrokirlleticilerin, herbisitlerin, insektisitlerin ve pestisitlerin, şeker ve boya maddeleri gibi düşük moleküler ağırlığa sahip mikro çözümlerin de tutulma oranları çok yüksektir. Membrandan yük değeri küçük olanlar geçebilirken, yüksek yüktekiler geçememektedirler. Metanol gibi çok küçük molekülü organikler de etkin biçimde tutulmamaktadır.

2.3.3 AnMBR'da işletme koşullarını etkileyen parametreler

2.3.3.1 pH ve alkalinite

Reaktör içerisindeki pH değeri anaerobik prostesten maksimum verimi elde edilmesi bakımından oldukça önemlidir. Metanojen bakterileri pH'ya karşı duyarlı olduklarından sistemin nötr pH'da çalıştırılması önemlidir. Düşük pH'da işletilmesi halinde uçucu yağ asidi üretimi artmakta ve bu asitlerin sadece bir kısmı metana dönüştürülmektedir. Kalan kısmı ise sistemde birikerek pH'ın daha düşük seviyelere inmesine neden olarak, metan bakterilerini inhibe eder.

2.3.3.2 Sıcaklık

Anaerobik arıtma verimini etkileyen en önemli parametrelerden biri sıcaklıktır. Anaerobik sistemler mezofilik (35°C) ve termofilik (55°C) koşullarda işletilmektedir. Aynı durum membran biyoreaktörler için de geçerlidir. Her iki

sıcaklıkta verimlerin farklı olmasına karşın, sıcaklık seçimini etkileyen en önemli faktör sistemin ısıtma maliyetidir. Kuvvetli atıksularda ısıtma ihtiyacı üretilen biyogazdan karşılanabilir, ancak düşük organik madde konsantrasyonuna sahip atıksularda bu mümkün değildir.

Maliyetin dışında atıksu karakterizasyonu da sıcaklık seçiminde önemli bir etkindir. Partiküler organik madde içeriği yüksek olan sular söz konusu olduğunda termofilik sistemler daha avantajlıdır, çünkü yüksek sıcaklığa bağlı olarak hidroliz hızı artmaktadır. Bu tip atıksular ile yapılan çalışmada, termofilik şartlarda daha yüksek hacimsel yükleme oranlarına ulaşılmıştır. 200 g/L KOİ içeren atıksu ile sürekli olarak beslenen batık membran biyoreaktörde ulaşılan maksimum hacimsel yükleme oranının, mezofilik (30°C) sıcaklıkta 10 gKOİ/L/gün iken, bu değerin termofilik (55°C) koşullarda 14 gKOİ/L/gün olduğu gözlemlenmiştir (Jeison ve diğ., 2008).

Wijekoon ve diğ.(2011), melas içeren sentetik atıksuyun arıtılması çalışmasında termofilik sıcaklıkta 2 kademeli ayırık biyomembran reaktörde KOİ giderim oranlarının, biyokütle konsantrasyonlarının sıcaklığa bağlı değişimlerini incelemiştir. Sistem kesikli olarak çalıştırılan bir adet hidrolitik, bir adet metanojenik reaktörden ve harici membran modülünden oluşmaktadır. Membran modülü 0,1 µm gözenek çapına sahip seramik tüp membranlardan oluşmaktadır.

Üç farklı yükleme oranlarında (5,1 kg KOİ/m³/gün, 8,1 ve 12 kg KOİ/m³/gün) işletilen sistemin termofilik sıcaklıkta %60 – 70 KOİ giderimi ve %90 civarında BOİ giderim verimlerine ulaştığı görülmüştür. %90 BOİ giderim verimi anaerobik arıtım için oldukça yüksek bir değerdir ve bu değer termofilik sıcaklığın giderime etkisini ortaya koymaktadır (Wijekoon ve diğ., 2011).

2.3.3.3 Hidrolik bekletme süresi ve çamur bekletme süresi

Hidrolik bekletme süresi(HBS) ve çamur bekletme süresi (ÇBS) anaerobik membran reaktörlerinin işletilmesinde önemli parametrelerdir. Düşük bekletme süreleri sağlanarak daha düşük hacimlerde işletim gerçekleştirilebilmektedir.

He ve diğ. (2005) yüksek KOİ konsantrasyonuna (2500- 15000 mg KOİ/L) sahip gıda endüstrisi atıksuyunun anaerobik biyomembran reaktörde arıtılması çalışmasında membran akısının azalmasına bağlı olarak reaktördeki ortalama HBS'nin arttığını gözlemlemiştir. HBS'nin anaerobik biyomembran reaktörün verimine etkisi, 16-100 saat HBS ve 2.06±0.15 kg/m³/gün hacimsel yükleme oranı

baz alınarak değerlendirilmiştir. HBS>50 saat olduğu durumlarda KOİ giderimi %82'nin üzerindedir. Bu sebeple, işletme periyodu süresince HBS 60saatin üzerinde tutulmuştur. Bu koşullarda CBS ise 50 gün kabul edilmiştir. Yüksek CBS sonucu sistem içerisindeki karışımın viskozitesinde artış olduğu ortaya çıkmıştır. Buna bağlı olarak membran yüzey gerilimi artmış ve sıvı akısı da düşmüştür. Kimyasal yıkama yaparak bir miktar akı geri kazanımı elde edilmesine rağmen akıda hızlı bir düşüş meydana gelmiştir. Ayrıca yüksek CBS'de kimyasal geri yıkama sıklığı da arttırılmıştır.

2.3.3.4 Biyokütle konsantrasyonu

Anaerobik membran biyoreaktörlerde verimi etkileyen bir diğer parametre reaktör içerisindeki biyokütle konsantrasyonudur. Anaerobik mikroorganizmaların büyüme hızları düşük olduğundan sistemde yüksek miktarda biyokütle tutmaya ihtiyaç vardır. Membran kullanılarak yüksek biyokütle konsantrasyonlarına ulaşmak mümkündür.

Sistemdeki biyokütle konsantrasyonunu etkileyen faktörlerin başında sıcaklık yer almaktadır. Değişik sıcaklıklara göre mikroorganizma konsantrasyonu da değişmektedir. Jeison ve diğ. (2008) yaptığı çalışmada mezofilik sıcaklıkta reaktör içerisindeki UAKM konsantrasyonunun 35 g/L den 40 g/L'ye kadar yükseldiğini gözlemlemiştir. Aynı çalışmada termofilik sıcaklıkta UAKM konsantrasyonun ise 10 g/L den 30 g/L'ye çıktığı görülmüştür.

Anaerobik biyomembran reaktörlerde asitojen biyokütle organik madde gideriminde önemli rol oynamaktadır. Jeison ve diğ. (2009) asidojenik biyokütlenin etkisini belirlemek amacıyla 10 g/L KOİ içeren sentetik atıksu kullanarak yaptığı çalışmada işletme süresince sistemdeki biyokütlenin çoğalmasından ve giderilen KOİ'den yararlanılarak dönüşüm oranını, $Y, 0,0018 \text{ g UAKM/ g KOİ}$ olarak hesaplamışlardır. Aynı çalışmada asit üreten mikroorganizmaların yüksek sıcaklarda içsel solunum fazının daha efektif olduğu, bunu sonucunda çözünmüş metabolik ürün konsantrasyonun daha yüksek olduğu belirtilmiştir.

2.3.4 Arıtma verimini etkileyen faktörler

2.3.4.1 Akı

MBR sistemlerin doğru işletilmesinde sistemin tasarım akısı çok önemli bir parametredir. Ancak literatürde akı ile ilgili çok geniş bir aralıktan söz edilmektedir.

Literatürdeki akı aralıkları, ayrık sistemler için 4- 250 L/m²/saat, batık sistemler için 3- 80 L/m²/saat olarak verilmiştir. Yapılan bir çalışmada batık membran sistemleri için optimum akı değeri 5 L/m²/saat olarak verilmiştir (Hall ve Bérubé, 2006). Başka bir çalışmada ise bu değerin 10 L/m²/saat olması gerektiği belirtilmiştir (Hu ve Stuckey, 2006). Diğer taraftan Jeison ve Lier bu değeri yüksek katılı (%4 KM içeriği) atık sular için 20 L/m²/saat olarak önermektedir (Jeison ve Lier, 2006).

Kritik akıyı belirlemek amaçlı yapılan bir çalışmada, kritik akının hacimsel yükleme oranlarından ve reaktör içerisindeki biyokütle konsantrasyonundan etkilendiği belirtilmiştir (Spagni ve diğ, 2010). Aynı çalışmada kritik akı değerinin 10 L/m²/saat civarında olduğu gözlenmiştir.

Akı değerleri ile ilgili literatürde yer alan çalışmalardan bazıları Çizelge 2.2’de verilmektedir.

Çizelge 2.2 : Literatürde farklı karakterizasyondaki atıksular için akı değerleri.

Reaktöre beslenen atık tipi	KOİ (mg/L)	Hacimsel yükleme oranı (gKOİ/L/gün)	Biyokütle miktarı (%KM)	Akı (L/m ² /saat)	Kaynaklar
Sentetik atıksu	27,000		0,2		Choo, 2000
Arıtma çamuru			4,5	50	Pillay ve diğ., 1994
Evsel organik atık	15-20	0,37	10	5,6-7,2	Trzcinski ve diğ,2009
Mezbaha atıksuyu	64600	3	6	5-10	Fuchs ve diğ.,2003
Un üretim atıksuyu	4500	4,5	0,6	13,1-18,9	He ve diğ., 2005
Sentetik atıksu	5043	1,5- 2,5	1,2	1-2,5	Harada ve diğ, 1994

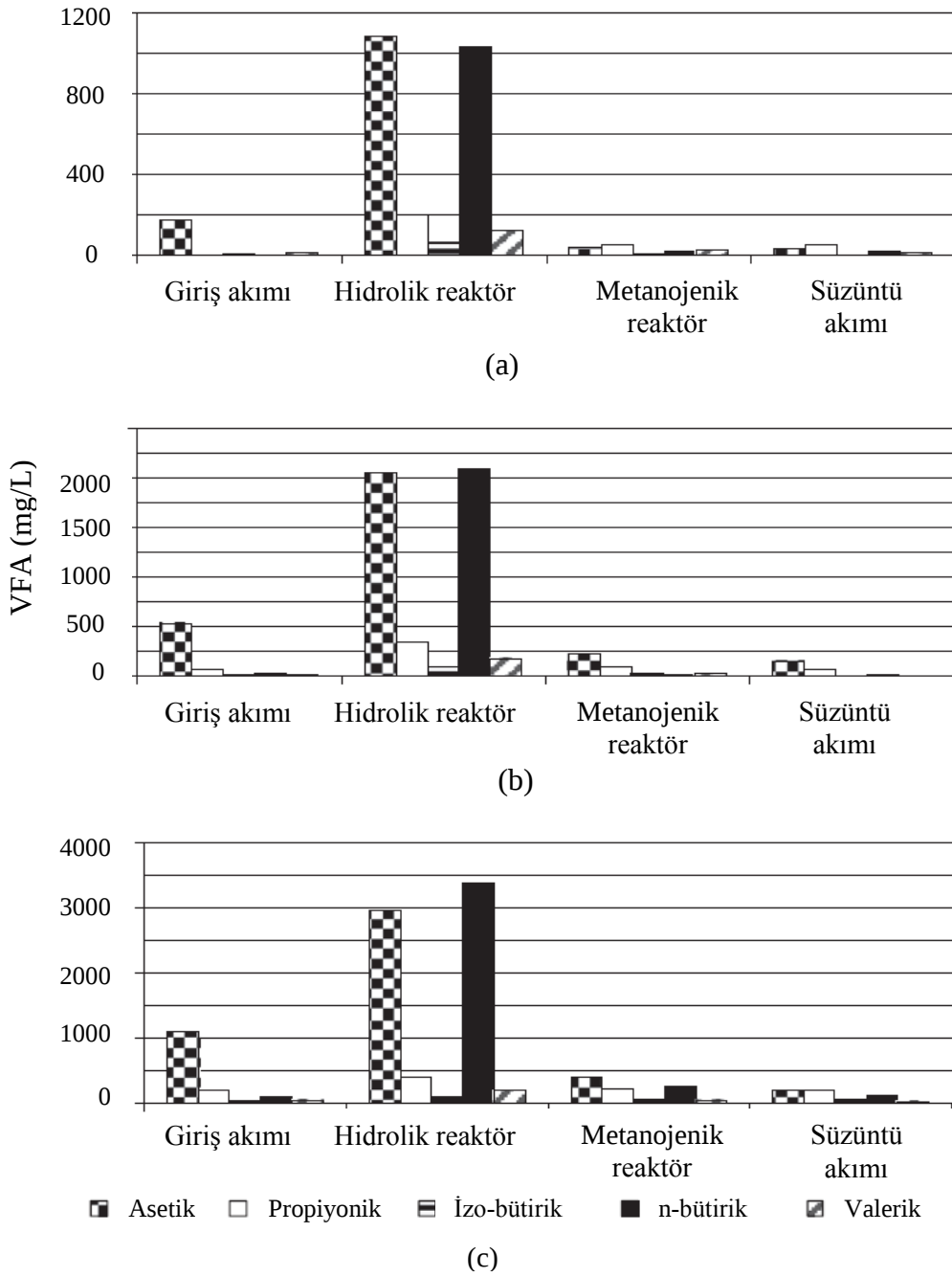
2.3.4.2 Hacimsel yükleme oranı

Membran biyoreaktörlerde arıtma verimini maksimum seviyede tutmak için hacimsel yükleme oranı doğru seçilmelidir. Bu değerin seçiminde dikkate alınması gereken parameterlerin başında akı yer almaktadır. İşletme esnasında akıda düşüş meydana

gelmesine bağı olarak hacimsel yükleme oranı da azaltılmalıdır. Aksi takdirde reaktör veriminde düşüş gözlenir.

He ve diğ. (2005) gıda endüstrisi atıksuyunun anaerobik biyomembranda arıtılabilirliğini araştırmak için yaptığı çalışmada, giriş KOİ konsantrasyonu ve hacimsel yükleme oranının (HYO) etkisi, HBS=60 saat, ÇBS = 50 gün ve AKM konsantrasyonu 6000- 8000 mg/L olması durumuna göre incelenmiştir. KOİ'nin 2440'dan 13 400 mg/L'ye çıkması sonucu HYO 0,88'den 4,83 kg/m³/gün değerine çıkmıştır. Giriş KOİ konsantrasyonu ve HYO oranına bağı olarak, AnMBR çıkışı ve içerisindeki KOİ ile UYA konsantrasyonunu 2 safhada incelemek mümkündür. Giriş KOİ'sinin 2440'den 12,770 mg/L'ye artmasına bağı olarak, HYO 0,88'den 4,52 kg/m³/gün'e, UYA konsantrasyonu da 35,5'den 903,4 mg/L'ye çıkmıştır. Bu sırada çıkış KOİ konsantrasyonu 141'den 2388 mg/L'ye, reaktör içerisindeki KOİ konsantrasyonu ise 350'den 3000 mg/L'ye yükselmiştir. Bu safhada, AnMBR kararlı hal koşullarında işletilmiş ve çıkış KOİ giderim veriminin %81,3-94,2 aralığında olduğu gözlemlenmiştir. Gaz üretimi ise 0,136 m³/kg KOİ seviyesine ve stabil olduğu görülmüştür. Giriş KOİ konsantrasyonu 12,770 mg/L'den yüksek olması halinde, sistemin denge durumunun bozulduğu görülmüştür. UYA konsantrasyonu da belirgin bir şekilde 2300 mg/L'ye çıkmış ve sistemde birikimi başlamıştır. HYO'de meydana gelen 0,31 kg/m³/gün'lük ufak bir değişim ile, çıkış akımı ve reaktör içerisindeki KOİ konsantrasyonu belirgin bir şekilde artmıştır. Çıkışta KOİ konsantrasyonu 2388'den 3600 mg/L'ye, reaktör içerisindeki ise 3000'den 4000 mg/L'ye çıkmıştır. Buna bağı olarak da çıkış KOİ giderim verimi %73'e düşmüş olup, sistemde UYA birikimine bağı inhibisyon olduğu anlaşılmaktadır.

Wijekoon ve diğ. (2011), termofilik sıcaklıkta 2 kademeli ayrı biyomembran reaktörde melas içeren sentetik atıksuyun arıtılması çalışmada 3 ayrı organik yükleme oranında denemeler yapmıştır. Bunun sonucunda her üç reaktör çıkışında VFA içeriği Şekil 2.5'deki gibidir. En yüksek VFA üretimi 12 kgKOİ/m³/gün yükleme oranında elde edilmiştir. Ancak bu artış sonunda çıkış akımındaki VFA konsantrasyonu da artış göstermiştir. Buna bağı olarak da KOİ giderim verimi %61 olmuştur.



Şekil 2.5 : Termofilik AnMBR’da VFA profili (a) 5,1 kg KOİ/m³/gün (b) 8,1 kg KOİ/m³/gün (c) 12,0 kg KOİ/m³/gün (Wijekoon ve diğ., 2011).

2.3.5 Membranların temizlenmesi

2.3.5.1 Kimyasal yıkama

Efektif kimyasal yıkama için tıkanmaya neden olan temel bileşikleri hedef alan ve membran yüzeyine zarar vermeyen kimyasallar tercih edilmelidir. Çok geniş kapsamlı yıkama metotları içinden, işletme koşulları, atık tipi ve istenen akı

doğrultusunda seçim yapılabilir. EDTA, kostik, asit, enzimatik çözeltiler ya da klor gibi kimyasallar membran tıkanmalarını önlemede kullanılmaktadır. Bazik çözeltilerin yüksek sıcaklık ve derişik konsantrasyonlarda kullanılması, tıkanmaya neden olan maddeler ile membran yüzeyinde oluşan bağların kırılmasına ve ayrıca proteinlerin çözünmesine yardımcı olmaktadır. Asit çözeltileri ise organik komplekslerde yer alan tuzların ayrılması ve tıkanma matrisinin çözünmesi için etkilidir. EDTA kimyasalı ise; kalsiyum, magnezyum, mangan ve demir gibi metal iyonlarının çözünürlüğünü arttırmakta ve iki değerlikli katyonların giderilmesi ile metal-organik alaşımları arasındaki bağlar çözölmektedir (Zhang ve diğ., 2007). Enzimler kullanılarak da tıkanma matrisindeki organik maddelerin parçalanması mümkündür (Poele ve Graaf, 2005).

2.3.5.2 Fiziksel yıkama

Membranların fiziksel yıkamayla temizlenmesi geri yıkama ve ters akış yapılarak mümkündür. Fiziksel yıkama sırasında sistemin durdurulması gerekmez ve sık yıkama yapılabilir. Membran yıkama genellikle 5 dakika aralıklarla uygulanmaktadır (Jiang ve diğ., 2007).

2.4 Maya Proses Atıksuyunun Anaerobik Arıtımı

Gıda endüstrisinden deşarj edilen atıksuların en önemli karakteristik özelliklerinden biri yüksek organik madde yüküne sahip olmalarıdır. Atıksu içeriğindeki organik bileşikler endüstrilerde, atıksu arıtma tesislerinde bir takım problemlere neden olmaktadır.

Şeker üretim prosesinin yan ürünü olan melas, çoğunlukla maya üretiminde ham madde olarak kullanılır. Melas % 45-50 oranında şeker, % 15-20 oranında şeker içermeyen organik bileşikler, %10-15 mineral ve %20 su içermektedir. Maya fermentasyonu sırasında melas içeriğindeki şekerler karbon ve enerji kaynağı olarak kullanılır. Fakat, şeker içerikli olmayan organik bileşikler mayalar tarafından asimile edilemez ve proses suyunda hiç değışmeden kalır. Bu bileşikler maya proses atıksuyunun başlıca kirlilik yükünü oluşturur. Buna ilaveten fermentasyon sırasında eklenen kimyasallar, ara ürünlerde atıksu içeriğindeki kirliliğı oluşturur. Üretim sonucu oluşan bu atıksuyun yüksek KOİ (50000-100000 mg/L), yüksek BOİ (35000-

60000) ve düşük pH (4,5-6) özelliklerinden dolayı deşarj edilmeden arıtılması gerekmektedir (Koby ve Delipınar, 2007).

Maya fermentasyonu sonucu oluşan atıksu içeriğindeki oldukça yüksek konsantrasyona sahip organik bileşikler biyolojik proseslerle kolayca indirgenemezler. Aerobik ve anaerobik biyolojik prosesler atıksuyun arıtımı için iki farklı seçenek sunar. Aerobik sistemlerle karşılaştırıldığında, anaerobik sistemler daha az enerji ihtiyacı, düşük miktarda çamur üretimi, daha az nutrient gereksinimi ve potansiyel enerji kaynağı olan metan üretimi sağlaması ile daha avantajlı sistemler olarak görülür. Anaerobik sistemlerin dezavantajları ise alkaliniteyi sağlama problemi ve daha düşük kalitedeki çıkış suyudur. Bundan dolayı, iki kademeli (anaerobik/aerobik) sistemler atıksu artma tesislerinde sık kullanılan sistemlerdir (Yan ve diğ., 2011).

Membran biyoreaktörler günümüzde yüksek kalitede çıkış suyu sağlamak amacıyla kullanılan yaygın sistemlerdir. Klasik aktif çamur proseleriyle karşılaştırıldığında membran biyoreaktörler yüksek kaliteli çıkış suyu, iyi dezenfeksiyon kapasitesi, yüksek hacimsel yükleme ve düşük çamur üretimi gibi birçok avantaj sağlamaktadır. Bu nedenle membran biyoreaktörler aerobik sistemlere ve iki kademeli (anaerobik/aerobik) sistemlere göre daha gelişmiş bir teknolojidir. Bu sistemlerin dezavantajı membran kirlenmesinden oluşan problemlerdir. Le-Clech ve diğ., membran kirliliğinin membran karakteristiğine, yüklenen biyokütlenin karakteristiğine ve işletme koşullarına bağlı olduğunu belirtmiştir (Yan ve diğ., 2011).

2.5 Endüstriyel Atıksulardan Uçucu Yağ Asidi Üretimi

Metan anaerobik çürümenin son ürünü olup, enerji eldesi için kullanılabilir bir üründür. Bununla birlikte anaerobik çürüme sırasında organik asitler gibi pazar değeri olan ürünlerde üretilebilir.

Organik asitler anaerobik çürümenin ara ürünleridir. Hidroliz ve asitleşme kompleks organik bileşiklerin anaerobik indirgenmesindeki ilk basamaktır. Bu basamak organik madde içerisindeki polimerlerin, asitojenik bakteriler tarafından hidrojen, CO₂ ve uçucu yağ asitlerine hızlıca fermenta olabilen çözünebilir monomerlere dönüşümünü tanımlar.

Bütirat, propiyonat ve etanol asidojenik fermentasyonun üç ana basamağını oluşturur. Bütirat ve propiyonatın fermentasyonu ile bütirik asit, asetik asit, propiyonik asit, valerik asit ve eser miktarda uçucu yağ asitleri, hidrojen ve CO₂ üretimi ile gerçekleşir. Etanol fermentasyonu ise düşük pH'larda gerçekleşir.

İki kademeli sistemler (asitleşme/metan üretimi) için uygun işletme koşulları birçok çalışmada araştırılmasına rağmen asitleşme fazı için uygun koşullar hakkında çok fazla bilgi yoktur. Atıksu karakteristiği, reaktör konfigürasyonu, hidrolik bekletme süresi (HBS), organik yükleme oranı (OYO), pH, sıcaklık, nutrient gereksinimi ve yükseltgenme-indirgenme potansiyeli sistemi etkileyen faktörler olarak bilinir.

Uçucu yağ asitlerinin kompozisyonu fermentasyon ürünlerinin kalitesini belirler. Bu nedenle anaerobik asitleşme sırasında oluşan ürünlerin kompozisyonu önemlidir.

2.5.1 pH

pH asitleşme fazını etkileyen temel etkidir. pH şartları sadece ürün oluşumunu değil ürün kompozisyonunda belirler.

Yu ve Fang (2003), asitleşme derecesinin pH 4'de %32 iken, pH 6.5 'a çıktığında asitleşme derecesinin %71.6 olduğunu gözlemlemişlerdir. pH 7'ye çıktığında ise düştüğünü gözlemlemişlerdir. Asitleşme fazı için optimum pH'ın 6 olduğunu belirtmişlerdir. Diğer yandan, hidrojen ve propiyonat üretimi için uygun pH aralığın 4-5 olduğunu, asetat ve bütirat üretimi için optimum aralığın pH 6-7 olduğunu ortaya koymuşlardır.

Dinamarca ve diğ. (2003), kentsel katı atıkların anaerobik asitleşmesi sırasında pH'nın kontrol edilmediği reaktörde 6.5-8.2 arasında değiştiğini, içeriğinde proteinlerin ve tamponlama kapasitesi sağlayan diğer bileşiklerin olması sebebiyle pH kontrolü yapılmasına gerek olmadığını belirtmişlerdir.

Diğer bir çalışmada, asetik asit ve bütirik asit üretimi için en uygun pH'ın 5.9 olduğu gözlemlenmiştir (Hwang ve diğ, 2001).

2.5.2 Sıcaklık

Sıcaklık, asitleşme fazını etkileyen en önemli unsurlardan biridir. Anaerobik asitleşme sırasında sıcaklık etkisinin araştırıldığı bir çalışmada düşük sıcaklıklarda işletmenin mümkün olduğu ancak yüksek sıcaklıklarda daha yüksek verimler elde

edilebileceği saptanmıştır. Fakat, mezofilik ve termofilik şartların seçiminde sistemdeki verim ve enerji tüketimi arasındaki ilişkinin göz önünde bulundurulması gerektiği belirtilmiştir (Sans ve diğ, 1995).

Gıda endüstrisi gibi birçok endüstriyel atıksular yüksek sıcaklıklarda dışarı verilir. Bu özellikteki atıksuların mezofilik şartlarda arıtılabilmesi için ön soğutma işlemi gereklidir ve soğutma sistemlerinin arızalanması durumunda biyokütle akvitesinin kaybedilmesi riski doğar. Bu durumda termofilik şartlarda arıtma işlemi tercih edilir. Sistemi termofilik şartlarda işletmek sadece düşük maliyeti sağlamaz aynı zamanda yüksek sıcaklıkta organik bileşiklerin daha yüksek verimle indirgenmelerini ve patojenlerin giderimini sağlar (Yu ve Fang, 2009).

Ayrıca, termofilik şartlarda reaksiyonlar mezofilik koşullara göre daha hızlı gerçekleştiğinden termofilik koşullarda işletilen reaktörler daha yüksek organik yüklemelerle çalıştırılabilirler. Diğer yandan, termofilik koşullarda gerçekleşen proseslerin mezofilik ortamda gerçekleşenlere oranla daha az stabil olduğu gözlemlenmiştir (Yang ve diğ, 2002).

Yang ve diğ. (2002), termofilik ve mezofilik şartlarda işlettikleri reaktörlerde substrat indirgenme oranının, biyogaz üretim oranının ve VFA/alkol üretim oranının termofilik şartlarda daha yüksek olduğunu ortaya koymuşlardır.

Guerrero ve diğ. (1999), balık üretim tesisinden çıkan atıksular ile yaptıkları çalışmada maksimum asitleşme veriminin 37°C’de %23, 55°C’de %44 olduğunu saptamışlardır.

2.5.3 Hidrolik bekletme süresi (HBS)

Asitleşme safhasını etkileyen diğer bir işletme koşulu kolaylıkla değiştirilebilen hidrolik bekletme süresidir. Bu parametre, substrat türünün ve miktarının belirlenmesinde önemli rol oynar. Anaerobik çürüme iki fazda gerçekleştiğinde HBS asitleşme safhası için bir seçim parametresidir, çünkü asit oluşum bakterilerinin büyümesini ve metan üreten bakterilerin inhibisyonunu doğrudan etkiler (Elefsiniotis ve Oldham, 1994).

