

Evsel ve Agro-Endüstriyel Atıklardan Organik Asit Eldesi

Proje No: 104I127

**Prof.Dr. Göksel N. Demirer
Y.Doç.Dr. Sibel Uludağ-Demirer
Dr. Tuba H. Ergüder
Dr. Vedat Yılmaz
Y. Müh. S. Türkmenoğlu
Y. Müh. Evrim Doğan
Y. Müh. Eylem Doğan
Y. Müh. Emrah Alkaya
Leyla Özkan
Timur Dunaev
Serkan Kaptan**

**EKİM 2008
ANKARA**

ÖNSÖZ

Bu projede önemli bir çevre kirliliği kaynağı olan ve ülkemizde yüksek miktarlarda üretilen evsel ve agro-endüstriyel atıkların (organik evsel katı atıklar, hayvansal atıklar ve agro-endüstriyel atıklar, vd.) organik asitlere dönüştürülmesi ve geri kazanımı araştırılmıştır. Bu kapsamda, peynir altı suyu, organik bazlı evsel katı atık, büyükbaş hayvan gübresi ve şeker endüstrisi atıkları ile çalışılmış ve bu atıklar kullanılarak çeşitli deneyler gerçekleştirilmiştir. Projemizin deneysel çalışmaları ülkemizde önemli bir agro-endüstriyel atık olan peynir altı suyu ile başlatılmıştır. Peynir altı suyundan maksimum miktarda organik asit üretimi için gerekli optimum koşullar hidrolik bekletme süresi (HBS) ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) bazında araştırılmıştır. Bu atıkla gerçekleştirilen diğer deneylerde peynir altı suyundan organik asit eldesinde optimum koşulların araştırılmasına, aşı kültürü tiplerinin ve besi çözeltilisinin üretime etkisi göz önünde bulundurulmuştur. Öte yandan, yüksek katı parçacıklı organik bazlı evsel katı atıkların (OBEKA) hidroliz ile asidifikasyonu ve uçucu yağ asidi (UYA) üretim potansiyeli (organik asit üretimi) inovatif bir anaerobik reaktör konfigürasyonu olan sızdırma yataklı reaktörlerde (SYR) araştırılmıştır. Gerçekleştirilen diğer deneylerde organik bazlı evsel katı atık sürekli karışan reaktörlerde maksimum asidifikasyon eldesi için optimum koşulları (HBS ve pH) belirlemek için kullanılmış; daha sonra da işletilen biyokimyasal metan potansiyeli deney reaktörleri ile de atıkları asidifiye etmenin biogaz üretimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Projemizin, Ekim 2006 – Mayıs 2007 dönemi ise büyükbaş hayvan gübresinin maksimum asidifikasyonu (dolayısıyla maksimum UYA üretimi) için gerekli optimum koşulların araştırılmasını içermiştir ve bu dönemdeki çalışmalar, hidrolik ve katı bekletme süresi (HBS-KBS), pH kontrolü ve organik yükleme hızının (OYH) hayvan gübresinin anaerobik asidifikasyonuna etkilerinin araştırılmasını kapsamıştır. Raporun son kısmını oluşturan bölüm ise, ülkemiz gıda sanayinde önemli bir yere sahip olan şeker endüstrisinin atıklarından laboratuvar ortamında anaerobik asidifikasyon yöntemiyle organik asit üretimini içermektedir. Bu bölümde, şeker endüstrisi atıksuyu ile bu endüstrinin katı atığı olan pancar küspesi birlikte değerlendirilerek, bu atıklardan UYA üretiminin maksimize edilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla, atıklar farklı oranlarda karıştırılarak, HBS ve pH parametrelerinin anaerobik asidifikasyona olan etkileri değerlendirilmiş ve UYA üretimi için bu işletme parametrelerinin en uygun değerleri belirlenmiştir. Bu atıkla yapılan son deneylerde, anaerobik asidifikasyon ile UYA üretimi için saptanan optimum işletme koşulları kullanılarak günlük beslemeli yarı kesikli asidifikasyon reaktörü kurulmuş, elde edilen fermentasyon sıvısından, UYA'ların sıvı-sıvı

ekstraksiyon yöntemiyle geri kazanımı çalışılmıştır. Bunun yanısıra, evsel katı atık ile işletilen sistemlerde maksimum organik asit eldesi için gerekli optimum asidifikasyon koşulları saptanmaya çalışılmıştır. Bu koşulların saptanmasından sonra, işletilen biyokimyasal metan potansiyeli deney reaktörleri ile de atıkları asidifiye etmenin biogaz üretimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

İÇİNDEKİLER

Özet.....	1
Abstract.....	2
Bölüm.1	
1.1. Genel Bilgiler.....	3
1.1.1. Anaerobik Bozunma.....	3
1.1.2. Anaerobik Asidojenesis Prosesi ve Etkileyen Faktörler.....	5
1.1.3. Uçucu Yağ Asitlerinin Kullanımı.....	6
1.1.4. Uçucu Yağ Asitlerinin Geri Kazanımı.....	7
Bölüm.2	
2.1. Peynir Altı Suyu ile Yapılan Çalışmalar	10
2.1.1. Atıksu Karakterizasyonu ve Peynir Altı Suyunun UYA Üretim Potansiyeli.....	11
2.1.2. Deneysel Yöntem.....	13
2.1.3. Bulgular ve Tartışma.....	18
2.1.3.1. Reaktörlerin pH Profili.....	18
2.1.3.2. Reaktörlerin Gaz Profili.....	21
2.1.3.3. Reaktörlerde UYA Üretimi.....	25
2.1.3.4. Reaktörlerin KOİ ve TKM Profili.....	32
2.1.3.5. Reaktörlerin Asidifikasyon Dereceleri.....	35
2.1.3.6. Maksimum Spesifik Asidojenik Aktivite Analizleri.....	37
2.1.3.7. Çıkış Suyu Karakterizasyon Sonuçları.....	37
2.2. Organik Bazlı Evsel Katı Atıklar (OBEKA) ile Yapılan Çalışmalar.....	40
2.2.1. Sızdırma Yataklı Reaktörler (SYR'ler) ve İlgili Çalışmalar.....	41
2.2.2. Aşı kültürü ve OBEKA İçeriği.....	44
2.2.3. SYR ve Asidifikasyon Deneyleri.....	44
2.2.4. Bulgular ve Tartışma.....	48
2.2.4.1. SYR'lerin Sızıntı Suyu.....	48
2.2.4.2. çKOİ/tKOİ ve TKM/UKM Değerleri ve Hidroliz Prosesleri Bazında İşletim Performansları.....	51
2.2.4.3. OBEKA'nın UYA Üretim Potansiyeli.....	64
2.2.4.4. Asidifikasyon Derecesi.....	76
2.2.4.5. Biyokimyasal Metan Potansiyeli (BMP) Deneyleri.....	78
2.3. Büyükbaş Hayvan Gübresi ile Yapılan Çalışmalar.....	80

2.3.1. Materyal ve Metotlar.....	81
2.3.2. Deneysel Prosedür.....	81
2.3.3. Bulgular ve Tartışma.....	82
2.3.3.1. HBS ve OYH'nin UYA Üretimine Etkisi.....	82
2.3.3.2. Asidifikasyon Derecesi.....	87
2.3.3.3. Asidifikasyonda pH Etkisi.....	91
2.4. Şeker Endüstrisi Atıkları ile Yapılan Çalışmalar.....	93
2.4.1. Materyal ve Metotlar.....	95
2.4.1.1. Şeker Endüstrisi Atıkları.....	95
2.4.1.2. Deneysel Prosedür.....	96
2.4.2. Bulgular ve Tartışma.....	101
2.4.2.1. pH.....	101
2.4.2.2. Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı.....	102
2.4.2.3. Uçucu Yağ Asitleri.....	104
2.4.2.4. Asidifikasyon Derecesi.....	105
2.4.2.5. Gaz Üretimi.....	106
2.4.2.6. Gas Kompozisyonu.....	107
2.4.2.7. Oxidation-Reduction Potansiyeli.....	109
2.4.2.8. Asidifikasyon / UYA Üretimi.....	110
2.4.2.9. pH 2,5' ta Ekstraksiyon Verimleri.....	113
2.4.2.10. pH 5,5' ta Ekstraksiyon Verimleri.....	115
2.4.2.11. tUYA Ekstraksiyonları ve KOİ Giderim Verimleri.....	116
Bölüm 3	
Sonuçlar.....	120
Bölüm 4	
Kaynaklar.....	126
Ek-1 Yalın, Kontrol Ve Test Reaktörleri Uya Ve Etoh Grafikleri.....	135
Ek-2 Yalın, Kontrol Ve Test Reaktörleri Uya Ve Etoh Grafikleri.....	141
Ek-3.. İşletim Sonunda Reaktörlerdeki Kültürlere Yapılan Maksimum Spesifik Asidojenik Aktivite Analiz Grafikleri.....	147

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 1. Anaerobik biyolojik bozunmanın aşamaları.....	3
Şekil 2. (a) Ham peynir altı suyunda gözlemlenen UYA artışı (b) Ham peynir altı suyunun pH profili.....	12
Şekil 3: (a) Reaktör 1, 2, 3 ve 4'ün pH profili (HBS 2 gün) (b) Reaktör 5, 6, 7 ve 8'in pH profili (HBS 3 gün) (c) Reaktör 9, 10, 11 ve 12'nin pH profili (HBS 4 gün) (d) Reaktör 13, 14 ve 15'in pH profili (HBS 5 gün).....	18
Şekil 4. Reaktörlerin pH profili (a) Yalın (b) Kontrol (c) Test reaktörleri.....	20
Şekil 5: (a) Reaktör 1, 2, 3 ve 4'te gözlenen toplam gaz üretim değerleri (HBS 2 gün) (b) Reaktör 5, 6, 7 ve 8'de gözlenen toplam gaz üretim değerleri (HBS 3 gün) (c) Reaktör 9,10, 11 ve 12'de gözlenen toplam gaz üretim değerleri (HBS 4 gün) (d) Reaktör 13, 14 ve 15'te gözlenen toplam gaz üretim değerleri (HBS 5 gün).....	21
Şekil 6. Reaktörlerde kümülatif gaz üretimi (a) Yalın (b) Kontrol (c) Test reaktörleri.....	24
Şekil 7: (a) Reaktör 1, 2, 3 ve 4'te gözlenen günlük UYA üretimi değerleri (HBS 2 gün) (b) Reaktör 5, 6, 7 ve 8'de gözlenen günlük UYA üretimi değerleri (HBS 3 gün) (c) Reaktör 9,10, 11 ve 12'de gözlenen günlük UYA üretimi değerleri (HBS 4 gün) (d) Reaktör 13, 14 ve 15'te gözlenen günlük UYA üretimi değerleri (HBS 5 gün).....	25
Şekil 8: (a) Reaktör 1, 2, 3 ve 4'te gözlenen toplam UYA üretimi değerleri (HBS 2 gün) (b) Reaktör 5, 6, 7 ve 8'de gözlenen toplam UYA üretimi Değerleri (HBS 3 gün) (c) Reaktör 9, 10, 11 ve 12'de gözlenen toplam UYA üretimi değerleri (HBS 4 gün) (d) Reaktör 13, 14 ve 15'te gözlenen toplam UYA üretimi değerleri (HBS 5 gün).....	27
Şekil 9. Test reaktörlerinde (a) EtOH (b) HAc (c) Buty (d) tUYA üretimi.....	29
Şekil 10. R3 ve R6'da (a) HPr (b) Cap (c) Val üretimi.....	32
Şekil 11: (a) Reaktör 1, 2, 3 ve 4'ün KOİ profili (HBS 2 gün) (b) Reaktör 5, 6, 7 ve 8'in KOİ profili (HBS 3 gün) (c) Reaktör 9, 10, 11 ve 12'nin KOİ profili (HBS 4 gün) (d) Reaktör 13, 14 ve 15'in KOİ profili (HBS 5 gün).....	33
Şekil 12. Reaktörlerin tKOi ve çKOi profili (a) R1 (b) R2 (c) R3 (d) R4 (e) R5 (f) R6.....	34
Şekil 13. Reaktörlerin TKM profili (a) Yalın (b) Kontrol (c) Test reaktörleri.....	35
Şekil 14. Reaktörlerin asidifikasyon dereceleri (a) R1 (b) R2 (c) R3 (d) R4 (e) R5	

(f) R6.....	36
Şekil 15. SYR düzeneğinin şematik gösterimi.....	45
Şekil 16. Set-1 ve Set-2 reaktörlerin şekilsel gösterimi.....	47
Şekil 17. Set-3 de uygulanan sistemin şematik gösterimi.....	47
Şekil 18. Reaktörlere eklenen kümülatif su hacmine karşılık toplanan kümülatif sızıntı suyu miktarları.....	48
Şekil 19. İşletim süresince reaktörlere [a)R1, b)R2] günlük eklenen su ve toplanan sızıntı suyu miktarları.....	49
Şekil 20. İşletim süresince reaktörlere [a)R1, b)R2] eklenen su ve toplanan sızıntı suyu kümülatif miktarları.....	50
Şekil 21. Reaktörlerin sızıntı sularındaki pH, tKOİ ve çKOİ değerlerinin zamana karş değişimi.....	52
Şekil 22. Sızıntı sularındaki günlük a) çKOİ ve b) tKOİ kütleli değerin zamana göre değışimi.....	54
Şekil 23. Sızıntı sularındaki a) kümülatif çKOİ ve b) kümülatif tKOİ kütleli değerin zamana göre değışimi.....	55
Şekil 24. Reaktörlerin günlük çKOİ / Başlangıç KOİ oranının zamana göre değışimi.....	56
Şekil 25. Reaktörlerin kümülatif çKOİ / Başlangıç KOİ oranının zamana göre değışimi.....	57
Şekil 26. Reaktörlerin sızıntı sularındaki a) TKM ve b) UKM derişimlerinin zamana karşı değışimi.....	59
Şekil 27. Sızıntı sularındaki kümülatif TKM miktarının (kütle bazında) zamana karşı değışimi.....	60
Şekil 28. Sızıntı sularındaki kümülatif UKM miktarının (kütle bazında) zamana karşı değışimi.....	60
Şekil 29. Giriş ve çıkış tKOİ ve çKOİ (a) Reaktör-1 (b) Reaktör-2 and (c)Reaktör-3.....	61
Şekil 30. Giriş ve çıkış tKOİ ve çKOİ (a) Reaktör-4 (b) Reaktör-5.....	62
Şekil 31. Sızıntı sularındaki günlük tUYA (mg/L, HAc bazında) konsantrasyonunun zamana karşı değışimi.....	64
Şekil 32. Sızıntı sularındaki günlük tUYA miktarının (mg, HAc bazında) zamana karşı değışimi.....	65
Şekil 33. Sızıntı sularındaki kümülatif tUYA miktarının (mg, HAc bazında) zamana karşı değışimi.....	66
Şekil 34. a) R1 ve b) R2'nin sızıntı sularındaki spesifik UYA derişimlerinin	

zamana karşı değişimi.....	69
şekil 35. Sızıntı sularındaki spesifik UYA derişimlerinin zamana karşı değişimi; a) etanol, b) Asetik asit, c) Butirik asit, d) Propionik asit, e) Isobutirik asit, f) Heptanoik asit, g) Isovalerik asit, h) Valerik asit, j) Kaproik asit, k) Isokaproik asit.....	70
şekil 36. Reaktörlerin tUYA değerlerinin zamanla değişimi: (a) Aynı pH değeri, (b) Aynı OYH değeri.....	74
şekil 37. Reaktörlerdeki UYA kompozisyonları.....	75
şekil 38. Reaktörlerdeki asidifikasyon yüzdeleri.....	77
şekil 39. BMP testinde üretilen toplam gaz miktarları.....	78
şekil 40. Reaktörlerdeki tUYA Konsantrasyonları.....	79
şekil 41. Deneylerin ilk bölümünde gözlenen pH, Toplam UYA (T-UYA), çKOİ , Kümülatif Gaz Üretimi (CGP), Metan % ve UKM değerleri.....	85
şekil 42. Denge koşullarındaki reaktörlerin teorik ve deneysel UKM derişimleri.....	86
şekil 43. Yüklenen g UKM ve KBS değeri başına farklı KBS değerlerinde çalıştırılan reaktörlerdeki UYA üretimi.....	88
şekil 44. Farklı OYH değerlerindeki reaktörlerin asidifikasyon dereceleri.....	90
şekil 45. Deneylerin ikinci bölümünde gözlenen Toplam UYA, Gaz Kompozisyonu ve UKM değerleri.....	92
şekil 46. pH'ın kontrol edildiği ve edilmediği reaktörlerde gözlenen asidifikasyon dereceleri.....	93
şekil 47. Reaktörlerin pH değerlerinin zamanla değişimi.....	101
şekil 48. Reaktörlerin çKOİ değerlerinin zamanla değişimi.....	102
şekil 49. Reaktörlerin tUYA değerlerinin zamanla değişimi.....	104
şekil 50. Reaktörlerde günlük üretilen gaz miktarlarının zamanla değişimi.....	106
şekil 51. Reaktörlerin ORP değerlerinin zamanla değişimi.....	109
şekil 52 Asidifikasyon reaktörünün kontrol parametrelerinin zamana bağlı değişimi (a) pH; (b) UYA; (c) KM; (d) KOİ	112
şekil 53. pH 2,5'ta UYA'ların geri kazanımları.....	114
şekil 54. pH 5,5'ta UYA'ların geri kazanımları.....	116
şekil 55. tUYA geri kazanımında pH ve kerosen ierisindeki TOPO konsantrasyonunun etkisi.....	117
şekil 56. KOİ gideriminde pH ve kerosen ierisindeki TOPO konsantrasyonunun etkisi.....	118

Şekil E1.1. (a) B-BES (b) C1 (c) R1'de EtOH ve UYA üretimi.....	135
Şekil E1.2. (a) B (b) C2 (c) R2'de EtOH ve UYA üretimi.....	136
Şekil E1.3. (a) B (b) C3 (c) R3'te EtOH ve UYA üretimi.....	137
Şekil E1.4. (a) B-BM-BES (b) CBM1 (c) R4'te EtOH ve UYA üretimi.....	138
Şekil E1.5. (a) B-BM (b) CBM2 (c) R5'te EtOH ve UYA üretimi.....	139
Şekil E1.6. (a) B-BM (b) CBM3 (c) R6'da EtOH ve UYA üretimi.....	140
Şekil E2.1. (a) B-BES (b) C1 (c) R1'de EtOH ve UYA üretimi.....	141
Şekil E2.2. (a) B (b) C2 (c) R2'de EtOH ve UYA üretimi.....	142
Şekil E2.3. (a) B (b) C3 (c) R3'te EtOH ve UYA üretimi.....	143
Şekil E2.4. (a) B-BM-BES (b) CBM1 (c) R4'te EtOH ve UYA üretimi.....	144
Şekil E2.5. (a) B-BM (b) CBM2 (c) R5'te EtOH ve UYA üretimi.....	145
Şekil E2.6. (a) B-BM (b) CBM3 (c) R6'da EtOH ve UYA üretimi.....	146
Şekil E3.1. R1 için maksimum asidojenik aktivite tehlihi grafikleri (a) pH profili (b) Besin tüketim profili.....	147
Şekil E3.2. R2 için maksimum asidojenik aktivite tehlihi grafikleri (a) pH profili (b) Besin tüketim profili.....	148
Şekil E3.3. R3 için maksimum asidojenik aktivite tehlihi grafikleri (a) pH profili (b) Besin tüketim profili.....	149
Şekil E3.4. R4 için maksimum asidojenik aktivite tehlihi grafikleri (a) pH profili (b) Besin tüketim profili.....	150
Şekil E3.5. R5 için maksimum asidojenik aktivite tehlihi grafikleri (a) pH profili (b) Besin tüketim profili.....	151
Şekil E3.6. R6 için maksimum asidojenik aktivite tehlihi grafikleri (a) pH profili (b) Besin tüketim profili.....	152

TABLULARIN LİSTESİ

Tablo 1. UYA üretimi üzerine yapılan bazı çalışmalar.....	9
Tablo 2. Peynir altı suyunun karakterizasyonu.....	11
Tablo 3. Peyniraltı suyunun karakterizasyonu.....	13
Table 4. Optimizasyon çalışmalarının ilk bölümünün deneysel yöntemi.....	13
Tablo 5. Reaktörlerin besleme protokolü.....	14
Tablo 6. Aşı kültürlerinin maksimum spesifik asidojenik aktiviteleri.....	15
Tablo 7. Deneysel düzenek.....	17
Tablo 8. Gaz örnekleri analiz sonuçları.....	22
Tablo 9. Reaktörlerin tepegazı analiz sonuçları.....	25
Tablo 10. Atıksuyun UYA'ya dönüşme oranı.....	27
Tablo 11. Test reaktörlerindeki kültürlerin maksimum spesifik asidojenik aktivite değerleri.....	37
Tablo 12. Reaktörlerde AKM / UAKM / SAKM Analizi Sonuçları.....	38
Tablo 13. Reaktörlerin NH ₄ -N profili.....	39
Tablo 14. Reaktörlerin PO ₄ -P profili.....	40
Tablo 15. SYR'lerde OBEKA ile gerçekleştirilen asidifikasyon çalışmaları.....	42
Tablo 16. Deneylerde kullanılan OBEKA'nın karakterizasyon sonuçları.....	44
Tablo 17. Set-1 ve Set-2 reaktörlerin işletim koşulları.....	46
Tablo 18. Deneylerde kullanılan büyükbaş hayvan gübresinin karakterizasyon sonuçları.....	81
Tablo 19. Reaktörlerin işletme parametreleri.....	82
Tablo 20. Seçilen parametreler bazında reaktörlerin karşılaştırılması.....	87
Tablo 21.. Atıksu (1 saat çöktürülmüş)	96
Tablo 22. Pancar Küspesi.....	96
Tablo 23. Reaktör beslemelerinde kullanılan stok çözeltiler.....	97
Tablo 24. Reaktörlerin işletme parametreleri.....	98
Tablo 25. Kararlı duruma gelmiş reaktörler için hesaplanan asidifikasyon dereceleri.....	106
Tablo 26. Kararlı duruma gelmiş reaktörlerde üretilen biyogazın içeriği.....	107
Tablo 27. Asidifikasyon reaktörü giriş ve çıkış karakterizasyonları.....	111
Tablo 28. Ekstraksiyon deneylerinde kullanılan sıvı fazın karakterizasyonu.....	113
Tablo 29. pH 2,5'de K _D değerleri.....	115
Tablo 30. pH 5,5'de K _D değerleri.....	116

Tablo 31. tUYA'ların K_D değerleri.....	117
Tablo 32. UYA'ların teorik KOİ değerleri.....	118

ÖZET

Bu projede önemli bir çevre kirliliği kaynağı olan ve ülkemizde yüksek miktarlarda üretilen evsel ve agro-endüstriyel atıklar (peynir altı suyu, organik bazlı evsel katı atık, büyükbaş hayvan gübresi, şeker endüstrisi atıkları) organik asitlere dönüştürülmesi ve geri kazanımı çalışılmıştır. Peynir altı suyu ile yapılan deneylerde ilk etapta uçucu yağ asidi (UYA) eldesinin optimizasyonu kesikli reaktörler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. pH değerinin 3 civarlarında seyretmesi ve tepe gazı ölçümlerinde metan bulunmaması metanojenik bakterilerin tamamen inhibe edildiğinin göstergesidir. Yapılan deneyler sonucunda, metanojenik aktivite başarılı bir biçimde durdurulmuş ve atıksudaki kimyasal oksijen ihtiyacı %7.6-27 aralığında uçucu yağ asidine dönüştürülebilmiştir. Organik bazlı evsel katı atık (OBEKA) ile yapılan deneylerin ilk bölümünde sızdırma yataklı reaktörlerde (SYR) çalışılmış, % 50-60'lara varan hidroliz verimi elde edilmiş ve 80 günlük işletim sonunda 7000-9000 mg tUYA üretilmiştir. Yapılan deneylerin ikinci bölümünde atık öncelikle pH' ı kontrol edilen, optimum koşullarda günlük besleme-boşaltma prensibine göre işletilmiş olan sürekli karıştırılan reaktörlerde uçucu organik asitlere dönüştürülmüş; sonra da biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) testine ait kesikli reaktörlerde gaz üretimi sağlanmıştır. Sonuç olarak yemek, sebze, meyve ve kağıttan oluşan organik atığın maksimum asidifikasyonunu sağlamak için gereken optimum işletim koşulları; organik yükleme hızı 15 g UK/L.gün, pH değeri 5.5 ve hidrolik bekletme süresi 2 gün olarak saptanmıştır. BMP deneylerinin sonuçları, anaerobik reaktörü iki faza ayırmanın ve asidifikasyon fazını optimum koşullarda işletmenin metan üreten reaktörde performansı artırdığını kanıtlamıştır. Projenin diğer bir bölümü kapsamında büyükbaş hayvan gübresi ile yapılan deneylerde hidrolik bekletme süresi (HBS), organik yükleme hızı (OYH) ve pH optimizasyonunu ile UYA üretim verimini maksimize etme amaçlanmıştır. Bu bölümde 2 günlük HBS (KBS) ve 15 g UKM/L.gün OYH değerleri gübrenin anaerobik asidifikasyonu için optimum değerler olarak belirlenmiştir. Son bölümde çalışılan şeker endüstrisi atıklarıyla ilk önce optimum asidifikasyon, dolayısıyla optimum UYA üretim, koşulları saptanmaya çalışılmış, daha sonra üretilen UYA'ların elde edilen fermentasyon sıvısından ekstraksiyonu uygulanmıştır. Ekstraksiyon deneylerinde, fermentasyon sıvısından UYA'ların geri kazanım verimine, pH ve solvent konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. Sonuç olarak optimum pH 2,5 olarak belirlenmiştir. Bu pH'da UYA'ların geri kazanım yüzdelerinin, ekstrakt edilen asitin tipine ve kerosen içerisindeki TOPO konsantrasyonuna bağlı olarak % 43,3 ve 97,6 arasında değiştiği gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Anaerobik, asidifikasyon, organik atıklar, uçucu yağ asidi, geri kazanım

ABSTRACT

In this project, domestic and agro-industrial wastes (cheese whey, organic fraction of solid waste, dairy manure, sugar industry wastes), which are significant sources of environmental pollution and are produced in vast amounts in our country, were converted into organic acids and recovered. In the experiments conducted with cheese whey, the optimization of volatile fatty acids was performed by using batch reactors. pH value of 3 and existence of no methane content in the reactors were the indications of complete inhibition of methanogenic bacteria. As a result of experiments conducted, the methanogenic activity was stopped successfully and 7.6-27% of the chemical oxygen demand could be converted into volatile fatty acids (VFA). In the first part of the experiments conducted with the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW), leaching bed reactors (LBR) were operated and 50-60% of hydrolysis efficiencies were obtained, and 7000-9000 mg tVFA was produced at the end of the 80-day operation period. In the second part of the experiments, OFMSW were converted into organic acids in the fed-batch continuously stirred tank reactors (CSTRs), then in the batch reactors of biochemical methane potential (BMP) test, gas production was achieved from these acids. As a result of BMP test, it was proved that separating the reactor into two parts and operating the acid reactor at optimum conditions enhanced the operation performance. In the experiments conducted by dairy manure, it was aimed to optimize the hydraulic retention time (HRT), organic loading rate (OLR) and pH for the maximum VFA production. At the end of this study, HRT and OLR of 2 days and 15 g VS/L.day were determined as the optimum conditions for anaerobic acidification. In the last part of the project, firstly, the optimization in the acidification conditions of sugar industry wastes was studied, and then the produced VFAs were extracted from the fermentation liquid. In the extraction experiments, effect of pH and solvent concentration on VFA recovery efficiency was examined. As a result, the optimum pH was determined as 2.5. At this pH value, it was observed that the recovery percentages varied between 43,3% to 97,6% depending on the type of acid and TOPO concentration in the kerosene.

Key Words: Anaerobic, acidification, organic wastes, volatile fatty acids, recovery

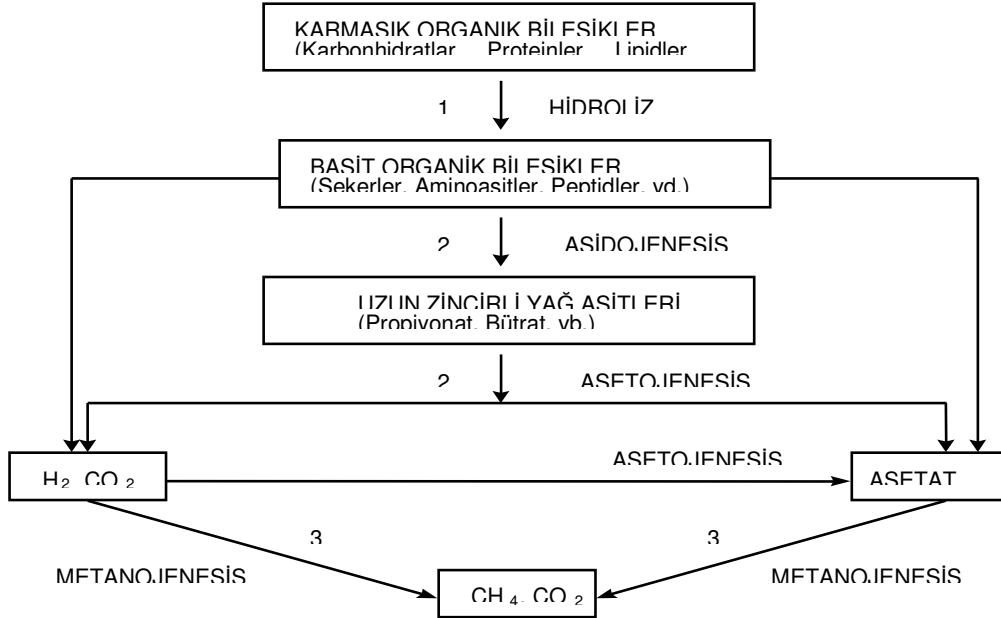
BÖLÜM 1

1.1. Genel Bilgiler

Bu bölümde, anaerobik bozunma yöntemi, bu yöntem ile UYA üretimi ve UYA'nın kullanımı üzerine genel bilgiler verilmiştir.

1.1.1. Anaerobik Bozunma

Farklı tipteki mikroorganizmaların simbiyotik olarak yer aldığı ve üç farklı aşamada gerçekleşen karmaşık biyokimyasal tepkimelerden oluşan anaerobik bozunma (Şekil 1), yüksek derişimlerdeki atıksuların arıtılması için yoğun olarak kullanılan yöntemlerden birisidir. Anaerobik bozunma sürecinde metan, uçucu yağ asitleri, gübre, vd. katma değerli ürünler elde edilebildiğinden, bu yöntem sadece bir arıtma değil, aynı zamanda yenilenebilir enerji ve biyobazlı ürün elde yöntemi olarak görülmelidir. Anaerobik bozunmanın bir arıtma yöntemi olarak kullanımının tarihçesi oldukça gerilere gitmekle birlikte, bu yöntem ile katma değerli biyobazlı ürün eldesine yönelik çalışmalar oldukça yeni ve sınırlıdır.



Şekil 1. Anaerobik biyolojik bozunmanın aşamaları

Anaerobik biyolojik bozunma, birbirini izleyen üç aşamada gerçekleşen ardışık biyokimyasal bir işlemdir. Bu aşamalar (1) Hidroliz: kompleks ve çözünür olmayan organik maddelerin çözünmüş organik bileşiklere dönüşümü; (2) Asit Oluşumu (Asidojenesis+Asetojenesis): Asit oluşturucu bakterilerin, çözünür hale dönüşmüş organik maddeleri asetik asit başta olmak üzere uçucu yağ asitleri (ağırlıklı olarak asetik, propiyonik ve bütrik asitler), hidrojen (H₂) ve karbondioksit (CO₂) gibi daha küçük yapıları maddelere dönüştürmesi ve (3) Metan oluşumudur (Metanojenesis) (Demirer, 2006).

Birinci Kademe: Hidroliz

Birinci kademe atık içindeki çözünür olmayan organik maddeler mikroorganizmaların salgıladığı hücre dışı enzimlerle çözünür hale dönüştürülür. Bakteriler; uzun zincirli kompleks karbon hidratları, proteinleri, yağları ve lipitleri kısa zincirli yapıya dönüştürürler. Bazı organik maddeler tümüyle çözünür hale dönüştürülemez. Dolayısıyla bu maddeler bioreaktörde birikebilir veya reaktörden bozunmadan çıkabilir. Bazı inorganik maddeler de bioreaktörden değişime uğramadan çıkabilir. Bozundurulmaya uğramamış organik maddeler koku problemi oluşturur.

Uzun zincirli polisakkaritler mono sakkaritlere, proteinler peptidlere ve amino asitlere dönüşürler. Proteinlerin, karbon hidratların ve lipidlerin daha basit organiklere dönüşümü Şekil 1’de verilmiştir.

Selüloz ve lignin gibi kompleks maddeler zor hidrolize olurlar veya hiç hidrolize olmazlar. Bu tür maddelerin bozunma reaksiyon hızı çok düşüktür.

İkinci Kademe : Asit Oluşumu

Asit oluşturucu bakteriler, çözünür hale dönüşmüş organik maddeleri asetik asit başta olmak üzere uçucu yağ asitleri, hidrojen (H₂) ve karbondioksit (CO₂) gibi daha küçük yapıları maddelere dönüştürürler. Bu bakteriler fakültatif anaerobiktir. Genellikle asidik şartlarda büyürler. Asetik asit gibi uçucu yağ asit bakterilerinin büyümesi ve çoğalması için oksijene ve karbona ihtiyaçları vardır. Asit oluşturucu bakteriler metan oluşturucu bakteriler için anaerobik şartlar oluştururlar. Uçucu yağ asitlerden başka asit bakterileri organik bileşikleri daha düşük moleküllü alkollere, organik asitlere, amino asitlere, karbon dioksite, hidrojen sülfüre ve eser miktarda metana dönüştürürler. Asit üretim hızı metan üretim hızına göre daha yüksektir. Organik

madde konsantrasyonundaki ani artışlar asit üretiminin artmasına ve pH'ın düşmesine neden olur. Bu da metan bakterileri üzerinde inhibisyon etkisi yapar.

Üçüncü Kademe : Metan Oluşumu

Metan oluşturucu bakteriler, asetik asitleri parçalayarak ve/veya hidrojeni (H_2) karbon dioksit (CO_2) ile yükseltgeyerek biyogaz üretirler. Havasız şartlarda üretilen metanın yaklaşık %30'u hidrojen gazı ile karbondioksit gazından, %70'i ise asetik asit'in parçalanmasından oluşur. Tüm uçucu organik asitler ve çözünen organik bileşikler biyogaza dönüşmez. Bazı organik maddeler arıtılmadan reaktörden atılır

Metan üretim süreci yavaştır. Havasız arıtmada hız sınırlayıcı safha olarak kabul edilmektedir.

Metan oluşturucu bakterilerin kullanılabilecekleri besin maddeleri oldukça sınırlı olup bunlar asetik asit, hidrojen (H_2) ve tek karbonlu bileşiklerdir. Sulu ortamlardaki dip çamurları ve evsel arıtma çamur çürütme tesislerindeki metanın %70'i, asetik asitin metil grubundan, geri kalanı ise CO_2 ve H_2 'den üretilmektedir.

Metan oluşturucu bakteriler asidojenik ve asetojenik bakterilerin aksine çevresel şartlara karşı çok hassastırlar (Speece, 1996).

1.1.2. Anaerobik Asidojenesis Prosesini Etkileyen Faktörler

Asidojenesis prosesi karmaşık bir süreç olup atıksu özellikleri, reaktör türü, HBS, giriş akımı organik derişimi, OYH, pH, sıcaklık ve besin gereksinimleri gibi birçok faktörden etkilenmektedir. Konu üzerinde daha önce yapılmış çalışmalarını inceleyerek, projemizi varolan bilgi üzerine inşa etmek ve tekrardan kaçınmak amaçlarıyla bir literatür araştırması yapılmıştır. İncelenen her çalışmada kullanılan sübstrat, değiştirilen/optimize edilen parametreler, kullanılan reaktör tipleri, elde edilen en yaygın ürünler (UYA lar bazında) incelenmiş ve Tablo 1'de sunulmuştur. Ancak, Tablo 1'de yer alan çalışmaların çoğu anaerobik parçalanmanın ikinci kısmında maksimum metan üretimi için kısmi asidifikasyonun ve metanojenesisin optimizasyonu için yapılmıştır. Diğer bir deyişle, bu çalışmalar projemizde olduğu gibi organik atıklardan UYA üretimi ve optimizasyonu yerine, metan üretimini hedeflemiş ve ara ürün olarak üretilen UYA ların gözlenmesi ile sınırlı kalmıştır.

Sıcaklık asidojenitesi etkileyen önemli parametrelerden birisidir. İşletim sıcaklığındaki azalmanın genellikle maksimum spesifik büyüme ve substrat kullanım hızının düşmesine yol açtığı gözlenmiştir. Ayrıca, sıcaklığa karşı daha hassas olan metanojenik etkinlik, sıcaklığın düşürülmesiyle engellenebilir (Bassetti vd., 1995; Maharaj vd., 2001; Parawira vd., 2004; Yu ve Fang, 2000; Han ve Herbert, 2002). Ancak, sıcaklık etkileri üstüne yapılmış birçok çalışmada asidojenite yerine sadece metanojenite üstüne yoğunlaşmıştır. Asidojenite prosesinde bir diğer önemli parametre ise sistemin pH'dır. Sistemin pH'sı organizmaların büyüme hızını etkiler ve pH'daki değişiklikler anaerobik reaktörde mevcut olanlar gibi karışık kültürlerdeki türlerin sayısında önemli sapmalara neden olabilir. pH'nın karbohidratça zengin atıkların asidojenite etkisini inceleyen birçok çalışma yapılmıştır. Ancak, endüstriyel ve tarımsal atıkların birçoğu yüksek miktarda protein içeriyor olmasına rağmen, protein zengini atıkların asidojenite ile ilgili çok fazla çalışma yoktur (Horiuchi vd., 2001; Yang vd., 2002).

Bazı çalışmalarda, asidifikasyon derecesinin, UYA ve alkol oluşum hızının sıcaklık değişiminden az miktarda etkilendiği, pH'nın daha belirgin bir etkisinin olduğu belirtilmiştir. pH'nın 6.0-7.0 aralığında kalmasının asetat, bütrat ve i-bütrat oluşumlarını desteklediği gözlenmiştir. Termofilik (55°C) ve mezofilik (37°C) reaktörlerde yapılan deneylerde HBS'nin de değiştirilmesiyle %44'e varan asidifikasyon verimlerine ulaşılmıştır (Borja vd., 2002/2003; Yang vd., 2002).

Farklı OYHlerin UYA üretimi üzerine etkilerinin araştırıldığı çalışmalarda, OYHdeki artışın metanojenik aktiviteyi azalttığı ancak asidojenik aktiviteyi arttırdığı gözlenmiştir (Borja vd., 2003; Demirer ve Chen, 2004; Guerrero vd., 1999; Yu ve Fang, 2001). Bunun yanında, bir diğer çalışmada KBS'deki artışın da UYA üretimini arttırdığı belirlenmiştir (Sans vd., 1994).

1.1.3. Uçucu Yağ Asitlerinin Kullanımı

Hidroliz ve asidifikasyon yolu ile birçok evsel ve agro-endüstriyel atıktan üretilebilecek UYAlar biyolojik arıtma sistemlerinde, azot ve fosfor gideriminde, enerji ve karbon kaynağı olarak kullanılabilen önemli karbon kaynakları arasında yer almaktadır. Ayrıca, UYAlar, petrokimyasallardan elde edilen ve biyolojik olarak bozunamayacak plastiklerin yerine alternatif olarak kullanılan polilaktat polimerlerinin eldesinde

kullanılmaktadır. Organik atıklardan UYA eldesi bir atık grubunun faydalı bir ürün grubuna dönüştürülerek, zararsız hale getirilmesine önemli bir örnek oluşturmaktadır.

Asetik asit kimya endüstrisinde yaygın olarak kullanılan ve normalde kimyasal sentez ile elde edilen bir maddedir. Butirik asit ise plastik yapımında kullanılan maddelerden biridir. Bunların dışında bu asitler arıtma sistemlerinde karbon kaynağı olarak da kullanılabilen başlıca organik asitlerdendir.

1.1.4. Uçucu Yağ Asitlerinin Geri Kazanımı

Fermentasyon sonucunda oluşan sıvı karışımından, UYA'ların geri kazanımı prosesindeki teknik zorluklar, UYA üretiminde fermantasyon prosesinin kullanılmasında başlıca engel olarak görülmektedir (Eggeman ve Verser, 2005). Bunun yanısıra, oluşan sıvı karışımından UYA'ların ayrıştırılması ve saflaştırılması üretim maliyetinin büyük bir kısmını oluşturmaktadır (Angenent vd., 2004). Sonuç olarak, bu fermantasyon ürünlerinin etkin olarak geri kazanımı ile ilgili konular son dönemde büyük önem kazanmıştır.

Fermentasyon sonucunda oluşan sıvı karışımından, UYA'ların geri kazanımında birçok teknik kullanılmaktadır örneğin; elektrodializ (Wang vd., 2006; Huang vd., 2007), iyon değişimi (Gluszczyk vd., 2004), adsorpsiyon (Joglekar vd., 2006) ve sıvı-sıvı ekstraksiyon (Mostafa 1999; Matsumoto vd., 2001; Senol ve Dramur, 2004). Kullanılan metotlar arasındaki sıvı-sıvı ekstraksiyon, karboksilik asitlerin ayrımında efektif, ekonomik ve çevre dostu bir metot olarak kabul edilmektedir (Eyal ve Canari, 1995).

Sıvı-sıvı ekstraksiyon en eski ve bilinen kimyasal proseslerden birtanesidir. Sıvı-sıvı ekstraksiyon metodu, sıvı solüsyonu (bu çalışmada fermantasyon sıvısı) içerisindeki çözüntünün (bu çalışmada organik asitler) sıvı solüsyonu ile karışmayan diğer bir sıvı solvent (çözgen) ile temas ettirilmesi sonucunda transferine dayanmaktadır. Organik asit ekstraksiyonunun verimi ekstrakt edilecek asitin yapısına, çözgen konsantrasyonuna, seyreltici çeşitine (Tamada vd., 1990) ve pH'a (Yang vd., 1991) büyük ölçüde bağlıdır. Fermantasyon sıvısından organik asit ekstraksiyonunda alkoller, ketonlar, eterler ve alifatik hidrokarbonlar solvent olarak kullanılabilir. Ancak, trioktilfosfin okside (TOPO), tributil fosfat (TBP) ve alifatik aminler gibi organofosfatlar daha efektif kabul edilmektedir (Yang vd., 1991). Wardell ve King (1978) çeşitli seyrelticilerle birlikte triizooktilamin kullanmışlar, ağırlıkça % 0,5'lik asetik asit çözeltisinden, % 12-81 asit geri kazanımı sağlamışlardır. Bir diğer

alışmada ise, Alamin 336 ve Alikuat 336 kullanılarak propionik ve bütirik asit ekstrakt edilmiş, dağılım katsayısı (K_D) 1,94 ile 15,50 aralığında değişmiştir (Yang vd., 1991).

Tablo 1. UYA üretimi üzerine yapılan bazı çalışmalar

Besin ve aşı kültürü	Reaktör	İşletme Parametreleri					Ürün
		KBS*	HBS*	pH	Organik yükü	Sıcaklık	
OBEKA *	80 L PAR*	-	2-6 gün	-	-	55±2 °C & 37±2 °C	asetik, butrik
Bitleştirilmiş evsel ve endüstriyel atıksular		-	30,48,60 saat	-	-	25,16,8 °C	asetik, propionik, n-butrik
Zeytin yağı fabrikası atıksuyu + anaerobik aşı kültürü	1 L TKR* askıda ve sabit büyüme ortamları ile	-	4-5 gün	-	-	35 °C	asetik, butrik, valerik, propionik
İki fazlı zeytin püresi	1.5 L sürekli karıştırılan (160 rpm)	-	50,25,20,16.6, 15,12,10 gün	-	3.8,7.6,9.5,11.4, 12.6,15.8,19 (g TKOİ/l/gün)	35 °C	asetik, butrik
Glukoz + anaerobik aşı kültürü	Sürekli karıştırılan anerobik fermentör	-	14-3 saat	5,6,7,8	-	37 °C	asetik, propionik, butrik , etanol
İnek dışkısı + anaerobik aşı kültürü	Günlük beslenen, sürekli karıştırılan asidojenik anaerobic reaktör	4 & 1.25 gün	-	-	4,10,20,30 (g VS/dm ³ /gün)	35±1 °C	-
Buğday atıkları + taze geviş sıvısı	1.5L erlen şişe	-	-	7	-	25,35,37, 40 °C	asetik,propionik
Patates atıkları + anaerobik aşı kültürü	2 dm ³ geri dönüşümlü silindirik anaerobik reaktör	-	300 saat (toplam)	-	Patates yükü: 500 g ve 1000 g	37 °C	asetik, propionik , n-butrik, n- valerik, caproik, iso-butrik
Peynir işleme atıksuları + anaerobik aşı kültürü	2 L TKR *	-	0.5±0.02 gün	6.5	10± 0.3 g/L	35 °C	asetik, butrik
Sentetik süt ürünleri atıksuyu + aynı atıksuyu arıtan mezofilik reaktörden alınan aşı kültürü	2.8 L aşağıdan akımlı reaktör	-	-	5.5±0.1	4,6,8,12,16,24 (g KOİ/l/gün)	55 °C	asetik, propionik, butrik ,etanol
Sentetik zengin jelatin içerikli atıksu + aynı atıksuyu arıtan reaktörden alınan aşı kültürü	2.8 l aşağıdan akımlı reaktör	-	-	4-7	-	20, 25, 30, 37, 45, 50, 55 °C	asetik, propionik, butrik , valerik, caproik , laktat ve alkoller
ZFKA* + lab tipi anaerobic reaktör çamuru	1 l anaerobik TKR *	-	-	-	Farklı besleme yükleri	35°C	Toplam UYA cinsinden
Balık yemi işleme atıksuları	TKR *	-	Farklı HBSler	-	Farklı OYHler*	37 and 55 °C	Toplam UYA cinsinden
Sentetik süt ürünleri atıksuyu + aynı atıksuyu arıtan reaktörden alınan aşı kültürü	Kesikli ve 2.8 l aşağıdan akımlı reaktör	-	12 saat	5.5±0.1	2, 4, 8, 12, 20, 30 g/l/gün	37 °C	asetik, propionik, butrik , valerik, caproik , laktat ve alkoller
Mekanik ayrılmış ve kaynağa ayrılmış OBEKA	PAR*	2, 4, 6 & 8 gün	1.8, 2, 4 & 6 gün	-	Farklı OYHler*	37 ±2 °C	asetik, propionik, butrik ve valerik
Evsel atıksu + endüstriyel atıksu + birincil çamur	2l TKR *	7±1 gün	18 ve 30 saat	-	-	22 ±1, 30 and 35 °C	Asetik, Propionik, iso- ve n-butrik, iso- ve n- valerik
Peyniraltı suyu+ evsel atıksu arıtma tesisinden alınan aşı kültürü	1L TKR *	-	0.2-0.6 gün	5.5-6.5	-	50-60 °C	asetik, butrik

BÖLÜM 2

2.1. Peynir Altı Suyu ile Yapılan Çalışmalar

Peyniraltı suyu, peynir endüstrisinin protein ve laktoz yönünden zengin bir yan ürünüdür. Peyniraltı suyu biobozunmaya oldukça uygun (~%99), yüksek organik içerikli [70gKOİ/l'ye kadar] ve düşük alkanite içeriklidir (Mawson, 1994). Arıtılmadan alıcı ortamlara verildiği koşullarda önemli çevre sorunlarına yol açan bu atık su (Ergüder vd., 2001), aynı zamanda çeşitli endüstrilerde hammadde olarak kullanılabilir. Dünya peyniraltı suyu üretiminin %50'si işlenip çeşitli gıda ürünlerine dönüştürülmektedir. Bunun %45'i doğrudan sıvı şekilde, %30'u toz halinde, %15'i ise laktoz ve yan ürünleri ve kalanı ise peyniraltı suyu protein konsantresi olarak kullanılmaktadır. Özellikleri yüzünden peyniraltı suyu birçok ürün için iyi bir kaynaktır. Birçok araştırmacı yeni peyniraltı suyu ürünlerinin bulunması için çalışmaktadır.

Sıvı peyniraltı suyu çiftçilere tarımsal gübre veya çiftlik hayvanları için laktoz ve protein kaynağı olarak verilebilir. Ancak, sıvı peyniraltı suyunun nakliyatının pahalı olduğu dikkate alınmalıdır. Tozlaştırılmış peyniraltı suyu hayvan yemi olarak veya insani gıdalar için tatlandırıcı olarak kullanılır. Ancak, tadı çok tuzlu olduğundan insan gıdaları için kullanılması tercih edilmez. Peyniraltı suyunun başka bir kullanım yöntemi ise protein kaynağı olaraktır. Peyniraltı suyu protein konsantresine dönüştürülüp gıda katkı maddesi olarak kullanılabilir. Bununla beraber laktoza dönüştürülüp bebek sütü ve ilaç tabletlerine katkı maddesi olarak da kullanılabilir. Ancak, dünya çapında üretilen saflaştırılmış laktoz mevcut peyniraltı suyunun sadece %5ini kullanacağından başka kullanım yöntemleri aranmaktadır. Laktozun etanole fermentasyonu günümüzde dünya çapında ilgi çekmiştir fakat damıtma ile düşük seviyede etanol üretilmediğinden ve damıtma işlemi pahalı olduğundan bu süreç şimdilik ekonomik olarak uygulanabilir değildir (Siso Gonzales, 1996).

DPT verilerine göre 1998 yılında ülkemizdeki peynir üretimi 313.370 ton (132.050 ton beyaz, 75.610 ton kaşar ve 105.710 ton diğer peynirler) süt eşdeğeri olarak gerçekleşmiştir (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı: Gıda Sanayii, Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Süt ve Süt Ürünleri Sanayii Alt Komisyon Raporu, Ankara, DPT, 2001). Peynir üretiminde kullanılan 1 kg sütün %90'ı atıksu (peynir altı suyu) olarak

ortaya çıkmaktadır (Zall, 1979). Bu verilere göre, Türkiye'de 1998 yılında peynir üretimi sırasında ortaya çıkan atıksu miktarı 2.820.330 ton olarak hesaplanabilir (Demirer vd., 2000).

Özellikle büyük işletmelerden kaynaklanan peyniraltı suyunun önemli bir bölümünün çeşitli amaçlar için kullanıldığı bilinmekle birlikte, tesis ölçeği küçüldükçe bu geri kazanım/yeniden kullanım uygulamasının hayata geçirilebilmesinde zorluklar yaşanmaktadır. Bu da miktarı tam olarak bilinmemekle birlikte önemli bir miktar peyniraltı suyunun artıtılması gereken bir atıksuya dönüşmekte olduğu anlamına gelmektedir. Anaerobik biyolojik işleme, sağladığı atıksu arıtmaya ek olarak, metan ve uçucu yağ asitleri gibi katma değerli ürünler üretme kapasitesi dolayısıyla bu tip atıksuların işlenmesi için en uygun yöntemlerden birisidir.

2.1.1. Atıksu Karakterizasyonu ve Peynir Altı Suyunun UYA Üretim Potansiyeli

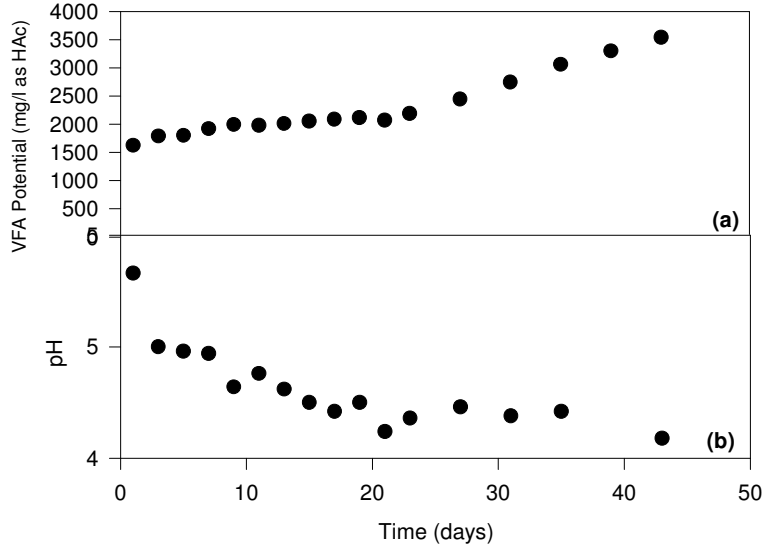
Çalışmada Ankara Atatürk Orman Çiftliği peynir işletmesinden elde edilen peynir atıksuyu (peynir altı suyu) kullanılmıştır. Peynir altı suyunun karakterizasyonu Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Peynir altı suyunun karakterizasyonu

Parametre*	Değer
KOİ (mg/L)	79867 ± 2581
Çözünmüş KOİ (mg/L)	60683 ± 1938
NH ₄ -N(mg/L)	95 ± 8
PO ₄ -P(mg/L)	370 ± 14
AKM(mg/L)	4460 ± 168
UAKM(mg/L)	4360 ± 127
TKM(mg/L)	69245 ± 3161
Alkalinite (mg/l CaCO ₃)	505
Asidite(mg/l HAc)	1626
pH	4.8

*KOİ: kimyasal oksijen ihtiyacı; AKM: askıda katı madde; UAKM: uçucu askıda katı madde; TKM: toplam katı madde

Daha önceki çalışmalarımızdan peynir altı suyunun aşılardan da UYA üretim potansiyelinin olduğu bilinmekteydi. Ancak, ham peynir altı suyunun UYA potansiyeli gözlenmemiştir. Bu nedenle, deney süresi boyunca beslemede kullanılan ham atıksuyun pH ve UYA değerleri -aşı kültürü eklenmeksizin- gözlenmiştir (Şekil 2a ve 2b).



Şekil 2. (a) Ham peynir altı suyunda gözlemlenen UYA artışı (b) Ham peynir altı suyunun pH profili

Şekil 2a'dan da görülebileceği üzere deneylerin başlangıcında asetik asit (HAc) cinsinden 1626 mg/l olan UYA miktarı, deneylerin bitiminde HAc cinsinden 3541 mg/l'ye çıkmıştır. Aynı süre zarfında, atıksuyun pH'ı 4.83'ten 4.09'a düşmüştür. Buradan da anlaşılabilir olduğu gibi peynir altı suyu UYA potansiyeli yüksek bir atıksudur.

Bu atıkla gerçekleştirilen diğer deneylere ilişkin karakterizasyon çalışması ile ilgili detay aşağıda verilmiştir. Alınan atıksu sonradan kullanılmak üzere 0°C nin altında saklanmıştır edilmiştir. Karakterizasyon sonuçları Tablo 3'de verilmiştir.

Kullanılan peynir suyunun pH değerleri 5'ten yukarıda olduğu için tatlı-peynir suyu olarak sınıflandırılabilir (Weetal vd., 1974; Kosikowski, 1979; Mawson, 1994).

Tablo 3. Peyniraltı suyunun karakterizasyonu

Parametre*	Birim	Konsantrasyon
KOİ	mg/l	65267 ± 1159
çKOİ	mg/l	59700 ± 872
NH ₄ -N	mg/l	41 ± 16
TA	mg N/l	126 ± 29
PO ₄ -P	mg/l	259 ± 16
TF	mg P/l	953 ± 64
AKM	mg/l	6050 ± 580
UAKM	mg/l	5385 ± 543
TKM	mg/l	79860 ± 330
Alkalinite	mg/l CaCO ₃ bazında	761 ± 5
pH		6.2

* KOİ: Kimyasal oksijen ihtiyacı; çKOİ: Çözünebilir kimyasal oksijen ihtiyacı; AKM: Askıda katı madde; UAKM: Uçucu askıda katı madde; TK: toplam katı madde TA: Toplam Azot; TF: Toplam fosfor

2.1.2. Deneysel Yöntem

Optimizasyon çalışmalarının ilk bölümünde kullanılan deneysel tasarım Tablo 4'te sunulmaktadır.

Table 4. Optimizasyon çalışmalarının ilk bölümünün deneysel yöntemi

	Besin ve aşı kültürü	Parametre		
		HBS	Organik Yükü	Sıcaklık
1i	Peynir altı suyu + anaerobik aşı kültürü	2	10 g COD/l	25 ± 2 °C
		2	15 g COD/l	
		2	20 g COD/l	
1ii	Peynir altı suyu + anaerobik aşı kültürü	3	10 g COD/l	25 ± 2 °C
		3	15 g COD/l	
		3	20 g COD/l	
1iii	Peynir altı suyu + anaerobik aşı kültürü	4	10 g COD/l	25 ± 2 °C
		4	15 g COD/l	
		4	20 g COD/l	
1iv	Peynir altı suyu + anaerobik aşı kültürü	5	10 g COD/l	25 ± 2 °C
		5	15 g COD/l	

Tablo 4'ten de görülebileceği üzere, çalışmanın bu bölümü maksimum UYA üretimi için uygun hidrolik bekleme süresi (HBS) ve organik yükü değerlerinin bulunmasını hedeflemektedir. Deneylerin bu bölümünde dört farklı HBS'de (2, 3, 4 ve 5 gün) ve üç

farklı atık konsantrasyonunda (10, 15 ve 20 g COD/L) çalışılmıştır. Deneyle 25± 2 °C oda sıcaklığında ve 250 ml'lik reaktörlerde günlük besleme yapılarak gerçekleştirilmiştir. Toplam 15 reaktör ile çalışılmıştır. Her HBS'de organik yükü 10 g COD/l olan reaktörler ikili olarak işletilmiş, diğer tüm reaktörler tekli olarak çalışılmıştır.

Reaktörlerin içerikleri ve günlük besleme protokolü Tablo 5'te verilmiştir. Başlangıç aşamasında her reaktöre 100 ml aşı çamuru eklenmiş ve istenilen konsantrasyonlara erişilecek şekilde atıksu ve distile su ilave edilmiştir. Peynir altı suyunun mikrobiyolojik üreme için gerekli tüm besinleri barındırması nedeniyle reaktörlere ilave besin eklenmemiştir. Reaktörler 45 günlük deney süresi boyunca 125 rpm'de sürekli olarak çalkalanmıştır.

Tablo 5. Reaktörlerin besleme protokolü

<i>Reaktör No:</i>	HBS (gün)	OYH (gKOİ/L.gün)	Peynir altı suyu (mL)	Distile su (ml)	Aşı çamuru (ml)	Günlük atık (mL/gün)	Günlük Besleme (ml/gün)	
							Peynir altı suyu	Distile su
1	2	10	25	75	100	100	25	75
2	2	10	25	75	100	100	25	75
3	2	15	38	62	100	100	38	62
4	2	20	50	50	100	100	50	50
5	3	10	25	75	100	66	25	41
6	3	10	25	75	100	66	25	41
7	3	15	38	62	100	66	38	28
8	3	20	50	50	100	66	50	16
9	4	10	25	75	100	50	25	25
10	4	10	25	75	100	50	25	25
11	4	15	38	62	100	50	38	12
12	4	20	50	50	100	50	50	0
13	5	10	25	75	100	40	25	15
14	5	10	25	75	100	40	25	15
15	5	15	38	62	100	40	38	2

Her gün yapılan beslemenin yanında pH ve gaz ölçümleri de günlük olarak izlenmiştir. UYA ölçümleri de düzenli olarak yapılmıştır (ilk 23 günlük süre boyunca iki günde bir, geri kalan deney süresi boyunca iste 4 günde bir). Reaktörlerin KOİ değerleri de izlenmiştir.

Bu atıkla gerçekleştirilen diğer deneyler sırasında ise üç farklı aşı kültürü kullanılmıştır; Karışık Anaerobik Kültür (KAK), Isıtılmış Karışık Anaerobik Kültür (IKAK) ve Asidojenik Kültür (AK).

KAK, Ankara Büyükşehir Belediyesi Merkezi Atıksu Arıtma Tesisi Anaerobik Çamur Çürütme Tanklarından temin edilmiştir. Kültürün içerisindeki metanojenik aktiviteyi engellemek için, KAK'ın kullanıldığı reaktörlere 2-bromomethansulfonat (BES) (metanojenik inhibitör) eklenmiştir. IKAK, KAK'ın 80°C'de 15 dakika boyunca ısıtılması ile elde edilmiştir. Bundaki amaç, metanojenik bakterileri ısı ile inhibe etmektir (Mostafa, 1999).

