

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



**YÜKSEK ORGANİK KİRLİLİK İÇEREN SÜT ENDÜSTRİSİ
ATIKSULARININ FARKLI ANAEROBİK REAKTÖR
KONFIGÜRASYONLARINDA ARITILMASI VE ENERJİ ÜRETİLMESİ**

Kaya ÇAKMAK

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ŞUBAT 2021

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



**YÜKSEK ORGANİK KİRLİLİK İÇEREN SÜT ENDÜSTRİSİ
ATIKSULARININ FARKLI ANAEROBİK REAKTÖR
KONFIGÜRASYONLARINDA ARITILMASI VE ENERJİ ÜRETİLMESİ**

Kaya ÇAKMAK

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ŞUBAT 2021

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK ORGANİK KİRLİLİK İÇEREN SÜT ENDÜSTRİSİ
ATIKSULARININ FARKLI ANAEROBİK REAKTÖR
KONFIGÜRASYONLARINDA ARITILMASI VE ENERJİ ÜRETİLMESİ**

**Kaya ÇAKMAK
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Bu tez Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi
tarafından FYL-2020-5267 nolu proje ile desteklenmiştir.**

ŞUBAT 2021

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK ORGANİK KİRLİLİK İÇEREN SÜT ENDÜSTRİSİ
ATIKSULARININ FARKLI ANAEROBİK REAKTÖR
KONFIGÜRASYONLARINDA ARITILMASI VE ENERJİ ÜRETİLMESİ

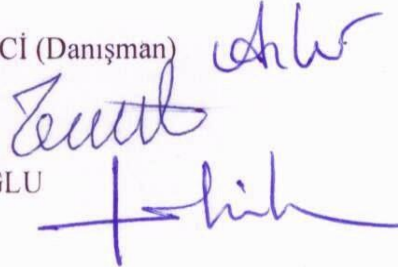
Kaya ÇAKMAK
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez 26/02/2021.. tarihinde jüri tarafından Oybirliği / ~~Oyçokluğu~~ ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. N. Altınay PERENDECİ (Danışman)

Prof. Dr. Bülent KESKİNLER

Prof. Dr. Gökhan CİVELEKOĞLU



ÖZET

YÜKSEK ORGANİK KİRLİLİK İÇEREN SÜT ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ FARKLI ANAEROBİK REAKTÖR KONFIGÜRASYONLARINDA ARITILMASI VE ENERJİ ÜRETİLMESİ

Kaya ÇAKMAK

Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr.N.Altınay PERENDECİ

Şubat 2021; 103 sayfa

Bu tez çalışmasının amacı, peynir üretimi sırasında oluşan peynir altı suyundan (PAS) laktoz üretim prosesinde açığa çıkan süt endüstrisi kaynaklı yüksek organik kirlilik içeren ve delaktoz olarak isimlendirilen atıksuyun mezofilik koşullarda anaerobik parçalanma prosesi ile tam karışımly yarı sürekli beslemeli anaerobik reaktör sistemi (s-CSTR) ve anaerobik membran biyoreaktörde (AnMBR) arıtılması ve metan üretim potansiyelinin karşılaştırılmasıdır. Tez kapsamında, s-CSTR ve AnMBR sistemi olmak üzere farklı reaktör konfigürasyonlarında ve farklı organik yükleme hızlarında (OLR) proses çalışma koşullarının, delaktoz arıtma ve metan üretim performansına olan etkileri incelenmiştir. Ayrıca, AnMBR sisteminde farklı organik yükleme hızlarının membran tıkanma mekanizması üzerine etkileri de detaylı olarak araştırılmıştır.

Tez çalışmasında atıksu olarak kullanılan delaktoz temin edilmiş ve detaylı karakterizasyon analizleri yapılmıştır. Asidik (pH 5,12) bir sıvı olan delaktozun %22,5 katı madde ve %14,28 laktoz içerdiği tespit edilmiştir. Toplam ve çözülmüş KOİ değerleri sırasıyla $235\pm 3,4$ ve $213\pm 1,1$ g/L olarak belirlenmiştir. Yüksek kirlilik yüküne sahip delaktozun yüksek organik içeriği, delaktozun anaerobik arıtma için uygun bir substrat olduğunu ortaya çıkartmıştır.

s-CSTR sisteminde, atıksu giriş KOİ'si 2, 3, 4 ve 5 g/L olacak şekilde dört farklı konsantrasyon incelenmiştir. 110 gün çalıştırılan s-CSTR'de KOİ giderim verimleri sırasıyla %91,1, 90,9, 89,3 ve 87,6 olarak bulunmuştur. Artan atıksu KOİ konsantrasyonu ile KOİ giderim verimi düşmüştür. Ayrıca, sistemde KOİ birikimi tespit edilmiştir. Elde edilen metan üretim verimleri ise sırasıyla 86,6, 119,3, 89,0 ve 58,1 mL CH₄/gKOİ_{giderilen} olarak bulunmuştur. En yüksek metan üretim verimi 3 g/L KOİ konsantrasyonunda elde edilirken, 5 g/L KOİ konsantrasyonunda metan üretim verimi %50 düşmüştür. Metan üretim verimindeki düşüşün, yarı sürekli modda işletilen reaktörde delaktoz kaynaklı iyon birikmesi ve inhibisyon nedeniyle olduğu saptanmıştır. Sistemde biriken Cl⁻ ve NH₄⁺ iyonlarının anaerobik prosesi inhibe edebilecek miktarda olmadığı, ancak özellikle K⁺ (6704 ppm; yüksek miktarda biriken) ve Na⁺ iyonlarının inhibisyona katkısı olduğu tespit edilmiştir.

AnMBR sistemi 1,6, 3,4, 4,3 ve 6,8 kg/m³gün olmak üzere dört farklı organik madde yükleme hızında (OLR), sabit atıksu arıtma proses parametrelerinde (Hidrolik alıkonma süresi-HRT: 3 gün, Akı: 5 LMH ve Çamur yaşı-SRT: ∞) toplam 169 gün

çalıştırılmıştır. Metan üretim verimleri sırasıyla 299,4, 174,9, 305,2 ve 258,8 mLCH₄/KOİ_{giderilen} olarak tespit edilmiştir. En yüksek metan üretim verimi 4,3 OLR'de elde edilmiş ve teorik metan üretim veriminin %79'una ulaşılmıştır. AnMBR sisteminin KOİ giderme ve metan üretim verimi açısından s-CSTR sisteminden daha iyi performans sergilediği görülmüştür. KOİ giderim verimi s-CSTR sisteminin aksine, artan OLR ile artmış ve her OLR koşulunda %98,8'den yüksek KOİ giderim verimi elde edilmiştir.

AnMBR sisteminde, membran kirlenme mekanizmasının incelenmesi amacıyla çamur numunelerine EPS ve SMP, CST, SRF ve partikül boyutu dağılımı analizleri yapılmıştır. Farklı OLR'lerde işletilen membranlar, deneme bitiminde sistemden çıkarılarak yüzeyleri SEM ve FTIR ile incelenmiş ve ağır metal ile katyon analizleri yapılmıştır. AnMBR sisteminde artan OLR'nin membran tıkanma mekanizması üzerine etkileri incelendiğinde, kirlenme mekanizmasında önemli faktörden olan SMP_c ve SMP_p içeriğinin, artan OLR ile arttığı belirlenmiştir. Ayrıca, artan OLR ile CST ve normalize CST değerleri de artmıştır. Bu, anaerobik reaktör içeriğinin daha zor filtre edilebilir hale geldiğini göstermekte ve dolayısıyla daha sık membran tıkanması gerçekleşebileceğini ifade etmektedir. Bir diğer parametre SRF ise OLR artışı ile artan bir eğilim göstermiştir. SRF değerinin artması daha sıkı ve daha düşük gözenekli kek tabakası oluşumu anlamına gelmektedir. Membranın, 4,3 ve 6,8 kg /m³gün OLR'de 1,6 ve 3,4 OLR'den daha fazla tıkanması, işletim süresince artan SMP_c, SMP_p CST ve SRF parametreleri ile desteklenebilir niteliktedir. Anaerobik çamurun partikül boyutu analizlerinde, 3,4, 4,3 ve 6,8 kg/m³gün OLR'de ortalama partikül boyutlarının membran gözenek çapından yüksek olduğu tespit edilmiş ve membran tıkanma mekanizmasının kek tabakası oluşumu şeklinde olduğuna karar verilmiştir. En yüksek tıkanma potansiyeli olan OLR'nin en küçük partikül boyutu dağılımına sahip olan 4,3 kg/m³gün OLR olduğu belirlenmiştir. 3,4, 4,3 ve 6,8 kg/m³gün OLR'lerde kullanılan membranların SEM görüntüleri incelendiğinde tüm OLR koşulları için kirlenme mekanizmasının kek tabakası şeklinde olduğu, kek tabakasının yoğun ve gözeneksiz yapıda olduğu sonucuna ulaşılmıştır. FTIR analizlerinde ise membran yüzeylerinin karbonhidrat ve protein yapıda organik kirleticilerle kaplandığı görülmüştür. Organik yapının dışında kek tabakasında K⁺ ve Ca⁺ iyonlarının inorganik yapıyı oluşturan temel elementler olduğu bulunmuştur.

ANAHTAR KELİMELELER: Atıksu, Anaerobik arıtma, Delaktoz, Metan üretimi, Membran biyoreaktör, Membran kirlenmesi, Süt endüstrisi

JÜRİ: Prof. Dr. N. Altınay PERENDECİ

Prof. Dr. Bülent KESKİNLER

Prof. Dr. Gökhan CİVELEKOĞLU

ABSTRACT

TREATMENT OF HIGH STRENGTH DAIRY INDUSTRY WASTEWATER AND ENERGY PRODUCTION IN DIFFERENT ANAEROBIC REACTOR CONFIGURATIONS

Kaya Çakmak

MSc Thesis in Environmental Engineering

Supervisor: Prof. Dr. N. Altınay PERENDECI

February 2021; 103 pages

The aim of this thesis is the treatment of delactosed whey permeate (DWP) by anaerobic digestion process at mesophilic conditions in two different reactor configurations, specifically semi-continuous stirred tank reactor (s-CSTR) and anaerobic membrane bioreactor (AnMBR), and comparison of methane production potential within systems. DWP is highly polluted dairy wastewater which is the remaining liquid of the lactose production process from the by-product of the cheese-making process, whey. The effect of different organic loading rates on the system response, DWP treatment efficiency, and methane production yields was evaluated in two different reactor configurations (s-CSTR and AnMBR). Moreover, the effect of OLR on membrane fouling mechanism in AnMBR was comprehensively examined.

The wastewater DWP used as substrate was provided from the manufacturer, and detailed characterization analyses were carried out. DWP is a moderately acidic liquid with a pH 5,12 and was found to have 22,5% total solids and 14,28% lactose. Total and soluble COD concentrations were determined as $235\pm 3,4$ and $213\pm 1,1$ g/L, respectively. It was concluded that DWP has a very high pollution load and was a suitable substrate for anaerobic treatment due to its high organic content.

Four different wastewater COD concentrations at 2,3,4 and 5 g/L were studied in s-CSTR for a total of 110 days of operation. The increasing wastewater COD concentration decreased COD removal yield, which was determined as 91,1; 90,9; 89,3 and 87,6%, respectively. Additionally, COD accumulation was observed. Methane production yield was obtained as 86,6; 119,3; 89,0 and 58,1 L CH₄/gCOD_{removed}, respectively. The highest methane yield was achieved at 3 g/L COD wastewater concentration while a 50% decrease in methane yield was observed at 5 g/L COD wastewater concentration. The high rate of decrease in the methane yield was shown to be due to the inhibition caused by DWP-induced ion accumulation in the semi-continuously operated reactor. It was concluded that the concentration of accumulated ions as Cl⁻ and NH₄⁺ were below inhibition concentration, whereas K⁺ (6704 ppm, highly accumulated) and Na⁺ contributed to the inhibition specifically.

AnMBR was operated at four different organic loading rates (OLRs) as 1,6, 3,4, 4,3 and 6,8 kg/m³day and constant process parameters (HRT 3 days, Flux 5 LMH and

SRT ∞) for a total operation of 169 days. Methane yield was obtained as 299,4; 174,9; 305,2 and 258,8 mLCH₄/gCOD_{removed} for the OLRs 1,6, 3,4, 4,3 and 6,8 kg/m³day, respectively. The highest methane yield was achieved at 4,3 OLR, meeting 79% of the theoretical methane yield. The AnMBR system gave an outstanding performance compared to the s-CSTR in terms of methane yield. Unlike s-CSTR, COD removal yield increased with increasing OLR reaching above 98,8% removal yield at every OLR condition tested.

To evaluate membrane fouling mechanism in AnMBR; EPS and SMP, CST, particle size distribution analyses were performed on sludge samples. SEM, FTIR, and heavy metal and cation analysis were carried out on used membranes in different OLRs at the end of the operations. Examining the effect of OLR on membrane fouling mechanism in AnMBR revealed that the SMP_c and SMP_p contents increased with increasing OLR, both of which are crucial factors in the fouling mechanism. Additionally, both CST and normalized CST increased with increasing OLR, which means that the reactor medium became more difficult to filter, and therefore, more frequent membrane clogging may occur. Another fouling indicator, SRF, showed an increasing trend with the increasing OLR, which means forming a tighter and less porous cake layer, leading to an increase in resistance to filtration. Observing more frequent clogging in 4,3 and 6.8 kg/m³day OLR than 1,6 and 3,4 kg/m³day OLR was relatable with increased SMP_c, SMP_p, CST and SRF parameters during operation. PSD analysis revealed that the average particle size of anaerobic sludge was much larger than the size of membrane pores, so the membrane fouling mechanism was resolved as layer cake formation. 4,3 kg/m³day OLR was determined to have the highest clogging potential with the smallest PSD. SEM images of membranes were examined to reveal that the fouling mechanism was the formation of a dense and non-porous cake layer. FTIR analysis showed that the membrane surfaces were coated with organic pollutants in carbohydrate and protein structures. Heavy metal and cation analysis of the cake layer revealed K⁺ and Ca⁺ ions to be the most abundant elements of the inorganic composition.

KEYWORDS: Wastewater, Anaerobic treatment, Delactosed whey permeate, Methane production, Membrane bioreactor, Membrane fouling, Dairy industry

COMMITTEE: Prof. Dr. N Altınay PERENDECI

Prof: Dr. Bülent KESKİNLER

Prof. Dr. Gökhan CİVELEKOĞLU

ÖNSÖZ

Daha çok tüketmeye kodlanmış bir dünya toplumunda, endüstriyel ve beşeri faaliyetler ile gündün güne artmakta olan çevre kirliliği ve çevre kirliliğinin doğurduğu küresel ısınma ve iklim krizi gibi konular beni her zaman derinden etkilemiştir. Yıllardır bir pandeminin gelmekte olduğunu her fırsatta söyleyen bilim insanları, iklim krizinin de geleceğini, pandemiden çok daha ciddi sonuçlar doğuracağını söylemektedir. Ancak, insanoğlu küresel iklim krizinin doğuracağı felaketler konusunda önlem almadan yerkürede sorumsuzca yaşamına devam etmektedir. Son yıllarda bireysel olarak "*Ben ne yapabilirim?*" sorusu ile mümkün olduğunca eski alışkanlıklarından vazgeçerek daha az tüketmenin, yerküreyi koruyucu çevreci çözümler üretmenin ve daha sürdürülebilir bir yaşam yaratmamız gerektiğinin farkına vardım. Akademik hayatımda, tez konusu olarak da dünyadaki birçok kirletici endüstrilerinden sadece biri olan süt endüstrisi atıksularının doğaya daha zararsız hale getirilmesi ve doğaya daha zararlı olan geleneksel yakıtların yerini alabilecek yenilenebilir bir enerji kaynağı üretilmesi konusunda çalışmak beni kişisel olarak mutlu etmiştir.

Akdeniz Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Biyoteknoloji Laboratuvarında dolu dolu 3,5 yıl geçirmemi sağlayan, her türlü laboratuvar ekipmanını kullanmama ve öğrenmeme olanak sağlayan, sağladığı olanaklar sayesinde gelecekte ne yapmak istediğimin farkına vardırın, gerek profesyonel açıdan ve gerekse özel hayatımda beni dinleyen, yol gösteren, destek veren, en önemlisi bana inanan ve her zaman öğretmenim olarak kalacak danışman hocam Prof. Dr. N. Altınay PERENDECİ'ye,

Desteğini, yardımını, tecrübelerini ve pozitif enerjisini tüm ekiple paylaşan, bir hocadan öte bir arkadaş olan hocam Dr. Fatih YILMAZ'a,

İlk laboratuvara girdiğimde bana çalışma ortamını öğreten, her türlü sorumda ve sorunumda yardımcı olan, sayesinde ortama daha hızlı alıştığım çalışma arkadaşım Çevre Yüksek Mühendisi İ. Alper BAŞAR'a,

Laboratuvarın neşe kaynağı, bana tahammül edebilen nadir insan, arkamı toplayan, her zaman bana destek olan, güvenen ve gözümü kırpmadan güvenebileceğim dostum Kimya Yüksek Mühendisi Hilal ÜNYAY'a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Bu tez, 118Y827 numaralı ve "Süt Endüstrisi Atıksularından Katma Değeri Yüksek PAS Proteini ve Süksinik Asit Üretimi ile Enerji ve Su kazanımı için Entegre Proses Geliştirilmesi" isimli TÜBİTAK projesi kapsamında yapılmıştır. Bu tezin yapılmasındaki katkılar nedeniyle TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ	v
AKADEMİK BEYAN	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI	3
2.1. Süt Endüstrisi	3
2.2. Peynir Altı Suyu (PAS)	4
2.2.1. Peynir altı suyunun ve peynir altı suyu ürünlerinin kullanım alanları.....	6
2.3. Delaktoz.....	8
2.3.1. Literatürde delaktozun değerlendirilmesi konusunda yapılan çalışmalar.....	10
2.4. Anaerobik Parçalanma Prosesi	11
2.4.1. Hidroliz	11
2.4.2. Asidojenesis veya fermantasyon	12
2.4.3. Asetojenesis	12
2.4.4. Metanojenesis.....	13
2.5. Anaerobik Parçalanma Prosesini Etkileyen Çevresel Faktörler	13
2.5.1. Sıcaklık.....	13
2.5.2. pH.....	13
2.5.3. Alkalite.....	14
2.5.4. Nutrient	15
2.5.5. Redoks potansiyeli	15
2.5.6. Toksikite	15
2.6. Teorik Metan Üretim Potansiyeli	17
2.7. Peynir Altı Suyunun Anaerobik Arıtımı Konusunda Literatürde Bulunan Çalışmalar	18
2.8. Anaerobik Membran Biyoreaktörler	21
2.8.1. Membran materyalleri ve modülleri.....	22
2.8.2. AnMBR sistemlerinin arıtma performansını etkileyen faktörler	23

2.8.2.1.	Çamur yaşı (SRT)	24
2.8.2.2.	Hidrolik alıkonma süresi (HRT) ve organik madde yükleme hızı (OLR)	25
2.8.2.3.	Karışık sıvıda askıda katı madde (MLSS)	25
2.8.2.4.	Membran kirlenmesi	25
2.8.3.	PAS'ın AnMBR'da arıtımı konusunda mevcut literatür.....	27
2.9.	Tez Çalışmasının Amacı ve Özgünlüğü	30
3.	MATERYAL VE METOT	31
3.1.	Delaktoz Temini	31
3.2.	Delaktoz Karakterizasyonu	32
3.2.1.	Toplam katı madde (TKM) analizi	32
3.2.2.	Uçucu katı madde (UKM) analizi	32
3.2.3.	Toplam Kjeldahl azotu (TKN) analizi	32
3.2.4.	Toplam kimyasal oksijen ihtiyacı (tKOİ) analizi.....	34
3.2.5.	Çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (çKOİ) analizi	34
3.2.6.	Toplam fosfat (TP) analizi	35
3.2.7.	Alkalite (ALK) analizi	35
3.2.8.	pH analizi	35
3.2.9.	Ekstrakte olabilen madde ve yağ analizi.....	35
3.2.10.	Protein analizi.....	35
3.3.	Anaerobik Çamur Temini ve Karakterizasyonu.....	36
3.4.	Anaerobik Reaktör Sistemleri Kurulumu ve İşletme Parametreleri.....	36
3.4.1.	s-CSTR sistemi ve işletme koşulları	37
3.4.1.1.	pH ve sıcaklık	38
3.4.1.2.	çKOİ.....	39
3.4.1.3.	Toplam katı madde (TKM) ve uçucu katı madde (UKM).....	39
3.4.1.4.	Uçucu yağ asitleri (UYA) ve alkalite (ALK).....	39
3.4.1.5.	Biyogaz hacmi ve kompozisyonu	40
3.4.1.6.	Anyon ve katyon analizleri	42
3.4.2.	Anaerobik membran biyoreaktör (AnMBR) sistemi ve işletme koşulları	42
3.4.2.1.	HRT ve akı.....	45
3.4.2.2.	Karışık sıvıda askıda katı madde (MLSS) ve karışık sıvıda uçucu askıda katı madde (MLVSS).....	46

3.4.2.3.	SMP ve EPS analizleri.....	47
3.4.2.4.	Kapiler emme süresi (CST)	48
3.4.2.5.	Spesifik filtrasyon direnci (SRF)	48
3.4.2.6.	Partikül boyut dağılımı	49
3.4.2.7.	Taramalı elektron mikroskopi (SEM).....	50
3.4.2.8.	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR)	50
3.4.2.9.	Ağır metal ve katyon analizleri.....	50
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	51
4.1.	Delaktoz Karakterizasyonuna Ait Sonuçlar	51
4.2.	Delaktozun Yarı Sürekli Anaerobik Reaktör (s-CSTR) Sisteminde Arıtılabilirliğinin İncelenmesi.....	53
4.2.1.	Sıcaklık ve pH.....	53
4.2.2.	UYA ve ALK.....	54
4.2.3.	TKM ve UKM.....	56
4.2.4.	KOİ giderimi ve metan üretim verimi.....	57
4.2.5.	İyon birikmesi ve inhibisyon etkisi	60
4.3.	Delaktozun Anaerobik Membran Biyoreaktör (AnMBR) Sisteminde Arıtılabilirliğinin İncelenmesi.....	64
4.3.1.	pH ve sıcaklık.....	64
4.3.2.	ALK ve UYA	65
4.3.3.	MLSS ve MLVSS	67
4.3.4.	KOİ giderimi ve metan üretim verimi.....	69
4.4.	Anaerobik Membran Biyoreaktör (AnMBR) Sistemde Membran Tıkanmasının İncelenmesi	74
4.4.1.	EPS ve SMP.....	74
4.4.2.	CST ve SRF	76
4.4.3.	Partikül boyutu dağılımı.....	80
4.4.4.	SEM	81
4.4.5.	FTIR	84
4.4.6.	Ağır metaller ve katyonlar	88
5.	SONUÇLAR.....	89
6.	KAYNAKLAR	93
ÖZGEÇMİŞ		

AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Yüksek Organik Kirlilik İçeren Süt Endüstrisi Atıksularının Farklı Anaerobik Reaktör Konfigürasyonlarında Arıtılması ve Enerji Üretilmesi” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

26 / 02 / 2021

Kaya ÇAKMAK



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

% : Yüzde

°C : Santigrat derece

cm³ : Santimetreküp

g : Gram

kg : Kilogram

kWh : Kilowatt-saat

L : Litre

M : Molarite

m : Metre

m² : Metrekare

m³ : Metreküp

mL : Mililitre

mV : Milivolt

ppm : Milyonda bir

rpm : Dakikada devir sayısı

w/v : Birim hacimdeki kütle

w/w : Ağırlıkça oran

µg : mikrogram

µL : mikrolitre

Tez yazımında ondalık sayı ayracı olarak (,) kullanılmıştır.

Kısaltmalar

ALK	: Alkalite
AnMBR	: Anaerobik Membran Biyoreaktör
Ar-Ge	: Araştırma ve Geliştirme
ARBC	: Anaerobik Dönen Biyolojik Kontakt Reaktör
ASBR	: Anaerobik Ardışık Kesikli Reaktör
ASDFA	: Yarı Sürekli Besleme Flokülant Eklemeli Anaerobik Reaktör
AUFFLR	: Anaerobik Yukarı Akışlı Sabit Film Döngülü Reaktör
AUFFR	: Anaerobik Yukarı Akışlı Sabit Film Reaktör
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
CP	: Kontakt Proses
CST	: Kapiler Emme Süresi
çKOİ	: Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı
DUHR	: Aşağı Akışlı – Yukarı Akışlı Hibrid Reaktör
EPS	: Hücre Dışı Polimerik Maddeler
HRT	: Hidrolik Alıkonma Süresi
İPAS	: İkincil Peynir Altı Suyu
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MF	: Mikrofiltrasyon
MLSS	: Karışık Sıvıda Askıda Katı Madde
MLVSS	: Karışık Sıvıda Askıda Uçucu Katı Madde
OLR	: Organik Yükleme Hızı
ORP	: Yükseltgenme-İndirgenme Potansiyeli
PAS	: Peynir Altı Suyu
PE	: Polietilen

PES	: Polietersulfon
PP	: Polipropilen
PSF	: Polisülfon
PVDF	: Polivinilidin Florid
s-CSTR	: Yarı Sürekli Tam Karışımli Reaktör
SMP	: Çözünmüş Mikrobiyal Ürünler
SRF	: Spesifik Filtrelenebilirlik Direnci
SRT	: Çamur Alıkonma Süresi (Çamur Yaşı)
TKM	: Toplam Katı Madde
TKN	: Toplam Kjeldahl Azotu
TMP	: Transmembran Basıncı
TP	: Toplam Fosfor
TSMAMD	: İki Aşamalı Karıştırmalı Anaerobik Membran Reaktör
TSUAD	: İki Aşamalı Karıştırılmasız Anaerobik Reaktör
UAF	: Yukarı Akışlı Anaerobik Filtre
UASB	: Yukarı Akışlı Anaerobik Çamur Yatağı
UF	: Ultrafiltrasyon
UKM	: Uçucu Katı Madde
UYA	: Uçucu Yağ Asitleri
VLR	: Hacimsel Organik Yükleme Hızı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. 2018 yılına ait süt üretim miktarının bazı ülkelere göre dağılımı	3
Şekil 2.2. Tipik bir süt endüstrisine ait başlıca prosesler ve ürünler	4
Şekil 2.3. Türkiye’de 2016, 2017 ve 2018 yıllarında üretilen peynir ve PAS miktarları	6
Şekil 2.4. α ve β -Laktoz’un kimyasal yapısı.....	7
Şekil 2.5. Delaktoz üretimi akış şeması	8
Şekil 2.6. Anaerobik parçalanma prosesinin aşamaları	11
Şekil 2.7. AnMBR konfigürasyonları: a) Harici çapraz akışlı; b) Dahili batık; c) Harici batık.....	22
Şekil 2.8. AnMBR sistemlerinin arıtma performansını etkileyen faktörler.....	24
Şekil 2.9. Membran kirlenmesi mekanizması.....	26
Şekil 3.1. PAS’tan protein tozu ve laktoz üretimi sırasında oluşan atık akımının (delaktoz) proses akış diyagramı	33
Şekil 3.2. Anaerobik reaktör sistemi: 1: Atıksu besleme pompası, 2: Arıtılmış atıksu çıkış pompası, 3: Otomasyon sistemi (PLC), 4: Cam reaktör, 5: Gaz sirkülasyon pompası, 6: Gaz debimetresi, 7: Gaz biriktirme torbası, 8: Manuel besleme/numune alma hattı, 9: Su banyosu	37
Şekil 3.3. Biyogaz miktarının ölçülmesinde kullanılan debimetreler.....	40
Şekil 3.4. Biyogaz kompozisyonu ölçümünde kullanılan Micro-GC cihazı	42
Şekil 3.5. Otomasyon sistemi	43
Şekil 3.6. Hollow fiber PVDF membran; a) Temiz membran; b) Kirli membran	43
Şekil 3.7. CST cihazı	48
Şekil 3.8. SRF deneyi düzeneği	49
Şekil 4.1. Farklı delaktoz konsantrasyonu ile beslenen s-CSTR sisteminde ölçülen sıcaklık ve pH değerlerinin zamanla değişimi	53
Şekil 4.2. Farklı delaktoz konsantrasyonlarında s-CSTR sisteminde ölçülen alkalite ve uçucu yağ asidi konsantrasyonlarının zamanla değişimi	55
Şekil 4.3. Farklı delaktoz konsantrasyonlarında s-CSTR sisteminde UYA/ALK oranlarının zamanla değişimi	55
Şekil 4.4. s-CSTR sisteminin işletimi süresince ölçülen TKM ve UKM değerlerinin zamanla değişimi.....	56
Şekil 4.5. s-CSTR sisteminde 110 gün işletim süresince a) Girdi ve çıktı akımlarında ölçülen KOİ konsantrasyonları ve KOİ giderim veriminin zamanla değişimi; b) Biyogaz ve metan üretim verimleri ile biyogaz kompozisyonunun zamanla değişimi.....	58
Şekil 4.6. s-CSTR sisteminin 110 gün işletimi süresince ölçülen Na^+ , K^+ , NH_4^+ ve Cl^- iyonlarının zamanla değişimi.....	62
Şekil 4.7. AnMBR sisteminin farklı OLR’de işletimi süresinde ölçülen pH ve sıcaklık değerlerinin zamanla değişimi.....	64
Şekil 4.8. Farklı OLR’lerde işletilen AnMBR sisteminde; a) Ölçülen alkalite ve uçucu yağ asidi konsantrasyonlarının zamanla değişimi; b) UYA/ALK oranının zamanla değişimi.....	66

Şekil 4.9. Farklı OLR'lerde işletilen AnMBR sisteminde ölçülen MLSS ve MLVSS konsantrasyonlarının zamanla değişimi.....	68
Şekil 4.10. Farklı OLR'lerde işletilen AnMBR sisteminde girdi ve çıktı akımlarında ölçülen KOİ konsantrasyonlarının zamanla değişimi	70
Şekil 4.11. Farklı OLR'lerde AnMBR sisteminde elde edilen KOİ giderim verimlerinin zamanla değişimi	71
Şekil 4.12. Farklı OLR'lerde işletilen AnMBR sisteminde üretilen biyogaz içeriğinde ölçülen azot, metan ve karbondioksit miktarlarının zamanla değişimi.....	72
Şekil 4.13. Farklı OLR'lerde işletilen AnMBR sisteminde elde edilen biyogaz ve metan verimi sonuçları.....	73
Şekil 4.14. Farklı OLR'lerde işletilen AnMBR sisteminde ölçülen SMP ve EPS konsantrasyonlarının zamanla değişimi	75
Şekil 4.15. Farklı OLR'lerde işletilen AnMBR sisteminde ölçülen CST ve normalize CST parametreleri	77
Şekil 4.16. Farklı OLR'lerde işletilen AnMBR sisteminde ölçülen SRF değerlerinin zamanla değişimi.....	79
Şekil 4.17. OLR denemeleri bittiğinde anaerobik çamurun ölçülen partikül boyutu dağılımları a) 3,4 kg/m ³ gün OLR; b) 4,3 kg/m ³ gün OLR; c) 6,8 kg/m ³ gün OLR	81
Şekil 4.18. Kullanılmamış temiz membrana ait a) SEM görüntüleri; b) Aynı kesitlerde ölçülen gözenek çapları.....	83
Şekil 4.19. İşletim sonunda membranlara ait soldan sağa sırasıyla 600, 1300 ve 2500 kat büyütmede elde edilen SEM görüntüleri a) 3,4 kg/m ³ gün OLR; b) 4,3 kg/m ³ gün OLR; c) 6,8 kg/m ³ gün OLR	84
Şekil 4.20. Saf PVDF örneğine ait FTIR spektrumu	85
Şekil 4.21. Anaerobik reaktörde filtrasyonda kullanmak amacıyla üretilen kullanılmamış temiz PVDF membranın ve 3,4, 4,3 ve 6,8 kg/m ³ gün OLR denemelerinde kullanılan membranların karşılaştırmalı FTIR spektrumları	87

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. İnek sütünün kompozisyonu	3
Çizelge 2.2. Kullanılan süt çeşidine göre peynir üretim verimi ve oluşan PAS hacmi	5
Çizelge 2.3. PAS kompozisyonu	5
Çizelge 2.4. PAS işleyen farklı işletmelere ait delaktoz örneklerinin kompozisyonu.....	9
Çizelge 2.5. Metallerin anaerobik prosesini destekleyici ve inhibe edici konsantrasyonları	16
Çizelge 2.6. Çeşitli amonyak konsantrasyonlarının anaerobik parçalanma üzerine etkisi	17
Çizelge 2.7. Farklı substratlardan üretilebilecek teorik biyogaz verimi ve biyogaz kompozisyonları.....	17
Çizelge 2.8. PAS'ın anaerobik olarak artırılmasıyla ilgili literatürde bulunan çalışmalar ve sonuçları	19
Çizelge 2.9. AnMBR çalışmalarında kullanılan membran malzemeleri ve modülleri ...	23
Çizelge 2.10. PAS'ın AnMBR ile arıtımı konusunda literatürde mevcut çalışmalar	29
Çizelge 3.1. Distilasyon aşaması analiz parametreleri ve değerleri.....	34
Çizelge 3.2. Anaerobik aşı çamuru karakterizasyon analiz sonuçları	36
Çizelge 3.3. Anaerobik reaktör sisteminde kullanılan ekipmanların marka ve modelleri.....	38
Çizelge 3.4. Kalibrasyonda kullanılan gazların saflığı ve saf gazların enjeksiyonu ile elde edilen pik alanları	41
Çizelge 3.5. AnMBR sisteminin işletme parametreleri	44
Çizelge 3.6. Reaktörlerde incelenen parametreler ve ölçüm sıklıkları	45
Çizelge 4.1. Delaktoz karakterizasyonu analiz sonuçları	52
Çizelge 4.2. Farklı KOİ konsantrasyonlarında s-CSTR sisteminde ölçülen TKM ve UKM değerlerinin aralıkları ve ortalama değerleri.....	57
Çizelge 4.3. s-CSTR sisteminde elde edilen sonuçlar	59
Çizelge 4.4. s-CSTR sisteminin 110 gün işletimi süresince alınan numunelerde ölçülen anyon ve katyon miktarları.....	61
Çizelge 4.5. s-CSTR sistemi işletimi sırasında NH_4^+ ve NH_3 konsantrasyonundaki değişimler.....	63
Çizelge 4.6. Farklı OLR'lerde AnMBR sisteminde ölçülen MLSS ve MLVSS değerlerinin aralıkları ve ortalama değerleri	67
Çizelge 4.7. AnMBR sisteminde farklı OLR işletim koşullarında elde edilen sistem performans verileri	69
Çizelge 4.8. Farklı OLR koşullarında işletilen AnMBR sisteminde ölçülen SMP ve EPS'in protein ve karbonhidrat fraksiyonlarının aralık ve ortalama değerleri	75
Çizelge 4.9. Artan OLR'nin çamurdaki partikül boyutlarının dağılımına etkisi	80
Çizelge 4.10. Farklı OLR'lerde membranların yüzeyinde biriken metal konsantrasyonları	88
Çizelge 5.1. Farklı OLR'lerde işletilen AnMBR ve farklı KOİ konsantrasyonlarında işletilen s-CSTR sistemlerinin delaktoz arıtma ve metan üretim verimlerinin karşılaştırılması	91

1. GİRİŞ

Dünya çapında sürekli artan nüfus ile kentleşme ve sanayi faaliyetleri artmakta, bu faaliyetler sonucu enerji ihtiyacı ve talebi her geçen gün artmaktadır. Günümüzde enerji ihtiyacının büyük bir kısmı fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Fosil kökenli yakıtların yoğun bir şekilde kullanımı ise sera gazı oluşumuna kaynak teşkil ederek küresel iklim değişikliğine ve çevre kirliliğine neden olmaktadır. Enerji talebinin ve mevcut durumdaki yakıtların maliyetlerinin de artması nedeniyle alternatif yakıt kaynaklarına ilgi artmıştır. Artan enerji ihtiyacının yanı sıra, kentleşme ve endüstri faaliyetleri sonucu artan temiz su kaynaklarının kullanımı ve kaynakların kirletilmesi çok önemli bir sorun haline gelmektedir. Bir toplumun sürdürülebilir olarak gelişmesi, enerji kaynağı olarak kullanılan fosil kaynaklara olan bağımlılığın ve doğaya deşarj edilen kirliliğın azaltılmasıyla başarılabilir.

Süt ve süt ürünleri endüstrisi, süt ve süt ürünleri talebindeki sürekli artış nedeniyle dünyanın birçok ülkesinde istikrarlı bir şekilde büyümektedir. Gelişmiş ülkelerdeki süt endüstrisindeki genel eğilim, daha az sayıda ancak daha büyük tesislerin inşa edilmesi, proses verimliliğın artırılması ve daha otomasyona dayalı işletilmesi yönündedir. Bununla birlikte, her ne kadar proses verimliliğı artırılsa da muazzam miktarlarda atıksular oluşmaktadır. Süt ve süt endüstrisinin bir alt dalı olan peynir endüstrisinde üretilen atıksular iki kategoriye ayrılabilir. İlk kategori deterjan ve süt/peynir kalıntılarını içeren yıkama ve pastörizasyon işlemleridir. İkinci kategoride ise peynir üretimi sonrası oluşan peynir altı suyudur (PAS). İlk kategorideki atıksular düşük organik kirliliğe sahiptir ve genellikle tesiste uygun bir aerobik arıtma sistemiyle arıtılmaktadır. PAS bir fabrikada oluşan atıksuların 3'te 1'ini oluşturmasına rağmen, çok yüksek organik kirlilik yüküne sahiptir ve alıcı ortamlara doğrudan bertarafına izin verilemeyecek kadar kirlidir. Ancak, geçmişte kısıtlamaların ve çevresel kaygıların daha az olması sebebiyle PAS kontrolsüz bir biçimde doğaya deşarj edilmiş veya hayvan yemi olarak kullanılmıştır. Günümüzde teknolojinin gelişmesi ile endüstriyel ölçekte PAS'tan laktoz ve protein gibi katma değeri yüksek ürünler üretilmektedir ve PAS değerli bir hammadde olarak görülmektedir. Ancak, PAS'tan laktoz ve protein üretme işleminde delaktoz adı verilen atık akımı oluşmaktadır. Delaktoz yüksek miktarda laktoz, tuz ve düşük miktarda protein ve yağ içeren organik bir sıvıdır. PAS'tan daha az miktarda oluşmasına rağmen, delaktozun kirlilik yükü PAS'tan yüksektir. Bu noktada, yüksek organik kirlilik yüküne sahip atıksuların arıtılmasında anaerobik parçalanma prosesinin delaktozun arıtımı konusunda da verimli olabileceğı görüşü oluşmuştur. Delaktozun içeriğindeki laktoz ve proteinler anaerobik mikroorganizmalar tarafından karbon kaynağı olarak kullanılıp metana dönüştürülerek bir yenilenebilir enerji kaynağı olma potansiyeline sahiptir ve böylece anaerobik parçalanma prosesi organik kirlilik kontrolünün sağlanmasına olanak sunacaktır.

Anaerobik parçalanma, organik maddenin serbest ve bağılı oksijen kaynağı yokluğunda kompleks bir mikrobiyolojik ekosistem tarafından biyolojik olarak bozulmasıdır. Parçalanma işlemi sırasında, organik madde esas olarak metan, karbondioksit ve biyokütleye dönüştürülmektedir. Son yıllarda, yüksek miktarda organik

yüke sahip atıksu arıtımı için bu prosesin bilinen avantajları nedeniyle süt endüstrisi atıksularının arıtılmasında anaerobik sistemlere artan bir ilgi vardır (Nadais vd., 2010). Açığa çıkan biyogazın içeriği kullanılan substrata bağlıdır. Hacimsel olarak %50-70 metan, %40-50 karbondioksit içerebilmektedir. Biyogazın enerji değeri içerdiği metan miktarına bağlıdır. Yaklaşık %60 metan içeren bir biyogaz karışımının kalorifik değeri 21-23 MJ/m³ arasındadır ve geleneksel yakıtların yerini alabilecek potansiyele sahiptir.

Anaerobik atıksu arıtmanın avantajları arasında biyogaz üretiminin yanında, yüksek organik madde giderim verimi elde edilmesi, düşük miktarda atık çamur oluşumu ve stabil operasyon avantajları da vardır. Anaerobik arıtma membran ayırma prosesi ile kombine edildiğinde, bakteri veya katı maddeden arındırılmış yüksek kaliteli arıtılmış atıksu elde edilmektedir. Anaerobik membran biyoreaktörler (AnMBR), anaerobik arıtmanın avantajlarını membran ayırımı ile birleştirerek geniş bir atıksu yelpazesinin arıtımı için çekici bir proses olma özelliğini taşımaktadır. Yüksek proses stabilitesi nedeniyle AnMBR'lar yüksek tuzluluk, yüksek askıda katı madde içeriği veya zayıf biyokütle granülasyonu dahil olmak üzere aşırı koşullar altında atıksuların arıtılması için uygundur.

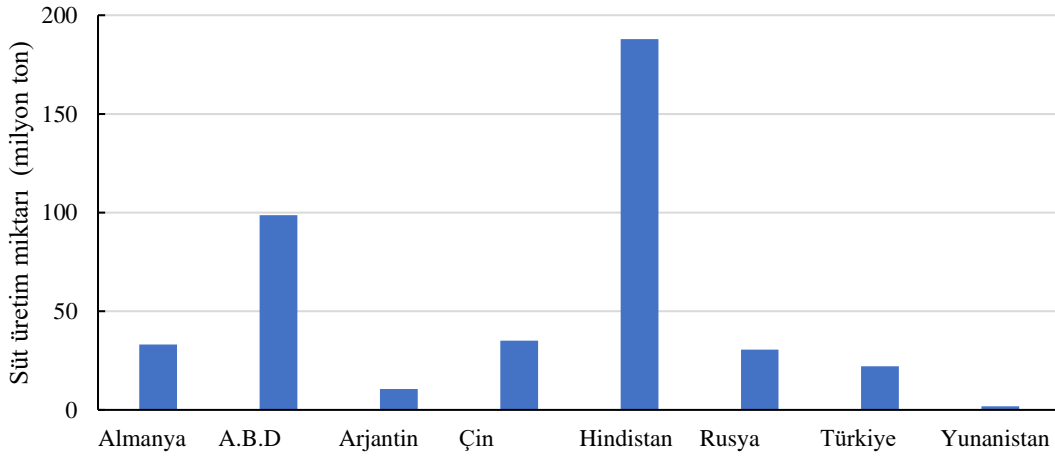
Yüksek lisans tez çalışmasının amacı, peynir üretiminde oluşan PAS'tan laktoz üretimi sonucunda oluşan süt endüstrisi kaynaklı yüksek organik kirlilik içeren ve delaktoz olarak isimlendirilen atıksuyun anaerobik parçalanma prosesi ile tam karışımly yarı sürekli beslemeli anaerobik reaktör sistemi (s-CSTR) ve anaerobik membran biyoreaktörde (AnMBR) arıtılması ve metan üretim potansiyelinin karşılaştırılmasıdır. AnMBR ve s-CSTR sistemi olmak üzere farklı reaktör konfigürasyonlarında ve farklı organik yükleme hızlarında (OLR); proses çalışma koşullarının, delaktoz arıtma ve metan üretim performansının incelenmesi hedeflenmiştir. Bu kapsamda:

- Delaktozun detaylı karakterizasyon analizleri yapılmıştır.
- s-CSTR sisteminde farklı atıksu kirlilik yüklerinde delaktoz arıtma verimi ve metan üretim verimi incelenmiştir.
- AnMBR sisteminde farklı OLR koşullarında delaktoz arıtma verimi ve metan üretim verimi tespit edilmiştir.
- Her iki reaktör konfigürasyonunun reaktör çalışma koşulları (pH, sıcaklık, karıştırma, HRT vb.) ve anaerobik sistem cevapları (uçucu organik asit, toplam alkalite, gaz üretimi, KOİ giderimi vb.) değerlendirilmiştir.
- AnMBR sistemi tıkanma mekanizması detaylı incelenmiştir.
- Her iki anaerobik reaktör konfigürasyonu performans açısından karşılaştırılmıştır.

2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Süt Endüstrisi

Süt endüstrisi; insanların tüketimi için çiftçilik faaliyetleri ile inek, koyun, keçi gibi çeşitli hayvanlardan ham süt elde edilmesi ve ham sütün fabrikalarda işlenmesi faaliyetlerini kapsamaktadır. Süt endüstrisi, süt ve süt ürünleri talebindeki sürekli artış nedeniyle, dünyanın birçok ülkesinde istikrarlı bir şekilde büyümektedir. Dünya genelinde, 2018 yılında 842 milyon ton süt üretilmiştir ve 2017 yılına kıyasla %2,2 civarında bir büyüme oranına sahiptir (FAO 2019). Şekil 2.1’de 2018 yılına ait süt üretim miktarının ülkelere göre dağılımı verilmiştir. Şekil 2.1’den görüldüğü üzere, 2018 yılında dünya genelinde 188 milyon ton üretimle Hindistan ilk sıradayken, 22 milyon ton üretim ile Türkiye süt üretiminde önde gelen ülkelerden biridir.



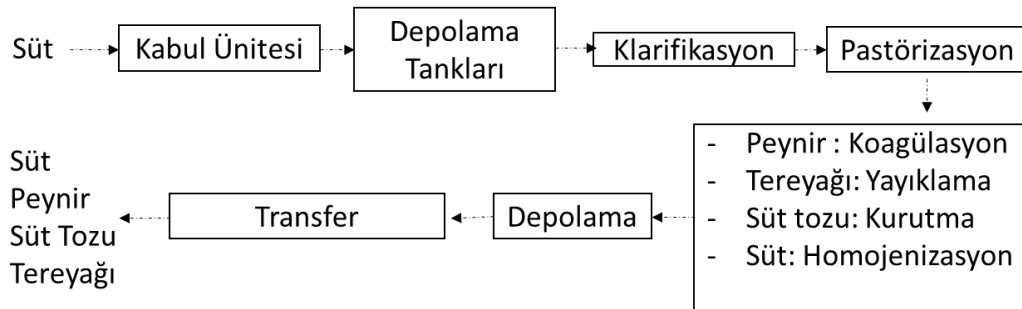
Şekil 2.1. 2018 yılına ait süt üretim miktarının bazı ülkelere göre dağılımı (FAO 2019)

Süt, 100'den fazla ayrı kimyasal bileşik içeren karmaşık bir sıvıdır. Başlıca bileşenleri içerisinde yüksek miktarda su olmak üzere, yağ, şeker (laktoz), protein (kazein ve peynir altı suyu proteini) ve mineraller vardır. Sütün içeriği, elde edildiği hayvan çeşitlerine göre farklılık gösterirken, herhangi bir tür için oldukça sabittir. Ayrıca, süt bileşimi ırka, sağım aralıklarına ve aşamalarına, emzirme dönemine, sezona, yem çeşidine, beslenme düzeyine, çevre sıcaklığına, sağlık durumuna, yaşa, hava durumuna, gebelik dönemine ve egzersize bağlı olarak aynı tür içerisinde bile değişebilmektedir (Chandan 1997). Çizelge 2.1’de inek sütü kompozisyonu verilmiştir.

Çizelge 2.1. İnek sütünün kompozisyonu (Nadais vd. 2010)

Kompozisyon	%(w/w)
Su	85,6–88,1
Protein	3,11–3,7
Laktoz	4,48-4,79
Mineral (Kül)	0,71-0,75
Yağ	3,44-5,15

Ham sütün fabrikalarda farklı prosesler aracılığıyla işlenmesi ile çeşitli süt ürünleri elde edilmektedir. Başlıca süt ürünlerine peynir, yoğurt, tereyağı, süt tozu, yarım yağlı süt örnek olarak verilebilir. Şekil 2.2’de, tipik bir süt ürünleri üretimi yapan fabrikada uygulanan prosesler sunulmuştur. Şekil 2.2’den görüleceği üzere sütün fabrikaya ulaşması sonrasında genel olarak klarifikasyon ve pastörizasyon prosesleri uygulanmaktadır ve bu prosesler tüm ürünler için ortaktır. Klarifikasyon işlemi bir filtrasyon prosesidir ve süt içerisindeki katı partiküller çöktürülerek (toz parçacıkları, somatik hücreler vs.) süttten ayrılmaktadır. Ayrıca, bakterilerin bir kısmı da yabancı maddeler ile birlikte süttten ayrılmaktadır. Fakat klarifikasyon, bakteri gideriminde etkili bir proses olarak kabul edilmemektedir (Tucker ve Featherstone 2006). Bu yüzden, bir sonraki aşama pastörizasyon prosesidir. Süt, belirli bir süre yüksek sıcaklıklara (63 ve 72°C) tabii tutularak içerisinde bulunan patojenik mikroorganizmalar etkisiz hale getirilmekte ve insan tüketimine sunulabilir olmaktadır. Ayrıca, sütün daha uzun süre muhafaza edilebilmesini sağladığından bu işlemin önemi yüksektir (Bylund 1995). Pastörizasyon işleminden sonra üretilecek ürüne göre farklı prosesler uygulanmaktadır. Örneğin, süt tozu için evaporasyon ve sprey kurutucu kullanılarak sütün içeriğindeki su %2,5 oranına kadar düşürülmektedir. Peynir üretiminde ise, bakteriler veya enzimler kullanılarak sütün içerisindeki yağ ve kazein pıhtı haline getirilerek katılaştırılmaktadır. Bu sırada katı kısım sıvı kısımdan ayrılmakta ve sıvı kısım peynir altı suyu (PAS) olarak adlandırılmaktadır (Tucker ve Featherstone 2006).