Kim ve diğ. (2002), yaptıkları çalışmada farklı hidrolik bekletme sürelerinde üretilen UYA miktarlarını incelemiştir. Membrana bağlı fermentörde ham çamur ile elde ettikleri değerler Çizelge 2.3’de verilmektedir. Çıkış suyunda maksimum UYA

konsantrasyonunu HBS 12 saatte elde etmişlerdir. Fakat, ikincil asit konsantrasyonlarında bazı değişiklikler olsada farklı HBS’lerde UYA üretiminin önemli ölçüde değişiklik göstermediğini gözlemlemişlerdir.

Çizelge 2.3 : Farklı hidrolik bekletme sürelerindeki uçucu yağ asidi konsantrasyonları (Kim ve diğ., 2002).

UYA (mg/L)	HBS 8 sa	HBS 12 sa	HBS 24 sa	HBS 48 sa	HBS 96 sa
Asetik asit	336	563	406	411	321
Propiyonik asit	264	430	317	253	280
n-bütrik asit	88	72	99	79	107
Bütrik asit	64	60	60	52	49
n-valerik asit	24	48	69	44	50
Valerik asit	25	24	40	35	16
Toplam	801	1197	991	874	823

2.5.4 Organik yükleme oranı (OYO)

Anaerobik asitleşme sürecinde organik yükleme oranının etkisi bazı çalışmalarda incelenmiştir.

Süt ve süt ürünleri endüstrisi atıksuyu ile yapılan bir çalışmada organik yükleme oranı $4 \text{ gCODL}^{-1}\text{gün}^{-1}$ olduğunda asitleşme derecesi %60.8, $8 \text{ gCODL}^{-1}\text{gün}^{-1}$ olduğunda %54.9 olarak elde edilmiştir. Diğer yandan, daha yüksek organik yükleme oranlarında asitleşme derecesinin çok düşük olduğu saptanmıştır. $24 \text{ gCODL}^{-1}\text{gün}^{-1}$ organik yükleme ile organik maddenin sadece %27.1’inin asitleştiği görülmüştür (Yu ve Fang, 2000). OYO arttıkça uçucu yağ asit konsantrasyonunda asetat yüzdesi azalırken, propiyonat yüzdesi artmış, bütirat ve etanol yüzdeleri değişmemiştir.

Benzer şekilde Beccari ve diğ. (1995), yağ endüstrisi atıksuyu ile yaptığı çalışmada anaerobik reaktöre beslenen giriş konsantrasyonu arttıkça UYA konsantrasyonunun azaldığını gözlemlemişlerdir. Aynı zamanda daha düşük organik yükleme ile daha yüksek asetat yüzdesine ve daha düşük bütirat yüzdesine ulaşmışlardır.

2.5.5 Substrat

Farklı substrat çeşitleri kullanılarak anaerobik asitleşme konusunda birçok araştırma yapılmıştır. Bu çalışmalar farklı biyokütle ile beslenen sistemlerde farklı asitleşme verimleri ve asitleşme ürünlerinin elde edildiğini göstermiştir.

Rincon ve Borja (2012), yağ endüstrisinden çıkan atıksu ile yaptıkları çalışmada %31,4'lük maksimum asitleşme derecesine ulaşırken, organik atıklar ile yapılan çalışmada %34,4, patates ile yapılan çalışmada %50,2, konserve bezelye ve havuç karışımı ile yapılan çalışmada %50,7 maksimum asitleşme derecesine ulaşmışlardır.

Yang ve diğ. (2002), süt endüstrisi atıksuyu kullanılarak hazırlanan sentetik atıksu ile yaptıkları çalışmada, farklı organik yüklemelerde ve sıcaklıklarda farklı asitleşme verimleri gözlemlemişlerdir. Elde edilen asitleşme verimleri Çizelge 2.4'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.4 : Farklı organik yükleme ve sıcaklıkta asitleşme verimleri.

OYO (g KOİ/Lgün)	Asitleşme Derecesi	
	Mezofili reaktör	Termofilik reaktör
4	59.1	60.8
6	56.9	56.0
8	54.3	55.1
12	43.4	41.9
16	34.8	37.3
24	28.2	27.1

Bu çalışmada kullanılan maya proses atıksuyu ile literatürde birçok çalışma yapılmış olup, asitleşme derecesi ve sülfat giderimi için elde edilen değerler Çizelge 2.5'de verilmiştir.

Çizelge 2.5 : Literatürde melas atıksuyu ile yapılan çalışmalarda elde edilen asitleşme dereceleri ve sülfat giderim verimleri.

Atıksu tipi	HBS (sa)	Asitleşme (%)	Sülfat Giderimi (%)	Kaynak
Melas	4,8-6	54-76	90-70	NQ ve diğ., 2007
Melas	5,2-10,6		70-88	NQ ve diğ., 2004
Melas	16	65-74		Wijekoon ve diğ., 2010
Melas	22,29	-	71	Mam ve diğ., 1988

2.6 Uçucu Yağ Asitlerinin Kullanım Alanları

Anaerobik asitleşme sırasında endüstriyel ve kentsel atıksularda farklı kompozisyonlarda uçucu yağ asitleri üretmek mümkündür. Uçucu yağ asitleri denitrifikasyon ve metan üretimi sırasında tüketilebilir. Bu asitler, atıksu arıtımında azotun biyolojik giderimini sağlayan mikroorganizmalar tarafından karbon ve enerji kaynağı olarak kullanılabilir.

Uçucu yağ asitleri tesis içerisinde düşük maliyetlerde üretilir, depolama ve kullanımı kolaydır. Ayrıca, organik atıkların indirgenmesi ile oluşan uçucu yağ asitleri, petrokimyadan çıkan biyolojik olarak indirgenemeyen plastiklere alternatif bir çözüm olan biyolojik olarak ayrışabilir plastiklerin üretiminde kullanılabilir. (Chung ve diğ, 1997; Huang ve diğ, 2003).

Sanayide asetik asitin geniş bir kullanım alanı vardır, çoğu kimyasalın üretiminde hammadde olarak kullanılır. En önemli kullanımı vinil asetat üretimidir ve bundan elde edilen polivinil asetat tahta tutkalı olarak kullanılır. Bunu asetik anhidrit ve asetik ester üretimi izler. Sirke üretiminde kullanımı nispeten önemsizdir. Asetik asitin bir diğer önemli kullanımı çözücü olarak PET plastiklerin üretiminde kullanılan tereftalik asit üretiminde asetik asit çözücü olarak kullanılır, bu kullanım asetik asitin tüm kullanımının %5-10'unu oluşturur. Asetik asit gıda sanayisinde tampon özelliğinden dolayı E260 adıyla katkı maddesi olarak kullanılır.

Asetik asidin türevlerinin de çeşitli kullanımları vardır. Örneğin, Sodyum asetat dokuma sanayinde ve gıda katkı maddesi olarak, selüloz, asetat ve fotoğraf filmi üretiminde kullanılır.

Asetik asidin zayıf bir asit olması onun özellikle ev içinde temizleme amacıyla kullanılmasının nedenidir. Seyreltik asetik asit (sirke) çaydanlıkların kireçten arındırılmasında, cam ve diğer parlak yüzeylerdeki madenî birikimleri temizlemekte kullanılabilir (Vikipedi, 2013).

3. MATERYAL METOT

3.1 Atıksu Karakterizasyonu

Deneysel çalışmalarda kullanılan maya proses atıksuyu İzmit Pakmaya fabrikası konsantre akımından alınmıştır. Sistemin hidroliz reaktör girişi için kullanılan ham atıksuyun özellikleri Çizelge 3.1’de verilmektedir.

Çizelge 3.1 : Maya proses atıksuyunun karakterizasyonu.

pH	KOİ (g/L)	ÇKOİ (g/L)	AKM (g/L)	UAKM (g/L)	TUYA (g/L)	Alkalinite (gCaCO ₃ /L)	Sülfat (gSO ₄ /L)
6.5	60.20	47.4	1.4	1.25	4.6	8.76	3.8

Çizelgedeki değerlere bakıldığında maya proses atıksuyunun yüksek KOİ ve yüksek sülfat içeriğine sahip olduğu söylenebilir. Maya üretim atıksuyundan alınan numuneler +4 °C’de saklanmıştır.

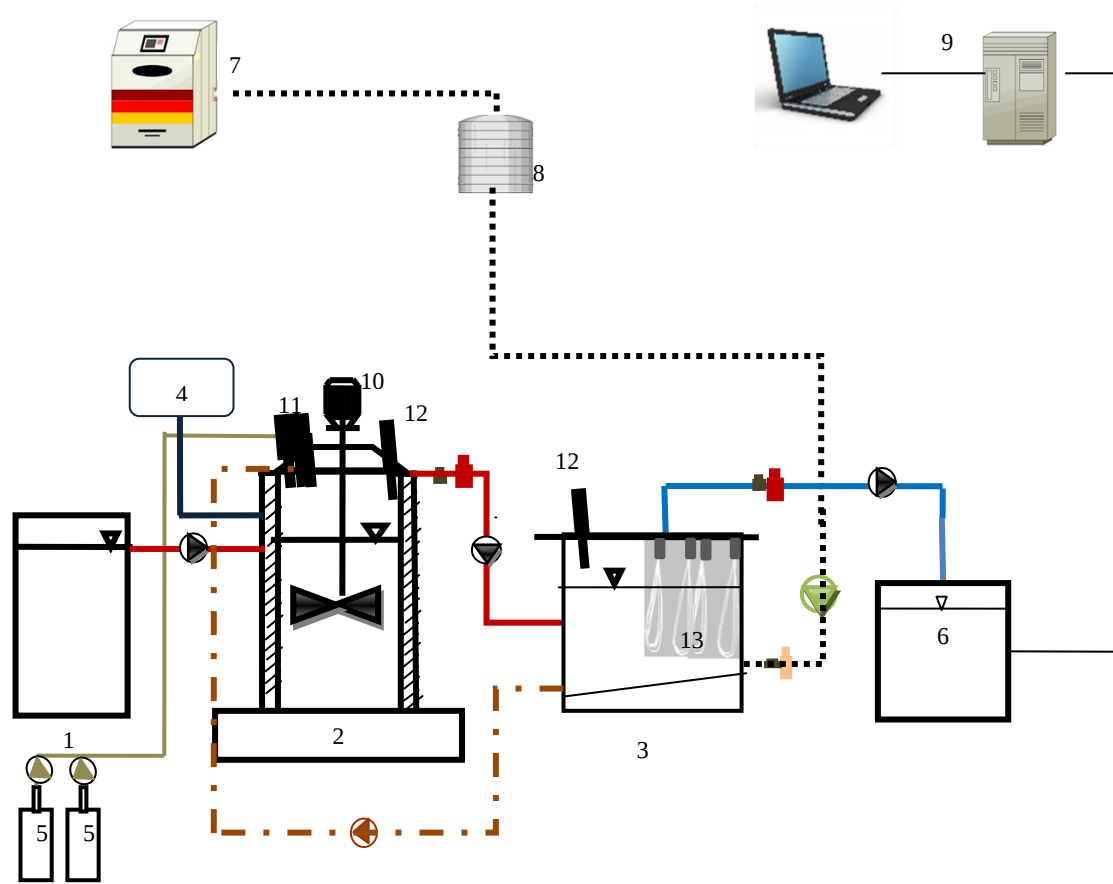
3.1.1 Aşı

Reaktörde kullanılan aşı çamuru maya üretim fabrikasının tam ölçekli anaerobik arıtma sisteminin ilk kademesi olan hidroliz reaktöründen alınmıştır. Aşının AKM konsantrasyonu 38,8 g/L ve UAKM konsantrasyonu 23,3 g/L’dir.

3.2 Anaerobik Membran Biyoreaktör Sistemi

Çalışmada hidroliz ve fermentasyon reaktörü olarak anaerobik membran biyoreaktör kullanılmıştır. Hidroliz reaktörü, tam karışimli reaktör ve membran modüllerinin bulunduğu iki ayrı üniteden oluşmaktadır. Bu ünitelerin etkili hacimleri sırasıyla 5 ve 4 L’dir. Hidroliz reaktörü termofilik sıcaklıkta (55°C), HBS 10 ve 5 gün olacak şekilde işletilmiştir. Sistemin pH’ı 2N HCl ve 6N NaOH çözeltileri kullanılarak otomatik olarak 7’ye sabitlenmiştir.

Deneysel çalışmalar süresince işletilen pilot ölçekli anaerobik membran biyoreaktör akım şeması Şekil 3.1’de gösterilmektedir.



Şekil 3.1: Anaerobik membran biyoreaktör akım şeması.

Sistemin ana çalışması prensibi şu şekildedir;

Atıksu, besleme tankından fermentöre gönderilmekte ve burada kimyasal parametreler ölçülerek kontrol ve kayıt edilmektedir. Besleme tankından hidroliz reaktörüne gönderilen ham atıksu, belirlenen hidroliz bekletme süresine göre sabit debiye ayarlanarak ana reaktöre pompalanmaktadır.

Fermentörde bulunan, istenilen set değerine göre atık su basan hız kontrollü peristaltik pompa kumanda edilerek aynı zamanda seviye kontrollü de besleme yapılmaktadır.

pH, sıcaklık düzeltmesi yapan pH elektrotu kullanılarak ölçülmekte olup, pH asit ve baz basan iki adet dozaj pompası kullanılarak kontrol edilmektedir. pH ayarı sadece hidroliz reaktöründe yapılmakta olup, membran ünitesinde pH ayarı yapılmamaktadır.

Sıcaklık kontrolü sadece fermentörde yapılmakta olup 55°C'ye ayarlanmıştır. Membran ünitesinde sıcaklık ayarı yapılmamaktadır.

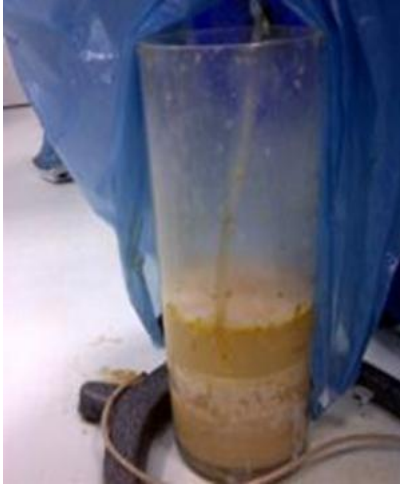
Fermentörden çıkan atıksu istenilen seviye değerlerine göre membran reaktörlere peristaltik pompa ile gönderilmektedir.

Membran biyoreaktörden çıkan süzüntü, süzüntü suyu toplama tankında biriktirilmektedir. Membran ünitesi tabanında biriken çamur ise fermentöre geri devir yapılarak biyokütlenin sistem içerisinde daha uzun süre kalması sağlanmaktadır.

Belli aralıklarla yapılan membran geri yıkamanın çok verimli olmadığı gözlemlendiğinden, membranların temizlenmesi amacıyla gün içerisinde membran ünitesine sürekli olarak azot gazı verilmektedir.

Son olarak batık membrandan geçen su boşaltma tankına aktarılmadan önce emiş hattındaki basınç değeri ölçülerek kaydedilmektedir. Su boşaltma evresinde de 2 veya 3 adet selenoid valf ve peristaltik pompa kullanarak boşaltma işlemi yapılmaktadır.

Süzüntü suyu toplama tankında biriken süzüntü suyu da +4 °C'de saklanmaktadır. Sistem ekipmanları Şekil 3.2'de gösterilmektedir.



(a) Besleme tankı



(b) Azot jeneratörü



(c) Dozaj pompası



(d) Peristaltik pompa



(e) Hava pompası

Şekil 3.2 : Sistem ekipmanları.

Maya üretim atıksuyu ile beslenen laboratuvar ölçekli reaktörün işletilmesine 24/04/2012 tarihinde hidrolik bekletme süresi 10 gün olacak şekilde başlanmış olup 21/07/2012 tarihinde hidrolik bekletme süresi 5 güne düşürülmüştür. Sistemin işletme programı Çizelge 3.2 ve işletim koşulları Çizelge 3.3’de gösterilmektedir.

Çizelge 3.2 : Maya proses atıksuyu ile beslenen MBR sisteminin işletme programı.

Başlangıç tarihi	Bitiş tarihi	Membran ünitesi	Toplam Hacim	Membran yıkama	Membran özellikleri
24/04/12	27/07/12	Harici	9L	Süzüntü geri devri	PVDF, UF, 0.05 µm
27/07/12	15/05/13	Harici	9L	Azot gazı ile sıyırma	PVDF, UF, 0.05 µm

Çizelge 3.3 : Deneysel koşullar.

OLR (gKOİ/Lgün)	Sıcaklık	HBS (gün)
6.6	55°C	10
12.5	55°C	5

3.2 Laboratuvar Ölçekli MBR Sisteminde Kullanılacak Olan Membranların Hazırlanması

Membran ünitesinde toplam altı adet modül, herbir modülün içinde altışar adet kesit alanı 0,0128 m² olan PVDF tipi membranlar bulunmaktadır. Herbir membranın uzunluğu yaklaşık 34 cm’dir. Kullanılan ultrafiltrasyon membran özellikleri Çizelge 3.4’de gösterilmektedir.

Çizelge 3.4 : UF membran özellikleri

Özellik	Birim	Değer
Fiber dış çapı	mm	2
Fiber uzunluğu	cm	46
Fiber gözenek boyutu	Mikron	0,05
Musluk suyu akısı	L/m ² /sa (-700 mbar, 25°C)	179,53
Malzeme	PVDF	

Membran modüllerin hazırlanışı tüm aşamaları ile ayrıntılı olarak Şekil 3.3’de gösterilmiştir.



(a) Membran lifler.



(b) Membran uçlarının birleştirilip yapıştırıcının uygulanması.



(c) Membranın pnömatik hortum içinden geçirilmesi ve kurutulması.



(d) Etil alkol ile membranların açılması.

Şekil 3.3: Membran yapım aşamaları.

46 cm uzunluğunda kesilen (Şekil 3.3.a) altı adet membran lifinin uçları mümkün olduğu kadar bir araya getirilmeye çalışılmıştır. U oluşturacak şekilde membranlar ikiye katlanmış ve uç kısımları birleştirilmiştir. Hepsinin aynı boyda olmasını sağlamak için fazla kısımlar kesilmiştir. Poliüretan esaslı yapıştırıcı olarak iki bileşenli Henkel Macroplast UK 8103 kullanılmıştır. Membran destesinin ucunun yaklaşık 7 cm'lik kısmı geniş bir kap içinde hazırlanan yapıştırıcıya batırılarak yapıştırıcının tüm yüzeye nüfuz etmesi sağlanmıştır (Şekil 3.3.b). Daha sonra yapışkanlı kısım 1 cm çapında 4 cm uzunluğunda pnömatik hortumun içinden (Şekil 3.3.c) dikkatli bir şekilde geçirilmiştir. Reaktörde kullanılacak membranların uzunluğunun toplam 27 cm olması planlanmıştır. Daha sonra membranlar oda sıcaklığında üç gün kurumaya bırakılmıştır (Şekil 3.3.c).

Membranlar kuruduktan sonra hortumun alt ucundan itibaren 1-2 cm'lik fazlalık kısım kesilerek atılmıştır. Sızdırmazlığı test etmek üzere membranlar 1 L hacminde su dolu bir behere daldırılarak pompa ile membranlardan vakum etkisi altında distile su çekilmeye çalışılmıştır. Hiç su çıkmadığı gözlemlendiğinde yapıştırma işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğine ve membranların sızdırmaz olduğuna karar verilmiştir.

Membranları sistemde kullanmaya başlamadan önce, yüzeylerini hidrofilik hale getirmek amacıyla 1+1'lik etil alkol+distile su karışımı ile sirküle ettirilmiştir (Şekil 3.3.d). Takip eden 10 dakika boyunca da distile su ile sirküle ettirilmiştir.

3.2.1 UF membranların temizlenmesi

Membran temizleme teknikleri azot gazı, geri yıkama, ve kimyasal yıkamadan oluşmaktadır. Öncelikle geri yıkama ve azot gazı ile sıyırma teknikleri reaktörlerde aktif olarak kullanılan membranlar üzerinde denenmiştir. Belirli aralıklarla sistem kontrolünde yapılan geri yıkama tekniğiyle olumlu sonuç alınamamış ve geri yıkama devre dışı bırakılıp azot gazı verilerek temizlenmeye başlanılmıştır. Gün içerisinde sisteme sürekli olarak verilen azot gazının membran verimini arttırdığı ve tıkanma periyodunun uzadığı gözlemlenmiştir.

3.3 Analitik Yöntemler

Sabit hidrolik alıkonma süresinde sistemde giriş, reaktör ve çıkış numunelerinden Toplam kimyasal oksijen ihtiyacı (KOI), Çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı

(ÇKOİ), Toplam askıda katı madde (AKM), Uçucu askıda katı madde (UAKM), pH, Alkalinite, Toplam Uçucu yağ asidi (UYA), anyon ve katyon konsantrasyonları, TKN, amonyak azotu, alkalinite, iletkenlik, toplam sülfür ve gaz içeriği analiz edilmiştir. Analiz parametreleri ve ölçüm noktaları Çizelge 3.5’de verilmiştir.

Çizelge 3.5 : Analiz parametreleri ve ölçüm noktaları.

Parametre	Ölçüm yeri
Toplam KOİ	Ham atıksu, Fermentör ve Membran ünitesi çıkış
Çözülmüş KOİ	Ham atıksu, Membran ünitesi çıkış
AKM	Fermentör
UAKM	Fermentör
TKN ve Amonyak Azotu	Fermentör ve Membran ünitesi
Anyon ve Katyon	Giriş ve Membran ünitesi çıkış
UYA	Giriş ve Membran ünitesi çıkış
Alkalinite	Fermentör ve Membran ünitesi çıkış
İletkenlik	Fermentör ve Membran ünitesi çıkış
Toplam Sülfür	Giriş, Fermentör ve Membran ünitesi çıkış
Gaz Analizi (H ₂ ,CO ₂ , N ₂ ,CH ₄)	Fermentör, Membran ünitesi

3.3.1 Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)

Kimyasal oksijen ihtiyacı Standart Metodlar'da verilen 5220 B no’lu metoda göre titrimetrik olarak tayin edilmiştir (AWWA, 2005).

3.3.2 Askıda katı madde (AKM)

Askıda Katı Madde (AKM), Standart Metodlar'da verilen 2540 D no’lu metoda göre gravimetrik olarak belirlenmiştir (AWWA, 2005). Filtre kağıdının ve üzerindeki kalıntının 103°C’de 1 saat kurutulduktan sonra tartılması ve tara farkının çıkarılmasıyla hesaplanmıştır.

AKM parametresinin analizinde 0,45 µm gözenekli Millipore AP 40 filtre kağıdı kullanılmıştır.

3.3.3 Uçucu askıda katı madde (UAKM)

Standart Metodlar'da verilen 2540 E no'lu metoda (AWWA, 2005) göre, askıda katı madde tayini sonrası filtre kağıdı ve üzerindeki kalıntının 550°C'de 30 dakika tutulması ile oluşan ağırlık kaybı üzerinden hesaplanmıştır.

UAKM parametresinin analizinde 0,45 µm gözenekli Millipore AP 40 filtre kağıdı kullanılmıştır.

3.3.4 TKN (Toplam kjeldahl azotu)

Standart Metodlar 4500 B no'lu metoda (AWWA, 2005) göre, asidik ortamda potasyum sülfat ve bakır sülfat katalizörlüğünde parçalama işlemi gerçekleştirildikten sonra, distilasyon işlemini takiben titrasyon yöntemiyle Toplam Kjeldahl Azotu (TKN) belirlenmiştir.

3.3.5 İyon ölçümü

Maya üretim atıksuyundan alınan giriş ve çıkış numunelerinin elemental analizleri (Na^{+1} , Ca^{+2} , K^{+1} , Mg^{2+} , NH_4^{+} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^{-} , NO_3^{-}) Dionex ICS – 3000 (Thermo Scientific, ABD) iyon kromatograf cihazında yapılmıştır. Öncelikle numuneler 0,22 µm por çaplı Millex hidrofilik PVDF filtreden (Merck Millipore, ABD) geçirilmiştir. 0.2 mL numune alınarak, cihazın okuma aralığına gelmesi için 1:35 oranında seyreltme yapılmıştır. İyon kromatografte IonPac AS19 Anyon-Değiştirme kolonu ve IonPac CS12A Katyon-Değiştirme kolonu kullanılmıştır. Kullanılan iyon kromatografi fotoğrafı Şekil 3.4 'de verilmiştir.



Şekil 3.4 Dionex ICS – 3000 marka iyon kromatograf cihazı.

3.3.6 Uçucu yağ asitleri (UYA)

Uçucu yağ asitleri (asetik asit, propiyonik asit, bütirik asit, izo-bütirik asit, izo-kapriyonik asit, valerik asit, izo-valerik asit, heksanoik ve heptanoik asit) analizleri, maya üretim atıksuyu giriş ve çıkış numunelerine, gaz kromatograf (GC) kullanılarak yapılmıştır. UYA numuneleri gaz kromatografa konmadan önce bazı ön işlemler uygulanmıştır. Öncelikle numuneler 0,22 µm por çaplı Millex hidrofilik PVDF filtreden (Merck Millipore, ABD) geçirilmiştir. Daha sonra numuneler gaz kromatografte okunabilecek aralığa gelmeleri için çift distile suyla 10 kat seyreltilmiştir. Filtreden geçirilen ve seyreltilen numuneler 13:2 oranında eklenen 10M H₃PO₄ ile korunmuştur.

Gaz kromatograf ölçümleri için GC-2010 (Shimadzu, Japonya) gaz kromatograf kullanılmıştır. Kullanılan gazlar yüksek saflıkta azot, hidrojen ve kuru havadır. GC ölçümleri alev iyonizasyon dedektörü ve 30 m x 0,25 mm TRB-FFAP kapiler kolon (film kalınlığı = 0,25 µm) kullanılarak yapılmıştır. Gaz kromatografi fotoğrafı Şekil 3.5’de verilmiştir.



Şekil 3.5: 1750 A Shimadzu-2100 GC cihazı.

3.3.6.1 Asitleşme derecesi, hidroliz verimi, UYA üretimi ve bileşimi

Maya üretim atıksuyu ile işletilen reaktörde tüketilen substratlarının uçucu yağ asitlerine dönüşme oranlarının hesaplanması, reaktörler içinde gerçekleşen dönüşüm proseslerini belirleyebilmek için önemlidir.

Asitleşme derecesi denklem (3.1)’de verildiği gibi KOİ (mg/L) cinsinden üretilen net (çıkış-giriş) uçucu yağ asit miktarının, KOİ (mg/L) cinsinden giriş akımındaki

çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacına oranını ifade etmektedir (Yılmaz ve Demirer, 2007). Denklemden S_f ; üretilen net UYA miktarının KOİ eşdeğerini, S_i ; giriş akımındaki KOİ değerini göstermektedir. Her bir uçucu yağ asit miktarının KOİ eşdeğeri: Asetik asit için 1.066, propiyonik asit için 1.512, bütirik asit için 1.816, valerik asit için 2.036 ve kaproik asit için 2.204 olarak hesaplanmaktadır (Alkaya ve Demirer, 2010).

$$\text{Asitleşme derecesi (\%)} = (S_f/S_i) \cdot 100 \quad (3.1)$$

Sistemin hidroliz verimi ise giriş toplam kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) değerinin çıkış akımındaki çözünmüş KOİ'ye oranı olarak ifade edilir ve denklem (3.2)'de verildiği gibi hesaplanır (Demirel ve Yenigün, 2004). Denklemden S_i giriş atıksuyunun toplam KOİ'sini, S_s çıkış akımındaki ortalama çözünmüş KOİ'yi ifade etmektedir.

$$\text{Hidroliz verimi (\%)} = (S_s/S_i) \cdot 100 \quad (3.2)$$

3.3.7 İletkenlik

Reaktöre beslenen ham atıksu ve MBR den çıkan süzöntünün iletkenliğini ölçmek amacıyla, iletkenlik analizi yapılmıştır.

