



T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PEYNİR ALTI SUYUNUN ANAEROBİK
ARITIMINDA TEK VE ÇİFT AŞAMALI REAKTÖR
SİSTEMLERİNİN BİYOGAZ VERİMLERİ
AÇISINDAN KARŞILAŞTIRILMASI**

EMRE YAZAR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
BİYOMÜHENDİSLİK VE BİLİMLERİ ANABİLİM DALI**

KAHRAMANMARAŞ 2012

**T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PEYNİR ALTI SUYUNUN ANAEROBİK
ARITIMINDA TEK VE ÇİFT AŞAMALI REAKTÖR
SİSTEMLERİNİN BİYOGAZ VERİMLERİ
AÇISINDAN KARŞILAŞTIRILMASI**

EMRE YAZAR

**Bu tez,
Biyomühendislik ve Bilimleri Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS
derecesi için hazırlanmıştır.
KAHRAMANMARAŞ 2012**

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Emre Yazar tarafından hazırlanan “Peynir Altı Suyunun Anaerobik Arıtımında Tek ve Çift Aşamalı Reaktör Sistemlerinin Biyogaz Verimleri Açısından Karşılaştırılması” adlı bu tez, jürimiz tarafından 10 / 07 / 2012 tarihinde oy birliği / oy çokluğu ile Biyomühendislik ve Bilimleri Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. Kevser CIRIK (DANIŞMAN)

Çevre Mühendisliği Bölümü,
Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Prof. Dr. Metin DİĞRAK (ÜYE)

Biyoloji Bölümü,
Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Yakup CUCİ (ÜYE)

Çevre Mühendisliği Bölümü,
Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. M. Hakkı ALMA

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

EMRE YAZAR

Bu çalışma Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri

Yönetim Birimi Başkanlığı tarafından desteklenmiştir.

Proje No:2011/8-4 YLS

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

**PEYNİR ALTI SUYUNUN ANAEROBİK ARITIMINDA TEK VE ÇİFT AŞAMALI
REAKTÖR SİSTEMLERİNİN BİYOGAZ VERİMLERİ AÇISINDAN
KARŞILAŞTIRILMASI**

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

EMRE YAZAR

ÖZ

Bu çalışmada peynir altı suyunun anaerobik arıtımında elde edilen metan verimini arttırmak amaçlanmıştır. Arıtım işlemi sırasında tek ve çift aşamalı reaktör sistemleri denenerek, TOK (toplam organik karbon) giderim verimi, TN (toplam azot) giderim verimi, organik asitler, alkalinite, biyogaz oluşumu parametreleri açısından karşılaştırılmaları yapılmıştır. İki reaktör sistemi de bu parametreler çerçevesinde değerlendirilerek en uygun HRT (hidrolik bekleme süresi) bulunmuştur. Tek aşamalı reaktör sistemi sırasıyla 15, 10, 7 ve 4 günlük HRT'lerde, pilot ölçekli olarak 120 L hacimde, mezofilik (35°C) sıcaklıkta ve 7,2 pH değerinde çalıştırılmıştır. Çift aşamalı sistemin ilk safhası olan asidojen reaktör 1 günlük HRT'de 1 L hacimde, mezofilik sıcaklıkta ve pH kontrollü (7,2) ve pH kontrolsüz olarak çalıştırılmıştır. Metanojen safha ise sırasıyla 4 (asidojen safhanın pH kontrolsüz olduğu), 4 ve 6 günlük HRT'lerde, 5 L hacimde, mezofilik sıcaklıkta, 7,2 pH değerinde çalıştırılmıştır. Çalışmada peynir altı suyundan metan eldesi için sistem optimizasyonu yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Peynir Altı Suyu, Biyogaz, Anaerobik Arıtım, Tek Aşamalı Reaktörler, Çift Aşamalı Reaktörler

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Biyomühendislik ve Bilimleri Anabilim Dalı, Temmuz/2012

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Kevser CIRIK

Sayfa Sayısı:89

**COMPARISON OF SINGLE AND TWO STAGE REACTOR SYSTEMS IN
TERMS OF BIOGAS EFFICIENCY IN ANAEROBIC TREATMENT OF CHEESE
WHEY**

(M.Sc. THESIS)

EMRE YAZAR

ABSTRACT

In this study, it was aimed to enhance methane yield obtained during anaerobic treatment of cheese whey. Through the treatment process single and two stage systems were compared via TOC (total organic carbon) removal efficiency, TN (total nitrogen) removal efficiency, organic acids, alkalinity, biogas production parameters. The most suitable HRT (hydraulic retention time) was determined by these parameters in both reactor systems. Single stage system was operated in pilot scale with a volume of 120 L, at mesophilic temperature (35°C), pH value of 7,2, and HRT of 15, 10, 7 and 4 days respectively. Acidogen phase was the first step of two-phase treatment that was operated with a volume of 1 L, with and without pH control and HRT of 1 day. Methonogen phase was operated at 5 L volume, at mesophilic temperature with pH value of 7,2 and 4 (without pH control in acidogen reactor), 4 and 6 days respectively. In this study system optimization was performed in order to obtain methane from cheese whey.

Key Words: Cheese Whey, Biogas, Anaerobic Treatment, Single-Stage Reactors, Two-Stage Reactors

Kahramanmaraş Sütçü İmam University
Institute for Graduate Studies in Science and Technology
Department of Bioengineering and Sciences July/ 2012

Supervisor: Assist. Prof. Kevser CIRIK PhD.

Page number: 89

PEYNİR ALTI SUYUNUN ANAEROBİK ARITIMINDA TEK VE ÇİFT AŞAMALI REAKTÖR SİSTEMLERİNİN BİYOGAZ VERİMLERİ AÇISINDAN KARŞILAŞTIRILMASI

ÖZET

Çalışmada kullanılan peynir altı suyu AYDA süt ürünleri fabrikasından alınmıştır. Reaktörlere hiçbir ön işlemden geçmeden yüklenerek çalışmalar yapılmıştır. Tek aşamalı reaktör sisteminde denenen 15, 10, 7 ve 4 günlük HRT'ler sonucunda metan verimi ve TOK giderim verimi açısından en uygun HRT olarak 10 gün bulunmuştur. Tek aşamalı reaktör sisteminde en uygun HRT'de maksimum TOK giderim verimi ve metan verimi sırasıyla % 60 ve 126 LCH₄/g TOK' tur. Çift aşamalı reaktör sisteminde ise asidojen safhada HRT'nin organik asit üretimine etkisi çalışılmıştır ve reaktör pH kontrolsüz-kontrollü olarak 1 günlük HRT ile çalıştırılmıştır. Metanojen reaktör ise sırasıyla 4 (asitojen safhanın pH kontrolsüz çalıştırıldığı), 4 ve 6 günlük HRT'lerde çalıştırılmıştır. Çift aşamalı reaktör sisteminde metan üretimi için optimum koşullar, 4 günlük HRT ile metanojen reaktör ile 1 günlük HRT ve pH kontrollü asidojen reaktördür. Çift aşamalı reaktör, tek aşamalı reaktör ile karşılaştırıldığında metan üretimini 4,2 kat artırmıştır.

COMPARISON OF SINGLE AND TWO STAGE REACTOR SYSTEMS IN TERMS OF BIOGAS EFFICIENCY IN ANAEROBIC TREATMENT OF CHEESE WHEY

SUMMARY

The cheese whey used in the study was taken from AYDA dairy industry. Cheese whey was loaded to the reactors without any pre-process done. In the single-stage reactor system 10 days HRT was found most suitable via TOC removal efficiency and methane efficiency among the 15, 7 and 4 days of HRT. In single-stage system at most suitable HRT, TOC removal efficiency and methane efficiency were %60 and 126 LCH₄/g TOC respectively. In two-stage system's acidogen phase, effect of HRT on production of organic acids was studied and reactor was operated with and without pH control and HRT of 1 day. Methanogen reactor was operated 4 (without pH control on acidogen reactor), 4 and 6 days of HRT respectively. The optimum conditions for methane production was obtained in the two-stage reactor system with a 4 day of HRT for methanogen reactor and with a 1 day of HRT for pH controlled acidogen reactor. Two-stage reactor system increased the methane yield about 4,2 fold compared to single stage reactor system.

TEŞEKKÜR

Tez alıőmamda ve diđer alıőmalarımda her tűrlű desteęini ve yardımı benden esirgemeyen, bilgi ve deneyimleriyle bana yol gűsteren danıőman hocam Yrd. Do. Dr. Kevser CIRIK' a teőekkűrlerimi sunarım.

Kıymetli bilgi, tecrűbe ve desteklerinden faydalandıęım CNR grup kurucusu ve baő koordinatűrű hocam Prof. Dr. Őzer ÇINAR' a, laboratuvar çalıőmalarındaki desteklerinden, tecrűbelerini paylaőmasından ve sabrından dolayı Dr. Serden BAŐAK' a, CNR grupta çalıőan bűtűn saygideęer araőtırcı arkadaőlarım, műstakbel eőim Esra'ya teőekkűrlerimi sunarım.

Maddi manevi benden hiçbir desteęini esirgemeyen, sonsuz sevgi ve ilgileriyle destekleyen aileme teőekkűr ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZ	I
ABSTRACT	II
ÖZET	III
SUMMARY	IV
TEŞEKKÜR.....	V
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİLLER.....	IX
ÇİZELGELER	XI
KISALTMALAR.....	XII
1.GİRİŞ	1
1.1. İki Aşamalı Reaktörler	4
1.1.1. İki Fazlı Arıtımın Avantajları	6
1.2. Peynir Altı Suyu.....	6
1.2.1. Peynir Altı Suyu Bileşimi	7
1.3. Peynir Altı Suyunun Kirleticiliği	8
1.4. Peynir Altı Suyunun Değerlendirilmesi.....	9
1.4.1. Peynir Altı Suyunun Hayvan Yemi Olarak Kullanılması.....	9
1.4.2. Peynir Altı Suyunun Gübre Olarak Kullanılması	9
1.4.3. Peynir Altı Suyunun Konsantre Edilerek veya Toz Haline Getirilerek Kullanımı	9
1.4.4. Peynir Altı Suyundan Protein Konsantresi Eldesi	10
1.4.5. Laktoz Eldesi	10
1.4.6. Etanol Üretimi.....	12
1.4.7. Tek Hücre Proteininin Üretimi	13
1.4.8. Minerallerin Uzaklaştırılması	13
1.4.9. Diğer Ürünler	13
1.4.10. Biyogaz Üretimi.....	14
1.5. Anaerobik Arıtım Prosesi	14
1.5.1. Hidroliz	15
1.5.2. Asit Oluşumu	16
1.5.3. Asetatın Oluşumu.....	16
1.5.4. Metanın Oluşumu.....	17

1.6. Anaerobik Arıtımın Mikrobiyolojisi.....	18
1.7. Biyogaz Üretimini Etkileyen Parametreler	19
1.7.1. Sıcaklık	19
1.7.2. pH.....	20
1.7.3. Karıştırma	20
1.7.4. Uzun Zincirli Yağ Asitleri	21
1.7.5. Hammadde İçeriği.....	21
1.7.6. İnhibe Edici ve Yavaşlatıcı Maddeler.....	21
1.7.6.1. Oksijen	22
1.7.6.2. Amonyak.....	22
1.7.6.3. Ağır Metaller.....	22
1.7.6.4. Sülfid.....	23
1.7.7. Alıkonma Süresi.....	23
1.8. Anaerobik Arıtımın Avantaj ve Dezavantajları	24
1.8.1. Anaerobik Arıtımın Avantajları.....	24
1.8.2. Anaerobik Sistemin Dezavantajları	26
1.9. Biyogaz	27
1.9.1. Biyogazın Özellikleri	27
1.9.2. Biyogazın Kullanım Alanları.....	28
1.9.2.1. Biyogazın Isıtmada Kullanımı	28
1.9.2.2. Biyogazın Aydınlatmada Kullanımı	28
1.9.2.3. Biyogazın motorlarda kullanımı	28
1.9.3. Biyogaz Üretiminde Kullanılan Atıklar	28
1.9.3.1. Hayvansal atıklar	28
1.9.3.2. Bitkisel atıklar	29
1.9.3.3. Organik içerikli şehir ve endüstriyel atıklar.....	29
1.10. Anaerobik Arıtma Sistemleri	30
1.10.1. Askıda Çoğalan Sistemler.....	30
1.10.2. Biyofilm Sistemleri.....	32
1.10.3. Diğer Sistemler	32
1.11. Çalışmanın Amacı.....	33
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	34
3. MATERYAL VE METOT	36
3.1. Materyal	37

3.1.1. Reaktör.....	37
3.1.1.1. Tek Aşamalı Reaktör	37
3.1.1.2. Çift Aşamalı Reaktör	37
3.1.2. Aşı Mikroorganizma	38
3.1.3. Peyniraltı suyu	39
3.1.4. BMP Düzenegi.....	39
3.2. Metot.....	40
3.2.1. Toplam Organik Karbon (TOK) ve Toplam Azot (TN) Analizi	40
3.2.2 Uçucu Yağ Asitleri Analizi (VFA).....	40
3.2.3. Fosfat, Sülfat, Nitrit, Nitrat (Anyon)Analizleri	41
3.2.4. Askıda katı madde (AKM) analizi.....	41
3.2.5 Mikroorganizma (MLSS) ölçümü.....	41
3.2.6. Alkalinite.....	42
3.2.7. Biyogaz	43
3.2.8. pH Tayini	43
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	44
4.1. Tek Aşamalı Reaktör Bulguları	44
4.1.1. TOK Verileri.....	44
4.2.2. TN Verileri.....	46
4.2.3. Alkalinite Verileri	47
4.2.4. Organik Asit Verileri	49
4.2.5. Biyogaz Üretimi.....	52
4.3. Çift Aşamalı Reaktör Bulguları	55
4.3.1. TOK verileri.....	55
4.3.2. TN Verileri.....	58
4.3.3. Alkalinite Verileri	60
4.3.4. Organik Asit Verileri	61
4.3.5. Biyogaz Verileri.....	63
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	67
KAYNAKLAR	68
ÖZGEÇMİŞ	73

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. Metan üretim prosesi	3
Şekil 1.2. Tek fazlı ve çift fazlı biyogaz üretiminin basamakları (Fox ve Pohland, 1994)	5
Şekil 1.3. Anaerobik proses (Ghaly, A.E ve ark., 2000).....	15
Şekil 3.1 Deneysel plan.....	36
Şekil 3.2 Çalışmada kullanılan tek aşamalı reaktör düzeneği.....	37
Şekil 3.3. Çalışmada kullanılacak reaktör düzeneği	38
Şekil 3.4. BMP düzeneği	40
Şekil 3.5. AKM ile ABS600nm arasındaki korelasyon	42
Şekil 4.1. Tek aşamalı biyogaz reaktöründe değişen HRT'lerde TOK giderim verimleri	44
Şekil 4.2. Tek aşamalı biyogaz reaktöründe değişen HRT'lerde TN giderim verimleri	47
Şekil 4.3 Tek aşamalı biyogaz reaktöründe değişen HRT'lerde ölçülen alkalinite değerleri	49
Şekil 4.4. Tek aşamalı biyogaz reaktöründe değişen HRT'lerde toplam organik asit* miktarları.....	50
Şekil 4.5. Tek aşamalı biyogaz reaktöründe değişen HRT'lerde asetik, bütrik ve propiyonik asit miktarları.....	51
Şekil 4.6. Tek aşamalı biyogaz reaktöründe değişen HRT'ler boyunca kümülatif metan üretimleri	52
Şekil 4.7 Tek aşamalı biyogaz reaktöründe değişen HRT'ler boyunca metan üretilebilirlikleri	53
Şekil 4.8 Tek aşamalı biyogaz reaktöründe değişen HRT'ler boyunca metan verimleri	54
Şekil 4.9. Asidojen reaktörün TOK giderim verimleri	56
Şekil 4.10. Metanojen reaktörün TOK giderim verimleri.....	57
Şekil 4.11. Asidojen reaktörde TN giderim verimleri	58
Şekil 4.12. Metanojen reaktörde TN giderim verimleri.....	59
Şekil 4.13. Metanojen reaktörde ölçülen alkalinite değerleri	60
Şekil 4.14. Asidojen reaktörde toplam organik asit* miktarları	61

Şekil 4.15. Asidojen reaktörde elde edilen asetik, bütrik ve propiyonik asit miktarları	62
Şekil 4.16. Metanojen reaktörde elde edilen kümülatif metan üretimi	64
Şekil 4.17. Metanojen reaktörde elde edilen metan üretilebilirliği	64
Şekil 4.18. Metanojen reaktörde elde edilen metan verimi	65

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 1.1. Peynir altı suyunun bileşimi (Aktaş, 2003)	8
Çizelge 1.2. Çeşitli kaynaklardan elde edilebilecek biyogaz verimleri ve biyogazdaki metan miktarları (Bilgin, 2003)	29
Çizelge 3.1. Peynir altı atık suyunun karakteristiği	39
Çizelge 4.1. Çift aşamalı sisteme ait işletme parametreleri	55

KISALTMALAR DİZİNİ

- KOI: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
BOİ: Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
HRT: Hidrolik Bekleme Süresi
TOK: Toplam Organik Karbon
TN: Toplam Azot
VFA: Uçucu yağ asitleri
ASBR: Anaerobik Kesikli Reaktör
UASBR: Yukarı Akışlı Çamur Yataklı Reaktör
AÇYR: Anaerobik Çamur Yataklı Reaktör
BMP: Biyokimyasal Metan Potansiyeli

1.GİRİŞ

Tüm dünya ülkelerinde olduğu gibi ülkemizde de teknolojinin hızla gelişmesi, endüstriyel yatırımların ve nüfusun hızla artması, sonuç olarak sıvı ve katı atık miktarını artırmıştır. Bu durum atıkların değerlendirilmesini, arıtımını ve kontrol edilmesini gündeme getirmiştir.

Endüstriyel atıkların miktarları ve çeşitliliği, toplumların gelişmişlik düzeyi ve kentleşme sonucu oluşan nüfus yoğunluğu ile yakından ilişkilidir. Endüstriyel atıkların herhangi bir işleme tabi tutulmadan sıvı ortamına bırakılması doğanın dengesini bozmaktadır. Dengenin geri sağlanması ise üzerinde zaman ve emek harcanan önemli bir sorun olmaktadır. Ayrıca bu atıklar kötü koku, hastalık, estetik güzelliğin bozulması gibi zararlara sahiptirler. Bunun yanında taşıdıkları enerji potansiyelinin kullanılmaması ekonomik olarak büyük bir kayıptır.

Ülkemizde gelişen endüstri kollarının önemsenmeyecek kısmı tarıma ve hayvancılığa dayanmaktadır (Arı, 2006). Fakat bir endüstri kolu olarak gıda endüstrisi ve onun büyük kısmını oluşturan süt ve süt ürünleri sanayisi en önemli endüstri kolları arasında yer almaktadır. Bu sektör; üretim hacminin büyüklüğü açısından endüstride, alıcı ortama verdiği kirlilik açısından da arıtımda önemli bir yer tutmaktadır.

Süt ve süt ürünleri sanayisinde; çiğ süt, içme sütü, yoğurt ve ayran, tereyağı, peynir, dondurma, koyulaştırılmış süt, süt tozu, çocuk maması, yoğunlaştırılmış ve kurutulmuş peynir altı suyu, laktoz gibi süt ürünleri üretilir. Bu üretimlerin arasında alıcı ortama verildiğinde en büyük organik kirlilik yükü kaynağı peynir altı suyudur. Peynir altı suyu, peynir yapımı sonucu oluşan bir yan üründür. Peynir altı suyu sütün peynire dönüşümü esnasında, pıhtılaşmaz; laktoz, mineral maddeler, vitaminler, proteinler ve az miktarda süt yağını içerir.

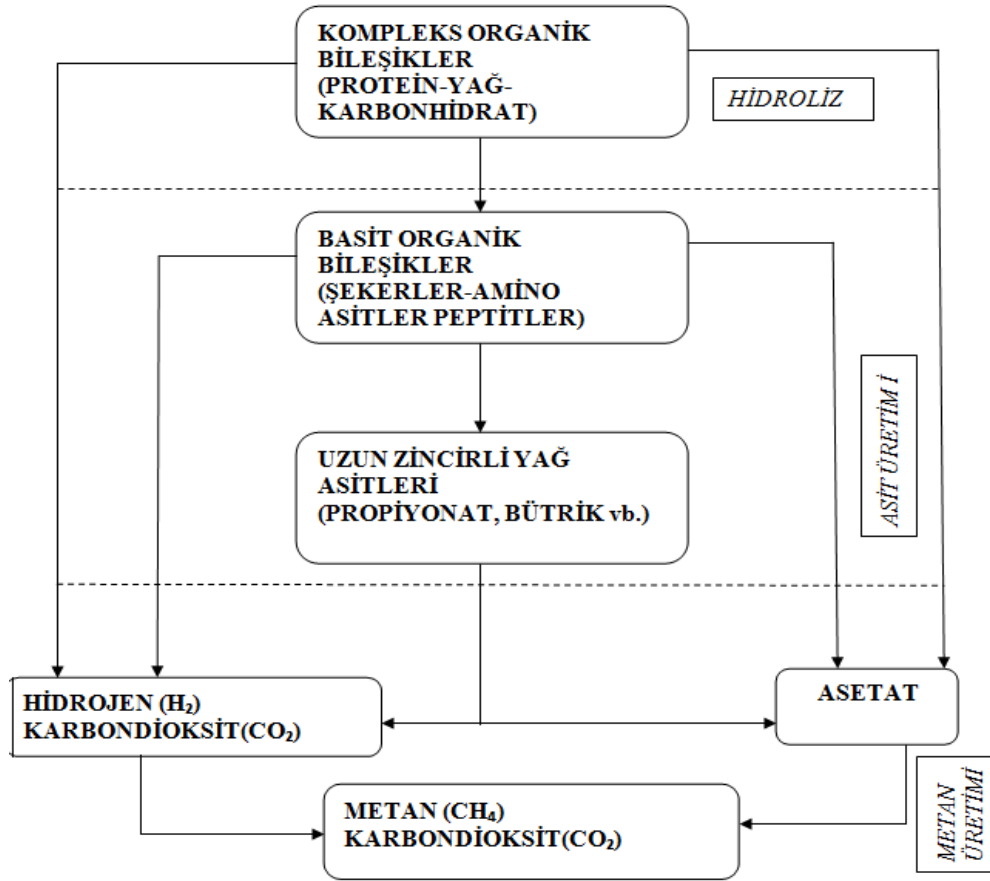
Organik kirlilik derişimi çok yüksek olan peynir altı suyu anaerobik arıtıma tabi tutulduğunda, içerdiği organik kirliliğinin arıtımının yanı sıra yenilenebilir enerji olan metan gazı üretimi sağlanabilmektedir.

Dünyada ve ülkemizde en çok kullanılan enerji kaynakları yenilenemeyen enerji kaynaklarıdır. Aşırı tüketim sonucu gittikçe azalan yenilenemeyen enerji kaynakları, yerlerini yenilenebilir enerji kaynaklarına bırakmaktadırlar. Biyokütleden anaerobik

şartlarda enerji üretimi de son zamanlarda öne çıkan yenilenebilir bir enerji kaynağıdır.

Anaerobik arıtım prosesi, yüksek organik yükü gidermenin yanı sıra yüksek ısıl değere sahip biyogazın oluştuğu süreçtir. Peynir altı suyu gibi yüksek organik yük içeren atıklarda anaerobik arıtım sonucu metan oluşur. Metan, üretildiği gibi kullanılabilir olmakla beraber depolanması ve taşınması da mümkündür.

Birbiri ardına gelen anaerobik oksidasyon ve fermantasyon proseslerinden oluşan anaerobik arıtım prosesi, komplekstir ve askıda organik maddelerin oksijensiz ortamda ayrıştırılması temeline dayanır. İlk olarak ortamda bulunan polimerik yapıdaki polisakkarit, protein ve lipidler hidroliz bakterileri tarafından hidrolize edilerek daha küçük yapıya dönüşür. Bu prosesin son aşamasında asidojeniz adı verilen safhada oluşan monomerler, fermantasyona uğrayarak uçucu yağ asitlerine, alkollere, amonyağa, hidrojen ve karbondioksit dönüşür ve pH'da kayda değer bir düşüş gözlenir. Bu esnada uçucu yağ asitlerinin asetat haricinde olanları da asetata dönüşmektedir. Bu safhaya da asetojeniz adı verilmektedir. En son safha olan metanojeniz aşamasında metanojenik bakteriler ortamda bulunan hidrojen ve karbondioksiti veya asetati kullanarak metan üretirler. Proses, Şekil 1.1' de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Metan üretim prosesi

Metan üretimi, asetatın kullanımı sonucu ortaya çıkarsa bu işlemi yapan mikroorganizmalar; asetiklastik metanojen, hidrojen ve karbondioksitten metan üretimi ortaya çıkarsa bu işlemi yapan mikroorganizmalar ise; hidrojenotrofik metanojen olarak isimlendirilirler.

Metan üreten bakteriler, arke bakterileri grubuna dahil olup; sıcaklık, pH gibi çevresel şartların değişimine aşırı derecede duyarlıdır. Metan bakterilerinin bu dezavantaj oluşturan durumlarını gidermek için iki aşamalı reaktörler öne çıkmıştır. Asidojen safhada oluşan yağ asitlerinin pH'ı düşürmesi, metan bakterilerini etkilememesi için metan üretim safhasından ayrılır. Bu durum asit üretimi esnasında azalan pH'ın metanojenler açısından sınırlayıcı bir faktör olmasını ortadan kaldırmaktadır. Prosesi etkileyen diğer bir faktör olan yağların sindirilmesi ise; iki aşamalı reaktörde daha hızlı gerçekleşmektedir. İlk reaktörde bulunan asidojenik mikroorganizmalar, şok yüklemelere ve birçok toksik bileşiğe karşı dayanıklıdır. Bununla beraber, bu olumsuzlukları giderebilme özellikleri de vardır. Bu durum, çevre şartlarına duyarlı olan metanojenleri desteklemektedir. Tüm bu avantajlar göz önüne alındığında, iki

aşamalı reaktör ile peynir altı sularının anaerobik olarak arıtılması ve biyogaz üretimi, yüksek verimlerle gerçekleşecektir.

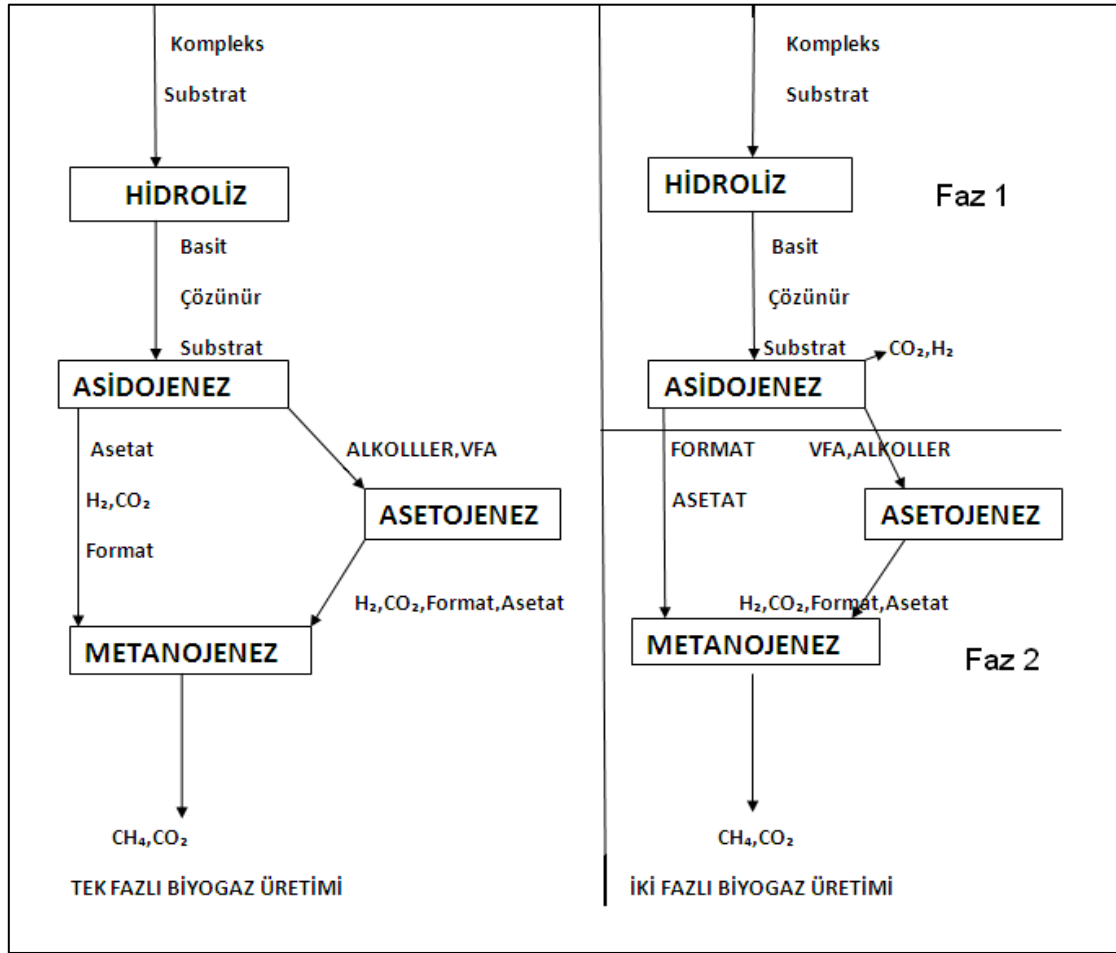
İki aşamalı reaktörler; asit üretimi ve metan üretimi safhalarının fiziksel olarak ayrılıp ayrı reaktörlerde işletilmesinden oluşur. İki aşamalı reaktörlerde, tek aşamalı reaktörlere göre daha çok katı madde giderimi olacaktır.