Şekil 2.2. Tipik bir süt endüstrisine ait başlıca prosesler ve ürünler (FAO 2019)

2.2. Peynir Altı Suyu (PAS)

PAS, peynir üretim prosesinde kazeinin asit (asidik PAS) veya peynir mayası kullanılarak (tatlı PAS) çöktürülmesi ile oluşan bir yan ürün veya atıksudur. PAS, yeşil-sarı renkte olup kazein ve yağ içermeyen süt olarak tanımlanabilmektedir. Peynir üretiminde kullanılan süt tipi (inek, keçi, koyun, manda ve diğer memeliler) üretilen peynir altı suyunun özelliklerini de etkilemektedir (Carvalho vd. 2013). Bu yan ürün, süt hacminin %85-95'ine tekabül etmekte ve süt besin maddelerinin %55'ini içermektedir. Çizelge 2.2’de kullanılan süt çeşidine göre peynir üretim verimi ve oluşan PAS hacmi verilmiştir. Çizelge 2.2’den de görüleceği üzere 10 kg süttten, kullanılan sütün çeşidine bağlı olarak 0,98 ila 1,48 kg peynir elde edilmektedir. Bir diğer deyişle, kullanılan her litre süt başına 0,82-0,87 L PAS oluşmaktadır.

Çizelge 2.2. Kullanılan süt çeşidine göre peynir üretim verimi ve oluşan PAS hacmi (Fox vd. 2017)

Süt Çeşidi	Ortalama Özkütle (g/cm ³)	Üretilen Peynir (kg /10 kg Süt)	Üretilen PAS Hacmi (L/L)
İnek	1,032	0,986	0,873
Koyun	1,036	1,478	0,822
Keçi	1,034	0,984	0,872

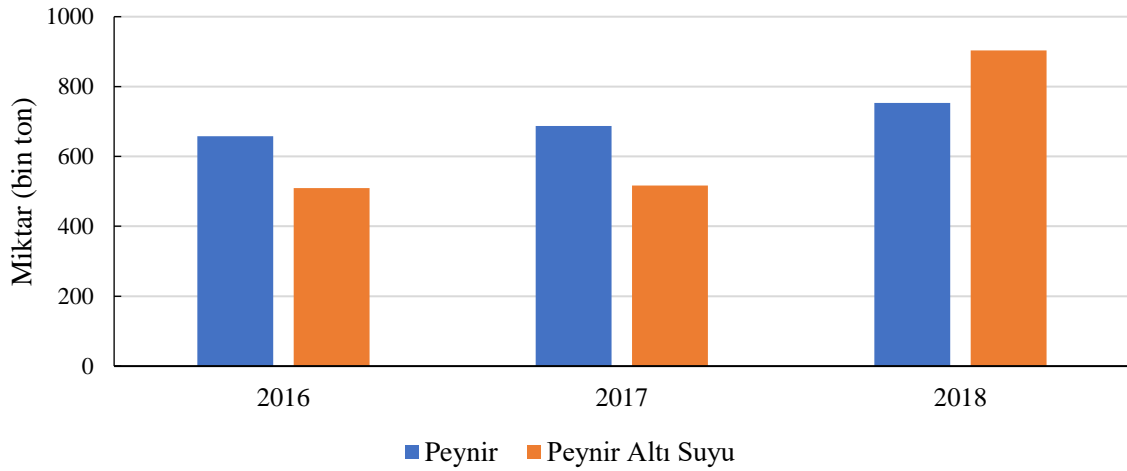
Kazein çöktürme işlemine göre iki çeşit PAS oluşmaktadır. Asidik PAS, tatlı PAS'tan daha düşük pH değerine sahiptir. Ayrıca, asidik PAS'ın protein ve laktoz içeriği de tatlı PAS'tan daha düşüktür. Asidik PAS'ın tuz miktarı, tatlı PAS'tan daha yüksek olduğu için mineral yüzdesi daha yüksektir. Tuz içeriği başlıca NaCl ve KCl tuzlarından kaynaklanmaktadır ve geri kalanı kalsiyum tuzudur (González Siso 1996). Ayrıca, bir kirlilik parametresi olan kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ₅) değerleri oldukça yüksektir. Literatürde PAS'ın KOİ ve BOİ₅ değerlerinin sırasıyla 50-100 ve 27-60 g/L aralığında olduğu bildirilmiştir (González Siso 1996; Ferchichi vd. 2005; Janczukowicz vd. 2008; Ebrahimi vd. 2010). PAS'ın BOİ₅ ve KOİ değerlerine en büyük katkı laktoz içeriğinden gelmektedir. Çizelge 2.3'te asidik ve tatlı PAS'ın tipik kompozisyonları verilmiştir.

Çizelge 2.3. PAS kompozisyonu (Zall 1992)

Kompozisyon	Asidik PAS	Tatlı PAS
pH	4,7	5,6-6,1
Su (%)	93,2	93,2-93,6
Katı Madde (%)	6,8	6,8-6,4
Laktoz	4,3-4,4	4,9-5,1
Protein	0,8	0,8-0,9
Yağ	<0,05	<0,05
Mineral	0,8	0,6-0,7

Şekil 2.3'te Türkiye'de 2016-2018 yıllarında peynir ve PAS üretim verileri sunulmuştur. 2016 ve 2018 arasında peynir üretim miktarı önemli bir biçimde değişmezken, PAS miktarında önemli bir artış görülmektedir. 2016 yılında 510 bin ton üretilen PAS, 2018 yılında 903 bin ton olarak rapor edilmiştir. Tipik olarak, üretilen her 1 kg peynir başına 9 kg PAS oluşması gerektiğinden, peynir miktarının PAS miktarından az olması beklenmektedir. Bununla birlikte, Şekil 2.3'te verilen peynir miktarına göre PAS miktarının öngörülen miktardan az olmasının sebebi ise üretilen PAS miktarının ilgili kurumlara raporlanmaması ve doğaya kontrolsüz deşarj edilmesi olarak düşünülmektedir. Üretilen PAS miktarının çok fazla olması ve KOİ değerinin çok yüksek

olduğu göz önünde bulundurulduğunda, doğaya kontrolsüz olarak yapılan deşarj ötrofikasyona sebep olacağından oldukça tehlikelidir.



Şekil 2.3. Türkiye’de 2016, 2017 ve 2018 yıllarında üretilen peynir ve PAS miktarları (TÜİK 2019)

Geleneksel olarak PAS, bir atık olarak kabul edilmekte ve olabilecek en ucuz şekilde de bertaraf yapılmaktadır. Geleneksel bertaraf yöntemleri; hayvan yemi olarak kullanma, sulama, atıksu arıtma tesisinde arıtma veya alıcı su ortamlarına deşarjdır. Günümüzde halen bu yöntemler kullanılarak PAS bertarafı yapılmaktadır. Fakat çevresel açıdan alıcı ortama deşarjın verdiği zarar çok büyüktür ve yasal yönetmeliklerle engellenmiştir. Ayrıca, günümüzde gelişmiş teknolojiler sayesinde PAS’ın içeriğindeki bileşiklerin geri kazanımı mümkündür. Dünya genelinde yıllık 200 milyon ton PAS üretilmektedir ve üretilen PAS yaklaşık 9 milyon ton laktoz ve 1,4 milyon ton protein içermektedir (Fox vd. 2017).

2.2.1. Peynir altı suyunun ve peynir altı suyu ürünlerinin kullanım alanları

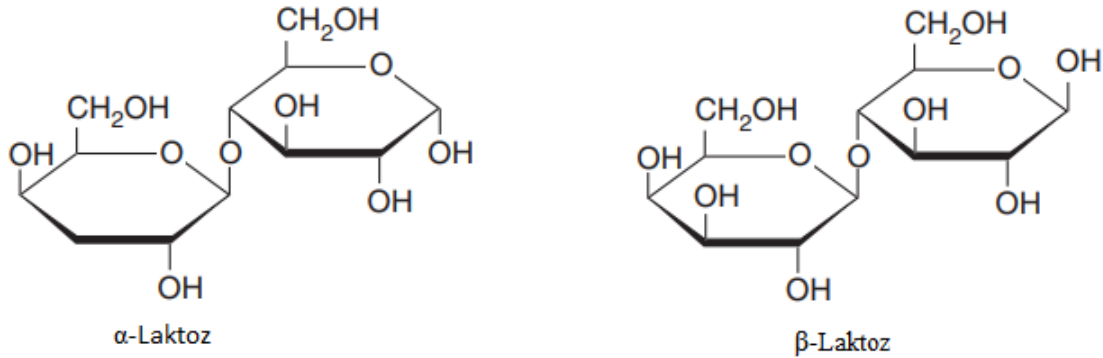
PAS, bitki büyümesini desteklemesi için tarım arazilerinde hem su kaynağı hem de besin kaynağı olarak kullanılabilir. 3700 L PAS; yaklaşık 5,9 kg K_2SO_4 , 36 kg $(NH_4)_2SO_4$, 12 kg süper fosfat ve 6,8 kg $CaCO_3$ ’e eşdeğer mineraller içermektedir. PAS’ın sulama suyu olarak bertaraf yöntemi, nötre yakın veya hafif alkali topraklar için uygundur. Asidik topraklarda ise PAS, toprak sıkışmasını teşvik ederek eklenen besin maddelerini parçalayan toprak mikroorganizmalarının çoğalmasını engellemektedir. Mikroorganizmaların eklenen besinleri parçalamasını yavaşlatan durgun havuzların oluşmasını engelleyen püskürtme yöntemi, toprağa PAS uygulaması için tercih edilen bir yöntemdir. (Macwan vd. 2016).

PAS tozu, PAS’ın önce %40-70 katı maddeye konstantre edilmesi ve ardından püskürtmeli kurutucu ile nem miktarının %5’e kadar düşürülmesi ile üretilmektedir. Tatlı PAS tozu; süt, fırıncılık, şekerleme, et ve bebek maması üretimi endüstrilerinde fonksiyonel bir bileşik olarak kullanılmaktadır. Dondurma ve diğer süt bazlı dondurulmuş

tatlıların yağ olmayan katılarının %25 kadarına PAS tozu eklenmesi bu ürünlerin kalite özelliklerini olumsuz yönde etkilemeden değiştirilebilmektedir (Kosikowski 1979)

Deproteinize PAS üretmek için genellikle proteinler yüksek sıcaklıklarda (70-80 °C) denatüre edilmektedir. Ardından asidifikasyon gerçekleştirilmekte ve floküle olan madde dekantör, filtrasyon veya santrifüj ile ayrılarak deproteinize PAS elde edilmektedir. Deproteinize PAS, alkollü veya alkolsüz içecek yapımında kullanılmaktadır. PAS ultrafiltrasyon (UF) süzütüsü, PAS protein konsantresi üretiminde PAS'ın UF işlemi ana yan ürünüdür. PAS protein konsantresi çeşitli yiyecek sektörlerinde besin değeri yükseltici olarak kullanılmaktadır. Deproteinize PAS ve PAS UF süzütüsü, orijinal PAS'ın toplam katılarının yaklaşık %90'ını içermektedir. Bu katı bileşenler; özellikle laktoz, mineraller ve protein olmayan azot, kullanılmadığı takdirde endüstri için önemli bir kirlilik unsurudur (Hobman 1984). PAS UF süzütüsünün laktoz üretimi, hidrolize laktoz şurubu üretimi, PAS şarabı üretimi, metan, etanol, laktozsuz PAS ve maya proteini üretimi, etanol üretimi için mısır ve diğer tahıl taneleri ile birlikte kullanılması, buharlaştırma ve spreyle kurutma yöntemleri ile %80 laktoz tozu üretimi ve fırıncılık endüstrisi için fonksiyonel bileşenler olarak protein-PAS karışımlarının üretimi (Chandan 1997; Fox vd. 2017) amacıyla hammadde olarak kullanılma potansiyeli vardır.

PAS'ın temel bileşenlerinden olan laktoz, β -1,4 glikosidik bağ ile bağlanan D-galaktoz ve D-glikozdan oluşan $C_{12}H_{22}O_{11}$ molekül formülüne sahip bir disakkarittir. Glikoz parçasının aldehid grubu serbest kalabilir ve oksitlenebilir, bu nedenle laktoz, indirgen bir şekerdir. Şekil 2.4'de α ve β -Laktoz'un kimyasal yapısı sunulmuştur.



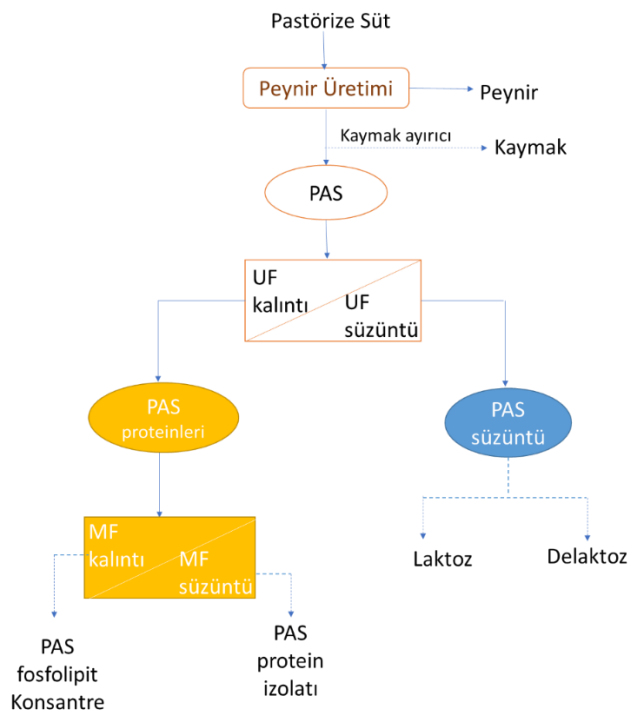
Şekil 2.4. α ve β -Laktoz'un kimyasal yapısı

Çözelti içerisinde laktoz α ve β anomerik formlar arasındaki dinamik dengede bulunmaktadır. Genellikle PAS, deproteinize PAS veya UF süzütüsünün %50-65 katı maddeye konsantre edilmesi ve soğutulmuş veya aşılı laktoz eklenerek kristalize edilmesi ile üretilmektedir (Macwan vd. 2016). Oluşan α -monohidrat kristalleri dekantör, santrifüj veya su ile yıkama yapılarak saflaştırılmaktadır. α -monohidrat laktoz kristali higroskopik değildir ve kimyasal olarak stabil bir yapıdadır. Önemli özelliklerinden dolayı yiyecek endüstrisinde geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bu özelliklere aşırı tatlılığa neden olmadan kıvam, viskozite ve pürüzsüzlük sağlama yeteneği, tat geliştirmesi ve arka plan tatlar ile uyum göstermesi, belirli tatları bağlama yeteneği, turşu ve diğer sebze ve meyve

ürünlerinin dokusunu geliştirme yeteneği örnek gösterilebilmektedir (Hobman 1984). Laktozun saflaştırılması sırasında oluşan atık akımı delaktoz olarak adlandırılmakta ve PAS'tan daha yüksek konsantrasyonda laktoz, mineral ve protein içermektedir. Bu organik atığın doğaya deşarjı oldukça tehlikelidir ve uygun arıtma yöntemi ile arıtılarak kirlilik yükünün azaltılması gerekmektedir.

2.3. Delaktoz

Delaktoz, PAS süzütüsünden laktoz kristallerinin ayrılması sonucunda oluşan bir yan üründür. Şekil 2.5'te delaktoz üretimi akım şeması sunulmuştur.



Şekil 2.5. Delaktoz üretimi akış şeması (Burrington vd. 2014)

Delaktoz protein, organik asit ve vitaminlere ek olarak süzütüden yaklaşık 3 kat daha fazla mineral içermektedir. Peynir yapımında kullanılan 1 kg süt başına tipik olarak 0,5 kg delaktoz üretilebilmektedir. Delaktozun yüksek organik içeriği nedeniyle bertarafı çevresel sorun yaratmakta ve üreticiler için ekonomik bir yük olarak görülmektedir. Hayvan yemi veya gübre olarak kullanılan değersiz bir ürün olarak kabul edilmektedir (Durham 2009). Delaktoz için bir standart veya tanımlanmış bir kompozisyon bulunmamaktadır. Çizelge 2.4'te PAS işleyen farklı işletmelere (3 farklı tesis) ait delaktoz örneklerinin kompozisyonu sunulmuştur.

Yüksek nem içeriği gıda malzemesi olarak kullanılmasına engeldir. Delaktoz oldukça yapışkan, higroskopik, kurutulması zor bir materyaldir ve dünyada sadece Amerika'da bir üretici toz delaktoz üretimi yapmaktadır. Yapışkanlık ve higroskopik

özelliklerine bir açıklama getirmek için literatürde delaktozun nem yer değiştirme davranışını inceleyen çalışmalar vardır (Liang vd. 2009; Bund ve Hartel 2010). Bu çalışmalar farklı süzüntülerin, farklı kurutma özelliklerine yol açan farklı bileşimlere sahip olduğunu bildirmiştir. Laktik asit, şekerler ve mineraller de dahil olmak üzere delaktozdaki kompozisyon farklılıkları, cam geçiş sıcaklığını düşürerek absorpsiyon davranışını etkilemektedir. Daha düşük cam geçiş sıcaklığı ürünü higroskopik yapmakta ve kurumasını zorlaştırmaktadır. Kurutulmuş delaktoz depolama aşamasında kekleşmeye daha yatkındır (Liang vd. 2009).

Çizelge 2.4. PAS işleyen farklı işletmelere ait delaktoz örneklerinin kompozisyonu (Liang vd. 2009)

Parametre	Delaktoz Örnekleri		
	1	2	3
Nem İçeriği (gH ₂ O/100g Delaktoz)	66,2	74,1	64,4
pH	5,6	5,2	5,2
<i>Şeker Profili</i> (g/100g TKM)			
Fruktoz	<0,30	<0,39	<0,28
Galaktoz	2,66	<0,39	3,93
Glukoz	1,18	<0,39	1,69
Sakkaroz	<0,30	<0,39	<0,28
Laktoz	64,20	55,21	41,29
Maltoz	<0,30	<0,39	<0,28
Toplam Şeker	68,05	55,21	46,91
<i>Asit Profili</i> (g/100g TKM)			
Asetik Asit	<0,15	<0,19	<0,14
Sitrik Asit	5,74	3,46	4,92
Laktik Asit	2,47	5,71	7,28
Malik Asit	<0,15	<0,19	<0,14
Toplam Asit	8,21	9,17	12,19
<i>Mineral Profili</i> (g/100g TKM)			
Kalsiyum	0,86	0,69	1,12
Magnezyum	0,21	0,23	0,30
Fosfor	1,74	1,63	2,32
Potasyum	3,93	6,87	8,37
Sodyum	1,23	2,33	2,30
Klorür	1,31	5,25	5,45
Toplam Mineral	9,23	17,00	19,86
Protein İçeriği (g/100g TKM)	1,36	2,14	2,37

Her PAS işleme tesisinin, laktoz saflaştırma proseslerine bağlı olarak farklı laktoz kazanım verimi vardır ve proses verimi, delaktoz içerisindeki laktoz ve mineral kompozisyonunda değişikliklere sebep olmaktadır. Protein içeriğindeki varyasyonlar da delaktozun özelliklerini etkilemektedir. Çünkü proteinlerin sahip olduğu yüksek cam geçiş sıcaklıkları, delaktozun kuruma özelliklerini iyileştirmektedir. Canlı peynir kültürlerinin metabolik faaliyetlerinden kaynaklanan laktik asit miktarı, peynir yapım tekniği ve PAS pastörizasyon uygulamaları nedeniyle değişkendir. Sitrik asit içeriği ise uygulanan membran sistemlerine bağlı olarak da değişebilmektedir. Genel olarak delaktoz; laktoz kaynaklı yüksek şeker (%40-70), düşük protein (%1-3), yüksek mineral (%9-20) içeriğiyle tanımlanabilmektedir.

2.3.1. Literatürde delaktozun değerlendirilmesi konusunda yapılan çalışmalar

Smith vd. (2016) formüle edilmiş gıdalara delaktoz ekleyerek, sodyum miktarını arttırmadan tuz tadı vermeyi hedeflemişlerdir. Bu çalışmada, NaCl'nin gıdaya verdiği duyusal özellikleri delaktozun da sağlayabileceği ve 1 g NaCl yerine 3 g delaktoz kullanılabileceği gösterilmiştir.

Delaktozun başka gıdalara fonksiyonel bileşik olarak kullanımını inceleyen çalışmalar mevcuttur. Bund ve Hartel (2013), çeşitli oranlarda karıştırılmış delaktoz ve krema karışımının dondurmaya yağ ve protein kaynağı olarak uygulanmasını ve bu uygulamanın dondurmanın fiziksel, dokusal ve duyusal değerlendirmelerine etkisini incelemişlerdir. Levin, Burrington ve Hartel (2016) ise farklı oranda PAS fosfolipit konsantrisi ve delaktoz karışımının çeşitli gıdalarda kullanılan bazı bileşiklerin yerine kullanılmasını araştırmıştır. Bu karışımın; karamel yapımında kullanılan yoğunlaştırılmış yağsız süt yerine, dondurmada sentetik emülgatör yerine ve keklerde yumurtanın yerine kullanılabileceğini göstermişlerdir.

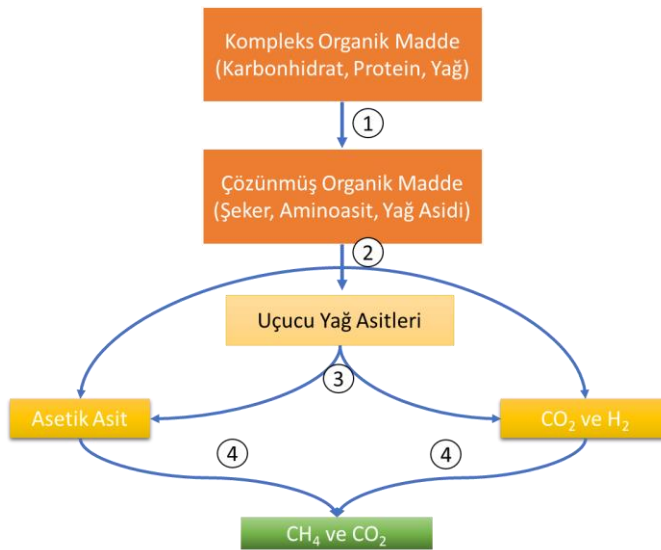
Domatesin hasat sırasında (Ahmed vd. 2012a), hasattan sonraki depolama süresinde (Ahmed vd. 2013a), konserve halinde (Ahmed vd. 2013b) ve çileklerde (Ahmed vd. 2012b) raf ömrünün delaktoz uygulaması ile artırılabilirliği üzerine çalışmalar yapılmıştır. Geleneksel olarak klor ile yapılan bu işlemin yerini delaktozun alabileceği vurgulanmıştır. Tüm çalışmalarda, delaktoz uygulamasının aerobik bakteri, maya ve küf sayısını azalttığı, ayrıca antioksidan özellik sağladığı ve sebzelerin sertliğini koruduğu bulunmuştur.

Delaktozdan *Kluyveromyces marxianus* mayası ile biyoetanol üretme verimi artırma çalışması yapan Wagner vd. (2014), delaktozun yüksek mineral içeriğinin fermantasyon ortamını inhibe edici özelliğinden dolayı mineral miktarını azaltmak amacıyla delaktoza seyreltme, nanofiltrasyon ve elektrodializ uygulamasıdır. Hacimsel üretilen alkol oranı seyreltme, nanofiltrasyon ve elektrodializ için sırasıyla %7, %7,5 ve %11 olarak bulunmuştur. Wagner vd. (2014), desalinasyonun biyoetanol üretim verimini arttırdığını raporlamıştır.

2.4. Anaerobik Parçalanma Prosesi

Anaerobik parçalanma, organik maddelerin serbest ve bağlı oksijen kaynağının olmadığı koşulda kompleks mikrobiyolojik ekosistem tarafından biyolojik olarak parçalanmasıdır. Parçalanma süreci sırasında, organik madde biyogaza ve biyokütleye dönüştürülmektedir. Biyogaz, yüksek miktarlarda metan (%55-65), karbondioksit (%35-45) ve az miktarda hidrojen sülfür, hidrojen, karbonmonoksit ve su buharı içermektedir (Adebayo vd. 2015). Anaerobik parçalanma sonucu biyogaz üretilirken, aynı zamanda atıksudaki organik kirleticilerin arıtılması sağlanmaktadır. Anaerobik parçalanma sürecinde rol alan bileşikler; atıksuda bulunan birincil substratlar, ara-substratlar ve nihai ürünler olarak kategorize edilmektedir. Süt endüstrisi atıksuyu gibi kompleks bir atıksuda birincil substratlar yağ ve gres, protein ve karbonhidrat olarak gruplandırılabilir ve her bir substrat katı, koloidal veya çözülmüş halde bulunabilmektedir. Karbonhidratlar proteinden daha kolay parçalanabilirken, yağ ve gresler parçalanması en zor olan gruptur. Ara substratlar çeşitli gaz halinde ve çözülmüş haldeki bileşiklerdir ve nihai ürünler ise gaz (metan ve karbondioksit) ve bakteri hücreleri olarak tanımlanmaktadır (Nadais vd. 2010).

Şekil 2.6'da anaerobik parçalanma sürecinin aşamaları sunulmuştur. Anaerobik parçalanma, çeşitli mikrobiyal konsorsiyumlar tarafından gerçekleştirilen bir dizi paralel ve sıralı biyolojik süreçtir. Anaerobik parçalanma süreci hidroliz (1), asidojenesis (2), asetojenesis (3) ve metanojenesis (4) biyoproseslerini içermektedir.



Şekil 2.6. Anaerobik parçalanma sürecinin aşamaları

2.4.1. Hidroliz

Kompleks substratların anaerobik parçalanması, hidroliz ile yani kompleks organik bileşiklerin (yağlar, proteinler ve polisakkaritler) çözünür şekerler, aminoasitler, peptitler ve uzun zincirli yağ asitler gibi daha basit monomerlere dönüştürülmesiyle başlamaktadır. Bu işlem hidrolitik ve asidojenik bakteri konsorsiyumu tarafından

salgılanan hücre dışı enzimler (ekzoenzimler) aracılığıyla gerçekleştirilmektedir (Gould 2015). Partiküler veya çözünmemiş haldeki substratlar büyük boyutları sebebiyle hücre zarından geçemedikleri için mikroorganizmalar tarafından tüketilemezler. Bu nedenle enzimler, çözünmeyen molekülleri canlı hücre içinde işlenebilecek daha küçük birimlere parçalayabilmek için hücre ortamına salınmaktadır. Selüloz ve lignin gibi parçalanması zor olan bileşiklerin anaerobik parçalanmasında hız sınırlayıcı adım hidroliz olarak kabul edilmektedir (Pavlostathis ve Giraldo-Gomez 1991). Delaktozun içeriğini oluşturan bileşiklerin yani çözünmüş karbonhidratların, globüler proteinlerin ve yağların hidrolizi oldukça hızlıdır.

2.4.2. Asidojenesis veya fermantasyon

Asidojenesis, hidroliz sonucu oluşan çözünmüş bileşiklerin daha basit bileşiklere dönüştürüldüğü adımdır. Substratlar esas olarak çözünmüş aminoasitler ve şekerlerdir. Asidojenesis sonucunda ortaya çıkan ürünler ise organik asitler, alkoller, diğer basit moleküllerdir (laktat, süksinat, piruvat, propiyonat, bütirat, valerat, asetat, etanol, amonyak, H_2 ve CO_2). Bu süreçte harici bir elektron alıcısına ihtiyaç duyulmaz. Organik bileşikler hem elektron vericisi hem de alıcısı olarak görev almaktadır (Shin vd. 2017). Anaerobik parçalanma prosesinde enerji üretimiyle sonuçlanan ilk aşamadır.

Asidojenesis aşamasında, fermantasyon ortamının tampon kapasitesinde önemli bir düşüş meydana gelebilmektedir. H_2 ve CO_2 'den metan üreten metanojenik bakteriler düşük pH değerlerinde faaliyetlerini sürdüremediklerinden, pH değerinde olası bir düşüş, metanojenik bakterileri etkileyerek H_2 tüketiminde bir azalmaya sebep olacak ve bu da asidojenik bakterilerin ürünlerinde bir değişime neden olacaktır. Örneğin propiyonat gibi bir asidojenesis ürünü fazla miktarda üretilecek ve proses kötü yönde etkilenecektir. Uçucu yağ asitlerinin (UYA) ortamda birikmesiyle pH düşmeye devam edecek ve metan üretimi tamamen duracaktır. Bu proses, reaktör asidifikasyonu olarak adlandırılmaktadır. pH düşüşünün engellenmesi için ortamda yeterli tampon kapasitesinin olması sağlanmalıdır (Nadais vd. 2010).

2.4.3. Asetojenesis

Asidojenesisten elde edilen ürünler, asetojenesis aşamasında diğer mikroorganizmalar için substrat olarak kullanılmaktadır. Metanojenik arkelerin doğrudan CH_4 'e dönüştüremediği ürünler metanojenlerin kullanabileceği substratlara dönüştürülmektedir (Aslanzadeh 2014). Örneğin alkoller asetat, H_2 ve CO_2 gibi metanojenik substratlara anaerobik olarak yükseltgenmektedir. Bir birimden uzun karbon zincirlerine sahip uçucu yağ asitleri ise asetat ve H_2 'ye yükseltgenmektedir. Anaerobik yükseltgenme reaksiyonlarını gerçekleştiren organizmaların metanojenlerle iş birliği yapması önemlidir. Bu iş birliği, sistemde bulunan H_2 'nin kısmi basıncına bağlıdır. Anaerobik yükseltgenme sırasında protonlar, H_2 üretimine yol açan son elektron alıcısı olarak kullanılmakta ve metanojenler ise CH_4 üretmek için H_2 tüketmektedir. Bununla birlikte, bu yükseltgenme reaksiyonları yalnızca H_2 'nin kısmi basıncı düşük olduğunda meydana gelebilmektedir (Shin vd. 2017).

2.4.4. Metanojenesi

Metanojenesi, metanojenlerin asetojenesi prosesinin nihai ürünlerinden ve ayrıca hidroliz ve asidojenesi sırasında oluşan bazı ara ürünlerden metan ürettiği anaerobik parçalanmanın son aşamasıdır. Asetoklastik metanojenesi, asetatın özel mikroorganizmalar (*Methanosaeta genus* ve *Methanosarcina genus*) tarafından metan ve karbon dioksit parçalanmasıdır. Anaerobik parçalanma prosesinde metanın yaklaşık %70'i doğrudan asetik asidin parçalanmasıyla üretilmektedir. Geri kalan %30 ise H₂ ve CO₂ tüketen hidrojenotrofik bakteriler tarafından üretilmektedir. (Hickey vd. 1987). Metanojenesi adımı, anaerobik parçalanmanın en yavaş reaksiyonu olduğu için hız kısıtlayıcı adımdır.

2.5. Anaerobik Parçalanma Prosesini Etkileyen Çevresel Faktörler

Anaerobik mikroorganizmalar, özellikle metanojenler, çevresel koşullardaki değişikliklere karşı oldukça hassastır. Metanojenesi, atıksuyun anaerobik arıtımında hız kısıtlayıcı adım olduğundan, birçok araştırmacı anaerobik sistemlerin performansını metan üretim hızına göre değerlendirmektedir. Bir anaerobik arıtma sistemindeki metanojenlerin çevresel koşullara yüksek hassasiyeti ve son derece düşük büyüme oranı, çevresel koşulların dikkatli bir şekilde sürdürülmesini ve izlenmesini gerektirmektedir. Bu çevresel koşullardan bazıları sıcaklık, alkalite, mikro ve makro nütrientler, pH, toksisite ve redoks koşullarıdır. Anaerobik parçalanma prosesini etkileyen faktörler aşağıda açıklanmıştır.

2.5.1. Sıcaklık

Sıcaklığın, sıvı fazda bulunan bileşiklerin fizikokimyasal özellikleri üzerinde önemli bir etkisi vardır. Aynı zamanda mikroorganizmaların büyüme hızını ve metabolizmalarını, dolayısıyla anaerobik reaktördeki popülasyon dinamiklerini etkilemektedir. Asetoklastik metanojenler, artan sıcaklıklara en duyarlı gruptan biridir. Sıcaklığın fermantasyon ortamındaki kısmi H₂ basıncı üzerinde önemli bir etkisi vardır, dolayısıyla sentrofik metabolizmanın kinetiğini etkilemektedir (Appels vd. 2008).

Termodinamik, endergonik reaksiyonların (standart koşullar altında), örneğin propiyonatın asetat, CO₂ ve H₂'ye parçalanmasının daha yüksek bir sıcaklıkta enerji olarak daha uygun olduğunu, ekzergonik reaksiyonların ise (örn., Hidrojenotrofik metanojenesi) daha az tercih edildiğini göstermektedir (Appels vd. 2008).

2.5.2. pH

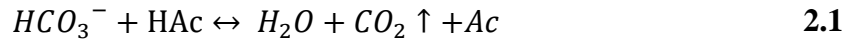
Anaerobik arıtma performansı, optimum pH'tan uzaklaşmasından olumsuz etkilenmektedir. Metanojenler, mikrobiyal topluluktaki diğer mikroorganizmalara göre pH değişimine daha duyarlıdır (Grady vd. 1999). Anaerobik parçalanma prosesinde görev alan mikroorganizmalar asidojenler ve metanojenler olarak iki ayrı grupta incelenmektedir ve optimum pH talepleri birbirlerinden farklıdır. Asidojenler için optimum pH 5,5-6,5 ve metanojenler için 7,8-8,2'dir. Birleşik kültürler için optimum pH 6,8 ila 7,4 arasındadır ve nötr pH idealdir. Metanojenesi hız sınırlayıcı adım olarak kabul edildiğinden, reaktör pH'ını nötre yakın tutmak gereklidir. Asidojenler, pH değişimine

daha az duyarlıdır ve olası pH değişimlerinde asidojenesis metanojenesisinden daha baskın gelerek pH düşmesine sebebiyet verebilmektedir (Haandel ve Lettinga 1994).

Anaerobik arıtma prosesinde, pH düşmesi genellikle UYA'ların birikmesinden ve/veya aşırı karbondioksit oluşumundan kaynaklanmaktadır. Sorunu çözmek için ilk seçeneklerden birisi hacimsel organik yükleme hızını (VLR), biriken UYA'ların üretilenden daha hızlı tüketilmesine izin verilen noktaya düşürmektir. Fazla UYA'lar tükendiğinde, reaktörün pH'ı normal bir çalışma aralığına dönecek ve metanojenler yenilenmeye başlayacaktır (Harikishan 2008). VLR, süreç tam çalışma kapasitesine geri döndüğünde kademeli olarak artırılabilir. Aşırı koşullar altında, VLR azaltımı ile birlikte, pH ayarlaması için kimyasallar takviye edilmelidir.

2.5.3. Alkalite

Anaerobik reaktörde biriken UYA'nın fermantasyon ortamında bulunan alkalite tarafından nötralize edilmesi ve stabil bir pH değeri sağlanması gereklidir. Alkalite tarafından UYA'ların nötralize edilme reaksiyonu Denklem 2.1'de verilmiştir (Harikishan 2008).



Kararsız koşullar altında, Denklem 2.1'de gösterildiği gibi karbondioksit oluşumu ile birlikte aşırı bir alkalite kaybı olmaktadır. Bu nedenle alkalite kaybı ve CO₂ oluşumu pH'nın düşmesine neden olmaktadır. Alkalite, pH ve gaz fazındaki karbondioksit arasındaki ilişki Denklem 2.2 ile ifade edilmektedir (Grady vd. 1999).

$$Alkalite = 6,3 \times (10^{-4}) \times \frac{pCO_2}{10^{-pH}} \quad 2.2$$

Burada; pCO₂: karbondioksit gazının atmosferdeki kısmi basıncıdır.

Alkalitenin (ALK) anaerobik reaktörde 1000 ila 5000 mg/L CaCO₃ arasında olması proses işletimi açısından tercih edilmektedir (Metcalf ve Eddy 2003). Bir anaerobik arıtma sisteminin stabilitesi UYA/ALK oranı ile değerlendirilmektedir. UYA/ALK oranı 0,1–0,25 aralığında sistem stabil kabul edilmektedir. Oranın 0,3–0,4'ün üzerine çıkması anaerobik reaktör performansının bozulduğunu göstermekte ve düzeltici önlemler alınması gerekmektedir. UYA/ALK oranı 0,8 veya daha yüksek bir değerde olduğunda, ani ve ciddi pH düşüşü olmakta ve metanojenesis inhibisyonu meydana gelmektedir. Bu durum reaktör sisteminin başarısızlığı ile sonuçlanmaktadır (Mata-Alvarez 2005).

Biyoreaktördeki pH değerini optimum seviyede tutabilmek için sodyum bikarbonat, sodyum karbonat, amonyum hidroksit, gaz halinde amonyak, kireç, sodyum hidroksit ve potasyum hidroksit kimyasalları eklenerek reaktörde alkalite sağlanabilmektedir. Sodyum karbonat; yüksek çözünürlüğü, uzun süreli etkisi ve düşük toksisitesi sebebiyle en çok tercih edilen kimyasaldır. Ek olarak, bikarbonat iyonlarının doğrudan eklenmesi gaz fazındaki karbondioksit miktarında artışa sebep olarak pH'ı yükseltmektedir. Sodyum bikarbonatın tek dezavantajı maliyetidir. Kireç en ucuz

seçenektir. Ca^{+2} , $CaCO_3$ olarak çökmekte ve kalsiyum toksisitesini arttırmamaktadır. Ancak, çöken $CaCO_3$ reaktörde birikime sebep olmaktadır (Borja 2011).

2.5.4. Nütrient

Tüm biyokimyasal reaksiyonlar gibi anaerobik parçalanmada yeni biyokütlenin sentezini desteklemek için hem makro nütrientler (azot ve fosfor) hem de mikro nütrientler (iz elementler) gereklidir. Biyokütle sentezi için gerekli azot ve fosfor miktarı, anaerobik bakteri hücrelerinin ampirik formülü kullanılarak hesaplanabilmektedir (Speece 1985). Azot, hücre kütlelerinin yaklaşık %12'sini oluşturmakta ve bu üretilen her 100 g anaerobik biyokütle için yaklaşık 12 g nitrojen gerektiği anlamına gelmektedir. Fosfor ihtiyacı, nitrojen ihtiyacının 1/7-1/5'i kadardır. Genel bir kural olarak, anaerobik parçalanmada Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) olarak ifade edilen ve giderilen organik maddenin yaklaşık %10'unun (0,1 kg uçucu askıda katı (UKM)/1 kg giderilen KOİ) biyokütle sentezi için kullanıldığı varsayılmaktadır (Metcalf ve Eddy 2003).

Azot ve fosfora ek olarak diğer birçok eser element anaerobik mikroorganizmaların metabolik faaliyetlerini sürdürebilmesi için gereklidir. Demir, kobalt, molibden, selenyum, kalsiyum, magnezyum, sülfür, çinko, bakır, mangan, tungsten ve bor gibi metallerin eser miktarlarda metan üretimini artırdığı bulunmuştur (Speece 1985).

2.5.5. Redoks potansiyeli

Morris (1975), herhangi bir ortamda zorunlu anaerobik bakteri büyümesini gerçekleştirebilmek için kültür ORP değerinin pH 7,0'da -200 ila -350 mV civarında tutulması gerektiğini bildirmiştir. Metanojenlerin -400 mV kadar düşük redoks potansiyeline sahip, oldukça indirgeyici bir ortama ihtiyaç duyduğu bilinmektedir (Archer ve Harris 1986; Scholten ve Stams 2000).

2.5.6. Toksikite

Anaerobik parçalanma prosesinde, arıtılan atık akımında bulunan maddeler veya mikroorganizmaların faaliyeti sonucunda ortama salınan bileşikler toksisite etkisi yaratabilmektedir. Amonyak, ağır metaller, alkali ve toprak alkali metaller, sülfür gibi maddeler toksisiteye sebep olan maddelere örnektirler. Bazı durumlarda, mikroorganizmaların toksik maddelere karşı toleransı/adaptasyonu gelişebilmekte ve metabolik faaliyetleri daha yüksek toksik madde konsantrasyonlarından etkilenmeyebilmektedir (Cornet 2017).

Sodyum, potasyum, magnezyum ve kalsiyum gibi metaller anaerobik parçalanma prosesine atık akımı ile dahil olabilmekte, organik maddenin mikroorganizmalar tarafından parçalanmasıyla ortama salınabilmekte veya pH düzenleyici kimyasallar aracılığıyla sisteme giriş yapabilmektedir (Grady vd. 1999). Mikrobiyal popülasyonun büyüebilmesi için bu metallere de diğer nütrientler gibi ihtiyaç vardır. Düşük konsantrasyonlar mikrobiyal büyümeyi teşvik ederken, yüksek miktarlar büyümeyi yavaşlatmakta ve aşırı konsantrasyonlarda ciddi inhibisyona veya toksisiteye neden

olmaktadırlar (Chen ve Cheng 2007). Çizelge 2.5'te metallerin anaerobik parçalanma prosesini destekleyici ve inhibe edici konsantrasyonları sunulmuştur.

Çizelge 2.5. Metallerin anaerobik prosesini destekleyici ve inhibe edici konsantrasyonları (Grady vd. 1999)

Katyon	Yararlı (mg/L)	Orta Derece İnhibisyon (mg/L)	Yüksek Derece İnhibisyon (mg/L)
Ca ⁺²	100-200	2500-4500	8000
K ⁺	200-400	2500-4500	12000
Na ⁺	100-200	3500-5500	8000
Mg ⁺²	75-150	1000-1500	3000

Endüstriyel aktiviteler sonucunda oluşan atıksular (metal işleme, elektrokaplama gibi) ağır metal içermektedirler. Çözünmüş ağır metallerin, çözünmemiş formlarına göre anaerobik prosese daha fazla toksik etkisi olduğu bilinmektedir (Harikishan 2008). Çözünmüş ağır metallerin toksik etkisi ve konsantrasyonu, sülfür ile çöktürerek azaltılabilmektedir. Sülfid formunda çöktürme için 1 mg/L ağır metal için 0,5 mg/L sülfür ilavesi tavsiye edilmektedir (Kugelmann ve Chin 1971).

Amonyak atıksularda doğrudan bulunabilmekte veya anaerobik proses sürecinde protein veya aminoasit gibi azot içeren organik maddenin parçalanmasıyla ortama salınabilmektedir. Amonyak (NH₃), çözümlerde amonyum (NH₄⁺) ile denge halinde bulunmaktadır ve bu denge ortamın pH'ına ve sıcaklığına bağlıdır (Emerson vd. 1975). Amonyakın amonyum ile denge reaksiyonu Denklem 2.3'te verilmiştir:



Bir çözümlerde bulunan toplam amonyak ve amonyum miktarı Toplam Amonyak Azotu (TAN) şeklinde ifade edilmekte ve TAN içerisinde bulunan amonyağın miktarı Denklem 2.4., 2.5. ve 2.6. ile ifade edilmektedir (Emerson vd. 1975):

$$TAN = f \times NH_3 \quad 2.4$$

$$pKa = 0.09018 + \frac{2729.92}{T} \quad 2.5$$

$$f = \frac{1}{10^{pKa-pH} + 1} \quad 2.6$$

Burada, f: Fraksiyon, pKa: NH₄⁺ iyonunun asitte çözünme katsayısı ve T: Sıcaklık

Serbest amonyak, azotun metanojenlere en çok zarar veren formudur çünkü hücre içine penetre olmaktadır. Çizelge 2.6'da çeşitli amonyak konsantrasyonlarının anaerobik parçalanma prosesi üzerine etkileri verilmiştir.

Çizelge 2.6. Çeşitli amonyak konsantrasyonlarının anaerobik parçalanma üzerine etkisi (Mccarty 1964)

Amonyak Konsantrasyonu (mg/L)	Etki
50-100	Yararlı
200-1000	Zararlı bir etkisi yok
1500-3000	Yüksek pH'ta inhibisyon
3000 üzeri	Toksik

Sülfür, sülfat bakımından zengin atık akımlarının sülfat indirgeyen bakteriler tarafından anaerobik olarak parçalanması sırasında üretilmektedir. Delaktoz gibi süt endüstrisi atıklarında bulunan sülfür, organik maddenin (proteinlerin) parçalanması sırasında da üretilmektedir. İyonize olmayan sülfid (H_2S), metanojenler için iyonize formdan (HS^-) daha toksik olarak kabul edilmektedir (Chen vd. 2008).

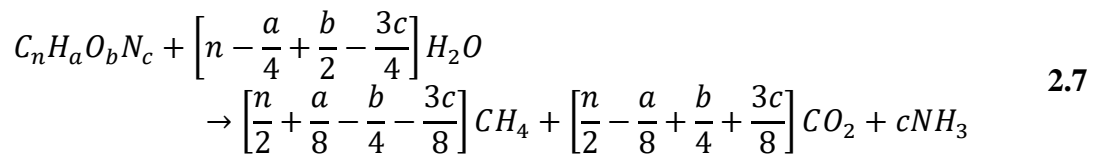
2.6. Teorik Metan Üretim Potansiyeli

Anaerobik parçalanma prosesi sırasında üretilen gazın miktarı ve kompozisyonu, beslenen atığın özelliklerine bağlıdır. Çizelge 2.7'de farklı substratlardan üretilebilecek teorik biyogaz üretim verimi ve biyogaz kompozisyonları verilmiştir.

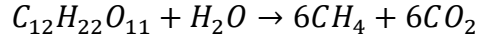
Çizelge 2.7. Farklı substratlardan üretilebilecek teorik biyogaz verimi ve biyogaz kompozisyonları (Shin vd. 2017)

Substrat	Üretilen Biyogaz (L/kg TKM)	%CH ₄	%CO ₂
Protein	700	70-71	29-30
Yağ	1200-1250	67-68	32-33
Karbonhidrat	790-800	50	50

Herhangi bir substrattan üretilecek metan miktarının hesaplanması için çeşitli yöntemler mevcuttur. Anaerobik olarak parçalanacak atığın kompozisyonu biliniyorsa, Buswell Denklemi (Buswell ve Sollo 1948) kullanılarak substrat kompozisyonu ile metan üretimi arasındaki teorik kütle dengesi kullanılarak üretilecek metan miktarı hesaplanabilmektedir. Sitokiyometrik eşitlik Denklem 2.7.'de verilmiştir.



Delaktozun içerisinde en fazla bulunan bileşik laktozun anaerobik parçalanma reaksiyonu Buswell denklemi (Denklem 2.7) kullanılarak Denklem 2.8'de verilmiştir:



2.8

Denklem 2.8'e göre, 1 kilogram laktoz (3 mol) anaerobik olarak parçalandığında teorik olarak 18 mol veya 0,45 m³ (35°C, 1 atm) metan üretilebilmekte ve biyogazın %50'sini metan oluşturmaktadır. Ancak, metan üretim verimi gerçek koşullar altında teorik verimden daha düşük olmaktadır. Gözlenen düşük üretim veriminin sebepleri aşağıda sunulmuştur (Bachmann vd. 2008);

- Organik maddenin bir kısmı hücre tarafından hücre metabolizması ve çoğalma için kullanılmaktadır.
- Organik maddenin parçalanması genellikle tam olarak tamamlanamamaktadır.
- Metan suda çözünmektedir. Dolayısıyla gaz fazında daha az miktarda bulunmaktadır.

2.7. Peynir Altı Suyunun Anaerobik Arıtımı Konusunda Literatürde Bulunan Çalışmalar

Çizelge 2.8'de PAS'ın anaerobik biyolojik arıtımı konusunda literatürde bulunan çalışmalar sunulmuştur. Ergüder vd. (2001), yukarı akışlı anaerobik çamur yatağı (UASB) sistemi ile seyreltik PAS'ın KOİ giderimini incelemiş ve %95-97 oranında KOİ giderimi elde etmiştir. Ayrıca, düşük HRT'de (2,1-2,5 gün) yüksek CH₄ üretim verimine (0,424 m³/kg KOİ) ulaşmıştır. Bu proses sonucunda, çıktı akımında KOİ konsantrasyonu 1,7 ve 2,7 kg/m³ aralığında ölçülmüştür. Blonskaja ve Vaalu (2006), yukarı akışlı anaerobik çamur yatağı (UASB) sistemi kullanarak 2,5 gün hidrolik alıkonma süresinde %98 KOİ giderimine ulaşmıştır. Bu çalışmada çıktı akımında KOİ değeri 4,6 kg/m³ olarak ölçülmüştür. Gannoun vd. (2008), ön arıtılmış PAS'ı yukarı akışlı anaerobik filtre sistemi kullanarak arıtmaya çalışmış ve %95 KOİ giderimi elde etmiştir. Ön arıtılmış PAS'ın anaerobik sistemle arıtımından 0,28-0,38 m³/kg arası metan üretim verimi elde edilmiş ve çıktı akımı KOİ konsantrasyonu ise 0,75 kg/m³ olarak ölçülmüştür. Malaspina vd. (1996) hibrit reaktör ve Barford vd. (1986) flokülant ilave edilmiş reaktör kullanarak ham PAS'ın yüksek organik yükünü gidermede başarılı olmuşlardır. KOİ giderimi sırasıyla %98 ve %99, çıktı akımı KOİ konsantrasyonları ise 1,4 kg/m³ ve 0,7 kg/m³ olarak ölçülmüştür. Tek aşamalı anaerobik parçalanma sistemleri (Blonskaja ve Vaalu, 2006; Patel vd.,1995; Wildenauer ve Winter, 1985) veya iki aşamalı anaerobik parçalanma sistemleri (Ghaly, 1996; Saddoud vd., 2007) çeşitli reaktör konfigürasyonlarında test edilmiştir. İki aşamalı anaerobik parçalanma sistemlerinin farklı kinetik hızlarda (Saddoud vd., 2007) operasyon koşullarının optimizasyonunu sağlamakta daha etkili olduğu bildirilmiştir (Bolonskaja ve Vaalu, 2006). Tek aşamalı anaerobik parçalanma sistemlerinde ise, KOİ giderimi ve çıktı akımı KOİ konsantrasyonu sırasıyla %81-98 aralığında ve 4,0-13,4 kg/m³ olarak tespit edilmiştir. Saddoud vd. (2007) iki aşamalı anaerobik membran reaktörde 5 gün hidrolik alıkonma süresinde KOİ giderimini %99 gibi yüksek bir miktarda ve çıktı akımı KOİ konsantrasyonunu 1,03 kg/m³ olarak ölçmüştür. Buna karşılık, Ghaly (1996) iki aşamalı anaerobik sistem kullanarak 20 gün hidrolik alıkonma süresinde KOİ gideriminin %36 gibi düşük bir miktarda olduğunu raporlamıştır.