İletkenlik; numunelerden alınan tam karışım örneklerinden, iletkenlik ölçüm probu (Thermo, ABD) kullanılarak ölçülmüştür.

3.3.8 Gaz analizi

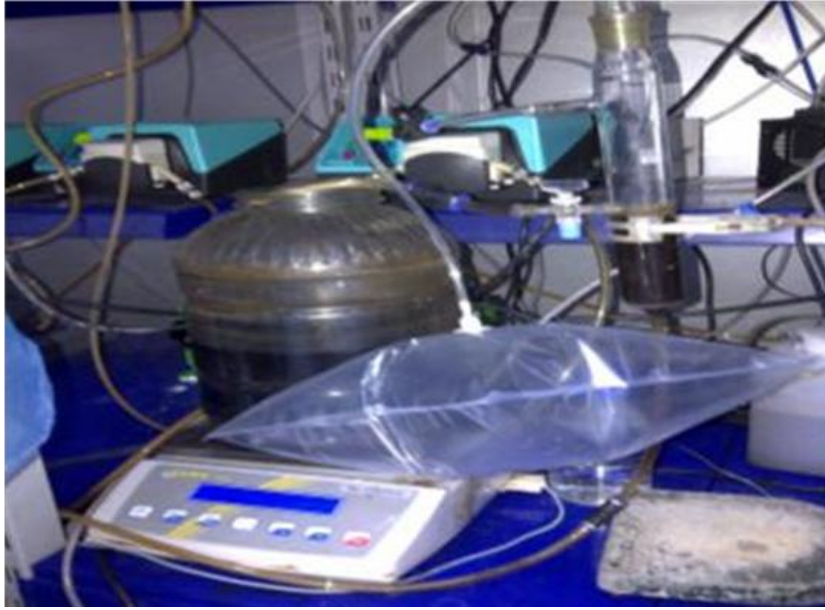
Üretilen gazın kompozisyonunu belirlemek amacıyla üretilen gaz balonlarda biriktirilmiş ve TCD dedektörlü GC (Perichrom P1525, Fransa) kullanılarak gaz içeriği belirlenmiştir. Taşıyıcı gaz olarak ise helyum ve azot kullanılmıştır.

Gaz kromatografisi her numune için 1,25 mL gaz enjekte etmekte ve otomatik valfler yardımıyla analizlerini yapmaktadır. 15 dakikalık analiz süresi sonunda gaz numunesinin bileşenlerini (H_2 , CO_2 , N_2 , O_2 , CH_4 , H_2S) % cinsinden ifade edebilmektedir.

Kullanılan cihaz ve sistemde biriken gazı toplamak için kullanılan balonlar sırası ile Şekil 3.6 ve Şekil 3.7'de gösterilmektedir.



Şekil 3.6: Perichrom P1525 marka GC cihazı.



Şekil 3.7: Sistemdeki gazın toplandığı sızdırmaz balon.

3.3.9 Alkalinite

Alkalinite Standart Metodlar 2320 B no'lu metoda (AWWA, 2005) göre titrimetrik yöntem ile yapılmıştır.

3.3.10 Amonyak azotu

Amonyak azotu Standart Metodlar 4500 C no'lu metoda (AWWA, 2005) göre titrimetrik yöntem ile belirlenmiştir.

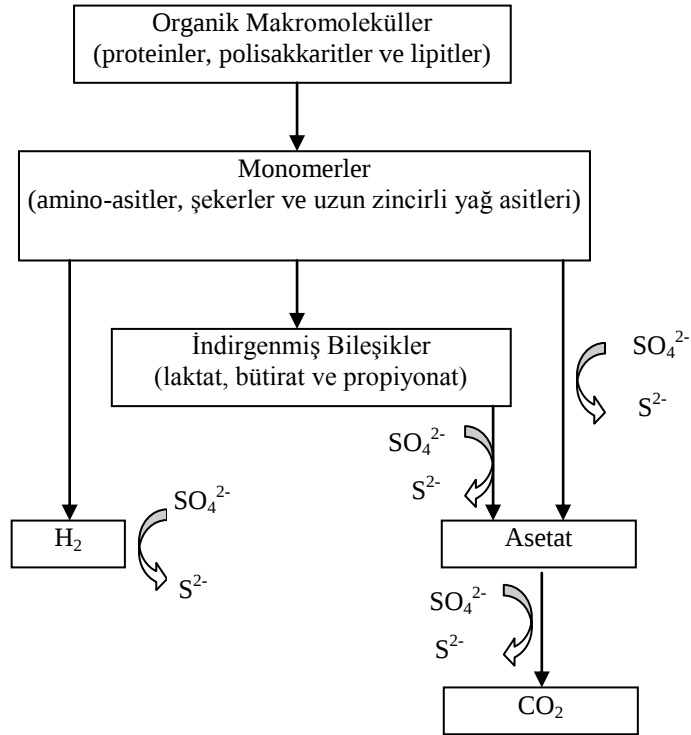
3.3.11 Toplam sülfür ve sülfat indirgenmesi

Sülfür atıksuda yaygın olarak organik maddelerin bozunması ile açığa çıkmasına rağmen, bazen de sülfatın bakteriyolojik olarak indirgenmesi sonucunda oluşmaktadır. Proje kapsamında maya atıksuyunda girişteki yüksek sülfat konsantrasyonu nedeniyle reaktörün olumsuz etkilenip etkilenmediğini belirlemek için toplam sülfür miktarı ölçümleri yapılmıştır.

Toplam sülfür, Çözünmüş H_2S , HS ve askıda madde içinde asitte çözünebilir metal sülfürleri içerir. $pH=12$ den daha düşük pH 'larda çözünmüş sülfür ihmal edilebilir.

S^{-2} analizleri, Standart Metodlar (AWWA,2005)'de verilen 4500- S^{-2} F nolu "İyodometrik Metod"a uygun olarak yapılmıştır. Numune alımı ve saklanması 2 ml çinko asetat koyulan kaba 10 ml numune hava almayacak şekilde enjekte edilerek gerçekleştirilmiş $pH>9$ olacak şekilde 6N NaOH eklenerek $+4^{\circ}C$ de saklanmıştır.

Sülfat indirgeyici mikroorganizmalar organik bileşiklerin biyobozunumunda sülfatı son elektron alıcısı olarak kullanırlar. Sülfat indirgenmesi sonucunda sülfür oluşumu gözlenir. Anoksik ortamlarda sülfatın olması halinde ve organik maddenin biyobozunumunda gözlenen dönüşümler Şekil 3.8'te verilmiştir.



Şekil 3.8: Anoksik ortamlarda sülfatın olması halinde ve organik maddenin biyobozunumunda gözlenen dönüşümler (Muyzer et al., 2008).

Düşük redoks potansiyeline sahip anaerobik ortamlarda sülfat indirgeyici mikroorganizmalar diğer fermentasyon bakterileri, proton indirgeyici asetojenik bakterileri, homoasetojenler ve metanojenler ile ortamdaki substratlar için yarış halindedir.

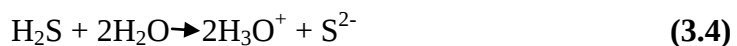
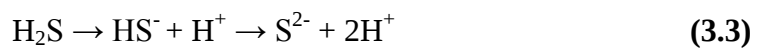
Bazı önemli substratlar için enerji reaksiyonları Çizelge 3.6'da verilmiştir. Yüksek afinite ve düşük eşik konsantrasyon değerlerinden dolayı hidrojen, sülfat indirgeyici mikroorganizmalar tarafından tüketilmekte ve metan üreten arkelere üstünlük sağlamaktadır. Bu durum enerji reaksiyonlarından da gözlenmektedir.

Çizelge 3.6 : Enerji reaksiyonları (Muyzer et al., 2008).

Eşitlikler	G ₀ (kJ/reaksiyon)
Sülfat-indirgeyici reaksiyonlar	
$4 \text{ H}_2 + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HS}^- + 4 \text{ H}_2\text{O}$	- 151.9
$\text{Asetat}^- + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2 \text{ HCO}_3^- + \text{HS}^-$	- 47.6
$\text{Propiyonat}^- + 0.75 \text{ SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Asetat}^- + \text{HCO}_3^- + 0.75 \text{ HS}^- + 0.25 \text{ H}^+$	- 37.7
$\text{Bütirat}^- + 0.5 \text{ SO}_4^{2-} \rightarrow 2 \text{ Asetat}^- + 0.5 \text{ HS}^- + 0.5 \text{ H}^+$	- 27.8
$\text{Laktat}^- + 0.5 \text{ SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Asetat}^- + \text{HCO}_3^- + 0.5 \text{ HS}^-$	- 80.2
Asetojenik reaksiyonlar	
$\text{Propiyonat}^- + 3 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{Asetat}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + 3 \text{ H}_2$	+76.1
$\text{Bütirat}^- + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ Asetat}^- + \text{H}^+ + 2 \text{ H}_2$	+48.3
$\text{Laktat}^- + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{Asetat}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + 2 \text{ H}_2$	- 4.2
Metanojenik reaksiyonlar	
$4 \text{ H}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 3 \text{ H}_2\text{O}$	- 135.6
$\text{Asetat}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}_3^-$	- 31.0
Homoasetojenik reaksiyonlar	
$4 \text{ H}_2 + 2 \text{ HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Asetat}^- + 4 \text{ H}_2\text{O}$	- 104.6
$\text{Laktat}^- + 1.5 \text{ Asetat}^- + 0.5 \text{ H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 1.5 \text{ HCO}_3^- + 0.5 \text{ H}_2\text{O}$	- 56.5

Atıksu içinde oluşan sülfür, ortamın pH'ına ve sıcaklığa bağlı olarak H₂S, HS⁻ ve S²⁻ halinde bulunur. Düşük pH değerlerinde sülfür, hidrojen sülfür ve nötral pH'larda HS formunda gözlemlenir.

Oluşan sülfür suda aşağıdaki şekilde iyonize olur;



pH=9 değerinin altında S⁻² ihmal edilir;



$$\text{H}_3\text{O}^+ * [(\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^-) - \text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}] / [\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}] = K_{a1} \quad (3.6)$$

pH=7 ve T°C =55°C de;

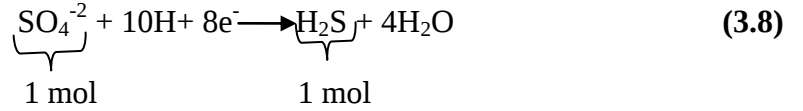
$$K_{a1} = 2,47 \times 10^{-7} \text{ (Fogg et al., 1991)}$$

Deney sonuçlarından elde edilen H₂S+HS miktarı (mol/L) yukarıdaki denklemde yerine konulur. Deney verilerinde bulunan H₂S+HS (mg/L) miktarı;

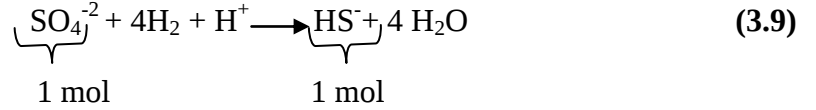
$$\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- (\text{mg/L}) / 32000 = \text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- (\text{mol/L}) \text{ olarak dönüştürölür.}$$

HS miktarı ise bulunan toplam H₂S+HS miktarından H₂S miktarı çıkartılarak bulunur.

$$\text{HS}_{\text{aq}} (\text{mol/L}) = (\text{H}_2\text{S} + \text{HS}) - \text{H}_2\text{S} \quad (3.7)$$



reaksiyon denkleminden görüldüğü gibi H₂S ve SO₄ mol oranları eşittir. Yani oluşan H₂S miktarı kadar sülfat tüketilmiş olacaktır.



reaksiyon denkleminden görüldüğü gibi HS ve SO₄ mol oranlarıda eşit olup, oluşan H₂S kadar da sülfat kullanılmış olacaktır.

Tüketilen sülfat miktarı, oluşan H₂S ve HS miktarlarının toplamından elde edilebilir.

$$\text{Toplam tüketilen sülfat (mol/L)} = \text{Oluşan H}_2\text{S (mol/L)} + \text{Oluşan HS}^- (\text{mol/L})$$

$$\text{mol SO}_4/\text{L} = 96 \text{ gr/mol} * 1000 = \text{mgSO}_4/\text{L} \quad (3.10)$$

Bulunan SO₄ miktarı iyon kromatografisi ile giriş ve çıkışta ölçülen sülfat miktarlarıyla karşılaştırılır.

Ayrıca, reaktörün üst kısmında oluşan headspace diye adlandırılan sülfürün gaz formu da şu şekilde hesaplanarak değerlendirmeye alınır:

$$\text{alfa } 55^\circ\text{C} = 2 \text{ (aqua ve gaz formu eşit sayıldığında)}$$

$$\text{H}_{2\text{S}_{\text{SIVİ}}} = \text{alfa} \times \text{kısmi basınç} / 26.9 \quad (3.11)$$

$$H_2S \text{ (üst tabaka gaz formu)} = H_2S_{\text{SIVI}}/\alpha \quad (3.12)$$

H_2S in gaz formu sistemde tüketilen toplam sülfat miktarı için hesaplanmıştır.

3.4 Sabit Aşı/Substrat Oranlarında Farklı pH ve Hidrolik Bekletme Süreleri için Maya atıksuyu ile yapılan Kesikli Çalışmalar

Maksimum uçucu yağ asidi üretimi için optimum koşulları (HBS, pH) belirlemek amacıyla serum şişelerinde kesikli çalışmalar yapılmıştır.

Kesikli çalışmalarda Anaerobik membran biyoreaktörde aklime edilmiş durumda olan aşı kullanılmıştır. Substrat kaynağı olarak, Anaerobik membran biyoreaktör sisteminin giriş akımında kullanılan maya proses atıksuyu kullanılmıştır. Aşının aklimesyonu sağlandıktan sonra biyogaz potansiyelini belirlemek amacıyla termofilik şartlarda (55°C) işletilecek olan şişe reaktörler kurulmuştur.

Öncelikle, Anaerobik membran biyoreaktörden alınan aşı çamurları PBS (phosphate buffer salina) ile yıkanmıştır.

PBS solüsyonu Çizelge 3.7’de verildiği şekilde hazırlanmaktadır;

Çizelge 3.7 : PBS hazırlamada kullanılan çözelti konsantrasyonları.

Tuz	Konsantrasyon (mmol/L)	Konsantrasyon (g/L)
NaCl	137	8.01
KCl	2.7	0.20
Na ₂ HPO ₄ • 2 H ₂ O	10	1.78
KH ₂ PO ₄	2.0	0.27
pH	7.4	7.4

PBS ile yıkama işleminden sonra AKM ve UAKM analizleri yapılarak cam şişelere konulması gereken aşı çamuru ve atık miktarı hesaplanmıştır. Hazırlanan şişelerdeki aşı, atıksu ve medium miktarları; 7 ml aşı çamuru, 25 ml ham atıksu, 15 ml medium çözeltisi olarak belirlenmiştir.

Aşı, atıksu ve medium belirtilen oranlarda eklenerek 50 ml’lik serum şişeleri hazırlanmıştır.

Medium çözelti; anaerobik ortam için gerekli olan Asit Stok Çözeltisi (I), Alkali Stok Çözeltisi (II), besi elementleri ve resazurin ilavesi ile yapılan mineral çözeltisi içerisinde bulunabilecek O₂’nin giderilmesi için kaynatılmış ve N₂ gazından geçirilerek soğutulmuştur. Çizelge 3.8’de mineral çözeltilerin bileşimi verilmektedir.

Mineral çözeltisi de serum şişelerinin içerisine ilave edildikten sonra serum şişeleri kauçuk tapalar ve alüminyum kapaklar ile kapatılmıştır. Kapatılan serum şişelerine doldur boşalt ekipmanı ile 1.7 atm N₂-CO₂ gaz karışımı uygulanarak şişelerin içerisinde kalmış olabilecek O₂ gazı boşaltılmış ve şişeler basınçlandırılmıştır.

Serum şişeleri farklı pH'larda (5.5, 6, 7, 8, 9) olacak şekilde ayarlanmış, anaerobik şartlar sağlandıktan sonra sıcaklık 55°C'ye ayarlanarak çalkalamalı su banyosuna farklı hidrolik bekletme süreleri (0.5, 1, 3, 6, 12) denenmek üzere konmuştur.

Çizelge 3.8 : Anaerobik mineral çözelti bileşimi.

Bileşikler	Konsantrasyon, mg/L
Besi Elementleri	
KH ₂ PO ₄	408
Na ₂ HPO ₄ .2H ₂ O	534
NH ₄ Cl	360
NaCl	360
MgCl ₂ .6H ₂ O	120
CaCl ₂ .2H ₂ O	132
NaHCO ₃	4000
İndirgeyici Ajan	
Na ₂ S.9H ₂ O	240
Anaerobik Kontrol Ajanı	
Resazurin	5
Asit Stok Çözeltisi (I)	
HCl	1.700
H ₃ BO ₃	0.062
MnCl ₂	0.061
FeCl ₂	0.944
CoCl ₂	0.065
NiCl ₂	0.013
ZnCl ₂	0.068
CuCl ₂	0.050
AlCl ₃	0.050
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0.050
Alkali Stok Çözeltisi (II)	
NaOH	0.400
Na ₂ SeO ₃	0.017
Na ₂ WO ₄	0.029
Na ₂ MoO ₄	0.021
Vitaminler	
Biotin	0.02
Nicotinamid	0.20
p-Aminobenzoic acid	0.10
Thiamin (Vitamin B1)	0.20
Panthotenic acid	0.10
Pyridoxamine	0.50
Cyanocobalamine (Vitamin B12)	0.10
Riboflavine	0.10

Farklı pH'lar (5.5, 6, 7, 8 ve 9) ve farklı Hidrolik bekletme süreleri için hazırlanmış olan reaktörlerin her biri için üçlü olarak çalışılmıştır. Reaktörlerin kurulumu Çizelge 3.9'da gösterilmiştir.

Çizelge 3.9 : Maya atıksuyu ile kurulan şişe serumların pH ve HRT değerleri.

pH		HRT				
5,5	0,5	1	3	6	12	
6	0,5	1	3	6	12	
7	0,5	1	3	6	12	
8	0,5	1	3	6	12	
9	0,5	1	3	6	12	

İlave olarak maya atıksuyu için önemli bir parametre olan sülfat gideriminin gözlemlenmesi için pH 7'de, hidrolik bekletme süreleri 0.5, 1, 2, 3, 6 ve 12 gün olacak şekilde 30 ve 40 mM sodium molybdate ilave edilerek şişeler hazırlanmıştır.

Hazırlanan şişelerde belirli zaman aralıklarında elektronik manometre (Lutron, PM-9107, Taiwan) yardımıyla basınç (mbar) ölçülerek basınç artışı izlenmiştir. Gaz kompozisyonunu, Gaz Kromatografisinde belirledikten sonra üretilen Hidrojen üretim miktarı mL cinsinden ifade edilmiştir. Ayrıca Kimyasal Oksijen İhtiyacı, Uçucu Yağ Asidi, pH, Alkalinite ve Uçucu Askıda Katı Madde parametreleri gözlemlenmiştir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI

Bu bölümde laboratuvar ölçekli anaerobik membran biyoreaktör sistemlerin işletme koşulları ve bu sistemlerin performansını değerlendirmek amacıyla yapılan analiz sonuçları yer almaktadır.

Maya üretim atıksuyu kullanılarak işletilen laboratuvar ölçekli reaktörün işletilmesine 24/04/2012 tarihinde hidrolik bekletme süresi 10 gün olacak şekilde başlanmış olup 21/07/2012 tarihinde 5 günlük hidrolik bekletme süresi ile işletilmeye başlanmıştır. Deneysel sonuçlar HBS 10 ve 5 gün için ayrı olarak değerlendirilmiştir.

4.1 Membran Biyoreaktörlerin İşletilmesi ve Analiz Sonuçları

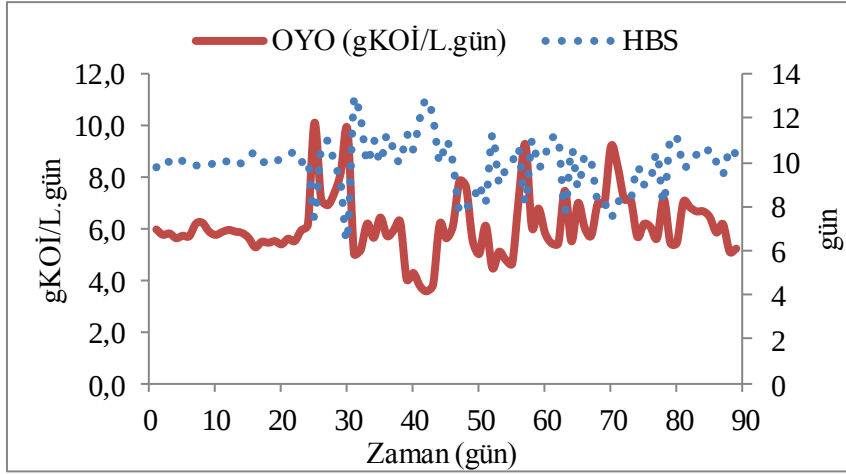
4.1.1 Hidrolik bekletme süresi ve organik yükleme oranı

Hidrolik Bekletme Süresi (HBS), ham madde kompozisyonu gibi sistemi etkileyen diğer çevresel ve işletme faktörleri ile UYA üretimini son derece etkileyen bir faktördür (Banerjee, 1997). Bunun yanı sıra, HBS'nin substratın fermentasyonu sırasında ürün bileşimini de etkilediği görülmüştür. Sürekli işletilen sistemlerde hidrolik bekletme süresi ve organik yükleme hızı gibi parametrelerin uygun seçilmesi ile uçucu yağ asidi üretim verimi de artırılabilir.

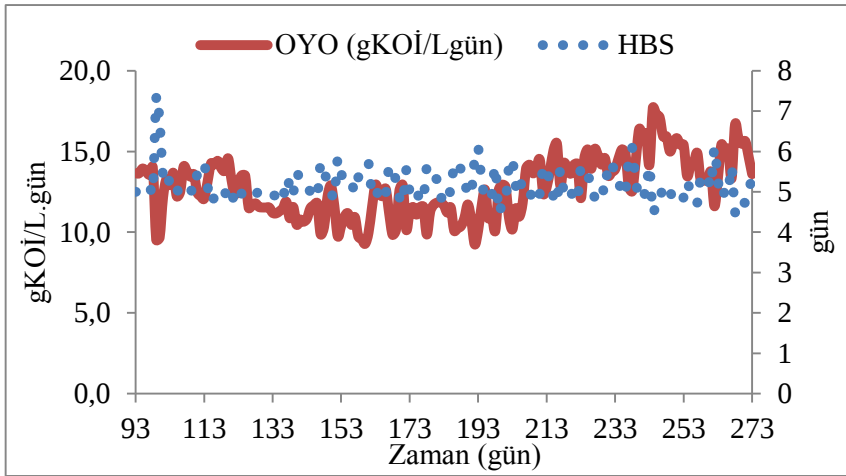
Şekil 4.1 ve 4.2'de 5 ve 10 günlük periyotlarla işletilen sisteme ait hidrolik bekletme süresi (HBS) ve organik yükleme hızının (OYO) zamana bağlı değişimi yer almaktadır. Maya üretim atıksuyu ile işletilen sistem için sabit hidrolik bekletme süreleri (10 ve 5 gün) sağlanarak ortalama organik yükleme değeri sabitlenmeye çalışılmıştır. HBS 10 gün olarak işletilen sürede ortalama organik yükleme oranı 6.1 g KOİ / L.gün iken, HBS 5 günlük işletim süresinde ise ortalama OYO değeri 12.5 gKOİ/ L.gün olarak hesaplanmıştır.

5 günlük periyotla işletilen sürede sistem içerisinde hidrolik bekletme süresi kısaltılarak organik yükleme artırılmıştır. Organik yüklemenin artırılmasıyla uçucu yağ asidi üretimi de arttırılmaya çalışılmıştır.

Şekil 4.1 ve 4.2’den, HBS 5 günlük işletim sürecinde 10 günlük işletim sürecine göre sistemin daha stabil olduğu görülmüştür. Grafiklerde görülen dalgalanmalar, membran modüllerinin tıkanması sonucu mebran ünitesinde hergün aynı miktarda süzüntü çekilememesinden kaynaklanmıştır.



Şekil 4.1 : HBS 10 günlük işletim süresinde hidrolik bekletme süresi ve organik yükleme hızının zamana bağlı değişimi.



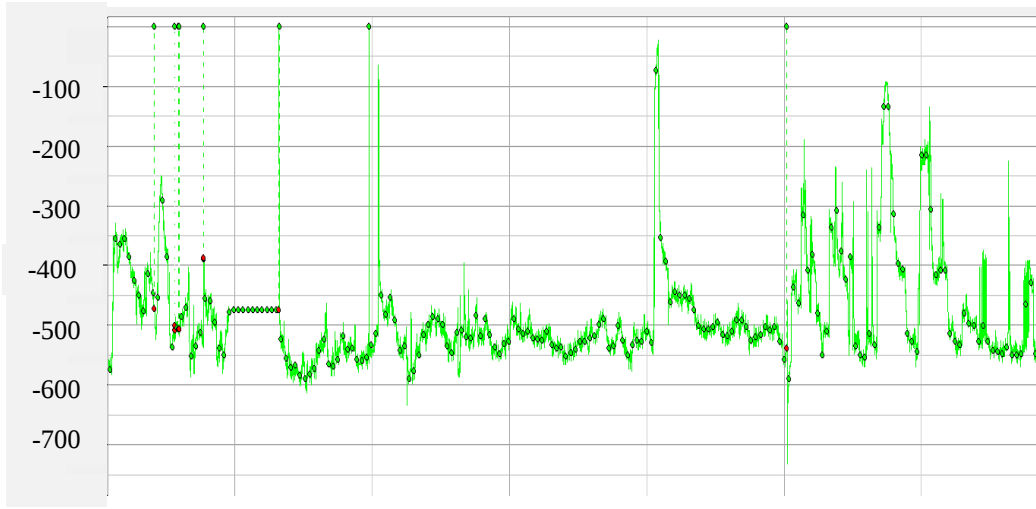
Şekil 4.2 : HBS 5 günlük işletim süresinde hidrolik bekletme süresi ve organik yükleme hızının zaman bağılı değişimi.

4.1.2 ORP (Yükseltgenme-indirgenme potansiyeli)

ORP değeri sistemde indirgenme yükseltgenme reaksiyonlarının gerçekleşebilirliği hakkında bilgi vermektedir. ORP değerinin negatif değerlerde olması sistemin anaerobik koşullarda işletildiğinin göstergesidir. Hidroliz reaksiyonları -300 mv civarında ORP değerlerinde gerçekleşir (Colmenarejo et al. 2004).

Uzun bekleme süreleri düşük ORP değerlerine ve metan oluşumuna neden olmaktadır. Bu nedenle ORP değerinin sürekli olarak gözlemlenmesi ve kontrol altında tutulması gerekmektedir.

Maya üretim atıksuyu ile işletilen sistemin zamana bağlı ORP değişimi Şekil 4.3’de gösterilmiştir. Şekil 4.3’te görüldüğü gibi sistemde hidroliz ve asitleşme fazlarının gerçekleştiği tam karışimli hidroliz reaktöründe ORP değerleri negatif değerlerde gözlemlenmiştir. ORP değerleri pozitif değerlere ulaşmamış ve sistem içerisinde anaerobik koşulların sağlandığı kanıtlanmıştır. Bu değerler -100 mv ve -600 mv arasında değişkenlik göstermektedir.