AK ise daha önceden 2500 ml'lik sürekli karıştırılmalı reaktörde (pH-stat ünitesi) hazırlanmıştır. Reaktörün etkin hacmi 2000 ml'dir. Reaktör Ankara Büyükşehir Belediyesi Merkezi Atıksu Arıtma Tesisi Anaerobik Çamur Çürütme Tanklarından alınan anaerobik kültürdeki asidojenlerin zenginleştirilmesi için kullanılmıştır. Reaktör 10 g COD/l glikoz solüsyonu ile 1 günlük HBS'de çalıştırılmıştır. Sıcaklık ve pH, sırası ile, 35°C ve 5.5 ± 0.5'te 3N NaOH ile sabitlenmiştir. Reaktörün tepesine gaz üretiminin gözlenmesi için gaz toplama torbaları monte edilmiştir. Torbalarda biriken tepe gazı su değişim cihazı ile ölçülmüştür (Ergüder, 2000). Gaz üretimi sadece ilk günlerde gözlenmiş daha sonra durmuştur. Gaz üretimindeki bu azalma ve durma sistemdeki metanojenik aktivitenin azalmasından dolayıdır. Sistem günlük olarak beslenmiştir. Günlük besin gerekli tüm besinleri (Besi Kültürü ve 6 g/l NaHCO₃) ve glikoz içermiştir. Günlük atık toplanıp çöktürülmüş ve asidojenik aktivite tahlili için saklanmıştır. Asidojenik aktivite tahlili sonuçları Tablo 6'de verilmiştir. Kültürlerin maksimum spesifik asidojenik aktiviteleri AK, KAK ve IKAK için, sırası ile, 7.01 ± 1.6, 13.28 ± 4.3 ve 6.41 ± 0.6 g COD/gVSS/d olarak belirlenmiştir (Tablo 6).

Tablo 6. Aşı kültürlerinin maksimum spesifik asidojenik aktiviteleri

Aşı Kültürü	Birim	Aktivite
AK	g COD/gVSS/d	7.01 ± 1.6
KAK	g COD/gVSS/d	13.28 ± 4.3
IKAK	g COD/gVSS/d	6.41 ± 0.6

Saf asidojenik kültürlerin genel olarak aktiviteleri 13 g COD/gVSS/d civarındadır (Henze ve Harremöes, 1983). Anaerobik reaktörlerden alınan karışık anaerobik

kültürlerin aktiviteleri ise genelde saf kültürlerinkinin %50 sinden biraz daha fazladır (Soto vd., 1993). 20 kg COD/m³/gün yükü ile peynir suyu arıtan tek ve çoklu beslemeli anaerobik filtrelerden alınan iki farklı kültürün asidojenik aktivitelerinin 0.5-2 kg COD/kg VSS/d arasında değiştiği gözlenmiştir. Ayrıca, besleme şeklinin asidojenik aktiviteyi etkilediği bulunmuştur (Punal vd., 1999). Başka bir çalışmada ise şeker bazlı sentetik atıksu arıtan YAÇYA reaktöründen alınan kültürün aktivitesi 1.12 kg COD/kgVSS/d olarak hesaplanmıştır. Aynı atıksuyu arıtan anaerobik bölme reaktörden OYH 10 kg/m³ iken alınan kültürün asidojenik aktivitesi 38.1 kg COD/kgVSS/d olarak bulunmuş, OYH 3.5 kg/m³'e düşürüldüğünde ise aktivitenin 6 kg COD/kgVSS/d'e düştüğü gözlenmiştir. OBH'nın (çalışılan OYH aralığında) artışıyla kültürlerin asidojenik aktivitelerinin arttığı sonucuna varılmıştır (Hutnan vd., 1999). Bu çalışmada asidojenik aktivite deneyleri bekletilmiş ve çökeltmiş kültürler yapıldığından değerlerin Hutnan vd. (1999) tarafından elde edilen değerlerden düşük olması olağandır. Ancak, elde edilen değerler literatürde bahsi geçen değerler arasında yer almaktadır (Soto vd., 1993; Hutnan vd., 1999; Punal vd., 1999).

Yapılan deneylerin amacı farklı aşı kültürleri ve BÇ kullanmanın peyniraltı suyundan UYA üretimine etkilerini araştırmaktır. Çalışmada uygulanan deneysel prosedür Tablo 7'de verilmektedir. Tablo 7'de görüldüğü gibi deneylerde üç farklı set reaktör kullanılmıştır; Yalın Reaktörler (B-), Kontrol Reaktörleri (C-) ve Test Reaktörleri (R-). Yalın Reaktörler sadece peynir suyu içerirken, Kontrol reaktörleri sadece aşı kültürü içermektedir. Test reaktörlerine ise hem peynir suyu hem de aşı kültürü ekimi yapılmıştır. Yalın reaktörler peyniraltı suyunun asidifikasyona olan eğilimini araştırmak için hazırlanmıştır. Kontrol reaktörleri ise BES ve BÇ'nin aşı kültürlerine etkilerini araştırmak için ve test reaktörlerine kontrol noktası olması amacı ile hazırlanmıştır.

Tablo 7. Deneysel düzenek

Reaktör	Aşı kültürü		Peyniraltı suyu (%)	BK (%)	BES (%)	Saf Su (%)
	Tip	%				
B	-	-	20	0	0	80
B-BES	-	-	20	0	5	75
B-BM	-	-	20	25	0	55
B-BM-BES	-	-	20	25	5	50
C1*	KAK	20	0	0	5	75
C2	İKAK	20	0	0	0	80
C3	AK	20	0	0	0	80
C-BM1	KAK	20	0	25	5	50
C-BM2	İKAK	20	0	25	0	55
C-BM3*	AK	20	0	25	0	55
R1*	KAK	20	20	0	5	55

R2	IKAK	20	20	0	0	60
R3*	AK	20	20	0	0	60
R4*	KAK	20	20	25	5	30
R5*	IKAK	20	20	25	0	35
R6	AK	20	20	25	0	35

*çift olarak çalıştırılmıştır; Değerler hacim bazlıdır.

KAK: Karışık Anaerobik Kültür; IKAK: Isıtılmış Karışık Anaerobik Kültür; AK: Asidojenik Kültür; BES: Metanojenik inhibitör; BK: Besi Kültürü; B: Yalın Reaktör; C: Kontrol Reaktörü; R: Test Reaktörü

Deneyler 250 ml'lik reaktörlerde gerçekleştirilmiştir. Reaktörlerdeki etkin sıvı hacmi 150 ml'dir. Her reaktörün kompozisyonu Tablo 7'de verilmektedir. Peyniraltı suyu reaktörlerdeki çKOİ konsantrasyonu 12 g/l olacak şekilde değişiklik göstermiştir.

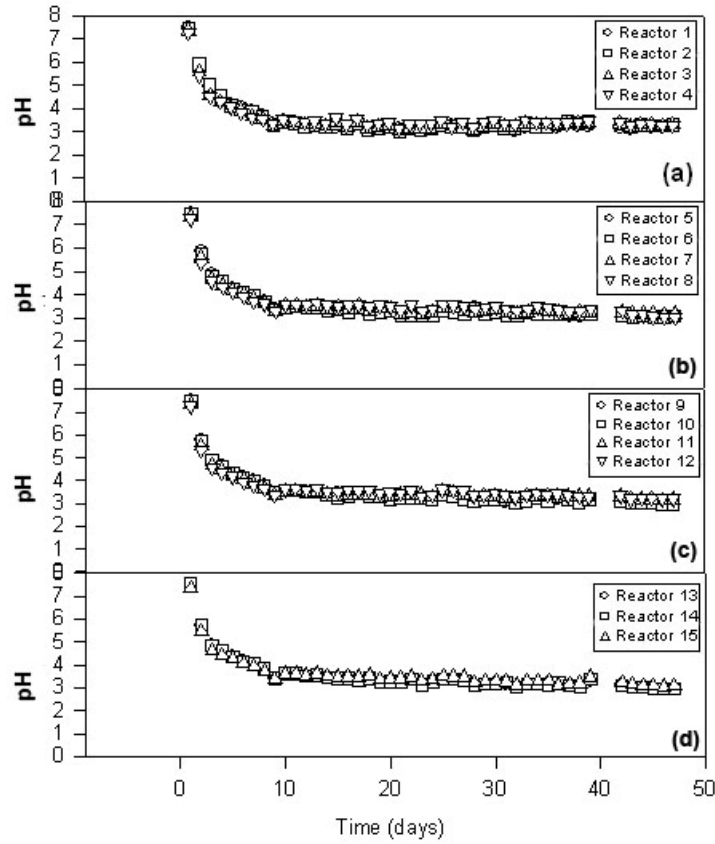
Üç tip aşı kültürü (KAK, IKAK ve AK), farklı aşı kültürlerinin peyniraltı suyunun asidifikasyonuna etkisini araştırmak amacı ile kullanılmıştır. Her aşı kültürü, reaktör içerisinde, 2500 mg UAKM/L verecek şekilde seyreltilmiştir. KAK içeren reaktörlere, metanojenleri inhibe etmesi için, BES eklenmiştir. BES, metanojenlerde bulunup diğer bakterilerde bulunmayan coenzim M'nin yapısal bir analogudur (Balch ve Wolfe, 1979). Bu nedenle, BES, metanojenler için spesifik bir inhibitördür. KAK içeren tüm reaktörlere 10 mM BES eklenmiştir (Chidthaisong ve Conrad, 2000). Bu konsantrasyon saf ve karışık kültürlerde metanojenik aktiviteyi ve asetat metabolizmasını inhibe ettiği için seçilmiştir (Oremland ve Capone, 1988; Schulz ve Conrad, 1996; DeGraaf vd., 1996).

Reaktörler 35 ± 2 °C'de çalıştırılmış ve 125 rpm'de sürekli olarak çalkalanmıştır. Her hafta, reaktörlerden analizler için 10 ml numune alınmıştır. Numuneler, reaktörler iyice karıştırılıp alınmış ve analizler öncesinde 0°C'nin altında saklanmıştır. Reaktörlerdeki gaz oluşumu günlük olarak izlenmiştir. pH analizleri iki günde bir yapılırken UYA, KOİ ve TKM ölçümleri haftalık olarak yapılmıştır. Reaktörler 8 hafta boyunca çalıştırılmıştır.

2.1.3. Bulgular ve Tartışma

2.1.3.1. Reaktörlerin pH Profili

Reaktörlerdeki pH değişimi günlük olarak izlenmiştir. İlk pH ölçümleri reaktörler hazırlandığı anda ve işletimin hemen öncesinde yapılmıştır. Reaktörlerin pH profili Şekil 3'de verilmiştir.



Şekil 3: (a) Reaktör 1, 2, 3 ve 4'ün pH profili (HBS 2 gün) (b) Reaktör 5, 6, 7 ve 8'in pH profili (HBS 3 gün) (c) Reaktör 9, 10, 11 ve 12'nin pH profili (HBS 4 gün) (d) Reaktör 13, 14 ve 15'in pH profili (HBS 5 gün)

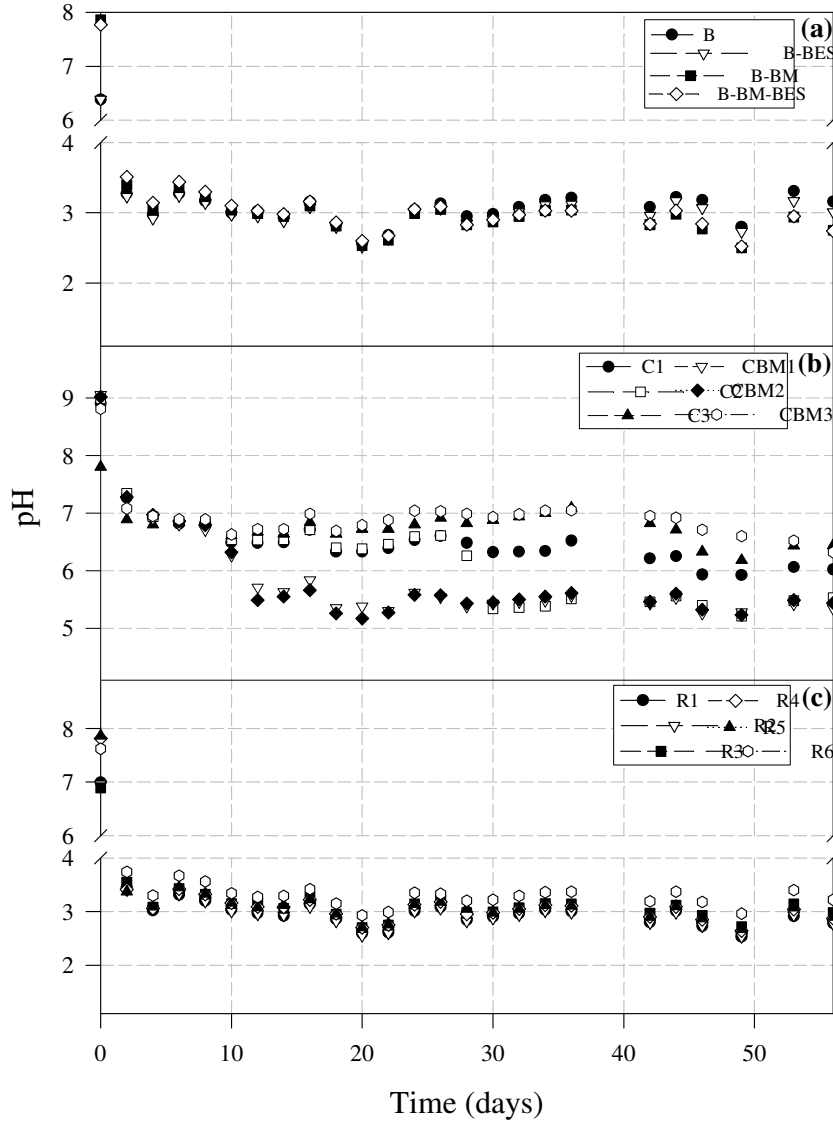
Reaktörlerin pH değerleri hızlı bir biçimde azalmıştır (Şekil 3). pH değerleri 10 gün içerisinde 7.5 civarından 3 civarına düşmüş ve deneylerin geri kalan süresi boyunca bu düzeyde seyretmiştir. Bu durum, reaktörlerdeki asidojenik bakterilerin baskın hale gelmesi ve paralelinde düşük pH koşullarında metanojenik bakterilere kıyasla asidojenik bakterilerin yaşaması için daha elverişli koşulların oluşmasına bağlanabilir (Parawira, 2004).

Farklı HBS'lerde çalıştırılan reaktörlerde, bekleme süresinin pH değişimini çok az etkilediği gözlenmiş, artan HBS ile pH'taki düşüşün daha fazla olduğu belirlenmiştir. Aynı HBS'de ancak farklı organik yükte çalıştırılan reaktörlerde de pH değerlerinde göze çarpan bir fark gözlenmemiştir.

Anaerobik sistemlerde yüksek organik yükünün ve düşük bekleme sürelerinin asidifikasyonu arttıracığı bilinmektedir (Gosh, 1987). Ancak, beklenenin aksine

denelerimizde, yükselen HBS ile pH daha fazla düşmüş ve asidifikasyon artmış, organik yükünün buna etkisi ise gözlenememiştir. Bu beklenmeyen durumun nedenleri projenin ileriki safhalarında belirlenmeye çalışılacaktır. Ayrıca aşağıda da bahsedileceği gibi UYA'nın da HBS'deki artış ile arttığı gözlenmiştir bu da asidojenik üretimin arttığına göstergesi olarak alınabilir.

Atıkla gerçekleştirilen ikinci dönem deneylerinde, reaktörlerde pH analizi iki günde bir yapılmıştır (Şekil 4). Şekil 4'den de görülebileceği gibi test ve yalın reaktörlerin pH'ları 4'ün altına düşmüş, kontrol reaktörlerinin ise 5-7 arasında seyretmiştir. Daha sonra tüm reaktörlerin pH'ları bu değerlerde seyretmiştir.

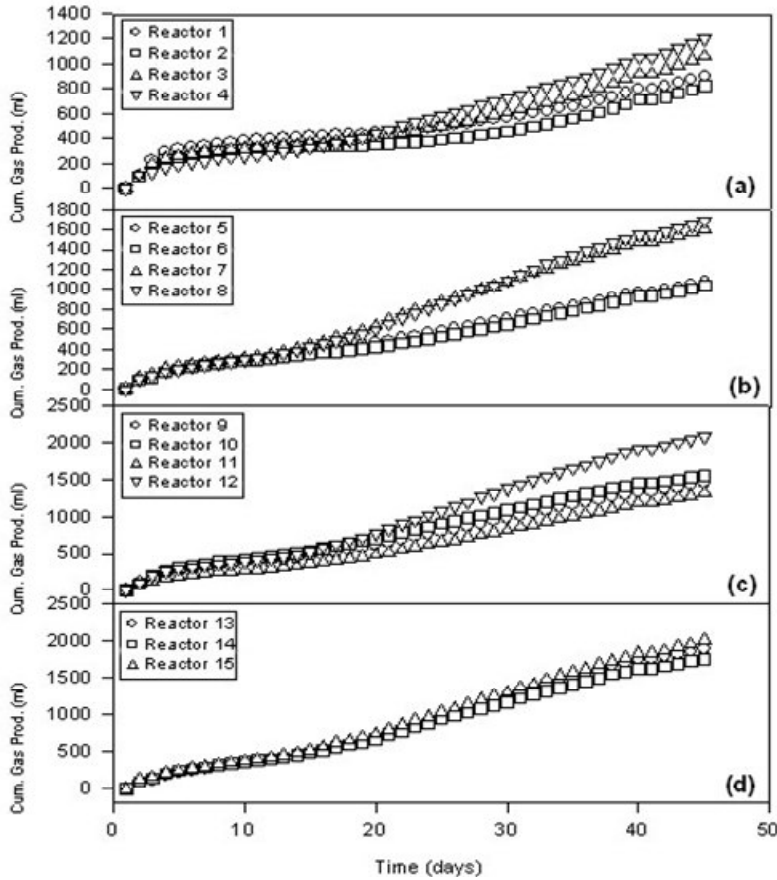


Şekil 4. Reaktörlerin pH profili (a) Yalın (b) Kontrol (c) Test reaktörleri

Gözlemlenen bu düşük pH değerleri asidifikasyonun başarılı olduğunu göstermektedir. Bilindiği üzere metanojenler daha yüksek pH değerlerini (6.5-8.2) tercih ederler (Speece, 1996). Asidojenler ise daha hızlı büyüyüp düşük pH değerlerine daha az hassastırlar. Ancak, reaktörlerde gözlenen pH değerleri (Şekil 4) asidojenik bakteriler için en uygun koşullar değildir. Asidojenlerin daha geniş pH çalışma aralığı (5-8) vardır ve daha dayanıklıdırlar (Kisaalita vd., 1986). Yine de pH 3.6'da aktif olan asidojenler gözlenmiştir (Speece, 1997). Bunlar göz önüne alındığında reaktörlerdeki pH şartları nedeniyle metanojenik aktivitenin inhibe olduğu söylenebilir.

2.1.3.2. Reaktörlerin Gaz Profili

45 günlük deney süresi boyunca reaktörlerde gözlenen toplam gaz üretim değerleri Şekil 5'te sunulmuştur.



Şekil 5: (a) Reaktör 1, 2, 3 ve 4'te gözlenen toplam gaz üretim değerleri (HBS 2 gün) (b) Reaktör 5, 6, 7 ve 8'de gözlenen toplam gaz üretim değerleri (HBS 3 gün) (c) Reaktör 9, 10, 11 ve 12'de gözlenen toplam gaz üretim değerleri (HBS 4 gün) (d) Reaktör 13, 14 ve 15'te gözlenen toplam gaz üretim değerleri (HBS 5 gün)

Deneylelerdeki genel amaç metanojenik aktiviteyi durdurmak ve asidojenik aktiviteyi arttırmak olduğundan, reaktörlerdeki gaz üretimi günlük olarak gözlemlenmiştir. Toplam gaz üretiminin dışında, elde edilen gazın içeriğinin de bilinmesi (toplanan gazın CO₂, CH₄, H₂S ve H₂ içeriği), metanojenik aktivitenin durdurulup durdurulmadığı konusunda emin olunulması için, önem taşımaktadır. Toplanan gazın içeriği öncelikle KOH çözeltisi kullanılarak ölçülmüş ancak çıkan sonuçların tutarsızlığı nedeniyle farklı HBSlerden seçilen 3 reaktör (Reaktör 7, 10 ve 14) Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı'na (TPAO) gönderilmiş ve tepe gazlarının analizleri gaz kromatografında ASTM D-1945 yöntemi uygulanarak yapılmıştır. Gaz analizi sonuçları Tablo 8'de gösterilmektedir.

Tablo 8. Gaz örnekleri analiz sonuçları

Bileşenler*	Reaktör 7	Reaktör 10	Reaktör 14
H ₂	0.29	0.31	0.17
Ar	0	0	0
N ₂	23.49	21.29	14.89
CO ₂	76.22	78.4	84.94
C ₁	0	0	0
C ₂	0	0	0
C ₃	0	0	0

C₁: Metan, C₂: Etan, C₃: Propan
 *Tüm konsantrasyonlar %,mol cinsinden

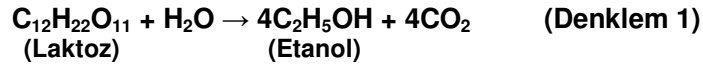
Tablo 8'den de görülebileceği üzere gaz örneklerinde en çok miktarda bulunan gaz CO₂'dir. CO₂'den sonra en yüksek miktarda bulunan gaz N₂ gazı olmuştur. Bunun nedeninin peyniraltı suyunda yüksek düzeyde bulunan proteinin anaerobik bozunması olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, tüm örneklerde çok az miktarda H₂ gazının da olduğu belirlenmiştir. Hiç bir örnekte CH₄'e rastlanmamıştır. Bu da metanojenik aktivitenin tamamen durdurulduğunun göstergesidir.

Şekil 5'te de görüldüğü gibi gaz üretim miktarları ilk birkaç gün sonunda azalmış ancak üretim deney süresi boyunca devam etmiştir. Yapılan benzeri bir çalışmada pH değerlerinin 4.5'in altında olması durumunda gaz üretiminin (CO₂ ve H₂ gazları) gözlenebileceği ve gazların yanı sıra UYA üretiminin de olabileceği gözlemlenmiştir. Bu çalışmada pH'ın 4'ün altında olması durumunda elde edilen gaz miktarı 513.4 µg C/ml'dir. Aynı çalışmada, pH değerlerinin 4.5 ve üzerisinde tutulması durumunda gaz üretiminin durduğu belirlenmiştir (Kisaalita, 1987). Deneylelerimiz bu bölümünde pH kontrolü yapılmadığından, önceden de belirtildiği gibi, pH değerleri 3 civarına kadar

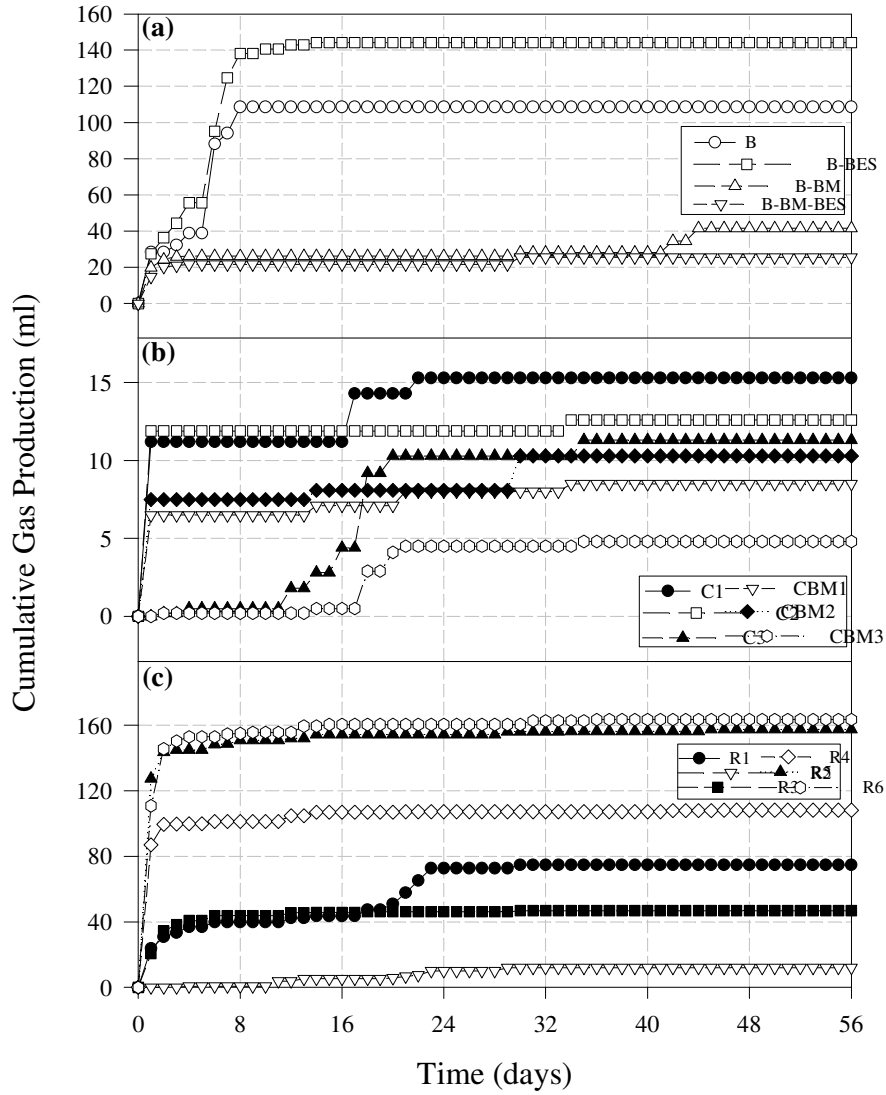
düşmüştür. Yukarıda da belirtildiği gibi pH 4'ün altında olduğundan benzeri bir şekilde gaz üretimi gözlenmiştir.

İkinci kısım deneylerde reaktörlerdeki gaz üretimi günlük olarak ölçülmüştür (Şekil 6). Test reaktörlerinde gaz kompozisyon analizi ise işletim süresinin sonunda, reaktörlerin tepe gazlarından çekilen örneklerle yapılmıştır (Tablo 9).

Şekil 6a'dan da görülebileceği gibi yalın reaktörlerdeki gaz üretimi bir hafta boyunca devam etmiştir. Test reaktörlerinde ise gaz üretimi birkaç gün içerisinde durmuştur (Şekil 6c). En yüksek kümülatif gaz üretimi BK içermeyen yalın reaktörlerde (B ve B-BES) gözlenmiştir (Şekil 6a). Bu iki reaktördeki gaz üretimi ilgili test reaktörlerindeki (R1 ve R3) üretimi geçmiştir. R1'de kümülatif gaz üretimi 74.7 ml'ye çıkarken B-BES'te 144.1 ml'ye ulaşmıştır. Benzer olarak, R3 ve B'deki gaz üretimleri, sırasıyla, 46.8 ve 108.6 ml olarak gözlenmiştir. Yalın reaktörlerde gözlenen bu gaz üretimi etanol (EtOH) üretiminden dolayı olabilir. İlerideki bölümlerde açıklanacağı üzere, yalın reaktörlerde EtOH üretimi gözlenmiş ve bunun gaz üretimi ile benzer bir yol izlediği fark edilmiştir. Denklem 1'den de görülebileceği gibi laktozdan EtOH fermantasyonu sırasında karbondioksit üretimi gerçekleşir. Tatlı peynir suyunun % 74.4'ü laktoz olduğundan Denklem 1 laktoz için kurulmuş ve peynir suyu için genelleme yapılmıştır. Buna ek olarak, reaktörlerde gözlenen düşük pH değerleri EtOH fermantasyonunu teşvik etmiştir (Cohen vd., 1984; Ren vd., 1995).



BK içeren yalın reaktörlerde gaz üretiminin daha düşük olduğu (B-BM'de 41.6 ml B-BM-BES'te 25.5 ml) görülmüştür. Bundan, BK'nın EtOH fermantasyonuna ve dolayısıyla gaz üretimine bastırıcı bir etkisi olduğu çıkarılmıştır. Bu da bu reaktörlerdeki EtOH üretiminin daha düşük olması ile desteklenmektedir. Kontrol reaktörlerinde ise, karbon kaynağı olmadığından, çok düşük miktarda gaz üretimi olmuştur (Şekil 6b).



Şekil 6. Reaktörlerde kümülatif gaz üretimi (a) Yalın (b) Kontrol (c) Test reaktörleri

R1 ve R2 dışındaki tüm test reaktörlerinde gaz üretimi ilk hafta içerisinde durmuştur. R1'deki gaz üretimi 3. haftada tekrar artmış, R2 de ise üretim sürekli ama az miktarlarda devam etmiştir. En yüksek kümülatif gaz üretimi BK içeren test reaktörlerinde gözlenmiştir (Şekil 6c). Bunun nedeni eklenen ek besinin veya BK'nın içerisindeki maddelerin enzimatik aktiviteyi arttırmıştı (Rittman ve McCarty, 2001). En yüksek gaz üretimi AK ve BK içeren R6'da 163.5 ml olarak gözlenmiştir (Şekil 6c).

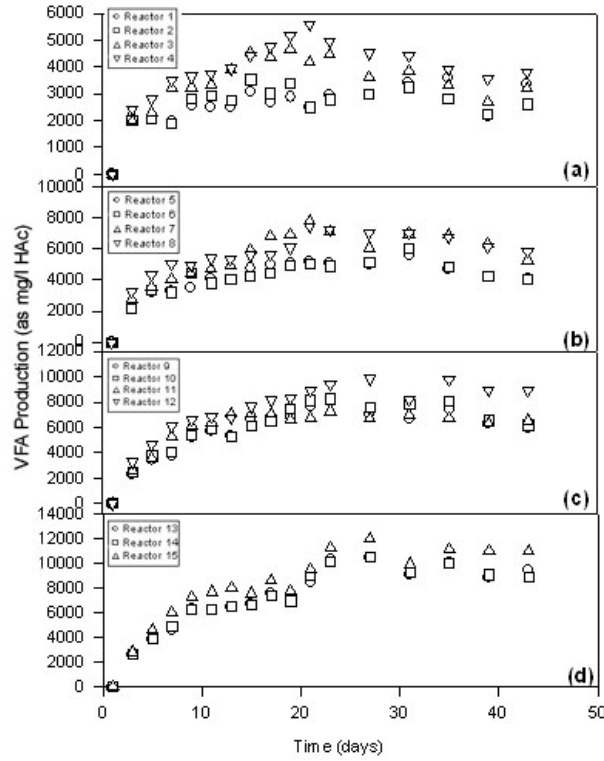
Tablo 9. Reaktörlerin tepегazı analiz sonuçları

Gaz kompozisyonu	Reaktör					
	R1	R2	R3	R4	R5	R6
N ₂ (%)	79,9	81,4	78,6	80,5	80,8	80,5
CO ₂ (%)	20,1	18,6	20,9	19,5	19,2	19,5

Test reaktörlerinde gaz üretiminin durması ve gaz analizi sonuçları metanojenik aktivitenin başarılı bir şekilde inhibe edildiğini göstermektedir.

2.1.3.3. Reaktörlerde UYA Üretimi

Reaktörlerde üretilen günlük ve toplam UYA miktarları sırasıyla Şekil 7 ve Şekil 8 'te verilmiştir.



Şekil 7: (a) Reaktör 1, 2, 3 ve 4'te gözlenen günlük UYA üretimi değerleri (HBS 2 gün) (b) Reaktör 5, 6, 7 ve 8'de gözlenen günlük UYA üretimi değerleri (HBS 3 gün) (c) Reaktör 9, 10, 11 ve 12'de gözlenen günlük UYA üretimi değerleri (HBS 4 gün) (d) Reaktör 13, 14 ve 15'te gözlenen günlük UYA üretimi değerleri (HBS 5 gün)

Tüm reaktörlerde günlük UYA üretimi hızlı bir biçimde artmış, daha sonra azalmaya başlamıştır. Günlük değerlere bakıldığında, maksimum üretimin (HAc cinsinden 12000 mg/l/gün) 15. reaktörde (HBS 5 gün, OYH 15 mg KOİ/l/gün) ve 27. günde elde edildiği görülebilir. Toplam UYA değerleri değerlendirildiğinde UYA üretiminin deneylerin sonunda bile artmakta olduğu görülebilir. Ancak, günlük üretim miktarlarının azalması ile deneyler durdurulmuştur (Şekil 7).

Beklenildiği gibi en yüksek UYA üretim miktarları yüksek OYH'ye sahip reaktörlerde gerçekleşmiştir. Organik yükün artırılması ile sistem zorlanmış ve asidifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Böylece, metanojenik üretim durdurulmuş, asidojenik üretim ise artırılmıştır (Banks ve Borja, 1995).

Toplam UYA değerleri incelendiğinde ise 15 nolu reaktörün, deney süresi sonunda toplamda HAc cinsinden 136000 mg/l UYA ürettiği belirlenmiştir.

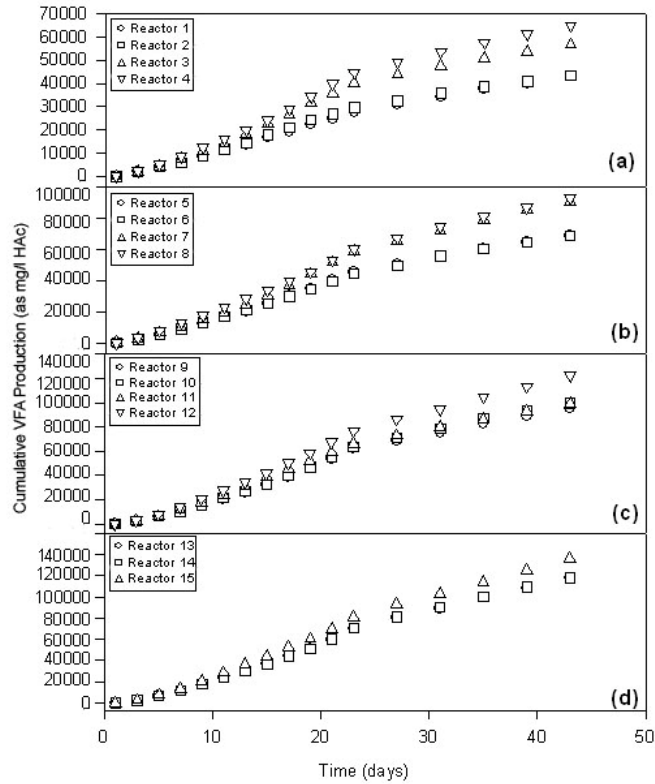
Yapılan bazı çalışmalarda atıkların UYA'ya dönüşme potansiyelleri incelenmiştir. Birçok çalışmada atığın kimyasal formülü bilinmediğinden dolayı dönüşme potansiyeli ölçümler sonucu elde edilmiş ve "atıktan UYA'ya yüzde dönüşüm" olarak hesaplanmıştır. Peynir altı suyu ile yapılan bir çalışmada elde edilen en yüksek asidifikasyon oranı giriş KOİ'sinin %20'si olarak bulunmuştur (Keunyoung, 2002). Buğday öğütme atıkları (akalona) ile yapılan başka bir çalışmada ise UYA dönüşüm verimi, sıcaklığın 37°C'ye çıkarılması ile, giriş KOİ'sinin %28'ine ulaşmıştır (Mostafa, 1999).

Bu projede benzer bir yöntem izlenmiştir. Atıksuyumuzun kimyasal formülü bilinmediğinden, toplamda verilen KOİ miktarı ile toplamda elde edilen UYA miktarı oranlanmış ve atıktan UYA'ya dönüşme miktarı hesaplanmıştır (Tablo 10).

Tablo 10. Atıksuyun UYA'ya dönüşme oranı

Reaktör No:	Atıksuyun UYA'ya dönüşme oranı* (%)
1	10.06
2	10.11
3	8.81
4	7.56
5	16.03
6	16.02
7	14.07
8	10.83
9	22.11
10	23.14
11	15.39
12	14.23
13	27.38
14	27.48
15	21.09

* toplam UYA ile sisteme verilen toplam KOİ'nin oranlanması ile hesaplanmıştır

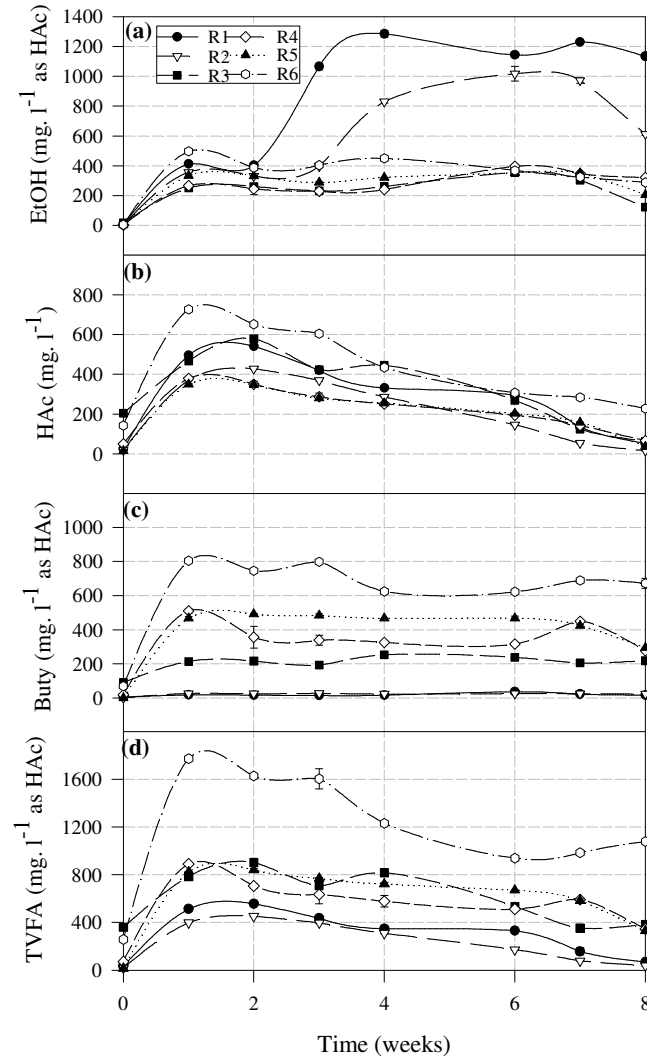


Şekil 8: (a) Reaktör 1, 2, 3 ve 4'te gözlenen toplam UYA üretimi değerleri (HBS 2 gün) (b) Reaktör 5, 6, 7 ve 8'de gözlenen toplam UYA üretimi değerleri (HBS 3 gün) (c) Reaktör 9, 10, 11 ve 12'de gözlenen toplam UYA üretimi değerleri (HBS 4 gün) (d) Reaktör 13, 14 ve 15'te gözlenen toplam UYA üretimi değerleri (HBS 5 gün)

Yukarıdaki tablodan da görülebileceği üzere maksimum dönüşüm 13. ve 14. reaktörlerde gerçekleşmiştir (sırasıyla %27.38 ve % 27.48). Bu reaktörler ikili olarak çalıştırılan ve HBS'si 5 gün OYH'si ise 10g KOİ/l/gün olan reaktörlerdir. Peynir altı suyu ile yapılan diğer çalışmadaki (Keunyoung, 2002) oran aşılmıştır.

Bu atıkla gerçekleştirilen diğer deneylerde, UYA ve EtOH analizleri haftalık olarak yapılmıştır. Test reaktörlerindeki başlıca UYA (asetik asit -HAc- ve bütrik asit -Buty-) ve EtOH üretimleri Şekil 9'de verilmektedir. Her test reaktörünün ilgili yalın ve kontrol reaktörleri için UYA ve EtOH grafikleri Ek 1'de verilmektedir. Tüm grafiklerde sadece ana UYA'lar belirtilmiş, konsantrasyonu 5 mg/l'den düşük olanlar toplam UYA'nın (tUYA) içerisinde verilmiştir.

HAc, Buty, propionik (HPr) ve EtOH süt ve süt ürünleri atıksularının başlıca asidojenesis ürünleridir. İ-Buty, laktik asit, valerik (Val), iso-valerik (i-val), caproik (Cap) asit ise ikincil ürünlerdir (Yu ve Fang, 2000). Benzer olarak, tüm reaktörlerdeki ana UYA'lar HAc ve Buty iken HPr, i-Buty, Val ve Cap daha az miktarlarda üretilmiştir. Çalışmada belirlenen tek alkol ise EtOH'dır.



Şekil 9. Test reaktörlerinde (a) EtOH (b) HAc (c) Buty (d) tUYA üretimi

pH'in UYA ürün tipi ve üretimine profiline etkileri daha önceden çalışılmıştır (Zoetemeyer vd., 1982; Kisaalita vd., 1986; Houruchi vd., 2002). Düşük pH'ların EtOH fermantasyonunu tetiklediği olgusu bütün reaktörlerde gözlenmiştir.

Test reaktörlerindeki HAc konsantrasyonları ise R1, R2, R3, R4, R5 ve R6'da, sırasıyla, 540, 427, 579, 379, 350 ve 726 mg.l^{-1} 'ye ulaşmıştır (Şekil 8b). Buty konsantrasyonları ise, yine sırasıyla 36, 27, 253, 511, 492 ve 804 mg.l^{-1} 'ye (HAc cinsinden) çıkmıştır (Şekil 9c). En yüksek TUYA üretimi R6'da ilk hafta sonunda 1776 mg.l^{-1} (HAc cinsinden) olarak görülmüştür (Şekil 9d).

Tüm test reaktörlerindeki UYA üretimi ilk iki hafta içerisinde bitmiştir. Sonradan UYA üretimi olmamıştır. Ancak, reaktörlerdeki EtOH üretimi devam etmiştir. EtOH üretimi R1, R2, R3, R4, R5 ve R6'da, sırasıyla, 1285, 1018, 356, 397, 354 ve 497 mg/l'ye (HAc cinsinden) ulaşmıştır (Şekil 9a). Özellikle R1 ve R2'deki EtOH konsantrasyonları üçüncü haftada önemli miktarda artmıştır. Bu artış gaz üretimini de etkilemiştir. Bu gözlenen artış protein tüketiminden dolayı olabilir. Yu ve Fang'ın (2001) çalışmalarında, özellikle yüksek KOİ konsantrasyonu içeren atıksularda EtOH üretiminin protein tüketimi ile ilgili olduğu gözlenmiştir. BK içeren reaktörlerde EtOH üretiminin azaldığı ancak UYA üretiminin arttığı gözlenmiştir. Bu artış EtOH üreten bakterilerin yüksek UYA konsantrasyonlarına karşı dayanıksız olmasından olabilir. BK eklenmesi ile hidroliz artmış ve UYA üretimi tetiklenmiştir (Rittman ve McCarty, 2001). Bu artışın başka bir nedeni ise BK'nın bakterilere gerekli ek besini sağlayıp, düşük pH koşullarına rağmen, daha uygun bir ortam yaratmış olması olabilir.

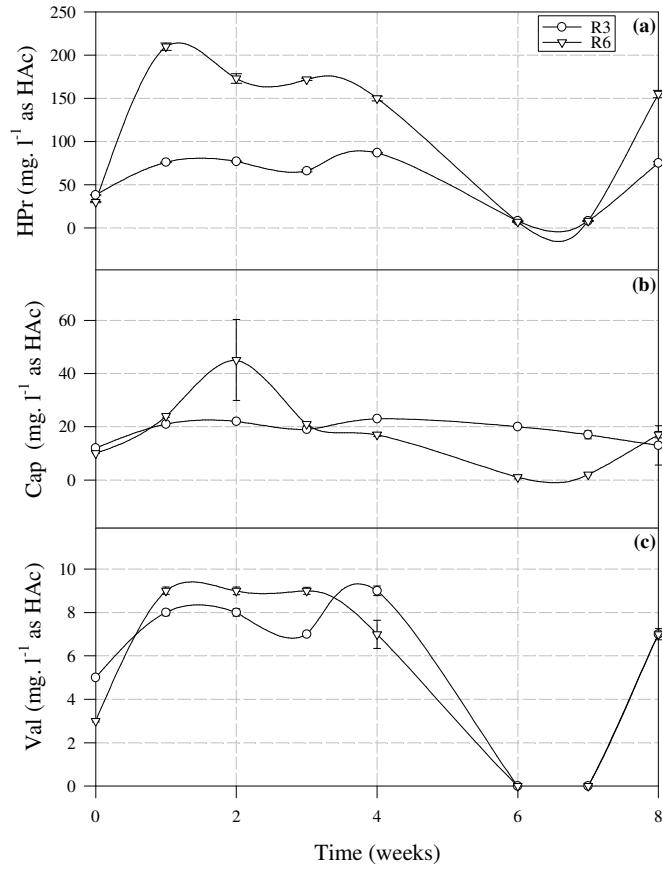
HAc ve Buty, R1, R2, R4 ve R5'te üretilen ana UYA'lardır. Bu asitlerin üretimi hem karbonhidrat hem de protein tüketimi ile ilintilidir. Ayrıca karbonhidrat bulunan sistemlerde, protein tüketiminin ancak karbonhidratlar tamamen tüketildikten sonra başladığı gözlenmiştir (Yu ve Fang, 2001). Test reaktörlerinde asit üretimi ilk bir kaç haftada durduğundan karbonhidrat tüketimi bu süre içerisinde gerçekleşmiş olabileceği düşünülmüştür. İleriki haftalarda gözlenen EtOH artışı ise protein tüketiminden kaynaklanabilir.

R3 ve R6'daki ana ürünler ise HAc, Buty, HPr ve Cap'tır (Şekil 9 ve 10). Val üretimi ise iki reaktörde de az miktarlarda gözlenmiştir. R3 ve R6'daki bakteriler asidojenik şartlara daha alışık ve zenginleştirilmiş olduklarından bu iki reaktörde daha yüksek miktarlarda ve çeşitlilikte UYA üretimi görülmüştür. R3 ve R6'da Cap üretimi, sırasıyla, 25 ve 45 mg/l'ye (HAc cinsinden) ulaşırken HPr konsantrasyonları, sırasıyla, 87 ve 210 mg/l'ye (HAc cinsinden) çıkmıştır (Şekil 9a ve b). Her iki reaktördeki Val üretimi ise ancak 9 mg/l'ye (HAc cinsinden) çıkmıştır (Şekil 9c). HPr'nin üretimi hem karbonhidrat hem de protein fermantasyonu ile ilgili iken Cap ve Val fermantasyonu daha çok protein tüketimi ile alakalıdır (Yu ve Fang, 2001). Bu asitlerin üretimi ilk iki hafta içerisinde durmuştur. Bu da karbonhidrat ve protein tüketiminin bu süre içerisinde gerçekleştiğini belli etmektedir. Altıncı hafta sonrasında HPr ve Val konsantrasyonlarında tıpkı HAc'daki gibi azalma/düşüş gözlenmiştir (Şekil 10b, 10a ve 10c). Bunun nedeni bu asitlerin hücre büyümesinde kullanılması olabilir. Hac'dan farklı olarak HPr ve Val konsantrasyonlarında sonrasında hızlı bir artış gözlenmiştir.

Bunun nedeni de endojenik bozunma sonrasında oluşan (protein içeren) ürünlerin hidroliz ve asidojenesis ile bu asitlerin yeniden oluşması olabilir.

Yalın reaktörlerde (B, B-BES, B-BM, B-BM-BES) EtOH ve daha az miktarlarda HAc üretildiği görülmüştür. Bunun nedeni peynir üretimi sırasında peynir-suyunun içinde kalan mikroorganizmaların aktif hale geçerek asidojenesis prosesini yürütmeleri olabilir. Bu reaktörlerde en yüksek EtOH üretimi B-BES'te 2696 mg/l (HAc cinsinden) ile olmuştur. Aynı reaktördeki HAc konsantrasyonu 194 mg/l'ye ulaşmıştır. Bu reaktörlerde gözlenen EtOH üretimi peynir suyunun asidifikasyona olan eğiliminden ve gözlenen düşük pH şartlarından olabilir (Ren vd., 1995). İlgili grafikler Ek 2'de verilmiştir.

Kontrol reaktörlerinde (C1, C2, C3, CBM1, CBM2 ve CBM3) UYA ve EtOH üretimi düşüktür (Ek 2). Bunun nedeni reaktörlerde karbon kaynağının bulunmamasıdır. AK içeren kontrol reaktörlerinde ise ilk haftalarda üretim gözlenmiştir. Bu, asidojenik kültürlerin pH-stat ünitesi yardımı ile geliştirilmesi/zenginleştirilmesi sırasında kullanılan glukozun aşu kültürü içeriğinde kalması kaynaklı olabilir. İlgili grafikler Ek 2'de verilmiştir.

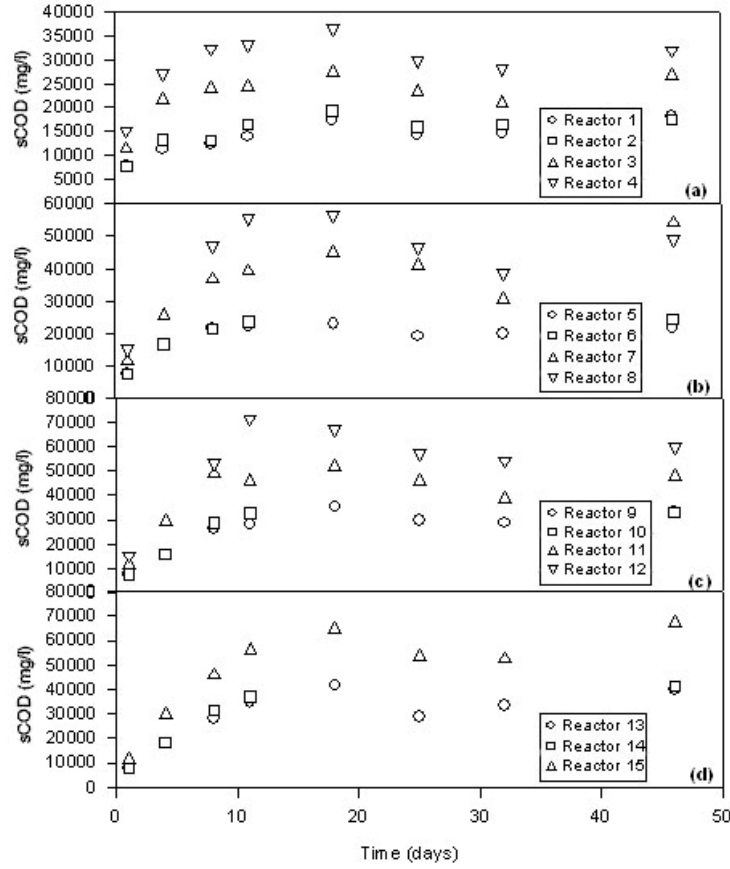


Şekil 10. R3 ve R6'da (a) HPr (b) Cap (c) Val üretimi

2.1.3.4. Reaktörlerin KOİ ve TKM Profili

KOİ, asidojenik sistemlerde, hidroliz ve asidojenik bakteriler tarafından gerçekleştirilen çözünmenin derecesini temsil eden parametredir (Maharaj, 1999). Önceden de belirtildiği gibi, asidojenesis sırasında öncelikle organik maddeler suda çözünür, daha sonra ise bu organik maddelerin parçalanması gerçekleşir.

Şekil 11'da reaktörlerin deney süresi boyunca gözlemlenen çözünmüş KOİ profilleri verilmiştir.



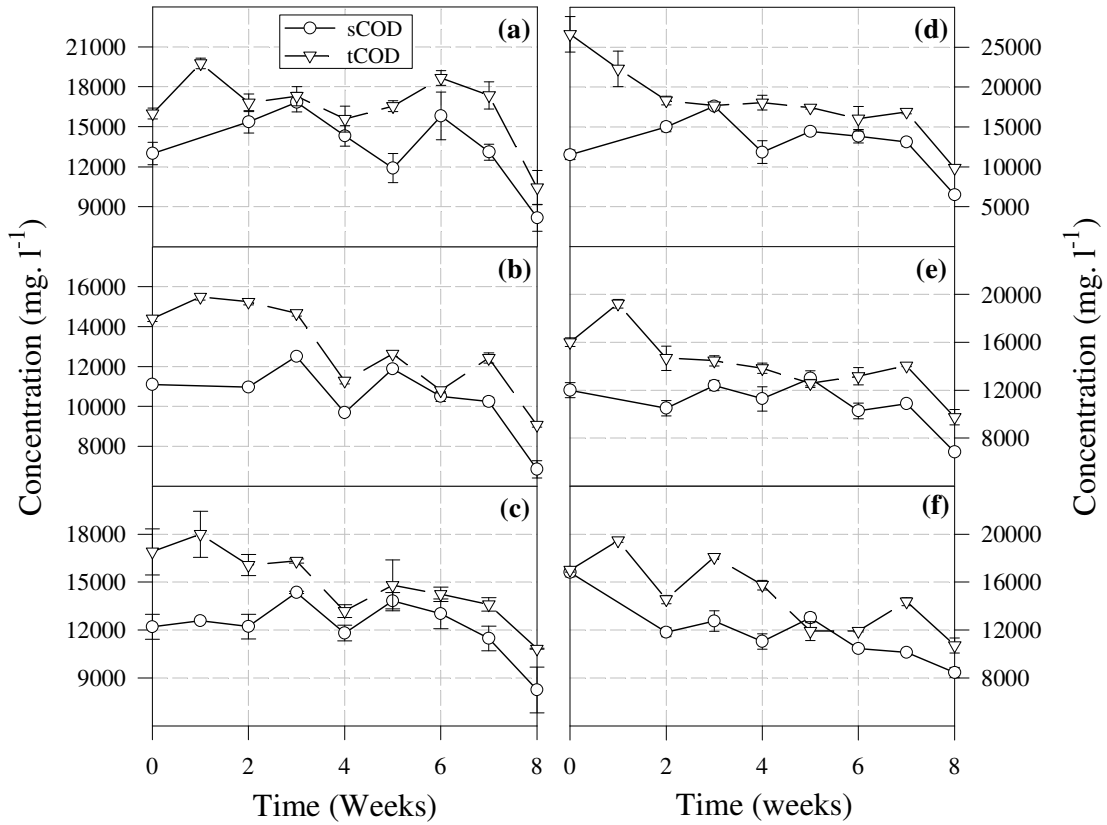
Şekil 11: (a) Reaktör 1, 2, 3 ve 4'ün KOİ profili (HBS 2 gün) (b) Reaktör 5, 6, 7 ve 8'in KOİ profili (HBS 3 gün) (c) Reaktör 9, 10, 11 ve 12'nin KOİ profili (HBS 4 gün) (d) Reaktör 13, 14 ve 15'in KOİ profili (HBS 5 gün)

pH değerlerinin hidroliz verimini etkilediği bilinmektedir. pH değeri 6'dan düşük sistemlerde ve HBS'nin artması ile çözülmüş KOİ konsantrasyonlarında artış gözlenebilir. Bunun nedeni metanojenik aktivitenin durdurulması ve parçalanmış organiklerin metan bakterileri tarafından kullanılamamasıdır (Efsthathiou et al, 2003). Reaktörlerde yapılan çözülmüş KOİ analizleri sonucunda tüm reaktörlerde KOİ birikiminin olduğu gözlenmiştir.

İkinci kısımda yapılan deneylerde, test reaktörlerinde gerçekleşen hidroliz ve besin tüketimini izlemek için her hafta KOİ ve TKM ölçümü yapılmıştır. Analiz sonuçları KOİ ve TKM için sırasıyla Şekil 12 ve 13 da verilmektedir. Yalın ve kontrol reaktörlerinde sadece TKM analizi yapılmıştır (Şekil 12).

Tüm test reaktörlerinde KOİ ilk haftada artmış, ancak daha sonra azalmıştır (Şekil 12). Asidojenesis ve kolay bozunabilir maddelerin tüketiminden dolayı tüm reaktörlerin

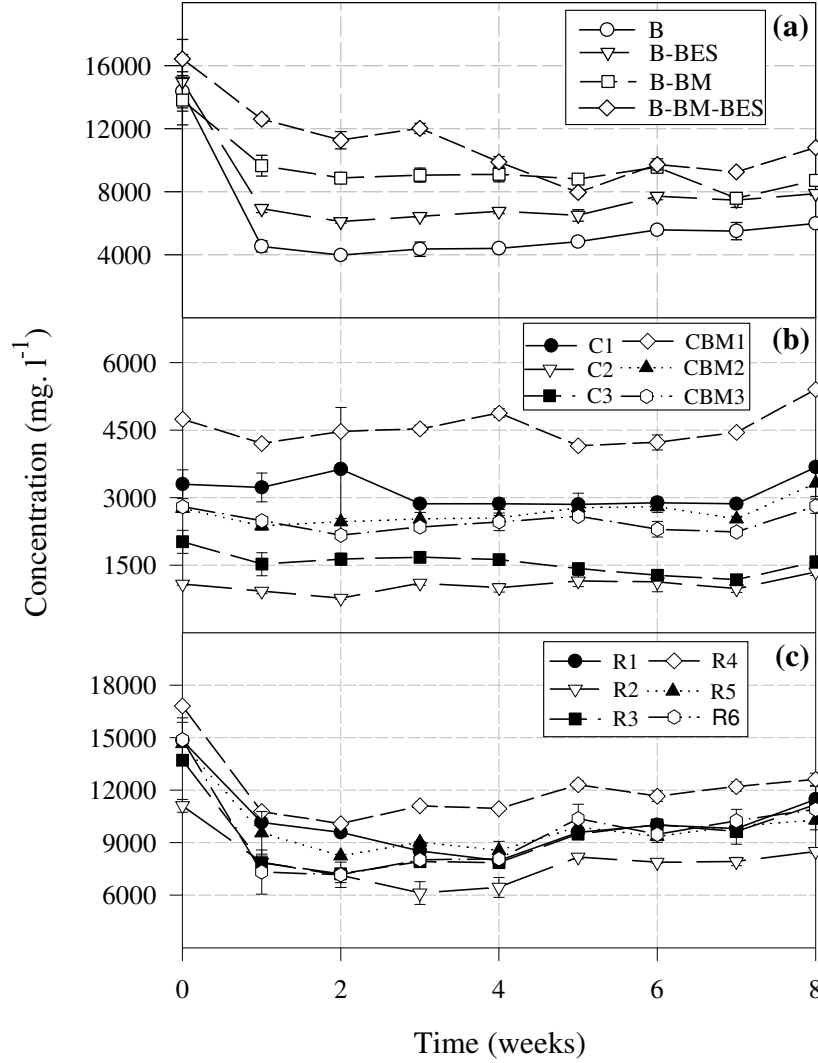
tKOİ değerlerinde zaman içinde beklenen azalma gözlenmiştir (Barajas vd., 2003). Benzer şekilde çKOİ verilerinde gözlenen düşüş de asidojenesis ve mikroorganizmaların büyümesi kaynaklı karbon tüketimi ile ilişkilendirilmiştir (Şekil 12). Reaktörlerde bazı zamanlarda gözlenen çKOİ artışı peyniraltı suyunda bulunan parçacıkların (TKM, UKM veya UAKM'lerin) hidrolizi sonucu çözülmüş organiklerin oluşması ile açıklanabilir. Nitekim yalnız reaktörlerdeki TKM azalışı da peyniraltı suyunda gerçekleşen hidrolizi göstermektedir (Şekil 13a). Daha önce belirtildiği gibi, çalışmanın başında herhangi bir aşı kültürü ekimi olmamasına rağmen yalnız reaktörlerde asidifikasyon prosesi gerçekleşmiş ve bu durum orjinal peyniraltı suyunda peynir üretimi sırasında kullanılan fermentatif bakterilerin kalmış olabileceğini göstermiştir. Bu bağlamda, yalnız reaktörlerde hidrolizin gerçekleşmesi olasıdır.



Şekil 12. Reaktörlerin tKOİ ve çKOİ profili (a) R1 (b) R2 (c) R3 (d) R4 (e) R5 (f) R6

Test reaktörlerindeki TKM konsantrasyonundaki düşüş ilk hafta içinde gerçekleşmiş, sonrasında ise neredeyse sabit kalmıştır (Şekil 13c). İlk haftada gözlenen bu düşüşün nedeni hidroliz ve biyolojik olarak kolay çözünebilir katı maddelerin tüketilmesinden

dolayı olabilir (Barajas vd., 2003). Kontrol reaktörlerinde ise TKM konsantrasyonları işletim süresi boyunca neredeyse sabit kalmıştır (Şekil 13b).

