

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**İKİ KADEMELİ ANAEROBİK MEMBRAN
BİYOREAKTÖR İLE ŞARAP ENDÜSTRİSİ KATI
ATIKLARINDAN (CİBRE) BİYOGAZ ÜRETİMİ
(Doktora Tezi)**

**Hazırlayan
Hamdi MURATÇOBANOĞLU**

**Danışman
Prof. Dr. Yalçın Şevki YILDIZ**

**Bu tez Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı
tarafından FDK-2016-6313 kodlu Doktora Tez Projesi ile Desteklenmiştir.**

**Ocak 2017
KAYSERİ**

Sevgili eşim Fatma MURATÇOBANOĞLU ve kızım Zeynep'ime

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Hamdi MURATÇOBANOĞLU

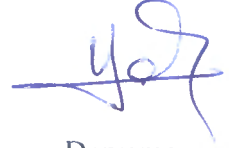
İmza : 

YÖNERGEYE UYGUNLUK

İki Kademeli Anaerobik Membran Biyoreaktör İle Şarap Endüstrisi Katı Atıklarından (Cibre) Biyogaz Üretimi adlı Doktora tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi'ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan

Hamdi MURATÇOBANOĞLU



Danışman

Prof. Dr. Yalçın Şevki YILDIZ



Çevre Mühendisliği ABD Başkanı

Prof. Dr. Yalçın Şevki YILDIZ

KABUL ve ONAY

Prof. Dr. Yalçın Şevki YILDIZ danışmanlığında **Hamdi MURATÇOBANOĞLU** tarafından hazırlanan “**İki Kademeli Anaerobik Membran Biyoreaktör İle Şarap Endüstrisi Katı Atıklarından (Cibre) Biyogaz Üretimi**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında **Doktora** tezi olarak kabul edilmiştir.

24.01/2017

JÜRİ:

Danışman : Prof. Dr. Yalçın Şevki YILDIZ
 Üye : Prof. Dr. Fehiman ÇİNER
 Üye : Doç. Dr. Bilal TUNÇSİPER
 Üye : Doç. Dr. Merve OĞUZ
 Üye : Yrd. Doç. Dr. Ömür GÖKKUŞ

(Handwritten signatures of the jury members)

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 31/01/2017 tarih ve 2017/05-11... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

(Handwritten signature of Prof. Dr. Mehmet AKKURT)
 31/01/2017
 Prof. Dr. Mehmet AKKURT

ÖNSÖZ / TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca farklı bakış açıları ve bilimsel katkılarıyla beni aydınlatan, yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve bu günlere gelmemde en büyük katkı sahibi değerli hocam Prof. Dr. Yalçın Şevki YILDIZ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarımda kullandığım reaktör ve membran modülün temininde harcadıkları zaman ve emeklerinden dolayı Atatürk Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Ergün YILDIZ ve doktora tez sürecimde değerli katkılarıyla beni yönlendiren tez izleme komitesi üyesi değerli hocalarım Doç. Dr. Merve OĞUZ, Doç. Dr. Filiz DADAŞER ÇELİK ve Yrd. Doç. Dr. Ömür GÖKKUŞ'a, ayrıca aynı laboratuvarı paylaştığım, çalışma arkadaşlarım Gülsüm SATIÇ, Mahmut SOYLU, Yasin KÖKTAŞ ve teknisyen Mert YİĞİT'e teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasına FDK-2016-6313 no'lu doktora tez projesi kapsamında maddi destek veren Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (EU-BAP)'ne teşekkür ederim.

Hamdi MURATÇOBANOĞLU

Kayseri, Ocak 2017

İKİ KADEMELİ ANAEROBİK MEMBRAN BİYOREAKTÖR İLE ŞARAP ENDÜSTRİSİ KATI ATIKLARINDAN (CİBRE) BİYOGAZ ÜRETİMİ

Hamdi MURATÇOBANOĞLU

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Doktora Tezi, Ocak 2017

Danışman: Prof. Dr. Yalçın Şevki YILDIZ

ÖZET

Cibre, şarap endüstri faaliyetleri sonucunda ortaya çıkan, hammadde olarak üzüm kullanılmasına bağlı olarak tamamen organik nitelik sergileyen endüstriyel bir katı atıktır. Tüm diğer evsel ve endüstriyel katı atıklar gibi bertaraf edilmesi gereken cibre, çalışma kapsamında katı atık bertaraf yöntemlerinden biri olan anaerobik stabilizasyon yöntemi ile biyogaz ve biyometan üretimi amacıyla değerlendirilmiştir.

Bu çalışma üç aşamada yürütülmüştür, ilk aşamada cibreden biyogaz üretilebilirliği kapsamında 3 L efektif hacme sahip tam karışımlı kesikli sistem F/I oranı 1 ($UK_{besin}/UK_{aşı}$) şartlarında mezofilik şartlarda işletilmiştir. Bu aşamada cibreden 0,12 m³ biyogaz /kg UK miktarında biyogaz, 0,083 m³ CH₄ /kg UK miktarında biyometan üretimi gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında 200 ml efektif hacme sahip 4 farklı F/I (0,5 1 1,5 2 gUK_{besin}/gUK_{aşı}) oranı ile kesikli reaktörlerde biyogaz ve biyometan üretimi değerlendirilmiş ve optimum yükleme oranının belirlenmesi gerçekleştirilmiştir. İkinci aşama sonuçlarında F/I 0,5 1 1,5 ve 2 için sırasıyla 0,25 0,12 0,11 0,1 m³ biyogaz /kg UK mertebesinde biyogaz ve 0,18 0,08 0,08 0,08 m³ CH₄ /kg UK mertebesinde biyometan üretimi gerçekleşmiştir. Özellikle F/I=1,5 ve 2 yüklemelerinde gerçekleşen iki fazlı ayrışma (diauxia) trendi ve lag fazlarının (F/I 1,5 ve 2 için sırasıyla 9 ve 11 gün) uzunluğu dikkat çekmiştir.

Çalışmanın üçüncü aşamasında, toplam efektif hacmi 19,5 L (HR: 7,2L MR: 12,3 L) olan İKAnMBR sistemi 0,5 0,75 ve 1 gUK/L_{reaktör}gün OLR yükleme oranlarında işletilmiştir. 0,5 0,75 ve 1 gUK/L_{reaktör}gün OLR işletmelerinde günlük ortalama biyogaz üretimleri sırasıyla 723,38 1016,1 ve 1520,5 ml/gün mertebesinde, biyometan üretimleri

ise sırasıyla 352,6 454,3 ve 690,5 ml/gün mertebesinde gerçekleşmiştir. Yükleme oranının 1,5 gUK/L_{reaktör}gün mertebesine çıkarılması ile sistemde UYA birikimine bağlı olarak inhibisyon gerçekleştiği söylenebilir. Bu yükleme oranında sistemde UYA/Alk oranı hidroliz reaktöründe 2,26'ya metan reaktöründe 1,66'ya yükselmiş biyogazda metan içeriği %25-30 mertebesine düşmüş, hidroliz ve metan reaktöründeki biyogaz ve biyometan üretim miktarı sırasıyla 204 504 mlbiyogaz/gün 37 203 ml CH₄/gün mertebelerine gerilemiştir.

Sonuçlar ışığında cibreden biyogaz üretiminin şarap endüstrisi katı atıkarı için yerinde uygulanabilecek bir katı atık bertarafı yöntemi olduğu ve üretilecek biyogaz ile endüstrinin enerji ihtiyaçlarının karşılanmasına önemli bir katkı sağlayacağı sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Şarap endsütrisi katı atıkları (cibre), iki kademeli anaerobik çürütme, biyogaz üretimi, anaerobik membran biyoreaktör, organik yükleme oranı.

ABSTRACT

BIOGAS PRODUCTION FROM WINERY SOLID WASTE (GRAPE POMACE) via TWO-STAGE ANAEROBIC MEMBRANE BIOREACTOR

Hamdi MURATÇOBANOĞLU

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

PhD Thesis, January 2017

Supervisor: Prof. Dr. Yalçın Şevki YILDIZ

Grape pomace is an industrial solid waste that is completely organic in nature as a result of the usage of grapes as a raw material resulting from wine industry activities. Like all other industrial and municipal solid waste grape pomace should be disposed properly, in the scope of the study biogas and biomethane production via anaerobic digestion from grape pomace have been evaluated.

This study was carried out in three stages, in the stage one a reactor with 3L effective volume was operated at $F/I=1$ ($\text{gVS}_{\text{substrate}}/\text{gVS}_{\text{inoculum}}$) mesophilic and completely mixed conditions, in terms of biogas and biomethane productibility. In this stage biogas and biomethane production rates were $0,12 \text{ m}^3\text{biogas} / \text{kgVS}$ $0,083 \text{ m}^3\text{CH}_4 / \text{kgVS}$ respectively.

In the second stage, batch reactors with four different F/I (0.5 1 1.5 2 $\text{gVS}_{\text{substrate}}/\text{gVS}_{\text{inoculum}}$) ratios were operated to evaluate the effect of F/I ratios on biogas and biomethane production and to determine the optimum F/I ratio. Biogas and biomethane productions for F/I 0,5 1 1,5 and 2 were $0,25$ $0,12$ $0,11$ $0,1 \text{ m}^3\text{biogas} / \text{kgVS}$ and $0,18$ $0,08$ $0,08$ $0,08 \text{ m}^3\text{CH}_4 / \text{kgVS}$ respectively. However, the two phase digestion (diauxia) and relatively long lag phases (9 and 11 days for F/I 1,5 and 2 respectively) at F/I 1,5 and 2 loading ratios should be taken into account.

In the third stage, TwoStage-AnMBR with 19,8 L effective volume ($HR=7,5 \text{ L}$ $MR=12,3 \text{ L}$) was operated at three different OLR (0.5 0.75 and 1 $\text{gVS}/\text{L}_{\text{reaktor}}\text{day}$). Biogas productions at 0.5 0.75 and 1 $\text{gVS}/\text{L}_{\text{reaktor}}\text{day}$ OLR values were 723.38 1016.1 and 1520.5 ml/day, biomethane productions at 0.5 0.75 and 1 $\text{gVS}/\text{L}_{\text{reaktor}}\text{day}$ OLR values were 352.6 454.3 ve 690.5 ml/day, respectively. At 1,5 $\text{gVS}/\text{L}_{\text{reaktor}}\text{day}$ OLR an

inhibition occur because of VFA accumulation. VFA/Alk ratios raise up 2.66 and 1.66 at hydrolysis reactor and methanogenesis reactor respectively. Biogas and biomethane productions were 204 504 ml biogas/day 37 203 ml CH₄/day at hydrolysis reactor and methanogenesis reactor respectively.

According to the results, biogas production from grape pomace can be an in situ solid waste disposal method for winery industry and energy demand of winery industry can be decreased by biogas production from anaerobic digestion.

Keywords: Winery solid waste, two-stage anaerobic digestion, biogas production, anaerobic membrane bioreactor, organic loading rate.

İÇİNDEKİLER

İKİ KADEMELİ ANAEROBİK MEMBRAN BİYOREAKTÖR İLE ŞARAP ENDÜSTRİSİ KATI ATIKLARINDAN (CİBRE) BİYOGAZ ÜRETİMİ	i
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	iii
YÖNERGEYE UYGUNLUK.....	iv
KABUL VE ONAY	v
ÖNSÖZ / TEŞEKKÜR	vii
ÖZET.....	viii
ABSTRACT	x
İÇİNDEKİLER	xii
KISALTMA VE SİMGELER.....	xv
TABLolar LİSTESİ.....	xvii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xviii
GİRİŞ	1
1. BÖLÜM.....	3
GENEL BİLGİLER.....	3
1.1. Şarap Endüstrisi	3
1.1.1. Şarap Üretimi	3
1.1.2. Şarap Endüstrisinde Katı Atık (Cibre) oluşumu	4
1.2. Anaerobik Arıtma ve Esasları	8
1.2.1. Anaerobik Reaktör Tipleri	9
1.2.1.1. Klasik Anaerobik Çamur Çürütücü	10
1.2.1.2. Anaerobik Temas Reaktörü (HTR)	11
1.2.1.3. Anaerobik Filtre (HF)	11
1.2.1.4. Anaerobik Akışkan Yataklı Reaktör (HAYR).....	11
1.2.1.5. Anaerobik Çamur Yataklı Reaktör (HÇYR)	12

1.2.1.6. Anaerobik Çamur Yataklı Filtre	12
1.2.1.7. Anaerobik Membran Reaktör (AnMR)	13
1.2.1.8. Perdeli Anaerobik Reaktör (PHR)	17
1.2.1.9. Anaerobik Kompost Reaktörleri	17
1.2.1.10. İki Kademeli Anaerobik Arıtma Sistemleri	18
1.2.2. Anaerobik Çürütme Sırasında Oluşan Biyolojik İşlemler	19
1.2.2.1 Hidroliz	19
1.2.2.2 Fermantasyon	20
1.2.2.3. Asit Üretimi	20
1.2.2.4 Metan Üretimi	21
1.2.3. Proses Parametreleri ve Optimizasyonu	22
1.2.3.1. Proses Sıcaklığı	22
1.2.3.2. Uygun Besin Maddeleri	23
1.2.3.3. Alıkonma Süresi	23
1.2.3.4. pH	24
1.2.3.5. Azot İnhibisyonu ve C/N Oranı	24
1.2.3.6. Katı Besin Miktarı ve Karıştırma	24
1.2.4. Anaerobik Fenol degradesyonu	25
1.2.5. Anaerobik Sülfat İndirgenmesi	28
1.3. Anaerobik Membran Reaktörler İle Atıksu ve Katı Atık Arıtımı	29
2. BÖLÜM.....	35
GEREÇ VE YÖNTEM.....	35
2.1. Gereç	35
2.1.1. Kullanılan Kimyasallar	36
2.1.2. Membran Modül Özellikleri	36
2.2. Yöntem	37
2.3. Kesikli Çalışmalar	37

2.3.1. Kesikli Tam Karışimli Anaerobik Reaktör	38
2.3.2. Kesikli Anaerobik Çalışmalar	39
2.5. İki Kademeli Anaerobik Membran Biyoreaktör	40
2.7. Analitik Metotlar	43
3. BÖLÜM.....	45
BULGULAR VE TARTIŞMA.....	45
3.1. Ön Çalışmalar.....	45
3.1.1. Tam Karışimli Kesikli İşletme	45
3.1.2. Kesikli İşletme	46
3.2. İki Kademeli Anaerobik Membran Biyoreaktör (İKAnMBR) Çalışması.....	49
3.2.1. Çeşitli Organik Yükleme Oranlarında Biyogaz ve Biyometan Üretimi	49
3.2.2. Fenol ve Sülfat Giderimi.....	56
3.2.3. Toplam Organik Karbon ve Toplam Azot giderimi.....	57
4. BÖLÜM.....	60
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	60
4.1. Sonuçlar	60
4.2. Öneriler	62
KAYNAKLAR	63
EKLER.....	71
ÖZGEÇMİŞ.....	73

KISALTMA VE SİMGELER

Kısaltmalar

<u>Sembol</u>	<u>Anlamı</u>
EPA	Çevre Koruma Örgütü
EPS	Hücre Dışı Bileşikler
CoM	Co-enzim M
CoB	Co-enzim B
C/N	Karbon Azot Oranı
HR	Hidroliz Reaktörü
İKAnMBR	İki Kademeli Anaerobik Membran Biyoreaktör
KASKİ	Kayseri Su ve Kanalizasyon İdaresi
MBR	Membran Biyoreaktör
MR	Metan Reaktörü
NF	Nanofiltrasyon
OM	Organik Madde
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SKKY	Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliği
SRB	Sülfat İndirgeyen Bakteriler
TAKM	Toplam Askıda Katı Madde
TO	Ters Ozmos
UF	Ultrafiltrasyon
NF	Nano filtrasyon

Simgeler

<u>Sembol</u>	<u>Anlamı</u>	<u>Birimi</u>
TOK	Toplam Organik Karbon	(mg/L)
ÇOK	Çözünmüş Organik Karbon	(mg/L)
TP	Toplam Fosfor	(mg/L)
OLR	Organik Yükleme Oranı	(gVS/L)
ORP	Oksidasyon Redüksiyon Potansiyeli	(mV)
TKM	Toplam Katı Madde	(mg/L)
TUKM	Toplam Uçucu Katı Madde	(mg/L)
TMP	Trans Membran Basıncı	(mBar)
TN	Toplam Azot	(mg/L)
AKM	Askıda Katı Madde	(mg/L)
RDS	Rölatif Standart Sapma	(%)
BOI	Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı	(mg/L)
TDS	Toplam Çözünmüş Katı	(mg/L)
F/I	Aşı besin oranı	(gUK/gUK)
KOI	Kimyasal Oksijen İhtiyacı	(mg/L)
UYA	Uçucu Yağ Asitleri	(HaC /L)

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. 2004-2013 yılları arasında Türkiye’deki üzüm ve şarap üretimi.....	3
Tablo 1.2. Cibre ve cibre ekstraksiyonunun bazı fizikokimyasal özellikleri.....	6
Tablo 1.3. Şarap endüstrisi atıklarının bazı kimyasal özellikleri.....	7
Tablo 1.4. Anaerobik tek kademeli ve iki kademeli reaktör işletmelerinin karşılaştırılması.....	18
Tablo 1.5. Asetojenik İndirgenme reaksiyonları.....	21
Tablo 1.7. Metanojenik çevrelerden izole edilmiş bakteri türleri (4-OHBa:4- hidroksibenzoat)	26
Tablo 1.8. Fenol indirgeyen bazı metanojenik kültürler	27
Tablo 1.9. Sülfat indirgeyen bakteriler tarafından gerçekleştirilen hidrokarbon oksidasyon reaksiyonları enerjileri	28
Tablo 2.1. Çalışmada kullanılan cibre ve aşı çamuru’nun bazı kimyasal karakterizasyon değerleri	35
Tablo 2.2. Membran modül özellikleri	36
Tablo 3.1. OLR değişiminin MR ve HR’de pH, alkalinite, UYA ve UYA/Alk. üzerindeki etkisi.....	55

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Kırmızı ve beyaz şarap üretim genel şematiği	4
Şekil 1.2. Anaerobik proses şematiği (yüzdelere farklı işlemlerde dönüştürülen organik madde miktarını ifade etmektedir)	9
Şekil 1.3. Anaerobik reaktör tipleri.....	10
Şekil 1.4. Psikofilik, mezofilik ve termofilik metanojenlerin büyüme oranı	23
Şekil 1.5. Metanojenik koşullar altında fenol indirgenme yolları. 1- kaproat yolu 2- hidroksibenzoat ve benzoil-CoA yolu. Fenol transformasyonundaki enzimler 1.fenolkarboksilaz/4-hidroksibenzoat dekarboksilaz 2. Hidroksibenzoat-CoA ligaz 3. 4-hidroksibenzoat CoA-redüktaz	27
Şekil 2.1. Membran modül.....	37
Şekil 2.2. Laboratuvar ölçekli tam karışımli anaerobik reaktör şematiği	38
Şekil 2.3. Laboratuvar ölçekli tam karışımli anaerobik reaktör	39
Şekil 2.4. Laboratuvar ölçekli kesikli anaerobik reaktör şematiği.....	40
Şekil 2.6. İki kademeli anaerobik membran biyoreaktör (İKAnMBR).	42
Şekil 3.1. Kesikli tam karışımli reaktör günlük ve kümülatif biyogaz üretimleri.....	46
Şekil 3.2. Kesikli tam karışımli reaktör kümülatif CH ₄ ve CO ₂ üretimleri.....	46
Şekil 3.3. Farklı F/I oranları için kümülatif biyogaz (a) ve kümülatif biyometan (b) üretimleri	47
Şekil 3.4. Farklı F/I oranları için birim UK başına gerçekleşen biyogaz ve biyometan üretimleri	49
Şekil 3.5. Hidroliz ve metan reaktörleri biyogaz (ml/gün) üretimleri.....	51
Şekil 3.6. Hidroliz ve metan reaktörü farklı OLR'lerde biyogaz (ml/gün) üretimi	51
Şekil 3.7. Hidroliz ve metan reaktörü farklı OLR'lerde metan (ml CH ₄ /gün) üretimi ...	52
Şekil 3.8. Hidroliz ve metan reaktörü farklı OLR'lerde UYA (mgHAc/L) alkalinite (mg CaCO ₃ /L) konsantrasyonu ve pH-ORP(mV) değerleri	53
Şekil 3.9. Hidroliz ve metan reaktörü farklı OLR'lerde pH-ORP(mV) değerleri	54
Şekil 3.10. Hidroliz ve metan reaktörü farklı OLR'lerde TMP (mbar) değerleri.....	55
Şekil 3.11. Hidroliz ve metan reaktörü farklı OLR'lerde fenol konsantrasyonları.....	56
Şekil 3.12. Hidroliz ve metan reaktörü farklı OLR'lerde sülfat konsantrasyonları	57
Şekil 3.13. Hidroliz ve metan reaktörü farklı OLR'lerde TOK konsantrasyonu değişimi	58

Şekil 3.14. Hidroliz ve metan reaktörü farklı OLR’lerde TN konsantrasyon değişimleri	
.....	59

GİRİŞ

Katı atıkların bertarafı çevre mühendisliği disiplini açısından oldukça önemli başlıca ana konudan birisidir. Gerekli önlem, düzenleme, planlama, projeksiyon ve proje çalışmaları gerçekleştirilmezse katı atıklar hava, su, toprak kirliliği ve koku problemi açısından ciddi çevresel sorunlarla karşı karşıya kalınabilir. Şarap endüstrisi faaliyetleri sonucunda cibre olarak isimlendirilen temel olarak üzüm kabuk ve çekirdeklerinden oluşan organik katı atık meydana gelmektedir. Dünyadaki ve ülkemizdeki şarap üretimi göz önüne alınırsa bu endüstri kaynaklı ortaya çıkan katı atıkların (cibre), düzenli şekilde bertarafı katı atık deponi sahalarının sürdürülebilir kullanımı açısından önem arz etmektedir. Katı atıkların bertarafı kapsamında uygulanabilecek bertaraf yöntemlerinden biri olan yakma işlemi, su içeriği yüksek atıkların yakılması durumunda atıktaki su içeriğinin buharlaştırılması gerektiğinden yakma ile toplam enerji kazancının düşeceği söylenebilir, ayrıca yakma işlemi sonucunda ortaya çıkan küller çevresel problemlere neden olabilmektedir.

Bir diğer katı atık bertaraf yöntemi anaerobik stabilizasyondur. Anaerobik stabilizasyon, katı atığın organik özellikler taşıması durumunda, hacimsel azalma sağlaması, yenilenebilir enerji kaynağı olarak biyogaz üretimi ve sistemden çıkan çamurun toprak iyileştirici olarak kullanılabilirliği kapsamında en uygun bertaraf yöntemlerden biri olarak nitelenebilir.

Bu çalışmada şarap endüstrisi faaliyetleri sonucunda ortaya çıkan katı atıktan (cibre) biyogaz üretimi değerlendirilmiştir. Tam karışımli kesikli bir reaktör işletilerek cibreden biyogaz üretilebilirliği ve performansı değerlendirilmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında uygun yükleme oranının belirlenmesi için farklı dört yükleme oranında kesikli sistemler işletilerek optimum yükleme oranı belirlenmiştir. Son olarak da sürekli beslemeli İKAnMBR sistemi farklı yükleme koşullarında işletilerek bu tip katı atıktan biyogaz üretimi değerlendirilmiştir. Şarap endüstrisinin faaliyetleri sonucu ortaya çıkan katı atığın anaerobik proseslerle stabilize edilerek biyogaz ve biyometan üretimine uygun olduğu, üretilen biyogazdan şarap üretimi prosesinde gerekli olan elektrik ve ısı enerjisinin elde edilerek endüstrinin enerji ihtiyacının bir kısmının karşılanabileceği değerlendirilmiştir.

Şarap endüstrisinin atıklarından enerji elde edilmesi kapsamında İKAnMBR sisteminin ilk defa işletilmesi, uygun koşulların belirlenmesi açısından önem arz etmektedir. Cibrenin anaerobik stabilizasyonu konusunda literatürde yapılmış çalışma sayısı oldukça azdır. Bu kapsamlarda tez çalışmasının literatüre katkıda bulunacağı ve şarap endüstrisine anaerobik sistemlerin uygulanarak enerji elde edilebilirliği konusunda yaygın etkide bulunacağı düşünülmektedir.

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. Şarap Endüstrisi

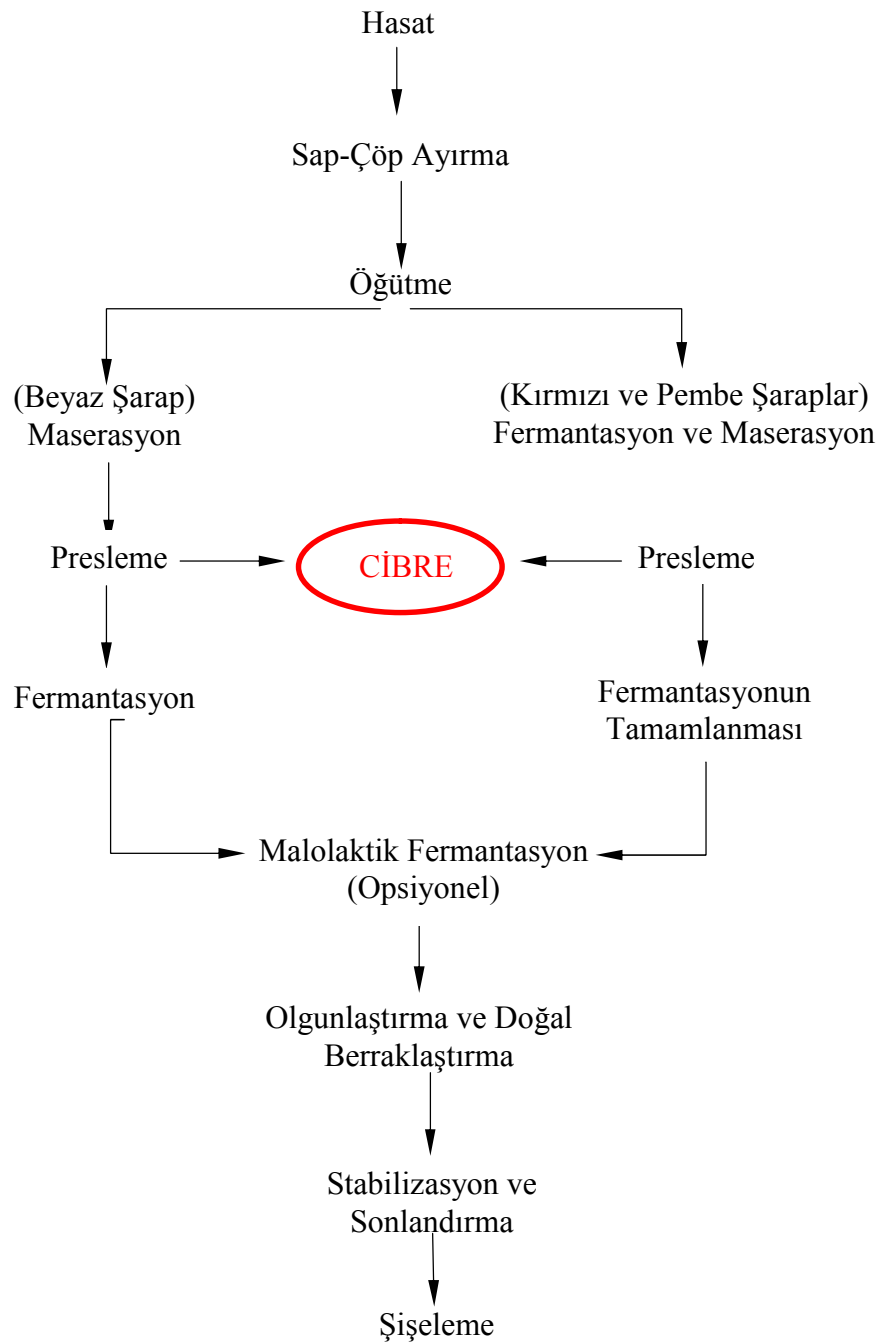
1.1.1. Şarap Üretimi

Ülkemizde 2004-2013 yılları arasında yıllık ortalama 4 milyon ton üzüm üretimi gerçekleştirilmiş olup bu üzümlerin %11'i şarap üretiminde kullanılmıştır [1]. Üzüm sıkma prosesinde şıra üretimi 0,66 L şıra/kg üzüm mertebesindedir [2].