Çizelge 2.8. PAS'ın anaerobik olarak arıtılmasıyla ilgili literatürde bulunan çalışmalar ve sonuçları (Prazeres vd. 2012)

Deney Koşulları						Sonuçlar			Çıktı Konsantrasyonu	Kaynak
Substrat	Reaktör Tipi	KOİ _{giriş} (kg/m ³)	pH	T (°C)	HRT (Gün)	Metan (%)	Metan Üretim Verimi (m ³ /kg KOİ)	KOİ Giderimi (%)	KOİ (kg/m ³)	
İPAS	AUFFLR	79	6,7	35	5	79	0,4	95	3,9	Wildenauer ve Winter (1985)
PAS	ASDFA	70	-	-	-	-	-	99	0,7	Barford vd. (1986)
Seyreltik PAS	UASB	4,5-38,1		-	5	-	-	97	-	Yan vd. (1989)
PAS	AUFFR	70	7,0	37	2	72	-	81	13,4	Patel vd. (1995)
PAS	DUHR	68,8	6,5-7,5	mezofilik	9	53	0,33 L/g KOİ	98	1,4	Malaspina vd. (1996)
PAS	TSUAD	72,22	7,0	35	20	70,9	0,23 KOİ	36	33	Ghaly (1996)
Seyreltik PAS	Dikey ARBC	30	7	37	3	73	0,33 m ³ /kg KM	78	6,6	Patel ve Madamwar (1997)
Seyreltik PAS	Yatay ARBC	30	7	37	3	73	0,30 m ³ /kg KM	77	6,9	Patel ve Madamwar (1997)

(Devamı arkada)

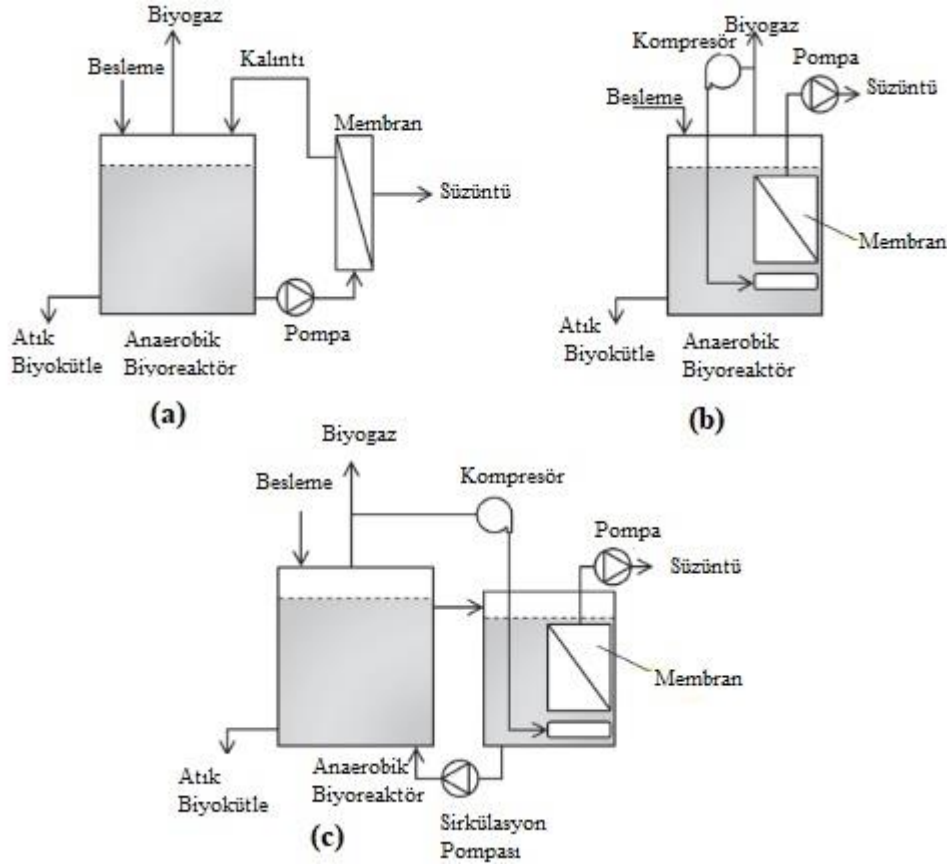
Çizelge 2.8.'in devamı

Deney Koşulları						Sonuçlar			Çıktı Konsantrasyonu	Kaynak
Substrat	Reaktör Tipi	KOİ _i (kg/m ³)	pH	T (°C)	HRT (Gün)	Metan (%)	Metan Üretim Verimi (m ³ /kg KOİ)	KOİ Giderimi (%)	KOİ (kg/m ³)	
Seyreltik PAS	UASB	55,7-58,4	4-7	35	2,06-2,46	77	0,424	95-97	1,7-2,7	Ergüder vd. (2001)
PAS	CP	60,3-66,7	-	36	7	76	(0,28-0,59) x 10 ⁻³	83	4,7	Blonskaja ve Vaalu (2006)
PAS	UASB	-	6,5-7,5	36	2,5	78	-	98	4,6	Blonskaja ve Vaalu (2006)
PAS tozu çözeltisi	ASBR	0,5-4,0	7,6-84	30	-	-	-	≥90	0,1-0,6	Mockaitis vd. (2006)
PAS	TSMAMD	68,6	6,5	37	5	≥70	0,3	98,5	1,03	Saddoud vd. (2007)
Ön arıtılmış PAS	UAF	5-20	7,2	35	2-5	-	0,28	98	-	Gannoun vd. (2008)
Ön arıtılmış PAS	UAF	15	7,2	35	2-5	-	0,28-0,38	95	0,75	Gannoun vd. (2008)

2.8. Anaerobik Membran Biyoreaktörler

Son yıllarda, anaerobik reaktörlere membran teknolojilerinin entegre edilmesiyle anaerobik membran biyoreaktör (AnMBR) sistemleri geliştirilmiştir. Membranlar, geleneksel sedimantasyon ünitesinin (son çöktürme) yerini alarak çok üniteli işlemleri tek bir üniteye birleştirmektedir ve geleneksel sistemlere göre ayak izi daha düşüktür. Membranlar, biyokütlenin tamamının reaktör içerisinde tutulabilmesi için filtrasyon birimleri olarak görev almaktadır. Biyokütlenin reaktör içerisinde tutulması, biyokütle ayırma sorunlarını ortadan kaldırmakta, yavaş büyüyen anaerobik mikroorganizmaların reaktörde çoğalabilmesine olanak sağlamakta, arıtılmış atıksu kalitesini iyileştirmektedir. Reaktörlerin daha yüksek biyokütle konsantrasyonlarında ve organik yükleme hızlarında (OLR) işletilmesini sağlamaktadır (Song vd. 2018). Böylece uygulamaya bağlı olarak anaerobik prosesin kararlılığı ve üretkenliği büyük ölçüde artırılabilir.

AnMBR sistemleri, membranların konumuna göre 3 temel konfigürasyonda sınıflandırılabilir. AnMBR konfigürasyonları; harici çapraz akışlı (Saddoud vd. 2006), harici batık (Al-Malack ve Aldana 2016) ve dahili batık (Andrade vd. 2014) olmak üzere Şekil 2.7'de sunulmuştur. Harici çapraz akışlı reaktör konfigürasyonunda, membran ünitesi biyoreaktörden ayrı konumlandırılmakta ve membran filtrelemesi pozitif basınçla yapılmaktadır. Biyoreaktörde askıda tutulan anaerobik biyokütle, membran ünitesine pompalanmakta ve membran ile tutulan biyokütle, biyoreaktöre geri gönderilmektedir. Genel olarak, basınçlı harici tip konfigürasyon, tıkanma kontrolü ve yüksek akılarda çalışmayı mümkün kılmaktadır. Membran dış bir üniteye olduğu için temizliği ve değiştirilmesi daha kolaydır. Dahili batık membran biyoreaktör konfigürasyonunda, membran doğrudan biyoreaktör içine yerleştirilmekte ve filtrasyon vakum ile gerçekleştirilmektedir. Dahili batık konfigürasyonun avantajları çok daha düşük enerji tüketimi ve daha kolay çalışma koşullarıdır. Harici batık membran konfigürasyonunda ise membran, ana biyoreaktörden ayrı, ancak yine de biyokütle içerisinde olacak şekilde harici bir bölmeye yerleştirilmektedir. Bu konfigürasyonda basınçlı harici tip reaktörlerde olduğu gibi membranın temizlenmesi ve değiştirilmesi kolaydır. Ancak harici tip reaktörlerde enerji tüketimi (10 kWh/m³ ürün) daha fazladır (Le-Clech vd. 2006).



Şekil 2.7. AnMBR konfigürasyonları: a) Harici çapraz akışlı; b) Dahili batık; c) Harici batık

2.8.1. Membran materyalleri ve modülleri

Membran yapımında kullanılan maddeler polimerik, metalik ve seramik olmak üzere üç ana gruba ayrılmaktadır. Çizelge 2.9’da AnMBR çalışmalarında kullanılan membran malzemeleri, modülleri ve üreticilerine örnekler verilmiştir. Seramik membranlar endüstriyel atıksu arıtımında polimerik membranlardan daha iyi performans sergilediği için daha çok tercih edilmektedir. En yaygın kullanılan seramik membran Al_2O_3 malzemesinden yapılmaktadır (Miyamoto vd. 2015). Seramik membranlar etkili bir şekilde geri yıkama yapılarak temizlenebilmekte ve korozyona, aşınmaya ve kirlenmeye karşı avantajlar sağlamaktadırlar (Lin vd. 2013). Metalik membranlar ise polimerik membrana kıyasla daha iyi hidrolik performans göstermektedir ve oksidasyona, yüksek sıcaklıklara karşı daha dayanıklıdırlar (Zhang vd. 2005; Kim ve Jung 2007). Ancak, seramik ve metalik membranların polimerik membranlara kıyasla maliyetleri çok yüksektir. Bir sistemin maliyeti ve giderleri, özellikle ticari uygulamalarda en önemli hususlardan biri olduğu için polimerik membranlar son yıllarda hem bilimsel çevrelerde hem de ticari uygulamalarda daha fazla ilgi görmektedir (Miyamoto vd. 2015). Polivinilidin florid (PVDF) polietersulfon (PES) en çok tercih edilen polimerik yapıdaki malzemeler olarak piyasadaki polimerik membranların %75’ini oluşturmaktadır (Santos ve Judd 2010). Kullanılan diğer polimerik materyaller ise polietilen (PE) (Vyrides ve Stuckey 2009), polipropilen (PP) (Kim vd. 2011), polisülfondur (PSF) (Jeison vd. 2008).

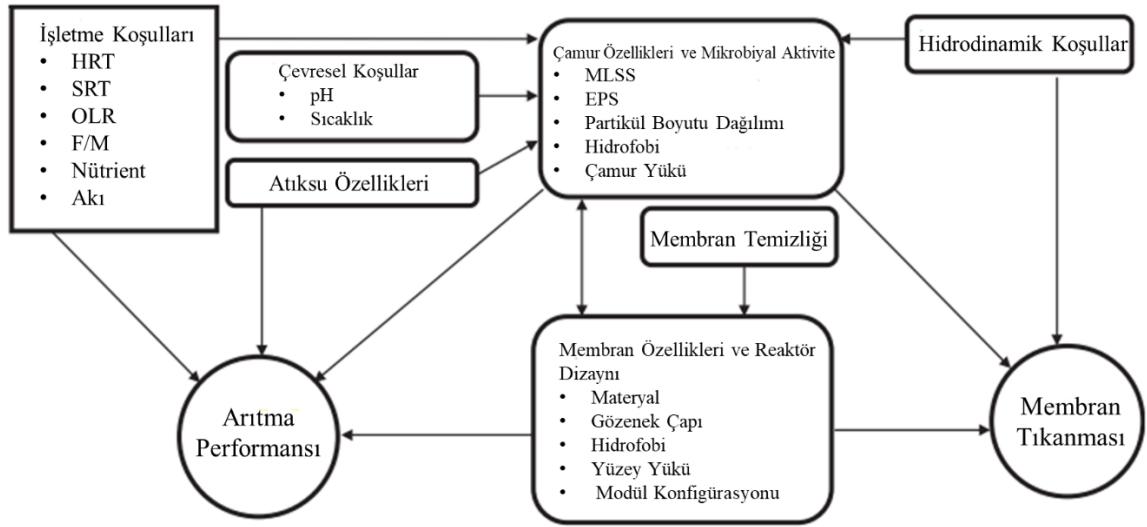
AnMBR'lerde genellikle mikrofiltrasyon (MF) ve ultrafiltrasyon (UF) membranları, hollow fiber, plaka veya tübüler modüler konfigürasyonlarında kullanılmaktadır. Hollow fiber modüller, yüksek paketleme yoğunluğu ve düşük maliyeti nedeniyle batık AnMBR'larda popüler olarak kullanılmaktadır. Plaka modüller ise stabiliteleri, temizlenme ve değiştirilme kolaylığı nedeniyle araştırmacılar için oldukça ilgi çekicidir (Kim vd. 2007; Miyamoto vd. 2015). Tübüler modüllerin avantajları ise düşük kirlenme hızı, diğerlerine göre daha kolay temizlenmesi, zarar görmüş kısmın değiştirilebilmesi olarak özetlenebilmektedir. Dezavantajları ise yüksek yatırım maliyeti, düşük paketleme yoğunluğu, yüksek pompaj maliyeti ve yüksek ölü hacimdir. (Hai vd. 2014).

Çizelge 2.9. AnMBR çalışmalarında kullanılan membran malzemeleri ve modülleri

Membran Malzemesi	Modül Konfigürasyonu	Gözenek Çapı (µm)	Üretici	Kaynak
PVDF	Hollow fiber	0,04.	GE; ABD	Rezania vd. (2006)
PVDF	Plaka	70 kDa	SINAP, Çin	Lin vd. (2011), WJJ vd. (2010)
PVDF	Tübüler	0,03	Norit X-Flow, Hollanda	Wong vd. (2009)
Seramik	Tübüler	0,2	Atech Innovations, Almanya	Jeison vd. (2009)
PE	Hollow fiber	0,4	Mitsubishi, Japonya	Xu vd. (2010)
PP	Hollow fiber	0,45	Sumitomo Electric, Japonya	Jeong vd. (2010)
Metal	Tübüler	1,0	Fibertech, Korea	Vallero vd. (2005)

2.8.2. AnMBR sistemlerinin arıtma performansını etkileyen faktörler

AnMBR sistemlerinin, arıtma performansını ve membran tıkanmasını etkileyen ana faktörler; membran özellikleri ve reaktör tasarımı, çamur özellikleri ve mikrobiyal aktivite, hidrodinamik koşullar, işletme koşulları ve çevresel koşullardır. Şekil 2.8'de AnMBR sistemlerinin arıtma performansını etkileyen faktörler sunulmuştur.



Şekil 2.8. AnMBR sistemlerinin arıtma performansını etkileyen faktörler (Hai vd. 2014)

AnMBR sistemlerinde, tıkanmanın doğrudan çamur ve membran özelliklerinden ve bunların etkileşimlerinden etkilendiği kabul edilmektedir. Hidrodinamik koşulların (akı, transmembran basıncı (TMP), biyogaz ile sıyırma yoğunluğu), kirlilik tabakası ve çamur üzerinde doğrudan etkisi vardır. Biyolojik sistem tasarımı ve işletme parametreleri, örneğin çamur yaşı (SRT), hidroliz alıkonma süresi (HRT) veya OLR, besin mikroorganizma (F/M) oranı membran filtrasyon performansında önemli rol oynamaktadır. İşletme ve çevre koşulları, çamurun fizikokimyasal özelliklerini değiştirebilmekte ve sonuç olarak membran kirlenmesinin yoğunluğunu etkileyebilmektedir. AnMBR'ların arıtma performansı; işletme koşulları, mikrobiyal aktivite, membran özellikleri, reaktör tasarımı ve atıksu özellikleri tarafından önemli ölçüde etkilenmektedir. Ayrıca, çevresel koşullar, mikrobiyal aktiviteyi etkileyen diğer önemli faktörlerdir ve bu nedenle proses performansını da etkilemektedir (Hai vd. 2014).

2.8.2.1. Çamur yaşı (SRT)

SRT değişimleri, çamur kompozisyonunu ve MLSS konsantrasyonunu etkileyerek membran tıkanmasını direkt etkilemektedir (Huang vd. 2008). Uzun SRT uygulaması yüksek KOİ giderimiyle daha iyi arıtma performansı ve biyogaz üretimi sunmaktadır (Huang vd. 2008; Trzcinski ve Stuckey 2010). Aynı HRT'de (12 saat), sonsuz SRT'de çalıştırılan AnMBR'ın metan üretim hızı (1,29 L CH₄/gün), 30 gün SRT'de çalıştırılan reaktörün metan üretim hızının (0,67 L CH₄/gün) neredeyse iki katı olarak bulunmuştur (Huang vd. 2011). 300 gün SRT'de çalışan bir AnMBR, hem 35°C'de, hem de 25°C'de %95 çözülmüş KOİ (çKOİ) giderimi gösterirken; 30 gün SRT'de çalıştırılan reaktör aynı performansı sadece 35°C'de sergilemiştir (Trzcinski ve Stuckey 2010). Ek olarak, 30 gün SRT'de organik madde yeteri kadar hidrolize olamadığı için membran tıkanması aşırı derecede artmıştır. Ancak, 50 günden fazla SRT'nin MLSS, çözünür mikrobiyal ürün (SMP) konsantrasyonu ve partikül madde artışına sebep olduğu bulunmuştur. Bu da çıkış

akımı kalitesinde düşüşe, membran tıkanmasında ise artışa sebep olmuştur (Chu vd. 2005; He vd. 2005; Huang vd. 2008, 2011).

2.8.2.2. Hidrolik alıkonma süresi (HRT) ve organik madde yükleme Hızı (OLR)

Mikroorganizmaların uzun süre besinsiz bırakılması hücre aktivitesini azaltmakta ve çamur özelliklerini değiştirmektedir (Wu ve Lee 2011). Öte yandan, kısa HRT (<15 saat) veya daha yüksek OLR, AnMBR sistemlerinin arıtma performansında ciddi bir düşüşe veya membran tıkanma oranlarında artışa neden olabilmektedir (Saddoud vd. 2007; Salazar-Peláez vd. 2011). 2 aşamalı termofilik AnMBR sisteminde, OLR 5'ten 12 kg KOİ/m³gün'e çıkarıldığında, UYA giderim verimi %96,3'ten %82'ye düşmüştür (Wijekoon vd. 2011). Ek olarak, kısa HRT veya yüksek OLR biyokütle tüketmesi için daha çok nütrient sağlamakta, bu da biyolojik aktivitede değişikliğe ve MLSS konsantrasyonunun artmasına neden olmaktadır (Huang vd. 2011; Wijekoon vd. 2011).

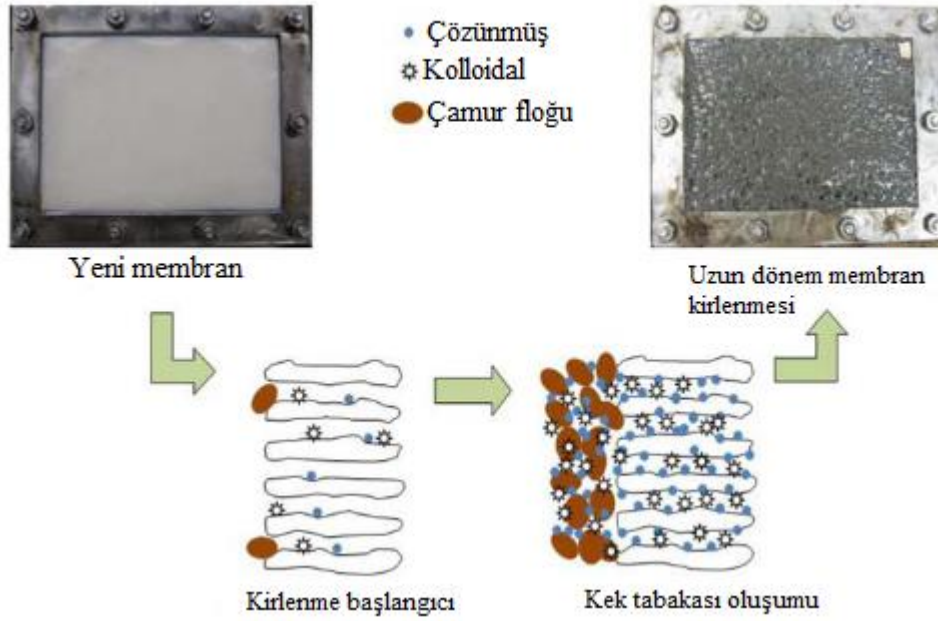
2.8.2.3. Karışık sıvıda askıda katı madde (MLSS)

MLSS konsantrasyonu, membran filtrasyon performansını doğrudan etkilemektedir. MLSS konsantrasyonu, kek tabakası direncini direkt arttıran bir parametredir. Birçok çalışma, artan biyokütle konsantrasyonunun akıyı düşürdüğünü bildirmiştir. Örneğin, Beaubien vd. (1996) AKM konsantrasyonunun 2,5'tan 22 g/L'ye çıkmasıyla akının 4,68'den 2,52 L/m²h'e düştüğünü bildirmiştir. Robles vd. (2013) ise, mezofilik koşullarda MLSS artışı ile orantılı olarak membran geçirgenliğinin azaldığını bulmuştur. Baek vd. (2010)'in çalışmasında, AKM'nin membran yüzeyinde birikme hızı MLSS'in 6'dan 3 g/L'ye düşürülmesiyle azalmıştır.

2.8.2.4. Membran kirlenmesi

Kirleticilerin giderilebilirliğine göre, membran tıkanması tersinir, tersinir olmayan ve giderilemeyen kirlilik olmak üzere üçe ayrılmaktadır (Meng vd. 2009). Tersinir kirlenmede, kirleticiler membran yüzeyinden geri yıkama gibi fiziksel bir işlemlerle giderilebilmektedir. Tersinir olmayan kirlenmede kirleticiler ve membran arasında güçlü etkileşim ancak kimyasal temizleme ile giderilebilmektedir. Giderilemeyen kirlenmede ise yoğun kimyasal yıkama ile dahi membran yüzeyinden veya gözenekler arasından giderilemeyen kirlilik vardır. Kirlenme mekanizması, dahili (gözenek tıkanması) ve harici (kek tabakası oluşumu) olarak ikiye ayrılmaktadır. Tersinir olmayan ve giderilemeyen kirlilik, gözenek tıkanmasıyla ve tersinir kirlenme ise kek tabakası oluşumu ile açıklanmaktadır (Hai vd. 2013). Membran kirlenmesi ayrıca kirleticinin çeşidine göre biyolojik, organik ve inorganik kirlilik olarak da kategorize edilmektedir (Liao vd 2004). Biyolojik kirlenme membran üzerinde hücre artıklarının ve kolloidal parçacıkların birikmesi, bakteri hücrelerinin veya flokların büyümesinin yanı sıra hücre dışı polimerik maddelerin (EPS) ve çözünür mikrobiyal ürünlerin (SMP) adsorpsiyonunu ifade etmektedir (Liao vd. 2006). Organik kirlenme, organik bileşenlerin membran üzerinde birikmesi ve adsorpsiyonu olarak tanımlanmaktadır. İnorganik kirlenme ise çok sayıda metal iyonunun katyon, anyon ve iyonize edilebilir biyopolimer gruplarının varlığından dolayı kimyasal veya biyolojik olarak çökmesinden kaynaklanmaktadır

(Kim vd. 2007). Bu üç tip kirlenme genelde birlikte gerçekleşmekte ancak her bir kirlenmenin katkısı membran ve çamur özelliklerine, çevresel koşullara, reaktör dizaynına ve işletme stratejisine bağlı olarak değişmektedir (Liao vd. 2006).



Şekil 2.9. Membran kirlenmesi mekanizması (Hai vd. 2014)

Membran kirlenme mekanizması Şekil 2.9’da şematize edilmiştir. Filtrasyonun ilk aşamasında membran tıkanması, çözünen maddelerin veya kolloidlerin gözenek arasında ve çamur floklarının membran yüzeyinde birikmesinden kaynaklanmaktadır. Membran yüzeyindeki kesme kuvveti kirleri çıkarmak için yeterli değilse, kek oluşumu meydana gelmektedir (Meng vd. 2009).

EPS mikroorganizmaların metabolizmaları ve otolizleri sırasında sentezledikleri yüksek moleküler ağırlığa sahip bileşiklerdir. Birçok çalışma, AnMBR sistemlerinde membran tıkanmasına en çok sebebiyet veren faktörlerin EPS ve SMP konsantrasyonu olduğunu ortaya koymuştur. Harada vd. (1994), MLSS'ten ziyade çözünür organiklerin öncelikle kirlenme tabakası oluşturduğu sonucuna varmıştır. Hidrojen fermantasyonu sırasında bağlı EPS konsantrasyonunda dramatik artış (polisakkaritler: 5,6 mg/L'nin altından 58 mg/L'ye; protein: 3 mg/L'nin altından 179 mg/L'ye), akı azalmasına ve hızlı biyolojik kirlenmeye sebep olmuştur (Lee vd. 2008). (Lin vd. 2011b), küçük flokların, yüksek konsantrasyonda bağlı EPS'in ve inorganik malzemelerin kek tabakası oluşum sürecinde ve spesifik filtrasyon direncinin artmasında önemli rol oynadığını ortaya koymuştur. Aquino vd. (2006) geri yıkama suyunda yüksek moleküler ağırlıklı protein ve polisakkarit tespit etmiştir. Dahili kirlenmeye hücre yıkımından kaynaklanan SMP'lerin katkıda bulunduğu sonucuna varılmıştır.

Membran kirlenme hızını azaltmak ve sürdürülebilir işletme koşullarını sağlayabilmek için birkaç ortak strateji bildirilmiştir. Bunlar; membran modifikasyonu

(Bae vd. 2006), sürdürülebilir akıda işletme (kritik altı akı) (Robles vd. 2013), filtrasyonu geçici olarak durdurma (dinlendirme) (Wen vd. 1999), gaz sıyırma (Huang vd. 2011), SRT, HRT ve biyokütle konsantrasyonu gibi işletme koşullarının optimizasyonu (Liao vd. 2006) ve aktif karbon, koagülant, flokülant gibi çamur özelliklerini değiştiren madde eklenmesi (Baêta vd. 2012) olarak bildirilmiştir.

Kirlenme hızını azaltmak iki yıkama arasındaki süreyi uzatabilmektedir. Ancak, bir noktada yüksek TMP veya düşük akı nedeniyle filtrasyonun gerçekleşmediği durumlarda membranın yıkanması gerekmektedir. Fiziksel temizlik, membran gaz ile sıyırılırken süzüntü ters yöne verilerek yapılmaktadır. Geri yıkama, tersinir kirliliği gidermede oldukça başarılıdır (Choo vd. 2000; Lee vd. 2001). Kimyasal yıkama ise dahili veya harici olarak uygulanmaktadır. Kimyasal yıkamada genel olarak NaOCl, sitrik asit, NaOH, H₂O₂, EDTA kullanılabilir (Lee vd. 2001; Zhang vd. 2007). Örneğin NaOH biyolojik kirlenmeyi gidermede, NaOH ve etanol gözenek kirlenmesini gidermede kullanılmaktadır (Tian vd. 2010). En yaygın membran temizliği kimyasalları organik kirleticiler için NaOCl, inorganik kirleticiler için sitrik asittir (Vallero vd. 2005; Hai vd. 2013).

2.8.3. PAS'ın AnMBR'da arıtımı konusunda mevcut literatür

Literatürde, delaktozun anaerobik arıtımı ile ilgili herhangi bir çalışma bulunmadığından delaktoza en yakın substrat olan PAS'ın AnMBR ile arıtılması ve enerji üretilmesi konusunda yapılan çalışmalar tespit edilmiştir. Literatürde bulunan bu çalışmaların kısa özetleri Çizelge 2.10'da sunulmuştur. Dereli vd. (2019) harici çapraz akışlı AnMBR kullanarak PAS süzüntüsünün arıtımını incelemiştir. Giriş akımı KOİ değeri ortalama 29,2 g/L, çıkış akımı değeri ise 365 mg/L olarak ölçülmüş ve %95'in üzerinde yüksek KOİ giderimi elde edilmiştir. Metan üretim verimi ise 0,24-0,30 m³/kgKOİ_{giderilen} olarak bulunmuştur. Aynı yazar diğer bir çalışmada, aynı reaktör konfigürasyonunu kullanarak azotun biyolojik performans ve filtrelenebilirlik üzerine etkisini araştırmıştır (Dereli vd. 2018). Sınırlı azot kaynağının biyolojik performansı ve proses stabilitesini düşürdüğünü belirtmiştir. Azot ilave edilen sistem ise çamur filtrelenebilirliğini negatif yönde etkilemiştir. Sınırlı azot kaynağı olan sistemde %96±3 KOİ giderimi gözlenirken, azot ilaveli sistemde %98±2 değeri ile daha yüksek giderim performansı tespit edilmiştir. Ancak, metan üretim verimi açısından sınırlı azot kaynağı olan sistem daha iyi performans göstermiştir (0,33±0,05 m³/kgKOİ_{giderilen}). Ribera-Pi vd. (2020) dahili tip AnMBR kullanarak PAS ve hayvan gübresinin anaerobik eş parçalanmasını incelemiştir. 15 gün HRT'de, farklı OLR'lerin (1,2-8,4 kg/m³gün) arıtma ve gaz üretim verimine etkileri incelenmiştir. KOİ giderimi ve ortalama metan üretim verimi sırasıyla %91±7 ve 0,26±0,12 m³/kgKOİ_{giderilen} olarak bulunmuştur. Hayvan gübresinin eş anaerobik parçalanma prosesine tampon özelliği sağlayarak pH düzenleyici kimyasallar kullanma gerekliliğini azalttığı tespit edilmiştir. Casu vd. (2012), PAS ve sakkaroz karışımından oluşan atıksuyun farklı OLR'lerde (1,5-13 kg/m³gün) dahili AnMBR'da arıtımını incelemiştir. En iyi KOİ giderim performansını 6-10 kg/m³gün aralığında %94±8 olarak bulunmuştur. OLR 11-13 kg/m³gün'e çıkarıldığında KOİ giderim veriminin %33 düştüğünü bildirmiştir. Paçal vd. (2019) dinamik membran kullanarak

yüksek akı deęerinde çalıřmıřtır ($51,5 \pm 3,9$ LMH). Ancak KOİ giderimi dięer çalıřmalara kıyasla daha dūřük ($\%86 \pm 12$) olarak tespit edilmiřtir. 0,5-0,625 gūn gibi kısa HRT'lerde çalıřılmıř ve metan ūretim verimi ortalama $0,26 \text{ m}^3/\text{kgKOİ}_{\text{giderilen}}$ olarak bulunmuřtur.

Çizelge 2.10. PAS'ın AnMBR ile arıtımı konusunda literatürde mevcut çalışmalar

Substrat	Reaktör Konfigürasyonu	Giriş Akımı KOİ (g/L)	HRT (Gün)	SRT (Gün)	OLR / VLR (kg/m ³ gün)	Akı (L/m ² saat) (LMH)	KOİ Giderimi (%)	Metan Üretim Verimi (m ³ CH ₄ /kgKOİ _{giderilen})	Kaynak
PAS Süzüntüsü	Harici Çapraz Akış	29,2	-	50	5	8-11	≥95	0,24-0,30*	Dereli vd. (2019)
PAS+ Hayvan Gübresi	Harici	-	15	-	1,2-8,4	5-10	91±7	0,26±0,12	Ribera-Pi vd. (2020)
PAS Süzüntüsü	Harici Çapraz Akış	26,1±1,3 29,2±3,3	10,6±5,1- 6,0±1,3	300- 50	3±1,3- 5,0±0,8	-	96±3- 98±2	0,33±0,05- 0,28±0,02	Dereli vd. (2018)
PAS+ Sakkaroz	Dahili	-	-	-	1,5-13	-	94±8	-	Casu vd. (2012)
PAS	Dinamik	7,699±2,185	0,5-0,625	-	3,71±2,69	51.5 ± 3.9	86±12	0,21	Paçal vd. (2019)

2.9. Tez Çalışmasının Amacı ve Özgünlüğü

Ülkemiz hayvancılık ve süt endüstrisi bakımından gelişmiştir. Ülkemizde gerek yurt içine ve gerek yurtdışı piyasalarına sunulmak üzere çok fazla miktarlarda süt ve süt ürünleri üretimi yapılmaktadır. Bu da beraberinde bazı çevresel sorunları getirmektedir. Peynir üretimi sırasında oluşan PAS'tan laktoz üretimi sonucunda oluşan ve delaktoz adı verilen organik atık hem yüksek miktarlarda oluşmaktadır ve hem de yüksek organik kirlilik yüküne sahiptir. Bu atığın doğaya deşarj edilmesi alıcı su kaynaklarının kirlenmesine ve ötrofikasyona sebep olacağından oldukça sakıncalıdır. Yüksek organik madde içeriği sebebiyle de konvansiyonel arıtma sistemlerinde arıtılmamaktadır.

Bu tez çalışmasının amacı, PAS'tan laktoz ve PAS tozu üretim prosesinde oluşan yüksek kirlenici konsantrasyonuna sahip delaktozun anaerobik parçalanma prosesi ile tam karışımly yarı sürekli beslemeli anaerobik reaktör sistemi (s-CSTR) ve anaerobik membran biyoreaktörde (AnMBR) arıtılması ve metan üretim potansiyelinin incelenmesidir. Anaerobik membran biyoreaktör prosesi ve tam karışımly yarı sürekli beslemeli anaerobik reaktör sistemi olmak üzere farklı reaktör konfigürasyonlarında ve farklı organik yükleme hızlarında proses çalışma koşullarının, delaktoz arıtma ve metan üretim performansına olan etkilerinin incelenmesi tez çalışmasının ana hedefidir.

Bu kapsamda yüksek lisans tezinin ilk aşamasında PAS işleyen bir fabrikadan temin edilen delaktozun detaylı atık karakterizasyon analizleri yapılmıştır. Yüksek lisans tezinin ikinci aşamasında delaktozun anaerobik arıtımı amacıyla yarı kesikli tam karışımly anaerobik reaktör (s-CSTR) sistemi kullanılmıştır. s-CSTR'da farklı organik madde yükleme hızlarının metan üretim verimine ve atıksu arıtımına etkisi incelenerek organik madde yükleme hızının proses değişkenlerine (pH, UYA, ALK) ve performansına olan etkileri değerlendirilmiştir. Yüksek lisans tezinin üçüncü aşamasında AnMBR sistemi kullanılmış ve farklı organik madde yükleme hızlarının metan üretim verimi ile arıtma performansına etkileri incelenmiştir. Ayrıca, AnMBR reaktör konfigürasyonunda organik madde yükleme hızının membran kirlenme ve tıkanma mekanizması üzerine etkileri incelenmiştir ve optimum proses koşulları belirlenmiştir. Son olarak, iki reaktör konfigürasyonunun proses performansı ve stabilitesi karşılaştırılmıştır.

Literatürde, delaktozun anaerobik parçalanma prosesiyle arıtılması ve enerji üretilmesiyle ilgili herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Bu kapsamda konsantre atıksu delaktozun s-CSTR ve AnMBR'da arıtılması ve metan üretim verimlerinin karşılaştırılması konusunda yapılan bu tez özgün nitelik taşımaktadır. Farklı reaktör konfigürasyonlarının, farklı organik madde yükleme hızlarında çalıştırılarak proses çalışma koşullarının delaktoz arıtma ve metan üretim performansına etkilerinin incelenmesi, özellikle AnMBR sisteminin arıtma, enerji üretme ve tıkanma mekanizmalarının incelenmesi literatüre önemli katkı sağlama potansiyeli taşımaktadır.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Delaktoz Temini

Anaerobik parçalanma prosesinde substrat olarak kullanılan delaktoz, Tekirdağ'da bulunan Malkara Birlik Süt ve Süt Mamülleri A.Ş. (MAYBİ)'den temin edilmiştir. Numunelerin transferi soğuk zincir ile yapılmış olup, kimyasal yapısının değişmemesi için delaktoz numuneleri -20°C'de saklanmış ve deneylerden önce oda sıcaklığına getirilerek kullanılmıştır. MAYBİ fabrikasında, PAS'tan protein tozu ve laktoz üretimi sırasında oluşan atık akımının (delaktoz) proses akış diyagramı Şekil 3.1'de verilmiştir. Tekirdağ/Malkara civarından soğutma kapasitesine sahip taşıma araçları (tır) ile mandıralardan toplanan PAS, çelikten imal edilmiş ham madde depolama tanklarına (1) aktarılmaktadır. Sıcaklık, tuz, pH, Soxhlet-Henkel derecesi (°SH), kuru madde, briks, yağ ve antibiyotik analizleri yapıldıktan sonra eğer ham madde uygun ise, ızgarada (2) 100 mikronluk filtrasyon işlemi yapılmaktadır. Mandıralardan gelen PAS'ın içerisinde bulunan 100 mikrondan küçük peynir ve lor parçacıkları burada tutulmakta ve geri devir yaptırılarak bu parçaların ızgaralarda mekanik olarak parçalanması ve prosese kazandırılması sağlanmaktadır. Filtrasyondan çıkan sıvı, klarifikatöre (3) girmektedir. Klarifikatörde, membran ayırma ünitesinde membranlara zarar verecek büyüklükteki maddelerin tutulması sağlanmaktadır. Burada tutulan katı partiküller proteince zengin partiküllerdir ve protein geri kazanımı için homojenizatöre (15) gönderilmektedir. Klarifikatörden çıkan büyük partikül içermeyen sıvı nanofiltrasyon ünitesine (4) girerek, PAS'ın içerdiği su miktarının çoğu ve mineraller (tuzlu su) arıtma tesisine gönderilmekte ve PAS konsantre edilmiş olmaktadır. Konsantre edilen PAS, 78°C'de 2 dakika pastörize edilmekte ve ultrafiltrasyon (6) ünitesine gönderilmektedir. Bu üniteye konstantre edilmiş PAS, membranlar ile iki farklı kola yönlendirilmektedir. Bu ayırma işlemi, PAS'ın içerdiği moleküllerin büyüklüğüne bağlıdır ve protein gibi büyük moleküller membranda tutulurken (kalıntı), laktoz gibi küçük moleküller membrandan geçmektedirler (süzüntü). Hiçbir ayırma işlemi teorik olarak %100 verimlilikle yapılamadığı için kalıntı kısmında protein ağırlıkça fazladır ve protein + laktoz + mineral içermektedir. Süzüntü kısmında ise laktoz fazladır fakat protein membranlardan geçemediği için miktarı kalıntı kısmındaki laktoz miktarına kıyasla çok düşüktür ve laktoz + protein + mineral içermektedir. İki ayrı üretim hattına ayrılan proses laktoz üretimi için ayrı ve protein üretimi için ayrı üretim hatlarından devam etmektedir. Protein üretiminde, UF kalıntısı kristalizasyon tanklarına (14) verilerek içerdiği protein kristalize edilmektedir. Kristalizasyondan sonra homojenizatörde (15), bir sonraki kurutma işleminin verimini arttırmak için kristalize olmuş sıvı homojen bir yapıya getirilmektedir. İçerisinde kristal bulduran homojen yapıdaki sıvı, sprey kurutma ünitesinde (16) kurutulurken protein tozu tanecikleri haline getirilmektedir. Protein tozunun paketleme işlemi ile proses son bulmaktadır. Laktoz üretimi ise UF süzüntüsü pastörizasyon ünitesinde (7) 78°C'de 2 dakika pastörize edildikten sonra evaporatöre (8) gönderilerek konsantre edilmekte ve konsantre laktoz çözeltisi elde edilmektedir. Konsantre laktoz kristalizasyon ünitesinde (9) kristalize edilmektedir. Kristalizasyon ünitesinden çıkan ve kristal içeren karışım, katı laktoz parçalarını sıvı kısımdan ayırmak için dekantör ünitesi (10) ve laktoz separatör ünitesine (11) sırasıyla gönderilmektedir. Dekantör ve laktoz separatörünün çalışma

prensibi aynıdır. Özkütle farkı sayesinde katı ve sıvı ayrımını gerçekleştirmektedir. Ayırma prosesinin verimliliğini arttırmak için iki ünite de işleme su girişi vardır. Dekantör ve separatörden çıkan atıksu kısmı delaktoz olarak (laktozu alınmış) adlandırılmaktadır. Proseste oluşan atık ürün delaktoz bu yüksek lisans tezinin ham maddesidir. Separatörden çıkan laktoz konsantrasyonu artmış olan çözelti ise kurutma ünitesinde (12) kurutularak laktoz tozu halinde paketlenmektedir.

3.2. Delaktoz Karakterizasyonu

Karakterizasyon analizleri kapsamında toplam katı madde (TKM), uçucu katı madde (UKM), toplam Kjeldahl azotu (TKN), toplam kimyasal oksijen ihtiyacı (tKOİ), çözülmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (çKOİ), toplam fosfat (TP), alkalite (ALK), pH, ekstrakte olabilen madde ve yağ (lipid), protein, şeker analizleri Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Çevre Biyoteknoloji Laboratuvarında yapılmıştır.

Metal iyon (Ca, K, Mg, P, Na, Si, Fe, Al, Cu, Cr, Zn, As, Ag, Cd, Co, Ni, Sn, Hg, Pb ve Mn) analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi, AR-GE Eğitim ve Ölçme Merkezi laboratuvarında hizmet alımı yoluyla yaptırılmıştır.

3.2.1. Toplam katı madde (TKM) analizi

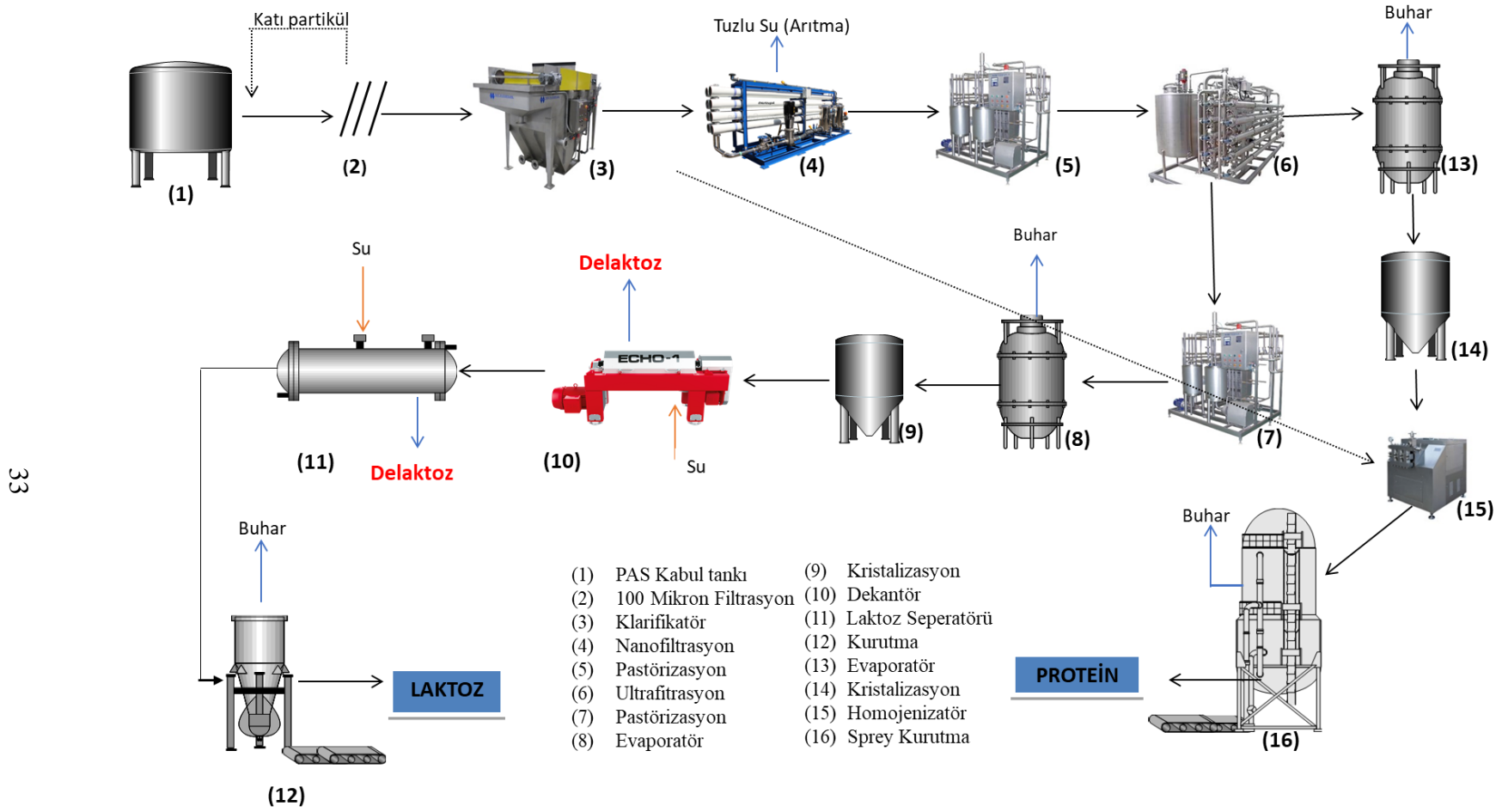
Toplam katı madde (TKM) analizleri Standart Metot 2540-C prosedürüne göre yapılmıştır. TKM, numunenin 103-105°C’de etüvde (WTW Binder ED115) 24 saat bekletilmesi ve numunedeki suyun tamamen giderilmesi sonucunda elde edilen ağırlık kaybından hesaplanmaktadır (APHA/AWWA/WEF 2005).

3.2.2. Uçucu katı madde (UKM) analizi

Uçucu katı madde (UKM), toplam katı maddenin organik kısmına karşılık gelmektedir. UKM analizi de 2540-C Standart Metot prosedürüne göre yapılmıştır. TKM analizi sonrasında kalan numunenin 550°C’de kül fırınında 2 saat süresince yakılması sonrasında organik maddenin tamamen yanması ile elde edilen ağırlık kaybından hesaplanmaktadır (APHA/AWWA/WEF 2005).

3.2.3. Toplam Kjeldahl azotu (TKN) analizi

TKN, numune içerisindeki organik azot ve amonyak azotu toplamının bir ifadesidir. TKN analizi “BUCHI 191/2015 nolu Su ve Atıksularda TKN Tespiti” isimli aplikasyon notuna göre yapılmıştır. 25 mL numune hacmi kullanılmıştır. TKN analizi 3 aşamadan oluşmaktadır. İlk aşama organik azotun parçalanmasıdır. Bu aşamada BUCHI Digest Automat K-438 parçalama ünitesi kullanılmıştır. Organik azotun parçalama aşaması için sıcaklık programı kullanılmıştır. İlk aşamada reaksiyon ortam sıcaklığı 250°C’ye ayarlanmış, ardından 420°C’de 50 dk. süresince reaksiyona devam edilmiş ve reaksiyon ortamı 35 dk. soğumaya bırakılmıştır. İkinci aşama distilasyondur. Distilasyon için BUCHI Auto Kjeldahl Unit K-379 distilasyon ünitesi kullanılmıştır. Distilasyon aşamasına ait parametreler ve değerleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. PAS'tan protein tozu ve laktoz üretimi sırasında oluşan atık akımının (delaktoz) proses akış diyagramı

TKN analizinde son aşama titrasyon aşamasıdır. Titrasyon renk değişimi esasına göre yapılmıştır. Titrasyon çözeltisi olarak 0,01 mol/L H₂SO₄ çözeltisi kullanılmıştır. Titrasyon öncesi renk yeşil iken titrasyon dönüm noktasında mor renk elde edilmektedir. Renk değişimine kadar olan sarfiyat kaydedilmektedir.

Çizelge 3.1. Distilasyon aşaması analiz parametreleri ve değerleri

Parametre	Değer
H ₂ O miktarı	50 mL
NaOH miktarı	60 mL
Reaksiyon süresi	5 sn
Distilasyon modu	Sabit Zaman
Distilasyon süresi	180 sn
Distilasyon karıştırıcı hızı	5
Buhar çıkışı	% 100
Titrasyon türü	Borik Asit
Alınan çözelti miktarı	60 mL

3.2.4. Toplam kimyasal oksijen ihtiyacı (tKOİ) analizi

tKOİ analizleri Standart Metot 5220-B'ye göre yapılmıştır (APHA/AWWA/WEF 2005). Kullanılan KOİ tayin yöntemi, 100-700 mg/L aralığı için geçerlidir. 500 kat seyreltilmiş 20 mL'lik numuneye 10 mL 0,25N K₂Cr₂O₇ çözeltisi eklenmiştir. Numunenin içerisine kaynama taşı ilave edilerek, 0,4 g HgSO₄ ve 0,4 g Ag₂SO₄ eklenmiştir. Üzerine 40 mL derişik H₂SO₄ eklenmiş, numunenin bulunduğu rodajlı balon geri soğutucuya bağlanmış ve kaynama başladıktan sonra 15 dk. reaksiyon süresince beklenmiştir. Standart metoda göre KOİ analizinde kaynatma süresi 2 saattir. Kullanılan bu yöntemde H₂SO₄ miktarı artırılarak reaksiyon süresi 2 saatten 15 dakikaya indirilmiştir (Korenega vd. 1990; Meredith 1990). Reaksiyon ortamı 10 dakika soğutulduktan sonra geri soğutucu 200 mL saf su ile yıkanmış ve süzöntü çözeltiye eklenmiştir. Soğutulan numuneye 3-4 damla ferroin indikatörü ilave edilerek 0,25 N Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ çözeltisi ile titre edilmiştir. İndikatör renk değişimi sarımsı yeşilden-mavimsi yeşil-kırmızımsı kahverengi şeklindedir. Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ çözeltisinin faktör tayini için tam olarak titre edilen çözeltiye 10 mL 0,25 N'lik K₂Cr₂O₇ ilave edilmiş ve 0,25 Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ çözeltisi ile geri titre edilmiştir. Şahit için aynı şartlarda örnek yerine 20 mL saf su kullanılmıştır (Güven 2004).