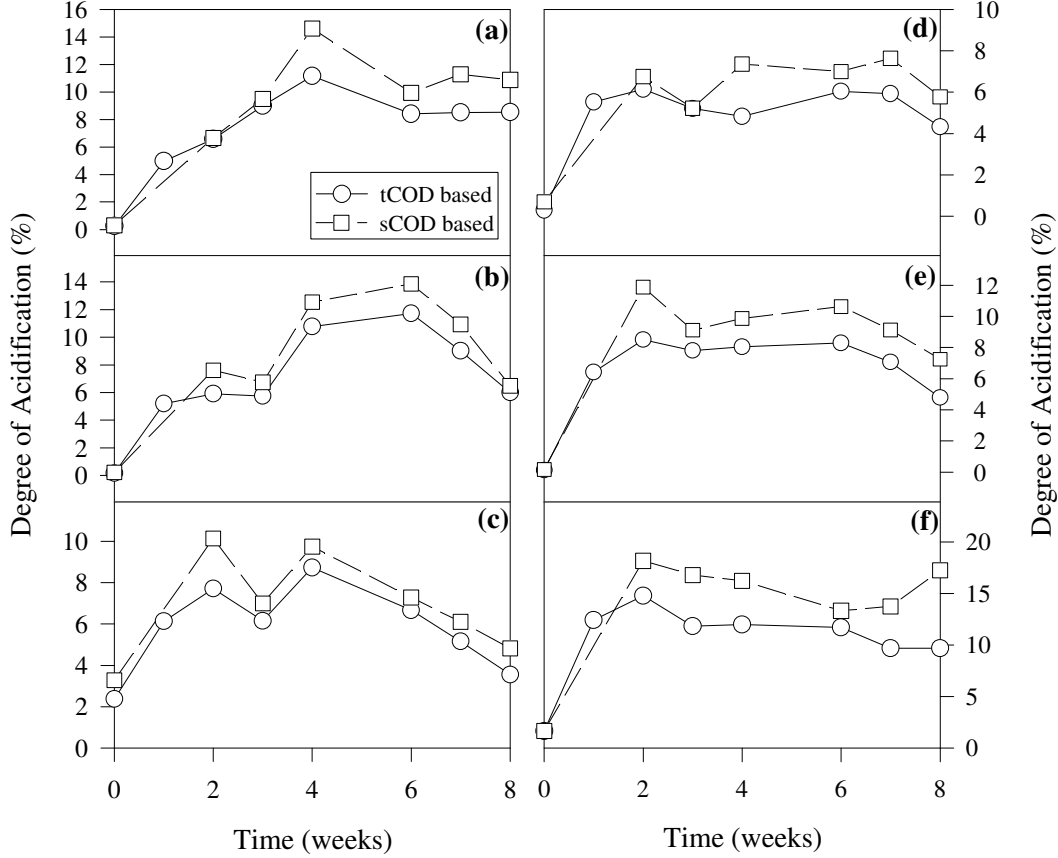


Şekil 13. Reaktörlerin TKM profili (a) Yalın (b) Kontrol (c) Test reaktörleri

2.1.3.5. Reaktörlerin Asidifikasyon Dereceleri

Peyniraltı suyu ile yapılan ikinci deneylerin sonunda, asidifikasyon dereceleri asidojenesis ürünlerinin KOİ cinsinden değerlerinin atıksu giriş KOİ'sine oranı alınarak her hafta için hesaplanmıştır. Asidojenesis ürünleri UYAlar (HAc, Buty, HPr vb.) ve

EtOH'dır. Gaz fazındaki ürünler, reaktörlerde gaz analizi yapılmadığı için eklenmemiştir. Reaktörlerin asidifikasyon dereceleri Şekil 14'de verilmektedir.



Şekil 14. Reaktörlerin asidifikasyon dereceleri (a) R1 (b) R2 (c) R3 (d) R4 (e) R5 (f) R6

Test reaktörlerinde asidifikasyon dereceleri R1, R2, R3, R4, R5 ve R6 için, sırasıyla, 14.6, 13.8, 10.1, 7.4, 11.9 ve 18.2 %' dir (Şekil 14). En yüksek asidifikasyon derecesi BK ve AK içeren R6'da görülmüştür. Yu ve Fang (2001) asidifikasyon derecelerinin atıksu KOİ'sinin artması ile azaldığını ve maksimum asidifikasyon derecelerinin 2 g KOİ/l de 57.1% olarak bulunduğunu gözlemiştir. Atıksu KOİ'si 12 g/l'ye arttırıldığında asidifikasyon derecesinin 44.5%'e düştüğü belirtilmiştir. Literatürdeki asidifikasyon dereceleri bu çalışmada elde edilen derecelerden yüksektir (Guerrero vd., 1999; Yu ve Fang, 2001). Daha önce de belirtildiği gibi, bu çalışmada gaz fazındaki ürünler ve asidojenesis sırasında üretilme olasılığı olan propanol ve butanol gibi diğer alkoller ölçülmemiştir. Bu nedenle, bu ürünler hesaba katıldığında, daha yüksek asidifikasyon derecelerinin elde edileceği çok açıktır. Literatürdeki verilere kıyasla düşük dereceler

görülmesinin bir başka nedeni de çalışmanın kontrolsüz pH koşullarında gerçekleştirilmesi olabilir. Yukarıda bahsedilen literatürdeki asidifikasyon dereceleri pH 6.1-6.4'te elde edilmiştir. pH'ın asidifikasyon derecelerine olan etkisi araştırılmalıdır.

2.1.3.6. Maksimum Spesifik Asidojenik Aktivite Analizleri

İşletim süresinin yani 8 haftanın sonunda tüm test reaktörlerindeki kültürlere maksimum spesifik asidojenik aktivite analizleri yapılmıştır. Kültürlerin aktivite değerleri Tablo 11'de verilmektedir. Hesaplanan aktiviteler R1, R2, R3, R4, R5 ve R6 için, sırasıyla, 18.07, 15.85, 9.9, 9.65, 11.8 ve 32.42 g COD/g VSS/d'dir. Analizlerin grafikleri Ek 3'te verilmiştir. İşletim sonunda yapılan bu analiz sonuçları ve giriş kültür analizleri karşılaştırıldığında kültürlerin asidojenik aktivitelerinde artış olduğu gözlenmiştir. Bu da başarılı asidifikasyonu belli etmektedir. Elde edilen aktivite değerleri literatürdekilerle benzerlik göstermektedir (Soto vd., 1993, Hutnan vd, 1999, Punal vd., 1999).

Tablo 11. Test reaktörlerindeki kültürlerin maksimum spesifik asidojenik aktivite değerleri

	Aktivite g COD/g VSS/d
R1	18.07 ± 3.2
R2	15.85 ± 4.4
R3	9.90 ± 2.5
R4	9.65 ± 1.2
R5	11.80 ± 1.6
R6	32.42 ± 4.2

2.1.3.7. Çıkış suyu karakterizasyon sonuçları

Sekiz haftalık işletim süresi sonunda reaktörlerin çıkış sularında AKM, UAKM, SAKM, NH₄-N ve PO₄-P analizleri yapılmıştır.

AKM / UAKM / SAKM Analizi Sonuçları

Test ve yalın reaktörlerde 8 hafta sonunda giriş değerlerine kıyasla UAKM konsantrasyonlarında artış gözlenmiştir. Kontrol reaktörlerinde ise UAKM

konsantrasyonları düşmüştür (Tablo 12). Gözlenen artış mikroorganizmaların üremesinden kaynaklanabilir. Ortam şartlarına uyum sağlayan mikroorganizmalar üremiş ve bu da reaktörlerdeki UAKM konsantrasyonlarını arttırmış olabilir.

Tablo 12. Reaktörlerde AKM / UAKM / SAKM Analizi Sonuçları

Reaktör tipi	GİRİŞ			ÇIKIŞ		
	AKM	SAKM	UAKM	AKM	SAKM	UAKM
B	680	10	670	1720	180	1540
B-BES	625	5	620	1660	320	1340
B-BM	905	20	885	1400	180	1220
B-BM-BES	720	10	710	1920	220	1700
C1*	920 ± 5	465 ± 6	455 ± 30	710 ± 42	270 ± 99	440 ± 141
C2	880	340	540	520	120	400
C3	430	10	420	180	40	140
C-BM1	1020	350	670	880	120	760
C-BM2	1108	492	615	920	120	800
C-BM3*	570 ± 40	90 ± 11	480 ± 25	300 ± 5	40 ± 1	260 ± 6
R1*	1900 ± 3	420 ± 127	1480 ± 42	2240 ± 85	250 ± 127	1990 ± 42
R2	2108	369	1738	2900	180	2720
R3*	1350 ± 73	130 ± 18	1220 ± 110	1630 ± 156	60	1570 ± 156
R4*	1970 ± 83	460 ± 34	1510 ± 28	2460 ± 57	250 ± 71	2210 ± 14
R5*	2010 ± 97	520 ± 98	1490 ± 28	2540 ± 113	380 ± 28	2160 ± 85
R6	1390	80	1310	2100	0	2100

* Çift olarak ölçülmüştür, tüm konsantrasyonlar mg/l'dir

Kontrol reaktörlerinin UAKM değerlerinde gözlenen düşüş ise yeterli besin olmaması kaynaklı mikroorganizmaların ölmesinde olabilir.

NH₄-N ve PO₄-P analizi sonuçları

Yalın, kontrol ve test reaktörlerinin çıkış sularında NH₄-N ve PO₄-P analizleri yapılmış ve sonuçlar sırasıyla Tablo 13 ve 14'de gösterilmiştir. NH₄-N analizleri sonucunda, NH₄-N konsantrasyonlarının sekiz hafta sonunda önemli miktarda düşmüş olduğu görülmüştür. BÇ içeren test reaktörlerinde içermeyenlere kıyasla daha az bir düşüş olmasının nedeni, sisteme BÇ ile eklenen azottan ve/veya protein fermentasyonundan olabilir. Protein fermentasyonu sırasında NH₄ oluşur, bu da sistemdeki NH₄-N konsantrasyonlarının artmasına neden olur. BÇ içeren test reaktörlerinde UYA üretimi

daha fazla olduğundan NH₄-N üretiminin daha fazla dolayısıyla giderim yüzdesinin daha az olması beklenmiş ve sonuçlarla da kanıtlanmıştır.

Tablo 13. Reaktörlerin NH₄-N profili

Reaktör tipi	GİRİŞ		ÇIKIŞ		% Giderim	
	NH ₄	NH ₄ -N	NH ₄	NH ₄ -N	NH ₄	NH ₄ -N
B	7	5	2	2	70	68
B-BES	7	6	1	1	81	79
B-BM	310	240	196	152	37	37
B-BM-BES	235	180	209	162	11	10
C1*	28 ± 0.7	22 ± 2	8 ± 1	6 ± 0.9	72	72
C2	35	27	3	2	92	91
C3	39	31	1	1	96	96
C-BM1	305	240	230	178	25	26
C-BM2	405	315	202	158	50	50
C-BM3*	420 ± 10	325 ± 14	132 ± 6	102 ± 5	69	69
R1*	54 ± 2.1	42 ± 2.1	4 ± 0.4	4	93	90
R2	45	35	4	4	91	89
R3*	51 ± 3	39 ± 4	11 ± 1	9 ± 0.8	78	77
R4*	290 ± 14	230 ± 28	95 ± 35	74 ± 27	67	68
R5*	390 ± 35	300 ± 21	106 ± 22	82 ± 17	73	73
R6	300	240	96	74	68	69

* Çift olarak ölçülmüştür, tüm konsantrasyonlar mg/l'dir

Aynı şekilde, BÇ içeren yalın ve kontrol reaktörlerindeki giderim yüzdesi içermeyen eşleniklerine kıyasla daha azdır. Fakat % değeri ne olursa olsun tüm yalın ve kontrol reaktörlerinde gözlenen NH₄-N giderimi mikroorganizmaların büyümesi kaynaklı azot ihtiyaçlarını gidermeleri ile açıklanmıştır.

Tüm reaktörlerde mikroorganizmaların büyümesi / üremesi kaynaklı NH₄-N gideriminin yanında, reaktör gazlarının (Tablo 10) %80'inin N₂ olması da göz önünde bulundurularak, sistemde ardışık nitrifikasyon / denitrifikasyon olabileceği düşünülmüştür. Ancak, denitrifikasyon bakterilerinin düşük pH'lara karşı duyarlı olmaları (Bremner ve Shaw, 1958; Klemedtsson vd., 1977) ve yalın ve kontrol reaktörlerinde de benzer azalışların gözlenmesinden dolayı denitrifikasyonun olmadığı sonucuna varılmıştır. Ardışık nitrifikasyon / denitrifikasyon kaynaklı bir NH₄-N giderimi olmamıştır

Tablo 14. Reaktörlerin PO₄-P profili

Reaktör tipi	GİRİŞ		ÇIKIŞ		% Giderim	
	PO ₄	PO ₄ -P	PO ₄	PO ₄ -P	PO ₄	PO ₄ -P
B	179	58	54	18	70	69
B-BES	152	50	67	22	56	56
B-BM	295	95	124	40	58	58
B-BM-BES	320	110	134	44	58	60
C1*	11 ± 0.7	4 ± 0.4	5 ± 0.7	2 ± 0.3	55	52
C2	12	4	10	3	11	4
C3	6	2	5	1.7	17	16
C-BM1	48	16	11	4	77	78
C-BM2	16	5	32	10	artış (100%)	artış (100%)
C-BM3*	9 ± 0.7	3 ± 0.7	26 ± 1.4	8 ± 0.1	artış (200%)	artış (160%)
R1*	320 ± 11.3	110 ± 7.1	81 ± 5.7	26 ± 1.4	75	76
R2	230	70	56	18	76	74
R3*	260 ± 21.2	80 ± 10.6	64 ± 1.8	21 ± 1.8	75	74
R4*	340 ± 14.1	110 ± 7.1	64 ± 17	21 ± 4.2	81	81
R5*	300 ± 21.2	100 ± 14.1	81 ± 29	27 ± 9.9	73	73
R6	290	90	50	16	83	82

* Çift olarak ölçülmüştür, tüm konsantrasyonlar mg/l'dir

PO₄-P analizleri sonuçları Tablo 14'de verilmiştir. Maksimum azalma R6'da %82'lik bir değerle gözlenmiştir. Yalın ve kontrol reaktörlerindeki azalma büyük ihtimalle hücre sentezi sonrasındaki kullanımdan dolayıdır. Ayrıca, CBM2 ve CBM3'de PO₄-P konsantrasyonlarının arttığı anlaşılmıştır. Bu durum, işletim başında PO₄-P'nin çökmesinden ve daha sonra düşen pH ile çözünmesinden kaynaklanabilir.

2.2. Organik Bazlı Evsel Katı Atık (OBEKA) ile Yapılan Çalışmalar

Organik bazlı evsel katı atıklar (OBEKA) önemli çevre ve sağlık sorunlarına yol açmaktadır. Bu sorunlar arasında, yüzey/yeraltı sularının kontaminasyonu, sera gazı emisyonları kaynaklı küresel ısınmanın artması, koku problemi ve ilgili insan sağlığı sorunları yer almaktadır. Bu doğrultuda, evsel katı atık yönetimine yönelik yüksek verimli entegre uygulamalar çevre korumasında etkin adımların atılması için gereklidir. Anaerobik Bozundurma (AB) çeşitli atıkların çevreye ve insan sağlığına zararsız hale getirecek biçimde tasfiyesini sağlayabilen bir atık yönetim uygulamasıdır. Tüm atık

üreticilerinin artan ekonomik ve çevresel sorunlarla gittikçe daha yoğun olarak karşılaşmalarının yanı sıra AB'nin sadece bir atık yönetim yaklaşımı olmayıp, bu süreçte yenilebilir bir enerji kaynağı olarak biyogaz ile gübre elde edilebilmesi, AB uygulamalarına olan ilgiyi son dönemde artırmıştır. Bu teknolojiye yönelik artan ilgi ve yatırım talepleri, AB'nin önemli ölçüde bir patojen azalımı sağlaması, küresel ısınma potansiyelini ve koku problemini azaltması, gübre değerini arttırması, metan gibi değerli ürünlerin üretilmesi gibi hepsi de üreticilerin ve dünyanın yüzleştiği ekonomik ve çevresel problemleri hafifletebilen potansiyelleri ile ilişkilendirilebilir.

Katı içeriği yüksek çeşitli organik atıkların anaerobik arıtılabilirliği ve avantajları üzerine kapsamlı araştırmalar yapılmış ve belgelenmiştir (Hobson, 1991; Sharma vd., 1999; Lusk, 1998; Demirer vd., 2000; Vieitez vd., 2000; USEPA, 2002; Montgomery, 2004). Tüm bu çalışmalara karşın, AB teknolojisinin ekonomik olarak daha avantajlı olması ve daha geniş boyutta benimsenebilmesi/uygulanabilmesi için araştırılması gereken daha birçok alan bulunmaktadır. Bunlar, AB'nin düşük bozunma hızlarının ve atık seyreltme ihtiyaçlarının araştırılmasını da kapsamaktadır. Anaerobik filtre (AF), yukarı akışlı çamur yataklı (YÇY) ve akışkan yataklı (AY) reaktörler gibi yukarıda sözü edilen sorunların çözümü için kullanılabilecek olan konvansiyonel yüksek-hızlı anaerobik reaktörler %1'den fazla katı maddeye sahip atıklar için etkin olarak işletilememekte ve dolayısıyla yüksek katı madde içeren atıkların arıtımı için uygun olmamaktadır.

2.2.1. Sızdırma Yataklı Reaktörler (SYR'ler) ve İlgili Çalışmalar

Sızdırma yataklı anaerobik reaktör kavramı çeşitli ve yüksek partiküllü atık kaynaklarındaki organik maddenin, yüksek hızlarda bozundurulması ve biyogaza dönüştürülmesi için geliştirilmiştir. Önceki OBEKA çalışmalarının sonuçları sızdırma yataklı reaktörleri kapsayan 2-aşamalı (hidroliz / asidifikasyon ve metanojenesis) proseslerin gelişmesine yol açmıştır (Ghosh, 1985; Chugh vd., 1999; Sharma vd., 1999; Vieitez vd., 2000). Atık içerisinden geçen / sızan sızıntı suyu partikül maddenin hidroliz ve fermantasyonu sonucunda oluşan organik asitleri ayırır (ekstrakte eder). Ayrılan organik asitler metan üretimi için optimize edilmiş metanojenik bir reaktöre gönderilir. Metanojenik sistem, asit oluşumunun metanojenisten ayrılması sayesinde yüksek-hızlı bir reaktör gibi işletilebilir.

Sızdırma yataklı reaktörlerin (SYR) hidrolik ve biyolojik özelliklerini / davranışlarını belirleyen en önemli parametreler partikül madde miktarı, hidroliz prosesi ve atık porositesidir. SYR’lerde OBEKA ile gerçekleştirilen çalışmalardan bazıları Tablo 15’de verilmiştir. Bu çalışmalarda, SYR’ler asidojenik reaktör olarak, 2-aşamalı proseslerin ilk aşaması olacak şekilde çalıştırılmıştır.

Tablo 15. SYR’lerde OBEKA ile gerçekleştirilen asidifikasyon çalışmaları

Reaktör tipi	İşletim koşulları		Arıtım yüzdesi	Kaynakça
	pH / HBS	OYH		
SYR (25°C) + metanojen reaktörü (mezofilik)	pH=4-5	-	% 28 (UKM)	Rodriguez vd. (1998)
SYR (mezofilik) + YAÇYA (termofilik)	pH= 5-8 HRT= 2 saat	-	% 25-45 (UKM) % 85 (KOİ)	O’Keefe vd. (2000)
SYR (mezofilik)	pH=3.6-4.8	11-214 g KOİ/L	% 63 (KOİ)	Ghanem vd. (2001)
SYR (mezofilik)	pH=5	-	% 30-36 (çKOİ/KOİ)	Lai vd. (2001)
SYR	pH=6.1-7.2	5.65 g UKM/L.gün	% 87 (KOİ) > % 95 (UKM)	Bouallagui vd. (2005)

KOİ: Kimyasal oksijen ihtiyacı, çKOİ: çözünebilir KOİ, UKM: Uçucu katı madde, HBS: Hidrolik bekleme süresi, OYH: Organik Yükleme Hızı

Tablo 15’de görüldüğü gibi, yüksek içerikli OBEKA’nın ilk aşama olarak SYR’lerde fermente edildiği koşullarda %25’lerin üzerinde UKM giderimi elde edilebilmektedir. Diğer reaktör konfigürasyonlarına kıyasla SYR’lerin OBEKA arıtımında daha yüksek UKM ve KOİ giderimi ve daha iyi proses kontrolü sağladıkları gözlenmiştir. Örneğin, 2-aşamalı kesikli reaktörlerde sadece %81’lik bir KOİ giderimi elde edilirken, bu değer SYR’nin 2-aşamalı sistemin ilk aşaması olarak kullanıldığı bir çalışmada %85-87’lere ulaşmıştır (O’Keefe vd., 2000).

Sistem pH, sıcaklık ve OYH değerleri, SYR’deki UKM ve KOİ giderimi ile hidroliz verimini etkileyen önemli parametreler arasındadır. Çalışmalar, pH’ın nötral olduğu koşullarda daha yüksek UKM giderimi elde edildiğini göstermiştir (Rodriguez vd.,

1998; Bouallagui vd., 2005). Ortam pH'ı ya da nihai pH reaktördeki çevresel koşullara, SYR'ye eklenen su miktarına (seyrelme hızı veya HBS) ve özellikle de OBEKA içeriğine göre değişiklik gösterebilir (Guerrero vd., 1999). Kolay parçalanabilir katı atıkların asidifikasyonunun araştırıldığı bir çalışmada, yüksek miktarda uçucu yağ asidinin oluşması ve birikmesi, pH'ın düşmesi ve sistemin inhibisyonu ile sonuçlanmıştır (Borzacconi vd., 1997).

SYR'lerin işletiminde bir diğer önemli parametre HBS'dir. HBS, hidroliz/asidifikasyon reaktöründe katı çözünme veriminin ve atığın asidifikasyon derecesinin belirlenmesinde önemli bir yer tutmaktadır (Guerrero vd., 1999). Asidifikasyonun maksimum verimle gerçekleşmesi için sistemlerin düşük HBS'lerde çalıştırılması gerektiği belirtilmiştir. Fakat sistemin çok düşük HBS'de çalıştırılması fazla asit üretimine ve dolayısıyla birikimine neden olacağından, sistemin veriminin düşmesi ile sonuçlanabilir. HBS belirlenirken hidroliz prosesini gerçekleştiren hücedışı enzimler ve bunları salgılayan bakterilerin büyümesi için gerekli uygun koşulların sağlanacağı bekleme süreleri dikkate alınmalıdır. SYR'lerde seyrelme hızı (dilution rate) $1/HBS$ (gün^{-1}) olarak veya reaktör etkin hacminden birim zamanda akan seyrelme suyu (Q/V , gün^{-1}) olarak tanımlanmaktadır. Fermantasyonun aşamasına bağlı olarak SYR'nin seyrelme hızının veya HBS'nin düzenli kontrolü proses sırasında oluşabilecek çevresel sınırlamaları yok edebilir (Shin vd., 2001).

SYR'ler yüksek partikül içeriği nedeniyle, sorunlu atıklardan olan OBEKA'nın asidifikasyon yoluyla hem arıtımının (UKM / KOİ bazında) sağlanması hem de önemli katma-değer ürünlerden organik asit ve alkollerin üretilmesinde umut verici görünmektedir. Tek başına olduğu kadar, SYR'nin seri olarak bağlanacak bir YAÇYA reaktörü ile birlikte çalıştırılması da daha iyi sistem kontrolü ve daha yüksek metanojenesis verimi gibi avantajlar sağlamaktadır. Ülkemizde, herhangi bir bertarafa tabi tutulmadan 2001 yılında çevreye verilen katı atık miktarının (16,7 milyon ton) organik bölümünün 10,9 milyon ton olduğu dikkate alındığında SYR'lerin kullanımının gerekliliği ve hem çevre hem de ekonomiye getireceği katma-değerler çok açıktır. Bu nedenle, laboratuvar ve pilot ölçekli SYR çalışmaları ülkemizde de yaygın hale gelmeli ve gerçek ölçekli sistemler bir an önce hayata geçirilmelidir.

2.2.2. Aşı kültürü ve OBEKA İçeriği

Deneylerde laboratuvar ortamında pH-stat ünitesinde üretilen asidojenik kültür kullanılmıştır. Asidojenik kültürün karışık likör (sıvı fazda) AKM ve UAKM derişimlerinin sırasıyla 4230 ± 141 ve 3680 ± 165 mg/L olduğu hesaplanmıştır.

Deneylerde kullanılan OBEKA süpermarket ve öğrencilerin evlerinden toplanan sebze, meyve ve mutfak atığının 3:2:1 oranında karıştırılmasıyla oluşturulmuştur. Toplanan OBEKA kıyım makinesiyle ortalama parçacık boyutu 4 mm olacak şekilde parçalanmıştır. Kullanılan atığın karakterizasyon sonuçları Tablo 16'da gösterilmiştir.

Tablo 16. Deneylerde kullanılan OBEKA'nın karakterizasyon sonuçları

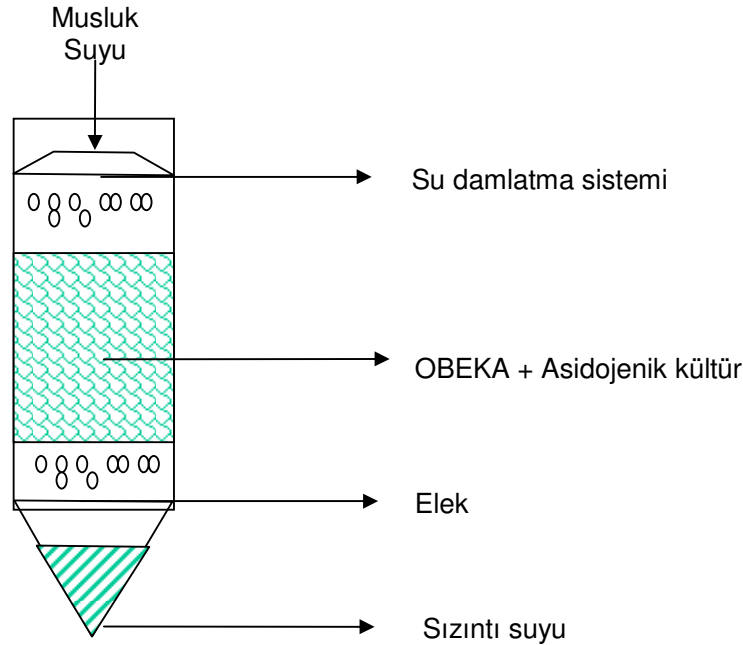
Parametre	Değerler
Yaş yoğunluk (kg/m^3)	$1084\pm9,7$
Kuru yoğunluk (kg/m^3)	$938\pm5,3$
Porosite (%)	$13,5\pm0,01$
Toplam Katı Madde (TKM) (g/kg)	$248,6\pm4,9$
Uçucu Katı Madde (UKM) (g/kg)	$212\pm4,7$
Askıda Katı Madde (AKM) (g/kg)	$16,6\pm0,2$
Toplam KOİ (g/kg)	$97\pm2,1$
Toplam N (g/kg)	$2\pm0,01$
Toplam P (g/kg)	$3\pm0,02$
pH	$3,95\pm0,2$
*TKM yüzdesi: %25	

2.2.3. SYR ve Asidifikasyon Deneyleri

İlk kısım deneylerde kullanılan iki adet benzer SYR, 5 L hacminde silindir PVC kolonlardan oluşmaktadır (Şekil 15). Kolonların alt bölümüne, sızıntı suyunun toplanabilmesi için konik bir taban, bu tabanın üzerine de organik atık parçacıklarının sızıntı suyuna karışmasını engellemek amacıyla 0.155 mm aralıklı çelik bir elek yerleştirilmiştir. Asidojenik kültür (0.225 g) ve OBEKA (2.25 kg) homojen bir şekilde karıştırılarak etkin hacim 4 L olacak şekilde reaktörlere yerleştirilmiştir. Reaktörlerin

üst bölümüne (OBEKA ve asidojenik kültür karışımının üstünde kalacak şekilde) su haznesi ve su dağıtım sistemi (Sprinkler) yerleştirilerek suyun yüzey alanına damlalar halinde akması amaçlanmıştır.

SYR'ler kurulduktan sonra su haznesine 1,2 L musluk suyu eklenmiş ve katı atık karışımının doymun hale gelmesi için ilk iki gün boyunca sızıntı suyu reaktörün içinde tutulmuştur. Sonraki günlerde, SYR'lerin işletimi 24 saat sonunda oluşan sızıntı suyunun toplanması ve su haznesindeki miktarın 1,2 L'de sabitlenecek şekilde su eklenmesi olarak gerçekleşmiştir. Reaktörler 80 gün boyunca $35\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'daki sıcak odada çalıştırılmıştır. Bu süre boyunca reaktörlerden katı atık numunesi alınmamıştır. Toplanan sızıntı suyuna pH, UYA, toplam KOİ (tKOİ) ve çözünebilir KOİ (çKOİ), TKM, UKM, UAKM ve Toplam Askıda Katı Madde (TAKM) analizleri yapılmıştır.



Şekil 15. SYR düzeneğinin şematik gösterimi

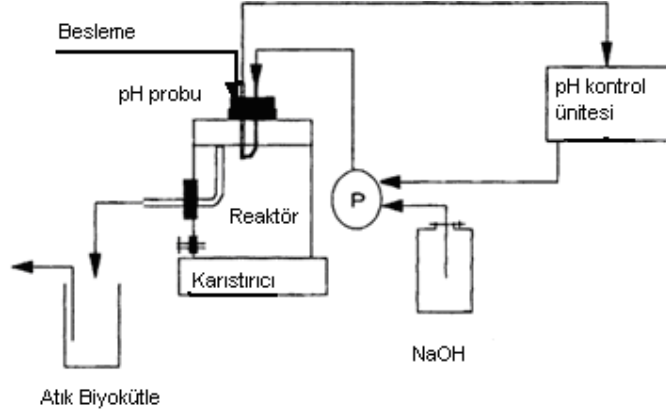
İkinci kısımda ise üç farklı deney seti kullanılmıştır. Birinci sette (Set-1) organik yükleme hızının (OYH) anaerobik asidifikasyon üzerine etkisi, üç farklı OYH'da (10, 15, 20 g UK/L.gün) işletilen reaktörler ile çalışılmıştır. Bu üç reaktörün pH değeri pH-stat kullanılarak 5.5 ± 0.1 de sabit tutulmuş ve hidrolik bekletme süresi (HBS) 2 gün olarak işletilmiştir. İkinci sette (Set-2) en yüksek asidifikasyon yüzdesi elde edilmesi için,

reaktör pH değerini kontrol altına almanın ya da almamanın gerekli olup olmadığı incelenmiştir. Bu amaçla, pH değeri 6.5 olan ve pH' ı kontrol edilmeyen iki reaktör daha işletilmiş, sonuçları karşılaştırılmıştır. İlk iki sete ait işletim bilgileri Tablo 17' de gösterilmiştir. Bu iki setin sonuçlarına bakılarak maksimum asidifikasyon eldesi için uygulanması gereken optimum OYH ve pH değerleri belirlenmiştir.

Tablo 17. Set-1 ve Set-2 reaktörlerin işletim koşulları

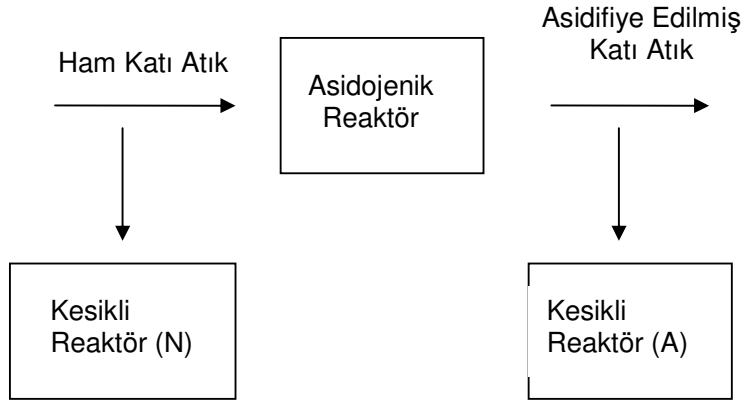
REAKTÖR ADI	OYH (g UK/L.gün)	HBS (gün)	pH
Set-1			
Reaktör-1 (R1)	10	2	5.5
Reaktör-2 (R2)	15	2	5.5
Reaktör-3 (R3)	20	2	5.5
Set-2			
Reaktör-4 (R4)	15	2	6.5
Reaktör-5 (R5)	15	2	Kontolsüz

İlk iki sette işletilen reaktörler 1 L etkin sıvı hacmine ve 500 mL tepegazı boşluğuna sahip, günlük besleme-boşaltma prensibine göre işletilmiş sürekli karıştırılan reaktörlerdir. Reaktörlerdeki en önemli ayrıntı, pH değerlerinin pH kontrol ünitesince sabit tutulabiliyor olmasıdır. pH kontrol ünitesi, pH probu ve peristaltik pompadan oluşmuştur. Reaktörde ölçülen pH değeri, kontrol ünitesine kaydedilen değerden düşük ise yollanan sinyal ile çalışmaya başlayan pompa, reaktörün içine NaOH çözeltisini pH kaydedilen değere ulaşınca kadar pompalar (Şekil 16). Böylece reaktör içindeki pH değeri sabit bir noktada tutulabilmektedir.



Şekil 16. Set-1 ve Set-2 reaktörlerin şekilsel gösterimi

Üçüncü sette, ilk iki sette saptanan optimum koşullarda bir asit reaktörü daha işletilmiş ve bu reaktörün dengeye gelmesi beklenmiştir. Dengeye ulaşan reaktörden alınan çıkış numuneleri ve bu reaktörü beslemek için kullanılan OBEKA, biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) deneylerinde işletilen kesikli reaktörlerde besin olarak kullanılmıştır. Asidifiye edilmiş atıkla beslenen reaktörler iki-fazlı anaerobik sistemin metan reaktörü, ham atıkla beslenen reaktörler ise tek faz reaktör olarak düşünülmüştür (Şekil 17). Bu sette 250 mL'lik reaktörler, 100 mL'lik tepegazı boşluğu ve 150 mL etkin sıvı hacmine sahip olacak şekilde çalıştırılmıştır.



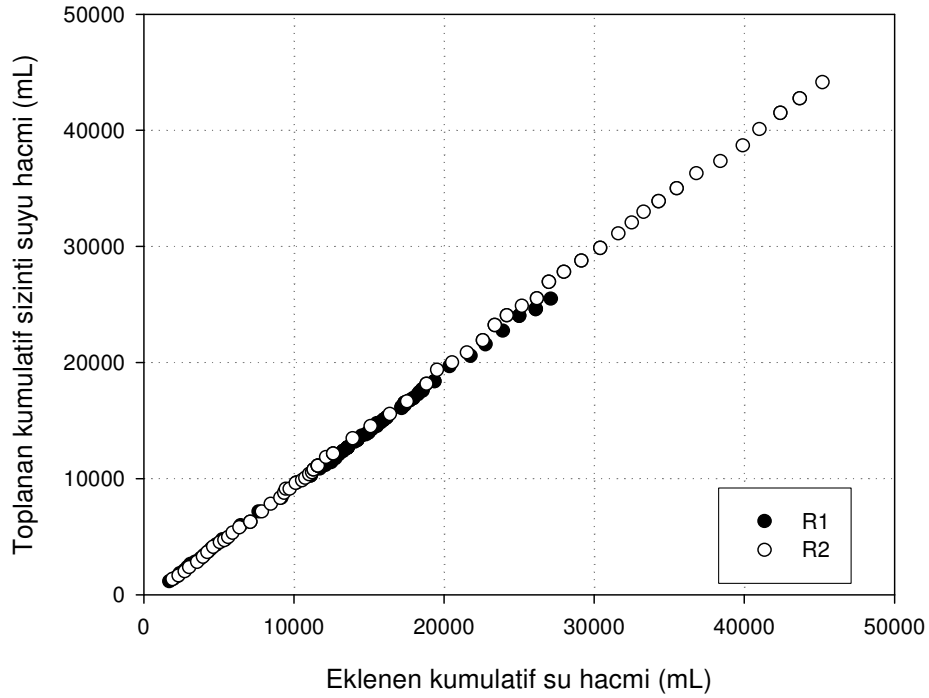
Şekil 17. Set-3 de uygulanan sistemin şematik gösterimi

İstatistiksel değerlendirme yapabilmek için ilk iki setteki tüm analizler ve son setteki tüm reaktörler ikili olarak yapılmış ve işletilmiştir.

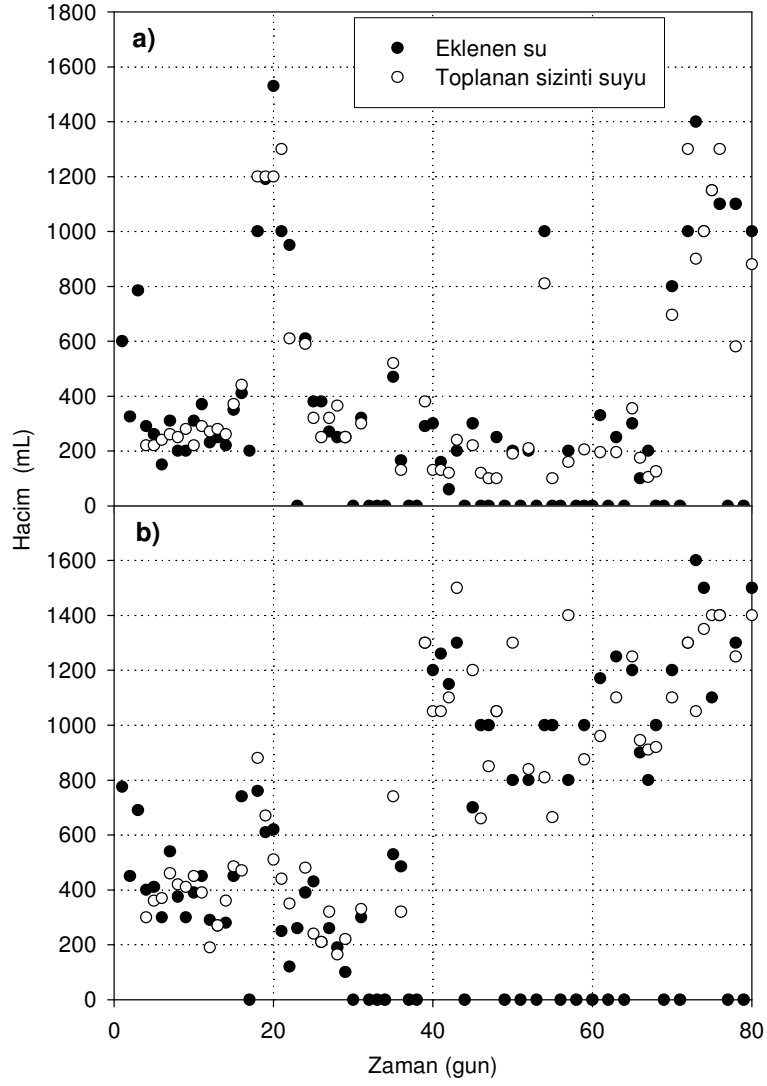
2.2.4. Bulgular ve Tartışma

2.2.4.1. SYR'lerin Sızıntı Suyu

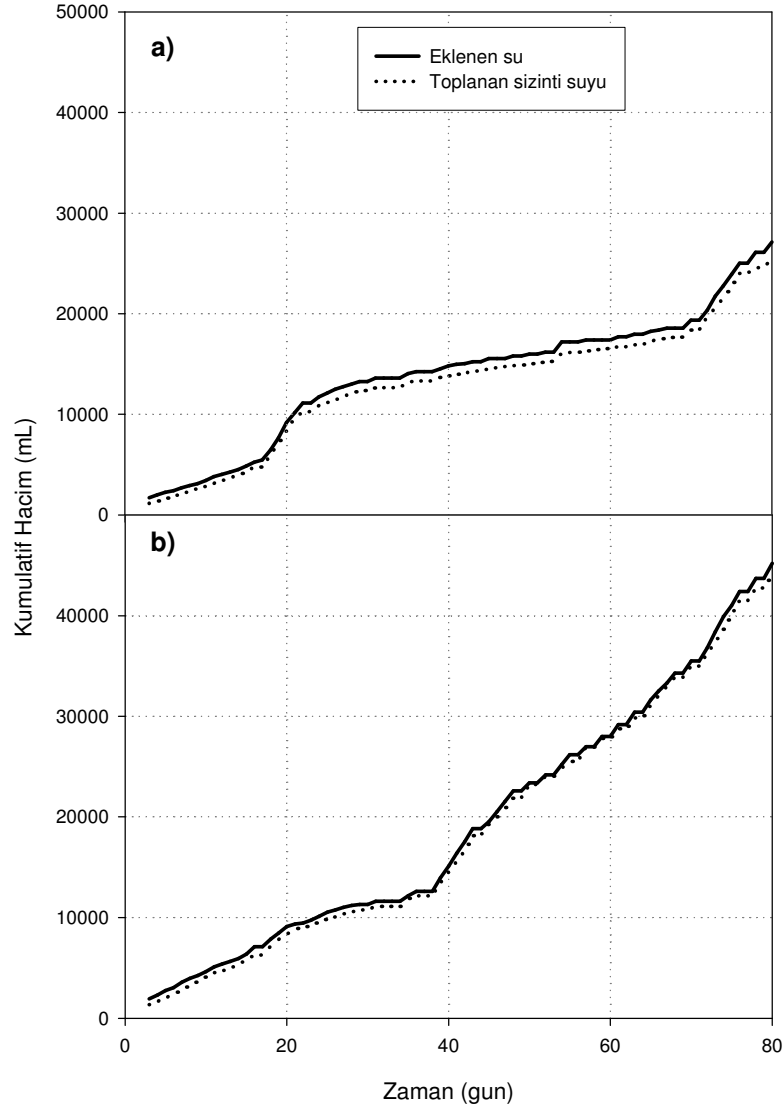
Yüksek katı madde içerikli OBEKA'nın hidroliz ve asidifikasyon yolu ile bozunmasını ve organik asit üretim potansiyelini araştırmak için iki adet benzer özellikte SYR (R1 ve R2) kurulmuştur. Reaktörler 80 gün çalıştırılmıştır. İşletim, OBEKA ve asidojenik kültür karışımının üzerinden damlatmalı şekilde verilen musluk suyunun 24 saat sonunda sızıntı suyu olarak toplanması ve reaktörlerin su haznesindeki musluk suyu miktarlarının 1,2 L'ye tamamlanması şeklinde gerçekleşmiştir. Reaktörlere eklenen suya karşılık toplanan sızıntı suyu miktarları Şekil 18'da gösterilmiştir. Reaktörlere eklenen su ve toplanan sızıntı suyu miktarlarının zamana karşı günlük ve kümülatif değişimi sırasıyla Şekil 18 ve 19'de gösterilmiştir.



Şekil 18. Reaktörlere eklenen kümülatif su hacmine karşılık toplanan kümülatif sızıntı suyu miktarları



Şekil 19. İşletim süresince reaktörlere [a)R1, b)R2] günlük eklenen su ve toplanan sızıntı suyu miktarları



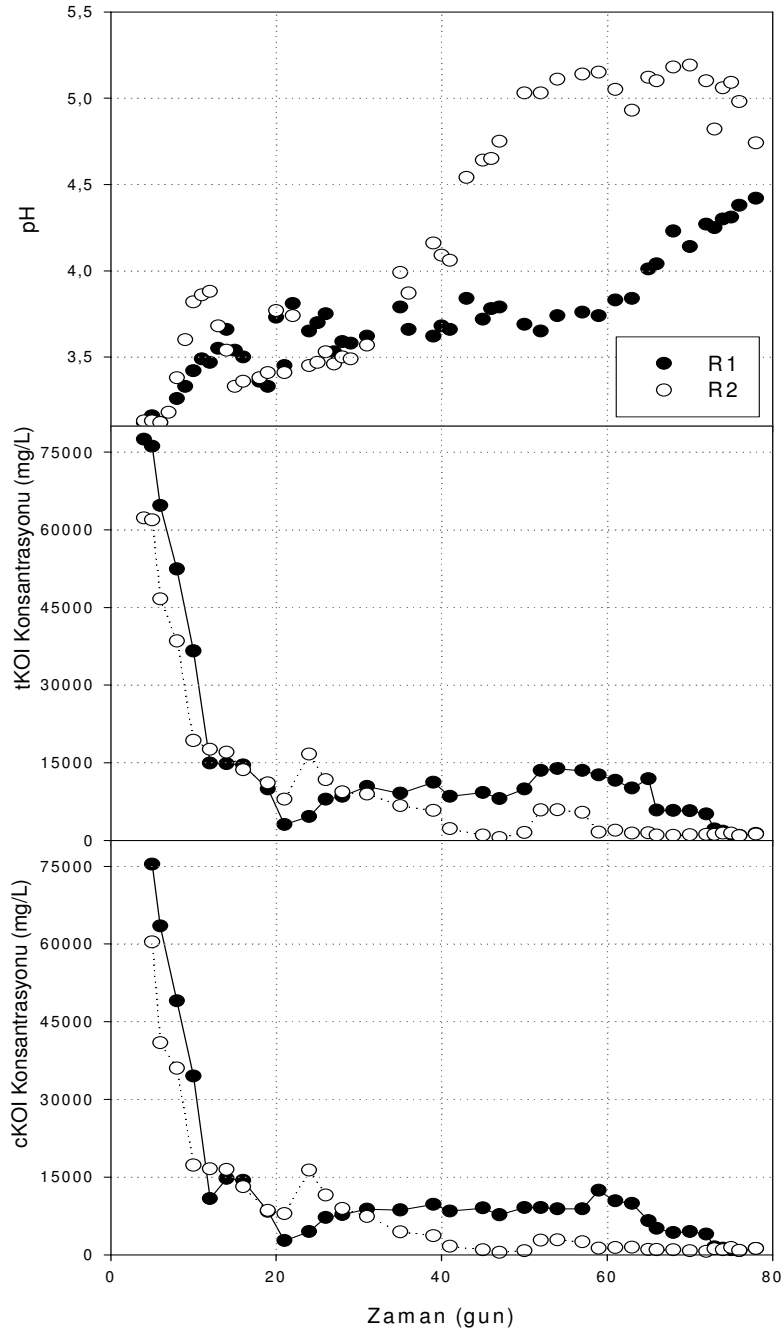
Şekil 20. İşletim süresince reaktörlere [a)R1, b)R2] eklenen su ve toplanan sızıntı suyu kümülatif miktarları

Şekil 19 ve 20’de görüldüğü gibi işletim süresi boyunca reaktörlerden hemen hemen eklenen su miktarı kadar sızıntı suyu toplanmış ve reaktörlerde herhangi bir tıkanıklığın olmadığı anlaşılmıştır. İlk 40 gün içinde her iki reaktörden toplanan kümülatif sızıntı suyu miktarının yaklaşık 15 L olduğu daha sonraki günlerde R2’deki miktarın R1’e kıyasla arttığı gözlenmiştir (Şekil 20). 80 gün sonunda R1 ve R2’den toplanan toplam sızıntı suyu miktarının sırasıyla yaklaşık 25 ve 45 L olduğu

hesaplanmıştır. Günlük eklenen su ve toplanan sızıntı suyu miktarlarına bakıldığında R2'deki sızma işleminin çok daha düzenli olduğu ve 40. gün sonrasında R2'ye eklenen/toplanan su hacimlerinde bir artma eğilimi olduğu gözlenmiştir (Şekil 19). Buna karşı, R1'de sabit olmayan ya da herhangi bir eğilim göstermeyen sızıntı suyu hacimleri sızma işleminin düzensiz olduğunu göstermektedir (Şekil 19). R1 ve R2 arasındaki özellikle 40.gün sonrasında gözlenen bu farklar şu şekilde yorumlanabilir: R2'de hidrolize olan katı organik atık miktarının daha fazla olması, dolayısıyla katı atıkların parçalanması ile sızıntı suyunun geçiş alanlarının (gözenek hacimlerinin) ve sızdırma yatağın iletkenliğinin R1'e kıyasla daha artması.

2.2.4.2. çKOİ/tKOİ ve TKM/UKM Değerleri ve Hidroliz Prosesleri Bazında İşletim Performansları

Reaktörlerin işleyişlerini araştırmak için, sızıntı sularındaki pH, tKOİ ve çKOİ değerleri zamana karşı gözlenmiştir (Şekil 21). Daha önce belirtildiği gibi bu çalışmanın amacı, yüksek katı içerikli OBEKA'nın SYR'lerde sızıntı suyu ve asidojenik kültür yardımıyla hidroliz ve asidifikasyonunun sağlanması ve organik asit üretim potansiyellerinin araştırılmasıdır. Hidroliz aşamasında, mikroorganizmaların (hidrolitik ve fermentatif bakteriler) enzimatik aktiviteleri sonucu kompleks organikler (protein, kompleks karbonhidratlardan olan polisakkaritler, selüloz, lignin, şeker ve yağlar) çözünebilir monomerlere (amino asit, basit şeker -glukoz gibi-, alkol, uzun zincirli yağ asitleri) parçalanır. Asidojenesis sırasında, hidroliz sonucu oluşan ürünler asidojenik bakterilerce UYA, alkol, CO_2 ve H_2 'ye dönüştürülür. Bu bilgiler doğrultusunda, SYR'lerin işleme geçirilmesinin ardından hidroliz/asidojenesis prosesleri sonucu katı organiklerin çözünebilir organiklere (monomerler, UYA ve alkollere) dönüşerek sızıntı suyuna geçmesi ve çKOİ 'nin artması beklenmiştir. Fakat reaktörlerden ilk iki gün boyunca sızıntı suyu toplanmaması ve ilk analizin 5. gün yapılması sonucu, şeker/yağ asitleri/alkoller ve proteinler için sırasıyla saat ve gün bazında tanımlanan hidroliz bekleme süreleri yakalanamamış (Wheatley, 1990) ve çKOİ 'de beklenen artış gözlenememiştir. Fakat 5. gün analizlerine bakıldığında R1 ve R2'nin sızıntı suyundaki çKOİ değerlerinin sırasıyla 75000 ve 60000 mg/L olduğu ve ilk 5 gün içinde hızlı bir şekilde hidroliz ve asidifikasyonun gerçekleşmeye başladığı anlaşılmıştır.



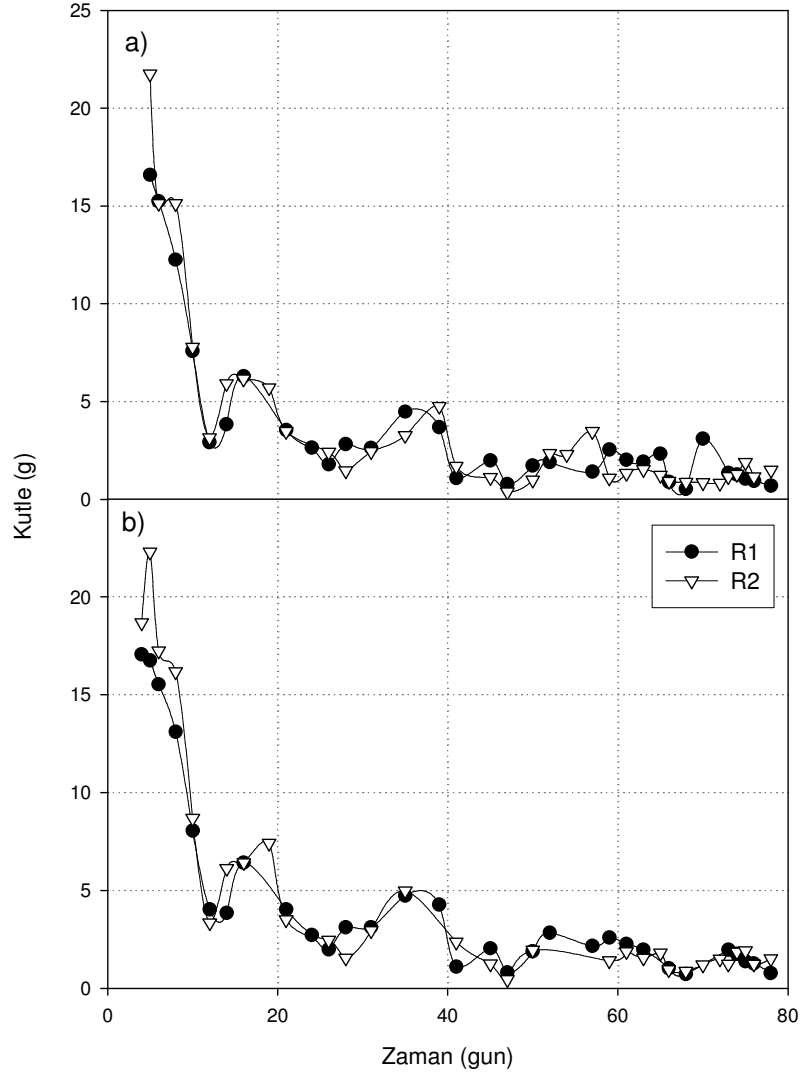
Şekil 21. Reaktörlerin sızıntı sularındaki pH, tKOİ ve çKOİ değerlerinin zamana karşı değişimi

Şekil 21b ve c'ye bakıldığında, her iki reaktörün çıkış sularında tKOİ ve çKOİ değerlerinin 5. günden itibaren ciddi bir şekilde azaldığı görülmektedir. R1 ve R2'nin sırasıyla 75000 ve 60000 mg/L olan çıkış çKOİ değerlerinin 10. gün sonunda yaklaşık 15000 mg/L'ye, 20. günün sonunda da 10000 mg/L'nin altına düştüğü kaydedilmiştir. İlk 20 gün tKOİ ve çKOİ çıkış değerlerinde benzer bir azalış eğilimi gösteren reaktörler

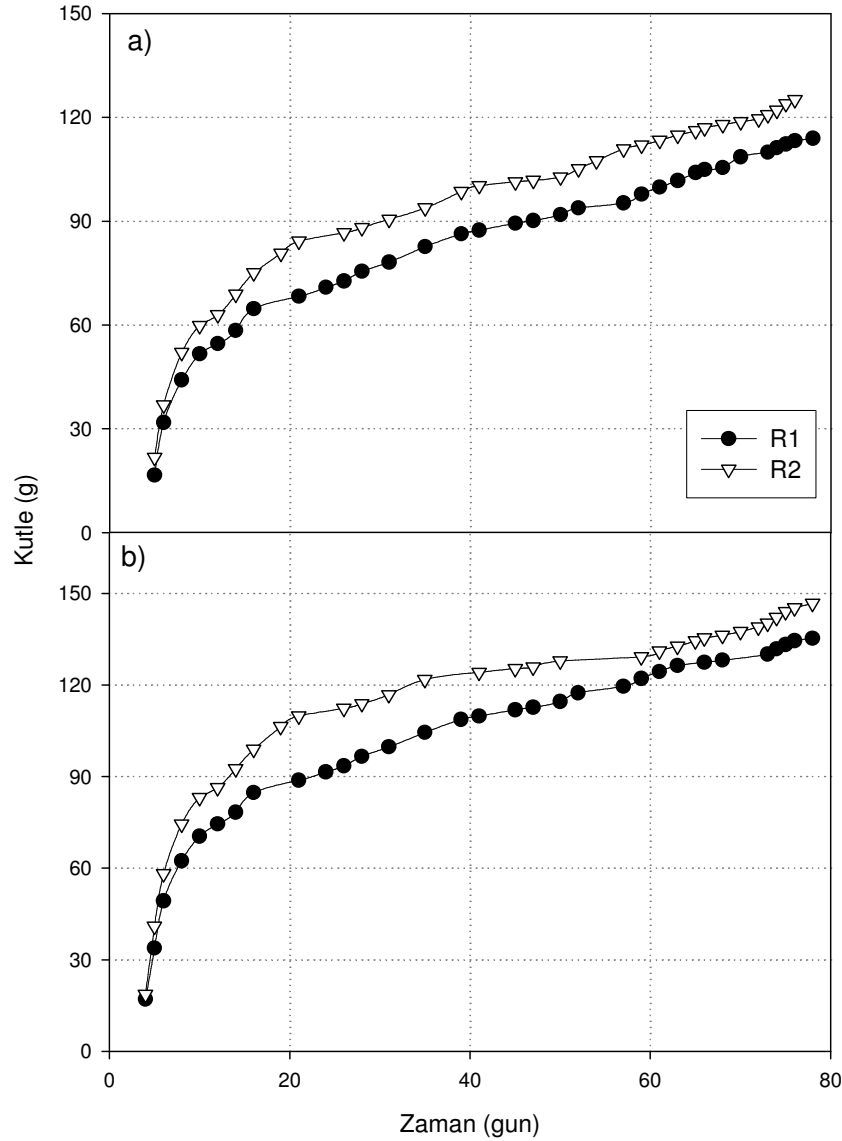
sonraki günlerde biraz farklı tepkiler göstermişlerdir. R1'in çıkış çKOİ değerleri 20. günden 65. güne kadar ortalama 10000 mg/L'de seyretmiş, sonrasında 5000 mg/L'ye ve ancak 70. günden sonra 1000 mg/L'ye düşmüştür. R2'nin çıkış çKOİ değerleri ise daha kısa bir sürede azalmış, 20. ve 40. günler arasında ortalama 5000 mg/L'de, 40. günden sonra da 1000 mg/L civarında seyretmiştir.

çKOİ derişimlerindeki artış ve azalışlar reaktör içerisindeki hidroliz/asidojenesis prosesleri ve seyrelme hızı ile ilişkilendirilebilir. Yüksek çKOİ değerleri hidroliz prosesinin devam ettiğini göstermektedir. Zaman içinde her iki reaktörün çKOİ 'sindeki azalış, asidojenesisin yanı sıra hidroliz edilecek sübstratların (organiklerin) giderek azalması / tükenmesi ve reaktörlere eklenen su miktarının etkisi ile çKOİ derişimlerinin seyrelmesi şeklinde yorumlanabilir. Her iki reaktöre eklenen OBEKA miktarı / içeriği ve işletimin ilk 40 günü eklenen kümülatif su ve toplanan kümülatif sızıntı suyu miktarlarının aynı olduğu bilinmektedir (Tablo 13, Şekil 20). Bu bağlamda, R1'in ilk çKOİ-tKOİ değerlerinin R2'ye göre yaklaşık 15000 mg/L fazla olduğu dikkate alındığında, ilk 5 gün içerisinde R1'de gerçekleşen hidrolizin daha etkin olduğu anlaşılabilir (Şekil 21b, c). Fakat asidojenesis ile çKOİ giderimi olacağı ve seyreltmenin çKOİ derişimine etkisi düşünülürse bu çıkarımı yapmak yanlış olacaktır. Seyreltme etkisini gidermek ve reaktörleri hidroliz verimi bazında karşılaştırabilmek için her iki reaktörün çıkış sularındaki tKOİ ve çKOİ kütle bazında günlük ve kümülatif olarak hesaplanmış ve sırasıyla Şekil 22 ve 23'de gösterilmiştir.

Şekil 22'de görüldüğü gibi her iki reaktör de benzer tKOİ ve çKOİ azalış eğilimi göstermiştir. Reaktörlerin sızıntı sularındaki kümülatif çKOİ miktarları özellikle ilk 10 gün olmak üzere işletimin ilk 20 günü hızlı bir şekilde artmış, 20. günden sonra da küçük aralıklarla artmaya devam etmiştir (Şekil 23a). Günlük kütleli miktar bazında karşılaştırıldığında, çKOİ 'si R1'e kıyasla daha fazla olan R2'de ilk 5 gün içinde hidrolize olan organik katı miktarının daha fazla olduğu çıkarımı yapılabilir (Şekil 22a). Kümülatif değerler de, 80 gün sonunda R2'nin sızıntı suyundaki çKOİ miktarının R1'e oranla yaklaşık 20 g daha fazla olduğunu göstermektedir (Şekil 23a).