Şekil 4.3 : Maya üretim atıksuyu ile işletilen sistemin hidroliz reaktöründeki ORP değişimi.

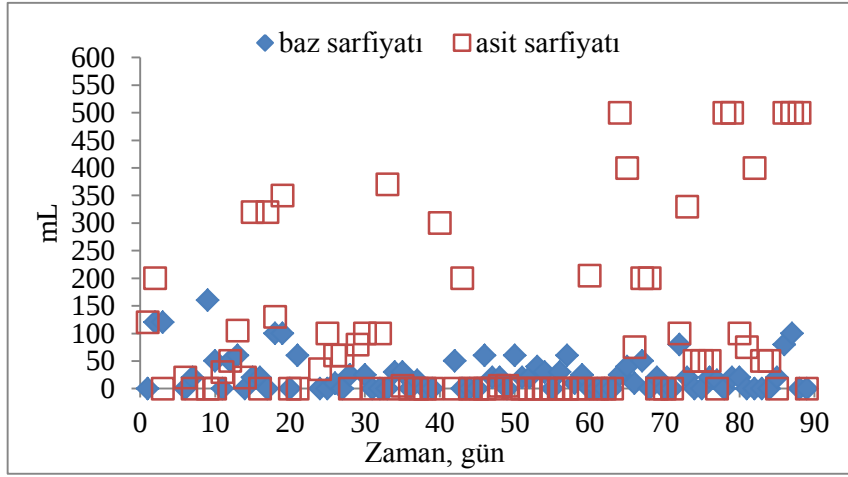
4.1.3 pH

Nötral pH değerinde işletilen reaktörün pH ayarı için sisteme sürekli ve otomasyona bağlı olarak asit (2N HCl) ve baz (6 NaOH) dozajı yapılmaktadır.

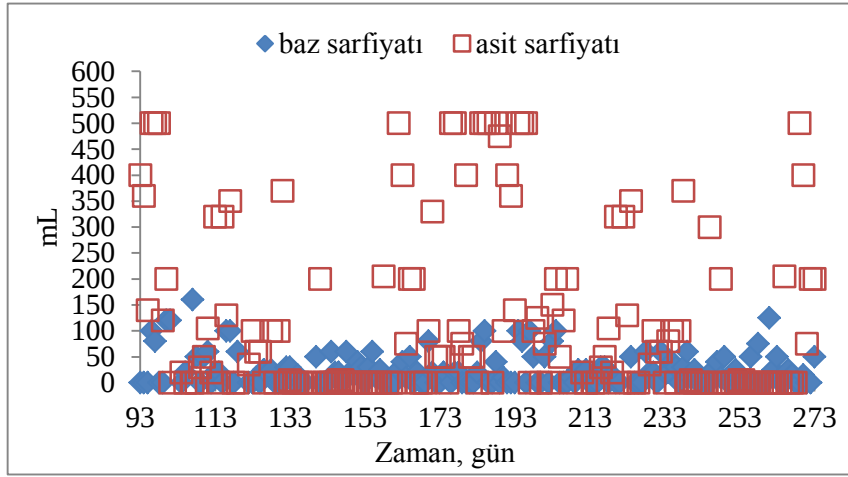
Asit ve baz sarfiyatları günlük olarak kaydedilmiş olup maya atıksuyu ile işletilen sistemde asit ve baz sarfiyatı değişimi Şekil 4.4 ve 4.5’de gösterilmiştir.

Maya atıksuyu için 1 L ham atık başına harcanan ortalama asit miktarı HBS 10 gün koşulu için 19,54 mL HCl ve HBS 5 gün koşulu için 24,57 mL HCl olmuştur. Litre ham atık başına harcanan ortalama baz miktarı ise HBS 10 gün için 4,18 g NaOH ve HBS 5 gün için 6,29 g NaOH’dır.

Sistemde asit-baz sarfiyatının çok yüksek olmaması sistem içerisinde uçucu yağ asidi birikiminden dolayı pH’ın düşmesi gibi durumların yaşanmadığının reaktör içerisinde pH’ın nötral değerlere yakın olduğunun bir göstergesidir.



Şekil 4.4 : HBS 10 günlük işletim süresinde sistemin hidroliz reaktörüne ait asit ve baz sarfiyatı değişimi.



Şekil 4.5 : HBS 5 günlük işletim süresinde sistemin hidroliz reaktörüne ait asit ve baz sarfiyatı değişimi.

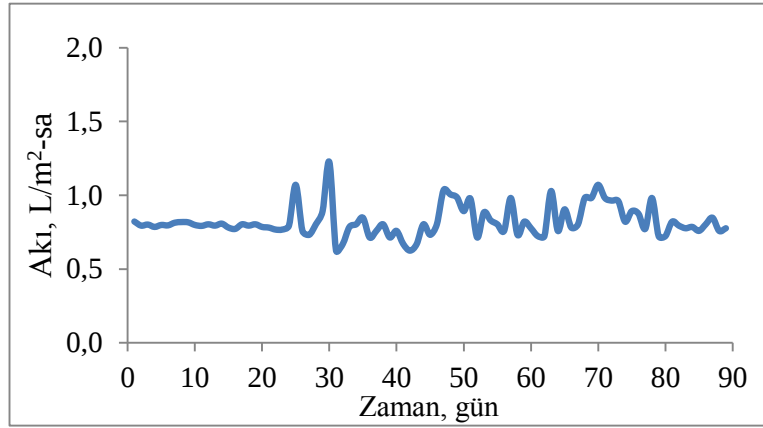
4.1.4 Akı

MBR sistemlerin doğru işletilmesinde sistemin tasarım akısı çok önemli bir parametredir. Ancak literatürde akı ile ilgili çok geniş bir aralıktan söz edilmektedir. Literatürde akı aralıkları, ayırık sistemler için 4- 250 L/m²/saat, batık sistemler için 3- 80 L/m²/saat olarak verilmiştir.

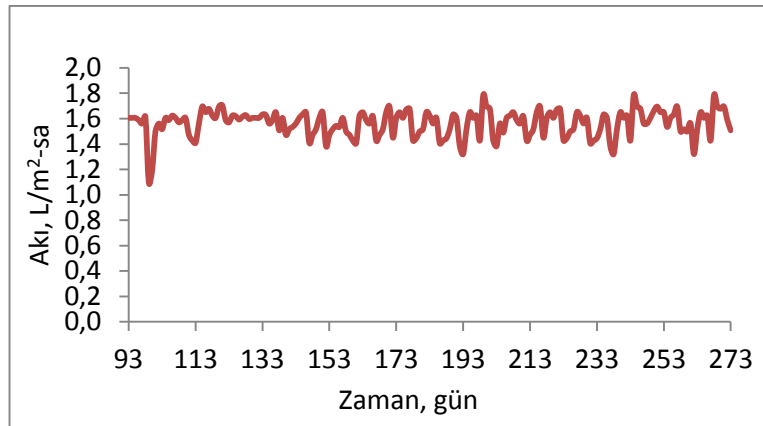
Yüksek membran gözenek çapı ya da yüksek sıcaklık membran akısının yükselmesine neden olmaktadır. Yüksek AKM konsantrasyonları ise membran akısının düşmesine neden olur. Bunun sebebi membran modüllerinde meydana gelen kek tabakası ve tıkanmadır. Ayrıca, yüksek çamur bekletme süreleri sistem içerisinde AKM konsantrasyonunun artmasına dolayısıyla membran akısının düşmesine neden

olur. Bu çalışmada uzun bekletme süreleri, yüksek AKM konsantrasyonu ve yüksek sıcaklıktan dolayı akı değerleri oldukça düşük seviyelerde kalmıştır.

Deneysel çalışma sürecinde sistem çıkışında toplanan süzöntü miktarı düzenli olarak ölçülmüş ve ölçülen süzöntü miktarlarına göre sistemdeki akı değerleri hesaplanmıştır. HRT 10 ve 5 gün için akı değişim grafiği sırasıyla Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’da gösterilmiştir. HBS 10 günlük işletim periyodunda ortalama akı $0,82 \text{ L/m}^2/\text{sa}$, HBS 5 günlük işletim periyodunda ise ortalama akı değeri $1,56 \text{ L/m}^2/\text{sa}$ olmuştur. Sistemden çekilen süzöntü suyu miktarı arttıkça sistemin akı değeri de artmıştır.



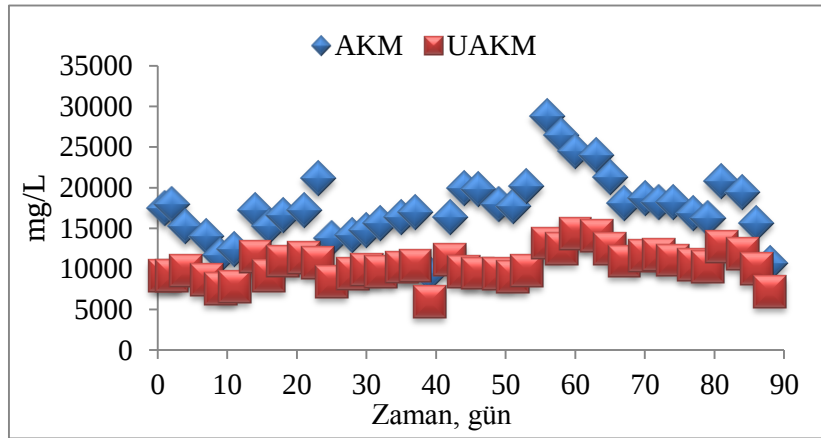
Şekil 4.6 : HBS 10 günlük işletme koşulunda sisteme ait zamana bağlı akı konsantrasyonu değişimi.



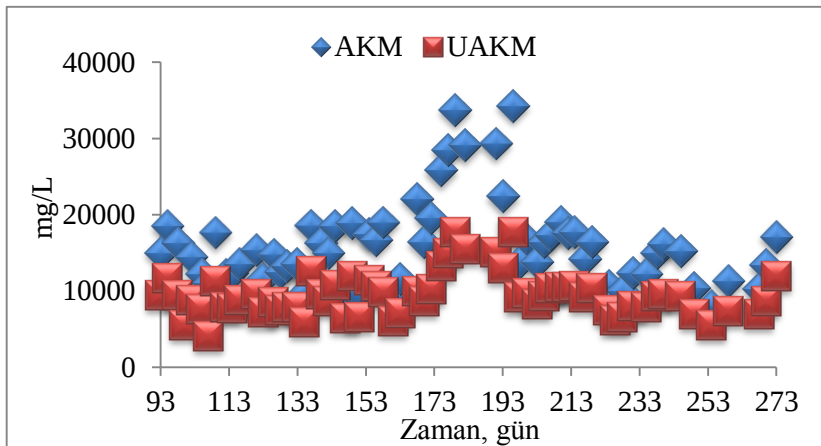
Şekil 4.7 : HBS 5 günlük işletim sürecinde sisteme ait zamana bağlı akı konsantrasyonu değişimi.

4.1.5 Askıda katı madde (AKM) ve uçucu askıda katı madde (UAKM)

Anaerobik MBR'ın yüksek biyokütle konsantrasyonu ile çalışma avantajından yararlanmak için biyokütle konsantrasyonları maya üretim atıksuyu için %2 olarak hedeflenmiştir. %2 biyokütle konsantrasyonunun sağlanması için tam karışimli hidroliz reaktörü içerisindeki AKM konsantrasyonu 20 g/L olarak tutulmaya çalışılmıştır. Maya üretim atıksuyu ile işletilen sistemin HBS 10 gün olarak işletilen süre içerisinde hidroliz reaktöründeki ortalama AKM değeri 17.6 g/L, UAKM değeri ortalama 10.3 g/L olarak gözlemlenmiştir. HBS 5 gün için işletilen süre içerisinde ise ortalama AKM değeri 15.9 g/L, ortalama UAKM değeri 9.5 g/L olarak hesaplanmıştır. Sistem içerisinde bekletme sürelerinin azalmasıyla AKM konsantrasyonunda da azalma görülmüştür. HBS 10 ve 5 gün için AKM ve UAKM değerleri Şekil 4.8 ve 4.9'da gösterilmektedir.



Şekil 4.8 : HBS 10 günlük işletme koşulunda hidroliz reaktör içerisindeki AKM ve UAKM dağılımı.

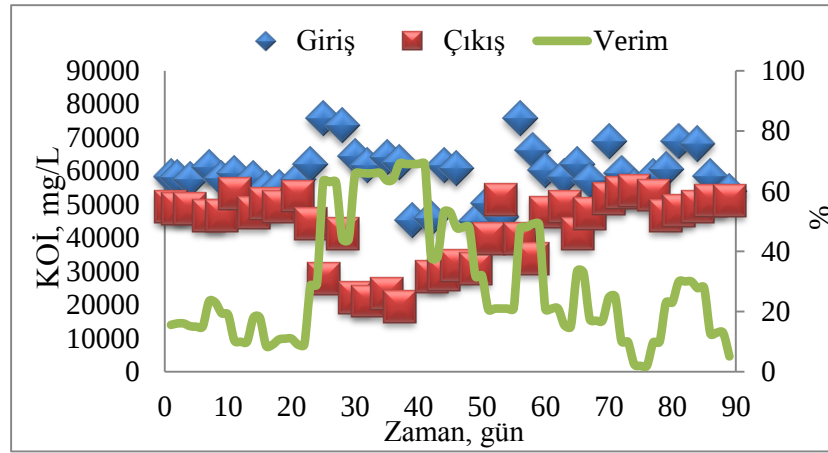


Şekil 4.9 : HBS 5 günlük işletme koşulunda hidroliz reaktörü içerisindeki AKM ve UAKM dağılımı.

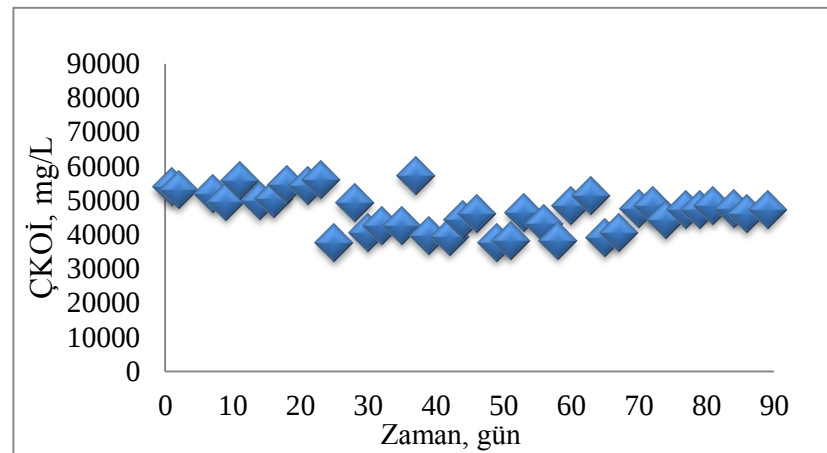
4.1.6 Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)

Reaktörlerin verimini incelemek amacıyla sistemde düzenli olarak giriş, çıkış akımında KOİ ve giriş akımında çözünmüş KOİ analizleri yapılmıştır. Sistemin çıkışında ise toplam KOİ'nin çözünmüş KOİ ile aynı olduğu kabul edilmiştir. Giriş akımındaki çözünmüş KOİ değerleri uçucu yağ asidi verimini belirler, üretilen net UYA konsantrasyonu ile oranlanarak asitleşme derecesini tanımlar.

10 günlük periyotla işletilen süreçte, giriş KOİ değeri ortalama 60 g/L, çıkış akımında membran ünitesinden toplanan süzöntünün KOİ değeri ortalama 40.4 g/L olarak gözlemlenmiştir. Giderim verimi HBS 10 için %32 olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.10 ve 4.11'de HBS 10 gün için giriş ve çıkış akımında gözlenen toplam KOİ ve çözünmüş KOİ konsantrasyonları ile giderim verimleri yer almaktadır.



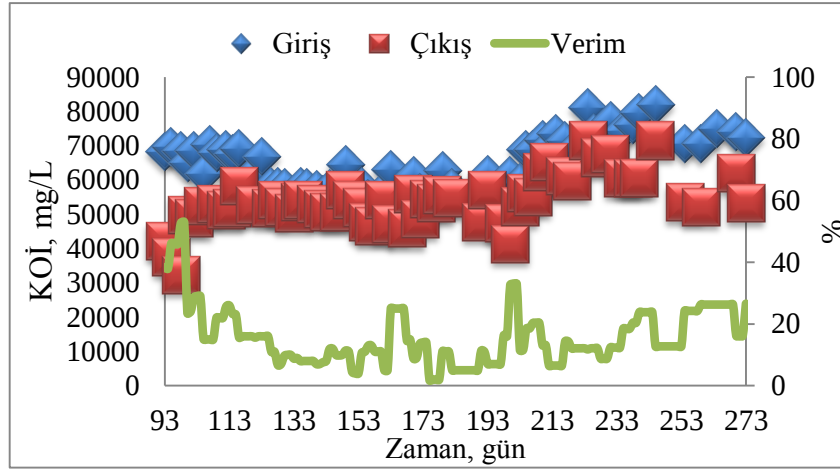
Şekil 4.10 : HBS 10 gün koşullarında sistemin giriş ve sistem çıkışında gözlenen KOİ konsantrasyonu ve giderim verimi.



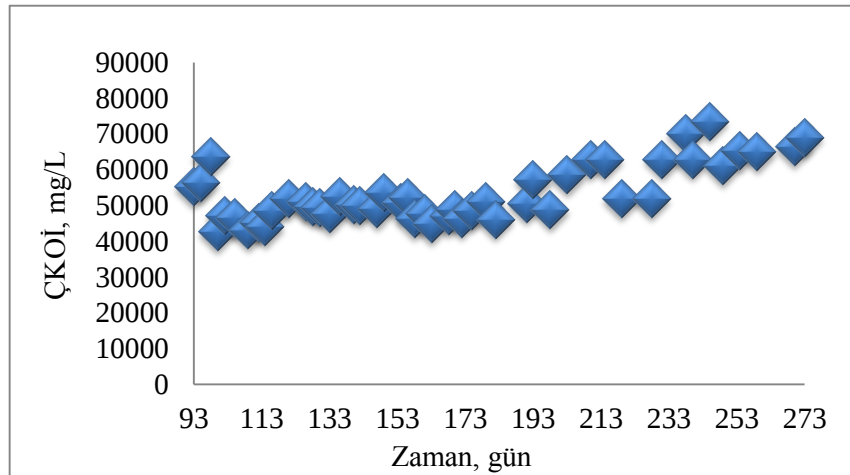
Şekil 4.11 : HBS 10 gün için sistemin giriş akımında gözlenen çözünmüş KOİ konsantrasyon değişimleri.

5 günlük periyotla işletilen süreçte, giriş KOİ değeri ortalama 64,8 mg/L, çıkış akımında membran ünitesinden toplanan süzüntünün KOİ değeri ortalama 53,7 mg/L olarak ölçülmüştür. Giriş ve çıkış akımları arasındaki KOİ farkı oldukça düşük olup giderim verimi HBS 5 için %15 olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.12 ve 4.13’de 5 günlük işletme süresi boyunca sisteme ait giriş ve sistem çıkışında gözlenen toplam KOİ ve çözünmüş KOİ konsantrasyonları ile giderim verimleri yer almaktadır.

Literatür bilgilerine göre, artan organik yükleme oranı ile KOİ giderimi azalmaktadır (Speece, 1996; Yu ve ark., 1998; Ahn ve Forster, 2000). Bu çalışmada da HBS’nin 5 güne düşürülmesi ile organik yükleme arttırılmış olup, literatürle paralel bir şekilde KOİ gideriminde azalma görülmüştür.



Şekil 4.12 : HBS 5 gün için sistem giriş ve çıkışında toplam KOİ konsantrasyonu ve giderim verimi.

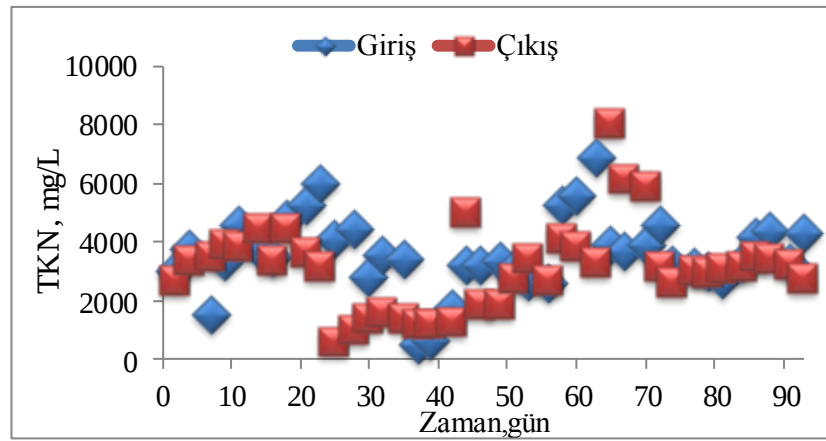


Şekil 4.13 : HBS 5 gün için sistem girişinde çözünmüş KOİ konsantrasyonu değişimi.

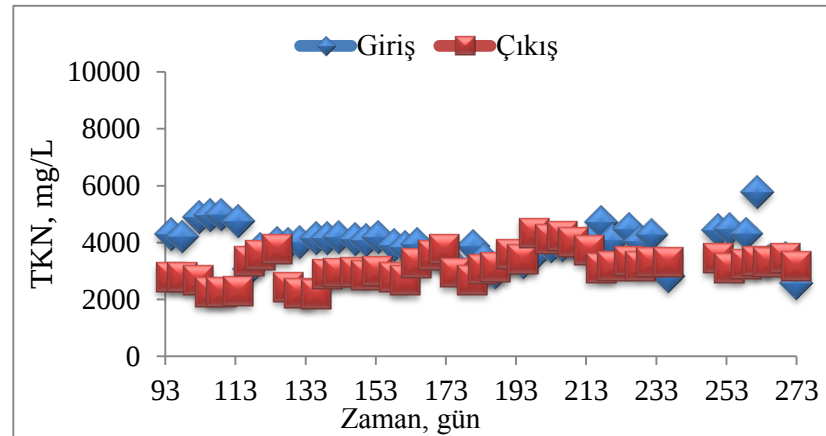
4.1.7 Toplam kjeldahl azotu (TKN)

Atıksularda bulunan başlıca azot bileşikleri azalan oksidasyon kademesine göre, Nitrat azotu ($\text{NO}_3\text{--N}$), Nitrit Azotu ($\text{NO}_2\text{--N}$), Amonyak azotu ($\text{NH}_3\text{--N}$) ve organik azot (org-N) şeklinde sıralanabilir. Organik azot ve amonyak azotu birlikte tespit edilebilmekte ve Toplam Kjeldahl Azotu (TKN-N) olarak ifade edilmektedir.

Kjeldahl Azotu (TKN), HBS 10 ve 5 gün için sisteme ait giriş ve çıkış konsantrasyonlarının değişimi Şekil 4.14 ve 4.15’de verilmiştir. Sistemin giriş akımına ait ortalama TKN değeri HBS 10 ve 5 gün için sırasıyla 3600 mg/L ve 3923 mg/L olarak ölçülmüştür. Sistemin çıkış akımına ait ortalama TKN değeri HBS 10 ve HBS 5 gün için sırasıyla 3120 mg/L ve 3156 mg/L olarak belirlenmiştir. HBS 10 ve 5 günlük işletme dönemlerinde sistemin giriş ve çıkış akımında TKN konsantrasyonları arasında kaydadeğer bir farklılık gözlemlenmemiştir.



Şekil 4.14 : HBS 10 gün işletme koşulu için sisteme ait giriş ve çıkış akımındaki TKN değişimi.



Şekil 4.15 : HBS 5 gün işletme koşulu için sisteme ait giriş ve çıkış akımındaki TKN değişimi.

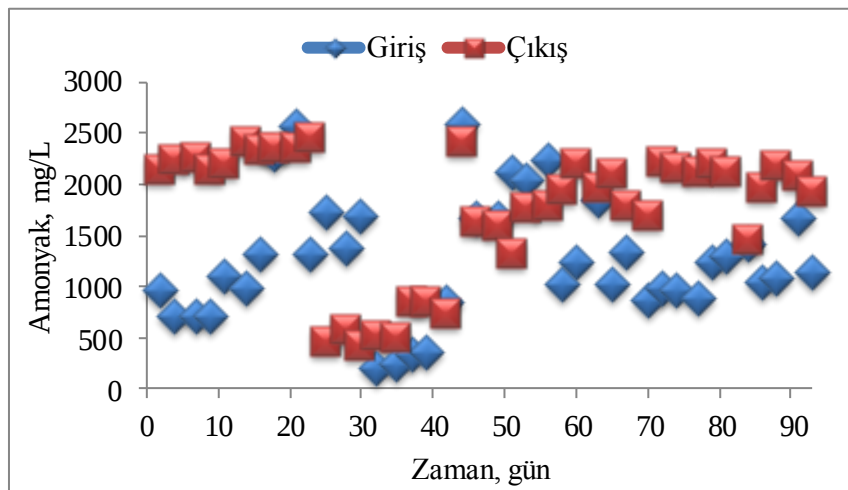
4.1.8 Amonyak azotu

50-200 mg/L arasında amonyum konsantrasyonlarının atıksuların anaerobik arıtımında faydalı olduğu, 200-1000 mg/L arasındaki konsantrasyonların ise herhangi bir olumsuz etkisinin olmadığı belirlenmiştir. 1500-5500 mg/L arasında değişen konsantrasyonlarda yüksek pH değerlerinde inhibisyon etkisi gösterdiği, 5800 mg/L'nin üzerindeki konsantrasyonların ise bazı mikroorganizmalar için toksik olduğu belirlenmiştir (Bayram ve diğ., 2008).

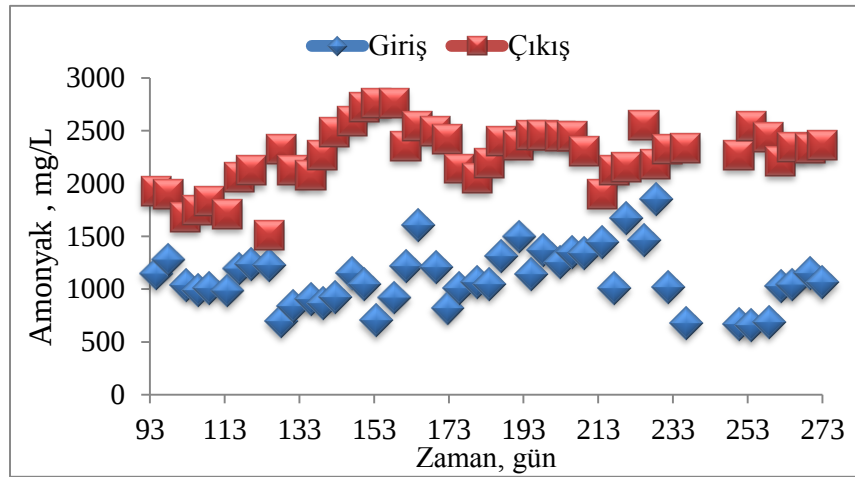
Amonyak azotu parametresinin sistem içerisinde sırasıyla HBS 10 ve 5 gün işletme koşullarına ait giriş ve çıkış konsantrasyonlarının değişimi Şekil 4.16 ve 4.17'de verilmiştir.

Sistemin giriş akımına ait ortalama amonyak azotu değeri HBS 10 ve HBS 5 gün değerleri için sırasıyla 1269 mg/L ve 1128 mg/L olarak ölçülmüştür. Maya üretim atıksuyu ile işletilen sistemin çıkış akımına ait ortalama amonyak azotu değeri HBS 10 ve 5 gün değerleri için sırasıyla 1707 mg/L, 2225 mg/L olmuştur.