3.2.5. Çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (çKOİ) analizi

Numune 13000 rpm'de 10 dk. santrifüjlendikten sonra üst faz seyreltilerek Hach-Lange hazır test kitleri ile çKOİ analizi yapılmıştır. Analizin prensibi, oksitlenebilen maddelerin gümüş sülfatın katalizör olarak bulunduğu ortamda 148°C'de 2 saat oksitlenmesi ve sülfürik asit-potasyum dikromat çözeltisi ile reaksiyona girmesidir. Lange LT200 marka ısıtıcı blok kullanılmıştır. Numunenin çKOİ (mg/L) değeri Hach-Lange DR5000 spektrofotometre 605 nm dalga boyunda okunmuştur.

3.2.6. Toplam fosfat (TP) analizi

Numune seyreltilip, 2000 rpm'de 60 saniye vortekslendikten sonra analiz edilmiştir. Analizler Hach-Dr. Lange hazır test kitleri kullanılarak yapılmıştır. Analiz 4500-P-B. Askorbik asit metoduna göre yapılmıştır (APHA/AWWA/WEF 2005). Bu metoda göre, amonyum molibdat ve potasyum antimonil tartarat asidik ortamda ortofosfatla reaksiyona girerek bir heteropoli asit-fosfomolibdik asit oluşturmaktadır. Oluşan bileşik ise askorbik asit tarafından molibden mavisine indirgenmektedir. TP analizinde Hach-Lange DR5000 spektrofotometre ve Lange LT200 marka ısıtıcı blok kullanılmıştır.

3.2.7. Alkalite (ALK) analizi

Alkalite analizi, Standart Metot 2320-B'ye göre titrasyon yöntemiyle yapılmıştır. Numune 4000 rpm'de santrifüjlendikten sonra 0,1N sülfürik asit (H₂SO₄) ile pH 4,5 dönüm noktasına kadar titre edilmiştir ve alkalite CaCO₃ cinsinden hesaplanmıştır (APHA/AWWA/WEF 2005).

3.2.8. pH analizi

pH analizi, belirli aralıklarla kalibre edilen WTW inoLab Multi 9310 model pH metre ile yapılmıştır.

3.2.9. Ekstrakte olabilen madde ve yağ analizi

Ekstrakte olabilen madde ve yağ analizinde soxhlet metodu kullanılmıştır. Numunelerde mevcut ekstrakte olabilen maddelerin analizi için numune soxhlet kartuşu içinde petrolü eter ile ekstraksiyona tabi tutularak petrolü eter ve numune soxhlet balonunda toplanmıştır. Petrolü eterin uzaklaştırılması amacıyla 70-80°C sıcaklıkta Heidolph 4000 rotary evaporatör cihazı kullanılmıştır. Evapore edilen numuneler 24 saat 105°C'de kurutulmuş ve ekstraksiyon balonlarının ağırlıkları ölçülerek mevcut yağ ile ekstrakte olabilen madde miktarı tespit edilmiştir (Bridoux vd. 1994).

3.2.10. Protein analizi

Numune içerisindeki toplam ve çözülmüş protein konsantrasyonu analizi Lowry metodu ile yapılmıştır (Lowry vd. 1951). Numunenin peptit bağ miktarını ölçen analizde protein konsantrasyonu mg/L BSA (Bovine serum albimun) eşdeğeri şeklinde ifade edilmektedir. Kalibrasyon eğrisi oluşturmak için farklı konsantrasyonlarda standart BSA çözeltilerinin (0, 20, 40, 60, 80 ve 100 mg/L) absorbans değerleri spektrofotometrede 750 nm'de ölçülmüştür. Tuz ve folin çözeltileri reaksiyonuna 2 saat süresince karanlık bir ortamda maruz bırakılan numunelerin absorbansı spektrofotometre aracılığı ile 750 nm'de ölçülmüş ve kalibrasyon eğrisi kullanılarak numunede bulunan protein miktarı belirlenmiştir.

3.3. Anaerobik Çamur Temini ve Karakterizasyonu

Reaktörde kullanılan anaerobik çamur, Burdur Şeker Fabrikası Atıksu Arıtma Tesisi'ndeki yukarı akışlı anaerobik çamur yatağı (UASB) tipindeki reaktörden alınmıştır. Delaktozun yapısının çoğunluğunu laktoz oluşturduğu için şeker fabrikası atıksu arıtma tesisindeki mikroorganizmaların laktoz parçalamaya daha kolay adapte olacağı düşünülmüştür ve çamur bu sebeple şeker fabrikasından temin edilmiştir. Temin edilen aşı çamur laboratuvar koşullarında muhafaza edilmiştir. Anaerobik çamura ait karakterizasyon analiz sonuçları Çizelge 3.2'de sunulmuştur.

Çizelge 3.2. Anaerobik aşı çamuru karakterizasyon analiz sonuçları

Parametre	Birim	Sonuç
TKM	g/kg Numune	145,81
UKM	g/kg Numune	42,38
çKOİ	mg O ₂ /L	144

3.4. Anaerobik Reaktör Sistemlerinin Kurulumu ve İşletme Parametreleri

Delaktozun arıtılmasında ve enerji üretilmesinde kullanılan reaktör sistemi, cam reaktör sistemi ve otomasyon sisteminden oluşmaktadır. Anaerobik reaktör, ilk olarak s-CSTR modunda ve ardından AnMBR olarak çalıştırılmıştır.

Cam reaktör sistemi aşağıda verilen bileşenleri içermektedir:

- 5 litrelik aktif hacme sahip olmak üzere toplam 6 litre hacme sahip, ısıtma ve soğutma için su ceketli ve giriş çıkış yapılarını içeren, borosilikat camdan imal edilmiş cam reaktör,
- 5 adet giriş çıkış yapısına sahip cam reaktör kapağı,
- Cam reaktör ve cam kapağı birbirine sabitlemek için çelik kelepçe,
- Cam reaktör ve cam kapak arasında su ve gaz sızdırmazlığını sağlayacak o-ring,
- Reaktör içerisinde sıyırma için difüzör sistemi,
- Reaktör sıcaklığının istenilen sıcaklıkta (36°C) tutulması amacıyla su banyosu.

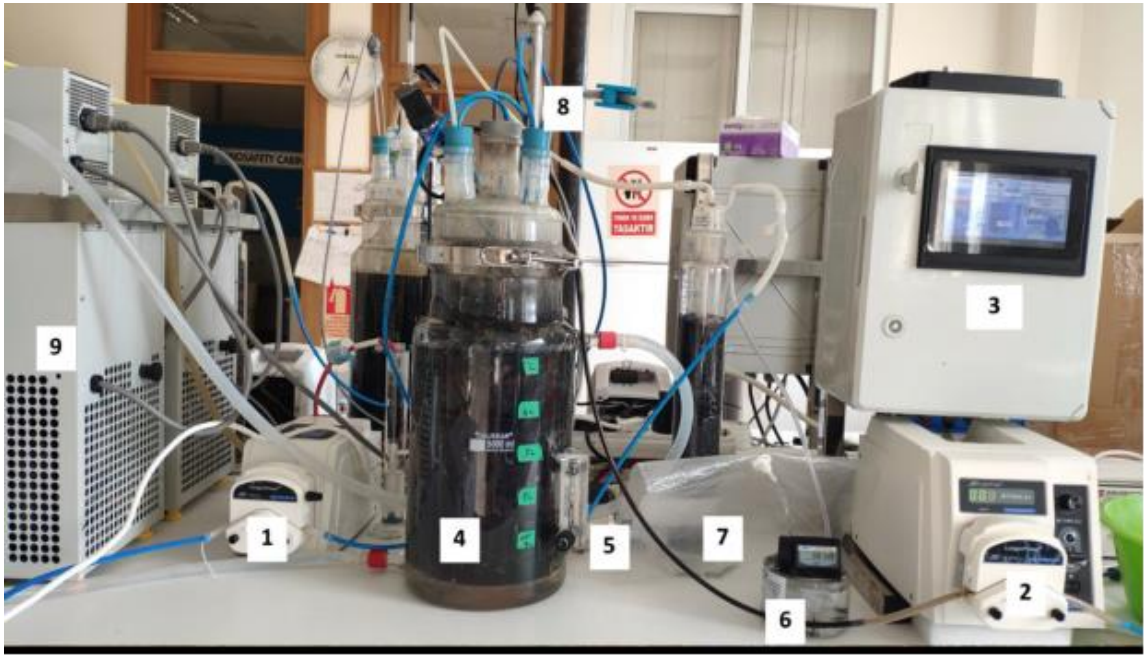
Otomasyon kontrol sistemi aşağıda verilen bileşenleri içermektedir:

- Atıksuyun reaktöre beslenmesi ve deşarjı için peristaltik pompa,
- Reaktör içeriğinin ısıtılabilmesi için ısıtmalı/soğutmalı sirkülasyon pompalı su banyosu,
- Reaktör içerisinde atıksu pH, basınç ve sıcaklığın ölçülmesi için pH, basınç ve sıcaklık sensörleri,

- Debi, pH ve sıcaklık değişkenlerinin kayıt ve kontrol edilmesi için otomasyon sistemi,
- Reaktör içerisindeki tam karışım koşullarının sağlanması biyogaz sirkülasyonunu sağlamak amacıyla gaz sirkülasyon pompası,
- Oluşan biyogaz hacminin belirlenmesi için gaz debimetresi,

3.4.1. s-CSTR sistemi ve işletme koşulları

Delaktozun arıtılmasında ve enerji üretilmesinde kullanılan reaktör sistemi ve bileşenleri Şekil 3.2’de ve sistemde kullanılan ekipmanların marka ve modelleri Çizelge 3.3’te sunulmuştur.



Şekil 3.2. Anaerobik reaktör sistemi: 1: Atıksu besleme pompası, 2: Arıtılmış atıksu çıkış pompası, 3: Otomasyon sistemi (PLC), 4: Cam reaktör, 5: Gaz sirkülasyon pompası, 6: Gaz debimetresi, 7: Gaz biriktirme torbası, 8: Manuel besleme/numune alma hattı, 9: Su banyosu

Çalışmanın ilk kısmında, anaerobik sistemin yarı-sürekli (s-CSTR) olarak çalıştırılması planlanmış ve bu kapsamda otomasyon sistemi (PVDF hollow fiber membran & çıkış peristaltik pompası (2)) ve besleme peristaltik pompası (1) devre dışı bırakılarak reaktör manuel beslenmiştir. Sistemin manuel beslemesi ve numune alımı için hat eklenmiştir (8). Besleme yapılırken ve numune alınırken hat üzerinde birikimi engellemek ve numune homojenitesi sağlamak için önce 50 mL şırınga ile numune çekildikten sonra, besleme veya numune alma işlemi 10 mL’lik şırınga ile yapılmıştır. Ardından 50 mL’lik şırıngadaki numune tekrar reaktöre verilmiştir. Anaerobik reaktörün mezofilik koşullarda çalıştırılması planlanmış ve reaktör sıcaklığı su banyosu (1) ile 36,5°C’de sabit tutulmuştur. Reaktör içeriğinin karıştırılmasını sağlamak için reaktörde üretilen biyogazın bir kısmının re-enjeksiyonunun yapılması planlanmış ve bu amaçla

cam reaktörün tabanına difüzör sistemi eklenmiştir. Bu difüzör sistemine bağlanan sirkülasyon pompası (5) yardımı ile reaktörün içerisinden alınan gaz 1,5 L/ saat akış hızında sirküle edilerek reaktör karışımı sağlanmıştır. Ayrıca, reaktörün içerisine yerleştirilen pH ve sıcaklık sensörü ile anaerobik reaktörde pH ve sıcaklık değerleri sürekli ölçülerek kayıt edilmiştir. pH ve sıcaklık verileri günlük olarak sistem PLC'sinden (2) alınmıştır. Oluşan biyogaz miktarının ölçülebilmesi için gaz debimetresi (6) kullanılmıştır. Biyogazın gaz kompozisyonunun analiz edilmesi için üretilen gaz 5 litre hacimli gaz toplama torbasında (7) biriktirilmiştir.

Çizelge 3.3. Anaerobik reaktör sisteminde kullanılan ekipmanların marka ve modelleri

Kullanılan Ekipman	Marka/Model
Cam anaerobik reaktör	Çalışkan Cam
Atıksu besleme ve çıkış pompaları	LongerPump/YZ1515x LongerPump/BT300-2J
Gaz sirkülasyon pompası	KNF/N86KTDCB
Gaz rotametre	LZT/M-6
Gaz debimetresi	Ritter Milligascounter
Gaz toplama torbası	Supelco Tedlar Bag
Sıcaklık ve pH sensörü	Hamilton/Polilyte Plus H Arc 120
Otomasyon sistemi (Seviye sensörü, PLC)	İkarus Teknoloji
PVDF membranlar	MEMTEK-ITU
Su banyosu	ALPHA/Lauda RA8

s-CSTR sistemi çKOİ değeri sırasıyla 2, 3, 4 ve 5 g/L olacak şekilde ham delaktoz çözeltisi ile beslenmiştir. Reaktör 22 gün 2 g/L'de, 22 gün 3 g/L'de, 44 gün 4 g/L'de ve 22 gün 5 g/L çKOİ giriş konsantrasyonunda olmak üzere toplam 110 gün çalıştırılmıştır. Reaktör içerisinde 2, 3, 4 ve 5 g/L çKOİ değerini sağlamak için sırasıyla 42,5 mL, 63,8 mL, 85,1 mL ve 106,4 mL delaktoz ile besleme yapılmıştır. Reaktör hacmini sabit tutmak amacıyla beslenen delaktoz hacmi kadar sıvı reaktörden alınmıştır. Reaktör performansını tespit etmek için analizlerde kullanılmak üzere alınan reaktör içeriği 4000 rpm'de santrifüjlendikten sonra, çöken çamur reaktöre geri beslenerek çamur yaşı (SRT) sonsuz tutulmuştur. Üst faz ise analizlerde kullanılmıştır. Reaktör içerisi çKOİ değeri her gün ölçülmüş, çKOİ değeri belirli bir değerin altına düştüğünde besleme yapılmıştır.

s-CSTR sisteminin performansının izlenmesinde ve değerlendirilmesinde pH, sıcaklık, ALK, UYA, çKOİ , TKM, UKM, anyon (flor, klor, nitrit, brom, nitrat, sülfat, fosfat) ve kation analizleri (lityum, sodyum, amonyum, potasyum, magnezyum, kalsiyum), biyogaz hacmi ve kompozisyon parametreleri kullanılmıştır.

3.4.1.1. pH ve sıcaklık

Anaerobik parçalanma prosesinin takip edilmesinde kullanılan önemli parametrelerden biri pH'tır. pH değerinin efektif metan üretimi için 6,8-7,2 aralığında olması gerekmektedir. Bu aralığın dışında sistem performansı düşmektedir. Bu nedenle

pH değerinin sürekli gözlenmesi ve uygun aralıkta olup olmadığının tespiti büyük önem taşımaktadır. Çalışma kapsamında anaerobik reaktör içeriğinin pH değeri otomasyon kontrol sistemi ile takip edilmiş ayrıca periyodik olarak alınan numunelerin pH'ları pH metre ile ölçülmüştür.

Sıcaklık, anaerobik parçalanma prosesinde mikroorganizma faaliyetini doğrudan etkilemektedir. Çalışma kapsamında s-CSTR ve AnMBR sistemi mezofilik şartlarda (36,5°C) işletilmiştir.

Sıcaklık ve pH ölçümü Hamilton Polilyte Plus H Arc 120 probu ile yapılmıştır.

3.4.1.2. çKOİ

Anaerobik parçalanma sistemlerinde çKOİ değeri mikroorganizmaların atıksu içerisindeki organik maddenin ne kadarını kullandığını ve dolayısıyla atıksuyu arıtma performansını belirtmektedir. Bu kapsamda, her gün reaktörden alınan fermantasyon sıvısı 13.300 rpm'de 10 dk santrifüjlendikten sonra Hach Lange hazır kitleri ve Lange LT200 marka ısıtıcı blok kullanılarak çKOİ analizleri yapılmıştır. Numunelerin çKOİ değeri mg/L cinsinden DR5000 spektrofotometrede okunmuştur.

3.4.1.3. Toplam katı madde (TKM) ve uçucu katı madde (UKM)

Reaktör içerisinden belirli periyotlarda alınan numunelerde, TKM ve UKM analizleri Standart Metot 2540-C'ye göre yapılmıştır. TKM belirli miktarda numunenin 103-105°C'de sabit tartıma gelene kadar etüvde kurutulması sonucunda oluşan ağırlık kaybının belirlenmesi ile ölçülmüştür. UKM, TKM içeriği bilinen numunenin 550°C'de fırında yakılması ve sabit tartıma getirilmesi sonucu gözlenen ağırlık kaybının belirlenmesi ile ölçülmüştür. UKM değeri, reaktör içerisindeki mikroorganizmaların miktarını ifade etmektedir.

3.4.1.4. Uçucu yağ asitleri (UYA) ve alkalite (ALK)

Anaerobik reaktörlerde UYA ve ALK parametrelerinin takip edilmesi, anaerobik sistemlerin işletmesinde ve performansın izlenmesinde hayati bir öneme sahiptir. UYA/ALK oranı (Ripley Oranı), sağlıklı çalışan sistemlerde 0,1 ila 0,25 aralığında olmalıdır. Bu değer 0,3'ün üzerine çıkması, ortamda UYA biriktiğinin ve metanojenlerin yeterli performansta çalışmadığının göstergesidir. Sistemde bulunan alkalite, üretilen fazla UYA'yı nötralize eder ve reaktörde ani pH düşüşleri engellenir. Ancak, ortamdaki UYA konsantrasyonu alkalitenin tamponlayamayacağı seviyeye gelirse (UYA/ALK>0,8) ani bir pH düşüşü ile metanojenler inhibe olur ve anaerobik reaktör çökerek operasyon başarısızlıkla sonuçlanır (Mata-Alvarez 2005).

Alkalite analizi Standart Metot 2320-B'ye göre yapılmıştır. 4000 rpm'de santrifüjlenen 50 mL numune 0,1N sülfürik asit (H₂SO₄) ile pH dönüm noktasına (4,5) kadar titre edilmiş ve sarfiyat değeri kullanılarak alkalite değeri hesaplanmıştır (APHA/AWWA/WEF 2005).

UYA analizi Standart Metot 5560-C'ye göre yapılmıştır (APHA/AWWA/WEF 2005). Yöntem distilasyon ve titrasyon basamaklarından oluşmaktadır. Analiz metodu ampirik olduğu için distilasyon aşamasında geri kazanım faktörü (f) hesaplanmalıdır. Geri kazanım faktörünün hesaplanması için konsantrasyonu bilinen (2000 mg/L) 100 mL asetik asit çözeltisine 100 mL saf su, 3-4 adet kaynama taşı ve %50'lik H_2SO_4 çözeltisinden 5 mL eklenmiştir. Bu çözelti 30 dk. süresince 5mL/dk distilasyon hızında distile edilmiştir. Distilatın ilk 15 mL'si atılarak 150 mL distilat toplanmıştır. Toplanan distilat 0,1 N NaOH ile pH 8,3'e titre edilmiş ve sarf edilen titrant hacmi not edilmiştir (a). Aynı şekilde, konsantrasyonu bilinen 150 mL asetik asit çözeltisi 0,1 N NaOH ile pH 8,3'e titre edilmiş ve sarfiyat kayıt edilmiştir (b). UYA sonuçlarının hesaplanmasında kullanılan f faktörü Eşitlik 3.1'e göre hesaplanmıştır.

$$f = \frac{a}{b} \quad 3.1$$

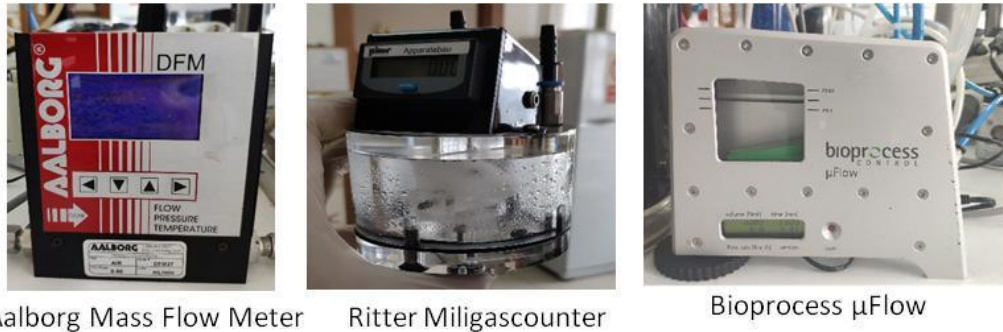
Reaktörden alınan numuneler 4000 rpm'de santrifüjlendikten sonra UYA analizi verilen yönteme göre yapılmıştır. UYA miktarı Eşitlik 3.2'ye göre hesaplanmış ve asetik asit cinsinden sonuçlar verilmiştir.

$$mg \text{ asetik asit cinsinden UYA} = \frac{mL \text{ NaOH} \times N \times 60000}{mL \text{ numune} \times f} \quad 3.2$$

Burada, N kullanılan NaOH'un normalitesidir.

3.4.1.5. Biyogaz hacmi ve kompozisyonu

Anaerobik reaktörde üretilen biyogaz hacminin ölçülmesi amacıyla çeşitli debimetreler (Aalborg Mass Flow metre, Ritter Milligascounter ve Bioprocess Control μ Flow) denenmiştir. Şekil 3.3'te üretilen biyogaz miktarının ölçülmesinde kullanılan debimetreler verilmiştir. Ancak en doğru ölçüm Ritter Milligascounter kullanılarak elde edilmiştir ve tez çalışmaları süresince bu debimetre kullanılmıştır. Ritter Milligascounter ile ölçülebilen minimum ve maksimum akış hızı 1 mL/saat ve 1 L/saattir.



Şekil 3.3. Biyogaz miktarının ölçülmesinde kullanılan debimetreler

Reaktör içerisinde oluşan biyogaz, 5 litre kapasiteli gaz toplama torbasında toplandıktan sonra kompozisyonu (metan (CH₄), karbondioksit (CO₂) ve azot (N₂)) Varian CP-4900 Mikro gaz kromatografisi (GC) cihazı ile tespit edilmiştir. Kullanılan GC, termal iletkenlik dedektörü (online-TCD) ile donatılmış ve PPQ kolona (10 m) sahiptir. Analiz metodunda kullanılan enjektör ve kolon sıcaklıkları sırasıyla 110°C ve 70°C'dir. Varian CP 4900 Micro GC'de helyum (25 mL/dk) taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır. Şekil 3.4'te anaerobik reaktörde üretilen biyogaz kompozisyonunun ölçülmesinde kullanılan gaz kromatografisi cihazı verilmiştir. Yüksek saflıkta CH₄, CO₂ ve N₂ gazları kullanılarak Varian CP 4900 Micro GC kalibrasyonu yapılmıştır. Yüksek saflıkta gazların enjeksiyonu ile elde edilen alanlar tespit edilmiştir. Reaktörde üretilen biyogaz içerisinde bulunan CH₄, CO₂ ve N₂ gazlarının yüzde miktarları da ölçülen pik alanları ile hesaplanmıştır. Biyogaz içerisindeki bileşenlerin yüzde miktarlarının hesaplanması amacıyla kullanılan denklik, Eşitlik 3.3'te sunulmuştur.

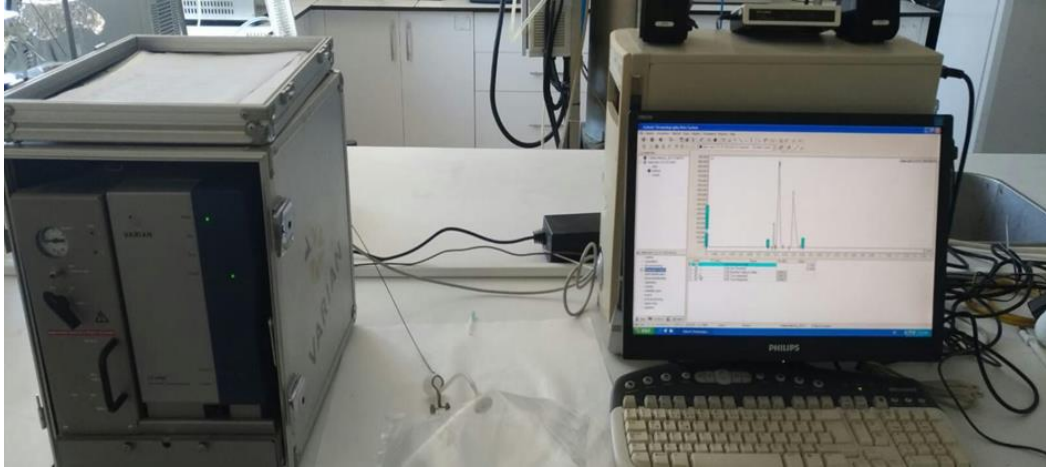
$$\% X_1 = \frac{A_1 \times X_2}{A_2} \quad 3.3$$

Bu eşitlikte; X_1 : biyogaz içerisindeki CH₄, N₂ veya CO₂ yüzdesi, A_1 : X_1 gazına ait okunan alan, X_2 : Saflığı bilinen gazın (CH₄, N₂ veya CO₂) saflık yüzdesi, A_2 : Saflığı bilinen gazın (CH₄, N₂ veya CO₂) enjeksiyonu sonrasında tespit edilen alan.

Çizelge 3.4'te, Micro-GC kalibrasyonunda kullanılan gazların saflığı ve saf gazların enjeksiyonu ile elde edilen pik alanları verilmiştir. Çizelge 3.4'te verilen saflık değerleri ve tespit edilen alanlar kullanılarak biyogaz içerisinde bulunan gazların % miktarları Denklem 3.3 yardımıyla hesaplanmıştır.

Çizelge 3.4. Kalibrasyonda kullanılan gazların saflığı ve saf gazların enjeksiyonu ile elde edilen pik alanları

Gaz	Saflık (%)	Alan (uV.dk)
N ₂	65	34704,5
CH ₄	99,98	45219,3
CO ₂	98,94	56365,2



Şekil 3.4. Biyogaz kompozisyonu ölçümünde kullanılan Micro-GC cihazı

3.4.1.6. Anyon ve katyon analizleri

Delaktoz yüksek oranda mineral içerdiğinden, bu minerallerin anaerobik sistem performansına etkisini incelemek için anyon ve katyon analizleri yapılmıştır. 4000 rpm'de 15 dk. santrifüjlenen numunelerde anyon (flor, klor, nitrit, brom, nitrat, sülfat, fosfat) ve katyon analizleri (lityum, sodyum, amonyum, potasyum, magnezyum, kalsiyum) Akdeniz Üniversitesi, Gıda Güvenliği ve Tarımsal Araştırmalar Merkezi laboratuvarında hizmet alımı yoluyla yaptırılmıştır.

3.4.2. Anaerobik membran biyoreaktör (AnMBR) sistemi ve işletme koşulları

Anaerobik reaktör sisteminin AnMBR olarak çalıştırılması amacıyla s-CSTR reaktörüne (Şekil 3.2) membran eklenmiştir. Bu membran 2 numaralı emme hattına bağlanarak çıkış pompası devreye alınmıştır. Delaktoz besleme hattında ise (1) besleme pompası kullanılmıştır. Reaktör seviye sensörü, delaktoz besleme pompası (1) ve çıkış hattı (2) otomasyon sistemi ile kontrol edilerek reaktör sabit hacimde (5 L) çalıştırılmıştır. Minimum ve maksimum su seviyeleri, seviye sensörü ile belirlenmiştir. Minimum su seviyesinde besleme pompası devreye girmekte ve maksimum su seviyesine ulaşıldığında durmaktadır. Reaktöre beslenen atıksu debisi, filtrasyon debisi ve filtrasyon döngüleri otomasyon sistemi ile ayarlanmaktadır. Şekil 3.5'te otomasyon kontrol sisteminin ekran görüntüleri verilmiştir.



Şekil 3.5. Otomasyon sistemi



Şekil 3.6. Hollow fiber PVDF membran; a) Temiz membran; b) Kirli membran

Sistemde filtrasyon amacıyla hollow fiber güçlendirilmiş PVDF ultrafiltrasyon membranı kullanılmıştır (Şekil 3.6). Modül alanı $0,014 \text{ m}^2$ 'dir. Gözenek genişliği $0,02 \mu\text{m}$ olan membran, bu boyuttan büyük olan partiküllerin membran duvarlarından geçmesini engelleyerek mikroorganizmalar tarafından arıtılan atıksuyun mikroorganizmalardan ayırarak berrak bir şekilde reaktörden çıkmasını sağlamaktadır. PVDF membranın kırılma oranı düşük, kirlilik direnci yüksek ve oldukça iyi kimyasal stabilitesi vardır. Ayrıca, yüksek filtrasyon hassasiyeti ve yüksek akış hızı avantajına sahiptir. TMP değeri 50 mm Hg basıncın üzerine çıktığında, membran üzerinde kek tabakası kirliliği oluşup (Şekil 3.6b) akı düşüşü gözlemlendiği için membran reaktörden çıkarılarak kimyasal yıkama yapılmıştır. Bu kapsamda, membran $0,5 \text{ M}$ sitrik asit, 1000 ppm NaOCl ve $0,5 \text{ M}$ NaOH çözeltileri içerisinde birer saat bekletilmiştir. Ardından çeşme suyuyla yıkanan membran, sisteme geri takılmıştır.

HRT çalışma süresince 3 gün olarak sabit tutulmuştur. Sistemde çamur membran tarafından tutulduğu için sistemden çamur çıkışı olmamıştır, SRT sonsuzdur. Akı çalışmaları yapılmış, sistemin işletilebileceği maksimum akı değeri 5 LMH olarak belirlenmiştir. $1,6$, $3,4$, $4,3$ ve $6,8 \text{ kg/m}^3\text{gün}$ olmak üzere 4 farklı OLR'nin anaerobik sistem performansı ve proses değişkenleri üzerine etkileri incelenmiştir. Ayrıca membran tıkanma mekanizması üzerine etkileri de detaylı olarak değerlendirilmiştir.

AnMBR sistemine ait çalışma koşulları Çizelge 3.5'te özetlenmiştir.

Çizelge 3.5. AnMBR sisteminin işletme parametreleri

OLR (kg/m³gün)	Çalışma Süresi (Gün)	Giriş Atıksu KOİ (g/L)	Akı (LMH)	HRT (Gün)	SRT (Gün)
1,6	41	5	5	3	∞
3,4	42	9,6	5	3	∞
4,3	42	13,5	5	3	∞
6,8	44	18,5	5	3	∞

Delaktöz şebeke suyu ile seyreltilerek, çalışılan OLR değerlerine karşılık gelen KOİ yükünde 9 L'lik bidona hazırlanmıştır. Hazırlanan atıksuya litre başına 2 g alkalite (NaHCO₃) eklenmiştir. Asidik yapıda olan atıksuyun pH değerini 7,0-7,40 aralığına getirmek için NaOH (10 N) eklenmiştir. Yapısının bozulmaması için hazırlanan atıksu çalışma süresince +4°C'de buzdolabında muhafaza edilmiş ve buzdolabından reaktör sistemine beslenmiştir. Atıksu her hazırlandığında numune alınmış ve çKOİ analizi yapılmıştır.

Reaktör performansını izlemek için çKOİ, pH, sıcaklık, ALK, UYA, biyogaz hacmi ve kompozisyonu analizleri yapılmıştır. Bu analizlere ait yöntemler Bölüm 3.4.1'de sunulmuştur.

Membran tıkanma mekanizmalarını incelemek için SMP, EPS, kapiler emme süresi (CST), spesifik filtrelenebilirlik direnci (SRF) ve partikül boyut dağılımı (PSD) analizleri yapılmıştır.

Her OLR başlangıcında hiç kullanılmamış membran sisteme takılmış ve OLR denemesi bittikten sonra membran sistemden çıkarılmıştır. 3,4, 4,3 ve 6,8 kg/m³gün OLR'de çalışma koşullarının membran tıkanması üzerine etkilerini inceleyebilmek için MEMTEK'ten hizmet alımı yoluyla membran yüzeyleri Taramalı Elektron Mikroskopi(SEM) ile incelenmiş ve yüzeyde biriken yapı Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FTIR) ile analiz edilmiştir. Ayrıca, membran yüzeyinde biriken materyalde ağır metal ve katyon analizleri yapılmıştır.

s-CSTR ve AnMBR sistemlerinde yapılan analizler ve analiz sıklıkları Çizelge 3.6'da özetlenmiştir.

Çizelge 3.6. Reaktörlerde incelenen parametreler ve ölçüm sıklıkları

Parametre	s-CSTR	AnMBR
pH	Sürekli / Online	Sürekli / Online
Sıcaklık	Sürekli / Online	Sürekli / Online
TMP	-	Sürekli / Online
çKOİ	Haftada 5	Haftada 3
UYA ve ALK	Haftada 3	Haftada 3
Biyogaz Hacmi	Sürekli / Online	Sürekli / Online
Biyogaz Kompozisyonu	Haftada 3	Haftada 3
TKM ve UKM / MLSS ve MLVSS	Haftada 1	Haftada 1
Anyon/Katyon	2 haftada 1	-
SMP-EPS	-	Haftada 2
CST	-	Haftada 1
SRF	-	Haftada 1
Partikül Boyut Dağılımı	-	3 kere
SEM	-	3 kere
FTIR	-	3 kere
Ağır metal ve katyon	-	3 kere

3.4.2.1. HRT ve akı

HRT, sisteme beslenecek ve arıtılacak atıksu miktarının reaktör içerisinde kaldığı süredir. Reaktör maliyetini etkileyen en önemli faktördür çünkü aynı hacimde arıtılacak atıksu için HRT arttıkça reaktör hacmi de artmaktadır. Bu da daha yüksek yatırım maliyeti anlamına gelmektedir. s-CSTR çalışmaları sonucunda, AnMBR reaktöründe HRT 3 gün olarak belirlenmiştir. HRT belirlendikten sonra Denklem 3.4 kullanılarak çıkış pompasının hızı ayarlanmıştır.

$$Q = \frac{V}{HRT} \quad 3.4$$

Bu eşitlikte, Q: Süzüntü akış hızı (L/gün), V: Reaktör hacmi (L), HRT: Hidrolik alıkonma süresi (gün)

Buna göre, 5 litre çalışma hacmine sahip AnMBR, 3 gün HRT’de çalıştırıldığında süzüntü akış hızı 1,67 L/saat olarak belirlenmiş ve otomasyon sisteminden filtrasyon hızı ve süresi, geri yıkama hızı ve süresi ayarlanmıştır.

Bu bilgilere göre sistem; 10 dk. filtrasyon süresinde 1 rpm, 25 saniye ilk dinlenme, 5 saniye 25 rpm’de süzüntü suyuyla geri yıkama, 25 saniye ikinci dinlenme olarak çalıştırılmıştır (Şekil 3.5).

Akı, membran sistemlerde birim membran alanı ve birim zamana karşılık çekilen süzüntü miktarı anlamına gelmektedir. Birimi, L/m²saat’dir. Akı, debi (Q) ve HRT’ye bağlıdır ve Denklem 3.5’te sunulmuştur.

$$J = \frac{Q}{A} = \frac{V}{HRT \times A} \quad 3.5$$

J: Akı (LMH), A: Membran alanı (m²), Q: Süzüntü akış hızı (L/saat), V: Reaktör hacmi (L), HRT: Hidrolik alıkonma süresi (Saat)

Denklem 3.5’e, Denklem 3.4’te hesaplanan Q değeri (0,694 L/saat) ve membran alanı (0,014 m²) girildiğinde, akı değeri 5 LMH bulunmaktadır.

AnMBR sisteminde, 3 günden düşük HRT, dolayısıyla daha yüksek akı (8-10 LMH) denemeleri yapılmış, ancak hedeflenen bu akı değerleri elde edilememiştir. En yüksek akı değeri 5 LMH elde edilmiş ve sistem bu akıda çalıştırılmıştır.

3.4.2.2. Karışık sıvıda askıda katı madde (MLSS) ve karışık sıvıda uçucu askıda katı madde (MLVSS)

Membran biyoreaktör sistemlerinde, reaktör içerisindeki katı madde miktarı karışık sıvıda askıda katı madde (MLSS) ve karışık sıvıda uçucu askıda katı madde (MLVSS) ile ifade edilmektedir. MLSS, hacmi bilinen reaktör sıvısının vakum aracılığıyla filtrasyon kağıdından geçirilip, filtre edilemeyen katı kısmın 24 saat 105°C’de içeriğindeki suyun tamamen buharlaştırılıp, ağırlık farkının hesaplanması ile tayin edilmektedir.

MLVSS ise, MLSS’in organik kısmına karşılık gelmektedir. MLSS analizi sonrasında kalan numunenin 550°C’de kül fırınında 2 saat süresince yakılması ile gerçekleşen kütle kaybıyla hesaplanmaktadır (APHA/AWWA/WEF 2005).

3.4.2.3. SMP ve EPS analizleri

SMP; substrat metabolizması, biyokütle çoğalması veya ölümü sırasında ortama salınan çözülmüş haldeki organik bileşiklere verilen isimdir. EPS ise mikrobiyal hücreden salınan polimerik organik bileşiklerdir. Yani SMP, EPS'in çözülmüş halidir. EPS ve SMP polisakkaritler ve proteinlerden oluşmaktadır ve membran tıkanması bu maddelerin varlığından kaynaklanmaktadır.

SMP ve EPS analizi, fiziksel-kimyasal ekstraksiyon metoduna göre yapılmıştır. (Imer-Koseoglu vd. 2011). Reaktörden alınan 5 mL sıvı santrifüj edilmiştir (4000g, 10 dk., 4°C). Üst faz bir steril tüpe aktarılmış ve bütün katı maddeden arındırmak için tekrar santrifüj edilmiştir (13200g, 20 dk., 4°C). İkinci santrifüjün üst fazı, fiziksel ekstraksiyon ile elde edilen çözülmüş polisakkarit ve proteinleri (SMP) ifade etmektedir.

İlk santrifüj işleminde çöken kısma, hacmi 5 mL olacak şekilde saf su eklenmiştir. Ardından süspansiyona 6 µl formaldehit (%37) eklenip iyice karışım sağlandıktan sonra, 4°C'de 1 saat bekletilmiştir. Ardından 1N 0,5 mL NaOH eklenip, 4°C'de 3 saat daha bekletilmiştir. Kimyasal ekstraksiyonu yapılan numune santrifüj edilmiştir (13.200g, 20 dk., 4°C). Üst faz bağlı haldeki polisakkaritleri ve proteinleri (EPS) ifade etmektedir. Elde edilen bu iki sıvı numunede protein ve karbonhidrat analizleri yapılmıştır.

EPS ve SMP'de bulunan karbonhidrat konsantrasyonunu belirlemek için fenol-sülfirik asit metodu kullanılmıştır (DuBois vd. 1956). Bu metoda göre; 0,5 mL numuneye, 0,5 mL %5'lik fenol eklenmiştir. Ardından, 2,5 mL %96'luk sülfirik asit eklenip, numune oda sıcaklığında soğuyana kadar bekletilmiştir. Numune sıcaklığı, oda sıcaklığına ulaştığında, spektrofotometre ile 490 nm dalga boyunda ölçüm yapılmıştır. Kalibrasyon eğrisi için konsantrasyonu bilinen glukoz çözeltileri (0-100 mg/L aralığında, 9 nokta) hazırlanmış ve 490 nm dalga boyunda absorbans değerleri okutulmuştur. Konsantrasyona karşılık gelen absorbans değeri ile absorbans-konsantrasyon eğrisi çizilerek ($R^2=0,9960$) kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır.

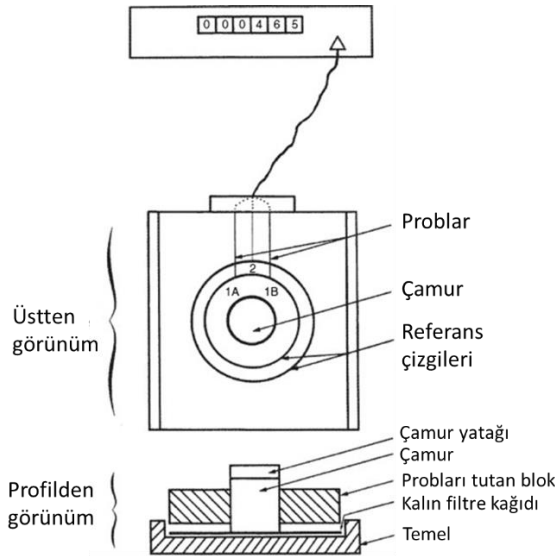
EPS ve SMP'de bulunan protein konsantrasyonunun belirlenmesi için ise Barford vd. (1976) yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemin ilkesi, protein moleküllerinin asidik şartlar altında Coomassie boyasına bağlanarak, kahverengiden maviye doğru renk değişimi gözlenmesidir. Barford metodu, Lowry metoduna göre daha avantajlıdır, analiz süresi yaklaşık 5 dk. sürmektedir. Barford analizi için öncelikle Barford kimyasalı hazırlanmıştır. 1 g Coomassie Brilliant Blue G 250, 50 mL %50'lik metanol içerisinde çözdürülmüştür. Ardından 100 mL %85'lik fosforik asit eklenip, toplam hacim 1 L olacak şekilde distile su eklenmiştir. Kullanmadan hemen önce Whatman #1 filtre kâğıdı ile filtre edilmiştir. SMP ve EPS ölçümü yapılacak numuneden 30 µL alınarak numuneye 1,5 mL Barford kimyasalı eklenmiş ve renk değişiminin tamamlanması için 5 dk. beklenilmiştir. Ardından spektrofotometrede, 595 nm dalga boyunda absorbans değeri okunmuştur. Kalibrasyon eğrisi için konsantrasyonu bilinen bovine serum albümin (BSA) çözeltileri (0-100 mg/L aralığında, 9 nokta) hazırlanmıştır. Aynı protokol uygulanarak spektrofotometrede 595 nm dalga boyunda, her konsantrasyona karşılık gelen absorbans

değeri okunmuştur. Absorbans ve konsatrasyon eğrisi çizilmiştir ($R^2=0,9535$). Sonuçlar mg/L cinsinden elde edilmiştir.

3.4.2.4. Kapiler emme süresi (CST)

CST, bir çamur matrisinden suyun serbest bırakılma hızının basit ve kesin bir ölçüsüdür. Çamurun filtrelenebilirliği ile ilgili bilgi vermektedir. Şekil 3.7’de CST analizinde kullanılan cihaz şematik olarak gösterilmiştir. Filtrasyon ünitesi ve otomatik kronometre olmak üzere 2 ana kısımdan oluşmaktadır: Filtrasyon ünitesi iki dikdörtgen blok arasında kalın filtre kağıdını içermektedir. Ortası delik bir silindir, filtre kağıdının üstüne yerleştirilmekte ve bu silindir çamur yatağı görevini almaktadır. 1A ve 1B noktalarında iki sensör bulunmaktadır ve ilk referans çizgisinin üzerine yerleştirilmişlerdir. 2 noktası ise ikinci referans çizgisinin üzerindedir ve 3. sensör buraya yerleştirilmiştir. Bu üç sensör birbirine elektrik ile bağlıdır.

Analizin yapılması için çamur yatağının en üst noktasına kadar numune doldurulması gereklidir. Emilen su, 1A ve 1B noktasına geldiğinde sensör zaman sayacını başlatmakta ve 2 noktasına gelince durdurmaktadır. Bu sayede aparat, filtrat (su) halkasının 32 mm'den 45 mm çapa ulaşması için geçen süreyi (CST) otomatik olarak belirlemektedir.



Şekil 3.7. CST cihazı

CST değerlerinin tespit edilmesinde Triton Electronics 304M cihazı kullanılmıştır. Filtre kâğıdı olarak aynı firmanın sağladığı filtrasyon kâğıdı kullanılmıştır. Elde edilen sonuç, MLSS değerine bölünerek normalize edilmiştir.

3.4.2.5. Spesifik filtrasyon direnci (SRF)

SRF parametresi, çamur susuzlaştırılması indikatörlerinden biridir. Oluşan kek tabakasının susuzlaştırma işlemine karşı direncini ifade etmektedir. SRF analizinde

Sterlitech HP4750 cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.8). Filtre kâğıdı olarak 0,7 µm gözenek çapına sahip filtrasyon kâğıdı kullanılmıştır. Reaktör içerisinden alınan çamur, reaktör süzüntü suyuyla 10 g/L MLSS'e seyreltilmiş (Dereli vd. 2014) ve 50 mL numune cihazın içerisine konarak, %100 saflıktaki N₂ gazı bağlanmıştır. 500 mbar basınç altında filtrasyon gerçekleştirilmiş ve süzüntü suyu ağırlığı AND 6200-J model tartı ile 30 dakika süresince ölçülerek bilgisayar ortamında kaydedilmiştir. İlk 10 dakikalık veri, kek tabakası oluşuncaya kadarki olan süre olup, hesaplamalara dahil edilmemiştir.

SRF hesaplanmasında, filtrasyon süresi/süzüntü hacmi'nin (t/V) süzüntü hacmine (V) oranı ile kullanılmaktadır. Elde edilen bu grafiğin eğimi (b) kullanılarak SRF, Eşitlik 3.6'ya göre hesaplanmıştır:

$$SRF = \frac{2 \times \Delta P \times A^2 \times b}{\mu \times C} \quad 3.6$$

Burada; ΔP : Basınç (Pa), A : Filtrasyon alanı (m²), b : Eğim (s/L²), μ : Viskozite (Pa.s), C : MLSS konsantrasyonudur (kg/m³).



Şekil 3.8. SRF deneyi düzeneği

3.4.2.6. Partikül boyut dağılımı

Anaerobik çamur özelliklerinin tıkanma mekanizması ile ilişkisini incelemek ve çamurun partikül boyutunu tespit edebilmek amacıyla, OLR denemelerinin bitişinde reaktör içerisinden alınan çamur numuneleri MEMTEK'e gönderilmiştir. MEMTEK'ten

hizmet alımı yoluyla partikül boyutu dağılımı analizi yaptırılmıştır. Partikül boyutu analizinde Malvern 2000 Mastersizer cihazı kullanılmıştır.

3.4.2.7. Taramalı elektron mikroskopi (SEM)

Organik madde yükleme hızının membran tıkanmasına olan etkilerini incelemek amacıyla membran yüzeyleri taramalı elektron mikroskop ile incelenmiştir. Temiz ve kirli membranların SEM analizleri MEMTEK'ten hizmet alımı yoluyla yaptırılmıştır. OLR denemelerinin bitişinde reaktörden çıkarılan membran 35°C'de 1 gün kurutulmuştur. Alınan fiber örneği Quorum SC7620 ion sputtering cihazında Au-Pd ile kaplanmış ve FEI Quanta FEG 200 SEM cihazı ile yüzey görüntüleri alınmıştır.

3.4.2.8. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR)

Organik madde yükleme hızının membran üzerinde birikim ve membran karakteristiğine etkilerini incelemek amacıyla temiz ve kirli membranlara FTIR analizleri MEMTEK'ten hizmet alımı yoluyla yaptırılmıştır. OLR denemelerinin bitişinde reaktörden çıkarılan membranlar, 35°C'de 1 gün kurutulmuştur. Numunelerin FTIR spektrumları Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR Spektrofotometre cihazı ile alınmıştır.

3.4.2.9. Ağır metal ve katyon analizleri

Membran yüzeylerinde ve gözeneklerinde biriken ağır metal ve katyonların tespit edilmesi amacıyla ağır metal ve katyon analizleri MEMTEK'ten hizmet alımı yoluyla yapılmıştır. Membran yüzeyinde biyolojik çamur içinde biriken ağır metal ve katyonlar derişik asit (2M H₂SO₄) ve baz (2M NaOH) ile çözülerek membrandan sıvı forma geçirilmiştir. Sıvı forma geçirilen ağır metal ve katyonların analizleri Perkin Elmer Optima DV 3000 ICP-OES cihazı ile ölçülmüştür.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Delaktoz Karakterizasyonuna Ait Sonuçlar

Delaktoz, PAS'tan laktoz ve PAS tozu üretim prosesinde oluşan atık bir ürün olarak tanımlanmaktadır. PAS'tan laktoz ve PAS tozu üretim prosesinde oluşan atık ürün delaktoz yüksek kirliliğe sahiptir.

Yüksek lisans tez çalışmasında delaktozun yarı sürekli anaerobik reaktör (s-CSTR) ve anaerobik membran biyoreaktör (AnMBR) ile arıtılabilirliği çalışmalarına başlanılmadan önce detaylı karakterizasyon analizleri yapılmıştır. Delaktoz karakterizasyon analizleri üç tekrarlı yapılmış, elde edilen ortalama sonuçlar ve sonuçlara ait standart sapmalar Çizelge 4.1'de sunulmuştur.

Çizelge 4.1'den görüleceği üzere delaktoz 5,12 pH değeriyle asidik bir yapıya sahiptir ve 7520 mgCaCO₃/L alkalite değeriyle alkali karakterdedir.