Tablo 1.1. 2004-2013 yılları arasında Türkiye'deki üzüm ve şarap üretimi

Yıl	Alan (Dekar)	Üretim (Ton)			
		Toplam	Sofralık	Kurutmalık	Şaraplık
2004	5.200.000	3.500.000	1.900.000	1.230.000	370.000
2005	5.160.000	3.850.000	2.000.000	1.400.000	450.000
2006	5.138.351	4.000.063	2.060.167	1.495.697	444.199
2007	4.846.097	3.612.781	1.912.539	1.217.950	482.292
2008	4.827.887	3.918.442	1.970.686	1.477.471	470.285
2009	4.790.239	4.264.720	2.256.845	1.531.987	475.888
2010	4.777.856	4.255.000	2.249.530	1.543.962	461.508
2011	4.725.454	4.296.351	2.268.967	1.562.064	465.320
2012	4.622.959	4.234.305	2.219.813	1.613.833	400.659
2013	4.687.922	4.011.409	2.132.602	1.423.578	455.229
2014	4.670.929	4.175.356	2.166.749	1.563.480	445.127
2015	4.619.557	3.650.000	1.891.910	1.334.563	423.527

Şarap üretimi genel bir proses çerçevesinde gerçekleştirilmektedir. Genel olarak üzüm hasadı yapılır, ardından üzümler üretim tesisine getirilerek saplarından ayrılır, temizlenir ve ezilir. Şarap çeşidine bağlı olarak şıra ve üzüm posası ayrılmakta ve kontaminasyonu engellemek amacıyla kükürtlenmektedir. Kırmızı ve beyaz şarap farklı fermantasyon yöntemleri ile üretilmektedir. Aralarındaki temel fark kırmızı şarap üretiminde cibre fermantasyonu gerçekleştirilirken beyaz şarapta üzüm suyu fermente edilmektedir. Genel şarap üretim şeması şekil 1.2'de görülmektedir [3].



Şekil 1.1. Kırmızı ve beyaz şarap üretim genel şematığı.

1.1.2. Şarap Endüstrisinde Katı Atık (Cibre) oluşumu

“Katı organik atık” çok kesin bir terim olmamakla birlikte, su içeriğinin %85-90’ın altında olan organik atıklar olarak anlaşılabilir. Birçok endüstriyel ve tarımsal atık bu kategoride sayılabilir [4]. Katı atıkların bertaraf edilmesinde düzenli-düzensiz

depolama, kompost yapımı, yakma-piroliz ve anaerobik çürütme işlemleri uygulanmaktadır [5]. Deponi sahalarında bertaraf işlemleri toprak ve yeraltı suyu kirliliğine sebep olma risklerini taşımakta, yakma işlemi ise emisyonlar sebebi ile hava kirliliğine sebep olabilmektedir [5, 6]. Ayrıca nem içeriği %70 üzerinde olan atıkların yakılması, nem içeriğinin uçurulması için gerekli olan enerji sebebiyle daha az efektif olmaktadır [7].

Üzüm salkımının %3-5'ini sap, %4-6'sını kabuk, %2-3'ünü çekirdek, kalan kısmını ise meyve eti oluşturmaktadır, üzümün saplarında ayrılmış haline mayşe, mayşe preslendikten sonra geriye kalan atık kısım ise cibre olarak tanımlanmaktadır [8]. Cibre şarap üretimi sırasında saplarından ayrılmış olan üzümlerin preslenmesi sonucunda oluşmaktadır. Şarap üretimi sırasında işleme alınan üzümlerin %20'si (w/w) cibre olarak ortaya çıkmaktadır. Dünyada yıllık üzüm üretim verimine bağlı olarak 5 ila 9 Mton cibre meydana gelmektedir [9]. Ülkemizde ise şarap üretimi için kullanılan yıllık 0,44 Mton üzümünden yaklaşık olarak 88.000 ton/yıl cibre ortaya çıkmaktadır.

Cibre hayvansal yem ve toprak iyileştirici olarak kullanılabilir. Hayvan yemi olarak kullanılmasında; yem değeri olarak cibre saman ile neredeyse aynı besin değerine sahiptir ama atık olarak nitelenen cibrenin yem olarak kullanılması fayda maliyet açısından uygun bulunabilmektedir. Buna rağmen rasyondaki cibre kullanımına dikkat edilmelidir, zira hayvanlarda sindirim problemlerine yol açabilmektedir [10].

Nerantis ve Tataridis, şarap yan ürünlerinin kullanımı ile ilgili olarak yapılan çalışmada, bu artıkların değerlendirme yöntemlerinden biri olarak anaerobik çürütme göstermişlerdir. Fountoluakis ve ark., çeşitli Akdeniz tarım ürünleri atıklarından metan üretimi üzerinde yaptıkları çalışmada şarap endüstrisi atıklarının ile ilgili çalışmalarında bu atıklardan verimli bir şekilde metan üretililebileceğini vurgulamışlardır. Çeşitli çalışmalar kapsamında yapılan cibre karakterizasyonu Tablo 1.1 'de verilmiştir [11].

Tablo 1.2. Cibre ve cibre ekstraksiyonunun bazı fizikokimyasal özellikleri

	pH	Fenol	Lif	Nem	Toplam K.	Uçucu K.	Kül	Şekerler	KOİ	TKN	TP	NH ₄ -N	Ref.
Cibre	-	9 mg/g	%30	%45	-	-	-	150 mg/l	-	-	-	-	[12]
Cibre	-	-	-	%73.5	-	-	-	-	9,85 g/l	0,36 g/l	-	-	[13]
Cibre Ekstraksiyonu	3.8	-	-	-	%35.2	1.58g/l	-	-	15.8 g/l	0.1 g/l	52.5 mg/l	2.1 mg/l	[14]
Cibre Ekstraksiyonu	3.6	9.45 mg/g	-	%76	%24.1	-	%4.6	%1.5	-	-	-	-	[15]

Tablo 1.3. Şarap endüstrisi atıklarının bazı kimyasal özellikleri

Parametre (ppm)	Üzüm Sapı	Üzüm çekirdeği	Şarap Kalıntısı *	Şarap Endüstrisi Çamurları
Organik madde	920,000	915,000	759,000	669,000
Organik karbon	316,000	280,000	300,000	257,000
Çözünmüş karbon	74,500	37,400	87,800	26,900
TN	12,400	20,300	35,200	44,300
P	940	1,150	4,940	10,900
K	30,000	24,200	72,800	20,700
Na	1,250	1,200	1,385	3,390
Ca	9,500	9,400	9,600	81,600
Mg	2,100	1,200	1,600	2,700
Fe	128	136	357	3,128
Mn	25	12	12	91
Cu	22	28	189	262
Zn	26	24	46	227
Polifenoller	23,900	10,600	8,900	1,100

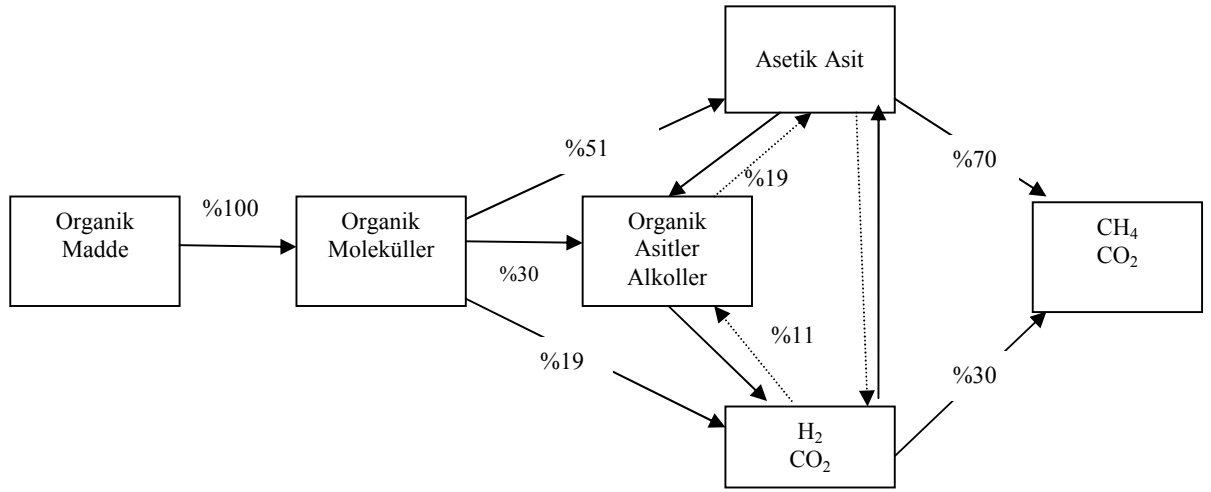
* Şarap üretiminden sonra kalan genelini ölü mayaların oluşturduğu atık kısım

Cibrenin anaerobik stabilizasyonu kapsamında literatürde çok fazla çalışmaya rastlanmamıştır. Bunlardan bazıları şöyledir; Achkar ve ark. tarafından yapılan çalışmada, cibre, üzüm çekirdekleri ve kabukları için kesikli biyogaz ve biyometan üretimi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Cibre, üzüm kabuğu ve çekirdek için sırasıyla 0,125 0,165 0,052 ml/gKOİ mertebesinde metan üretimi gerçekleştirilmiştir. Cibrenin öğütülmesinin biyogaz üretiminde %13,1 oranında artışa sebep olduğu bildirilmiştir [16]. Eleutharia ve ark. tarafından yapılan bir diğer çalışmada, cibreden 0,5 ml/grKOİ mertebesinde biyogaz üretimi gerçekleştirildiği, cibrenin anaerobik stabilizasyonu için kurulacak 40 m³ hacminde bir sistemin 6-7 yıl amortisman süresine sahip olduğunu bildirmişlerdir [17].

1.2. Anaerobik Arıtma ve Esasları

Artan enerji maliyetleri, mevcut arıtma sistemlerinin yatırım ve işletme giderleri bakımından yeniden incelenmesini gündeme getirmişve bunun sonucu olarak, gerek çok değişik karakterli atıksulara uygulanabilirliği, gerekse enerji tasarrufu sağlaması gibi avantajları nedeniyle anaerobik arıtma teknolojilerine son yıllarda giderek artan bir ilgi gösterilmektedir. Anaerobik arıtma teknolojisinde, özellikle 1970'ten başlayarak günümüze kadar gelen süreçte, anaerobik mikrobiyoloji, biyokimya, proses mühendisliği ve genetikteki araştırmalar sonucu önemli gelişmeler yaşanmıştır. Yakın geçmişte sadece biyolojik arıtma çamurlarının çürütülmesinde kullanılan anaerobik arıtma sistemleri günümüzde özellikle yüksek organik kirletici içeren gıda, içki, ilaç ve organik kimya endüstrileri atıksularının arıtımında geniş bir uygulama alanı bulmuştur [18]. Organik atıkların arıtımında anaerobik prosesler en yaygın çözüm sistemlerinden biri [19] ve yenilenebilir enerji üretimi kapsamında cazip alternatif bir teknik olmuştur [20].

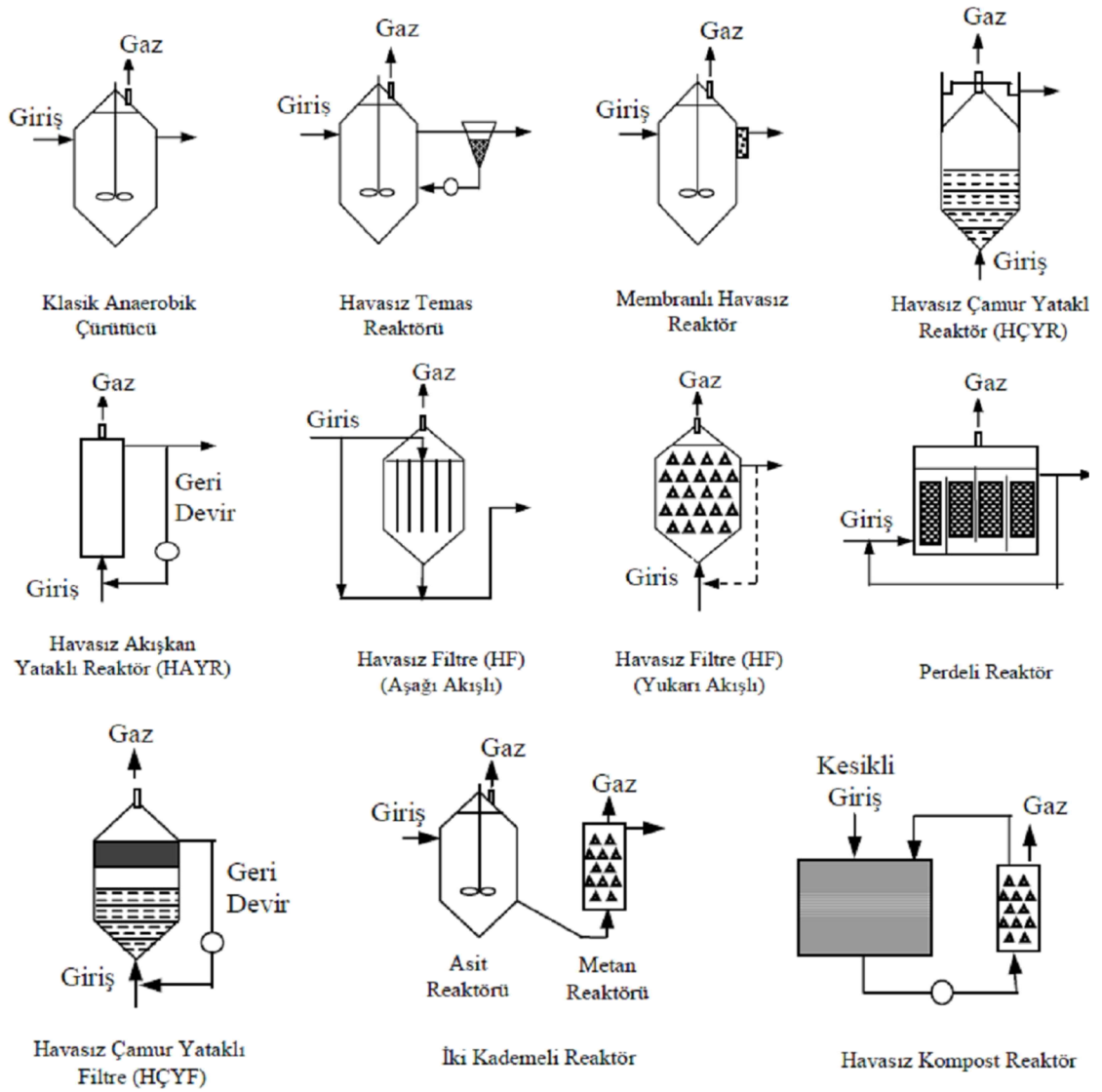
Anaerobik (havasız) arıtma, kompleks organik atıkların, oksijensiz ortamda çeşitli tür ve özellikte mikroorganizma gruplarının faaliyetleri sonucunda biyolojik süreçlerle parçalanmak suretiyle, CH_4 , CO_2 , NH_3 ve H_2S gibi son ürünlere dönüştürülmesi şeklinde ifade edilir. Anaerobik arıtımın $\text{KOİ} > 2000 \text{ mg/L}$ olan atıksular için kullanımı, aerobik arıtma göre daha ekonomiktir. Anaerobik arıtımla 2700kw-sa/1 ton KOİ mertebesinde net enerji elde edilebilmektedir. Anaerobik arıtma; genel olarak hidroliz, asit oluşumu ve metan oluşumu olmak üzere üç kademedeyi meydana getirir. Hidroliz kademesinde, çözünemeyen, yüksek moleküllü organik maddeler (polisakkaridler, lipitler, proteinler) çözünabilir, enerji ve karbon hücresi kaynağı organik maddelere (monosakkaritler, şekerler, amino asitler ve serbest yağ asitleri) dönüştürülür. Asit üretimi kademesinde; hidroliz kademesi ürünleri düşük moleküllü ara ürünlere, asetik aside, CO_2 ve H_2 'e dönüşür. Metan üretimi kademesinde ise asit oluşumu safhasında oluşan ürünler CH_4 ve CO_2 'e dönüştürülür [21, 22].



Şekil 1.2. Anaerobik proses şematiği (yüzdelere farklı işlemlerde dönüştürülen organik madde miktarını ifade etmektedir)

1.2.1. Anaerobik Reaktör Tipleri

Anaerobik arıtma sistemleri endüstriyel, evsel ve organik katı atıkların arıtılması ve dönüştürülmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu kapsamda çeşitli reaktör tipleri geliştirilmiştir [21] Şekil 1.3.'de reaktör tipleri gösterilmektedir.



Şekil 1.3. Anaerobik reaktör tipleri

1.2.1.1. Klasik Anaerobik Çamur Çürütücü

Tam karışım ve geri devirsiz bir reaktördür (Şekil 1.3.). Çamur yaşı, hidrolik bekleme süresine eşittir. Yavaş çoğalan metan bakterilerinin yıkanması önlemek için çamur yaşının 10 günden az olmaması gerekir. Pratikte bu süre 15-20 gün olarak alınır. Gerekli hacmin büyük olması ve çıkıştaki katı madde muhtevasının yüksek olması gibi olumsuzlukları bulunmasından ötürü, arıtma çamurlarının çürütülmesi dışında endüstriyel atıksuların arıtılmasında pek kullanılmamaktadırlar [21].

1.2.1.2. Anaerobik Temas Reaktörü (HTR)

Bu prosesin anaerobik çürütücünden (anaerobik temas reaktöründen) farkı anaerobik temas reaktörü sistemine çökeltme tankı ve geri devir düzeneğinin sisteme ilave edilmesidir (Şekil 1.3.). Bu şekilde sistemin çamur yaşı artırılabilir, bu sayede sistemin arıtma veriminin yükseltilmesi ve hacminin azaltılması sağlanmaktadır. Bu sistemlerin işletilmelerindeki en büyük sorun olarak anaerobik çamurların çöktürülmesidir. Çökeltme tankına çıkış suyu ile birlikte gelen anaerobik biyokütle çökeltme süresince de biyogaz üretmeye devam etmektedir ve çöktürme işlemi gazın biyokütleyi kaldırması ile istenilen verimlilik sağlanamamaktadır. Bu problemin aşılaraq, çökeltme işleminin verimli hale getirilmesi için plakalı (lamelli) çökelticiler, vakumlu gaz ayırıcılar, termal şok gibi prosesler kullanılmaktadır. Çöktürmeyi iyileştirici proseslerin kullanılması durumunda bile AKM konsantrasyonunun 12000 mg/L'yi aşması halinde çökeltme işleminde ciddi sorunlarla karşılaşılabilir. Bu sebeple sisteme yüklenen maksimum organik yükün 5 kg KOİ/m³-gün'ü aşmaması işletme sorunları yaşanmaması açısından önem arz etmektedir [21].

1.2.1.3. Anaerobik Filtre (HF)

Anaerobik filtre, içerisinde kırma taş veya plastikdolgu maddesi barındıran ve tabandan beslenen düşey akışlı bir anaerobik reaktördür (Şekil 1.3.). Dolgu maddeleri sayesinde bakterilerin tutunması için büyük bir yüzey alanı sağlanır. Yapılan pilot tesis çalışmaları göstermiştir ki; anaerobik filtrelerdeki biyokütlenin %60'ının dolgu malzemelerinin arasındaki boşluklarda büyümekte ve organik madde gideriminin büyük bölümünden burada büyüyen bakterilerin sorumlu olduğudur. Anaerobik filtrelerde 1000000 mg/L gibi değerlere varabilen biyokütle birikimi elde edilebilir. Çeşitli inhibitörler karşısında biyokütle kaybı sınırlı olup, sistemin yeni durumları alışması daha kolay olmaktadır.

Anaerobik filtrelerin, biyofilm içeriğinin oluşmasının zaman alması, yüksek AKM içeriği olan atıklarla kısa sürede tıkanma, kanallaşma ve kısa devre ihtimali ile özellikle sentetik dolgu maddelerinin çok pahalı olması gibi kısıtlamaları mevcuttur.

1.2.1.4. Anaerobik Akışkan Yataklı Reaktör (HAYR)

Bu reaktör tipinde biyokütle akışkan haldeki 0,1-0,6 mm çaplı kum, antrasit, aktif karbon gibi ince tanecikli yatak malzemesinde yüzeyde tutunarak büyür

(Şekil 1.3.). Akışkan haldeki yatak malzemesinin yüzey alanı $2000-5000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ gibi yüksek değerlere, biyokütle konsantrasyonu da 30.000 mg/L 'nin üzerine çıkabilmektedir. Yüksek organik yükler uygulanabilen ($40-60 \text{ kg KOİ}/\text{m}^3\text{-gün}$) uygulanabilen ve hidrolik bekleme süresi 1,5-3 saate sistemin en büyük dezavantajı, yatağı akışkan halde tutmak için yapılan geri devir sebebiyle enerji miktarının yüksek olmasıdır. Bununla birlikte özellikle seyreltik atıkların arıtılmasında kullanılma şansı en yüksek anaerobik proseslerden biridir.

1.2.1.5. Anaerobik Çamur Yataklı Reaktör (HÇYR)

Anaerobik filtrelerdeki sentetik dolgu malzemesinin maliyet getirmesi, askıda katı maddelerle tıkanma, kanallaşma, büyük debilerde aşırı yük ve biyokütle kaybı gibi dezavantajları taşımayan ve içinde yatak malzemesi bulunmayan bir sistemdir ve sistem Şekil 1.3.'de gösterilmiştir. Arıtma, reaktörün alt kısmındaki genelde granüle yapıdaki çamur yatağı ile bunun üst kısmındaki çamur örtüsü vasıtası ile gerçekleştirilmektedir. Beslenen atığın organik madde muhtevasına bağlı olarak, kuvvetli atıklarda, çamur yatağı, seyreltik atıksularda ise çamur örtüsü arıtmada ağırlıklı rol oynamaktadır. Evsel atıksular için uygun olan bu sistemde 40.000 mg/L 'nin üstünde biyokütle konsantrasyonuna ulaşılabilir. Çökelme hızı çok yüksek ağır aktif granüller çamur yatağı sayesinde hidrolik bekleme süresinin 3-4 saat gibi değerler alması halinde dahi biyokütle kaybı olmaksızın sistem işletilebilmektedir. Yüksek verimi ve basitliği sebebiyle bugün için özellikle gelişmekte olan ülkeler olmak üzere dünyada en yaygın uygulamaları bulan sistemdir .

1.2.1.6. Anaerobik Çamur Yataklı Filtre

Anaerobik çamur yataklı filtre, alt kısım anaerobikçamur yatağı üst kısım ise anaerobik filtre olarak yapılandırılan bir reaktör (şekil 1.3.). Filtre kısmının hacmi toplam hacmin %50-70'i arasında değişir. Bu kısımdaki dolgu yüksekliği de 2 m'den az tutulmamalıdır. Bu tip reaktörlerde biyolojik arıtmanın büyük kısmı alt kısımdaki anaerobik çamur yatağında gerçekleşir. Üstteki filtre ise katı/sıvı ayırımını sağlar ve reaktörden biyokütle kaçışını azaltır. Ancak son zamanlarda, dolgu malzemesi içinden geçen biyogazın sebep olduğu türbülans dolaylı çökelme fonksiyonun beklenen düzeyde olmadığı ve bu yüzden dolgulu kısmın reaktör dışında ayrıca

teşkilinin daha faydalı olacağı belirtilmektedir. Bu halde anaerobik çamur yataklı reaktör çıkışında, yapılandırılacak yukarı akışlı anaerobik filtrede ayrıca hidrolik bekleme süresinin 2 saat olması yeterlidir. Filtre dolgu malzemesi olarak özgül yüzeyi $100 \text{ m}^2/\text{m}^3$ civarındaki plastik malzemeler ile $\sim 55^\circ$ eğimle döşenen oluklu levhalar kullanılmaktadır. Anaerobik çamur yataklı filtrenin $5\sim 10 \text{ kg KOİ}/\text{m}^3\text{-gün}$ 'lük organik yüklerde başarıyla çalışan birçok kurulu örneği bulunmaktadır.

1.2.1.7. Anaerobik Membran Reaktör (AnMR)

Temel çalışma prensibi tam karışimli anaerobik bir reaktörden oluşan bu sistemde katı madde faz ayrımında çökeltme yerine bir membran filtrasyon birimi kullanılmaktadır (Şekil 1.3.). Membran filtrasyon modülü ile süzülen reaktör muhtevasının sıvı kısmı filtre edilirken biyokütle sistemden çıkmamakta ve derhal sisteme geri döndürülmekte, böylece çamur yaşı kolayca kontrol edilebilmekte ve istenildiği kadar artırılabilir. Genel olarak KOİ değeri 10.000 mg/L 'nin üzerinde, çok konsantre ve debisi nispeten düşük endüstriyel atıksular için uygun olan bu tür sistemlerde, ilk aşu konsantrasyonuna fazlaca bağlı olmaksızın birkaç hafta sonunda $10\text{-}15 \text{ kg KOİ}/\text{m}^3\text{gün}$ 'lük organik yükleme oranlarında sistemler çalıştırılabilir.

1.2.1.7.1 Membran Biyoreaktörlerin Avantaj ve Dezavantajları

MBR'lerin konvansiyonel sistemler karşısındaki bazı avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- MBR sistemleri konvansiyonel sistemlere göre daha düşük HRT değerlerinde işletilebilir. Membranlı sistemler daha yüksek AKM ve UAKM değerlerine çıkılmasına olanak sağlayabilirler. Klasik aktif çamur sistemlerinde işletme AKM konsantrasyonu $2000\text{-}5000 \text{ mg/L}$ arasında iken MBR sistemleri AKM konsantrasyonun $8000\text{-}180000 \text{ mg/L}$ değerlerine kadar yükseltilmesine olanak sağlayabilir, bu duruma bağlı olarak artan birim hacimdeki mikroorganizma konsantrasyonu daha düşük HRT değerlerinde sistemlerin işletilmesine olanak sağlayabilmektedir [23]. HRT değerinin düşmesi gerekli reaktör hacminin azalmasına ve arazi kullanım ihtiyacının azalmasını

beraberinde getiri. Arazi maliyetinin yüksek olduğu durumlarda, arazi ihtiyacının düşmesi ilk yatırım maliyetlerinin aşağı çekilmesi kapsamında önemli bir husustur [24].

- Son çöktürme tankına ihtiyaç duyulmaması; MBR’lerde AKM giderimi için konvansiyonel sistemlerde kullanılan graviteli çökeltme havuzları yerine filtrasyon ünitesi (membran modüller) kullanılmaktadır. Bu sebeple MBR sistemlerinin son çöktürme havuzlarına ihtiyacı ortadan kalkmaktadır. Bu durum hem son çökeltme tanklarında çamur kabarması vb. işletme sorunlarının ortadan kalkmasına hem de tanklar için gerekli hacim ihtiyacı azalmasına ve arazi bakımından ilk yatırım maliyetleri optimize edilebilmesine olanak sağlayabilmektedir [25].

- Daha yüksek çamur alıkonma sürelerinde işletilebilme; MBR’ler klasik sistemlere kıyasla çok daha yüksek AKM konsantrasyonlarında işletilebildikleri, çamur kabarması, biyokütle yıkanması vb. işletme problemlerinden etkilenmedikleri için çok daha yüksek çamur bekletme zamanı (SRT) MBR’lerde uygulanabilir [26].

- Daha az atık çamur oluşumu; Yukarıda bahsedildiği üzere MBR sistemleri daha yüksek SRT değerlerinde işletilmeye olanak sağlarlar. Bu sebeple, içsel solunum fazında çalışan mikroorganizmalar çok daha az çamur üretimi gerçekleştirirler. Bu duruma bağlı olarak oluşan atık çamur miktarı azalmaktadır [23].

- Daha yüksek nitrifikasyon performansı gözlenir; MBR sistemlerinin yüksek çamur yaşlarında işletilmelerine bağlı olarak, sistemden bakteri yıkanması kısıtlanabilmektedir. Görece düşük büyüme hızlarına sahip olan nitrifikasyon bakterileri sistemde kalmaya devam edebilmektedirler. Bu duruma bağlı olarak özellikle düşük sıcaklıklarda MBR sistemlerinin nitrifikasyon gerçekleştirme performansları konvansiyonel sistemlere oranla daha yüksek seviyelerdedir [27].

- Toksik özellikler gösteren organik bileşiklerin giderim verimi artışı: MBR sistemlerinde faz ayrımının membran modüllerle gerçekleşmesi sebebiyle yüksek SRT değerlerinde işletilmelerine bağlı olarak oluşması muhtemel çökemeyen ya da büyüme hızı düşük mikroorganizmalar sistemde faaliyet göstermeye devam edebilmektedirler. Çökemeyen ve büyüme hızı düşük bu mikroorganizma gruplarının bir kısmı toksik

özellikler gösteren organik bileşiklerin gideriminde rol almaktadır. Bu mikroorganizmaların sistemde kalmalarına olanak sağlayan MBR'ler toksik organik maddelerin gideriminde daha yüksek giderim verimleri sağlayabilmektedirler [28, 29].

- MBR sistemlerinin çalışma performansının çamurun çökme özelliğinden bağımsız olması: Ülkemizde ve dünyada yoğun olarak kullanılan arıtma alternatiflerinden biri olan uzun havalandırılmalı aktif çamur sistemleri görece düşük F/M oranlarında işletilmektedir. Bu sebeple sistemdeki baskın mikroorganizma türü olarak filamentli bakteriler öne çıkmaktadır. Filamentli bakteriler iyi çökme özellikleri gösterememekte, çökeltme tanklarından kaçmaları ile sisteme yeniden devrettirilememektedirler. Bu durum ilk olarak arıtılmış su kalitesinde azalma olarak ortaya çıkmakta daha sonra ise önemli AKM kaybı nedeniyle sistemde işletme bozuklukları (aktif çamurun tamamen kaybedilmesi veya arıtma işlemini yerine getiremeyecek kadar azalması vb.) meydana gelmektedir. MBR sistemlerinde faz ayrımı fiziksel olarak membran modüller ile gerçekleştirildiğinden sistem performansı bakterilerin çökme özelliklerinden bağımsız hale gelmektedir [30]. Klasik anaerobik sistemlerde bulunan mikroorganizmaların çökme özellikleri nispeten düşüktür, bu durumda çökme özelliği anaerobik sistemler için dezavantaj olmaktan çıkmaktadır [31]. Fakat sistemlerden biyokütle kaçışının membranlarla önlenmesi büyüme veya ikilenme hızları nispeten düşük olan anaerobik sistemlerin stabil çalışmaları açısından önem arz etmektedir.

- Çıkış konsantrasyonlarında çok düşük AKM değerleri elde edilebilmesi: MBR sistemleri çıkış AKM konsantrasyonları genel olarak 1-3 mg/L arasında olup, AKM deşarj limitleri genel olarak çok kolay bir şekilde sağlanabilmektedir. Çıkış AKM konsantrasyonu düzgün işletilen konvansiyonel sistemlerde genel olarak 10-30 mg/L arasında arasındadır. Ayrıca MBR sistemlerinin sağladıkları bulanıklık değerleri konvansiyonel sistemlere oranla oldukça düşüktür, MBR sistemlerinde kullanılan mikrofiltrasyon (MF) ve ultrafiltrasyon (UF) membran modüller mikroorganizmaların önemli bir kısmının tutabilmektedir [31].

- Yüksek KOİ ve BOİ giderim verimleri: Membran modüllerin sağladığı yüksek faz ayrımı sayesinde MBR sistemlerinin çıkış sularında daha düşük AKM değerleri

gözlenir, ayrıca partiküler nitelikteki organiklerin daha iyi tutunarak bilmelerine bağlı olarak MBR çıkışı çok bu parametreler ve bunların sebep olduğu KOİ ve BOİ değerleri açısından daha yüksek kalitedir. Bu nedenle arıtılmış suların yeniden kullanımı kapsamında MBR sistemleri ile arıtılmış sular tarımsal sulama, yangın söndürme, rekreasyon gibi bir çok alanda yeniden kullanım açısından çok daha uygun olabilmektedir [32].

- Çıkış sularında yüksek dezenfeksiyon sağlanması: UF membran modüllerle işletilen MBR sistemlerinde yüksek performansla dezenfeksiyon sağlanabilmektedir [33]. MBR sistemlerinde 5-6 log (%99,90-%99,99) düzeyinde bakteri ve 1-2log düzeyinde virüs giderimi sağlanabilmektedir. *Cryptosporidium* ve *Giardia* gibi bazı bakteri türleri klorla dezenfeksiyona karşı görece direçlidir. MBR sistemleri bu tür bakteriler fiziksel olarak ayrılabilen ve çıkış suları bu bakterilerden dezenfekte edilebilmektedir [34]. Bu sebeple çıkış suları sulama amacıyla kullanıma daha uygun hale getirilebilmektedir [24, 26].

MBR sistemlerinin yukarıda bahsedilen avantajlarının yanı sıra bazı dezavantajları da bulunmakta olup, bu dezavantajlardan bazıları aşağıda tartışılmıştır. MBR sistemlerinin en önemli dezavantajları membran ünitelerin tıkanmasıdır, membran üzerinde oluşan kek tabkası sıvı direnci oluşturmakta ve membran akısının düşmesine sebep olmaktadır [35]. MBR sistemlerinden akı elde edilebilmesi için gerekli kuvvetin (basınç veya vakum) oluşturulması için pompa kullanılması işletme maliyetleri kapsamında önemli bir parametredir. MBR sistemleri işletilmelerinin karmaşıklığı (akı değerinin sağlanması için pompa güçlerinin kontrolü, basınç değerlerinin optimum ve güvenli düzeylerde çalışma için sürekli izlenmesi vb. sebeplerle) MBR sistemlerinin konvansiyonel sistemlere göre daha karmaşık otomasyon sistemlerine ihtiyaç duymalarına yol açmaktadır. Özellikle membran geri yıkaması, tıkanmayı engellemek için çeşitli stratejilerin getirdiği işletme koşullarının otomasyon gerektirmesi sistemi kompleks yapmaktadır. Yüksek çamur yaşları nedeniyle sistemin ihtiyaç duyduğu birim hacim oksijen miktarı yüksek olmaktadır, ayrıca membran yüzeyindeki kek tabakasının sıyrılması için ek havalandırmaya ihtiyaç vardır. Bu sebepler aerobik MBR sistemlerinde havalandırma ihtiyacı konvansiyonel sistemlere göre daha fazladır. Anaerobik sistemlerde oksijen ihtiyacı olmamasına rağmen AnMBR sistemlerindeki

membran modüllerin üzerindeki kek tabakasının sıyırılması için halen bir itici güce ihtiyaç duyulmaktadır, bu durum biyogaz devri ve/veya reaktör muhtevası sirkülasyonu ile gerçekleştirilebilmektedir, fakat biyogaz devri yapıldığında sıyırılma için kullanılacak gaz debisi aerobik sistemler için gerekli hava debsine oranla oldukça düşüktür. Ayrıca, aerobik MBR'lerde yüksek aerobik kısma verilen yüksek debili hava nedeniyle denitrifikasyon prosesinde problemler yaşanabilmektedir. A/O veya A²/O proseslerinde aerobik tanktan anoksik tanka yapılan geri devir ile birlikte daha fazla oksijen geçmekte bu sebeple anoksik şartla kısmi bozulma olmakta ve denitrifikasyon prosesi olumsuz etkilemektedir. MBR sistemlerinin bir diğer dezavantajı ise; saatlik pik akımlara konvansiyonel sistemler kadar iyi cevap verememesidir. Temel olarak MBR sistemleri maksimum aylık veya yıllık ortalama debi göz önüne alınarak tasarlanır. Fakat saatlik pik debi/aylık ortalama maksimum debi oranının 2'nin üzerinde olması halinde sorunlar yaşanabilmektedir [36].

1.2.1.8. Perdeli Anaerobik Reaktör (PHR)

Bu reaktör tipinde, atıksu akımının perdelere yuları akış modunda getirildiği seri bağlı anaerobik çamur yataklı reaktörler olarak bilinirler (şekil 1.3.). Reaktördeki çamur gaz üretimi ve sıvı akımı etkisiyle aşağı/yukarı hareket ederken aynı zamanda dikey yönde de yavaş bir hızla çıkışa doğru ilerler. PHR'lerde biyokütlenin granüle yapıda olması gerekmez. PHR ile farklı tipde atıkların laboratuvar ve pilot ölçekli tesislerde arıtımı konusunda çok sayıda çalışma olmakla birlikte henüz gerçek ölçekte uygulama deneyimi bulunmamaktadır. Ortalama 4-5 kademeli olarak uygulanan PHR'lerde hidrolik kalış süresi 6-24 saat, reaktör biyokütle konsantrasyonu 4.20 g/L aralıklarında değişmektedir. Evsel atıksuların 18-28 °C de arıtımı için 2,2 kg KOİ/m³-gün'lük hacimsel yüklerde %90'lık KOİ gideriminin elde edildiği bilinmektedir [21].

1.2.1.9. Anaerobik Kompost Reaktörleri

Anaerobik kompost reaktörleri, katı madde oranı %20-35 olan organik katı atık ve/veya arıtma tesisi çamurlarının, mezofilik veya termofilik işletme şartlarında anaerobik kompostlaştırıldığı sistemlerdir (şekil 1.3.). Özellikle son 15 yıldan bu yana organik kısmı ayrı toplanan evsel katı atıklar ile arıtma çamurları ve zirai atıkların

karışımıyla oluşturulan katı atıkların 3-4 haftalık hidrolik bekleme süresi sonunda zirai gübre değeri yüksek kompost haline dönüştürülmesi mümkün olmaktadır. Anaerobik kompost prosesi esnasında 0,6-1 m³/kg UKMgid seviyesinde biyogaz üretimi de mümkün olmaktadır. Bu sistemle elde edilen kompost, bakteriyolojik emniyet bakımından en az 2 haftalık havalı kompostlaştırılmaya tabi tutularak olgunlaştırıldıktan sonra kullanılmaktadır [15].

1.2.1.10. İki Kademeli Anaerobik Arıtma Sistemleri

Anaerobik arıtma sistemleri, asit ve metan üretiminin tek bir reaktörde meydana geldiği Tek kademeli Reaktör şeklinde uygulanmak yerine bu iki safhanın, ayrıldığı iki kademeli, (asit reaktörü-metan reaktörü), reaktörler tarzında kullanılabilmekte olup son yıllardaki eğilim bu ikinci yöndedir. Faz ayırmasına gitmek suretiyle anaerobik arıtmada organik yükün %50'ye yakın oranda arttırılması da mümkündür. Asit reaktörünün metan reaktörü ile aynı tipde olması da gerekmez. Böyle bir uygulama ile toplam hacimde %30-40 oranında bir küçülme sağlanabilmektedir. Tam karışımli bir anaerobik tank veya derin anaerobik lagün rahatlıkla Asit Reaktörü olarak kullanılabilir (şekil 2.1) Anaerobik reaktörlerin tek veya iki kademeli işletme durumlarının genel karşılaştırılması Tablo 1.3'de verilmiştir [15].

Tablo 1.4. Anaerobik tek kademeli ve iki kademeli reaktör işletmelerinin karşılaştırılması

Tek kademeli işletme Avantajları	İki kademeli işletme Dezavantajları
-Daha az yatırım maliyeti	-Daha uzun sürede işletmeye alma
-İşletme ve kontrol kolaylığı	-Daha kararsız proses
-Daha hızlı işletmeye alma	-Organik yükleme oranlarının değişimlerine karşı daha hassas oluşu
-Prosesin daha kararlı olması	-Daha yüksek ilk yatırım maliyeti
-Arıtma veriminin daha yüksek olması	-Kontrolün zor oluşu
-Katı organik maddelerin daha iyi parçalanması	-Dikkatli pH kontrolü gerekliliği

1.2.2. Anaerobik Çürütme Sırasında Oluşan Biyolojik İşlemler

Organik materyallerin CO_2 ve CH_4 'e dönüşmesi 3 ana grup bakteriler tarafından gerçekleştirilir. Bu gruplar, fermantasyon bakterileri, asit üreten bakteriler ve metan üreten bakterilerdir. Fermantasyon bakterileri kompleks organik maddeleri özellikle asetik asit olmak üzere kısa zincirli yapıdaki yağ asitlerine dönüştürürler. Fermantasyon işleminin diğer ürünleri ise CO_2 , H_2 ve alkollerdir. Asetattan daha kompleks yapıya sahip olan kısa zincirli yağ asitleri, hidrojen üreten asit bakterileri tarafından oksitlenilerek H_2 , formik asit ve asetik asit'e dönüştürülürler. Metan üreten bakteriler tarafından fermantasyonun son aşamasında formik asit, asetik asit ve H_2 'den CH_4 ve CO_2 üretilir.

Ek olarak diğer iki grup bakterilerden homoaktojenler ve asit oksitleyen bakteriler daha düşük aktiviteye sahip olmalarına rağmen fermantasyon aşamasında aktif hale gelirler. Homoaktojenler asetik asit üretimi aşamasında bileşenlerin geniş fermantasyonundan sorumludur. Eğer H_2 , eşzamanlı olarak diğer prosesler tarafından uzaklaştırılırsa; asetik asit oksidasyon grupları, asetik asiti H_2 ve CO_2 ye oksitlerler. Eğer asetat, H_2 ve etanol konsantrasyonları yükselirse homoaktojenler asetat haricindeki diğer yağ asitlerini üretmeye başlarlar [37].

1.2.2.1 Hidroliz

İlk aşama olan hidroliz aşamasında, substrat çözünür fazda olmayan organik maddeler mikroorganizmaların ürettiği hücre dışı enzimler vasıtasıyla çözünür forma dönüştürülürler. Bakteriler; uzun zincirli yapıya sahip karbon hidrat, protein, yağ ve lipidler gibi kompleks yapıdaki bileşikler kısa zincirli bileşiklere dönüştürürler. Bazı zor ayrışabilir (lifli) organik maddeler ise çözünür forma dönüştürülemezler. Dolayısıyla bu maddeler reaktör içerisinde birikebilir ve/veya sistemden ayrılmaya uğramadan ayrılabilirler. Benzer olarak su ve inorganik maddelerde biyoreaktörde birikebilir veya sistemden ayrılmadan çıkabilir. Sistem tarafından bozundurulamayan bu organik bileşikler daha sonra koku problemine yol açabilirler. Diğer kompleks maddelerden daha fazla rastlanan selüloz ve lignin gibi kompleks bileşikler ise çok zor çözünürler veya hiç hidrolize olmazlar. Bu tür kompleks organik maddelerin bozunma reaksiyon hızları oldukça düşüktür [21].

1.2.2.2 Fermantasyon

Fermantasyon çürütme işleminin ikinci basamağıdır. Fermantasyon sırasında, hidrolize olmuş ürünler fermante bakterileri tarafından absorbe edilerek asetat, yağ asitleri, alkoller ve hidrojen gibi daha küçük bileşiklere dönüştürülürler. Doğru bir şekilde çalışan ve işletilen anaerobik reaktörlerde, fermantasyon bakterileri organik maddenin önemli kısmını kısa zincirli yağ asitlerine ve alkollere dönüştürürken geriye kalan parçaları H_2 , CO_2 ve asetata dönüştürür [21].

1.2.2.3. Asit Üretimi

Asit üretimi aşaması ara bileşiklerin bakteriyel dönüşümünü kapsamaktadır. Bu adım sırasında fermantasyon ürünlerinin oksidasyonu ve protonların ayrılmasıyla H_2 oluşur. Bu proses özel bir grup bakteri tarafından katalizlenir ve bu grup zorunlu hidrojen üreten bakteri grubu olarak adlandırılır. Bu prosesin gerçekleşebilmesi için hidrojenin kısmi basıncının düşük olması gereklidir yüksek olması durumunda ise bakteriler bu procesten enerji elde edemezler. Bu sorun türler arası hidrojen transferi olarak adlandırılan bir proses ile çözümlenirler. Ayrıca bu proseste hidrojen üreten ve tüketen organizmalar biyokütle içerisinde birbirlerine çok yakın yerleşirler. Hidrojen direkt olarak iki mikroorganizma arasına çözeltiye karışmadan taşınır. Hidrojen tüketim ve üretim reaksiyonları enerji kazandıran reaksiyonlardır. Kültürdeki hidrojen konsantrasyonu reaksiyonların devamını sağlamak için belirli aralıkta tutulmalıdır. Bakteri floklarının büyümesi, bakterilerin tekil olarak büyümesine kıyasla besinlerin absorplanmasını artırır ayrıca enerjinin kullanımının daha verimli olmasını sağlar.

Propiyonik, bütirik ve valerik asitler hidrojen üreten bakteriler tarafından asetat (CH_3COO^-), format (HCO_2^-), CO_2 ve H_2 ye indirgenir. Bu ara bozunma anahtar olarak nitelenebilir çünkü, bu indirgenme öncesindeki asitler (propiyonik, bütirik, valerik) methanojenler tarafından kullanılamaz. CH_3COO^- , HCO_2^- , CO_2 ve H_2 parçalanması hem asetat üretimi hem asit üretimi safhasında gerçekleşir, bu noktada aşamalar arası ayırım bulanık hale gelir. Asetat üreten bakteriler yavaş büyüyen ve göreceli olarak çevresel koşullara hassas olan bakterilerdir, ortam koşullarına alıştırmaları esnasında

uzun lag fazları ile karşılaşılabilir [38]. Asetojenik indirgenme reaksiyonları Tablo 1.5.'de görülmektedir [5].

Tablo 1.5. Asetojenik İndirgenme reaksiyonları

Besin	Reaksiyon
Propiyonik asit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$
Bütirik asit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$
Valerik asit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$
İzovalerik asit	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COO}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + \text{H}_2$
Kapronik asit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH} + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 5\text{H}_2$
CO_2/H_2	$2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$
Gliserin	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$
Laktik asit	$\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$
Etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2$

1.2.2.4 Metan Üretimi

Biyogaz formunda metan üretimi anaerobik prosesin son aşmasıdır. Asetik asit ve H_2/CO_2 kullanımı CH_4 ve CO_2 ürünlerini oluşturur. Metanol, metilaminler, alkoller gibi kısıtlı sayıda substrat metanojenler tarafından kullanılmaktadır, metanojenik reaksiyonlar Tablo 1.6.'de [5] görülmektedir.

Metanojenler metan üretmek için özel enzimler kullanırlar. CO_2 indirgenmesinde Co-enzim M (CoM) ve Co-enzim B (CoB) bakteriler tarafından kullanılmaktadır.

Tablo 1.6. Metanojenik Reaksiyonlar

Besin Türü	Kimyasal Reaksiyon	ΔG_f^- (kJ/mol)
CO_2^- Tipi	$4\text{H}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	-135,4
	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-131,0
CO_2^- Tipi	$4\text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{CH}_4 + 3\text{HCO}_3^-$	-130,4
Asetat	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}_3^-$	-30,9
Metil Tipi	$4\text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow 3\text{CH}_4 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	-314,3
Metil Tipi	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-113,0
Örn. Metil tipi: etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{CH}_3\text{COOH}$	-116,3

Bütün uçucu organik asitler ve bileşikler biyogaza dönüştürülemezler bu nedenle bazı materyaller çürütülmeden deşarj edilirler. Metan üretim prosesi, metan üreten bakterilerin yavaş büyümesinden dolayı uzun süren bir prosestir. Genellikle çürüme işleminde hız belirleyici faktör olarak kabul edilir. Metan üreten bakterilerin ortam koşullarına uyumu asit üreten bakterilere kıyasla daha hassastır [21].

1.2.3. Proses Parametreleri ve Optimizasyonu

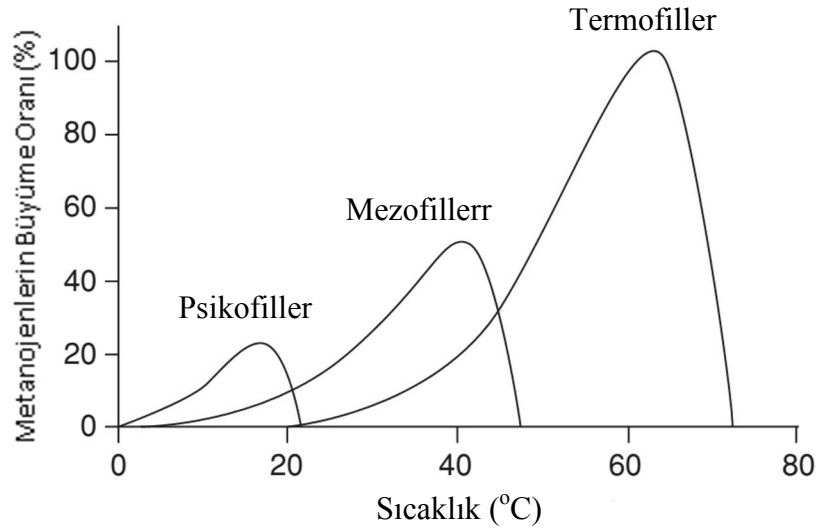
Anaerobik çürütme verimi, birçok fiziksel ve kimyasal parametreye bağlıdır.

Bu faktörler aşağıdaki gibi sıralanabilir [39]:

- Proses sıcaklığı
- Uygun besin maddeleri
- Alıkonma süresi
- pH
- Azot inhibisyonu ve C/N oranı
- Katı besin miktarı ve karıştırma
- İnhibisyon faktörleri

1.2.3.1. Proses Sıcaklığı

Anaerobik çürütme, ortamın sıcaklığı 30 °C ile 60 °C arasında olduğunda gerçekleşir. Bu çürütme işlemi genelde üç sıcaklık aralığında oluşur. İlk olarak psikofilik sıcaklık aralığı olup 20°C altındaki sıcaklıkları kapsar. Diğer mezofilik sıcaklık aralığıdır ve 20 °C ile 40 °C arasındaki sıcaklık aralığını ifade eder. Son olarakta termofilik şartlar 40 °C üzerindeki sıcaklıkları kapsar [21]. Anaerobik dönüşüm oranları genellikle 60 °C sıcaklığa kadar sıcaklık artışı ile birlikte artar. Anaerobik faaliyetler psikofilikler için 5-15 °C, mezofilikler için 35-40 °C, termofilikler için 55 °C civarında maksimum düzeylere çıkarlar. Kural olarak optimal sıcaklık aralığında her 10 °C sıcaklık artışı için aktivite iki katına çıkar [40].



Şekil 1.4. Psikofilik, mezofilik ve termofilik metanojenlerin büyüme oranı

1.2.3.2. Uygun Besin Maddeleri

Bakteriler çoğalabilmek için enerji ve karbon kaynağı olarak organik bileşik kaynaklarından daha fazlasına ihtiyaç duyarlar. Bakteriler aynı zamanda uygun mineral besinlere de ihtiyaç duyarlar. Karbon, oksijen ve hidrojene ek olarak, biyokütlenin gelişebilmesi için yeterli miktarda azot, sülfür, fosfor, potasyum, kalsiyum, magnezyum, demir, manganez, molibden, çinko, kobalt, selenyum, tungsten, nikel vb. iz miktarda elementlere ihtiyaç duyarlar. Tarım atıkları veya evsel atıksu arıtma tesisi çamurları gibi sıklıkla kullanılan besin maddeleri yukarıda adı geçen elementleri yeteri miktarda içerirler. Diğer taraftan, herhangi bir bileşenin aşırı konsantrasyonu genellikle inhibitör etkiye sahiptir [21].

1.2.3.3. Alıkonma Süresi

Alıkonma süresi kesikli tip uygulamalarda net olarak belirlenebilir. Akışlı sistemlerde, ortalama alıkonma süresi, çürütücü hacminin günlük hacimsel giriş oranına bölünmesiyle bulunabilir. Reaktör tipine bağlı olarak uygun alıkonma süresi farklı besin konsantrasyonları için değişebilir. Bu nedenle uygun alıkonma süresi sadece proses sıcaklığına değil aynı zamanda kullanılan besin maddesine de bağlıdır. Eğer alıkonma süresi düşük olursa, çürütücüdeki bakteriler yıkanarak sistemden uzaklaşabilirler, böylece fermentasyon prosesi işlemez hale gelir. Ancak bu sorun tarımsal kaynaklı biyogaz sistemlerinde nadiren ortaya çıkar [21].

1.2.3.4. pH

Metan üreten bakteriler en iyi hafif bazik olan nötral şartlarda yaşarlar. Fermantasyon prosesi anaerobik şartlarda stabilize olduğunda pH değeri normal olarak 6,5-8 arasında bir değere karşılık gelir. Karbondioksit, bikarbonat ve amonyum azotunun (CO_2 , HCO_3^- , $\text{NH}_4\text{-N}$) tamponlama etkisinden dolayı, pH derecesi nadiren besin, asitlerin ve/veya potansiyel biyogaz miktarının ölçümü olarak alınır. Eğer pH seviyesi 6,2'nin altına düşerse bu durum metan üreten bakteriler için inhibisyon etkisi yapar [41].

1.2.3.5. Azot İnhibisyonu ve C/N Oranı

Bütün besinler azot içerirler. Yüksek pH değerleri düşük azot konsantrasyonu fermantasyon prosesini inhibe edebilir. Etkili bir inibisyon kabaca 1700 mg/L $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonunda ortaya çıkar. Mikroorganizmalar azot ve fosforu hücre yapılarına katmak için özümserler. Birçok deneysel çalışma göstermiştir ki; metan üreten bakterilerin metabolik aktiviteleri ortalama 8-25 C/N oranlarında optimize edilebilir. Ancak bu optimum nokta farklı koşullarda besinin yapısına bağlı olarak değişebilir [42, 43].

1.2.3.6. Katı Besin Miktarı ve Karıştırma

Metan üreten bakterilerin besin içerisindeki hareketi katı formun artırılması ile giderek bozularak biyogaz miktarı düşebilir. Nadir olarak, teoride herhangi bir katı yüzdesi için özel biyogaz üretimi ile ilgili olarak bakım şartları sunulabilir. Arıtma çamurları ve hayvan dışkısı için geliştirilmiş tipik çürütücülerde kuru madde içeriği %12'nin üzerinde elde edilmektedir. Birçok besin maddesininve fermantasyonun farklı modları, çürütücü içerisindeki proses stabilitesini sağlamakiçin çeşitli karıştırma işlemine ihtiyaç duyarlar [44].

Karıştırmanın amaçları;

- Metan bakterileri tarafından üretilen metabolik ürünlerin giderimi
- Biyokütlenin besin maddeleri ile karışımı
- Köpük oluşumu ve çökelmeyi engellemek
- Çürütücü içerisinde beliren sıcaklık gradyanlarınınoluşumunu engellemek

- Bakteri gruplarının homojen olması
- Etkili fermentasyon hacmini düşüren ölü alanların oluşumunu engellemek

Uygun karıştırma yöntemi seçilirken aşağıdaki noktalar göz önünde bulundurulmalıdır.

1. Proses birçok bakteri türü arasındaki simbiyotik ilişkiyi kapsamaktadır, örneğin bir türün metabolizma artıkları başka tür için besin değeri taşır. Biyokütlenin yok olması veya eksilmesi fermentasyon prosesinin yeni biyokütle oluşuncaya kadar durmasına neden olur. Sonuç olarak, çok sık veya şırı karıştırma genellikle proses için zararlıdır ayrıca yavaş karıştırma hızlı karıştırmadan daha iyidir.

2. Karıştırma, ince köpük tabakası oluşana kadar proses için olumsuz etki yapmaz. Tamamıyla besin maddesiyle doldurulmuş olan sistemlerde köpük yeteri kadar su içerir. Bu durumda gaz ekstraksiyonunun köpük tarafından engellemesi gibi bir tehlike yoktur.

3. Bazı biyogaz sistemleri karıştırma yapmadan işletilebilirler. Bu sistemler genellikle yüksek katı içerikli besinlerle işletilirler ve böylelikle katmanlaşmaz. Ya da bu sistemler çözünabilir maddelerden oluşan besin maddeleri üzerinde uygulanır. Karıştırma işleminin sonucu, kullanılan besin maddesine bağlı olması nedeniyle çeşitli karıştırma sistemlerinin ve yoğunluğunun yeterli karşılaştırma değerlendirmelerine varmak mümkün değildir. Bu sebeple her bir sistem ampirik verilere dayanarak dizayn edilmelidir [40].

1.2.4. Anaerobik Fenol degradasyonu

Fenoller genel kullanılan herbisit ve pestisitlerle benzer yapıya sahip biyolojik olarak parçalanmaya dayanıklı organiklerdir. Sularda bulunduklarında tat bozukluğuna ve kokuya sebep olurlar[45]. Fenoller EPA tarafından belirlenen 126 öncelikli kirleticiden 11. sidir [46]. Birçok klorofenol bileşik EPA ‘nın öncelikli kirleticiler listesinde kanser yapıcı olarak geçmektedir[47]. Fenolik bileşikler insan, hayvan ve bitkiler için toksik olarak görünmektedir. 1 mg fenol /L sucul yaşamı etkiler, bu sebeple alıcı ortamlar için potansiyel kirleticiler arasındadır[48]. Anaerobik koşullar altında fenollerin metabolik giderim yolu indirgenme (sülfat indirgeyenler, metanojenler) ve benzoik asit dönüşümü

ile gerçekleşmektedir. Anaerobik Fenol indirgenmesinden kazanılan ana ara ürün asetik asittir [47]. Bilindiği üzere asetik asit, anaerobik sistemlerde metan üretiminin %70'inin karşılandığı kaynaktır.

Leve'n ve ark. amonyak indirgeyen bakteriler için fenollerin toprak üzerindeki inhibisyon etkisini araştırmış $EC_{50}=26 \mu\text{g fenol/g toprak}$ değerine ulaşmışlardır, ayrıca 5 saf fenol türünün (fenol, o-, p-, m-kresol ve 4-etilfenol) topraktaki amonyak indirgeyen bakteriler üzerindeki inhibisyon etkisi için benzer şekilde $EC_{50}=43-110 \mu\text{g fenol/g toprak}$ değerlerini bulmuşlardır. Ayrıca mezofilik koşullarda yapılan anaerobik fenol degradasyonunun termofilik koşullarda yapılan fenol degradasyonundan daha yüksek indirgeme kapasitesi sunduğunu bildirmişlerdir [49].

Fenollerin anaerobik indirgenmeleri mezofil (37 °C) ve termofil (55 °C) koşulların her ikisinde gerçekleşmektedir, fakat bilinen fenol indirgenyen methanojenik bakteri türlerinin önemli kısmı (Tablo 1.2.-1.3.) mezofiliktir [50, 51].

Tablo 1.7. Metanojenik çevrelerden izole edilmiş bakteri türleri (4-OHBa:4-hidroksibenzoat)

Bakteri ismi	Orjini	T opt ^a	Besin ^b
Sedimentibacter hydroxybenzoicum	Temiz su sediment tabakası	33-34 30-37	Fenol, katekol, 4-OHBa Fenol, 4-OHBa
Cryptanaerobacter phenolicus	Atıksu çamuru, toprak, domuz gübresi, bataklık suyu kültür karışımı	35-37	Fenol, p-krezol, benzoat, 4-OHBa, izofitalat
Syntrophorhabdus aromaticivorans	Terefitalat endüstrisi atıksu arıtma tesisi		

^a optimum büyüme sıcaklığı

^b bakteri tarafından tüketilen besin

Fountoluakis ve ark., [14] 30 günlük işletme sonrasında gaz üretimin düştüğünü bunun ise fenolik bileşiklerin akümüasyonu sebebiyle olabileceğini ayrıca %20-30 düzeyinde polifenol indirgenmesi olduğunu kaydetmişlerdir, fakat Schink ve ark. [52] fermentasyon ve sülfat indirgeyen bakterilerle benzer indirgeme yolunu kullanan nitrat indirgeyen bakteriler tarafından fenolik bileşiklerin indirgenebileceğini kaydetmiştir. Lotta ve ark., [53] anaerobik arıtım sırasında fenolik içeriklerin indirgenmesinin proses sıcaklığıyla ilişkili olduğunu, mezofilik koşullarda daha yüksek indirgenme verimlerinin elde edildiğini, buna sebep olan olasılıkların ısıya duyarlı enzimlerin varlığı ve fenol indirgeyen bakterilerin sıcaklıkla ilişkileri ile açıklanabileceğini kaydetmiştir.

1.2.5. Anaerobik Sülfat İndirgenmesi

Anaerobik reaktörlerde sülfat, sülfat indirgeyen bakteriler (SRB) tarafından sülfide indirgenir. Sülfat indirgenmesinde iki temel grup SRB rol almaktadır, bunlar; bileşikleri laktat, asetat ve CO₂'e indirgeyen yarı oksitleyiciler ve asetatı CO₂ ve HCO₃'a indirgeyen tam oksitleyicilerdir [54]. Anaerobik reaktörlerdeki sülfat toksisitesi iki şekilde gerçekleşmektedir, metan üretenler ile girdikleri inorganik besin ve UYA ve rekabeti ve sülfidin birçok bakteri türü gibi metanojenler üzerinde gösterdiği toksisite etkisi [55, 56]. Bunun yanı sıra bazı sülfat indirgeyen bakteriler karbon kaynağı olarak CH₄ kullanmaktadır (Tablo 1.4.), bu durum biyogaz metan içeriğinin düşmesinde rol oynamaktadır [57].



Tablo 1.9. Sülfat indirgeyen bakteriler tarafından gerçekleştirilen hidrokarbon oksidasyon reaksiyonları enerjileri

Hidrokarbon	Reaksiyon	ΔG (kJ/mol)
Methan	$\text{CH}_4 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}$	-16,6
Benzen	$\text{C}_6\text{H}_6 + 15\text{SO}_4^{2-} + 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow 24\text{HCO}_3^- + 15\text{HS}^- + 9\text{H}^+$	-186,2
Toluen	$2\text{C}_7\text{H}_8 + 9\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 14\text{HCO}_3^- + 9\text{HS}^- + 5\text{H}^+$	-204,8
Etilbenzen	$4\text{C}_8\text{H}_{10} + 21\text{SO}_4^{2-} + 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow 32\text{HCO}_3^- + 21\text{HS}^- + 11\text{H}^+$	-240,3
m-Ksilen	$4\text{C}_8\text{H}_{10} + 21\text{SO}_4^{2-} + 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow 32\text{HCO}_3^- + 21\text{HS}^- + 11\text{H}^+$	-228,0

1.3. Anaerobik Membran Reaktörler İle Atıksu ve Katı Atık Arıtımı

Anaerobik prosesler yenilenebilir enerji üretimi kapsamında biyogaz ve biyometan üretmekle, ayrıca işletilmeleri esnasında aerobik proseslere göre çok daha az enerjiye ihtiyaç duymaktadır. Bunun yanı sıra, aerobik proseslere oranla çok daha az atık çamur oluşturmaları nedeniyle, çamur bertarafında karşılaşılan birçok zorluk ve ekonomik maliyeti çok daha az olacaktır. Fakat klasik anaerobik arıtma sistemleri deşarj standartlarını (özellikle fosfor giderimindeki verimsizlik nedeniyle) sağlayamamakta ve ilave arıtım sistemlerine ihtiyaç duymaktadır [58].

Membran tıkanmalarının incelendiği Yoo vd. tarafından gerçekleştirilen çalışmada; tıkanma kontrolü için enerji optimizasyonu incelenmiştir. Membran tıkanması kontrolü için iki kademeli anaerobik akışkan yataklı membran biyoreaktör geliştirmişlerdir. Sistem birbirine seri bağlı iki adet akışkan yataklı anaerobik reaktörden oluşmakta ve ikinci reaktörde batık membran modül bulunmaktadır. Membran modül hollowfiber yapıda olup dış çapı 1,9 mm ve membran gözenek çapı da 0,1 μm 'dir. Laboratuar ölçekli çalışmada sistem birincil arıtmadan geçirilmiş (ön çökeltim sonrası) evsel atıksu ile 192 gün boyunca işletilmiştir. Sistemdeki akı 6-11 LMH, TMP ise 0,1 seviyelerinde seyretmiştir. Sistem, hidrolik bekletme süresi 2,3 saat ve sıcaklığın 25°C koşulların işletildiğinde, sistemin ortalama KOİ ve BOİ çıkış değerleri sırasıyla 25 mg/L ve 7 mg/L olarak belirlenmiştir. Buna bağlı olarak KOİ ve BOİ giderim verimlerinde sırasıyla %84 ve %92 mertebelerinde gerçekleşmiştir. Sistemde biyokütle dönüşüm oranı giderilen KOİ'nin %5'i olarak belirlenmiş ve biyokütle dönüşüm değerinin 0,049 g UAKM/g BOİ₅ olduğu bulunmuştur. Sistemin işletilebilmesi için gerekli enerji miktarı 0,047 kwsaat/m³su olarak belirlenmiş olup, biyogazdan %33 verimle net elektrik üretilebileceği kabulüyle sistemden net enerji üretimi 0,082 kwsaat/m³su olarak bulunmuş ve sistemden net enerji kazanımının gerçekleştirilebileceği vurgulanmıştır [58].

Langenhoff ve Stuckey tarafından gerçekleştirilen seyreltik atıksuların arıtımının anaerobik perdeli reaktör ile gerçekleştirildiği bir çalışmada farklı sıcaklıkların arıtma verimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Sıcaklığın 35°C ve HRT = 10 saat işletme

koşulları altında sistemdeki KOİ giderim verimi %80 mertebelerinde iken sıcaklığın 20°C'ye düşürülmesi ile KOİ giderim performansı %70'e, sıcaklığın 10 °C'ye düşürülmesi ile KOİ giderim veriminin %60'a düştüğü gösterilmiştir. Sistemdeki KOİ giderim verimlerinin sıcaklık ile birlikte düşmesinin nedeni olarak, düşük sıcaklıklarda sistemde üretimi artan SMP olduğu bulgulanmıştır [59].

Mezofilik anaerobik membran biyoreaktörün 460 mg/L KOİ konsantrasyonuna sahip sentetik atıksu arıtımının araştırıldığı çalışmada iki farklı membran TMP giderim verimi kapsamında kıyaslanmıştır [60]. Çalışmanın özgün olarak nitelenen bir diğer kısmı üretilen biyogazın membran modüllerin fiziksel olarak temizlenmesi için kullanılması olarak gösterilmektedir. Laboratuvar ölçekli çalışmada kullanılan reaktör hacimleri 3 L olup, modüllerin sıyrılması (temizlenmesi) için kullanılan biyogaz debisi ise; 5 L/dk'dır. Membran modüllerden ilki "Mitsubishi Rayon Hollow Fibre (Tokyo, Japonya)" membranı ile yapılmış modüldür. Membran dış çapı 540 µm, membran duvar kalınlığı 90 µm ve gözenek açıklığı 0,4 µm'dir. İkinci membran ise Kubota flatsheet membranlar olup gözenek açıklığı diğer membranda olduğu gibi 0,4 µm'dir, iki membran modülünde yüzey alanları 0,1 m² 'dir. Çalışmada kullanılan iki membran modülünde de yüksek KOİ giderim performansları gözlemlenmiş olup çıkıştaki KOİ değerlerinin 23-45 mg/L mertebelerine kadar indiği tespit edilmiştir. Çalışmadaki bir diğer önemli nokta ise reaktör içerisindeki KOİ değeri ile membran süzüntüsündeki KOİ değerlerinin birbirinden farklı olmasıdır. Mikrofiltrasyon membranların kullanıldığı çalışmada teorik olarak reaktör içerisindeki çözünmüş KOİ değeri ile membran süzüntüsündeki KOİ değerlerinin birbirine eşit olması gerekmektedir. Fakat reaktör içerisindeki çözünmüş KOİ membran süzüntüsündeki KOİ değerinin 3 katı civarında seyretmiştir. Bunun sebebi olarak membran yüzeyinde oluşan jel tabakasının ekstra bir filtrasyon işlemi gerçekleştirdiği ve reaktör içerisindeki KOİ'nin de zamanla giderilebildiği belirlenmiştir. Jel tabakasının membran tıkanmasına neden olmasına rağmen arıtma verimi ve çıkış suyu kalitesini artırması sebebiyle olumlu bir etkide bulunduğu gösterilmiştir. Bu durum jel tabakasının dinamik bir ikincil membran olarak davranması ile açıklanarak giderim verimi ve çıkış suyu kalitesinin artırılmasında rol oynadığı belirtilmiştir. Sistemde oluşan biyogaz miktarı 0,3 m³ CH₄/kg KOİ olarak belirlenmiştir. Gerçek üretim teorik üretim olan 0,39 m³ CH₄/kg KOİ'nin yaklaşık %83'ü mertebesinde dir. Aradaki farkın ise oluşan metan gazının sıvı fazda çözünmesinden

kaynaklandığı (35 °C’de metanın sudaki çözünürlüğünün 15 ml/L) ve KOİ’nin bir kısmının sistemden bozunmaya uğramadan ayrıldığı ve biyokütle oluşumu için kullanılmasından kaynakladığı belirtilmiştir.

Bir diğer çalışmada Akram ve Stuckey, AnMBR sisteminin çalışma performansı üzerinde toz aktif karbon (PAC)’un etkisini araştırmışlardır. Sistem 4 g/L KOİ kirletici konsantrasyonu sahip atıksu ile beslenmiş olup, suyun orta düzeyde kirlilik konsantrasyonuna sahip bir endüstriyel atıksu olduğu belirtilmiştir. Gerçekleştirilen çalışmada PAC eklenerek ve eklenden işletilen reaktörlerin giderim verimleri ve işletme karakteristikleri kıyaslanmıştır. İşletilen tüm reaktörlerde yüksek giderim verimi elde edilmiştir, fakat PAC ilavesiyle giderim veriminin ve akı değerinin arttığı tespit ortaya konmuştur. Sistemler 1,67 g/L ve 3,4 g/L olarak iki farklı PAC konsantrasyonunda işletilmiş olup, 1,67 g/L PAC eklenen reaktörün hem arıtma performansı hem de akı artışına bağlı olarak işletme maliyeti açısından optimum olduğu sonucuna varılmıştır. Sisteme eklenen yüksek PAC’un vizkozite artışına neden olması sebebiyle akının düştüğü belirlenmiştir. PAC ilavesinin reaktör içerisinde ve reaktör çıkışında KOİ değerlerinde önemli derecede düşüş sağladığı tespit edilmiştir. Bu durum ise eklenen PAC’un SMP lerin adsorbe edilmesinde rol oynamasına bağlanmıştır. SMP’lerin adsorpsiyonu ile TMP değerlerinde düşüş gözlemlenmiştir, 1,67 g/L PAC eklenen reaktörün TMP değerlerinin çok daha düşük olduğu belirlenmiştir, bu durum ise fazla eklenen PAC’un vizkozite artışı ile TMP’yi artırması ile yorumlanmıştır. Dolayısıyla AnMBR lere uygun miktarda yapılan PAC ilavesinin hem arıtma performansı hem de akı değerlerinde artışa sebep olacağı vurgulanmıştır. Bunların yanı sıra, çalışmadaki reaktörlerin içerisindeki organiklerin büyük çoğunluğunun molekül ağırlıklarının yaklaşık 30 kDa civarında olduğu fakat reaktör çıkışında benzer molekül büyüklüğündeki organiklere rastlanmadığı belirlenmiştir. Kullanılan membran modül MF olsada işletme sırasında modül üzerinde gelişen kek tabakasının ek bir filtrasyon gerçekleştirdiği ve sistemin toplamda UF performansı sergilediği belirtilmiştir [61].

Ceron-Vivas vd. tarafından gerçekleştirilen çalışmada kesikli filtrasyon ve gaz sıyırmanın birleştirildiği AnMBR’de sentetik evsel atıksuyun arıtımı çalışılmıştır. Laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirilen çalışmada, tübüler membran modül kullanılmış olup, reaktör oda sıcaklığında işletilmiştir. Reaktör 8 saat HRT koşulunda işletilmiştir.

Sistem filtrasyonun sürekli yapıldığı aşamada TMP artışı ve akı azalması sebebiyle ancak 20,3 saat işletilebilmiştir. Gaz geri devri yapılmadığı aşamada kesikli filtrasyon işletmesi gerçekleştirilmiş, sistem 10 dk filtrasyon/1 dakika dinlenme (relaxing) ve 4 dk filtrasyon/1 dakika dinlenme (relaxing) modlarında işletildiğin filtrasyon işlemi sırasıyla 32 ve 52 sa süresince işletilebilmiştir. Gaz geri devri ile sıyırma işlemi de kesikli filtrasyona eklendirğin filtrasyon süresinin 10 kata kadar arttığı tespit edilmiştir. Sistem işletmesi esnasında %97 mertebesinde KOİ giderim verimleri elde edilmiştir [62].

Üretilen biyogaz ile membranın sıyırılması ve geri yıkama yapılmasının anaerobik sistemlerdeki membran tıkanması kontrolünde sık kullanılan yöntemlerdir. Gaz ile sıyırma ve geri yıkamanın her ikisinin birlikte uygulanmasının yöntemlerin bireysel uygulanmasından daha etkin olduğu AnMBR’lerde gösterilmiştir. Bu bağlamda Smith vd. evsel atıksuların psikrofilik (15°C) sıcaklıklarda AnMBR ile arıtımın incelendiği çalışmada bahsi geçen iki fiziksel temizleme yönteminin etkilerini ve sıcaklık azalmasına bağlı olarak sıvı fazda çözünen metan miktarının artmasının, enerji üretimine etkilerini de araştırmıştır. Çalışmada sentetik evsel atıksu kullanılmıştır. Reaktördeki gaz geri devir debisi 4,67 L/dk da tutulmuştur. Giriş KOİ değerinin 440 mg/L belirtildiği çalışmada, %92 giderim verimi elde edilerek çıkış KOİ değerinin ortalama 36 mg/L civarında olduğu belirlenmiştir. KOİ’deki giderim veriminin literatürdeki benzer çalışmalardan daha fazla olması düz tabaka (flat sheet) membran modül kullanılmasına bağlanmıştır. Çalışma 15°C’de işletilme şartında gerçekleştirilmesine rağmen görece yüksek KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Literatürdeki çalışmalara benzer olarak membran modül kullanılmasının çözünmüş KOİ gideriminde yüksek performans sergilediği belirtilmiştir. Çalışmada reaktör içindeki KOİ değeri 100 ila 200 mg/L arasında değişirken, çıkıştaki ortalama KOİ konsantrasyonu 36 mg/L gibi oldukça düşük seviyededir, diğer çalışmalara benzer olarak membran üzerindeki jel tabakasının KOİ gideriminde rol oynadığı söylenebilir. Ayrıca, çalışmada üretilen metan miktarının %40 ila 50’sinin sıvı fazda çözünmüş olarak kaldığı ve sıvı fazdaki metan miktarının Henry kanunu kullanılarak yapılan hesaplamada elde edilen değerden yaklaşık 1,5 kat daha fazla bulunduğu belirtilmiştir. Çözünmüş olarak bulunan metanın bu derece yüksek olmasının sebebi olarak; sınırlı gerçekleşen kütle transferinin olduğu belirtilmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında; sistem KOİ konsantrasyonu 260 mg/L olan evsel atıksu ile beslenmiştir. Bu aşamada sistem

KOİ giderim verimi önemli ölçüde düşüş göstermiş çıkış KOİ değeri 76 mg/L ve giderim verimi %70 mertebelerinde kalmıştır. Sistemde tam sülfat giderimi elde edilmiş olup, giderilen KOİ'nin yaklaşık %23'ünün sülfat indirgeme aşamasında kullanıldığı belirlenmiştir. Sisteme giren KOİ miktarının düşük olması, sıvı fazda bulunan metanın yüksekliği ve sülfat indirgenmesinin olması sebebiyle sistemde önemli bir biyogaz üretimi gözlemlenmemiştir. Çalışmada kullanılan iki modül için de gaz ile sıyırma yapılırken bir tanesinde geri yıkama yapılmıştır. Gaz ile sıyırmanın ve geri devir yapılan membran modülün sadece gaz ile sıyırma yapılan memrana göre çok daha az tıkanmaya uğradığı belirtilmiş, hem gaz sıyırma hem geri devir yapılan membran modülde TMP'nin 10 kpa civarındayken sadece gaz sıyırma yapılan modülde TMP değerinin 45 kpa civarında olduğu gösterilmiştir [63].

Lin vd. 60 L efektif hacme sahip laboratuvar ölçekli AnMBR ile 106 gün boyunca evsel atıksuların anaerobik arıtımı kapsamında çalışma gerçekleştirmiştir. Çalışmada sistem düz tabaka (flatsheet) polyvinylidene fluoride (PVDF) (Shanghai SINAP Membrane Science&Technology) membranlar ile kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan membran 140 kDa MWCO değerine ve $0,6 \text{ m}^2$ toplam filtrasyon alanına sahiptir. Sistemdeki membran 9 dk filtrasyon/1 dk dinlenme şeklinde işletilmiştir. Sistem 30°C işletme sıcaklığında, 10 sa HRT değerinde ve membran modül 10 LMH akı değerlerinde çalıştırılmıştır. Sistemdeki AKM konsantrasyonu 6,4-9,3 g/L aralığında tutulmuştur. Çalışmada başlama dönemi (start-up) 12 gün gibi kısa sürede tamamlanmıştır, bu süre zarfında sistem KOİ değeri 425 mg/L olan atıksu ile beslenmeye başlanmış ve çıkış KOİ konsantrasyonu 40 mg/L'ye düşmüştür. Çalışmada AnMBR ların avantajlarından biri olarak kısa start-up süreleri sağlamaları vurgulanmıştır. Çalışmada üretilen metan miktarı $0,24 \text{ L CH}_4/\text{g KOİ}$ mertebesinde olup, 25°C 'de $0,382 \text{ L CH}_4/\text{g KOİ}$ olan teorik değerden düşüktür. Bu durum, sistemde üretilen metan gazının bir kısmının sıvı fazda çözünmesi ve sisteme giren KOİ'nin bir kısmının sülfat indirgenmesi için kullanılması gösterilmektedir. Sistemde membran modüldeki kek tabakasını sıyrılması için kullanılan biyogaz debisi $5 \text{ L gaz}/(\text{L reaktör.saat})^2$ dir. Sistemde gözlemlenen maksimum akı değeri 11 LMH olarak belirlenmiştir. Çalışmanın tümüne bakıldığında $\%88\pm 2$ KOİ giderim verimi (çıkış KOİ değeri $=51\pm 10 \text{ mg/L}$) elde edilmiştir [64].

Anaerobik membran biyoreaktör konusunda çok sayıda bilimsel makaleye ulaşmak mümkündür. Aşağıdaki örnekler, anaerobik membran reaktörlerin işletilmesi esnasında

membran tipi, cibre gibi lif içeriği yüksek benzer besi maddesi kullanımı ayrıca aynı örneklerin mezofilik ve termofilik şartlarda arıtımının karşılaştırılması kapsamında değerlendirilerek seçilmişlerdir.

Arıtma çamurları ile ilgili yaptıkları çalışmada membran biyoreaktörlerini mezofilik ve termofilik şartlar altında çalıştırmışlar. Seramik UF ($\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$, 300 kDa, monochanel) kullandıkları membran modülünde 30 ve 50 gün çamur yaşında 5 ve 7 gün hidrolik bekletme şartları altında denemeler yapmışlardır. Yüksek katı alıkonma ile çalıştırdıkları reaktörlerde katı madde (80g/L) muhtevasının artışı ile membran sistemlerinde tıkanma ve buna bağlı olarak basınç kaybı ve akı düşüşü gözlemlemişlerdir. Ayrıca, membran biyoreaktör ile gerçek ölçekli konvansiyonel tam karışimli reaktörü karşılaştırdıklarında daha yüksek biyolojik indirgenebilirliğin elde edildiğini bildirmişlerdir [65].

Endüstriyel atıksuların arıtımında arıtımı limitleyici etkilerin aşılmasında membran biyoreaktörlerin potansiyeli kapsamında yaptıkları çalışmada membran biyoreaktörlerin toksisite üzerindeki olumlu etkileri açısından konvansiyonel sistemlere göre nispeten yüksek MLVSS konsantrasyonlarına bağlı olarak şok yüklemelerin tolere edilebileceğini kaydedilmiştir [66].

Bambu endüstrisi atıksularının arıtılması kapsamında yaptıkları çalışmada 0.02 μm gözenek çapında polivinil florit hollowfiber membran ünite kullanarak 21.369 mg/L KOİ giriş değerine sahip atıksudan %91 KOİ giderim verimi elde etmişler, ek olarak giderim veriminin %45 mertebesinde membran ünitesinin fiziksel özelliklerinden kaynakladığını bildirmişlerdir [67].

2. BÖLÜM

GEREÇ VE YÖNTEM

2.1. Gereç

Çalışmalarda kullanılan cibre Nevşehir bölgesinde şarap üretimi kapsamında faaliyet gösteren firmadan temin edilmiştir, şarap üretimi için “*Emir*” cinsi üzüm kullanılmaktadır. Çalışmada kullanılan cibre alındıktan sonra laboratuvar koşullarında (-18 °C’de) saklanmış, çalışma kapsamında gerekli miktar cibre günlük olarak oda sıcaklığına getirilmiş ardından ev tipi öğütme cihazı ile öğütüldükten sonra kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan aşı Kayseri Su ve Kanalizasyon İdaresi İleri Evsel Atıksu Arıtma Tesisi Anaerobik Çürütücüsün’den temin edilmiştir, çamur çürütücü tam karışım ve mezofilik şartlarda (37 °C’de) işletilmektedir. Cibre ve aşı çamurunun bazı kimyasal özellikleri Tablo 2.1’ de verilmiştir.

Tablo 2.1. Çalışmada kullanılan cibre ve aşı çamuru’nun bazı kimyasal karakterizasyon değerleri

Parametre Adı	Cibre	Aşı Çamuru
pH	4,01	7,1
TKM (%)	26,84±1,37 (%5,13)	5,41±0,01 (%0,19)
TUKM (%)	23,18±1,29 (%5,57)	2,34±0,01 (%0,75)
C (%)	47,33±0,18 (%0,38)	28,95±1,74 (%6,02)
N (%)	0,81±0,08 (%10,06)	2,27±0,05 (%2,40)
H (%)	6,19±0,1 (%1,60)	3,56±0,22 (%6,11)
Çözünmüş KOİ (mg/L)	9900±408,25 (%4,12)* 9267,33±93,81 (%1,01)**	
TOK (mg/L)	3322**	
Fenol (mg/L)	37,29 ±0,47 (%1,25)* 92,54±3,74 (%4,04)**	
SO ₄ ⁻² (mg/L)	92±4,56 (%4,01)*	
Lif İçeriği (%)	77,1±1,46	
Fe (mg/L)	0,163*	
Pb (mg/L)	0,196*	
Zn (mg/L)	0,41*	
Cu (mg/L)	0,05*	
Ni (mg/L)	-*	

*2 saat ekstraksiyon **24 saat ekstraksiyon (RSD)

Ekstraksiyon kapsamında; 10 g cibre 200 ml saf suya eklenerek, çalkalamalı inkübatörde (Heidolph unimax 1010- Heidolph incubator 1000) anaerobik koşullara benzer olarak 37°C ve 250 rpm'de 2 saat ve 48 saat süreyle ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon sonrasında numuneler 0,45 µm (Merck-PVDF) filtreden geçirilmiştir. Elde edilen süzöntülerden KOİ ve Fenolik madde analizleri gerçekleştirilmiştir.

2.1.1. Kullanılan Kimyasallar

KOI analizlerinde parçalama çözeltisi olarak potasyum dikromat (Merck %99,5) ve asit çözeltisi olarak gümüş sülfatlı (Merck) sülfirik asit çözeltisi (Merck %95-97) ve civa klorür (Merck) kullanılmıştır. KOI ve TOK kalibrasyon eğrilerinin hazırlanmasında standart olarak potasyum hidrojen ftalat (Carlo Erba %99,5) kullanılmıştır. Fenol analizlerinde Folin-Ciocalteu (Merck) ve NaCO₃ (Merck %99,5) kullanılmıştır. Sülfat analizinde MgCl₂.6H₂O, CH₃COONa₃H₂O, KNO₃, CH₃COOH, NaSO₄ ve BaCl₂ (Merck) kullanılmıştır.

2.1.2. Membran Modül Özellikleri

Çalışmada kullanılan membran modül hallowfiber şekilde olup selüloz asetat hammaddeden imal olup, 0,4 µm gözenek çapına, 0-60 °C çalışma sıcaklığı aralığına ve 600 cm² membran yüzey alanına sahiptir(Şekil 2.1.). Membran modül, ikinci kademe (metan üretimi reaktörü) reaktörde batık halde yerleştirilmiştir. Membran üzerinde oluşacak çamur kek tabakasının sıyrılması amacıyla sistemde 6 L/dk debide biyogaz devri yapılmıştır.

Tablo 2.2. Membran modül özellikleri

Parametre	Değer
Membran Materyali	Selüloz asetat
Gözenek Çapı (µm)	0,4 µm
Toplam Yüzey Alanı (cm ²)	600
Sıcaklık Çalışma Aralığı (°C)	0-60 °C
pH çalışma aralığı	4-10



Şekil 2.1. Membran modül

2.2. Yöntem

Cibreden biyogaz ve biyometan üretiminin incelenmesi için takip edilen adımlar genel anlamda aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- 1- Kesikli tam karışimli anaerobik reaktörde cibreden biyogaz ve biyometan üretiminin incelenmesi.
- 2- Çeşitli F/I oranlarına sahip kesikli reaktörlerde cibreden biyogaz ve biyometan üretiminin incelenmesi.
- 3- İki kademeli anaerobik membran biyoreaktör ile cibreden biyogaz ve biyometan üretiminin incelenmesi.

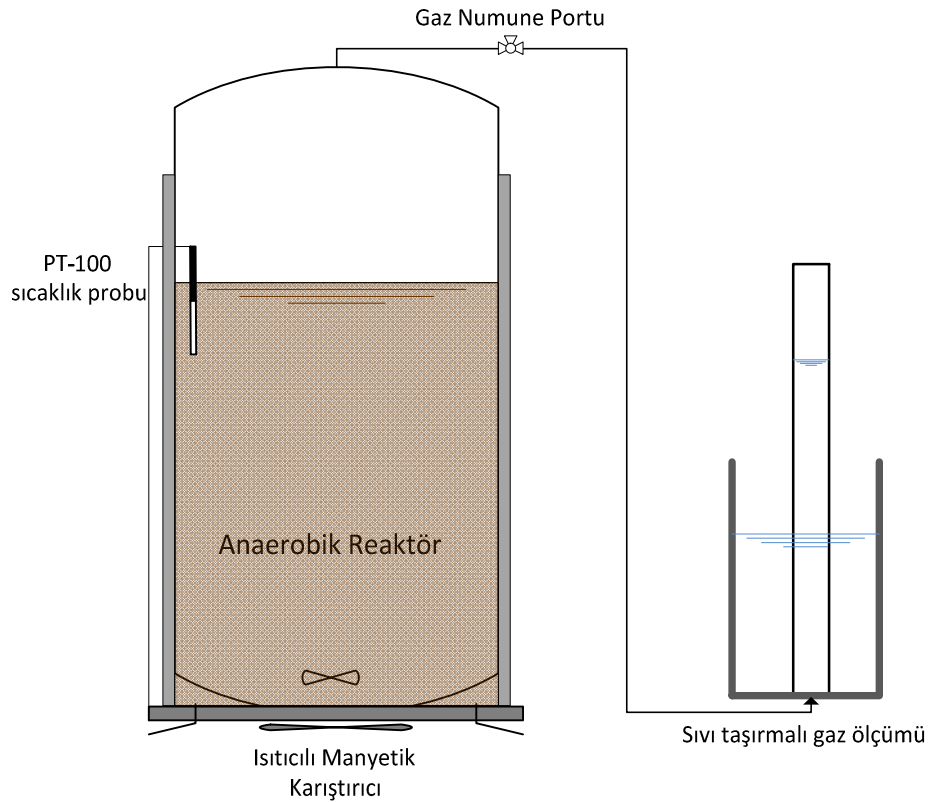
2.3. Kesikli Çalışmalar

Ön çalışmaları kapsamaktadır, F/I oranı 1 olan tam karışimli reaktörde ve F/I oranı 0,5 1 1,5 ve 2 olan kesikli reaktörlerde cibreden biyogaz eldesinin incelendiği çalışmalardır. Çalışma koşulları ve reaktör yapıları bölüm 2.3.1 ve 2.3.2’de açıklanmıştır.

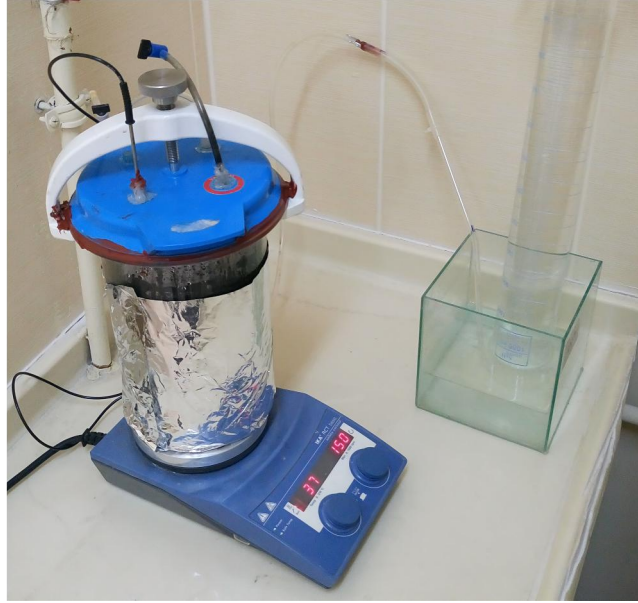
2.3.1. Kesikli Tam Karışimli Anaerobik Reaktör

Çalışmanın bu aşamasında tam karışimli reaktörde cibre'den biyogaz ve biyometan üretiminin belirlenmesi amaçlanmış olup, tam karışimli kesikli çalışma 40 gün süreyle gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada 3L toplam, 2 L efektif hacme sahip pleksiglas anaerobik reaktör kullanılmıştır. Reaktörü tam karışimli ve mezofilik şartlarda tutabilmek için ısıtıcılı PT-100 sıcaklık probuna sahip manyetik karıştırıcı (Ika-RCT series) kullanılmıştır, sistem (37 °C) ısıklıkta ve 150 dev/dk karıştırma hızında işletilmiştir. Üretilen gaz hacminin belirlenmesi için sıvı taşıma sistemi kullanılmıştır (Şekil 2.2.). Gaz hattına gaz örnekleme portu yerleştirilerek gaz içeriklerinin belirlenmesi için vakumlu örnekleme tüplerine gaz numunesi alınmıştır.



Şekil 2.2. Laboratuvar ölçekli tam karışimli anaerobik reaktör şematifi

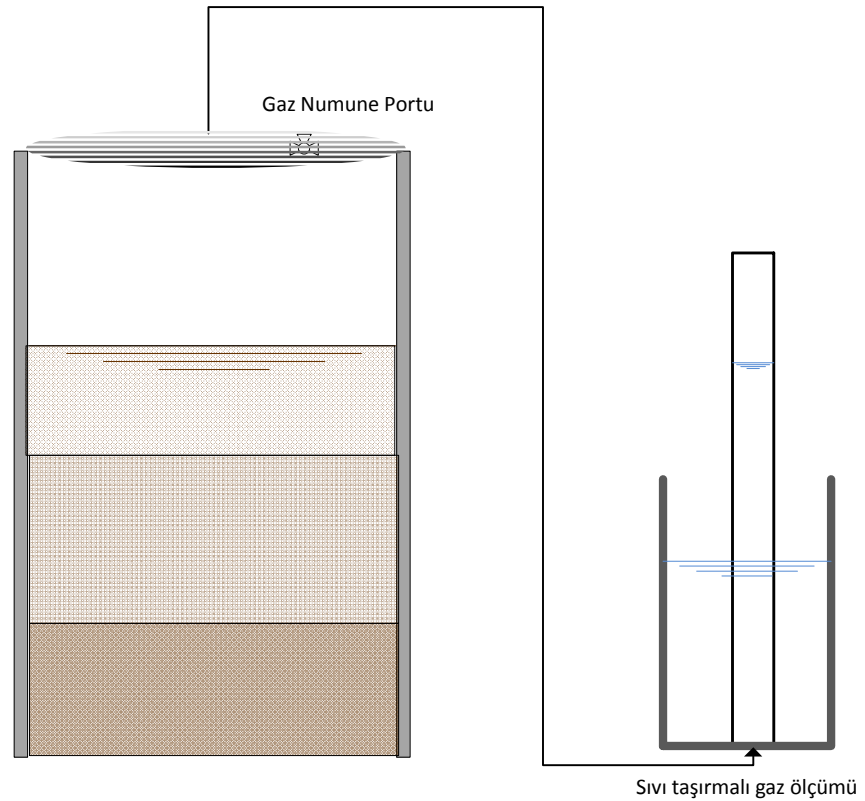


Şekil 2.3. Laboratuvar ölçekli tam karışımli anaerobik reaktör

Reaktöre 2L aşı çamuru eklendikten sonra $F/I=1$ olacak şekilde gerekli cibre koyulmuş, ardından anaerobik şartların sağlanması için N_2 (%99) gazı geçirilmiştir.

2.3.2. Kesikli Anaerobik Çalışmalar

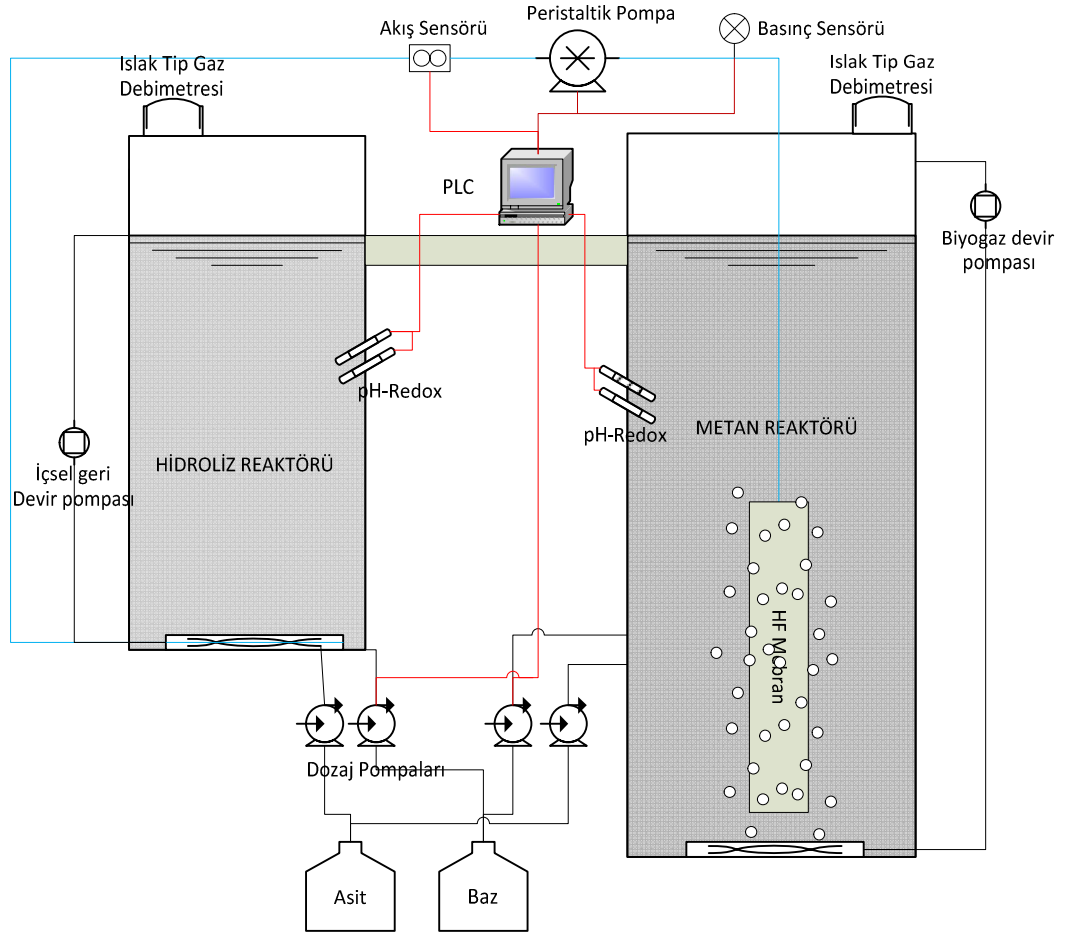
Çalışmaların bu aşamasında ise F/I oranlarının biyogaz ve biyometan üretimi üzerindeki etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu sebeple F/I (w/w) oranları 0,5 1 1,5 ve 2 olan kesikli reaktörler ve aşı için kontrol reaktörü kurulmuştur. Reaktörler cam olup, 300 ml toplam 200 ml efektif hacme sahiptir (Şekil 2.4.). Reaktörlere 200 ml aşı çamuru eklendikten gerekli F/I oranları için cibre eklenmiş, anaerobik şartların sağlanması için N_2 (%99) gazı geçirilmiş ve $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 34 gün süreyle etüvde inkübasyona bırakılmıştır. Gaz miktarı ölçümü sıvı taşıma sistemi ile gerçekleştirilmiş, gaz içeriği belirlenmesi amacıyla reaktörlerin üzerindeki numune potlarından vakumlu tüplere gaz örnekleri alınmıştır.



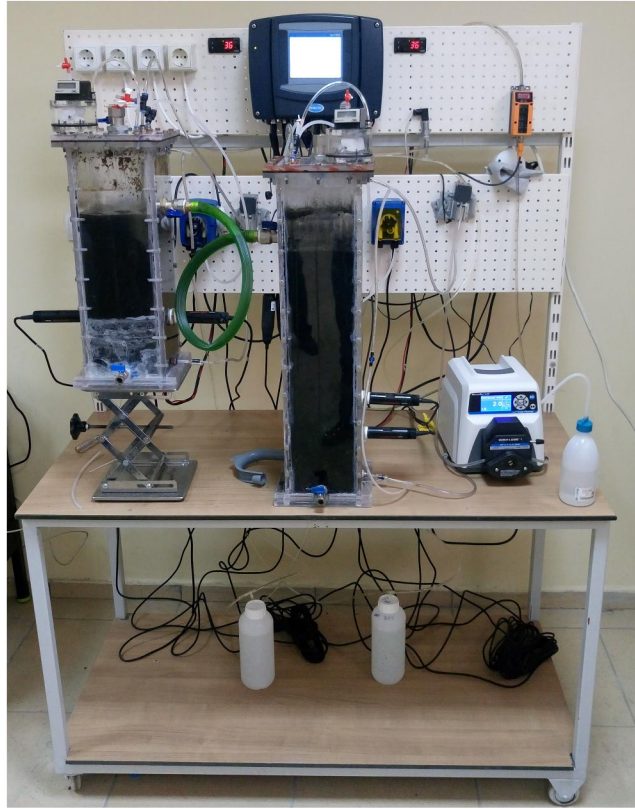
Şekil 2.4. Laboratuvar ölçekli kesikli anaerobik reaktör şematığı

2.5. İki Kademeli Anaerobik Membran Biyoreaktör

İki kademeli anaerobik membran biyoreaktör (İKANMBR) (Şekil 2.6.) çalışması 1cm et kalınlığında pleksiglas malzemeden imal edilen reaktörlerle yürütülmüştür. 1. Kademe olan hidroliz reaktörü (HR) 15x15x50 cm ebatlarına sahiptir. Toplam 11,25L, efektif 7,2 L hacme sahiptir. 2. Kademe olan metan üretim reaktörü(MR) 15x15x70 cm ebatlarındadır. Toplam 15,75L, efektif 12,38 L hacme sahiptir, ikinci reaktöre bölüm 2.1.1’de bahsedilen membran modül yerleştirilmiştir.



Şekil 2.5. İki Kademeli anaerobik membran biyoreaktör (İKAnMBR) şematiği



Şekil 2.6. İki kademeli anaerobik membran biyoreaktör (İKANMBR).

Sistemde PLC (Hach-Lange SC 1000 Controller) kullanılmış olup, membran akı ölçüm (ifm SQ0500) ve kontrolü, transmembran basıncı (TMP) (Keller 21-Y series) ölçümü gerçekleştirilmiştir. Membran akısı sağlaması için peristaltik pompa (Masterflex) kullanılmıştır. Membran akısının istenilen değerde sabit tutulması için PLC sistem ile persistaltik pompa analog çıkışla bağdaştırılmış, pompa devri PLC sistem ile kontrol edilmiştir. pH ölçüm ve kontrolü, ORP ölçümü ve sıcaklık kontrolü gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık kontrolü reaktörler içerisine yerleştirilmiş rezistanslar ve ısı kontrol ünitesi kullanılmıştır. pH ölçümü ve kontrolü için PLC sistem, pH probu (Hach-Lange Polymetron pH 8350 series), asit-baz dozaj pompaları kullanılmıştır HCl ve NaOH konsantrasyonları sırasıyla 0,25N ve 1N'dir. ORP ölçümü için PLC ve ORP probu (Hach-Lange Polymetron ORP 8350 series) kullanılmıştır. Sistemde üretilen gaz miktarının belirlenmesi amacıyla her iki reaktörde de 1ml/sa-1L/sa ölçüm aralığında ıslak tip gaz debimetresi kullanılmıştır. Reaktörlerde su numunesi alınması için örnek portları yerleştirilmiştir. Gaz örneklenmesi için gaz debimetrelerinden önce gaz

örnekleme portu yerleştirilmiş, örnekler 6 ml hacimli vakumlu tüplere (vakutest 11020) alınmıştır.

Çalışmada iki reaktörde mezıfılık şartlarda (37 °C), HR yukarı akışlı, MR tam karışımı koşullarda işletilmiştir. İki tank arasındaki geçiş peristaltik pompa vasıtası ile gerçekleştirilmiştir. HR ‘de HRT 4 sa MR ‘de HRT 10 gün mertebesinde sabit tutulmuştur, çamur atımı yapılmamış sistem sonsuz çamur yaşından işletilmiştir. Sistem OLR 0,5 0,75 ve 1 gVS/L reaktör miktarlarında yapılmıştır.

2.7. Analitik Metotlar

Çalışmalarda uygulanan KOI, TOK, TN, TKM, TUKM ve SO₄ ölçümleri standart metotlarda belirtilen analiz yöntemlerine göre yapılmıştır [68]. Ağır metal analizleri atomik absorpsiyon spektrofotometresi (Shimadzu AA7000) ile gerçekleştirilmiştir.

KOI ölçümleri, Standart Metotlara (5220-D) göre yapılmış olup analizler için potasyum hidrojen ftalat standart çözeltisinden (20-1000 mg O₂/L KOİ) bir standart eğri hazırlanmıştır. Metotta örnek parçalandığında, dikromat iyonu örnekteki KOI maddesini oksitler. Bu durum 6 değerlikli kromun 3 değerlikli hale gelmesiyle sonuçlanır. Sözü edilen krom türlerinin her ikisi de renklidir ve görünür bölge spektrumunda absorblanır. Hazırlanan numuneler 600 nm’de spektrofotometrik olarak ölçülür[68].

Çalışmalarda pH ölçümleri kesikli sistemler, aşı ve cibre karakterizasyonu için pH metre (Hach-Lange HQ40d) ile gerçekleştirilmiştir. İKAnMBR işletilmesi esnasında pH ve ORP değerleri ölçüm ve kaydı PLC sistem (Hach-Lange SC1000) ile gerçekleştirilmiştir.

TOK ve TN ölçümleri ise yüksek sıcaklıkta yakma “High-Temperature Combustion” metoduna göre 720 °C fırın sıcaklığı ve yüksek saflıkta kuru hava kullanan TOK cihazı (Shimadzu TOC-L series) ile yapılmıştır. TOK analizleri potasyum hidrojen ftalat (C₈H₅KO₄) standart çözeltisi kullanılarak hazırlanan kalibrasyon eğrisi ile gerçekleştirilmiştir.

Üretilen biyogaz miktarlarının belirlenmesi için ıslak tip gaz debimetresi kullanılmıştır. Biyogaz CH₄ ve CO₂ içeriği analizleri Gaz kromatografisi (Shimadzu GC-2010 Plus) ile

gerçekleştirilmiştir. Enjektör, kolon (Rt-Q-Bond 30m uzunluk 0,32 mm çap, 10 µm film kalınlığı) ve detektör (TCD) sıcaklıkları sırası ile 100, 30 ve 200 °C dir. Enjeksiyon split modda gerçekleştirilmiş split oranı 1/10'dur. Taşıyıcı gaz olarak H₂ (%99,9 saflıkta) kullanılmış, taşıyıcı gaz debisi 1,88 ml/dk'dır. Gaz numuneleri 6 ml hacminde vakumlu örnekleme kaplarında (vacutest-11020) içerik (CH₄ ve CO₂) analizi yapılana kadar karanlıkta ve oda sıcaklığında saklanmıştır.

Fenolik madde analizinde modifiye Folin-Ciocalteu metodu kullanılmıştır [69]. 1 ml numune alınarak sırasıyla 4 ml Folin-Ciocalteu (Merck) (%10 V/V) ve 5 ml NaCO₃ (Merck) (%7'lik W/V) eklenmiş ve karışım 1 saat oda sıcaklığında ve karanlıkta bekletilmiştir. Numune absorbensları 765 nm dalga boyunda spektrofotometrede (Hach-Lange DR-2500) ölçülmüştür. Lif içeriği AACC 32-05.01 metoduna göre gerçekleştirilmiştir [70].

UYA ve alkalinite değerleri titrimetrik yöntemle gerçekleştirilmiştir [71]. Alınan örnek standart sülfürik asit çözeltisi ile önce pH 5,1 ardından pH 3,5 olana kadar titre edilir ve sarfiyatlar kaydedilir. Ardından aşağıda gösterilmiş olan formüllerle UYA ve Alkalinite değerleri hesaplanır.

$$A_1 = \frac{[HCO_3]([H_2] - [H_1])}{[H_2] + K_1} - \frac{[VA]([H_2] - [H_1])}{[H_2] + K_2} \quad (3)$$

$$A_2 = \frac{[HCO_3]([H_3] - [H_1])}{[H_3] + K_1} - \frac{[VA]([H_3] - [H_1])}{[H_3] + K_2} \quad (4)$$

A₁₂ = birinci ve kinci dönüm noktasına kadar tüketilen molar eşdeğer standart asit miktarı

VA= UYA iyon konsantrasyonu

HCO₃= bikarbonat konsantrasyonu

H₁₂₃ = orijinal numune birinci dönüm noktası ve ikinci dönüm noktasındaki hidrojen iyon konsantrasyonu.

K₁₂ = karbonik asit ve uçucu yağ asitleri için ayrışma sabitleri (6,6x10⁻⁷ - 2,4x10⁻⁵)

KOI, SO₄ ve Fenolik içerik analizlerinde kullanılan standart analiz grafikleri EK-1'de verilmektedir.

3. BÖLÜM

BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez çalışması kapsamında elde edilen bulgular “Kesikli Çalışmalar” ve “İki Kademeli Anaerobik Membran Biyoreaktör Çalışması” olmak üzere 2 ana başlık altında verilmektedir.

3.1. Ön Çalışmalar

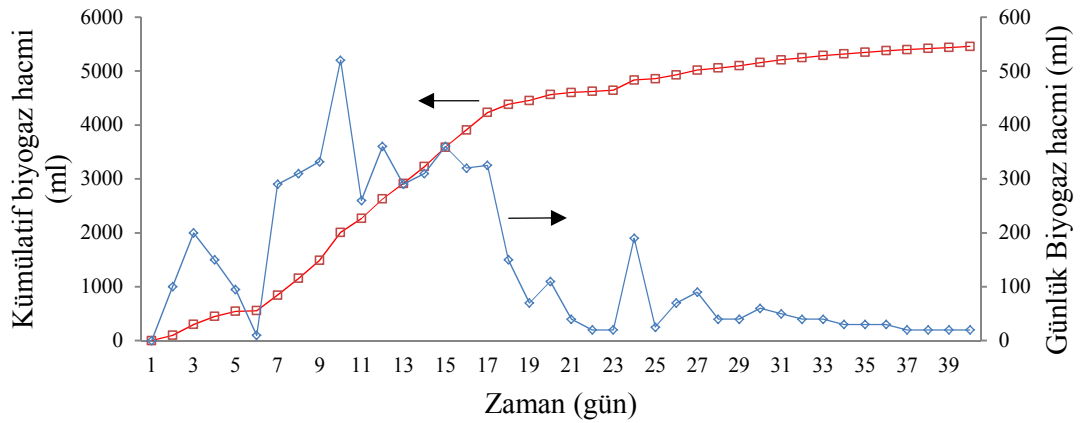
Ön çalışmalar kapsamında;

1. Mezofilik koşullarda $F/I=1$ olan tam karışımli reaktör çalışması
2. Mezofilik $F/I=0,5$ 1 1,5 ve 2 olan kesikli çalışmalar

Gerçekleştirilmiştir.

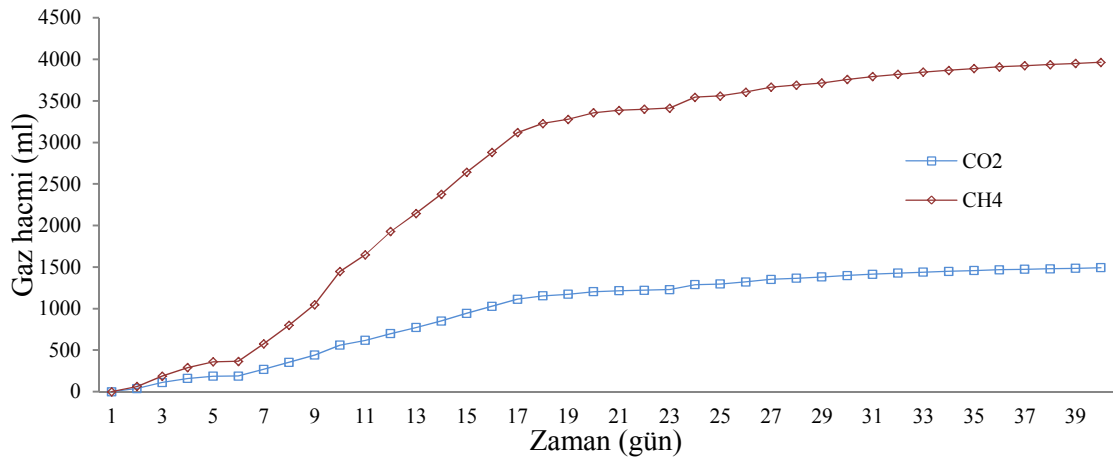
3.1.1. Tam Karışımli Kesikli İşletme

Günlük ve kümülatif biyogaz ölçümleri Şekil 3.1.’de görülmektedir. İlk 20 gün boyunca toplam gaz üretiminin %83,6’sı gerçekleşmiş ve ortalama biyogaz üretimi 240 ml/gün olarak gözlemlenmiştir. Sonraki 20 gün boyunca gerçekleşen biyogaz üretimi toplam üretimin %16,4’ü olarak gerçekleşmiş ve günlük gaz üretimi ortalama 44,75 ml/gün mertebesinde kalmıştır. Çalışmanın 5 ve 6. günlerinde gaz üretiminde düşüş gözlemlenmiş (ortalama 50,25 ml/gün) bu düşüşün uçucu yağ asitlerinin birikmesine bağlı pH düşüşü veya iki kademeli bozunma (Diauxia) sebebiyle gerçekleştiği düşünülmektedir. Sonraki günlerde gaz üretiminin yükselmesiyle sistem pH’sı 6,9 olarak ölçülmüş, anaerobik mikrobiyal komünite için optimum olan 6,5-7,5 [72] aralıklara geldiği görülmüştür. Yürütölen çalışmada 0,12 m³ biyogaz /kg UK mertebesinde biyogaz üretimi gerçekleşmiştir.



Şekil 3.1. Kesikli tam karışimli reaktör günlük ve kümülatif biyogaz üretimleri

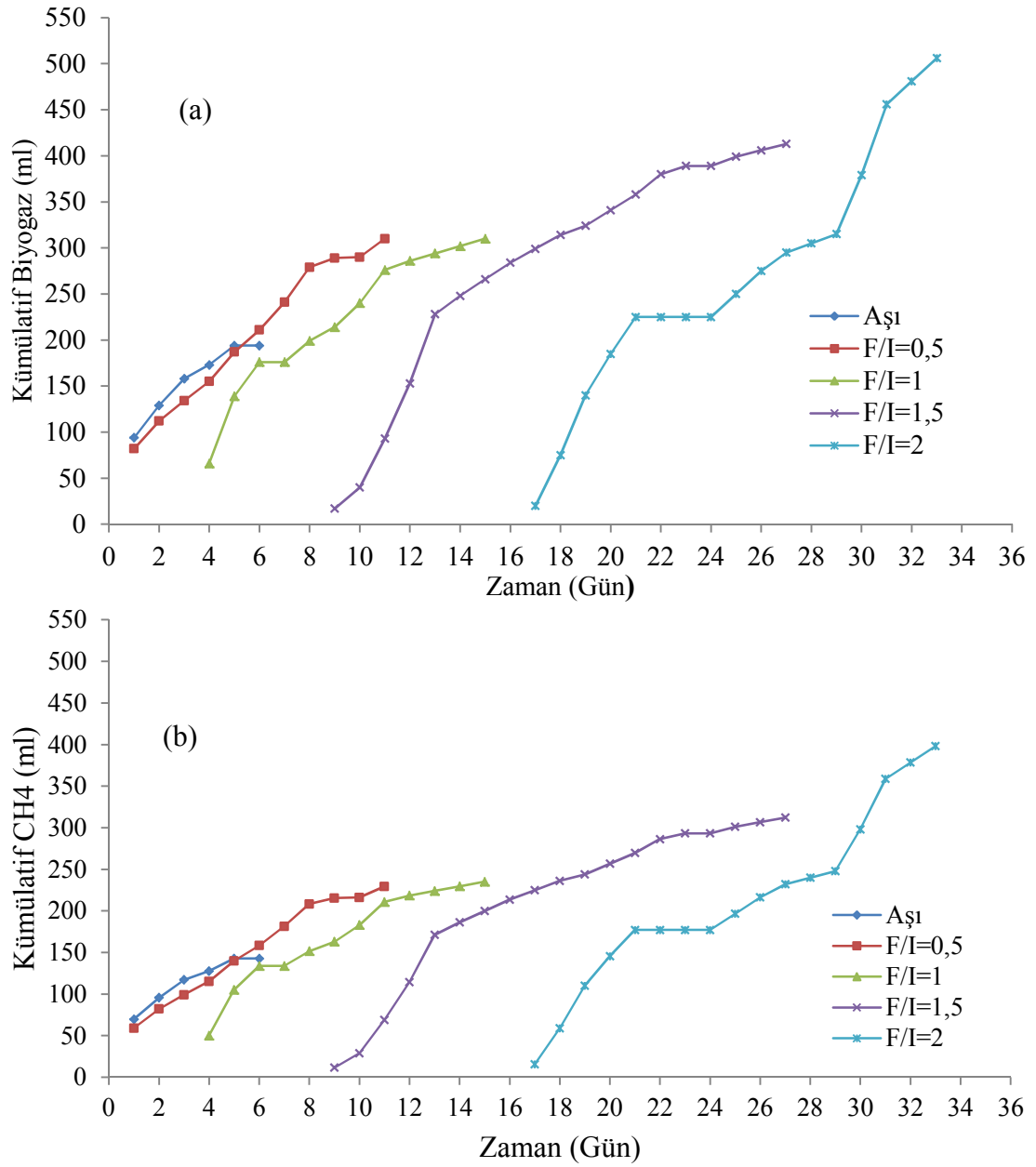
Kümülatif CH_4 ve CO_2 üretimleri Şekil 3.2'de gösterilmektedir. Biyogaz ortalama CH_4 ve CO_2 oranları sırasıyla %69 ve %31'dir. Biyogaz üretiminin %83,6'sının gerçekleştiği ilk 20 günlük sürede CH_4 üretiminin %84,7'sinin gerçekleştiği ve ortalama CH_4 içeriği %72,52 olarak gözlemlenmiştir. Çalışmada gözlemlenen biyometan üretimi $0,083 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 / \text{kg UK}$ mertebesindedir.



Şekil 3.2. Kesikli tam karışimli reaktör kümülatif CH_4 ve CO_2 üretimleri

3.1.2. Kesikli İşletme

Çalışmanın bu kısmında farklı yükleme oranlarının biyogaz ve biyometan üretimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Aş, F/I 0,5 1 1,5 ve olan kesikli anaerobik çalışmada gerçekleşen biyogaz ve biyometan üretimleri Şekil 3.3.'de görülmektedir.

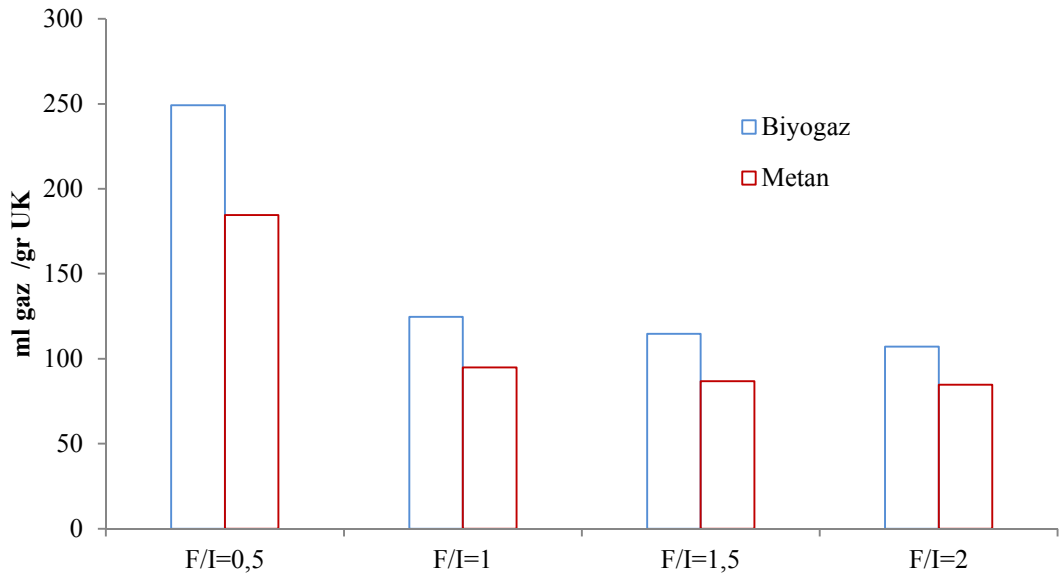


Şekil 3.3. Farklı F/I oranları için kümülatif biyogaz (a) ve kümülatif biyometan (b) üretimleri

Aşı, F/I=0,5, F/I=1, F/I=1,5 ve F/I=2 için biyogaz üretimi sırasıyla 194, 310, 310, 413 ve 508 ml, biyometan üretimi sırasıyla 142,6 229,3 235 312 ve 398 ml olarak gerçekleşmiştir. Gaz üretimi Aşı ve F/I=0,5 örneklerinde çalışmanın ilk gününden itibaren başlamış, aşı için 6 gün F/I=0,5 için 11 gün boyunca sürmüştür. F/I=1 olan örnekte gaz üretimi 4. gün başlamış ve 15. güne kadar (11 gün boyunca) devam etmiştir. F/I=1 olan numunede görece düşük bir lag fazı yaşanmış bu durum ise inhibisyon olasılığını oldukça azaltmıştır. Fakat F/I=1,5 ve F/I=2 olan örneklerde gaz üretimi daha

geç başlamıştır. $F/I=1,5$ için gaz üretimi başlangıcı denemenin 9. gününde, $F/I=2$ için gaz üretimi çalışmanın 11. gününde başlamıştır. Bu durum olası bir inhibisyon göstergesi olarak yorumlanabilir, zira çalışmanın 5. gününde $F/I=1,5$ $F/I=2$ olan örneklerin pH değerleri 4,5 olarak ölçülmüştür. Bu pH aralığı anaerobik biyokimyasal reaksiyonların verimli gerçekleştiği aralık olan 6,5-7,5 aralığının altındadır [72, 73]. UYA birikiminin pH düşüşüne neden olduğu düşünülebilir. Gaz üretimlerinin 9. ve 11. günde $F/I=1,5$ ve $F/I=2$ örneklerinde başlamasının ardından ortamın asitlik durumunun kontrol edildiğinde pH değerinin çalışmanın 19. Gününde UYA tüketiminin gerçekleştirilerek 6,5-7 arasında anaerobik biyokimyasal reaksiyonların verimli gerçekleşebildiği aralıkta olduğu görülmüş. Bu durum ise pH inhibisyonun başlangıçta yaşandığı olasılığını güçlendirmiştir.

Biyogaz üretimleri $F/I=0,5$ $F/I=1$ $F/I=1,5$ ve $F/I=2$ örnekleri için sırasıyla 11, 15, 19 ve 16 gün boyunca devam etmiştir (adaptasyon süresi çıkarılmış gaz üretiminin başladığı gün baz alınmıştır). Gaz üretiminin ortalama %55'i gaz üretimini takip eden 5 gün içerisinde gerçekleşmiştir ($F/I=0,5$ $F/I=1$ $F/I=1,5$ $F/I=2$ için sırasıyla %60, %64, %55, %44). Bunların yanı sıra iki fazlı ayrışma (Diauxia) $F/I=1,5$ ve $F/I=2$ örneklerinde gözlemlenmiştir. Gaz üretimi, gaz üretiminin başlamasının ardından $F/I=1,5$ için 6-14 gün aralığında, $F/I=2$ için 6-9 gün aralığında gerçekleşmemiş veya önemsizmeyecek kadar düşük olmuştur. Literatürde diauxia genellikle farklı atıkların karıştırıldığı bir diğer deyişle atık içerisindeki biyolojik olarak kolay-zor parçalanabilen materyallerin bir arada bulunduğu durumlarda görülmüştür [74, 75].



Şekil 3.4. Farklı F/I oranları için birim UK başına gerçekleşen biyogaz ve biyometan üretimleri

Şekil 3.4.'de eklenen UK başına üretilen biyogaz ve biyometan miktarları gösterilmektedir. En yüksek biyogaz (249,13 ml) ve biyometan (184,48ml) üretimi F/I=0,5 örneğinde gerçekleşmiştir. Diğer örneklerde birim UK başına üretilen gaz miktarları neredeyse birbiri ile aynıdır (F/I=1 1,5 2 için sırasıyla 124,57 114,57 107,03 ml biyogaz-94,84 86,85 84,64 ml biyometan). Fakat özellikle F/I=1,5 ve F/I=2 olan örneklerdeki lag fazı, olası işletmelerde yükleme oranlarına dikkat edilmesi gerektiğini düşündürmüştür.

3.2. İki Kademeli Anaerobik Membran Biyoreaktör (İKAnMBR) Çalışması

Bu bölümde İKAnMBR ile

- Çeşitli yükleme oranlarındaki biyogaz ve biyometan üretimi
- Fenol ve sülfat giderimi
- TOK ve TN giderimi

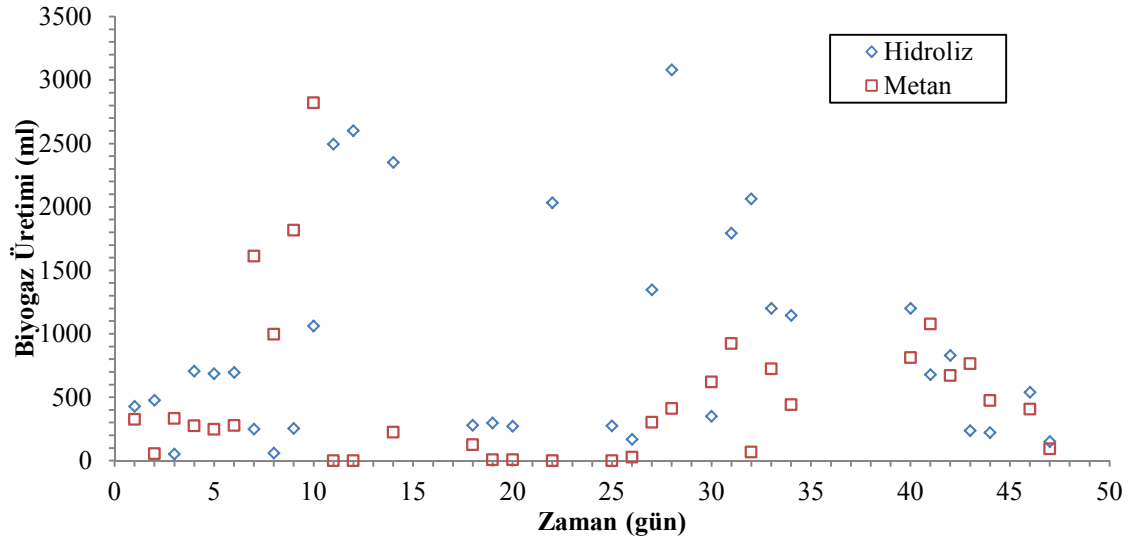
İncelenmiştir.

3.2.1. Çeşitli Organik Yükleme Oranlarında Biyogaz ve Biyometan Üretimi

Çalışmanın ilk aşamasındaki biyogaz üretimi Şekil 3.5. 'da görülmektedir. Biyogaz üretimindeki ciddi dalgalanmalar ve metan reaktöründeki gaz üretiminin oldukça düşük olması dikkat çekmektedir. Bu durumun sebebinin organik madde yüklemesinin yeterli olmadığından kaynaklandığı düşünülerek, çalışmanın 0,5 grUK/L_{reaktör}gün başlangıç

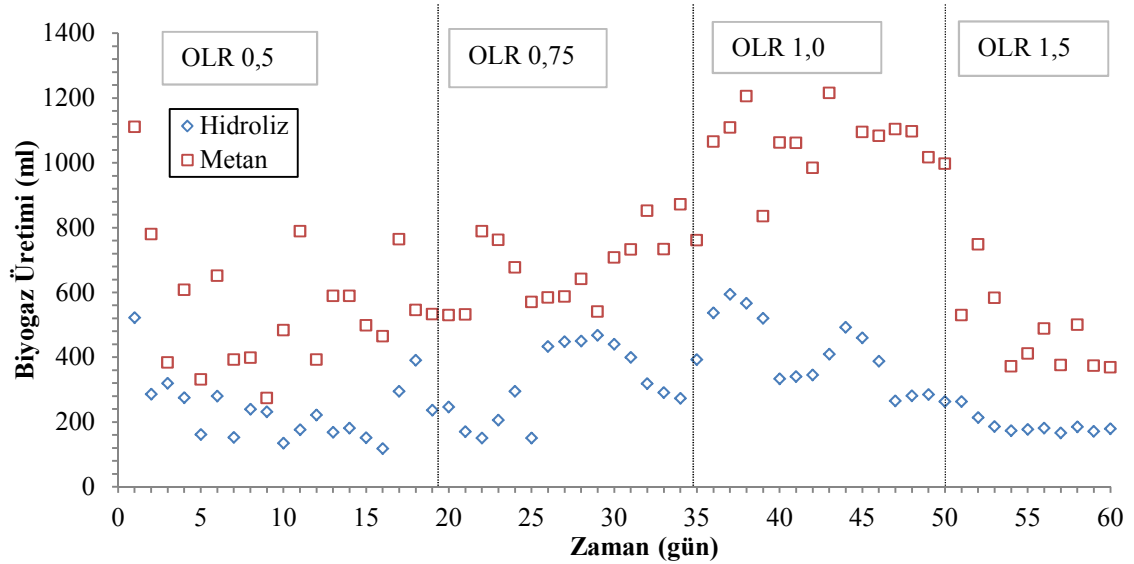
OLR'si 10. günde OLR 1 gUK/L_{reaktör}gün 26. günde OLR 2 gUK/L_{reaktör}gün mertebesine yükseltilmiştir fakat biyogaz üretiminde dalgalanmaların devam ettiği görülmüştür. Bunun yanı sıra biyogazdaki metan içeriği ölçüldüğünde metan içeriğinin %0.5 ile %1.5 gibi oldukça düşük değerler izlediği görülmüştür. Bu sebeple olası inhibisyon sebepleri araştırılmıştır. İlk olarak fenol etkeni ele alınmıştır, literatür taramasında fenolik bileşiklerin 50mg/L altında inhibisyona neden olmadığı bilinmektedir [76]. Bu bağlamda ilk aşamada reaktörlerde 40-60 mg/L arasında değişen fenol içeriğinin önemli bir inhibisyona sebep olmadığı kanısına varılmıştır. Sonrasında sistemin SO₄ içerikleri incelenmiş hidroliz reaktöründe 180-190 mg/L metan reaktöründe ise 4,5-5,5 mg/L arasında seyrettiği görülmüştür. Bu durum sistemde ortalama %97,2 sülfat gideriminin gerçekleştiğini dolayısı ile sistemde sülfat indirgeyen bakteri (SRB) kominütelerinin aktivasyon gösterdiğini düşündürmüştür.

Bilindiği üzere sülfat gideren bakterilerin faaliyetleri sonucunda anaerobik mikroorganizmalar üzerinde hem H₂S inhibisyonu hem de metanojenler ile girdikleri UYA rekabeti nedeniyle inhibisyona sebep olmaktadır [77], ayrıca bazı SRBler karbon kaynağı olarak CH₄ kullanmakta bu durumda olası üretilmiş CH₄ içeriğinin daha da düşmesine sebep olmaktadır [57]. Bu bağlamda sisteme sülfat girişinin engellenmesi düşünülmüştür, sülfat gideriminin hava sıyırması ve kimyasal çöktürme gibi yöntemlerle giderildiği bilinmektedir [78]. Fakat besi maddesinin katı olması bu yöntemlerin uygulanmasını kısıtlamıştır, bu sebeple cibre sisteme beslenmeden önce saf su ile durulanmış, sonrasında sisteme beslenmiştir.



Şekil 3.5. Hidroliz ve metan reaktörleri biyogaz (ml/gün) üretimleri

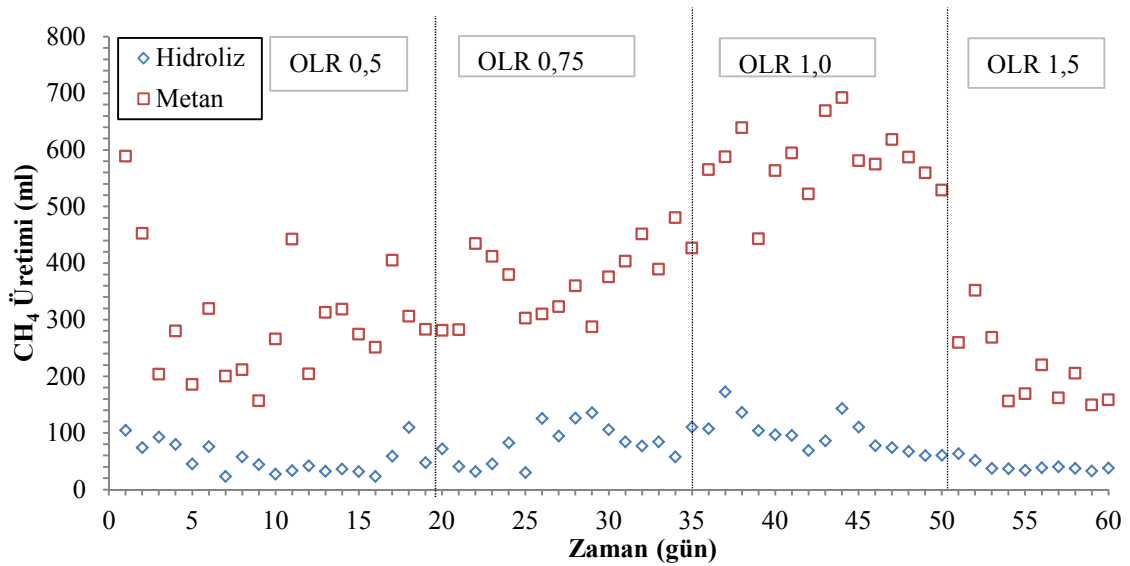
Biyogaz üretimi Şekil 3.6.'da görülmektedir. Toplam biyogaz üretiminin %29,9'u hidroliz reaktöründe %70,1'i metan reaktöründe gerçekleşmiştir, buna benzer oranlar literatürde farklı çalışmalarda da gözlemlenmiştir [79, 80].



Şekil 3.6. Hidroliz ve metan reaktörü farklı OLR'lerde biyogaz (ml/gün) üretimi

İKANMBR çalışmalarına kesikli çalışmalarda optimum biyogaz ve biyometan üretiminin elde edildiği 0,5 grUK/L_{reaktör}gün OLR ile başlanılmıştır. OLR değişimine bağlı olarak biyogaz üretiminde artış gözlemlenmiştir, günlük ortalama biyogaz üretimleri OLR 0,5 0,75 1 grUK/L_{reaktör}gün için sırasıyla metan reaktöründe 513,6 689,9 1.094,49 ml, hidroliz reaktöründe 209,78 326,16 426,04 ml, toplam 723,38 1016,1

1520,5 ml olarak belirlenmiştir. Fakat yüklenen birim UK besin başına üretilen ortalama biyogaz miktarında durum farklılık göstermektedir. 0,5 0,75 1 grUK/L_{reaktör}gün yüklemelerinde birim eklenen UK başına üretilen biyogaz miktarları için sırasıyla metan reaktöründe 57,06 51,10 60,77 ml, hidroliz reaktöründe 23,3 24,16 23,66 ml, toplam 80,36 75,26 84,47 ml olarak belirlenmiştir. OLR ile gaz üretiminin oranlı olarak artmadığı, hatta OLR artışının UYA konsantrasyonunda artışa sebep olarak sebep olduğu inhibisyon sayesinde gaz üretimini negatif yönlü etkilediğini gösteren çalışmalar bulunmaktadır [81, 82].

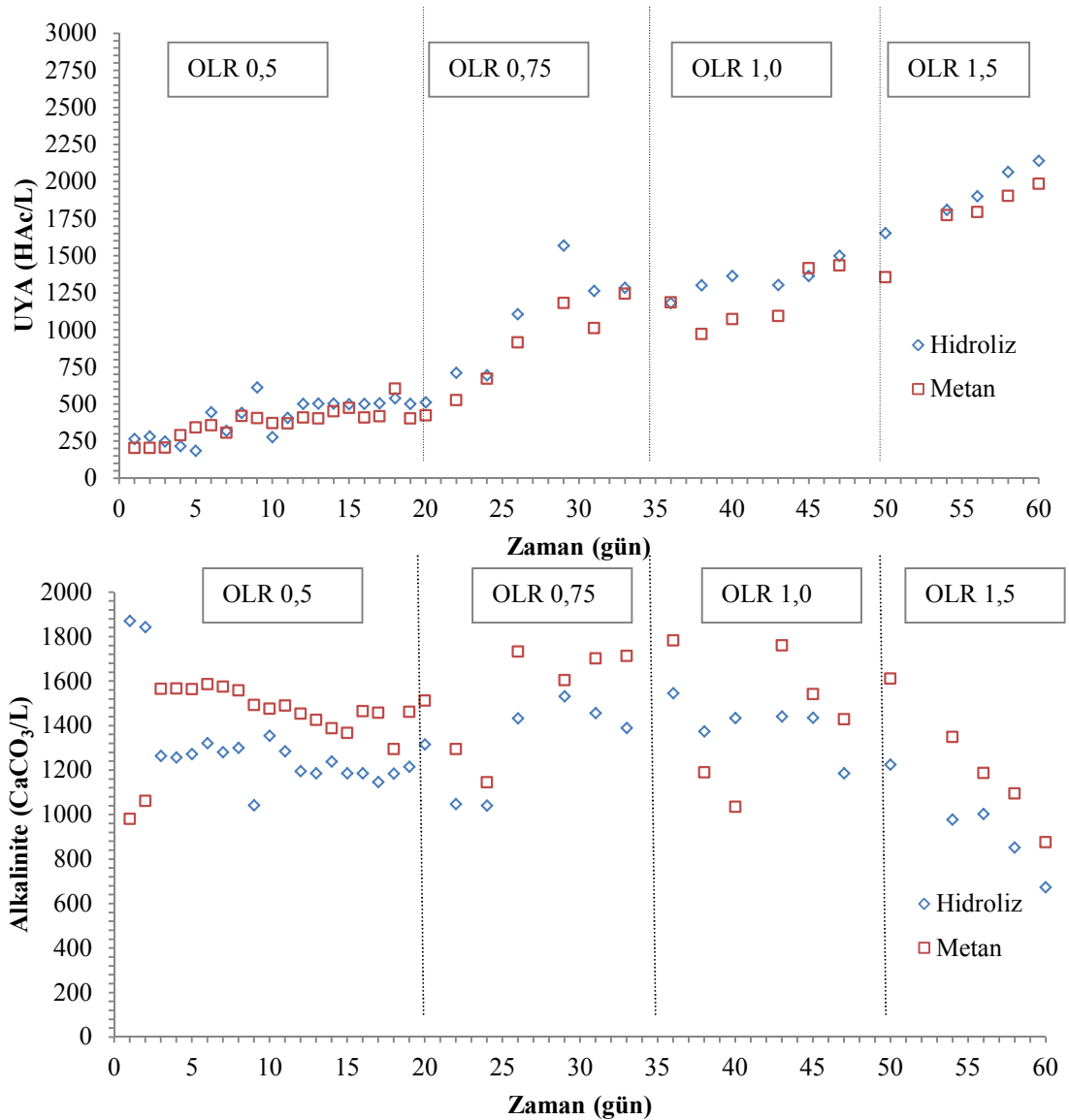


Şekil 3.7. Hidroliz ve metan reaktörü farklı OLR'lerde metan (ml CH₄/gün) üretimi

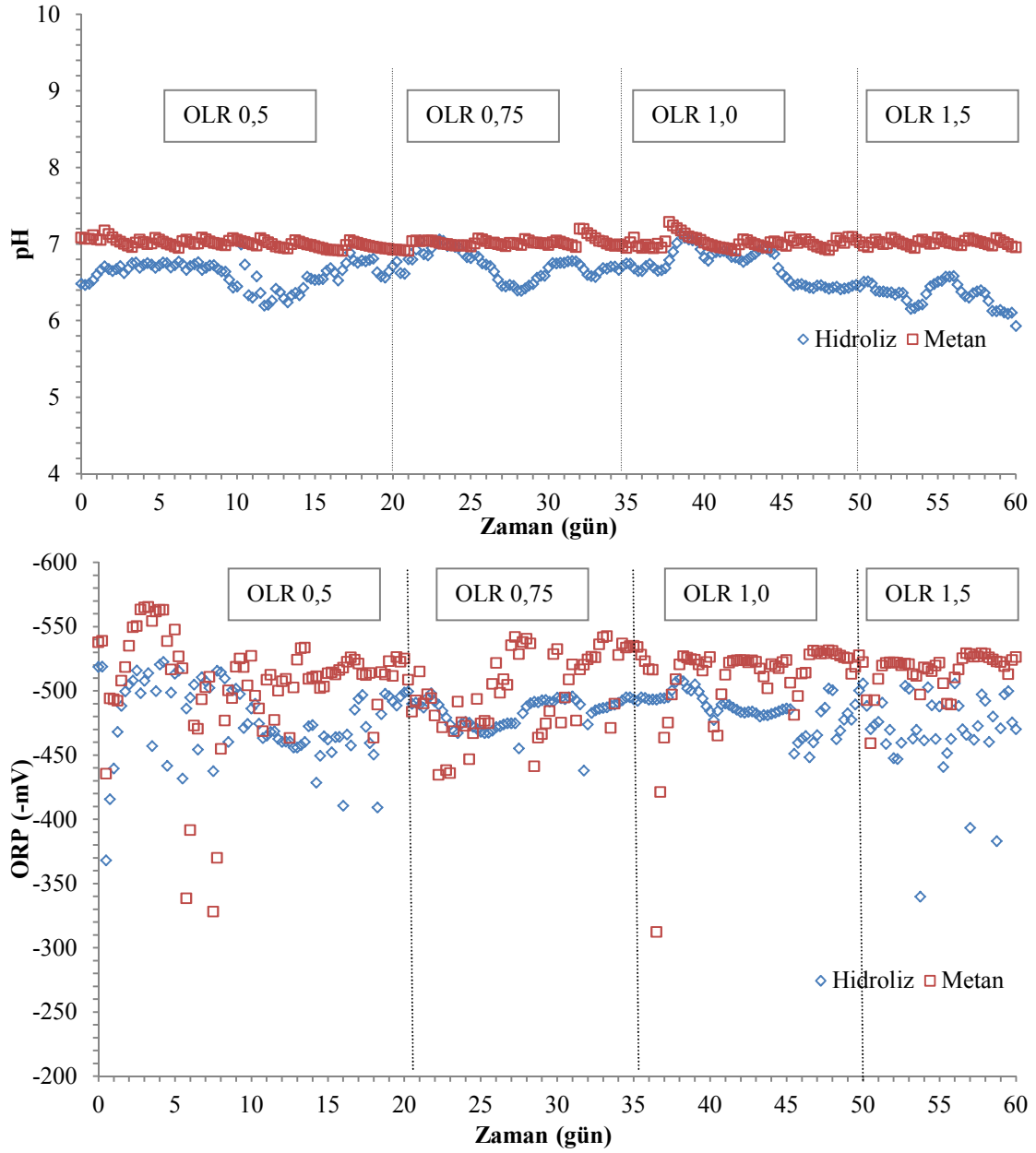
Şekil 3.7.'de İKAnMBR metan üretimleri gösterilmektedir. Biyogazdaki ortalama metan içeriği hidroliz reaktörü için %23,63 metan reaktörü için %53,77 ağırlıklı metan içeriği %44,75 mertebesinde dir. 0,5 0,75 1 grUK/L_{reaktör}gün yüklemelerinde günlük ortalama CH₄ üretimleri HR için sırasıyla 55,55 80,06 ve 103,13 ml MR için sırasıyla 297,09 374,3 ve 587,37 ml olarak gerçekleşmiştir. Birim eklenen UK başına üretilen CH₄ miktarları 0,5 0,75 1 grUK/L_{reaktör}gün için sırasıyla 594,18 499,06 ve 587,37 ml olarak gerçekleşmiştir. En yüksek üretim 0,5 grUK/L_{reaktör}gün yüklemesinde elde edilmiş olup, bu durum kesikli denemelerdede birim UK başına en yüksek verimle CH₄ üretimi ile uyusmaktadır.

Sistem stabilitesi gözlemi açısından UYA (mg HAc/L), alkalinite (mg CaCO₃/L) konsantrasyonları ve pH-ORP (mV) değerleri izlenmiştir (Şekil 3.8.). UYA konsantrasyonu incelendiğinde OLR artışı ile birlikte bir artış görülmüştür, OLR 0,5

0,75 1,0 ve 1,5 grUK/L_{reaktör}gün yüklemelerinden HR ve MR ortalama UYA konsantrasyonları sırasıyla, 413-373, 1103-925, 1380-1215, 2064-1904 mg HAc/L'dir. OLR artışıyla benzer trende sahip UYA artışı biyogaz ve biyometan üretimine de yansımıştır (Şekil 3.6.-3.7.), fakat 1,5 grUK/L_{reaktör}gün yüklemesinde UYA konsantrasyonların artması sistemdeki gaz üretimi olumsuz etkilemiştir, bu durum UYA birikmesine bağlı olarak inhibisyon göstergesi olarak değerlendirilebilir. OLR 1,0 grUK/L_{reaktör}gün yüklemesinde MR görece düşük UYA/Alk (0,82) oranı olası bir UYA birikimi inhibisyonu olasılığı düşündürse de sistemde metan üretimi gerçekleşmesi inhibisyon olmayışının göstergesi olarak düşünülebilir, ayrıca ORP değerleri dikkate alındığında inhibisyon gerçekleşmediği söylenebilir.



Şekil 3.8. Hidroliz ve metan reaktörü farklı OLR'lerde UYA (mgHAc/L) alkalinite (mg CaCO₃/L) konsantrasyonu ve pH-ORP(mV) değerleri



Şekil 3.9. Hidroliz ve metan reaktörü farklı OLR’lerde pH-ORP(mV) değerleri

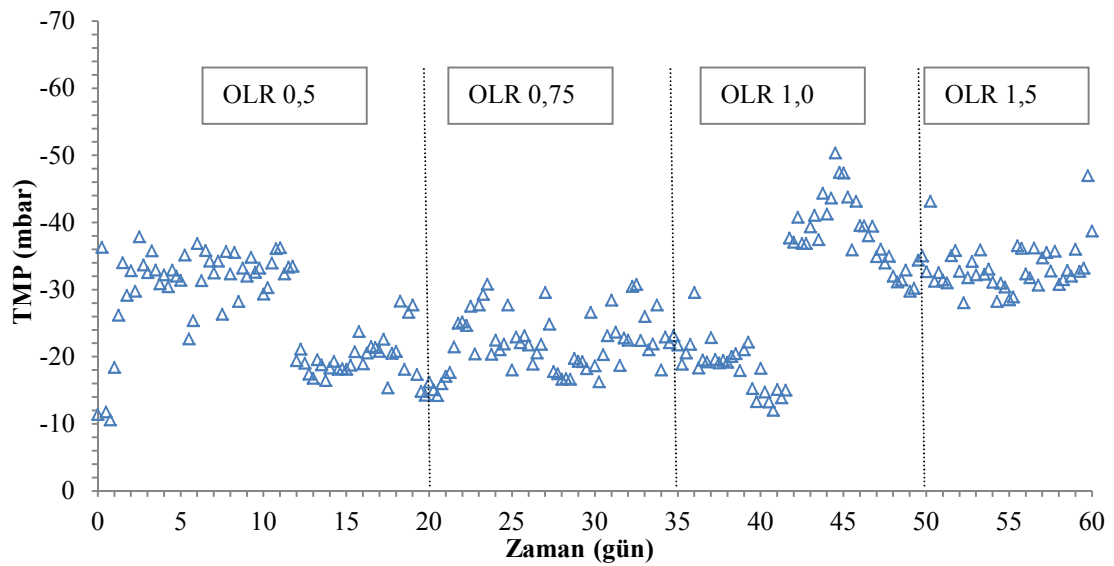
Sistem kondisyonunun izlenmesi için kullanılan bir diğer parametre ORP’dir. -230 mV altındaki ORP değerlerinin metan üreten bakteriler için optimum koşullar olduğu ve ORP yükselmesinin sistemin anaerobik şartlarında bozulma göstergesi olduğu göz önüne alınırsa [83], OLR ile ilişkisinin düşük olduğu söylenebilir, şekil 3.8’den görülen değerin (HR için ortalama -485 mV, MR için -519 mV) anaerobik koşullarda bozulma olmadığı ve mikroorganizma aktivitesinin sağlıklı olduğu söylenebilir, bir diğer göstergede sistemde metan üretiminin işletme süresince devam etmesidir.

MR pH değeri kontrol ünitesi ile kontrol edilmektedir, fakat işletme süresince sadece 600 ml 1 M NaOH kullanılmıştır. Bu durum sistemin pH kontrolü olmadan da metan üretimi için optimum koşullarda (6,5-7,5) kalabileceğini düşündürmektedir. HR reaktöründe sistem pH'sı 6,61-6,71 arasında değişmiştir, pH eğrinin hidroliz reaktöründe asit üretimi ile daha fazla düşmeişinin sebebi olarak MR'den yapılan geri devir sayesinde HR'e giren alkalinite değerlendirilebilir, bu tip bulguya literatürde de rastlanmıştır [84].

Tablo 3.1. OLR değişiminin MR ve HR'de pH, alkalinite, UYA ve UYA/Alk. üzerindeki etkisi

	OLR (grUK/L _{reaktör} gün)	pH	Alkalinite (mg CaCO ₃ /L)	UYA (mgHAc/L)	UYA/Alk.
HR	0,5	6,61	1296	413	0,32
	0,75	6,71	1315	1103	0,84
	1	6,71	1376	1380	1,00
	1,5	6,29	876	1978	2,26
MR	0,5	7,01	1436	373	0,26
	0,75	7,01	1531	925	0,60
	1	7,01	1478	1215	0,82
	1,5	7,01	1126	1864	1,66

(değerler işletme süresince elde edilen ortama değerlerdir)

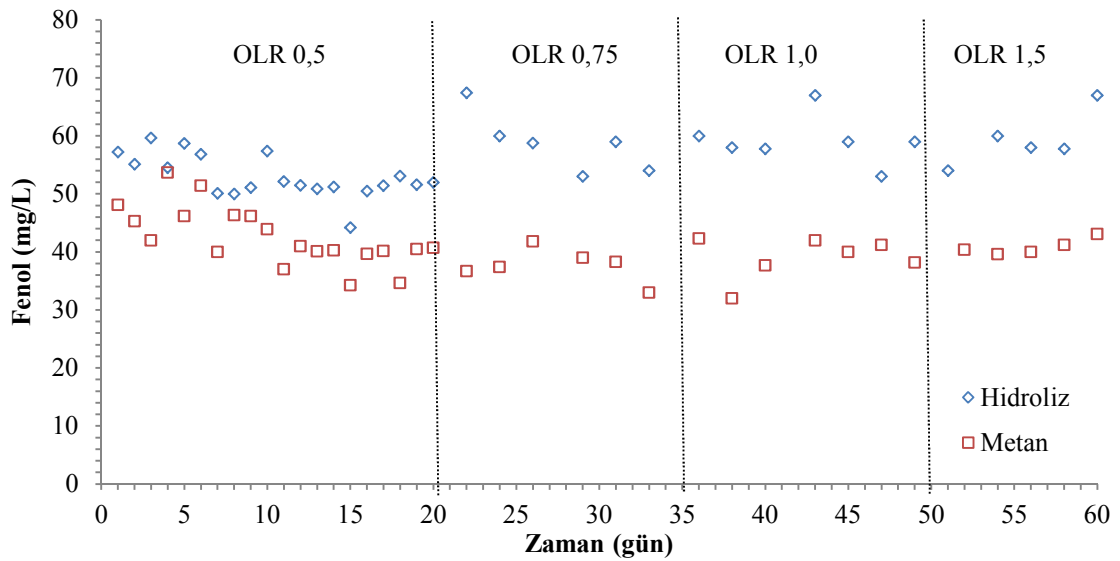


Şekil 3.10. Hidroliz ve metan reaktörü farklı OLR'lerde TMP (mbar) değerleri

TMP değerleri Şekil 3.9.'da görülmektedir, 24 L/m²-gün akı değerinde çalıştırılan membran ünite TMP değerleri örece düşük seviyelerdedir (-11 -50 mbar arası), lietratürde benzer TMP değerleri ile işletilen sistemler [85, 86] bulunmakla beraber daha yüksek TMP değerleri ile sistemler [87] çalıştırılmaktadır. Sistemde membran performansı değerlendirilmemiş, sistemin membran kullanım amacı biyokütle kaçıışının engellenmesi ve faz ayrımının yüksek verimle gerçekleştirilmesidir.

3.2.2. Fenol ve Sülfat Giderimi

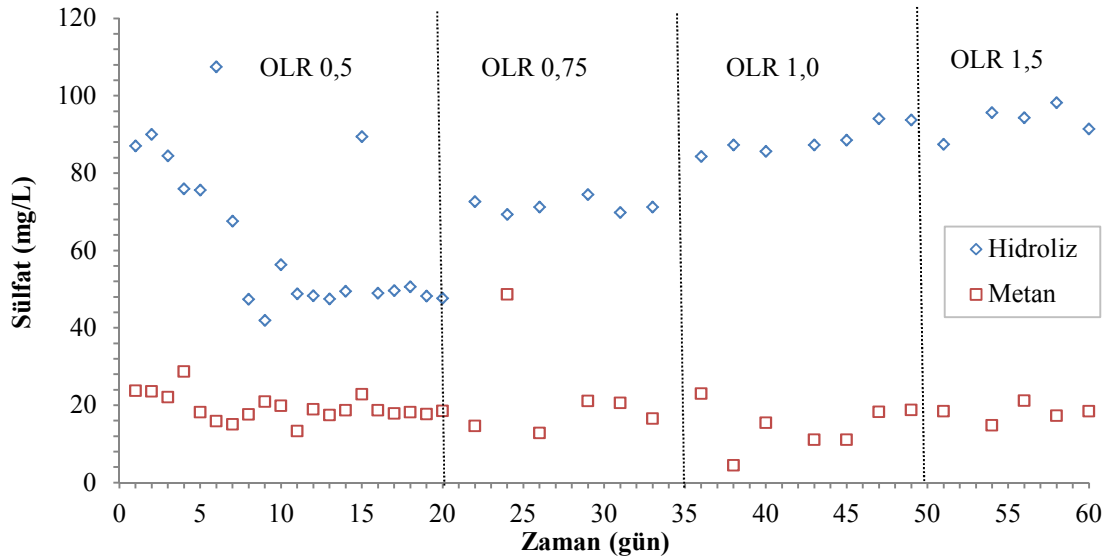
Cibrenin anaerobik şartlara benzer (37 °C, tam karışım) şartlarda gerçekleştirilen ekstraksiyonunda fenol içeriği 92,54 mg/L olarak belirlenmiştir. Fenolün anaerobik parçalanması bölüm 1.2.4'de açıklanmıştır. 0,5 grUK/L_{reaktör}gün yüklemede ortalama fenol konsantrasyonu hidroliz reaktöründe 52,95 mg/L'ye metan reaktöründe ise 42,57 mg/L'ye düşmüştür. Hidroliz reaktöründe %42 toplamda ise %54 fenolik madde giderimi gerçekleşmiştir.



Şekil 3.11. Hidroliz ve metan reaktörü farklı OLR'lerde fenol konsantrasyonları

OLR artışıyla birlikte sisteme yüklenen fenol miktarı ve oluşturduğu konsantrasyon artış göstermiştir. 0,75 grUK/L_{reaktör}gün OLR'de 138,81 1,0 grUK/L_{reaktör}gün OLR'de 185,08 mg/L 1,5 grUK/L_{reaktör}gün OLR'de 276,2 mg/L konsantrasyonda fenol yüklemesi gerçekleşmiştir. Bu durum metan reaktörü çıkış fenol konsantrasyonunu önemli ölçüde etkilememiş ortama fenol çıkış konsantrasyonu 41 mg/L seviyesinde seyretmiştir, fakat hidroliz reaktöründe ortalama fenol çıkış konsantrasyonları 61 mg/L

mertebeğine yükselmiştir. Fakat, toplam giderim verimleri 0,75 grUK/L_{reaktör}gün OLR’de %70,3 1,0 grUK/L_{reaktör}gün OLR’de %79,5 mertebelerine yükselmiştir. İKAnMBR sistemi fenol giderimi konusunda esneklik sergilemiş, özellikle metan reaktörüne giren fenol konsantrasyonu artmasına rağmen çıkış konsantrasyonları neredeyse sabit kalmıştır.

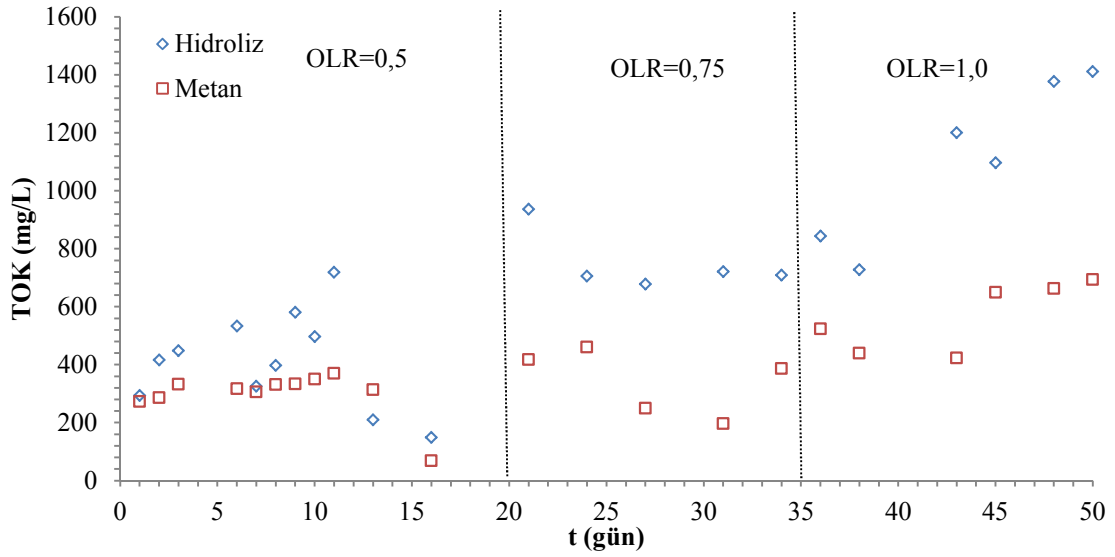


Şekil 3.12. Hidroliz ve metan reaktörü farklı OLR’lerde sülfat konsantrasyonları

Cibrenin anaerobik şartlara benzer (37 °C, tam karışım) şartlarda gerçekleştirilen ekstraksiyonunda SO₄ konsantrasyonu 92 mg/L olarak belirlenmiştir. 0,5 grUK/L_{reaktör}gün yüklemde ortalama SO₄ konsantrasyonu hidroliz reaktöründe 63,07 mg/L’ye metan reaktöründe ise 19,31 mg/L’ye düşmüştür. Hidroliz reaktöründe %31 toplamda ise %79 SO₄ giderimi gerçekleşmiştir. OLR yüklemesine bağlı olarak giderim toplam giderim verimleri 0,75 grUK/L_{reaktör}gün ve 1,0 grUK/L_{reaktör}gün OLR’de %75,7 (hidroliz reaktöründe ortalama %22) mertebesinde gerçekleşmiştir, benzer giderim (%22-%87) verimleri çeşitli çalışmalarda görülmüştür [88].

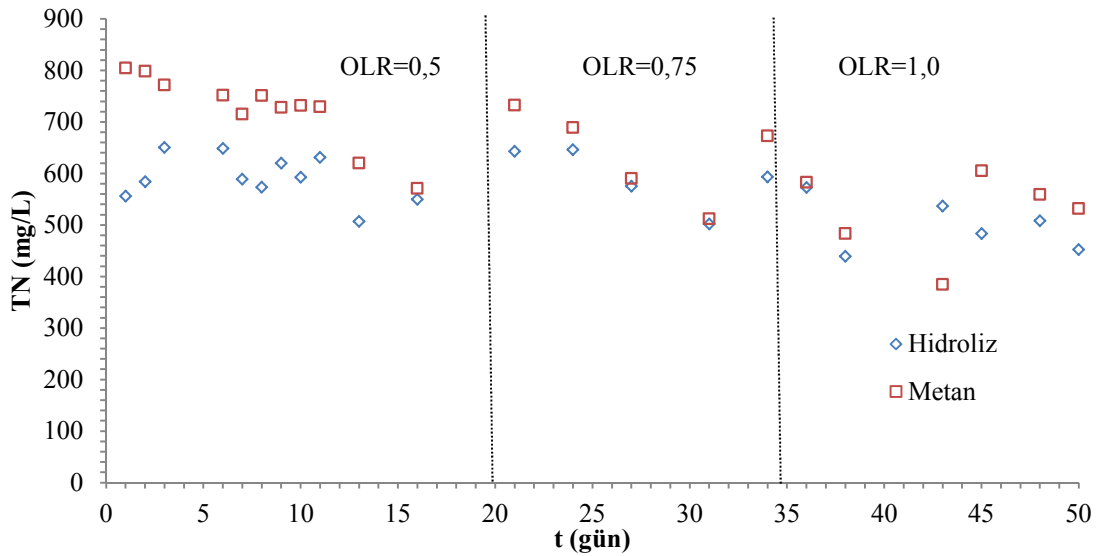
3.2.3. Toplam Organik Karbon ve Toplam Azot giderimi

Sisteme beslenen cibrenin ekstraksiyon sonrası TOK konsantrasyonu 3322 mg/L olarak ölçülmüştür. OLR 0,5 yüklemesinde HR ve MR’de ölçülen ortalama TOK konsantrasyonu sırasıyla 496 ve 302 mg/L olarak belirlenmiştir. HR’de %85 toplamda %90,9 TOK giderimi elde edilmiştir.



Şekil 3.13. Hidroliz ve metan reaktörü farklı OLR’lerde TOK konsantrasyonu değişimi

OLR 0,75 yüklemede HR ve MR’de ölçülen ortalama TOK konsantrasyonu sırasıyla 750,1 ve 342 mg/L olarak belirlenmiştir. HR’de %77,4 toplamda %89,7 TOK giderimi elde edilmiştir. OLR 1,0 yüklemede HR ve MR’de ölçülen ortalama TOK konsantrasyonu sırasıyla 1093,8 ve 565 mg/L, OLR 1,5 yüklemede HR ve MR’de ölçülen ortalama TOK konsantrasyonu sırasıyla 1799 ve 1011 mg/L olarak belirlenmiştir. HR’de %67 toplamda %82,9 TOK giderimi elde edilmiştir. OLR değerlerinin 0,75 1,0 1,5 grUK/L_{reaktör}gün değerlerine yükselmesi ile TOK giderim verimindeki düşüşler gözlemlenmiştir. Bu yükselmeler UK konsantrasyonlarındaki artışa bağlı olarak artan hücre dışı bileşikler (enzimler) (EPS) [89] TOK değerlerinin artışına sebep olduğu söylenebilir (Şekil 3.13.).



Şekil 3.14. Hidroliz ve metan reaktörü farklı OLR’lerde TN konsantrasyon değişimleri

Reaktörlerde bulunan azotlu bileşikler uçucu olan amonyağa dönüşmüştür, [90, 91] negatif azot giderimleri reaktör içeris inde TN konsantrasyonunda artışı göstermektedir (Şekil 3.14.). Bu durum diğer araştırmacılar tarafından da raporlamıştır [92-94], bu durum protein içeren bileşiklerin anaerobik bozunmaları esnasında amino asitlere ve amonyağa dönüşmeleri ile ilişkilendirilmiştir. OLR 0,5 grUK/L_{reaktör}gün ve OLR 0,75 grUK/L_{reaktör}gün yüklemelerinde TN konsantrasyonunda önemli bir değişim ve giderim verimi görülmemektedir. Fakat OLR 1,0 grUK/L_{reaktör}gün yüklemesi ile TN konsantrasyonunda düşüş dikkat çekmektedir bu durumun kaynağı olarak UK miktarının 12 g/L seviyelerine gelmesi (0,5 ve 0,75 OLR lerde MR’de UK miktarı 7,5-9,2 g/L arasında) ve biyokütlenin daha fazla N kullanması olduğu düşünülebilir.

Azotun inhibe etkisine sistem işletiminde dikkat edilmeli, inhibisyon seviyelerine ulaşması sistem performansı geri döndürülebilir veya döndürülemez şekilde inhibe edebilir, 680 mg/L konsantrasyonlarına kadar etkilenmediklerini rapor etmişlerdir [95]. Sistemin biyogaz ve biyometan üretimi göz önünde bulundurulursa, sistemde N inhibisyonu gözlemlenmediği söylenebilir. Serbest amonyağın inhibisyon etkisi organik bileşikleri indirgenmesini, UYA birikimini ve metanojen aktivitesini olumsuz etkilediğini bildirmişlerdir [91]. Anaerobik reaksiyonların gerçekleşti kompleks kominütelerde metanojenlerin en hassas bakteri grubu olduğu dikkate alınırsa ilk olarak onların inhibisyona uğrayacağı ve sistemin metan üretiminin olumsuz etkileneceği söylenebilir [96].

4. BÖLÜM

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

4.1. Sonuçlar

Tez çalışması kapsamında katı atık bertaraf yöntemlerinden biri olan anaerobik stabilizasyon kapsamında cibreden biyogaz üretimi kesikli sistemler ve İKAnMBR ile gerçekleştirilmiştir. Çalışma bulguları genel olarak değerlendirilecek olursa;

İlk aşamada $F/I=1$ gUK/L olarak beslenen tam karışımli sistemde biyogaz üretilebilirliği ve biyogaz ve biyometan üretim miktarları tesbit edilmiştir. 39 gün boyunca sürdürülen çalışmada; $0,12 \text{ m}^3$ biyogaz /kg UKM mertebesinde biyogaz üretimi, $0,083 \text{ m}^3 \text{ CH}_4$ / kg UK biyometan üretimi gerçekleşmiştir. Çalışmanın ilk 20 gününde toplam biyogaz ve biyometan üretiminin sırasıyla %83,6 ve % 84,7'si gerçekleşmiştir, üretim hızı sonrasındaki 10 gün boyunca yavaşlamış ve geri kalan biyogaz ve biyometan üretimi sırasıyla toplam üretimin %16,4 ve %15,3'ü kadar olmuştur. Çalışmada dikkat çeken bir diğer husus diauxia trendi gözlemlenmesidir, çalışmanın 5 ve 6. günlerinde gaz üretiminde düşüş gözlemlenmiş daha sonrasında kolay parçalanabilir kısmın ilk 5-6 günlük peryotta tükenmesinin ardından biyogaz üretimi normal trendine dönmüştür. Diauxia fenomeni gerçek boyutlu tesislerin işletilmesinde sistemlerin daha kolay destabil hale gelmesinde rol oynayabilecei düşünülebilir, bu bağlamda özellikle yükleme oranlarının kontrollü gerçekleştirilmesi pH ve ORP gibi sistem işletme değerlerinin dikkatli şekilde izlenmesinin öneminin büyük olduğu görülmektedir.

Çalışmanın ikinci aşamasında optimum F/I oranının tespiti amacıyla F/I 0,5 1 1,5 ve 2 gUK/L olacak şekilde kesikli reaktör sistemleri kurulmuş ve toplam 34 gün boyunca işletilmiştir. Aşı, $F/I=0,5$ 1 1,5 ve 2 için biyogaz üretimi sırasıyla 194, 310, 310, 413 ve 508 ml, biyometan üretimi sırasıyla 142,6 229,3 235 312 ve 398 ml olarak gerçekleşmiştir. Gaz üretimi Aşı ve $F/I=0,5$ örneklerinde çalışmanın ilk gününden itibaren başlamış, aşı için 6 gün $F/I=0,5$ için 11 gün boyunca sürmüştür. $F/I=1$ olan örnekte gaz üretimi 4. gün başlamış ve 15. güne kadar (11 gün boyunca) devam etmiştir. $F/I=1$ olan numunede düşük bir lag fazı yaşanmış bu durum ise inhibisyon olasılığını

oldukça azaltmıştır. Fakat $F/I=1,5$ ve $F/I=2$ olan örneklerde gaz üretimi daha geç başlamıştır. $F/I=1,5$ için gaz üretimi başlangıcı denemenin 9. gününde, $F/I=2$ için gaz üretimi çalışmanın 11. gününde başlamıştır. Bu durum olası bir inhibisyon göstergesi olarak yorumlanabilir, zira çalışmanın 5. gününde $F/I=1,5$ $F/I=2$ olan örneklerin pH değerleri 4,5 olarak ölçülmüştür. Yüklenen birim UK başına biyogaz ve biyometan üretimleri incelenecek olursa; en yüksek biyogaz (249,13 ml) ve biyometan (184,48ml) üretimi $F/I=0,5$ örneğinde gerçekleşmiştir. Diğer örneklerde birim UK başına üretilen gaz miktarları neredeyse birbiri ile aynıdır ($F/I=1$ 1,5 2 için sırasıyla 124,57 114,57 107,03 ml biyogaz-94,84 86,85 84,64 ml biyometan). Birinci aşamanın bulgularına paralel olaraktan cibre destabilizasyonu amacıyla kullanılan tam ölçekli sistemlerin 1,5 ve 2 gUK/L yüklemelerinde işletilmesi sistemin özellikle pH (UYA bağlı olarak) inhibisyonu dikkat edilmesi gereken bir durum olarak ortaya çıkmaktadır. Sonuçlar ışığında söylenebilir ki birim yüklenen UK başına en yüksek biyogaz ve biyometan üretim miktarı 0,5 gUK/L yüklemesi gerçekleştirilen reaktörde gerçekleşmiştir.

Çalışmanın son aşamasında İKANMBR sistemi ile cibreden biyogaz ve biyometan üretimi üç farklı OLR (grUK/ $L_{\text{reaktör}}\text{gün}$) için değerlendirilmiştir. İKANMBR çalışmalarına kesikli çalışmalarda optimum biyogaz ve biyometan üretiminin elde edildiği 0,5 grUK/ $L_{\text{reaktör}}\text{gün}$ OLR ile başlanılmıştır. OLR değişimine bağlı olarak biyogaz üretiminde artış gözlemlenmiştir. Günlük ortalama biyogaz üretimleri OLR 0,5 0,75 1 grUK/ $L_{\text{reaktör}}\text{gün}$ için sırasıyla metan reaktöründe 513,6 689,9 1.094,49 ml, hidroliz reaktöründe 209,78 326,16 426,04 ml, toplam 723,38 1016,1 1520,5 ml olarak belirlenmiştir. Fakat yüklenen birim UK besin başına üretilen ortalama biyogaz miktarında durum farklılık göstermektedir. 0,5 0,75 1 grUK/ $L_{\text{reaktör}}\text{gün}$ yüklemelerinde birim eklenen UK başına üretilen biyogaz miktarları için sırasıyla metan reaktöründe 57,06 51,10 60,77 ml, hidroliz reaktöründe 23,3 24,16 23,66 ml, toplam 80,36 75,26 84,47 ml olarak belirlenmiştir. Ayrıca sistemin 1,5 grUK/ $L_{\text{reaktör}}\text{gün}$ yüklemesiyle çalıştırıldığı denemede, sistemdeki biyogaz üretimi oldukça düşmüş ($HR=204$ ml/gün $MR=504$ ml/gün), düşüş gazların metan içeriğinde de ($MR=\%25-30$ $HR=\%3-8$) gözlemlenmiştir. Bu yükleme oranında sistemdeki biyometan üretimi hidroliz reaktöründe 37 metan reaktöründe 203 ml/gün mertebesinde kalmıştır. Sistemde fenol giderim verimleri 0,5 0,75 1,0 OLR'de sırasıyla %68,3 %70,3 %79,5 mertebesinde gerçekleşmiştir. Sistemde sülfat giderimi 0,5 0,75 1,0 OLR'de %79 %75 %75

mertebeğinde gerçekleşmiştir. Sistemde TOK giderimi 0,5 0,75 1,0 OLR'de %90,9 %90 %89,7 mertebesinde gerçekleşmiştir. Sistem işletilirken bir diğer önemli parametre TMP'dir, membrana modül etkili bir faz ayrımı sağlamak böylelikle biyokütle kaçışını engellemek amacıyla kullanılmıştır, membran modül performansı sistem için değerlendirilmemiştir bunu yanı sıra sistemdeki TMP ilk aşamalarda 11 mbar civarında daha sonra reaktör içerisinde UKM artışıyla birlikte 50 mbar gibi görece düşük seviyelerde seyretmiştir.

Sonuç olarak İKANMBR sistem ile biyogaz üretimi birim katı madde başına üretilen biyogaz ve biyometan cinsinden değerlendirilecek olursa, birim UK yüklemesine bağlı olarak en yüksek üretim miktarı 0,5 grUK/L_{reaktör}gün yüklemesinde 84,47 ml metan/gün olarak gerçekleşmiştir.

4.2. Öneriler

Katı atıkların anaerobik stabilizasyonu kapsamında çok sayıda çalışma olmasına rağmen, cibrenin anaerobik stabilizasyonu kapsamında literatürde çok fazla çalışmaya rastlanmamıştır. Organik bir katı atık olan cibrenin sahip olduğu yüksek nem içeriği de göz önüne alındığında anaerobik olarak çürütülmesinin hem biyogaz biyometan üretimi açısından enerji kaynağı olarak kullanılabileceği hem de hacim azalmasına bağlı olarak katı atık deponi sahalarının kullanım ömürlerine olumlu bir katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Cibrenin anaerobik stabilizasyonu ile ilgili olarak gerçekleştirilecek tam ölçekli bir sistemin kurulmasında cibrenin sahip olduğu sülfat içeriğinin sistem stabilizasyonunun korunması açısından dikkat edilmesi gereken bir parametre olduğu. Yükleme oranının çalışmada belirlenen 0,5 grUK/L_{reaktör}gün gibi düşük seviyelerde gerçekleştirilmesi gerektiği, fakat düşük yükleme oranlarının getireceği yüksek reaktör hacimli göz önünde bulundurulursa birim gaz üretimi ve reaktör hacmi arasında fizibilite çalışmalarının gerçekleştirilmesi gerektiği önerilebilir.

KAYNAKLAR

1. TUİK. (2014). Türkiye'de Üzüm Üretimi ve Kullanımı. www.tuik.gov.tr/PreIstatistikTablo.do?istab_id=65 Erişim Tarihi:10.12.2014
2. Bozdoğan, A., 2010. Nevşehir-Ürgüp Çevresi Emir ve Dimrit Üzümlerinden Doğal Köpüren Şarap Üretimi Üzerine Bir Araştırma. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Adana.
3. Bozoğlu, D., 2006. Beyaz Şarap Üretiminde Sıcaklık Kontrolü. Ankara Üniversitesi, Biyoteknoloji Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
4. Mata-Alvarez, J., Macé, S., Llabrés, P., 2000. Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. **Bioresource Technology**, **74** (1): 3-16.
5. Deublein, D., Steinhauser, A., 2011. Biogas from waste and renewable resources: an introduction. John Wiley & Sons.
6. Murphy, J. D., McKeogh, E., 2004. Technical, economic and environmental analysis of energy production from municipal solid waste. **Renewable energy**, **29** (7): 1043-1057.
7. Ashekuzzaman, S. M., Poulsen, T. G., 2011. Optimizing feed composition for improved methane yield during anaerobic digestion of cow manure based waste mixtures. **Bioresource Technology**, **102** (3): 2213-2218.
8. Güven, S., 2008. Şarap Üretimi ve Kalite Kontrolü. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Eğitim Sağlı ve Bilimsel Araştırma Vakfı, Çanakkale.
9. Chand, R., Narimura, K., Kawakita, H., Ohto, K., Watari, T., Inoue, K., 2009. Grape waste as a biosorbent for removing Cr (VI) from aqueous solution. **Journal of hazardous materials**, **163** (1): 245-250.
10. Varış, S., Bal, U., Eerdem, Y., Bellitürk, K., Gökgöz, A., İnal, O., 2009. Üzüm Posası(Cibre)'Nin Torf, Coco-Peat, Perlit Ve Kaya Yününe Alternatif Olarak Kullanımı. **Growtech Semineri**: 1-51.
11. Bustamante, M. A., Moral, R., Paredes, C., Pérez-Espinosa, A., Moreno-Caselles, J., Pérez-Murcia, M. D., 2008. Agrochemical characterisation of the solid by-products and residues from the winery and distillery industry. **Waste Management**, **28** (2): 372-380.
12. Nerantzis, E., Tataridis, P., 2006. Integrated Enology-Utilization of winery by-products into high added value products. **J. Sci. Tech**, **1**: 79-89.

13. Ferrer, J., Páez, G., Mármol, Z., Ramones, E., Chandler, C., Marín, M., Ferrer, A., 2001. Agronomic use of biotechnologically processed grape wastes. **Bioresource Technology**, **76** (1): 39-44.
14. Fountoulakis, M. S., Drakopoulou, S., Terzakis, S., Georgaki, E., Manios, T., 2008. Potential for methane production from typical Mediterranean agro-industrial by-products. **Biomass and bioenergy**, **32** (2): 155-161.
15. Lafka, T.-I., Sinanoglou, V., Lazos, E. S., 2007. On the extraction and antioxidant activity of phenolic compounds from winery wastes. **Food Chemistry**, **104** (3): 1206-1214.
16. El Achkar, J. H., Lendormi, T., Hobaika, Z., Salameh, D., Louka, N., Maroun, R. G., Lanoisellé, J. L., 2016. Anaerobic digestion of grape pomace: Biochemical characterization of the fractions and methane production in batch and continuous digesters. **Waste Management**, **50**: 275-282.
17. Eleutheria, N., Maria, I., Vasiliki, T., Alexandros, E., Alexandros, A., Vasileios, D., 2016. Energy Recovery and Treatment of Winery Wastes by a Compact Anaerobic Digester. **Waste and Biomass Valorization**, **7** (4): 799-805.
18. Ketchum, L. H., Earley, J. P., 1998. The Development of the Anaerobic Sequencing Batch Reactor, in *Bioremediation: Principles and Practice*. Technomic Publishing Company, Inc., Pennsylvania, U.S.A.
19. Clarke, W., Alibardi, L., 2010. Anaerobic digestion for the treatment of solid organic waste: what's hot and what's not. **Waste management (New York, NY)**, **30** (10): 1761-1762.
20. López Torres, M., Espinosa Lloréns, M. d. C., 2008. Effect of alkaline pretreatment on anaerobic digestion of solid wastes. **Waste Management**, **28** (11): 2229-2234.
21. Öztürk, İ., 2000. Anaerobik Biyoteknoloji ve Atık Arıtımındaki Uygulamaları. Su Vakfı Yayınları, İstanbul.
22. Poulsen, T. G., 2003. Anaerobic Digestion, Waste Manegement Course Note, Aalborg, Denmark.
23. Drews, A., 2010. Membrane fouling in membrane bioreactors—characterisation, contradictions, cause and cures. **Journal of membrane science**, **363** (1): 1-28.
24. Judd, S., 2010. The MBR book: principles and applications of membrane bioreactors for water and wastewater treatment. Elsevier.
25. Mutamim, N. S. A., Noor, Z. Z., Hassan, M. A. A., Olsson, G., 2012. Application of membrane bioreactor technology in treating high strength industrial wastewater: a performance review. **Desalination**, **305**: 1-11.

26. Köseoğlu, H., 2011. Kimyasal eklentiler ile membran biyoreaktör proseslerinde tıkanma kontrolü. SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
27. Hocaoglu, S. M., Insel, G., Cokgor, E. U., Orhon, D., 2011. Effect of sludge age on simultaneous nitrification and denitrification in membrane bioreactor. **Bioresource technology**, **102** (12): 6665-6672.
28. Bayat, M., Mehrnia, M. R., Hosseinzadeh, M., Sheikh-Sofla, R., 2015. Petrochemical wastewater treatment and reuse by MBR: A pilot study for ethylene oxide/ethylene glycol and olefin units. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, **25**: 265-271.
29. Mafirad, S., Mehrnia, M., Sarrafzadeh, M., 2011. Effect of membrane characteristics on the performance of membrane bioreactors for oily wastewater treatment. **Water Science and Technology**, **64** (5): 1154-1160.
30. Yiğit, N. Ö., 2007. Membran biyoreaktörü ile (MBR) evsel atıksu arıtımı. SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
31. Lin, H., Peng, W., Zhang, M., Chen, J., Hong, H., Zhang, Y., 2013. A review on anaerobic membrane bioreactors: applications, membrane fouling and future perspectives. **Desalination**, **314**: 169-188.
32. Wang, Z., Wu, Z., Yin, X., Tian, L., 2008. Membrane fouling in a submerged membrane bioreactor (MBR) under sub-critical flux operation: membrane foulant and gel layer characterization. **Journal of Membrane Science**, **325** (1): 238-244.
33. Brik, M., Schoeberl, P., Chamam, B., Braun, R., Fuchs, W., 2006. Advanced treatment of textile wastewater towards reuse using a membrane bioreactor. **Process Biochemistry**, **41** (8): 1751-1757.
34. Gander, M., Jefferson, B., Judd, S., 2000. Aerobic MBRs for domestic wastewater treatment: a review with cost considerations. **Separation and purification Technology**, **18** (2): 119-130.
35. Chang, I.-S., Judd, S. J., 2002. Air sparging of a submerged MBR for municipal wastewater treatment. **Process Biochemistry**, **37** (8): 915-920.
36. Kraemer, J. T., Menniti, A. L., Erdal, Z. K., Constantine, T. A., Johnson, B. R., Daigger, G. T., Crawford, G. V., 2012. A practitioner's perspective on the application and research needs of membrane bioreactors for municipal wastewater treatment. **Bioresource technology**, **122**: 2-10.
37. Van Haandel, A. C., Lettinga, G., 1994. Anaerobic sewage treatment: a practical guide for regions with a hot climate. John Wiley & Sons.
38. nee NIGAM, P. S., Pandey, A., 2009. Biotechnology for Agro-Industrial Residues Utilisation: Utilisation of Agro-Residues.

39. Banks, C., 2009. Optimising anaerobic digestion. **University of Southampton, Southampton, England**2009,
40. Khanal, S. K., 2008. Anaerobic biotechnology for bioenergy production. **Iowa: Wiley-Blackwell. p, 179**
41. Henze, M., 2008. Biological wastewater treatment: principles, modelling and design. IWA publishing, London, UK.
42. Gerardi, M. H., 2003. The microbiology of anaerobic digesters. John Wiley & Sons, New Jersey, USA.
43. Mulder, A., van de Graaf, A. A., Robertson, L., Kuenen, J., 1995. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor. **FEMS microbiology ecology**, **16** (3): 177-183.
44. Miner, J. R., Humenik, F. J., Overcash, M. R., 2000. Managing livestock wastes to preserve environmental quality. Iowa State University Press.
45. Hamdaoui, O., Naffrechoux, E., 2007. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. **Journal of Hazardous Materials**, **147** (1–2): 381-394.
46. Caturla, F., Martín-Martínez, J. M., Molina-Sabio, M., Rodríguez-Reinoso, F., Torregrosa, R., 1988. Adsorption of substituted phenols on activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, **124** (2): 528-534.
47. Boopathy, R., 1997. Anaerobic phenol degradation by microorganisms of swine manure. **Current microbiology**, **35** (1): 64-67.
48. Rosenkranz, F., Cabrol, L., Carballa, M., Donoso-Bravo, A., Cruz, L., Ruiz-Filippi, G., Chamy, R., Lema, J., 2013. Relationship between phenol degradation efficiency and microbial community structure in an anaerobic SBR. **Water research**, **47** (17): 6739-6749.
49. Levén, L., Nyberg, K., Korkea-Aho, L., Schnürer, A., 2006. Phenols in anaerobic digestion processes and inhibition of ammonia oxidising bacteria (AOB) in soil. **Science of the total environment**, **364** (1): 229-238.
50. Fang, H. H. P., Liang, D. W., Zhang, T., Liu, Y., 2006. Anaerobic treatment of phenol in wastewater under thermophilic condition. **Water Research**, **40** (3): 427-434.
51. Chen, C., Wu, J., Liu, W., 2008. Identification of important microbial populations in the mesophilic and thermophilic phenol-degrading methanogenic consortia. **Water Research**, **42** (8–9): 1963-1976.
52. Schink, B., Philipp, B., Müller, J., 2000. Anaerobic degradation of phenolic compounds. **Naturwissenschaften**, **87** (1): 12-23.

53. Levén, L., Nyberg, K., Schnürer, A., 2012. Conversion of phenols during anaerobic digestion of organic solid waste—a review of important microorganisms and impact of temperature. **Journal of environmental management**, **95**: S99-S103.
54. O'flaherty, V., Lens, P., De Beer, D., Colleran, E., 1997. Effect of feed composition and upflow velocity on aggregate characteristics in anaerobic upflow reactors. **Applied microbiology and biotechnology**, **47** (2): 102-107.
55. Harada, H., Uemura, S., Momonoi, K., 1994. Interaction between sulfate-reducing bacteria and methane-producing bacteria in UASB reactors fed with low strength wastes containing different levels of sulfate. **Water Research**, **28** (2): 355-367.
56. Colleran, E., Pender, S., Philpott, U., O'Flaherty, V., Leahy, B., 1998. Full-scale and laboratory-scale anaerobic treatment of citric acid production wastewater. **Biodegradation**, **9** (3): 233-245.
57. Barton, L. L., Fauque, G. D., "Chapter 2 Biochemistry, Physiology and Biotechnology of Sulfate-Reducing Bacteria," in *Advances in Applied Microbiology*. vol. Volume 68, ed: Academic Press, 2009, pp. 41-98.
58. Yoo, R., Kim, J., McCarty, P. L., Bae, J., 2012. Anaerobic treatment of municipal wastewater with a staged anaerobic fluidized membrane bioreactor (SAF-MBR) system. **Bioresource technology**, **120**: 133-139.
59. Langenhoff, A. A., Stuckey, D. C., 2000. Treatment of dilute wastewater using an anaerobic baffled reactor: effect of low temperature. **Water Research**, **34** (15): 3867-3875.
60. Hu, A. Y., Stuckey, D. C., 2006. Treatment of dilute wastewaters using a novel submerged anaerobic membrane bioreactor. **Journal of environmental engineering**, **132** (2): 190-198.
61. Akram, A., 2007. Stability and performance improvement of a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBR) for wastewater treatment. Imperial College London (University of London).
62. Cerón-Vivas, A., Morgan-Sagastume, J., Noyola, A., 2012. Intermittent filtration and gas bubbling for fouling reduction in anaerobic membrane bioreactors. **Journal of membrane science**, **423**: 136-142.
63. Smith, A. L., Skerlos, S. J., Raskin, L., 2013. Psychrophilic anaerobic membrane bioreactor treatment of domestic wastewater. **Water research**, **47** (4): 1655-1665.

64. Lin, H., Chen, J., Wang, F., Ding, L., Hong, H., 2011. Feasibility evaluation of submerged anaerobic membrane bioreactor for municipal secondary wastewater treatment. **Desalination**, **280** (1): 120-126.
65. Meabe, E., Délérís, S., Soroa, S., Sancho, L., 2013. Performance of anaerobic membrane bioreactor for sewage sludge treatment: Mesophilic and thermophilic processes. **Journal of Membrane Science**, **446** (0): 26-33.
66. Dereli, R. K., Ersahin, M. E., Ozgun, H., Ozturk, I., Jeison, D., van der Zee, F., van Lier, J. B., 2012. Potentials of anaerobic membrane bioreactors to overcome treatment limitations induced by industrial wastewaters. **Bioresource technology**, **122**: 160-170.
67. Wang, W., Yang, Q., Zheng, S., Wu, D., 2013. Anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) for bamboo industry wastewater treatment. **Bioresource technology**, **149**: 292-300.
68. Federation, W. E., Association, A. P. H., 2005. Standard methods for the examination of water and wastewater. **American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA**,
69. Çam, M., Aaby, K., 2010. Optimization of Extraction of Apple Pomace Phenolics with Water by Response Surface Methodology. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, **58** (16): 9103-9111.
70. AACC Method 32-05, T. D. F. A. M. o. t., American Association of Cereal Chemists, t. e. T. A., St. Paul, M., 1995.
71. Anderson, G. K., Yang, G., 1992. Determination of bicarbonate and total volatile acid concentration in anaerobic digesters using a simple titration. **Water Environment Research**, **64** (1): 53-59.
72. Liu, C.-f., Yuan, X.-z., Zeng, G.-m., Li, W.-w., Li, J., 2008. Prediction of methane yield at optimum pH for anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste. **Bioresource Technology**, **99** (4): 882-888.
73. Wang, K., Yin, J., Shen, D., Li, N., 2014. Anaerobic digestion of food waste for volatile fatty acids (VFAs) production with different types of inoculum: Effect of pH. **Bioresource Technology**, **161**: 395-401.
74. Misi, S., Forster, C., 2001. Batch co-digestion of multi-component agro-wastes. **Bioresource Technology**, **80** (1): 19-28.
75. Hobson, P. N., 1985. A model of anaerobic bacterial degradation of solid substrates in a batch digester. **Agricultural Wastes**, **14** (4): 255-274.
76. Yan, Q., Yu, D., Wang, Z., Zou, H., Ruan, W., 2008. Phenol Inhibition and Restoration of the Bioactivity of Anaerobic Granular Sludge. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, **150** (3): 259-265.

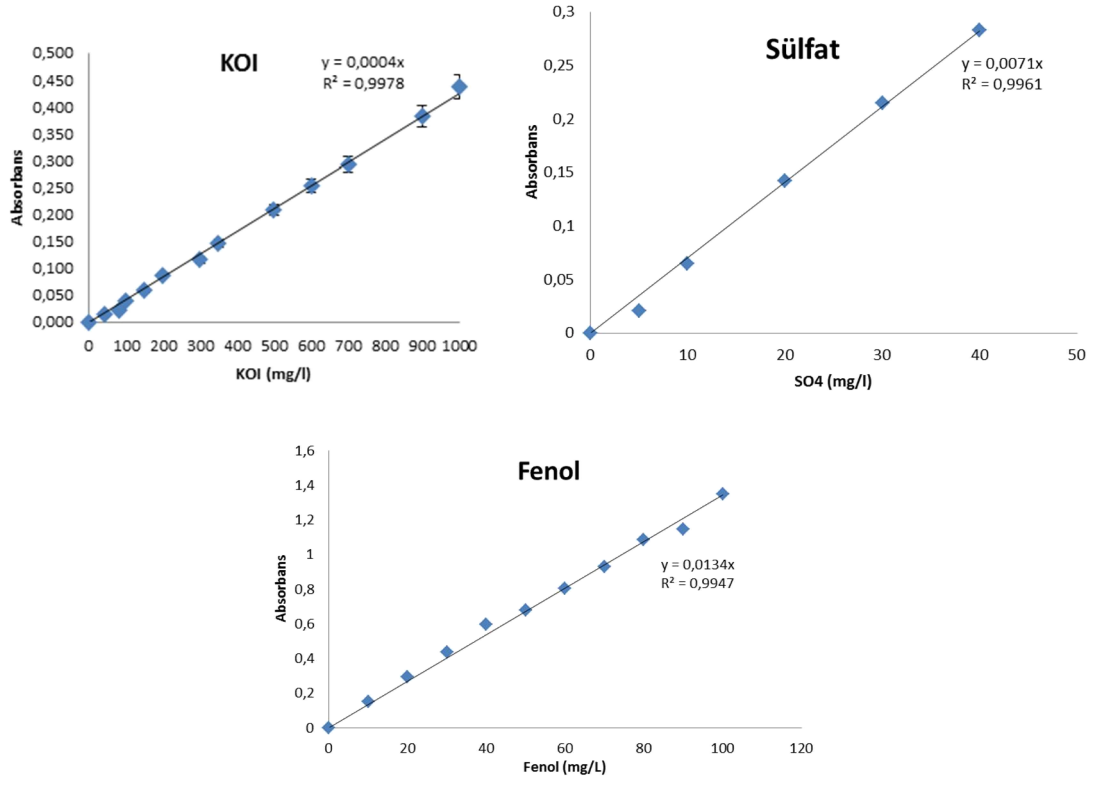
77. Stefanie, J. O. E., Visser, A., Pol, L. W. H., Stams, A. J., 1994. Sulfate reduction in methanogenic bioreactors. **FEMS Microbiology Reviews**, **15** (2-3): 119-136.
78. Kabdaslı, I., Tünay, O., Öztürk, İ., Yılmaz, S., Arıkan, O., 2000. Ammonia removal from young landfill leachate by magnesium ammonium phosphate precipitation and air stripping. **Water Science and Technology**, **41** (1): 237-240.
79. Zuo, Z., Wu, S., Zhang, W., Dong, R., 2013. Effects of organic loading rate and effluent recirculation on the performance of two-stage anaerobic digestion of vegetable waste. **Bioresource Technology**, **146**: 556-561.
80. Venkata Mohan, S., Lalit Babu, V., Sarma, P. N., 2007. Anaerobic biohydrogen production from dairy wastewater treatment in sequencing batch reactor (AnSBR): Effect of organic loading rate. **Enzyme and Microbial Technology**, **41** (4): 506-515.
81. Gómez, X., Cuetos, M. J., Cara, J., Morán, A., García, A. I., 2006. Anaerobic co-digestion of primary sludge and the fruit and vegetable fraction of the municipal solid wastes: Conditions for mixing and evaluation of the organic loading rate. **Renewable Energy**, **31** (12): 2017-2024.
82. Li, D., Liu, S., Mi, L., Li, Z., Yuan, Y., Yan, Z., Liu, X., 2015. Effects of feedstock ratio and organic loading rate on the anaerobic mesophilic co-digestion of rice straw and pig manure. **Bioresource Technology**, **187**: 120-127.
83. Nghiem, L. D., Manassa, P., Dawson, M., Fitzgerald, S. K., 2014. Oxidation reduction potential as a parameter to regulate micro-oxygen injection into anaerobic digester for reducing hydrogen sulphide concentration in biogas. **Bioresource Technology**, **173**: 443-447.
84. Trzcinski, A., Stuckey, D., 2009. Anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste in a two-stage membrane process.
85. Ahn, K., Song, K., Choa, E., Cho, J., Yun, H., Lee, S., Me, J., 2003. Enhanced biological phosphorus and nitrogen removal using a sequencing anoxic/anaerobic membrane bioreactor (SAM) process. **Desalination**, **157** (1): 345-352.
86. Huang, Z., Ong, S. L., 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.
87. Gouveia, J., Plaza, F., Garralon, G., Fdz-Polanco, F., Peña, M., 2015. Long-term operation of a pilot scale anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) for the treatment of municipal wastewater under psychrophilic conditions. **Bioresource Technology**, **185**: 225-233.

88. Yang, S.-L., Tang, Y.-Q., Gou, M., Jiang, X., 2015. Effect of sulfate addition on methane production and sulfate reduction in a mesophilic acetate-fed anaerobic reactor. **Applied Microbiology and Biotechnology**, **99** (7): 3269-3277.
89. Aquino, S. F., Hu, A. Y., Akram, A., Stuckey, D. C., 2006. Characterization of dissolved compounds in submerged anaerobic membrane bioreactors (SAMBRs). **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, **81** (12): 1894-1904.
90. Field, J. A., Reneau, R. B., Kroontje, W., Caldwell, J. S., 1985. Nutrient recoveries from plug-flow anaerobic digestion of poultry manure. **Agricultural Wastes**, **13** (3): 207-216.
91. Krylova, N. I., Khabiboulline, R. E., Naumova, R. P., Nagel, M. A., 1997. The influence of ammonium and methods for removal during the anaerobic treatment of poultry manure. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, **70** (1): 99-105.
92. Cheng, J., Liu, B., 2002. Swine wastewater treatment in anaerobic digesters with floating medium. **Transactions of the ASAE**, **45** (3): 799.
93. Martin, J., Wright, P., Inglis, S., Roos, K., "Evaluation of the performance of a 550 cow plug-flow anaerobic digester under steady-state conditions," *Animal, Agricultural and Food Processing Wastes-IX*, 2003, p. 1.
94. Demirer, G. N., Chen, S., 2004. Effect of retention time and organic loading rate on anaerobic acidification and biogasification of dairy manure. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, **79** (12): 1381-1387.
95. Koster, I., Lettinga, G., 1984. The influence of ammonium-nitrogen on the specific activity of pelletized methanogenic sludge. **Agricultural Wastes**, **9** (3): 205-216.
96. Speece, R. E., 2008. Anaerobic biotechnology and odor/corrosion control for municipalities and industries. Archae Press.

EKLER

TEZ ÇALIŞMASINA AİT TABLOLAR KALİBRASYON EĞRİLERİ

EK-1. Deneysel çalışmalarda kullanılan KOI, SO₄ ve Fenol parametreleri için kalibrasyon grafikleri.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Hamdi MURATÇOBANOĞLU
Uyruğu: Türkiye (TC)
Doğum Tarihi ve Yeri: 10 Kasım 1984, Kayseri

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Doktora	EÜ Fen Bilimleri Enstitüsü	2017
Yüksek Lisans	EÜ Fen Bilimleri Enstitüsü	2010
Lisans	Selçuk Üniversitesi Çevre Müh.	2008
Lise	Nuh Mehmet Küçükçalı A.L.	2002

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
2014- Halen	Erciyes Üniversitesi Çevre Müh. Bölümü	Arş. Gör.
2012–2014	Niğde Üniversitesi	Arş. Gör.

YABANCI DİL

İngilizce