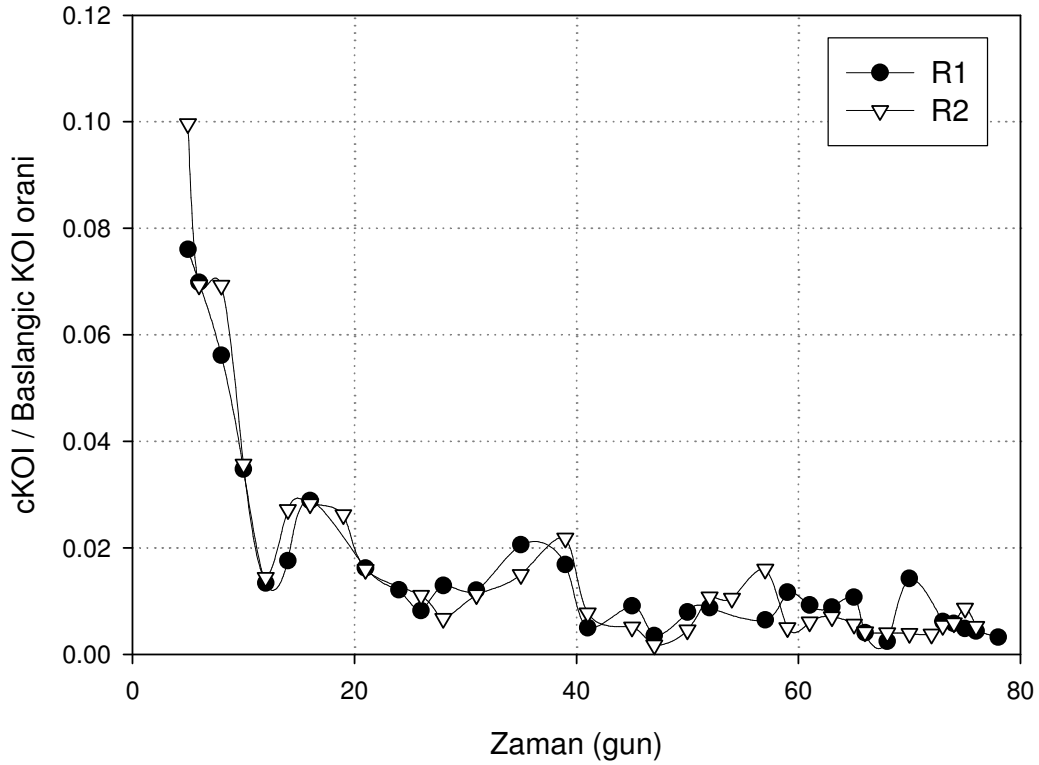
Şekil 22. Sızıntı sularındaki günlük a) çKOİ ve b) tKOİ kütleli değeri zamanla göre değişimi



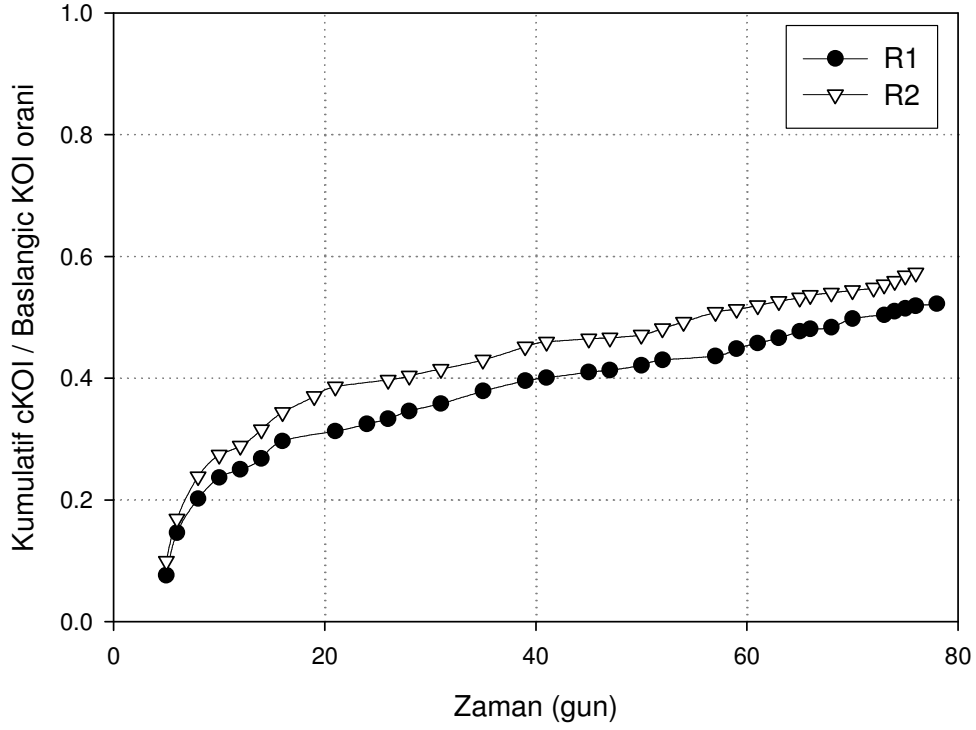
Şekil 23. Sızıntı sularındaki a) kümülatif çKOİ ve b) kümülatif tKOİ kütleli değerinin zamana göre değişimi

Asidojenesis prosesi hidrolize olan ürünlerle sınırlı olduğu için (Eastman ve Ferguson, 1981), hidroliz aşaması oldukça önemlidir. Partiküllü katı organik maddenin çözünmesi ile ilgili kesin bilgi çKOİ/başlangıç KOİ parametresi ile elde edilebilir (Traverso vd., 2000). Bu parametre hidroliz verimini göstermesi açısından önemlidir. Bu nedenle, her iki reaktörün çıkış sularındaki çKOİ miktarının reaktörlerin başlangıç OBEKA tKOİ'sine oranı günlük ve kümülatif olarak hesaplanmış, sırasıyla Şekil 24 ve 25'de gösterilmiştir. Şekil 24'de de görüldüğü gibi, her iki reaktörde de ilk 5 gün içinde hidroliz reaksiyonu yoğun bir şekilde gerçekleşmiştir. Kümülatif değerlere

bakıldığında, R1 ve R2'deki başlangıç KOİ'sinin sırasıyla %30 ve %40'ının ilk 20 gün içinde çözündüğü anlaşılmaktadır (Şekil 25). Çözünme işlemi işletimin son gününe kadar küçük artışlarla %50 ve %60'lara kadar çıkmıştır. Şekil 24 ve 25, R2'deki hidroliz veriminin daha yüksek olduğunu verisel olarak göstermiş, dolayısıyla önceki bulguları doğrulamıştır. R2'deki daha yüksek verim, sızdırma özelliğinin (iletkenliğinin) daha yüksek olması ve / veya R2'ye özellikle ilk 20 gün içinde günlük olarak eklenen su miktarının dolayısıyla seyrelme hızının (dilution rate) daha fazla olmasıyla ilişkilendirilebilir. Benzer bir SYR çalışmasında, kabaca parçalanmış OBEKA ile çalışıldığında bu verimin sadece %30-36 arasında kaldığı saptanmıştır (Lai vd., 2001).



Şekil 24. Reaktörlerin günlük cKOİ / Başlangıç KOİ oranının zamana göre değişimi



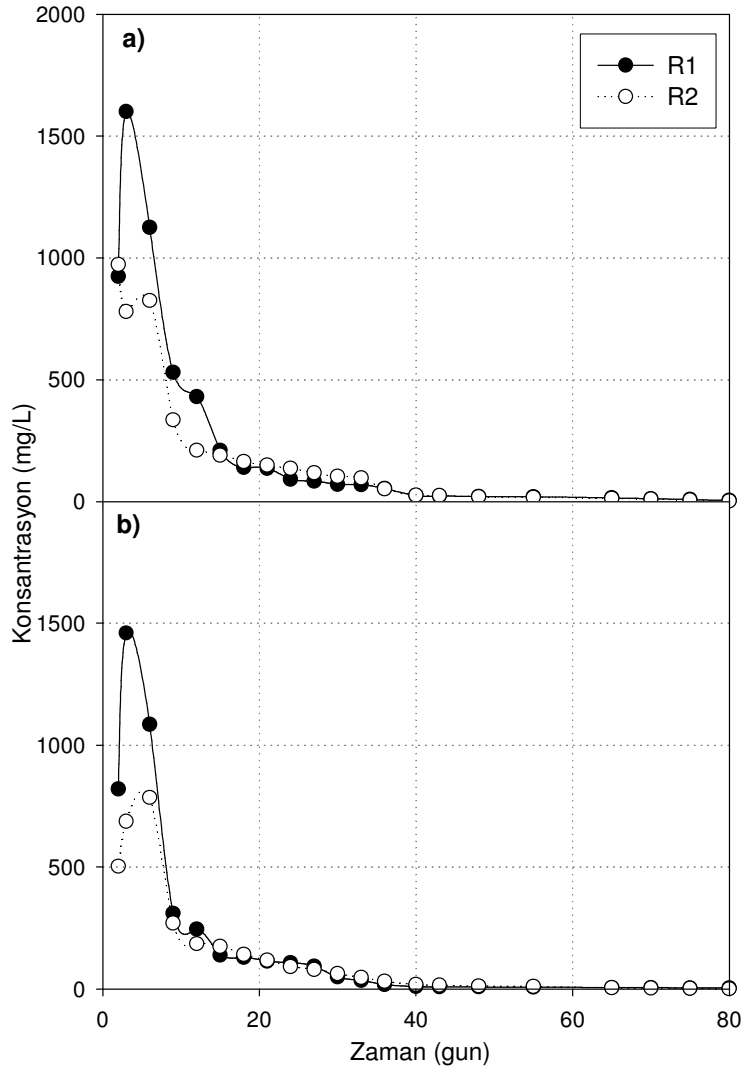
Şekil 25. Reaktörlerin kümülatif $\text{cKOI} / \text{Başlangic KOI}$ oranının zamana göre değişimi

Asidojenesis kaynaklı cKOI giderimi olabileceği dikkate alındığında, Şekil 25’de %50-60 olarak görünen hidroliz veriminin daha yüksek olabileceği düşünülebilir. SYR’lerde gerçekleşen asidojenesis prosesleri hakkında kesin yorum yapabilmek için ortam koşulları (pH) göz önüne alınmış, UYA analizleri yapılmış ve sonuçlar ileriki bölümlerde tartışılmıştır.

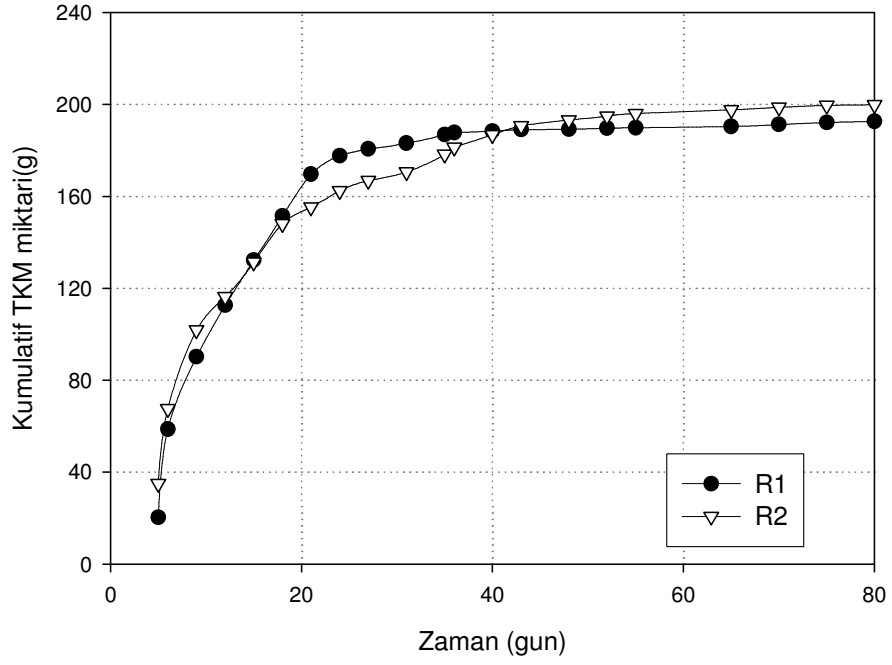
İşletim süresince R1 için 3-4,5 (genellikle 4’ün altında), R2 içinse 3-5 (çalışmanın yarısında 4’ün altında) arasında seyreden çıkış pH değerlerinin aslında asidojenesis ve hidroliz reaksiyonları için optimum olarak belirtilen pH aralığının (4-6,5) dışında kaldığı bilinmektedir (Şekil 21a) (Speece, 1996). Fakat, bu reaksiyonları gerçekleştiren bakterilerin çevresel koşullardaki değişiklikleri tolere edebildiği ve aktivitelerinde herhangi bir değişiklik olmadan 3-7 arasındaki pH değerlerinde de aktif olabilecekleri belirtilmektedir (Wu vd., 2005). Bunun yanında, her iki reaktörün pH değerlerinin asetojenesis ve metanojenesis için optimum olarak belirtilen 6,6-8,5 pH aralığının (Demirer ve Chen, 2004) çok altında olması reaktörlerde bu reaksiyonların gerçekleşemeyeceğini ve cKOI azalışının asetojenesis ve/ya metanojenesis kaynaklı olmadığını göstermektedir.

Buna ek olarak, Şekil 21 göz önüne alındığında, reaktörlerin çıkış pH'larındaki artışın hidroliz ve asidojenesisin giderek azaldığı ve çıkış çKOİ derişimlerinin eklenen su miktarı ile seyreltiği günlere denk geldiği anlaşılmaktadır. pH değeri 3.95 olan OBEKA içeriği 5. gün sonunda her iki reaktörde de 3'e düşmüştür, bu hidroliz ve asidifikasyonun ilk 5 gün içerisinde başladığını doğrulamaktadır. İşletimin sonraki günlerinde pH değeri her iki reaktörde de hafif bir artış göstermiştir. R2'nin çıkış pH'ı 40. günden sonra 4'ün üstüne çıkmış işletim sonuna doğru da hafif artışlarla 5'e ulaşmıştır. R1'in çıkış pH değeri ise ancak 65. gün sonunda 4'ün üstüne çıkmış ve işletim sonuna doğru 4,5'a ulaşmıştır. R1 ve R2'nin çıkış pH'ının 4'ün üstüne çıktığı günler olan sırasıyla 65. ve 40. günlerin, fermente edilecek organiklerin tükenmesi, asidojenesisin azalması (UYA miktarının azalması) ve eklenen su miktarı ile çKOİ derişiminin 5000 mg/L'nin altına düştüğü günler olması pH artışı ile ilgili çıkarımları doğrulamaktadır (Şekil 21).

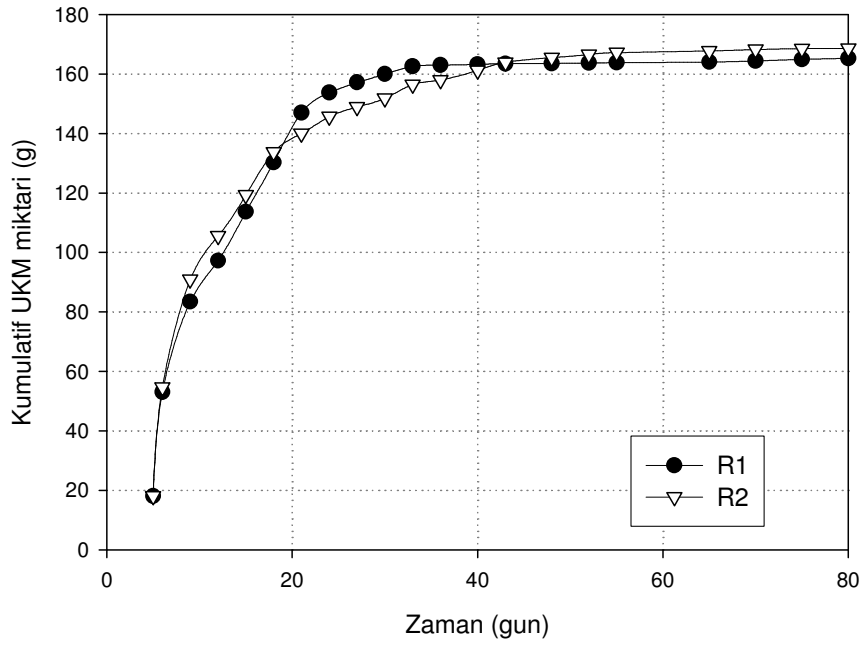
Şekil 21b ve c, aynı zamanda her reaktörün çıkış çKOİ ve tKOİ oranını anlamamıza yardımcı olması açısından önemlidir. Bu bağlamda, sızıntı sularının %70-98'inin çözünebilir KOİ kaynaklı olduğu, sızıntı suyundaki çoğu organığın çözülmüş halde olduğu, geri kalanın ise çelik elekten sızabilen organik parçacık kaynaklı olduğu anlaşılmaktadır. Bu aynı zamanda reaktörlerdeki katı atık parçacıklarının büyük ölçekte tutunduğunu ve reaktörden atılmadığını da göstermektedir. Şekil 26'e bakıldığında, reaktörlerin çıkış TKM ve UKM derişimlerinin ilk 5 gün içinde arttığı sonrasında bir azalışla 20. gün sonunda 150 mg/L'nin altına düştüğü, 40.gün sonunda ise neredeyse sıfırlandığı görülmektedir. Kümülatif TKM ve UKM değerleri kütle bazlı hesaplanarak sırasıyla Şekil 26 ve 28'de gösterilmiştir. Şekil 26'den çıkarılan sonuçlara benzer şekilde, ilk 20 gün içinde parçacıkların reaktörlerden atıldığını 40. günden sonra ise neredeyse her iki reaktörden de katı madde kaçıışı olmadığı görülmektedir. Özellikle ilk 5 gün içerisindeki artış OBEKA içindeki küçük partiküllerin yıkanması ve reaktörden atılması olarak yorumlanabileceği gibi hidrolizin yoğun olduğu ilk 5 gün boyunca hidroliz kaynaklı partikül madde oluşumu ve reaktörden atılması olarak da yorumlanabilir.



Şekil 26. Reaktörlerin sızıntı sularındaki a) TKM ve b) UKM derişimlerinin zamana karşı değişimi

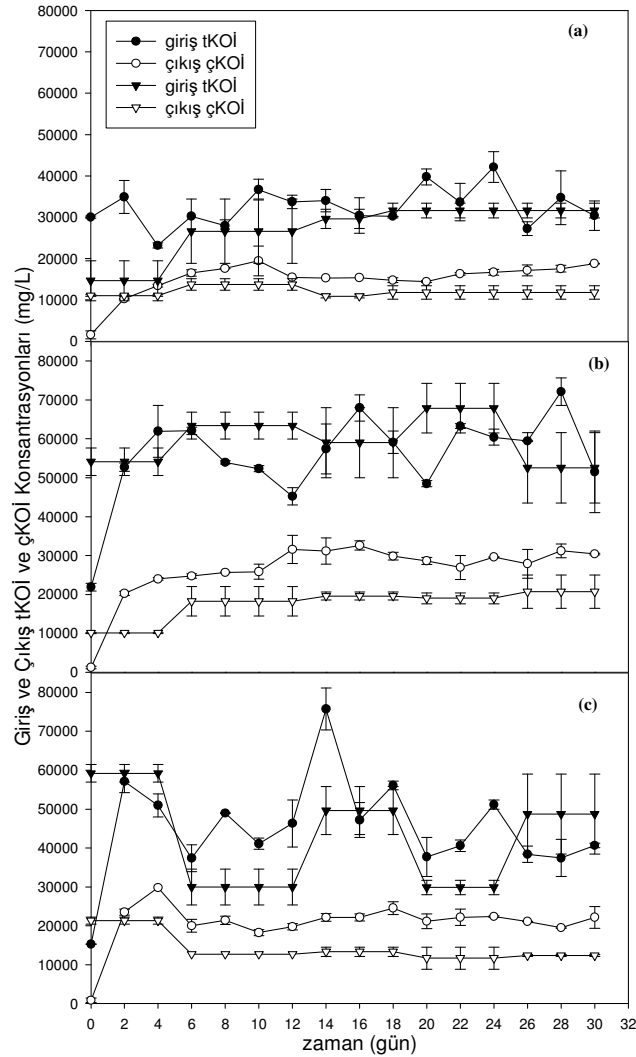


Şekil 27. Sızıntı sularındaki kümülatif TKM miktarının (kütle bazında) zamana karşı değişimi



Şekil 28. Sızıntı sularındaki kümülatif UKM miktarının (kütle bazında) zamana karşı değişimi

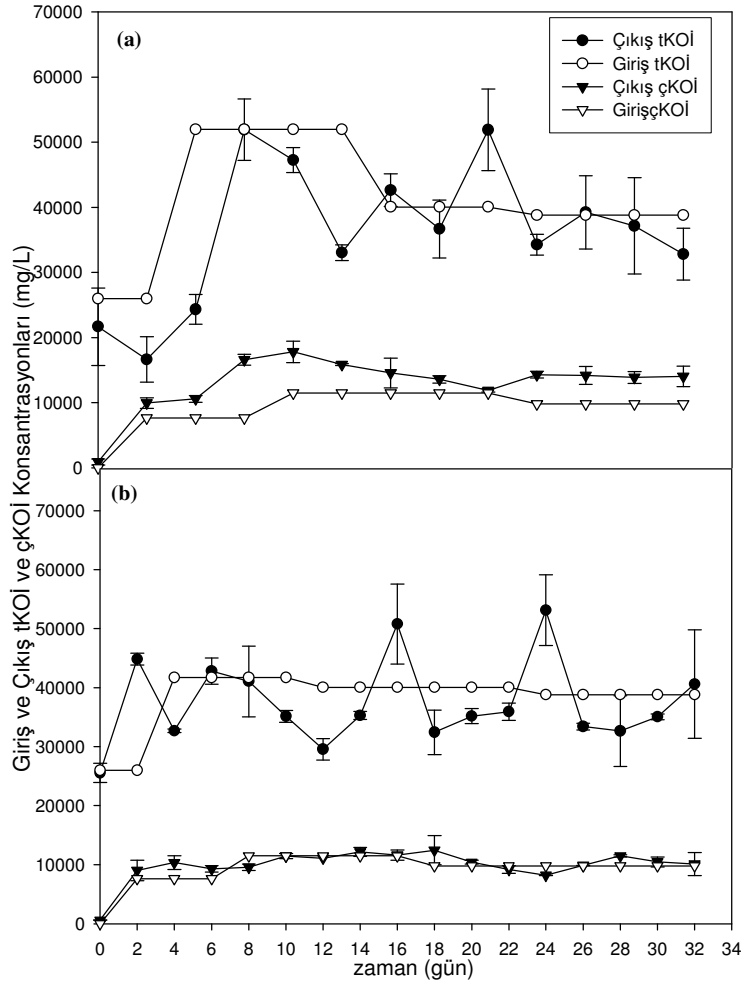
OBEKA ile gerçekleştirilen diğer asidifikasyon deneylerinde ise Set-1 ve Set-2 giriş ve çıkış tKOİ ve çKOİ konsantrasyon değişimleri Şekil 29 (a-c) ve Şekil 30(a-b) de gösterilmiştir. R1' de gözlemlenen maksimum tKOİ konsantrasyonu 42150 mg/L iken, 23175 mg/L minimum konsantrasyon olarak ölçülmüştür. R2'deki tKOİ değerlerinin büyük kısmı 40000 ile 50000 mg/L arasında değişim gösterirken, maksimum konsantrasyon 57100 mg/L olarak gözlenmiştir (Şekil 29b). Bunun yanında, R3' de maksimum ve minimum tKOİ konsantrasyonları sırasıyla 72113 mg/L ve 52725 mg/L olarak ölçülmüştür. Giriş ve çıkış tKOİ değerlerine bakıldığında, değerlere ait standart sapmaların yüksek olduğu görülmektedir. Sapmalardaki bu yüksek oranlar ham atığın yapısı ile ilgilidir; her ne kadar homojen bir karışım oluşturulmaya çalışıldıysa da atığın parçacıklı yapısı ölçümler sırasında bu sonucu doğurmuştur.



Şekil 29. Giriş ve çıkış tKOİ ve çKOİ (a) Reaktör-1 (b) Reaktör-2 and (c) Reaktör-3

Şekil 29’ de reaktörlere ait tKOİ konsantrasyonlarına baktığımız ve standart sapmaları göz önünde bulundurduğumuz zaman, giriş ve çıkış değerlerinin birbirine oldukça yakın olduğu görülmüştür. Bu sonuç, reaktörlerde tKOİ konsantrasyonunda herhangi bir azalma olmadığını kanıtlamıştır.

Diğer taraftan R2 ve R3’ deki maksimum tKOİ konsantrasyonları sırasıyla 51938 ve 53138 mg/L olarak ölçülmüştür. Şekil 30’ de de görüldüğü gibi giriş ve çıkış tKOİ konsantrasyonları yine birbirine çok yakındır. Bu sonuç, bu reaktörlerde de diğer reaktörlerde görüldüğü gibi tKOİ gideriminin olmadığını kanıtlamıştır.



Şekil 30. Giriş ve çıkış tKOİ ve çKOİ (a) Reaktör-4 (b) Reaktör-5

Bunun yanısıra, tüm reaktörlerdeki çıkış çKOİ konsantrasyonları, giriş değerlerinden yüksek olup nedeni organik maddenin hidrolizidir (Argelier vd. 1998; Guerrero vd., 1999; Wang vd., 2002). R1' deki maksimum çıkış çKOİ konsantrasyonu 19710 mg/L olarak ölçülürken, değerler R2 ve R3' de sırasıyla 24530 mg/L ve 32588 mg/L olarak saptanmıştır. Şekil 30(a-c)' de da görüldüğü gibi OYH arttıkça, reaktörlerin çıkış çKOİ değerlerinde de artış gözlenmiştir. Bunun nedeni sisteme verilen organik maddenin artışı ve bu artışın hidroliz ve asidifikasyon sırasında çözünmüş madde yükselişi olarak ortaya çıkışıdır.

Öte yandan, R2 ile aynı OYH ile işletilen, fakat farklı pH değerlerine sahip olan R4 ve R5'de ise maksimum çKOİ konsantrasyonları 17820 ve 12470 mg/L olarak ölçülmüştür. R5'deki çKOİ çıkış konsantrasyon değerleri, giriş değerlerine çok yakındır ki bu durum Bouallagui vd. (2004) çalışmasında belirtildiği gibi reaktörde düşük pH değerlerinden kaynaklanan yetersiz çözünmenin kanıtıdır. R4'e bakıldığında ise giriş ve çıkış çKOİ konsantrasyonları arasındaki farkın R5'e göre daha belirgin olduğu açıktır.

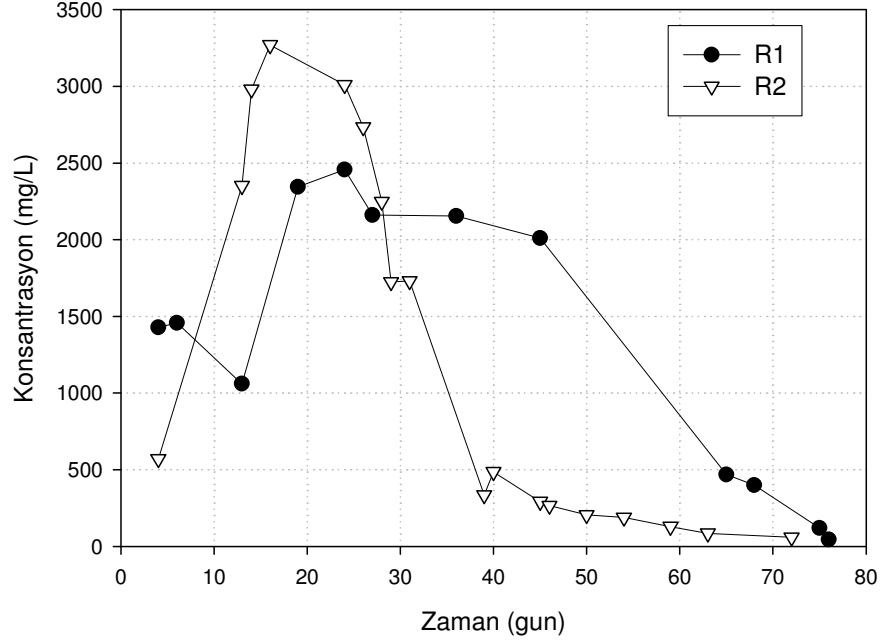
Sonuç olarak, anaerobik asidifikasyon sırasında tKOİ konsantrasyonları değişmezken, partikül halde bulunan organiklerin çözünmüş hale geçişi gerçekleşmiştir. Literatürdeki çalışmalar da bu bulguyu desteklemiştir. Speece (1996) ve Guerrero vd. (1999) de belirttiği gibi anaerobik asidifikasyon sırasında çıkıştaki son ürünler çözünmüş hale geçerken ve çKOİ de artış görülürken, tKOİ de herhangi bir azalma gözlenmemiştir.

Bu çalışmada reaktörlere ait hidroliz hız sabiti değerleri de hesaplanmıştır çünkü bu değerler hidroliz performansını değerlendirmemizi sağlayan göstergelerdir. Patetes işletmesinden alınan katı atığın anerobik kinetiğini çalışan Linke (2006), sürekli karışan ve günlük besleme- boşaltma prensibine göre işletilmiş asit reaktöründe hidroliz hız sabitini, basit bir madde dengesi yaparak hesaplamıştır. Bu çalışmada da sistemlerin benzerliği nedeniyle Linke (2006)' nin çalışmasında kullanılan denklem kullanılmıştır. Buna göre hidroliz hız sabitleri R1, R2 ve R3 için sırasıyla 0.0105 gün^{-1} , 0.05200 gün^{-1} and 0.0721 gün^{-1} olarak hesaplanırken; değerler R4 ve R5 için sırasıyla 0.0960 gün^{-1} ve 0.0470 gün^{-1} olarak saptanmıştır. Sonuçlar OYH artışının hidroliz performansına, dolayısıyla hidroliz hız sabitine, literatürde de (Raynal vd.,1998) belirtildiği gibi etkisinin olduğunu; başka bir deyişle OYH arttıkça hidroliz hız sabitinin arttığını göstermiştir. Bununla birlikte, pH değerinin 5.5 altında ve üstünde olması hidroliz performansını, dolayısıyla hız sabitini, etkileyen başka bir etken olarak ortaya

çıkıştır. Literatürde OBEKA ile yapılan bir çalışmada hız sabiti 0.017 gün^{-1} olarak hesaplanırken (Vieitez vd. 2000), farklı katı atıkların kullanıldığı Veeken vd. (1999) in çalışmasında değerlerin, atık içeriğinden etkilendiğini ortaya konulmuştur. Değerler ekmek, yaprak, ağaç kabuğu, saman, portakal kabukları ve bahçe atıkları için sırasıyla 0.195, 0.215, 0.076, 0.087, 0.264, 0.090 gün^{-1} olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak, OBEKA vb. atıklarla yapılan deneylerde hidroliz hız değerleri farklılık göstermektedir ancak literatürde varolan çalışmalara bakıldığında bu çalışmada elde edilen değerler belirlenmiş aralığın içinde yer almaktadır.

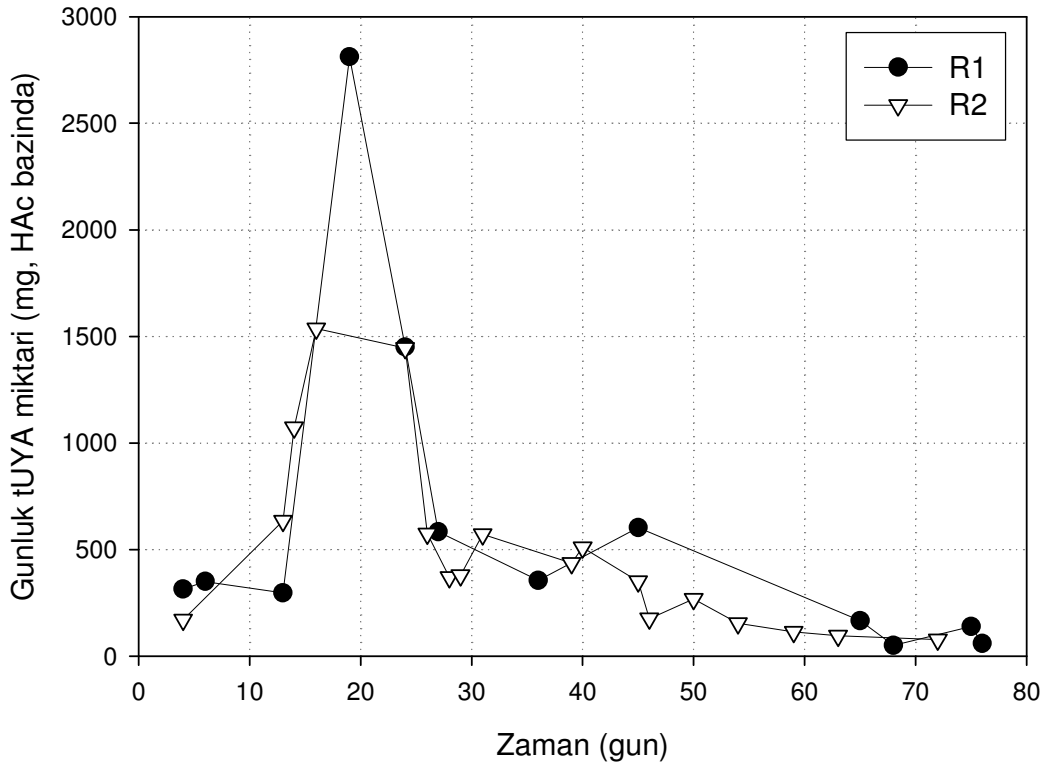
2.2.4.3. OBEKA'nın UYA Üretim Potansiyeli

SYR'lerde OBEKA'nın asidojenik kültürle fermantasyonu ve UYA üretim potansiyeli araştırılmış, 80 gün boyunca üretilen günlük toplam UYA (tUYA) derişiminin asetik asit (HAc) bazında zamana karşı değişimi Şekil 30'de verilmiştir. Seyrelmenin etkisini gidermek için tUYA kütle bazında hesaplanmış ve üretilen günlük ve kümülatif tUYA miktarının (mg, HAc bazında) zamana karşı değişimi sırasıyla Şekil 31 ve 32'de gösterilmiştir.



Şekil 31. Sızıntı sularındaki günlük tUYA (mg/L, HAc bazında) konsantrasyonunun zamana karşı değişimi

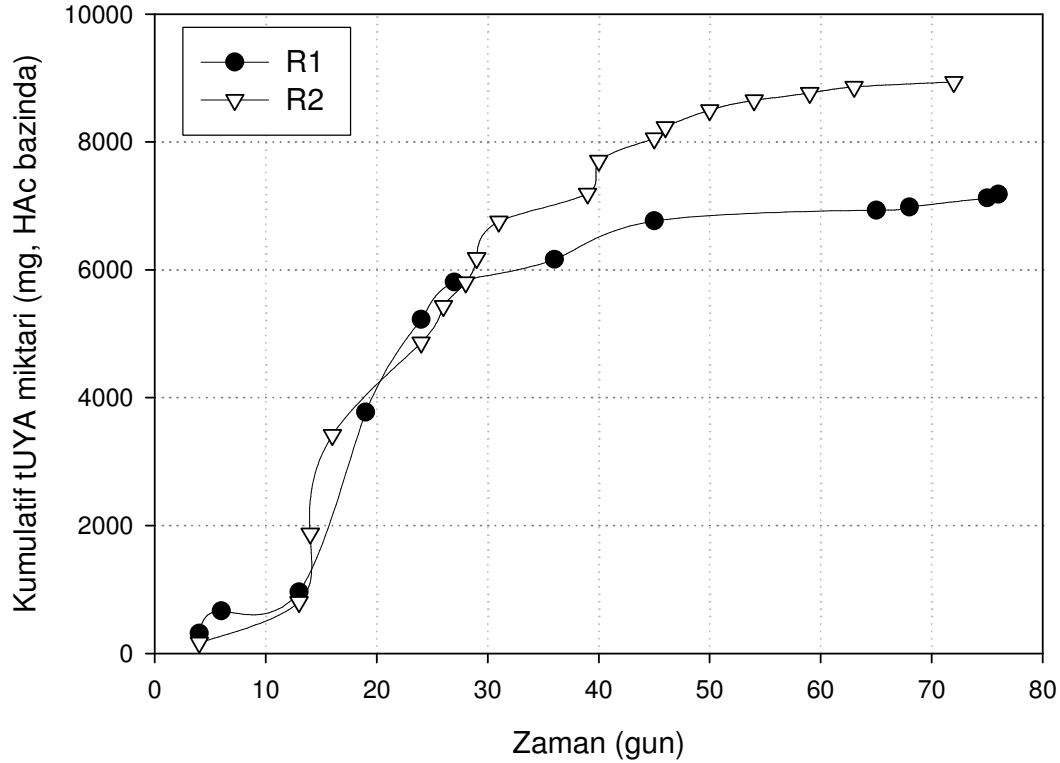
Eklene su / toplanan sızıntı suyu miktarları, KOİ analizleri ve ilgili hesaplar R2’de R1’e oranla daha fazla hidroliz olduğunu (R2’nin hidroliz veriminin daha yüksek olduğunu) ve reaksiyonun başlıca ilk 20 gün içinde yoğun bir şekilde gerçekleştiğini göstermiştir. Günlük tUYA konsantrasyonları R2’deki tUYA derişiminin ilk 20 gün içinde pik yaparak 3250 mg/L’ye kadar ulaştığını göstermiştir (Şekil 30). 20. gün sonunda R2’deki tUYA konsantrasyonu azalmaya başlamış, 40. gün sonunda da 500 mg/L’nin altına düşmüştür. R1’deki tUYA derişimi R2’ye oranla daha yavaş bir eğimle artarak 25. günde 2500 mg/L’da pik yapmış, sonrasında yavaş bir şekilde azalarak 65. gün sonunda 500 mg/L’nin altına düşmüştür. Asit üretimindeki artış ve azalışlar çıkış pH değerlerince de desteklenmektedir (Şekil 21a ve 31). Asit üretiminin hızlı bir şekilde gözlemlendiği süreçte çıkış pH’ı 4’ün altında seyretmiş, üretim yavaşladıkça pH değerleri artmaya başlamıştır. Çıkış pH’ının 4’ün üstüne çıkması çıkış tUYA derişimlerinin 500 mg/L’nin altına düştüğü günler sonrasında gerçekleşmiştir (R1 ve R2 için sırasıyla 65. ve 40. günler).



Şekil 32. Sızıntı sularındaki günlük tUYA miktarının (mg, HAc bazında) zamana karşı değişimi

SYR'lere eklenen su kaynaklı bir seyrelme olabileceği için üretilen tUYA miktarları kütle bazında Şekil 32 ve 33'de gösterilmiştir. Günlük tUYA miktarları, asit üretiminin her iki reaktörde de ilk 5 gün içinde başladığını, 10. gün sonunda üretim hızının artarak 20. gün civarında R1 ve R2'de sırasıyla günlük 2800 ve 1500 mg'a ulaştığını göstermiştir (Şekil 32). 20. günden sonra asit üretimi yavaşlayan bir hızla devam etmiş, 30. ve 45. günler arasında 500 mg'da seyrettikten sonra 50.gün sonunda iyice azalmıştır. Kümülatif tUYA miktarlarına bakıldığında da (Şekil 33) asit üretiminin her iki reaktörde yavaş bir eğimle ilk 5 gün içinde başladığı (yaklaşık 1000 mg), 10 günden sonra hızlanarak 30. günde 6000 mg'a ulaştığı gözlenmiştir. İşletimin 30. gününden sonra tUYA üretimi yavaş bir şekilde devam etmiş ve işletim sonunda R1 ve R2'de sırasıyla 7000 ve 9000 mg'a ulaşmıştır.

Şekil 32 ve 33, asit üretiminin ilk 25-30 gün içinde yoğun bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Hidrolizin de ilk 20 gün içinde yoğunluklu olarak gerçekleştiği düşünülürse, OBEKA fermantasyonu için kurulan SYR'lerin 25-30 gün boyunca işletilmesi yeterli görülmektedir.



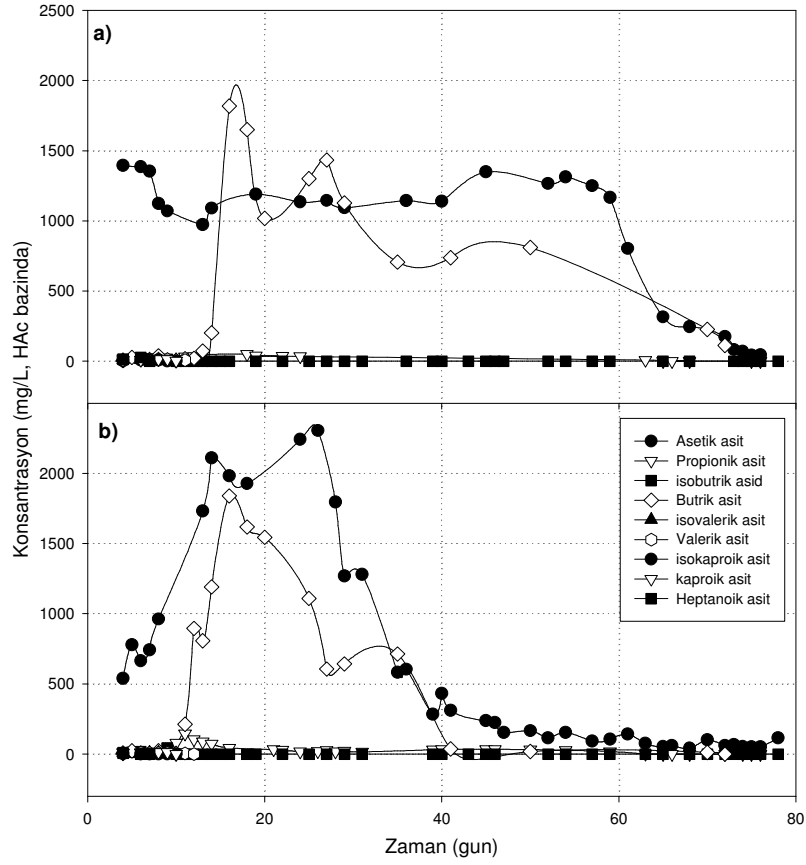
Şekil 33. Sızıntı sularındaki kümülatif tUYA miktarının (mg, HAc bazında) zamana karşı değişimi

Daha önce de belirtildiği gibi her iki reaktördeki OBEKA içeriği ve miktarı aynı olmasına rağmen R2, R1'e kıyasla %10 daha yüksek hidroliz verimi sergilemiştir. Bu nedenle, hidrolizin ardışık prosesi olan dolayısıyla hidrolize bağlı olan asidojenesisin ve R2'de üretilen tUYA miktarının fazla olması beklenmiştir. Fakat, kümülatif tUYA grafiği (Şekil 33) ilk 30 gün tUYA üretiminin benzer şekilde olduğunu, iki reaktör arasındaki farkın ancak 30. günden sonra geliştiğini göstermiştir. İşletimin başından itibaren hidroliz bazında daha yüksek verim gösteren R2'nin asit üretimi bazında ilk 30 gün içinde R1'le aynı miktarda asit üretmesi dikkat çekici bulunmuştur. Bu çerçevede, R2'nin R1'le benzer asidojenesis verimine sahip olduğu düşünülebilir. Fakat asidojenesis prosesi ile ilgili araştırmalarda ya da asidojenesis verimi hesaplanırken sadece organik asit üretimi değil üretilen çeşitli alkoller (etanol, metanol, butanol, propanol vs.), ketonlar (gliserol, aseton vs.), CO₂ ve H₂ de analiz edilmelidir. Bu çalışmada organik asit üretim potansiyeli esas alındığı için böylesi bir analiz yöntemi uygulanmamıştır. Bu nedenle, iki reaktör karşılaştırılırken asidojenesis verimi bazında değil asit üretimi bazında kıyaslanmalıdır. Daha önce de belirtildiği gibi, R2'deki asit üretim performansı ilk 30 gün R1'le benzerlik göstermiştir, fakat 80 günlük işletim süresi dikkate alındığında R2'nin daha yüksek bir performans sergilediği görülmüştür.

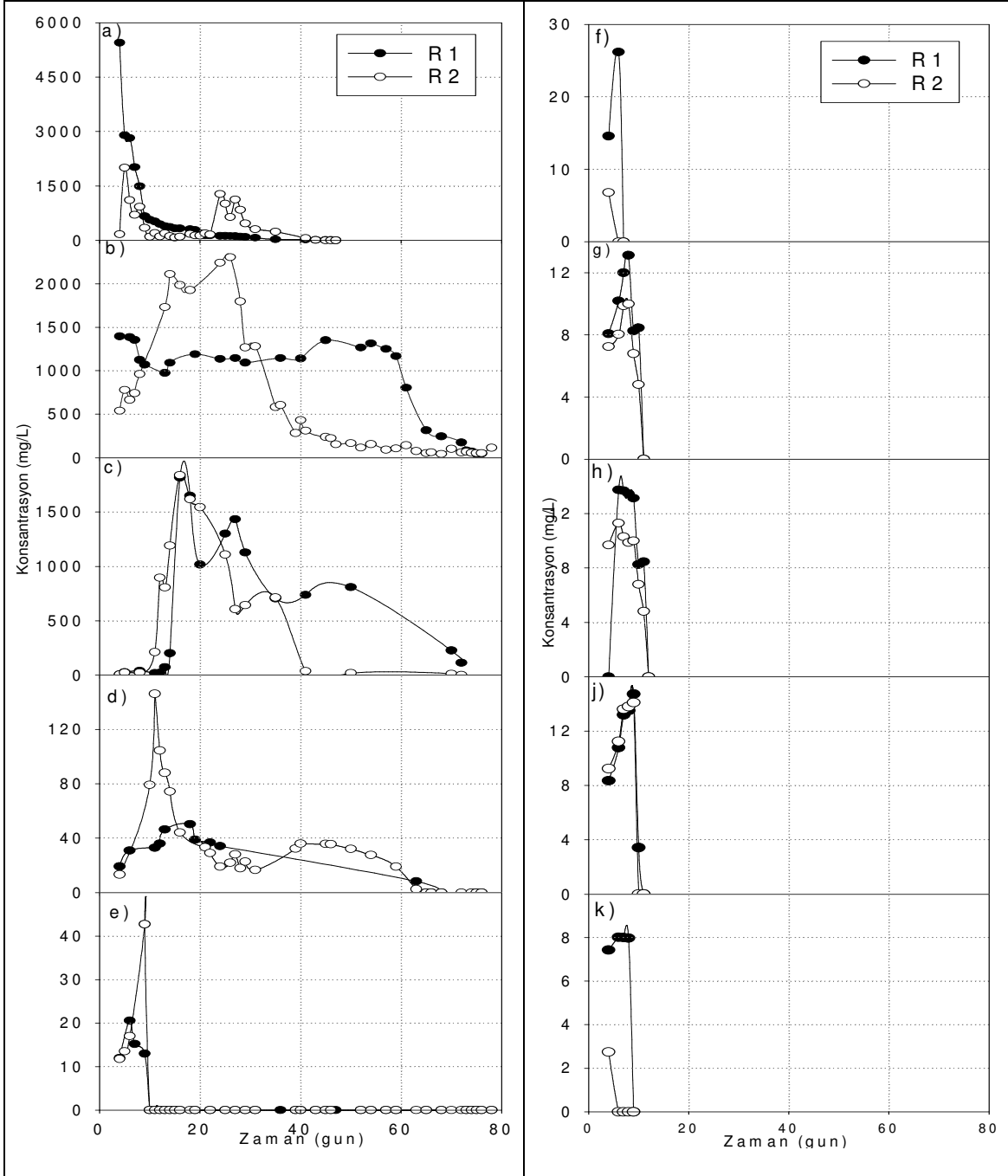
İşletim süresi boyunca üretilen spesifik asitlerin konsantrasyon bazında zamana karşı değişimleri Şekil 34'de gösterilmiştir. Tüm asit ve etanol derişimlerinin ayrıntılı gösterimi Şekil 35'de verilmiştir. Şekil 34'de görüldüğü gibi, her iki reaktördeki başlıca fermantasyon tipi asetik ve bütrik asit fermantasyonudur. R1 ve R2'de sırasıyla 1500 ve 2300 mg/L pik asetik asit konsantrasyonu ve 1800 mg/L pik bütrik asit konsantrasyonu gözlenmiştir. Asetik asit bazında daha yüksek derişime sahip R2 ile R1 arasındaki diğer bir fark, asetik asit üretiminin R2'de ilk 25 gün içinde pik yapıp azalmaya başlaması ve 40. gün sonunda ciddi miktarda düşmesi; R1'de ise sabit bir derişimde üretildikten sonra ancak 60. gün sonunda azalmaya başlamasıdır. Bu fark, daha yüksek hidroliz verimine sahip olan R2'deki fermente edilebilecek organik atıkların 40 gün sonunda iyice azalmış / tükenmiş olması ile ilişkilendirilebilir. Ayrıca, R2'ye R1'e oranla daha düzenli ve ilk 20 gün içinde günlük bazda daha fazla su eklenmiş olması R2'nin seyrelme hızını arttırmış / HBS'sini azaltmış, dolayısıyla hidroliz ve asidifikasyon hızını arttırmış olabilir.

Asetik ve bütrik aside kıyasla fazla olmamasına rağmen kayda değer miktarda üretilen diğer bir asit R1 ve R2'de sırasıyla 45 ve 150 mg/L pik konsantrasyonuna ulaşan propionik asittir. Bu asitlerin yanı sıra her iki reaktörde de eser miktarda (40 mg/L'nin

altında) isobutrik, heptanoik, isovalerik, valerik, kaproik, isokaproik asit üretimi gerçekleşmiş, fakat 10 gün sonunda üretimleri tamamen sona ermiştir (Şekil 35). Asetik, propionik, bütrik ve isobütrik asitlerin karbonhidrat, protein ve lipitlerin fermantasyonu sonucu oluştuğu bilinmektedir. İsovalerik, valerik ve kaproik asit gibi yüksek molekül ağırlıklı UYA'lar ise genellikle proteinlerin fermantasyonu sonucu oluşmaktadır (Gottschalk, 1986; McInerney, 1988; Yu ve Fang, 2002). Yu ve Fang (2001) peynir altı suyunun fermantasyonunu çalışmış ve H₂, asetik, propionik ve bütrik asit üretiminin karbonhidrat fermantasyonu; etanol, propanol, butanol, isobütrik asit ve yüksek molekül ağırlıklı UYA'ların üretiminin ise protein fermantasyonu sonucu olduğunu belirtmiştir. Bu çalışmada 3:2:1 oranında sırasıyla meyve, sebze ve mutfak artığı karıştırılarak oluşturulan OBEKA özellikle karbonhidrat ve ardından protein açısından zengindir. Literatür bilgileri ışığında, ilk 10 gün içinde üretimi sona eren yüksek molekül ağırlıklı UYA'ların protein fermantasyonu; propionik ve başlıca asetik ve bütrik asidin ise protein ve OBEKA içeriğinde yoğun olarak bulunan karbonhidrat fermantasyonu sonucu oluştuğu söylenebilir. Evsel ve yüksek miktarda şeker içeren endüstriyel atık su karışımının asidifikasyonu sırasında başlıca asetik ve bütrik asidin, eser miktarda da isobutrik, isovalerik ve valerik asidin oluşması bu çalışmadaki başlıca fermantasyon tipinin protein ve karbonhidrat fermantasyonu olduğunu doğrulamaktadır (Maharaj ve Elefsiniotis, 2001).



Şekil 34. a) R1 ve b) R2'nin sızıntı sularındaki spesifik UYA derişimlerinin zamana karşı değişimi



Şekil 35. Sızıntı sularındaki spesifik UYA derişimlerinin zamana karşı değişimi; a) etanol, b) Asetik asit, c) Butirik asit, d) Propionik asit, e) Isobutirik asit, f) Heptanoik asit, g) Isovalerik asit, h) Valerik asit, j) Kaproik asit, k) Isokaproik asit

UYA üretiminin yanı sıra her iki reaktörde de ciddi miktarda etanol üretildiği gözlenmiştir. GC analizlerinin ilk defa yapıldığı 4-5. günlerde R1 ve R2'deki etanol konsantrasyonunun sırasıyla 5500 ve 2000 mg/L olduğu tespit edilmiştir (Şekil 35a). Her iki reaktörün etanol derişimi hemen bir düşüşe geçerek 10. gün sonunda ciddi miktarda azalmıştır. R1'de giderek daha da azalan etanol derişimi, R2'de farklı bir şekilde 20 gün sonrasında artarak 25. günde yaklaşık 1500 mg/L'ye varmış sonrasında bir düşüşle 30 gün sonunda iyice azalmıştır. Etanol üretimindeki bu artış ve azalışlar asetik asit üretiminin sırasıyla azalış ve artışları ile ilişkilendirilebilir. Şekil 35 a ve b'de görüldüğü gibi R1'de etanol derişimin pik yaptığı 5. günde asetik asit üretimi etanole oranla oldukça azdır. İşletim süresince asetik asit konsantrasyonu neredeyse 60. güne kadar aynı düzeyde kalırken etanol giderek azalmıştır. Aynı mantıkla, R2'de etanol konsantrasyonun yüksek olduğu 5. günde üretilen asetik asit miktarının oldukça az olduğu, fakat zamanla etanol miktarı azalırken asetik asit derişiminin arttığı gözlenmiştir. R2'de etanolün 25. günde ikinci kez pik yapması asetik asitten ziyade bütrik asit derişiminin azalmasıyla ilişkilendirilebilir.

Etanol ve asetik / bütrik asit derişimleri arasındaki bu ters orantı pH ile açıklanabilir. Asidifikasyon, çıkan ürünler ve derişimleri, asidojenik kültür tipine olduğu kadar ortam koşullarına (pH, sıcaklık, P_{H_2} vs.) da bağlıdır (Zoetemeyer vd., 1982; Horiuchi vd., 2002; Rodriguez vd., 2005). Özellikle pH, asidojenesis fermantasyon patikalarının belirlenmesinde oldukça önemli bir parametredir. Spesifik UYA ve alkol fermantasyonlarının her biri için optimum pH koşulları farklı olabilir. Örneğin, bütrik asit fermantasyonu için $pH > 6$; propionik asit için $pH = 5,5$; etanol fermantasyonu için genellikle $pH < 4,5$ olduğu koşullar optimum olarak belirtilmiştir (Maharaj ve Elefsiniotis, 2001). Asetik asidin normal pH ve düşük P_{H_2} 'da, bütrik asidin ise asetik aside kıyasla daha düşük pH ve yüksek P_{H_2} değerlerinde üretilen başlıca asitler olduğu kaydedilmiştir (Rodriguez vd., 2005). Spesifik asit üretimlerinin, çeşitli ortam koşullarında devam etse de optimum koşullara yaklaştıkça en yüksek düzeye ulaşacağı bilinmektedir (Yu ve Fang, 2002). Bu çalışmada, etanol, asetik asit ve bütrik asidin üretildiği başlıca pH aralıkları sırasıyla 3.0-3.5, 3.5 ve 3.5-4.0 olarak kaydedilmiştir (Şekil 20a ve Şekil 35a, b, c). Bu pH değerlerinin, aslında sadece etanol için optimum koşul olduğu asetik ve bütrik asit için çok da uygun olmadığı anlaşılmaktadır. Fakat, optimum pH koşullarına rağmen etanol işletimin sadece ilk 5 günü içinde üretilmiş ve 10. güne kadar ciddi bir şekilde azalmıştır. 10. gün sonrasında baskın ürün olarak asetik ve bütrik asit üretilmiştir. Bu duruma yine pH ile bağlantılı farklı bir açıklama getirilebilir.

Spesifik UYA üretimi, asitlerin taşınımı ve serbest difüzyonu sırasında ihtiyaç duyulan enerjiye bağlıdır. Örneğin, yüksek pH'larda başlıca ürün asettir, pH düştükçe asetat azalırken asetik asit üretimi artar ve sonuçta asetik asidin hücre zarından dışarı taşınması için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyulur (Rodriguez vd., 2005). Ortamda, düşük molekül ağırlıklı UYA miktarı çok arttığında, hücre içi ve dışı pH gradyanı bozulur ve bu durum hücrenin inhibisyonu ile sonuçlanır. Mikroorganizmalar inhibisyondan kurtulmak için fermantasyon patikalarını UYA üretiminden alkol üretimine çevirirler, bir başka deyişle bu değişim detoksifikasyon mekanizması şeklinde işler (Gottschalk, 1986; Yu ve Fang, 2002).

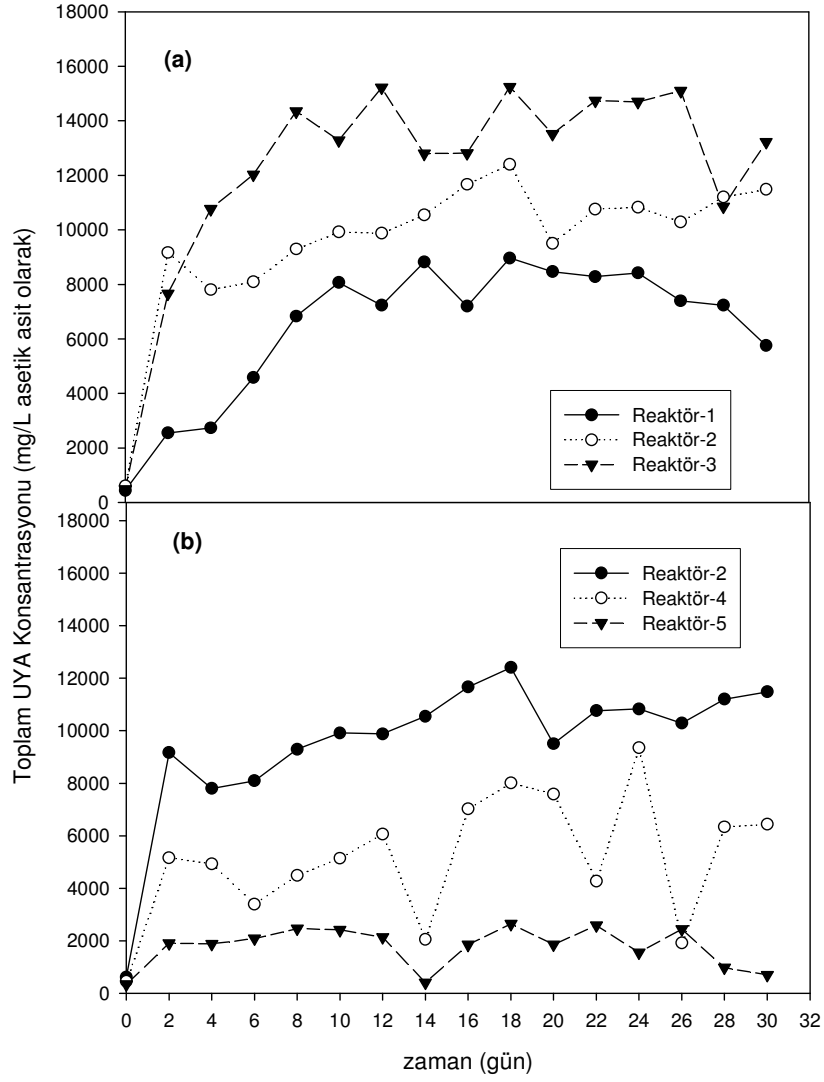
Daha önce de belirtildiği gibi, SYR'ler kurulduktan sonra ilk iki gün musluk suyu eklenmiş fakat sızıntı suyu toplanmamıştır. Bu süreçte, hızlı bir proses olan hidrolizin ve hemen ardından asidifikasyonun gerçekleşmesi ile UYA üretimi artmış olabilir. Nitekim her iki reaktörde de 5. gündeki çıkış pH'ının 3'lere düştüğü kaydedilmiştir (Şekil 20a). Yüksek UYA derişimleri mikroorganizmaların detoksifikasyon mekanizmasını devreye sokması ve fermantasyon mekanizmalarını etanole çevirmeleri ile sonuçlanmış olabilir. Diğer bir açıklama ise asit üreten bakterilerin inhibe olması ve etanol üreten bakterilerin baskın hale geçmesi şeklinde olabilir. Etanole doğru yapılan bu metabolik değişim ilk analiz sonuçlarının alındığı 4-5. günlerde gözlenen yüksek etanol konsantrasyonu (2000-5500 mg/L) ile de açıklanmaktadır. İşletimin ikinci gününden sonra sızıntı suyunun toplanması / su eklenmesi ile birlikte SYR'lerde ilk günlerde oluşan UYA ve ardından etanolün yıkanması ile mikroorganizmalar eski fermantasyon patikalarına dönmüş olabilir. Veya asit üreten bakteriler yine aktif hale geçmiş olabilir. Bu açıklamalar, aynı zamanda R1'de 1500 mg/L'de seyreden asetik asit üretimi boyunca etanolün üretilmemesine de açıklık getirmektedir.

R1 ve R2 OBEKA miktarı / içeriği bazında aynı olmasına rağmen hidroliz verimi, kümülatif tUYA miktarı, asetik asit ve etanol derişimi ve spesifik UYA'ların üretim eğilimi/süresi bazında farklı tepkiler göstermişlerdir. R2, R1'e oranla daha yüksek hidroliz performansı göstermiş, spesifik asit üretimini daha kısa sürede tamamlamıştır. İki reaktör arasındaki işletim koşulu bazında en önemli fark, R2'nin R1'e oranla ilk 20 gün içinde ortalama 400 mL, R1'in ise 300 mL su ile seyrelmesinin / devrinin yapılmasıdır. Daha fazla miktarda su ekimi, seyrelme hızını ve hidroliz prosesini

hızlandırabileceği gibi SYR'nin iletkenliğini ve dolayısıyla performansını artırabilir. SYR'lerin hidroliz bazında optimum koşullarda çalışabilmesinde reaktörün sızdırma özelliğinin ve seyrelme hızının (dilution rate) önemli bir yer tuttuğu anlaşılmıştır. Bunun yanında, seyrelme hızının artması veya HBS'nin düşmesi asidifikasyon ürünlerinin miktarını etkileyen bir faktör olabilir. R1 ve R2 aynı OBEKA'yı içermesine rağmen, R1'de üretilen etanol R2'ye oranla çok daha fazladır. Asetik asit bazında da R2 R1'e oranla daha yüksek derişim göstermiştir.

Gerçekleştirilen asidifikasyon deneyleri sonucunda üretilen toplam uçucu yağ asit (tUYA) konsantrasyonlarını gösteren Şekil 36 (a)' ya bakıldığında, OYH artışının asit üretimini etkilediği açıkça görülmüştür. Reaktörlere verilen organik madde miktarındaki artış, organiklerin asidifikasyonu sonucu oluşturulan UYA konsantrasyonunda artışa neden olmuştur. Ortalama asit üretimi R1, R2 ve R3' de sırasıyla 8419, 12405 ve 15244 mg /L (asetik asit olarak) olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak, literatürde de belirtildiği gibi (Dinopoulou vd., 1988 ve Demirel ve Yenigün., 2004) organik madde artışı, asit üretiminde artışa neden olmuştur. Şekil 36 (b)' de ise aynı OYH, farklı pH değerlerine sahip olan reaktörlerdeki tUYA üretimleri gösterilmiştir. Ortalama asit üretimi R2, R4 ve R5' de sırasıyla 12405, 5168 ve 1794 mg/L (asetik asit olarak) olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar, reaktördeki pH değerinin kontrol altında alınmasının gerekliliğini bir kez daha kanıtlamıştır çünkü en az üretilen asit miktarı R5' de saptanmıştır. Değerlerin çok düşük seviyelerde seyretmesi, asidifikasyon performansını azaltmıştır. Bunun yanında, pH değerinin 6.5' da tutulması da performansı olumsuz yönde etkilemiştir. R4' de üretilen asit miktarı R2' de üretilen miktardan çok daha düşük olmuştur (Şekil 35b).