TKM, UKM ve kül değerleri sırasıyla 225,15 g/kg (22,5%), 176.02 g/kg (17,6%) ve 49,1 g/kg (4,91%) olarak bulunmuştur. Birkaç çalışmada, delaktozun TKM değerinin 28-42% aralığında olduğu bildirilmiştir (Ahmed vd. 2012a; Bund ve Hartel 2010, 2013; Liang vd. 2009; Smith vd. 2016; Wagner vd. 2014). Yüksek lisans tez çalışmasında kullanılan delaktozun düşük TKM değerinin delaktozun kaynağı ile ilişkili olabileceği düşünülmektedir. PAS'tan lor peyniri yapımından sonra oluşan atık akımı ikincil PAS (iPAS) olarak adlandırılmaktadır ve bu çalışmadaki delaktozun kaynağı iPAS'tır. iPAS, PAS'tan daha düşük katı madde içerdiğinden bu çalışmada kullanılan delaktoz literatürde tespit edilen delaktoz TKM değerlerinden daha az TKM içermektedir.

Çizelge 4.1'den de görüleceği üzere delaktoz içeriğinde %14,28 oranında laktoz ve %0,026 protein tespit edilmiştir. Delaktozda yağ tespit edilmemiştir. Literatürde delaktozun çok az protein içerdiği ve neredeyse hiç yağ içermediği raporlanmıştır (Ahmed vd. 2012a; Bund ve Hartel 2010). Laktoz içeriğinin ise değişken olduğu bildirilmiştir (Liang vd. 2009). Laktoz içeriğinin çoğunlukla laktoz ayırma prosesinin türüne ve verimliliğine ve peynir yapımında kullanılan süt, peynir türü ve sıcaklık gibi faktörlere bağlı olarak değiştiği bildirilmiştir.

Delaktozda kalsiyum (Ca), fosfor (F), potasyum (K), sodyum (Na) ve magnezyum (Mg) sırasıyla %0,15, %0,24, %0,84, %0,52 ve 520 mg/kg oranlarında mineral içeriğine katkıda bulunan elementler olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.1'den görüleceği üzere delaktoz içeriğinde herhangi bir ağır metal bulunmamaktadır. Delaktoz içerisindeki minerallerin toplam miktarı (Ca, P, K, Na ve Mg miktarlarının toplamı) %1,8 olarak hesaplanmıştır. Smith vd. (2016) delaktozdaki mineral bileşimini bu çalışmada ölçülen değerlerden fazla ölçmüştür. Delaktozdaki Ca, K, Na ve Mg miktarlarını sırasıyla %0,84, %7,54, %1,85 ve %0,27 olarak tespit etmiştir.

Çizelge 4.1. Delaktoz karakterizasyonu analiz sonuçları

Parametre	Kısaltma/ Sembol	Birim	Sonuç
pH			5,12±0,12
Toplam Katı Madde	TKM	g/kg	225,15±0,52
Uçucu Katı Madde	UKM	g/kg	176,02±0,60
Kül	-	g/kg	49,1±0,27
Laktoz	-	%(w/w)	14,28
Protein	-	%(w/w)	0,026
Yağ	-	mg/L	T.E.
Toplam Kimyasal Oksijen İhtiyacı	tKOİ	g/L	235±3,4
Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı	çKOİ	mg/L	213±1,1
Toplam Fosfat	TP	mgPO ₄ ⁻² -P/L	4190±28
Toplam Kjeldahl Azotu	TKN	mgTKN-N/L	3332±39,6
Alkalite	ALK	mgCaCO ₃ /L	7520±23
Kalsiyum	Ca	%(g/g Numune)	0,15±0,01
Fosfor	P	%(g/g Numune)	0,24±0,02
Potasyum	K	%(g/g Numune)	0,84±0,03
Sodyum	Na	%(g/g Numune)	0,52±0,02
Silika	Si	%(g/g Numune)	T.E.
Alüminyum	Al	%(g/g Numune)	T.E.
Demir	Fe	%(g/g Numune)	T.E.
Magnezyum	Mg	mg/kg Numune	520±10
Krom	Cr	mg/kg Numune	T.E.
Mangan	Mn	mg/kg Numune	T.E.
Kobalt	Co	mg/kg Numune	T.E.
Nikel	Ni	mg/kg Numune	T.E.
Bakır	Cu	mg/kg Numune	T.E.
Çinko	Zn	mg/kg Numune	T.E.
Arsenik	As	mg/kg Numune	T.E.
Gümüş	Ag	mg/kg Numune	T.E.
Kadmiyum	Cd	mg/kg Numune	T.E.
Kalay	Sn	mg/kg Numune	T.E.
Cıva	Hg	mg/kg Numune	T.E.
Kurşun	Pb	mg/kg Numune	T.E.

*T.E: Tespit Edilemedi

Delaktozun toplam kimyasal oksijen ihtiyacı (tKOİ) konsantrasyonu $235 \pm 3,4$ g/L ve çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (çKOİ) konsantrasyonu $213 \pm 1,1$ g/L olarak ölçülmüştür. Delaktoz, laktoz açısından zengin olduğu için KOİ içeriğinin büyük bir kısmı laktoz bileşiğinden kaynaklanmaktadır. KOİ sonuçlarından görüleceği üzere delaktoz yüksek kirletici konsantrasyonuna sahip bir atık üründür. Yapılan literatür

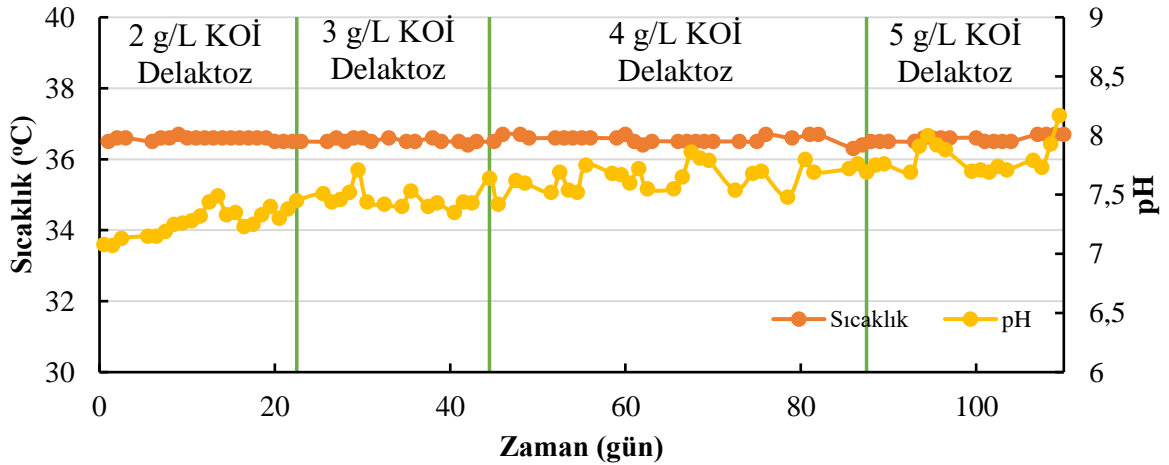
araştırması sonundan delaktozun tKOİ ve çKOİ değerlerini raporlayan herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bununla birlikte delaktozun ham maddesi PAS'ın KOİ değerlerini bildiren çalışmalar literatürde bulunmaktadır. El-Mamouni vd. (1995), PAS UF süzütüsü tKOİ değerini en düşük 20 g/L olarak bildirirken, Fagbohngbe vd. (2019) PAS tKOİ değerini 335 g/L olarak ölçmüştür.

4.2. Delaktozun Yarı Sürekli Anaerobik Reaktör (s-CSTR) Sisteminde Arıtılabilirliğinin İncelenmesi

Anaerobik reaktör, 2 g/L, 3 g/L, 4 g/L ve 5 g/L olmak üzere 4 farklı KOİ konsantrasyonunda toplam 110 gün yarı sürekli operasyon modunda çalıştırılmıştır. Reaktöre ham delaktoz beslenmiş ve arıtma performansının değerlendirilebilmesi için çKOİ, UYA, ALK, üretilen biyogaz miktarı ve biyogaz kompozisyonu analizleri yapılmıştır. Sıcaklık, pH ve üretilen biyogaz miktarı hat üstü ölçüm sensörleri ile ölçülmüştür. 110 gün süren yarı kesikli anaerobik sistem işletiminde elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

4.2.1. Sıcaklık ve pH

Şekil 4.1'de, s-CSTR sisteminin 110 gün işletimi süresince ölçülen sıcaklık ve pH değerlerinin zamanla değişimi verilmiştir. Anaerobik reaktör mezofilik koşullarda işletilmiş olup reaktör içeriğinin sıcaklığı 36,4 - 36,7°C aralığında ve ortalama 36,6°C olarak ölçülmüştür. Şekil 4.1'den de görüleceği üzere 110 gün işletim süresince reaktör sıcaklığında önemli bir değişim olmamış ve stabil mezofilik koşullar sağlanmıştır.



Şekil 4.1. Farklı delaktoz konsantrasyonu ile beslenen s-CSTR sisteminde ölçülen sıcaklık ve pH değerlerinin zamanla değişimi

Şekil 4.1'den görüleceği üzere reaktör işleme alındığında ortam pH'ı 7,07 iken, delaktozun sisteme beslenmeye başlanmasıyla birlikte ilk 15 gün içerisinde pH 7,49 değerine yükselmiştir. Ardından pH artış hızı yavaşlamış, 110 gün süren işletim süresince pH değeri 7,07-8,17 aralığında gözlenmiş ve en yüksek 8,17 değerine ulaşmıştır.

2, 3, 4 ve 5 g KOİ /L delaktoz yükünde ortalama pH değerleri sırasıyla 7,26; 7,46; 7,65 ve 8,2 olarak tespit edilmiştir. Asidik bir karaktere sahip delaktozun ortalama pH değeri 5,12 olarak ölçülmüştür. Delaktoz beslemesi ve KOİ konsantrasyonunun artmasıyla fermantasyon ortamının pH'ının düşmesi beklenirken, pH'ta bir düşme gözlenmemiştir.

Bununla birlikte, fermantasyon ortamının pH'ında gözlenen artışın delaktoz içeriğinde bulunan protein miktarıyla ilişkili olduğu tahmin edilmektedir. Beslenen delaktoz konsantrasyonunun artmasıyla ortalama pH değerinin de arttığı gözlenmiştir. Anaerobik parçalanma prosesinde mikrobiyal aktiviteyle proteinlerin parçalanması sonucunda N açığa çıkmakta ve N degradasyonu ile de ortama amonyak ve amonyum salınımı olduğu bilinmektedir (Kayhanian 1999).

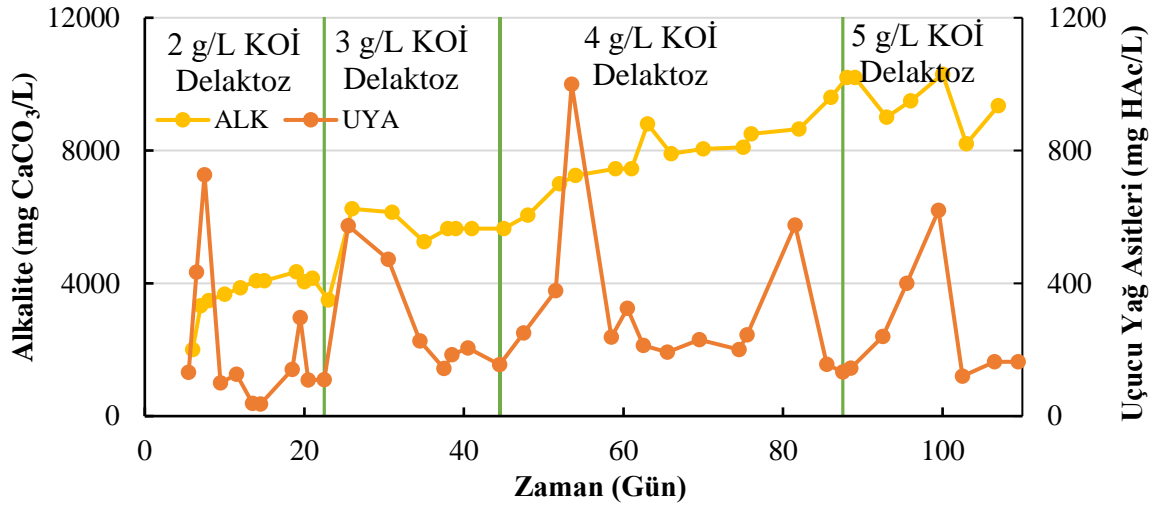
Anaerobik parçalanma prosesi için optimum pH aralığı 6,8-7,2 olarak bildirilse de, proses pH 8,0'e kadar dayanabilmektedir (Cioabla vd. 2012). Ancak, pH'ın 7,8 değerinin üstüne çıkmasından sonra proses verimliliği düşmektedir. pH 8,0'ın üzerinde metanojenler aktivitelerini kaybetmekte ve proses çökmektedir.

110 gün süren işletim süresince ortam pH'ının ayarlamasına ihtiyaç duyulmamış ve proses stabil bir pH aralığında tutulabilmiştir.

4.2.2. UYA ve ALK

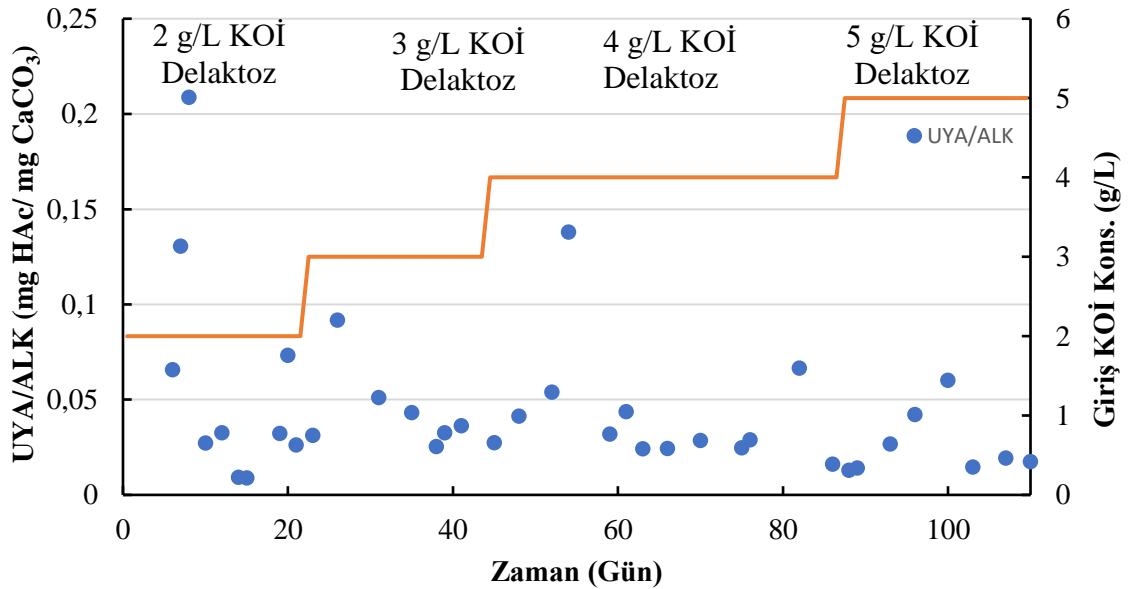
UYA ve ALK parametrelerinin, anaerobik sistemde düzenli olarak ölçülüp takip edilmesi, prosesin devamlılığı ve verimliliği açısından çok önemlidir. UYA ve ALK parametreleri, sistemde pH düşüşünün erken sinyallerini vermektedir. Organik substrat mikroorganizmalar tarafından hidroliz ve asidojenesis aşamaları ile UYA'lara dönüştürülmektedir. UYA'lar zayıf asit olduklarından ortam pH'ını düşürmektedirler. Sistemde UYA'ları nötralize edecek rezerv ALK varlığı gereklidir. Rezerv ALK UYA'ları tamponlarken, sistemde pH düşüşü gözlenmeyecek ve sistem performansı etkilenmeyecektir.

Şekil 4.2'de farklı delaktoz konsantrasyonlarında s-CSTR sisteminde ölçülen alkalite ve uçucu yağ asidi konsantrasyonlarının zamanla değişimi verilmiştir. Şekil 4.2'den görüleceği üzere artan delaktoz konsantrasyonu anaerobik reaktör alkalitesini arttırmıştır. Alkalite konsantrasyonu işletmenin başlangıcında 2000 mg/L olarak ölçülmüştür. Delaktoz konsantrasyonunun artırılmasıyla alkalite miktarı artmış ve 110 gün süren işletme sonunda 10.300 mg CaCO₃/L değerine ulaşmıştır. Delaktozun yapısal olarak yüksek alkaliteye sahip olması nedeniyle anaerobik reaktör fermantasyon ortamında da alkalite birikmesi gözlenmiştir. Bu çalışmaya benzer bir şekilde, Rajesh Banu vd. (2008) süt endüstrisi atıksuyunu arıtan UASB sisteminde, artan organik madde yükleme hızı (OLR) ile sistemde alkalite birikmesi olduğunu raporlamıştır. Rajesh Banu vd. (2008) süt endüstrisi atıksuyunun içerdiği proteinin parçalanması sonucunda alkalitenin arttığını vurgulamıştır.



Şekil 4.2. Farklı delaktöz konsantrasyonlarında s-CSTR sisteminde ölçülen alkalite ve uçucu yağ asidi konsantrasyonlarının zamanla değişimi

UYA konsantrasyonu 110 gün işletme süresince 36 - 1000 mg HAc/L aralığında ölçülmüştür. İşletmenin ilk 10 gününde ve giriş KOİ konsantrasyonu artırıldığında UYA konsantrasyonlarında dalgalanma görülmüştür. Artan KOİ yükü, UYA konsantrasyonunu ciddi şekilde etkilememiştir. İşletme süresince ortalama UYA konsantrasyonu 400 mg HAc/L'nin altında gözlenmiştir. Şekil 4.3'te farklı delaktöz konsantrasyonlarında s-CSTR sisteminde UYA/ALK oranlarının zamanla değişimi verilmiştir.

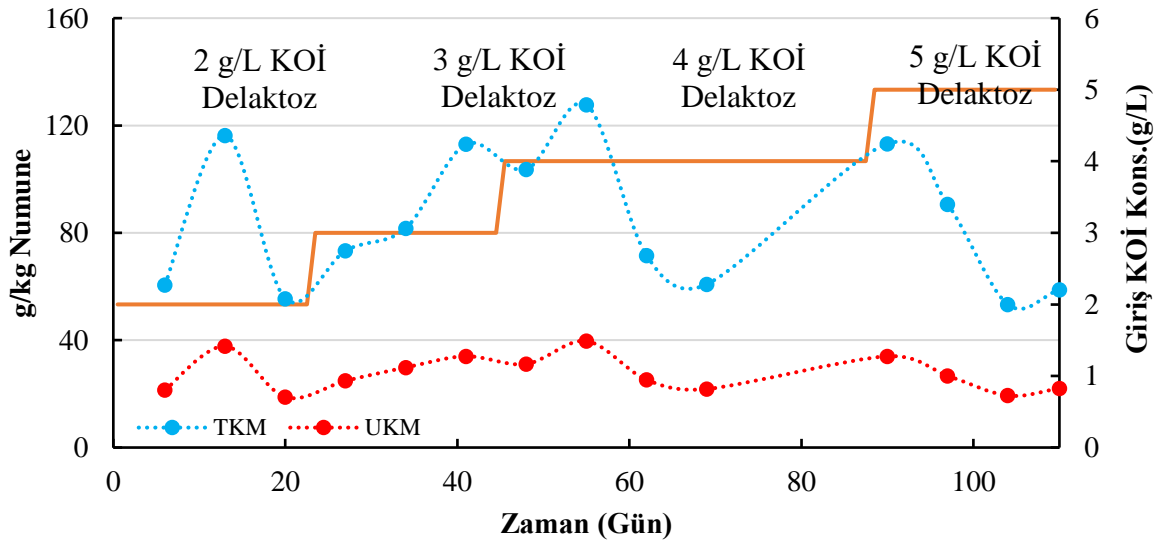


Şekil 4.3. Farklı delaktöz konsantrasyonlarında s-CSTR sisteminde UYA/ALK oranlarının zamanla değişimi

Kullanılan aşı çamur içerisindeki mikrobiyal topluluğun delaktoz atıksuyuna tepkisi olarak işletmenin ilk 10 gününde UYA/ALK oranı 0,21 mg HAc/mg CaCO₃ değeri ile en yüksek değer olarak gözlenmiştir. Daha sonra mikroorganizmaların adaptasyonu ile UYA/ALK oranı 0,1 mg HAc/mg CaCO₃'in altında seyretmiştir. 110 gün süren işletme süresinde UYA/ALK oranı ortalama 0,06 mg HAc/mg CaCO₃ olarak bulunmuştur. Bu oranın bu kadar düşük olması, ortamda biriken alkalite kaynaklıdır. Mata-Alvarez (2005), sağlıklı anaerobik çürütücülerde optimum alkalite ve UYA aralığını sırasıyla 2000-4000 mg CaCO₃/L ve 200-2000 mgHAc/L olarak raporlamıştır. Delaktozun s-CSTR modunda arıtılması, sistemde alkalite birikmesine sebep olurken, UYA konsantrasyonlarında ciddi artışa gözlenmemiş ve yüksek alkalite asidifikasyon riskinin önüne geçmiştir.

4.2.3. TKM ve UKM

Şekil 4.4'te s-CSTR sisteminin işletimi süresince ölçülen TKM ve UKM değerlerinin zamanla değişimi verilmiştir. Farklı KOİ konsantrasyonlarında s-CSTR sisteminde ölçülen TKM ve UKM değerlerinin aralıkları ve ortalama değerleri Çizelge 4.2'de özetlenmiştir.



Şekil 4.4. s-CSTR sisteminin işletimi süresince ölçülen TKM ve UKM değerlerinin zamanla değişimi

Şekil 4.4 ve Çizelge 4.2'den görüleceği üzere s-CSTR sistemine beslenen KOİ konsantrasyonunun 2 g/L'den 4 g/L'ye artırılması ile TKM konsantrasyonunda artış (ortalama 77,4 g/kg'dan 90,9 g/kg'a) ve 5 g/L KOİ konsantrasyonunda ise TKM konsantrasyonunda düşme (78,9 g/kg) tespit edilmiştir. 110 gün süren işletim süresince s-CSTR sisteminden çamur atılmamıştır. Konsantrasyon artışı ve düşüşü olarak yansıyan bu farkın s-CSTR sisteminin homojen karıştırma problemleri ve sistemden yapılan

örneklemeden kaynaklandığı düşünülmektedir. Genel olarak TKM konsantrasyonunun işletim süresince sabit sayılabilecek bir konsantrasyon aralığında kaldığı kabul edilebilir.

Şekil 4.4 ve Çizelge 4.2'den görüleceği üzere TKM değerinden farklı olarak, reaktör içerisindeki UKM konsantrasyonu işletim süresince önemli ölçüde değişim göstermemiş olup tüm KOİ konsantrasyonlarında daha stabil bir aralıkta salınım göstermiştir.

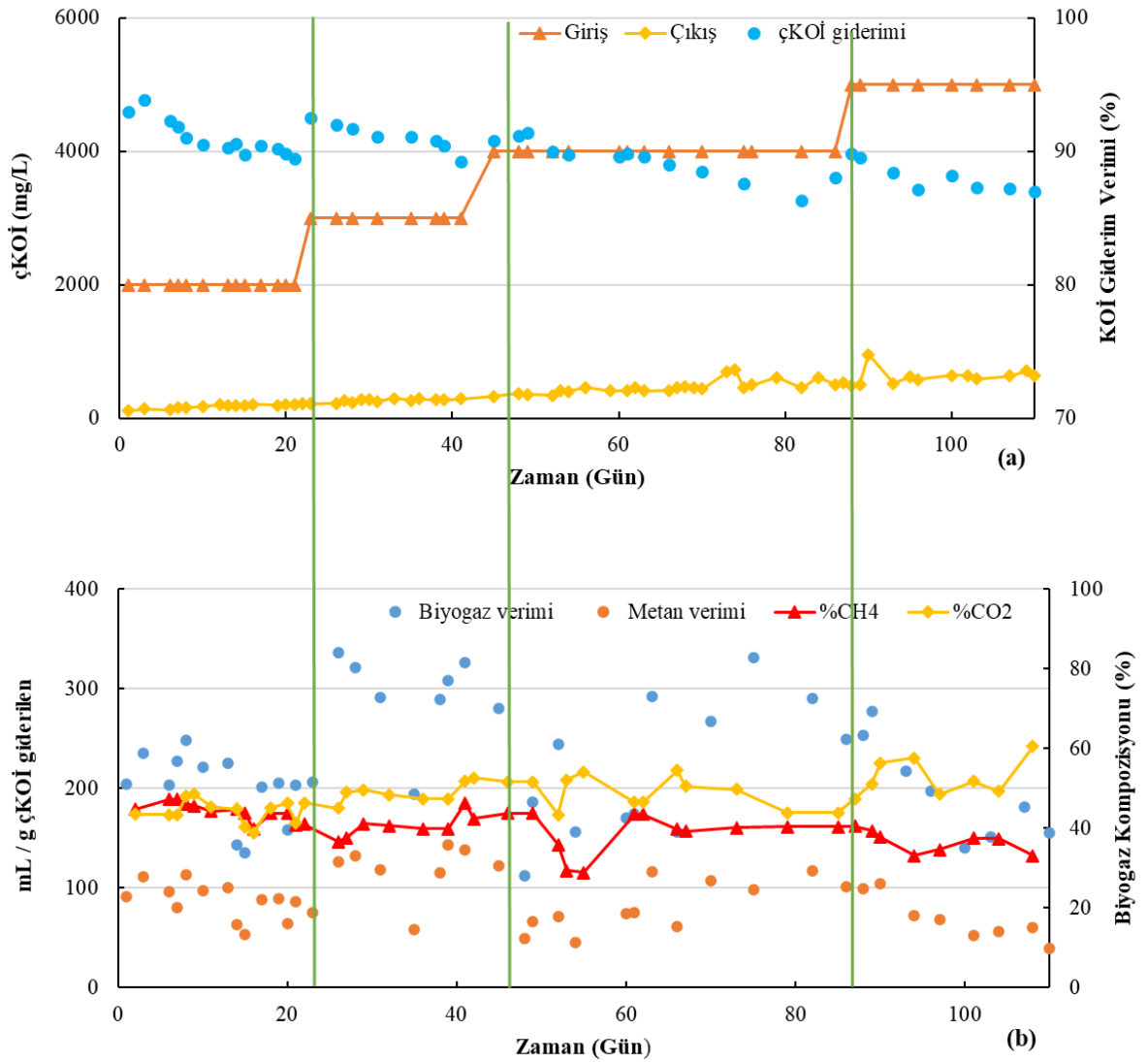
Çizelge 4.2. Farklı KOİ konsantrasyonlarında s-CSTR sisteminde ölçülen TKM ve UKM değerlerinin aralıkları ve ortalama değerleri

KOİ Konsantrasyonu (gKOİ/L)	Ölçülen TKM Aralığı (g/kg Numune)	Ortalama TKM (g/kg Numune)	Ölçülen UKM Aralığı (g/kg Numune)	Ortalama UKM (g/kg Numune)
2	55,5 -116,3	77,4	18,8 – 37,8	25,9
3	73,4-113	89,3	24,8-34	29,5
4	60,8-127,8	90,9	21,8-39,7	29,4
5	53,3-113,2	78,9	19,4-34	25,5

4.2.4. KOİ giderimi ve metan üretim verimi

Şekil 4.5a'da 110 gün işletim süresince s-CSTR sistemi girdi ve çıktı akımlarında ölçülen KOİ konsantrasyonları ile s-CSTR sisteminin KOİ giderim veriminin zamanla değişimi verilmiştir. Şekil 4.5b'de ise s-CSTR sisteminde 110 gün işletim süresince biyogaz ve metan üretim verimleri ile biyogaz kompozisyonunun zamanla değişimi sunulmuştur.

Şekil 4.5b'dan görüleceği üzere s-CSTR sistemine beslenen ham delaktözün miktarı artırılarak 4 farklı giriş KOİ konsantrasyonunda anaerobik reaktör çalıştırılmıştır. Anaerobik reaktör çıktı akımı başlangıç çKOİ konsantrasyonu 80 mg/L olarak ölçülmüş ve çıktı akımının çKOİ konsantrasyonu 110 gün işletim süresinin sonuna kadar lineer artarak 639 mg/L'ye ulaşmıştır. 2 g/L, 3 g/L, 4 g/L ve 5 g/L KOİ konsantrasyonlarında beslenen anaerobik reaktörde ortalama KOİ giderim verimleri sırasıyla %91,1; %90,9; %89,3 ve %87,6 olarak hesaplanmıştır. Anaerobik s-CSTR sistemi giriş KOİ konsantrasyonunun artırıldığı günlerin (23.Gün, 45.Gün ve 89.Gün) hemen ardından, KOİ giderim veriminde bir artış gözlenmiş ve daha sonra kademeli olarak KOİ giderim verimi azalmıştır. Sonuç olarak, artan giriş KOİ konsantrasyonu ile anaerobik reaktörde çKOİ birikimi gözlenmiş ve bu da direkt olarak çKOİ giderim verimini azaltmıştır.



Şekil 4.5. s-CSTR sisteminde 110 gün işletim süresince **a)** Girdi ve çıktı akımlarında ölçülen KOİ konsantrasyonları ve KOİ giderim veriminin zamanla değişimi; **b)** Biyogaz ve metan üretim verimleri ile biyogaz kompozisyonunun zamanla değişimi

Organik maddenin anaerobik parçalanması sonucunda üretilen biyogaz temel olarak metan (CH_4), karbondioksit (CO_2) ve azot (N_2) bileşenlerini içermektedir. Biyogaz içerisinde çok düşük miktarlarda hidrojen, oksijen, hidrojen sülfid gibi gazlar da bulunmaktadır. 2, 3, 4 ve 5 g KOİ /L konsantrasyonlarında beslenen anaerobik s-CSTR sisteminde üretilen biyogazda ortalama CH_4 ve CO_2 yüzdeleri sırasıyla %44,1 - %44,3; %40,6 - %48,9; %39,2 - %49,1 %35,6 - 54,0 olarak ölçülmüştür.

2 g/L KOİ konsantrasyonunda beslenen anaerobik s-CSTR sisteminde üretilen biyogazda eşit miktarda CH_4 ve CO_2 ölçülmüştür ve biyogazın geri kalan %11,6'sı ise N_2 'dir. Biyogazda %11,6 oranında azot bulunması dışardan reaktör içerisine az da olsa hava girişi olduğunu göstermektedir. Wildenauer ve Winter (1985), PAS'ın anaerobik

artılabilirliğini inceledikleri çalışmalarında, PAS'ın temel bileşeninin laktoz olduğu kabulü ile laktozun anaerobik parçalanması sonucunda üretilen biyogazda teorik olarak ortalama %50 CH₄ ve %50 CO₂ oluşacağını belirtmişlerdir. Bu çalışmada atık substrat olarak kullanılan delaktozun temel bileşeni laktoz olup PAS ile benzerlik göstermektedir. Anaerobik s-CSTR sisteminin delaktoz ile beslenmesi sonucunda üretilen biyogazda Wildenauer ve Winter (1985)'in teorik olarak CH₄ ve CO₂ için hesapladıkları orandan daha az verim elde edilmiştir. Anaerobik s-CSTR sisteminde artan besleme KOİ yüküyle, biyogaz içerisindeki CH₄ miktarı azalırken, CO₂ miktarında artış gözlenmiştir. 5 g KOİ /L konsantrasyonunda CH₄ içeriğinin %35,6 değerine düşmesi proses inhibisyonu ve başarısızlığının sinyalini vermektedir.

Anaerobik s-CSTR sisteminin işletim koşulları ve 110 gün işletim sürecinde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3'ün Çizelge 4.3'te özetlenmiştir.

Çizelge 4.3. s-CSTR sisteminde elde edilen sonuçlar

Değerlendirilen Parametre	Besleme KOİ Konsantrasyonu (g/L)			
	2	3	4	5
Sistem İşletim Süresi (Gün)	22	22	44	22
Ortalama Metan Üretim Verimi (mL/g KOİ)	86,6	119,3	89,0	58,1
Ortalama Biyogaz Üretim Verimi (mL/g KOİ)	201,4	293,4	225,7	173,9
Ortalama CH ₄ (%)	44,1	40,6	39,2	35,6
Ortalama CO ₂ (%)	44,3	48,9	49,1	54,0
Ortalama N ₂ (%)	13,1	12,0	11,1	9,6
Ortalama çKOİ Giderim Verimi (%)	91,1	90,9	89,3	87,6

Şekil 4.5b ve Çizelge 4.3'ten görüleceği üzere, anaerobik s-CSTR sisteminin 2, 3, 4 ve 5 g/L KOİ konsantrasyonlarında beslenmesi ile üretilen ortalama metan ve biyogaz verimleri sırasıyla 86,6 mL CH₄/g çKOİ_{giderilen} - 201,4 mL biyogaz/g çKOİ_{giderilen}, 119,3 mL CH₄/g çKOİ_{giderilen} - 293,4 mL biyogaz/g çKOİ_{giderilen}, 89,0 mL CH₄/g çKOİ_{giderilen} - 225,7 mL biyogaz/g çKOİ_{giderilen} ve 58,1 mL CH₄/g çKOİ_{giderilen} - 173,9 mL biyogaz/g çKOİ_{giderilen} olarak hesaplanmıştır.

Anaerobik s-CSTR sistemde en yüksek metan üretim verimi 3 g/L KOİ konsantrasyonu içeren delaktoz beslemesi yapıldığında elde edilmiştir. 2 ve 4 g/L KOİ konsantrasyonu içeren delaktoz besleme koşulunda elde edilen metan üretim verimleri birbirine yakinken, en düşük metan üretim verimi 5 g/L KOİ içeren delaktoz besleme koşulunda gözlenmiştir. 5 g/L KOİ içeren delaktoz besleme koşulunda, biyogaz ve metan üretim verimlerinde ciddi bir düşüş görülmüştür. En yüksek metan veriminin elde edildiği koşulda teorik metan üretim veriminin (385 L/kg KOİ, 35°C) %31'ine ulaşılmıştır.

Yüksek mineral içeriğine sahip olan delaktoz, bu çalışmada anaerobik proses verimini düşürmüş ve 5 g/L KOİ yükü besleme koşulunda proses başarısızlığına sebep olmuştur.

Literatürde, delaktozun anaerobik parçalanma prosesi ile arıtımını ve enerji üretimini inceleyen hiçbir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu kapsamda bu çalışmada elde edilen proses verimlerine ait sonuçların literatür ile karşılaştırılması delaktoza yapısal olarak benzer PAS, PAS süzütüsü, süt endüstrisi atıksularını substrat olarak kullanan çalışmalar ile yapılmıştır. Al-Malack ve Aldana (2016), farklı MLVSS konsantrasyonlarında giriş KOİ konsantrasyonu 2000 mg/L ila 8000 mg/L olan süt endüstrisi atıksuyunun dahili AnMBR sistemi ile arıtılabilirlik çalışmasını yapmıştır. AnMBR sisteminde 15000 mg/L MLVSS konsantrasyonda KOİ giderim verimi %91,4 ve biyogaz üretim verimi 0,17L/gKOİ_{giderilen} olarak elde edilmiştir. Harici AnMBR kullanılarak farklı OLR yükleme koşullarında (1,2-8,4 kgKOİ/m³gün) PAS'ın anaerobik arıtılabilirliğini inceleyen başka bir çalışmada 0,26±0,12 m³ CH₄/kg KOİ_{giderilen} metan üretim verimi ve %91±7 KOİ giderim verimi elde edilmiştir (Ribera-Pi vd. 2020). Charalambous vd. (2020), içsel sirkülasyonlu anaerobik biyoreaktör kullanarak farklı giriş KOİ konsantrasyonlarında (612-3154 mg/L) PAS ve süt endüstrisi atıksuyu karışımının anaerobik arıtılabilirliğini incelemiştir. Düşük KOİ giderim verimi (%80) ve metan üretim verimi (giriş akımı KOİ/L başına günlük 69,8 m³) elde etmişlerdir. Jo vd. (2016) yüksek KOİ konsantrasyonlarında (4-8 ve 12 g/L) aşağı akışlı anaerobik filtre reaktöründe PAS'ın anaerobik arıtılabilirliğini incelemiştir. Çalışmada %80 KOİ giderim verimi ve 0,24-0,34 L/gKOİ aralığında metan üretim verimi elde edilmiştir (Jo vd. 2016). Rajesh Banu vd. (2008), süt endüstrisi atıksuyunun UASB'de yüksek OLR'lerde (8,4-20,1 kg KOİ/m³gün) anaerobik arıtılabilirliğini incelemiş ve KOİ giderim verimini %83-94 aralığında tespit etmiştir (Rajesh Banu vd. 2008). Metan üretim verimi ise literatürdeki diğer çalışmalarla uyumlu olup 0,28-0,32 m³/kgKOİ aralığında ölçülmüştür. Gannoun vd. (2008), PAS'ın yukarı akışlı anaerobik filtrede (UAF) ve 5 gKOİ/L giriş yükünde HRT'nin (1-2-3-4 gün) proses verimi üzerindeki etkisi incelemiştir. Artan HRT ile KOİ giderim verimi %72'den %90,2'ye artmıştır. Ancak, en yüksek metan üretim verimi 2 gün HRT'de 280 L CH₄/kgKOİ_{giderilen} olarak elde edilmiştir. Rodgers vd. (2004), 4000 - 18000 mg/L KOİ konsantrasyonuna sahip PAS'ın hareketli yataklı kesikli anaerobik reaktörde arıtılabilirliğini incelemiştir. Çalışmada, %71 - %94 aralığında KOİ giderim verimi ile yüksek metan üretim verimi (333,4 L CH₄/kgKOİ_{giderilen}) elde edilmiştir. Bu yüksek lisans tez çalışmasında farklı KOİ konsantrasyonlarında delaktozun anaerobik s-CSTR sistemde arıtımında elde edilen KOİ giderim verimleri, literatürde PAS ve süt endüstrisi atıksuları için elde edilen KOİ giderim verimleri ile benzer düzeydedir. Bununla birlikte, bu çalışmada elde edilen metan üretim verimleri sadece Al-Malack ve Aldana (2016) tarafından bulunan sonuçlar ile benzerdir.

4.2.5. İyon birikmesi ve inhibisyon etkisi

Delaktozun yüksek mineral içeriğinin yarı sürekli modda çalıştırılan CSTR'da anaerobik prosesi negatif yönde etkileyip etkilemediğini belirlemek için belirli aralıklarda alınan reaktör numunelerinde anyon (flor, klor, nitrit, brom, nitrat, sülfat, fosfat) ve kation (lityum, sodyum, amonyum, potasyum, magnezyum, kalsiyum) analizleri

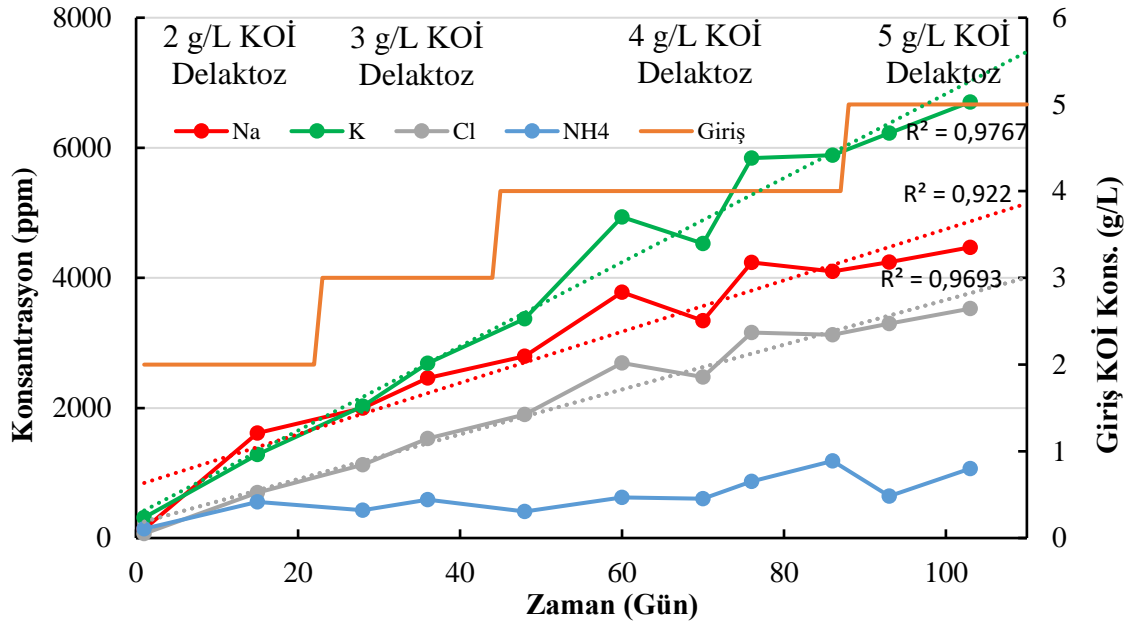
yapılmıştır. Çizelge 4.4'te s-CSTR sisteminin 110 gün işletimi süresince alınan numunelerde ölçülen anyon ve katyon miktarları sunulmuştur. Çizelge 4.4'ten görüleceği üzere sistemde magnezyum, kalsiyum, flor, nitrit, brom, nitrat ve sülfat iyonlarında birikme gözlenmediğinden, bu iyonların anaerobik prosese herhangi bir toksik etkisi bulunmadığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.4. s-CSTR sisteminin 110 gün işletimi süresince alınan numunelerde ölçülen anyon ve katyon miktarları

Gün	Magnezyum (ppm)	Kalsiyum (ppm)	Flor (ppm)	Nitrit (ppm)	Brom (ppm)	Nitrat (ppm)	Sülfat (ppm)	Fosfat (ppm)
1	1	68	0,11	0,1	0,1	45	6,9	4,7
15	92	96	1,1	1,4	3,3	44,8	31	35,3
28	78	50	1	1,1	1,9	34	37	T.E.
36	90	59	8,5	2,6	2,6	40	34	T.E.
48	67	63	11,3	2,1	3,2	39	40	T.E.
60	56	87	5,5	1,3	4,5	35	42,6	0,1
70	31	96	6,5	1,6	4,1	34	40	T.E.
76	29	112	9,4	1,5	5,5	41,4	47	T.E.
86	23	99	1	2,1	5,3	38	21,5	0,7
93	27	82	1,2	2,4	5,6	44	19	T.E.
103	28	73	2,7	1,7	5,9	46,4	35	2,7

*T.E: Tespit Edilemedi

Delaktoz içerisinde yüksek konsantrasyonda bulunan Na^+ , K^+ , NH_4^+ ve Cl^- iyonları da s-CSTR sisteminin 110 gün işletimi süresince alınan numunelerde analiz edilmiş ve Şekil 4.6'da Na^+ , K^+ , NH_4^+ ve Cl^- iyonlarının zamanla değişimi sunulmuştur. Şekil 4.6'dan görüleceği üzere bu iyonların başlangıç konsantrasyonları s-CSTR sistemi işletilmeye başladığında çok düşük olarak tespit edilmiş ve delaktoz beslenmesinin artırılmasıyla birlikte artmaya başlamıştır. NH_4^+ hariç diğer iyonlar lineer olarak artış göstermişlerdir. Na^+ , K^+ , NH_4^+ ve Cl^- iyonlarının son konsantrasyonları sırasıyla 4470 ppm, 6704 ppm, 1069 ppm ve 3527 ppm olarak ölçülmüştür. Delaktozun %0,84 oranında K^+ içermesi nedeniyle sistemde K^+ birikmesinin en fazla olacağı öngörülmüştür. İyonların birikme trendinin lineer (Regresyon katsıyı (R^2) değerleri 0,922- 0,9767) olduğu gözlenmiştir ve KOİ konsantrasyonunun artması Na^+ , K^+ ve Cl^- iyonlarının birikme hızını değiştirmemiştir. Delaktoz yüksek miktarda Ca ve Mg içermesine rağmen, sistemde hem birikme yapmamış hem de miktarları işletim süresince düşük kalmıştır (Çizelge 4.5). Bu iyonların konsantrasyonunun düşük kalmasının sebebi karbonata bağlanarak tuz oluşturup çökmeleri (Stamatelatos vd. 2014) ve mikroorganizmalar tarafından metabolik faaliyetlerinde kullanılması (Azman vd. 2015) olarak açıklanabilir.



Şekil 4.6. s-CSTR sisteminin 110 gün işletimi süresince ölçülen Na^+ , K^+ , NH_4^+ ve Cl^- iyonlarının zamanla değişimi

Yüksek konsantrasyonda K^+ 'un hücre çeperine difüze olduğu ve çeperin elektrik potansiyelini nötralize etmesi nedeniyle yüksek konsantrasyonlarda K^+ iyonunun anaerobik çürütücüler için riskli olduğu bildirilmiştir (Jarrell vd. 1987). Chen ve Cheng (2007) termofilik çürütücüler için K^+ inhibisyon konsantrasyonunu 3 g/L olarak belirlemişlerdir. Bu konsantrasyondan sonra aklime olmamış mikrobiyal flora ile metan üretim veriminin negatif yönde etkilendiğini tespit etmişlerdir. Aklimasyon ile inhibisyon konsantrasyonunun 7,5 g/L çıktığını ancak metanojenlerin aktivitesinin aklime olmamışlara göre daha düşük olduğunu da bildirilmişlerdir. Kugelman ve McCarty (1964) anaerobik çürütücülerde, asetat kullanan metanojenlerin 5,85 g/L K^+ konsantrasyonunda %50 oranında inhibe olduğunu raporlamışlardır. Grady vd. (1999) tarafından K^+ 'un orta derecede inhibisyon konsantrasyon aralığı 2500-4000 mg/L ve çok yüksek düzeyde inhibisyon konsantrasyonu ise 12000 mg/L olarak verilmiştir. Şekil 4.6'dan görüleceği üzere s-CSTR sisteminde 50.günden sonra K^+ 'un orta derecede inhibisyon konsantrasyonu tespit edilmiş ve 110 gün numunesinde K^+ konsantrasyonu 6704 ppm olarak orta derecede inhibisyonun üzerinde inhibisyon yaratacak bir konsantrasyon olarak ölçülmüştür. Bu noktada, metan üretiminde ciddi bir düşme gerçekleşerek, metan üretim verimi %50 oranında azalmıştır. Reaktör uzun süre işletilmesine rağmen mikrobiyal flora yüksek K^+ konsantrasyonunu tolere edememiştir.

Kugelman ve McCarty (1964), düşük Na^+ konsantrasyonunun (<500 mg/L) metanojenlerin metabolizması için gerekli olduğunu, ancak mezofilik koşullarda 3500 - 5500 mg/L arasında Na^+ konsantrasyonun orta derecede inhibe edici özelliği bulunduğunu öne sürmüştür. Grady vd. (1999) tarafından Na^+ 'un orta derecede

inhibisyon konsantrasyon aralığı 3500-5500 mg/L ve çok yüksek düzeyde inhibisyon konsantrasyonu ise 8000 mg/L olarak verilmiştir. Tam tersine, Bashir ve Matin (2004), Na⁺ açısından zengin olan substratın kademeli olarak reaktöre beslenmesi durumunda mikroorganizmaların toleransının 7000-9000 mg/L konsantrasyonuna kadar arttırılabildiğini belirtmişlerdir. Bu nedenle Na⁺ inhibe etkisinin çok düşük olduğunu vurgulamışlardır. Şekil 4.6'dan görüleceği üzere s-CSTR sisteminde 60.günden sonra Na⁺'un orta derecede inhibisyon konsantrasyonu tespit edilmiş ve 60- 110 gün aralığında Na⁺ konsantrasyonu orta derecede inhibisyonun aralığında belirlenmiştir. Delaktozun sisteme kademeli olarak beslenmesi ve çamur aklımasyonunun gerçekleştiği kabul edildiğinden Na⁺ adaptasyonunun bu çalışmada da olabileceği öngörülmektedir. 80 - 110.gün arasında Na⁺ konsantrasyonu 4238 - 4470 ppm olarak orta derece inhibisyon aralığında ölçülmüştür ve metan üretim veriminde düşüş 90. günden sonra gözlenmiştir. Bu nedenle Na⁺'un, s-CSTR sisteminde gözlenen inhibisyona katkısının olduğu ancak bu katkının K⁺ iyonlarından daha düşük olduğu düşünülmektedir.