1.1. İki Aşamalı Reaktörler

Ülkemizde ve dünyada, genel olarak biyogaz üretim tesislerinde; hidroliz, asit oluşumu ve metan oluşumu tek bir reaktörde gerçekleşir. Tek fazlı sistem denilen bu tür reaktörlerde uçucu yağ asitleri üretimi ve kullanım hızı mikroorganizma kültürünün yaşam koşullarını etkilemeyecek şekilde ayarlanır. Bu şekilde çevre şartlarına duyarlı olan metanojenlerin, ortam koşullardan minimum düzeyde etkilenmesi sağlanmaktadır. Ancak organik yükleme hızı, pH v.b. işletme şartlarındaki değişimler sistem dengesizlikleri ve verimsizliğe yol açar. Zamanla sistemin dengesi bozulabilir ve metan üretim verimi düşebilir. Bu durum büyük çoğunlukla asidojen fazın, metanojen fazı etkilemesi olarak ortaya çıkmaktadır. Sonuç olarak asidojen faz ve metanojen faz ayrılarak, kontrol altına alındığında bu sorunlar minimuma inecektir (Ke ve Shi, 2005).

Tek fazlı sistemlerden farklı olarak, iki fazlı sistemlerde asit oluşum evresi ve metanojenik evre birbirinden ayrılmıştır. Fakat sonuç olarak gerçekleşen arıtım olayı aynı yollardan gerçekleşmektedir. Şekil 1.2’de tek fazlı ve çift fazlı biyogaz üretiminin, arıtım basamakları gösterilmiştir.

Asit üreten ve metan üreten bakterilerin birbirinden ayrılmasıyla biyogaz üretim verimi artırılabilir. Asit üretim reaktörü yüksek organik yüke ve yaklaşık 1-2 gün hidrolik bekleme süresine sahiptir. Metan üretim reaktörü ise; asit üretim reaktörünün çıkışı ile beslenir, düşük organik yüke ve yaklaşık 4 ile 10 gün kadar hidrolik bekleme süresine sahiptir (Sieger ve ark., 2004). Asit üretim reaktörünün düşük bekleme süresine sahip olması metan üretimini desteklerken, hızlı büyüyen bakterilere uygun ortam oluşturur. Bu durum aynı zamanda faz ayrılmasına büyük destek olur. Çünkü metan üreten bakterilerin gelişim hızı, asit üretenlerden 10 kat daha yavaştır. Düşük bekleme süreleri sonucunda asit üretim reaktöründe metanojenik bakteri oranı, toplam bakteri oranının yaklaşık %1’i kadar olacaktır.



Şekil 1.2. Tek fazlı ve çift fazlı biyogaz üretiminin basamakları (Fox ve Pohland, 1994)

Laboratuvar ortamında çalışan iki fazlı sistemlerde üretimin, tek fazlı sistemlere oranla daha yüksek verimlerde gerçekleştiği görülmüştür (Raynal ve ark., 1998). Bir ve iki fazlı biyogaz üretim işlemlerinin her ikisinde de, kesikli sistem veya sürekli sistem olmak üzere iki ayrı tip üretim sisteminden biri uygulanmaktadır.

Araştırma ve deneysel çalışmalar daha çok iki fazlı sistemler üzerine olmasına rağmen, bu duruma zıt olarak, büyük endüstriyel tesislerin büyük çoğunluğunda tek fazlı biyogaz sistemleri kullanılmaktadır (Lissens ve ark., 2001; Comino ve ark., 2009).

İki fazlı biyogaz üretim sistemlerinde, yüksek yükleme oranlarında bile yüksek miktarlarda metan içeren ve kararlı miktarlarda gaz elde edilebilmesi ve üretimin tek fazlı sistemlere göre daha yüksek verimlerde gerçekleşebilmesi mümkündür. Bu önemli nedenlerden dolayı yakında endüstriyel tesislerde iki fazlı biyogaz üretim sistemlerinin yaygınlaşacağı tahmin edilmektedir (Guangqing ve ark., 2007).

1.1.1. İki Fazlı Arıtımın Avantajları

Reaktörler iki aşamalı çalıştırıldığında ilk olarak, izolasyon ve sınırlandırıcı şartların optimizasyonu sağlanır. Birinci reaktörde hidroliz safhası kullanılırken, ikinci reaktörde metan üretim safhası çalıştırılmaktadır. Bu durum iki farklı mikroorganizma türünün oluşması (asidojen-metanojen) ve geliştirilmesi için uygun iki ayrı ortam oluşturur. Bunun sonucunda ayrı müdahale etme ihtimali olacak ve sistemin kararlılık yüzdesi artacaktır.

Reaktörlerin iki aşamalı, olması pH ve çevre şartlarından etkilenen metanojenler için kontrolü kolaylaştıracaktır. Metanojenlere göre ortam koşullarına daha dayanıklı olan ve hidroliz safhasında bulunan mikroorganizmalar, atık sudan gelecek toksik bileşiklerle ilk olarak karşılaşılır. Bu durum daha duyarlı olan metanojenleri koruyacaktır.

Anaerobik hidroliz bakterileri, şok organik yüklemelere dayanıklı olduklarından, faz ayırma işlemi sonrasında sistemin şok organik yüklere karşı direnci artacaktır.

İki aşamalı sistemler, tek fazlı sistemlere göre daha fazla metan içeren biyogaz çıkışı sağlarlar. Optimizasyonu yapıldığında %55-%75 arasında metan içeren biyogaz verimi sağlayabilirler.

İki aşamalı sistemler, daha az hacimde tek fazlı sistemlerle aynı miktarda katıyı içerebilirler. Çünkü daha düşük bekleme süreleri ve daha yüksek organik yükleme oranlarına sahiptirler. Aynı zamanda bekleme sürelerinin her aşama için ayrı olarak ayarlanmasına olanak verirler.

1.2. Peynir Altı Suyu

Peynir altı suyu peynir üretimi esnasında süt kazeinin çöktürülmesi sonucu kalan, yeşilimsi-sarı renkte zengin içeriğe sahip sıvıdır. Bu sıvı işlenen süt hacminin %85-95'lik kısmını oluşturur. Peynir altı suyu laktoz, çözülmüş protein, yağlar ve mineral tuzlar gibi süt nütrientlerinin yaklaşık %55'ini içermektedir. Ayrıca laktalbumin, laktoglobulin gibi serum proteinleri ile laktoz ve mineral maddelerden oluşur. Sütün kazeininin çökelti olarak alınması işleminde kullanılan işletme prosedürüne bağlı olarak oluşan peynir altı suları, asit peynir altı suyu (pH:5) ve tatlı peynir altı suları (pH:6-7) gibi iki farklı özellik göstermektedirler (Siso, 1996). Asidik peynir altı sularının

içerdikleri asidik tat ve yoğun tuz konsantrasyonu nedeniyle besin olarak kullanımı çok nadirdir (Mawson,1994).

1 kg peynirin üretiminde 9 L peynir altı suyu oluşmaktadır (Kosikowski, 1979). Dünya çapında peynir altı suyu üretimi yaklaşık olarak 160 milyon tondur (peynir üretiminin 9 katı olduğundan yola çıkılarak tahmin yürütülmüştür) ve senelik olarak %1-2 oranında artmaktadır (OECDFAO, 2008; Smithers, 2008). Peynir altı suyunun biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) 30-50 g/L ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) 60-80 g/L arasında değişmektedir. Bu değerlerin yüksek olmasından, içeriğinde bulunan laktoz ve protein miktarı sorumludur. Proteinlerin geri kazanılması peynir altı suyunun KOİ'sini ancak 10 g/L kadar düşürmektedir(Siso, 1996; Domingues ve ark., 1999). Peynir altı suyunun bu yoğun organik kirliliği ve zengin içeriği yüzünden artırılması ve/veya değerlendirilmesi gereklidir. İçeriğindeki organik kirliliğin yüksek olmasından dolayı, aktif çamur gibi sistemler kullanışsız olmakta ve anaerobik arıtım öne çıkmaktadır (Gavala ve ark., 1999).

1.2.1. Peynir Altı Suyu Bileşimi

Peynir altı suyu suda çözünebilen süt bileşiklerini içerir. Bileşiminde %6,96 olarak kuru madde bulunur. Kuru madde içeriğinin %82,75'i laktoz karbonhidratı geriye kalan kısmı ise proteinler (%12) ve çeşitli minerallerden oluşmaktadır. Bu bileşim süte uygulanan işlemlere göre değişmektedir. Peynir altı suyunun içeriğinde vitaminlerde bulunmaktadır. Peynir altı suyu tüm süt hacminin %85-95 oluştururken, süt nütrientlerinin %55'ni içermektedir (Siso, 1996).

Karbonhidrat ve proteine ek olarak kuru maddenin %8-10 kadarı minerallerden oluşmaktadır. Peynir altı suyunun içeriğinde bulunan tuzların %50'den fazlası NaCl ve KCl içermektedir. Bunlardan başka peynir altı suyunda potasyum oksit %0,188, sodyum oksit %0,075, kalsiyum oksit %0,071, magnezyum oksit %0,018, demir oksit %0,001, fosforpentoksit %0,11, klor %0,107 ve kükürttrioksit %0,029 kadar bulunmaktadır (Kurt, 1996)

Aktaş (2003)'ın yaptığı çalışmada tespit ettiği peynir altı suyunun bileşimi Çizelge 1.1.'de verilmiştir.

1.3. Peynir Altı Suyunun Kirlenmesi

Peynir altı suyunun organik kirliliğinin artırılması ve bu kirliliğin faydalı ürünlere dönüştürülmesi için birçok proses olmasına rağmen, peynir altı suyunun %50 kadar kısmı alıcı ortama deşarj edilmektedir (Goblos ve ark., 2008).

Üretilen peynir altı suyu, KOİ olarak $6-8 \times 10^4$ mg/L ve BOİ olarak $5-7 \times 10^4$ mg/L değerlerinde çok yüksek kirliliğe sahiptir. Peynir altı suyu arıtılmadan ortama verildiğinde çevre kirliliğine neden olmakla beraber arıtıma tabi olan kısmının bile çıkış suları çok yüksek kirliliğe sahiptir.

Peynir altı suyunun bileşiminde bulunan azot yer altı sularına karışabilmekte bu durum da canlıların sağlığını tehlikeye atmaktadır.

Çizelge 1.1. Peynir altı suyunun bileşimi (Aktaş, 2003)

Bileşen	Ölçü Birimi	Miktar
Kuru madde	g	6,3-7,0
Yağ	g	0,05-0,4
Ham protein	g	0,85-1,15
Karbonhidrat	g	4,6-5,2
Kül	g	0,5-0,6
Laktoz	g	4,6-5,2
Laktik asit	g	0,05-2
Sitrik asit	g	0,14-0,17
Kazein	g	0,04-0,05
α -laktoglobulin	g	0,12
β -laktoglobulin	g	0,32
Serum albumin	g	0,4
Immüoglobulinler	g	0,7
Na	mg	36-51
K	mg	8-10
Ca	mg	40-50
Mg	mg	8-10
Fe	mg	0,1
Cl	mg	70-120
P	mg	40-55
S	mg	15-18
Tiamin	mg	0,03-0,05
Riboflavin (B ₂)	mg	0,1-0,16
Piridoksin	mg	0,04-0,07
Vitamin C	mg	0,9-1,5
Vitamin A	mg	0,002-0,004

1.4. Peynir Altı Suyunun Değerlendirilmesi

Alıcı ortama deşarj edilmeyerek işlenen peynir altı suyu toplamda %50 kadardır. Bu kısmın %45 kadarı sıvı, % 30'u toz haline getirilerek ve % 15'lik kısmının ise laktoz ve delaktoz olarak kullanımı literatüre geçmiştir (Siso, 1996).

Peynir altı suyunun organik parçalanabilir kısmının yaklaşık olarak %70'ten fazlası ise biyogaz, etanol, tek hücre proteini üretimi gibi yollarla değerlendirilmektedir.

Sıvı şekilde tüketimi ise genel anlamda iki yoldan olmaktadır. Bunlardan ilkinde; peynir altı suyu içerdiği yüksek besin değerinden dolayı hayvanların suyuna yem olarak karıştırılmaktadır. Diğer yöntemde ise toprağa gübre olarak verilmektedir. Ancak yüksek tuz oranı içermesi sebebiyle bu kullanım tuz birikimine neden olmaktadır (Malaspina ve ark, 1996).

1.4.1. Peynir Altı Suyunun Hayvan Yemi Olarak Kullanılması

Çiftlik hayvanlarının besinine katılacak olan peynir altı suyu doğrudan doğruya kullanılabilirdiği gibi, işlendikten sonrada kullanılabilir. Tahıllara karıştırılarak, karışık yem şeklinde hayvanlara verilmektedir (Konar,1981). Fakat bu şekilde hayvanlara verilmesi çeşitli problemlere neden olabilmektedir (Sienkiewicz, 1990).

Saklanabilme süresinin çok uzun olmasından dolayı, kurutulmuş ve konsantre edilmiş peynir altı suları önem kazanmaktadır. Fakat bu ürünlerin dezavantajı, sıvı peynir altı suyuna göre maliyetlerinin yüksek olmasıdır.

1.4.2. Peynir Altı Suyunun Gübre Olarak Kullanılması

Peynir altı suyu bitki besini olarak da büyük önem taşımaktadır. Ancak önceden de belirtildiği gibi içerdiği tuzlar toprağı doyurmakta, tahıl gibi otların cılız kalmasına sebep olmaktadır (Kosikowski,1982).

1.4.3. Peynir Altı Suyunun Konsantre Edilerek veya Toz Haline Getirilerek

Kullanımı

Peynir altı suyunun, konsantre edilmesi veya tozlaştırılması, uzun süre dayanmasını ve taşınmasını kolaylaştırmaktadır. Asidik veya tatlı peynir altı suyu tozu, demineralize peynir altı suyu tozu, laktozu alınmış peynir altı suyu tozu, deproteinize peynir altı suyu tozu, yağca zenginleştirilmiş peynir altı suyu tozu, konsantre peynir altı suyu tozu gibi formlarda toz ürünler elde edilebilir. Toz ürünler diğer besin maddeleriyle karıştırılarak

hayvan yemi olarak kullanılabilceği gibi, çok az miktarlarda insan besinlerine konulabilir. Bu ürünlerin başlıcaları; dondurma, bebek mamaları, soslar, kekler, tatlandırıcılar, hamur işleri vb.dir (Aydemir, 2003).

1.4.4. Peynir Altı Suyundan Protein Konsantresi Eldesi

Peynir altı suyundan protein konsantresi üretiminde; ısıyla koagülasyon, protein çökmesi, diafiltrasyon ve ultrafiltrasyon yöntemleri kullanılır.

Peynir altı suyunda % 0,8 e yakın protein vardır. Bu proteinler laktoalbumin ve laktoglobulindir. Bunlara serum proteinleri denir ve biyolojik değeri son derece yüksektir.

Sütte bulunan proteinlerin %20 kadarı peynir altı suyuna geçmektedir. Bu miktarında yaklaşık yarısı β -laktoglobulin, geriye kalan kısmı α -laktoglobulin ve imminoglobulinlerdir. Az miktarlarda da serum albumin ve proteaz peptonda içermektedir (Aktaş, 2003). Bu oranla beraber peynir altı suyu diğer süt proteinlerinden daha fazla amino asit içermektedir.

Peynir altı suyu proteinlerinin elde edilebilmesi için ultrafiltrasyon yöntemi en yeni yöntemlerden biridir. Basınç altında kullanılan membranlar yardımıyla proteince zengin bir fraksiyon (retentat) ve fakir bir fraksiyon (permeat) ayrılabilir. Retentat kuru maddesindeki protein oranı % 70' in üzerindedir. Bu konsantrat; bebek maması üretiminde, diyet ürünlerin üretiminde, çeşitli gıdaların proteince zenginleştirilmesinde, köpüklü süt ürünlerinde kullanılmaktadır.

1.4.5. Laktoz Eldesi

Peynir altı suyu kuru maddesinin % 77 gibi önemli bir kısmı laktozdan oluşur. Laktozun doğada yalnız sütte bulunması ve tıpta, eczacılıkta, gıda sanayi, hatta enerji temini gibi birçok alanda kullanılması ekonomik açıdan büyük önem taşır.

Peynir suyundan laktoz üretiminde yararlanılan yöntemler ikiye ayrılır:

1. Peynir suyundan proteinleri ayırmadan, kristalize ederek laktozun ayrılması,
2. Peynir suyundan proteinler ayrıldıktan sonra laktozun kristalizasyonu.

Bu ikisi arasındaki fark koyulaştırma işleminde yapılan uygulamada kendini gösterir. Proteini ayrılmamış peynir altı suyunun ısıtılması çok daha dikkatli ve düşük derecelerde yapılmalıdır. Koyulaştırma en çok % 60-65 kuru maddeye ulaşınca kadar yapılabilir. Bu yüzden laktoz verimi ancak % 65 gibi bir oran gösterir. Proteinden ayrılmış peynir

sularında ise koyulaştırma % 70 kuru maddeye ulaşınca kadar yapılabilir ve bu nedenle laktoz verimi % 75 gibi yüksek bir verim gösterir.

İlk önce peynir altı suyu santrifüj edilerek yağdan ayrılır. Sonra kaynayınca kadar ısıtılır, böylece peynir altı suyu proteinleri pıhtılaştırılır. Sonraki koyulaştırma aşamasında, peynir altı suyu buharlaştırılarak asıl hacminin 1/15'ine kadar koyulaştırılır. Böylece kuru madde % 60-62 'ye ulaşır(Üçüncü, 1996). Kuru madde konsantrasyonunun büyük olduğu ölçüde laktoz verimi de artar. Fakat buharlaştırma işlemi gereğinden fazla yapılmışsa daha sonraki aşamalarda filtrasyon güçleşir. Bunun sonucu olarak kristaller birbirine yaklaşarak topaklaşır. Koyulaştırılan peynir altı suyu, çift cidarlı ve özel karıştırıcılı, içine kristal çekirdekleri eklenmiş olan kristalizasyon tankına aktarılır (Üçüncü, 1996).

Ayırma işleminde, yani kristal haldeki laktozu ana sıvıdan ayırmada santrifüj gücü kullanılır. Laktoz endüstrisinde çeşitli santrifüj tipleriyle bu işlem uygulanır. Ayırma işlemi 2 kez yapılır. Ayırma işlemi sırasında şurupta bulunan su, protein ve tuzlar laktoz kristallerinden ayrılır. Ayırma sonunda elde edilen ham laktozun kuru madde oranı % 90-95 'e yükselir. Santrifüjün yüksek devrine rağmen kristallerin üzerinde ince bir katman halinde şurup kalır ve bunun santrifüjleme ile uzaklaştırılması imkansızdır. Bu ince şurup filmini giderebilmek için bir miktar su veya buhar vermek gerekir. Böylece hiç şurup içermeyen kristaller elde etme olanağı doğar. Santrifüj içindeki şekerin her tarafına homojen bir şekilde püskürtülen su, kristalleri yıkar ve üzerindeki şurup filmini temizler. Bundan sonra santrifüj durdurulur ve laktoz alınır. Ancak bu durumdaki şeker % 8-12 su içermektedir (Üçüncü, 1996). Böylece ham süt şekeri ya da alfa laktoz elde edilir. 93,5°C'ın üzerinde ısıtılıp kristalleştirilirse bu kez beta laktoz elde edilir. Laktozun bu iki izomerinden biri olan beta laktoz daha tatlıdır ve daha fazla çözünürlüğe sahiptir. Bununla birlikte yaygın olarak üretilen laktoz, temelde alfa laktoz içerir.

% 8-12 su içerikli ham laktoz rafinasyon işlemi hemen yapılmayıp bir süre depolanacaksa, küflenme tehlikesi vardır. Küflenmenin engellenmesi için ham şekerin kurutulması gerekir. Bunun için özel kurutuculardan faydalanılır. Kurutma amacıyla pnömatik kurutucular veya diğer konveksiyonel (sıcak havalı) kurutucular kullanmak mümkünse de, en uygunu daha kısa sürede sonuç alınabilmesi sebebiyle "akışkan yatak" kurutuculardan faydalanılmasıdır. Bu tür kurutucularda, ürün sıcaklığı en çok 50-60°C olacak şekilde kurutma yapılmalı, kurutma sıcaklığı ise hangi yöntemle kurutulursa kurutulsun 92°C'yi geçmemelidir (Metin, 1996; Üçüncü, 1996). Böyle bir uygulamayla laktoz 15-20 dakika içinde kurutulur ve sonra kurutucudan pnömatik olarak, 30°C'deki kuru hava ile nakledilir.

Bu şekilde ürünün soğuması da sağlanmış olur. Kurutma aşamasından sonra “ teknik laktoz” olarak kullanılır veya rafine edilerek saf laktoz elde edilir. Teknik laktoz olarak kullanılacaksa, özel değirmenlerden geçirilerek öğütülür, rutubet geçirmeyen düşük yoğunlukta polietilenle (LDPE) lamine edilmiş kağıt torbalarda satışa sunulur (Metin, 1996). Teknik yani ham laktoz sarımsı renktedir, bileşiminde % 88 kadar alfa laktoz vardır. Hafif peynir altı suyu algılanan, kristal toz şeklinde olup, en çok % 1,0 oranında su ve % 1,1 oranında protein içerir (Metin,1996).

Laktozun oldukça geniş bir kullanım alanı vardır. Hayvan beslenmesinde rahatlıkla kullanılan bir madde olduğu gibi, kristalize edilen laktoz, besin endüstrisinde (ekmekçilik, pastacılık ve şekerlikte, çikolata içecekler, şuruplar, diyetetik besinler) ve eczacılıkta (pastil, kapsül vb. ilaçların yapımında) önemli bir yer tutmaktadır.

Tıpta; kan basıncını azaltmak, kabızlığı ve diareyi önlemek amacıyla kullanılır. Ozmotik basınç üzerinde etkili olması, bağırsaklarda çok yavaş parçalanması ve böylece bağırsakta sürekli asidik bir ortam oluşturması tıpta kullanımını çok önemli kılmaktadır.

Eczacılıkta; tabletlerde aktif maddenin yanı sıra laktoz, dolgu maddesi olarak da kullanılır. Ayrıca midede parçalanmaması, bağırsakta parçalanması nedeniyle haplarda laktozdan örtü malzemesi, yani kapsül olarak yararlanılır. Başta penisilin olmak üzere bazı antibiyotiklerin üretiminde besin olarak değerlendirilir (Metin, 1996).

1.4.6. Etanol Üretimi

Peynir altı suyu etanol fermantasyonu için ucuz ve nütrient açısından zengin bir kaynaktır. Tipik peynir altı suyunda %5-6 laktoz, %0.8-1 protein ve %0.06 yağ bulunur. Doğrudan fermantasyonla etanol eldesi düşük etanol konsantrasyonları (%2–3 hacim/hacim) ve düşük laktoz konsantrasyonları (%5–6 ağırlık/hacim) nedeniyle ekonomik değildir. Etanol saflaştırması ise prosese ciddi bir maliyet getirir (Siso, 1996).

Fermantasyon öncesi peynir altı suyundaki laktozun ultrafiltrasyon süreciyle yoğunlaştırılması pahalı bir yöntemdir. (≈ 50 YTL/ m^3) Kuru peynir altı tozu etanol üretimi için etkili bir ham madde olarak düşünülebilir. Peynir altı suyu yerine peynir altı tozunun değerlendirilmesi ultrafiltrasyon gereksinimini elimine etmenin yanı sıra, yoğunlaştırılmış laktoz ve diğer nütrientlerin varlığı daha ekonomik bir etanol üretimi sağlamaktadır. Peynir altı suyundan, peynir altı tozu üretimi yaklaşık olarak 20–40 sent/kg 'a mal olmaktadır. Bu bedel seyreltik peynir altı suyuyla elde edilen etanolün saflaştırma maliyetini

karşılıkmaktadır. Yüksek peynir altı tozu konsantrasyonlarıyla (200 g laktoz L⁻¹) elde edilen etanol distilasyon maliyetlerini bertaraf edebilir.

Laktozu etanole çevirebilen çok kısıtlı maya türleri vardır. Pek çok *Saccharomyces* türü laktozu etanole galaktoz enzimine ihtiyaç duyması nedeniyle fermente edemez. Pek çok *Kluyveromyces* türü peynir altı suyundaki laktozu etanole fermente edebilir (Kargı ve Özmihçi, 2006).

1.4.7. Tek Hücre Proteininin Üretimi

Tek hücre proteini, mantar, maya, bakteri ve alg gibi çeşitli mikroorganizmaların çoğalmaları sonucu, bu mikroorganizmalara ait canlı hücrelerin büyümesi ile elde edilen biyokütlerdeki proteinlerdir. 1940'lı yıllardan bu yana mikrobiyal biyokütle üretimi endüstriyel boyutlarda gerçekleştirilmektedir. Fransa, Almanya ve ABD gibi ülkelerde peynir altı suyundan biyokütle üretimi çok gelişmiştir. Fransa'da günde 300 ton peynir altı suyundan 7,5 ton tek hücre proteini ve 300 kg aminoasit kazanılmaktadır. Bu ürünler, hayvan yemi ve biyokütlenin hidrolizlenmesiyle insan gıdası olarak kullanılmaktadır (Üçüncü, 1996). *Kluyveromyces lactis*, *Kluyveromyces fragilis*, *Torulopsis bovina* bu amaçla kullanılan mikroorganizmalar olup peynir altı suyunda iyi büyümektedirler.

Kullanılan peynir altı suyuna göre süreç çoğu zaman %100 başarılı olmayabilir, çoğu kez fermantasyon ortamına dışarıdan azot ve fosfor eklemek gerekebilir. Böyle süreçlerde düşük pH (3,5) ve yüksek sıcaklık (38°C) koşulları sağlanmalı ve denetlenmelidir. Bu şekilde fermantasyona başka mikroorganizmaların bulaşma riski azaltılmış olur (Mawson, 1994).

1.4.8. Minerallerin Uzaklaştırılması

Peynir altı suyundan birçok mineralin uzaklaştırılmasında demineralizasyon yöntemi kullanılmaktadır. Demineralize edilmiş peynir altı suyu konsantresi %45 katı içeriğine konsantre edilmekte ve daha sonra %95-98 katı içeriğine kadar kurutulmaktadır (Mutlutürk, 1990).

1.4.9. Diğer Ürünler

Çeşitli organik asitler, gıdalardan farklı mikroorganizmalar aracılığıyla ve değişik süreçlerde peynir altı suyundan elde edilirler. Maya fermantasyonu ile organik asitlere alternatif olarak gliserol üretilmektedir. Organik asitlere örnek olarak, gıda sektöründe

sıkça kullanılan propiyonik asit, asetik asit, laktik asit, laktobiyonik asit, sitrik asit, glukonik asit ve itakonik asit gibi organik asitler gösterilebilir.

Ayrıca peynir altı suyunun farklı mikroorganizmalar tarafından fermantasyonuyla elde edilen diğer ürünler de B12 (kobalamin), B2 (riboflavin) vitaminleri ve glutamik asit, lizin ve treonin aminoasitleridir.

Peynir altı suyunun mayalar tarafından fermantasyonu ile gliserol de üretilmektedir. Bunun dışında petrol sondajlarında, tekstilde, gıda sektöründe emülsüfiyer ve stabilizör olarak kullanılan ksantan (Xanthan Gum) yapıştırıcısı da peynir altı suyunun fermantasyonu ile elde edilir. Son zamanlarda peynir altı suyunun anaerobik fermantasyonu ile kalsiyum ve magnezyum asetat üretimi de mümkündür. Peynir altı suyunun besi yeri olarak kullanıldığı *Kluyveromyces lactis* fermantasyonu ile uçucu tatlandırıcılar elde edilebilmektedir. Ayrıca bitki hormonları, giberilik asit ve enzimlerin temel yapı taşlarının elde edilmesinde peynir altı suyu bileşimi uygun bir ortamdır (Aktaş,2003).

1.4.10. Biyogaz Üretimi

Peynir altı sularının arıtımında kullanılan etkili yollardan birisi de anaerobik ortamda peynir altı sularının arıtılmasıdır. Bu proses sonunda metan, karbondioksit ve amonyak gibi bileşikler ortaya çıkmaktadır.