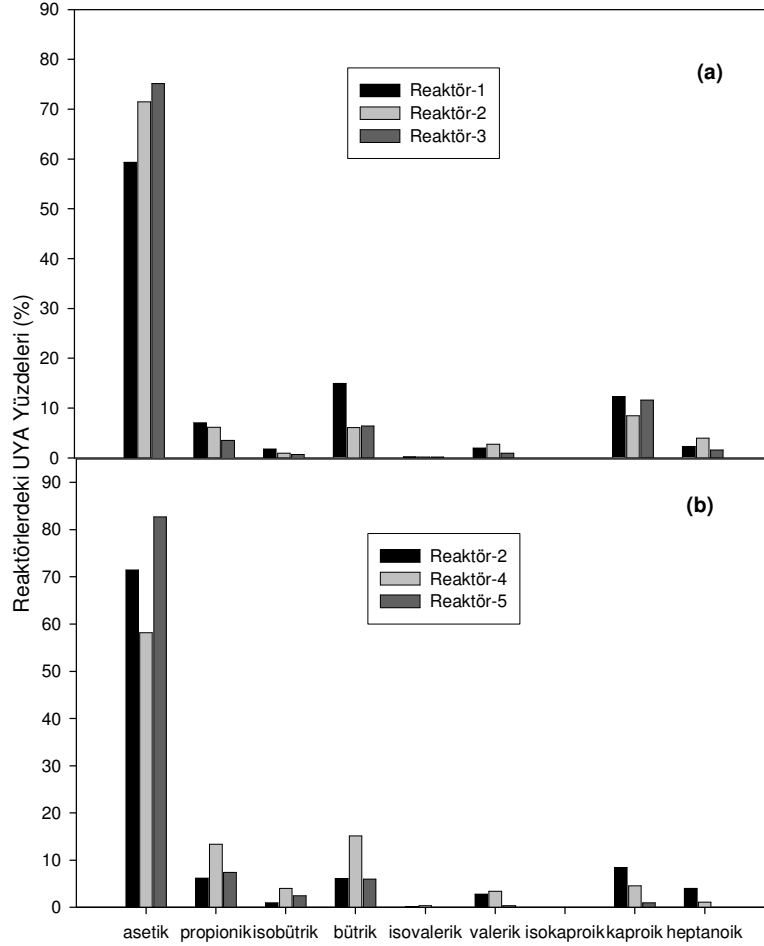
Tüm reaktörlerde toplam asit üretimi sekizinci güne kadar artmış, daha sonra ufak değişimlerle sabit kalmıştır. Sistemin kısa sürede dengeye gelmesi HBS' nin kısa oluşundandır. UYA'daki artış, reaktörlerde gözlemlenen çKOİ artışı ile uyumludur. Başka bir değişle, reaktörlerdeki UYA üretiminden kaynaklanan artış, sisteme çKOİ yükselmesi olarak yansımıştır.



Şekil 36. Reaktörlerin tUYA değerlerinin zamanla değişimi: (a) Aynı pH değeri, (b) Aynı OYH değeri

Çalışmada UYA kompozisyonları da belirlenmiş ve sonuçlar Şekil 37' de gösterilmiştir. R1'de saptanan başlıca asitler %59, %7, %15 ve %12 lik yüzdeleri ile sırasıyla asetik, propionik, bütrik ve kaproik asitlerdir. Bunun yanında, R2 de sırasıyla %71, %8, %6 ve %4 lük yüzde oranlarıyla asetik, kaproik, bütrik ve heptanoik asit saptanmıştır. R3' de görülen başlıca asitlerse asetik, kaproik, bütrik ve propionik asit olmuştur ve yüzdeleri sırasıyla 75%, 12%, 6% ve %4 olarak hesaplanmıştır (Şekil 36a). Öte yandan, R2, R4 ve R5' de hesaplanan asetik asit yüzdeleri ise %71, %58 ve %81 olmuştur (Şekil 37b). Ancak, minimum asetik asit üretimi R4' de gözlemlenirken, maksimum bütrik asit üretimi de bu reaktörde saptanmıştır. Literatürde de belirtildiği gibi, düşük pH

değerleri asetik asit üretimini tetiklerken, yüksek değerlerin bütrik asit üretimini artırdığı ortaya konmuştur (Wu vd., 2004). Bu sebeple, R5'deki asetik asitin artış nedeni düşük pH değeridir.



Şekil 37. Reaktörlerdeki UYA kompozisyonları

Yukarıda da belirtildiği gibi reaktörlerde en fazla miktarda görülen UYA asetik asittir. Literatüre de bakıldığında evsel katı atık asidifikasyonunu içeren çalışmalarda en fazla miktarda ölçülen asit, asetik asit olarak bulunmuştur ve bunun nedeni asetik asitin basit bağ yapısına sahip oluşudur (Guerrero vd., 1999; Liu vd., 2006). Vurgulanması gereken başka bir nokta da organik yük artışı ile üretilen asetik asit konsantrasyonunun artışıdır. Başka bir deyişle, asidifikasyondaki performans artışını sağlamanın bir yolu organik yükü artırmaktır ve yüksek artışlar basit bağ yapısına

sahip olan asetik asit konsantrasyonunun artışı olarak ortaya çıkmaktadır (Viturtia vd. 1995).

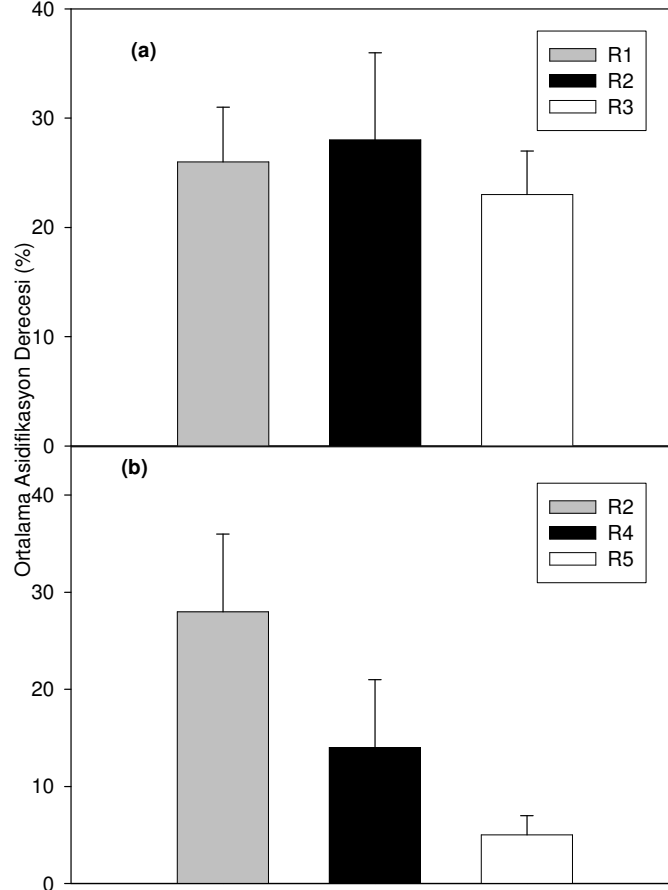
Katı atıklarda anaerobik asidifikasyon işlemi sırasında UYA' ların yanısıra etanol, metanol gibi son ürünler de görülmektedir ve bu çalışmada da etanol üretimi saptanmıştır. Glikoz fermantasyonu anaerobik reaktörlerde organik asitlerin yanısıra etanol ve laktat gibi pek çok ürünün de oluşumunu sağlamaktadır. Ancak, laktat mikroorganizmalarca hızla tüketildiğinden, reaktörlerde ölçülebilen etanol olmaktadır (Batstone vd., 2002). Bu çalışmada, katı atığın içinde bulunan glikoz büyük olasılıkla etanol üretimini sağlamıştır. Reaktörlerde ölçülen maksimum etanol konsantrasyonları sırasıyla R1, R2 ve R3 için 766, 1120 ve 1686 mg/L olarak tespit edilmiştir. Organik yük arttıkça artan organik madde, dolayısı ile glikoz içeriği, etanol konsantrasyonlardaki artışın nedenidir. R4 ve R5' de ölçülen etanol konsantrasyonları ise sırası ile 1179 mg/L ve 1363 mg/L olmuştur.

2.2.4.4. Asidifikasyon Derecesi

Reaktörlerdeki UYA üretimleri incelenirken, sübstratların asidifikasyon dereceleri ve asidifikasyon ürünü oluşturma hızları da dikkate alınmıştır. Anaerobik asidifikasyon reaktöründe oluşan UYA miktarının reaktöre eklenen giriş sübstrat miktarına oranı asidifikasyon derecesi olarak ifade edilebilir (Dinopoulou vd., 1988). Bu bilgi ışığında aşağıdaki formül kullanılarak reaktörlerde üretilen UYA'ların teorik karşılıkları olan KOİ değerleri (S_p) hesaplanmış ve giriş sübstrat konsantrasyonunun KOİ eşdeğerine (S_i) bölünmüştür (Demirel ve Yenigun, 2004).

Reaktörlerde hesaplanan ortalama asidifikasyon yüzdeleri R1, R2, R3 için sırasıyla $\%26 \pm 5$, $\%28 \pm 8$ ve $\%23 \pm 4$ olurken, R4 ve R5 için $\%14 \pm 7$ ile $\%5 \pm 2$ olarak saptanmıştır. Literatürde katı atık ile yapılan çalışmalarda yüzdeler $\%29,7-61.0$ arasında değişim gösterirken (Raynal vd., 1998; Fang ve Yu, 2001), bu çalışmada daha düşük oranlar elde edilmiştir. Bunun nedeni, çalışmada uygulanan organik yüklerin literatürdeki yüklere oranla fazla oluşudur. Şekil 38(a)' da görüldüğü gibi en yüksek asidifikasyon derecesi OYH'sı 15 g UK/L.gün olan R2' de saptanmıştır. Organik yükün 10 g UK/L.gün'den 15 g UK/L.gün' e artışı asidifikasyon veriminde yükselmeyi sağlarken, yükün 15 g UK/L.gün' den 20 g UK/L.gün' e çıkarılması asidifikasyon yüzdesinde azalmaya neden olmuştur. Bu azalmanın nedeni verilen ekstra yükün asidojenik bakteriler üzerinde oluşturduğu baskıdır (Oktem vd., 2006). Elde edilen tüm

dataların varyans analizi, istatistiksel yöntem olan *t testi* ile kontrol edilmiş ve %80-95 arası çıkan oranlarla değerlerin doğruluğu kanıtlanmıştır.

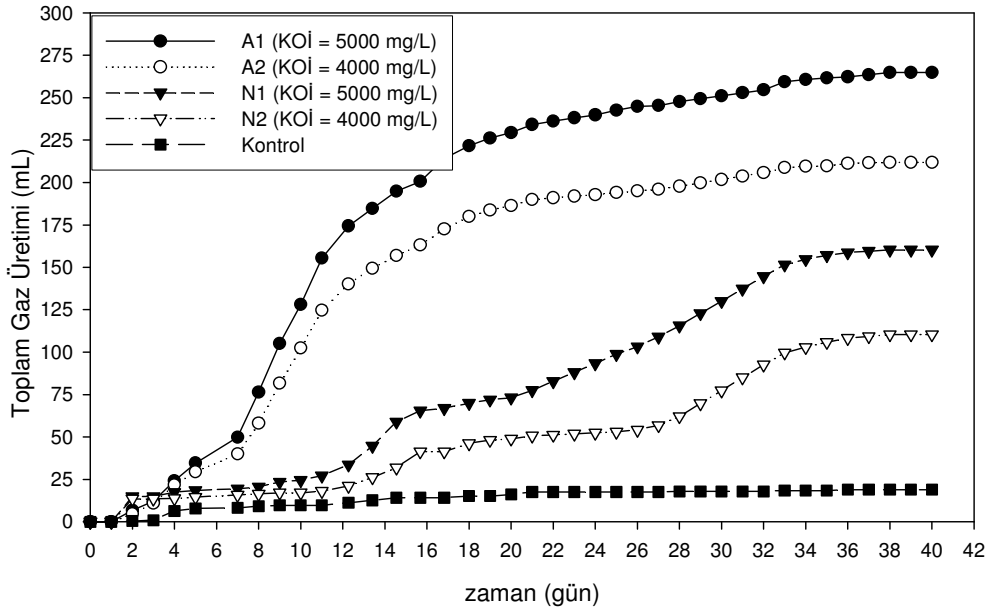


Şekil 38. Reaktörlerdeki asidifikasyon yüzdeleri

Öte yandan, pH değerinin asidifikasyon üzerine etkisine bakıldığında 5.5' den çok düşük ve yüksek değerlerin performansı düşürdüğü görülmüştür (Şekil 38b). Literatürde farklı değerler optimum olarak saptanırken, uygulanabilir aralık 4.5 ile 6.5 olarak saptanmıştır. Ancak, Yu vd. (2002)' nin yaptığı çalışma, asidojenik fazı etkili bir biçimde ayırmak için gerekli pH değerinin 5.5 olduğunu kanıtlamıştır. Sonuç olarak, farklı sistemlerde asidifikasyon fazı oluşturmak için pH değerleri değişirken, maksimum koşullar 5.5 değerinde sağlanmıştır ve bu çalışmada da değer 5.5 olarak saptanmıştır ve sonuç literatürle paralellik göstermektedir.

2.2.4.5. Biyokimyasal Metan Potansiyeli (BMP) Deneyleri

Şekil 39’da belirtildiği gibi bu setteki BMP deneylerinde iki çeşit reaktör kurulmuştur. Bu reaktörlerde 4000 ve 5000 mg/L olmak üzere iki farklı KOİ değeri uygulanmıştır. Yüksek KOİ miktarları sistemde inhibisyona sebep olabileceğinden, substrat/mikroorganizma oranı gözönünde bulundurulmuş ve 0,2-1,35 aralığında kalabilmek için bu iki konsantrasyon değerleri seçilmiştir (Prashanth vd., 2006).



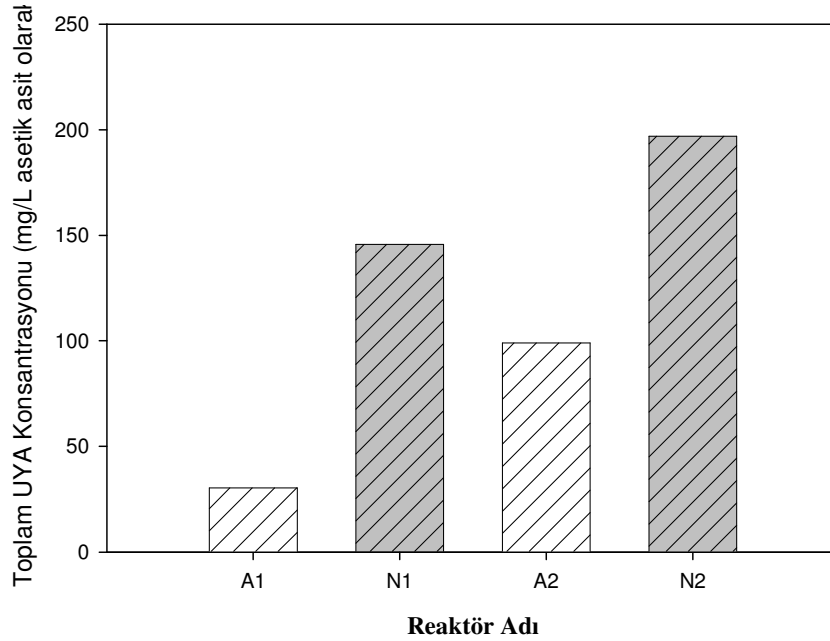
Şekil 39. BMP testinde üretilen toplam gaz miktarları

Toplam gaz üretimi reaktör performanslarını karşılaştırmak için kullanılan göstergedir ve Şekil 39’ de de görüldüğü gibi asidifiye edilmiş atıkla beslenen kesikli reaktörlerdeki (A1 ve A2) gaz üretimi, ham atıkla beslenen reaktörlerde (N1 ve N2) ölçülenden daha fazladır. A1 ve N1’ de gaz üretimleri sırasıyla 265 mL ve 160 mL’ ye varırken, değerler A2 ile N2’ de 212 mL ve 110 mL’ ye ulaşmıştır. Asidifiye edilmiş atıklarla beslenen reaktörlerdeki gaz üretiminin artışı literatürde yapılan çalışmalarla uyumludur (Demirer ve Chen, 2004). Bununla birlikte, KOİ konsantrasyondaki artış, gaz miktarındaki artışı da sağlamıştır. Örneğin, aynı çeşit fakat 5000 mg/L KOİ uygulanan A1’ de üretilen gaz miktarı, 4000 mg/L KOİ ile beslenen A2’ den fazladır. Açıkça, KOİ değerindeki artış sisteme gaz miktarındaki artış olarak yansımıştır (Uzal vd., 2003; Demirer vd., 2000). Buna ek olarak, A1 ve A2’ de gaz üretimindeki artış 7. günde başlarken, N1 ve N2’ de 16. günde artışlar gözlemlenmiştir. Bunun nedeni

asidifiye edilmiş atığın içeriğinde bulunan organik asitlerin reaktörlerde hemen biyogaza dönüştürülmesidir. Buna rağmen, ham atıkla beslenen N1 ve N2' de büyük olasılıkla önce organiklerin aside çevrilmesi, sonra oluşan bu asitlerin biyogaza dönüştürülmesi gerçekleşmiştir.

Reaktörlerdeki tKOİ giderimleri A1 ve N1' de sırası ile %39 ve %29 olarak hesaplanırken, A2 ve N2' de %27 ve %36 olarak saptanmıştır. Bunun yanında, UK giderim yüzdeleri A1, N1, A2 ve N2 için sırasıyla, %67, %20, %79 ve %56 olarak hesaplanmıştır. Yüzdelerden de açıkça anlaşılacağı gibi asidifiye edilmiş atıkla beslenen reaktörlerdeki tKOİ ve UK giderimleri diğer reaktörlere göre fazladır. Tüm bu sonuçlar ön asidifikasyonun sistem performansını artırdığını bir kez daha göstermiştir.

Şekil 40 incelendiğinde reaktörlerdeki toplam UYA konsantrasyonları A1, N1, A2 ve N2 için sırasıyla 30, 146, 99 ve 197 mg/L olarak ölçülmüştür. Sonuçlar, asidifiye edilmiş atıklarla beslenen reaktörlerdeki asit miktarının daha az olduğunu göstermiştir ve bunun nedeni işletim süresi boyunca asidifiye edilmiş atığın içinde bulunan ve zaten kullanıma hazır olan UYA'ların biyogaza dönüştürülmesidir. Oysaki diğer reaktörlerde önce UYA üretimi, sonra kullanımı gerçekleştiği ve muhtemelen metanojenlerin etkinliği azaldığı için asitlerin tamamı kullanılamamıştır.



Şekil 40. Reaktörlerdeki tUYA Konsantrasyonları

2.3. Büyükbaş Hayvan Gübresi ile Yapılan Çalışmalar

Uygun atık yönetimi metotları kullanılmaksızın gerçekleştirilen hayvan besiciliğinin önemli çevre ve insan sağlığı sorunlarına yol açtığı bilinmektedir. Alıcı yüzey ve yeraltı sucul ortamlarda oksijen tüketimi, besiyer madde birikimi, patojen kaynaklı kontaminasyon, vb. hayvancılık sektörü atıklarının kontrolsüzce çevreye verilmesi ortaya çıkan önemli sorunlar arasındadır. 2000 yılı DİE verilerine göre ülkemizde sadece tavuk ve büyükbaş hayvan çiftliklerinden yaklaşık 20 milyon (ton kuru madde bazında) gübrenin açığa çıkmış olması sorunun ülkemizdeki boyutlarını gözler önüne sermektedir.

Hayvansal atıkların anaerobik olarak bozundurulması bu atıkların yönetiminde pek çok ülkede yoğun olarak kullanılan etkin bir yöntemdir. Anaerobik bozunma (AB) sürecinde yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak biyogaz ve değerli bir yan ürün olarak da gübre eldesi bu işlemi daha da çekici kılmaktadır. Bunların yanı sıra proje önerimizde belirttiğimiz ve önceki çalışmalarımızda da vurguladığımız gibi, anaerobik bozunmanın bir aşaması olan asidifikasyon yöntemiyle diğer agro-endüstriyel atıklardan olduğu gibi hayvan gübresinden de UYA eldesi mümkündür.

Hayvansal atıkların çok yüksek ve kolayca biyolojik olarak parçalanamayan katı madde içeriği, bu atıkların anaerobik bozundurulmasında yüksek HBS değerlerine dolayısıyla yüksek hacimlere gereksinim duyan reaktör konfigürasyonlarının kullanılmasını gerektirmektedir (Demirer ve Chen, 2004b). Yüksek hacim ya da yüksek yatırım gereksinimi ABnin yukarıda özetlenen avantajlarını gölgelemekte ve yaygınlaşmasını engellemektedir. Uzun bir süredir kullanımda olan bir teknoloji olmasına rağmen hayvansal atıkların ABSi üzerine günümüzde tüm dünyada yoğun olarak sürdürülmekte olan araştırmalar, bu işlemin daha yüksek hızlarda ve daha düşük maliyetler ile gerçekleştirilebilmesini sağlamaya yöneliktir. İki aşamalı anaerobik bozunma sistemlerinin bu ihtiyacı gidermek amaçlı kullanılabileceği düşünülmektedir. Fakat, hayvansal gübrenin sıvılaştırılmasının yanı sıra verimli bir anaerobik bozunma için oldukça önemli olmasına rağmen, iki aşamalı konfigürasyon uygulamaları oldukça sınırlıdır. Burke (2001) aşamalı anaerobik bozunmanın hayvansal atığa uygulanmadığını belirtmiştir.

Projemizin bu aşamasında, AB sistemlerinde asidifikasyonun gerçekleştiği ilk aşama tek başına ele alınarak maksimum UYA üretimi için gerekli koşulların optimizasyonu

araştırılmıştır. Bu sayede ülkemiz koşulları ve gübre üretim potansiyeli göz önüne alındığında, çok önemli bir agro-endüstriyel kirletici konumundaki hayvan gübresinden değerli ürünler olan UYA'ların üretiminin araştırılması hedeflenmiştir.

2.3.1. Materyal ve Metotlar

Çalışmada kullanılan büyükbaş hayvan gübresi, gölbaşı yakınlarındaki özel bir çiftlikten temin edilmiş ve kullanımdan önce biyolojik aktivitenin engellenmesi için buzdolabında muhafaza edilmiştir. Deneylere başlamadan önce gübrenin karakterizasyonu yapılmış ve Tablo 18'de belirtilmiştir.

Tablo 18. Deneylerde kullanılan büyükbaş hayvan gübresinin karakterizasyon sonuçları

Parametre	Değerler
Toplam Katı Madde (TKM) (%)	21±1.5
Uçucu Katı Madde (UKM) (%TKM)	65±3.9
Yoğunluk (g/L)	1028±20
UKM/KOİ (g/g)	1.04

Gübre, UKM konsantrasyonları 5, 10 ve 15 g/L olacak şekilde su ile seyreltilmiş ve deney setlerinde bu şekilde kullanılmıştır.

2.3.2. Deneysel Prosedür

Gübrenin anaerobik asidifikasyonu üzerinde HBS, OYH ve pH'ın etkisi iki ayrı bölümde incelenmiştir.

Deneylerin ilk bölümünde, maksimum gübre asidifikasyonu, UKM giderimi ve bunlara bağlı olarak maksimum UYA üretimini sağlayan HBS ve OYH değerlerinin bulunması hedeflenmiştir. Bu amaçla, 100 mL etkin sıvı hacmine sahip 250 mL'lik serum şişelerinden oluşan 9 adet reaktör farklı HBS ve OYH koşullarında günlük besleme çıkarma yapılarak işletilmiştir. Reaktörlerin işletimine başlamadan önce, anaerobik ortamın sağlanabilmesi için reaktörlerin tepegazı, N₂/CO₂(75%/25%) gaz karışımı ile uçurulmuştur. 57 günlük işletim süresince 35±1°C'deki sabit sıcaklık odasında 165

rpm’de sürekli çalkalanan reaktörlerin HBS ve OYH kombinasyonları Tablo 19’de görülmektedir. Reaktörlerde çamur geri döngüsü uygulanmadığı için HBS ve KBS değerleri birbirine eşit olarak çalışılmıştır.

Tablo 19. Reaktörlerin işletme parametreleri

Reaktör	KBS (gün)	OYH (g UKM/L gün)	Günlük besleme/çıkarma miktarı (ml)
1	4	5	25
2	4	10	25
3	4	15	25
4	2	5	50
5	2	10	50
6	2	15	50
7	1.25	5	80
8	1.25	10	80
9	1.25	15	80

Deneylerin ikinci bölümünde ise, pH kontrolünün asidifikasyon üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla 800 mL’lik etkin sıvı hacmine sahip iki reaktör birbirine paralel olarak günlük besleme yapılarak çalıştırılmış, her iki reaktör için de HBS ve OYH değerleri sırasıyla 2 gün ve 15 g UKM/L.gün olacak şekilde ayarlanmıştır. Reaktörlerden bir tanesinde pH-stat ünitesi yardımıyla pH değeri 5.0–5.5 seviyelerinde tutulurken, diğer reaktöre herhangi bir pH kontrolü uygulanmamıştır.

2.3.3. Bulgular ve Tartışma

2.3.3.1. HBS ve OYH’nin UYA Üretimine Etkisi

Günlük belsleme-çıkarma yolu ile 57 gün boyunca çalıştırılan reaktörlerde, maksimum UYA üretimi ve UKM giderimine yol açan optimum HBS ve OYH kombinasyonları araştırılmıştır. Reaktörlerde üç farklı OYH (5, 10 ve 15 g UKM/L.gün) çalışılmış ve her OYH değerine karşılık üç ayrı HBS (1.25, 2 ve 4 gün) uygulanmıştır. Deney sonuçları,

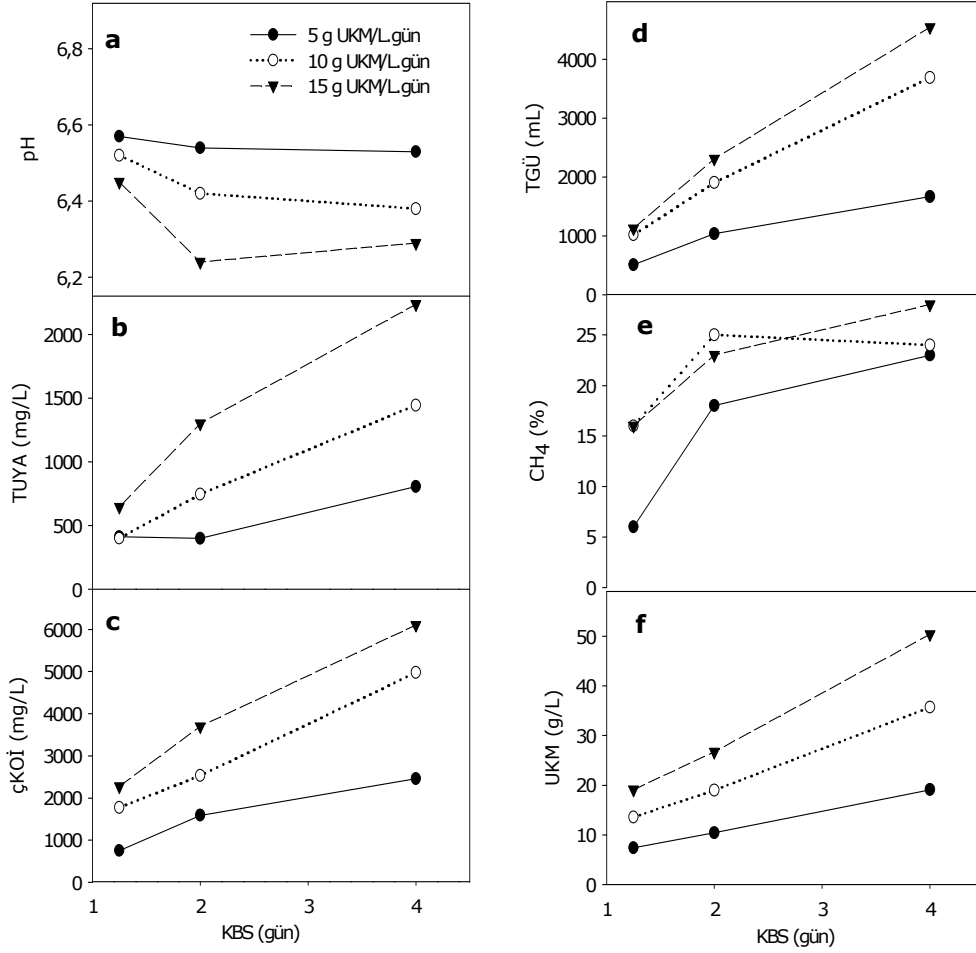
farklı reaktörlerdeki pH, UYA, UKM, Kümülatif Gaz Üretimi, Metan Oranı ve çKOİ değişimleri bazında takip edilerek Şekil 41’de belirtilmiştir. Şekil 41’ye yansıtılan bu değerler reaktörlerin denge koşullarındaki durumları olup, reaktörlerin başlangıç durumundan itibaren ilk 3xHBS (R1-R3 için 12 gün, R4-R6 için 6 gün ve R7-R9 için 4 gün) süresi boyunca gözlenen değişimleri kapsamamaktadır. Reaktörlerin denge koşullarına ulaşması için gereken teorik süre 3xHBS olduğu için bu süre kullanılmıştır.

HBS ve pH arasındaki ilişki düşünüldüğünde, uygulanan tüm OYH değerleri için HBS ile pH’ın ters orantılı olduğu görülmektedir (Şekil 41.a). Benzer şekilde OYH değerlerindeki artış, tüm HBS çalışmaları için pH değerlerinde belirgin bir düşmeye neden olmuştur. Bu nedenle, pH değerindeki en büyük düşüş OYH değerinin 15 g UKM/L.gün olduğu reaktörde gözlenirken, 5 g UKM/L.gün OYH uygulanan reaktörde pH değerindeki düşüş daha az olmuştur. Bunun yanı sıra HBS’deki değişiklik de reaktörlerdeki pH durumlarını ciddi şekilde etkilemiştir. HBS değerleri göz önüne alındığında 1,25 gün HBS değerinde çalıştırılan reaktör ile 2 gün HBS’de çalıştırılan reaktörlerin pH durumları arasındaki fark, 2 gün ve 4 gün değerleriyle çalıştırılan reaktörler arasındaki farktan daha fazladır (Şekil 41.a). Düşük HBS ve yüksek OYH değerlerinde işletilen anaerobik asidifikasyon reaktörlerinde UYA üretiminin ve buna bağlı olarak belirgin pH düşmelerinin gözlemlendiği bilinmektedir. Ancak Şekil 41.a’da görülebileceği gibi, reaktörlerin pH değerleri 6.2–6.6 aralığında seyretmiştir ve bu değer literatürdeki katı içeriği yüksek atıklarla gerçekleştirilen diğer çalışmalarda değerlere göre daha yüksektir. Bu çalışmalara bir örnek olarak organik bazlı evsel katı atığın anaerobik asidifikasyonu verilebilir (Han vd., 2002). Diğer çalışmalara kıyasla reaktörlerde gözlenen yüksek pH değerleri, büyükbaş hayvan gübresindeki azot içerikli organik yapıların bozunarak, sistemde alkalinite oluşturmasından kaynaklanabilir (Ghosh, 1987; Speece, 1996; Whang vd, 2003). Hayvan gübresi ile çalışılan diğer bazı çalışmalarda da buna benzer bir kendi kendine tamponlama (self-buffering) etkisi görülmüştür (Demirer ve Chen, 2004a/2005).

Beklendiği gibi, yüksek OYH değerlerinde çalışılan reaktörlerde diğerlerine kıyasla daha fazla UYA üretimi gözlenmiştir (Şekil 41.b). Öte yandan, HBS değerlerinin 1.25 ve 2 gün olduğu reaktörlerde gözlenen UYA üretimlerindeki fark, 2 ve 4 gün HBS’ye sahip reaktörlerdeki UYA üretimleri arasındaki farktan daha yüksek olmuştur. Bu durum özellikle yüksek OYH değerlerinde (10 ve 15g UKM/L.gün) daha net görülmektedir ve aynı reaktörlerin pH değerleri göz önüne alındığında da benzer bir durum karşımıza

çıkılmaktadır. Yüksek HBS ve OYH ile işletilen reaktörlerde gözlenen yüksek çKOİ değerleri de UYA üretimiyle paralellik göstermektedir (Şekil 41.c).

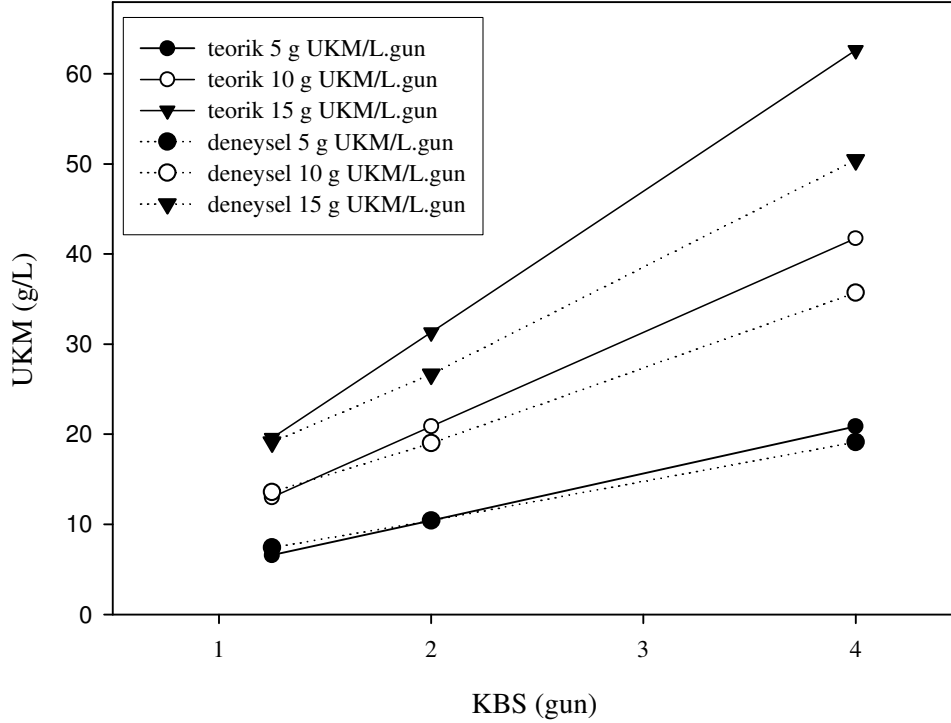
HBS ve OYH değişimlerinin reaktörlerdeki UYA üretimine olan etkisi üretilen kümülatif gaz değerleri ile de paralellik göstermektedir. HBS ve OYH değerlerinin yüksek olduğu reaktörlerde daha çok miktarda gaz üretilmiştir (Şekil 41.d.). Organik maddelerin anaerobik asidifikasyonu esnasında UYA ve alkol üretiminin yanı sıra H_2 ve CO_2 gazlarının da üretildiği bilinmektedir. Fakat GC analizleri sonucu, farklı HBS ve OYH değerlerinde üretilen gazların içeriğinde beklenmedik derecede yüksek (5–27%) metan gazı (CH_4) tespit edilmiştir. HBS ve OYH değerlerinin artışı ile üretilen gazın CH_4 yüzdesi de artış göstermiştir (Şekil 41.e.). Reaktörlerde gözlenen pH değerlerinin de aslında organik içeriği yüksek maddelerin asidifikasyonu için uygun değerler olduğu söylenebilir. Anaerobik bakteriler arasında en hassas olanlar olarak bilinen metanojenlerin üreme hızları asidifikasyon bakterilerinden çok düşük olduğu için uygulanan düşük HBS değerlerinde (1.25–4 gün) metanojenlerin dolayısıyla metan üretiminin gözlenmesi beklenmemektedir. Ancak, reaktörlerde katı içeriğin yüksek olmasından dolayı, günlük besleme/çıkarma işlemi sırasında mikroorganizmaların sistemden homojen olarak uzaklaştırılmadığı ve böylelikle KBS'nin istenilenden daha yüksek değerlerde seyretmiş olabileceği düşünülmektedir. Böylelikle metanojenler sistemde yaşamlarını sürdürmüş olup, metan gazı çıkışına sebep olmuş olabilirler. GC analizleri yardımıyla önemli ölçüde (35-90%) gözlenen bir diğer gaz da N_2 'dir. Beklendiği gibi deneylerin başlangıcında yükseltgenme-indirgenme potansiyelinin yüksek oluşu denitrifikasyona yol açmıştır. Anaerobik asidifikasyon esnasında denitrifikasyonun gerçekleşebileceği ve bu yöntem vasıtasıyla atıklardan organik karbon ve azot giderimi uygulamalarının olduğu bilinmektedir. (Rustrian vd, 1999; Vigneron vd., 2006).



Şekil 41. Deneylerin ilk bölümünde gözlenen pH, Toplam UYA (T-UYA), çKOİ, Kümülatif Gaz Üretimi (TGÜ), Metan % ve UKM değerleri

Hidroliz ve asidifikasyon veriminin yüksek olması aynı zamanda UKM gideriminin de yüksek olduğu anlamına gelmektedir. Bu nedenle katı içeriğinin fazlalığı ile bilinen büyükbaş hayvan gübresinin asidifikasyonu, pH ve üretilen UYA'nın yanı sıra UKM giderimi ile de gözlemlenebilmektedir. Reaktörlerde gerçekleşen ortalama UKM giderimleri Şekil 41.f'de görülmektedir. HBS ve OYH değerlerindeki artış, sistemlerde UKM akümülyasyonuna neden olmuştur. Günlük besleme-çıkarma yöntemiyle çalıştırılan sistemlerde UKM akümülyasyonu, UKM gideriminin gösterilmesi esnasında yanıltıcı olabilmektedir. Bu nedenle sürekli tam karıştırmalı bir reaktör (CSTR) modeli oluşturulmuştur. Bu model kullanılarak, günlük besleme-çıkarma yoluyla işletilen reaktörlerde herhangi bir biyolojik bozunmanın gerçekleşmediği koşulda UKM konsantrasyonlarının nasıl değişeceği incelenmiştir. Bu çalışma sonucu ortaya çıkan ve biyolojik bozunmanın olmadığı kabul edilen teorik UKM değerleri ile farklı

HBS ve OYH değerleri ile çalıştırılmakta olan reaktörlerin UKM değerleri karşılaştırılmıştır (Şekil 41). Bu karşılaştırma sonucu hesaplanan reaktörlerdeki UKM giderimi değerleri Tablo 20’de görülmektedir.



Şekil 42. Denge koşullarındaki reaktörlerin teorik ve deneysel UKM derişimleri

Tablo 20 ve Şekil 42’den de anlaşılabilirdiği üzere, HBS ve OYH değerlerinin yüksek olduğu reaktörlerde UKM giderimi de yüksek olmuştur. En yüksek UKM giderimi, % 19 değeri ile 3. reaktörde (R3) gerçekleşmiş ve bu reaktörü % 14,5 UKM giderimi ile 6 numaralı reaktör (R6) takip etmiştir. Diğer reaktörlerde ise ciddi bir UKM giderimi gözlenememiştir. Özellikle 1.25 HBS değerine sahip reaktörlerde UKM giderimi olmadığı söylenebilir (Tablo 16).

Tablo 20. Seçilen parametreler bazında reaktörlerin karşılaştırılması

Reaktör	UKM Giderimi (%)	T-UYA (mg/L)	pH
1	8,4	806	6,53
2	14,5	1444	6,38
3	19,5	2236	6,29
4	0	399	6,54
5	8,9	476	6,42
6	14,8	1300	6,24
7	0	412	6,57
8	0	400	6,52
9	2,3	647	6,45

2.3.3.2. Asidifikasyon Derecesi

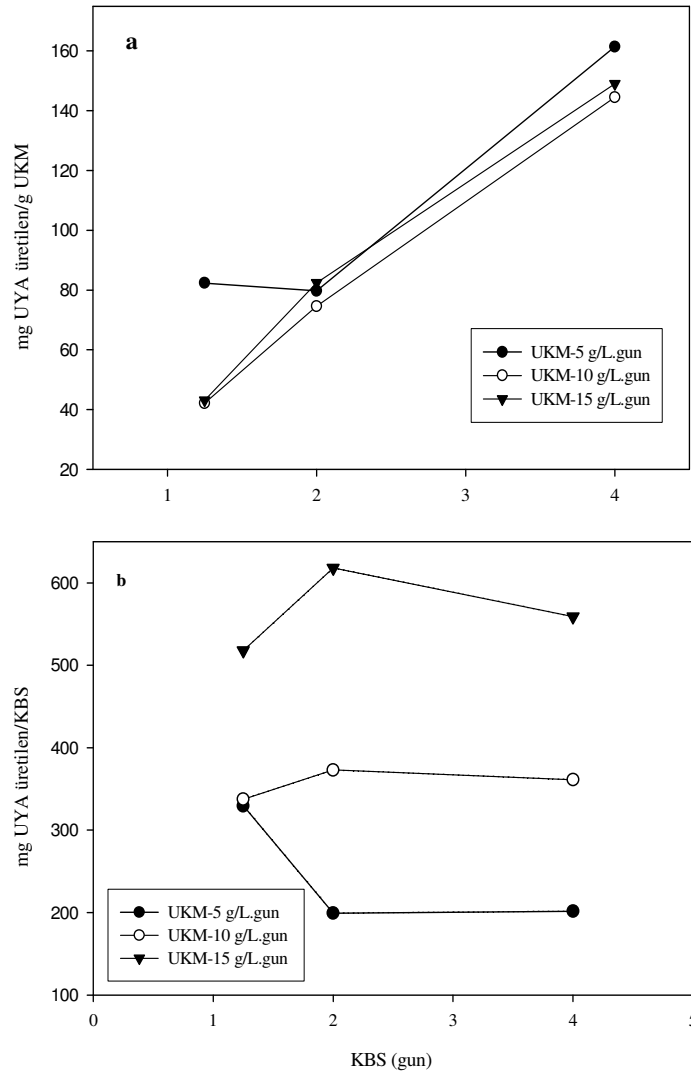
Reaktörlerdeki UYA üretimleri incelenirken, sübstratların asidifikasyon dereceleri ve asidifikasyon ürünü oluşturma hızları da dikkate alınmıştır. Anaerobik asidifikasyon reaktöründe oluşan UYA miktarının reaktöre eklenen giriş sübstrat miktarına oranı asidifikasyon derecesi olarak ifade edilebilir (Dinopoulou vd., 1988). Bu bilgi ışığında aşağıdaki formül kullanılarak reaktörlerde üretilen UYA'ların teorik karşılıkları olan KOİ değerleri (Sp) hesaplanmış ve giriş sübstrat konsantrasyonunun KOİ eşdeğerine (Si) bölünmüştür (Demirel ve Yenigun, 2004).

$$\text{Asidifikasyon derecesi (\%)} = (\text{Sp/Si}) \times 100$$

Her bir UYA'nın KOİ eşdeğerini bulmak için kullanılan katsayılar şöyledir: Asetik asit, 1.066; Propionik asit, 1.512; Bütrik asit, 1.816; Valerik asit, 2.036; Kaproik asit, 2.204.

Yüksek OYH ve düşük HBS (veya KBS) değerlerinin asidifikasyon bakterileri için optimum koşullar olduğu bilinmektedir (Gosh vd., 1985; Elefsiniotis ve Oldham, 1994). Reaktörlere yüklenen g UKM başına üretilen UYA miktarı düşünüldüğünde tüm KBS değerleri için farklı OYH değerlerinde asidifikasyon mertebelerinin birbirine çok yakın olduğu diğer bir değişle farklı OYH değerlerinin UYA üretimini etkilemediği

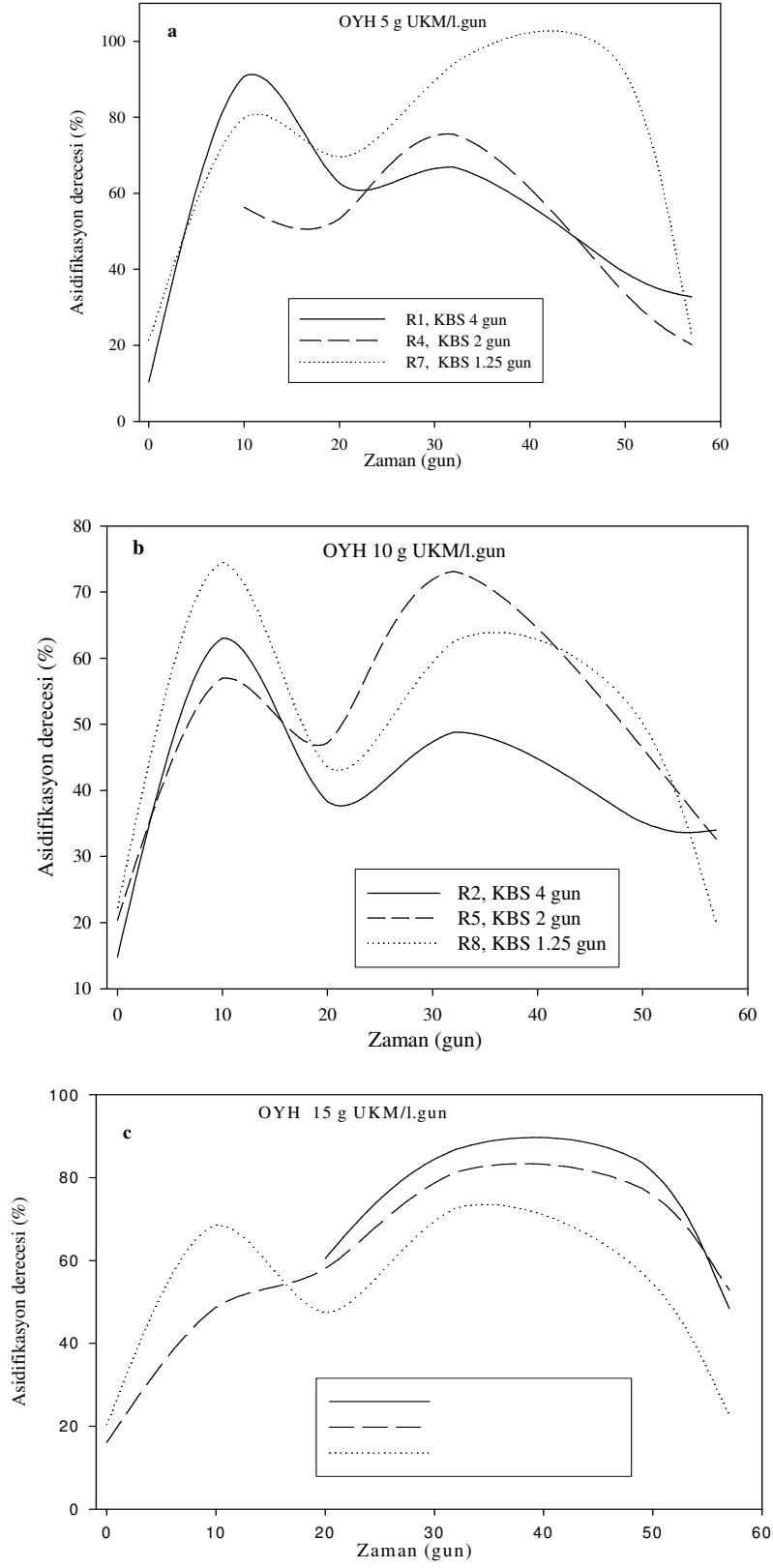
gözlemlenmiştir (Şekil 43.a). Bu bilgiye dayanılarak OYH'nın UYA üretim verimine ciddi bir etkisinin olmadığı söylenebilmektedir. Ancak, üretilen UYA'nın HBS'ye oranı göz önüne alındığında, maksimum UYA üretiminin hem 10 hem de 15 g UKM/L.gün OYH için 2 günlük KBS'de çalışan reaktörlerde olduğu görülmektedir (Şekil 43.b). UYA üretiminin KBS değerleri ile normalizasyonu yaygın olarak kullanılan bir yöntem değildir. Fakat, reaktör hacmi KBS'ye göre belirlendiği için üstte belirtilen normalizasyon tanımını kullanmak birim reaktör hacmi başına düşen asidifikasyon kapsamını/derecesini anlamak açısından önem taşımaktadır.



Şekil 43. Yüklenen g UKM ve KBS değeri başına farklı KBS değerlerinde çalıştırılan reaktörlerdeki UYA üretimi

Daha önceki bölümlerde de bahsedildiği gibi tüm reaktörler arasında en düşük pH değerine sahip ve ikinci en yüksek UKM giderimini (% 14,8) gerçekleştiren reaktör R6'dır (Tablo 16). Bunun yanı sıra, 2 günlük HBS ve 15 g UKM/L.gün OYH'de çalıştırılan R6'da T-UYA konsantrasyonu ve asidifikasyon derecesi birçok reaktörden daha yüksektir (Şekil 44). Arıtım sistemlerinin HBS veya KBS değerlerindeki artışın yatırım ve kapital maliyetinin artmasına sebep olacağı bilinmektedir. Bu doğrultuda, çalışmanın ilk kısmında, hem ekonomik hem de T-UYA üretimi ve UKM giderimi bazında asidifikasyon verimi göz önüne alınarak 2 günlük HBS ve 15 g UKM/L.gün'lük OYH değerlerinin, büyükbaş hayvan gübresinin asidifikasyonu için optimum koşullar olduğu belirlenmiştir. Bu değerler, literatürdeki benzer çalışmalarda bulunan optimum değerler ile de paralellik göstermektedir (Demirer ve Chen, 2004a).

UYA üretiminde pH'ın etkisinin araştırıldığı ikinci kısımda, HBS ve OYH değerleri olarak bu değerler (2 günlük HBS ve 15 g UKM/L.gün'lük OYH) kullanılmıştır.

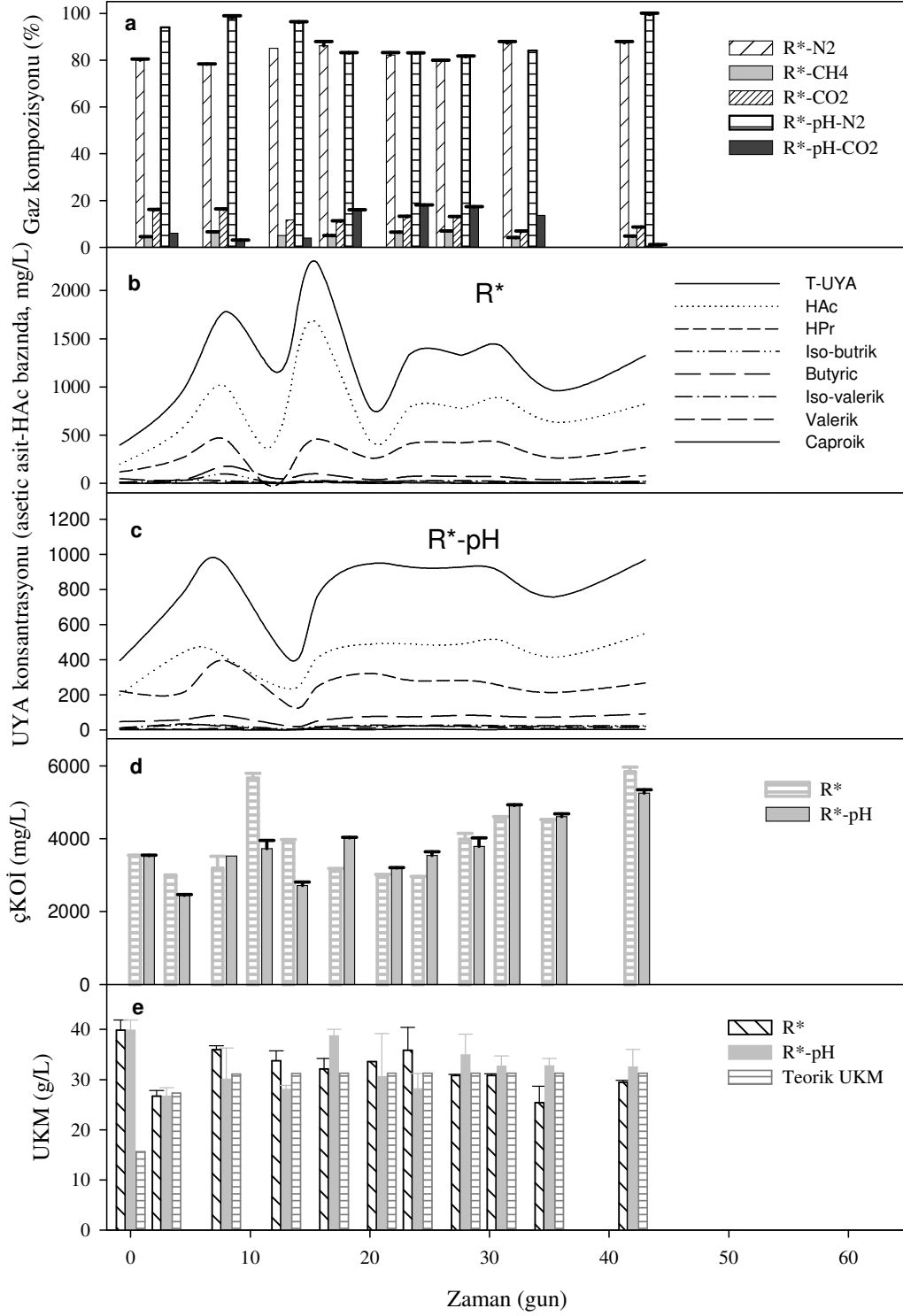


Şekil 44. Farklı OYH değerlerindeki reaktörlerin asidifikasyon dereceleri

2.3.3.3. Asidifikasyonda pH Etkisi

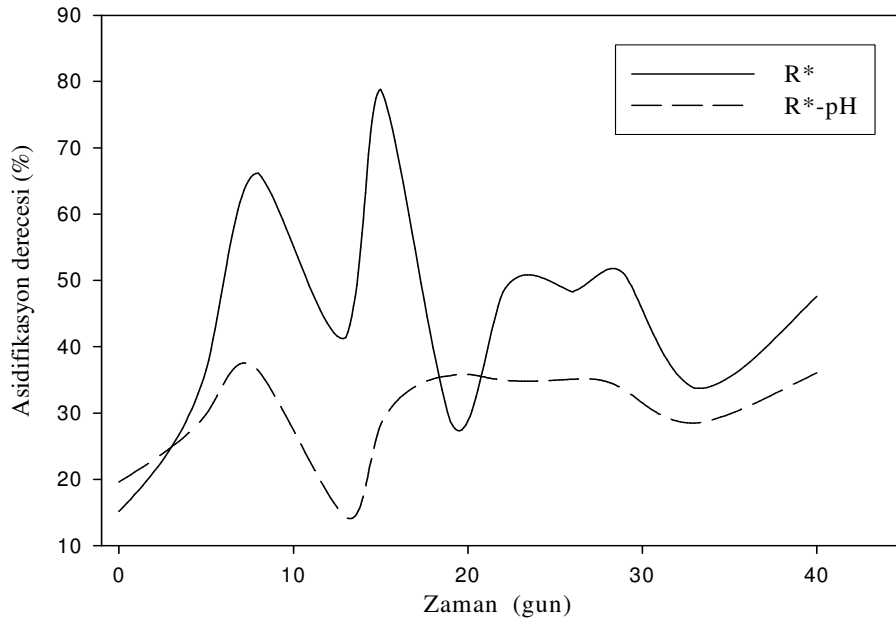
Gübrenin asidifikasyonunda pH etkisinin araştırıldığı deneylerin ikinci bölümünde birbirine paralel olarak çalıştırılan iki reaktörden birinde pH değeri, pH-stat ünitesinin yardımıyla 5.0-5.5 civarında tutulmuş (R*-pH), diğerinde ise pH kontrolü yapılmamıştır (R*). Her iki reaktör de 2 günlük HBS (KBS) ve 15 g UKM/L.gün OYH'de 42 gün boyunca günlük besleme-çıkarma yapılarak işletilmiştir. Deney süresince pH değerinin kontrol edilmediği R* reaktöründe pH 6.2-6.4 civarında seyrederken, R*-pH reaktöründe 5.3-5.5 değerleri arasında bir pH değeri gözlenmiştir. Metanojenler için optimum pH değeri 6.6–8.5 iken, asidifikasyon bakterileri için bu değer 5.2–6.5 aralığında olduğu bilinmektedir (Demirer ve Chen, 2004b). Bu bilgiye dayanarak, pH değerinin 5.2-6.5 aralığında tutulmasının, asidifikasyon bakterilerinin baskın duruma geçmesini sağlayacağı ve deneylerin ilk kısmında karşılaşılan metanojenlerin sistemde tutunmasının (dolayısıyla metan üretiminin) engelleneceği öngörülmüştür. Bu sayede maksimum asidifikasyon verimi hedeflenmiştir. pH kontrolü uygulamasının sonucu olarak metanojen bakteriler inhibe edilmiş ve R*-pH reaktöründe metan gözlemlenememiştir. Öte yandan pH kontrolünün gerçekleştirilmediği R* reaktörünün biyogaz içeriğinde % 5-7 mertebelerinde metana rastlanmıştır (Şekil 45.a). Fakat reaktörler asidifikasyon verimleri açısından karşılaştırıldığında beklenenden farklı bir durum karşımıza çıkmaktadır. Toplam UYA üretimi bazında karşılaştırıldığında, R* reaktörü öne çıkmaktadır. Buna ek olarak, işletim esnasında karşılaşılan en yüksek toplam UYA konsantrasyonu (2300mg/L) da yine R* reaktöründe saptanmıştır. R*-pH reaktöründe ise maksimum UYA 980 mg/L olarak ölçülmüştür (Şekil 45.b-c). pH kontrolünün uygulanmadığı reaktörün anaerobik hidroliz ve asidifikasyon açısından daha uygun olduğunun bir diğer kanıtı da çKOİ verileridir. R* reaktöründe ölçülen ve asidifikasyon sonucu UYA oluşumundan kaynaklanan çKOİ değerleri R*-pH reaktöründen daha yüksek bulunmuştur (Şekil 45.d).

İki reaktörde de üretilen başlıca UYA'lar, asetik asit ve propionik asit olurken, bütirik, iso-bütirik, valerik, iso-valerik ve kaproik asitler az miktarda üretilmiştir. R*-pH reaktöründe UYA üretiminin düşük seviyelerde olması, bu reaktörde fermantasyonun asetik asit yoluyla gerçekleşmiş olabileceğinin göstermektedir. Bu görüş, literatürdeki asetik asit fermantasyonu için optimum değer 6.0–6.5 pH aralığında bulunduğunu savunan görüşler tarafından da desteklenmektedir (Yu ve Fang, 2002).



Şekil 45. Deneilerin ikinci bölümünde gözlenen Toplam UYA, Gaz Kompozisyonu ve UKM değerleri

Deneilerin ilk bölümünde, UKM gideriminin saptanması için kullanılan sürekli tam karıştırmalı reaktör modeli, bu aşamada da reaktörlerdeki UKM giderim verimlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır. Bu model kullanımı sonucu bulunan teorik UKM değerleri ile deneylerde gözlenen değerler Şekil 45.e'de belirtilmiştir. Reaktörler asidifikasyon değerleri açısından karşılaştırıldığında da toplam UYA üretiminde olduğu gibi pH kontrolünün yapılmadığı reaktörün daha yüksek değere sahip olduğu görülmektedir (Şekil 46).



Şekil 46. pH'nın kontrol edildiği ve edilmediği reaktörlerde gözlenen asidifikasyon dereceleri

2.4. Şeker Endüstrisi Atıkları ile Yapılan Çalışmalar

Şeker sanayii ülkemizdeki en büyük endüstriyel sektörler arasında yer almaktadır. Şeker sanayiinin, GSMH olarak Türkiye genelindeki payı % 0,2, imalat sanayii içindeki payı ise % 0,8 düzeyindedir. Türkiye, pancar şekeri üreticisi ülkeler arasında da üretim bakımından etkin bir konuma sahiptir. 1998 yılı Uluslararası Şeker Örgütü verilerine göre Türkiye % 8 pay ile Fransa, Almanya ve ABD'den sonra 4. sırada yer almıştır. Avrupa pancar şekeri üretiminde % 10 pay ile 3. büyük ülke durumundadır. AB ülkeleri üretiminin % 17'si kadar şeker üretmektedir (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001).