Sistem içerisinde 10 ve 5 günlük işletme periyotlarında giriş akımındaki amonyak azotu konsantrasyonlarının önemli ölçüde değişkenlik göstermediği, çıkış akımında ise HBS 5 günlük süreçte daha yüksek miktarda amonyak azotu olduğu gözlemlenmiştir. Sistemde oluşan amonyak azotu konsantrasyonları anaerobik sistemler için yüksek pH'larda inhibisyon etkisi yaratabilecek değerdedir. Fakat nötral pH'da işletilen sistemimizde inhibisyon etkisi yaratmadığı düşünülmektedir.



Şekil 4.16 : HBS 10 gün işletme koşulu için sistemin giriş ve çıkış akımına ait amonyak azotu değişimi.



Şekil 4.17 : HBS 5 gün işletme koşulu için sistemin giriş ve çıkış akımına ait amonyak azotu değişimi.

4.1.9 Anyon ve katyon

Sistemin giriş ve çıkış akımlarında ait anyon ve katyon değerleri HBS 10 gün için sırasıyla Çizelge 4.1 ve 4.2’de, HBS 5 gün için ise sırasıyla Çizelge 4.3 ve 4.4’de verilmiştir. Bu tablo değerleri incelendiğinde maya üretim atıksuyunun tuz ve sülfat içeriğinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Giriş akımında yüksek olan sülfat değerleri çıkış akımında büyük oranda düşmüştür. Bu da sistem içerisinde sülfatın büyük ölçüde giderildiğinin yani indirgendiğinin bir göstergesidir.

Fosfat, mikroorganizmaların çoğalması için gerekli olan temel nütrientlerden biridir. Mikroorganizmalar fosfatı çoğalma amacıyla kullandığından bir miktar fosfat giderimi gerçekleşmiştir. Bunun yanı sıra fosfat ortamda bulunan katyonlar ile tuz çökeltileri oluşturmaktadır. Fosfat miktarında meydana gelen azalma tuz çökeltilerinden kaynaklanabilmektedir.

Katyonlar ATP sentezinde, NAD yükseltgenme/indirgenmesinde ve enzim aktivitesinde önemli rol oynarlar. Uygun derişimlerde olduğu takdirde mikrobiyal metabolizmayı artırır. Fakat aşırı derişimlerde, yüksek osmotik basınç ve yanlış enzim bağlantısı yaratması sebebi ile hücrenin aktivite kaybı olabilir. Sodyum pek çok atıksuda bulunması ve tamponlayıcı madde olarak kullanılan kimyasallarda yer alması bakımından en önemli katyon olmuştur. Aşırı miktarda sodyum bulunması ise hidrojen üretiminde düşüşe neden olmaktadır. Maya üretim atıksuyunda yüksek konsantrasyonlarda sodyum olmasına karşın bu değerler hidrojen aktivitesini

etkileyecek miktarda değildir. Maya üretim atıksuyunun çıkış akımında sodyum ve klorür konsantrasyonlarının giriş akımına oranla arttığı görülmektedir.

Maya üretim atıksuyu yüksek sülfat içeriğine sahip bir atıksu olduğundan, sistem giriş ve çıkıştaki sülfat değerleri ve giderim verimi oldukça önemlidir. HBS 10 günlük işletim periyodunda giriş ve çıkış sülfat değerleri sırasıyla 3787 mg/L ve 1023.6 mg/L olarak ölçülmüştür. Sistem içerisindeki sülfat giderimi %73 değerindedir.

HBS 5 günlük işletme sürecinde ise giriş ve çıkış sülfat değerleri sırasıyla 3560 mg/L ve 468 mg/L olarak gözlemlenmiştir. Bu durumda sistem içerisindeki sülfat giderimi %87 olarak hesaplanmıştır. 5 günlük işletme periyodundaki sülfat giderimi 10 günlük periyoda oranla artış göstermiştir.

Çizelge 4.1 : HBS 10 gün için sistemin giriş akımına ait anyon ve katyon değerleri.

Giriş							
	Ortalama	Ortanca	Std. Sapma	Maksimum	Minimum	%80 Persentil	%95 Persentil
Klorür	2757.9	2729	289.8	3231.4	2363.3	3114.2	3144.1
Sülfat	3787.0	3607	658.1	4843.6	2809.8	4463.7	4641.5
Nitrat	28.3	25.4	9.2	44.2	20.3	34.1	44.2
Fosfat	340.7	272.9	162.2	792.7	203.3	486.1	546.1
Sodyum	2781.6	2713	403.5	3512.1	2269.0	3199.9	3266.3
Potasyum	9297.4	9148	1520.1	11691.5	7091.7	10932.7	11012.1
Magnezyum	267.6	273.9	67.8	387.1	183.0	328.4	352.5
Kalsiyum	1906.0	1895	317.3	2553.5	1541.5	2122.4	2330.7

Çizelge 4.2 : HBS 10 gün için sistemin çıkış akımına ait anyon ve katyon değerleri.

Çıkış							
	Ortalama	Ortanca	Std. Sapma	Maksimum	Minimum	%80 Persentil	%95 Persentil
Klorür	3213.7	3559	985.8	5068.5	1304.2	4120.3	4566.4
Sülfat	1023.6	933.1	387.1	2052.7	461.3	1363.3	1616.5
Nitrat	33.0	34.3	16.5	76.1	6.9	40.5	55.8
Fosfat	32.7	33.1	12.4	66.1	11.9	40.4	45.7
Sodyum	5373.6	5223	2166.4	9511.2	1605.4	7912.1	8723.8
Potasyum	6648.6	7429	1970.2	8836.9	1456.8	8149.0	8758.8
Magnezyum	155.8	163.6	39.4	228.2	49.6	185.2	203.2
Kalsiyum	435.5	426.6	235.5	950.9	85.8	698.1	875.6

Çizelge 4.3 : HBS 5 gün için sistemin giriş akımına ait anyon ve katyon değerleri.

Giriş							
	Ortalama	Ortanca	Std. Sapma	Maksimum	Minimum	%80 Persentil	%95 Persentil
Klorür	5060.9	3232	2899.9	9376.3	2613.1	9091.0	9318.8
Sülfat	3559.9	3433	456.8	4263.0	2774.0	4162.8	4255.5
Nitrat	19.8	15.6	7.6	31.7	13.5	22.8	31.7
Fosfat	418.3	436.5	113.5	573.6	195.9	513.7	569.7
Sodyum	4214.7	3291	2048.5	7210.9	2356.9	7063.2	7206.6
Potasyum	9057.4	8897	975.9	11367.2	7321.3	9474.3	11182.9
Magnezyum	202.3	201.9	67.5	338.2	118.1	276.3	329.6
Kalsiyum	1522.6	1477	292.6	2200.4	1160.8	1569.0	2054.4

Çizelge 4.4 : HBS 5 gün için sistemin çıkış akımına ait anyon ve katyon değerleri.

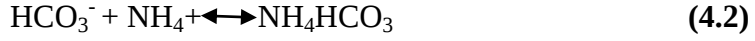
Çıkış							
	Ortalama	Ortanca	Std. Sapma	Maksimum	Minimum	%80 Persentil	%95 Persentil
Klorür	12010.0	10920.9	4416.4	19186.1	1809.2	16865.7	17862.0
Sülfat	468.0	454.0	282.6	1268.6	100.5	585.2	974.8
Nitrat	26.4	28.0	10.8	46.5	12.5	35.4	44.2
Fosfat	22.8	23.5	6.6	36.5	11.7	26.2	29.8
Sodyum	8464.4	8272.9	2814.8	12845.9	1395.4	11483.2	12492.1
Potasyum	6872.1	7010.4	1255.5	9110.9	1738.5	7382.3	8349.1
Magnezyum	147.2	135.5	42.8	255.9	43.1	186.5	216.0
Kalsiyum	560.4	576.6	260.4	1065.5	82.9	798.2	969.6

4.1.10 Alkalinite

Biyolojik sistemlerde alkalinite, ayrışma için gerekli pH değerinin istenen seviyenin altına düşmesine yol açan uçucu ve diğer asitlerin tamponlanma kapasitesini göstermektedir.

Anaerobik sistemlerde UYA ve CO₂'nin oluşmasıyla alkalinitenin düşmesi beklenmektedir. Sistem içerisinde üretilen uçucu yağ asitleri de alkaliniteyi tüketir. Fakat atıksu tipine bağlı olarak, atıksu içerisindeki proteinlerin parçalanması gibi durumlarda alkalinitenin artması söz konusu olabilir. Anaerobik sistem içerisinde alkalinitenin artması amonyak ve bikarbonatın oluşumuyla da açıklanabilir.

Denklem 4.1 ve 4.2'de anaerobik sistem içerisinde alkalinitenin artmasına neden olabilecek tuzların oluşumu gösterilmektedir.

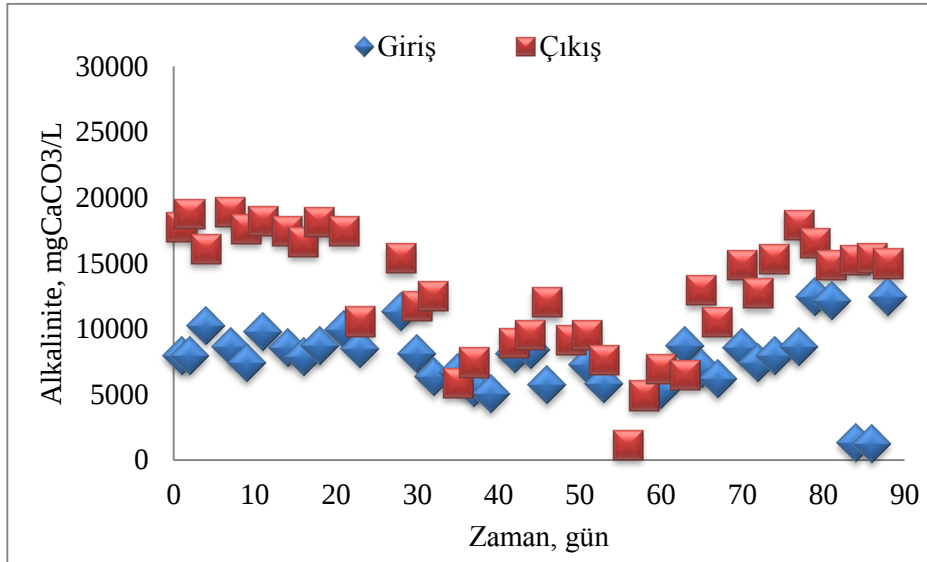


Reaktör içerisinde yüksek miktarda uçucu yağ asidi olmasına rağmen, oluşan bu tuzların bulunması alkalinitenin artmasına sebep olur (Alvarez,2003).

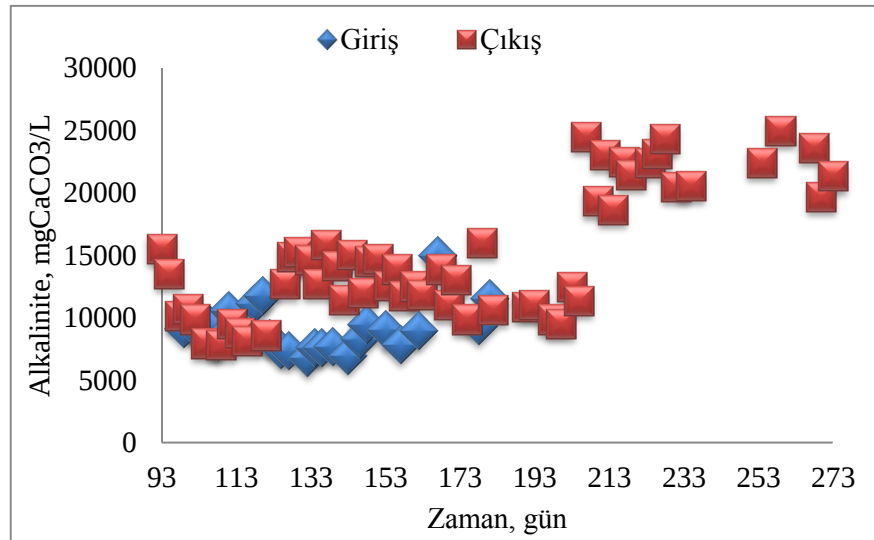
Maya üretim atık suyu içerisinde yer alan kolay biyobozunan organik maddelerin ayrışmasından sonra da açığa çıkan amonyum gibi tamponlama kapasitesi yüksek iyonların çözünmesi ile alkalinite miktarı artmaktadır.

Maya üretim atıksuyu ile işletilen sistemimizde giriş alkalinite değerleri ortalama olarak HBS 10 gün için 7934 mgCaCO₃/L, HBS 5 gün için 9733 mgCaCO₃/L ölçülmüştür. Çıkış akımından ölçülen alkalinite ise HBS 10 gün için 11513 mg CaCO₃/L, HBS 5 gün için 11895 mg CaCO₃/L olarak gözlemlenmiştir. HBS 10 ve 5 gün için sisteme ait giriş ve çıkış alkalinite değerleri Şekil 4.18 ve 4.19’da gösterilmektedir.

Deneyisel çalışmalar sırasında çıkış akımından ölçülen alkalinitenin giriş akımından yüksek olduğu görülmektedir. Bunun sebebi literatürde de belirtildiği gibi oluşan yüksek uçucu yağ asidi konsantrasyonlarına rağmen, maya atıksuyu içerisindeki proteinlerin asitleşme sırasında parçalanmasıyla oluşan amonyak ve sistem içerisinde oluşan tuz çökeltileridir.



Şekil 4.18 : HBS 10 gün için sistemin giriş ve çıkış akımlarında gözlemlenen alkalinite değişimleri.



Şekil 4.19 : HBS 5 gün için sistemin giriş ve çıkış akımlarında gözlemlenen alkalinite değişimleri.

4.1.11 Sülfat ve toplam sülfür

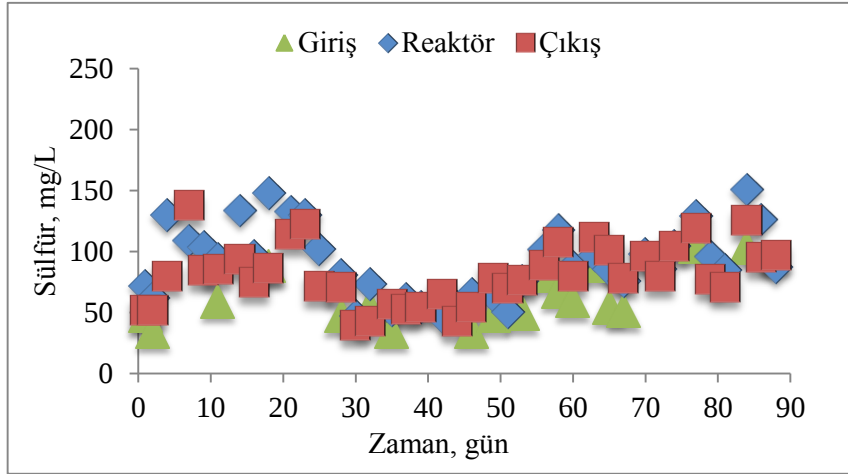
Maya atıksu içeriğinde doğal olarak bulunan fazla sülfat konsantrasyonu ve bu sülfatın anaerobik ortamda indirgenmesinden kaynaklanan hidrojen tüketiminin maya atıksu sisteminde gaz çıkış verimini olumsuz etkilediği düşünülmüş ve sistem içerisinde toplam sülfür tayini yapılmaya başlanmıştır.

Deney sonuçlarından elde edilen toplam sülfür miktarı, IC sonuçlarından elde edilen giriş ve çıkış sülfat değerlerine göre yorumlanmıştır. Sisteminin giriş akımındaki toplam sülfür değeri HBS 10 günlük işletim süresince ortalama 60 mg/L, hidroliz reaktörü çıkışından alınan numunelerden ölçülen toplam sülfür değeri 92 mg/L ve membran ünitesi çıkışında ortalama 82 mg/L olarak ölçülmüştür.

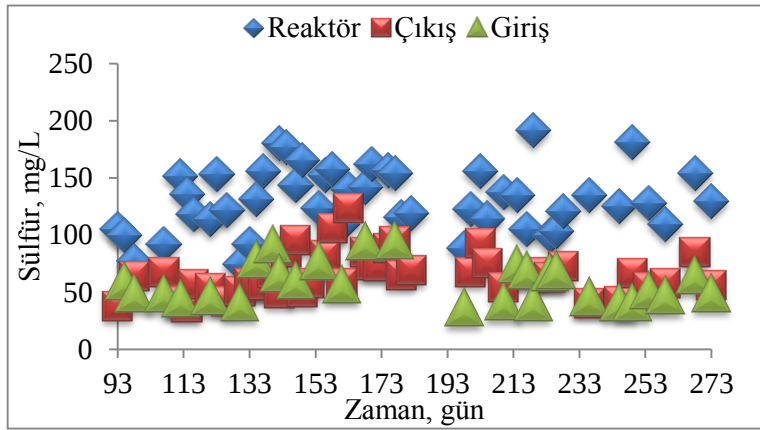
HBS 10 günlük işletim sonucu giriş, hidroliz reaktörü çıkışı ve membran ünitesi çıkış akımındaki toplam sülfür değerleri Şekil 4.20’de verilmiştir.

HBS 5 günlük işletim süresince ise giriş akımındaki toplam sülfür değeri ortalama 59 mg/L, hidroliz reaktörü çıkışından alınan numunelerin analizleri sonucu ortalama sülfür değeri 131 mg/L, membran ünitesi çıkış akımındaki toplam sülfür değeri 66 mg/L olarak gözlemlenmiştir.

HBS 5 günlük işletme sonucu elde edilen giriş, reaktör çıkışı ve membran ünitesi çıkış sülfat konsantrasyonları Şekil 4.21’de verilmiştir.



Şekil 4.20 : HBS 10 gün koşulunda sisteme ait giriş, reaktör çıkışı ve membran ünitesi çıkışı akımındaki toplam sülfür değişimi.

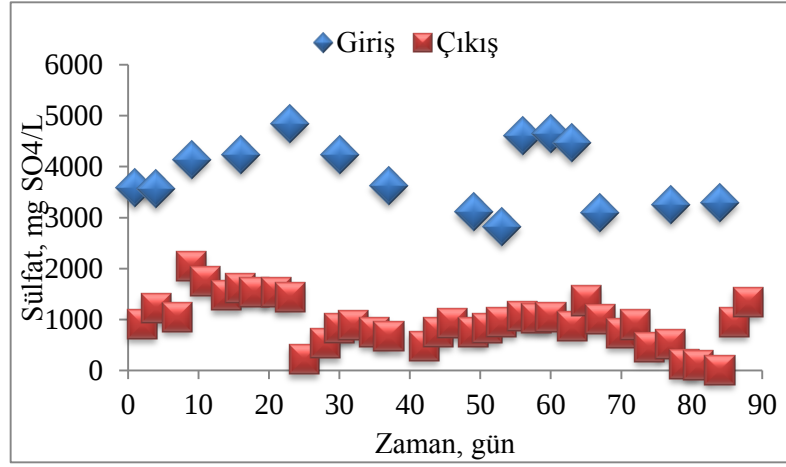


Şekil 4.21 : HBS 10 gün koşulunda sisteme ait giriş, reaktör çıkışı ve membran ünitesi çıkışı akımındaki toplam sülfür değişimi.

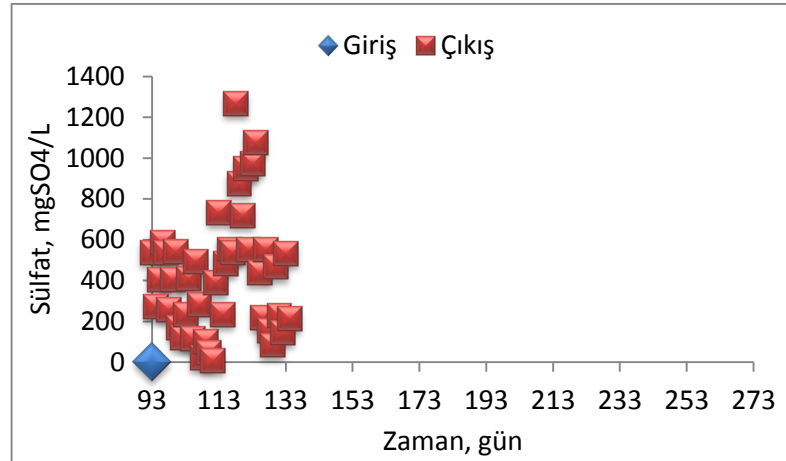
Sistem içerisinde sülfatın indirgenmesi sırasında oluşan H_2S ve HS miktarlarına bağlı olarak, indirgenme sırasında tüketilen toplam sülfat miktarı hesaplanmıştır. Maya atıksuyu ile işletilen bu sistemde toplam tüketilen sülfat miktarı ortalama HBS 10 ve 5 gün için sırasıyla $369 \text{ mgSO}_4/\text{L}$ ve $439 \text{ mgSO}_4/\text{L}$ olarak bulunmuştur.

Genel bir sonuç çıkarmak ve değerlendirme yapabilmek için sistemin iyon kromatografi giriş ve çıkış sülfat sonuçlarına bakılmıştır. HBS 10 günlük işletme süresince ortalama giriş sülfat miktarı $3786 \text{ mgSO}_4/\text{L}$, çıkış ortalama sülfat miktarı $1023.6 \text{ mgSO}_4/\text{L}$ bulunmuştur. HBS 5 günlük işletme koşulunda ise ortalama sülfat konsantrasyonu giriş akımında $3560 \text{ mgSO}_4/\text{L}$, çıkış akımında $427 \text{ mgSO}_4/\text{L}$ olarak

gözlemlenmiştir. Sülfat konsantrasyonlarının HBS 10 ve 5 günlük işletim sonundaki değerleri Şekil 4.22 ve 4.23’de gösterilmektedir.



Şekil 4.22 : HBS 10 günlük işletim süresince sistemin iyon kromatografi sonuçlarından elde edilen giriş ve çıkış sülfat konsantrasyonu değişimi.

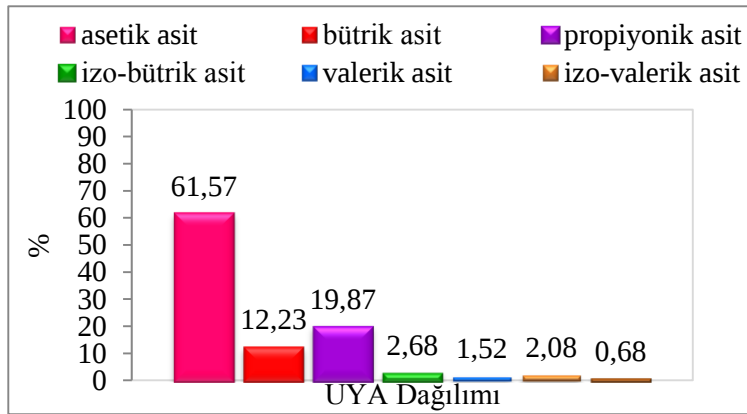


Şekil 4.23 : HBS 5 günlük işletim süresince sistemin iyon kromatografi sonuçlarından elde edilen giriş ve çıkış sülfat konsantrasyonu değişimi.

Sistem içerisinde giderilen toplam sülfat miktarı HBS 10 günlük işletim süresince %73 iken HBS 5 günlük işletim süresince %87'ye ulaşmıştır. Giderilen sülfat miktarının ortalama 405 mgSO₄/L' si sistem içerisinde mevcut hidrojeni kullanarak indirgenmiştir. Sülfat indirgenmesi sırasında kullanılan hidrojenin sistemin gaz çıkışını negatif etkilediği düşünülmektedir. Ayrıca çıkış akımında oluşan H₂S sistem içerisindeki KOİ giderimini azaltmaktadır. Çıkış akımında oluşan sülfür bileşikleri korozyona ve toksisiteye sebep olmaktadır.

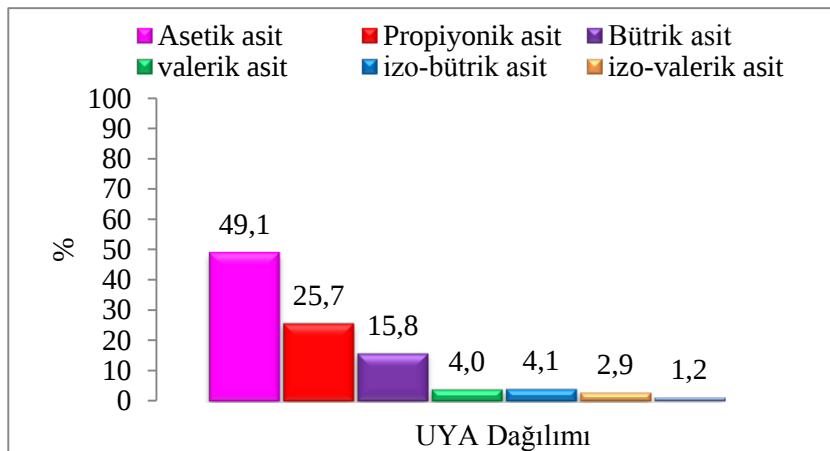
4.1.12 Uçucu yağ asitleri (UYA)

Hidroliz ve asitleşme sonrasında sistemde asetik asit, propiyonik asit, bütirik asit, iso-propiyonik asit, n-valerik asit ve hekzanoik asit oluşumu gözlenmiştir. Hidrojen üretimi ise oldukça düşük seviyelerde kalmıştır. Sistemin çıkış akımındaki KOİ'nin 10 gün hidrolik bekletme süresi sonunda %61.6'sı asetik asit, %20'si propiyonik asit ve %12'si bütirik asitten oluşmuş olup sistemdeki gözlenen baskın asitlerdir. Sisteme ait asit dağılımı Şekil 4.24'de gösterilmektedir.



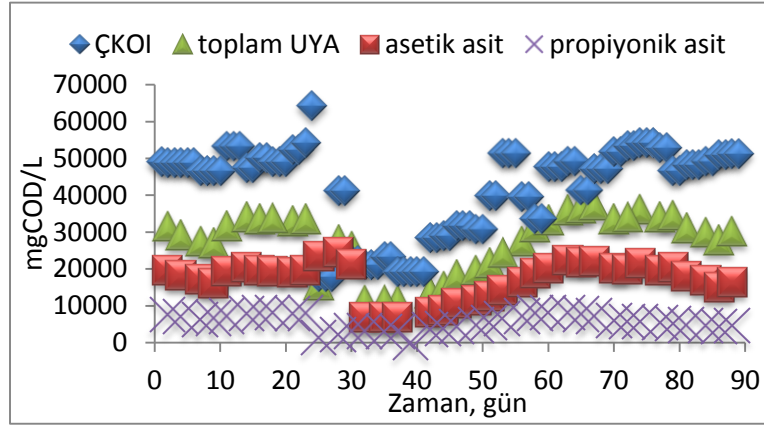
Şekil 4.24 : HBS 10 gün koşulu için sistemin çıkış akımında gözlenen uçucu yağ asidi yüzdeleri.

5 günlük işletme periyodunda ise sistemde üretilen uçucu yağ asidinin %49'unu asetik asit, %25.7'sini propiyonik asit, %15.8'ini bütirik asit ve eser miktarda valerik asit, hekzanoik asit oluşturmuştur. Sistemde üretilen UYA dağılım grafiği Şekil 4.25'de verilmektedir.

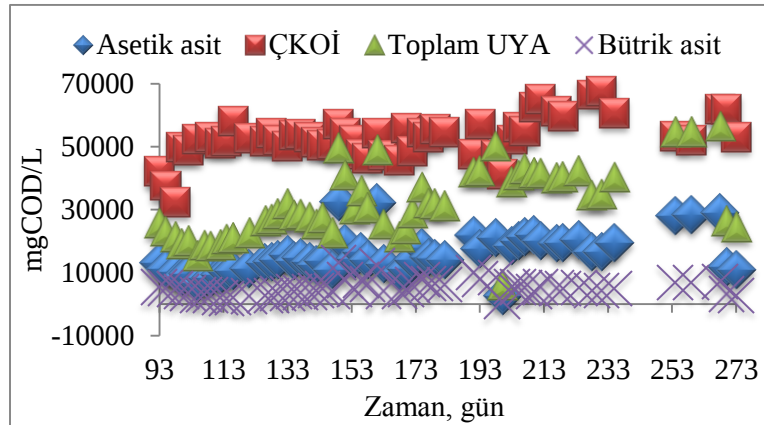


Şekil 4.25 : HBS 5 gün koşulu için sistemin çıkış akımında gözlenen uçucu yağ asidi yüzdeleri.

Toplam UYA üretimi HBS 10 gün için 27797 mg KOİ/L olarak gözlemlenmiştir. Şekil 4.26'de sisteme ait çıkış akımında gözlenen KOİ, toplam UYA, asetik asit ve bütirik asit konsantrasyonları verilmiştir. Hidrolik bekletme süresi 5 gün için sistemdeki toplam UYA üretimi 31860 mgKOİ/L olarak gözlemlenmiştir. Şekil 4.27'da sisteme ait çıkış akımında gözlenen KOİ, toplam UYA, asetik asit ve bütirik asit konsantrasyonları verilmiştir. 5 günlük işletme sonucunda toplam UYA konsantrasyonu artmış, fakat oluşan asit konsantrasyonu içerisindeki asetik asit yüzdesi düşmüştür.



Şekil 4.26 : HBS 10 gün koşulunda sistemin çıkış akımında gözlenen toplam UYA, KOİ, asetik asit ve bütirik asit değişimi.

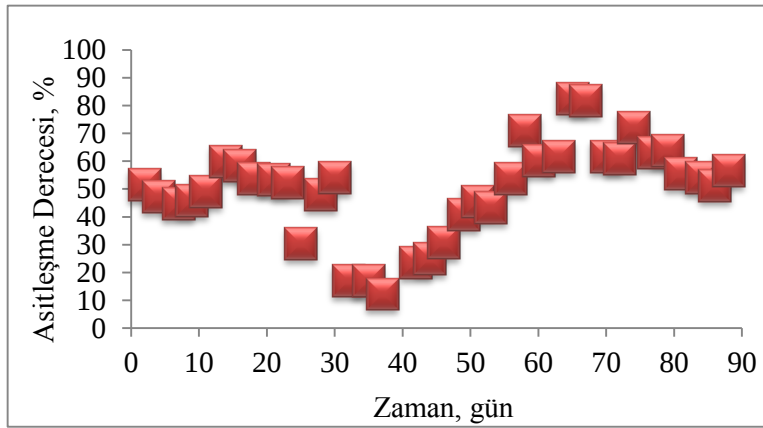


Şekil 4.27 : HBS 5 gün koşulunda sistemin çıkış akımında gözlenen toplam UYA, KOİ, asetik asit ve bütirik asit değişimi.

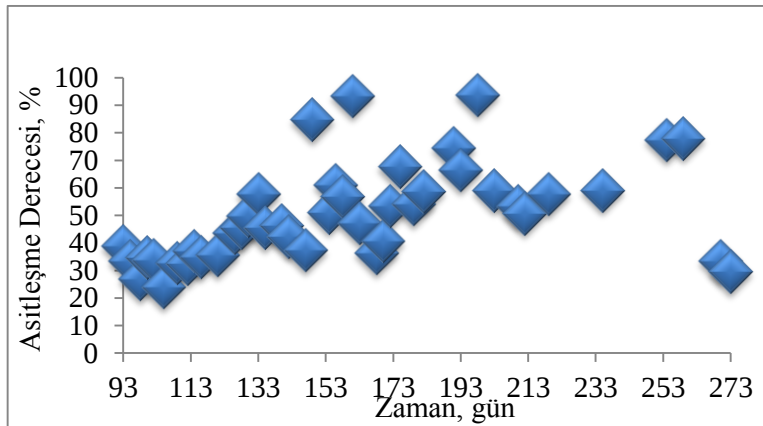
Tüketilen substratın uçucu yağ asitlerine dönüşme oranlarının hesaplanması, sistem içerisinde gerçekleşen dönüşüm proseslerini belirleyebilmek için önemlidir. Bu

amaçla sistem içinde üretilen net UYA giriş akımındaki çözünmüş KOİ'ye oranlanarak asitleşme dereceleri hesaplanmıştır. HBS 10 gün için asitleşme derecesi ortalama %50,5, HBS 5 gün için de %55,4 olarak gözlemlenmiştir. Asitleşme dereceleri Şekil 4.28 ve 4.29'da gösterilmektedir.

10 gün ve 5 günlük işletim sürecinin sonunda asitleşme derecelerinde önemli bir farklılık olmadığı görülmüştür. Fakat HBS 5 gün ile işletim sürecinde KOİ gideriminin düşük olması sistemin çıkış akımında toplam UYA konsantrasyonunu arttırmıştır.



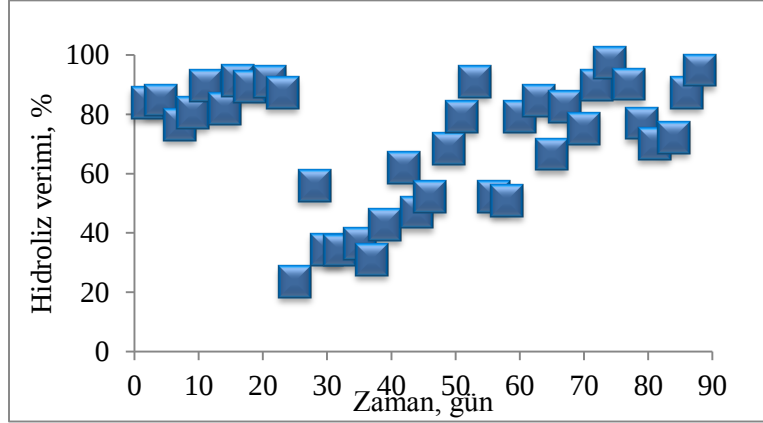
Şekil 4.28 : HBS 10 günlük işletim sürecinde sisteme ait asitleşme derecesinin zamana bağlı değişimi.



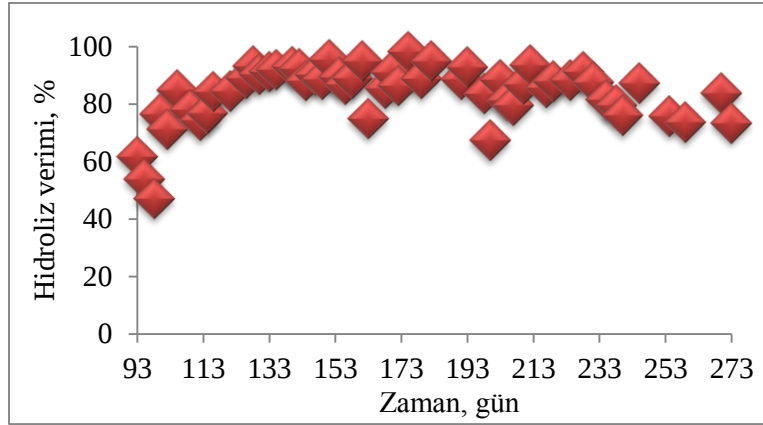
Şekil 4.29 : HBS 5 günlük işletim sürecinde sisteme ait asitleşme derecesinin zamana bağlı değişimi.

Hidroliz verimi, sistemin stabilitesi ve uçucu yağ asit üretim veriminin bir göstergesidir. Artan verim, sistemin stabilitesi ve uçucu yağ asit üretim veriminde de

artış sağlamaktadır. HBS 10 gün için sisteme ait hidroliz verimi %71, HBS 5 gün için %83.8 bulunmuştur. Sisteme ait hidroliz verim grafiği sırasıyla HBS 10 ve 5 gün için Şekil 4.33 ve 4.34’da gösterilmektedir.



Şekil 4.30 : HBS 10 günlük işletim sürecinde sisteme ait hidroliz veriminin zamana bağlı değişimi.

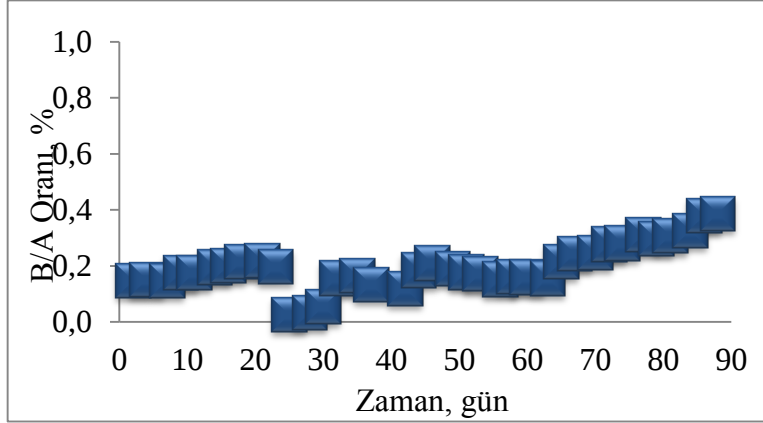


Şekil 4.31 : HBS 5 günlük işletim sürecinde sisteme ait hidroliz veriminin zamana bağlı değişimi.

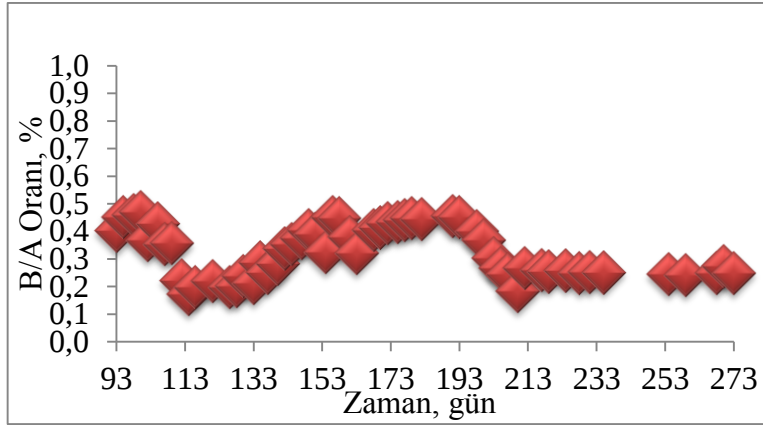
Sistemdeki bütrat oluşumu hidrojen üretimini arttırdığı için fermentasyon sırasında oluşan hidrojen ile B/A oranı arasında bir ilişki kurulabilir. Optimum B/A oranı anaerobik kültüre ve substrat kaynağına bağlı olarak değişkenlik gösterebilir. Yüksek B/A oranı hidrojen üretimi için avantajlıdır.

Bu çalışmada, sistem içerisinde çıkış akımında üretilen B/A oranı HBS 10 gün için ortalama 0.2, HBS 5 gün için 0.33 olarak gözlemlenmiştir. Sistemdeki B/A oran değişimleri HBS 10 ve 5 gün için sırasıyla Şekil 4.35 ve 4.36’de verilmiştir.

Deneyisel çalışmalar sonucunda B/A oranının oldukça düşük seviyelerde olduğu gözlemlenmiştir. Bu oran sistem içerisinde hidrojen üretiminin oldukça düşük seviyelerde olmasının bir göstergesidir.



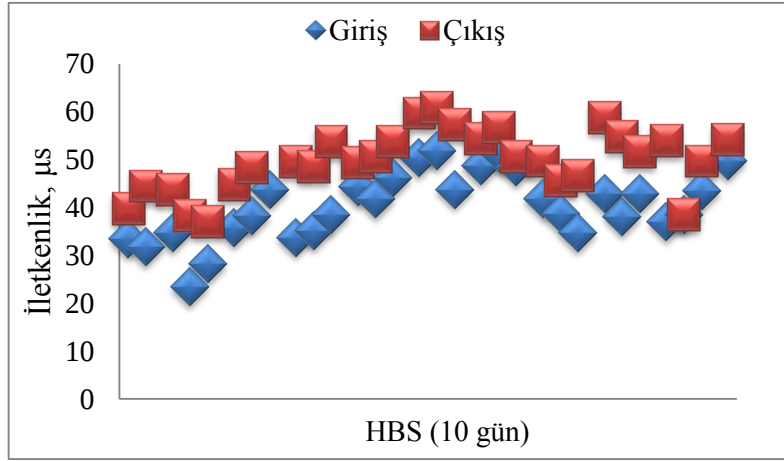
Şekil 4.32 : HBS 10 günlük işletim sürecinde sistemin çıkış akımındaki B/A oran değişimi.



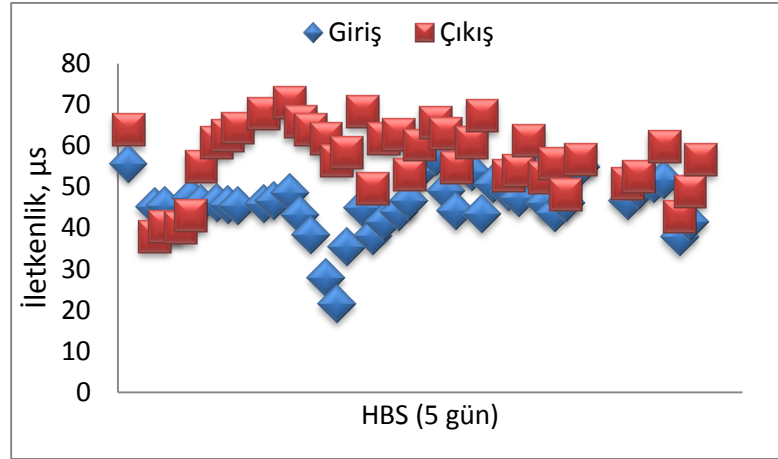
Şekil 4.33 : HBS 5 günlük işletim sürecinde sistemin çıkış akımındaki B/A oran değişimi.

4.1.13 İletkenlik

Maya proses atık suyu giriş akımındaki iletkenlik ortalamaları sırasıyla HBS 10 gün için 40 μ s, HBS 5 gün için ise 43,5 μ s civarındadır. Çıkış akımının iletkenlik ortalaması ise HRT 10 gün için 50 μ s, HBS 5 gün için ise 56,7 μ s olarak belirlenmiştir. Sisteme ait giriş ve çıkış akımında ölçülen iletkenlik değerleri Şekil 4.34 ve 4.35’de verilmektedir.



Şekil 4.34 : HBS 10 günlük işletim sürecinde sisteme ait giriş ve çıkış akımında iletkenlik değişimi.

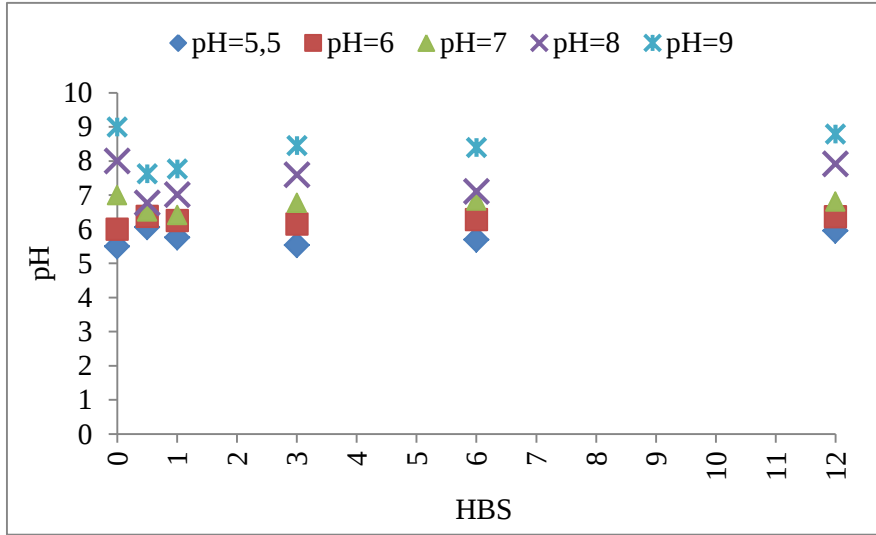


Şekil 4.35 : HBS 5 günlük işletim sürecinde sisteme ait giriş ve çıkış akımında iletkenlik değişimi.

4.2 Sabit Aşı/Substrat Oranlarında Farklı pH ve Hidrolik Bekletme Süreleri için Maya atıksuyu ile Yapılan Kesikli Çalışma Sonuçları

4.2.1 pH ve alkalinite

Farklı hidrolik bekletme süreleri için 5 farklı pH denenmiş olup ölçüm sonuçları giriş ve çıkış numunelerinden elde edilen değerler Şekil 4.36'da gösterildiği gibidir. pH 5,5 ve 6 değerlerinde nihai pH değerleri artarken pH 7,8 ve 9'da azalma gözlemlenmiştir.

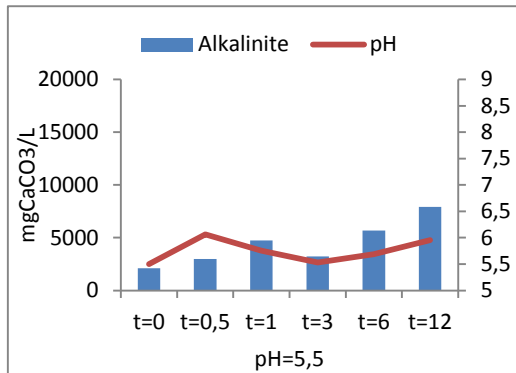


Şekil 4.36 : Maya atıksuyu kullanılan şişe serumların hidrolik bekletme sürelerine bağlı pH değişimi.

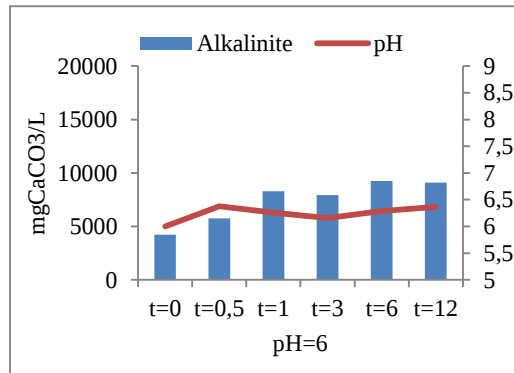
Maya üretim atık suyu içerisinde yer alan kolay biyobozunan organik maddelerin ayrışmasından sonra da açığa çıkan amonyum gibi tamponlama kapasitesi yüksek iyonların çözünmesi ile alkalinite miktarı artmaktadır. Ayrıca yüksek sülfat içeriğine sahip maya atıksuyu ile beslenen sistem içerisinde sülfatın indirgenmesi ile alkaliniteyi arttırmaktadır.

Kesikli çalışmalar kapsamında analizi yapılan şişe serumların başlangıç ve farklı hidrolik bekletme sürelerindeki alkalinite konsantrasyon değişimleri Şekil 4.37’de gösterilmektedir.

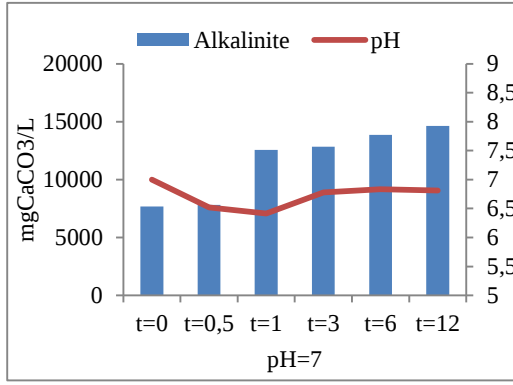
Deney sonuçlarında pH değerleri yükseldikçe alkalinite miktarı arttığı gibi hidrolik bekletme süresi arttırıldığında da alkalinite değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir.



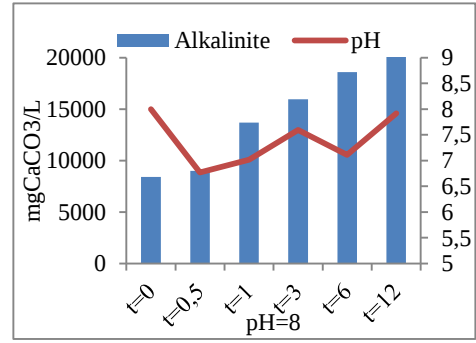
(a)



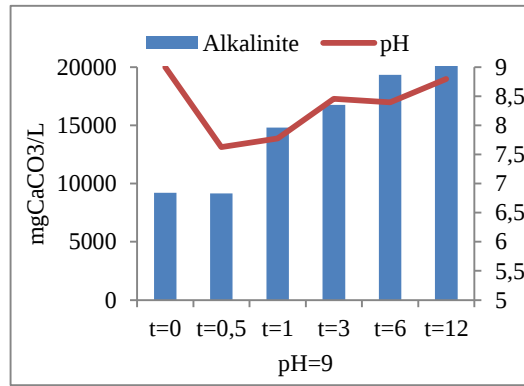
(b)



(c)



(d)



(e)

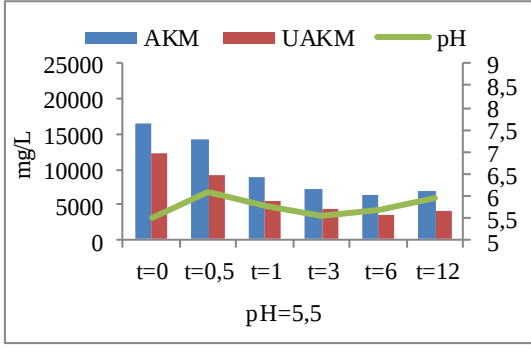
Şekil 4.37 : Maya atıksuyu ile kurulan şişe serumlar için farklı hidrolik bekletme sürelerine göre alkalinite değişimi (a) pH=5,5 (b) pH= 6 (c) pH=7 (d) pH=8 (e) pH=9).

4.2.2 Askıda katı madde ve uçucu askıda katı madde

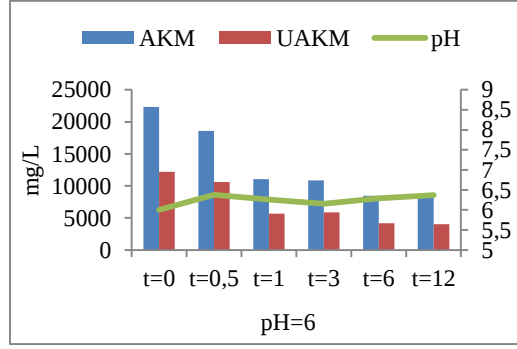
Yapılan kesikli çalışmalarda askıda katı madde ve uçucu askıda katı madde konsantrasyonları incelenmiş UAKM/AKM oranları değerlendirilmiştir.

pH 5.5 ve 6'da %57 oranında AKM konsantrasyonunda azalma olduğu gözlemlenmiştir. pH 7, 8 ve 9'da ise önemli ölçüde bir fark olmadığı görülmüştür. HBS arttıkça pH 5.5 ve 6'da AKM ve UAKM konsantrasyonlarının azalması bize bu pH değerlerinde yüksek oranda hidroliz olduğunu göstermektedir. Ayrıca UAKM/AKM oranları sırasıyla pH 5.5,6,7,8 ve 9 için % 63, 53, 47, 46 ve 45 olarak gözlemlenmiştir. pH'ın artmasıyla AKM/UAKM oranının azaldığı tespit edilmiştir.

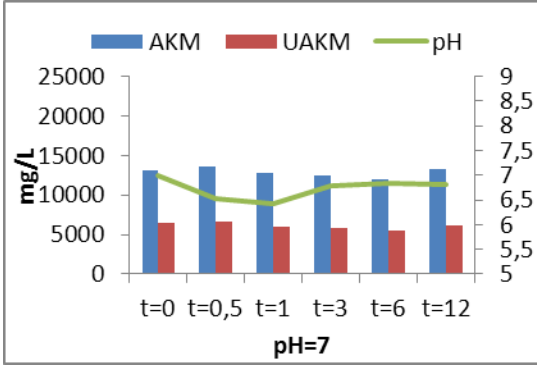
AKM ve UAKM konsantrasyonlarının HBS'ye göre değişimi Şekil 4.38'de verilmektedir.



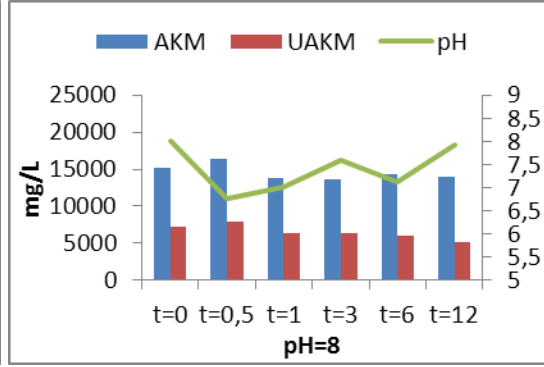
(a)



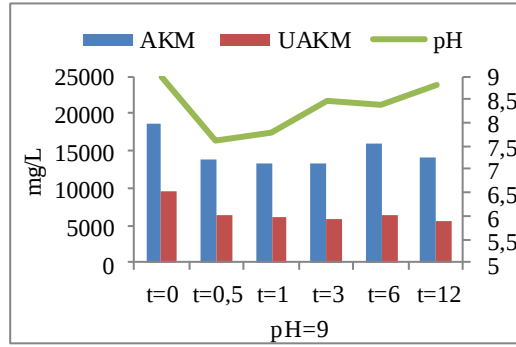
(b)



(c)



(d)

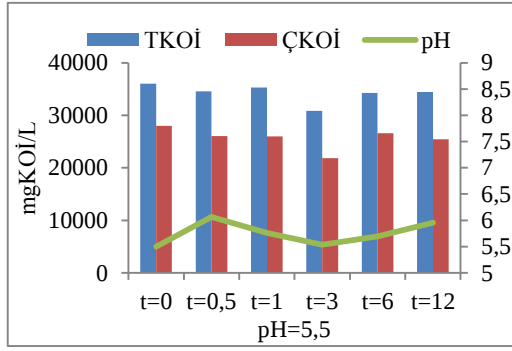


(e)

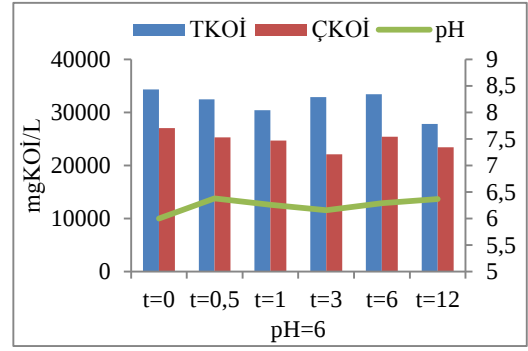
Şekil 4.38 : Maya atıksuyu için farklı pH ve HRT' lerde AKM ve UAKM konsantrasyonu değişimi (a) pH=5,5 (b) pH= 6 (c) pH=7 (d) pH=8 (e) pH=9).

4.2.3 Kimyasal oksijen ihtiyacı

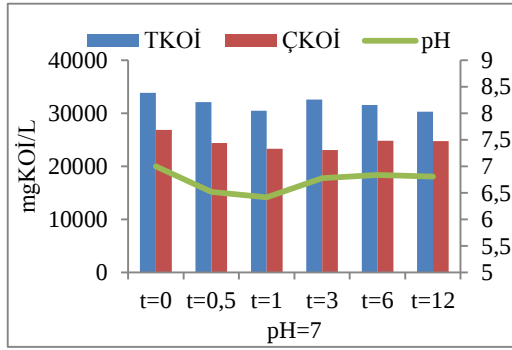
Farklı pH ve hidrolik bekletme sürelerinde hazırlanan şişelerin KOİ giderim oranlarının oldukça düşük olduğu saptanmış, en yüksek KOİ giderimi ise pH=6'da görülmüştür. Reaktörlerin toplam ve çözünmüş KOİ konsantrasyonları Şekil 4.39'da verilmiştir.



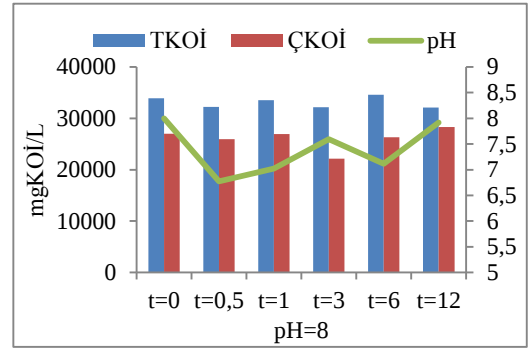
(a)



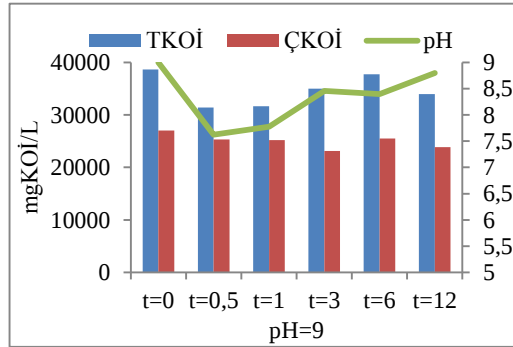
(b)



(c)



(d)



(e)

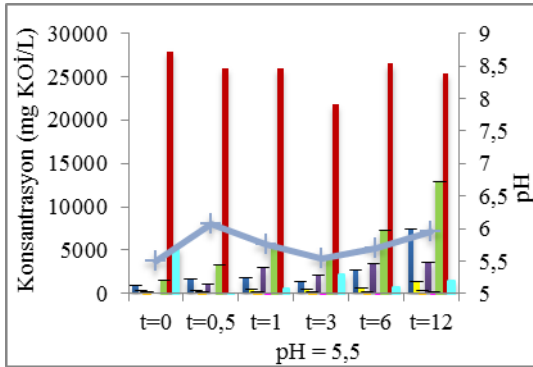
Şekil 4.39 : Maya atıksuyu için farklı pH ve HRT' lerde Kimyasal oksijen ihtiyacının hidroliz bekleme sürelerine göre değişimi (a) pH=5,5 (b) pH= 6 (c) pH=7 (d) pH=8 (e) pH=9).

4.2.4 Uçucu yağ asitleri

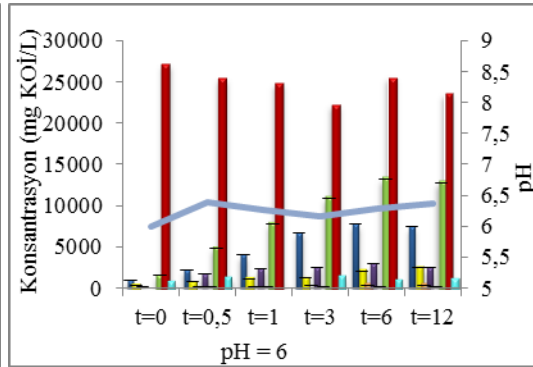
Yapılan kesikli çalışmalarda şişe serumların içerisinde gerçekleşen hidroliz ve asitleşme sonrasında asetik asit, propiyonik asit, bütrik asit, izo-bütrik asit, izo-valerik asit ve laktik asit oluşumu gözlemlenmiştir. Asetik asit ve propiyonik asidin sistemde baskın olduğu görülmüştür. Oluşan uçucu yağ asidi ve laktik asit konsantrasyonları Şekil 4.40'da gösterilmektedir.

Deneysel sonuçlardan toplam uçucu yağ asidi miktarının pH=5.5 ve 6'da düşük olduğu pH=7 ve 8'de yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca tüm pH= 6, 7, 8 ve 9 için HRT=6 günde en yüksek uçucu yağ asidi konsantrasyonuna ulaşılmıştır. En yüksek UYA konsantrasyonuna ulaşılan pH 7 ve 8'de HRT=6 gün için toplam uçucu yağ asidi konsantrasyonları sırasıyla 16631 ve 18117 mgKOİ/L'dir. pH 7 ve 8 için Çözülmüş KOİ değerleri ise sırasıyla 24845 ve 26324 mgKOİ/L'dir. UYA/ÇKOİ oranları bu durumda 0.67 ve 0.69 olarak hesaplanmıştır. Genel bir değerlendirme yapılacak olunursa pH 7 ve 8'in UYA üretimi için optimum değer olduğu saptanmıştır. Uçucu yağ asitleri içerisinde en değerli ürün olan asetik asit yüzdeleri pH 7 ve 8 için %56 olmuştur.

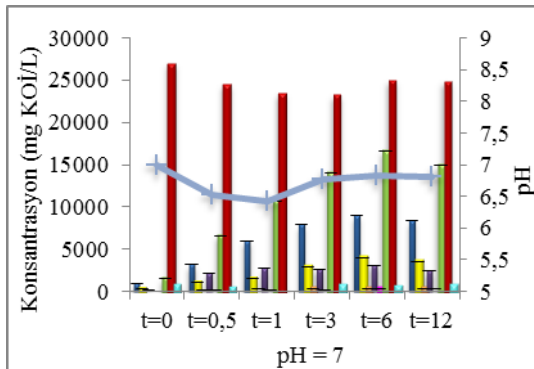
Yapılan kesikli çalışmalarda laktik asit gözlenmiş olup, pH 5.5 ve 6'da pH 7, 8 ve 9'a göre daha yüksek konsantrasyonlarda bulunmuştur. Ph 5.5 ve 6'da sırasıyla laktik asit konsantrasyonları 2183 mgKOİ/L ve 1354 mgKOİ/L değerlerine ulaşırken, pH 7, 8 ve 9'da en yüksek 750 mgKOİ/L değeri görülmüştür. Laktik asit için optimum pH'ın 5 ve 6 olduğu düşünülmektedir (Fu and Mathews, 1999). Literatürdeki bu değer kesikli çalışmalarda da doğrulanmıştır.



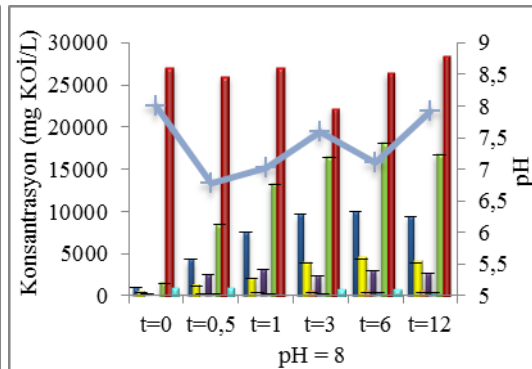
(a)



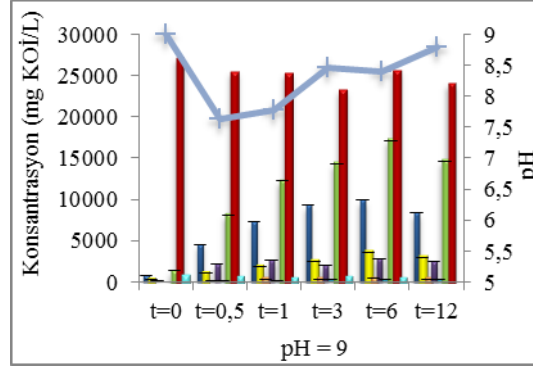
(b)



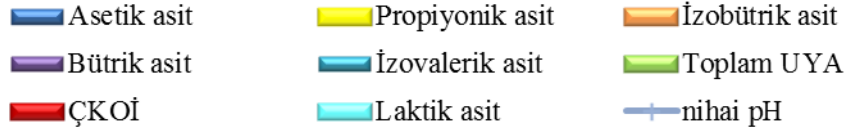
(c)



(d)



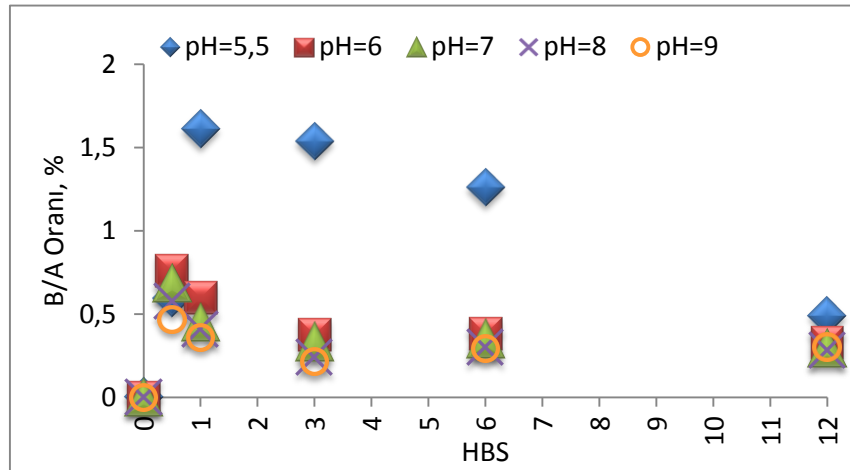
(e)



Şekil 4.40 : Maya atıksuyu için farklı pH ve HRT'lerde uçucu yağ asidi konsantrasyon değişimleri (a) pH=5,5 (b) pH= 6 (c) pH=7 (d) pH=8 (e) pH=9).

Yapılan kesikli çalışmalarda amaç uçucu yağ asidi üretmek ve en önemli ürün asetik asit olduğu için Bütirat/Asetat oranının düşük olması istenmektedir.

Şekil 4.41'de farklı pH ve hidrolik bekletme süreleri için bütirat/asetik asit oranları verilmiştir. Yapılan çalışmada Bütirat/Asetat oranının oldukça düşük olduğu görülmüştür. En yüksek B/A oranını pH 5,5'de, en düşük B/A oranları ise pH 7 ve 8'de görülmüştür.

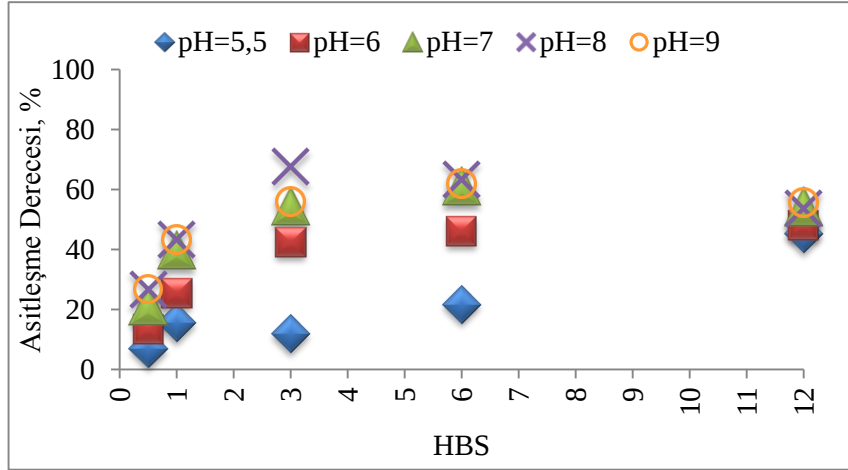


Şekil 4.41 : Maya atıksuyu ile kurulan serum şişelerinde farklı pH ve HRT'lerdeki B/A oranları.

Sistem içerisinde gerçekleşen dönüşüm proseslerini belirleyebilmek amacıyla asitleşme derecesi her bir pH ve hidrolik bekletme sürelerine göre hesaplanmıştır.

Farklı pH ve hidrolik bekletme sürelerindeki asitleşme oranları Şekil 4.42’de verilmektedir.

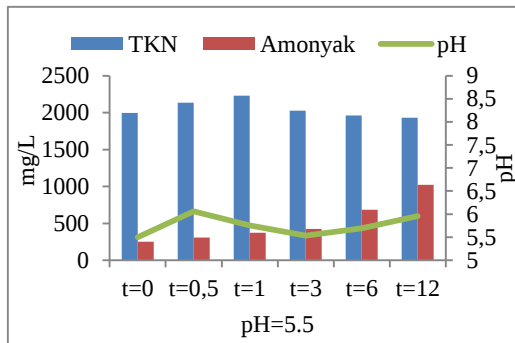
pH 8’de asitleşme derecesi HRT=6 gün için %67 olup en yüksek değerine ulaşmıştır. pH 7,8 ve 9’da pH 5.5 ve 6’ya oranla daha yüksek asitleşme dercelerine ulaşılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda daha uzun bekletme sürelerinde daha yüksek asitleşme oranları elde edilmiştir.



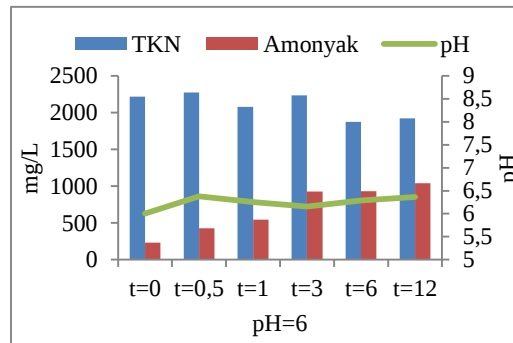
Şekil 4.42 : Maya atıksuyu ile kurulan serum şişelerinde farklı pH ve HRT’lerdeki asitleşme dereceleri.

4.2.5 TKN ve amonyak

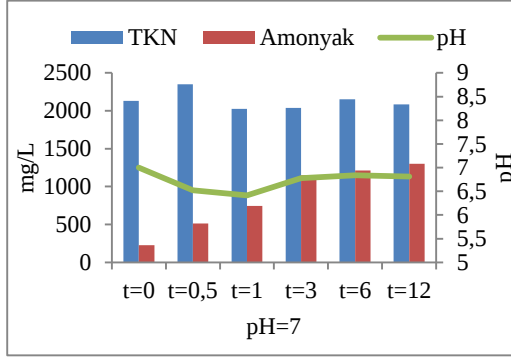
Yapılan kesikli çalışmalarda Amonyak azotunun pH ve HRT arttıkça arttığı, TKN konsantrasyonunun ise önemli ölçüde değişkenlik göstermediği görülmüştür. En yüksek amonyak konsantrasyonuna pH 9’da ulaşılmış olup, literatürdeki genel bilgiyle örtüşmektedir. Şekil 4.43’de kesikli çalışmalara ait TKN ve Amonyak değerleri verilmektedir.



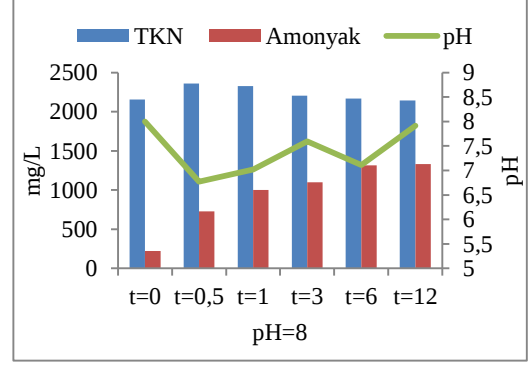
(a)



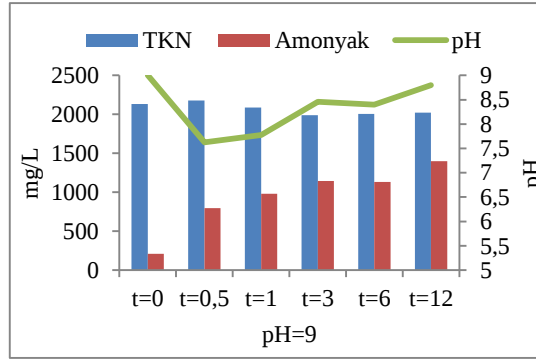
(b)



(c)



(d)



(e)

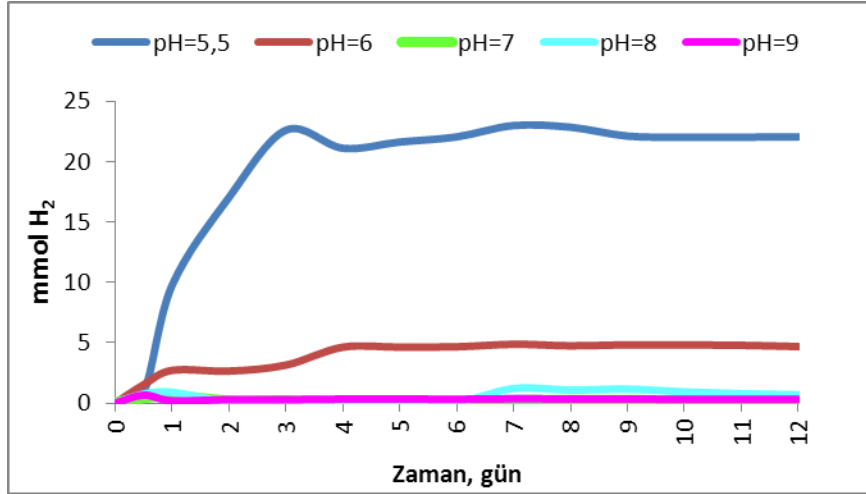
Şekil 4.43 : Kesikli çalışmalara ait TKN ve Amonyak konsantrasyonları (a) pH=5,5 (b) pH= 6 (c) pH=7 (d) pH=8 (e) pH=9).

4.2.6 Biyohidrojen üretimi

Yapılan kesikli çalışmalarda sadece pH 5.5 ve 6'da dikkat çekici bir hidrojen üretimi gözlemlenmiştir. pH 7, 8 ve 9'da önemli ölçüde hidrojen üretimi görülmemiştir. pH 5.5 ve HRT=3 gün sonunda en yüksek hidrojen üretimi elde edilmiş olup bu değer 6,28 mmol H₂ /L.sa'dır.

Literatürde yapılan çalışmalarla kıyaslandığında pH 5.5 için ölçülen değerinde düşük olduğu görülmektedir. pH 7, 8 ve 9'da hidrojen üretiminin görülmemesinin bu pH değerlerinde sülfat indirgeyici bakterilerinin etkin olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Reaktörlerde elde edilen hidrojen üretim konsantrasyonları Şekil 4.44'de verilmiştir.



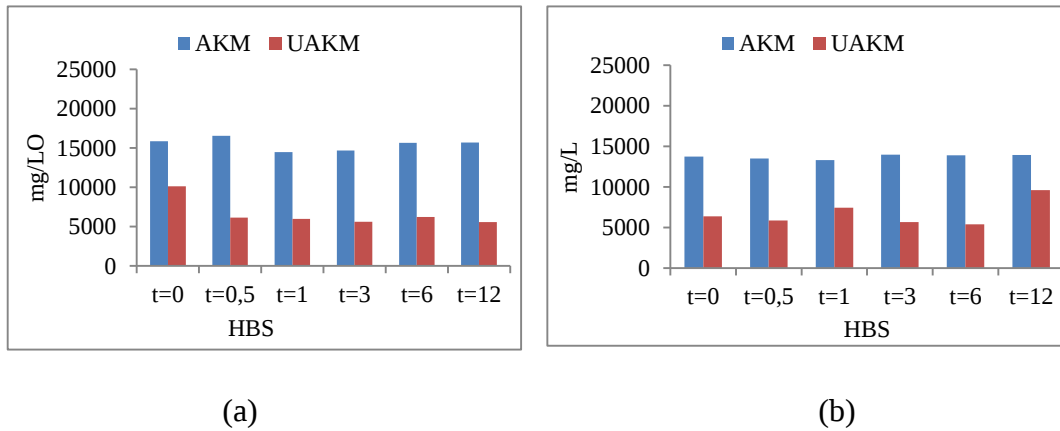
Şekil 4.44 : Maya atıksuyu ile hazırlanan serum şişelerinde farklı pH'lardaki hidrojen üretim konsantrasyonları.

4.2.7 Sodyum molibdat eklenerek hazırlanan şişelerdeki ölçümler

Yapılan kesikli çalışmalarda hazırlanan reaktörler her birine 30 ve 40 μ M sodyum molibdat eklenerek pH'ları 7, hidrolik bekletme süreleri 0.5, 1,2,3,6 ve 10 gün olacak şekilde kurulmuştur.

Reaktörlerin AKM ve UAKM konsantrasyonları incelendiğinde, başlangıç ve 12 gün sonunda önemli ölçüde fark görülmemiştir. UAKM/AKM oranı ise 30 mM ve 40 mM sodyum molibdat eklenmiş şişele için sırasıyla %47 ve %46 olarak hesaplanmıştır.

Kurulan reaktörlerin AKM ve UAKM konsantrasyonlarının HBS'ye bağlı değişimleri Şekil 4.45'de verilmiştir.



Şekil 4.45 : Sodyum molibdat ilavesi ile yapılan kesikli çalışmalara ait AKM ve UAKM konsantrasyonları. (a) 30 mM sodyum molibdat (b) 40 mM sodyum molibdat

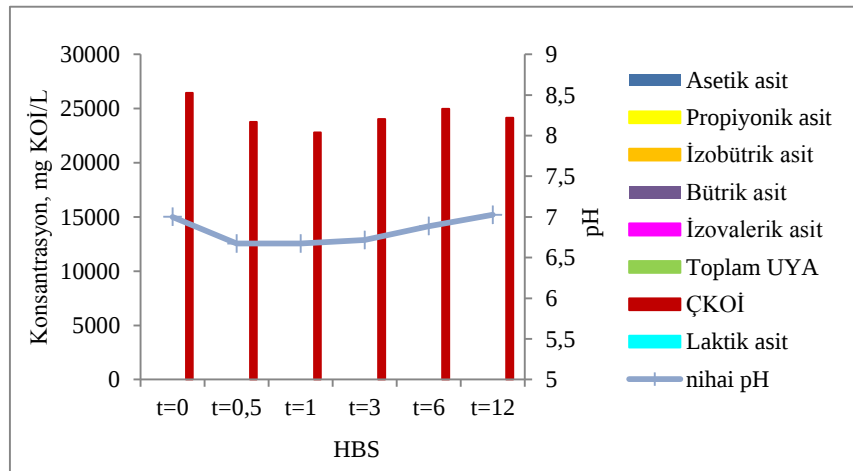
Bu çalışmada literatürde eklenen sodyum molibdat konsantrasyonlarından daha yüksek miktarda sodyum molibdat ilavesi denenmiş olup, literatürde görülen en yüksek değer 20 mM iken yapılan kesikli çalışmada 30 ve 40 mM sodyum molibdat ilavesi denenmiştir.

Literatürde sodyum molibdat ilavesi ile yapılan bazı çalışmalar, sülfat konsantrasyonlarına göre eklenen sodyum molibdat miktarları Çizelge 4.5’de gösterilmektedir.

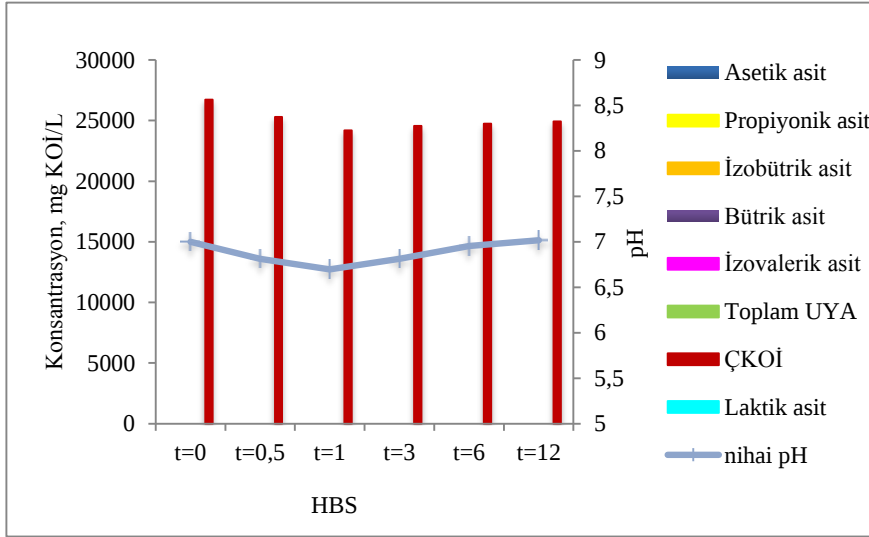
Çizelge 4.5 : Literatürde sodyum molibdat ilavesi ile yapılan çalışmalar.

Atıksu tipi	OLR	KOİ	Sülfat	Sodyum molibdat miktarı	Referans
Melas atıksuyu	1,33 kg KOİ/m ³ gün 14 L/gün		10000mg/L	3 mM, 1mM	Ranade ve diğ., 1998
Sentetik atıksu	23,7 kgKOİ/m ³ gün	8000 mg/L	3000 mg/L	2,5 mM	İsa ve Anderson, 2003
Melas atıksuyu	1,13 kg KOİ/m ³ gün		3600 mg/L	0,5 mM, 1 mM	Yadav ve Archer, 1989
Melas atıksuyu	6 kg KOİ/m ³ gün		6000-11000 mg/L	10 mM	Hilton ve Archer, 1987

pH 7’de hazırlanan reaktörler, sodyum molibdat eklenmeden hazırlanan pH 7’deki reaktörlerle karşılaştırıldığında üretilen toplam uçucu yağ asidi miktarının azaldığı görülmektedir. Sodyum molibdatsız reaktörlerde asitleşme derecesi en yüksek %60 iken, 30 ve 40 mM sodyum molibdat eklenen reaktörlerde maksimum % 50 ve % 48 değerine ulaşmıştır.



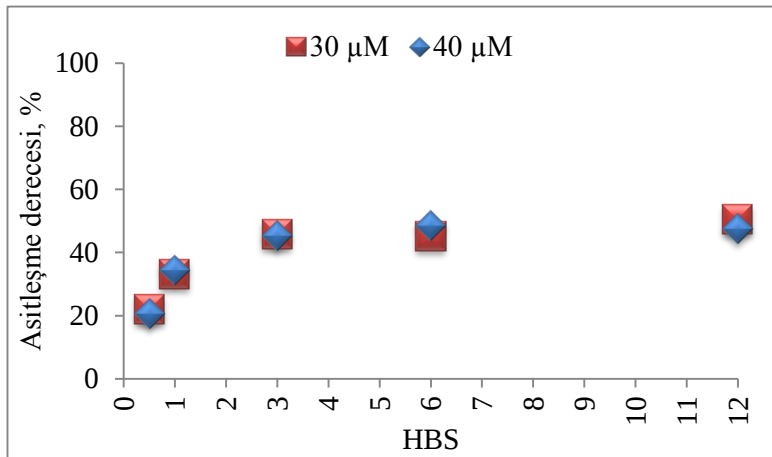
Şekil 4.46 : 30 mM sodyum molibdat ilavesi ile hazırlanan reaktörlere ait UYA, ÇKOİ ve laktik asit konsantrasyonları.



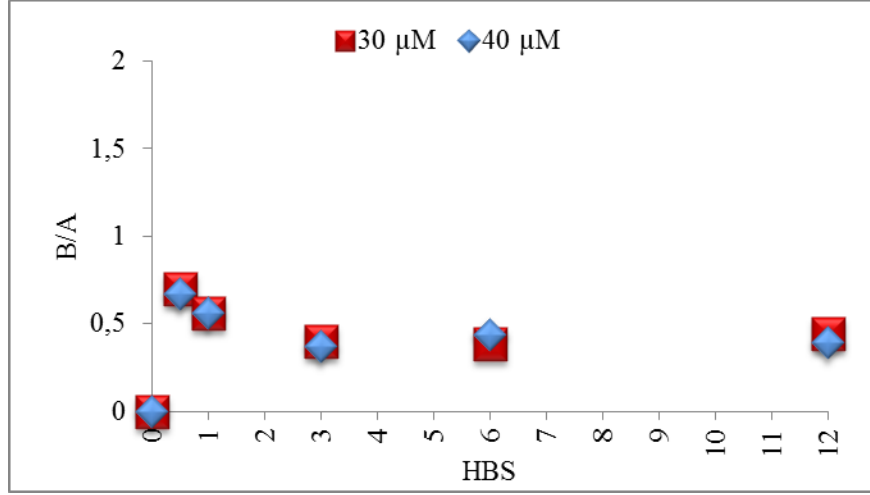
Şekil 4.47 : 40 mM sodyum molibdat ilavesi ile hazırlanan reaktörlere ait UYA, ÇKOİ ve laktik asit konsantrasyonları.

40 mM sodyum molibdat eklenmesiyle 30 mM sodyum molibdata göre asitleşme derecesinde 12 gün sonunda %7 lik bir azalma gözlemlenmiştir. Sodyum molibdat ile sülfat indirgeyen bakterilerin inhibisyonu beklenirken, yüksek konsantrasyonun aynı zamanda fermentasyon yapan bakterileride olumsuz etkilediği düşünülmektedir.

30 ve 40 mM sodyum molibdatlı reaktörlerin uçucu yağ asidi konsantrasyonları Şekil 4.46 ve 4.47’de, asitleşme dereceleri Şekil 4.48 ve B/A oranları Şekil 4.49’da gösterilmektedir.



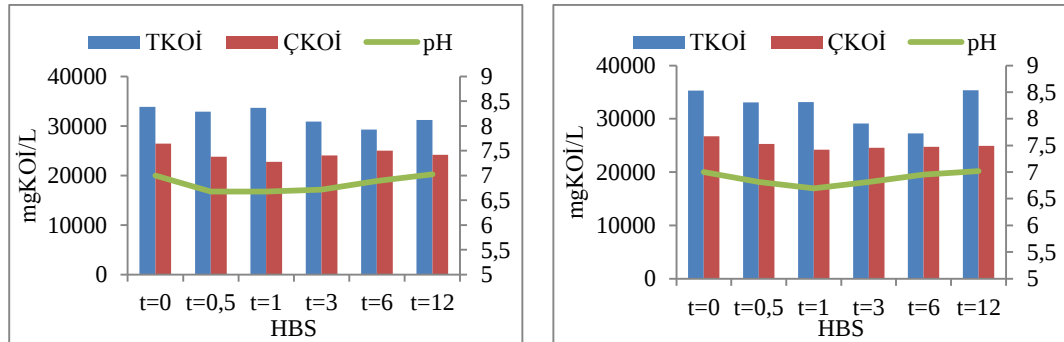
Şekil 4.48 : 30 ve 40 mM sodyum molibdat ilavesi ile yapılan kesikli çalışmalara ait asitleşme dereceleri.



Şekil 4.49 : 30 ve 40 mM sodyum molibdat ilavesi ile yapılan kesikli çalışmalara ait Bütrat/Asetat oranları.

Yapılan kesikli çalışmalara ait TKOİ ve ÇKOİ değerleri Şekil 4.50’de gösterilmektedir. pH 7’de sodyum molibdat ilavesiz yapılan çalışmada 12 gün sonunda KOİ’de %10’luk bir azalma gözlenirken, 30 ve 40 mM sodyum molibdat ilavesi ile yapılan çalışmalarda sırasıyla % 7 ve %1’lik bir azalma gözlemlenmiştir. Sodyum molibdat ilavesi ile reaktör içerisindeki sülfat giderimi azalmış, başlangıç ve 12 gün sonundaki KOİ konsantrasyonunda azalma miktarı düşmüştür.

Toplam KOİ ve Çözünmüş KOİ konsantrasyonlarının hidrolik bekletme sürelerine bağlı değişimi Şekil 4.50’de gösterilmektedir.



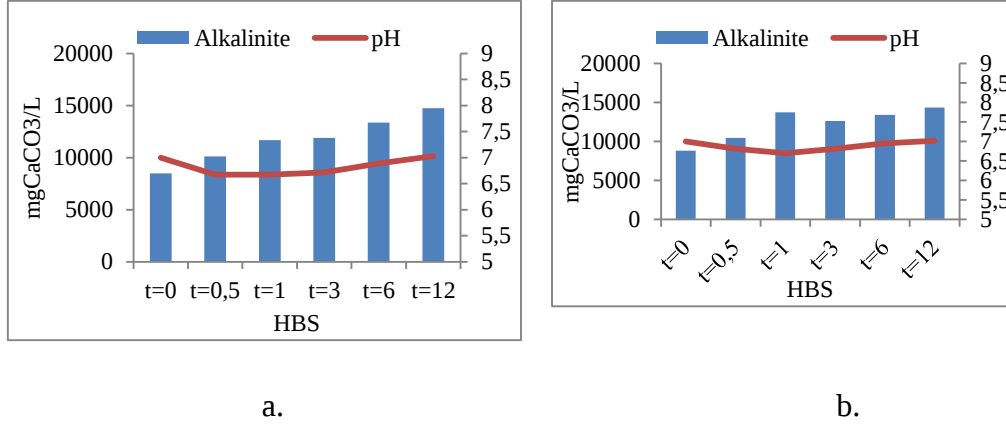
a.

b.

Şekil 4.50 : 30 ve 40 mM sodyum ilavesi ile hazırlanan reaktörlerdeki TKOİ ve ÇKOİ konsantrasyonları (a. 30 mM sodyum molibdat, b. 40 mM sodyum molibdat).

Kesikli çalışmalardaki alkalinite artışı pH 7’de sodyum molibdatsız hazırlanan reaktörlere oranla daha düşük olmuştur. Sodyum molibdat ilavesiz reaktörlerin başlangıç ve 12 gün sonundaki alkalinite artışı 6950 mg/L iken, 30 ve 40 mM

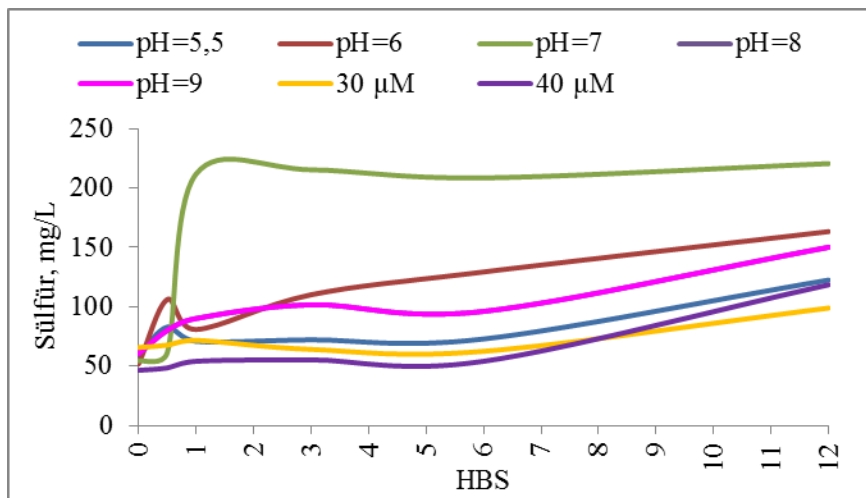
sodyum molibdat ilaveli reaktörlerin alkalinite artışları sırasıyla 6260 ve 5500 mg/L'dir. sodyum molibdat ilaveli reaktörlerin alkalinite artışlarının daha düşük olması, bu reaktörlerde alkalinite artışına neden olan sülfat indirgenmesinin daha az olmasından kaynaklanmaktadır. 30 ve 40 mM sodyum molibdat ilaveli reaktörlerin alkalinite değişimleri Şekil 4.51'de verilmiştir.



Şekil 4.51 : 30 ve 40 mM sodyum ilavesi ile hazırlanan reaktörlerdeki Alkalinite konsantrasyonları (a. 30 mM sodyum molibdat, b. 40 mM sodyum molibdat).

Sülfür konsantrasyonu üretimi en yüksek pH 7'de gözlenmiş olup üretim değeri 166 mg/L'dir. 30 mM Sodyum molibdat eklenmesiyle bu değer 33 mgS/L, 40 mM sodyum molibdat eklenmesiyle 20 mgS/L'ye indirilmiştir. 30 ve 40 mM sodyum molibdat eklenen reaktörlerde sülfür üretimi sırasıyla %80 ve 87 olarak azalmıştır.

Kesikli çalışmalarda gözlemlenen sülfür değişimlei Şekil 4.52'de verilmiştir.



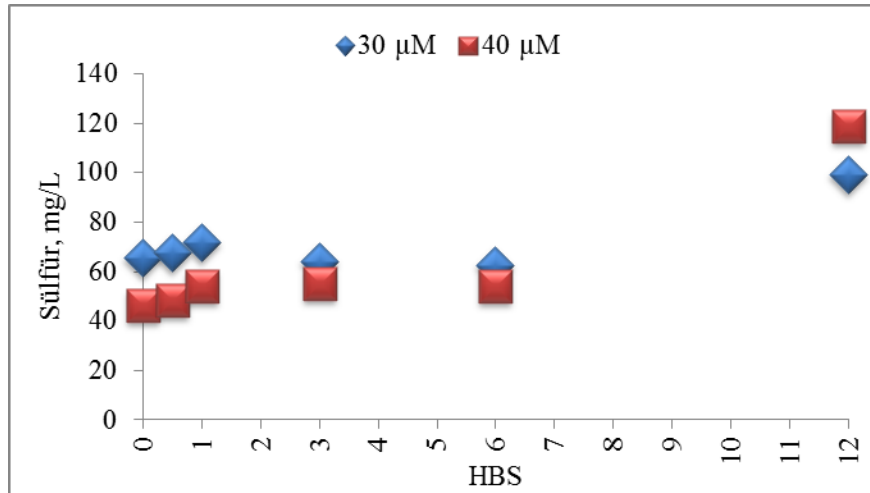
Şekil 4.52 : Farklı pH değerlerinde ve sodyum molibdat eklenerek hazırlanan şişelerdeki sülfür konsantrasyonu değişimi.

Sodyum molibdat ilavesi ile hazırlanan reaktörlerde düşük miktarlarda da olsa sodyum ilavesiz hazırlanan pH=7'deki reaktörlere oranla daha yüksek hidrojen üretimi görülmüştür.

30 mM sodyum molibdat ilaveli reaktörde en yüksek hidrojen üretimi HRT=7 günün sonunda 1,09 mmol H₂/L.sa iken, bu değer sodyum molibdat ilavesiz reaktörde yine HRT=7 gün sonunda 0,58 mmol H₂/L.sa olarak gözlemlenmiştir. 40 mmol sodyum molibdat ilaveli reaktörde HRT=7 gün sonunda en yüksek hidrojen üretim değerine ulaşılmış ve bu değer 0,75 mmol H₂/L.sa olmuştur.

Sodyum molibdat ilavesi ile sülfat indirgenmesi engellenmiş olup hidrojen üretiminde artış gözlenmiştir. Ancak, konsantrasyonun 40 mM'a çıkarılmasıyla sülfat indirgeyen bakterilerin inhibisyonu beklenirken, konsantrasyonun artması aynı zamanda diğer fermentasyon yapan bakterilerinde olumsuz etkilenmesine neden olmuş ve hidrojen üretiminde azalma görülmüştür.

30 ve 40 mM sodyum molibdat ile yapılan kesikli çalışmalara ait hidrojen konsantrasyonları Şekil 4.53'de verilmiştir.



Şekil 4.53 : 30 ve 40 mM sodyum molibdat ilaveli reaktörlere ait hidrojen konsantrasyonları.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Maya proses atıksuyunun anaerobik arıtımından uçucu yağ asidi üretiminin araştırıldığı bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Anaerobik membran biyoreaktör ile yapılan sürekli çalışmalarda, HBS 10 gün sabit işletim periyodunda maya proses atıksuyunun asitleşme oranı %50.5, HBS=5 gün için %55.4 olarak belirlenmiştir. Kesikli çalışmalarda pH=5,5 ve pH=6 değerlerinde asitleşme oranının düşük olduğu, pH 7 ve 8 değerlerinde %67'lere ulaştığı gözlemlenmiştir. Bu oranın Anaerobik membran biyoreaktör ile işletilen sistemde ölçülen orandan daha yüksek olması, kesikli çalışmalarda nutrient, vitamin ve iz elementlerin eklenmesiyle optimum ortam koşullarının sağlanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca 10 ve 5 gün gibi oldukça uzun hidrolik bekletme sürelerinde işletilen anaerobik membran biyoreaktörde elde edilen asitleşme derecesinin literatürdeki çalışmalarla kıyaslandığında yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bunun sebebi olarak da anaerobik membrane biyoreaktörün biyokütleyi sistem içerisinde tutarak uçucu yağ asidi üretimini arttırdığı düşünülmektedir.

Anaerobik membran biyoreaktörde üretilen toplam UYA'nın ortalama %50'si asetik asittir. Yüksek orandaki asetik asitin değişik alanlarda değerlendirilebileceği düşünülmektedir.

Maya üretim atıksuyunda gözlenen düşük biyohidrojen üretiminin atıksu içerisindeki mevcut yüksek konsantrasyondaki sülfattan kaynaklandığı ortaya konmuştur. Sistemde sülfat indirgeyici mikroorganizmaların etkin olduğu bulunmuştur. Üretilen hidrojen sülfat indirgeyici bakteriler tarafından tüketilmiştir. Ayrıca çıkış akımında oluşan H_2S sistem içerisindeki KOİ giderimini azaltmıştır.

Anaerobik membran biyoreaktör olarak işletilen sistemde sülfat giderimi %72'dir. Literatürde melas atıksuyu ile yapılan Tablo 5.1'deki diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında, uzun hidrolik bekletme sürelerine rağmen asitleşme derecesinin

ve sülfat gideriminin Anaerobik membran biyoreaktör ile işletilen sistemimizde yüksek seviyelerde olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.1 : Literatürde maya atıksuyu ile yapılan benzer çalışmalar.

Atıksu tipi	HBS (sa)	Asitleşme (%)	Sülfat Giderimi (%)	Kaynak
Melas	4,8-6	54-76	90-70	NQ ve diğ., 2007
Melas	5,2-10,6		70-88	NQ ve diğ., 2004
Melas	16	65-74		Wijekoon ve diğ., 2010
Melas	22,29	-	71 (pH 6.6, HBS 29); %8 (pH 5.4, HBS 29)	Mam ve diğ., 1988

Bu çalışmada yüksek sülfat ve KOİ içerikli maya proses atıksuyunun Anaerobik membran biyoreaktör ile işletilebilirliği incelenmiş ve olumlu sonuçlar görülmüştür.

Yapılan kesikli çalışmalardan toplam uçucu yağ asidi miktarının pH=5.5 ve 6'da düşük olduğu, pH=7 ve 8'de en yüksek olduğu görülmüş ve HRT=6 günde en yüksek uçucu yağ asidi konsantrasyonuna ulaşılmıştır. Uçucu yağ asitleri içerisinde en değerli ürün olan asetik asit yüzdeleri pH 7 ve 8 için %56 olmuştur. pH 8'de asitleşme derecesi HRT=6 gün için %67 olup en yüksek değerine ulaşmıştır. Ayrıca yapılan çalışmada Bütrat/Asetat oranının oldukça düşük olduğu görülmüştür.

Çalışmanın asıl amacı uçucu yağ asidi üretmek ve en önemli ürün asetik asit olduğu için Bütrat/Asetat oranının düşük olması istenmiştir. En yüksek B/A oranını pH 5.5'da, en düşük B/A oranları ise pH 7 ve 8'de görülmüştür.

Yüksek asitleşme oranları, düşük B/A oranı ve daha yüksek UYA üretimi ile pH 7 ve 8'in UYA üretimi için optimum değer olduğu saptanmıştır. Literatürde verilenin aksine düşük pH'larda daha düşük uçucu yağ asidi üretimi elde edilmiş olup, pH 7 ve 8'de düşük pH'lara oranla daha yüksek uçucu yağ asidi üretimine ulaşılmıştır.

Yapılan kesikli çalışmalarda sadece pH 5.5 ve 6'da dikkat çekici bir hidrojen üretimi gözlemlenmiştir. pH 7, 8 ve 9'da önemli ölçüde hidrojen üretimi görülmemiştir. Literatürde yapılan çalışmalarla kıyaslandığında pH 5.5 için ölçülen değerinde düşük olduğu görülmektedir. pH 7, 8 ve 9'da hidrojen üretiminin görülmemesi bu pH

değerlerinde sülfat indirgeyici bakterilerin etkin olduğu ve sülfat indirgenmesinden dolayı olduğu düşünülmektedir.

Sodyum molibdat ilavesi ile hazırlanan reaktörlerde düşük miktarlarda da olsa sodyum ilavesiz hazırlanan pH=7'deki reaktörlere oranla daha yüksek hidrojen üretimi görülmüştür. Sodyum molibdat ilavesi ile sülfat indirgenmesi engellenmiş olup hidrojen üretiminde artış gözlenmiştir. Ancak, konsantrasyonun 40 mM'a çıkarılmasıyla sülfat indirgeyen bakterilerin inhibisyonu beklenirken, konsantrasyonun artması aynı zamanda diğer fermentasyon yapan bakterilerinde olumsuz etkilenmesine neden olmuş ve hidrojen üretiminde azalma görülmüştür.

KAYNAKLAR

Acetic acid. *Wikipedia*. Alındığı tarih: 27.05.2007, adres:
http://en.wikipedia.org/wiki/Acetic_acid

Alvarez J., Battistoni P., Bolzonella D., Cecchi F. (2003). Anaerobic digestion of organic solid wastes: process behavior in transient conditions. *Water Science and Technology*, **48** (4), 1-8.

Bayram, B., Bilgili, M.S., Demir, A., Varank, G. (2008). Aerobik ve anaerobik depo sahalarında oluşan sızıntı suyunda azot bileşiklerinin kontrolü, III. Çevre Sorunları Kongresi, ÇESKO 2008, İstanbul.

Beccari, M., Bonemazzi, F., Majone, M. and Riccardi, C. (1995). Interaction between acidogenesis and methanogenesis in the anaerobic treatment of olive oil mill effluents, *Water Resource*, **30** (1), 183-189.

Bengtsson, S., Hallquist, J., Werker, A., Welanders, A. (2008). Acidogenic fermentation of industrial wastewaters: Effects of chemostat retention time and pH on volatile fatty acids production. *Biochemical Engineering Journal*, **40**, 492-499.

Bozok, Z. (2006). Yukarı akışlı anaerobik filter reaktöründe glikoz kinetiğinin araştırılması (yüksek lisans tezi). Ankara, Türkiye.

Choo, K. H., Kang, I. J., Yoon, S. H., Park, H., Kim J. H., Lee, S. A.H. (2000). Approaches to Membrane Fouling Control in Anaerobic Membrane Bioreactors. *Water Science and Technology*, **41** (10-11), 363-371.

Colmenarejo, M. F., Sánchez, E., Bustos, A., García, G. and Borja, R. (2004). A pilot-scale study of total volatile fatty acids production by anaerobic fermentation of sewage in fixed-bed and suspended biomass reactors. *Process Biochemistry*, **39** (10), 1257-1267.

Dinamarca, S., Aroca, G., Chamy, R., Guerrero. (2003). The influence of pH in the hydrolytic stage of anaerobic digestion of the organic fraction of urban solid waste. *Water Science and Technology*, **48** (6), 249-254.

Elefsiniotis, P. ve Oldham W. K. (1994). Effect of HRT on Acidogenic Digestion of Primary Sludge. *J. Environ. Eng.*, **120**, 645-660.

Ersahin, M. E., Özgün, H., Dereli, R. K., Öztürk, İ. (2011). Anaerobic Treatment of Industrial Effluents: An Overview of Applications. *Wastewater-Treatment and Reutilization*, Prof. Fernando Sebastián García Einschlag (Ed.), **978-953-307-249-4**, InTech.

Fu W., Mathews A. P. (1999). Lactic acid production from lactose by *Lactobacillus plantarum*: kinetic model and effects of pH, substrate and oxygen. *Biochemical Engineering Journal*, **3** (3), 163-170.

- Fuchs, W., Binder, H., Mavrias, G., Braun, R.** (2003). Anaerobic treatment of wastewater with high organic content using a stirred tank reactor coupled with a membrane filtration unit. *Water Research*, **37**, 902–908.
- Guerrero, L., Omil, F., Méndez R., Lema J. M.** (1999). Anaerobic hydrolysis and acidogenesis of wastewaters from food industries with high content of organic solids and protein. *Water Research*, Vol. 33 (15), 3281-3290.
- Hall, E., Bérubé, P.** (2006). Membrane Bioreactors for Anaerobic Treatment of Wastewaters: Phase II. IWA Publishing, London.
- Harada, H., Momonoi, K., Yamazaki, S., Takizawa, S.** (1994). Application of anaerobic-UF membrane bioreactor for a treatment of wastewater containing high strength particulate organics. *Water Science and Technology*, **30** (12), 307-319.
- He, Y., Xu, P., Chunjie Li, B. Z.** (2005). High-concentration food wastewater treatment by an anaerobic membrane bioreactor. *Water Research*, **39**, 4110–4118.
- Hong, S., Elimelech, M.** (1997). Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, **132**, 159-181.
- Hu, A. Y., Stuckey, D. C.** (2006). Treatment of Dilute Wastewaters Using a Novel Submerged Anaerobic Membrane Bioreactor. *Journal of Environmental Engineering*, **132** (2), 190-198.
- Hwang, S., Lee, Y. and Yang, K.** (2001). Maximization of acetic acid production in partial acidogenesis of swine wastewater, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 75 (5).
- Jeison, D., Díaz, I., Lier, J. B.** (2008). Anaerobic membrane bioreactors: Are membranes really necessary? *Electronic Journal of Biotechnology*, **14**, 1-7.
- Jeison, D., Lier, J. v.** (2008). Feasibility of thermophilic anaerobic submerged membrane bioreactors (AnSMBR) for wastewater treatment. *Desalination*, Vol. 231. (Sf. 227–235).
- Jeison, D., Lier, J. v.** (2008). Feasibility of thermophilic anaerobic submerged membrane bioreactors (AnSMBR) for wastewater treatment. *Desalination*, Vol. 231. (Sf. 227–235).
- Jeison, D., Plugge, C. M., Pereira, A., Lier, J. B.** (2009). Effects of the acidogenic biomass on the performance of an anaerobic membrane bioreactor for wastewater treatment. *Bioresource Technology*, **100**, 1951–1956.
- Jeong, E., Kim, H. W., Nam, J. Y., Shin, H. S.** (2010). Enhancement of bioenergy production and effluent quality by integrating optimized acidification with submerged anaerobic membrane bioreactor. *Bioresource Technology*, **101**, 7–12.
- Jiang, T., Kenned, M., Meer, W. V., Vanrolleghem, P., Schippers, J.** (2007). The role of blocking and cake filtration in MBR fouling. *Desalination*, Vol. 157, 335–343.

- Kim, J.Q., Somiya, I., Shin, E.B., Bae, W., Kim, S.K., Kim, R.H.** (2002). Application of membrane-coupled anaerobic volatile fatty acid fermentor for dissolved organics recovery from coagulated raw sludge, *Water Science and Technology*, **45** (12), 167-174.
- Koby, M. ve Delipinar, S.** (2007). Treatment of the baker's yeast wastewater by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, **154**, 1133–1140.
- Liao, B. Q., Kraemer, J. T., Bagley, D. M.** (2006). Anaerobik membrane Bioreactors: Applications and Research Directions. *Environmental Science and Technology*, **36**, 489-530.
- Pillay, V.L., Townsend, B., Buckley, C.A.** (1994). Improving the performance of anaerobic digesters at waste water treatment works: the coupled cross-flow microfiltration/digester process, *Water Science & Technology*, **30** (12), 329.
- Poele, S. T., Graaf, J. V.** (2005). Enzymatic cleaning in ultrafiltration of wastewater treatment plant effluent. *Desalination*, Vol. 179, 73-85.
- Reis, M. A. M., Gonçalves, L. M. D., Carrondo, M. J. T.** (1988). Sulfate removal in acidogenic phase anaerobic digestion. *Environ. Technol. Lett.*, **9** (8), 775-84.
- Ren, NQ., Liu, G. M., Wang, A. J., Tang, T.** (2004). A novel way of biological sulfur-reclamation from sulfate-reduction process. *10th World Congress Anaerobic Digestion* (Sf. 1209-13).
- Ren, NQ., Chua, H., Chan, S. Y., Tsang, Y. F., Sin, N.** (2007). Effects of COD/SO₄-2 ratios on an acidogenic sulfate-reducing reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 1661-1666.
- Rincón, B. ve Borja, R.** (2012). Assessment of the anaerobic acidogenesis of wet olive cake from a two-phase olive oil mill. Instituto de la Grasa (CSIC), Sevilla, Spain.
- Sans, C., Mata-Alavarez, J.** (1995). Acidogenic fermentation of organic urban wastes in a plug-flow reactor under thermophilic conditions. *Bioresorce Technology*, **54**, 105-110.
- Spagni, A., Casu, S., Crispino, N., Farina, R., Mattioli, D.** (2010). Filterability in a Submerged Anaerobic Membrane Bioreactor. *Desalination*, Vol. 250, 787-792.
- Trzcinski, A. P., Stuckey, D. C.** (2009). Anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste in a two-stage membrane process. *Water Science & Technology*, **60** (8), 1965-1978.
- Türker, Mustafa.** (2008). Anaerobik Biyoteknoloji ve Biyogaz Üretimi Dünya’da ve Türkiye’de Eğilimler. VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, İstanbul, 17-19 Aralık.
- Türkmenoğlu, S.** (2006). Organic acid production from cheese whey (yüksek lisans tezi). Ankara, Türkiye.

- Wijekoon, K. C., Visvanathan, C., Abeynayaka, A.** (2011). Effect of organic loading rate on VFA production, organic matter removal and microbial activity of a two-stage thermophilic anaerobic membrane bioreactor. *Bioresource Technology*, 102, 5353-5360.
- Yang, K., Yu, Y., Hwang, S.** (2002). Selective optimization in thermophilic acidogenesis of cheese-whey wastewater to acetic and butyric acids: partial acidification and methanation. *Water Research*, 37, 2467–2477.
- Yan, X., Bilad, M. R., Gerard, R., Vriens, L., Piasecka, A., Vankelecom, I. F. J.** (2011). Comparison of MBR performance and membrane cleaning in a single-stage activated sludge system and a two-stage anaerobic/aerobic (A/A) system for treating synthetic molasses wastewater. *Journal of Membrane Science*, 394–395.
- Yu, H.Q., Fang, H.P.** (2000). Thermophilic acidification of dairy wastewater, *Appl. Microbiol Biotechnol*, 54, 439-444.
- Yu, H. Q., Fang, H. H. P., Gu, G. W.** (2002). Comparative performance of mesophilic and thermophilic acidogenic upflow reactors. *Process Biochemistry*, 38, 447-454.
- Yu, H. Q., Fang, H.P.** (2003). Acidogenesis of gelatin-rich wastewater in an upflow anaerobic reactor: influence of pH and temperature, *Water Reaserch*, Vol. 37, 55-66.
- Zhang, J., Padmasiri, S., Fitch, M., Norddahl, B., Raskina, L., Morgenroth, E.** (2007). Influence of cleaning frequency and membrane history on fouling in an anaerobic membrane bioreactor. *Desalination*, 153-166.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Hazal YILDIZ
Doğum Yeri ve Tarihi: Yalova 14.08.1989
Adres: Saraylar Cad. Fatih Sok. 1/7 Cevizli/KARTAL
E-Posta: hazzal_@hotmail.com
Lisans: Dokuz Eylül Üniversitesi

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- Yıldız, H., Lermioğlu, N., Öztürk A. N., Bostancı, O., Turker M., Aydın, A. F., Arıkan, O. A., Koyuncu, İ., Altınbaş, M. (2012). Maya proses atıksuyunun iki kademeli anaerobik arıtımı. *XIII Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu*, 2012.