Peynir altı sularının organik yükünün çok fazla olması diğer arıtım yöntemlerinin aksine anaerobik arıtımı ön plana çıkarmaktadır. Çünkü anaerobik arıtım prosesi yüksek organik yüklemelere karşı dayanıklıdır. Buna ek olarak peynir altı suyunun değerlendirilmesini sağlamaktadır. Aksi takdirde uzaklaştırılması ve taşınması peynir üretim tesislerine maliyet getirecek, deşarj edildiği ortamı da kirletecektir. Yenilenebilir bir enerji kaynağı olan biyogazın üretilmesi ise hem ekonomik açıdan hem de arıtım açısından çok büyük bir artı sağlayacaktır.

1.5. Anaerobik Arıtım Prosesi

Anaerobik arıtım, kompleks organik bileşiklerin ve askıdaki organiklerin havasız ortamda ayrıştırılması prosesidir. Anaerobik arıtımda toplamda 4 aşama gözlenir:

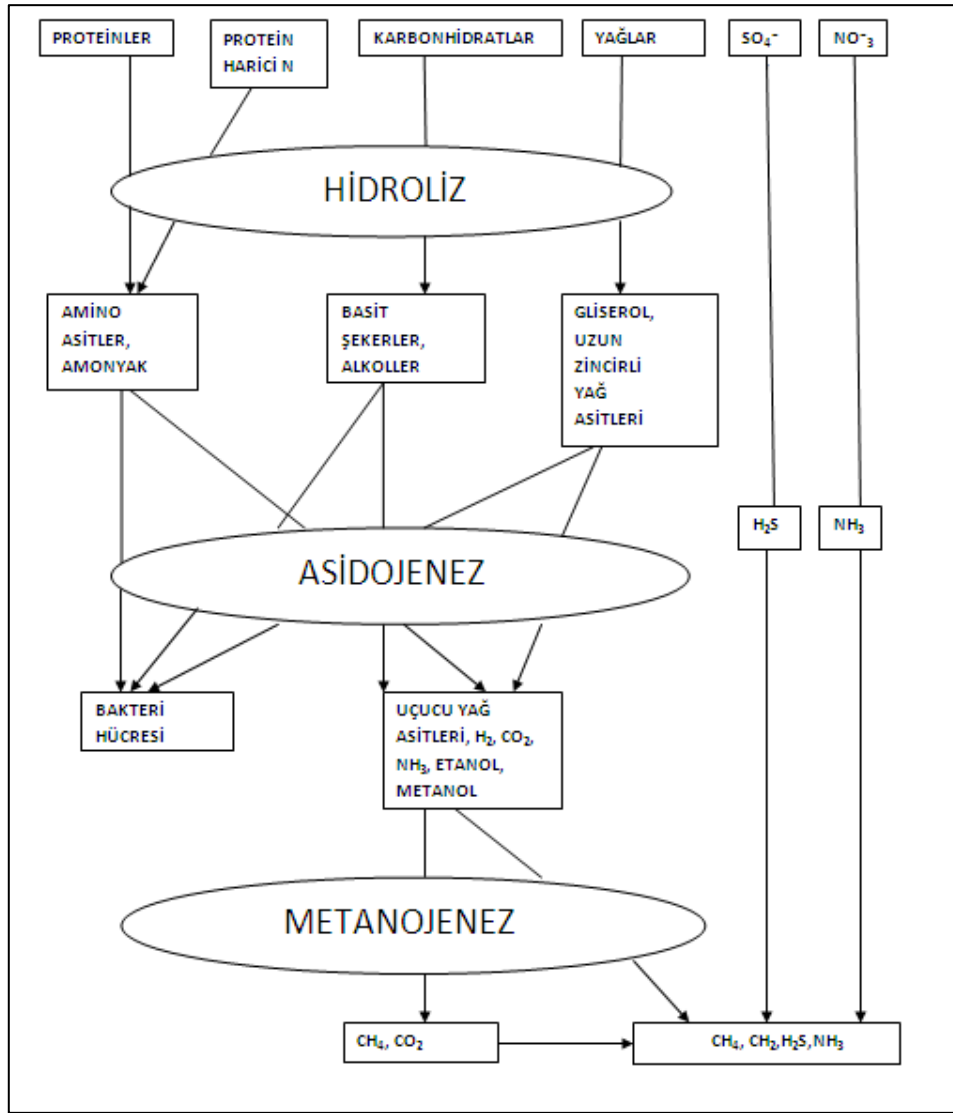
1-Hidroлиз,

2-Asit oluşumu,

3-Asetik asit oluşumu,

4-Metan oluşumu.

Proses Şekil 1.3.'te ayrıntılı olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Anaerobik proses (Ghaly, A.E ve ark., 2000)

1.5.1. Hidroliz

Anaerobik prosesin ilk aşaması olan bu safhada organik polimerler kendilerini oluşturan monomerlere parçalanır. Karbonhidratlar monosakkaritlere , proteinler amino asitlere, yağlar yağ asitleri ve gliserine dönüşür. Bu dönüşüm mikroorganizmaların enzimsel aktiviteleriyle gerçekleşir. Enzimatik bir reaksiyon olduğundan pH, sıcaklık gibi faktörlerden etkilenir. Ayrıca çamur yaşı (mikroorganizma bekletme süresi) proses üzerinde etkiye sahiptir.

Hidroliz prosesinin hızına etki eden en önemli faktör; yağların hidroliz aşamasıdır. Bu aşama yağlar yavaş hidrolize olduğundan uzun sürer. Bu durum göz önüne alındığında hidroliz için hız sınırlayıcı faktör yağların hidroliz aşamasıdır.

1.5.2. Asit Oluşumu

Hidroliz safhası sonucunda oluşan basit yapıli organikler (monosakkaritler, yağ asitleri, amino asitler) fermente edici mikroorganizmalar aracılığıyla uçucu yağ asitlerine [CH_3 (CH_2) $_n$ COOH] ve alkollere dönüşürler. Bu asitler bütrik, propiyonik, valerik asit gibi sonradan asetata dönüşebilecek bileşiklerdir.

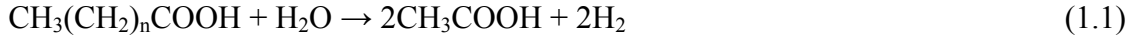
Karbonhidratların fermantasyonu: Metan bakterilerinin dahil olmadığı ortamda, anaerobik mikroorganizmalar yardımıyla parçalanmasıdır. Karbonhidratların fermantasyonunun başlıca ürünleri etanol, H_2 , CO_2 'dir. Bununla birlikte H_2 kullanan bakterilerin bulunması durumunda etanolde indirgenme ve asetat üretiminde bir artış gözlenir.

Aminoasitlerin fermantasyonu: Aminoasitlerin fermantasyonu, redoks reaksiyonlarını da içeren oldukça karmaşık bir süreçtir. İndirgenme reaksiyonunda, anaerobik bakteriler tarafından kullanılan başlıca elektron alıcıları, aminoasitler, keto asitler, doymamış asitler ve protonlardır. Amino asitlerin fermantasyonunun son ürünleri, kısa zincirli yağ asitleri, süksinik asit ve H_2 gazıdır.

Uzun zincirli yağ asitlerinin anaerobik oksidasyonu: Yağlar suda çözünmeyen ancak organik çözücülerde çözünebilir heterojen organik bileşiklerdir. Yağ asitlerinin genel formülleri $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ olup β oksidasyonu ile parçalanırlar. β oksidasyonu ile asidin $-\text{COOH}$ kökünden asetil grupları ardışık olarak koparılarak asetik asit (CH_3COOH) ve H_2 'ye dönüştürülür. Anaerobik β oksidasyonu ile doymuş yağ asitleri ve 14-18 karbonlu yağ asitleri önce asetata sonra da CO_2 ve CH_4 'a dönüştürülür. Uzun zincirli yağ asitlerinin fermantasyonu sonucu oluşan kısa zincirli yağ asitleri ya sadece asetik asit ya da asetik asit ve propiyonik asittir (Gökçay ve ark., 2002).

1.5.3. Asetatın Oluşumu

Oksidasyon sonucunda oluşan başlıca ürünler asetat ve H_2 gazıdır. Asıl ürün asetat olduğundan bu tepkimeler asetojen fazı olarak adlandırılır. Bu aşamada, uçucu yağ asitlerini asetik asite dönüştüren asetojenik bakteri grupları devreye girmekte ve bir kısım asetojenik bakteriler aşağıdaki reaksiyonda (1.1) da görüldüğü gibi uçucu yağ asitlerini asetik asit ve hidrojene dönüştürmektedir (Pipyn, 1981).



Diğer bir kısım asetojenik bakteri grubu ise açığa çıkan karbondioksit ve hidrojeni kullanarak asetik asit oluşturmaktadır (1.2). Ancak bu ikinci yolla oluşan asetik asit miktarı, birinciye oranla daha azdır (Gökçay ve ark., 2002).



Kısa zincirli yağ asitlerinin ayrışmasının başarılı olması için sistemde üretilen hidrojen gazının etkili bir şekilde giderilmesi gereklidir. Sistemde hidrojen derişimi arttığında;

1. Toplam asit üretim hızının düşmesine neden olur. Bu durumda sistemin kararlı hale dönebilmesi için ilave zamana gerek duyulmaktadır.
2. Bütrik asit ve propiyonik asit konsantrasyonlarının artmasına neden olur. Bu da asetik asit üretimini ve asetat kullanan metan bakterilerinin CH_4 üretmelerini engeller.
3. H_2 derişiminin daha da artması propiyonik asit üretimini hızlandırır ve böylece sistemde pH düşer.

1.5.4. Metanın Oluşumu

Metan üretimi yavaş bir süreçtir ve genellikle anaerobik arıtmada hız sınırlayıcı basamak olarak kabul edilmektedir. Metan, asetik asidin parçalanmasıyla veya H_2 ile CO_2 'in sentezi sonucu üretilir. Bu işlemlerin formüle dökülmüş halleri sırasıyla;



Anaerobik reaktörlerde üretilen CH_4 'ın %30'u H_2 ve CO_2 'den, %70'i ise asetik asidin parçalanmasından oluşmaktadır (Jeris, 1965). H_2 ve CO_2 'den metan üreten bakteriler, asetik asit kullanan bakterilere oranla çok daha hızlı bir şekilde çoğalmaktadırlar. Dolayısıyla ortamda yeterli H_2 ve CO_2 olduğu ve H_2 kısmi basıncı da uygun olduğu sürece bu yolla CH_4 üretimi devam eder. Ancak metan üretimi basamağının her zaman hız sınırlayıcı olması söz konusu değildir, bazen hidroliz basamağı daha kritik olabilir.

Hidroliz koşulları anaerobik fermantasyon koşullarından farklı olduğundan ayrı bir reaktörde gerçekleştirilebilir. Asit oluşumu ve metan oluşumu iki ayrı reaktörde gerçekleştirilebildiği gibi tek reaktörde de gerçekleştirilebilir.

1.6. Anaerobik Arıtımın Mikrobiyolojisi

Biyokütlenin anaerobik fermantasyonundaki temel mikroorganizma grupları şunlardır:

- Hidrojen kullanan metan bakterileri,
- Asetat kullanan metan bakterileri,
- Homoasetojen bakteriler,
- Asit üreten bakteriler ve
- Hidrolitik-asit bakterileridir.

Anaerobik işlemlerde görev yapan temel bakteriler ise dönüştürdükleri maddelere göre şu şekilde gruplandırılabilir (Speece, 1996 ; Gökçay ve ark., 2002):

- Proteinleri, aminoasit ve şekerlere dönüştüren bakteriler: *Clostridium*, *Proteus vulgaris*, *Bacteriodes*, *Peptococcus*, *Bacillus*, *Vibrio*,
- Karbonhidratları basit şekerlere dönüştüren bakteriler: *Clostridium*, *Bacteriodes*, *Staphylococcus*, *Acetovibrio cellulities*,
- Yağları yağ asitleri, aminoasitler ve alkollere dönüştüren bakteriler: *Clostridium*, *Staphylococcus*, *Micrococcus*,
- Aminoasit ve şekerleri, yağ asitleri ve alkollere dönüştüren bakteriler: *Zymomonas mobilis*,
- Aminoasitleri doğrudan asetata dönüştüren bakteriler: *Lactobacillus*, *Escherichia*, *Staphylococcus*, *Micrococcus*, *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Desulfovibrio*, *Selenomonas*, *Sarcina*, *Streptococcus*, *Desulfobacter*, *Desulfuromonas*,
- Aminoasitleri ara ürünlere dönüştüren bakteriler: *Clostridium*, *Streptococcus*, *Eubacterium*,
- Yağ asitleri ve alkolleri ara ürünlere dönüştüren bakteriler: *Clostridium*, *Syntrophomonas wolfei*,
- Ara ürünleri asetata ve H₂'e dönüştüren bakteriler: *Syntrophomonas wolfei*, *Syntrophobacter wolinii*,
- Asetatı H₂'e dönüştüren bakteriler: *Clostridium aceticum*,
- Asetatı metana dönüştüren bakteriler: *Methanothrix*, *Methanosarcina*, *Methanosprillum* ve
- H₂'i metana dönüştüren bakteriler: *Methanobacterium*, *Methanobrevibacterium*, *Methanoplanus* tır.

1.7. Biyogaz Üretimini Etkileyen Parametreler

Anaerobik arıtım çevre şartlarına uyum gösterse de metanojenlerin, asidojenik bakterilere göre ortam şartlarından daha çok etkilenmesi prosesi yavaşlatmakta ya da tamamen durdurmaktadır. Asidojen bakterilerin çok daha hızlı gelişmesi ortamda uçucu yağ asitlerinin konsantrasyonlarını artırmaktadır. Bu durum metan bakterileri için inhibisyona neden olabilmektedir. Bunun haricinde çevre şartlarındaki diğer değişimler sistem karalılığını bozmaktadır. Bu sebeplerden dolayı sistem işletilirken dikkat edilmesi gereken parametreler vardır. Bunlar;

- Sıcaklık,
- pH,
- Karıştırma,
- Uzun zincirli yağ asitleri,
- Hammadde içeriği,
- İnhibe edici ve Yavaşlatıcı Maddeler,
- Alıkonma Süresi.

1.7.1. Sıcaklık

Sıcaklık, bütün biyolojik arıtma proseslerinin tasarımında ve işletilmesinde neredeyse en önemli faktördür. Bütün mikroorganizmaların yaşayabileceği belirli bir sıcaklık aralığı vardır. Bu nedenle tasarım yapılırken arıtımda kullanılacak mikroorganizmaların yapısına göre sıcaklık belirlenmelidir. Anaerobik arıtımda ise kullanılan 3 farklı sıcaklık vardır bunlar;

- Psikrofilik (10-20 °C),
- Mezofilik (20-40 °C),
- Termofilik (40-65 °C).

Anaerobik parçalanma için genellikle iki farklı sıcaklık aralığı kullanılır bunlar; mezofilik ve termofilik sıcaklıklardır. 20 °C'nin altındaki sıcaklıklarda metan üretim verimi düşüş gösterecektir. Bunun dışında 50 °C 'nin üstünde de metan verimi belirgin bir şekilde azalacak, asetik asit miktarında artış gözlenecektir.

Zinder ve ark. (1984) yaptıkları çalışmada, reaktörün ısıtıcısı kaza eseri bozularak reaktörün sıcaklığını 58 °C'lik durumdan 64 °C'ye yükseltmiştir. Rapor edilene göre asetat miktarı gözle görülür şekilde artmış, biyogaz veriminde ise gözle görülür bir düşüş

yaşanmıştır. Bunun nedeni olarak; asetoklastik metanojenlerin 60 °C ve üstü sıcaklıklarda faaliyetlerinin neredeyse durma noktasına geldiği, 65 °C'den sonra tamamen ölümün gözlemlendiği, öne sürülmüştür.

1.7.2. pH

Bilindiği gibi metanojenik aktivite çok dar bir pH aralığında (6,3-7,8) optimum olarak işlev göstermektedir (van Haandel, 1994; ve Haandel ve Lettinga, 1994). Bunun dışındaki değerlerde metanojenler doğrudan inhibisyona maruz kalacaklardır. Asidojenik bakterilerin pH toleransı metanojenlere göre daha fazladır. Bu sebeple pH metanojenlere göre ayarlanmalı ve sıklıkla kontrol edilmelidir.

Visser ve ark. (1993) yaptığı çalışmada pH 8'in üzerine çıkarılmış, metanojenlerin inhibe olarak yerine sülfat indirgeyen bakterilerin geliştiği görülmüştür.

Moletta ve ark. (1994) yaptıkları çalışmada reaktöre HCl enjekte ederek pH'ın 6,8'den 6,6'ya düşmesini sağlamışlar ve sonuç olarak %40'a varan ani bir verim artışı gözlemlemişlerdir. Aynı zamanda hidrojen miktarı sabit kalırken, CO₂ konsantrasyonunda da ani bir artış gözlemişlerdir. Daha sonra NaOH ekleyerek yaptıkları çalışmada reaktör pH'ını 7,4'e yükseltmişlerdir. Gaz veriminin yükseldiğini fakat CO₂ konsantrasyonlarının düştüğünü rapor etmişlerdir. CO₂'deki bu değişimlerin pH ile çözünürlük değişiminden kaynaklandığı da ayrıca belirtilmiştir.

1.7.3. Karıştırma

Substrat tüketimine etkisi olan ve askıdaki biyokütlenin reaktör içerisine eşit olarak dağılmasını sağlayan bir diğer önemli fiziksel parametre de karıştırma. Reaktör içindeki sıvının sürekli veya belli aralıklarla karıştırılması gereklidir. Karıştırma, oluşan gazın sıvı üzerinde meydana gelen köpüğü geçip yüzeye çıkmasını sağladığı gibi sıvıdaki malzemelerin dibe çökmesini önlemekte ve bakterilerin organik maddelerle homojen bir şekilde temas etmesini sağlamaktadır.

Karıştırma, reaktör hacminin etkin olarak kullanılan bölgesini artıracak gibi, biyokütlenin ve diğer reaktör bileşenlerinin de verimli olarak kullanılmasını sağlayacaktır. Ayrıca, uçucu yağ asitlerinin ve diğer ayrışma süreçlerinden kaynaklanan ve yerel yavaşlatıcılığa yol açan maddelerin reaktörün tamamına dağılmasını sağlayarak, olumsuz etkileri en aza indirir. Başarılı bir karıştırma, sıcaklığın reaktörün her köşesine çabuk ve eşit dağılmasını sağlar. Bundan dolayı karıştırma, anaerobik sistemlerin sürekliliğinin sağlanması açısından oldukça önemli bir parametredir.

1.7.4. Uzun Zincirli Yağ Asitleri

Anaerobik arıtma sistemlerinde uzun zincirli yağ asitlerinin yoğun olduğu yüklemelerden sonra metanojenik aktivitenin inhibisyona uğrayarak durduğu gözlemlenmiştir (Koster, 1989; Rinzema ve ark., 1989; Hwu ve ark., 1996). İnhibisyonun yanı sıra bazı araştırmacılar anti mikrobiyal etkiye sahip lorik asit konsantrasyonlarının da 100mg/L'yi aştığında inhibisyon olduğunu rapor etmişlerdir (Koster, 1989; Rinzema ve ark., 1989).

1.7.5. Hammadde İçeriği

Anaerobik arıtımda, hammaddenin arıtım verimine etkisi üzerine verilebilecek en iyi örnek çoklu yiyecek karışımı içeren atık suların arıtılmasıdır. Schmidt ve Ahring (1997)'in yaptığı çalışmada bir firmanın yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörü kullanılmıştır. Bu yapılan çalışmada atık su firmadan gelen bezelye, havuç, kereviz ve pırasa atıklarını içeren 4 farklı substratla dolu atık su kullanmışlardır. Atık suyun içindeki her bir farklı içerik için 4 farklı reaktör çalıştırılmıştır. Sonuç olarak reaktörlerdeki mikroorganizma kültürü incelendiğinde, her birinde farklı türler olduğu görülmüştür. Daha sonra reaktörler uygun şartlara geldiğinde diğer 3 atık su içeriğiyle beslenmiş bunun sonucunda da verimde çok büyük bir düşüş rapor edilmiştir.

1.7.6. İnhibe Edici ve Yavaşlatıcı Maddeler

İnhibe edici ve yavaşlatıcı maddeler atık sularda buldukları zaman mikroorganizmaların faaliyetlerinin yavaşlamasına veya durmasına sebep olurlar. Bu ters etkilere sahip bileşikler atık suyun bileşiminde olabilir ve/veya mikroorganizmaların kendileri tarafından üretilebilir.

Anaerobik arıtımda kullanılan mikroorganizmalar inhibisyona neden olacak bileşiklere aerobik mikroorganizmalardan daha dayanıklıdır. Aerobik olarak arıtımı yapılamayan birçok atık anaerobik ortamda arıtılabilir. Anaerobik arıtımı engelleyecek bazı inhibitörler şunlardır:

- Oksijen,
- Amonyak,
- Ağır metaller,
- Uçucu asitlerdir.

1.7.6.1. Oksijen

Anaerobik arıtımda oksijenin kesinlikle bulunmaması gerekir. Fakat Kato (1994) yaptığı çalışmada çamur granülleri içinde bulunan metanojenik bakterilerin oksijene karşı yüksek tolerans gösterdiğini rapor etmiştir. Çalışmasının devamında bunun nedeninin ortamda bulunan oksijen tüketen fakültatif bakteriler olduğunu ortaya koymuştur. Bu bakteriler ortamda bulunan substratın bir kısmını tüketirken, oksijeni de kullanarak metanojenler için uygun anaerobik ortam oluşturmaktadırlar.

1.7.6.2. Amonyak

Protein ve amino asit gibi organik maddelerin anaerobik ayrışması sonucu NH₄ (amonyum) açığa çıkar. Azotça zengin sanayi atık sularında problem oluşturur. Anaerobik reaksiyonlar sonucu organik maddenin yapısındaki organik azot, amonyağa dönüşmektedir. Amonyak, sistemde ortamın pH'ına bağlı olarak NH₄⁺ iyonu şeklinde veya iyonlaşmamış yapıda bulunabilir (Denklem 1.5)



Bu denge düşük H⁺ iyonu konsantrasyonlarında NH₃ lehinde değişir. İyonlaşmamış NH₃ anaerobik mikroorganizmalar için zehirli etkiye sahiptir. Kritik konsantrasyon 100-200 mg/l'dir (Aydemir, 2003).

Angelidaki ve Ahring (1993)'in yaptıkları çalışmada sığır gübresinin termofilik şartlar altında arıtımında, amonyak konsantrasyonu 4 gN/L veya daha fazla olduğunda inhibisyona sebep verdiğini göstermişlerdir.

1.7.6.3. Ağır Metaller

Biyolojik olarak parçalanamayan bu yapılar atık su içerisinde bulunduğu zaman mikroorganizmaların faaliyetlerine etki etmektedirler. Tıpkı iz elementler gibi düşük konsantrasyonda bulunurlar fakat bu düşük miktarları bile sistemde çok büyük sorunlar doğurur.

Leighton ve Forster (1998) çift aşamalı biyogaz üreten reaktörlerle yaptıkları çalışmada, ikinci safha olan metan üretim reaktörüne bakır, kalay, kurşun ve nikel ekleyerek reaktörü 105 saat bekleme zamanında çalıştırmışlardır. Her bir metalin eklenmesi 30. Saatlerde gerçekleşmiştir. Sonuçlara bakıldığında her metal KOİ arıtım verimini azaltmıştır.

1.7.6.4. Sülfid

Anaerobik arıtımda başlıca sülfid, sisteme giren arıtılmamış ham atıklardan gelir ve/veya reaktörde oluşan, sülfat ve sülfür içeren diğeri inorganik bileşiklerin indirgenmesi sonucu oluşur.

Anaerobik sistemlerde, sülfatın en önemli etkisi, metan bakterilerinin yavaşlamasına neden olmasıdır. Sülfatın indirgenmesi sonucunda sülfidin oluşması ve metan bakterilerinin kendi aralarında asetat için yarışması sonucunda yavaşlama gözlenir. Sülfatın indirgenme ürünü olan hidrojen sülfür (H_2S), metan üretiminin önüne geçer. Bu durum yüksek miktarlarda sülfat içeren endüstriyel atık sularda görülür. H_2S üretimi sistemdeki kararsızlığı ve metan bakterilerinin yavaşladığını gösterir (Bozok, 2006).

Anaerobik sistemlerde çözülmüş sülfid miktarının 50-100 mg/L arası olması durumunda, kısa bir alışma süresinden sonra hatta hiç alışma süresi olmaksızın, sistem bu miktarda çalışabilir. Çözülmüş sülfid konsantrasyonunun 200 mg/L'nin biraz üzerinde olması durumunda, sistem kesikli değil de sürekli bir sistem ise belli bir alışma süresinden sonra sistemde önemli bir yavaşlamaya rastlanmaz. Çözülmüş sülfid derişimi 200 mg/L'nin çok üzerindeyse, sistemde metan bakterileri kuvvetli bir şekilde yavaşlamaya uğrarlar.

1.7.7. Alıkonma Süresi

Anaerobik proseste hidroliz, asidojenesis gibi safhalar arasında çok ince dengeler vardır. Aynı denge asetat oluşumu ve buradan metan oluşumu içinde geçerlidir (Cohen ve ark., 1982). Maddenin alıkonulma süresi, anaerobik sistemlerde uçucu organik maddelerin reaktörde kaldığı süredir. Tamamen organik maddenin bileşimine ve sıcaklığa bağlıdır. Alıkonulma süresinin artması, organik maddenin parçalanma hızını artırmaktadır. Ancak en uygun alıkonulma süresi belirlenmelidir. Gerekli süreden az olan bekleme süreleri, KOİ arıtım veriminde problem çıkarırken, uzun olan süreler ise mikroorganizmaların endojen faza geçmesine sebep olabilir.

Anaerobik arıtıma bakıldığında; uçucu madde alıkonma süresi ve hidrolik alıkonma süresi olmak üzere iki türlü yaklaşım vardır. Uçucu madde alıkonma süresi; sistemdeki mikroorganizmaların uçucu maddeyi dönüştürmek için kullandıkları süredir ve sistemdeki uçucu madde kütesinin, sistemden çıkan uçucu maddenin kütesel hızına oranıdır. Diğeri bir deyişle kompleks organik bileşiklerden hidroliz ile basit bileşiklerin oluşmasından sonra, bu bileşiklerin önce aside sonrada asetata dönüşmesi esnasında geçen süredir. Bu süre, anaerobik sistemlerde 2-6 gün arasında değişmektedir.

Hidrolik alıkonma süresi ise reaktör hacminin sisteme verilen maddenin arıtımının hacimsel hızına oranıdır. Anaerobik sistemlerde geri dönüşüm olmadığından ve genellikle organik maddeler sulu çözeltiler ya da sulu karışımlar halinde beslendiğinden uçucuların alıkonma süresi, hidroliklerin alıkonma süresine eşittir. Hem uçucu alıkonma süresi hem de hidrolik alıkonma süresi organik maddelerin yeteri kadar parçalanmasına ve optimum gaz üretim veriminin sağlanmasına, bu da sıcaklığa bağlıdır. Hidrolik alıkonma süresi anaerobik sistemlerde sıcaklığa da bağlı olarak 10-31 gün arasında değişmektedir. Sürekli sistemlerde, bakterilerin iki katına çıkmasını sağlamak ve reaktörlerden kaçışını önlemek için hidrolik alıkonma süresi daha uzun seçilebilir (Kavacık ve Topaloğlu., 2007).

Hidrolik alıkonma süresi yeterli olmazsa reaktörden bakteriler daha hızlı kaçar ve uçucu yağ asidi konsantrasyonu artar. Böylece biyogaz üretimi azalır ve fermantasyon tam olarak gerçekleşmez.

Reaktör sıcaklığı arttıkça hidrolik alıkonma süresi düşer. Yüksek sıcaklıkta biyokimyasal reaksiyonlar daha kısa sürede gerçekleşir. Dolayısıyla hidrolik alıkonma süresini uygulanacak sıcaklığa göre seçmek gerekir

Castillo ve ark. (1997) farklı hidrolik bekletme sürelerinin proses verimi üzerine etkilerini incelemişlerdir. Kış ve yaz koşullarında, pilot ölçekli tesiste ve evsel atık suyla yaptıkları bu çalışmada, hidrolik bekleme süresi arttırıldığında KOİ arıtımının arttığını fakat belirli bir değerden sonra (6sa.) değişmediğini bildirmişlerdir. Aynı zamanda soğuk şartlarda anaerobik reaktörlerin organik yüklemeye daha duyarlı olduğunu da belirtmişlerdir.

1.8. Anaerobik Arıtımın Avantaj ve Dezavantajları

1.8.1. Anaerobik Arıtımın Avantajları

Anaerobik prosesler, ilk uygulamalarda ön arıtma ünitelerinden veya biyolojik arıtma proseslerinden oluşan, yüksek miktarda su (%95) ve organik madde ihtiva eden çamurların arıtılmasında kullanılmıştır. Bu proseslerde çamurun çürütülmesiyle stabilizasyon sağlanarak çamur hacminde azalma ve patojen mikroorganizmaların giderilmesi sağlanabilmektedir.