Şeker endüstrisi sağladığı ekonomik kazanç ve yarattığı istihdam bakımından ülke ekonomisi ve kalkınmasında önemli yer tutmaktadır. Şeker endüstrisinin yürüttüğü faaliyetlerin birçok faydalarının yanında, gerekli önlemler alınmadığı zaman olumsuz çevresel etkilerin meydana geldiği de bilinmektedir.

Şeker fabrikası atıksuları, alıcı ortamlarda önemli derecede kirlilik meydana getirme potansiyeline sahiptir. Fabrikalar şeker pancarını işledikleri kampanya döneminde 1 ton pancar için 14-16 m³ (ton) su kullanırlar (Taygun, 1980; Ülkü, 1990; Şentürk v.d., 1977). Bu kadar fazla miktarda suyun temini ve kullanıldıktan sonra arıtılması önemli bir problemdir. Dolayısıyla günümüzde işletmeler bu suyun önemli bir kısmını geri kazanarak tekrar kullanmaya çalışmaktadırlar. Şeker fabrikası atıksuları çeşitli organik ve inorganik maddeler içerirler. Difüzyon ve prese suyunda genellikle inorganik maddeler; pancar yüzdürme suyunda ise organik maddeler fazladır (Kanat, 1992). Şeker fabrikası atıksuları inorganik kirleticiler içermekle birlikte, esas kirlenmeye organik maddeler sebep olmaktadır. İnorganik maddeler fabrikalarda kurulu bulunan çöktürme havuzlarında ve lagünlerde giderilebilmektedir. Organik maddelerin ise çoğu kısmı suda çözünür halde bulunduğundan biyolojik arıtmayı gerekli kılmaktadır. Biyolojik arıtma anaerobik veya aerobik olarak tasarlanabilir (Von der Emde v.d.,1991; Kusminski v.d.,1991; Kanat, 1992). Son yıllarda aerobik arıtma teknolojisine alternatif olarak ortaya çıkan anaerobik arıtım, özellikle gelişmiş ülkelerdeki şeker sanayinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu durum şeker fabrikası atıksularının anaerobik arıtımının aerobik arıtmaya göre bazı avantajlar sağlamasından kaynaklanmaktadır.

Atıksuyun yanı sıra, şeker endüstrisi kaynaklı bir diğer atık ise pancar küspesidir. Pancar küspesi, difüzyon yoluyla şekeri alınmış olan pancarın posasıdır ve şeker üretim tesislerinde yüksek miktarlarda açığa çıkmaktadır. Hayvan besiciliğinin gelişmiş olduğu diğer ülkelerde olduğu gibi Türkiye’de de pancar küspesi hayvan yemi olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, ihtiyacın fazlasının üretildiği bazı ülkelerde ise katı atık depolama tesislerine gönderilmektedir (Voragen v.d., 1997). Öte yandan, pancar küspesi, içerdiği yüksek selüloz (%22-30), hemi-selüloz (%24-32) ve pektin (%24-32) oranları ile biyolojik bozunmaya çok elverişli bir organik maddedir ve bu sebeple değerli bio-ürün eldesini mümkün kılan anaerobik biyoteknoloji araştırmalarına konu olmaktadır (Weiland ,1993; Lane ,1984; Hutnan v.d., 2000; Wang v.d., 1986; Shore v.d., 1984; Storry, 1996).

Yukarıda bahsi geçen şeker endüstrisi atıksuyu ve pancar küspesi, anaerobik asidifikasyon yöntemiyle agro-endüstriyel atıklardan organik asit üretimini hedefleyen projemizin bu aşamasının odak noktasında bulunmaktadır. Bu çalışmada, anaerobik biyolojik bozunmaya çok elverişli olan ve arıtma çalışmaları ile literatürde geniş yer bulan bu atıkların değerlendirilmesine farklı bir bakış açısıyla yaklaşılmış ve bu atıklardan değerli biyo-ürünler olan UYA'ların üretimini maksimize etmek amaçlanmıştır.

2.4.1. Materyal ve Metotlar

2.4.1.1. Şeker Endüstrisi Atıkları

Çalışmada kullanılmak üzere şeker endüstrisi atıkları (atıksu ve preslenmiş pancar küspesi) Amasya yakınındaki bir şeker fabrikasından temin edilmiştir. Atıklar deneylerde kullanılmadan önce bakteriyolojik aktivitenin engellenmesi için derin dondurucuda -20 °C'de dondurularak muhafaza edilmiştir.

Atıksu, karakterizasyon ve reaktör beslemesinde kullanılmadan önce 1 saat beklemeye bırakılmış ve bu sayede şeker endüstrisi atıksularında yoğun olarak gözlenen inorganik askıda katı maddeler (kum, toprak vs.) sistemden uzaklaştırılmıştır. Bu uygulamanın amacı, atıksu arıtma tesislerindeki çökeltme havuzlarını simule ederek askıdaki inorganik katıların, biyolojik arıtma ünitesinde işletim problemlerine yol açmasını önlemektir. Atıksuyun karakterizasyon çalışması yapılmış ve Tablo 21'de sunulmuştur.

Dondurulmadan önce küspenin de karakterizasyon çalışması yapılmış ve Tablo 22'te sunulmuştur. Donmuş pancar küspesi, deneylerden önce oda sıcaklığında çözülmüş ve daha sonra 105 °C'de 24 saat süreyle kurumaya bırakılmıştır. Daha sonra kurutulmuş pancar küspesi, havan yardımıyla küçük parçalara ayrılarak homojen bir yapı elde etmek üzere ezilmiş ve reaktör beslemelerinde bu şekilde kullanılmıştır.

Tablo 21. Atıksu (1 saat çöktürülmüş)

PARAMETRE*	DEĞER (mg/L)
tKOİ	6621±113,2
çKOİ	6165±517,1
TKM	6062±53,0
AKM	665±21,2
UAKM	335±7,1
tUYA	1115±20 as H-Ac
H-Ac	394±5
H-Pr	610±12
H-Buty	46±1
pH	6,82
Alkalinite	1760 (CaCO ₃ cinsi)
TKN	10
P _{Toplam}	2,7

* tKOİ: kimyasal oksijen ihtiyacı(toplam); çKOİ: kimyasal oksijen ihtiyacı(çözünmüş); TKN: toplam kjeldahl azotu

TKM: toplam katı madde AKM: askıda katı madde; UAKM: uçucu askıda katı madde;
tUYA: uçucu yağ asidi (toplam); H-Ac: asetik asit; H-Pr: propyonik asit; H-Br: bütrik asit;

Tablo 22. Pancar Küspesi

PARAMETRE*	DEĞER
Nem (%)	85±0,1
TKM (%)	15±0,1
UKM (%TKM)	94±0,01
KOİ (g/g kuru ağırlık)	1,22±0,15
TKN (%TKM)	7,28
P _{Toplam} (%TKM)	0,8-1,2

* KOİ: kimyasal oksijen ihtiyacı;

TKM: toplam katı madde; UKM: uçucu katı madde; TKN: toplam kjeldahl azotu

2.4.1.2. Deneysel Prosedür

Şeker endüstrisi atıklarının anaerobik asidifikasyonu ve UYA üretimi üzerinde HBS, atıkların karıştırılma oranı (KOİ bazında) ve pH etkisinin incelenbilmesi için detayları Tablo 23'de verilen 6 farklı reaktör kullanılmıştır. İstatistiksel değerlendirme yapabilmek için reaktörler ikili olarak kurulup, işletilmiştir. Toplam 12 adet reaktör, Tablo 24'de belirtilen işletme protokolü temel alınarak günlük besleme-boşaltma yoluyla işletilmiştir. Reaktörlerin deney sonuçları değerlendirilirken paralel çalıştırılan

eş reaktörlerden elde edilen verilerin ortalamaları alınmış, rapordaki grafiklere ve tablolara da bu şekilde yansıtılmıştır.

250 mL'lik reaktörler, 100 mL'lik tepegazı boşluğu ve 150 mL etkin sıvı hacmine sahip olacak şekilde çalıştırılmıştır. Farklı HBS ve atık karışım oranına sahip reaktörler, 35 ± 1 °C işletme sıcaklığında, mekanik çalkalayıcı yardımıyla 175 rpm'de sürekli çalkalanmış ve günlük besleme-boşaltma yoluyla 41 gün süreyle işletilmiştir. Bu işletme periyodunun ilk 20 günlük bölümü, asidifikasyon sonucu kontrolsüz pH düşmelerini engellemek ve yüksek pH değerlerinde (6,9–7,5) asidifikasyon derecelerini araştırmak amacıyla dışarıdan alkalinite eklenerek (NaHCO_3) gerçekleştirilmiştir. Daha sonraki 21 günlük periyotta ise alkalinite eklenmesi kesilerek pH değerlerinin daha düşük değerlerde (5,7–7,4) seyretmesinin asidifikasyon üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu nedenle, bu çalışma kapsamında hazırlanmış grafik ve tablolarda ilk 20 günlük periyot alkalinite eklenen, daha sonraki 21 günlük periyot ise alkalinite eklenmeyen dönemi göstermektedir.

Reaktör beslemelerinde kullanılmak üzere atıklardan 3 farklı stok çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltiler aynı miktarda besiyer çözeltisi (BÇ) içermekle birlikte, KOİ bazında farklı miktarlarda atıksu (AS) ve pancar küspesi (K) içermektedir (Tablo 24).

Tablo 23. Reaktör beslemelerinde kullanılan stok çözeltiler

PARAMETRE	STOK #1 (AS+BÇ)	STOK #2 (AS+0,5K+BÇ)	STOK #3 (AS+K+BÇ)
tKOİ	5300±90	7950±416	10600±778
çKOİ	4932±72	5211±421	5318±288
Alkalinite	3545 mg/L (CaCO_3 cinsi)*	3545 mg/L (CaCO_3 cinsi)*	3545 mg/L (CaCO_3 cinsi)*
pH	8,02	7,99	8,08

* Buradaki alkalinite değeri, dışarıdan alkalinite eklenen (NaHCO_3) dönemde atıksudan gelen alkalinite ile birlikte toplam alkaliniteyi ifade eden değerdir. 20. gün itibarıyla alkalinite eklenmesi kesildiğinde (Alkanitesiz dönem) bu değer atıksuyun alkalinite değeri olan 1760 mg/L ye düşmektedir.

Tablo 24. Reaktörlerin işletme parametreleri

REAKTÖR	HBS(gün)	STOK → tKOİ (mg/L) (AS = 5300, Küspe = 2650 veya 5300)	OYH (g KOİ/L.gün)
R1 (a)	2	Stok #1 → 5300 (Sadece AS)	2,7
(b)	“	“	“
R2 (a)	2	Stok #2 → 7950 (AS + 0,5K)*	4
(b)	“	“	“
R3 (a)	2	Stok #3 → 10600 (AS + K)**	5,4
(b)	“	“	“
R4 (a)	4	Stok #1	1,35
(b)	“	“	“
R5 (a)	4	Stok #2	2
(b)	“	“	“
R6 (a)	4	Stok #3	2,7
(b)	“	“	“

* (AS + 0,5K): Atıksu ve küspe tKOİ oranları temel alınarak karıştırıldıkları için atıksudan gelen tKOİ'nin yarısı kadar KOİ küspeden gelmektedir. (AS = 5300mg/L), (0,5K = 2650 mg/L) → tKOİ=7950 mg/L

** (AS + K): Atıksudan gelen tKOİ ile eşit miktarda tKOİ küspeden gelmektedir. (AS = 5300mg/L), (K = 5300 mg/L) → tKOİ=10600 mg/L

Optimum asidifikasyon koşulları saptandıktan sonra, ekstrasyon deneylerini gerçekleştirebilmek için, bulunan bu koşullarda bir adet reaktör daha işletilmiştir. Şeker endüstrisi atıklarının asidifikasyonu etkin sıvı hacmi 500 mL olan 550 mL'lik flaskın kullanıldığı anaerobik reaktörlerde gerçekleştirilmiştir. Reaktör atıksu, küspe ve BÇ ile günlük olarak beslenmiştir. Günlük besleme sırasında, atıkların KOİ konsantrasyonları aynı tutulmuştur (1:1 atık karışım oranı). Hidrolik bekleme süresi ve organik yükleme hızı, 2 gün ve 5,4 g KOİ/L-gün olarak ayarlanmıştır. Reaktör, dışarıdan alkalinite (NaHCO₃) eklenmeden, 35±1 °C işletme sıcaklığında, mekanik çalkalayıcı yardımıyla 175 rpm'de sürekli çalkalanmış ve 20 gün süreyle işletilmiştir.

Reaktördeki asidifikasyon performansını gözlemek için, pH değerleri günlük olarak, UYA, katı madde ve KOİ konsantrasyonları periodik olarak gözlenmiştir. Reaktörün işletilmeye başlanmasından 13–15 gün sonra kontrol parametreleri (UYA, katı madde, KOİ konsantrasyonları) stabilize olmuş yani reaktör dengeye gelmiştir. Dengeye gelmiş reaktördeki fermantasyon sıvısının karakterizasyonu ve asidifikasyon performansını

hesaplamak amacıyla kontrol parametrelerinin değeri son 5 günün (16–20. gün) ortalaması alınarak hesaplanmıştır.

Son 5 günde (16–20. gün) reaktordan alınan fermentasyon sıvısı birleştirilerek, ekstraksiyon deneylerinde kullanılmak üzere +4 °C saklanmıştır. Toplanan fermentasyon sıvısı ekstraksiyon deneylerinde kullanılmadan önce 0.45 µm'lik filtre kağıdı ile süzülmüştür.

Ekstraksiyon deneylerinin amacı, fermentasyon sıvısından UYA'ların geri kazanım verimine, pH ve solvent (kerosen içerisinde TOPO) konsantrasyonunun etkisini belirlemektir.

Ekstraksiyon işlemi yapacak solvent, 30°C de, kerosenin (Fluka–60710) içinde mayetik karıştırıcı yardımıyla farklı oranlarda (ağırlıkça % 5,10 ve 20) TOPO (% 98,5 saflık, Fluka–00676) çözülerek hazırlanmıştır. Hazırlanan solvent ile yapılan ekstraksiyon deneylerinde 2 farklı pH (2,5 ve 5,5) kullanılmıştır. Deneyin ilk bölümünde, ekstraksiyon işleminin önce, UYA'ların dissosiyeye olmamış formlarının (ör. asit formları) baskın hale gelmesi için, 0,1 N H₂SO₄ kullanılarak sıvı fazın (filtre edilmiş fermentasyon sıvısı) pH'ı, UYA'ların pKa değerlerinden (pKa= 4,8) (Kanicky ve Shah, 2003) daha düşük olan 2,5'a düşürülmüştür. Daha sonraki bölümde ise, pH 'ın etkisini gözlemlemek için herhengi bir pH ayarlaması yapılmadan ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir (pH 5,5 de).

UYA'ların ekstraksiyonunda, organik fazdan (TOPO ve kerosen karışımı) ve sıvı fazdan 10'ar mL alınarak 30 ml'lik ayırma hunisinde karıştırılmış, 5 dakika boyunca oda sıcaklığında çalkalanmıştır. Daha sonra, ayırmanın gerçekleşmesi için karışım 1-3 dakika bekletilmiştir. Özgül ağırlık nedeniyle iki faz birbirinden ayrıldıktan sonra, sıvı faza UYA ve KOİ analizi yapılmıştır. Son olarak, organik fazdaki UYA konsantrasyonu ([HA]_{org}) kütle balansı ile hesaplanmıştır (Denklem 2).

$$([HA]_{org})_{denge} = \frac{([HA]_{aq} \times V_{aq})_{initial} - ([HA]_{aq} \times V_{aq})_{denge}}{(V_{org})_{denge}} \quad (\text{Denklem 2})$$

V_{aq} : Sıvı fazın hacmi (mL)

V_{org} : Organik fazın hacmi (mL)

$[HA]_{org}$: Organik fazdaki UYA konsantrasyonu

$[HA]_{aq}$: Sıvı fazdaki UYA konsantrasyonu

Sıvı fazdan organik faza transfer olan asidin ağırlık yüzdesi, o aside ait geri kazanım yüzdesi olarak ifade edilmiştir (Denklem 3). Geri kazanım hesapları için ayrı ayrı UYA (asetik, propiyonik, n-bütrik, n-valerik) konsantrasyonları ölçülmüştür. Bunların yanısıra, farklı ekstraksiyon çalışmalarının verimini karşılaştırmak için, ölçülen tüm farklı UYA konsantrasyonları, molekül ağırlıklarına bölünüp, asetik asitin molekül ağırlığı ile çarpılarak asetik asit konsantrasyonu cinsinden (mg/L H-Ac) ifade edilmiştir. Bu konsantrasyonlar toplanıp, toplam UYA üretimi (tUYA), asetik asit (HAc) cinsinden belirtilmiştir.

$$\% \text{ Geri Kazanım} = \frac{([HA]_{org} \times V_{org})_{denge}}{([HA]_{aq} \times V_{aq})_{denge}} \quad (\text{Denklem 3})$$

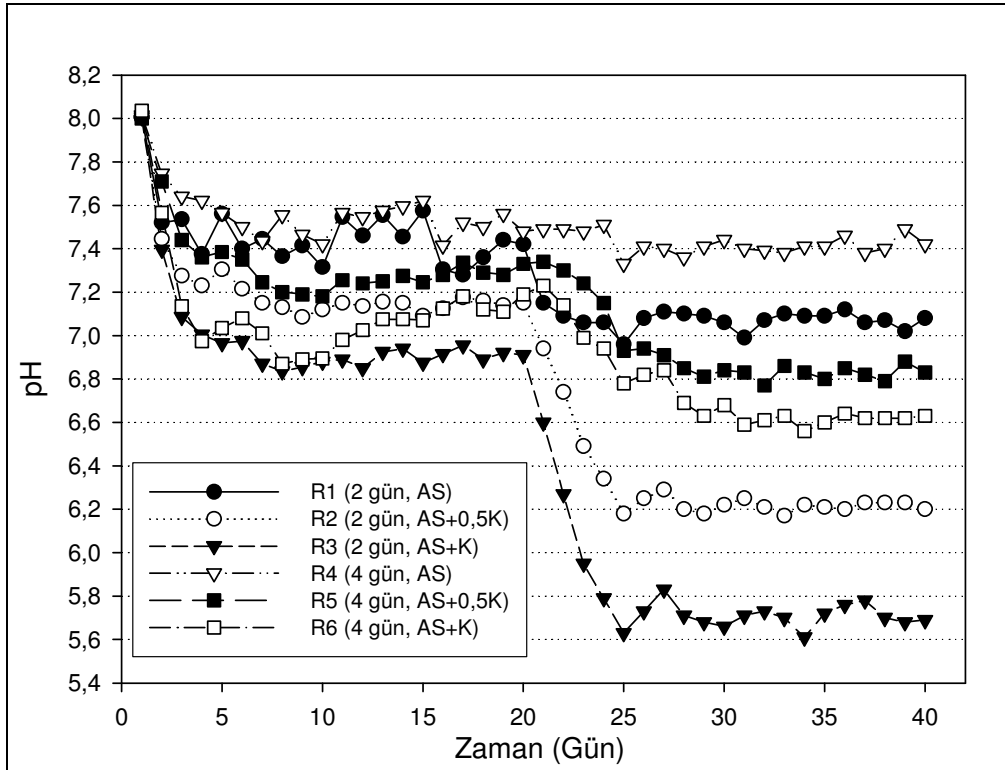
Ekstraksiyon işleminden sonra, organik fazdaki UYA konsantrasyonunun ($[HA]_{org}$), sıvı fazdaki UYA konsantrasyonuna ($[HA]_{aq}$) oranı (Denklem 4) dengedeki dağılım katsayısı (K_D) olarak ifade edilmiştir (Wardell ve King, 1978; Yang vd., 1991).

$$K_D = \left(\frac{[HA]_{org}}{[HA]_{aq}} \right)_{denge} \quad (\text{Denklem 4})$$

2.4.2. Bulgular ve Tartışma

2.4.2.1. pH

Reaktörlerdeki pH değişimleri incelendiğinde, beklendiği gibi, reaktörlerin işletmeye alınmalarından itibaren asidifikasyonun gerçekleşmesi ile pH değerlerinde değişik oranlarda düşüş gözlenmiştir (Şekil 47). Aynı stok çözelti ile fakat farklı HBS değerlerinde işletilen reaktörler karşılaştırıldığında, 2 günlük HBS ile işletilen reaktörlerdeki pH değerleri, 4 günlük HBS ile işletilenlerin pH değerlerine oranla daha düşük seviyelerde seyretmiştir. Bu durumun nedeni, düşük üreme hızlarına sahip metanojen bakterilerin daha yüksek HBS değerlerinde daha uygun yaşam koşulları bulmaları ve asidifikasyon bakterileri tarafından üretilen UYA'ları tüketerek pH değerlerinin daha fazla düşmesini engellemeleridir (Speece, 1996).



Şekil 47. Reaktörlerin pH değerlerinin zamanla değişimi

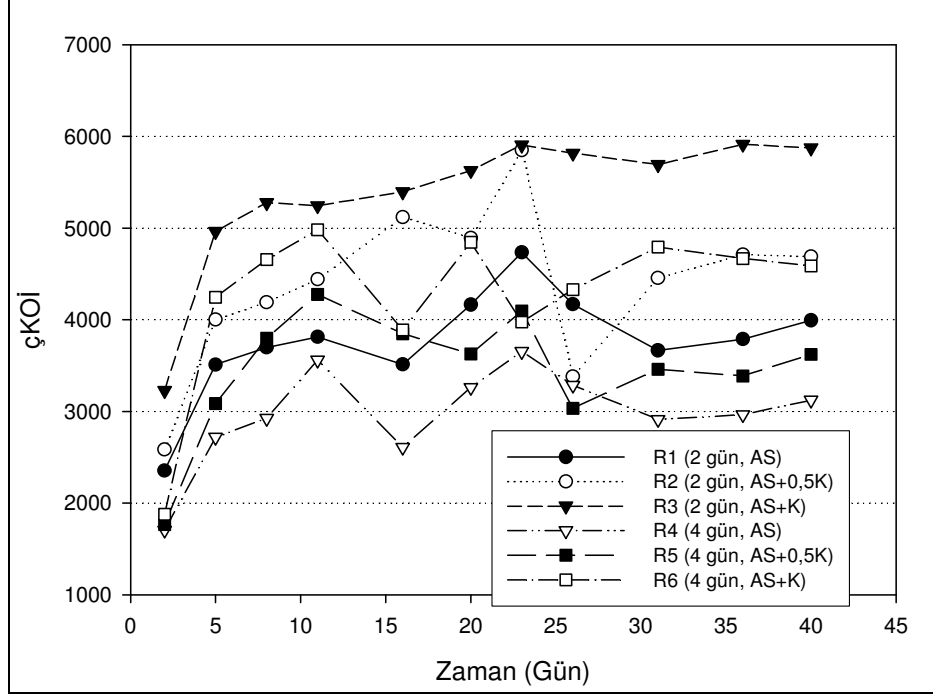
Asidifikasyon bakterilerinin ürettikleri UYA'lar sonucu gözlemlenen pH düşmesi, tahmin edildiği gibi, günlük olarak eklenen alkalinitenin kesilmesi sonucu daha

belirgin hale gelmiştir. Özellikle 2 günlük HBS değeriyle çalıştırılan reaktörlerin pH değerleri 5,7–7,1 seviyelerine kadar düşmüş ve işletim süresi boyunca bu seviyelerde devam etmiştir (Şekil 47). 4 günlük HBS değerleriyle çalıştırılan reaktörlerin pH seviyeleri ise 6,6-7,4 olarak gerçekleşmiştir.

Öte yandan, küspe ile atıksuyun birlikte asidifikasyona uğradığı reaktörlerdeki (R2, R3, R5, R6) pH değerleri (5,7–6,6) alkalinitenin kesilmesinden sonraki denge durumunda, sadece atık su ile beslenen reaktörlerin pH değerlerinden (7,1–7,4) daha düşük seviyelerde kalmıştır. Bununla birlikte, pH düşüşü, eklenen küspenin miktarı ile orantılı olmuş ve aynı HBS değerinde, daha fazla küspe ile beslenen reaktörlerin (R3, R6) pH değerleri diğer reaktörlere kıyasla daha düşük seviyelerde seyretmiştir. Bilindiği gibi yüksek OYH değerleri ile çalıştırılan reaktörlerde yüksek miktarlarda UYA üretimi olmakta ve düşük seviyelere inen pH nedeniyle metanojen bakteriler inhibe olmaktadır (McCarty ve McKinney, 1961). Metanojen bakterilerin inhibe olmaları ve düşük üreme hızları nedeniyle sistemde tutunamamaları, UYA birikmesiyle pH değerlerinin daha da düşmesine neden olmaktadır. Bu çalışmada da alkalinitenin kesilmesi ile birlikte, 2 günlük HBS değerine sahip, küspe ve atık su ile birlikte beslenen reaktörlerin pH seviyeleri, asidojenik bakteriler için optimum kabul edilen 5,2–6,5 aralığında seyretmiştir.

2.4.2.2. Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı

çKOİ konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Şekil 48) incelendiğinde, reaktörlerdeki çKOİ konsantrasyonlarının, UYA konsantrasyonları ile paralellik gösterdiği anlaşılmaktadır (Şekil 49). Reaktörlerin işletilmeye alındığı ilk günlerden itibaren çKOİ değerlerinde belirgin bir artış gözlemlenmiştir. Bu artışın nedeninin, reaktör beslemesinde kullanılan stok çözültide hali hazırda bulunan çözünmüş organik maddelerin (çKOİ) yanı sıra, atıksudan askıda bulunan organik maddeler ile birlikte pancar küspesinin, hidroliz ve asidifikasyon sonucu çözünmüş hale geçmeleri olduğu düşünülmektedir (Dinopoulou v.d., 1998). Bu nedenle atık su ile küspenin birlikte asidifikasyona uğradığı reaktörlerde çKOİ değerleri (4618–5826 mg/L), yalnızca atık su ile beslenen reaktörlere (3000–3830 mg/L) oranla daha yüksek saptanmıştır.



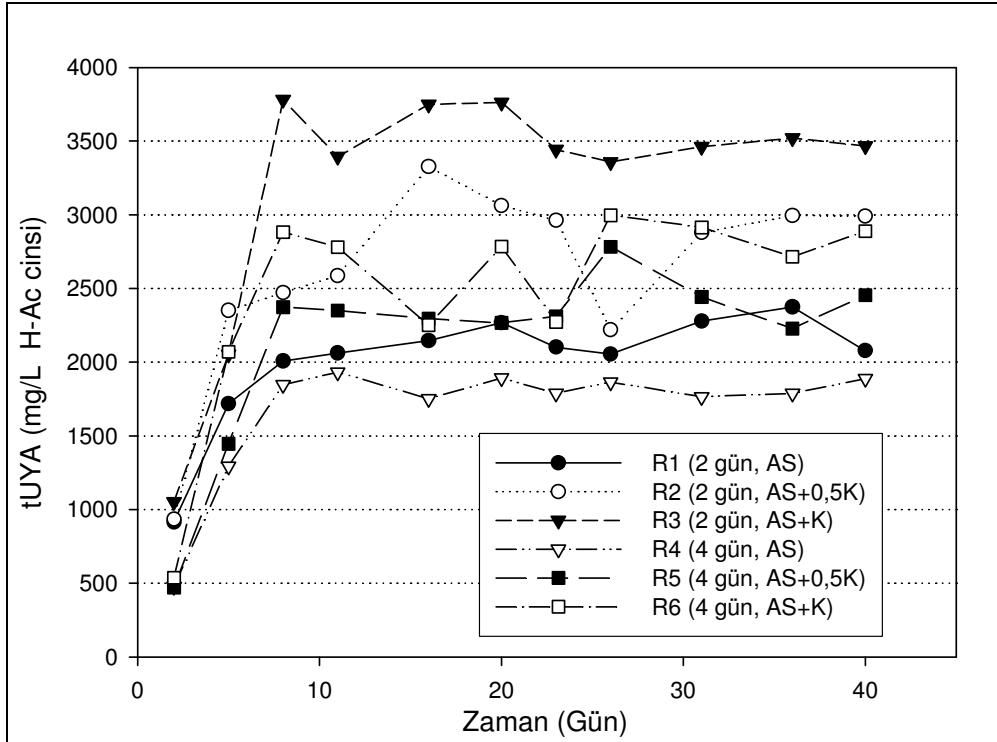
Şekil 48. Reaktörlerin çKOİ değerlerinin zamanla değişimi

2 günlük HBS değerine sahip olan reaktörlerin çKOİ konsantrasyonları (3815–5826 mg/L), aynı stok çözelti ile beslenen ve 4 günlük HBS ile çalıştırılan reaktörlerden (3000–4683 mg/L) daha yüksek seyretmiştir. Bu durumun nedeni, bölüm 1.4.2.'de daha detaylı bahsedildiği gibi 4 günlük HBS değerinde daha uygun yaşam koşulları oluşan metanojen bakterilerin, üretilen UYA'ları metan'a dönüştürerek sistemden uzaklaştırmalarıdır. Reaktörlerde üretilen biyogazın CO₂ ve CH₄ içeriği de bu yargıyı doğrular niteliktedir ve raporun gaz kompozisyonunun ele alındığı bölümde (Bölüm 1.4.5.) daha detaylı tartışılmıştır.

Reaktörlerde, 20. günde alkalinitenin kesilmesi çKOİ değerlerinde belirgin bir değişikliğe yol açmamış ve reaktörler 10.-12. günler arasında sağladıkları denge durumunu işletme periyodunun sonuna kadar devam ettirmişlerdir. Alkalinitenin kesilmesiyle, reaktörlerde gözlemlenen pH düşüşlerinin bölüm 1.4.2.'de de bahsedildiği gibi tUYA konsantrasyonunda, bir başka deyişle asidifikasyonda da ciddi bir değişime yol açmadığı düşünüldüğünde, bu sonuç, sistemdeki hidroliz mekanizmasının da pH değişimlerinden etkilenmediğini göstermektedir.

2.4.2.3. Uçucu Yağ Asitleri

UYA değişimini ifade eden grafik (Şekil 49) incelendiğinde, HBS ve eklenen atık cinsi'nin UYA üretimine olan etkisi net bir şekilde görülmektedir. Aynı stok çözelti ile beslenerek farklı HBS değerlerinde işletilen reaktörler kendi aralarında karşılaştırıldığında, 2 günlük HBS değerine sahip reaktörlerdeki UYA konsantrasyonlarının (2159–3635 mg/L H-Ac cinsi) 4 günlük HBS değerine sahip reaktörlerden (1814–2640 mg/L H-Ac cinsi) daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu farkın sebebi düşük üreme hızlarına sahip metanojen bakterilerin yüksek HBS değerleri ile çalıştırılan reaktörlerde daha uzun süre yaşama fırsatı bulmaları ve metan üretim sürecinde reaktördeki UYA'ların bir kısmını tüketmeleridir (McCarty ve Smith, 1986). Bu nedenle metanojen bakterilere oranla daha yüksek üreme hızlarına sahip asidojenik bakteriler 2 günlük HBS değerinde, metanojenlere oranla daha fazla yaşama şansı bulmuşlar ve ürettikleri UYA'ların yeterince tüketilememesi sonucu reaktörlerde daha fazla UYA birikimine neden olmuşlardır.



Şekil 49. Reaktörlerin tUYA değerlerinin zamanla değişimi

Beklendiği gibi, yalnızca atıksu ile beslenerek işletilen reaktörlerdeki UYA konsantrasyonları (1814–2244 mg/L H-Ac cinsi), atıksu ve küspe ile birlikte beslenen reaktörlere oranla daha düşük seviyelerde (2304–3635 mg/L H-Ac cinsi) kalmıştır. Reaktörlere günlük olarak eklenen atık miktarı (OYH) arttıkça UYA üretimi artmakta ve buna bağlı olarak sistemde UYA birikimi gerçekleşmektedir. 2 günlük ve 4 günlük HBS değerleri ile işletilen reaktör kombinasyonlarının her ikisinde de OYH ile UYA konsantrasyonu arasında doğru orantı olduğu görülmektedir. Burada dikkat edilmesi gereken asıl nokta ise reaktörlere eklenen organik maddenin ne kadarının UYA'lara dönüştürülebildiğidir. Reaktörlerin asidifikasyon veriminin göstergesi niteliğinde olan bu parametre “asidifikasyon derecesi” olarak adlandırılmaktadır ve aşağıda daha detaylı ifade edilmektedir.

UYA konsantrasyonları dikkate alındığında, reaktörlerin işletmeye alınmalarından itibaren 10–12 gün içerisinde dengeye geldiği söylenebilmektedir. 20. gün itibariyle reaktörlere günlük olarak eklenen alkalinitenin kesilmesinin, UYA üretimi üzerinde ciddi bir etkisinin olmadığı söylenebilmektedir. Özellikle, pH seviyesinin asidojenik bakteriler için optimum kabul edilen seviyelere düştüğü R2, R3 ve R6 reaktörlerinde UYA üretimlerinde gözlenmesi muhtemel artış, gerçekleşmemiştir.

2.4.2.4. Asidifikasyon Derecesi

Reaktörlerdeki UYA üretimleri incelenirken, sübstratların asidifikasyon dereceleri ve asidifikasyon ürünü oluşturma hızları da dikkate alınmıştır. Anaerobik asidifikasyon reaktöründe oluşan UYA miktarının reaktöre eklenen giriş sübstrat miktarına oranı asidifikasyon derecesi olarak ifade edilebilir (Dinopoulou vd., 1988). Bu bilgi ışığında aşağıdaki formül kullanılarak reaktörlerde üretilen UYA'ların teorik karşılıkları olan KOİ değerleri (S_p) hesaplanmış ve giriş sübstrat konsantrasyonunun KOİ eşdeğerine (S_i) bölünmüştür (Demirel ve Yenigun, 2004).

$$\text{Asidifikasyon derecesi (\%)} = (S_p/S_i) \times 100 \quad (\text{Denklem 5})$$

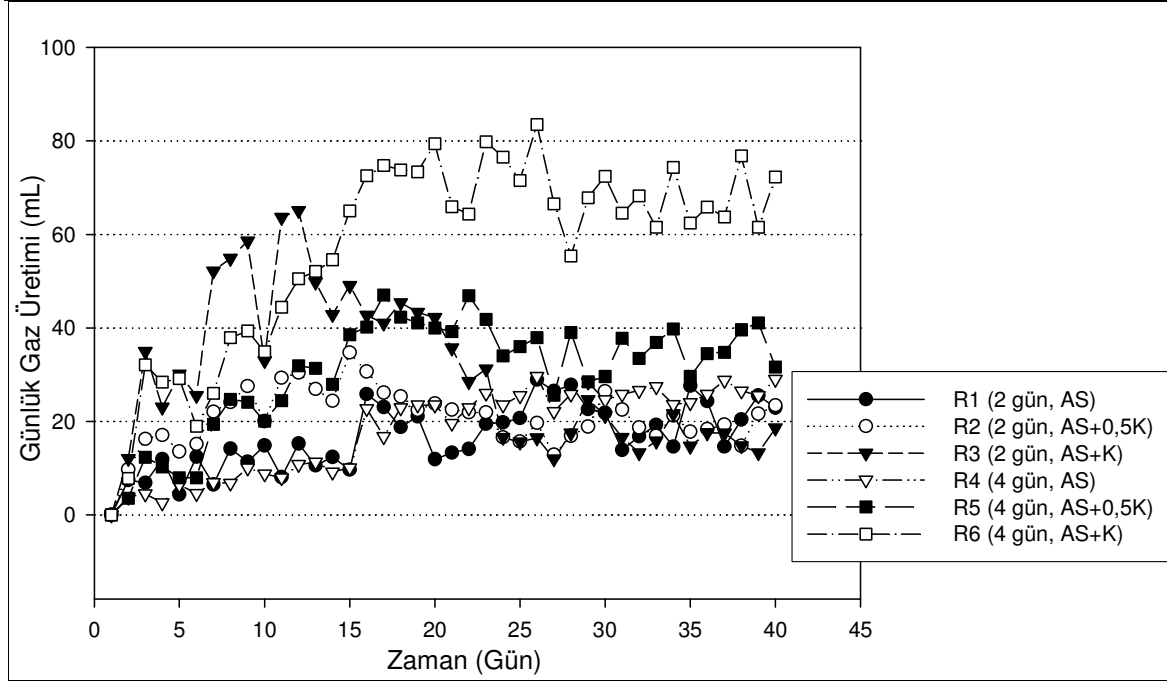
Tablo 25. Kararlı duruma gelmiş reaktörler için hesaplanan asidifikasyon dereceleri

REAKTÖR	ALKALİNİTELİ DÖNEM	ALKALİNİTESİZ DÖNEM
	(12.-20. Günler)	(31.-40. Günler)
	ASİDİFİKASYON DERECESESİ (%)	ASİDİFİKASYON DERECESESİ (%)
R1	60,3±4,1	64,2±3,6
R2	53,5±3,3	52,9±4,2
R3	44,1±2,0	46,9±2,1
R4	54,4±4,6	52,1±5,0
R5	42,3±2,8	43,8±1,7
R6	32,8±1,7	32,7±1,9

2.4.2.5. Gaz Üretimi

Günlük gaz üretimi verileri incelendiğinde, 4 günlük HBS değeri ile işletilen reaktörlerdeki üretimin (27–72 mL/gün) 2 günlük HBS'ye sahip reaktörlere (19–25 mL/gün) oranla daha yüksek olduğu söylenebilmektedir. Bu durum, reaktörlerde gözlenen biyogaz kompozisyonları (Bölüm 5.4.2.6) da göz önüne alınarak yorumlandığında, metanojen bakterilerin ve buna bağlı olarak metan üretiminin yüksek olduğu reaktörlerde (R4, R5, R6) günlük biyogaz üretiminin yüksek olması, beklenen bir durum olarak karşımıza çıkmaktadır. Bununla birlikte, aynı HBS değerine sahip reaktörler kendi aralarında karşılaştırıldığında, OYH değerindeki artış biyogaz üretimindeki artışı da beraberinde getirmektedir. Bu bilgiler ışığında, günlük biyogaz üretiminin en yüksek olduğu reaktör 4 günlük HBS değerine sahip, tKOİ bazında eşit miktarda atıksu ve küspe ile beslenen R6 olmuştur.

Gaz üretim grafiğinde dikkati çeken bir diğer nokta ise, reaktörlerde takip edilen diğer parametrelere (pH, tUYA, çKOİ, ORP) oranla, günlük gaz üretim değerlerinin daha uzun sürelerde dengeye gelmesi ve günlük değişimlerin daha fazla olmasıdır. Biyogaz üretimindeki günlük sapmaların nedeni olarak, özellikle küspe ile beslenen reaktörlerde katı içeriğin yüksek olması ve buna bağlı olarak stok çözeltilerden homojen bir şekilde besleme yapılmasının zorluğu gösterilebilmektedir. Bu nedenle, günlük kaydedilen gaz ölçüm değerlerinin, periyodik olarak yapılan diğer ölçümlere oranla daha değişken bir seyir gösterdiği düşünülmüştür. Öte yandan, alkalinitenin kesilmesine karşılık gelen 20. günden itibaren, reaktörlerde günlük gaz üretiminde belirgin bir değişiklik gerçekleşmemiştir.



Şekil 50. Reaktörlerde günlük üretilen gaz miktarlarının zamanla değişimi

2.4.2.6. Gas Kompozisyonu

Daha önceki bölümlerde de bahsedildiği gibi 2 gün gibi düşük HBS değeri ile çalıştırılan anaerobik reaktörlerde, düşük üreme hızına sahip metanojen bakteriler üreme fırsatı bulamayarak sistemde seyrek halde gelişme göstermektedir. Bu nedenle HBS değeri azaldıkça reaktörlerdeki metanojen bakteriler ve buna bağlı olarak metan üretimi azalmaktadır. Bu durum, 4 günlük HBS'ye sahip reaktörlere kıyasla, 2 günlük HBS değerine sahip reaktörlerde gözlemlenen düşük CH_4 oranlarını açıklamaktadır. Bu reaktörlerde metan oranının düşük olmasının bir diğer nedeni ise önceki bölümlerde bahsedildiği gibi reaktörlerin sahip olduğu düşük pH seviyeleridir. Bilindiği üzere metanojen bakterilerin gelişimi için optimum pH aralığı 6,8–7,2'dir (Gerard, 2003). Bununla beraber, metan üretimi yapan bakteri türlerinin büyük bir bölümü pH değerinin 6'nın altında olduğu veya 8'in üzerinde olduğu durumlarda inhibe olmaktadır. Bahsi geçen bu reaktörlerde (R2, R3) gözlenen pH seviyeleri (5,7–6,2) metan üretimi için uygun bulunan değerlerin altındadır ve bu durumun metanojen bakteriler için inhibasyon etkisi yaptığı düşünülmektedir.

Tablo 26. Kararlı duruma gelmiş reaktörlerde üretilen biyogazın içeriği

REAKTÖR	ALKALİNİTELİ DÖNEM (12.-20. Günler)		ALKALİNİTESİZ DÖNEM (31.-40. Günler)	
	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)
R1	25,3±1,7	74,7±1,7	23,2±5,9	76,8±5,9
R2	16,3±2,1	83,7±2,1	16,7±3,3	83,3±3,3
R3	6,4±1,5	93,7±1,5	5,6±0,5	94,4±0,5
R4	53,4±0,4	46,6±0,4	49,8±2,1	50,2±2,1
R5	51,6±3,3	48,4±3,3	45,1±2,6	54,9±2,6
R6	44,5±2,7	55,5±2,7	39,5±2,2	60,5±2,2

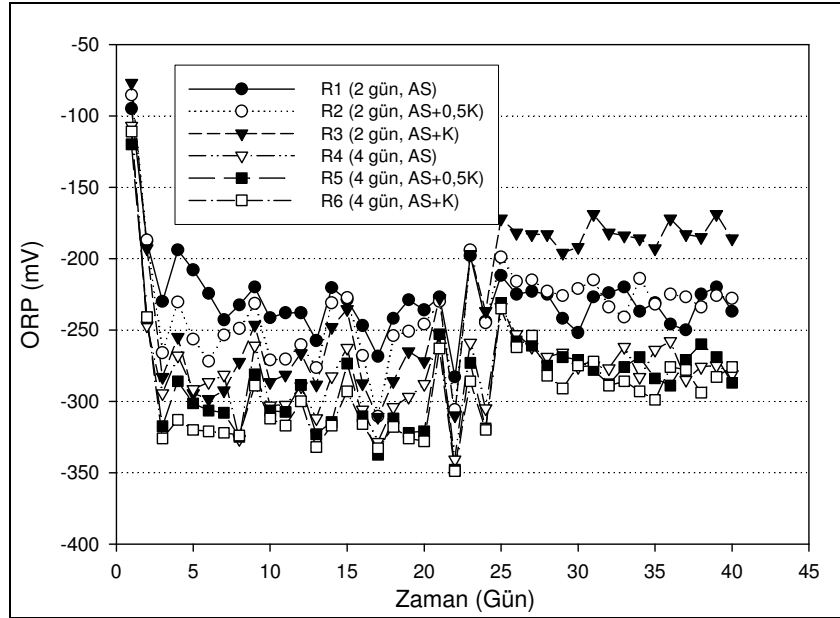
Tablo 26 da dikkat çeken diğer bir unsur ise, küspe eklenerek işletilen reaktörlerde üretilen biyogazın (% 5,6–51,6), yalnızca atıksu ile beslenen reaktörlere (% 23,2–53,4) oranla daha düşük metan oranlarına sahip olmasıdır. Yüksek OYH değerine sahip olan reaktörlerin UYA konsantrasyonları ve buna bağlı olarak pH seviyeleri diğer reaktörlere oranla daha düşük seyretmiştir. Özellikle 2 günlük HBS değerine sahip reaktörler kendi aralarında kıyaslandıklarında, reaktörlerde gözlenen UYA değerleri ve pH seviyeleri oldukça büyük farklılıklar göstermektedir. OYH değerinin yüksek olduğu reaktörlerdeki pH seviyeleri asidifikasyon bakterileri için optimum şartları ifade ederken, metanojen bakteriler için inhibasyona yol açan konsantrasyonlara karşılık gelmektedir. Bu nedenle 2 günlük HBS değeri ile işletilen reaktörler arasında metan üretimi açısından da ciddi farklılıklar gözlemlenmiştir. Özellikle R2 ve R3 reaktörlerinde gözlemlenen düşük metan oranları (% 5,6–16,7), bu reaktörlerde metanojen aktivitenin inhibe edildiğinin ve asidifikasyona uygun ortamların oluştuğunu göstermektedir. Öte yandan alkalinitenin kesilmesi ile birlikte pH seviyelerinin düşmesi R2 reaktörü dışındaki tüm reaktörlerde az da olsa metan üretimi azalmış ancak kayda değer bir değişiklik yaşanmamıştır.

Genel olarak, tüm reaktörlerde gözlenen ve özellikle 4 günlük HBS değeri ile çalıştırılan reaktörlerde saptanan yüksek metan oranları (% 39,5–53,4) beklenmeyen bir durum olarak karşımıza çıkmaktadır. Bunun başlıca nedeni, atıksuda hali hazırda bulunan ve metanojen bakterilerin hızlıca tüketimi için çok uygun besinler olan UYA'ların, bu bakterilerin üremelerine katkıda bulunması olarak gösterilebilmektedir. Reaktörlerde yüksek oranlarda metan gözlemlenmesinin sebebi olarak düşünülen diğer bir etken ise, katı içeriği nedeniyle homojen olarak boşaltma yapılmasının

güçlüğünden dolayı, metanojen bakterilerin reaktörlerdeki katı maddelere tutunması ve sistemde 4 günden daha fazla kalabilmiş olmasıdır.

2.4.2.7. Redoks Potansiyeli

Şekil 51 incelendiğinde, işletmeye alınmalarından itibaren reaktörlerin tümünde, ORP değerlerinin düştüğü dikkat çekmektedir. ORP değerleri 4-5 günlük bir düşüş periyodunu takiben, reaktörlerin kararlı duruma gelmesi ile birlikte denge haline gelmiştir. ORP değerlerinde beklendiği gibi gerçekleşen bu düşüşün nedeni, sistemde anaerobik bakterilerin baskın duruma geçerek, moleküler oksijenin sağlanmadığı ortamda oksijenli bileşikler (NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) indirgemeleridir (Gerardi, 2003). ORP değerlerinin (-183 - -318) de açık bir şekilde ortaya koyduğu gibi sistemde anaerobik ortam sağlanabilmiş ve bu durum 41 günlük deney periyodu boyunca tüm reaktörler için sürmüştür.



Şekil 51. Reaktörlerin ORP değerlerinin zamanla değişimi

Aynı stok çözelti ile beslenen fakat farklı HBS değerlerine sahip reaktörler, ORP değerleri açısından karşılaştırıldığında, 2 günlük HBS değeri ile çalıştırılan reaktörlerin ORP değerlerinin (-183 - -273) diğer reaktörlerden (-273 - -318) daha yüksek seyrettiği gözlenmiştir. Bilindiği gibi, anaerobik biyolojik arıtma sistemlerinde -300 mV dan düşük ORP değerleri, metanojen aktivitenin etkin olduğunun göstergesi iken, bu

parametrenin -100 ila -300 mV değerleri arasında seyretmesi, fermentasyon ve asidifikasyon mekanizmasının baskın olduğunun göstergesidir (Gerardi, 2003). Bu bilgi çerçevesinde düşünöldüğünde, 2 günlük HBS değeri ile işletilen reaktörlerde gözlenen yüksek ORP değerleri, bu reaktörlerde gerçekleşen asidifikasyon aktivitesinin diğer reaktörlere oranla daha yüksek olduğunun göstergesidir. Öte yandan 4 günlük HBS değeri ile işletilen reaktörlerde gözlenen düşük ORP seviyeleri bu reaktörlerde metanojen aktivitenin daha yoğun bir şekilde gerçekleştiğinin bir göstergesi durumundadır.

20. gün itibariyle alkalinitenin kesilmesi sonucunda, reaktörlerde gözlemlenen ORP değerlerinde fark edilir bir artış meydana gelmiş ve bu artış özellikle R3 reaktöründe çok belirgin bir şekilde gerçekleşmiştir. Bu durum, daha önceki bölümlerde de savunulan ve alkalinitenin kesilmesine bağlı olarak düşen pH değerlerinin metanojen bakteriler için inhibasyon etkisi yapması ve asidifikasyonu olumlu yönde etkilemesi olarak açıklanabilmektedir.

2.4.2.8. Asidifikasyon / UYA Üretimi

Şekil 52'de de göröldüğü gibi, asidifikasyon reaktörünün UYA üretim performansı, kontrol parametreleri olan pH, UYA, katı madde (KM) ve KOİ konsantrasyonu ile takip edilmiştir.

Başlangıçta aşı kültürünün pH'ı 7,5 dan fazla iken, asidojenik aktivite sonucunda reaktörün pH'ı 5,5 civarına düşmüştür. Bu da metan bakterileri üzerinde inhibasyon etkisi yaparken, asidojenik büyümeye uygun ortam hazırlamıştır.

Organik maddelerin hidrolizi ve asidifikasyonu sonucunda pH azalırken, çKOİ ve UYA üretimi artmıştır. tUYA konsantrasyonu asetik asit cinsinden 2700–3000 mg/L iken, yani 10–13. günlerde reaktör denge durumuna gelmiştir (Şekil 52). Reaktörün işletilmeye başlanmasından reaktörün denge durumuna gelmesine kadar olan süreçte KM, UKM, AKM, UAKM konsantrasyonları azalmıştır. Denge durumunda, partiküler maddelerin hidrolizi nedeniyle, AKM (% 37,5) ve UAKM (% 40,5) giderimi gerçekleşmiş, çıkış konsantrasyonları sırasıyla 3020 ve 2540 mg/L olarak belirlenmiştir (Tablo 27).

Asidifikasyon sırasında tKOİ ve KM konsantrasyonlarında çok az bir fark gözlenmiştir. Elde edilen bulgular, denge durumundaki biyogaz üretimleri (% 100 CO₂ VE % 0 CH₄) ile birlikte değerlendirildiğinde metanojenik aktivitenin etkin bir şekilde inhibe edildiği

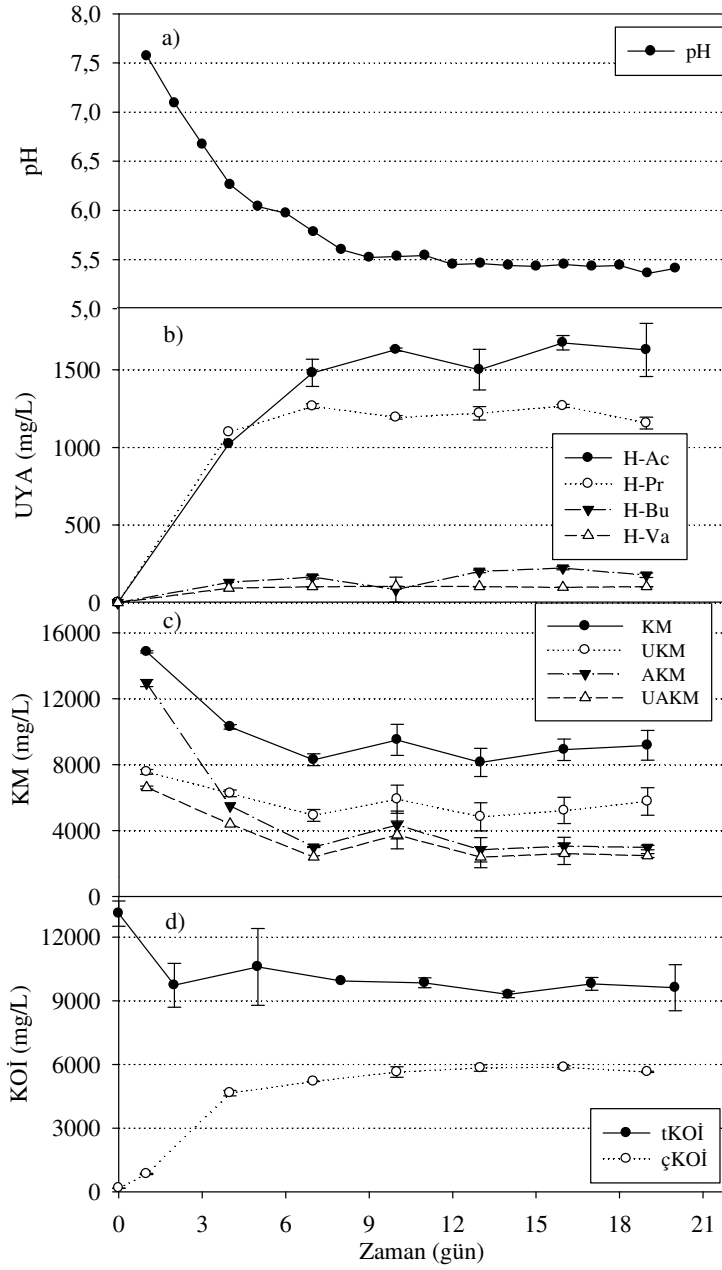
söylenmektedir. Diğer yandan, tKOİ'de gözlenen % 8,4'lük azalmanın, besleme sırasında az miktarda hava ile oksijen girmesi nedeniyle fakültatif hidroliz ve asidifikasyonla atık stabilizasyonu nedeniyle gerçekleştiği düşünülmüştür.

Başlıca asidifikasyon ürünleri; asetik asit (tUYA konsantrasyonunun ağırlıkça % 48,4), propiyonik asit (tUYA konsantrasyonunun ağırlıkça % 38,1), n-bütrik asit (tUYA konsantrasyonunun ağırlıkça % 5,9) ve n-valerik asittir (tUYA konsantrasyonunun ağırlıkça % 3,2). Bu başlıca 4 asit toplam UYA üretiminin % 95,6'sının oluşturmaktadır. Asidifikasyon derecesi % 37,8 olarak hesaplanmıştır.

Tablo 27. Asidifikasyon reaktörü giriş ve çıkış karakterizasyonları

Parametre	Giriş (mg/L)	Çıkış (mg/L)	Değişim (%)
tKOİ	10600	9708 ± 555	-8.4
çKOİ	5318 ± 288	5755 ± 30	+8.2
KM	9193	9041 ± 189	-1.7
UKM	6348	5495 ± 389	-13.4
AKM	4832	3020 ± 57	-37.5
UAKM	4268	2540 ± 85	-40.5
tUYA (H-Ac)	892 ± 16	2913 ± 152	+37.8
pH	7.65	5.5	-

tUYA: Toplam UYA konsantrasyonu



**Şekil 52 Asidifikasyon reaktörünün kontrol parametrelerinin zamana bağlı değişimi
(a) pH; (b) UYA; (c) KM; (d) KOİ**

Tablo 28. Ekstraksiyon deneylerinde kullanılan sıvı fazın karakterizasyonu

Parametre	Değer (mg/L)
çKOİ	5693 ± 414
H-Ac	1645 ± 91
H-Pr	1283 ± 43
H-Bu	202 ± 8
H-Va	111 ± 0
tUYA (H-Ac)	2955 ± 73
tUYA(KOİ)	4286 ± 177
pH	5.5

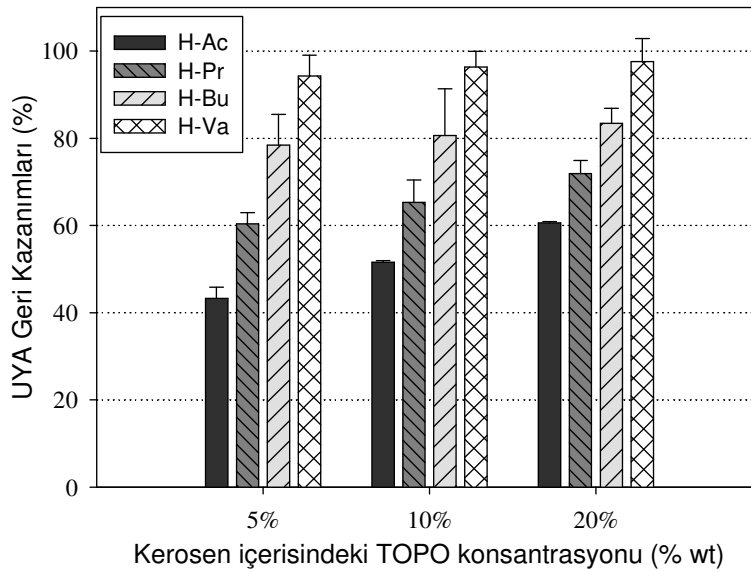
2.4.2.9. pH 2,5' ta Ekstraksiyon Verimleri

Karboksilik asitlerin ekstraksiyonunda pH'ın, sıvı faz ile organik faz arasındaki denge konsantrasyonunu kontrol eden, önemli bir parametre olduğu bilinmektedir. Buna ek olarak, karboksilik asitler, ekstrakt edilecek asitin pK_a 'sından daha düşük pH'larda, dissosiyeye olmamış formda bulduklarından daha etkili bir şekilde ekstrakt edilebilmektedirler (Yang vd., 1991; Vandak vd., 1997; Malmay vd., 2001). Şekil 53 de görülebileceği gibi, pH 2,5'ta, UYA geri kazanım yüzdeleri, kerosen içerisindeki TOPO konsantrasyonuna ve ekstrakt edilecek asitin çeşidine bağlı olarak % 43,3 ve % 97,6 arasında değişmektedir. Kerosen içerisindeki TOPO konsantrasyonu arttıkça, ekstraksiyon verimi de artmıştır. Sonuç olarak, en yüksek UYA geri kazanımları (% 60,7-97,6), kerosen içerisindeki TOPO konsantrasyonu % 20 iken gözlenmiştir, K_D değerlerinin 1,54 ve 40,79 arasında değişmektedir (Tablo 29). Bu sonuç kerosen içerisindeki TOPO'yu solvent olarak kullanan diğer çalışmalarla paralellik göstermektedir (Golob vd., 1981; Mostafa, 1999).

Ekstraksiyon deneylerinde kullanılan solvent konsantrasyonunun yanısıra, ekstrakt edilecek asitin yapısı da ekstraksiyon veriminde oldukça etkilidir. Eyal ve Canari (1995), aynı pK_a değerine sahip karboksilik asitlerin ekstraksiyonunda, functional groups ve steric hindrance gibi birçok parametreyle belirlendiğini savunmaktadır. Diğer yandan, Tamada ve King (1990)'e göre, sıvı-sıvı ekstraksiyon işleminde hidrofobisiti diğer bir önemli parametre ve hidrofobisitesi yüksek olan asitler, sıvı-sıvı ekstraksiyona daha uygundur. Bu bilgi, uzun zincirli asitlerin daha hidrofobik olduğu

gerçeği ile birleştirildiğinde, organik asitlerin ekstraksiyon verimlerinin, zincir uzunluklarıyla paralel olarak arttığı kabul edilebilmektedir (Yang vd., 1991). Bu çalışmada da literatüre uygun olarak, UYA'ların zincir uzunlukları arttıkça, ekstraksiyon veriminde arttığı gözlenmiştir. Bu nedenle, bütün asitler arasında en yüksek geri kazanım yüzdelerine (% 94,2-97,6) sahip olan valerik asitin, pH 2,5'ta, kerosen içerisindeki TOPO konsantrasyonu % 5 iken bile ekstraksiyon işlemine uygun olduğunu saptanmıştır. Bunun yanısıra, asetik asitde önemli derecede geri kazanım yüzdeleri (% 43,3- 60,6) elde edilmiştir. Asetik asit için elde edilen K_D değerleri 0,76 ve 1,54 arasında değişmektedir.

Ekstraksiyon deneylerinde elde edilen sonuçlar, TOPO'yu solvent olarak kullanan literatürdeki diğer çalışmalarla paralellik göstermektedir. Wardell ve King (1978) ağırlıkça % 0,5'lik asetik asit çözeltisi ile yapılan ekstraksiyon deneylerinde, kullanılan seyrelticilere bağlı olarak 0,8 ve 4,8 arasında K_D değerleri gözlemlemişlerdir. Golob vd. (1981), K_D değerlerini 0,055–1,165 aralığında hesaplamıştır. Ayrıca, elde edilen K_D değerlerinin asetik asit konsantrasyonu ile değiştiği, kerosen içerisindeki TOPO yüzdesi arttıkça arttığı gözlenmiştir. Diğer yandan, ticari solventlerin (Alamin 336 ve Alikuat 336) kullanımı ile K_D değerleri, seyrelticinin çeşidine ve ekstrakt edilecek aside (propiyonik, bütrik asit) bağlı olarak, 1,94–15,50 arasında değişmiştir (Yang vd., 1991).