Sulu çözeltilerde, iyonize amonyum (NH₄⁺) ile serbest amonyak (NH₃) birlikte bulunmaktadır. Fakat miktarları pH ve sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Amonyak miktarı, ölçülen amonyum konsantrasyonundan Denklem 2.4 , Denklem 2.5 ve Denklem 2.6. kullanılarak hesaplanmıştır. Ölçülen NH₄⁺ ve hesaplanan NH₃ konsantrasyonlarının zamanla değişimi Çizelge 4.5'de sunulmuştur. Birçok çalışma, anaerobik parçalanma prosesinde inhibisyonun yüksek konsantrasyonlarda NH₃ varlığında gerçekleştiğini, NH₄'ün ise mikrobiyal floranın büyümesi için gerekli olduğunu ortaya koymaktadır (Chen vd. 2008; Rajagopal vd. 2013; Kovács vd. 2015). Çizelge 4.5'ten de görüleceği üzere NH₃ konsantrasyonu işletme süresince 2-75 ppm arasında değişmiştir. 50 ila 200 mg/L NH₃ konsantrasyonunun anaerobik proses için yararlı olduğu ve inhibisyonun 1500 mg/L üzeri konsantrasyonlarda gerçekleştiği bildirilmiştir (Angelidaki ve Ahring 1993; Rajagopal vd. 2013). Bu nedenle, sistem amonyak kaynaklı inhibisyon olmadığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.5. s-CSTR sistemi işletimi sırasında NH₄⁺ ve NH₃ konsantrasyonundaki değişimler

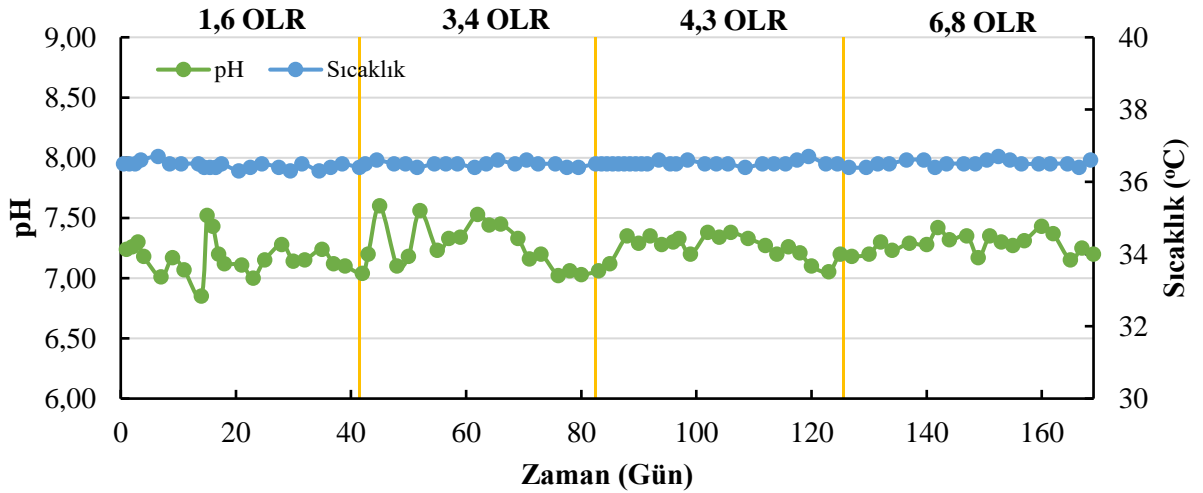
Gün	NH ₄ ⁺ Ölçülen (ppm)	NH ₃ Hesaplanan (ppm)
1	142	2
15	555	14
28	429	15
36	589	19
48	408	20
60	625	35
70	603	45
76	871	52
86	1185	75
93	643	38
103	1069	71

4.3. Delaktozun Anaerobik Membran Biyoreaktör (AnMBR) Sisteminde Arıtılabilirliğinin İncelenmesi

AnMBR sistemi, 1,6; 3,4; 4,3 ve 6,8 kg/m³gün olmak üzere 4 farklı organik madde yükleme hızında (OLR) toplam 169 gün işletilmiştir. Delaktoz reaktöre seyreltilerek ve pH'ı 7,0-7,4 aralığında nötrale edilerek sürekli beslenmiştir. AnMBR sistemi arıtma ve enerji üretme performanslarının değerlendirilebilmesi için çKOİ, UYA, ALK, üretilen biyogaz miktarı ve biyogaz kompozisyonu analizleri yapılmıştır. AnMBR sisteminde sıcaklık ve pH değerleri ile üretilen biyogaz miktarları hat üstü ölçüm sensörleri ile tespit edilmiştir. AnMBR sisteminde çKOİ, UYA ve ALK analizleri haftada 3 gün yapılmıştır. Membran performansının ve tıkanma özelliklerinin değerlendirilmesi amacıyla EPS ve SMP analizleri haftada 2 kere, CST ve SRF analizleri haftada 1 kere yapılmıştır. Her OLR denemesinin sonunda membranlara otopsi analizleri (SEM, FTIR, ağır metal ve kation) ve çamura partikül boyut dağılımı analizi yapılmıştır. 169 gün süren sürekli AnMBR sistem işletiminde elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

4.3.1. pH ve sıcaklık

Şekil 4.7'de, AnMBR sisteminin farklı OLR'lerde 169 gün işletimi süresince ölçülen sıcaklık ve pH değerlerinin zamanla değişimi verilmiştir. Anaerobik reaktör mezofilik koşullarda işletilmiş olup reaktör içeriğinin sıcaklığı 36,4 - 36,7°C aralığında ve ortalama 36,6°C olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.7. AnMBR sisteminin farklı OLR'de işletimi süresinde ölçülen pH ve sıcaklık değerlerinin zamanla değişimi

AnMBR sisteminin pH değeri 1,6 kg/m³gün OLR'de 6,85-7,52 aralığında ve ortalama 7,17 olarak ölçülmüştür. 14.günde pH değeri 6,85'e düşmüş ve ardından daha fazla düşmesinin engellenmesi amacıyla sisteme NaOH eklenerek pH 7,52'ye getirilmiştir.

42.günde AnMBR sisteminin OLR'si $3,4 \text{ kg/m}^3\text{gün}$ 'e arttırılmıştır ve organik yükün arttırılmasının daha çok asidifikasyona sebep olacağı düşünülerek sisteme beslenen delaktoz çözeltilisine NaOH ilave edilerek pH'ı yükseltilmiştir. Bu sebeple sistemin pH'ı 42. ve 45.günler arasında artmış ve 7,6 değerine kadar ulaşmıştır. AnMBR sisteminin pH değeri $3,4 \text{ kg/m}^3\text{gün}$ OLR'de 7,06 - 7,60 aralığında ve ortalama 7,27 olarak ölçülmüştür.

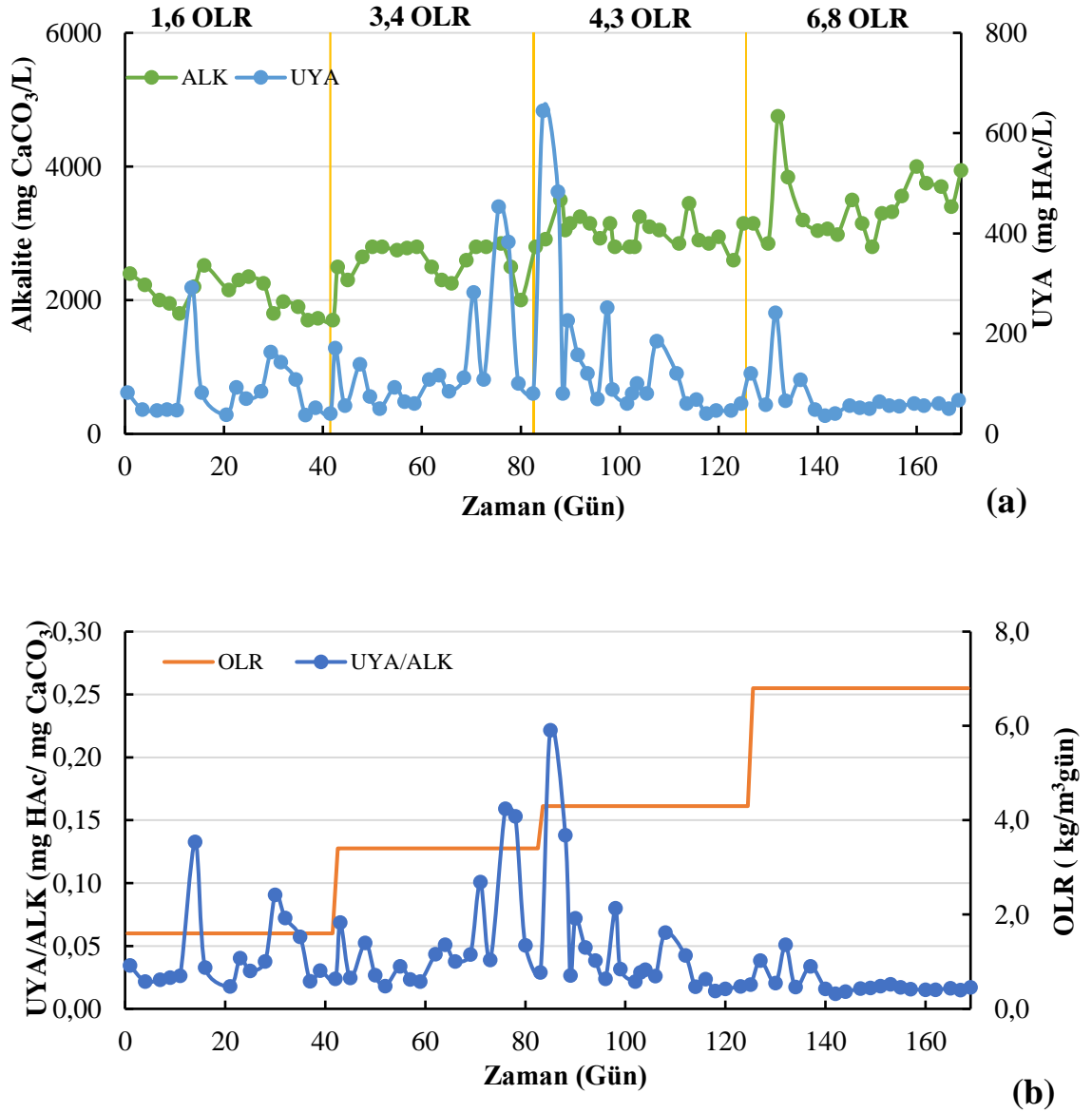
AnMBR sisteminin pH değeri $4,3 \text{ kg/m}^3\text{gün}$ OLR'de ise 7,05 - 7,38 aralığında ve ortalama 7,26 olarak ölçülmüştür. $6,8 \text{ kg/m}^3\text{gün}$ OLR'de ise 7,15 - 7,43 aralığında ve ortalama 7,28 ölçülmüştür.

Şekil 4.7'den de görüleceği üzere $4,3$ ve $6,8 \text{ kg/m}^3\text{gün}$ OLR'de pH profili, $1,6$ ve $3,4 \text{ kg/m}^3\text{gün}$ OLR'ye göre daha stabil bir eğilim sergilemiştir. Yüksek OLR'de ($4,3 - 6,8 \text{ kg/m}^3\text{gün}$) besleme için kullanılan delaktoz çözeltilisinin hazırlanmasında asidifikasyonu engellemek için düşük OLR'ye ($1,6 - 3,4 \text{ kg/m}^3\text{gün}$) kıyasla nötralizasyon için daha fazla miktarda NaOH kullanılmıştır. Bu sebeple $4,3$ ve $6,8$ OLR'de pH değişiminin daha az olduğu düşünülmektedir. Sistem genel olarak anaerobik proses için optimum pH koşulları arasında ($6,8-8,0$) çalıştırılmış ve 169 gün işletim süresince pH kaynaklı bir sorun yaşanmamıştır.

4.3.2. ALK ve UYA

Şekil 4.8a'da farklı OLR'lerde işletilen AnMBR sisteminde ölçülen alkalite ve uçucu yağ asidi konsantrasyonlarının zamanla değişimi verilmiştir. AnMBR sisteminin 169 gün işletimi süresince alkalitenin 2000 mg/L 'nin altına düşmesinin engellenmesi amacıyla delaktoz besleme çözeltilisine 2 g/L NaHCO_3 eklenmiştir.

Şekil 4.8a'da görüleceği üzere farklı OLR'lerde işletilen AnMBR sisteminin alkalitesi $1700 - 4750 \text{ mg/L}$ aralığında değişmiştir. Alkalite konsantrasyonları $1,6 \text{ kg/m}^3\text{gün}$ OLR çalışma koşulunda $1700-2520 \text{ mg/L}$ aralığında, $3,4 \text{ kg/m}^3\text{gün}$ OLR çalışma koşulunda $2000-2800 \text{ mg/L}$ aralığında, $4,3 \text{ kg/m}^3\text{gün}$ OLR çalışma koşulunda $2600-3500 \text{ mg/L}$ aralığında ve $6,8 \text{ kg/m}^3\text{gün}$ OLR çalışma koşulunda $2800-4750 \text{ mg/L}$ aralığında ölçülmüştür. Sisteme tüm çalışma süresince aynı miktarda alkalite eklenmesine rağmen, $4,3$ ve $6,8 \text{ kg/m}^3\text{gün}$ OLR çalışma koşullarında ortalama alkalite miktarı $1,6$ ve $3,4 \text{ kg/m}^3\text{gün}$ OLR çalışma koşullarına göre daha yüksek gözlenmiştir. "4.2.1. Sıcaklık ve pH" bölümünde anlatıldığı üzere, $4,3$ ve $6,8 \text{ kg/m}^3\text{gün}$ OLR çalışma koşullarında delaktozun nötralizasyonu için daha fazla miktarda NaOH kullanılmıştır. AnMBR sisteminde ölçülen alkalite konsantrasyonunun daha yüksek tespit edilmesinin nedeninin kullanılan NaOH kaynaklı olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.8. Farklı OLR’lerde işletilen AnMBR sisteminde; **a)** Ölçülen alkalite ve uçucu yağ asiti konsantrasyonlarının zamanla değişimi; **b)** UYA/ALK oranının zamanla değişimi

Şekil 4.8a’dan da görüleceği üzere farklı OLR’lerde işletilen AnMBR sisteminin UYA konsantrasyonu 36,2 - 644 mg/L aralığında değişmiştir. UYA konsantrasyonu 1,6 kg/m³gün OLR çalışma koşulunda 40-292 mg/L aralığında ve ortalama 87 mg/L, 3,4 kg/m³gün OLR çalışma koşulunda 50-453 mg/L aralığında ve ortalama 141 mg/L, 4,3 kg/m³gün OLR çalışma koşulunda 46-644 mg/L aralığında ve ortalama 146 mg/L ve 6,8 kg/m³gün OLR çalışma koşulunda 36-503 mg/L aralığında ve ortalama 96 mg/L ölçülmüştür.

AnMBR sisteminde OLR'nin 1,6 kg/m³gün'den, 4,3 kg/m³gün'ye artırılması ile ortalama UYA konsantrasyonu yükselmiş, ancak 6,8 kg/m³gün OLR'de düşme tespit edilmiştir. Düşük OLR'den yüksek OLR'ye geçildiğinde UYA konsantrasyonlarında artış gözlenmiş ancak bir sonraki ölçümde konsantrasyonun düştüğü ve sistemin kararlı olduğu tespit edilmiştir. OLR artışında ortamda UYA konsantrasyonunun artması beklenirken, kısa sürede UYA konsantrasyonunun azalması mikroorganizmaların kısa sürede yeni koşullara alıştığı anlamına gelmektedir. Sağlıklı işletilen anaerobik proseslerde alkalite ve UYA konsantrasyonlarının sırasıyla 2000-4000 mg CaCO₃/L ve 200-2000 mgHAc/L olması gerektiği bildirilmiştir (Mata-Alvarez 2005). AnMBR sisteminin işletimi süresince tüm organik madde yükleme hızlarında optimum alkalite ve uçucu organik asit değerleri elde edilmiştir.

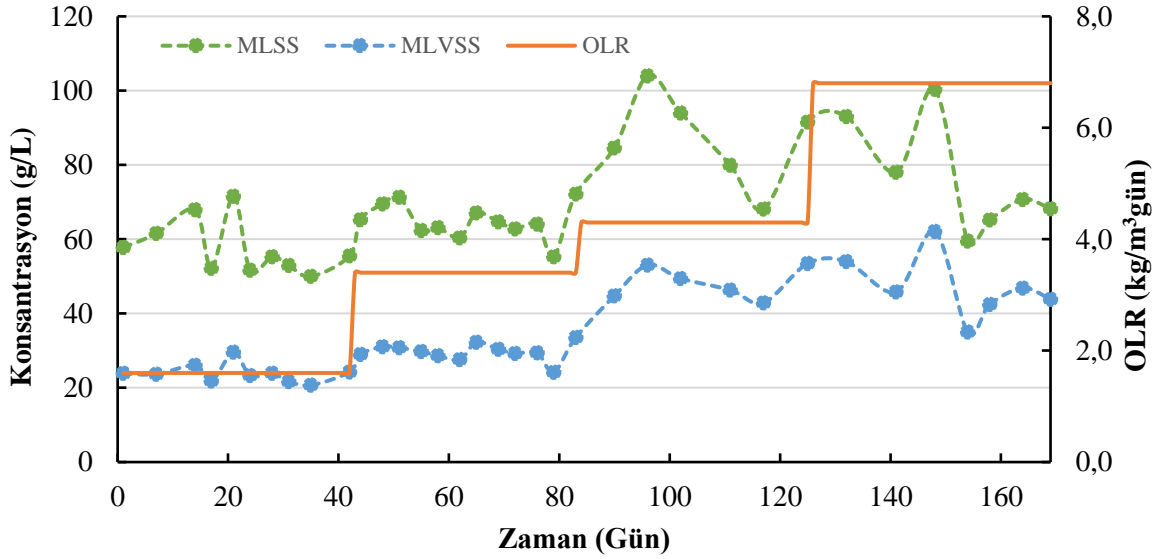
Farklı OLR'lerde işletilen AnMBR sisteminde UYA/ALK oranının zamanla değişimi Şekil 4.8b'de sunulmuştur. UYA/ALK oranı anaerobik reaktörün stabilitesi hakkında fikir veren önemli bir parametredir. Şekil 4.8b'den görüleceği üzere AnMBR sisteminde tüm OLR koşullarında hesaplanan UYA/ALK oranı 0,05 mg HAc/mg CaCO₃ civarında gözlenmiştir. Genel olarak UYA/ALK oranının 0,30 mg HAc/mg CaCO₃'ün altında olması sistemde UYA artışı nedeniyle pH düşüşü olmadığını ve metanojenlerin inhibe olmayacağını göstermektedir.

4.3.3. MLSS ve MLVSS

Filtre edilebilirlik ve membran tıkanmasını etkileyen önemli faktörlerden birisi MLSS konsantrasyonu olduğundan AnMBR sistemlerde reaktör içerisinde MLSS konsantrasyonunun sürekli olarak kontrol edilmesi önemlidir. MLSS miktarı arttıkça tıkanma başlamakta, TMP artmakta ve reaktörden alınan akı miktarı düşmektedir (Trussell vd. 2007). Farklı OLR'lerde işletilen AnMBR sisteminde ölçülen MLSS ve MLVSS konsantrasyonlarının zamanla değişimi Şekil 4.9'da ve ölçülen MLSS ile MLVSS değerlerinin aralıkları ve ortalama değerleri Çizelge 4.6'da özetlenmiştir.

Çizelge 4.6. Farklı OLR'lerde AnMBR sisteminde ölçülen MLSS ve MLVSS değerlerinin aralıkları ve ortalama değerleri

OLR (kg/m ³ gün)	MLSS (g/L)		MLVSS (g/L)	
	Aralık	Ortalama	Aralık	Ortalama
1,6	50-71	58	20-29	24
3,4	55-71	65	24-33	30
4,3	68-103	87	42-53	48
6,8	59-100	76	35-62	47



Şekil 4.9. Farklı OLR'lerde işletilen AnMBR sisteminde ölçülen MLSS ve MLVSS konsantrasyonlarının zamanla değişimi

Çizelge 4.6'dan görüleceği üzere AnMBR sisteminde MLSS 1,6 kg/m³gün OLR'de 50-71 g/L aralığında ve ortalama 58 g/L, 3,4 kg/m³gün OLR'de 55-71 g/L aralığında ve ortalama 65 g/L, 4,3 kg/m³gün OLR'de 68-103 g/L aralığında ve ortalama 87 g/L ve 6,8 kg/m³gün OLR'de ise 59-100 g/L aralığında ve ortalama 76 g/L olarak ölçülmüştür. AnMBR sistemde organik madde yükleme hızı 1,6 kg/m³gün'den 3,4 kg/m³gün'e arttırılınca, MLSS konsantrasyonunda çok az bir artış gözlenmiştir. 4,3 kg/m³gün yükleme hızında ise önemli bir artış tespit edilmiştir. Organik madde yükleme hızının artmasıyla mikroorganizma çoğalma hızı ve miktarı artmıştır. 6,8 kg/m³gün OLR'de ise, 148.güne kadar artan OLR'nin mikroorganizma çoğalmasını desteklediği görülürken, 154.günde otomasyon kaynaklı bir problem ortaya çıkmış ve reaktöre fazla besleme yapılarak reaktör taşmıştır. Bu taşma sonucu çamur kaybı yaşanmıştır ve kayıptan sonra çamur MLSS konsantrasyonu 59 g/L olarak ölçülmüştür. Ardından organik madde yüklemesinin devam etmesiyle, mikroorganizma büyümesi devam etmiş ve reaktör işletmesi bitirildiğinde 68 g/L MLSS konsantrasyonuna ulaşılmıştır. 1,6 ve 3,4 kg/m³gün OLR çalışma koşullarında ardışık ölçülen MLSS konsantrasyonları birbirlerine oldukça yakınken, 4,3 ve 6,8 kg/m³gün OLR'de ölçülen MLSS değerleri birbirinden farklıdır. Bu farklılığın sebebinin artan MLSS konsantrasyonunun çamurun viskozitesini arttırarak homojen olmayan karışıma neden olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. AnMBR sistemlerinde tıkanmayı azaltmak ve atıksu filtrelenebilirliğinin iyi seviyede tutabilmek için optimum MLSS konsantrasyonu aralığı 10-15 g/L olarak bildirilirken (Wu ve Huang 2009; Iorhemen vd. 2016), 23 g/L'ye kadar olan MLSS konsantrasyonunda da düşük kirlenme hızında akı kaybı yaşanmadan iyi performans alındığı bildirilmiştir (Robles vd. 2012). Bu çalışmada ise AnMBR yüksek MLSS konsantrasyonunda (>55 g/L) işletilmiştir.

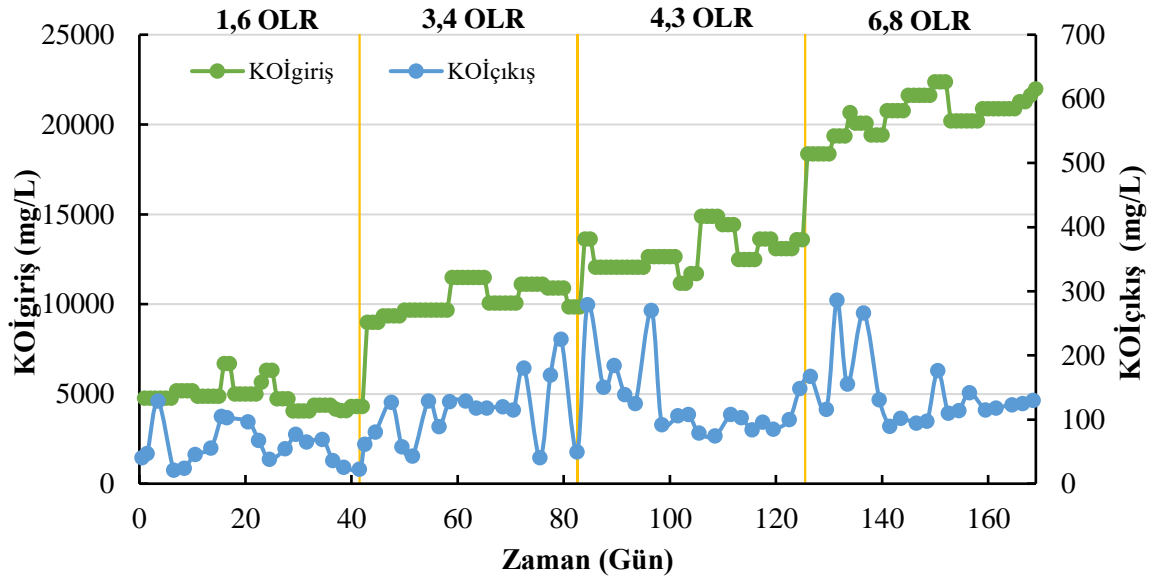
MLVSS konsantrasyonu anaerobik çamurdaki mikroorganizmaların miktarını temsil etmektedir. Çizelge 4.6'dan görüleceği üzere MLVSS konsantrasyonu 1,6 kg/m³gün OLR'de 20-29 g/L aralığında ve ortalama 24 g/L, 3,4 kg/m³gün OLR'de 24-33 g/L aralığında ve ortalama 30 g/L, 4,3 kg/m³gün OLR'de 42-53 g/L aralığında ve ortalama 48 g/L ve 6,8 kg/m³gün OLR'de ise 35-62 g/L aralığında ve ortalama 47 g/L olarak ölçülmüştür. Şekil 4.9'dan da görüleceği üzere MLSS konsantrasyonunda olduğu gibi, artan organik madde yükleme hızı ile MLVSS konsantrasyonunda artış gözlenmiştir. 1,6 kg/m³gün OLR'den 3,4 kg/m³gün OLR'ye geçildiğinde MLVSS miktarında düşük düzeyde bir artış, 3,4 kg/m³gün OLR'den 4,3 kg/m³gün OLR'ye geçildiğinde ise önemli bir artış tespit edilmiştir. MLSS'te olduğu gibi 154.gündeki teknik aksaklık MLVSS kaybına sebep olmuştur.

4.3.4. KOİ giderimi ve metan üretim verimi

Şekil 4.10'da farklı OLR'lerde 169 gün işletilen AnMBR sisteminde girdi ve çıktı akımlarında ölçülen KOİ konsantrasyonlarının zamanla değişimi verilmiştir. Çizelge 4.7'de ise AnMBR sisteminde farklı OLR işletim koşullarında elde edilen sistem performans verileri sunulmuştur.

Çizelge 4.7. AnMBR sisteminde farklı OLR işletim koşullarında elde edilen sistem performans verileri

Parametre	OLR (kg/m ³ gün)			
	1,61±0,22	3,42±0,28	4,30± 0,34	6,82±0,37
KOİ _{giriş} (mg/L)	4837±671	10258±832	12914±1029	20474±1123
KOİ _{çıkış} (mg/L)	59	110	129	140
KOİ Giderim Verimi (%)	98,8	98,9	99	99,3
N ₂ (%)	Aralık	3,5-24,1	2,7-21,4	1,5-8,2
	Ortalama	11,6	5,5	3,5
CH ₄ (%)	Aralık	46,9-58,1	43-57,8	49,8-55
	Ortalama	52,1	51,6	51,4
CO ₂ (%)	Aralık	26,8-44,6	36,4-48,5	44,4-51,6
	Ortalama	38,4	44,3	45,7
Biyogaz Üretim Verimi (mL/gKOİ _{giderilen})	Aralık	472,2-656,9	182,7-454,2	516,5-687,8
	Ortalama	574,7	341,7	593,5
Metan Üretim Verimi (mL/gKOİ _{giderilen})	Aralık	257,9-366,1	102,9-223,7	271,9-358,4
	Ortalama	299,4	174,9	305,2

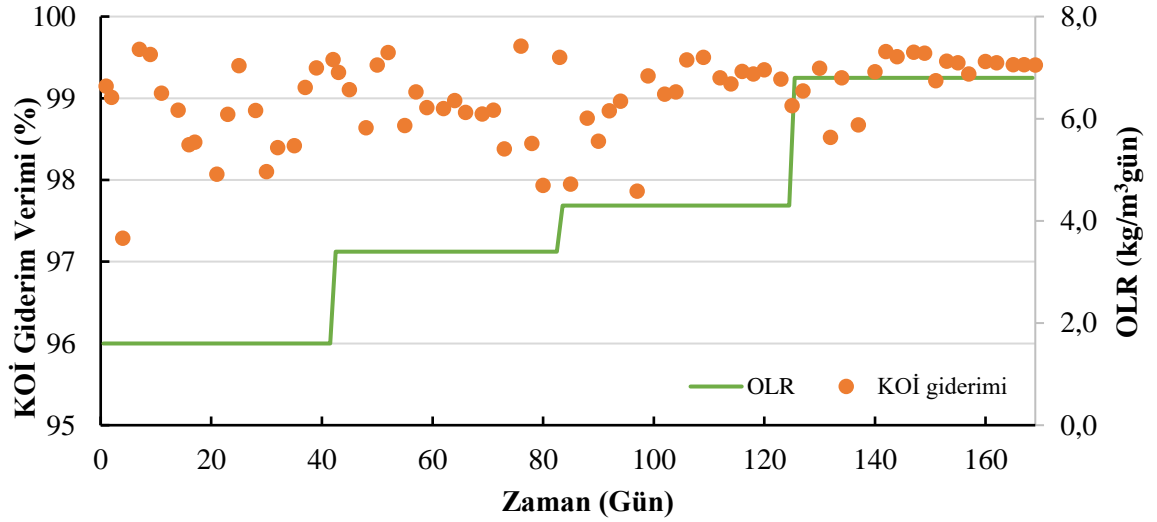


Şekil 4.10. Farklı OLR'lerde işletilen AnMBR sisteminde girdi ve çıktı akımlarında ölçülen KOİ konsantrasyonlarının zamanla değişimi

Çizelge 4.7 ve Şekil 4.10'dan görüleceği üzere AnMBR sistemi 41 gün 4837 ± 671 mg/L KOİ, 42 gün 10258 ± 832 mg/L KOİ, 42 gün 12914 ± 1029 mg/L KOİ ve 44 gün 20474 ± 1123 mg/L KOİ konsantrasyonunda delaktöz ile beslenmiştir. Bu giriş KOİ konsantrasyonlarına karşılık gelen OLR değerleri sırasıyla $1,61 \pm 0,22$, $3,42 \pm 0,28$, $4,30 \pm 0,34$ ve $6,82 \pm 0,37$ kg/m³gün olarak hesaplanmıştır. AnMBR sistemi çıkış süzüntü KOİ konsantrasyonu $1,6$ kg/m³gün OLR'de 21-129 mg/L aralığında ve ortalama 59 mg/L, $3,4$ kg/m³gün OLR'de 40-225 mg/L aralığında ve ortalama 110 mg/L, $4,3$ kg/m³gün OLR'de 74-279 mg/L aralığında ve ortalama 129 mg/L ve son olarak da $6,8$ kg/m³gün OLR'de 89-286 mg/L aralığında ve ortalama 140 mg/L olarak ölçülmüştür. Şekil 4.10'dan görüleceği üzere organik madde yükleme hızının artırılmasıyla çıkış süzüntü KOİ konsantrasyonu da arttırmıştır. Bununla birlikte yüksek kalitede çıkış suyu sağlanmıştır.

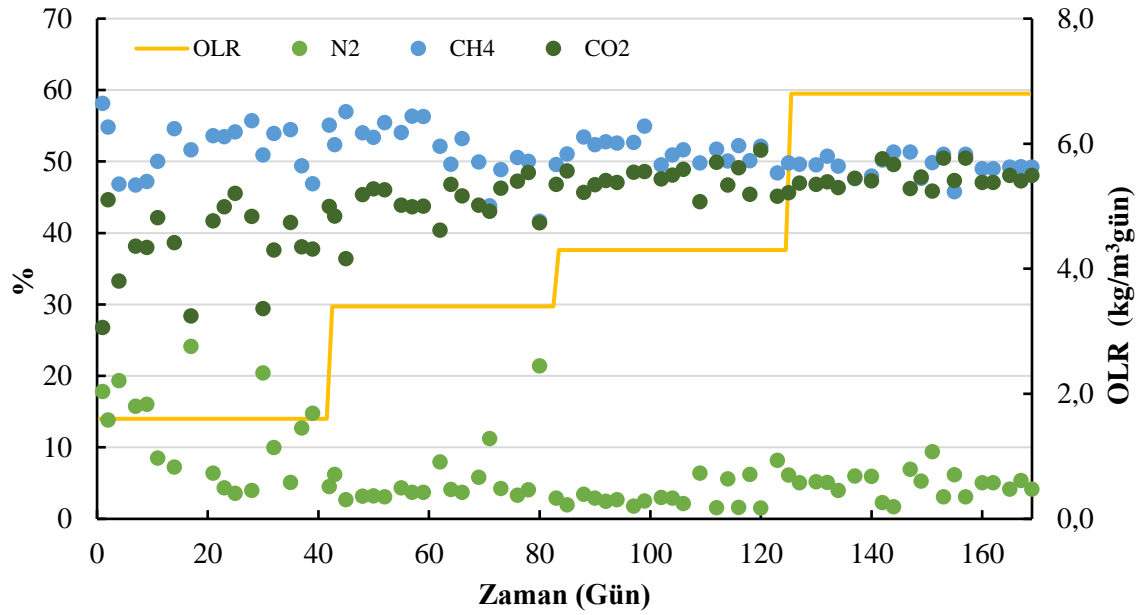
Şekil 4.11'de farklı OLR'lerde AnMBR sisteminde elde edilen KOİ giderim verimlerinin zamanla değişimi verilmiştir. Şekil 4.11'den görüleceği üzere AnMBR sisteminin işletiminde tüm OLR'lerde %97,3 - %99,6 aralığında KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Ortalama KOİ giderim verimleri 1,6; 3,4; 4,3 ve 6,8 kg/m³gün OLR'lerde sırasıyla %98,8; 98,9; 99,0 ve 99,3 olarak bulunmuştur. Artan OLR ile çıkış süzüntü KOİ konsantrasyonu artmasına rağmen KOİ giderim verimi artmıştır. AnMBR sistemi KOİ giderimi açısından oldukça iyi performans sergilemiştir. Bu çalışmadaki KOİ giderim verimi AnMBR ile PAS veya PAS süzüntüsünü arıtan çalışmalardan yüksektir (Casu vd. 2012; Dereli vd. 2018, 2019; Paçal vd. 2019b; Ribera-Pi vd. 2020). Literatürdeki bu çalışmalarda KOİ giderim verimi 86-98% aralığında bulunmuştur. Casu vd. (2012) dahili AnMBR ile sentetik PAS ve sakkaroz karışımının 1,5-13 kg/m³gün OLR aralığında artırılabilirliğini incelemiştir. Maksimum uygulanabilir OLR aralığını 6-10 kg/m³gün

olarak bildirmişler ve bu aralıkta KOİ giderim verimini %94 olarak bulmuşlardır. OLR'nin 10'dan 13 kg/m³gün'e artırılmasıyla KOİ giderim verimi %33'lere kadar düşmüştür (Casu vd. 2012).



Şekil 4.11. Farklı OLR'lerde AnMBR sisteminde elde edilen KOİ giderim verimlerinin zamanla değişimi

Farklı OLR koşullarında işletilen AnMBR sisteminde üretilen biyogaz içeriğinde ölçülen azot, metan ve karbondioksit miktarlarının zamanla değişimi Şekil 4.12'de sunulmuştur. Çizelge 4.7 ve Şekil 4.12'den görüleceği üzere 1,6 kg/m³gün OLR'de biyogazın metan içeriği %47,2-58,1 aralığında ve ortalama %52,1; 3,4 kg/m³gün OLR'de %41,6-57,0 aralığında ve ortalama %51,6; 4,3 kg/m³gün OLR'de %48,4-55,0 aralığında ve ortalama %51,5 ve 6,8 kg/m³gün OLR'de %45,8-51,3 aralığında ve ortalama %49,4 olarak ölçülmüştür. OLR'nin 1,6 kg/m³gün'den 6,8 kg/m³gün'e arttırılmasıyla biyogaz içerisinde bulunan metan miktarı %52,1'den %49,4'e düşmüştür. Literatürde, PAS'ın anaerobik arıtılmasını inceleyen çalışmalarda, biyogaz içerisindeki metan oranı bu çalışmada elde edilen metan oranından yüksek bildirilmiştir (Blonskaja ve Vaalu 2006; Casu vd. 2012; Fagbohunge vd. 2019; Ghaly 1996; Ramos-Suárez vd. 2019; Ribera-Pi vd. 2020; Saddoud vd. 2007) Bu çalışmada metan oranının düşük olmasının sebebi, delaktozun PAS'tan farklı olarak protein içermemesindedir. Delaktozun organik içeriği çoğunlukla laktozdan oluşmaktadır ve teorik olarak şeker içeren substratlar anaerobik olarak parçalandığında oluşan biyogaz %50 oranında metan içermektedir (Wildenauer ve Winter 1985).

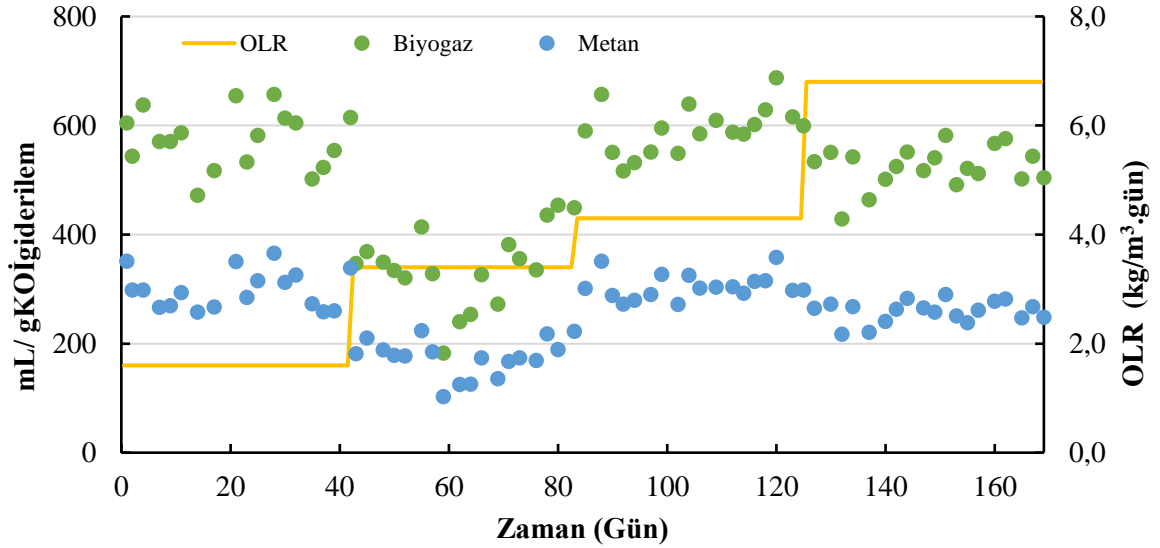


Şekil 4.12. Farklı OLR'lerde işletilen AnMBR sisteminde üretilen biyogaz içeriğinde ölçülen azot, metan ve karbondioksit miktarlarının zamanla değişimi

Her OLR koşulunda ölçülen azot ve karbondioksit oranlarının ortalamaları ve aralıkları Çizelge 4.7'de sunulmuştur. Artan OLR ile biyogaz içerisindeki karbondioksit miktarı da %38,4'ten 47,8'e artmıştır. 1,6 kg/m³gün OLR'de ölçülen ortalama azot miktarı (%11,6), diğer koşullar ile karşılaştırıldığında, daha yüksek tespit edilmiştir. Bunun sebebinin, 1,6 kg/m³gün OLR koşulunda AnMBR'da tam sızdırmazlık koşullarının sağlanılamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer OLR koşullarında ortalama azot oranı birbirleriyle yakın değerlerde olup, sızdırmazlığın çok daha iyi sağlandığı düşünülmektedir.

AnMBR sisteminde farklı OLR koşullarında üretilen biyogaz ve metan verimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.13'te sunulmuştur. Çizelge 4.7 ve Şekil 4.13'ten görüleceği üzere 1,6 kg/m³gün OLR'de biyogaz üretim verimi 472,2 - 656,9 mL/gKOİ_{giderilen} aralığında ve ortalama 574,7 mL/gKOİ_{giderilen} iken, metan üretim verimi 257,9 - 366,1 mL/gKOİ_{giderilen} aralığında ve ortalama 299,4 mL/gKOİ_{giderilen} olarak elde edilmiştir. 3,6 kg/m³gün OLR'de ise 1,6 kg/m³gün OLR'ye kıyasla, biyogaz ve metan üretim verimlerinde yaklaşık %50 azalma gözlenmiştir. Bu koşulda biyogaz üretim verimi 182,7 - 454,2 mL/gKOİ_{giderilen} aralığında ve ortalama 341,7 mL/gKOİ_{giderilen} iken, metan üretim verimi 102,9 - 223,7 mL/gKOİ_{giderilen} aralığında ve ortalama 174,9 mL/gKOİ_{giderilen} olarak ölçülmüştür. 4,3 kg/m³gün OLR koşulunda ise, biyogaz ve metan üretim verimlerinde ciddi bir yükselme gerçekleşmiştir. Bu koşulda biyogaz üretim verimi 516,5 - 687,8 mL/gKOİ_{giderilen} aralığında ve ortalama 593,5 mL/gKOİ_{giderilen} ölçülürken, metan üretim verimi 271,9 - 358,4 mL/gKOİ_{giderilen} aralığında ve ortalama 305,2 mL/gKOİ_{giderilen} olarak tespit edilmiştir. 6,8 kg/m³gün OLR'de ise verimlerde biraz düşme gözlenmiştir. Biyogaz üretim verimi 428,9 - 582,1 mL/gKOİ_{giderilen} aralığında ve ortalama 524,0 mL/gKOİ_{giderilen} iken, metan üretim verimi 217,6 - 290,2 mL/gKOİ_{giderilen} aralığında

ve ortalama 258,8 mL/gKOİ_{giderilen} olarak elde edilmiştir. En yüksek metan üretim verimi 4,3 kg/m³gün OLR'de elde edilirken, en düşük metan üretim verimi 3,4 kg/m³gün OLR'de gözlenmiştir. En yüksek metan üretim veriminin elde edildiği 4,3 kg/m³gün OLR'de teorik metan üretim potansiyelinin (385 L/kg KOİ, 35°C) %79'na ulaşılmıştır.



Şekil 4.13. Farklı OLR'lerde işletilen AnMBR sisteminde elde edilen biyogaz ve metan verimi sonuçları

Bu tez çalışmasından elde edilen metan üretim verimi sonuçları genel olarak literatür ile uyumludur. Dereli vd. (2018) harici çapraz akışlı AnMBR sistemi kullanarak mezofilik koşullarda PAS süzütüsünün arıtılabilirliğini çalışmıştır. 0,5 m/s çapraz akış hızında çalışma süresince 8-11 LMH aralığında akı elde edilmiştir. Çapraz akışlı membran reaktör sistemi kullanması daha yüksek akıya ulaşmasını sağlamıştır. Normal işletim koşullarında hacimsel organik yükleme hızı 5 kg/m³gün civarlarındayken %95'in üzerinde KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Normalize edilmiş metan üretim verimi 0,24 ile 0,30 m³/kgKOİ_{eklenen} aralığında hesaplanmıştır. Dereli vd. (2019) bir başka çalışmasında, harici çapraz akışlı AnMBR sistemi kullanarak mezofilik koşullarda PAS süzütüsünün anaerobik olarak arıtılma performansı üzerine azotun etkisini incelemiştir. Azotun kısıtlı olduğu koşulda, KOİ giderim verimi %96±3, normalize metan üretim verimi 0,33±0,05 m³/kgKOİ_{eklenen} ve çamur üretim verimi 0,03 ± 0,01 gUAKM/gKOİ_{giderilen} olarak elde edilirken, azot beslenen koşulda KOİ giderim verimi %98±3, normalize metan üretim verimi 0,28±0,02 m³/kgKOİ_{eklenen} ve çamur üretim verimi 0,19 ± 0,03 gUAKM/gKOİ_{giderilen} olarak tespit edilmiştir. Azot kısıtlaması olan koşulda daha az KOİ giderim verimi gözlenirken, daha yüksek metan üretim verimi elde edilmiştir. Azot beslenen koşulda ise daha çok mikroorganizma oluşumu gerçekleşmiş ve giderilen KOİ'nin mikroorganizma metabolizmasında ve üremesinde kullanılması nedeniyle metan üretim veriminin düşük olduğu belirtilmiştir.

Ribera-Pi vd. (2020) harici tip AnMBR kullanarak yalnızca PAS'ın parçalanmasını ve PAS ile gübrenin birlikte anaerobik parçalanmasını karşılaştırmıştır. 15 gün HRT'de işletilen sistemde, OLR 1,2 - 8,4 kg/m³gün aralığında değiştirilmiş ve KOİ giderim verimi %91±7 olarak elde edilmiştir. Birlikte anaerobik parçalanmanın olduğu koşulda ise pH düzenlemesi için daha az kimyasal kullanılırken, KOİ giderim veriminde bir düşüş gözlenmeden sistem daha yüksek OLR'de işletilebilmiştir (5 kg/m³gün). Ortalama metan üretim verimi 0,26±0,12 m³/kgKOİ olarak bulunmuştur.

Paçal vd. (2019) dinamik membran reaktör kullanarak 35°C'de PAS'ın artırılabilirliğini incelemiştir. Sistem 12-15 saat HRT aralığında ve ortalama 3,71±2,69 kg/m³gün OLR aralığında işletilmiş ve daha düşük KOİ giderim verimi (%86±12) elde edilmiştir. Paçal vd. (2019), daha yüksek HRT'de daha iyi KOİ giderim verimlerinin elde edilebileceğini vurgulamışlardır. Diğer çalışmalara nazaran, daha düşük metan üretim verimi (0,21 L/gKOİ_{giderilen}) elde edilmiştir.

Saddoud vd. (2007) PAS arıtımı amacıyla mezofilik koşullarda iki aşamalı anaerobik reaktör kullanmış ve en son proses olarak harici çapraz akışlı bir membran sistemi ile faz ayırımı gerçekleştirmiştir. Asidojenik reaktör 1 gün HRT ve metanojenik reaktör 4 gün HRT'de çalıştırılmıştır. Asidojenik reaktörde %52,25 asidifikasyon sağlanırken KOİ giderimi düşük bulunmuştur. Metanojenik reaktör 19,78 kg/m³gün OLR'de işletilmiş ve %79 KOİ giderimi elde edilmiştir. 0,2 µm gözenek çapında MF membranı ile faz ayırımı 8,5 g/L biyokütle konsantrasyonunda 5 m/s çapraz akış hızında gerçekleştirilmiş ve 139,5 LMH akı elde edilmiştir. Ortalama KOİ giderim verimi ve metan üretim verimi sırasıyla %98,5 ve 0,30 L/gKOİ_{giderilen} olarak bulunmuştur.

4.4. Anaerobik Membran Biyoreaktör (AnMBR) Sistemde Membran Tıkanmasının İncelenmesi

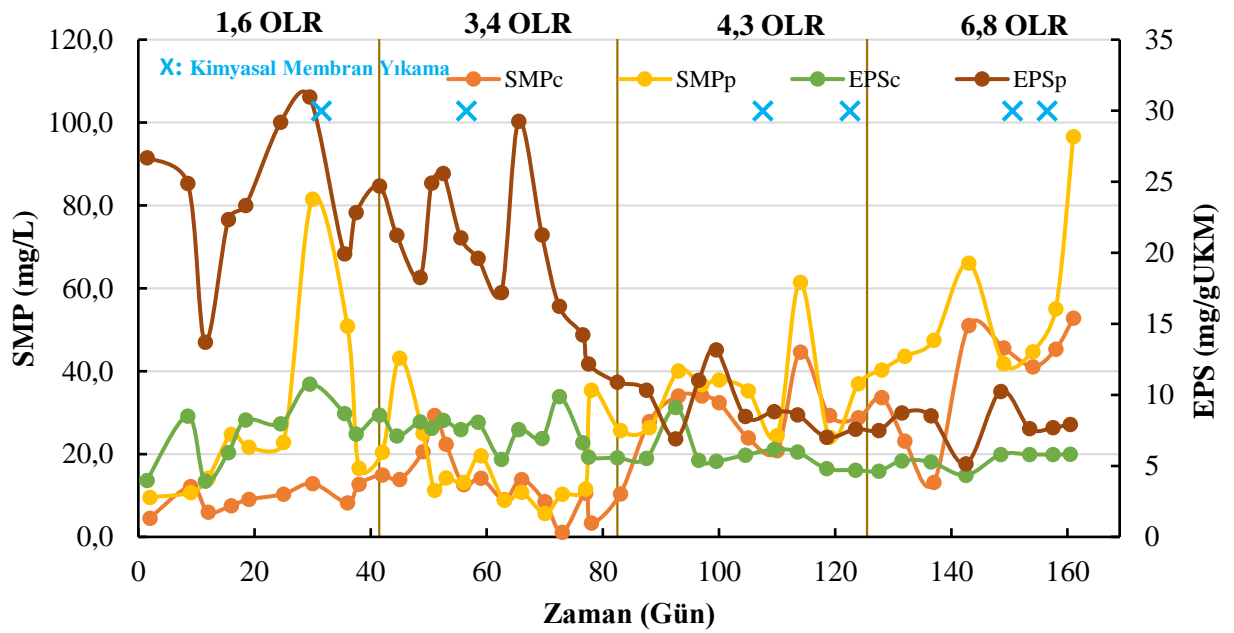
4.4.1. EPS ve SMP

Membran biyoreaktör sistemlerinde, bağlı (EPS) veya çözünmüş (SMP) haldeki hücre dışı polimerik maddeler membran tıkanmasında rol oynayan temel maddelerdir (Erkan vd. 2018). EPS karbonhidrat, protein, nükleik asit, yağ ve humik asit gibi maddeleri içermektedir. SMP ise, EPS'in çözünmüş formudur ve mikroorganizma tarafından metabolizma aktivitesi ile hücre dışına salınan maddelerdir. Protein ve karbonhidratlar EPS ve SMP'de bulunan ana bileşikler olarak tanımlanmakta (Andrade vd. 2014) ve protein (EPSp, SMPp) ile karbonhidrat (EPSc, SMPc) cinsinden ölçülmektedir.

Şekil 4.14'te farklı OLR'lerde işletilen AnMBR sisteminde ölçülen SMP ve EPS konsantrasyonlarının zamanla değişimi ve Çizelge 4.8'de farklı OLR koşullarında işletilen AnMBR sisteminde ölçülen SMP ve EPS'in protein ve karbonhidrat fraksiyonlarının aralık ve ortalama değerleri sunulmuştur.