Yüksek organik madde ($BOİ_5 > 1000-1500$ mg/L) ve düşük katı madde içeren konsantre atık suların arıtılmasında aerobik proseslerin uygulanmasının pahalı oluşu, havasız proseslerin gelişmesine neden olmuştur (UNIDO, 1992). Anaerobik arıtma teknolojisinin faydaları sıralanırsa;

- Proses stabilitesinin sağlanabilmesi,
- Biyokütle atığını uzaklaştırma maliyetinin düşüklüğü,
- Besi maddesi sağlama maliyetinin düşüklüğü,
- İnşa alanı gereksiniminin azlığı,
- Enerjinin korunması ile çevresel ve ekonomik fayda sağlanması,
- İşletme kontrolü gereksiniminin minimize edilmiş olması,
- Oluşan gazın hava kirlenmesi açısından kontrol edilebilir olması,
- Köpük probleminin olmaması,
- Anaerobik şartlarda, aerobik şartlarda biyolojik olarak parçalanamayan maddelerin parçalanabilmesi,
- Atık sudaki mevsimsel değişikliklerde arıtmanın stabilitesinin sağlanabilmesidir.

Anaerobik ile aerobik arıtım karşılaştırıldığında anaerobik arıtmanın birçok üstün yönü olduğu görülmektedir. İlk olarak, anaerobik proseslerde biyolojik büyüme hızı, aerobik sistemlere göre daha azdır. Anaerobik proseslerde organik maddenin sadece %5-15'i biyokütleyle dönüşmektedir. Bu durum, arıtma sonrasında biyolojik çamuru uzaklaştırmanın aerobik sistemlere göre daha kolay ve düşük maliyetli olacağını göstermektedir.

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

Anaerobik arıtma esnasında metan gazının oluşması sistemin diğer bir üstünlüğüdür. Metan elektrik veya ısı enerjisi üretimi için kullanılabilir enerji kaynağıdır ve enerji değeri standart şartlarda (0°C, 760 mmHg basıncı) 35,8 kJ/L'dir. Aerobik sistemlerin işletilmesi esnasındaki yüksek enerji ihtiyacına karşın, anaerobik sistemlerde hem enerji sarfiyatı daha az olmakta, hem de sistem kullanılabilir enerji kaynağı üretmektedir.

Anaerobik sistemler çok yüksek organik yüklemelerde çalıştırılabilmektedir. Buna karşın, aerobik sistemlerde oksijen transferi sınırlı olduğundan yüksek organik yükler uygulanamamaktadır. Bu durumda, KOİ değeri 5000 mg/L'den büyük olan atık suların

arıtılmasında anaerobik sistemlerin kullanılması ile daha verimli arıtım sağlanmaktadır (Rittmann ve McCarty, 2001).

1.8.2. Anaerobik Sistemin Dezavantajları

Anaerobik arıtmanın dezavantajlarının başında mikroorganizmaların büyüme hızlarının düşük olması gelmektedir. Anaerobik arıtma için önemli olan metanojenlerin çoğalma hızları, aerobik arıtmadaki mikroorganizmalara göre yarı yarıya daha azdır. Buna bağlı olarak, anaerobik proseslerde hem başlangıçta sistemin dengeye gelme süresi uzun olmakta, hem de olumsuz çevre şartlarından dolayı sistemde biyokütle kaybı yaşanması durumunda, sistemin tekrar eski haline gelmesi uzun sürmektedir. Anaerobik arıtımın dezavantajları ise;

- Biyokütle gelişimi için uzun başlangıç evresinin gereksinimi,
- Seyreltik atık sularda yeterli alkalinitenin üretilmemesi,
- Bazı durumlarda çıkış suyunda istenilen standart değerlerin sağlanamaması,
- Seyreltik atık suların arıtılması durumunda oluşan biyogaz miktarının az olması ve elde edilen enerjinin sistemi ısıtmaya yetmemesi,
- Aşırı sülfatlı atık sularda koku probleminin olması,
- Nitrifikasyonun mümkün olmaması,
- Metanojenlerin toksik maddelere ve çevre şartlarına aşırı duyarlı olması,
- Düşük sıcaklıklarda kinetik hızların daha da düşük olması,
- Biyokütlenin maksimum aktivitesi için gerekli olan azot konsantrasyonunun daha fazla olması.

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

Anaerobik ayrışma esnasında ara ürün olarak organik asitlerin oluşması ortamın pH değerini sürekli düşürmektedir. Metan üreten bakterilerin yaşayabileceği pH aralığı 6,5 ile

8,0 olduğundan sistemde sürekli pH kontrolü yapılmalı ve tampon madde ilave edilmelidir. Anaerobik arıtmada bu ihtiyacın sağlanması aerobik sistemlere göre hem daha hassas, hem de daha maliyetli olmaktadır.

Bunlara ek olarak, KOİ değeri 1000 mg/L'den az olan seyreltik atık suların anaerobik proseslerde arıtılması durumunda, aerobik sistemlere göre daha düşük arıtma verimi elde edilmektedir. Ancak, gelişmekte olan ülkelerde evsel atık suların arıtılmasında anaerobik sistemler, istenilen çıkış standart değerleri elde edilememesine rağmen yukarıda belirtilen faydalar dolayısıyla kullanılmaktadır (Rittmann ve McCarty, 2001).

1.9. Biyogaz

Biyogaz terimi temel olarak organik atıklardan kullanılabilir gaz üretilmesini ifade eder. Biyogaz, hayvansal ve bitkisel atıkların oksijensiz ortamda ayrışması sonucu ortaya çıkan bir gaz karışımıdır. Bileşiminde % 60-70 metan (CH₄), % 30-40 karbondioksit (CO₂), % 0-2 hidrojen sülfür (H₂S) ile çok az miktarda azot (N₂) ve hidrojen (H₂) bulunmaktadır (House., 2007).

1.9.1. Biyogazın Özellikleri

Biyogaz; organik temelli atıkların oksijensiz ortamda fermentasyonu sonucu ortaya çıkan renksiz, kokusuz, havadan daha hafif, parlak mavi bir alevle yanan, yoğunluğu 0,83g/L, oktan sayısı yaklaşık olarak 110, yanma sıcaklığı 700°C, alev sıcaklığı 870°C olan bir gaz karışımıdır. Biyogaz kolayca bozunmayan sabit bir yapıya sahiptir ve ancak -164°C'de sıvı hale gelebilir. Biyogazın bileşimi, elde edildiği organik maddenin cinsine ve fermentasyon şekline bağlı olarak değişir.

Biyogazın yakıt değeri karışımındaki metan gazından ileri gelmektedir. En önemli bileşeni olan metan gazının ısı değeri ortalama 8900 kcal/m³'tür. Bileşimindeki metan oranına bağlı olarak biyogazın ısı değeri ise yaklaşık olarak 4700-5700 kcal/m³ arasında değişmektedir. Biyogaz bileşiminde %50'den daha az metan olması verimli bir yanma için uygun değildir.

Biyogaz, temiz ve mavi bir alevle yanar. Biyogaz, kullanılmadığı zaman çürük yumurta kokusundadır ancak yanarken bu koku kaybolur. Bu özellik, biyogazı ileten borularda kaçak olup olmadığını anlamada kolaylık sağlar.

Biyogaz çok düşük sıcaklıklarda (-164 °C) sıvılaştırılabilmektedir. Bu işlem çok pahalıdır bu nedenle gaz tüplerinde depolanması ekonomik değildir. Genellikle gaz halinde kullanılmaktadır (Bilgin, 2003).

1.9.2. Biyogazın Kullanım Alanları

1.9.2.1. Biyogazın Isıtmada Kullanımı

Biyogazın yanma özelliği bileşiminde bulunan metan (CH₄) gazından ileri gelmektedir. Biyogaz, hava ile yaklaşık 1/7 oranında karıştığı zaman tam yanma gerçekleşmektedir. Isıtma amacıyla gaz yakıtlarla çalışan fırın ve ocaklardan yararlanılabileceği gibi termosifon ve şofbenler de biyogazla çalıştırılarak kullanılabilir. Biyogaz, sıvılaştırılmış petrol gazı ile çalışan sobalarda da kolaylıkla kullanılabilir. Biyogaz sobalarda kullanıldığında bünyesinde bulunan hidrojen sülfür (H₂S) gazının yanmadan ortama yayılmasını önlemek üzere bir baca sistemi gerekli olmaktadır. Bu nedenle, daha sağlıklı bir ısınma için kalorifer sistemleri tercih edilmektedir.

1.9.2.2. Biyogazın Aydınlatmada Kullanımı

Biyogaz, hem doğrudan yanma ile hem de elektrik enerjisine çevrilerek de aydınlatmada kullanılabilir. Biyogazın doğrudan aydınlatmada kullanımında sıvılaştırılmış petrol gazları ile çalışan lambalardan yararlanılmaktadır. Bu sistemde aydınlatma alevini artırmak üzere amyant gömlek ve cam fanus kullanılmaktadır. Cam fanus ışığı sabitleştirdiği gibi çıkan ısıyı geri vererek alevin daha fazla olmasını sağlamaktadır.

1.9.2.3. Biyogazın motorlarda kullanımı

Biyogaz, benzinle çalışan motorlarda hiçbir katkı maddesine gerek kalmadan doğrudan kullanılabilir gibi, içeriğindeki metan gazı saflaştırılarak da kullanılabilir. Dizel motorlarda kullanılması durumunda belirli oranda (%18-20) motorin ile karıştırılması gerekmektedir (Bilgin, 2003).

1.9.3 Biyogaz Üretiminde Kullanılan Atıklar

Biyogaz üretiminde birçok hammadde kullanılabilir. Bu maddeler organik içerikli olmalı ve kolaylıkla metana dönüşümü sağlanabilmelidir. Biyogaz üretiminde kullanılacak organik atıklar aşağıdaki başlıklarda verilmiştir.

1.9.3.1. Hayvansal atıklar

Sığır, at, koyun, tavuk gibi hayvanların dışkıları, mezbahane atıkları ve hayvansal ürünlerin işlenmesi sırasında ortaya çıkan atıklar özellikle kırsal kesimler için önerilen biyogaz tesislerinde kullanılmaktadır.

1.9.3.2.Bitkisel atıklar

İnce kıyılmış sap, saman, anız ve mısır artıkları, şeker pancarı yaprakları ve çimen artıkları gibi bitkilerin işlenmeyen kısımları ile bitkisel ürünlerin işlenmesi sırasında ortaya çıkan atıklardır.

1.9.3.3.Organik içerikli şehir ve endüstriyel atıklar

Kanalizasyon ve dip çamurları, kağıt sanayi ve gıda sanayi atıkları, çözülmüş organik madde derişimi yüksek endüstriyel ve evsel atık sular biyogaz üretiminde kullanılmaktadır. Bu atıklar özellikle belediyeler ve büyük sanayi tesisleri tarafından yüksek teknoloji kullanılarak tesis edilen biyogaz üretim merkezlerinde kullanılan atıklardır. Çeşitli atıklardan elde edilen biyogaz miktarları Çizelge 1.2.'de gösterilmiştir.

Çizelge 1.2. Çeşitli kaynaklardan elde edilebilecek biyogaz verimleri ve biyogazdaki metan miktarları (Bilgin, 2003)

KAYNAK	BİYOĞAZ VERİMİ (L/kg)	METAN ORANI (Hacim %'si)
Sığır Gübresi	90-310	65
Kanatlı Gübresi	310-620	60
Domuz Gübresi	340-550	65-70
Buğday Samanı	200-300	50-60
Çavdar Samanı	200-300	59
Arpa Samanı	290-310	59
Mısır Sapları ve Atıkları	380-460	59
Keten& Kenevir	360	56
Çimen	280-550	70
Sebze Artıkları	330-360	Değişken
Ziraat Atıkları	310-430	60-70
Yerfıstığı Kabuğu	365	-
Dökülmüş Ağaç Yaprakları	210-290	58
Algler	420-500	63
Atık Su Çamuru	310-800	65-80

1.10. Anaerobik Arıtma Sistemleri

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

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

1.10.1. Askıda Çoğalan Sistemler

Askıda çoğalan sistemlerin başlıca uygulamaları:

- Klasik Anaerobik Çürütücüler,
- Anaerobik Temas Reaktörleri,
- Membranlı Anaerobik Reaktörler,
- Anaerobik Çamur Yataklı Reaktörlerdir.

Klasik anaerobik çürütücüler; tam karışımli ve geri devirsiz reaktörlerdir. Geri devirsiz olduklarından çamur yaşı hidrolik bekletme süresine eşittir. Yavaş çoğalan metanojenlerin sistemden yıkanmaması için çamur yaşı en az 10 gün olmalıdır. Bu nedenle, 15- 20 günlük hidrolik bekletme sürelerinde işletilirler ve buna bağlı olarak da, reaktör hacimleri büyüktür. Hem hacmin büyüklüğü, hem de çıkış suyundaki askıda katı madde konsantrasyonunun yüksekliği bu sistemlerin en önemli eksikliklerindedir. Uygulamada, atık suların arıtılmasından ziyade arıtma çamurlarının çürütülmesi için kullanılırlar.

Anaerobik temas reaktörleri; klasik anaerobik çürütücülere çöktürme tankı ilavesi ile geliştirilmiştir. Çöktürme tankının olması, sisteme geri devir yapılabilmesini mümkün kıldığından daha uzun çamur yaşlarında işletilebilirler. Böylece, hidrolik bekletme süresi azaltılarak reaktör hacimleri küçültülmektedir (Öztürk, 1999). Bu sistemlerde yaşanan en önemli problem çamurun çöktürülmesidir. Çöktürme tankına çıkış suyu ile aktarılan biyokütle, çöktürme esnasında da biyogaz oluşturmaya devam eder ve çöktürme istenilen

etkinliğe ulaşamaz (Rittmann ve McCarty, 2001). Çöktürme verimini arttırmak için vakumlu gaz ayırıcı, termal şok veya plakalı çökelticiler kullanılmaktadır.

Membranlı anaerobik reaktörlerde; ana reaktör tam karışimli bir anaerobik reaktör olup, katı madde ayırımı için çökeltme yerine ultrafiltrasyon birimi kullanılır. Membran üzerinde akarken suyu alınan biyokütle sisteme geri döndürülerek çamur yaşı istenilen seviyede tutulmaktadır. Genelde KOİ değeri 10.000 mg/L'nin üzerindeki konsantrasyon ve debisi küçük endüstriyel atık sular için uygun sistemlerdir.

Anaerobik çamur yataklı reaktörlerde (AÇYR) arıtma; reaktörün alt kısmındaki granüler çamur yatağı ile bunun üst kesimindeki çamur örtüsünde gerçekleşir. Beslenen atığın organik madde muhtevasına bağlı olarak kuvvetli atıklarda çamur yatağı, seyreltik atıklarda ise çamur örtüsü arıtmada ağırlıklı rol oynamaktadır (Öztürk, 1999). Reaktöre atık su tabandan, uygun yukarı akım hızında verilerek reaktörde çamur yatağının genişmesi sağlanır ve bunun sonucu olarak, granüler çamur ile atık suyun teması artırılmış olur. Çamur yatağının genişmesi ile etkin çökeltmenin birlikte sağlanabilmesi için gerekli akım hızı 0,5-3 m/saat'tir. Ancak, gerekli karışımın sağlanamadığı durumlarda bu değer 6,0 m/saat'e kadar artırılabilir (Rittmann ve McCarty, 2001). Yapılan araştırmalar sonucunda, granüler çamur oluşumunun 15 mg/L Ca⁺² ile artırılabilmesi ve 5-10 mg/L Fe⁺² ilavesi ile de filamentli bakterilerin oluşumunun engellenebileceği bulunmuştur. Stabilitesi sağlanmış reaktörün çamur yatağında, 100-150 gr/L konsantrasyonlarında çamur olabilmektedir. Bu da, yüksek organik yüklemelerde çalışmayı mümkün kılmaktadır. Pilot tesislerde yapılan çalışmalarda, 15-40 kg KOİ/m³-gün aralığındaki yüklemelerde 3-8 saatlik bekletme süreleri ile etkin giderme verimlerinin sağlanabileceği tespit edilmiştir.

AÇYR sisteminde anaerobik ayrışma atık su çamur yatağından yukarı çıkarken gerçekleşir ve biyogaz üretimi olur. Oluşan biyogaz reaktörün sıvı-katı-gaz ayırıcı birimine ulaştığında ortamdan ayrılır. Bu esnada, yukarı ulaşan biyokütle de sıvı fazdan ayrılarak tekrar çamur yatağına döner ve çıkışta katı madde gözlenmez (Eckenfelder, 1989). Reaktörün proses stabilitesi, çamur çökeltmesinde yaşanan problemlerden veya granüler çamurun aktivitesinin düşmesinden kolayca etkilenmektedir. Çamurun çökeltmesinde yaşanan problemler çamur yatağının homojenliğini bozar ve çamurun aşırı kabarılarak kaçmasına neden olur. Atık su içerisindeki inorganik yapının artması ise granüler çamurun aktivitesinin düşmesine neden olabilmektedir. Ayrıca, giriş suyunda askıda katı madde ve

yağ içeriğinin artması tıkanma, çamur yatağında kanallaşma ve köpük oluşumu gibi işletme problemlerinin ortaya çıkmasına neden olmaktadır (Annachhatre, 1996).

1.10.2. Biyofilm Sistemleri

Biyofilm sistemlerinin başlıca uygulamaları:

- Anaerobik Akışkan Yataklı Reaktörler (AAYR),
- Anaerobik Filtreler (AF),
- Anaerobik Döner Diskler,
- Perdeli Reaktörlerdir.

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

Anaerobik filtreler; içerisinde kırma taş veya plastik dolgu malzemesi bulunan reaktörlerdir. Yukarı veya aşağı akışlı olarak işletilebilirler. Dolgu malzemesi bakterilerin tutunması için yüzeyi artırır. Bununla birlikte, yapılan çalışmalar sonucunda, filtre içerisindeki mevcut biyokütlenin takriben %60'ının filtre malzemesinin boşluklarında olduğu ve arıtmanın büyük bir kısmının burada gerçekleştiği tespit edilmiştir. 100.000 mg/L konsantrasyonlarında biyokütle filtre içinde tutulabilmektedir. Çeşitli inhibitörler karşısında biyokütle kaybı sınırlı olup, sistemin yeni durumlara uyum sağlaması daha rahat olabilmektedir. Buna karşılık olarak, biyofilm oluşumunun zaman alması, yüksek oranda askıda katı madde ihtiva eden atık sularda tıkanma, kanallaşma ve kısa devre ihtimalleri oluşu ve özellikle dolgu malzemesinin pahalı olması bu reaktörlerin önemli dezavantajlarından (Öztürk, 1999).

1.10.3 Diğer Sistemler

Farklı olarak uygulanan diğer reaktör tiplerinin başlıcaları:

- Hibrid Filtreler,
- Anaerobik Kompost Reaktörleri'dir.

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

1.11. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmanın amacı, tek fazlı ve çift fazlı reaktörlerin biyogaz üretim verimi üzerine etkilerini gözlemek ve karşılaştırmaktır. Çalışmada ham asidik peynir altı suyu kullanılmıştır ve ilk olarak tek aşamalı reaktörde HRT'nin (hidrolik bekleme süresi) metan üretim verimi ve TOK (toplam organik karbon) arıtımı üzerine etkisi incelenmiştir. Daha sonra asetojenez aşamasına kadar olan kısım, metanojenik safha iki faza ayrılmıştır. Tüm çalışma boyunca işletme parametreleri HRT hariç aynı tutulmuştur. İki faza ayırma, metanojen bakterilerinin asit üretim safhasının pH'ı ani olarak düşürmesinden etkilenmemelerini ve hidrolik bekleme sürelerinin (HRT) tek fazlı reaktöre göre düşük olmasını sağlamıştır. Bunun yanında sıcaklık, karıştırma hızı, katı ve sıvı alıkonma sürelerinin ayrı olarak kontrol edilmesine imkan vermiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

İki fazlı sistem kavramı ilk kez 1971'de Pohland ve Gosh tarafından ortaya atılmıştır. İki fazlı sistem ilk kez, sıvı içinde çözünebilir ve sıvı formda bulunan atıklar için uygulanmıştır (Cohen, 1983; Verrier ve ark., 1987).

Saddoud ve arkadaşları 2007'de yaptıkları çalışmada karıştırmalı asidojenik reaktörün devamında karıştırmalı metanojenik reaktör ve bu reaktöründe devamında katıları alıkoymaya yarayan membran filtrasyon sistemi kullanmışlardır. Asidojenik reaktör bir günlük hidrolik bekleme süresinde çalıştırılmış, toplamda %52,5 asitleşme ile beraber %63,7'si asetik asit ve % 24,7'si propiyonik asit olan 5 g/L uçucu yağ asidi oluşumu gözlemlemişlerdir. Metanojenik reaktör ise 4 günlük HRT'ye (hidrolik bekleme süresi) eşdeğer 19.78 g KOİ/L gün organik yüklemde %79 çözülebilir KOİ ile %83 BOİ₅ arıtımı sağlamıştır. Çift aşamalı sistemin ortalama KOİ, BOİ₅ ve TAKM(kimyasal oksijen ihtiyacı, biyokimyasal oksijen ihtiyacı ve toplam askıda katı madde) giderim verimleri sırasıyla %98,5, %99 ve %100 şeklindedir. Günlük biyogaz üretim hacmi reaktör hacminin 10 katından fazla ve metan içeriği ise %70'tir.

Shao ve ark. (2009) yaptıkları çalışmada, çok aşamalı iki fazlı anaerobik akış yönlendiricili reaktör kullanarak şehir kanalizasyonlarının atık sularını gidermeyi amaçlamışlardır. Yaptıkları çalışma sonucunda, 19 °C sıcaklık ve 10 saat bekletme süresinde, KOİ arıtımının %66,5 civarında olduğunu saptamışlardır.

Guerrero ve ark. (2009) soğuk iklimlerdeki ortam sıcaklığında yaptıkları araştırmalarda, iki fazlı reaktörler kullanmışlardır. Karışım tank reaktör kullanarak 1.2 L hacimde, 1.3 ile 2.7 saat arasında bekleme süresiyle asidojenik reaktörü çalıştırmışlardır. Metan reaktörü içinde yukarı akışlı anaerobik filtre reaktörü kullanmışlar ve 1.35L hacimde çalıştırmışlardır. Toplamda 5.8 saat bekleme süresi kullanılınca %88 oranında KOİ arıtımı gözlenmiş ve bu oranın maksimum olduğu vurgulanmıştır. Sonuç olarak bu çalışma şartlarında, tek aşamalı reaktöre göre %97 daha fazla biyogaz verimi olduğunu rapor etmişlerdir.

Cavinato ve ark. (2009) hitan (metan ve hidrojenin beraber bulunduğu yakıt) üretimi üzerine yaptıkları araştırmalarda, pilot ölçekli tam karışım tank reaktörü kullanmışlardır. İki faz şeklinde çalıştırılan reaktörler 100L ve 380L hacminde termofilik olarak çalıştırılmışlardır. İlk safhada oluşan yüksek asit konsantrasyonu ve termofilik şartların hidrojen üretimine uygun bir ortam hazırladığının önemi belirtilmiştir.

Converti ve ark. (2009) yaptıkları çalışmalarda iki fazlı reaktör kullanmışlardır. Bekleme süresini 50 gün tutarak maksimum metan üretim verimine ($0.4 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgKOİ}$) ulaşmışlardır. Bekleme süresini azalttıkça metan veriminin de azaldığını bildirmişlerdir. Ayrıca çıkıştaki CO_2 gazını *Arthrospira platensis* isimli bir siyanobakter ile uzaklaştırarak, çıkıştaki toplam metan yüzdesini artırmışlardır.

Fezzani ve Ben Cheikh (2010) yaptıkları çalışmada, zeytin atık suyu ve zeytin katı atıklarını karıştırarak laboratuvar ölçekli iki fazlı reaktörde arıtımının avantajını incelemişlerdir. Böyle bir işlem ilk olarak denenmiştir. İki adet yarı kesikli reaktörü mezofilik ($37 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) şartlar altında çalıştırmışlardır. Bekleme sürelerini, organik yüke göre 14 ile 24 gün arasında tutmuşlardır. Bu organik yük $5,5$ ile 14 gKOİ/L/gün aralığında değişmektedir. Sonuç olarak ise iki fazlı reaktörün, metan üretim verimi, KOİ arıtım oranı ve fenol arıtımı gibi parametrelerde tek fazlı reaktörden çok üstün olduğunu bildirmişlerdir.

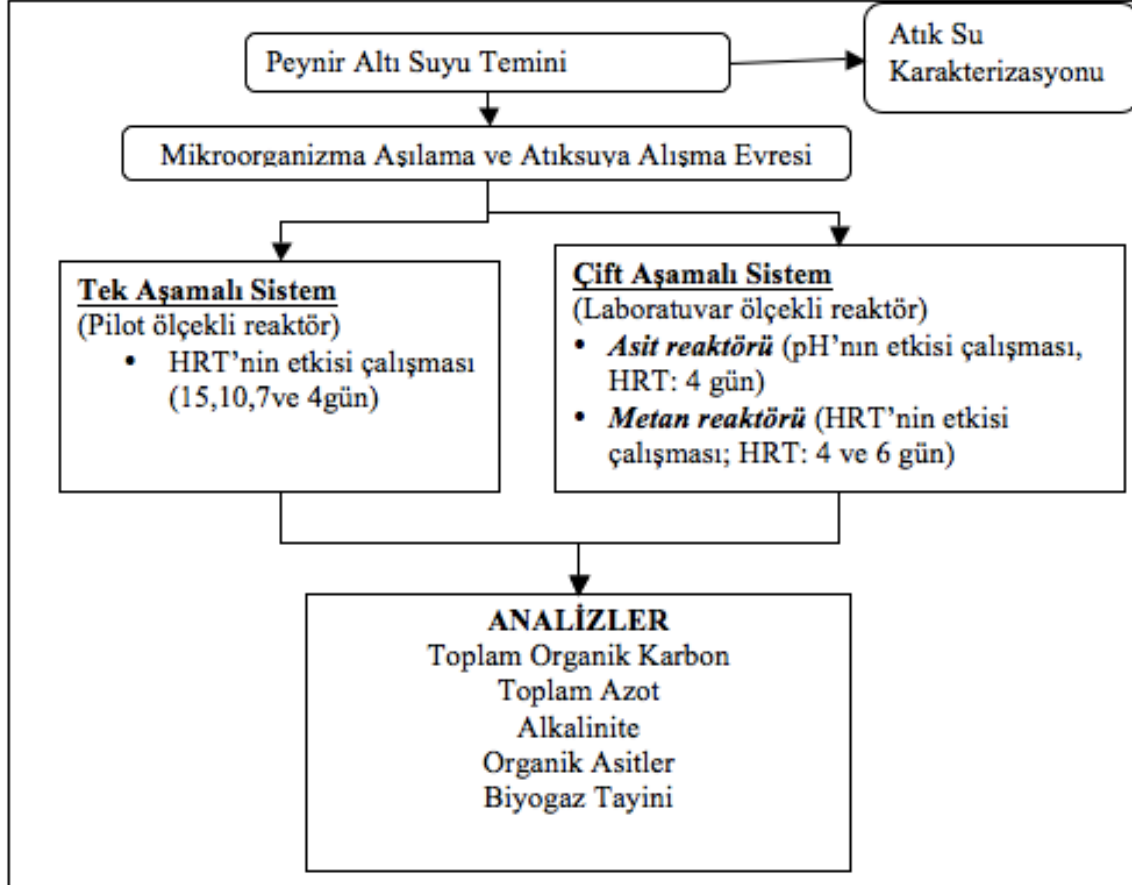
Li ve ark. (2010) laboratuvar ölçekli denemelerinde, besin atıkları ve sığır gübresi karışımını iki fazlı anaerobik arıtıma tabi tutmuşlardır. Sırasıyla; 0:1, 1:1, 3:1, ve 6:1 oranlarında besin atığı ve sığır gübresi karıştırarak denemelerini gerçekleştirmişlerdir. Bekleme sürelerini de hidroliz reaktörü için 1,2,3 gün, metan üretim reaktörü içinse 12,11,10 gün tutarak toplam bekleme süresini 13 güne ayarlamışlardır. Sonuç olarak iki fazlı sistemin stabilitesini ve sığır gübresi ile besin atığının oluşturduğu alkaliniteyi tamponlama özelliğinin güçlü olduğunu vurgulamışlardır.

Luis Magana-Ramirez ve ark. (2011) süt atıkları ve keçi gübresinin karışımı ile yaptıkları çalışmada üç farklı deneme yapmışlardır. İlk olarak krem ve peynir karışımından gelen atık miktarını sabit tutmuşlardır. İkinci aşamada peynir altı suyu ve gübre miktarını değiştirmişlerdir. Son olarak gübrenin ön çürütmesinde kullanılan metanojenler alınarak reaktörde kullanılmıştır. $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve 7 pH değerinde yaptıkları çalışmada en yüksek metan içeriği veriminin %82 ile 3. formulasyonda olduğunu bildirmişlerdir.

Casu ve ark. (2012) laboratuvar ölçekli, 11 L hacminde batık anaerobik reaktör kullanarak gıda endüstrisi atık sularının arıtımını incelemişlerdir. Reaktör sentetik olarak hazırlanmış peynir altı suyu ile $1,5$ ile $13 \text{ kg KOİ/m}^3\text{.gün}$ organik yüküyle yüklenmiştir. Reaktörün optimum işletme koşulları olarak 6 ve 10 g KOİ/(g.L) aralığını optimum olarak belirlemişlerdir. Bu belirlenen optimum aralıkta %94'e varan KOİ giderimi ve 50 L'ye yakın biyogaz üretimi elde etmişlerdir.

3. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada peynir altı suyunun anaerobik olarak arıtımında tek ve çift aşamalı reaktör sistemlerinin biyogaz verimleri açısından karşılaştırılması yapılmıştır. Bu amaç doğrultusunda gerçek asidik peynir altı atık suyu temin edilmiş, pilot ölçekli ve laboratuvar ölçekli reaktörlerde arıtılabilirlik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışma boyunca izlenen deneysel plan aşağıda sunulmuştur.



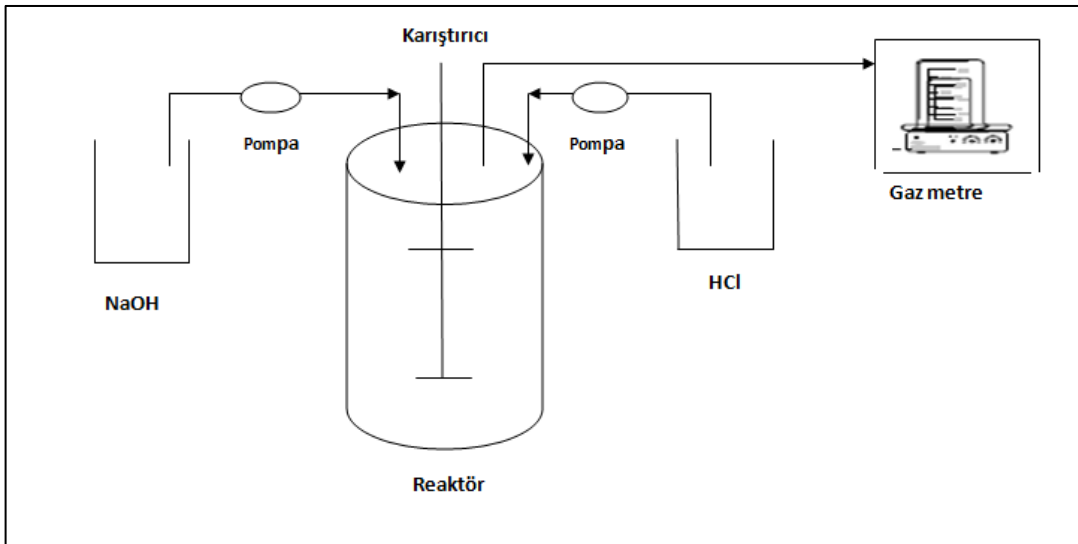
Şekil 3.1 Deneysel plan

3.1. Materyal

3.1.1. Reaktör

3.1.1.1. Tek Aşamalı Reaktör

Tek aşamalı reaktör, mezofilik sıcaklıkta (35°C), kesikli olarak çalıştırılmıştır. Reaktörün hidrolik bekleme süresi sırasıyla 15, 10, 7 ve 4 gün olarak seçilmiştir. Reaktörün toplam hacmi 135 L olup çalışma hacmi 120 L'dir. Reaktör 100 rpm'de karıştırılmıştır. Reaktörün içerisinde oluşan gaz biyokimyasal metan potansiyeli deneyleri (BMP) ile ölçülmüştür. Reaktör sıcaklığı termostat mekanizmasıyla 35°C'de sabit tutulmuştur. Reaktörün iç ve dış yüzeyi arasında kalan bölge ısı yalıtımlıdır. Ortam pH'sı, pH probu yardımı ile ölçülmüştür. pH ayarlanması için NaOH (0,5 M) ve HCl (0,5 M) çözeltileri kullanılmıştır. Gaz ölçümleri X-3116 model gaz ölçüm cihazı (Cosmos, Osaka, Japonya) ile ölçülerek günlük üretilen metan yüzdesi belirlenmiştir. Reaktör başlatılmadan önce mikroorganizmaların ortam şartlarına alışması için ön çalışmalar yapılmıştır.



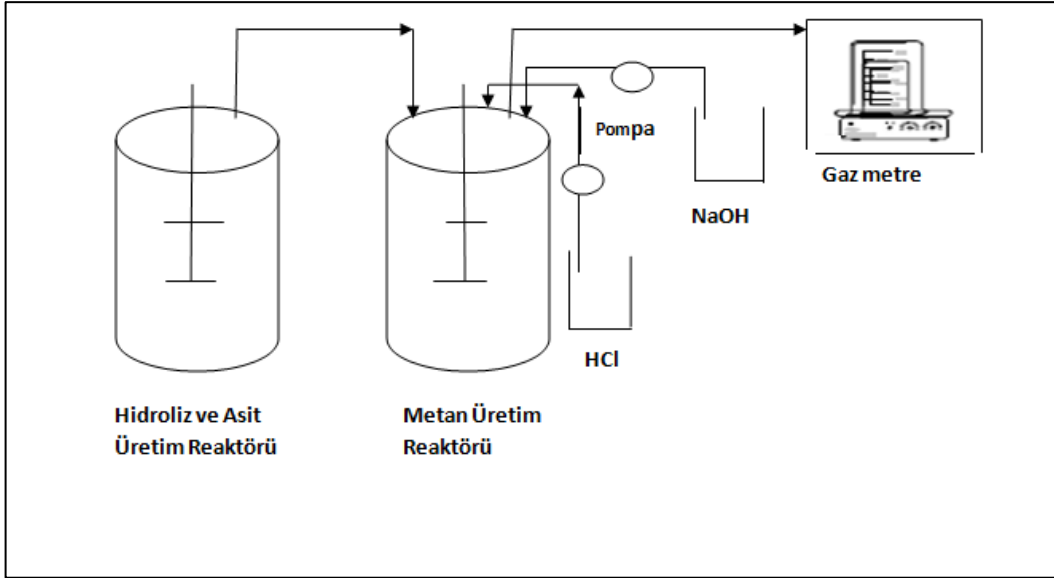
Şekil 3. 2 Çalışmada kullanılan tek aşamalı reaktör düzeneği

3.1.1.2. Çift Aşamalı Reaktör

Çalışmanın ikinci aşamasında peynir altı sularından biyogaz iki aşamalı sistem kullanılarak üretilmiştir. Asit üretim reaktörü psikrofilik sıcaklıkta, kesikli olarak çalıştırılmıştır. Metan üretim reaktörü ise mezofilik sıcaklıkta kesikli olarak çalıştırılmıştır. Çalışmada asit üretim reaktörünün hidrolik bekleme süresi 1 gün, metan üretim reaktörünün hidrolik bekleme süresi ise işletme koşullarına göre 4 ve 6 gün olarak çalışılmıştır.

Aradaki HRT farkı yavaş gelişen metanojenik komüniteyi asit üretim reaktöründen uzaklaştıracağı, aynı zamanda oluşan asetatın, metan üretim reaktöründe bulunan asidojenik

bakteriler ve hidroliz bakterileri tarafından kullanılmayacağı varsayılmıştır. Bu durumda metan üretim reaktörü asidojen komüniteden izole edilmiş olacaktır. Asit üretim reaktörünün toplam hacmi 1,3 L, metan üretim reaktörünün toplam hacmi ise 5 L olarak çalıştırılmıştır. Metan üretim reaktörü olarak BioFlo 110 model reaktör (New Brunswick, New Jersey, A.B.D.) kullanılmıştır. Gaz toplanması ve ölçümü birinci proses ile aynı sistem kullanılarak yapılmıştır. pH ve sıcaklık kontrolleri otomatik olarak reaktör sistemi tarafından kontrol edilmiştir.



Şekil 3.3. Çalışmada kullanılacak reaktör düzeneği

3.1.2. Aşı Mikroorganizma

Tam ölçekli bir atık su arıtma tesisinin anaerobik tankından alınmış mikroorganizmalar aşı çamuru olarak kullanılmıştır. Peynir altı suyunun mikroorganizmalara alıştırmaları için reaktör yaklaşık 20 gün çalıştırılmış sonrasında arıtılabilirlik çalışmaları başlatılmıştır. Alıştırma işlemi için çalışmanın birinci aşaması olan tek aşamalı sistemde pilot ölçekli reaktöre yaklaşık 20 L aşı çamur ilave edilmiştir. Alıştırma aşamasında sistem performansını değerlendirmek için TOK, biyogaz ve uçucu asit ölçümleri yapılmıştır. TOK gideriminin, asit ve metan üretiminin sabit değerlere ulaşması beklenmiştir. Kararlı koşullara ulaştığı tespit edildiğinde farklı hidroliz bekleme süresinin biyogaz üretim verimine olan etkilerini incelemek için sistem farklı HRT'lerde çalıştırılmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında laboratuvar ölçekli çift aşamalı reaktörlerde biyogaz üretim verimi incelenmiştir. Mevcut peynir altı suyuna alıştırmış mikroorganizma belirli

miktarlarda asit ve metan reaktörlerine ilave edilerek reaktörlerin kararlı koşullara ulaşması beklenmiştir.

3.1.3. Peynir altı suyu

Çalışmada kullanılan peynir altı suyu AYDA süt ürünleri fabrikasından (AYDA, Kahramanmaraş, Türkiye) alınarak reaktöre yüklenmiştir. Peynir altı sularının karakteristiği Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Tez çalışması süresince peynir altı suları bekletilmemiş ve çift aşamalı reaktörün pH kontrollü denemeleri haricinde üzerinde işlem yapılmamıştır. Çift aşamalı sistemin pH kontrollü denemelerinde ise peynir altı suyunun pH’sı NaHCO_3 ile 7,2’ de tutulmuştur.

Çizelge 3.1. Peynir altı atık suyunun karakteristiği

Parametre	Birim	Değer	Std. Sapma
pH	-	4,56	$\pm 0,1$
Alkalinite	gr/L CaCO_3	1,76	$\pm 0,05$
TOK	gr/L	14,36	$\pm 3,2$
TN	gr L	1,03	$\pm 0,82$
AKM	gr/L	7,9	$\pm 0,03$
SO_4	gr/L	1,08	$\pm 0,03$
NH_4	mg/L	76,9	$\pm 0,03$
NO_3	mg/L	20	$\pm 0,03$
NO_2	mg/L	30,4	$\pm 0,02$
PO_4	mg/L	47,2	$\pm 0,04$

3.1.4. BMP Düzenegi

Tek aşamalı reaktör sistemi ve çift aşamalı reaktör sistemi çalıştırılırken, biyogaz miktarını ölçmek için sistemler ile paralel olarak biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) testleri yürütülmüştür. BMP testleri 500 ml hacme sahip sızdırmaz kapaklı şişelerde gerçekleştirilmiştir. BMP düzenegini tek ve çift aşamalı sistemler ile birebir aynı koşullar altında çalıştırılmış, tek aşamalı reaktör sisteminde reaktörün kendisini, çift aşamalı reaktör sisteminde ise metan üretim reaktörünü simüle edecek şekilde tasarlanmıştır. Şekil 3.4.’de BMP sisteminin fotoğrafı sunulmuştur. Sistem su taşıma mekanizmasına bağlanarak üretilen biyogazın miktarı taşınan suyun miktarından hesaplanmıştır.



Şekil 3.4. BMP düzeneği

3.2. Metot

Arıtılabilirlik çalışmaları süresince hem peynir altı atık suyunun karakterizasyonunu belirlemek hem de reaktör verimlerini değerlendirmek ve karşılaştırmak amacıyla çeşitli analizler yapılmıştır.

3.2.1. Toplam Organik Karbon (TOK) ve Toplam Azot (TN) Analizi

Reaktörlerin belirli zaman aralıklarında alınan numunelerdeki TOK konsantrasyonu, (Teledyne Tekmar, Ohio, ABD) Torch marka TOK ölçüm cihazı ile belirlenmiştir. TOK analizi peynir altı atık suyunun toplam çözünmüş organik madde içeriğini öğrenmek ve günlük yapılacak ölçümlerle reaktörlerin organik madde giderim verimini gözlemek açısından önemlidir. Elde edilen veriler biyogaz üretim verileri ile karşılaştırılmış ve organik maddenin metana dönüşüm miktarı hesaplanmıştır.

Anaerobik reaktörlerdeki azot miktarı, TN ölçüm prosedürü TOK ölçümü ile aynıdır. Cihaz TOK bacasından çıkan gaz numuneleri TN kısmına göndermektedir. Bu sebepten dolayı TOK ölçümü yapılan numunelerde aynı zamanda TN ölçümü de yapılmıştır.

3.2.2 Uçucu Yağ Asitleri Analizi (VFA)

Uçucu yağ asitleri, Dionex 3000 UHPLC⁺ model (Thermo Fisher Scientific, Kaliforniya, A.B.D.) yüksek performanslı sıvı kromatografi cihazında Acclaim OA (Thermo-Fisher Scientific, Kaliforniya, A.B.D.) kolonu ile ölçülmüştür. Cihazın akış hızı olarak 0,6 ml/dak,

sıvı faz olarak metansülfanik asit ve numune okuma süresi olarak 18 dakika seçilmiştir. Asetik asit, bütrik asit, propiyonik asit standartları (Merck, Düsseldorf, Almanya) ile kalibrasyon yapılmıştır.

3.2.3. Fosfat, Sülfat, Nitrit, Nitrat (Anyon) Analizleri

Ölçümler ICS-3000 model İyon Kromatografi Cihazında (Thermo Fisher Scientific, Kaliforniya, A.B.D.) gerçekleştirilmiştir. Cihaz, ASRS-300 (4mm) supresör, iletkenlik detektörü, IonPac® AG9-HC (4X50mm) guard ve AS9HC (4x250mm) analitik kolon ile donanımlıdır. Analizlerde kullanılan elüent (8mM Na₂CO₃, 1,5mM NaOH) cihazdan 1mL/dk debide geçirilmiştir. Cihaz için kullanılan yöntem ile tek enjeksiyonda tüm anyonlar ölçülebilmektedir. Sertifikalı kalibrasyon çözeltileri ile hazırlanan kalibrasyon eğrileri kullanılarak numunedeki anyonların konsantrasyonları ölçülmüştür (mg/L).

3.2.4. Askıda katı madde (AKM) analizi

Giriş atık suyundaki toplam katı madde içeriği, Standart Metot, 2540 B'de (APHA, 1998) yer alan analiz yöntem talimatına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Bu metoda göre; ilk olarak, iyi karıştırılmış numune belirli bir ağırlığı olan tabaklarda sabit bir ağırlığa gelinceye kadar buharlaştırılır. Buharlaştırma sıcaklığı ise 103 ile 105 °C arasında değişmektedir. İşlem sonunda boş tabağa göre elde edilen ağırlık artışı toplam katıları ifade eder.

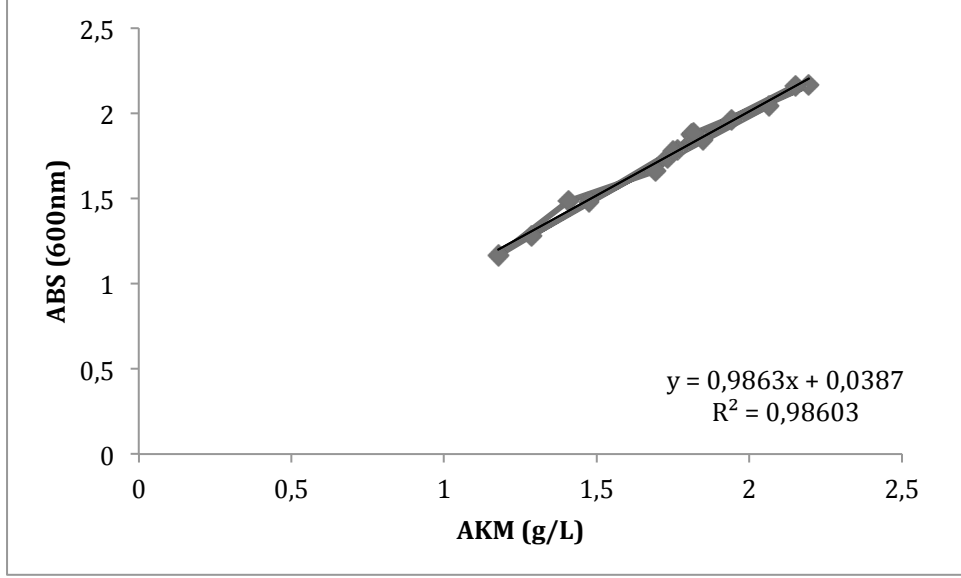
$$\text{Toplam katı} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{(A-B) \times 100}{\text{Örnek Hacmi (ml)}} \quad (3.1)$$

Bu denklemde; A= Tabağın ağırlığı mg + Katıların ağırlığı mg,

B=Tabağın Ağırlığı mg 'nı ifade eder.

3.2.5 Mikroorganizma (MLSS) ölçümü

Reaktörde mikroorganizmaların adaptasyon sürecinde büyümeleri sağlanırken günlük numuneler alınarak alışma süreci gözlemlenmiştir. Aynı zamanda alınan numunelerde eş zamanlı AKM ve MLSS ölçümleri yapılarak Şekil 3.5.'te gösterilen korelasyon elde edilmiştir.



Şekil 3.5. AKM ile ABS600nm arasındaki korelasyon

Reaktörden alınan numunelerdeki mikroorganizma ölçümü gerekli seyreltmeler yapılarak 600 nm dalga boyundaki absorbansın ölçülmesiyle belirlenmiştir. MLSS konsantrasyonu miktarı bilinen mikroorganizmaların askıda katı madde ölçümü (g/L) ve 600 nm'deki ABS ölçümleri ile oluşturulan Şekil 3.5.'te gösterilen kalibrasyon eğrisinin eğim katsayısı (0,986) kullanılarak hesaplanmıştır (3.2).

$$MLSS (mg/L) = (X - Y) * 1000/0,986 \quad (3.2)$$

X= Numunenin santrifüj edilmeden ölçülen ABS değeri (600 nm)

Y=numunenin santrifüj edildikten sonra ölçülen ABS değeri (600 nm)

3.2.6. Alkalinite

Alkanite titrasyon metodu yardımı ile ölçülmüştür. Alkalinite, indikatör veya elektrot yardımıyla standart bir asit solüsyonu ile belirlenen bir pH dönüşüm noktasına veya noktalarına kadar titrasyon yapılması prensibine dayanmaktadır.

Alkalinite ölçümü; 15-25 ml örnek çamurun, 10 ml saf su ile karıştırılarak 0,1 N sülfürik asitle titre edilmesiyle yapılmıştır. Titrasyon pH 4.5'e gelinceye kadar devam ettirilmiştir. Alkalinite aşağıda verilen denklem ile hesaplanmıştır (3.3).

$$Alkalinite(mg CaCO_3/L) = (A_x N_x 50000) / \text{ml örnek} \quad (3.3)$$

Burada, A = ml, kullanılan standart asidi,

N = ml, kullanılan standart asidi, ifade eder.

3.2.7. Biyogaz

Peynir altı suyu fermantasyonu sonucu oluşan biyogazın bileşimi verim açısından çok önemlidir. Anaerobik parçalanma sonucunda oluşan biyogazdaki CH₄ yüzdesi, taşınabilir X-3116 (Cosmos, Osaka, Japonya) model taşınabilir gaz ölçüm cihazı ile belirlenmiştir. Günlük üretilen biyogaz miktarı ise BMP sistemi ile belirlenmiştir.

3.2.8. pH Tayini

Peynir altı suyundaki pH ölçümü pH metre ile yapılmıştır. Bu işlem ile peynir altı suyunun pH karakteristiği ve reaktörlerdeki pH değişimi gözlenmiştir. Anaerobik proseslerde; mikroorganizmalar için optimum çevre koşullarını ve reaksiyon hızının kontrolünü sağlamak amacıyla pH değişimlerinin kontrol edilmesi gerekmektedir. pH hidroliz ve metan üretim safhaları için en önemli parametrelerden biridir. Teorik olarak pH seviyesindeki düşüş reaktör ortamında uçucu yağ asitlerinin oluştuğunun bir göstergesidir. Bu aşama metan üretim verimini olumsuz etkileyecektir. Çünkü metan üreten bakteriler pH değişimlerine karşı hassastırlar. Bu sebepten dolayı pH' nın izlenmesi ve kontrol edilmesi metan üretimi için çok önemli bir parametredir.

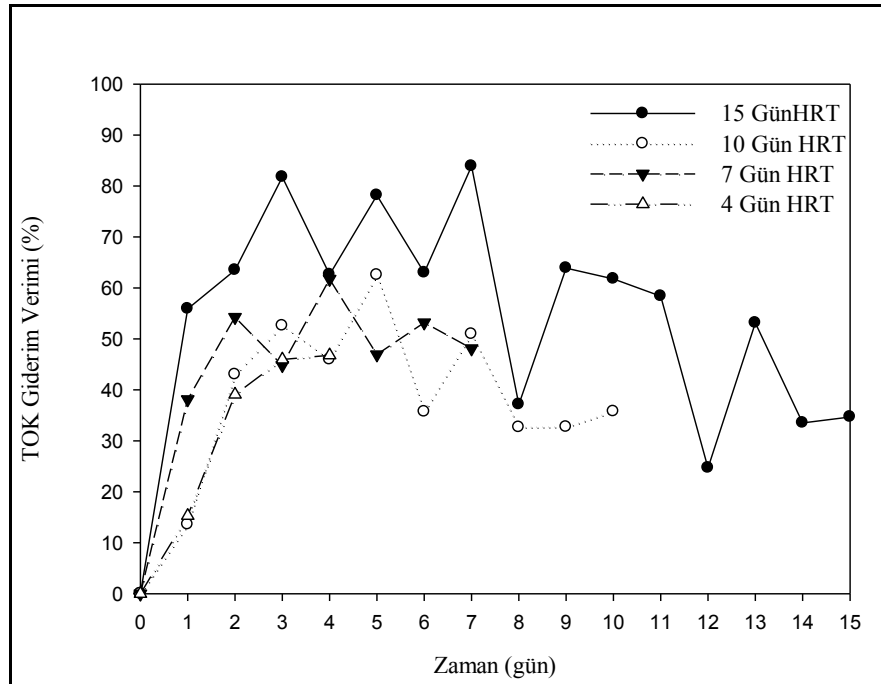
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Tek Aşamalı Reaktör Bulguları

Çalışmanın ilk aşamasında tek aşamalı pilot ölçekli reaktör kullanılarak HRT'nin biyogaz üretim verimine olan etkileri araştırılmıştır. Bu amaç doğrultusunda tek aşamalı reaktör sırasıyla 15, 10, 7 ve 4 günlük HRT'lerde çalıştırılmıştır. Reaktör kararlı koşullara ulaştıktan sonra veriler toplanmıştır. Veriler 3 tekrarlı olarak toplanmış ve grafiklerde yer alan sayısal değerler verilerin ortalaması olarak verilmiştir.

4.1.1. TOK Verileri

Tek aşamalı reaktördeki toplam organik karbonun arıtımını gözlemek için tüm işletme koşullarında günlük olarak TOK parametresi ölçülmüştür. Şekil 4.1.'de tek aşamalı pilot ölçekli reaktörün değişen HRT'lerde TOK giderim verimleri verilmiştir.



Şekil 4.1. Tek aşamalı biyogaz reaktöründe değişen HRT'lerde TOK giderim verimleri

Şekil 4.1.'de görüldüğü üzere en yüksek TOK giderim verimi 15 HRT'nin kullanıldığı işletme koşullarında elde edilmiştir. HRT süreleri uzadıkça giderim veriminin arttığı fakat mikroorganizmaların endojen faza geçmesine neden olan koşulların oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu durum TOK miktarında artış olarak gözlenmiştir.

15 günlük HRT'nin kullanıldığı işletme koşullarında düşük proses stabilitesi gözlenmiştir. Giderimin en fazla olduğu 7. günden sonra reaktörün içerisinde TOK artışı gözlenmiştir.

Bu artışın, bakterilerin giderebilecekleri organik madde miktarını giderdikten sonra endojen faza geçerek birbirlerini tüketmelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Benzer durum 10 günlük HRT'nin 6. gününden sonra ve 7 HRT'nin 4. gününden sonra görülmüştür.

15 günlük HRT'de reaktöre giren atık suyun TOK değerleri ortalama olarak 15,67 g/L'dir. En yüksek giderim veriminin gözlemlendiği 15 günlük HRT'nin 7. gününde çıkış suyunun değeri 2,5 g/L'ye kadar düşmüştür ve yaklaşık %84 TOK giderim verimi gözlemlenmiştir. Fakat 15 günlük HRT'nin 13. gününde giderim verimi %24'e kadar düşmüştür. 15 günlük HRT ile çalıştırılan pilot ölçekli reaktörün performansı değerlendirildikten sonrasında 10 günlük HRT denenmiştir. 10 günlük HRT'de giriş atıksuyunun yaklaşık TOK değerleri ortalama 12,68 g/L'dir. Giderim veriminin en yüksek olduğu 5. günde çıkış TOK değeri 4,76 g/L olarak elde edilmiştir ve yaklaşık olarak % 63 TOK giderim verimi gözlemlenmiştir. 5. günden hemen sonra 6. günde en düşük giderim verimi %35 olarak gözlemlenmiştir. Bu veriler sonucunda HRT 7 gün olacak şekilde değiştirilmiştir. 7 günlük HRT çalışmasında giriş atıksuyu değeri ortalama olarak 14,37 g/L'dir. En yüksek TOK giderim verimi ise 4. günde %61,7 olarak elde edilmiştir. Önceki HRT denemelerinde de görüldüğü gibi 7 günlük HRT'de de en yüksek giderim veriminin olduğu günden sonra giderim verimi düşmeye başlamış ve reaktörün içerisinde organik karbon birikimi gözlemlenmiştir. Bu verilerin sonucunda reaktör 4 günlük HRT ile çalıştırılmaya başlanmıştır. Diğer HRT denemelerinin aksine 4 günlük HRT'de sistem stabilitesi bozulmamıştır. 4 günlük HRT'de giriş atıksuyunun ortalama değeri 14,70 g/L'dir. En yüksek giderim veriminin olduğu 4. günde %46 giderim verimi ile deşarj suyu 7,94 g/L TOK değerine sahiptir.

Reaktörün optimum çalışma koşulları için TOK önemli bir parametre olmasına rağmen tek başına yeterli değildir. Anaerobik arıtımda oluşan biyogaz miktarı ve biyogazın içerdiği metan oranında reaktörün optimum çalışma koşullarını belirlemek açısından önemlidir.

Ghaly ve Ramkumar (1999), yaptıkları çalışmada peynir altı suyunun arıtımında 150 L hacminde pilot ölçekli çift aşamalı reaktör kullanmışlardır. Reaktörün HRT'si 15 gün sıcaklığı ise 35 °C'dir. Bu deneysel ekipman ile toplam organik madde giderim verimini en yüksek % 32,4 olarak bildirmişlerdir. Bu çalışmanın 15 günlük HRT kısmında bulunan en yüksek giderim verimi %84'tür.

Saddoud ve ark. (2007), çift aşamalı tam karışımli reaktörler ve membran sistemi ile yaptıkları çalışmada metanojen reaktörün hacmini 15 L olarak çalıştırmışlardır. Mezofilik

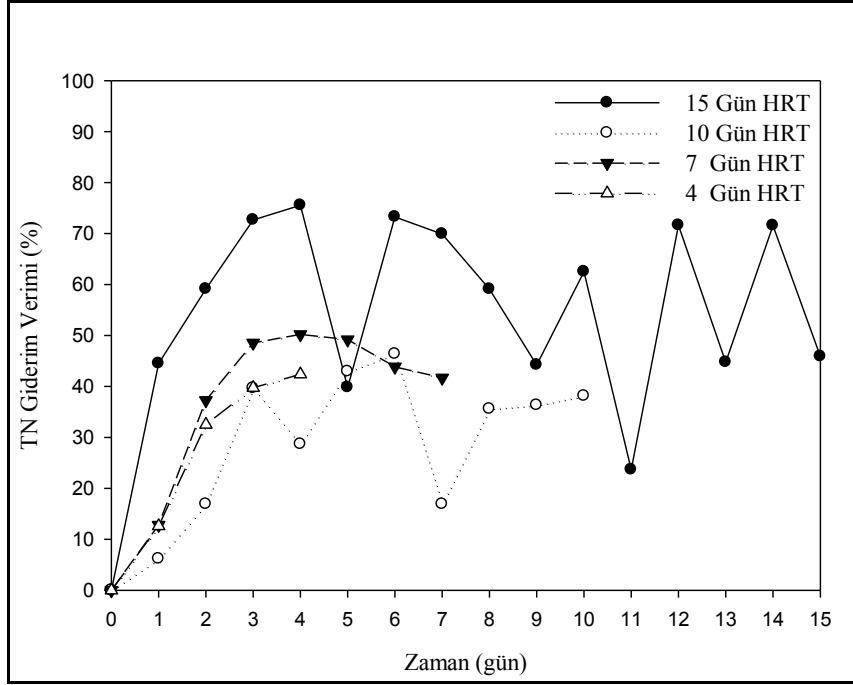
sıcaklık sınırlarında peynir altı atık suyu kullanılarak 4 gün HRT’de membran sistemi olmadan toplam organik madde giderim verimini %79 olarak tespit etmişlerdir. Membran sistemi ile beraber yaptıkları çalışma %98’lere varan organik madde giderimi gözlemişlerdir. Bu durum membranda organik madde gideriminin devam etmesi ile açıklanabilir. Membran sistemi olmadan gözlenen giderim verimi değerinin bu çalışmanın 4 günlük HRT değerlerinden çok yüksek olmasının sebebi ise tek aşamalı sistemin giderim veriminin çift aşamalı sisteme göre çok daha düşük olduğunun bir göstergesidir.

Kavacık ve Topaloğlu (2010), tek aşamalı, 20 L hacminde tam karışimli reaktör ile yaptıkları çalışmada optimum olarak 10 gün HRT seçerek sığır gübresi ve peynir altı suyu karışımının arıtımını gözlemişleridir. Çalışmada en yüksek toplam organik madde giderimini %54 olarak gözlemişleridir. Gözlenen değerin düşük olmasının sebebi olarak; peynir altı suyuna ek olarak gübrenin organiklerinin reaktörün organik madde miktarını artırmış olması öne sürülebilir. Bu çalışmada 10 günlük HRT’de bulunan en yüksek giderim veriminin (%63) daha yüksek olmasının sebebi olarak tek tip atık su kullanılmasıdır.

4.2.2. TN Verileri

Tek aşamalı reaktördeki toplam azotun değişimini gözlemek için tüm işletme koşullarında günlük olarak TN parametresi ölçülmüştür. Azot miktarı anaerobik sistemlerin stabilitesi için önemli bir parametredir. Reaktörlerde azotun miktarı arttıkça stabilite bozulmakta, bu azot miktarı 1gr N/L’yi geçtiğinde ise inhibisyon görülmektedir (Hansen, 1998). Şekil 4.2.’de tek aşamalı pilot ölçekli reaktörün değişen HRT’lerde elde edilen TN giderim verimleri verilmiştir.

Şekil 4.2.’de görüldüğü üzere tüm işletme koşullarında azot giderimi görülmüştür. Giriş atık suyu olan peynir altı suyunun içerisindeki ortalama azot miktarı 1,03 g/L’dir (Bkz. Çizelge 3.1.). Şekil 4.2. incelendiğinde değişen HRT’ler boyunca reaktördeki mikroorganizmaların TOK ve TN giderim profilinin benzerliği göze çarpmaktadır. TN ve TOK değerleri için bakterilerin stabilitesini kaybettiği günler 15, 10 ve 7 günlük HRT için benzerlik göstermektedir.



Şekil4.2. Tek aşamalı biyogaz reaktöründe değişen HRT’lerde TN giderim verimleri

HRT’nin 15 gün olduğu çalışmada, atık suyun TN konsantrasyonu 0,746 g/L’dir. Giderim veriminin en yüksek olduğu 4. günde çıkış atık suyu 0,2 g/L seviyesine düşmüştür ve yaklaşık olarak %75 giderim verimi elde edilmiştir. 10 HRT ile yapılan çalışmada ise giriş atık suyunda TN konsantrasyonu 1,102 g/L’dir. En yüksek giderim veriminin gözleendiği 6. günde ise çıkış suyu TN değeri 0,591 g/L seviyesine düşmüştür ve yaklaşık olarak % 46 giderim verimi elde edilmiştir. Çalışmanın 7 günlük HRT ile devam ettiği aşamasında giriş atık suyunda TN değeri 0,789 g/L’dir. %50 giderim verimi ile en yüksek değerin gözleendiği 4. günde çıkış atık suyunun TN değeri 0,393 g/L’dir. 4 günlük HRT ile yapılan çalışmada sürekli olarak artan giderim verimi gözlenmiştir. 4 günlük HRT’nin son gününde elde edilen en yüksek giderim verimi %40’tır. Giriş atık suyunun 1,840 g/L olan TN değeri 1,109 g/L’ye düşmüştür.

Peynir altı suyunun arıtımı ve metan üretimi konusunda yapılan literatür çalışmalarında TN giderim verimi gözlenmesinden daha çok azot miktarının kontrol edilerek inhibisyonun engellenmesi ön plana çıkmaktadır (Hansen, 1998). Sonraki çalışmalarda da inhibisyonun amonyum azotu (NH₄-N) miktarının artmasıyla doğru orantılı olduğu ortaya konmuştur (Gohil ve Nakhla, 2006).

4.2.3. Alkalinite Verileri

Alkalinite, suyun asit nötrale etme kapasitesidir ve sudaki karbonat, bikarbonat ve hidroksil içeriğinden oluşmaktadır. Alkalinite parametresi, suda ve atık suda asit eklenmesi

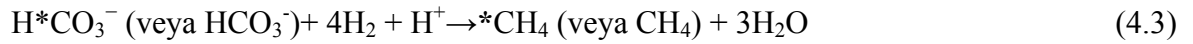
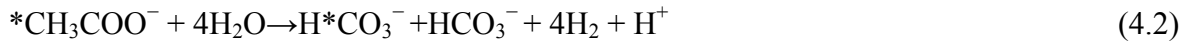
durumunda pH değişimine karşı direnç oluşmasına yardımcı olması nedeniyle önemlidir. Anaerobik sistemlerde özellikle metan bakterilerinin yaşaması için pH aralığı uygun olmalıdır. Anaerobik parçalanmada; hassas olan metan bakterilerinin aktif olabilmesi için en uygun pH aralığı 6-8'dir. Bikarbonat alkalinitesinin 2500–5000 mg/L aralığında olması uçucu asitlerin nötralizasyonunu gerçekleştirerek pH'nın dengede tutulmasını sağlamaktadır. Bu nedenle alkalinite, anaerobik sistemlerde uçucu asit derişiminin artması ve ani pH düşüşlerine karşı güvenliği sağlamak için kullanılan bir parametredir.

Alkalinite parametresinin trendi metan üretiminde hangi yolun kullanıldığını anlamak için önemli bir parametredir. Eğer alkalinite sürekli düşüş halinde ise metan hidrojenotrofik yollardan üretilmektedir. Buna karşılık trend sürekli artış gösteriyorsa metan üretimi asetiklastik yollardan olmaktadır (Sasaki ve ark., 2011). Bu sistem şu şekilde formülize edilebilir:

Asetiklastik üretim:

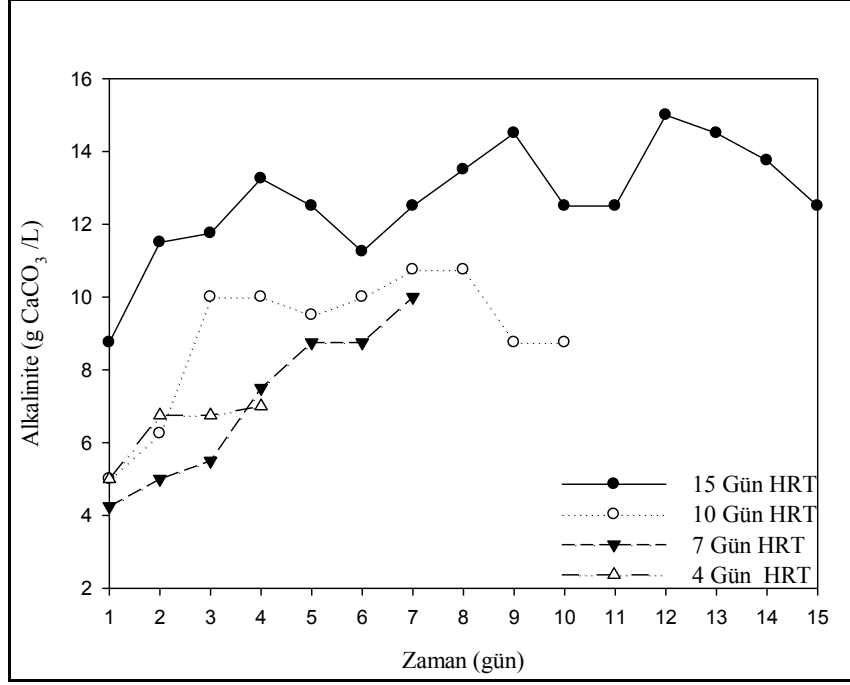


Hidrojenotrofik üretim:



*Asetattaki metil grubundaki karbon

Şekil 4.3.'te tek aşamalı biyogaz üretim sisteminin değişen HRT değerleri boyunca alkalinite ölçüm sonuçları verilmiştir. Tüm işletme koşullarında alkalinite artış gözlenmiştir. Bu durum denklem 4.1 ile karşılaştırıldığında alkalinite artışının asetiklastik metan üretimi ile ilişkili olduğunu göstermektedir. HRT değerlerinden bağımsız olan artışın HRT değerleri azaldıkça düzenli bir hale geldiği gözlenmiştir. Alkalinite artışındaki stabil durumun 4 ve 7 günlük HRT'de, 10 ve 15 günlük HRT'ye göre daha fazla olduğu gözlenmiştir.



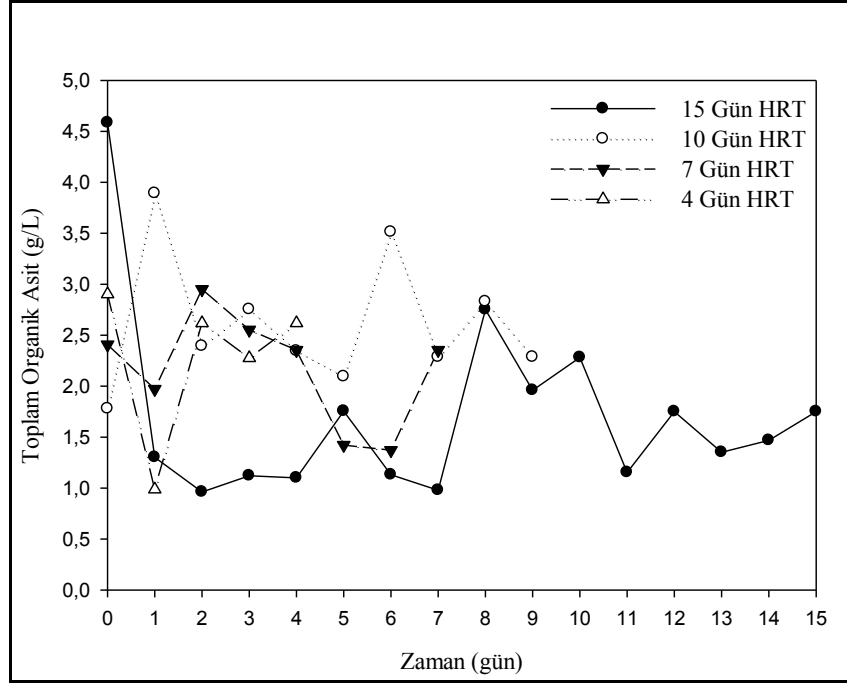
Şekil 4.3 Tek aşamalı biyogaz reaktöründe değişen HRT’lerde ölçülen alkalinite değerleri

4.2.4. Organik Asit Verileri

Anaerobik arıtım sistemlerinde metan üretimi söz konusu olduğunda sistemdeki organik asitlerin tayini şarttır. Bunun sebebi asetiklastik metanojen mikroorganizmaların organik asitleri (asetik asit ve bütrik asit) substrat kaynağı olarak kullanmasıdır (McCarty ve Smith., 1986; Stronach ve ark., 1986; Speece, 1996; Yang ve ark., 2003). Daha önce sunulan verilerde gözlemlenen alkalinite artışı metan üretiminin asetiklastik yoldan yapıldığını göstermektedir. Sistemde asetiklastik metanojenler tarafından substrat olarak kullanılan asetik, bütrik ve propiyonik asitin ölçümü yapılmıştır. Bununla beraber ölçülen asitlerin tamamı toplam organik asit olarak verilmiştir.

Şekil 4.4’te görüldüğü üzere toplam organik asit miktarı 1. gün itibariyle düşmeye başlamıştır. Bu durum 15, 7 ve 4 günlük HRT’de gözlenebilirken 10 günlük HRT’de asit üretimi olmuştur. Genel itibariyle gözlenen proses stabilitesi sorunu toplam organik asitler içinde geçerlidir. Fakat TOK giderim verimleri (Bkz. Şekil 4.1.) göz önüne alındığında hidrolize uğrayıp organik asitlere dönüşmüş organik maddenin giderildiği gözlenmektedir. Aynı zamanda Şekil 4.1. ile Şekil 4.4. beraber incelendiğinde HRT’ler boyunca devam eden artma ve azalmalar organik asit ile ilişkili olduğu gözlemlenmektedir. Çünkü hidroliz ve asit üretimi safhalarında TOK giderimi olmamakla beraber bir dönüşüm olayı söz konusudur. Organik asitlerin azalması ve TOK giderim veriminin artması birbirine bağlı durumlardır ve metanojen mikroorganizmaların organik asitleri kullanması ile ilgilidir.

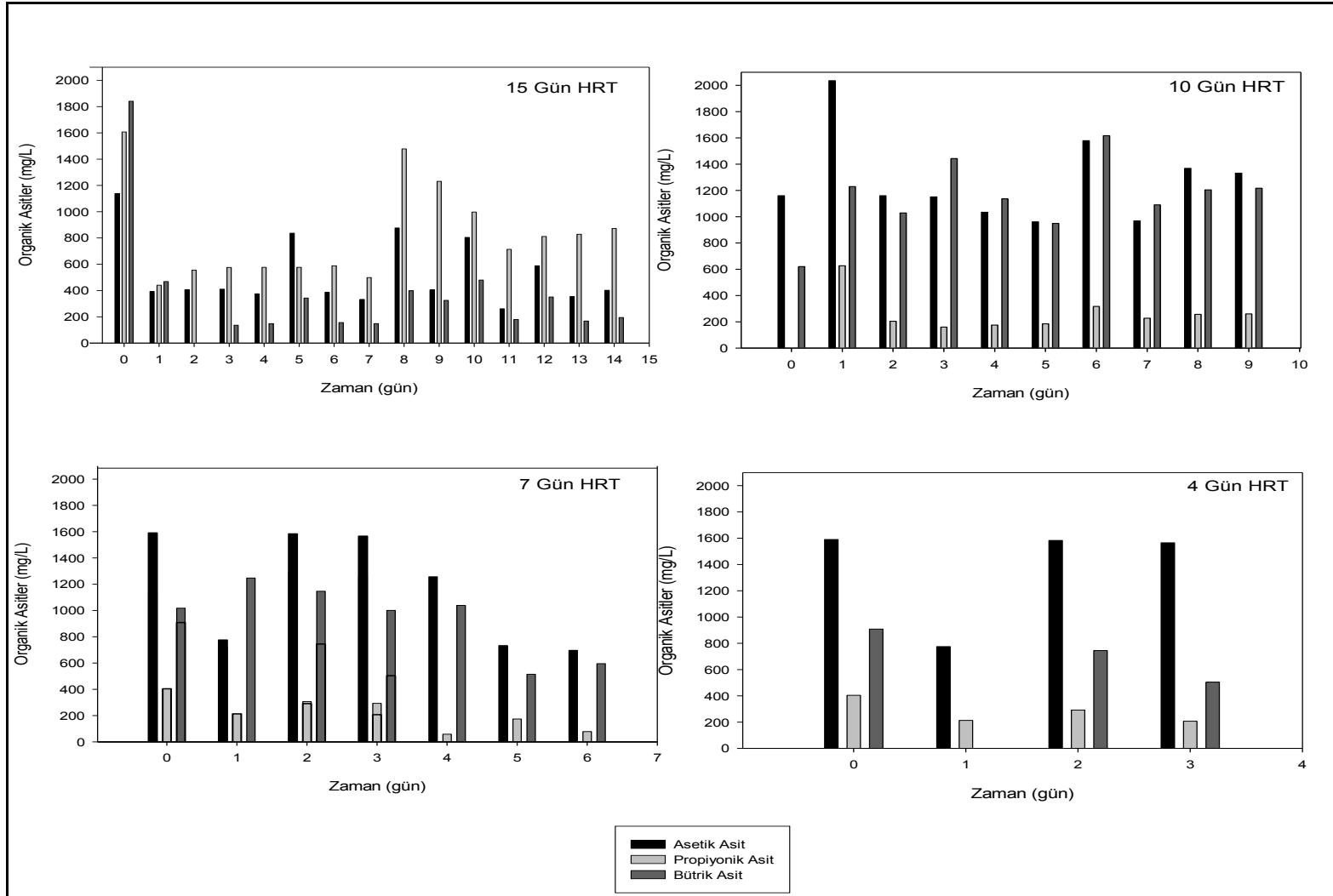
Toplam organik asitlerin değişiminde gözlenen trend TOK giderim verimi ve toplam uçucu organik asit miktarındaki değişim trendi ile benzerlik göstermektedir.



Şekil 4.4. Tek aşamalı biyogaz rektörün dedeğişen HRT'lerde toplam organik asit* miktarları

*=Asetik, bütrik ve propiyonik asit miktarlarının toplamıdır.

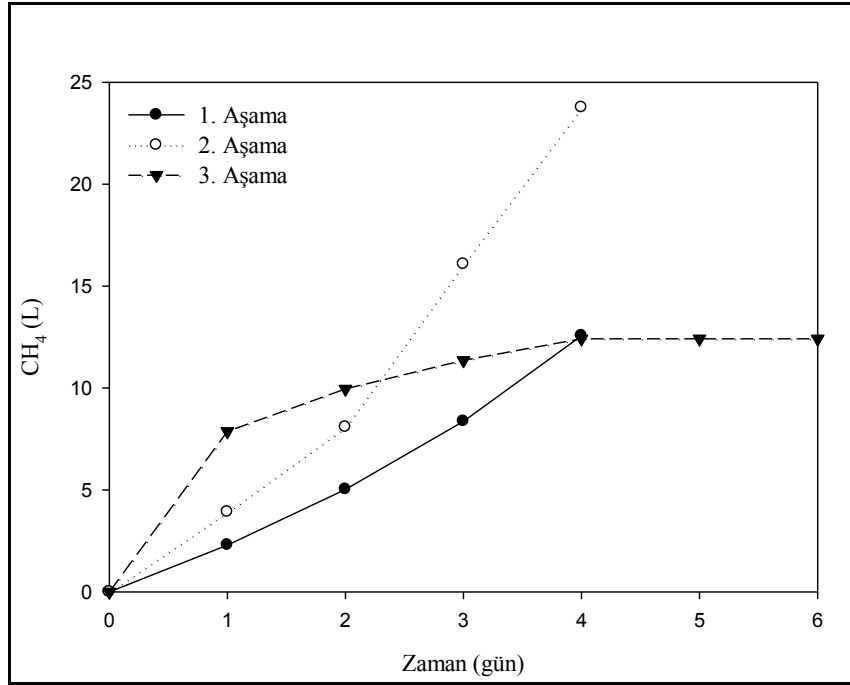
Elde edilen veriler incelendiğindetoplam asitlerin sistem tarafından kullanıldığı günler ile TOK'un giderildiği günlerin benzerlik gösterdiği gözlemlenmektedir. 15 günlük HRT' nin 8. gününde gözlemlenen TOK giderim verimindeki düşüş aynı zaman aralığında organik asit miktarındaki artış ile açıklanabilir. Tüm işletme koşullarında oluşan organik asitler asidojenlerin sistemde mevcudiyetini doğrulamaktadır. Aynı zamanda Şekil 4.5.'te görüldüğü üzere tüm işletme koşullarında asetik asit, bütrik asit ve propiyonik asit oluşumu gözlemlenmiştir. Fakat 15 günlük HRT ile yapılan çalışmada oluşan yüksek propiyonik asit miktarı dikkat çekmektedir. 10 günlük HRT'de TOK gideriminin en az olduğu 6. günde organik asit miktarının en fazla olduğu gözlenmiştir. Bunun haricinde 7 ve 4 günlük HRT'de sistemin organik asitler açısından stabil olduğu gözlenmektedir.



Şekil 4.5. Tek aşamalı biyogaz reaktöründe değişen HRT'lerde asetik, bütrik ve propiyonik asit miktarları

4.2.5. Biyogaz Üretimi

Tek aşamalı reaktördeki biyogaz üretimini gözlemlemek için tüm işletme koşullarında günlük olarak biyogaz miktarı ölçülmüştür. Şekil 4.6.'da kümülatif metan üretimi (L CH₄) Şekil 4.7'de metanın üretilebilirliği (LCH₄/L reaktör/gün) ve Şekil 4.8'de ise metan verimi (L CH₄/g TOK) gösterilmiştir. Çalışmalar süresince (15, 10 ve 7 HRT için) sistemin 6. gününden sonra metan üretimi gözlemlenmemiştir. Bu nedenle grafiklerde 6 günlük veriler sunulmaktadır.

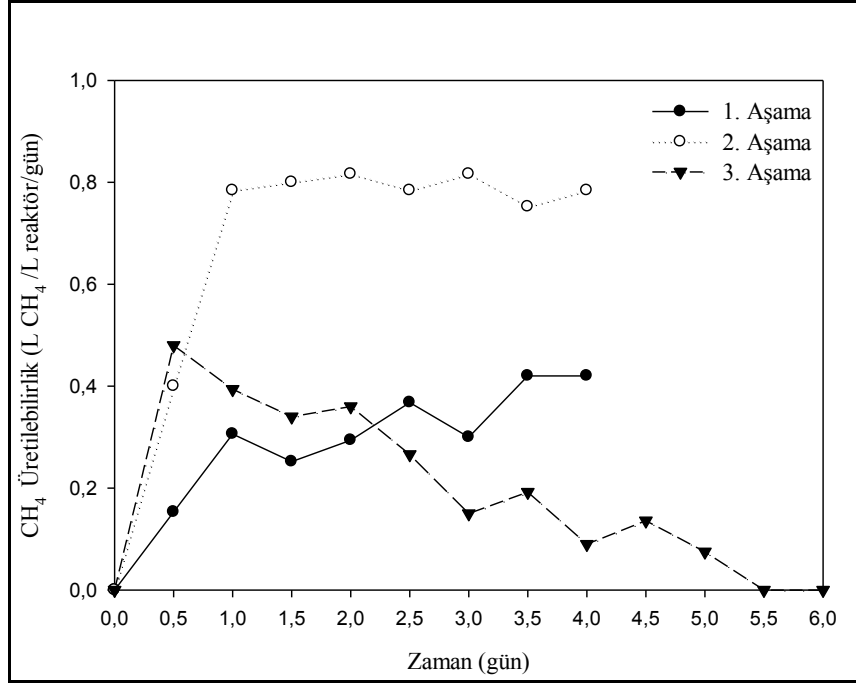


Şekil 4.6. Tek aşamalı biyogaz reaktöründe değişen HRT'ler boyunca kümülatif metan üretimleri

Şekil 4.6.'da görüleceği üzere, en yüksek metan üretimi 10 günlük HRT'de gözlenmiştir. Bu durumun sebebi olarak sistemde organik asitlerin sürekli olarak varlığını koruması gösterilebilir. Diğer işletme koşullarında 40 L'nin üzerinde üretim gözlenmezken 10 günlük HRT'de 80 L'ye yakın metan oluşumu gözlenmiştir. Bu durum tek aşamalı sistemde metan üretimi için en uygun HRT'nin 10 gün olduğunu göstermektedir.

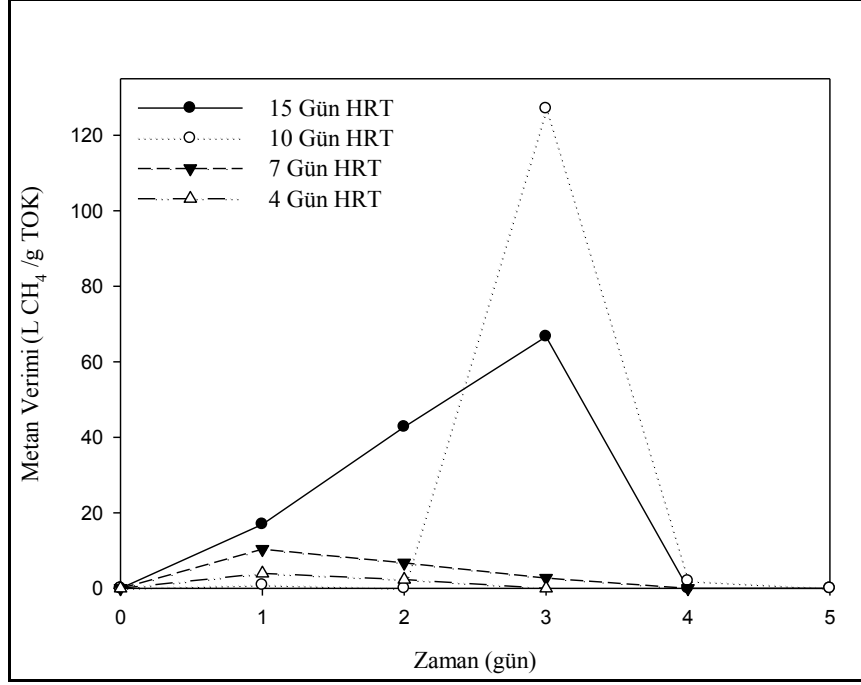
Artan HRT'lerde biyogaz üretiminin artması beklenirken 15 günlük HRT çalışmalarından elde edilen metan miktarı tahmin edilenden daha düşük olmuştur. 15 günlük HRT'ye özgü bir durum olan propiyonik asit miktarının fazla olması, oluşan biyogaz miktarının içeriğindeki metanın düşük olması ile sonuçlanmıştır. Propiyonik asidin sebep olduğu bu durum çeşitli araştırmacılar tarafından da bildirilmiştir (İnanç ve ark., 1996; Fennell ve

Gossett., 1997 ;Wang ve ark., 2006). 15 günlük HRT haricindeki HRT'lerde propiyonik asit miktarı biyogaz içerisindeki metan miktarına etki etmeyecek kadar düşüktür.



Şekil 4.7 Tek aşamalı biyogaz reaktöründe değişen HRT'ler boyunca metan üretilebilirlikleri

Daha önce belirtildiği gibi sistemdeki alkalinite artışı (Şekil 4.3) metan üretiminde substrat olarak organik asitlerin kullanıldığının bir göstergesidir. Organik asit ve alkalinite verileri doğrultusunda biyogaz verileri incelendiğinde; Şekil 4.7. ve Şekil 4.8.'de 10 günlük HRT'nin kullanıldığı işletme koşullarında diğer işletme koşullarından farklı olarak 2. günden sonra biyogaz üretiminin başladığı gözlenmektedir. Bu durum organik asit verileri (Bkz: Şekil 4.5.) ile karşılaştırıldığında 10 günlük HRT'nin 2. gününde organik asit miktarının maksimuma ulaşması ve daha sonra azalması ile biyogaz üretiminin başlamasını ortaya çıkartmaktadır. 15, 7 ve 4 günlük HRT aşamalarında biyogaz üretiminin ilk gün başlaması ve organik asit üretiminin (Bkz: Şekil 4.4 ve Şekil 4.5) yüklemenin ilk anlarında maksimuma ulaşması da 10 günlük HRT'de oluşan bu durumu desteklemektedir.



Şekil 4.8 Tek aşamalı biyogaz reaktöründe değişen HRT'ler boyunca metan verimleri

Tek aşamalı biyogaz reaktöründe, metan verimleri giderilen TOK (g) miktarı başına oluşan metan hacmi (L) olarak hesaplanmıştır.

Metan veriminin en yüksek değeri 10günlük HRT'de 126 L CH₄/g TOK olarak elde edilmiştir. 15günlük HRT'de ise 66 L CH₄/g TOK olarak elde edilmiştir.

Metan üretilebilirliği, kümülatif metan üretimi ve metan verimi verileri göz önüne alındığında tek aşamalı sistemlerde biyogaz üretimi için en uygun HRT'nin 10 günlük HRT olduğu gözlenmektedir.

Yang ve ark. (2003) yaptıkları çalışmada tek aşamalı reaktör sisteminde 10 gün HRT'de metan üretilebilirliğini 0,33 L CH₄/L reaktör /gün, 7,5 gün HRT'de ise 0,42 L CH₄/L reaktör /gün olarak bildirmişler ve 4,5 gün HRT'de ise hiçbir veri elde edememişlerdir. Bu çalışmada ise 10, 7 ve 4 günlük HRT'lerde sırasıyla 0,56, 0,17 ve 0,07 şeklindedir.

Gannoun ve ark. (2008) ham peynir altı suyu ile yaptıkları çalışmada ön arıtım olarak *L. paracasei* ile asidifikasyon gerçekleştirip, devamında yukarı akışlı anaerobik filtre kullanmışlardır. 2 gün HRT'de 280 L CH₄/kg KOİ metan verimi elde etmişlerdir. Yüksek metan veriminin sebebi ise reaktöre atık suyun girişinden önce %50 ile %60 arasında KOİ gideriminin olmasıdır. Daha sonra soda külü ile dengelenen pH ile beraber sisteme verilen atık suda reaktörün KOİ giderim verimi %90'a ulaşmıştır.

Comino ve ark. 2009'da yaptıkları çalışmada, mezofilik sıcaklıkta sığır gübresi ve peynir altı suyu karışımından biyogaz üretimini kesikli pilot ölçekli (128 L) anaerobik reaktörde araştırmışlardır. Çalışma üç aşama halinde gerçekleşmiş (kesikli, beslemeli-kesikli ve tekrar kesikli) ve sırasıyla 57, 86,6 ve 67 L CH₄/kg VS (uçucu katı) metan verimi elde etmişlerdir. Bu çalışmada da yaklaşık hacimde ve aynı sıcaklıkta ham peynir altı suyu ile araştırmalar yapılmış ve 126 L CH₄/g TOK metan verimi elde edilmiştir.

4.3. Çift Aşamalı Reaktör Bulguları

Çift aşamalı sistemde asidojen ve metanojen sistemler ayrı olarak çalıştırılmıştır. Çift aşamalı sisteme ait bazı işletme koşulları Çizelge 4.1.'de verilmektedir.

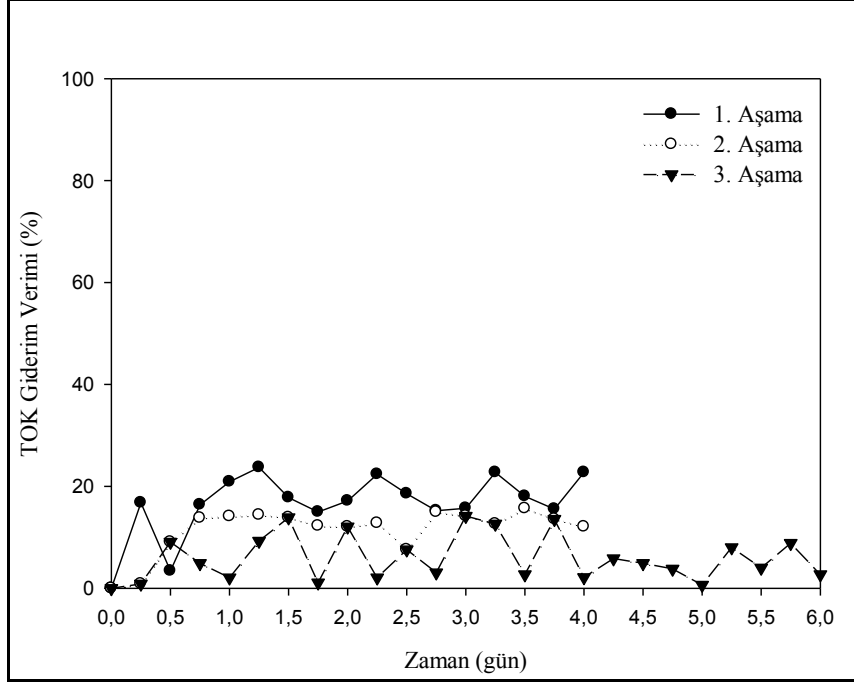
Çizelge 4.1. Çift aşamalı sisteme ait işletme parametreleri

	Asit Reaktörü	Metan Reaktörü
1. Aşama	pH: Kontrolsüz HRT: 1 gün Sıcaklık :25 °C	pH 7,2 HRT: 4 gün Sıcaklık :35°C
2. Aşama	pH: 7,2 HRT: 1 gün Sıcaklık :25 °C	pH 7,2 HRT: 4 gün Sıcaklık :35°C
3. Aşama	pH: 7,2 HRT: 1 gün Sıcaklık :25 °C	pH 7,2 HRT: 6 gün Sıcaklık :35°C

Asidojen safhanın pH' sı kontrol edilmeden 4 günlük HRT ile çalıştırılmış, daha sonra pH kontrollü olarak 4 ve 6 günlük HRT ile çalıştırılmıştır. Bütün HRT denemelerinde asidojen reaktör 1 günlük HRT ile çalıştırılmıştır. Bunun sebebi ise; asidojen reaktörün HRT'si artırılmaya veya azaltılmaya çalışıldığında metan üretimi durmuştur. pH kontrollü veya kontrolsüz ifadesi ise asidojen reaktör için geçerlidir.

4.3.1. TOK verileri

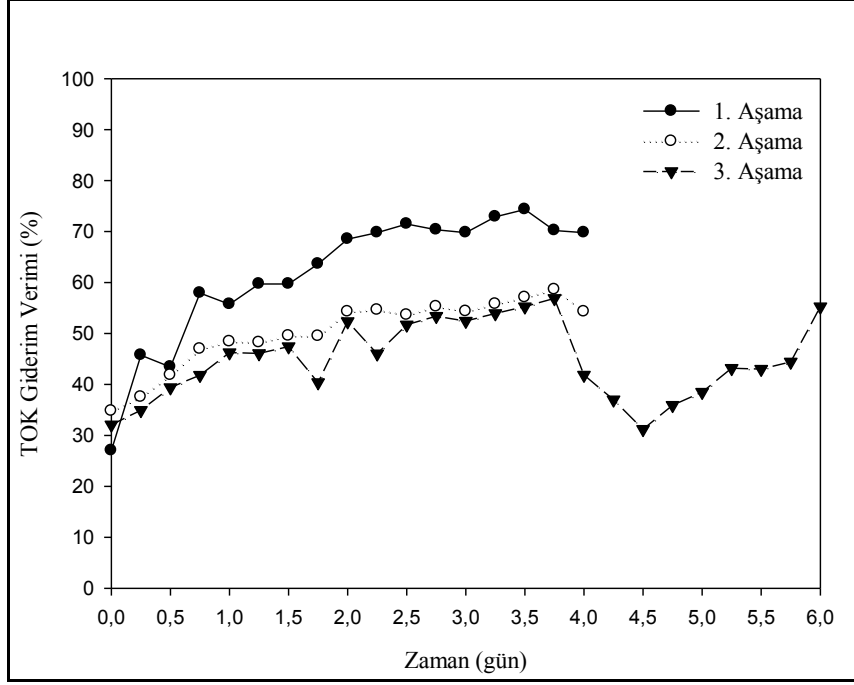
Çift aşamalı sistem boyunca reaktör stabil duruma geldikten sonra asidojen ve metanojen reaktörlerinden 6 saatte bir numune alınmıştır. Şekil 4.9.'da asidojen reaktör için, Şekil 4.10.'da metanojen reaktör için değişen HRT'ler boyunca TOK giderim verimleri gösterilmiştir.



Şekil 4.9. Asidojen reaktörün TOK giderim verimleri

Şekil 4.9. incelendiğinde asidojen reaktörde değişen HRT'ler boyunca TOK giderim veriminin %22,5'un üzerine çıkmadığı görülmüştür. En çok giderim verimi 1. aşamada gözlemlenirken, 2. ve 3. aşamada ise giderim verimi en çok %15 civarındadır. TOK gideriminin düşük olması asidojen safhada organik maddenin tüketiminden daha çok, organik maddenin dönüşümünden kaynaklanmaktadır (Siso, 1996). Bunun dışında pH kontrollü iki HRT denemesinde de birbirine yakın giderim verimleri gözlenmiştir. pH' nın kontrol edilmesi sistem üzerinde olumlu etki yaparak sistemi daha stabil bir duruma getirmiştir.

Şekil 4.10.'da çift aşamalı reaktörün metanojen safhasında değişen HRT'ler boyunca TOK giderim verimi verilmiştir. 1. aşamada kullanılan atık suyun giriş TOK değeri (12,267 g/L), 2. ve 3. aşamadan (14,35 g/L) daha düşüktür. Aynı zamanda bu denemenin asit üretim safhasında TOK giderimi olmuştur. Bu da metan reaktörünü giren atık suyun TOK açısından düşük olmasını sağlamıştır. pH kontrollü HRT çalışmalarında 96. saate kadar stabil bir giderim verimi görülmüştür. 3. aşamada, 4. günden (96. saat) sonra giderim veriminin düşerek stabilitenin bozulduğu gözlemlenmiştir. TOK giderim verimi açısından çift aşamalı reaktörde en stabil sonuç 2. aşamadan alınmıştır.



Şekil 4.10.Metanojen reaktörün TOK giderim verimleri

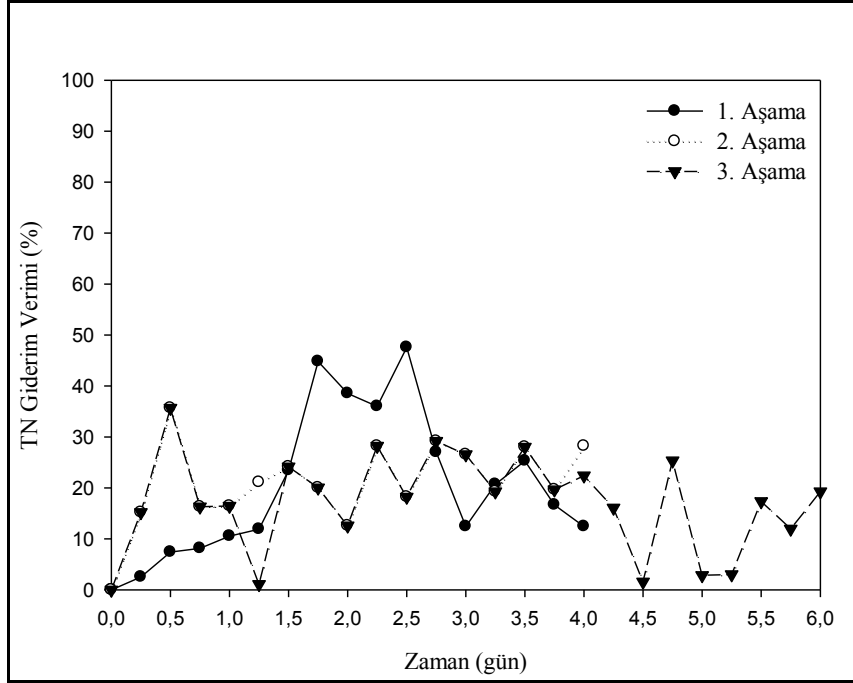
Çift aşamalı sistemin TOK giderim verimleri tek aşamalı reaktördeki TOK giderim verimleri (Bkz: Şekil 4.1.) ile kıyaslandığında çok daha yüksek giderim verimleri gözlenmiştir. Ayrıca çift aşamalı sistemin metanojen safhasında tek aşamalı reaktöre göre çok daha stabil bir giderim verimi trendi gözlenmiştir.

Erdirençelebi 2010' da peynir altı suyu arıtımını çift aşamalı UASBR'de (Yukarı akışlı anaerobik yatak reaktörü) yaptığı çalışmada organik yükleme hızını 2.8 ile 7 g KOİ/L.günt utarak %71'e yakın KOİ giderim verimi gözlemlemiştir. Bu çalışmada da %75'e yakın organik madde giderim verimi gözlenmiştir. Fakat gözlenen verim pH kontrolsüz asidojen reaktörün çalıştırıldığı 4 günlük HRT' de gözlenmiştir. Daha stabil olan pH kontrollü 4 günlük HRT' de ise verim %60 civarındadır.

Cota-Navarro ve ark. 2011' de 3L hacminde tam karışımli anaerobik reaktörde yaptıkları çalışmada peynir altı suyu tozunun arıtımını incelemiştir. Sentetik olarak hazırlanan atık su pH kontrollü olarak 6 saatte bir sisteme verilmiştir. Bunun sonucunda %90'a varan organik madde giderimi gözlemişlerdir. Verilen atık suyun organik madde içeriği sadece laktozdan oluşmaktadır ve gerçek atık suda bulunan diğer organikleri içermemektedir. Bu çalışmada ise gerçek atık su kullanılarak pH kontrollü 4 günlük HRT' de %60' a varan organik madde giderimi gözlenmiştir.

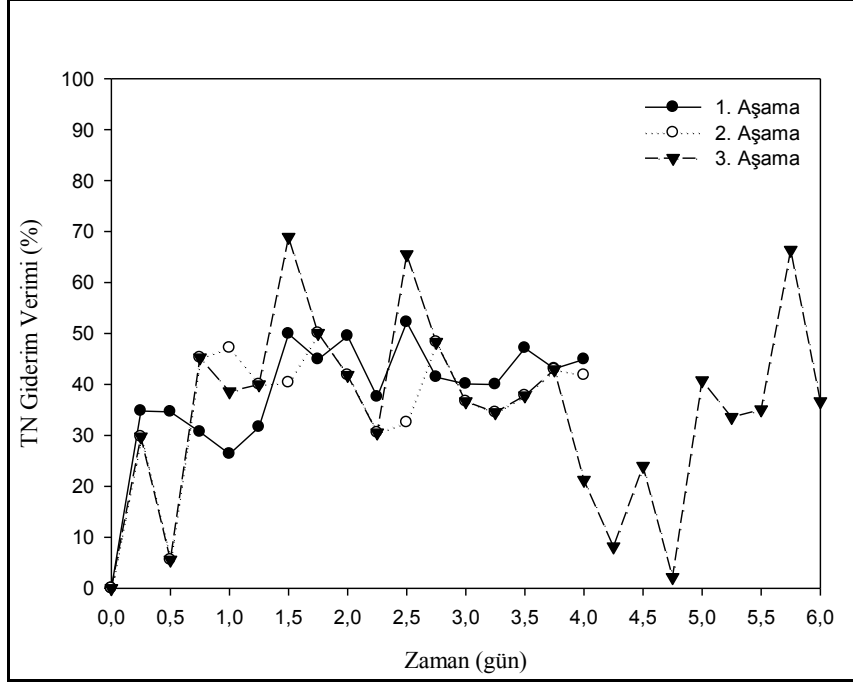
4.3.2. TN Verileri

Çift aşamalı sistemde TOK verileri ile beraber TN verileri de ölçülmüştür. Değişen HRT çalışmaları boyunca ölçülen TN verileri asidojen reaktör için Şekil 4.11.'de, metanojen reaktör için Şekil 4.12.'de gösterilmiştir. Başlık 4.2.2.'de belirtildiği üzere anaerobik reaktörlerde stabilitenin bozulmaması için azot miktarının $1g\ N\ (azot)/L'$ yi geçmemesi gerekmektedir.



Şekil 4.11. Asidojen reaktörde TN giderim verimleri

Şekil 4.11.'de TOK verilerine (Bkz: Şekil 4.9.) benzer şekilde 1. aşamada en yüksek TN giderim verimi gözlenmiştir. Bunun sebebi daha önce başlık 4.3.1.' de açıklanmıştır. Giren atık suyun TN değeri 1. aşamada ($0,54g/L$) 2. aşama ve 3. aşamaya göre ($0,72g/L$) daha düşüktür. Bu durum yüksek verime sebep olurken stabiliteyi de düşürmektedir. 2. ve 3. aşamada en çok %30' a varan giderim verimi gözlenmiştir. Çift aşamalı reaktörlerin asidojen safhasında giderimden daha çok dönüşüm olmaktadır (Siso, 1996). Bu sebepten ötürü pH kontrollü çalışmalar çok daha verimlidir.



Şekil 4.12.Metanojen reaktörde TN giderim verimleri

Çift aşamalı biyogaz reaktörünün metanojen safhasının 3. aşamasında %70'e varan azot giderimi gerçekleştiği gözlenmiştir. 3. aşamanın TOK verilerinde gözlenen stabilite bozulması TN verilerinde de gözlemlenmiştir. Stabil giderim gözlenen 1. ve 2. aşama (pH kontrollü ve pH kontrolsüz) %50'ye varan giderim verimleri göstermiştir. Bütün çalışmalarda azot birikimi gözlenmediği için sistem inhibisyonu söz konusu olmamıştır.

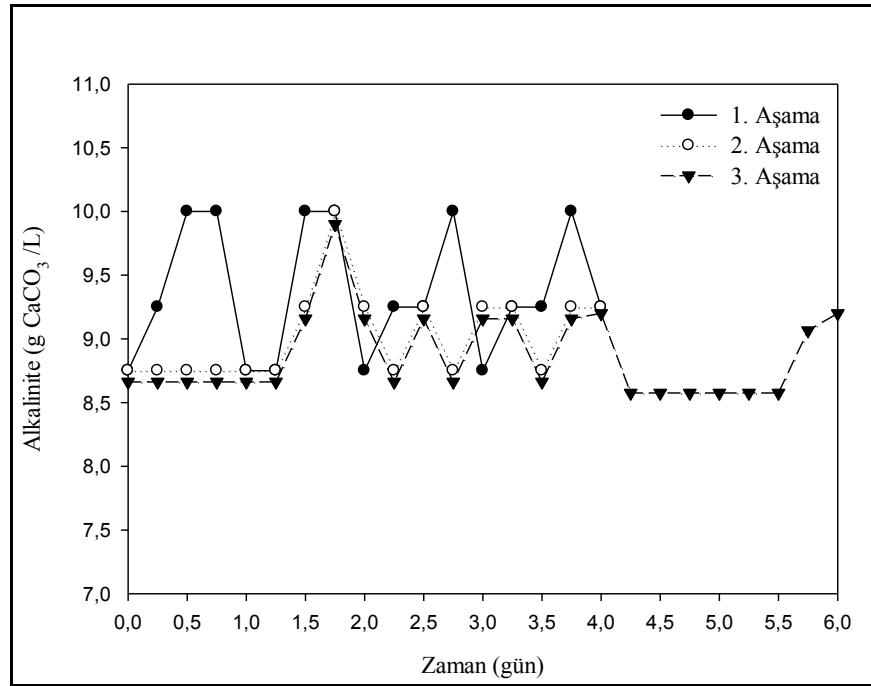
Tek aşamalı sistem (Şekil 4.2.) ile karşılaştırıldığında çift aşamalı sistemde daha yüksek TN giderim verimleri gözlemlenmiştir. Tek aşamalı sistemin stabil kabul edilebilecek 4 ve 10 günlük HRT denemeleri göz önüne alındığında çift aşamalı sistemin stabil kabul edilebilecek 2. aşaması TN giderim verimleri açısından neredeyse eşit gözükmektedir. Tek aşamalı reaktörün stabil olmayan 15 günlük HRT çalışması ile çift aşamalı reaktörün stabil olmayan 3. aşamasının metanojen reaktörü birbirine yakın maksimum değerler göstermiştir. Farkı oluşturan durum ise çift aşamalı sistemde metanojen reaktörün giriş atık suyu asidojen reaktörün çıkış atık suyudur. Örnek olarak çift aşamanın 3. aşamasının asidojen safhasının 36. saatinde giriş atık suyunun değeri yaklaşık olarak 1 g/L'dir. Burada %25 giderim verimi ile metanojen reaktöre 0,75 g/L olarak giriş yapacak burada da %75 giderim verimiyle 0,18 g/L olarak sistemden çıkacaktır. Tek aşamalı sistemin 15 günlük HRT çalışmasının maksimum TN giderim verimi gösterdiği 4. günde yaklaşık %75 giderim verimi gözlemlenmiştir. Burada 0,746 g/L ile giriş yapan atık su 0,18 g/L olarak

çıkıştır. Değerler eşitmiş gibi görünmesine karşın çift aşamalı reaktörde daha yüksek miktarda TN içeren atık su %82 oranında arıtılmıştır.

Liu Zhan-Guang ve ark. 2012’de yaptıkları çalışmada tavuk gübresinin arıtımında azot inhibisyonunu gözlemlemişlerdir. Anaerobik sürekli akışlı tam karışimli sistemde 12,3 L hacimde mezofilik sıcaklıkta yürüttükleri çalışmada %70 ila %80 arası organik madde giderimi gözlemlemişlerdir. Reaktördeki azot miktarı 1,25 g/L’yi geçtiğinde sistemin inhibisyona uğradığını doğrulamışlardır.

4.3.3. Alkalinite Verileri

Çift aşamalı reaktörde değişen HRT çalışmaları boyunca metanojen reaktörde 6 saat aralıklarla alkalinite ölçümü yapılmıştır. Değişik HRT çalışmaları boyunca ölçülen alkalinite değerleri Şekil 4.13.’te gösterilmiştir.



Şekil 4.13. Metanojen reaktörde ölçülen alkalinite değerleri

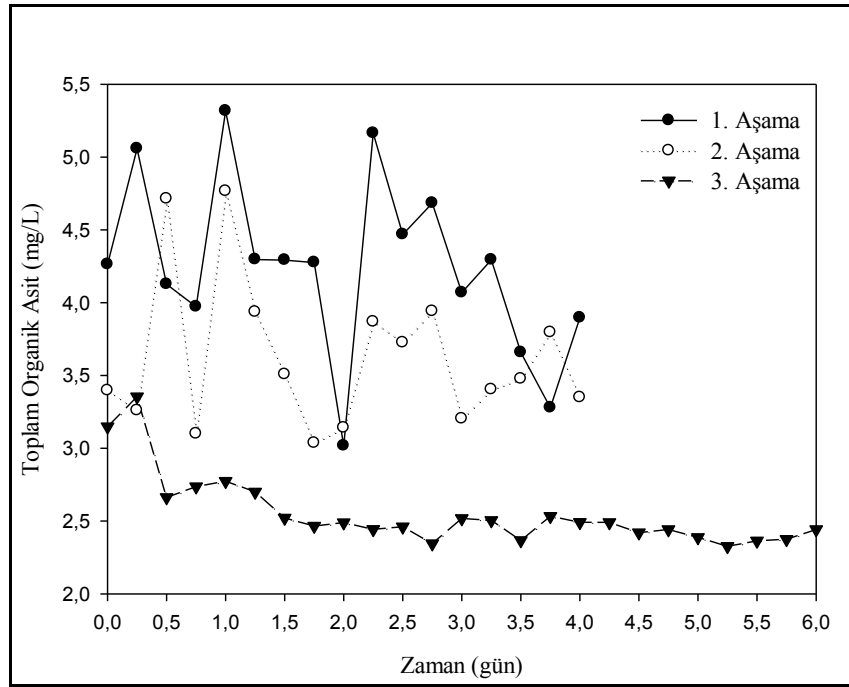
Başlık 4.1.3.’te belirtildiği üzere alkalinitede görülen artış asetiklastik metan üretimini işaret etmektedir. Metan üretim prosesinde asetiklastik metan üretimi toplam metan üretiminin %70 ‘ini oluşturduğu için bu durum her iki reaktör sistemi içinde avantaj oluşturmaktadır.

Tek aşamalı sistemden (Bkz: Şekil 4.3.) farklı olarak çift aşamalı sistemde alkalinite değerleri daha stabildir. Alkalinitenin yüksek olması ve çok dalgalanmaması sistemin

asetiklastik üretim açısından tek aşamalı sisteme göre çok daha stabil olduğunu göstermektedir.

4.3.4. Organik Asit Verileri

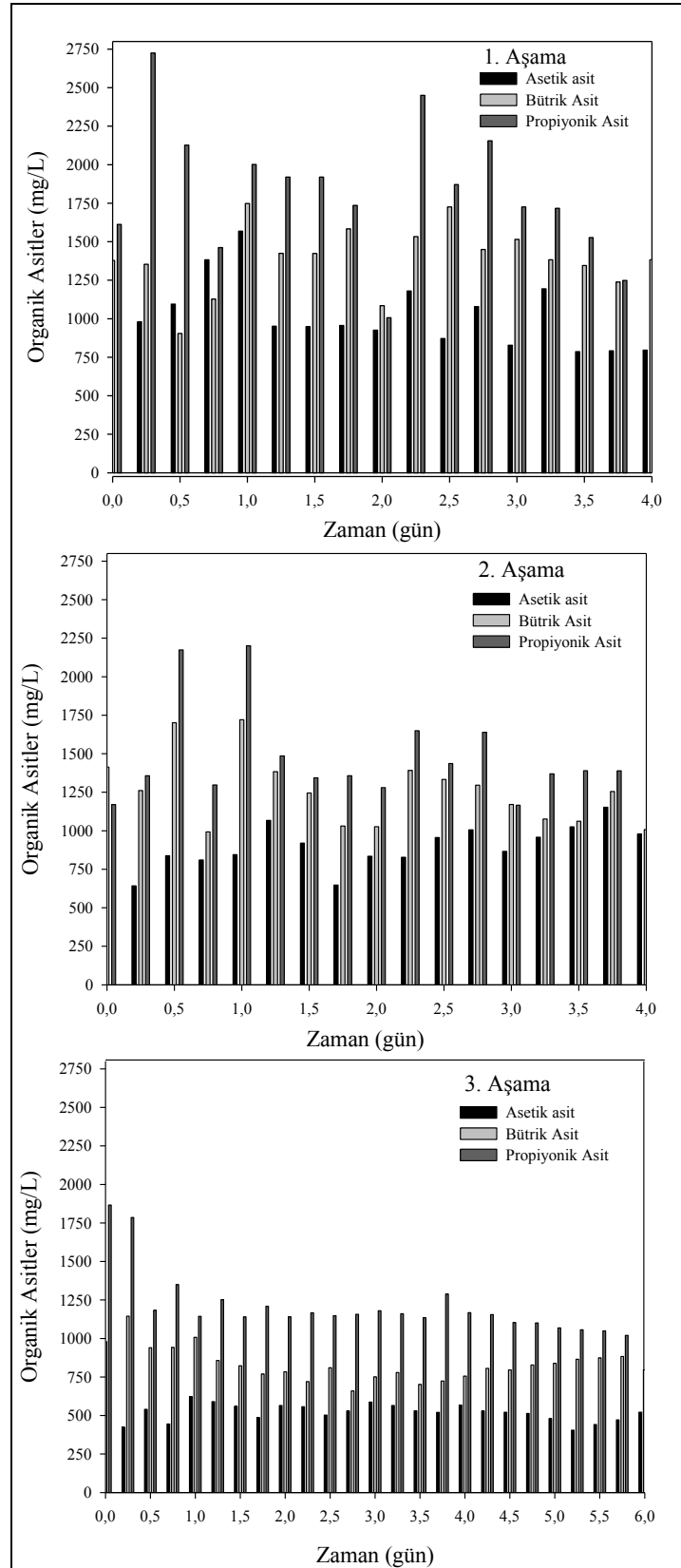
Çift aşamalı reaktör sisteminin asidojen safhasında organik asit verileri değişen HRT'ler boyunca ölçülmüştür. Ölçülen asitlerin toplamı Şekil 4.14'te toplam organik asitler şeklinde, organik asitlerin değişen HRT çalışmalarına göre miktarları ise Şekil 4.15'te sunulmuştur.



Şekil 4.14. Asidojen reaktörde toplam organik asit* miktarları

*Asetik, bütrik ve propiyonik asitlerin toplamıdır.

Şekil 4.14.'te görüldüğü üzere 1. aşama boyunca en yüksek asit üretimleri gerçekleşmiştir. Bunun sonucu olarak en yüksek TOK giderim verimi 1. aşamada gözlenmiştir. 3. aşamada ise en düşük asit üretimi gözlenirken, HRT çalışmasının sonuna doğru üretim 2,5 g/L'nin altına düşmektedir.



Şekil 4.15. Asidojen reaktörde elde edilen asetik, bütirik ve propiyonik asit miktarları

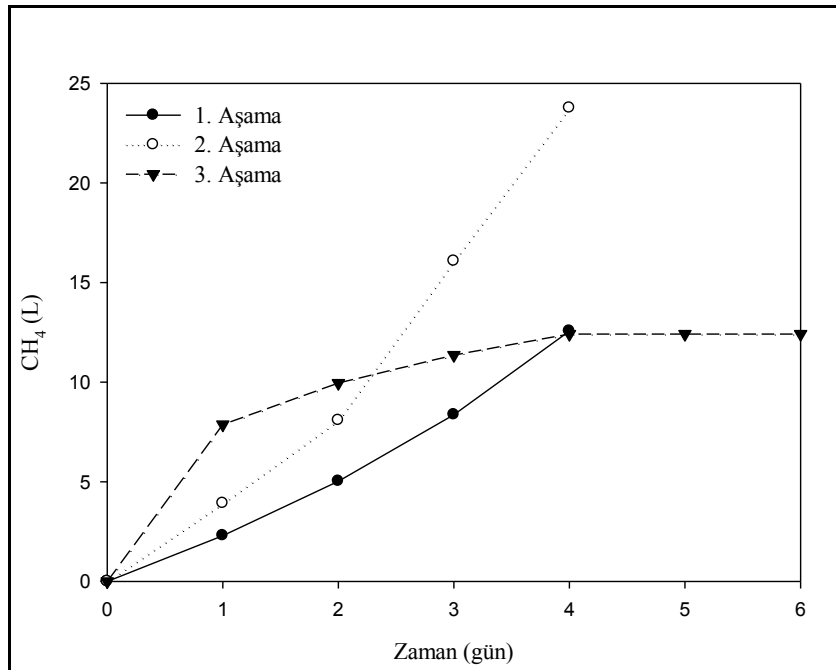
Tek aşamalı reaktör ile karşılaştırıldığında, çift aşamalı reaktörün 1. aşaması ve 2. aşamasında çok daha fazla asit üretimi gözlenmektedir.

Üretilen asitlerin içeriği Şekil 4.15.'te sunulmuştur. En yüksek asit üretiminin olduğu 1. Aşamada propiyonik asidin 30. saatten sonra asetik asit miktarından fazla olduğu gözlenmektedir. Bu durum metan üretiminin az olmasına sebep olmuştur. Metan üretiminin tamamen durmamasının sebebi olarak ise bütrik asidin fazla miktardaki varlığı gösterilebilir. 2. aşamada ise 6. saat ile 24. saat arasında propiyonik asit varlığı gözlenmektedir. Fakat aşırı miktardaki bütrik asit varlığı metan üretiminin yoğun olmasına sebep olmaktadır. 3. aşamada ise organik asit miktarının azlığı gözlenmektedir.

Tek aşamalı sistemde propiyonik asit varlığı sistem performansını etkilerken çift aşamalı sistemde bu sorun gözlenmemiştir. Çift aşamalı sistemde asetik asidin yanı sıra bütrik asit oluşumu sistem performansını yüksek tutmuştur. Bu durumun varlığı daha önceki çalışmalarda da belirtilmiştir (Yang ve ark., 2003).

4.3.5. Biyogaz Verileri

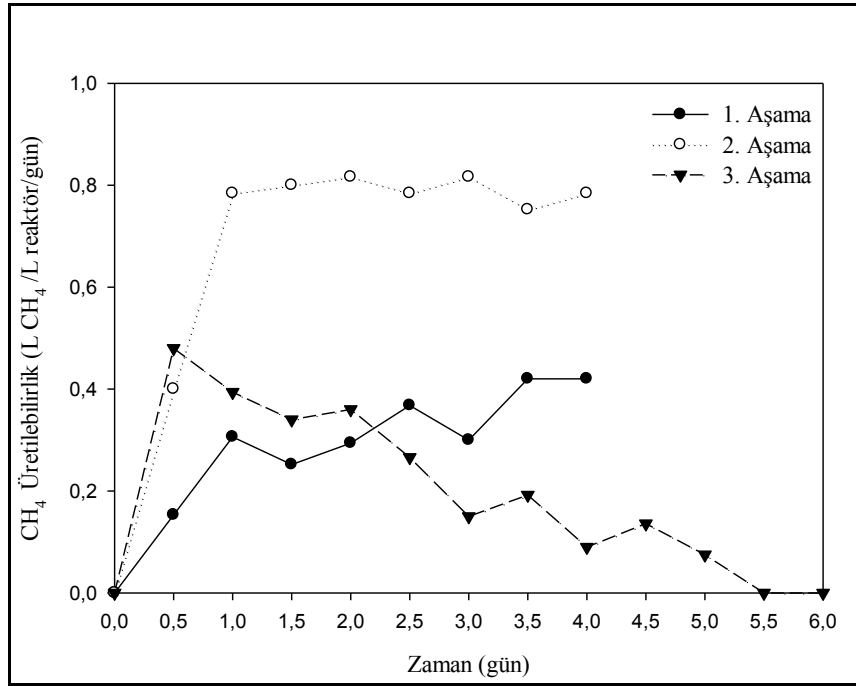
Çift aşamalı reaktörün metanojen safhasındaki biyogaz üretimi değişen HRT'ler boyunca ölçülmüştür. Reaktörde oluşan biyogaz miktarları ve biyogazın içerisindeki metan miktarı her bir HRT için ayrıca takip edilmiştir. Şekil 4.16.'da değişen HRT'ler boyunca kümülatif metan üretimi (L CH₄), Şekil 4.17'de metanın üretilebilirliği (LCH₄/Lreaktör/gün) ve Şekil 4.18'de ise metan verimi (L CH₄/gTOK) gösterilmiştir.



Şekil 4.16. Metanojen reaktörde elde edilen kümülatif metan üretimi

Şekil 4.16'da görüleceği üzere en fazla metan üretimi 2. aşamada elde edilmiştir. Diğer işletme koşulları 10 L'nin üzerine çıkmazken 2. aşamada toplamda 25 L'ye yakın metan üretimi olmuştur. Bu durumun sonucu olarak çift aşamalı reaktörlerde en fazla metan üretimi için pH'nın kontrol edilip 2. Aşamanın (4 HRT) seçilmesi gerekmektedir.

Çift aşamalı reaktörün kümülatif metan üretimi tek aşamalı reaktör verileri (Bkz: Şekil 4.6.) ile kıyaslandığında daha az gibi görünmesine karşın üretilebilirlik ve reaktör hacimleri göz önüne alındığında yaklaşık 10 kat daha fazla üretime sahiptir.

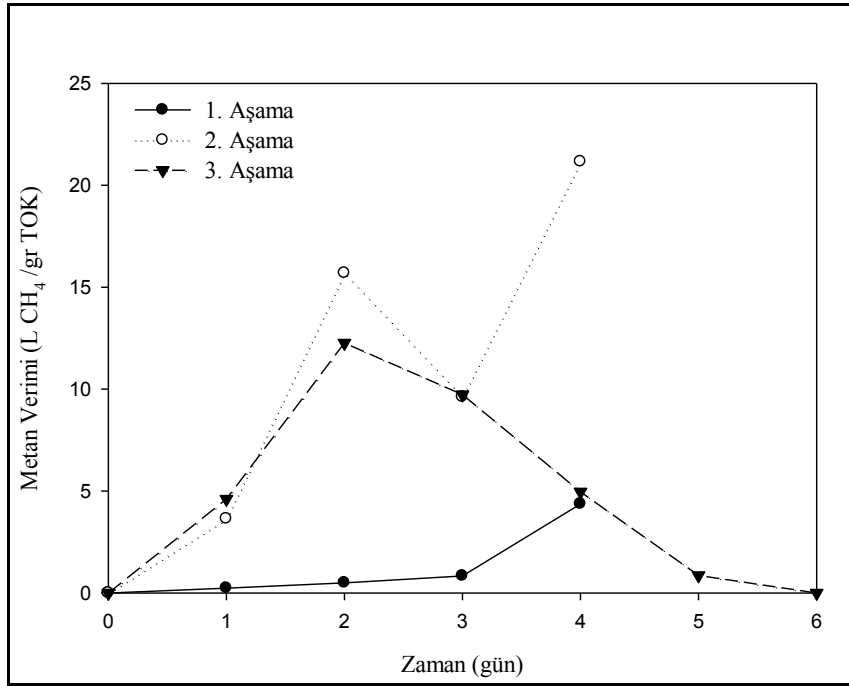


Şekil 4.17. Metanojen reaktörde elde edilen metan üretilebilirliği

Şekil 4.17'de görüldüğü üzere en yüksek metan üretilebilirliği 2. aşamadan elde edilmiştir. 3. aşamada üretilebilirlik sürekli olarak alçalma göstermiştir. Kümülatif metan üretiminde (Bkz: Şekil 4.16.) fark edilmeyecek kadar az miktarda metan üretimi olmuştur. 1. aşama ve 3. aşamada, 2. aşamaya göre stabilite sorunu vardır.

Tek aşamalı reaktör sistemine göre (Bkz: Şekil 4.7.) üretilebilirlik kıyaslandığında çift aşamalı reaktör sisteminin bütün işletme koşullarında elde edilen değerler tek aşamalı reaktörün işletme koşullarında elde edilen değerlerin genelinden daha yüksek değerlere sahiptir. Tek aşamalı reaktörde en iyi üretilebilirliğin gözlemlendiği 10 günlük HRT çalışmasında stabilite eksikliği ile beraber en fazla 0,6 L CH₄/L reaktor/gün üretilebilirlik gözlemlenmiştir. Çift aşamalı reaktörün 2. aşamasında en fazla üretilebilirlik (0,8 CH₄/L

reaktör/gün) gözlenmekle beraber stabil bir durumda söz konusudur.



Şekil 4.18. Metanojen reaktörde elde edilen metan verimi

Şekil 4.18.'de günlük giderilen organik karbon başına oluşan metan miktarı verilmiştir. HRT denemeleri içinde en az metan oluşumu 1. aşamada gözlenmiştir. TOK giderim verimi diğer işletme koşullarına göre daha fazla olmasına karşılık giderilen organik karbon miktarının ve üretilen metan miktarının azlığı metan veriminin düşük olmasına yol açmıştır. En fazla verim yaklaşık 22 L CH₄/g TOK değeri ile 2. aşamaya aittir. 3. aşamada ise 2. günde maksimuma ulaşan verim, çalışmanın sonuna doğru giderek düşüş göstermiştir.

Tek aşamalı reaktör sisteminde verim değerlerinin (Bkz: Şekil 4.8.) daha yüksek görünmesinin sebebi reaktör hacminin daha fazla olması ile doğru orantılı olarak metan miktarının daha fazla olmasıdır. Çift aşamalı olarak çalıştırılan sistemde metan reaktörünün hacmi 5 L, tek aşamalı sistemde ise metan reaktör hacmi 120 L'dir; yani aralarında 24:1 oranında bir hacimsel fark vardır. Bu durumda 5L reaktör kullanılarak elde edilen 22,5 L CH₄/g TOK değeri 120 L'lik hacme sahip reaktör için 540 L CH₄/g TOK verisine eşdeğerdir. Tek aşamalı sistemde elde edilen metan verimi 127 L CH₄/g TOK olarak bulunmuştur ve çift aşamalı sistemin elde edilen metan verimini 4,2 kat arttırdığı söylenebilir.

Demirer ve Chen 2005 yılında sığır gübresi kullanarak tek ve çift aşamalı reaktör sistemlerinin biyogaz üretimi açısından farklarını gözlemişlerdir. Sonuç olarak çift aşamalı

reaktörlerin %56 ile %60 daha fazla gaz ürettiğini bildirmişlerdir. Bu çalışmada ise peynir altı suyu kullanıldığında verimin çok daha fazla olduğu gösterilmiştir.

Bunun dışında birçok araştırmacı (Verrier ve ark., 1987; Siso, 1996; Raynal ve ark., 1998; Saddoud ve ark., 2007; Luis Magana-Ramirez ve ark., 2011) bu çalışmadan farklı atık sularda ve/veya reaktör sistemlerinde, çift aşamalı reaktör sistemleri kullanıldığında biyogaz üretiminin tek aşamalı sistemlere göre üstünlüğünü bildirmiştir.

5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada tek ve çift aşamalı reaktör sistemlerinin peynir altı suyu biyolojik arıtmaya tabi tutularak elde edilecek biyogaz miktarları açısından karşılaştırılması hedeflenmiştir. Bulgular ve tartışma kısmında sistemler: TOK giderim verimleri, TN giderim verimleri, organik asit oluşumu, alkalinite ve metan üretimi parametrelerine göre karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmalar sonucunda:

- Çift aşamalı reaktör sistemleri; TOK giderim verimleri, TN giderim verimleri, organik asit oluşumu, alkalinite ve metan verimleri açısından tek aşamalı reaktör sistemlerine göre çok daha kullanışlıdır.
- Tek aşamalı reaktörlerde stabilite sorunları gözlenmektedir.
- Tek aşamalı reaktörler 10 günlük HRT' de sistem çok etkilenmeden çalıştırılabilir.
- Çift aşamalı reaktörlerin metanojen safhası, asidojen safhanın pH'nın kontrol edilmesi ve 1 günlük HRT ile çalıştırılması koşulunda 4 günlük HRT'de çalıştırılmalıdır.

Sonuç olarak ilk yatırım maliyeti daha yüksek olmakla beraber peynir altı suyunun anaerobik arıtımında çift aşamalı reaktörlerin biyogaz verimi açısından tek aşamalı standart sistemlere göre 4,2 kat daha verimli olduğu bulunmuştur.

Daha sonra yapılacak çalışmalarda atık su ve/veya sıcaklık ve/veya reaktör yapısı değiştirilerek çift aşamalı sistemlerde denemeler yapılmalıdır.

KAYNAKLAR

- Aktaş, N., 2003. “Akışkan yatak biyofilm reaktörde (AYBR) peyniraltı atık suyunun arıtılması ve sistem performansının modellenmesi”, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 12-21.
- Angelidaki, I., Ahring, B. K., 1993. Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: the effect of ammonia. *Applied Microbiology and Biotechnology* 38(4), 560-564.
- Annachhatre, A.P., 1996. Anaerobic Treatment Of Industrial Wastewaters, Resources, Conservation and Recycling, 16, 161-166.
- APHA., 1998. “Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater”, American Public Health Association, 20th Edition, Washington D.C., 5-13
- Arı, A. F., 2006. Türkiye’de tarımın ekonomideki yeri ve güncel sorunlar. *Çalışma ve Toplum*. 9:2.
- Aydemir, D., 2003. Peynir Altı Suyunun Anaerobik Arıtımı ve Biyogaz Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 4-11.
- Bilgin, N., 2003. Biyogaz nedir? Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü Ankara Araştırma Enstitüsü. <http://www.khgm.gov.tr/kutuphane/biyogaz/bigaz.htm>.
- Bozok, Z., 2006. “Yukarı Akışlı Anaerobik Filtre Reaktöründe Glikoz Giderim Kinetiğinin Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 13.
- Castillo, A., Cecchi, F., Mata-Alvarez, J., 1997. A combined anaerobic-aerobic system to treat domestic sewage in coastal areas. *Water Research*: 31 (12), 3057–3063.
- Casu, S., Crispino, N. A., Farina R., Mattioli, D., Ferraris, M., Spagni, A., 2012. Wastewater treatment in a submerged anaerobic membrane bioreactor. *Journal of environmental science and health part a-toxic/hazardous substances & environmental engineering*: 47 (2), 204-209.
- Cavinato, C., Bolzonella, D., et al., 2009. Bio-hythane production by thermophilic two-phase anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste. Preliminary results. *Icheap-9: 9th International Conference on Chemical and Process Engineering*, Pts 1-3. S. Pierucci.
- Cohen, A., 1983. Two-phase digestion of liquid and solid wastes. In: *Proceedings 3rd International Symposium on Anaerobic Digestion*, Boston (USA). 1983, 3rd A.D. Secretariat (Eds), 123-38.
- Cohen, A., Breure, A.M., Van Andel, J.G., Van Deursen, A., 1982. Influence of phase separation on the anaerobic digestion of glucose—II: stability, and kinetic response to shock loadings. *Water Research* 16, 449–455.
- Comino, E., Rosso, M., Riggio, V., 2009. Development of a pilot scale anaerobic digester for biogas production from cow manure and whey mix. *Bioresource Technology* 100, 5072-5078.
- Converti, A., Oliveira, R. P. S., et al., 2009. Biogas production and valorization by means of a two-step biological process. *Bioresource Technology* 100(23): 5771-5776.

- Domingues, L., Dantas, M.M., Lima, N., Teixeira, J.A., 1999. Continuous ethanol fermentation of lactose by a recombinant flocculating *Saccharomyces cerevisiae* strain. *Biotechnol Bioeng* ;64:692–7.
- Demirer, G., Chen, S. 2005. Two-phase anaerobic digestion of dairy manure. *Process Biochem.* 40(11): 3542-3549.
- Eckenfelder, W.W., 1989. *Industrial Water Pollution Control*, pp. 247, McGraw-Hill, Inc., Singapore.
- Erdirencelebi, D. 2010. Treatment of high-fat-containing dairy wastewater in a sequential UASBR system: influence of recycle. (wileyonlinelibrary.com) DOI 10.1002/jctb.2546.
- Fennell, D. E., Gossett, J. M., 1997. Comparison of Butyric Acid, Ethanol, Lactic Acid, and Propionic Acid as Hydrogen Donors for the Reductive Dechlorination of Tetrachloroethene. *Environ. Sci. Technol.*,31 (3), pp 918–926.
- Fezzani, B., Ben Cheikh R., 2010. Two-phase anaerobic co-digestion of olive mill wastes in semi-continuous digesters at mesophilic temperature. *Bioresource Technology*101(6): 1628-1634.
- Fox, P., Pohland, F. G., 1994. *Water Environment Research* 66, (5), 716-724.
- Gannoun, H., Khelifi, H., Boullagui, Y., Touhami, M., Hamdi, M., 2008. Ecological clarification of cheese whey prior to anaerobic digestion in upflow anaerobic filter. *Bioresource Technology* 99: 6105-6111
- Gavala, H.N., Skiadas, I.V., Lyberatos, G., 1999. On the performance of a centralised digestion facility receiving seasonal agroindustrial wastewaters. *Water Sci. Technol.* 40, 339–346.
- Ghaly, A. E. and Ramkumar, D. R., 1999. Controlling the pH of Acid Cheese Whey in a Two-Stage Anaerobic Digester with Sodium Hydroxide, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 21: 6, 475 — 502.
- Ghaly, A.E., Ramkumar, D.R., Sadaks, S.S. and Rochon, J.D., 2000. Effect of reseeded and pH control on the performance of a twostagemesophilic anaerobic digester operating on acid cheese whey. *Can. Agric. Eng.* 42:173-183.
- Goblos, S.Z., Portoro, P., Bordas, D., Kalman, M., Kiss, I., 2008. Comparison of the effectivities of two-phase and single-phase anaerobic sequencing batch reactors during dairy wastewater treatment. *Renewable Energy*; 33:960-965.
- Gohlil, A., Nakhla, G., 2006. Treatment of food industry waste by bench-scale upflow anaerobic sludge blanket-anoxic-aerobic system. *Water Environment Research*; 78, 9: 974-985.
- Gökçay, C., Demirer, G.N., Ergüder, T.H., Uzal, N.V., Tezel, U., 2002. “Anaerobik artım teorik altyapı ve uygulamalar eğitim semineri notları”, TMMOB Çevre Mühendisleri Odası, Ankara, 1-37, 41-45.
- Guangqing, L., Ruihong, Z., Xiujin, L., Renjie, D., 2007. “Research Progress in Anaerobic Digestion of High Moisture Organic Solid Waste Research Progress in Anaerobic Digestion of High Moisture Organic Solid Waste”. *Agricultural Engineering International: the CIGR Ejournal*. Invited Overview 9(13).
- Guerrero, L., Montalvo, S., et al., 2009. "Performance evaluation of a two-phase anaerobic digestion process of synthetic domestic wastewater at ambient temperature." *Journal*

- of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering44(7): 673-681.
- Hales, B. A., Edwards, C. D. A. Ritchie, G. Hall, R. W. Pickup, and J. R.Saunders.,1996. Isolation and identification of methanogen-specific DNAfrom blanket bog peat by PCR amplification and sequence analysis. *Appl Environ Microbiol.* 62:668–675.
- Hansen, K. H., Angelidaki, I., Ahring, B. K., 1998. Anaerobic Digestion of Swine Manure: Inhibition by Ammonia. *Wat. Res.* Vol:32 No:1 pp 5-12.
- House, H., 2007. Alternative Energy Sources – Biogas Production. London Swine Conference – Today’s Challenges... Tomorrow’s Opportunities 3-4 April 2007.
- Hwu, C.S., Donlon, B., Lettinga, G., 1996. Comparative toxicity of long-chain fatty acid to anaerobic sludges from various origins. *Water Science and Technology* 34 (5–6), 351–358.
- İnanç, B., Matsui, S., Ide, S., 1996. Propionic acid accumulation and controlling factors in anaerobic treatment of carbohydrate: Effects of H₂ and pH. *Water Science and Technology.* 34 (5-6), 317-325.
- Jeris, J.S. and Mc Carty, P., 1965. “Biochemistry of methane fermentation using C14 tracers”, *JWPCF*, 37: 178.
- Kargı, F., Özmihçı, S., 2006 Utilization of cheese whey powder for ethanol fermentations: Effects of operating. *Enzyme and Microbial Technology* 38 (2006) 711–718.
- Kato, M.T. 1994. The anaerobic treatment of low strength soluble wastewater. Ph.D. Thesis. Wageningen University.
- Kavacık B., Topaloğlu B., 2007. Peynir Altı Suyu Ve Gübre Karışımından Biyogaz Üretimi. 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi yaşam Çevre Teknoloji 24-27 Ekim 2007 – İzmir.
- Kavacık B., Topaloğlu B., 2010. Biogas production from co-digestion of a mixture of cheese whey and dairy manure. *Biomass and Bioenergy*: 34 (2010): 1 : 321-329.
- Ke, S., Shi, Z., 2005. Applications of two-phase anaerobic degradation in industrial wastewater treatment. *Int. J. Environ. Pollut.* 23, 65–80.
- Konar, A., 1981. Sütçülük Artıklarının Degerlendirilmesi. Türkiye 4.Sütçülük Kongresi,1-23 s, 9-10 Aralık. Ankara.
- Kosikowski, F. V., 1982. Whey and Whey Foods. In *Cheese and Fermented Milk Foods*,. pp.446-469, Edwards Brothers Inc., Brooktondale, New York.
- Kosikowski, F.V., 1979. Whey utilization and whey products. *J Dairy Sci*;62:1149–60.
- Koster, I.W., 1989. Toxicity in anaerobic digestion—with emphasis on the effect of ammonia, sulphide and long-chain fatty acids on methanogenesis. Ph.D. Thesis. Wageningen Agricultural University.
- Kurt, A., 1996 “Süt Teknolojisi”, Atatürk Üniversitesi Gıda Bilimi ve Teknolojisi Bölümü Yayınları, Erzurum, 353.
- Leighton, I. R., Forster, C. F., 1998. The effect of heavy metals on a thermophilic methanogenic upflow sludge blanket reactor. *Bioresorce Technology* 63(2), 131-137.

- Li, R. P., S. L. Chen, et al., 2010. Biogas Production from Anaerobic digestion Co- of Food Waste with Dairy Manure in a Two-Phase Digestion System. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 160 (2): 643-654.
- Liu Zhan-Guang, Zhou Xue-Fei, Zhang Ya-Lei, et. al. 2012. Enhanced anaerobic treatment of CSTR-digested effluent from chicken manure: The effect of ammonia inhibition. *Waste Management* 32 (1):137-143.
- Lissens, G., Vandevivere, P., DeBaere, L., Biey, E.M., Verstaræ, W., 2001. Solid waste digesters: process performance and practice for municipal solid waste digestion. *Water Science Technology*. 44, 91-102.
- Luis Magana-Ramirez, J., Rubio-Nunez, R., Jimenez-Islas, H., 2011. Anaerobic treatment of lactic waste and goat manure. *Revista Ingenieria E Investigacion*. 31: (1), 93-98
- Malaspina, F., Cellamare, C.M., Tilche, A. 1996. “Anaerobic treatment of cheese whey with a downflow-upflow hybrid reactor”, *Bioresearch Technology*, 55: 131-139.
- Mawson, A.J. 1994. “Bioconversions for whey utilization and waste abatement”, *Bioresearch Technology*, 47: 195-203.
- Mccarty, P.L., Smith, D.P. 1986. Anaerobic wastewater treatment. *Environmental Science Technology*, 20:(12):1200-6.
- Metin, M. 1996. *Süt Teknolojisi : Sütün Bileşimi ve İşlenmesi (Dairy Technolgy: Composition and Process)*, Ege Univ. Mühendislik Fak. Yay:33. İzmir, Turkey. p. 793.
- Moletta, R., Escoffier, Y., Ehlinger, F., Coudert, J.P., Leyris, J.P. 1994. On-line automatic control system for monitoring an anaerobic fluidized-bed reactor: response to organic overload. *WaterScience and Technology* 30 (12), 11–20.
- Mutlutürk, M.G. 1990. Methane Production From Cheese Whey, Yüksek Lisans Tezi, Bogaziçi Üniversitesi Çevre Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 7-21.
- OECD-FAO., 2008. *Agricultural Outlook 2008–2017 Highlights*. Paris: Organisation for Economic Co-operation and Development—Food and Agriculture Organization of the United Nations.
- Öztürk, İ. 1999. Anaerobik Biyoteknoloji ve Atık Arıtımındaki Uygulamaları, s. 11-46, Su Vakfı Yayınları, İstanbul.
- Pipyn, P. and Verstraete, W. 1981. Lactate and ethanol as intermediates in two-phase anaerobic digestion. *Biotechnology and Bioengineering*, 23: 1145–1154.
- Raynal, J., Delgenès, J. P., Moletta, R. 1998. Two-phase anaerobic digestion of solid wastes by a multiple liquefaction reactors process. *Bioresource Technology* 65(1-2),97-103.
- Rinzema, A., Alphenaar, A., Lettinga, G. 1989. The effect of lauric acid shock loads on the biological and physical performance of granular sludge in UASB reactors digesting acetate. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 46 (4), 257–266.
- Rittmann, B.E. Mccarty, P.L. 2001. *Environmental Biotechnology: Principles and Applications*, pp. 570-596, McGraw-Hill, Inc., New York.
- Saddoud A., Hassari I., Sayadi S., 2007. Anaerobic membrane reactor with phaseseparation for the treatment of cheese whey, *Bioresour. Technol.* 98, 2102–2108.

- Sasaki D., Tomoyuki H., Shin H., Yoshiyuki U., Masaharu I., and Yasuo I. 2011. Methanogenic pathway and community structure in a thermophilic anaerobic digestion process of organic solid waste. *Journal of Bioscience and Bioengineering*: 111 (1), 41–46.
- Shao, P., Han, X., Ding, D., Ai, S. 2009. An Efficient Anaerobic Technology for Urban Sewage Treatment. In: 6th International Symposium of Asia-Institute-of-Urban-Environment Changchun, Peoples R China, 529-532.
- Sieger, R., Donovan, J., 2004. “White Paper on High Performance Anaerobic Digestion conditions”. *Enzyme Microb. Technol.* 38 711-718.
- Sienkiewicz, R. C. L. 1990. Whey and whey utilization: possibilities for utilization in agriculture and foodstuffs production, 379 pp. Verlag Th. Mann. Gelsenkirchen-Buer; Germany.
- Siso, M. 1996. The biotechnological utilization of cheese whey: a review. *BioresTechnol* ;57:1-11.
- Smithers, G.W. 2008. Whey and whey proteins—from ‘gutter-to-gold’. *Int Dairy J*;18: 695–704.
- Speece, R.E. 1996. ”Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewater”, Archae Press, Tennessee.
- Stronach, S.M., Rudd, T., Lester, J.N. 1986. Anaerobic Digestion process in industrial wastewater treatment. New York: Springer;184.
- UNIDO. 1992. Anaerobic Treatment, *How to Staff Manufacturing Industries*, File:z18, Austria.
- Üçüncü, M. 1996 . Süt Teknolojisi . Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, No: 77, 274-279 İzmir.
- Van Haandel, A. 1994. Influence of the digested COD concentration on the alkalinity requirement in anaerobic digesters. *Water Science and Technology* 30 (8), 23–24.
- Van Haandel, A.C., Lettinga, G. 1994. Anaerobic Sewage Treatment:a Practical Guide for Regions with a Hot Climate. John Wiley & Sons, Chichester, UK, p. 226.
- Verrier, D., Roy, F., Albagnac, G. 1987. Two-phase methanization of solid vegetable wastes. *Biological Wastes* 22, 163-77.
- Visser, A., Gao, Y., Lettinga, G. 1993. Effects of pH on methanogenesis and sulphate reduction in thermophilic (55 °C) UASB reactors. *Bioresource Technology* 44 (2), 113–12.
- Wang, L., Zhou, Q., and Li, F. T. 2006. Avoiding propionic acid accumulation in the anaerobic process for biohydrogen production. *Biomass and Bioenergy*: 30, 177-182.
- Yang, K., Youngseob, Y., Seokhwan, H. 2003. Selective optimization in thermophilic acidogenesis of cheese-whey wastewater to acetic and butyric acids: partial acidification and methanation. *Water Research* 37:2467-2477.
- Zinder, S. H., Cardwell, S. C., and Anguish, T. 1984. Effects of temperature on methanogenesis in a thermophilic (58°C) anaerobic digester. *Appl. Environ. Microbiol.* 47:808-813.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı, Soyadı : Emre YAZAR

Uyruğu : T.C.

Doğum Tarihi ve Yeri : 15.10.1985 İzmir

Telefon : 0 (546) 683 82 68

e-posta : emre_mishima@hotmail.com

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2010-2012	K.S.Ü.	Araştırma Görevlisi

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	KSÜ/Fen Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü	2009
Lise	Tarsus A.K.B.A.L.	2003

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Cırık K., Özdemir V., **Yazar E.**, Çınar Ö. 2010. "Recent Developments in Biogas Production from Pulp and Paper Industry Wastewaters" International Symposium on Sustainable Development, June 8-9, Sarejova.
2. **Yazar, E.**, Cırık, K., Çınar Ö. 2011 Pilot Ölçekli Mezofilik Kesikli Anaerobik Reaktörde Peynir Altı Suyu Arıtımı ve Biyogaz Üretimi. KSU JES. 14(3). 28-32.
3. Cırık K, Basak S, Kılıc A., Ozgun D., Aydogmus D., Ozdemir S., **Yazar E.**,Gezginci M., Cınar O. 2012. Textile Industry and Its Environmental Impact. 3rd International Symposium on Sustainable Development. May 31-June1 Sarajevo.