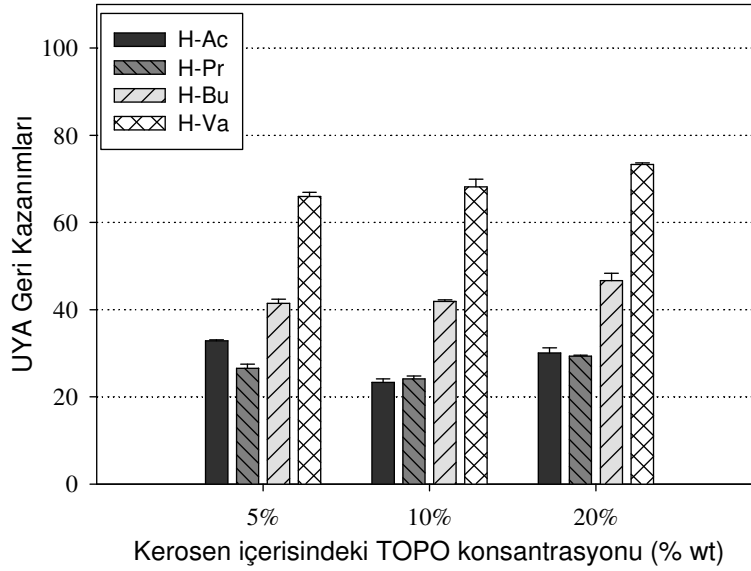
Şekil 53. pH 2,5'ta UYA'ların geri kazanımları

Tablo 29. pH 2,5’de K_D değerleri

Asit	Kerosen içerisindeki TOPO konsantrasyonu (% wt)		
	5	10	20
Asetik	0.76 ± 0.04	1.07 ± 0.01	1.54 ± 0.01
Propiyonik	1.52 ± 0.06	1.89 ± 0.15	2.56 ± 0.11
n-Butrik	3.64 ± 0.33	4.16 ± 0.55	5.03 ± 0.21
n-Valerik	16.47 ± 0.84	26.35 ± 0.99	40.79 ± 2.21

2.4.2.10. pH 5,5’ ta Ekstraksiyon Verimleri

Zor olmasına rağmen, asidojenik anaerobik mikroorganizmalar için uygun olan pH 5–7 aralığı gibi daha yüksek pH değerlerinde, karboksilik asitleri ekstrakt etmenin bir yolunu bulmak gerekmektedir. Literatürde, yüksek pH değerlerinde karboksilik asitlerin ekstraksiyonu üzerine, fermantasyon ve ekstraksiyonun aynı anda yapılmasının mümkün olduğu, birçok çalışma bulunmaktadır (Vandak vd., 1997; Gu vd., 1999; Wu ve Yang. 2003). Şekil 54 görüldüğü gibi, pH 5,5’te belirli miktarda UYA’nın (% 23,4- 73,3) geri kazanımı sağlanabilmiştir. Ancak, kerosen içerisindeki TOPO konsantrasyonunun, ekstraksiyon verimine etkisinin önemsenmeyecek kadar az olduğu gözlenmiştir. Buna ek olarak, toplam UYA konsantrasyonunun büyük bir kısmını oluşturan asetik ve propiyonik asitlerin geri kazanım yüzdeleri, kerosen içerisindeki TOPO konsantrasyonu % 20 olduğunda bile % 29,3- 30,1 civarında kalmıştır. Sonuç olarak, pH 2,5 ile karşılaştırıldığında bütün UYA’ların K_D değerlerinin daha düşük olduğu, K_D değerlerinin 0,31 ve 2,75 arasında olduğu, en yüksek K_D değerine valerik asidin sahip olduğu gözlenmiştir. pH 2,5’te yapılan çalışmalarda da olduğu gibi, pH 5,5’tada bütün TOPO konsantrasyonları için, uzun zincirli UYA’ların ekstraksiyon işlemine daha uygun olduğu belirlenmiştir. Asetik ve propiyonik asidin ekstraksiyon verimlerinde çok bir fark gözlenmemiş, K_D değerlerinin sırasıyla 0,31–0,39 ve 0,32–0,41 arasında değiştiği belirlenmiştir (Tablo 30).



Şekil 54. pH 5,5'ta UYA'ların geri kazanımları

Tablo 30. pH 5,5'de K_D değerleri

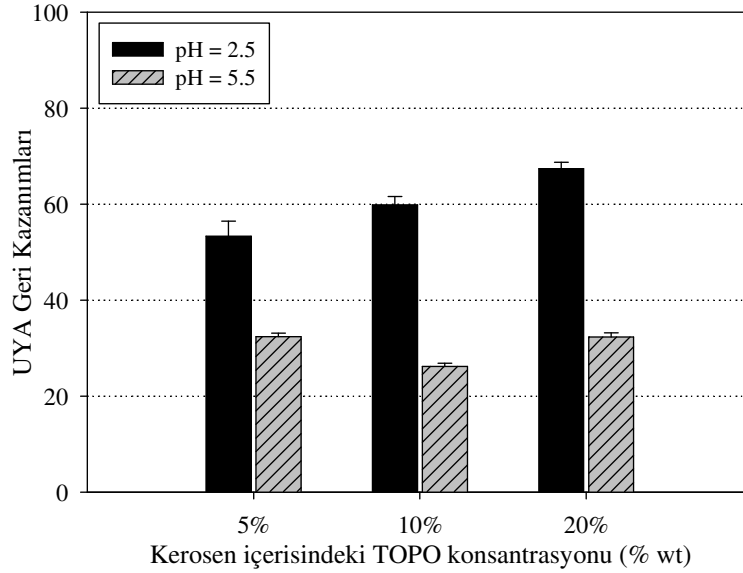
Asit	Kerosen içerisindeki TOPO konsantrasyonu (% wt)		
	5	10	20
Asetik	0.49 ± 0.00	0.31 ± 0.01	0.43 ± 0.02
Propiyonik	0.36 ± 0.01	0.32 ± 0.01	0.41 ± 0.00
n-Butrik	0.71 ± 0.02	0.72 ± 0.01	0.88 ± 0.03
n-Valerik	1.94 ± 0.03	2.14 ± 0.06	2.75 ± 0.01

2.4.2.11. tUYA Ekstraksiyonları ve KOİ Giderim Verimleri

UYA'ların geri kazanımı, ekonomik avantajlarının yanısıra çevrenin korunması içinde önemlidir. Aslında UYA'ların geri kazanımı, asidifiye olmuş atıksudaki çKOİ'nin büyük bir kısmının giderilmesine katkıda bulunduğu için, atıksu arıtım yöntemi olarak da kabul edilebilir.

Her asidin farklı konsantrasyonlarda bulunması ve her birinin ekstraksiyon verimlerinin farklı olması nedeniyle, farklı ekstraksiyon çalışmaları karşılaştırılırken,

toplam ekstraksiyon verimlerinin karşılaştırılması gerekmektedir. Bu nedenle bu çalışmadaki tUYA geri kazanımları hesaplanarak, Şekil 55’de gösterilmiştir. Figürden de görülebileceği gibi, pH’a bağlı olan asit dissosiyasyonu, tUYA geri kazanımları için çok önemli bir faktördür. UYA’ların dissosiyasyon olmamış formda bulunduğu pH 2,5’te geri kazanım verimleri % 53,4–67,4 arasında gözlenmiştir. Diğer yandan, pH 5,5’te, pH 2,5’a göre daha düşük geri kazanım verimleri (% 26,2–32,4) elde edilmiştir.

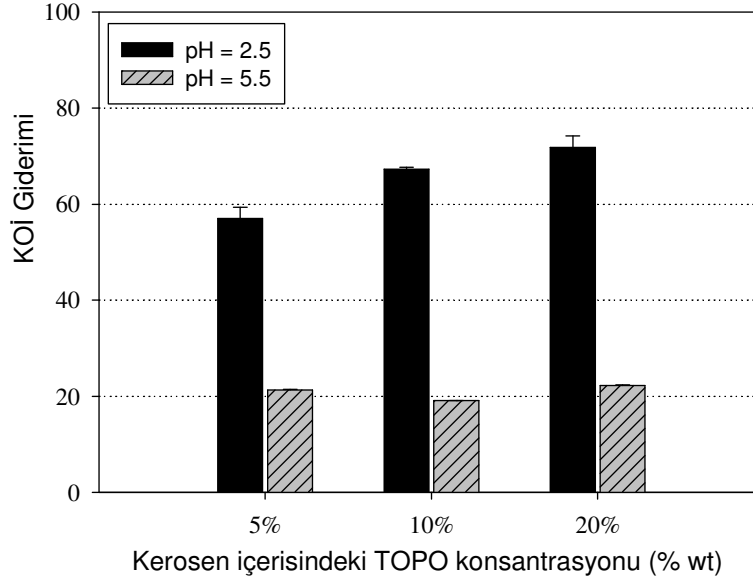


Şekil 55. tUYA geri kazanımında pH ve kerosen içerisindeki TOPO konsantrasyonunun etkisi

Tablo 31. tUYA’ların K_D değerleri

pH	Kerosen içerisindeki TOPO konsantrasyonu (% wt)		
	5	10	20
2.5	1.14 ± 0.07	1.49 ± 0.04	2.07 ± 0.04
5.5	0.48 ± 0.01	0.35 ± 0.01	0.48 ± 0.01

Bu durum aynı zamanda KOİ deneyi sonuçlarıyla da uyum göstermiştir (Şekil 56). KOİ giderim verimleri pH 5,5’te % 19,1–22,3 arasında kalırken, pH 2,5’te, kerosen içerisindeki TOPO konsantrasyonu % 20 iken, KOİ giderim verimleri % 71,8’ e kadar ulaşmıştır. Buna ek olarak, pH 2,5’te, TOPO konsantrasyonundaki artış UYA geri kazanım verimlerini arttırmadan yanısıra KOİ giderim verimlerini de arttırmıştır. pH 5,5’te geri kazanım verimlerinin çok düşük olması nedeniyle böyle bir ilişki gözlenmemiştir.



Şekil 56. KOİ gideriminde pH ve kerosen içerisindeki TOPO konsantrasyonunun etkisi

Daha önce bahsedildiği gibi, uzun zincirli UYA'lar ekstraksiyon işlemine daha yatkındırlar. Bu yatkınlık, atık stabilizasyonunda önemli sonuçlar alınmasına neden olmaktadır, çünkü uzun zincirli UYA'ların KOİ'leri kısa zincirli UYA'lara göre daha yüksektir (Tablo 32). Bu çalışmada asetik ve propiyonik asit üretilen UYA konsantrasyonunun büyük bir kısmını oluşturmaktadır ve bu asitlerin geri kazımları, KOİ giderimine önemli ölçüde etki etmektedir. Ancak, atık karakteristiği ve/veya işletim koşulları ekstraksiyon işleminden önce, sadece uzun zincirli UYA'ları üretecek şekilde ayarlanırsa, daha yüksek KOİ giderim yüzdeleri elde etmek mümkün olabilecektir.

Tablo 32. UYA'ların teorik KOİ değerleri (Yılmaz ve Demirer, 2008)

UYA	KOİ değerleri (g/g Asit)
Asetik	1.066
Propiyonik	1.512
n-Butrik	1.816
n-Valerik	2.036

Uçucu yağ asiti (UYA) üretimi , arkasından geri kazanımı bununla birlikte KOİ giderimi sağlanması literatürdeki bu alandaki boşluğu doldurmuştur. Her bir asidin KOİ'ye olan etkisi, ve bu asitlerin geri kazanımıyla atık stabilizasyonu ilk kez çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar göstermiştir ki, kerosen içerisindeki TOPO konsantrasyonu, UYA'ların sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemiyle geri kazanımında pH kadar önemli bir faktördür. Sonuç olarak, kerosen içerisindeki %20 TOPO konsantrasyonu ve pH 2,5, sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi için optimum koşullar olarak belirlenmiştir. Ekstraksiyon prosesinden sonra distilasyon (Golob vd., 1981) veya vakum distilasyon (Gu vd., 1998) işlemi uygulanırsa, ekstraksiyon işlemi yapan solvent ve saf organik asitler elde edilebilmektedir. Ancak bu işlemler daha farklı bir araştırma konusudur ve daha çok araştırma gerektirmektedir.

BÖLÜM 3

SONUÇLAR

Projenin *peynir altı suyu* ile gerçekleştirilen ilk bölüm deneylerde, günlük beslenen kesikli reaktörlerde peynir altı suyundan UYA eldesinin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda 15 reaktör kullanılmış ve bu reaktörlerde dört farklı parametrenin (pH, toplam gaz üretimi, UYA üretimi ve KOİ değişimi) etkisi gözlemlenmiştir. Aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- pH değerlerinin 10 gün içerisinde 7,5 civarından 3 civarına düştüğü görülmüş ve deneylerin geri kalan süresi boyunca değerler bu düzeyde kalmıştır. Reaktörlerde günlük olarak izlenen gaz üretimi ise ilk bir kaç günün sonunda yavaşlamış ancak deneylerin durdurulmasına kadar üretilmeye devam etmiştir. Nedenleri henüz kesin olarak bilinmemesine rağmen pH'ın gaz üretimine etkilerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.
- Üç farklı reaktörde yaptırılan gaz bileşen analizleri sonucunda hiçbir reaktörün tepe gazında metan bulunmaması metanojenik bakterilerin tamamen inhibe edildiğinin başka bir göstergesidir.
- Düzenli olarak yapılan UYA ölçümleri sonucu yüksek OYH'larının ve yüksek HBS'lerin UYA üretimini arttırdığı tespit edilmiştir. Son olarak, yapılan çözünmüş KOİ analizleri sonucu, tüm reaktörlerde KOİ üretimi olduğu görülmüştür. Bu üretim metanojenik aktivitenin durdurulduğunun bir göstergesidir.
- Sonuç olarak, yapılan deneyler sonucunda; metanojenik aktivite başarılı bir biçimde durdurulmuş ve atıksudaki KOİ %7.6-27 aralığında UYaya dönüştürülebilmektedir. Projenin ana eksenini oluşturan atıklardan UYA eldesi bazında bu ilk sonuçlar ümit vericidir. Ancak, işletilen reaktörlerde kararlı UYA üretimlerinin sağlanamış olması, işletim pHlarının anaerobik asidojenlerin optimum işletim koşullarından daha düşük düzeylere düşmüş olması ve olası besiyer madde eksiklikleri gibi nedenlerde optimum OYH ve HBS belirlenmesi için daha fazla araştırmaya gereksinim duyulmaktadır.

Projenin diğer bir bölümünde, peyniraltı suyunun UYA üretimi ve optimizasyonu çalışmaları sürdürülmüştür. Bu amaçla, kesikli reaktörlerde gerçekleştirilen çalışmalarda farklı kültür tiplerinin ve besiyer çözeltilisinin peyniraltı suyundan UYA üretimine etkisi araştırılmıştır. Çalışmanın bu aşamasında ulaşılan başlıca sonuçlar şunlardır;

- Reaktörlerde gözlenen düşük pH'lar ve tepe gazlarında CH₄ gözlenmemiş olması, tüm test reaktörlerinde metanojenik aktivitenin başarılı bir şekilde inhibe edildiğini göstermiştir.
- Test reaktörlerindeki ana UYA ürünleri HAc, Buty ve HPr'dir. Reaktörlerde daha düşük konsantrasyonlarda val ve cap üretimi de gözlenmiştir.
- En yüksek tUYA üretimi asidojenik kültür içeren reaktörlerde gerçekleşmiştir. Ayrıca öncesinde zenginleştirilen bu kültürün UYA üretimini arttırması yanında üretilen UYA çeşitlerini de arttırdığı gözlenmiştir.
- Anaerobik mikroorganizmaların büyümesi/yaşaması için gerekli olan makro ve mikro nütriyentleri içeren besiyer çözeltilinin (BK) UYA üretim hızını iki kat arttırdığı anlaşılmıştır. Bu durum, BK içindeki birçok metalin metal ko-faktör olarak hareket ederek enzimatik aktiviteyi arttırması dolayısıyla hidrolizi desteklemesi ve aynı zamanda mikroorganizmalar için uygun ortam yaratması ile ilişkilendirilebilir. Ayrıca, BK eklenildiği koşullarda EtOH üretiminin UYA üretimine kaydığı gözlenmiştir.
- En yüksek tUYA üretimi asidojenik kültür ve besiyer çözelti içeren R6'da (1776 mg/l, HAc cinsinden) gözlenmiştir. Bu reaktördeki asidifikasyon derecesi 18.2% olarak hesaplanmıştır.

Projede kullanılan diğer bir atık türü de *organik bazlı evsel katı atıktır*. Bu atıklar ile gerçekleştirilen sızdırma yataklı reaktör deneylerinden aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- SYR'ler, OBEKA gibi yüksek katı içerikli ve dolayısıyla bozundurulması ve işletimi zor olan atıkların çözünebilir hale gelmesi ve arıtılmasında önemli bir

alternatif oluşturmaktadır. Bu çalışmada, % 50-60'lara varan hidroliz verimi elde edilmiştir. 80 günlük işletim sonunda 7000-9000 mg tUYA üretilmiştir.

- SYR'lerin hidroliz ve asidifikasyon bazında optimum koşullarda çalışabilmesinde reaktörün sızdırma özelliğinin ve seyrelme hızının (dilution rate) önemli bir yer tuttuğu anlaşılmıştır. Daha fazla miktarda su ekimi, seyrelme hızını ve hidroliz / asidifikasyon proseslerini hızlandırabileceği gibi SYR'nin iletkenliğini ve dolayısıyla performansını artırabilir.
- SYR'lerinin daha iyi işletimi diğer bir deyişle, daha kısa sürede ve verimlilikte hidroliz ve asidifikasyonun gerçekleşmesi için reaktör içeriğine kanallaşmayı engelleyecek ve suyun tutunmasını sağlayacak talaş benzeri dolgu malzemeleri eklenmelidir.
- Asidifikasyon ve hidroliz proseslerinin daha yüksek oranda olabilmesi için pH değerlerinin optimum aralıkta olması gerekmektedir. Çabuk asidifiye olan OBEKA SYR'deki pH'ın optimum aralığın altına düşmesine sebep olmaktadır. Bu sorun, azotça zengin ve asidifiye oldukça ortama NH_4 salarak ortam pH'ının ve alkalinitesinin artmasını sağlayacak atıkların (hayvanval atık gibi) OBEKA ile karıştırılmasıyla giderilebilir.
- OBEKA'nın hidrolizi ilk 20 gün, asit üretimi ise ilk 25-30 gün içinde büyük oranda gerçekleşmiştir. OBEKA fermantasyonu için kurulan ve maksimum UYA üretimi hedeflenen SYR'lerin 25-30 gün boyunca işletilmesi yeterli görülmüştür. 25-30 gün sonunda SYR'lere OBEKA ekleyerek, işletimin/UYA üretiminin sürekliliği sağlanabilir. SYR'ler katma-değerli ürünlerden organik asit ve alkollerin üretiminde kullanılabilecek kolay işletilebilir reaktörler arasında önemli bir yer bulacaktır.
- Diğer bir alternatif, SYR'lere ardışık olarak eklenecek bir YAÇYA reaktörü ile 2-aşamalı bir sistem kurarak tek aşamalı sistemlere göre daha kontrollü ve daha yüksek metan üretim verimi elde etmek olabilir.

Organik bazlı evsel katı atık ile yapılan diğer deneylerde, atık öncelikle pH' ı kontrol edilen, optimum koşullarda günlük besleme-boşaltma prensibine göre işletilmiş olan sürekli karıştırılan reaktörlerde uçucu organik asitlere dönüştürülmüş; sonra da BMP

testine ait kesikli reaktörlerde gaz üretimi sağlanmıştır. Çalışmanın bitiminde elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmıştır.

- Organik yükün 10 g UK/L.gün' den 15 g UK/L.gün' e çıkması asidifikasyon yüzdesinin %26' dan %28' e yükselmesini sağlarken; yükte devam eden artış (20 g UK/L.gün'e) asidifikasyonda düşüğe (%23) neden olmuştur. Her ne kadar, üretilen toplam organik asit konsantrasyonu R3' de en fazla olsa da bu tamamen sisteme verilen organik madde artışıyla ilgilidir ve bu nedenle optimum organik yük 15 g UK/L.gün olarak saptanmıştır.
- Çalışmada reaktörlere ait pH değerlerini kontrol altına almanın gerekli olduğu, aksi taktirde değerlerin 4'ün altına düştüğü ve bu düşük değerlerin de sistem performansını etkilediği kanıtlanmıştır. En yüksek asidifikasyon eldesi için gereken en uygun pH değeri 5.5 olarak saptanmış, bu değer altında ya da üstünde (6.5) uygulanan pH'ların asidifikasyon yüzdesini düşürdüğü gözlemlenmiştir.
- Sonuç olarak yemek, sebze, meyve ve kağıttan oluşan organik atığın maksimum asidifikasyonunu sağlamak için gereken optimum işletim koşulları; organik yükleme hızı 15 g UK/L.gün, pH değeri 5.5 ve hidrolik bekletme süresi 2 gün olarak saptanmıştır.
- Biyokimyasal metan potansiyeli deneylerinin sonuçları, anaerobik reaktörü iki faza ayırmanın ve asidifikasyon fazını optimum koşullarda işletmenin metan üreten reaktörde performansı artırdığını kanıtlamıştır.

Projenin başka bir parçası olan *büyükbaş hayvan gübresinin* anaerobik asidifikasyonunda, HBS, OYH ve pH optimizasyonunu ile UYA üretim verimini maksimize etmeyi amaçlayan çalışma ışığında aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

- Günlük belseme-çıkarma ile işletilen ve çamur geri-döngüsünün uygulanmadığı reaktörlerde gübre asidifikasyonu ciddi miktarlarda UYA üretimine neden olmuştur.
- Büyükbaş hayvan gübresinin anaerobik asidifikasyonunun ana ürünleri, karbonhidrat fermantasyonunun da göstergesi niteliğindeki asetat ve propionat

olarak gerekleŒmiŒtir. Daha büyük yapıdaki UYA'lar olan valerik ve iso-valerik asitler dŒk miktarlarda retilmiŒlerdir.

- DŒk reaktör hacmi ve yüksek asidifikasyon verimi gözeten bu alıŒma sonucu 2 günlük HBS (KBS) ve 15 g UKM/L.gun OYH değerleri gübrenin anaerobik asidifikasyonu iin optimum değerler olarak belirlenmiŒtir.
- Gübrenin asidifikasyonu iin pH değerinin 5.3–5.5 aralığında seyrettiği pH kontrollü bir sistemin asidifikasyon verimini etkilemediği gzlenmiŒtir.

Projede gerekleŒtirilen alıŒmalarda kullanılan diğer bir atık türü de Œeker endüstrisi atıklarıdır. Bu atıkla gerekleŒtirilen optimum asidifikasyon koŒulları deneyinin sonuları aŒaęıdaki gibidir.

- Reaktörlerde, alıŒtırıldıęları farklı HBS değerlerinin yanı sıra eklenen atık cinslerine ve miktarlarına bağlı olarak, farklı asidifikasyon dereceleri gzlemlenmiŒtir. Asidifikasyon derecesinin en yüksek saptandığı reaktör, alkalinitenin eklenmediği dönemde, 2 günlük HBS değerine sahip ve yalnızca atıksu ile beslenen R1 reaktörü olmuŒtur (%64,2±3,6).
- Aynı HBS değeri ile alıŒtırılan reaktörler karŒılaŒtırıldıęında OYH değeri yüksek olan reaktörlerde gözlenen UYA konsantrasyonları daha yüksek, asidifikasyon dereceleri ise daha dŒk olmuŒtur. Bu bilgiler ıŒıęında, eklenen küspenin de asidifikasyona uğradığı ancak küspe miktarı arttığa artan OYH nedeniyle beklendiği gibi asidifikasyon derecesinin azaldığı söylenebilmektedir.
- Bu alanda yapılmıŒ ve küspenin yalnız baŒına asidifiye edildiği diğer alıŒmaların (Hutnan v.d. 2000; Hutnan v.d., 2001; Arntz v.d., 1985) aksine, bu alıŒmada, seyreltme amacıyla temiz kullanma suyu yerine atıksu kullanılmıŒ ve asidifikasyon sonucu pH değerlerinin kontrolsüzce dŒmesinin engellenebilmesi iin dıŒarıdan alkalinite eklemek yerine, atıksuyun alkalinitesinden yararlanılmıŒtır (alkalinitesiz dönem). Bu sayede ciddi bir ekonomik kazanım elde edilebileceği ngrlmŒtir.
- Küspe ile atıksuyun birlikte asidifiye edilmesinden elde edilen bir diğer kazanım ise, küspe eklenmesi ile birlikte reaktörlerdeki pH seviyelerinin daha dŒk değerlerde seyretmesinin (5,7–6,2) saęlanabilmiŒ olmasıdır. Bu sayede asidifikasyon bakterileri

için daha uygun pH değerlerine ulaşılabilmüş ve metanojen bakteriler inhibe edilerek biyogazda düşük metan oranlarına (% 5,6–16,3) erişilmiştir.

- Bütün bu unsurlar göz önüne alındığında, alkalinite eklenmeden 2 gün HBS değeri ile tKOİ bazında atıksuyun sırasıyla 0,5 ve 1 katı kadar küspe içeren R2 ve R3 reaktörlerinde asidifikasyon için en uygun koşullar sağlanmış ve metan üretimi inhibe edilmiştir. Bu iki reaktör daha yüksek OYH değerine sahip olmalarına rağmen, asidifikasyon derecesi (% 46,9–53,5) olarak da R1 (% 60,3–64,2) reaktörüne oranla azımsanmayacak değerler elde etmişlerdir.

- Anaerobik asidifikasyon için çok uygun bir atık olarak kabul edilen şeker endüstrisi atıksuyu ile birlikte yine bu endüstrinin bir diğer atığı olan pancar küspesinin belirli oranlarda karıştırılarak aynı reaktörde asidifikasyona uğratılabileceği ve değerli ürünler olarak UYA'lara dönüştürülebileceği gösterilmiştir.

Son olarak, günlük beslemeli yarı kesikli asidifikasyon reaktörleri kurulmuş, elde edilen fermentasyon sıvısından, UYA'ların sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemiyle geri kazanımı çalışılmıştır. Ekstraksiyon deneylerinde, fermentasyon sıvısından UYA'ların geri kazanım verimine, pH ve solvent konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır.

Bu çalışmadan aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- Sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemiyle UYA'ların geri kazanımında, kerosenin içerisindeki TOPO konsantrasyonu pH kadar etkilidir. Sonuç olarak optimum pH 2,5 olarak belirlenmiştir. Bu pH'da UYA'ların geri kazanım yüzdelerinin, ekstrakt edilen asitin tipine ve kerosen içerisindeki TOPO konsantrasyonuna bağlı olarak % 43,3 ve 97,6 arasında değiştiği gözlenmiştir. Kerosen içerisindeki TOPO konsantrasyonu arttıkça ekstraksiyon verimi de artmıştır. Sonuç olarak en yüksek UYA geri kazanımları (% 60,7–97,6), kerosen içerisindeki TOPO konsantrasyonu % 20 iken gözlenmiş, K_D değerleri 1,54 ve 40,79 arasında değişmiştir.

- pH 2,5'da, TOPO konsantrasyonundaki artış, tUYA geri kazanımını artırdığı gibi, KOİ giderimini de direk artırmıştır. pH 5,5'da UYA ların geri kazanım yüzdeleri %19,1- 22,3 arasında kalırken, pH 2,5'da kerosen içerisindeki TOPO konsantrasyonu %20 iken, % 71,8'e kadar KOİ giderimi gözlenmiştir.

BÖLÜM 4

KAYNAKLAR:

Angenent, L. T., Karim, K., Al-Dahhan, M. H., Wrenn, B. A., and Domiguez-Espinosa, R., Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater, *Trends Biotechnol.*, 22(9), 477-485, 2004.

Banks C.J., Borja R, Comparison of an anaerobic filter and a anaerobic fluidized bed reactor treating palm oil mill effluent, *Process Biochemistry*, 30(1), 511-521,1995.

Batstone D. J., Keller J., Angelidaki I., Kalyuzhnyi S. V., Pavlosttakis S. G., Rozzi A., Sanders W. T. M., Siegrist H., Vavilin V. A., Anaerobic digestion model No.1 (ADM 1), *Water Science and Technology*, 45(1), 65-73, 2002.

Borja, R. et al, 2003. Study and optimisation of the anaerobic acidogenic fermentation of two-phase olive pomace.

Bouallagui H., Torrijos M, Godon J.J., Moletta R., Cheikh R. Ben, Touhami Y., Delgenes J.P., Hamdia M., Two-phases anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes: bioreactors performance, *Biochemical Engineering Journal*, 21,193–197, 2004.

Bouallagui, H., Touhami, Y., Cheikh, R. B., Hamdia, M.,Bioreactor performance in anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes, *Process Biochemistry*, 40, 989-995,2005.

Bremner, J. M., and Shaw, K.,Denitrification in soil. I. Methods of investigation. *Journal of Agricultural Science*, 51,22-39,1958.

Chugh S., Chynoweth D. P., Clarke W., Pullammanappallil P., Rudolph V., Degradation of unsorted municipal solid waste by a leach-bed process, *Biores. Technol.*, 69, 103-115,1999.

Cohen, A., Breure, A. M., van Andel, J. G., van Deursen, A., Influence of phase separation on the anaerobic digestion of glucose-II Stability, and kinetic responses to shock loadings, *Water Research*, 16: 449-455, 1982.

Demirel B. and Yenigun O., Anaerobic acidogenesis of dairy wastewater: the effects of variations in hydraulic retention time with no pH control, *J Chem. Technol. Biotechnol.*, 79, 755-760, 2004.

Demirer G.N., Duran M., Ergüder T.H., Güven E., Ugurlu Ö. Tezel U., Anaerobic treatability and biogas production potential studies of different agro-industrial wastewaters in Turkey, *Biodegradation*, 11, 6, 401-405, 2000.

Demirer N. G., Chen S., Effect of retention time and organic loading rate on anaerobic acidification and biogasification of dairy manure, *J. Chemical Tech. Biotech.*, 79,1381-1387, 2004.

Dinopoulou G, Rudd T. and Lester J.N. Anaerobic acidogenesis of a complex wastewater: 1. The influence of operational parameters on reactor performance. *Biotechnol. Bioeng.* 31:958–968, 1998.

Eastmann, J. A., Ferguson, J. F., Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion, *Journal of WPCF*, 53, 352-366,1981.

Efstathiou, E., Mamais, D., Tsourtis, S., Tridimas, P., Mathematical Modelling of Primary Sludge Anaerobic Hydrolysis, 2003.

Eggeman, T., and Verser, D., Recovery of organic acids from fermentation broths. *Appl. Biochem. Biotech.*, 122(1-3), 605–618, 2005.

Eyal, A. M., and Canari, R., pH dependence of carboxylic and mineral acid extraction by amine based extractants: Effect of pK_a amine basicity, and diluent properties, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 1789–1798,1995.

Fang H. H. P., and Yu H. Q., Acidification of lactose in wastewater, *Journal of Environmental Engineering*,127 (9), 825-881,2001.

Gerardi M.N., *The Microbiology of Anaerobic Digesters*, Wiley- Interscience, 2003.

Gluszcz, P., Jamroz, T., Sencio, B., and Ledakowicz, S., Equilibrium and dynamic investigations of organic acids adsorption onto ion-exchange resins, *Bioprocess Biosyst. Eng.*, 26, 185–190, 2004.

Golob, J., Grllc, V., and Zadnlk B., Extraction of acetic acid from dilute aqueous solutions with trioctylphosphine oxide, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 20, 433–435, 1981.

Gosh S., Improved sludge gasification by two-phase anaerobic digestion, 1987.

Gu, Z., Rickert, D. A., Glatz, B. A., and Glatz C. E., Feasibility of propionic acid production by extractive fermentation, *Lait*, 79, 137–148, 1999.

Gu, Z., Glatz, B. A., and Glatz C. E., Propionic acid production by extractive fermentation. I. Solvent considerations.” *Biotechnol. Bioeng.*, 57(4), 454–461, 1998.

Guerrero L., Omil F., Mendez R., Lema J.M., Anaerobic hydrolysis and acidogenesis of wastewaters from food industries with high content of organic solids and protein, *Water Sci. Technol.*, 33, 15, 3281-3290, 1999.

Hobson P.N., The treatment of agricultural wastes, *In Anaerobic Digestion: A Waste Treatment Technology*, ed. Wheatley A., pp.93-138, Elsevier Applied Science, London, 1991.

Huang, C., Xu, T., Zhang, Y., Xue, Y., and Chen, G., Application of electrodialysis to the production of organic acids: State-of-the-art and recent developments. *J. Membrane Sci.*, 288, 1–12, 2007.

Hutnan, M., Mrafkova, L., Drtil, M. and Derco, J., Methanogenic and Nonmethanogenic Activity of Granulated Sludge in Anaerobic Baffled Reactor, *Chem. Papers*, 53(6)374-378, 1999.

Joglekar, H. G., Rahman, I., Babu, S., Kulkarni, B. D., and Joshi, A., Comparative assessment of downstream processing options for lactic acid, *Sep. Purif. Technol.*, 52, 1–17, 2006.

Kanat, G., Şeker sanayi atıksularının arıtımı ve su yönetimi, *Ekoloji*, 5: 30-34, 1992.

Kanicky, J. R., and Shah, D. O., Effect of premicellar aggregation on the pK_a of fatty acid soap solutions, *Langmuir*, 19, 2034–2038, 2003

Keunyoung Yang, Youngseob Yu, Seokhwan Hwang, Selective optimization in thermophilic acidogenesis of cheese-whey wastewater to acetic and butyric acids: partial acidification and methanation, *Water Research*, 37, 2467–2477, 2002.

Kissalita, W.S., Pinder, K.L. and Lo, K.V., Acidogenic fermentation of lactose, *Biotechnol Bioeng*, 30, 88-95, 1987.

Kisaalita, W.S., Pinder, K.L., Lo, K.V., Acidogenic fermentation of Lactose, 1987.

Klemedtsson, L., B. H. Svensson, T. Lindberg, and T. Rosswall, The use of acetylene inhibition of nitrous oxide reductase in quantifying denitrification in soils, *Swedish Journal of Agricultural Resources*, 7:179–185, 1977.

Kusminski, C., Palecia, J.I, Fernandez-Polonca F, Garcia, P ve Iza, J. Wastewater reclamation and reuse at the sugarbeet factory Acor-1, *Water Science and Technology*, 24, 9, 1991.

Lai, T. E., Nopharatana, A., Pullammanappallil, P. C., Clarke, W., Cellulolytic activity in leachate during leach-bed anaerobic digestion of municipal solid waste, *Bioresource Technology*, 80, 205-210, 2001.

Lane AG, Laboratory scale anaerobic digestion of fruit and vegetable solid waste, *Biomass*, 5, 245–259, 1984.

Linke B., 2006. “Kinetic study of thermophilic anaerobic digestion of solid wastes from potato processing”, *Biomass and Bioenergy*, Vol.30, pp. 892–896.

Liu D., Liu D., Zeng R. J., Irini A., Hydrogen and methane production from household solid waste in the two-stage fermentation process, *Water Research*, 40(11), 2230-2236, 2002

Lusk P., Methane Recovery from Animal Manures The Current Opportunities Casebook, *National Renewable Energy Laboratory*, NREL/SR-580-25145, September,1998.

Maharaj, I., Elefsiniotis, P., The role of HRT and low temperature on the acid-phase anaerobic digestion of municipal and industrial wastewaters, *Bioresource Technology*, 76, 191-197, 2001.

Malmay, G., Albert, J., Putrano, A. M. H., and Molinier, J., Recovery of carboxylic acids from aqueous solutions by liquid–liquid extraction with a triisooctylamine diluent system, *Braz. J. Chem. Eng.*, 18(4), 441–447, 2001.

Matsumoto, M., Otono, T., and Kondo, K., Synergistic extraction of organic acids with tri-n-octylamine and tri-n-butylphosphate, *Sep. Purif. Technol.*, 24, 337–342, 2001.

Mawson A. J., Bioconversion for whey utilization and waste abatement. *Biores. Technol.*, 47, 195-203,1994.

McCarty, P.L. ve McKinney, R.E.,. Volatile acid toxicity in anaerobic digestion. *J. WPCF*, 33, 223-232. 1961.

McCarty, P.L. ve Smith D.P., Anaerobic wastewater treatment. *Environ. Sci. Technol.*, 1200-1206,1986.

Montgomery R., Development of biobased products, *Biores. Technol.*, 91, 1-29, 2004.

Mostafa, N. A., Production and recovery of volatile fatty acids from fermentation broth, *Energ. Convers. Manage.*, 40, 1543–1553,1999.

Oktem Y. A., Ince O., Donnelly T., Sallis P., Ince- Kasapgil B., Determination of optimum operating conditions of an acidification reactor treating a chemical synthesis-based pharmaceutical wastewater, *Process Biochemistry*, 41, 2258–2263,2006.

O'Keefe, D.M., Chynoweth, D.P., Influence of phase separation, leachate recycle and aeration on treatment of municipal solid waste in simulated landfill cells, *Bioresource Technology*,72, 55-66, 2000.

Parawira W.; Murto M.; Read J.S.; Mattiasson B., Volatile fatty acid production during anaerobic mesophilic digestion of solid potato waste, 2004.

Prashanth S., Kumar P., Mehrotra I., Anaerobic Degradability: Effect of Particulate COD, *Journal of Environmental Engineering*, 132 (4), 488-496, 2006.

Punal, A., Mendez-Pampin, R.J., Lema J.M., Characterization and comparison of biomasses from single- and multi-fed upflow anaerobic filters, *Bioresource Technology* 68, 293-300,1999.

Raynal J., Delgenes J.P., Moletta R., Two-phase anaerobic digestion of solid waste by multiple liquefaction reactors process”, *Bioresource Technology*, 65, 97-103,1998.

Ren, N., Wang, B., Ma, F., Hydrogen bio-production of carbohydrate fermentation by anaerobic sludge process, *Proc 68th Annual Water Environment Fed. Conf.*, Miami, WEF, 145-152,1995.

Rittmann, B., McCarty, P., *Environmental Biotechnology: Principles and Applications*, MacGraw-Hill International Editions, 2001.

Rodriguez, J., Kleerebezem, R., Lema, Juan, M., Loosdrecht, M. C. M., Modeling product formation in anaerobic mixed culture fermentations”, *Biotechnology and Bioengineering*, 93, 3, 593-606, 2005.

Rustrian E., Delgenes J.P., Bernet N.and Moletta R., Acidogenic activity: Process of carbon source generation for biological nutrient removal. *Wat Sci Technol.* 40, 25-32,1999.

Senol, A., and Dramur, U. Predicting liquid–liquid equilibria of amine extraction of carboxylic acid through solvation energy relation, *Solvent Extr. Ion Exc.*, 25(5), 865–883, 2004.

Sharma V.K., Testa C., Castelluccio G., Anaerobic treatment of semi-solid organic waste, *Energy Conversion & Management* , 40, 369-384,1999.

Shore,M., Broughton,N. W., Bumstead,N., Anaerobic Treatment of Waste Waters in the Beet Sugar Industry, *Water Pollution Control*, 83, 4, 499-506,1984.

Siso Gonzales, M.I., The biotechnological utilization of cheese-whey: A review, *Biosource Technology*, 57 1-11, 1996.

Soto, M., Méndez, R. and Lemai J.M., Methanogenic and non-methanogenic activity tests: Theroetical basis and experimental set up, *Water Res.*, 27, 8, 1361-1376,1993.

Speece, R. E., *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters*. Vanderbilt University, Arachae Press,1996.

Storry D. J., The importance of various parameters in the anaerobic treatment of beet sugar wastewater, North Dakota State University, 1996.

Şentürk, F., Sayman, Y., Yalçın, H. ve Dumlu, G. Şeker Fabrikası Atıkları, *Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü*, Ankara, 1977.

Tamada, J. A., and King, C. J. (1990). "Extraction of carboxylic acids with amine extractants. 2. Chemical interactions and interpretation of data." *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 1327–1333.

Taygun, N.,Şeker Fabrikalarında Kullanılan Suların Cinsleri ve Atıksulann Biyolojik Arıtımı, *T.Ş.F.A.Ş. Şeker Enstitüsü*, Etimesgut, 1980.

Traverso, P., Pavan, P., Bolzonella, D., Innocenti, L., Cecchi F., Mata-Alvarez, J., Acidogenic fermentation of source separated mixtures of vegetables and fruits wasted from supermarkets, *Biodegradation*, 11, 407-414, 2000.

U.S. Environmental Protection Agency, *Managing Manure with Biogas Recovery Systems: Improved Performance at Competitive Costs*, EPA-430-F-02-004,2002.

Uzal N., Gökçay C. F., Demirer G.N., Sequential (anaerobic/aerobic) biological treatment of malt whisky wastewater, *Process Biochemistry*, 39, 279-286,2003

Ülkü, G., **Water Used in Sugar Factory and The Sugar Factory Wastewater Treatment Methods**, *Şeker Enstitüsü*, Ankara 1990.

Wang, BZ., Sui, J; Liu, RF; Yang, G; Qi, PS, **Anaerobic Reactors Treating Beet Sugar Effluents**, *Effluent and Water Treatment Journal*, 26, 5/6, 150-151, 154-162, 1986.

Wang, Z., Luo, Y., and Yu. P., **Recovery of organic acids from waste salt solutions derived from the manufacture of cyclohexanone by electrodialysis**, *J. Membrane Sci.*, 280, 134–137, 2006.

Wardell, J. M., and King, C. J., **Solvent equilibria for extraction of carboxylic acids from water**, *J. Chem. Eng. Data.*, 23(2), 144–148, 1978.

Weiland P., **One- and two-step anaerobic digestion of solid agroindustrial residues**, *Water Sci. Technol.* 27: 145–151, 1993.

Wheatley, A., **Anaerobic Digestion: A Waste Treatment Technology**, *Elsevier Applied Science*, 31, 2-31, 1990.

Wu J. H., Lin C.Y., **Biohydrogen production by mesophilic fermentation of food wastewater**, *Water Science and Technology*, 49 (5-6), 223-228, 2004.

Wu, M., Sun, K., Zhang, Y., **Influence of temperature fluctuation on thermophilic anaerobic digestion of municipal organic solid waste**, *Journal of Zhejiang University, Science B*, 7, 3, 180-185, 2005.

Wu, Z., and Yang, S. T., **Extractive fermentation for butyric acid production from glucose by clostridium tyrobutyricum**, *Biotechnol. Bioeng.*, 82(1), 93–102, 2003.

Vandak, D., Zigova, J., Sturdik, E., and Schlosser, S., **Evaluation of solvent and pH for extractive fermentation of butyric acid**, *Process Biochem.*, 32(3), 245–25, 1997.

Veeken A., Hamelers B., **Effect of temperature on hydrolysis rates of selected biowaste components**, *Bioresource Technology*, 69(3), 249-254, 1999.

Vieitez E.R., Mosquera J., and Ghosh S., **Kinetics of accelerated solid-state fermentation of organic rich municipal solid waste**, *Wat.Sci. & Tech.*, 41, 231-238, 2000.

Vignerón V., Ponthieu M., Barina G., Audic J.M., Duquennoi C., Mazéas L., Bernet N. and Bouchez T., Nitrate and nitrite injection during municipal solid waste anaerobic biodegradation, *Waste Management*, In Press, Corrected Proof, 2006.

Viturtia A. Mtz., Mata-Alvarez J., Cecchi F., Two-phase anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes, *Recourses, Conversion and Recycling*,13, 257-267,1995.

Vonder Emd, W. ve Kroiss, H., A low-Cost and High- Efficiency Solution For Sugar Factory Wastewater Treatment, *Water Science and Technology*, 24,1, 1991.

Yang, S., White, S. A., and Hsu, S., Extraction of carboxylic acids with tertiary and quaternary amines: Effect of pH, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 1335–1342,1991.

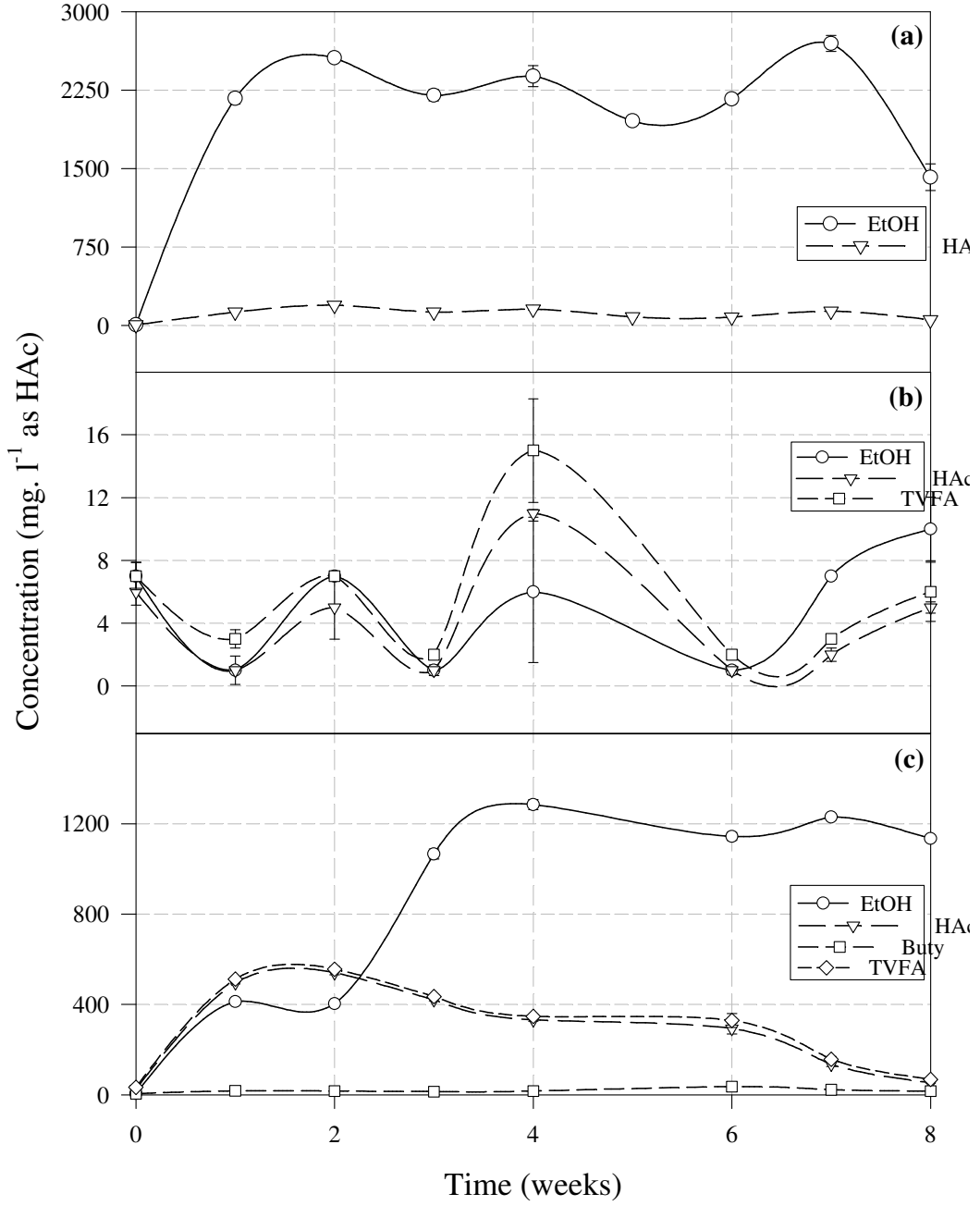
Yilmaz, V., and Demirer, G. N., Improved anaerobic acidification of unscreened dairy manure, *Environ. Eng. Sci.*, 25(3), 309–317, 2008.

Yu, H. Q., Fang, H. H. P., Acidification of mid- and high-strength dairy wastewaters, *Water Resources*, 35, 15, 3697-3705, 2001.

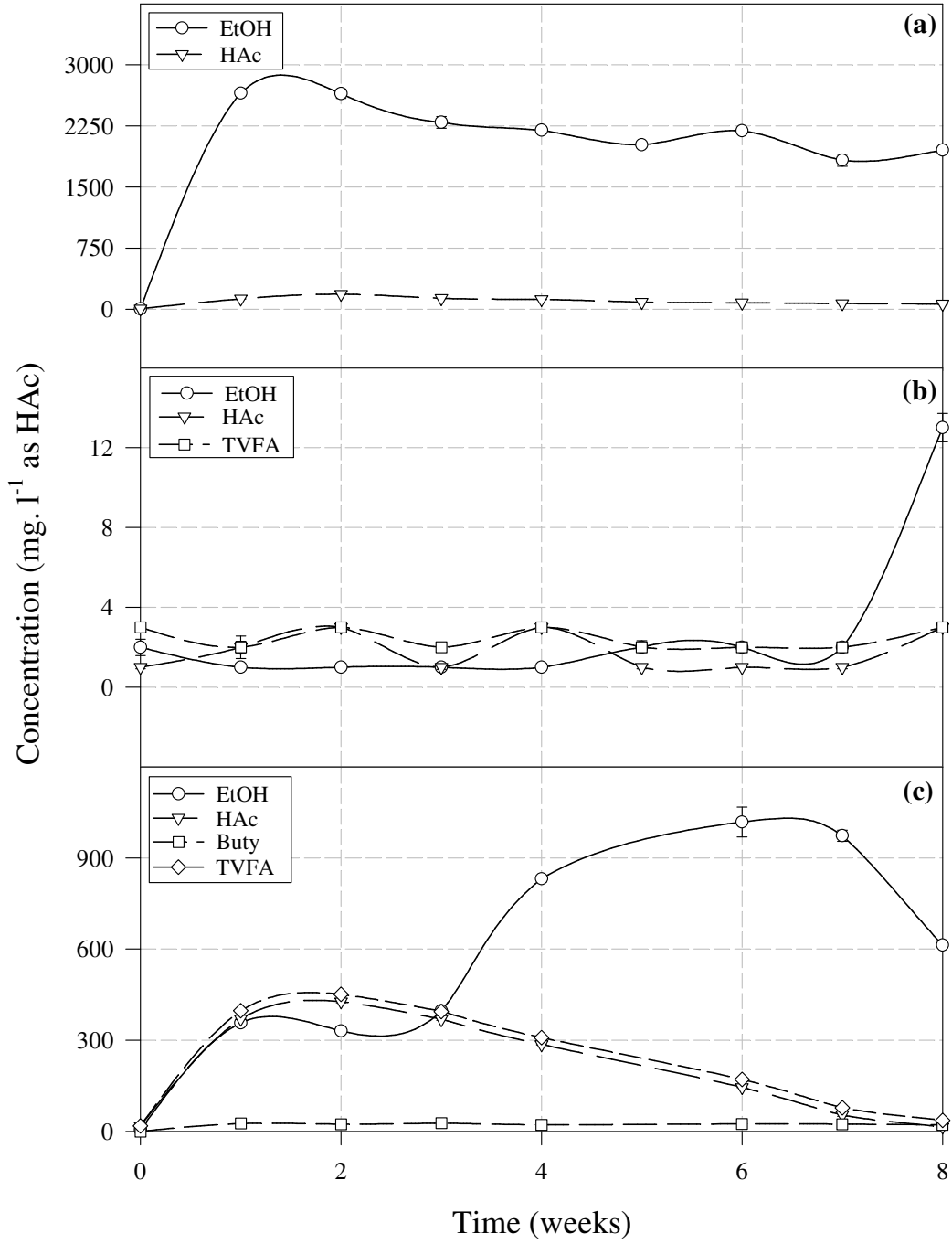
Yu, H. Q., Fang, H. H. P., Acidogenesis of dairy wastewaters at various pH levels, *Water Sci. Technol.*, 45, 10, 201-206, 2002.

Zall, R.R., Whey treatment and utilization In: Food Processing Waste Management, AVI. Publishing Company, Connecticut, pp. 175-201,1979

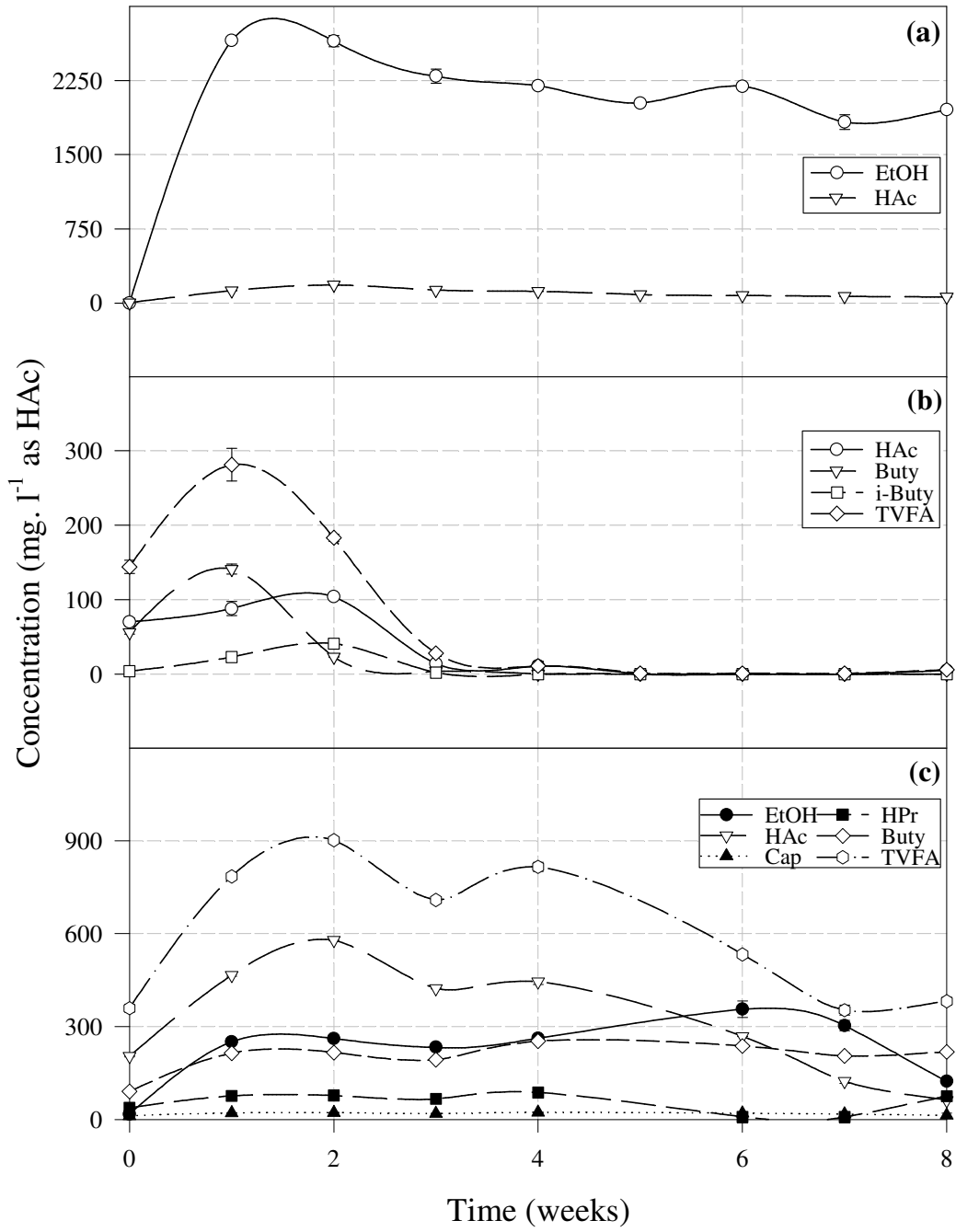
EK 1. YALIN, KONTROL VE TEST REAKTÖRLERİ UYA VE ETOH GRAFİKLERİ



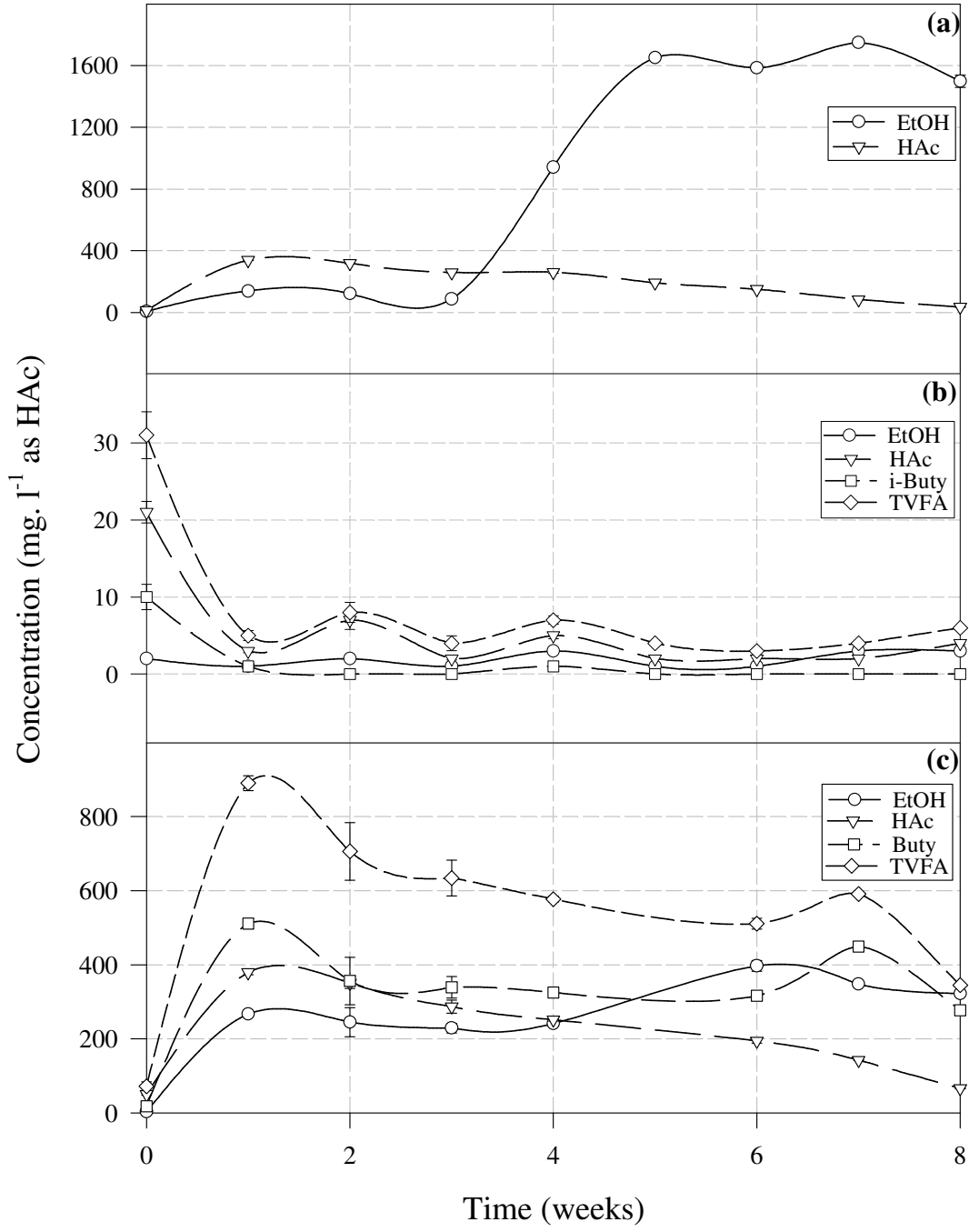
Şekil E1.1. (a) B-BES (b) C1 (c) R1'de EtOH ve UYA üretimi



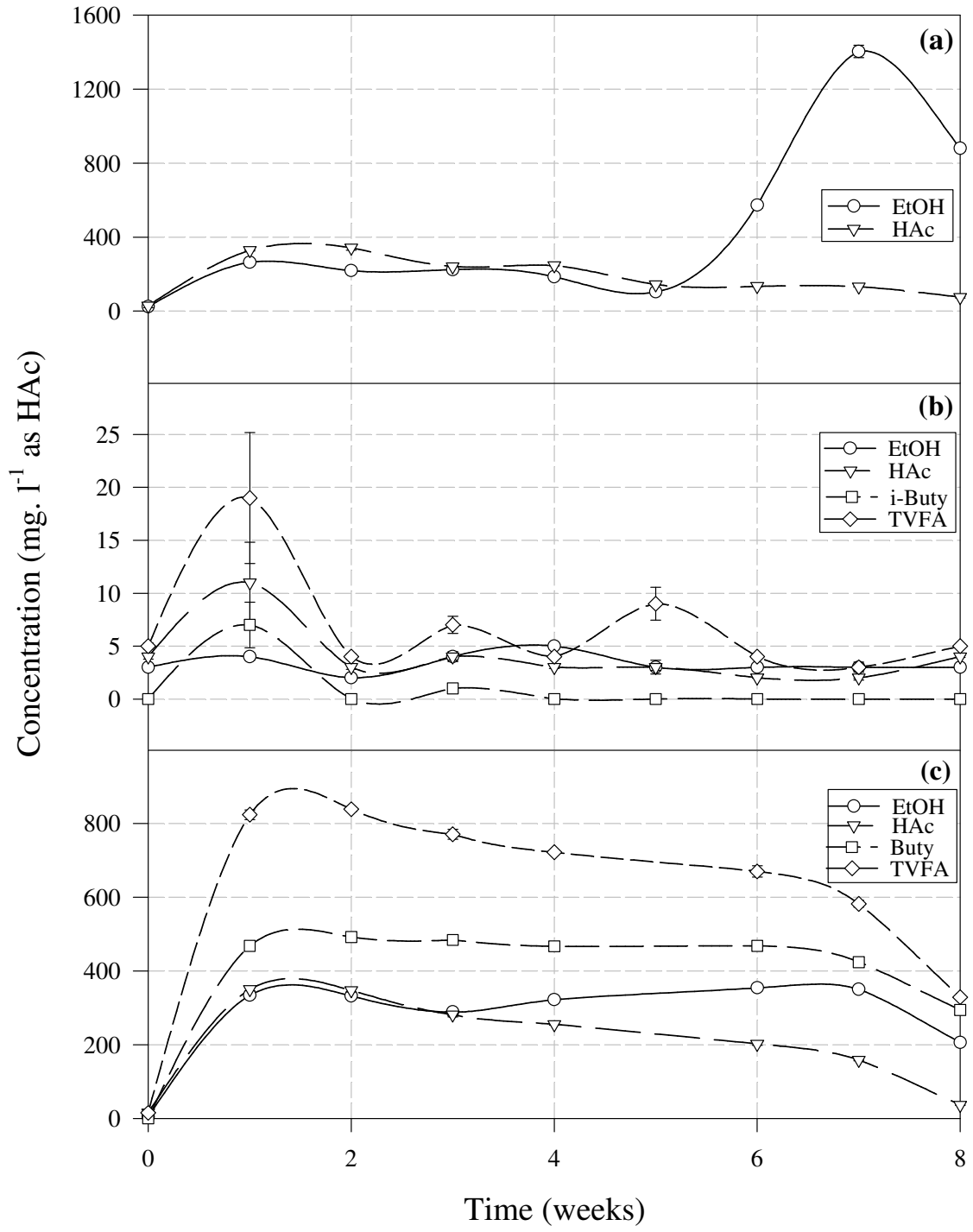
Şekil E1.2. (a) B (b) C2 (c) R2'de EtOH ve UYA üretimi