Çizelge 4.8. Farklı OLR koşullarında işletilen AnMBR sisteminde ölçülen SMP ve EPS'in protein ve karbonhidrat fraksiyonlarının aralık ve ortalama değerleri

OLR (kg/m ³ gün)	EPSp (mg/gMLVSS)		EPSc (mg/gMLVSS)		SMPp (mg/L)		SMPc (mg/L)	
	Aralık	Ort.	Aralık	Ort.	Aralık	Ort.	Aralık	Ort.
1,6	13,7-31,0	23,9	3,9-10,8	7,2	9,5-81,5	29,5	4,5-12,9	8,8
3,4	10,9-29,3	21,3	5,9-9,9	7,6	5,7-43,1	16,1	1,1-29,4	14,1
4,3	6,9-13,2	9,7	4,7-9,1	5,9	24,1-61,5	34,7	3,4-44,6	26,1
6,8	5,1-10,2	7,9	4,3-5,8	5,3	36,9-96,6	52,5	13,2-52,8	37,2



Şekil 4.14. Farklı OLR'lerde işletilen AnMBR sisteminde ölçülen SMP ve EPS konsantrasyonlarının zamanla değişimi

Çizelge 4.8'den görüleceği üzere 1,6 kg/m³gün OLR'de, EPSp 13,7 - 31,0 mg/gMLVSS aralığında ve ortalama 23,9 mg/gMLVSS ölçülürken, EPSc 3,9 - 10,8 mg/gMLVSS aralığında ve ortalama 7,2 mg/gMLVSS olarak ölçülmüştür. OLR'nin 3,4 kg/m³gün'e artırılmasıyla EPSc konsantrasyonu daha stabil bir eğilim sergilemiş ve az miktarda artış tespit edilmiştir. EPSp konsantrasyonunda ise 73.günden sonra azalma gözlenmiştir. Çizelge 4.8'den görüleceği üzere 3,4 kg/m³gün OLR'de EPSp 10,9 - 29,3 mg/gMLVSS aralığında ve ortalama 21,3 mg/gMLVSS tespit edilirken, EPSc 5,9 - 9,9 mg/gMLVSS aralığında ve ortalama 7,6 mg/gMLVSS ölçülmüştür. 4,3 kg/m³gün OLR'de EPSp miktarında ciddi bir azalış gözlenmiştir. Bu işletim koşulunda EPSp 6,9 - 13,2 mg/gMLVSS aralığında ve ortalama 9,7 mg/MLVSS ölçülmüştür. EPSc miktarında da bir azalma eğilimi gözlenmiş, 4,7 - 9,1 mg/gMLVSS aralığında ve ortalama 5,9 mg/gMLVSS olarak ölçülmüştür. 6,8 kg/m³gün OLR'de ise EPS protein ve karbonhidrat konsantrasyonlarında azalma tespit edilmiştir. EPSp 5,1 - 10,2 mg/gMLVSS aralığında

ve ortalama 7,9 mg/gMLVSS ölçülürken, EPS_c 4,3 - 5,8 mg/gMLVSS aralığında ve ortalama 5,3 mg/gMLVSS olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.14'ten de görüleceği üzere genel olarak EPS_p artan OLR ile azalma eğilimi göstermiştir. EPS_c ise OLR'nin 1,6 kg/m³gün'den 3,4 kg/m³gün'e artırılmasıyla artmış, ardından 3,4 kg/m³gün'den 6,8 kg/m³gün'e yükseltilmesiyle azalma eğilimi göstermiştir.

Literatürde EPS_p konsantrasyonu genellikle EPS_c konsantrasyonundan daha yüksek bildirilmiştir ve tipik konsantrasyonları sırasıyla 11 – 120 mg/gMLVSS ve 7 – 40 mg/gMLVSS aralığında verilmiştir (Gkotsis ve Zouboulis 2019). EPS'in biyolojik aktivite üzerindeki ve özellikle biyofilm oluşumu üzerindeki etkisi bilinmesine rağmen, son dönemde araştırmalar SMP'nin kirlenme mekanizmasına etkisi üzerine yoğunlaşmıştır (Gkotsis ve Zouboulis 2019). Diğer biyokütle özellikleri (MLSS, partikül boyutu, EPS vs.) ile karşılaştırıldığında, SMP'nin membran kirlenme hızı ile güçlü bir ilişkisi vardır. Filtrasyon sırasında, membran yüzeyine SMP'nin adsorbe olduğu, membran gözeneklerini tıkadığı ve yüzeyde tabaka oluşturduğu bilinmektedir. Böylece, biyofilm oluşumu için gerekli nütrient kaynağı sağlanmakta ve süzüntü akış hızına karşı direnç oluşturmaktadır (Choo vd. 2000).

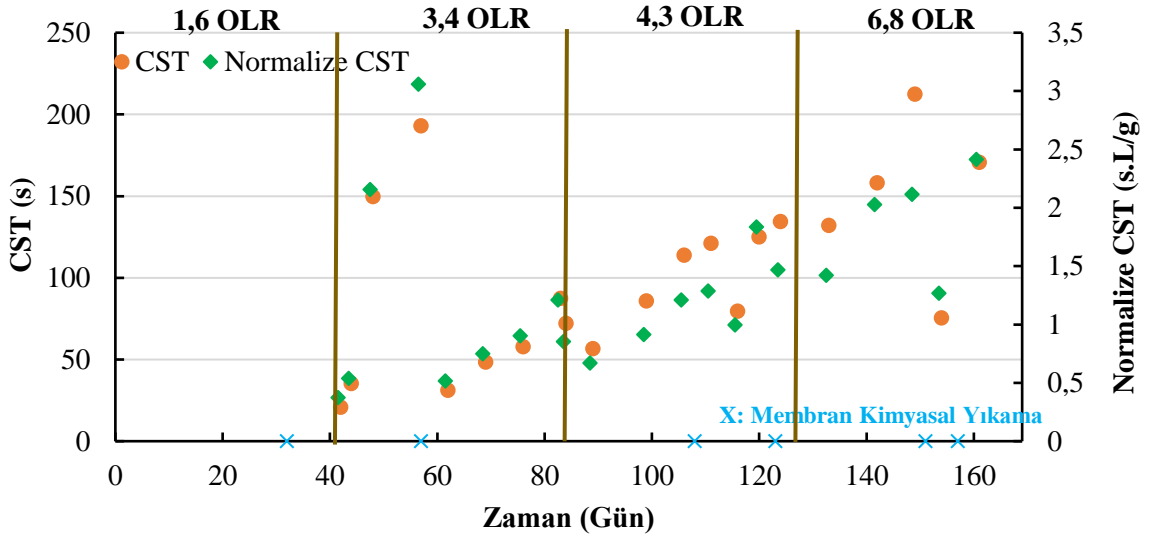
Çizelge 4.8'den görüleceği üzere 1,6 kg/m³gün OLR'de SMP_p 9,5 - 81,5 mg/L aralığında ve ortalama 29,5 mg/L olarak ölçülürken, SMP_c 4,5 - 12,9 mg/L aralığında ve ortalama 8,8 mg/L ölçülmüştür. OLR'nin 3,4 kg/m³gün'e artırılmasıyla SMP_p azalarak 5,7 - 43,1 mg/L aralığında ve ortalama 16,1 mg/L olarak tespit edilirken, SMP_c ise artarak 1,1 - 29,4 mg/L aralığında ve ortalama 14,1 mg/L olarak ölçülmüştür. 4,3 kg/m³gün OLR'de SMP_p artarak 24,1 - 61,5 mg/L aralığında ve ortalama 34,7 mg/L olarak tespit edilirken, SMP_c artan bir eğilim sergileyerek 3,4 - 44,6 mg/L aralığında ve ortalama 26,1 mg/L olarak belirlenmiştir. 6,8 kg/m³gün OLR'de ise her iki ürün de artarak SMP_p 36,9 - 96,6 mg/L aralığında ve ortalama 52,5 mg/L, SMP_c ise 13,2 - 52,8 mg/L aralığında ve ortalama 37,2 mg/L olarak ölçülmüştür.

Bu yüksek lisans çalışmasında, daha yüksek SMP_p ve SMP_c konsantrasyonları ölçülmüş olup, 4,3 ve 6,8 kg/m³gün OLR koşullarında, 1,6 ve 3,4 kg/m³gün OLR'ye kıyasla daha fazla membran temizlenmesine ihtiyaç duyulması yüksek SMP konsantrasyonlarının daha çok kirlenmeye sebebiyet verdiği sonucunu doğrulamaktadır. Ayrıca, her OLR koşulunda SMP konsantrasyonu miktarı, EPS konsantrasyonundan daha yüksek ölçülmüştür ve literatürle uyumludur (Judd 2011; Andrade vd. 2014).

4.4.2. CST ve SRF

Membran biyoreaktör sistemlerinde CST değerinin artması, çamur susuzlaştırmanın ve filtrelenebilirlik özelliğinin azalması anlamına gelmektedir. Oluşan çamur karakteristiğinin değerlendirilebilmesi için bu çalışmada 1,6 kg/m³gün OLR koşulu dışında tüm OLR'lerde CST değerleri ölçülmüştür. Şekil 4.15'te farklı OLR koşullarında işletilen AnMBR sisteminde ölçülen CST ve normalize CST değerlerinin

zamanla değişimi sunulmuştur. Normalize CST, ölçülen CST değerinin ölçüm yapılan günde mevcut MLSS konsantrasyonuna bölünmesiyle hesaplanmıştır.



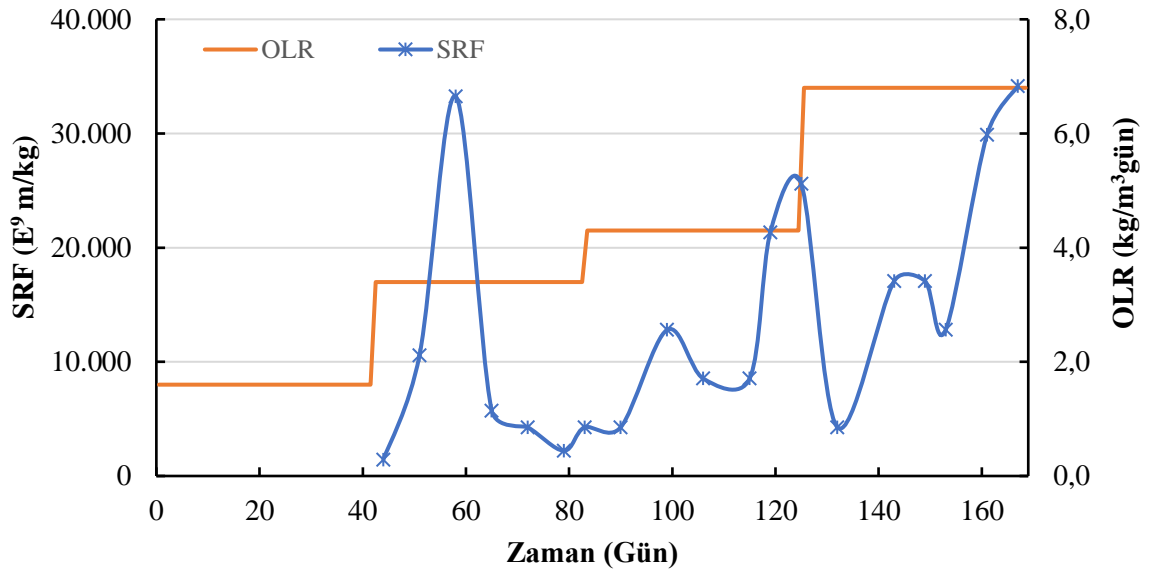
Şekil 4.15. Farklı OLR'lerde işletilen AnMBR sisteminde ölçülen CST ve normalize CST parametreleri

3,4 kg/m³gün OLR'de, CST 20,8 - 193,1 s aralığında ve ortalama 78,0 s ölçülürken, normalize CST 0,37 - 3,06 s.L/g aralığında ve ortalama 1,19 s.L/g olarak tespit edilmiştir. 48. ve 57.gün ölçümlerinde CST ve normalize CST değerlerinde diğer ölçümlere göre farklı değerler gözlenmiştir. CST ile paralel olarak normalize CST'nin de artması reaktör ortamında mikroorganizma konsantrasyonunun aynı kaldığını, CST artışının mikroorganizma konsantrasyonu ile ilgili olmadığını ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, 149. ve 154.günlerde CST değerindeki düşme, direkt mikroorganizma konsantrasyonunun azalmasıyla ilişkilidir. 154.günde reaktör işletimi sırasında teknik problem oluşmuş ve reaktörden çamur kaybedilmiştir.

4,3 kg/m³gün OLR'de CST 6,7 - 134,4 s aralığında ve ortalama 98,6 s olarak tespit edilirken, normalize CST 0,67 - 1,84 s L/g aralığında ve ortalama 1,15 s L/g olarak hesaplanmıştır. 6,8 kg/m³gün OLR'de ise CST değeri 74,5 - 212,5 s aralığında ve ortalama 149,8 s belirlenmiş olup, normalize CST 1,27 - 2,41 s L/g aralığında ve ortalama 1,85 s L/g olarak hesaplanmıştır. OLR 3,4 kg/m³gün'den 4,3 kg/m³gün'e arttırıldığında CST değerinde düşük düzeyde bir artış gözlenirken, normalize CST değerinde önemli bir değişiklik tespit edilmemiştir. OLR 6,8 kg/m³gün'e arttırıldığında ise hem CST hem de normalize CST değerlerinde ciddi bir artış gerçekleşmiştir. Genel olarak artan OLR, CST ve normalize CST değerlerini arttırmıştır. Bu da anaerobik çamurun daha zor filtre edilebilir hale geldiğini ve dolayısıyla daha sık membran tıkanması gerçekleşebileceği anlamını taşımaktadır.

Dereli vd. (2014), $8,3 \pm 1,3$; $7,8 \pm 0,9$ ve $6,1 \pm 1,4$ $\text{kg/m}^3\text{gün}$ OLR’de işletilen 3 özdeş anaerobik membran reaktörde, CST değerlerini sırasıyla 951 ± 128 , 1743 ± 187 ve 2414 ± 145 s, normalize CST değerlerini ise sırasıyla 61 ± 5 , 90 ± 12 , 86 ± 4 s L/g olarak ölçmüştür. Dereli vd. (2015), bir adet ardışık kesikli reaktörün (SBR) asidojenik olarak çalıştırıldığı ve üç adet CSTR’ın da metanojenik olarak çalıştırıldığı reaktörlerdeki çamurun filtrelenebilirliği üzerinde çalışmalar yapmıştır (Dereli vd. 2015). Normalize CST değerini yaklaşık bir önceki çalışmasıyla benzer olarak 5 - 60 s.L/g aralığında ölçmüştür. Dereli vd. (2018) tarafından yapılan diğer bir çalışmada, sınırlı azot kaynağı ve yeterli azot kaynağı bulunan AnMBR sistemlerindeki çamur filtrelenebilirlik özellikleri karşılaştırılmıştır. Sınırlı azot olan reaktörde normalize CST değerinin 6 - 28 s L/g aralığında, azot beslenen reaktörde ise normalize CST değerinin zamanla arttığı ve yaklaşık 60 s L/g’ye ulaştığı bildirilmiştir. Azot sınırlı olan reaktörde daha yavaş mikroorganizma büyümesi gerçekleştiği, dolayısıyla daha az mikrobiyal ürün salgılandığı ve CST süresinin düştüğünü belirtmiştir. Dereli vd. (2019) çalışmasında, çapraz akışlı AnMBR sisteminde PAS arıtımını ve çamur filtrelenebilirliğini incelemiştir. Çalışma başlangıcında çamurun normalize CST değeri 3 s L/g iken, çalışma sonuna doğru 65 s L/g’a ulaştığını bildirmiştir. Bu yüksek lisans tez çalışmasında CST ve normalize CST analizlerinden elde edilen sonuçlar, Dereli vd.’nin (2014, 2015, 2018, 2019) tespit ettiği sonuçlardan oldukça düşüktür. Ancak, bu çalışmada elde edilen CST sonuçları, aerobik MBR sistemlerinde ölçülen CST değerleri ile uyumludur ve normalize CST sonuçları ise aerobik sistemlerde ölçülenlerden (40-50 s L/g) düşüktür (Pollice vd. 2007; Wu vd. 2007). CST değerinin uyumlu olup, normalize CST’nin aerobik sistemlerden daha düşük olmasının sebebi, bu çalışmadaki mikroorganizma konsantrasyonunun aerobik sistemlere kıyasla oldukça yüksek olmasından kaynaklanabilir.

SRF parametresi, çamur filtrelenebilirliği ve membran üzerinde oluşan kek tabakası hakkında bilgi vermektedir. Kek tabakası oluşumu, AnMBR sistemlerinde en önemli kirlenme mekanizmasıdır (Dereli vd. 2015). Yüksek SRF değeri, daha sıkı ve daha düşük gözenekli kek tabakası oluşumu anlamına gelirken, düşük SRF değeri daha geniş gözenekli kek tabakası oluşumu anlamına gelmektedir. Dolayısıyla artan SRF membrandan daha az sıvı geçmesi ve filtrasyon performansının düşmesi anlamına gelmektedir. Bu yüzden SRF parametresinin ölçülmesi önem taşımaktadır. Filtre üzerindeki kek tabakasının karakteristiğinin değerlendirilebilmesi için bu çalışmada $1,6$ $\text{kg/m}^3\text{gün}$ OLR koşulu dışında tüm OLR’lerde SRF değerleri ölçülmüştür. Şekil 4.16’da farklı OLR koşullarında işletilen AnMBR sisteminde ölçülen SRF değerlerinin zamanla değişimi sunulmuştur.



Şekil 4.16. Farklı OLR'lerde işletilen AnMBR sisteminde ölçülen SRF değerlerinin zamanla değişimi

Şekil 4.16'dan da görüleceği üzere SRF değerleri sistem işletim süresince değişmiştir. 3,6, 4,3 ve 6,8 kg/m³gün OLR koşullarında SRF parametresi sırasıyla 8818±11.177 E⁹ m/kg, 13.513±8282 E⁹ m/kg ve 19.203±11.046 E⁹ m/kg olarak ölçülmüştür. Artan organik madde yükleme hızının SRF değerini arttırdığı açıkça görülmektedir. Bu da artan OLR'nin daha kompakt yapıda kek tabakası oluşturduğu ve filtrasyonu zorlaştırdığı anlamına gelmektedir.

Literatürde farklı SRF değerleri bildirilmiştir. Anaerobik ve aerobik sistemlerin kirlenme mekanizmasını inceleyen Yurtsever vd. (2017), SRF değerini AnMBR için 10,8±4 E¹⁴ m/kg ve AeMBR için 1,3±0,4.E¹⁴ m/kg olarak bildirmiştir. Dereli vd. (2014), 20, 30 ve 50 gün SRT'de işletilen AnMBR sistemlerinde SRF değerlerini sırasıyla 2001±78, 3137 ±262 ve 2963±218 E¹² m/kg olarak raporlamıştır. Dereli vd. (2019), harici çapraz akışlı AnMBR'da SRF değerini 42 - 1600 E¹² m/kg aralığında ölçmüştür (Dereli vd. 2019). AnMBR ile arsenik giderimi üzerine çalışan Yigit vd. (2020), SRF değerini 2,1 ± 1,2 E¹³ m/kg olarak bulmuştur ve bu çalışmada elde edilen değerlerle oldukça uyumludur. Aktif çamur ve aerobik MBR ile evsel atıksu arıtımı çalışması yapan Pontoni vd. (2018), SRF değerini aktif çamur sistemi için 1,37-3,24 E¹³ m/kg aralığında, AeMBR sistemleri için 0,61-4,39 E¹³ m/kg aralığında bulmuştur. Dereli vd. (2018) azot eklenen AnMBR sisteminde işletim süresince SRF değerinin sürekli artarak 1700 E¹² m/kg ulaştığını, azot kıtlığı olan AnMBR'da ise SRF değerinin 800 E¹² m/kg altında seyrettiğini bildirmiştir. Literatür incelendiğinde farklı sistemler için farklı SRF değerleri bildirildiği görülmektedir ve SRF'in doğrudan çamur partikül büyüklüğü ve kek tabakası gözenekliliği ile ilişkili olduğu ortaya koyulmaktadır (Endo ve Alonso 2001; Chang ve Kim 2005).

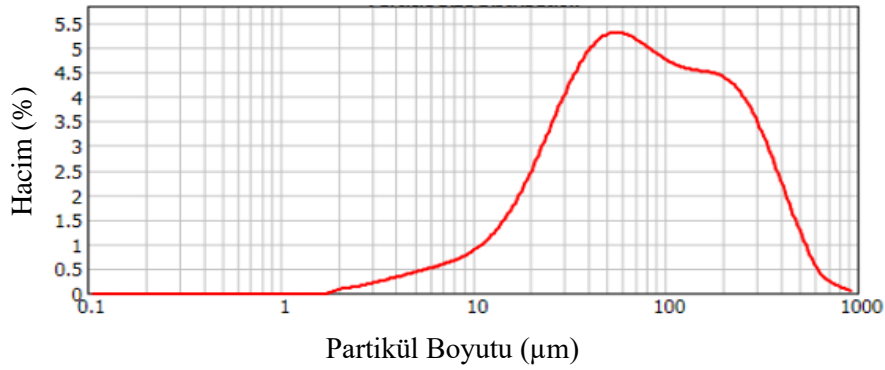
4.4.3. Partikül boyutu dağılımı

Artan OLR'nin anaerobik çamur partikül boyutuna etkisinin incelenmesi amacıyla her OLR denemesinin sonunda alınan anaerobik çamur numunelerinde partikül boyutu dağılımı analizi yapılmıştır. Şekil 4.17'de, 3,4, 4,3 ve 6,8 kg/m³gün OLR denemeleri bittiğinde anaerobik çamurun ölçülen partikül boyut dağılımları sunulmuştur. 3,4 kg/m³gün OLR'de partikül boyut dağılımı 40 - 50 µm ve 100 - 110 µm aralığında pikler ile bimodal eğri olarak hacmen en yüksek miktarda görülürken, OLR'nin artırılması ile 4,3 kg/m³gün ve 6,8 kg/m³gün OLR'de sırasıyla 50 - 60 µm ve 70 - 80 µm aralıklarında pikler ile unimodal eğri şeklinde hacmen en yüksek miktarda tespit edilmişlerdir. Genel partikül boyut dağılımı ise tüm OLR'ler için oldukça geniş bir skalada gözlenmiştir. Partikül boyutları; 3,4 kg/m³gün OLR'de 1,9 - 955 µm aralığında, 4,3 kg/m³gün OLR'de 0,7 - 724 µm aralığında ve 6,8 kg/m³gün OLR'de 2,2 - 955 µm aralığında ölçülmüştür.

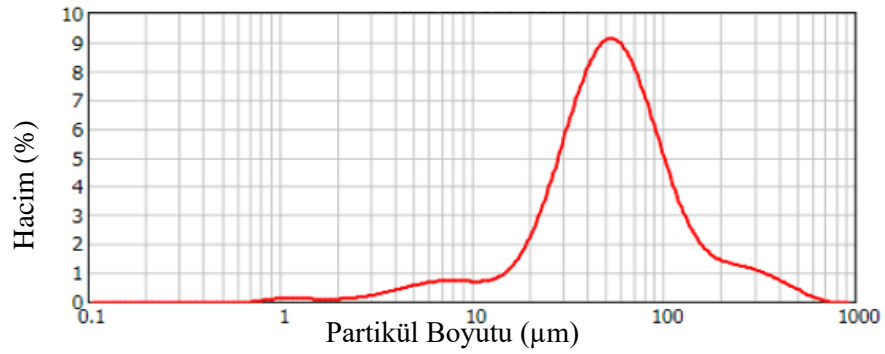
Çizelge 4.9'da farklı OLR'de ölçülen, toplam partiküllerin %10'luk kısmında bulunan minimum partikül çapları (d10), ortalama partikül çapı (d50) ve toplam partiküllerin %90'lık kısmında bulunan maksimum partikül çapları sunulmuştur. Buna göre, OLR arttıkça d10 artmış, d50 önce azalıp sonra artarak başlangıç seviyesine dönmüş ve d90 ise önce ciddi bir şekilde düşmüş, ardından artma eğilimi göstermiştir.

Çizelge 4.9. Artan OLR'nin çamurdaki partikül boyutlarının dağılımına etkisi

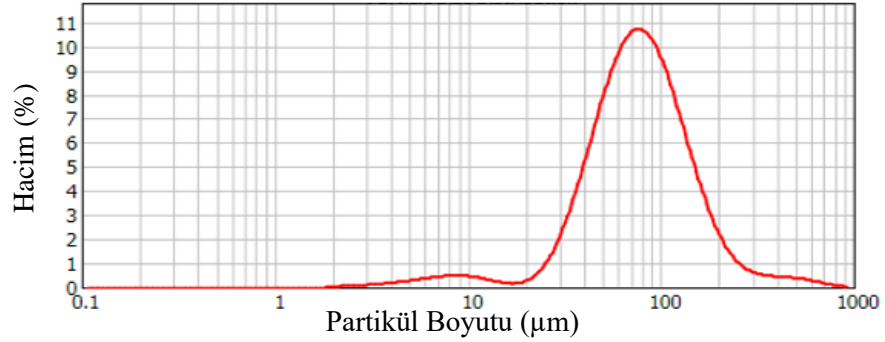
OLR (kg/m ³ gün)	d10 (µm)	d50 (µm)	d90 (µm)
3,4	18,810	76,067	296,750
4,3	19,681	53,803	147,824
6,8	35,647	76,586	162,227



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.17. OLR denemeleri bittiğinde anaerobik çamurun ölçülen partikül boyutu dağılımları **a)** 3,4 kg/m³gün OLR; **b)** 4,3 kg/m³gün OLR; **c)** 6,8 kg/m³gün OLR

Çalışma süresince farklı partikül dağılımı ve pikleri gözlenirse de her OLR için ölçülen en küçük partikül boyutunun ve ortalama partikül boyutunun, ortalama 0,02 µm olan membran gözenek çapından oldukça yüksek olduğu bulunmuş ve partiküllerin kullanılan PVDF membran gözeneklerinden geçemeyeceği belirlenmiştir. Bu yüzden membran tıkanma mekanizmasının gözenek tıkanması şeklinde değil de, kek tabakası şeklinde olduğu sonucuna varılmıştır (Cheng vd. 2020). Küçük partiküller, membran yüzeyinde veya gözenek duvarlarında tortulaşma eğilimi gösterirken, büyük partiküller

membran yüzeyinden çok daha kolay ayrılabilirler (Meng vd. 2007). Ayrıca, küçük parçacıklar kek boşluklarını kolaylıkla doldurup daha yoğun bir kek tabakası oluşumuna sebebiyet verebilmektedir (Cheng vd. 2020). Çamuru oluşturan küçük partiküllerin azalması ve büyük partiküllerin artması, tıkanmayı azaltarak daha sürdürülebilir bir performans alınmasını sağlamaktadır.

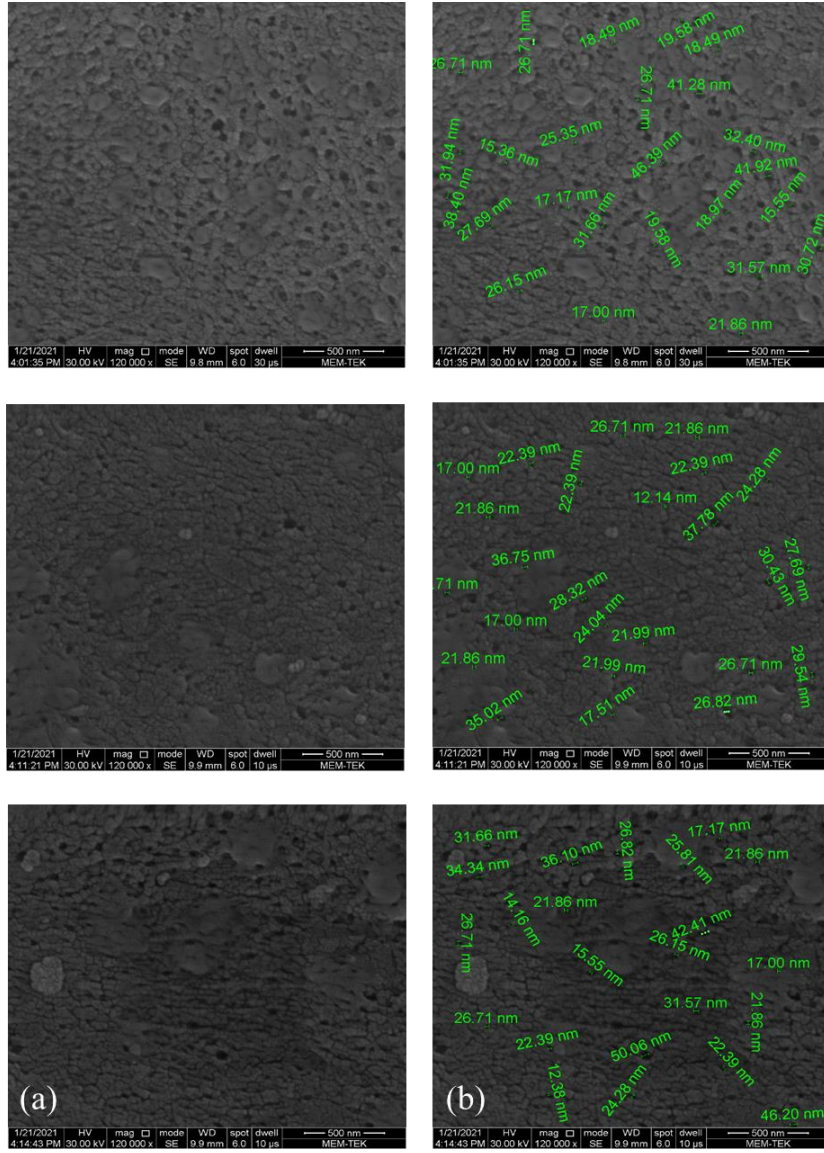
Bu çalışmada, en küçük partikül boyutu $4,3 \text{ kg/m}^3$ gün OLR çalışma koşulunda bulunmuştur. Membranlara tutunma ve membranları tıkama eğiliminin en yüksek olduğu koşul $4,3 \text{ kg/m}^3$ gün OLR olarak tespit edilmiştir.

4.4.4. SEM

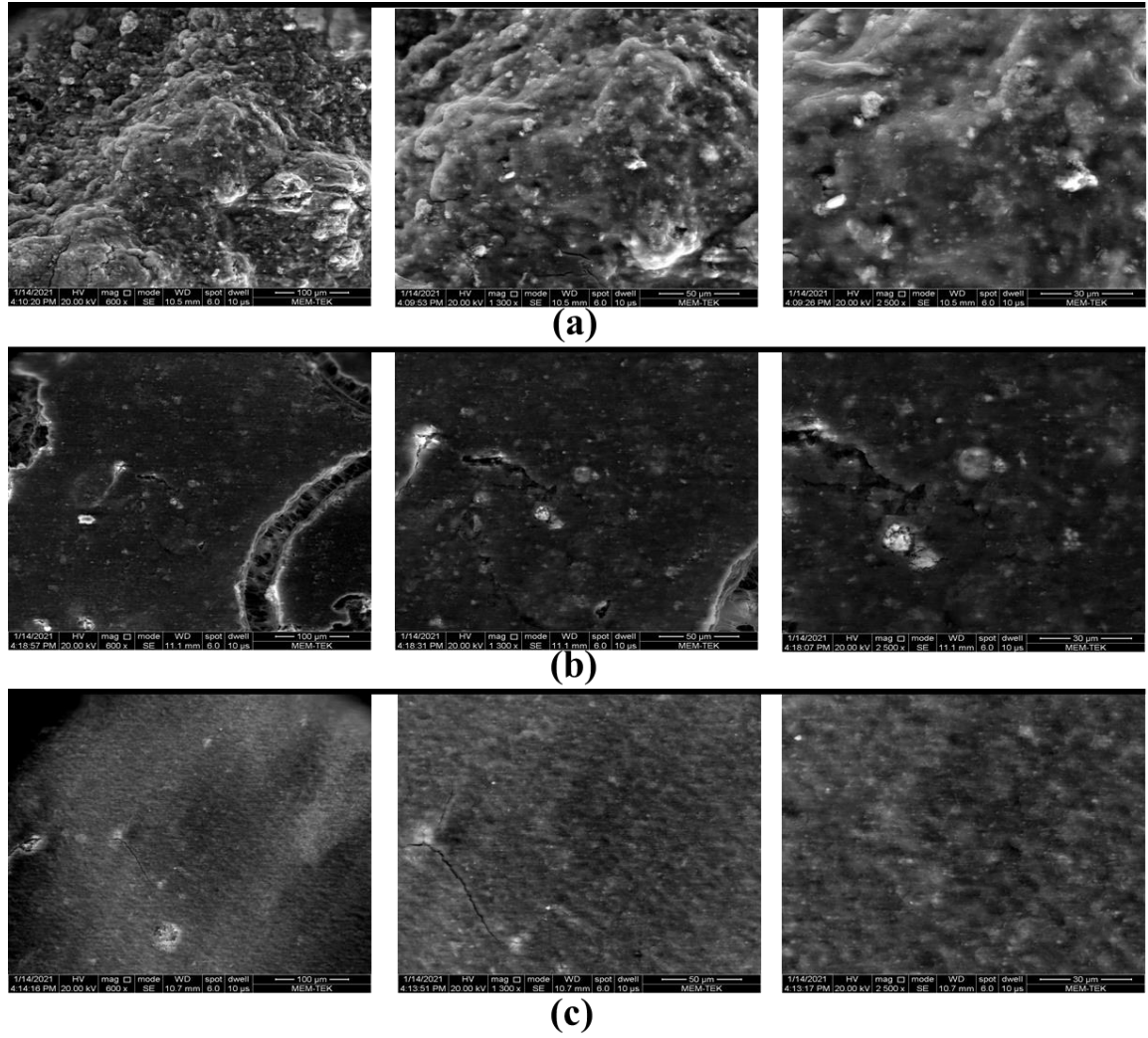
Artan OLR'nin kullanılan PVDF membran yüzeyi ve gözenek çapına etkisinin tespit edilmesi amacıyla kullanılmamış temiz membran ile her OLR denemesinde kullanılan ve OLR denemesi sonunda alınan membranın yüzey özellikleri ve gözenek çapları SEM ile incelenmiştir.

Şekil 4.18a'da kullanılmamış temiz membrana ait SEM görüntüleri ve Şekil 4.18b'de aynı görüntülerde ölçülen gözenek çapları verilmiştir. Her üç SEM görüntüsü de 120.000 kat büyütmede alınmıştır ve membran üzerindeki gözenek çapları nanometre cinsinden ölçülmüştür. Membran üzerinde 12,14 - 50,06 nm aralığında farklı gözenek çapları gözlenmiş ve ortalama gözenek çapı $0,02 \mu\text{m}$ olarak tespit edilmiştir. Ayrıca, SEM görüntüleri incelendiğinde membran yüzeyinin düzgün ve homojen bir yüzeye sahip olduğu belirlenmiştir.

Artan OLR'nin kullanılan PVDF membran yüzeyi ve gözenek çapına etkisinin tespit edilmesi amacıyla her OLR denemesinin tamamlanmasından sonra membranlar anaerobik reaktörden çıkartılıp SEM ile incelenmiştir. 3,4, 4,3 ve $6,8 \text{ kg/m}^3$ gün OLR denemelerinin tamamlanmasından sonra membran yüzeylerinin farklı büyütmelemlerde SEM görüntüleri Şekil 4.19'da verilmiştir.



Şekil 4.18. Kullanılmamış temiz membrana ait **a)** SEM görüntüleri; **b)** Aynı kesitlerde ölçülen gözenek çapları



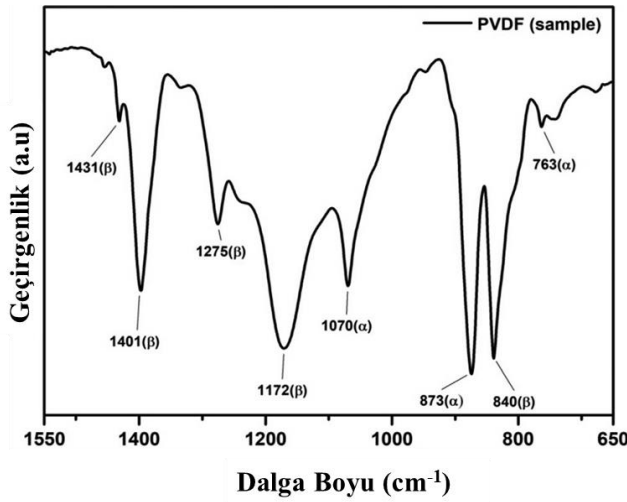
Şekil 4.19. İşletim sonunda membranlara ait soldan sağa sırasıyla 600, 1300 ve 2500 kat büyütmede elde edilen SEM görüntüleri **a)** 3,4 kg/m³gün OLR; **b)** 4,3 kg/m³gün OLR; **c)** 6,8 kg/m³gün OLR

Şekil 4.19’da sunulan 3,4, 4,3 ve 6,8 kg/m³gün OLR koşullarında kullanılmış membranların SEM görüntüleri incelendiğinde tüm yüzeylerin tamamen kirleticilerle kaplandığı açıkça görülmektedir. 3,4 kg/m³gün OLR’nin SEM görüntüsü incelendiğinde diğer OLR’lerden farklı olarak, kirleticilerin toplanarak dağ görüntüsü oluşturduğu gözlenmektedir. Partikül boyut dağılım analizinin de desteklediği üzere, SEM görüntülerinde de tüm OLR koşulları için kirlenme mekanizmasının kek tabakası şeklinde olduğu görülmektedir. SEM görüntülerinden, kek tabakasının yoğun ve gözeneksiz yapıda olduğu sonucuna ulaşılmaktadır.

4.4.5. FTIR

Anaerobik atıksu arıtma çalışma koşullarının ve artan OLR'nin kullanılan PVDF malzemesine olan etkisinin tespit edilmesi amacıyla kullanılmamış temiz membran ile her OLR denemesinde kullanılan ve OLR denemesi sonunda alınan membranların malzeme özellikleri ile moleküler bağ yapılarında oluşan değişimler FTIR ile incelenmiştir.

Bu çalışmada kullanılan membran materyali PVDF'tir ve saf PVDF FTIR spektrumu Şekil 4.20'de verilmiştir. Şekil 4.20 FTIR spektrumundan da görüleceği üzere 840 ve 873 cm^{-1} dalga boyunda görülen pikler sırasıyla C-C-C asimetrik ve -CF gerilim piklerini açıklamaktadır (Bai vd. 2012). 1172 ve 1275 cm^{-1} ise sırasıyla asimetrik ve simetrik -CF₂ C-C bandına aittir (Sethunga vd. 2018). 1401 cm^{-1} 'de görülen pikler ise CH₂ salınım titreşimine dayanmaktadır (Bai vd. 2012).



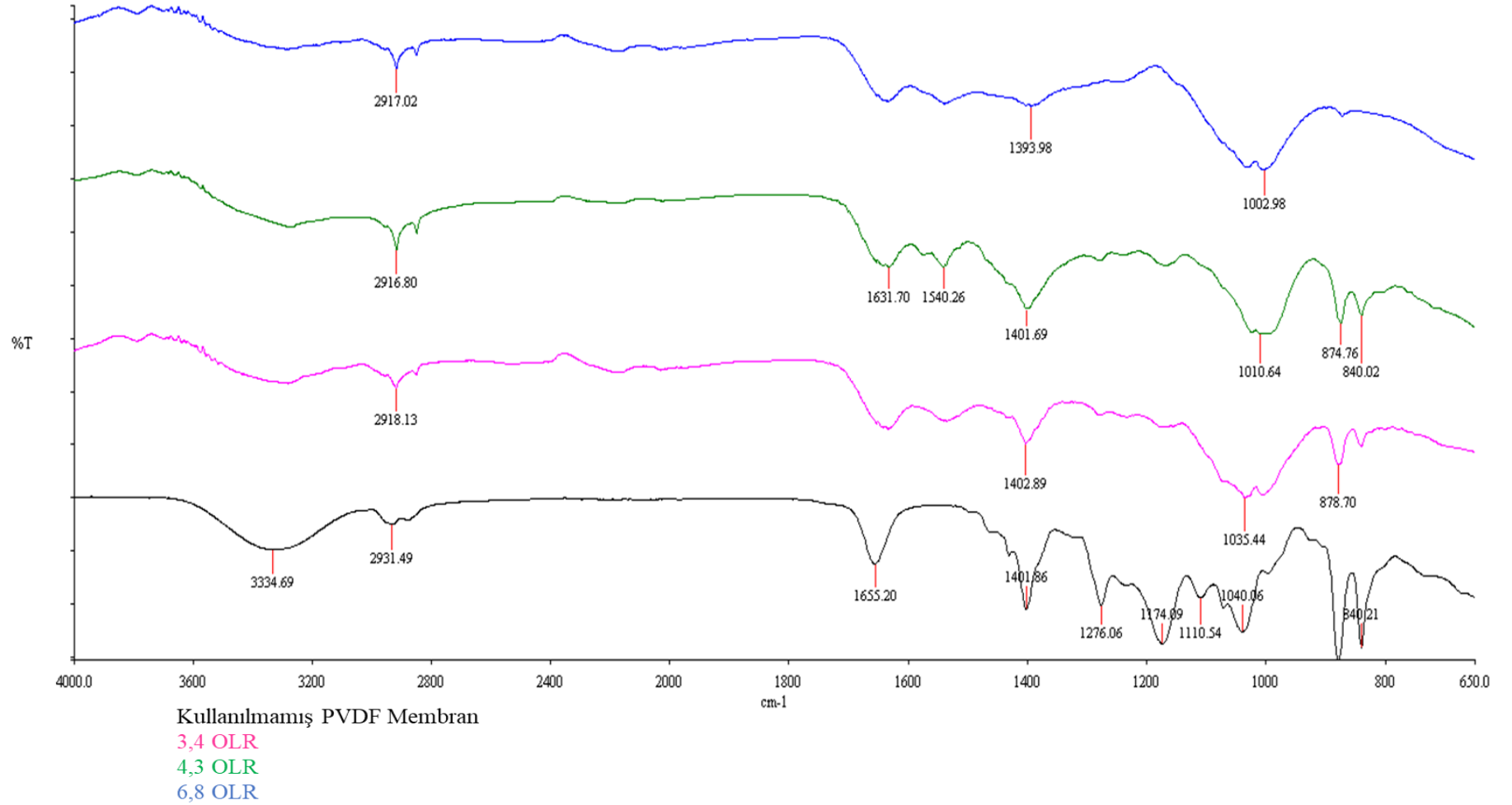
Şekil 4.20. Saf PVDF örneğine ait FTIR spektrumu

Şekil 4.21'de anaerobik reaktörde filtrasyonda kullanılmak amacıyla üretilen kullanılmamış temiz PVDF membranın ve 3,4, 4,3 ve 6,8 kg/m^3 gün OLR denemelerinde kullanılan membranların karşılaştırmalı FTIR spektrumları sunulmuştur. Şekil 4.21'den görüleceği üzere kullanılmamış membrana ait 1550 cm^{-1} dalga boyundan sonraki spektrum, Şekil 4.20'deki saf PVDF membran spektrumu ile birebir uyumaktadır. İki spektrum arasındaki benzerlik, kullanılan membranın malzemesinin PVDF olduğunu doğrulamaktadır. Kullanılmamış membrana ait 3334 cm^{-1} dalga boyundaki pik, nemden kaynaklı -OH grubuna aittir. 2931 cm^{-1} simetrik -CH₂ vibrasyonudur (Bai vd. 2012).

Şekil 4.21'den de görüleceği üzere, 3,4, 4,3 ve 6,8 kg/m^3 gün OLR denemelerinde kullanılan membranlar, kullanılmamış PVDF membran ile karşılaştırıldığında bazı piklerin kaybolduğu ve bazı yeni piklerin oluştuğu açıkça görülmektedir. Kullanılmış membranlarda 840 - 1000 cm^{-1} civarında bulunan C-C-C ve -CF gruplarına ait piklerin azaldığı ve 1040-1280 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki piklerin ise tamamen kaybolduğu görülmektedir. Geçirgenliğin azalması veya piklerin kaybolması, membran üzerinde bir

tabaka oluşumunu ifade etmektedir. 6,8 kg/m³gün OLR’de, diğer OLR’lerden farklı olarak, 840 - 878 cm⁻¹ gözlenen piklerin tamamen kaybolduğu görülmektedir.

1400 - 1600 cm⁻¹ aralığındaki pikler kaybolarak, yeni pikler oluşturmuştur. Yeni pik oluşumu, membran üzerinde kirleticilerin biriktiği anlamına gelmektedir. Her üç OLR denemesinde 1540 cm⁻¹’de görülen pik, ikincil protein yapısıdır (amit 1) (Maruyama vd. 2001). Kullanılmış membranlarda 1030 cm⁻¹ dalga boyunda oluşan pik ise karbonhidrat olarak tanımlanmaktadır (Mahendran vd. 2011).



Şekil 4.21. Anaerobik reaktörde filtrasyonda kullanmak amacıyla üretilen kullanılmamış temiz PVDF membranının ve 3,4, 4,3 ve 6,8 kg/m³gün OLR denemelerinde kullanılan membranların karşılaştırmalı FTIR spektrumları

4.4.6. Ağır metaller ve katyonlar

Membran yüzeyinde genel olarak mikrobiyal hücre ile birlikte delaktoz yapısında bulunan katyonların birikmiş olabileceği öngörülmüştür. Bu kapsamda membran yüzeyinde kirletici tabakanın inorganik içeriğinin belirlenmesi amacıyla membran yüzeyinden alınan numunelerde ağır metal ve katyon analizleri yapılmıştır.

Çizelge 4.10'da 3,4, 4,3 ve 6,8 kg/m³gün OLR denemeleri sonunda membranların yüzeylerinden alınan numunelerden sıvı faza geçirilen ağır metal ve katyonların ölçülen konsantrasyonları sunulmuştur. Çizelge 4.10'dan da görüleceği üzere tüm OLR'lerde membran yüzeylerinde eser miktarda Ba, Ti, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Pb, Al birikmiştir. Bu ağır metallerin delaktozdan kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Düşük miktarda biriken katyonlar ise Mg, Fe, Si'dir. Membran yüzeylerinde en yoğun biriken katyonların ise K ve Ca olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.10. Farklı OLR'lerde membranların yüzeyinde biriken metal konsantrasyonları

Metal	Birim	3,4 OLR (kg/m ³ gün)	4,3 OLR (kg/m ³ gün)	6,8 OLR (kg/m ³ gün)
K	mg/cm	2,72	2,40	10,93
Mg	mg/cm	0,173	0,046	0,429
Ca	mg/cm	4,41	0,42	5,40
Ba	mg/cm	0,002	0,002	0,001
Ti	mg/cm	0,003	0,002	0,002
Cr	mg/cm	0,019	0,020	0,021
Mn	mg/cm	0,018	0,003	0,014
Fe	mg/cm	0,387	0,086	0,275
Ni	mg/cm	0,013	0,010	0,015
Cu	mg/cm	0,028	0,017	0,029
Zn	mg/cm	0,045	0,009	0,052
Pb	mg/cm	0,001	0,001	0,001
Al	mg/cm	0,067	0,008	0,054
Si	mg/cm	0,148	0,055	0,146

Çizelge 4.10'dan da görüleceği üzere 6,8 kg/m³gün OLR'de biriken K, Mg ve Ca miktarları, 3,4 ve 4,3 kg/m³gün OLR'den çok daha fazladır. Artan organik yükleme hızı ile daha yüksek konsantrasyonda delaktoz beslendiği için atıksu içerisindeki K, Mg ve Ca iyon konsantrasyonları artmıştır. Membranda tutulan bu iyonlar, daha fazla membran tıkanmasına sebebiyet vermiştir. Ayrıca, Mg ve Ca gibi +2 yüklü katyonların organik maddenin karboksilik grubu ile kompleks oluşturarak membran yüzeyindeki organik kirlenmeyi arttırdığı da tahmin edilmektedir (Schneider vd. 2019).

5. SONUÇLAR

Dünya genelinde artan nüfus, süt ve süt ürünleri üretiminin de sürekli büyümesi ile sonuçlanmıştır. Türkiye peynir üretim kapasitesinde dünyada önde gelen ülkelerden biridir. Peynir üretimi sırasında açığa çıkan PAS, geçmiş yıllarda atık olarak tanımlanmakta ve yüksek kirlilik yükünden dolayı konvansiyonel atıksu arıtma sistemlerinde arıtılmadığından doğaya kontrolsüz deşarj edilerek ya da hayvan yemi olarak bertaraf edilmekteydi. Son yıllarda teknolojinin gelişmesiyle PAS akımından endüstriyel ölçekte laktoz ve PAS proteini geri kazanım teknolojileri geliştirilmiş ve PAS günümüzde değerli bir hammadde olmuştur. Ancak, laktoz ve PAS proteini geri kazanım prosesinde delaktoz adı verilen atık akımı oluşmaktadır ve delaktoz, PAS'a göre daha yüksek kirliliğe sahiptir. Delaktozun deşarjı doğal ekosistemlerde ötrofikasyona neden olarak alıcı su kaynağının kullanılamaz hale gelmesine neden olmaktadır. Bu nedenle delaktozun yeniden kazanım prosesleri ile değerlendirilmesi ya da uygun bir atıksu arıtma sistemi ile arıtılması gereklidir. Anaerobik parçalanma prosesi yüksek organik kirliliğe sahip atıksu ve atıkların arıtılması için en uygun prostestir ve aynı zamanda bir yenilenebilir biyoenerji kaynağı olan metan üretimini sağlamaktadır. Bu kapsamda anaerobik parçalanma prosesi sürdürülebilir bir proses olma özelliği taşımaktadır.

Bu tez çalışmasının amacı, süt endüstrisi kaynaklı atıksu akımı olan delaktozun s-CSTR ve AnMBR olmak üzere iki farklı reaktör konfigürasyonunda mezofilik koşullarda (36°C) anaerobik olarak arıtılması ve metan üretim potansiyelinin karşılaştırılmasıdır. Her iki reaktör konfigürasyonunda, farklı organik yükleme hızlarında, proses çalışma koşullarının, delaktoz arıtma ve metan üretim performansının incelenmesi hedeflenmiştir. Bu kapsamda, öncelikle Tekirdağ'da bulunan MAYBİ fabrikasından delaktoz temin edilmiş ve detaylı karakterizasyon (TKM, UKM, TKN, tKOİ, çKOİ, TP, ALK, pH, ekstrakte olabilen madde ve yağ (lipid), protein, şeker, metal iyonları ile katyonlar (Ca, K, Mg, P, Na, Si, Fe, Al, Cu, Cr, Zn, As, Ag, Cd, Co, Ni, Sn, Hg, Pb ve Mn)) analizleri yapılmıştır. Karakterizasyon analiz sonuçlarına göre delaktoz yüksek tKOİ değerine sahip ve Ca, Na, Mg ile K elementlerini içerdiğinden mineral madde miktarının da yüksek olduğu tespit edilmiştir. Delaktozun yüksek düzeyde mineral içermesinin sebebi peynir üretimi sırasında yüksek miktarda tuz kullanılmasıdır. Bu tez çalışmasında kullanılan delaktoz, peynir üretiminden sonra lor peyniri üretimi aşamasında oluşan PAS'tan kaynaklanmaktadır. Bu nedenle de tuz içeriği yüksek ve protein içeriği düşüktür. Delaktozun yapısı, peynir yapımında kullanılan süt, üretilecek peynir çeşidi, laktoz ayırma proses verimliliği gibi birçok değişkene bağlı olduğundan literatürde delaktoz karakterizasyonuna ait çok farklı sonuçlar bulunmaktadır.

5 litre aktif hacme sahip anaerobik reaktöre delaktoz beslemesi manuel yapılarak reaktör yarı sürekli tam karışimli reaktör (s-CSTR) modunda çalıştırılmıştır. Reaktör içerisinde sabit hacim sağlamak amacıyla beslenen atıksu hacmi kadar reaktör sıvısı sistemden alınmıştır. Reaktörden hiç çamur atılmadığından çamur yaşı (SRT) sonsuz kabul edilmiştir. s-CSTR 2, 3, 4 ve 5 gKOİ/L olmak üzere dört farklı giriş KOİ konsantrasyonunda çalıştırılmış ve giriş KOİ konsantrasyonunun sistem performansı üzerine etkileri incelenmiştir. s-CSTR sistemi işletimi süresince arıtılmış atıksu KOİ

konsantrasyonu lineer bir artış göstermiştir. 2 g/L, 3 g/L, 4 g/L ve 5 g/L KOİ konsantrasyonlarında beslenen anaerobik reaktörde ortalama KOİ giderim verimleri sırasıyla %91,1; %90,9; %89,3 ve %87,6 olarak hesaplanmıştır. Arıtılmış atıksu KOİ konsantrasyonunun artması direkt KOİ giderim verimi ile ilişkili olduğu için artan giriş KOİ yükü ile KOİ giderim veriminde azalma gözlenmiştir. En yüksek metan üretim verimi 3 g/L KOİ konsantrasyonunda 119,3 mL CH₄/gKOİ_{giderilen} olarak elde edilmiştir. s-CSTR sisteminde elde edilen en yüksek metan üretim verimi teorik metan potansiyelinin yalnızca %31'ini karşılamaktadır. Metan üretim verimi düşük iken, KOİ gideriminin yüksek olması organik içeriğin mikroorganizmanın büyüme, çoğalma gibi metabolik faaliyetlerinde kullanıldığını göstermektedir. Organik içeriğin metan fermantasyonu yolağında kullanılmamasının sebebinin ortama verilen besin maddesi miktarının az olması ile ilişkili olabileceği düşünülmektedir. 5 g/L KOİ konsantrasyonu ile besleme koşulunda metan üretim veriminde %50'ye yakın düşme gözlenmiştir ve bu düşüşün sebebinin potasyum iyonu inhibisyonu ile ilişkili olduğu belirlenmiştir. Sistemde ayrıca sodyum, amonyum ve klor birikimi gözlenmiş, sodyum dışında amonyum ve klor miktarlarının inhibisyona sebebiyet verecek seviyede olmadığı tespit edilmiştir. s-CSTR sistemi işleme alındığında 2000 mgCaCO₃/L olarak ölçülen alkalite, işletim sonunda 10000 mgCaCO₃/L'nin üzerini çıkmıştır. Delaktozun yüksek alkalite içeriği, fermantasyon ortamının da alkalitesini arttırmıştır. Buna karşılık, UYA konsantrasyonu işletim süresince oldukça düşük seyretmiş, UYA/ALK oranı ise tüm çalışma koşulları için 0,1'in altında hesaplanmıştır. s-CSTR olarak çalıştırılan anaerobik reaktörde, ham delaktoz beslenmesi sistemde inorganik iyonların birikmesine sebep olmuş ve inhibisyon etkisiyle KOİ giderim verimi düşmüştür. 5 g/L KOİ konsantrasyonunda potasyum miktarı inhibisyon sınırını geçerek proses başarısızlığına neden olmuştur. Bu yüzden sistemin sürekli olarak çalıştırılmasının performans verimini arttıracığı sonucuna ulaşılmıştır.

Yarı sürekli anaerobik reaktör sisteminde delaktoz kaynaklı inhibisyon nedeniyle proses başarısızlığı, AnMBR sisteminin kullanımının araştırılmasını gündeme getirmiştir. Atıksu sisteme peristaltik pompa ile sürekli olarak beslenmiş, çıkış hattı peristaltik pompasına ise 0,02 µm gözenek çapına sahip PVDF hollow fiber membran bağlanarak sistem sürekli modda çalıştırılmıştır. AnMBR 1,6, 3,4, 4,3 ve 6,8 kg/m³gün olmak üzere dört farklı OLR'de çalıştırılmış, her OLR koşulu için sabit proses parametreleri (Hidrolik alıkonma süresi – HRT: 3 gün, Akı: 5 LMH ve Çamur yaşı-SRT: ∞) sağlanarak OLR değişiminin KOİ giderme verimi, metan üretim verimi ve membran tıkanma üzerine etkileri incelenmiştir. Yüksek KOİ konsantrasyonu (235±3,4 g/L) nedeniyle delaktoz şebeke suyu ile seyreltilmiş ve 1,6, 3,4, 4,3 ve 6,8 kg/m³gün OLR için AnMBR sistemi giriş delaktoz KOİ konsantrasyonu sırasıyla 4837±671, 10.258±832, 12.914±1029 ve 20.474±1123 mg/L olacak şekilde beslenmiştir. AnMBR sisteminin işletiminde tüm OLR'lerde %97,3 - %99,6 aralığında KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Ortalama KOİ giderim verimleri 1,6; 3,4; 4,3 ve 6,8 kg/m³gün OLR'ler için sırasıyla %98,8; 98,9; 99,0 ve 99,3 olarak bulunmuştur. Arıtılmış atıksu KOİ değeri artan OLR ile artmasına rağmen, KOİ giderim verimi de artmıştır. En yüksek metan üretim verimi 4,3 kg/m³gün OLR'de 305,2 mLCH₄/gKOİ_{giderilen} elde edilirken, en düşük metan üretim verimi 3,4 kg/m³gün OLR'de 174,9 mLCH₄/gKOİ_{giderilen} olarak bulunmuştur. 4,3 kg/m³gün OLR'de elde

edilen metan üretim verimi teorik metan üretim potansiyelinin %79'una denk gelmektedir.

Çizelge 5.1'de farklı OLR'lerde işletilen AnMBR ve farklı KOİ konsantrasyonlarında işletilen s-CSTR sistemlerinin delaktöz arıtma ve metan üretim verimlerinin karşılaştırılması verilmiştir. Çizelge 5.1'den de görüleceği üzere sürekli besleme yapılan AnMBR sistemi, yarı sürekli çalıştırılan CSTR sisteminden yüksek performans sergilemiştir. AnMBR sistemi, s-CSTR sisteminden daha yüksek KOİ konsantrasyonlarında işletilmiş ve sürekli mod sistemde inhibisyon oluşmasını engellemiştir. AnMBR sisteminde delaktöz pH'ı NaOH ile 7,0-7,2 aralığında ayarlanarak ve alkalite (2 g/L NaHCO₃) ilave edilerek sistem tüm OLR koşullarında kararlı olarak çalıştırılmıştır. Bu sayede UYA/ALK oranı ortalama 0,05 mgHAc/mgCaCO₃ olarak elde edilmiş ve UYA birikmesinin yol açacağı pH düşüşünün önüne geçilmiştir.

Çizelge 5.1. Farklı OLR'lerde işletilen AnMBR ve farklı KOİ konsantrasyonlarında işletilen s-CSTR sistemlerinin delaktöz arıtma ve metan üretim verimlerinin karşılaştırılması

Parametre	AnMBR - OLR (kg/m ³ gün)			
	1,61±0,22	3,42±0,28	4,30± 0,34	6,82±0,37
KOİ Giderim Verimi (%)	98,8	98,9	99	99,3
Metan Üretim Verimi (mL/gKOİ)	299,4	174,9	305,2	258,8
Parametre	s-CSTR Besleme KOİ Konsantrasyonu (g/L)			
	2	3	4	5
çKOİ Giderim Verimi (%)	91,1	90,9	89,3	87,6
Metan Üretim Verimi (mL/gKOİ)	86,6	119,3	89,0	58,1

AnMBR sisteminde OLR'nin membran tıkanması üzerine etkisinin incelemesi amacıyla SMP ve EPS, CST, SRF ve partikül boyutu dağılımı analizleri yapılmıştır. EPS'in protein fraksiyonu artan OLR ile azalma eğilimi gösterirken, karbonhidrat fraksiyonu OLR'nin 1,6 kg/m³gün'den 3,4 kg/m³gün'e yükseltilmesiyle artmış ve daha sonra artan OLR ile azalma eğilimi göstermiştir. Membran yüzeyinde jel bir doku oluşturarak kek tabakası oluşumuna neden olan SMPc, 1,6 kg/m³gün OLR'de ortalama 8,8 mg/L iken, her OLR'de artarak 6,8 kg/m³gün OLR'de 37,2 mg/L değerine ulaşmıştır. SMPp karbonhidrat fraksiyonundan farklı bir trend göstererek, 1,6 kg/m³gün OLR'den 3,4 kg/m³gün OLR'ye geçince azalmış, daha sonra OLR artışı ile artmıştır. 1,6 ve 3,4 kg/m³gün OLR koşullarında işletim süresince membran sadece 1 kere kimyasal ile yıkanırken, 4,3 ve 6,8 kg/m³gün OLR koşullarında daha fazla tıkanarak 2 kere kimyasal yıkama yapılmıştır. 3,4 ve 6,8 kg/m³gün OLR koşullarında artan SMP konsantrasyonunun daha fazla tıkanmaya sebebiyet verdiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca artan OLR ile CST ve normalize CST değerleri de artmıştır. Bu durum anaerobik ortamın daha zor filtre edilebilir hale geldiğini ve dolayısıyla daha sık membran tıkanması gerçekleşebileceği anlamına gelmektedir. SRF ise, OLR artışı ile artan bir eğilim göstermiştir. SRF değerinin artması daha sıkı ve daha düşük gözenekli kek tabakası

oluşumu anlamına gelmektedir. Bu da kek tabakası üzerinde direncin artması ve sıvı geçişinin zorlaştığı anlamına gelmektedir. Anaerobik çamurun partikül boyutu analizlerinde, 3,4, 4,3 ve 6,8 kg/m³gün OLR’de ortalama partikül boyutlarının membran gözenek çapından yüksek olduğu tespit edilmiş ve membran tıkanma mekanizmasının kek tabakası oluşumu şeklinde olduğuna karar verilmiştir. En küçük ortalama partikül boyutu dağılımı 4,3 kg/m³gün OLR’de gözlenirken, ortalama partikül boyutunun 3,4 ve 6,8 kg/m³gün OLR’de aynı olduğu tespit edilmiştir. En küçük partikül boyutu dağılımına sahip olan 4,3 kg/m³gün OLR denemesindeki çamurun membran tıkanma potansiyelinin diğer OLR’lere göre daha yüksek olduğu bulunmuştur.

AnMBR sisteminde artan OLR’nin membran üzerine etkisini incelemek amacıyla OLR denemelerinin bitişinde sistemden çıkarılan PVDF membranlara SEM, FTIR ve ağır metal ve katyon analizleri yapılmıştır. 3,4, 4,3 ve 6,8 kg/m³gün OLR’lerde kullanılmış membranların SEM görüntüleri kullanılmamış membran ile karşılaştırıldığında, tüm OLR’lerde membranların yüzeylerinin tamamen kirleticiler ile kaplandığı görülmüştür. SEM görüntülerinde de tüm OLR koşulları için kirlenme mekanizmasının kek tabakası şeklinde olduğu, kek tabakasının yoğun ve gözeneksiz yapıda olduğu sonucuna ulaşılmıştır. FTIR analizlerinde ise; kullanılmış membranlarda, saf PVDF membrana ait FTIR piklerinin kaybolduğu ve membran yüzeylerinin kirleticilerle kaplandığı görülmüştür. Kullanılmış membranlarda yeni oluşan pikler ise membran yüzeylerinde karbonhidrat ve protein yapıda maddelerin biriktiğini göstermiştir. Membran yüzeyinde biriken inorganik kirleticileri tanımlamak için ağır metal ve katyon analizleri yapılmıştır. K⁺ ve Ca⁺ iyonlarının inorganik yapıyı oluşturan temel elementler olduğu bulunmuştur.

Literatürde, farklı reaktör konfigürasyonlarının (s-CSTR ve AnMBR) delaktozun anaerobik olarak arıtılabilirliği ve metan üretim verimi üzerine etkisinin araştırıldığı ve artan OLR’nin membran tıkanma mekanizması üzerine etkilerinin incelendiği herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Bu tez çalışması tüm kapsamı ile özgün nitelik taşımaktadır. Bu çalışmanın çıktıları ile anaerobik parçalanma için inhibisyon niteliği taşıyan delaktozun anaerobik arıtılabilirliği ve enerji üretiminde yüksek performanslı çözüm önerisi sunan AnMBR teknolojisinin tüm detaylarının literatüre katkı sağlayacağı ve gelecek çalışmalar için bir referans olma özelliği taşıyacağı düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Adebayo, A., Jekayinfa, S. ve Linke, B. 2015. Effects of Organic Loading Rate on Biogas Yield in a Continuously Stirred Tank Reactor Experiment at Mesophilic Temperature. *British Journal of Applied Science and Technology* 11: 1–9.
- Ahmed, L., Martin-Diana, A.B., Rico, D. ve Barry-Ryan, C. 2012a. Quality and Nutritional Status of Fresh-Cut Tomato as Affected by Spraying of Delactosed Whey Permeate Compared to Industrial Washing Treatment. *Food and Bioprocess Technology* 5 (8): 3103–3114.
- Ahmed, L., Martin-Diana, A.B., Rico, D. ve Barry-Ryan, C. 2012b. The impact of delactosed whey permeate treatment on shelf-life and antioxidant contents of strawberries. *International Journal of Food Science and Technology* 47 (7): 1430–1438.
- Ahmed, L., Martin-Diana, A.B., Rico, D. ve Barry-Ryan, C. 2013a. Effect of delactosed whey permeate treatment on physico-chemical, sensorial, nutritional and microbial properties of whole tomatoes during postharvest storage. *LWT - Food Science and Technology* 51 (1): 367–374.
- Ahmed, L., Patras, A., Martin-Diana, A.B., Rico, D. ve Barry-Ryan, C. 2013b. The effect of delactosed whey permeate on phytochemical content of canned tomatoes. *Food Chemistry* 134 (4): 2249–2256.
- Al-Malack, M.H. ve Aldana, G.R. 2016. Performance of anaerobic immersed membrane bioreactor (AnIMBR) treating synthetic dairy wastewater. *Desalination and Water Treatment* 57 (47): 22200–22211.
- Andrade, L.H. de, Mendes, F.D. dos S., Espindola, J.C. ve Amaral, M.C.S. 2014. Internal versus external submerged membrane bioreactor configurations for dairy wastewater treatment. *Desalination and Water Treatment* 52 (16–18): 2920–2932.
- Angelidaki, I. ve Ahring, B.K. 1993. Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: the effect of ammonia. *Applied Microbiology and Biotechnology* 38 (4): 560–564.
- APHA/AWWA/WEF. 2005. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, Washington, DC, .
- Appels, L., Baeyens, J., Degreè, J. ve Dewil, R. 2008. Principles and Potential of the Anaerobic Digestion of Waste-Activated Sludge. *Progress in Energy and Combustion Science* 34: 755–781.
- Aquino, S.F., Hu, A.Y., Akram, A. ve Stuckey, D.C. 2006. Characterization of dissolved compounds in submerged anaerobic membrane bioreactors (SAMBRs). *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 81 (12): 1894–1904.
- Archer, D.B. ve Harris, J.E. 1986. Methanogenic bacteria and methane production in various habitats. *Society for Applied Bacteriology symposium series* 13: 185–223.
- Aslanzadeh, S. 2014. Pre-treatment of cellulosic waste and high rate biogas production. 62ps.
- Bachmann, R.T., Becerra, M., Cerdn, E., Gonzalez-Siso, I., Hernandez, J.E. ve Johnson, A.C. 2008. *Biogas production from cheese whey: past, present and future*. Vol. 661.

- Bae, T.-H., Kim, I.-C. ve Tak, T.M. 2006. Preparation and characterization of fouling-resistant TiO₂ self-assembled nanocomposite membranes. *Journal of Membrane Science* 275: 1–5.
- Baek, S.H., Pagilla, K.R. ve Kim, H.-J. 2010. Lab-scale study of an anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) for dilute municipal wastewater treatment. *Biotechnology and Bioengineering* 15 (4): 704–708.
- Baêta, B.E.L., Ramos, R.L., Lima, D.R.S. ve Aquino, S.F. 2012. Use of submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBR) containing powdered activated carbon (PAC) for the treatment of textile effluents. *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research* 65 (9): 1540–1547.
- Bai, H., Wang, X., Zhou, Y. ve Zhang, L. 2012. Preparation and characterization of poly(vinylidene fluoride) composite membranes blended with nano-crystalline cellulose. *Progress in Natural Science: Materials International* 22 (3): 250–257.
- Barford, J.P., Cail, R.G., Callander, I.J. ve Floyd, E.J. 1986. Anaerobic digestion of high-strength cheese whey utilizing semicontinuous digesters and chemical flocculant addition. *Biotechnology and Bioengineering* 28 (11): 1601–1607.
- Bashir, B.H. ve Matin, A. 2004. Sodium Toxicity control by the use of Magnesium in an Anaerobic Reactor. *J. Appl. Sci. Environ. Mgt.* 8 ((1)): 17–21.
- Beaubien, A., Bâty, M., Jeannot, F., Francoeur, E. ve Manem, J. 1996. Design and operation of anaerobic membrane bioreactors: development of a filtration testing strategy. *Journal of Membrane Science* 109 (2): 173–184.
- Blonskaja, V. ve Vaalu, T. 2006. Investigation of different schemes for anaerobic treatment of food industry wastes in Estonia. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem* 55: 14–28.
- Borja, R. 2011. Biogas Production. In: *Comprehensive Biotechnology*, Vol. 1, 785–798. Elsevier B.V.
- Bridoux, G., Dhulster, P. ve Manem, J. 1994. Grease Analysis on municipal waste water treatment plants. *Technical Science Methods* 5: 257–262.
- Bund, R.K. ve Hartel, R.W. 2010. Effect of protein on sorption characteristics of delactosed permeate. *Journal of Food Engineering* 96 (3): 388–393.
- Bund, R.K. ve Hartel, R.W. 2013. Blends of delactosed permeate and pro-cream in ice cream: Effects on physical, textural and sensory attributes. *International Dairy Journal* 31 (2): 132–138.
- Burrington, K., Schoenfuss, T.C. ve Patel, S. 2014. Coproducts of Milk and Whey Processing. : 12.
- Buswell, A.M. ve Sollo, F.W. 1948. The Mechanism of the Methane Fermentation. *Journal of the American Chemical Society* 70 (5): 1778–1780.
- Bylund, G. 1995. *Dairy processing handbook*. In Teknotext AB (ed.) Tetra Pak Processing Systems AB, .
- Carvalho, F., Prazeres, A.R. ve Rivas, J. 2013. Cheese whey wastewater: Characterization and treatment. *Science of the Total Environment* 445–446: 385–396.

- Casu, S., Crispino, N.A., Farina, R., Mattioli, D., Ferraris, M. ve Spagni, A. 2012. Wastewater treatment in a submerged anaerobic membrane bioreactor. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* 47 (2): 204–209.
- Chandan, R.C. 1997. *Dairy-Based Ingredients*. Eagan Press, .
- Chang, I.S. ve Kim, S.N. 2005. Wastewater treatment using membrane filtration - Effect of biosolids concentration on cake resistance. *Process Biochemistry* 40 (3–4): 1307–1314.
- Charalambous, P., Shin, J., Shin, S.G. ve Vyrides, I. 2020. Anaerobic digestion of industrial dairy wastewater and cheese whey: Performance of internal circulation bioreactor and laboratory batch test at pH 5-6. *Renewable Energy* 147: 1–10.
- Chen, Y. ve Cheng, J.J. 2007. Effect of Potassium Inhibition on the Thermophilic Anaerobic Digestion of Swine Waste. *Water Environment Research* 79 (6): 667–674.
- Chen, Y., Cheng, J.J. ve Creamer, K.S. 2008. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology* 99 (10): 4044–4064.
- Cheng, H., Li, Y., Guo, G., Zhang, T., Qin, Y., Hao, T. ve Li, Y.Y. 2020. Advanced methanogenic performance and fouling mechanism investigation of a high-solid anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) for the co-digestion of food waste and sewage sludge. *Water Research* 187: 116436.
- Choo, K.-H., Kang, I.-J., Yoon, S.-H., Park, H., Kim, J.-H., Adiya, S. ve Lee, C.-H. 2000. Approaches to membrane fouling control in anaerobic membrane bioreactors. *Water Science and Technology* 41 (10–11): 363–371.
- Chu, L., Yang, F.-L. ve Zhang, X.-W. 2005. Anaerobic treatment of domestic wastewater in a membrane-coupled expanded granular sludge bed (EGSB) reactor under moderate to low temperature. *Process Biochemistry* 40: 1063–1070.
- Cioabla, A.E., Ionel, I., Dumitrel, G.A. ve Popescu, F. 2012. Comparative study on factors affecting anaerobic digestion of agricultural vegetal residues. *Biotechnology for Biofuels* 5: 39.
- Dereli, R.K., Loverdou, L., van der Zee, F.P. ve van Lier, J.B. 2015. A systematic study on the effect of substrate acidification degree and acidogenic biomass on sludge filterability. *Water Research* 82: 94–103.
- Dereli, R.K., Wang, X., van der Zee, F.P. ve van Lier, J.B. 2018. Biological performance and sludge filterability of anaerobic membrane bioreactors under nitrogen limited and supplied conditions. *Water Research* 137: 164–172.
- Dereli, R.K., van der Zee, F.P., Ozturk, I. ve van Lier, J.B. 2019. Treatment of cheese whey by a cross-flow anaerobic membrane bioreactor: Biological and filtration performance. *Environmental Research* 168: 109–117.
- Dereli, R.K., Grelot, A., Heffernan, B., van der Zee, F.P. ve van Lier, J.B. 2014. Implications of changes in solids retention time on long term evolution of sludge filterability in anaerobic membrane bioreactors treating high strength industrial wastewater. *Water Research* 59: 11–22.

- DuBois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Rebers, P.A. ve Smith, F. 1956. Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. *Analytical Chemistry* 28 (3): 350–356.
- Durham, R.J. 2009. *Modern approaches to lactose production*. Woodhead Publishing Limited, .
- Ebrahimi, A., Najafpour, G.D., Mohammadi, M. ve Hashemiyeh, B. 2010. BIOLOGICAL TREATMENT OF WHEY IN AN UASFF BIOREACTOR FOLLOWING A THREE-STAGE RBC. 16 (2): 175–182.
- El-Mamouni, R., Guiot, S.R., Mercier, P., Safi, B. ve Samson, R. 1995. Liming impact on granules activity of the multiplate anaerobic reactor (MPAR) treating whey permeate. *Bioprocess Engineering* 12 (1–2): 47–53.
- Emerson, K., Russo, R.C., Lund, R.E. ve Thurston, R. V. 1975. Aqueous Ammonia Equilibrium Calculations: Effect of pH and Temperature. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada* 32 (12): 2379–2383.
- Endo, Y. ve Alonso, M. 2001. Physical Meaning of Specific Cake Resistance and Effects of Cake Properties in Compressible Cake Filtration. *Filtration & Separation* 38 (7): 42–46.
- Ergüder, T.H., Tezel, U., Güven, E. ve Demirer, G.N. 2001. Anaerobic biotransformation and methane generation potential of cheese whey in batch and UASB reactors. *Waste management (New York, N.Y.)* 21 (7): 643–650.
- Erkan, H.S., Gunalp, G. ve Engin, G.O. 2018. Application of submerged membrane bioreactor technology for the treatment of high strength dairy wastewater. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 35 (1): 91–100.
- Fagbohunge, M.O., Onyeri, C.A. ve Semple, K.T. 2019. Co-fermentation of whey permeates and cattle slurry using a partitioned up-flow anaerobic digestion tank. *Energy* 185: 567–572.
- FAO. 2019. *FAO Statistics, Food and Agriculture Organization of the United Nations*. Downloaded from <http://www.fao.org/faostat/en/> on 4 Şubat 2020.
- Ferchichi, M., Crabbe, E., Gil, G.H., Hintz, W. ve Almadidy, A. 2005. Influence of initial pH on hydrogen production from cheese whey. *Journal of Biotechnology* 120 (4): 402–409.
- Fox, P.F., Guinee, T.P., Cogan, T.M., McSweeney, P.L.H., Fox, P.F., Guinee, T.P., Cogan, T.M. ve McSweeney, P.L.H. 2017. *Fundamentals of Cheese Science*. .
- Gannoun, H., Khelifi, E., Bouallagui, H., Touhami, Y. ve Hamdi, M. 2008. Ecological clarification of cheese whey prior to anaerobic digestion in upflow anaerobic filter. *Bioresource Technology* 99 (14): 6105–6111.
- Gao, W.J., Lin, H., Leung, K. ve Liao, B.. 2010. Influence of elevated pH shocks on the performance of a submerged anaerobic membrane bioreactor. *Process Biochemistry* 45 (8): 1279–1287.
- Ghaly, A.. 1996. A comparative study of anaerobic digestion of acid cheese whey and dairy manure in a two-stage reactor. *Bioresource Technology* 58 (1): 61–72.
- Gkotsis, P.K. ve Zouboulis, A.I. 2019. Biomass characteristics and their effect on

- membrane bioreactor fouling. *Molecules* 24 (16).
- González Siso, M.I. 1996. The biotechnological utilization of cheese whey: A review. *Bioresource Technology* 57 (1): 1–11.
- Gould, M.C. 2015. Bioenergy and Anaerobic Digestion. In: *Bioenergy*, 297–317. Anju Dahiya.
- Grady, Jr., C.P.L., Daigger, G.T. ve Lim, H.C. 1999. *Biological Wastewater Treatment*. Marcel Dekker Inc., New York, .
- Güven, G. 2004. Peyniraltı atıksuyunun elektrokimyasal olarak arıtılması.Hacettepe Üniversitesi, 145ps.
- Haandel, A.C. van ve Lettinga, G. 1994. *Anaerobic sewage treatment: a practical guide for regions with a hot climate*. John Wiley & Sons, Chichester, UK, .
- Hai, F.I., Yamamoto, K. ve Lee, C.-H. 2013. Membrane Biological Reactors: Theory, Modeling, Design, Management and Applications to Wastewater Reuse. .
- Hai, F.I., Yamamoto, K. ve Lee, C.-H. 2014. *Membrane Biological Reactors*. IWA Publishing, London, .
- Harada, H., Momonoi, K., Yamazaki, S. ve Takizawa, S. 1994. Application of anaerobic-uf membrane reactor for treatment of a wastewater containing high strength particulate organics. *Water Science and Technology* 30 (12): 307–319.
- Harikishan, S. 2008. *Anaerobic Biotechnology for Bioenergy Production: Principles and Applications*. John Wiley & Sons, .
- He, Y., Xu, P., Li, C. ve Zhang, B. 2005. High-concentration food wastewater treatment by an anaerobic membrane bioreactor. *Water research* 39 (17): 4110–4118.
- Hickey, R.F., Vanderwielen, J. ve Switzenbaum, M.S. 1987. The effects of organic toxicants on methane production and hydrogen gas levels during the anaerobic digestion of waste activated sludge. *Water Research* 21 (11): 1417–1427.
- Hobman, P.G. 1984. Review of Processes and Products for Utilization of Lactose in Deproteinated Milk Serum. *Journal of Dairy Science* 67 (11): 2630–2653.
- Huang, Z., Ong, S.L. ve Ng, H.Y. 2008. Feasibility of submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBR) for treatment of low-strength wastewater. *Water Science and Technology* 58 (10): 1925–1931.
- Huang, Z., Ong, S.L. ve Ng, H.Y. 2011. Submerged anaerobic membrane bioreactor for low-strength wastewater treatment: effect of HRT and SRT on treatment performance and membrane fouling. *Water research* 45 (2): 705–713.
- I. Angelidaki et al. 2017. *Inhibiting factors in the anaerobic digestion process for biogas production*. .
- Imer-Koseoglu, D.Y., Karagunduz, A. ve Keskinler, B. 2011. Fouling characteristics of microfiltration membranes during the filtration of jet loop membrane bioreactor (JLMBR) activated sludge. *Desalination and Water Treatment* 26 (1–3): 124–130.
- Iorhemen, O.T., Hamza, R.A. ve Tay, J.H. 2016. Membrane bioreactor (Mbr) technology for wastewater treatment and reclamation: Membrane fouling. *Membranes* 6 (2): 13–16.

- Janczukowicz, W., Zieliński, M. ve Debowski, M. 2008. Biodegradability evaluation of dairy effluents originated in selected sections of dairy production. *Bioresource Technology* 99 (10): 4199–4205.
- Jarrell, K.F., Saulnier, M. ve Ley, A. 1987. Inhibition of methanogenesis in pure cultures by ammonia, fatty acids, and heavy metals, and protection against heavy metal toxicity by sewage sludge. *Canadian journal of microbiology* 33 (6): 551–554.
- Jeison, D., van Betuw, W. ve van Lier, J.B. 2008. Feasibility of Anaerobic Membrane Bioreactors for the Treatment of Wastewaters with Particulate Organic Matter. *Separation Science and Technology* 43 (13): 3417–3431.
- Jeison, D., Telkamp, P. ve van Lier, J.B. 2009. Thermophilic sidestream anaerobic membrane bioreactors: the shear rate dilemma. *Water environment research : a research publication of the Water Environment Federation* 81 (11): 2372–2380.
- Jeong, E., Kim, H.W., Nam, J.Y., Ahn, Y.T. ve Shin, H.S. 2010. Effects of the hydraulic retention time on the fouling characteristics of an anaerobic membrane bioreactor for treating acidified wastewater. *Desalination and Water Treatment* 18 (1–3): 251–256.
- Jo, Y., Kim, J. ve Lee, C. 2016. Continuous treatment of dairy effluent in a downflow anaerobic filter packed with slag grains: Reactor performance and kinetics. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 68: 147–152.
- Judd, S. 2011. *The MBR Book Principles and Applications of Membrane Bioreactors for Water and Wastewater Treatment*. Elsevier Ltd, .
- Kayhanian, M. 1999. Ammonia inhibition in high-solids biogasification: An overview and practical solutions. *Environmental Technology (United Kingdom)* 20 (4): 355–365.
- Kim, J.-O. ve Jung, J.-T. 2007. Performance of membrane-coupled organic acid fermentor for the resources recovery from municipal sewage sludge. *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research* 55 (10): 245–252.
- Kim, J., Lee, C.-H. ve Choo, K.-H. 2007. Control of struvite precipitation by selective removal of NH_4^+ with dialyzer/zeolite in an anaerobic membrane bioreactor. *Applied microbiology and biotechnology* 75 (1): 187–193.
- Kim, J., Kim, K., Ye, H., Lee, E., Shin, C., McCarty, P.L. ve Bae, J. 2011. Anaerobic fluidized bed membrane bioreactor for wastewater treatment. *Environmental science & technology* 45 (2): 576–581.
- Korenega, T., Tkahasi, T., Meriwake, T. ve Sanuki, S. 1990. Water quality monitoring system using a flow-through sensing device, Instrumentation, control and automation of water and wastewater treatment and transport system. In: Briggs, R. (ed.), *Advances in water pollution control*, 625–631. Pergamon Press, London.
- Kosikowski, F. V. 1979. Whey Utilization and Whey Products. *Journal of Dairy Science* 62 (7): 1149–1160.
- Kovács, E., Wirth, R., Maróti, G., Bagi, Z., Nagy, K., Minárovits, J., Rákhely, G. ve Kovács, K.L. 2015. Augmented biogas production from protein-rich substrates and associated metagenomic changes. *Bioresource Technology* 178: 254–261.

- Kugelman, I.J. ve McCarty, P.L. 1964. Cation toxicity and stimulation in anaerobic waste treatment. *J. Water Pollut. Control Fed.* 37: 97–116.
- Kugelman, I.J.A.Y. ve Chin, K.K. 1971. Toxicity, Synergism, and Antagonism in Anaerobic Waste Treatment Processes. *In: Anaerobic Biological Treatment Processes*, Vol. 105, 5–55. AMERICAN CHEMICAL SOCIETY.
- Le-Clech, P., Chen, V. ve Fane, T. 2006. Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. *Journal of Membrane Science* 284 (1–2): 17–53.
- Lee, D., Noike, T. ve Cha, G.-C. 2008. Behavior of extracellular polymers and biofouling during hydrogen fermentation with a membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science - J MEMBRANE SCI* 322: 13–18.
- Lee, S.M., Jung, J.Y. ve Chung, Y.C. 2001. Novel method for enhancing permeate flux of submerged membrane system in two-phase anaerobic reactor. *Water research* 35 (2): 471–477.
- Levin, M.A., Burrington, K.J. ve Hartel, R.W. 2016. Whey protein phospholipid concentrate and delactosed permeate: Applications in caramel, ice cream, and cake. *Journal of Dairy Science* 99 (9): 6948–6960.
- Liang, B., Bund, R.K. ve Hartel, R.W. 2009. Effect of composition on moisture sorption of delactosed permeate. *International Dairy Journal* 19 (10): 630–636.
- Liao, B.-Q., Kraemer, J.T. ve Bagley, D.M. 2006. Anaerobic Membrane Bioreactors: Applications and Research Directions. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 36 (6): 489–530.
- Lin, H., Chen, J., Wang, F., Ding, L. ve Huachang, H. 2011a. Feasibility evaluation of submerged anaerobic membrane bioreactor for municipal secondary wastewater treatment. *Desalination* 280: 120–126.
- Lin, H., Peng, W., Zhang, M., Chen, J., Hong, H. ve Zhang, Y. 2013. A review on anaerobic membrane bioreactors: Applications, membrane fouling and future perspectives. *DES* 314: 169–188.
- Lin, H., Liao, B.-Q., Chen, J., Gao, W., Wang, L., Wang, F. ve Lu, X. 2011b. New insights into membrane fouling in a submerged anaerobic membrane bioreactor based on characterization of cake sludge and bulk sludge. *Bioresource technology* 102 (3): 2373–2379.
- Lowry, O.H., Rosebrough, N.J., Farr, A.L. ve Randall, R.J. 1951. Protein measurement with the Folin phenol reagent. *The Journal of biological chemistry* 193 (1): 265–275.
- Macwan, S.R., Dabhi, B.K., Parmar, S.C. ve Aparnathi, K.D. 2016. Whey and its Utilization. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences* 5 (8): 134–155.
- Mahendran, B., Ph, D., Lin, H., Ph, D., Liao, B., Ph, D., Liss, S.N. ve Ph, D. 2011. Surface Properties of Biofouled Membranes from a Submerged Anaerobic Membrane Bioreactor after Cleaning. *Journal of Environmental Engineering* (June): 504–513.
- Malaspina, F., Cellamare, C.M., Stante, L. ve Tilche, A. 1996. Anaerobic treatment of cheese whey with a downflow-upflow hybrid reactor. *Bioresource Technology* 55

(2): 131–139.

- Maruyama, T., Katoh, S., Nakajima, M., Nabetani, H., Abbott, T.P., Shono, A. ve Satoh, K. 2001. FT-IR analysis of BSA fouled on ultrafiltration and microfiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 192 (1–2): 201–207.
- Mata-Alvarez, J. 2005. Biomethanization of the Organic Fraction of Municipal Solid Wastes. .
- Mccarty, P.L. 1964. Anaerobic Waste Treatment Fundamentals, part III Toxic Materials and Their Control. *Public Works* 95 (11): 91–94.
- Meng, F., Zhang, H., Yang, F. ve Liu, L. 2007. Characterization of cake layer in submerged membrane bioreactor. *Environmental Science and Technology* 41 (11): 4065–4070.
- Meng, F., Chae, S.-R., Drews, A., Kraume, M., Shin, H.-S. ve Yang, F. 2009. Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): membrane fouling and membrane material. *Water research* 43 (6): 1489–1512.
- Meredith, W.. 1990. Recent innovations in instrumentation for sewage treatment plant monitoring and control, instrumentation, control and automation of water and wastewater treatment and transport system. *In: Briggs, R. (ed.), Advances in water pollution control*, 699–703. Pergamon Press, London.
- Metcalf ve Eddy. 2003. *Wastewater engineering : treatment and reuse*. Fourth edition / revised by George Tchobanoglous, Franklin L. Burton, H. David Stensel. Boston : McGraw-Hill, [2003] ©2003, .
- Miyamoto, M., Nakashimada, Y. ve Uemiya, S. 2015. *Membrane reactors for biogas production and processing*. Elsevier Ltd, .
- Mockaitis, G., Ratusznei, S., Rodrigues, J., Zaiat, M. ve Foresti, E. 2006. Anaerobic whey treatment by a stirred sequencing batch reactor (ASBR): Effects of organic loading and supplemented alkalinity. *Journal of environmental management* 79: 198–206.
- Morris, J.G. 1975. The Physiology of Obligate Anaerobiosis. *In: Rose, A.H. ve Tempest, D.W. (ed.), Vol. 12*, 169–246. Academic Press.
- Nadais, M.H.G.A.G., Capela, M.I.A.P.F., Arroja, L.M.G.A. ve Hung, Y. 2010. Environmental Bioengineering. 1. *In: L. K. Wang et al. (ed.), Environmental Bioengineering*, Vol. 11, 555–627. Springer Science.
- Paçal, M., Semerci, N. ve Çallı, B. 2019. Treatment of synthetic wastewater and cheese whey by the anaerobic dynamic membrane bioreactor. *Environmental Science and Pollution Research* 26 (32): 32942–32956.
- Patel, C. ve Madamwar, D. 1997. Biomethanation of salty cheese whey using an anaerobic, rotating biological contact reactor. *Journal of Fermentation and Bioengineering* 83 (5): 502–504.
- Patel, P., Desai, M. ve Madamwar, D. 1995. Biomethanation of cheese whey using anaerobic upflow fixed film reactor. *Journal of Fermentation and Bioengineering* 79 (4): 398–399.
- Pavlostathis, S.G. ve Giraldo-Gomez, E. 1991. Kinetics of Anaerobic Treatment. *Water Science and Technology* 24 (8): 35–59.

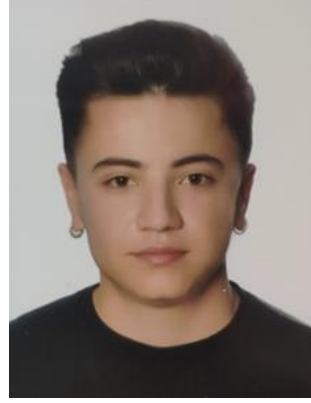
- Pollice, A., Giordano, C., Laera, G., Saturno, D. ve Mininni, G. 2007. Physical characteristics of the sludge in a complete retention membrane bioreactor. *Water research* 41 (8): 1832–1840.
- Pontoni, L., Papirio, S., D'Alessandro, G., Caniani, D., Gori, R., Mannina, G., Capodici, M., Nicosia, S., Fabbricino, M., Pirozzi, F. ve Esposito, G. 2018. Dewaterability of CAS and MBR Sludge: Effect of Biological Stability and EPS Composition. *Journal of Environmental Engineering* 144 (1): 04017088.
- Prazeres, A.R., Carvalho, F. ve Rivas, J. 2012. Cheese whey management: A review. *Journal of Environmental Management* 110: 48–68.
- Rajagopal, R., Massé, D.I. ve Singh, G. 2013. A critical review on inhibition of anaerobic digestion process by excess ammonia. *Bioresource Technology* 143: 632–641.
- Rajesh Banu, J., Anandan, S., Kaliappan, S. ve Yeom, I.T. 2008. Treatment of dairy wastewater using anaerobic and solar photocatalytic methods. *Solar Energy* 82 (9): 812–819.
- Ramos-Suárez, J.L., Vargas-Avenidaño, C.L., Mata-González, J. ve Camacho-Pérez, Á. 2019. Evaluation of poultry manure and goat cheese whey anaerobic co-digestion. *Spanish Journal of Agricultural Research* 17 (2).
- Rezania, B., Oleszkiewicz, J.A. ve Cicek, N. 2006. Hydrogen-driven denitrification of wastewater in an anaerobic submerged membrane bioreactor: potential for water reuse. *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research* 54 (11–12): 207–214.
- Ribera-Pi, J., Marina Badia-Fabregat, ·, Calderer, · Montse, Polášková, M., Svojitka, J., Rovira, M., Jubany, I., Martínez-Lladó, X. 2020. Anaerobic Membrane Bioreactor (AnMBR) for the Treatment of Cheese Whey for the Potential Recovery of Water and Energy. *Waste and Biomass Valorization* 11 (5): 1821–1835.
- Robles, A., Ruano, M. V, Ribes, J. ve Ferrer, J. 2013. Performance of industrial scale hollow-fibre membranes in a submerged anaerobic MBR (HF-SAnMBR) system at mesophilic and psychrophilic conditions. *Separation and Purification Technology* 104: 290–296.
- Robles, A., Durán, F., Ruano, M. V., Ribes, J. ve Ferrer, J. 2012. Influence of total solids concentration on membrane permeability in a submerged hollow-fibre anaerobic membrane bioreactor. *Water Science and Technology* 66 (2): 377–384.
- Saddoud, A., Hassaïri, I. ve Sayadi, S. 2007. Anaerobic membrane reactor with phase separation for the treatment of cheese whey. *Bioresource Technology* 98 (11): 2102–2108.
- Saddoud, A., Ellouze, M., Dhouib, A. ve Sayadi, S. 2006. A comparative study on the anaerobic membrane bioreactor performance during the treatment of domestic wastewaters of various origins. *Environmental technology* 27 (9): 991–999.
- Salazar-Peláez, M.L., Morgan-Sagastume, J.M. ve Noyola, A. 2011. Influence of hydraulic retention time on UASB post-treatment with UF membranes. *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research* 64 (11): 2299–2305.
- Santos, A. ve Judd, S. 2010. The Commercial Status of Membrane Bioreactors for

- Municipal Wastewater. *Separation Science and Technology* 45 (7): 850–857.
- Schneider, C., Rajmohan, R.S., Zarebska, A., Tsapekos, P. ve Hélix-Nielsen, C. 2019. Treating anaerobic effluents using forward osmosis for combined water purification and biogas production. *Science of the Total Environment* 647: 1021–1030.
- Scholten, J.C.M. ve Stams, A.J.M. 2000. Isolation and Characterization of Acetate-Utilizing Anaerobes from a Freshwater Sediment. *Microbial Ecology* 40: 292–299.
- Sethunga, G.S.M.D.P., Rongwong, W., Wang, R. ve Bae, T.H. 2018. Optimization of hydrophobic modification parameters of microporous polyvinylidene fluoride hollow-fiber membrane for biogas recovery from anaerobic membrane bioreactor effluent. *Journal of Membrane Science* 548: 510–518.
- Shin, J. Du, Xu, C. (Charles), Kim, S.-H., Kim, H., Mahmood, N. ve Kim, M. 2017. Biomass Conversion of Plant Residues. In: Grumezescu, A.M. ve Holban, A.M. (ed.), *Food Bioconversion*, 351–383. Academic Press.
- Smith, S.T., Metzger, L. ve Drake, M.A. 2016. Evaluation of whey, milk, and delactosed permeates as salt substitutes. *Journal of Dairy Science* 99 (11): 8687–8698.
- Speece, R.E. 1985. Environmental Requirements for Anaerobic Digestion of Biomass. In: Böer, K.W. (ed.), *Advances in Solar Energy*, 51–111. Plenum Press, New York.
- Tian, J., Chen, Z., Yang, Y., Liang, H., Nan, J. ve Li, G. 2010. Consecutive chemical cleaning of fouled PVC membrane using NaOH and ethanol during ultrafiltration of river water. *Water research* 44 (1): 59–68.
- Trussell, R.S., Merlo, R.P., Hermanowicz, S.W. ve Jenkins, D. 2007. Influence of mixed liquor properties and aeration intensity on membrane fouling in a submerged membrane bioreactor at high mixed liquor suspended solids concentrations. *Water Research* 41 (5): 947–958.
- Trzcinski, A.P. ve Stuckey, D.C. 2010. Treatment of municipal solid waste leachate using a submerged anaerobic membrane bioreactor at mesophilic and psychrophilic temperatures: analysis of recalcitrants in the permeate using GC-MS. *Water research* 44 (3): 671–680.
- Tucker, G. ve Featherstone, S. 2006. *Dairy Science and Technology*. Taylor & Francis, .
- Vallero, M.V.G., Lettinga, G. ve Lens, P.N.L. 2005. High rate sulfate reduction in a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBaR) at high salinity. *Journal of Membrane Science* 253: 217–232.
- Vyrides, I. ve Stuckey, D.C. 2009. Saline sewage treatment using a submerged anaerobic membrane reactor (SAMBR): effects of activated carbon addition and biogas-sparging time. *Water research* 43 (4): 933–942.
- Wagner, C., Benecke, C., Buchholz, H. ve Beutel, S. 2014. Enhancing bioethanol production from delactosed whey permeate by upstream desalination techniques. *Engineering in Life Sciences* 14 (5): 520–529.
- Wen, C., Huang, X. ve Qian, Y. 1999. Domestic wastewater treatment using an anaerobic bioreactor coupled with membrane filtration. *Process Biochemistry* 35 (3–4): 335–340.
- Wijekoon, K.C., Visvanathan, C. ve Abeynayaka, A. 2011. Effect of organic loading rate

- on VFA production, organic matter removal and microbial activity of a two-stage thermophilic anaerobic membrane bioreactor. *Bioresource technology* 102 (9): 5353–5360.
- Wildenauer, F.X. ve Winter, J. 1985. *Applied Microbiology Biotechnology Anaerobic digestion of high-strength acidic whey in a pH-controlled up-flow fixed film loop reactor*. Vol. 22.
- Wong, K., Xagorarakis, I., Wallace, J., Bickert, W., Srinivasan, S. ve Rose, J.B. 2009. Removal of viruses and indicators by anaerobic membrane bioreactor treating animal waste. *Journal of environmental quality* 38 (4): 1694–1699.
- Wu, J. ve Huang, X. 2009. Effect of mixed liquor properties on fouling propensity in membrane bioreactors. *Journal of Membrane Science* 342 (1–2): 88–96.
- Wu, S.C. ve Lee, C.M. 2011. Correlation between fouling propensity of soluble extracellular polymeric substances and sludge metabolic activity altered by different starvation conditions. *Bioresource technology* 102 (9): 5375–5380.
- Wu, Z., Wang, Z., Zhou, Z., Yu, G. ve Gu, G. 2007. Sludge rheological and physiological characteristics in a pilot-scale submerged membrane bioreactor. *Desalination* 212 (1–3): 152–164.
- Xu, M., Wen, X. ve Li, Y. 2010. Membrane Fouling Control in an Anaerobic Membrane Bioreactor Coupled with Online Ultrasound Equipment for Digestion of Waste Activated Sludge. *Separation Science and Technology - SEPAR SCI TECHNOL* 45: 941–947.
- Yan, J.Q., Lo, K. V ve Liao, P.H. 1989. Anaerobic digestion of cheese whey using up-flow anaerobic sludge blanket reactor. *Biological Wastes* 27 (4): 289–305.
- Yigit, E., Yurtsever, A., Basaran, S.T. ve Sahinkaya, E. 2020. Optimization of arsenic removal from an acid mine drainage in an anaerobic membrane bioreactor. *Environmental Technology and Innovation* 18: 100712.
- Yurtsever, A., Calimlioglu, B. ve Sahinkaya, E. 2017. Impact of SRT on the efficiency and microbial community of sequential anaerobic and aerobic membrane bioreactors for the treatment of textile industry wastewater. *Chemical Engineering Journal* 314: 378–387.
- Zall, R.. 1992. *WHEY AND LACTOSE PROCESSING*. In J.G. Zadow (ed.) Springer Netherlands, .
- Zhang, J., Padmasiri, S.I., Fitch, M., Norddahl, B., Raskin, L. ve Morgenroth, E. 2007. Influence of cleaning frequency and membrane history on fouling in an anaerobic membrane bioreactor. *Desalination* 207 (1): 153–166.
- Zhang, S., Qu, Y., Liu, Y., Yang, F., Zhang, X., Furukawa, K. ve Yamada, Y. 2005. Experimental study of domestic sewage treatment with a metal membrane bioreactor. *Desalination* 177: 83–93.

ÖZGEÇMİŞ

KAYA ÇAKMAK
kycakmak@gmail.com



ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans 2017-2021	Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği ABD, Antalya
Lisans 2010-2014	İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İzmir

MESLEKİ VE İDARİ GÖREVLER

Proje Asistanı 2017-2021	Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği ABD, Antalya
-----------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------

ESERLER

Ulusal / Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler

Çakmak K & Perendeci N.A. (2019) Management and Energy Production Potential of Sewage Sludge in Turkey. “Water-Energy Nexus in Urban Water Systems – Energy Saving and Recovery –” Braunschweig/Germany (Sunum)

Çakmak K & Perendeci N.A. (2018) Energy Consumption of an A2O type Wastewater Treatment Plant in Turkey. “Anaerobic Digestion Technologies as a Solution for Wastewater and Solid Waste Challenges in Developing Countries and Emerging Economies” Shanghai/China (Sunum)