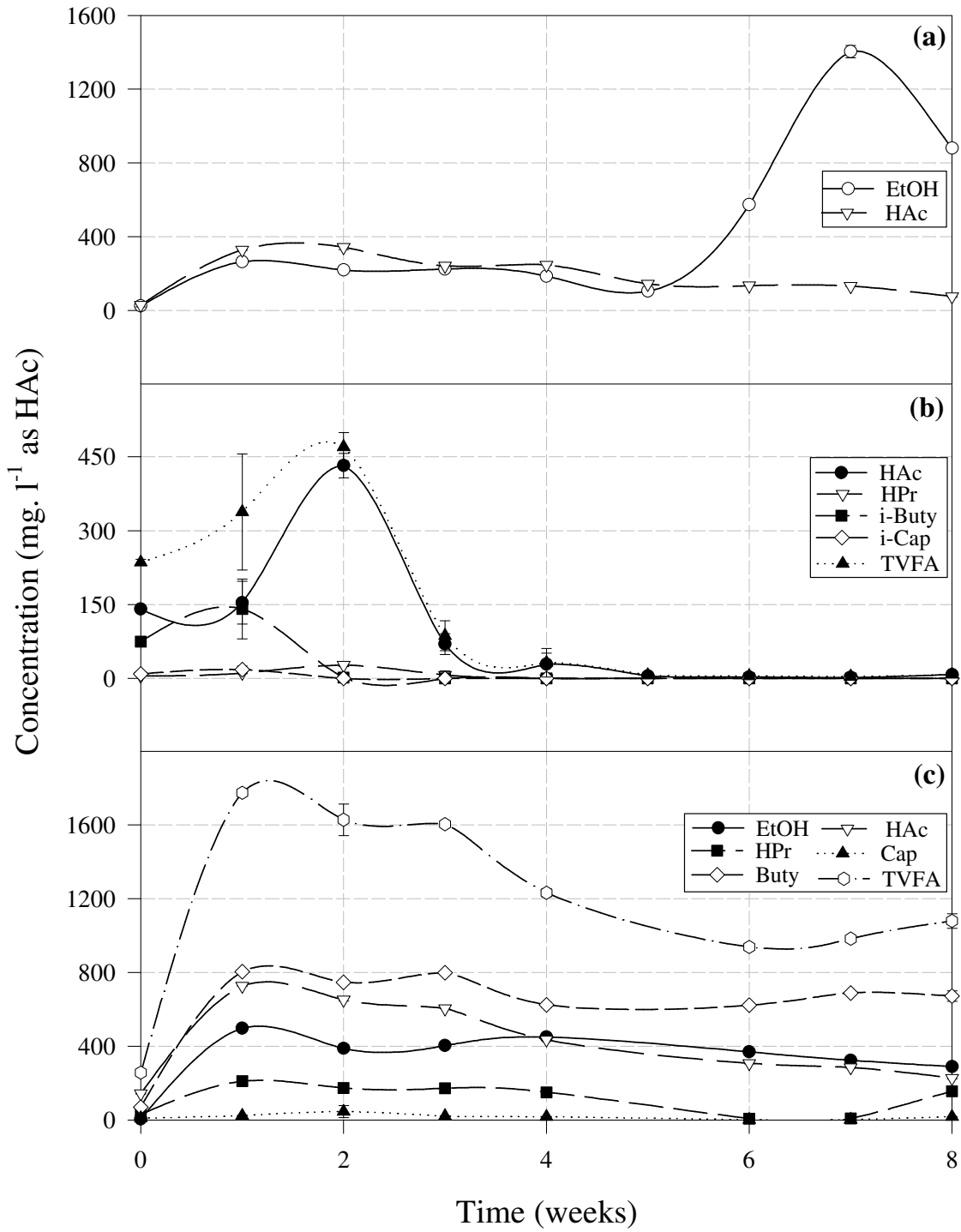
Şekil E1.3. (a) B (b) C3 (c) R3'te EtOH ve UYA üretimi



Şekil E1.4. (a) B-BM-BES (b) CBM1 (c) R4'te EtOH ve UYA üretimi

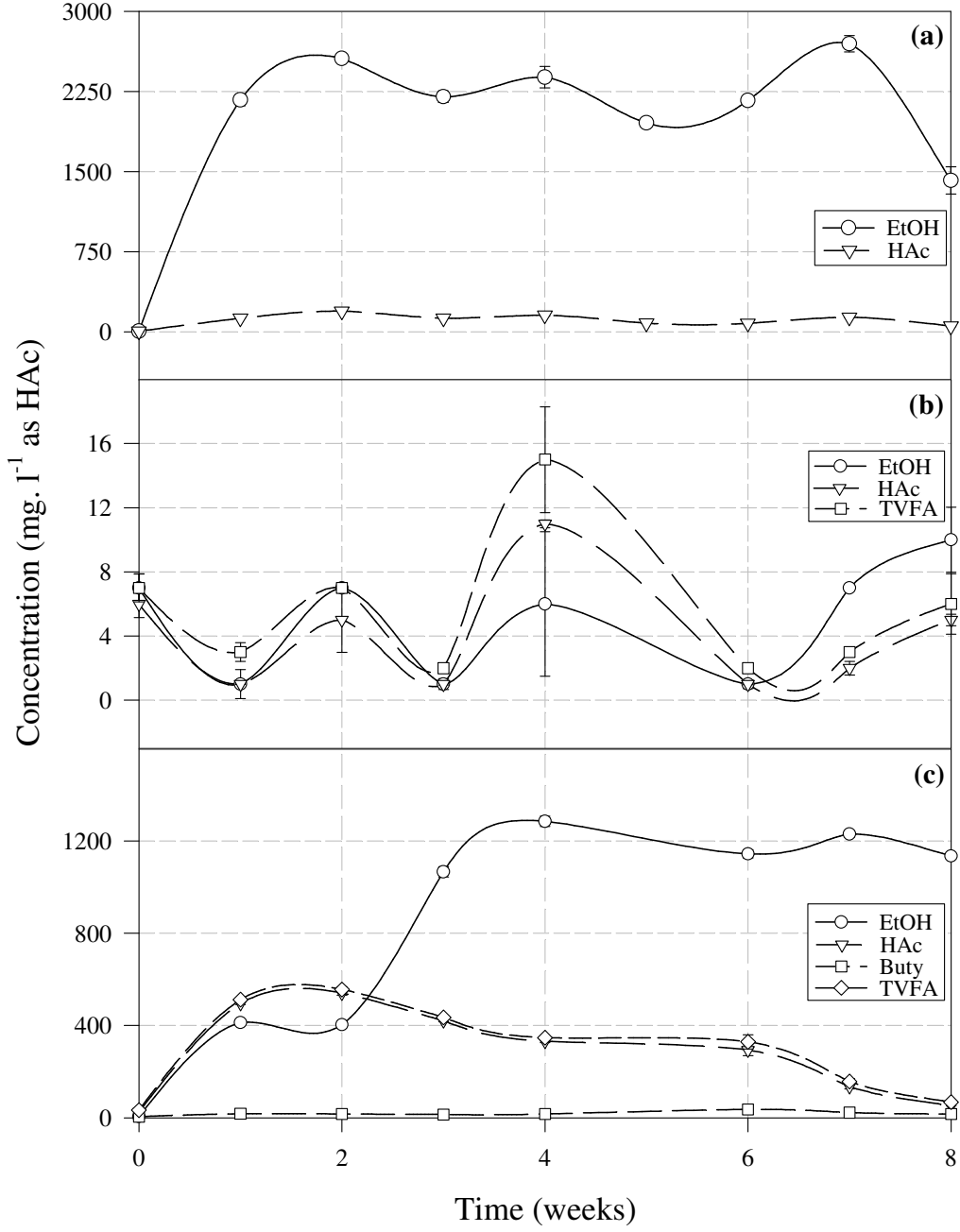


Şekil E1.5. (a) B-BM (b) CBM2 (c) R5'te EtOH ve UYA üretimi

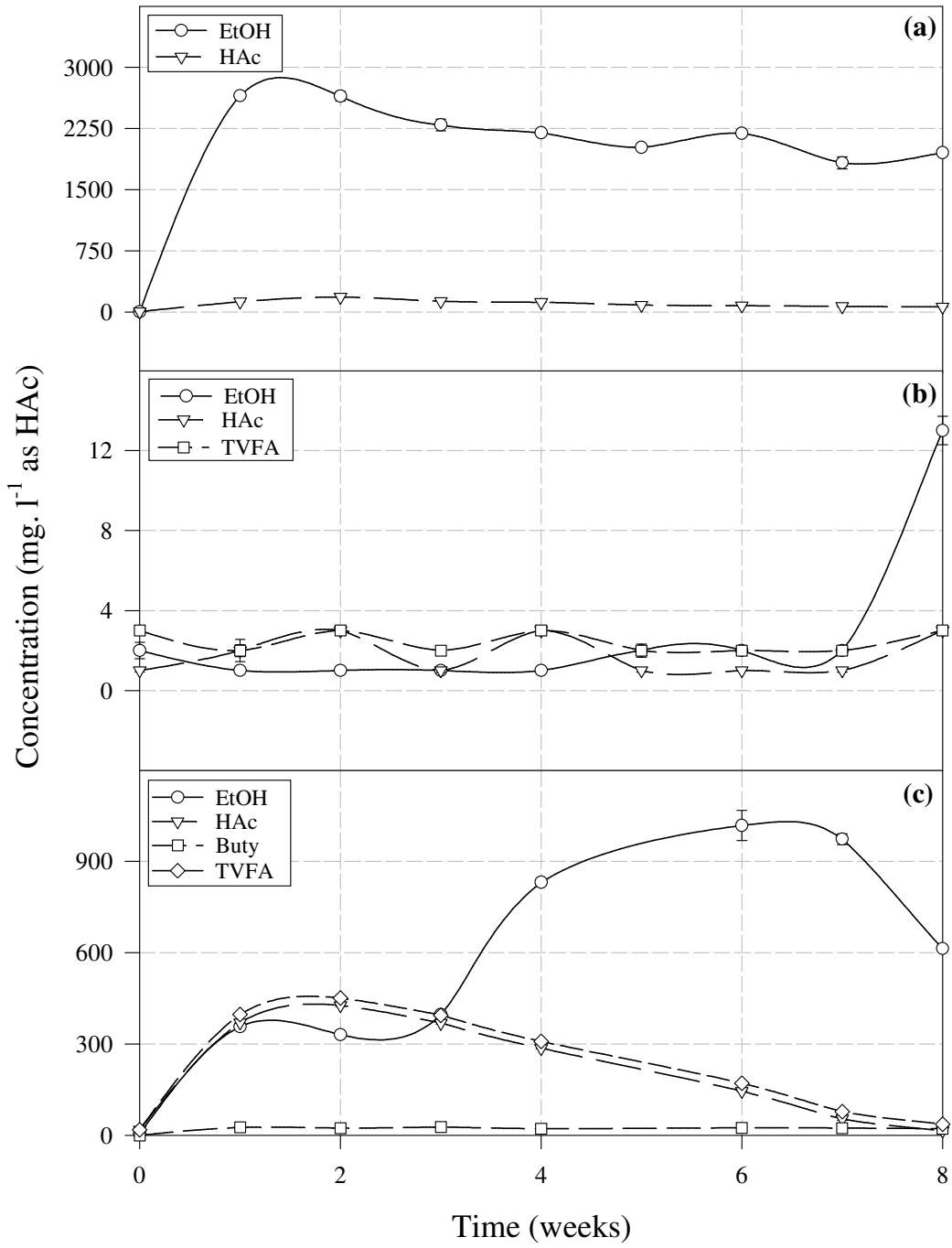


Şekil E1.6. (a) B-BM (b) CBM3 (c) R6'da EtOH ve UYA üretimi

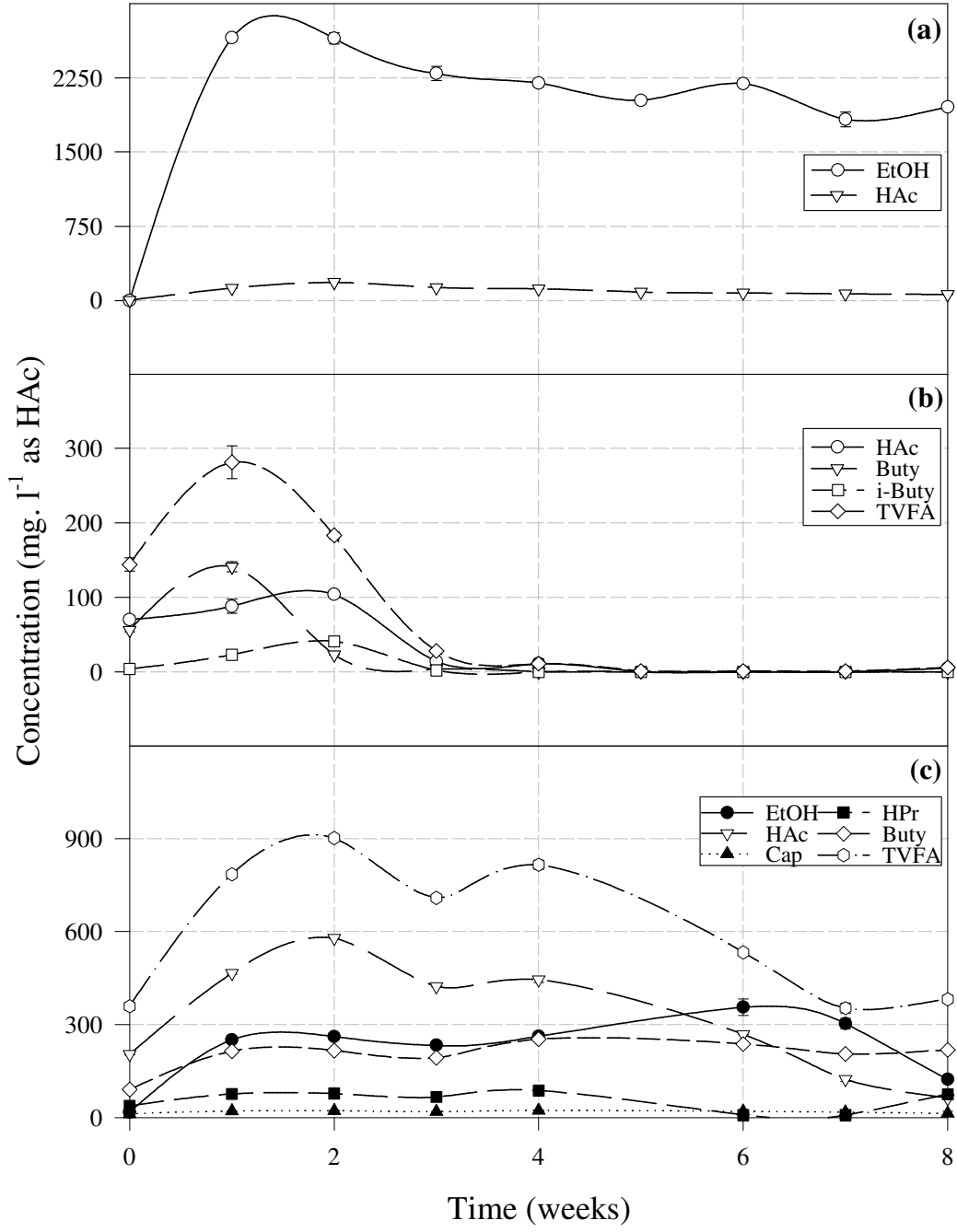
EK 2. YALIN, KONTROL VE TEST REAKTÖRLERİ UYA VE ETOH GRAFİKLERİ



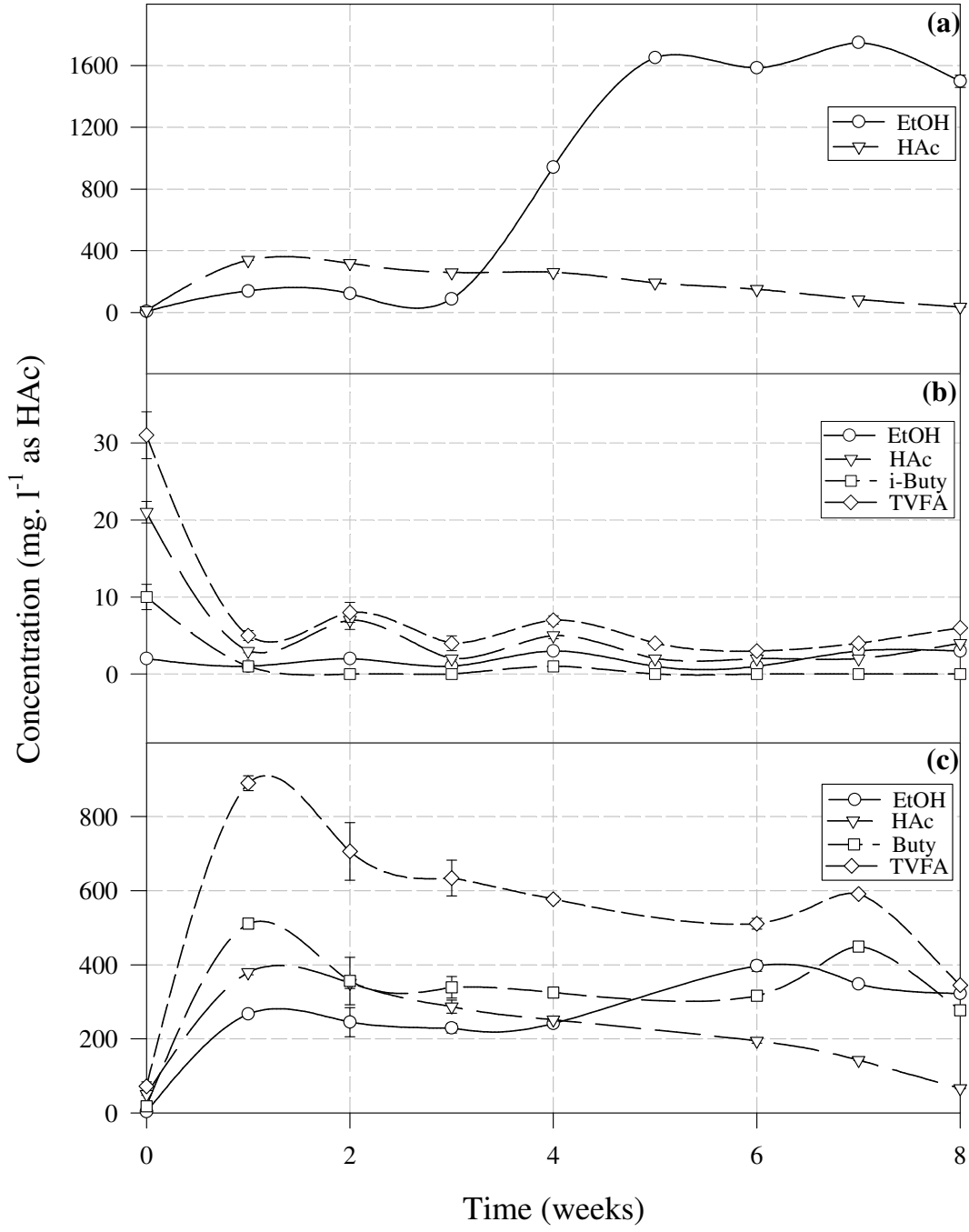
Şekil E2.1. (a) B-BES (b) C1 (c) R1'de EtOH ve UYA üretimi



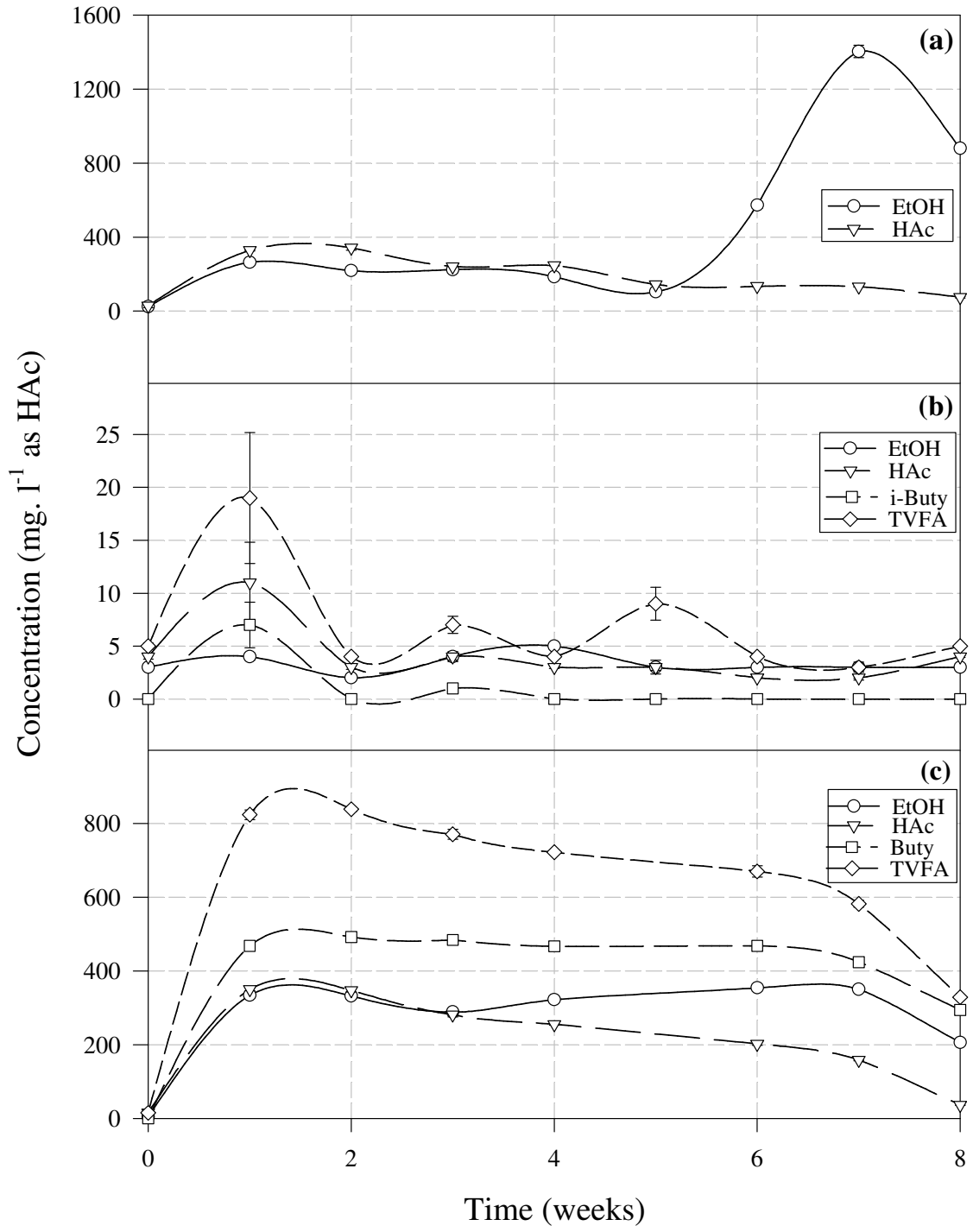
Şekil E2.2. (a) B (b) C2 (c) R2'de EtOH ve UYA üretimi



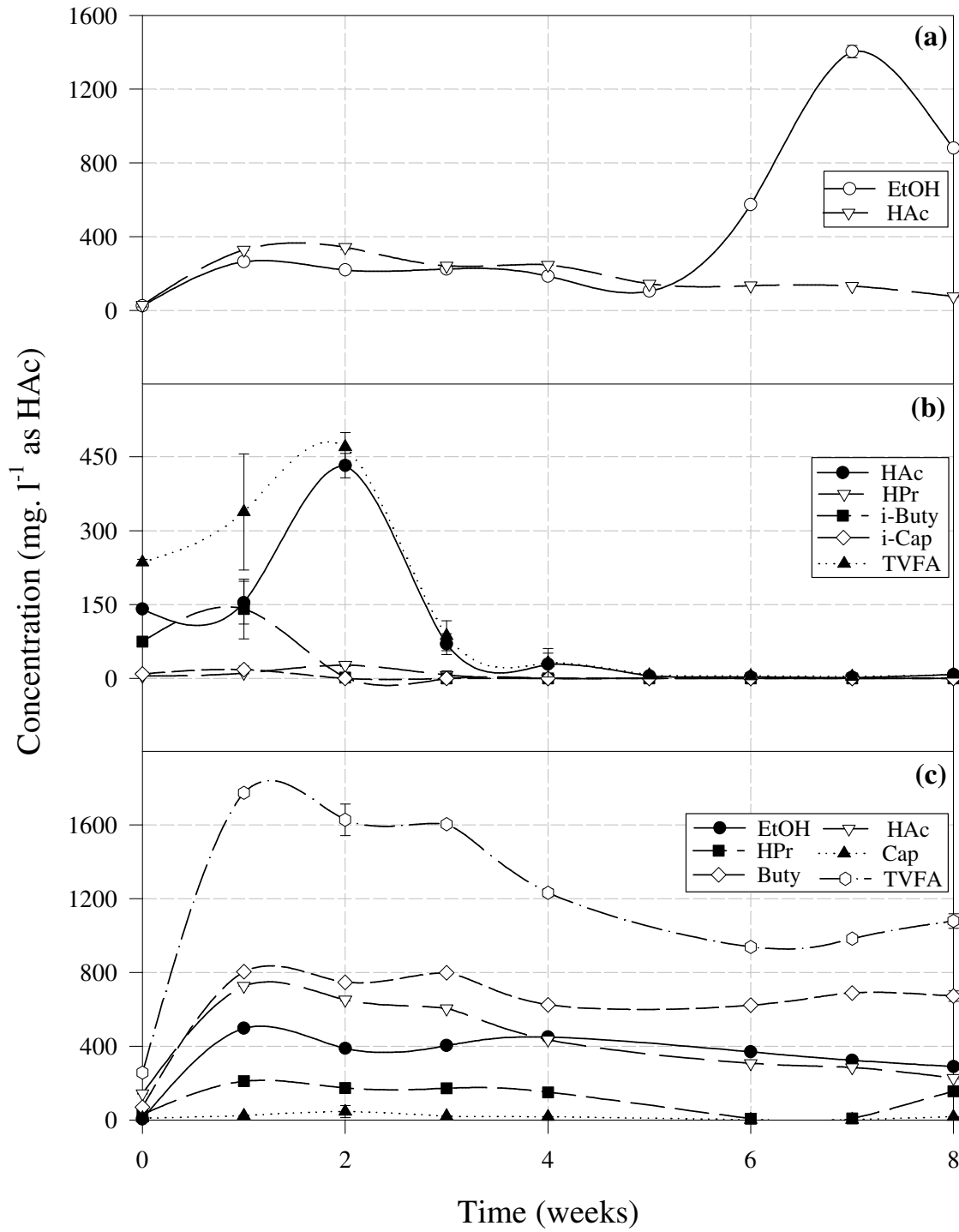
Şekil E2.3. (a) B (b) C3 (c) R3'te EtOH ve UYA üretimi



Şekil E2.4. (a) B-BM-BES (b) CBM1 (c) R4'te EtOH ve UYA üretimi

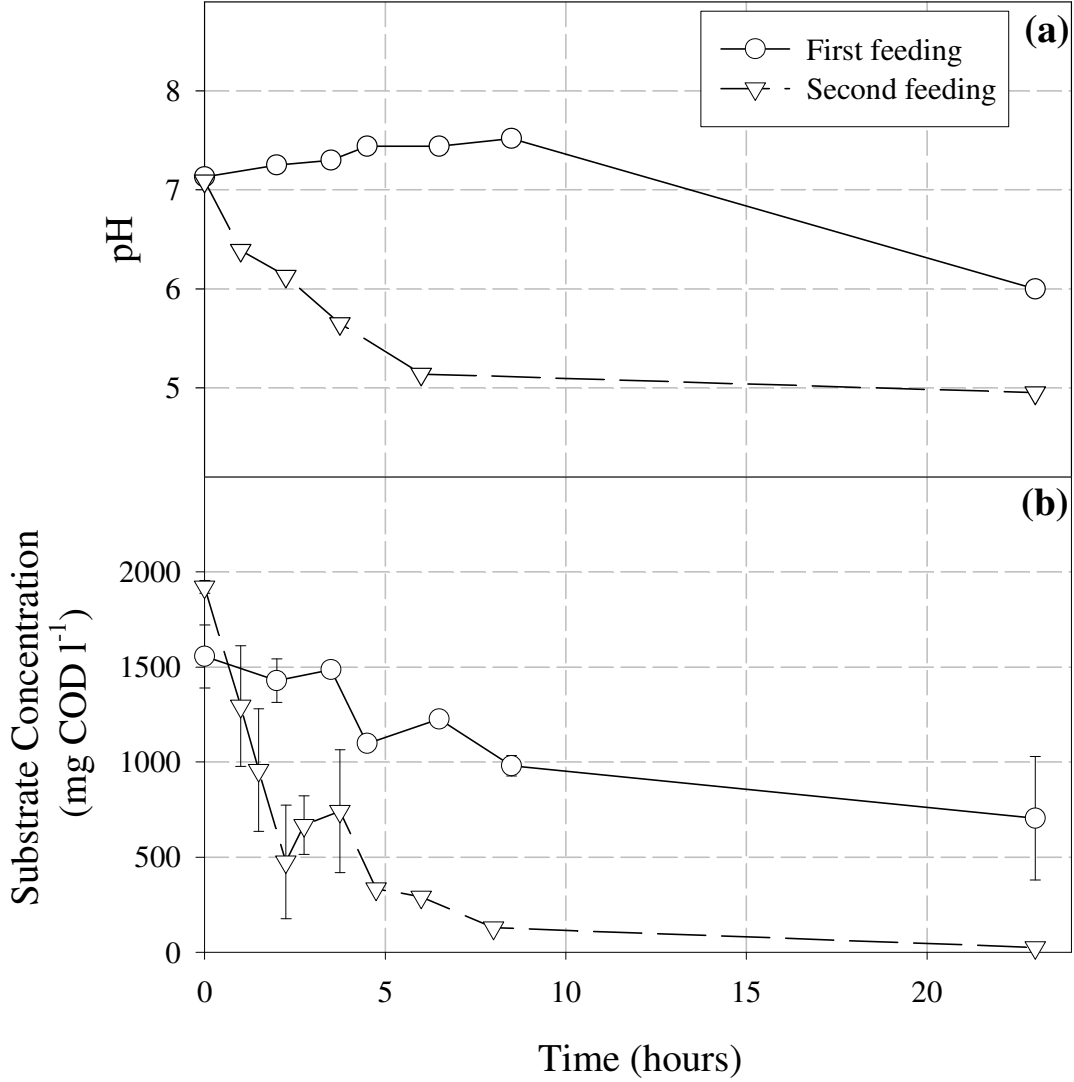


Şekil E2.5. (a) B-BM (b) CBM2 (c) R5'te EtOH ve UYA üretimi

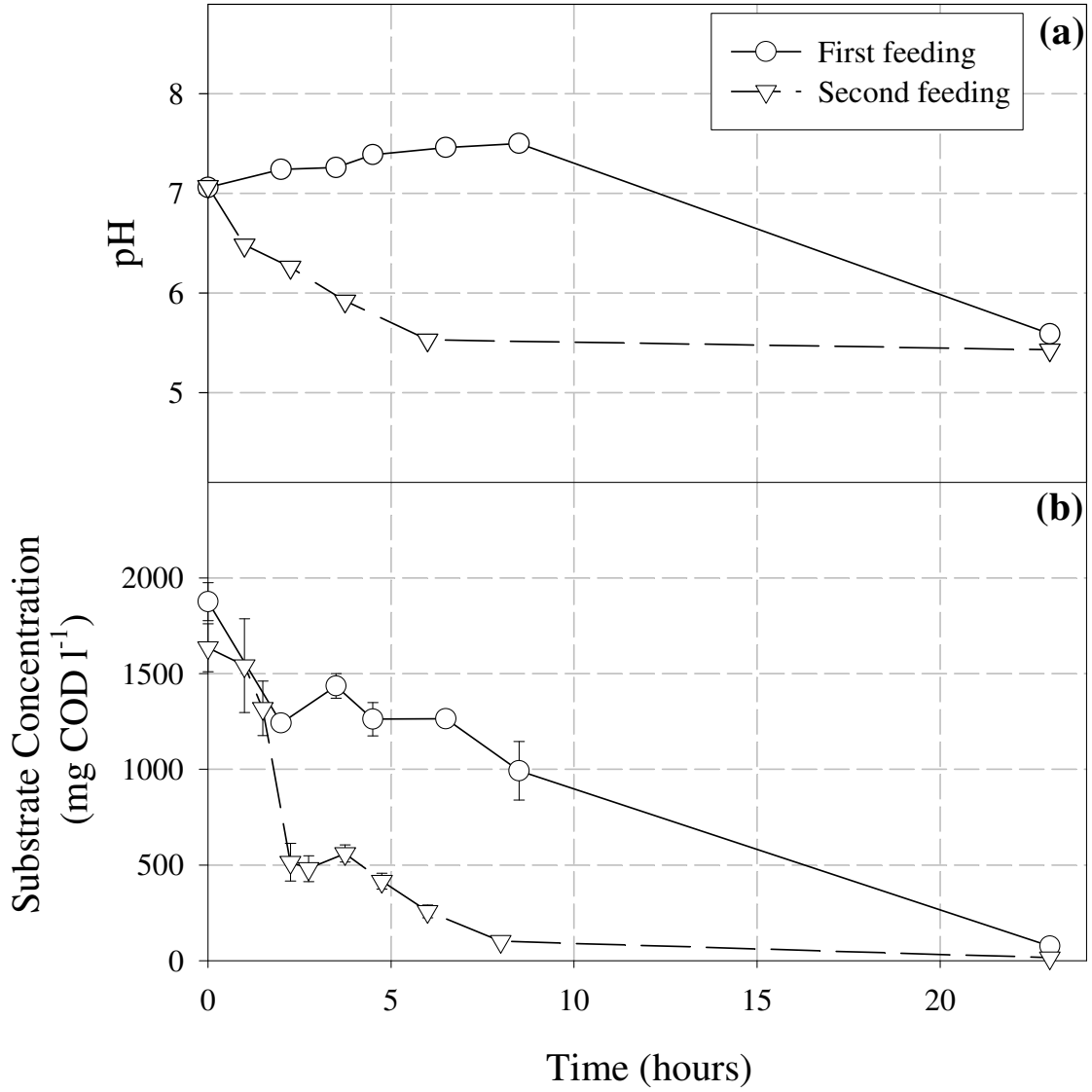


Şekil E2.6. (a) B-BM (b) CBM3 (c) R6'da EtOH ve UYA üretimi

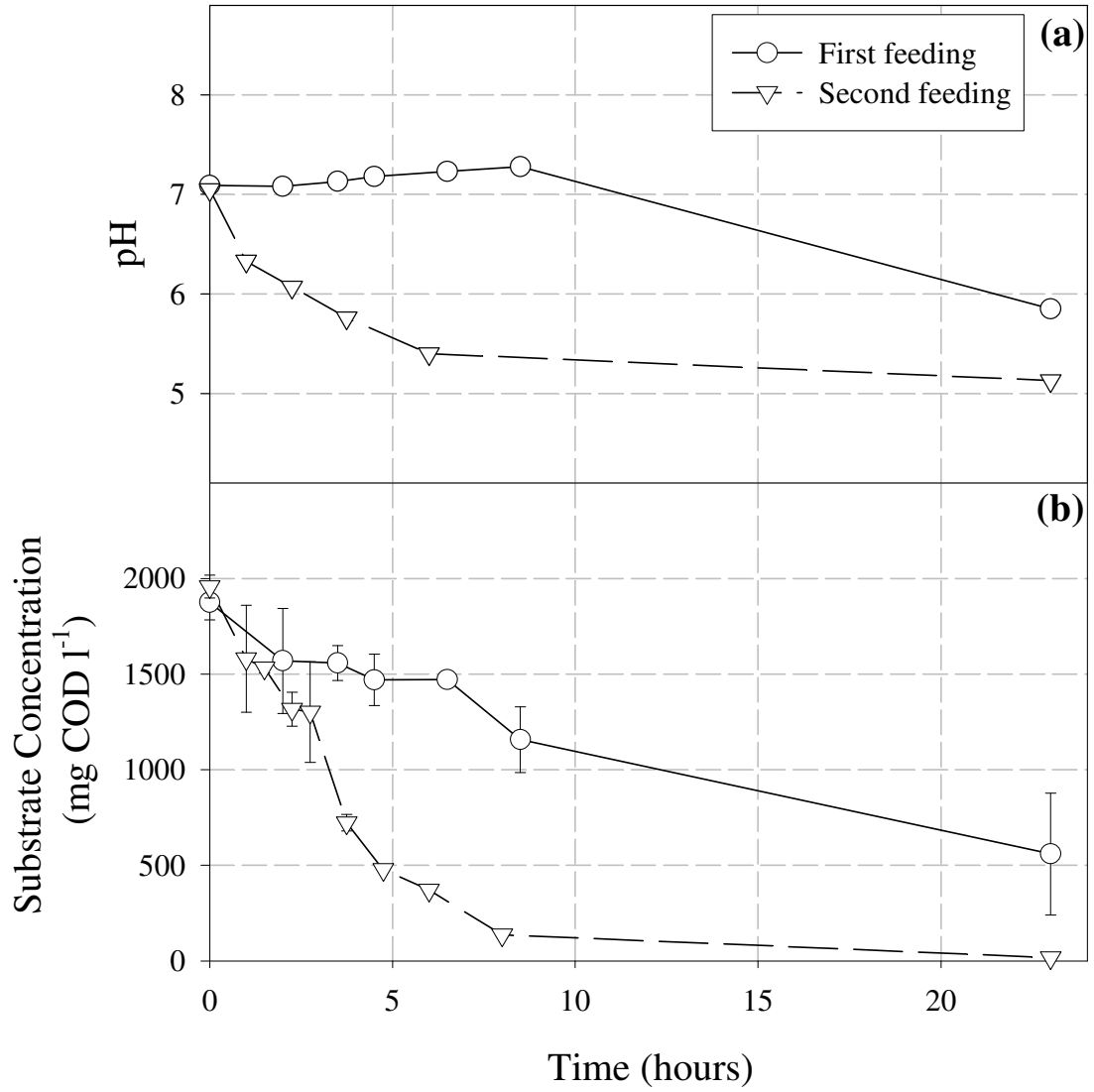
**EK 3. İŞLETİM SONUNDA REAKTÖRLERDEKİ KÜLTÜRLERE YAPILAN MAKSİMUM
SPESİFİK ASİDOJENİK AKTİVİTE ANALİZ GRAFİKLERİ**



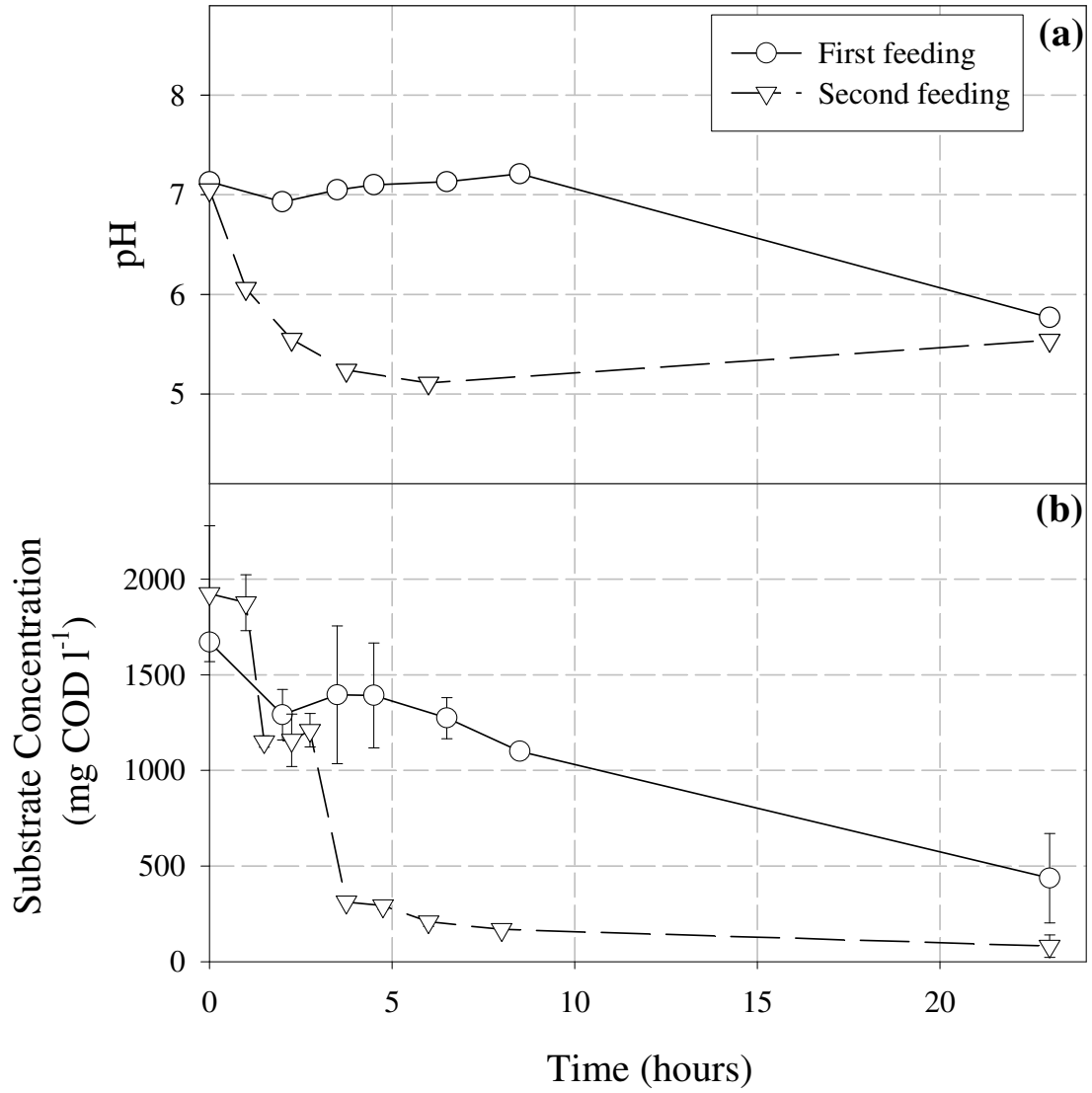
Şekil E3.1. R1 için maksimum asidojenik aktivite tehlili grafikleri (a) pH profili (b) Besin tüketim profili



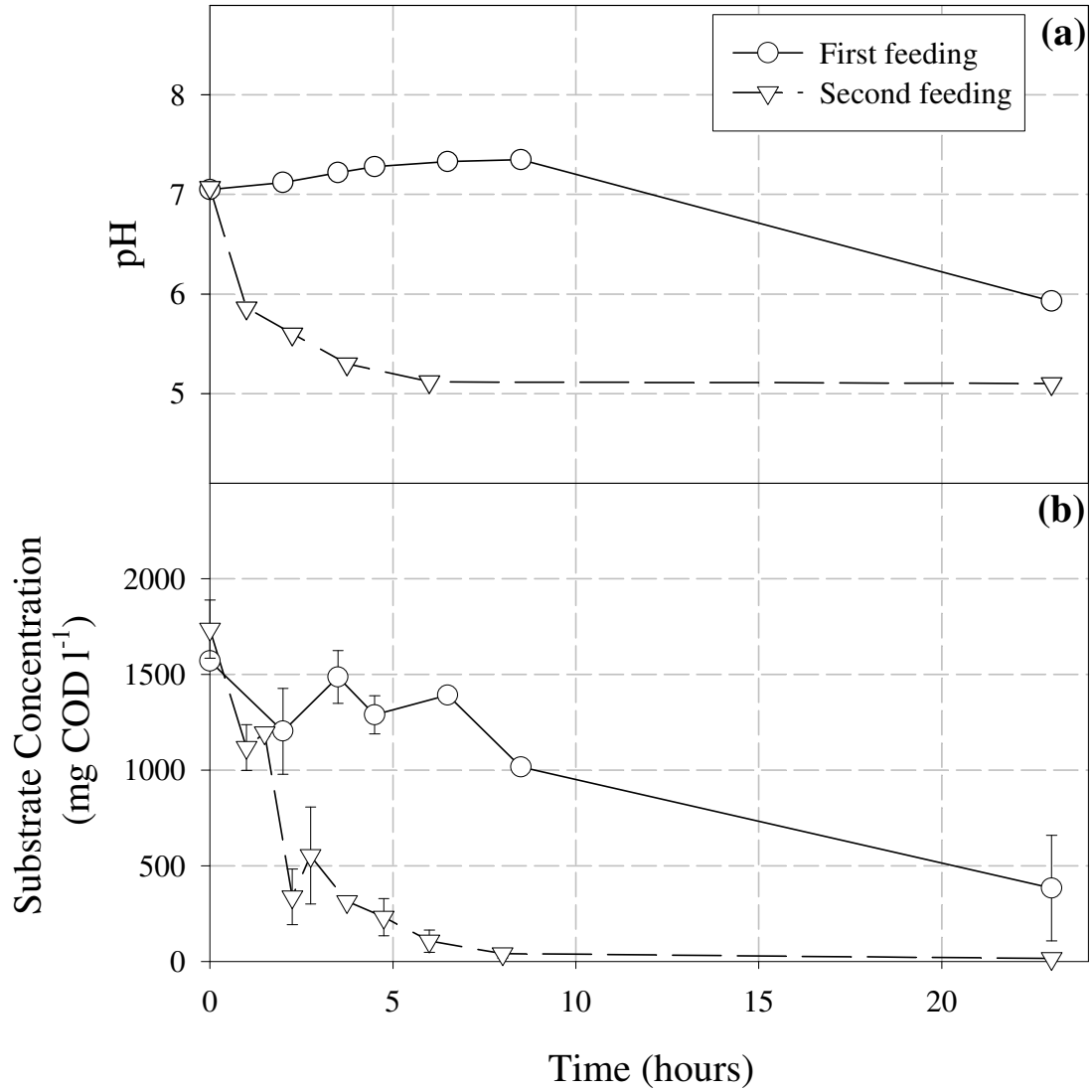
Şekil E3.2. R2 için maksimum asidojenik aktivite tehlihi grafikleri (a) pH profili (b) Besin tüketim profili



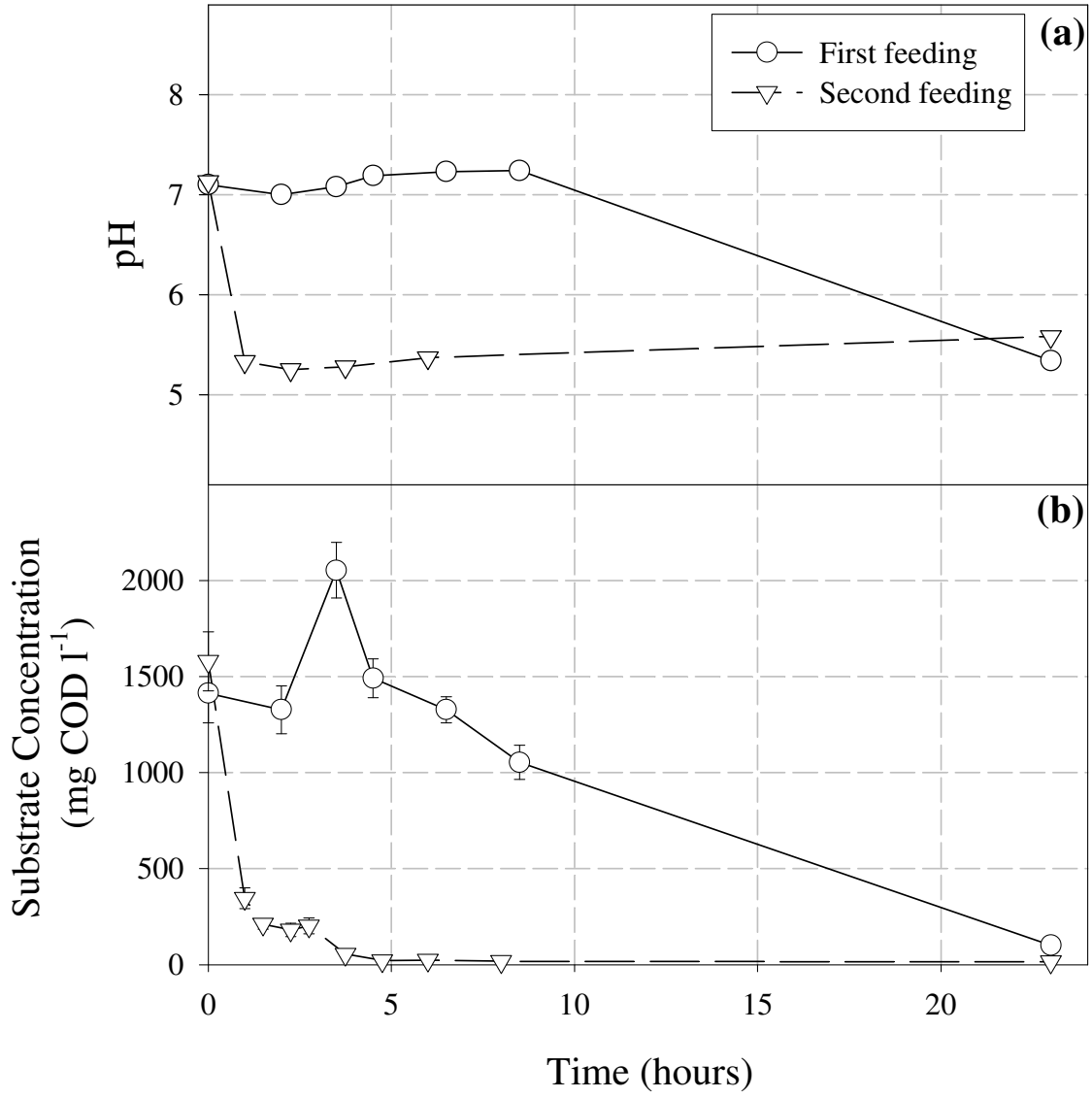
Şekil E3.3. R3 için maksimum asidojenik aktivite tehlili grafikleri (a) pH profili (b) Besin tüketim profili



Şekil E3.4. R4 için maksimum asidojenik aktivite tehlii grafikleri (a) pH profili (b) Besin tüketim profili



Şekil E3.5. R5 için maksimum asidojenik aktivite tehlihi grafikleri (a) pH profili (b) Besin tüketim profili



Şekil E3.6. R6 için maksimum asidojenik aktivite tehlili grafikleri (a) pH profili (b) Besin tüketim profili

**TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

Proje No: 104I127
Proje Başlığı: Evsel ve Agro-Endüstriyel Atıklardan Organik Asit Eldesi
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Prof.Dr. Göksel N. Demirer Y.Doç.Dr. Sibel Uludağ-Demirer Dr. Tuba H. Ergüder Dr. Vedat Yılmaz Y. Müh. S. Türkmenoğlu Y. Müh. Evrim Doğan Y. Müh. Eylem Doğan Y. Müh. Emrah Alkaya Leyla Özkan Timur Dunaev Serkan Kaptan
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: ODTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü, 06531, Ankara
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: TÜBİTAK-ÇAYDAG, Atatürk Bulvarı, No:225, Kavaklıdere, Ankara.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 15/04/2005-15/10/2008
Öz (en çok 70 kelime) Bu projede önemli bir çevre kirliliği kaynağı olan ve ülkemizde yüksek miktarlarda üretilen evsel ve agro-endüstriyel atıkların (organik evsel katı atıklar, hayvansal atıklar ve agro-endüstriyel atıklar, vd.) organik asitlere dönüştürülmesi ve geri kazanımı araştırılmıştır. Bu kapsamda, peynir altı suyu, organik bazlı evsel katı atık, büyükbaş hayvan gübresi ve şeker endüstrisi atıkları ile çalışılmış ve bu atıklar kullanılarak çeşitli deneyler gerçekleştirilmiştir.
Anahtar Kelimeler: Anaerobik, asidifikasyon, organik atıklar, uçucu yağ asidi, geri kazanım
Projeden Yapılan Yayınlar: <u>Yayınlanan/Yayına Kabul Edilen Makaleler:</u> Yılmaz V. and Demirer G.N., 2008. "Enhancing the performance of anaerobic digestion of dairy manure through phase-separation", Clean, Vol. 36, No:9, 760-766. Yılmaz V. and Demirer G.N., 2008. "Improved anaerobic acidification of unscreened dairy manure", Environmental Engineering Science, Vol. 25, No. 3: 309-318. Dunaev T., Doğan E., Ergüder T. and Demirer G.N., 2008. „Performance of Leaching Bed

Reactor Converting The Organic Fraction of Municipal Solid Waste to Organic Acids and Alcohols”, Chemosphere, Baskıda.

Yayınlanmak için Sunulan Makaleler:

Leyla Özkan, Göksel N. Demirer, 2008. “Investigation of the effect of culture type, on the Biological hydrogen production from sugar industry wastes”, Journal of Env. Eng. ASCE

E. Dogan, T. Dunaev, T. H. Erguder, and G. N. Demirer , “Performance of leaching bed reactor converting the organic fraction of municipal solid waste to organic acids and alcohols” ,Chemosphere.

Doğan E. and Demirer, G.N., 2008. “Renewable energy production from organic fraction of municipal solid waste through two-phase anaerobic digestion”, International Journal of Green Energy.

Hazırlanmakta Olan Makaleler:

Doğan E. and Demirer, G.N., 2008., Effect of organic loading rate and pH on anaerobic acidification of organic fraction of municipal solid waste.

Alkaya E. ve Demirer G.N., 2008. Anaerobic acidification of sugar-beet processing wastes: Effect of operational parameters.

Kaptan S., Alkaya E. ve Demirer G.N., 2008. Liquid-liquid extraction of volatile fatty acids from anaerobic fermentation broth.

Sunulan ve Yayınlanan Konferans Tebliğleri:

Alkaya E. ve Demirer G.N., 2008. “Anaerobik Asidifikasyon Yöntemiyle Şeker Endüstrisi Atıklarından Uçucu Yağ Asidi Üretimi“, Çevre Sorunları Sempozyumu : Kocaeli 2008, 14-17 Mayıs 2008, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye.

Doğan E. ve Demirer G.N., 2008. “Organik Yükleme Hızının (OYH) Evsel Katı Atığın Anaerobik Asidifikasyonu Üzerinde Etkisi”, Çevre Sorunları Sempozyumu : Kocaeli 2008, 14-17 Mayıs 2008, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye.

Özkan L. ve Demirer G.N., 2008. “Şeker Endüstrisi Atıklarından Biyo-Hidrojen Üretiminde Kültür Tipinin Etkisi”, Çevre Sorunları Sempozyumu : Kocaeli 2008, 14-17 Mayıs 2008, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye.

Yılmaz V. ve Demirer G.N., 2008. “Sığır Atıklarının Anaerobik Bozundurma Performansının Faz Ayrımı ile geliştirilmesi”, Çevre Sorunları Sempozyumu : Kocaeli 2008, 14-17 Mayıs 2008, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje No: 1041127
Proje Başlığı: Evsel ve Agro-Endüstriyel Atıklardan Organik Asit Eldesi
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Prof.Dr. Göksel N. Demirer Y.Doç.Dr. Sibel Uludağ-Demirer Dr. Tuba H. Ergüder Dr. Vedat Yılmaz Y. Müh. S. Türkmenoğlu Y. Müh. Evrim Doğan Y. Müh. Eylem Doğan Y. Müh. Emrah Alkaya Leyla Özkan Timur Dunaev Serkan Kaptan
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: ODTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü, 06531, Ankara
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: TÜBİTAK-ÇAYDAG, Atatürk Bulvarı, No:225, Kavaklıdere, Ankara.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 15/04/2005-15/10/2008
Öz (en çok 70 kelime) Bu projede önemli bir çevre kirliliği kaynağı olan ve ülkemizde yüksek miktarlarda üretilen evsel ve agro-endüstriyel atıkların (organik evsel katı atıklar, hayvansal atıklar ve agro-endüstriyel atıklar, vd.) organik asitlere dönüştürülmesi ve geri kazanımı araştırılmıştır. Bu kapsamda, peynir altı suyu, organik bazlı evsel katı atık, büyükbaş hayvan gübresi ve şeker endüstrisi atıkları ile çalışılmış ve bu atıklar kullanılarak çeşitli deneyler gerçekleştirilmiştir.
Anahtar Kelimeler: Anaerobik, asidifikasyon, organik atıklar, uçucu yağ asidi, geri kazanım
Projeden Yapılan Yayınlar: <u>Yayınlanan/Yayına Kabul Edilen Makaleler:</u> Yılmaz V. and Demirer G.N., 2008. "Enhancing the performance of anaerobic digestion of dairy manure through phase-separation", Clean, Vol. 36, No:9, 760-766. Yılmaz V. and Demirer G.N., 2008. "Improved anaerobic acidification of unscreened dairy manure", Environmental Engineering Science, Vol. 25, No. 3: 309-318. Dunaev T., Doğan E., Ergüder T. and Demirer G.N., 2008. "Performance of Leaching Bed Reactor Converting The Organic Fraction of Municipal Solid Waste to Organic Acids and Alcohols", Chemosphere, Baskıda.

Yayınlanmak için Sunulan Makaleler:

Leyla Özkan, Göksel N. Demirer, 2008. "Investigation of the effect of culture type, on the Biological hydrogen production from sugar industry wastes", Journal of Env. Eng. ASCE

E. Dogan, T. Dunaev, T. H. Erguder, and G. N. Demirer , "Performance of leaching bed reactor converting the organic fraction of municipal solid waste to organic acids and alcohols" ,Chemosphere.

Doğan E. and Demirer, G.N., 2008. "Renewable energy production from organic fraction of municipal solid waste through two-phase anaerobic digestion", International Journal of Green Energy.

Hazırlanmakta Olan Makaleler:

Doğan E. and Demirer, G.N., 2008., Effect of organic loading rate and pH on anaerobic acidification of organic fraction of municipal solid waste.

Alkaya E. ve Demirer G.N., 2008. Anaerobic acidification of sugar-beet processing wastes: Effect of operational parameters.

Kaptan S., Alkaya E. ve Demirer G.N., 2008. Liquid-liquid extraction of volatile fatty acids from anaerobic fermentation broth.

Sunulan ve Yayınlanan Konferans Tebliğleri:

Alkaya E. ve Demirer G.N., 2008. "Anaerobik Asidifikasyon Yöntemiyle Şeker Endüstrisi Atıklarından Uçucu Yağ Asidi Üretimi", Çevre Sorunları Sempozyumu : Kocaeli 2008, 14-17 Mayıs 2008, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye.

Doğan E. ve Demirer G.N., 2008. "Organik Yükleme Hızının (OYH) Evsel Katı Atığın Anaerobik Asidifikasyonu Üzerinde Etkisi", Çevre Sorunları Sempozyumu : Kocaeli 2008, 14-17 Mayıs 2008, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye.

Özkan L. ve Demirer G.N., 2008. "Şeker Endüstrisi Atıklarından Biyo-Hidrojen Üretiminde Kültür Tipinin Etkisi", Çevre Sorunları Sempozyumu : Kocaeli 2008, 14-17 Mayıs 2008, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye.

Yılmaz V. ve Demirer G.N., 2008. "Sığır Atıklarının Anaerobik Bozundurma Performansının Faz Ayrımı ile geliştirilmesi", Çevre Sorunları Sempozyumu : Kocaeli 2008, 14-17 Mayıs 2008, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye.