

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YEMEK ATIĞINDAN ANAEROBİK MEMBRAN BİYOREAKTÖR İLE  
BİYOHİDROJEN ÜRETİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Okan BOSTANCI**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı  
Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı**

**ARALIK 2013**



**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YEMEK ATIĞINDAN ANAEROBİK MEMBRAN BİYOREAKTÖR İLE  
BİYOHİDROJEN ÜRETİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Okan BOSTANCI  
(501111750)**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı  
Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Osman A. ARIKAN**

**ARALIK 2013**



İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 501111750 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi, **Okan BOSTANCI** ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**YEMEK ATIĞINDAN ANAEROBİK MEMBRAN BİYOREAKTÖR İLE BİYOHİDROJEN ÜRETİMİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :**      **Doç. Dr. A. Osman ARIKAN**      .....

İstanbul Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :**      **Yrd. Doç. Dr. Mahmut Altınbaş**      .....

İstanbul Teknik Üniversitesi

**Doç. Dr. Bestamin Özkaya**      .....

Yıldız Teknik Üniversitesi

**Teslim Tarihi :**      **16 Aralık 2013**

**Savunma Tarihi :**      **24 Ocak 2014**



*Değerli Aileme ve Tüm Sevdiklerime,*



## ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışması süresince beni destekleyen danışmanım Doç. Dr. Osman A. ARIKAN'a, ayrıca deneysel çalışmalarım boyunca engin deneyim ve bilgilerini bizlere aktaran ve yaklaşık 2 yıldır kahrımızı çekip bize her zaman hoşgörülü davranan Yrd. Doç. Dr. Mahmut ALTINBAŞ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarında bana yardımcı olan A. Nalan ÖZTÜRK, Hazal YILDIZ ve Nazlı LERMİOĞLU'na, manevi desteklerini her zaman eksik etmeyen Bora GENÇ, M. Ali Silgu, Fatih YILMAZ, Çağdaş SEPÇİ, Ali Osman ÇİÇEK, Duygu DURSUN, Gülten YÜKSEK ve Esra GİRESUNLU'ya ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

26 yıldır desteklerini esirgemeyen annem Sevgi BOSTANCI ve babam rahmetli Nihat BOSTANCI'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Aralık 2013

Okan Bostancı  
(Çevre Mühendisi)



## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER .....	ix
KISALTMALAR .....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY .....	xix
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
1.1 Tezin Amacı ve Kapsamı .....	1
<b>2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI .....</b>	<b>3</b>
2.1 Biyoenerji Kaynakları .....	3
2.2 Hidrojen Üretiminin Önemi .....	4
2.3 Hidrojen Üretim Yöntemleri .....	5
2.4 Biyolojik Hidrojen Üretim Yöntemleri .....	7
2.4.1 Doğrudan biyofotoliz .....	8
2.4.2 Dolaylı biyofotoliz .....	10
2.4.3 Biyolojik su-gaz döngüsü.....	11
2.4.4 Işık fermantasyonu (foto-fermantasyon).....	11
2.4.5 Mikrobiyal elektroliz hücreleri .....	12
2.4.6 Karanlık ortam fermantasyonu.....	13
2.5 Anaerobik arıtma teknolojisi.....	13
2.5.1 Hidroliz .....	15
2.5.2 Fermantasyon .....	15
2.5.3 Metan Üretimi .....	15
2.6 Membran Teknolojisi .....	16
2.7 Anaerobik Membran Biyoreaktör (AnMBR).....	18
2.7.1 Anaerobik membran konfigürasyonu.....	21
2.7.1.1 Ayrık membran .....	21
2.7.1.2 Batık membran .....	21
2.8 AnMBR İşletme Koşullarını Etkileyen Parametreler.....	22
2.8.1 Akı.....	22
2.8.2 Katı madde içeriği .....	23
2.8.3 pH ve alkalinite .....	25
2.8.4 Sıcaklık.....	25
2.8.5 Hidrolik bekletme süresi ve çamur bekletme süresi .....	26
2.8.6 Biyokütle konsantrasyonu .....	28
2.8.7 Basınç.....	29
2.8.8 Membranların tıkanması .....	29
2.8.8.1 Membranların tıkanmasının sebepleri.....	31
2.8.8.2 Membranların temizlenmesi.....	31
Kimyasal yıkama.....	31
Fiziksel yıkama .....	34

<b>3. MATERYAL VE METOT .....</b>	<b>35</b>
3.1 Atık Temini ve Ön İşlemler.....	35
3.2 Anaerobik Membran Biyoreaktör Sistemi.....	35
3.3 İşletme Programı .....	37
3.4 Atık Karakterizasyonu.....	38
3.5 Aşısı	38
3.6 Anaerobik MBR Sisteminde Kullanılan Membranların Hazırlanması .....	38
3.7 Membranların Temizlenmesi.....	40
3.8 Analitik Yöntemler.....	41
3.8.1 Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) .....	41
3.8.2 Toplam katı madde (AKM).....	41
3.8.3 Uçucu toplam katı madde (UKM).....	41
3.8.4 Toplam kjeldahl azotu (TKN) .....	42
3.8.5 Amonyum azotu .....	42
3.8.6 Alkalinite.....	42
3.8.7 Uçucu yağ asitleri (UYA) .....	42
3.8.7.1 Asitleşme derecesi.....	43
3.8.8 Gaz analizi.....	43
<b>4. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI .....</b>	<b>45</b>
4.1 Hidrolik Bekletme Süresi ve Hacimsel Yükleme Hızı.....	45
4.2 pH ve Asit/Baz Sarfıyatı.....	46
4.3 Akı	47
4.4 Toplam Katı Madde (TKM) ve Uçucu Katı Madde (UKM) .....	48
4.5 Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) .....	51
4.6 Toplam Kjeldahl Azotu (TKN) .....	52
4.7 Amonyum Azotu .....	53
4.8 Alkalinite .....	54
4.9 Uçucu Yağ Asitleri .....	55
4.10 Hidrojen Üretimi .....	60
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>65</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>67</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>73</b>

## KISALTMALAR

<b>ABE</b>	: Aseton Bütanol Etanol
<b>BOİ</b>	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
<b>ÇBS</b>	: Çamur Bekletme Süresi
<b>ÇKOİ</b>	: Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı
<b>DOE</b>	: Amerikan Enerji Departmanı
<b>HBS</b>	: Hidrolik Bekletme Süresi
<b>HSYR</b>	: Havasız Sızdırmaz Yataklı Reaktör
<b>HYH</b>	: Hacimsel Yükleme Hızı
<b>iMBR</b>	: Batık Membran Biyoreaktör
<b>KOİ</b>	: Kimyasal Oksijen ihtiyacı
<b>MBR</b>	: Membran Biyoreaktör
<b>MF</b>	: Mikrofiltrasyon
<b>NF</b>	: Nanofiltrasyon
<b>RO</b>	: Ters Ozmoz
<b>sMBR</b>	: Harici Membran Biyoreaktör
<b>TKM</b>	: Toplam Katı Madde Konsantrasyonu
<b>TKN</b>	: Toplam Kjeldahl Azotu
<b>TKR</b>	: Tam Karışimli Reaktör
<b>UAKM</b>	: Uçucu Askıda Katı Madde
<b>UKM</b>	: Uçucu Toplam Katı Madde
<b>UF</b>	: Ultrafiltrasyon
<b>UYA</b>	: Uçucu Yağ Asidi



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

<b>Çizelge 2.1</b> : Glikozun fermantasyonu ile oluşan ürünlerin enerji değerleri (Claassen ve diğ., 2005).....	4
<b>Çizelge 2.2</b> : Hidrojen üretim teknolojilerinin karşılaştırılması (Holladay ve diğ., 2009).....	7
<b>Çizelge 2.3</b> : Genel membran karakterleri (Atasi, 2006).....	17
<b>Çizelge 2.4</b> : Farklı karakterdeki atıksuların AnMBR ile arıtılmasının avantajları (Liao ve diğ., 2006). ....	19
<b>Çizelge 3.1</b> : Yemek atığı ile beslenen Anaerobik MBR sistemindeki pH ve HBS'ye bağlı işletme dönemleri. ....	37
<b>Çizelge 3.2</b> : Anaerobik MBR sisteminde beslenen seyreltilmiş yemek atığının karakterizasyonu. ....	38
<b>Çizelge 3.3</b> : Membran özellikleri. ....	39
<b>Çizelge 3.4</b> : Çalışma Süresince Ölçülen Parametreler. ....	41
<b>Çizelge 4.1</b> : Anaerobik MBR sisteminde herbir döneme ait ortalama HBS ve HYH değerleri.....	45
<b>Çizelge 4.2</b> : Anaerobik MBR sisteminde herbir döneme ait ortalama asit ve baz sarfiyatları.....	47
<b>Çizelge 4.3</b> : Anaerobik MBR sisteminde herbir döneme ait ortalama akı miktarları. ....	48
<b>Çizelge 4.4</b> : Anaerobik MBR sistemindeki giriş TKM ve UKM konsantrasyonları. ....	49
<b>Çizelge 4.5</b> : Anaerobik MBR sistemindeki reaktör TKM ve UKM konsantrasyonları.....	49
<b>Çizelge 4.6</b> : Anaerobik MBR sisteminde herbir döneme ait ortalama KOİ konsantrasyonları.....	52
<b>Çizelge 4.7</b> : Anaerobik MBR sistemindeki TKN konsantrasyonları. ....	52
<b>Çizelge 4.8</b> : Anaerobik MBR sisteminde herbir döneme ait ortalama amonyum azotu konsantrasyonları.....	54
<b>Çizelge 4.9</b> : Anaerobik MBR sisteminde herbir döneme ait ortalama çıkış alkalinite değerleri.....	55
<b>Çizelge 4.10</b> : Anaerobik MBR sistemindeki asetik asit, bütirik asit, propiyonik asit ve toplam UYA değerleri. ....	57
<b>Çizelge 4.11</b> : Anaerobik MBR sisteminde herbir döneme ait ortalama asitleşme oranı. ....	58
<b>Çizelge 4.12</b> : Anaerobik MBR sistemindeki ortalama B/A oranı değerlerinin literatürle karşılaştırılması. ....	58
<b>Çizelge 4.13</b> : Anaerobik MBR sisteminde herbir döneme ait ortalama B/A oranı değerleri.....	59
<b>Çizelge 4.14</b> : Anaerobik MBR reaktör için B/A oranlarının literatür karşılaştırması. ....	60

<b>Çizelge 4.15 :</b> Anaerobik MBR sisteminde herbir döneme ait ortalama H <sub>2</sub> üretimi.	61
<b>Çizelge 4.16 :</b> Bu çalışmada üretilen biyohidrojen üretimi ile literatür değerlerinin karşılaştırılması.....	62

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

- Şekil 2.1** : Elektron transferinde hidrojenazın doğal ve potansiyel yolları (Lee ve diğ., 2010). ..... 9
- Şekil 2.2** : Mikrobiyal elektroliz hücrelerinin şematik gösterimi (Lee ve diğ., 2010). ..... 13
- Şekil 2.3** : Anaerobik arıtmanın aşamaları. .... 14
- Şekil 2.4** : Membran filrasyon proseslerinin karşılaştırılması (Atasi, 2006). ..... 16
- Şekil 2.5** : Şematik olarak membran gösterimi (Henze, 2008). ..... 17
- Şekil 2.6** : MBR proses konfigürasyonu (a) harici MBR (sMBR) ve (b) batık MBR (iMBR) (Atasi, 2006). ..... 18
- Şekil 2.7** : Farklı atıksularda AnMBR uygulanabilirliği (Liao ve diğ., 2006). ..... 20
- Şekil 2.8** : Ayrık biyomembran reaktör konfigürasyonu (Liao ve diğ., 2006). ..... 21
- Şekil 2.9** : Batık biyomembran konfigürasyonu (Liao ve diğ., 2006). ..... 22
- Şekil 2.10** : Partikül içeren atıksu ile işletilen sistemin akı grafiği (Harada ve diğ.,1994). ..... 23
- Şekil 2.11** : Anaerobik biyomembran reaktörün performansı. A) Reaktör ve süzüntü KOİ değerleri ve sistemin KOİ giderim verimi, B) Sistemdeki toplam ve metan gazı üretim profili, C) UAKM, selüloz konsantrasyonu ve çamurun C/N oranı (Harada ve diğ., 1994). ..... 24
- Şekil 2.12** : Farklı yükleme oranlarında ortalama KOİ ve BOİ giderim verimi(Wijekoon ve diğ., 2011). ..... 26
- Şekil 2.13** : HBS'nin KOİ giderimine etkisi (He ve diğ., 2005) ..... 27
- Şekil 2.14** : Farklı yükleme oranlarında ortalama KOİ ve BOİ giderim verimi(Wijekoon ve diğ., 2011). ..... 27
- Şekil 2.15** : Yüksek sıcaklıkta işletilen sistemde SMP oluşumu (Jeison ve diğ. 2009). ..... 29
- Şekil 2.16** : Tıkanma sebepleri ve tıkanma kontrolü arasındaki bağıntının şematik gösterimi (Meng ve diğ., 2009). ..... 30
- Şekil 2.17** : Sürekli sistemde akının zamanla değişimi ( ● Akı, □ Direnç) , Zhang ve diğ., (2007). ..... 33
- Şekil 2.18** : 135 gün işletilen bir sistemin ardışık yıkama sonucu akı değişimi, (Zhang ve diğ., 2007) a) temiz membran b) tıkanmış membran c) HNO<sub>3</sub> kullanılarak 25°C' de yıkama d) EDTA ile 25°C' de yıkama e) EDTA

ile 4°C' de uzun süreli yıkama f) EDTA ile 37°C' de ile yıkama g) 50°C' de EDTA ile yıkama ve f) 50°C' de HNO <sub>3</sub> ile yıkama.....	33
<b>Şekil 3.1</b> : Anaerobik membran biyoreaktör akım şeması.....	36
<b>Şekil 3.2</b> : Membran modül yapım aşamaları.....	40
<b>Şekil 3.3</b> : 1750 A Shimadzu-2100 GC cihazı.....	42
<b>Şekil 3.4</b> : Perichrom P1525 marka GC cihazı.....	44
<b>Şekil 3.5</b> : Sistemdeki gazın toplandığı sızdırmaz balon.....	44
<b>Şekil 4.1</b> : Anaerobik MBR sisteminde HBS ve HYH'nin zamana bağlı değişimi... 46	
<b>Şekil 4.2</b> : Anaerobik MBR sisteminde harcanan ortalama asit ve baz miktarının değişimi.....	47
<b>Şekil 4.3</b> : Anaerobik MBR sistemindeki akının değişimi.....	48
<b>Şekil 4.4</b> : Anaerobik MBR sisteminde giriş akımı içerisindeki TKM ve UKM konsantrasyonunun değişimi.....	50
<b>Şekil 4.5</b> : Anaerobik MBR sisteminde reaktör içerisindeki TKM ve UKM konsantrasyonunun değişimi.....	50
<b>Şekil 4.6</b> : Anaerobik MBR sistemindeki KOİ konsantrasyonunun değişimi.....	51
<b>Şekil 4.7</b> : Anaerobik MBR sistemindeki TKN konsantrasyonu değişimi.....	53
<b>Şekil 4.8</b> : Anaerobik MBR sistemindeki amonyum azotu değişimi.....	54
<b>Şekil 4.9</b> : Anaerobik MBR sistemindeki çıkış alkalinite değişimi.....	55
<b>Şekil 4.10</b> : Anaerobik MBR sistemindeki asetik asit, bütirik asit, propiyonik asit ile toplam UYA'nın zamana bağlı değişimi.....	56
<b>Şekil 4.11</b> : Anaerobik MBR sistemindeki asetik asit konsantrasyonu değişimi .....	57
<b>Şekil 4.12</b> : Anaerobik MBR sistemindeki asitleşme oranının zamana bağlı değişimi. .....	58
<b>Şekil 4.13</b> : Anaerobik MBR sistemindeki B/A oranının zamana bağlı değişimi .....	59
<b>Şekil 4.14</b> : Anaerobik MBR sistemindeki üretilen H <sub>2</sub> miktarlarının zamana bağlı değişimi.....	61
<b>Şekil 4.15</b> : Bu çalışmada üretilen biyohidrojen üretimi ile literatür değerlerinin karşılaştırılması .....	63

# YEMEK ATIĞINDAN ANAEROBİK MEMBRAN BİYOREAKTÖR İLE BİYOHİDROJEN ÜRETİMİ

## ÖZET

Yüzyıllar boyunca fosil yakıtlar endüstriyel gelişmede önemli rol oynadılar. Fakat sera gazı salınımı azaltımı ile ilgili gelişmeler ve gelişen çevre bilinci insanları bu yakıtları daha az kullanmaya yöneltti. Bu yakıtların kullanımı sonucunda ortaya çıkması muhtemel çevre sorunlarını ortadan kaldırmak için hidrojenin yakıt olarak kullanılması umut veren bir alternatif olacaktır.

Hidrojen, bilinen birim ağırlık başına en yüksek enerji veren yakıttır (142kJ/g) ve evsel/endüstriyel kullanım için taşınması mümkündür. Hidrojen, dünyamız için güvenli, yenilenebilir ve sera etkisine katkısı olmayan bir enerji kaynağı olarak kabul edilmektedir. Hidrojen yanması sonucunda karbondioksit oluşturmayan yani 0 karbon ayak izi olan tek yakıttır ve içten yanmalı motorlarda veya yakıt hücrelerinde kullanılabilir.

Son zamanlarda, fermantasyon yolu ile biyohidrojen üretimi, düşük enerji ihtiyacı ve çevre dostu oluşu nedeniyle yenilebilir enerji sektöründe çok ilgi çekmiştir. Fermantatif ve fotosentetik bakteriler ve algler gibi pek çok mikroorganizma türlerinin H<sub>2</sub> ürettiği bilinmektedir. Bunların yanısıra fermantatif anaerobik bakteriler H<sub>2</sub> üretiminde atıkları hammadde olarak kullanabilirler.

Sürekli fermantatif hidrojen üretimi genellikle tam karışimli reaktör (TKR) ile yapılır. Çünkü TKR'nin kullanımı kolay ve biyokütlenin hammadde ile teması tam karışım sayesinde en yüksek düzeydedir fakat TKR'nin en önemli kısıtı sistemden hidrojen üreten mikroorganizmaların çıkış akımı içerisinde çıkmasıdır. Bununla mücadele etmeninde tek yolu bir yandan hidrojen üreten hücreleri sistem içinde tutarken öteki yandan sisteme yüksek organik yükleme yapabilmektir.

Son zamanlarda membran biyoreaktörler (MBR) biyokütleyi dışarı geçirmeyerek etkin olarak sistem içinde tutma özellikleri ile öne çıktılar. Membran ile ayırma diğer biyokütleyi reaktörde tutan sistemlerle karşılaştırıldığında reaktördeki hidrojen üreten biyokütleyi tutma konusunda daha başarılıdır bu yüzden gerçek ölçekte

uygulaması mümkündür. MBR organik atıklardan hidrojen üretimi için önemli bir alternatiftir.

Türkiye’de toplanan evsel katı atığın büyük bir bölümü yemek atığıdır. Yemek atığı, içeriğindeki yüksek miktardaki uçucu katı madde ve nem nedeniyle toplama, taşıma ve depolamadaki çürüme, koku ve sızıntı suyunun ana kaynağıdır. Atık azaltımı yaparken yemek atığının yüksek enerji içeriğinden faydalanarak enerji üretmek ideal bir çözüm olarak düşünülmektedir.

Bu çalışmanın amacı, yemek atıklarından biyohidrojen üretiminin araştırılmasıdır. Bu kapsamda anaerobik membran biyoreaktör sistemi kullanılarak hidrojen üretimi için optimum koşullar incelenmiştir. Sistem, öncelikle sabit pH’da (pH=7) 4 farklı HBS’de (Değişken, 10 gün, 5 gün ve 2,5 gün) işletilmiş, daha sonra HBS sabit tutularak (5 gün), 4 farklı pH (8, 6, 5,5, değişken) koşulu denenmiştir.

Çalışmada kullanılan anaerobik membran biyoreaktör sistemi iki ana birleşenden oluşmaktadır. Bunlar fermantasyon reaktörü ve batık membran ünitesidir. Fermantasyon reaktörünün hacmi 5L olup, 55° C de işletilmiştir. Membran modül 3,5 L’dir ve içerisindeki membranlar batık haldedir. Fermantasyon reaktörü ile membran modülü arasında pompayla sürekli bir devir daim yapılmıştır.

Biyohidrojen üretiminde kullanılan yemek atıkları, İTÜ Ayazağa yerleşkesinde yer alan merkez yemekhaneden temin edilmiştir. Beslenen yemek atığı asidik olup, ortalama katı maddesi % 4,6, UKM/TKM oranı %91 civarında oldukça kuvvetli organik karakterdedir.

Anaerobik membran biyoreaktör ile sabit pH’da (pH=7) 4 farklı HBS ’de (Değişken, 10 gün, 5 gün ve 2,5 gün) yapılan çalışmalarda en yüksek hidrojen üretimi HBS= 5 günde 110,9 mL H<sub>2</sub>/g UKM olarak elde edilmiştir. Sonraki aşamalarda, ilk aşamada optimum olarak belirlenen HBS= 5 gün sabit tutularak, farklı pH aralıkları test edilmiştir. pH 8’de 8,4 mL H<sub>2</sub>/g UKM, asidik pH’larda ise (pH 4,5-6) 0,9-2 mL H<sub>2</sub>/g UKM seviyelerinde bir hidrojen üretimi gözlenmiştir. Buna göre en yüksek biyolojik hidrojen üretimi HBS’nin 5 ve pH’nın 7 olduğu 3. dönemde 110,9 H<sub>2</sub>/UKM<sub>eklenen</sub> olarak belirlenmiştir.

## **BIOHYDROGEN PRODUCTION FROM FOOD WASTE USING ANAEROBIC MEMBRANE BIOREACTOR**

### **SUMMARY**

For centuries, fossil fuels were considered to be the growth engine for industrial development. However, there have been growing concerns of greenhouse gas emissions and other pressing environmental issues over the use of fossil fuels. Hydrogen fuel is a promising alternative to conventional fossil fuels because it has the potential to eradicate all the environmental problems that the fossil fuels would create.

Hydrogen ( $H_2$ ) is the most promising in the succession of fuel evolution, with several technical, socio-economic and environmental benefits to its credit. It has the highest energy content per unit weight of any known fuel (142 kJ/g) and can be transported for domestic/industrial consumption through conventional means.  $H_2$  is now universally accepted as an environmentally safe, renewable energy resource and an ideal alternative to fossil fuels that doesn't contribute to the greenhouse effect. The only carbon-free fuel,  $H_2$  upon oxidation produces water alone.  $H_2$  can be used either as the fuel for direct combustion in an internal combustion engine or as the fuel for a fuel cell.

Recently, biohydrogen production via fermentation, in light of its low energy intensiveness and marked friendliness to the environment, has received much attention as a renewable energy carrier. Many kinds of microorganisms such as fermentative and photosynthetic bacteria as well as algae, are known to produce  $H_2$ . Among them, fermentative anaerobic bacteria can produce  $H_2$  gas utilizing waste as the raw material.

Continuous fermentative  $H_2$  production is usually conducted via a continuous flow stirred tank reactor (CSTR) because it is easy to operate and can provide a good substrate biomass contact by vigorous mixing. However, one of the major limitations of CSTR is the poor cell retention resulting in poor  $H_2$ -producing efficiency due to cell washout. To cope with this problem, there is a need to develop a  $H_2$  production

system able to retain sufficient active H<sub>2</sub> producing cells in the reactor against high organic loading and hydraulic pressure.

Membrane bioreactors (MBRs) have recently emerged as an effective means for performance improvement in wastewater treatment due to their capability of increasing biomass retention. Compared with other cell retention approaches, such as cell immobilization, utilizing membrane separation to retain biomass would not cause mass transfer limitation and is thus of great interest in practical application. Therefore, MBR is a promising alternative of bioprocess for H<sub>2</sub> production from organic substrates.

Municipal solid waste consists of considerable amount of food waste in Turkey. Food waste is the main source of decay, odor and leachate in collection and transportation due to its high volatile solids and moisture content. However, as food waste has a high energy content, energy generation while reducing the waste seems ideal. Hydrogen recovery from food waste also has a potential to enhance the economic feasibility of waste treatment.

The aim of this study was to research biohydrogen production from food waste. Optimum conditions were researched using anaerobic membrane bioreactor. Firstly pH was set at 7 with 4 different hydraulic retention time (HRT) (variable, 10, 5, 2,5 days) were tested, then HRT set at 5 days with different pH (8, 6, 5,5, variable) were tested.

There were two main component of the anaerobic membran bioreactor system which was used in study. Components called fermentation reactor and submerged membran module. Volume of fermentation module was 5 L and membrane module was 3,5L and its operating temperature was 55° C and same with two modules. Membranes are submerged in the membrane module. There was a nonstop circulation between fermentation module and submerged membrane module.

Food waste used for biohydrogen production was taken form ITU Ayazaga Dining Hall. Food waste used as substrate was acidic, had 4,6% total solids, 91% Volatile Solids/Total Solids ratio and quite strong organic character.

Studies with anaerobic membrane bioreactor at pH=7 with different HRT (variable, 10, 5, 2,5 days), the highest hydrogen production was measured 110mL H<sub>2</sub>/g VSS<sub>added</sub> in a day at HRT=5 days. Optimum HRT was chosen as 5 days and

different pH (8, 6, 5,5, variable) was tested in the next step. The highest hydrogen production was measured 8,4 mL H<sub>2</sub>/g VS<sub>added</sub> in a day at pH=8 and 0,9-2 mL H<sub>2</sub>/g VS<sub>added</sub> in a day at acidic pH (4,5-6). According to all measures, the highest biohydrogen production was measured 110mL H<sub>2</sub>/g VSS<sub>added</sub> at pH 7 and HRT=5.



## 1. GİRİŞ

Günümüzde en yaygın kullanılan enerji kaynaklarını fosil yakıtlar oluşturmaktadır. Bununla birlikte fosil yakıtlar sonlu kaynaklardır. Bu nedenle son yıllarda yenilenebilir kaynaklardan enerji üretimi üzerine çalışmalar artmıştır. Ancak, yenilenebilir kaynakların enerji üretimdeki oranı hala düşük (yaklaşık %5,5) seviyelerdedir. Biyokütleden üretilen enerji miktarı ise %3 ile sınırlı kalmaktadır. Ülkemizde yeterli enerji kaynağı bulunmadığından, enerji ihtiyacı için yurtdışından yakıt ithal edilmektedir. Bunun sonucunda dışa bağımlılık ve dış ticaret açığı artmaktadır.

Anaerobik arıtma teknolojisi günümüzde yüksek organik madde yüküne sahip tarımsal atıksular, gıda sanayi atıksuları, düzenli depolama sızıntı suları ve arıtma çamurlarının arıtılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Anaerobik arıtma organik maddelerin oksijensiz ortamda mikroorganizmaların yardımıyla parçalanarak CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S ve NH<sub>3</sub> gibi nihai ürünlere dönüşmesi olarak açıklanabilir. Düşük enerji gereksinimi, çamur hacminde azaltım, çıkan nihai ürünlerin enerji eldesinde kullanıma müsait olması anaerobik arıtmayı çekici kılan başlıca tercih sebeplerinden bazılarıdır.

Yemek atıkları, kentsel katı atıklar içerisinde önemli oranda bulunmaktadır. Dünyada her yıl milyonlarca ton yemek atığı depolanmakta ya da farklı metotlarla bertaraf edilmektedir. Bu sistemler için ciddi yatırımlar yapılmaktadır. Yemek atıklarından anaerobik çürütme yöntemi ile biyogaz (CH<sub>4</sub> ve CO<sub>2</sub>) üretimi mümkündür. Elde edilen biyogaz doğrudan yakıt olarak kullanılabilen, ayrıca gaz motorları veya türbinlerinde yakılarak elektrik üretilebilmektedir. Bununla birlikte anaerobik çürütme sistemini uygun şekilde çalıştırmak suretiyle, yemek atıklarından H<sub>2</sub> de üretilebilmektedir.

### 1.1 Tezin Amacı ve Kapsamı

Bu çalışmanın amacı, yemek atıklarından biyohidrojen üretiminin araştırılmasıdır. Bu kapsamda anaerobik membran biyoreaktör sistemi kullanılarak hidrojen üretimi

için optimum koşullar incelenmiştir. Sistem, öncelikle sabit pH'da (pH=7) 4 farklı HBS'de (Değişken, 10 gün, 5 gün ve 2,5 gün) işletilmiş, daha sonra HBS sabit tutularak (5 gün), 4 farklı pH (8, 6, 5,5, değişken) koşulu denenmiştir.

## 2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

### 2.1 Biyoenerji Kaynakları

Günümüzde dünyanın en önemli sorunları arasında sonlu enerji kaynaklarının (kömür, doğalgaz ve petrol) kullanımından kaynaklanan küresel ısınma, asit yağmurları ve iklim değişiklikleri gelmektedir. Bu nedenle küresel ısınma ve iklim değişikliğini önlemek için en önemli adım Kyoto Protokolü ile atılmıştır. Bu protokol ile küresel ısınmaya neden olan özellikle karbondioksit emisyonu ile ilgili kısıtlamalar, ülkelerin fosil yakıt kullanımını kontrol altına almaya zorlamıştır. Buna karşın enerji politikaları, enerji ihtiyaçlarını karşılamak ve sürdürülebilir kalkınma dikkate alınarak belirlenmektedir. Mevcut durum, dünyada kaynakları kısıtlı olan fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltmak ve bunların çevreye olan olumsuz etkilerini minimize etmek için alternatif enerji kaynaklarının araştırılmasına yönelmektedir.

Biyolojik dönüşümle biyokütleden enerji üretimi 4 farklı yol ile gerçekleştirilebilir. Bu yollar:

- Metan,
- Bütanolün etkin olduğu aseton, bütanol ve etanol (ABE) karışımı,
- Etanol ve
- Hidrojen'dir.

Çizelge 2.1'de glikozun ideal şartlarda fermantasyonu sonrası oluşacak son ürünlerin (enerji taşıyıcıları) enerji değerleri listelenmiştir. Bu değerler karşılaştırıldığında glikozdan en yüksek verimin hidrojen üretimi ile elde edilebileceği söylenebilir. Tüm bu biyolojik süreçlerin kendi içlerinde üstünlükleri ve zayıflıkları vardır. Günümüzde metan üreten anaerobik çürütücüler, geniş aralıkta yer alan hammaddelerin kullanımına imkân veren bilgi birikiminin yüksek olduğu teknolojilerdir. Ancak diğer enerji taşıyıcıları ile karşılaştırıldığında en düşük enerji dönüşüm verimine sahip olup spesifik dönüşüm hızı düşüktür. ABE fermantasyonu ise birçok farklı hammadde için uygun olmakla birlikte, fermantasyonda bütanol ürün inhibisyonu gözlemlendiğinden endüstriyel uygulamalarında kısıtlamalar söz konusudur. Etanol

fermantasyonun endüstriyel uygulamaları oldukça yaygın olup yüksek oranda ürün eldesi mümkün olmaktadır. Bu üretimin en önemli kısıtı pentozu etanole çevirecek endüstriyel maya türünün mevcut olmamasıdır. Bundan dolayı hammadde kaynakları kısıtlı olup etanol üretiminde kullanılan şekerli ve nişastalı hammaddelerin fiyatları da göreceli olarak yüksektir. Bu nedenle genetik modifikasyon ile maya potansiyelini artırmak için dünya çapında kapsamlı birçok girişim mevcuttur. De Yrije ve Claassen (2003) fermentasyon ile hidrojen üretimi için hammadde çeşitliliğinin oldukça geniş olduğunu belirtmişlerdir. Ancak standart şartlar altında 1 mol glikozun tam dönüşümü neticesinde 12 mol hidrojen oluşmamaktadır. Bu teorik üretim için uygun koşulların sağlanması gerekmektedir.

**Çizelge 2.1 :** Glikozun fermentasyonu ile oluşan ürünlerin enerji değerleri (Claassen ve diğ., 2005).

Fermentasyon Ürünü (mol)	$\Delta G^{st}$ (kJ/mol glikoz)
3 metan	-2281
ABE	-2397 (ortalama)
2 etanol	-2464
12H <sub>2</sub>	-2673

$$\Delta G^{st} \text{ glikoz} = -2699 \text{ kJ/mol (karşılaştırma için)}$$

## 2.2 Hidrojen Üretiminin Önemi

Yandığı zaman sadece su buharı üreten ve bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim ağırlık başına en yüksek enerji içeriğine sahip (122 kJ/g) hidrojen, günümüzde en çok araştırılan temiz enerji kaynaklarından. Yakıt olarak kullanıldığı hücrelerde düşük işletme maliyeti nedeniyle oldukça caziptir. Bunun yanında hidrojenin enerji kaynağı olarak kullanılması, kaynaklarının sınırsız olması ve elektrik enerjisinin tersine depolanabilir olması ile de ilişkilidir. Hidrojen, petrol ile karşılaştırıldığında üç kat fazla enerji sağlayarak yakıt ihtiyacına daha etkin çözüm bulma potansiyeline sahiptir. Biyokütle, su gücü, rüzgâr, güneş veya jeotermal gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından hidrojen üretimi mümkündür. Yapılan hesaplama göre Amerika Birleşik Devletleri'nde gazete atığından yıllık 7,3 milyon ton selüloz elde edilmekte olup, buradan elde edilebilecek hidrojen ile 27.000 nüfusa sahip 37 şehrin elektrik ihtiyacı karşılanabilir (Kadar ve diğ., 2004). Karbondioksit salınımını azaltmak için yenilenebilir kaynaklardan hidrojen üretmek önemlidir. Mevcut durumda hidrojen

gazı doğal gazdan %50, petrol türevlerinden %30, kömürden %18, elektrikten %2 oranında, termokatalitik ve gazlaştırma prosesleri ile üretilmektedir (Mudhoo ve diğ., 2010).

Hidrojen gazı elektrik üretimi, endüstriyel faaliyetler, jet uçakları, araçlar ve tüm evsel enerji ihtiyaçları gibi birçok alanda kullanılabilirdiğinden geleceğin en umut veren yakıtı olarak kabul edilir.

Hidrojenin pratik kullanımında halen zorluklar yaşanmaktadır. Bu zorluk üretilen hidrojenin depolanması ile ilgilidir. Hidrojenin düşük enerji yoğunluğu nedeniyle yüksek basınç ve soğutma ile depolanarak araçlarda kullanılması pratik ve güvenli değildir. Bundan dolayı hidrojenin katı maddeler üzerinde depolanması üzerine çalışmalar yoğunlaştırılmıştır (Jain ve diğ. 2010). Buna bağlı olarak DOE (Amerikan Enerji Departmanı), hidrojen depolamasında kullanılacak katı malzemenin sahip olması gereken özellikleri şu şekilde açıklamıştır:

- Depo malzemesinin ağırlığının depolanacak hidrojenden %6,5'ten az olması;
- Depolama malzemesinin düşük zehirlilikte olması ve
- Düşük maliyetli olması

Bu özellikleri sağlamak için metal hidritler, karbon materyalleri ve aktif kömür test edilmiş, ancak araç uygulamalarından başarılı sonuç elde edilememiştir. Son zamanlarda, düşük molekül ağırlıkları ve metal atom başına düşen atom sayıları sebebiyle kompleks hidritler hidrojen depolama sistemleri için uygun bir yöntem olarak sunulmaktadır. Kompleks hidritler terim olarak, hidrojen ile periyodik tabloda yer alan 1, 2 ve 3. gruptaki hafif metallerin (Örn: Li, B, Na ve Al) birleşmesinden meydana gelen bileşiklerdir. Bunlara örnek olarak alanitler, borohidritler, amitler, imitler ve alinler verilebilir (Jain ve diğ. 2010).

### **2.3 Hidrojen Üretim Yöntemleri**

İçerisinde bir adet proton ve bir adet elektron bulunduran hidrojen evrendeki en basit ve en düşük molekül ağırlığına sahip olan elementtir. Hidrojenin doğrudan doğadan elde edilen miktarının az olması nedeniyle diğer enerji kaynaklarından üretilmesi gerekmektedir. İnsanoğlu için temel yaşam kaynağı olan su gibi bileşiklerde ve yakıt olarak kullanılmakta olan hidrokarbon bileşiklerinde moleküler halde bulunan hidrojeni element haline dönüştürebilmek için çok sayıda farklı proses uygulanabilir.

Genel olarak hidrojen üretim prosesi yakıt işleme teknolojisini kullanan ve kullanmayan olarak ikiye ayrılmaktadır (Holladay ve diğ., 2009).

- Yakıt işleme teknolojisini kullanarak hidrojen üretiminde petrol, metan, amonyak ve metanol gibi hidrojen içeren maddelerden hidrojen elde edilir. Bu amaçla kullanılan sistemler;
  - Hidrokarbondan dönüşüm sistemleri (ototermal dönüşüm, kısmi oksidasyon ve su buharı ile dönüşüm sistemleri)
  - Piroliz
  - Plazma dönüşüm sistemleri
  - Karbonhidrat kullanan su fazlı dönüşüm sistemleri
  - Amonyak dönüşüm sistemleri
- Yakıt işleme teknolojisini kullanmadan ve alternatif kaynaklardan hidrojen üretimi. Bu sistemlerin başlıcaları şunlardır:
  - Biyokütleden hidrojen üretimi
    - Gazlaştırma
    - Biyohidrojen
  - Sudan hidrojen üretimi
    - Elektroliz
    - Termokimyasal
    - Fotoelektroliz

Hidrojen üretimi için en çok geliştirilen ve kullanılan teknoloji, yakıt işleme teknolojisini kullanan kısmi oksidasyon ve su buharı ile dönüşüm yapan sistemlerdir (Holladay ve diğ., 2009). Çizelge 2.2’de verildiği gibi kısmi oksidasyon, su buharı ile dönüşüm sistemleri ve gazifikasyon ticari olarak kullanılan sistemlerdir. Yenilenebilir enerji kaynakları ile elektroliz yaparak hidrojen üreten sistemlerin de yakın gelecekte ticarileşmesi beklenmektedir. Biyohidrojen ve ftohidroliz gibi diğer alternatif teknolojilerin ticarileşmesi için maliyetleri azaltacak teknolojik gelişmelerin olması gereklidir. Bunun yanında teknoloji seçiminde üretimde kullanılacak hammadde de önemli bir yere sahiptir. Mevcut hidrojen üreten tesislerin çoğu fosil yakıtlara bağımlıdır (Rostrup-Nielsen, 2004). Hidrokarbonlu yakıt olarak bilinen fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltmak için biyokütle, su ve güneş gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından hidrojen üreten teknolojilere olan ilgi artmakta ve bu alanda da önemli gelişmeler kaydedilmektedir.

Organik atıklardan hidrojen elde edilmesi; termokimyasal ve biyolojik metotlar olmak üzere iki ana yöntemle mümkün olmaktadır. Termokimyasal yöntemler; doğrudan havayla yakma, sıvılaştırma, gazlaştırma ve piroliz olarak sıralanabilir.

Enerji kaynaklarının hızla azaldığı göz önünde bulundurulursa mikroorganizmaların hidrojen üretim potansiyellerinden faydalanmak oldukça cazip bir çözüm olarak karşımıza çıkmaktadır.

**Çizelge 2.2 :** Hidrojen üretim teknolojilerinin karşılaştırılması (Holladay ve diğ., 2009).

Teknoloji	Hammadde	Verim	Teknolojinin uygulanma aşaması
Su buharı ile dönüşüm	Hidrokarbon	70–85	Ticari
Kısmi oksidasyon	Hidrokarbon	60–75	Ticari
Ototermal dönüşüm	Hidrokarbon	60–75	Yakın gelecek
Plazma ile dönüşüm	Hidrokarbon	9–85	Uzun dönem
Su fazlı dönüşüm	Karbonhidrat	35–55	Orta dönem
Amonyaklı dönüşüm	Amonyak	-	Uzun dönem
Gazifikasyon	Biyokütle	35–50	Ticari
Fotoliz	Güneş ışığı + su	0.5	Uzun dönem
Karanlık ortam fermantasyonu	Biyokütle	60–80	Uzun dönem
Foto fermantasyon	Biyokütle + güneş ışığı	0.1	Uzun dönem
Mikrobiyal elektroliz hücresi	Biyokütle + elektrik	78	Uzun dönem
Alkalin elektroliz	Su + elektrik	50–60	Ticari
PEM elektrolizi	Su + elektrik	55–70	Yakın gelecek
Katı oksit elektroliz hücresi	Su + elektrik + ısı	40–60	Orta dönem
Termokimyasal bozunum	Su + ısı	-	Uzun dönem
Fotokimyasal bozunum	Su + güneş ışığı	12.4	Uzun dönem

## 2.4 Biyolojik Hidrojen Üretim Yöntemleri

Hidrojen evrende en bol bulunan element olmasına rağmen; fosil yakıtlar, biyokütle ve su gibi yapısında hidrojen içeren bileşiklerden üretilebilir. Her üretim metodu bir çeşit enerji kaynağına ihtiyaç duymaktadır (örn: termal işlemler, ısıya; elektroliz, elektrige; v.b.). Başka bir anlatımla bu metotların hepsinde dışarıdan enerjiye gerek olup, ekonomik ve çevre dostu prosesler değildir (Momirlan ve Veziroglu, 2002; Kotay ve Das, 2008). Bu nedenle biyolojik hidrojen üretimi önemli üstünlüklere sahiptir.

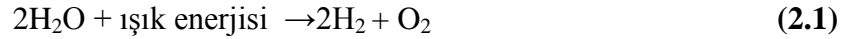
Biyolojik yöntemlerle hidrojen üretiminde 6 farklı temel yöntem esas alınmaktadır (Gavala ve diğ., 2006; Dennis ve diğ., 2006; Reith ve diğ., 2003). Bunlar;

- Doğrudan Biyofotoliz,
- Dolaylı Biyofotoliz,
- Biyolojik Su-Gaz Döngüsü,
- Işık Fermantasyonu (Foto-fermantasyon)
- Karanlık Ortam Fermantasyonu
- Mikrobiyal elektroliz hücreleri

olup, bu prosesler aşağıda açıklanmıştır.

#### 2.4.1 Doğrudan biyofotoliz

Yeşil algler ve mavi-yeşil algler (siyanobakter) dolaylı ve doğrudan biyofotoliz yolu ile suyu, hidrojen iyonlarına ve oksijene ayrıştırabilirler. Bu süreçte güneş enerjisi direkt olarak fotosentetik reaksiyonlar ile suyu hidrojen iyonu ve oksijene ayırır. Üretilen hidrojen iyonları, hidrojenaz enzimi ile hidrojen gazına dönüşür (Manish ve Banerjee, 2008; Kapdan ve Kargi, 2006). Yeşil algler tarafından suyun biyofotolizinin reaksiyonu Denklem 2.1’de gösterilmiştir.

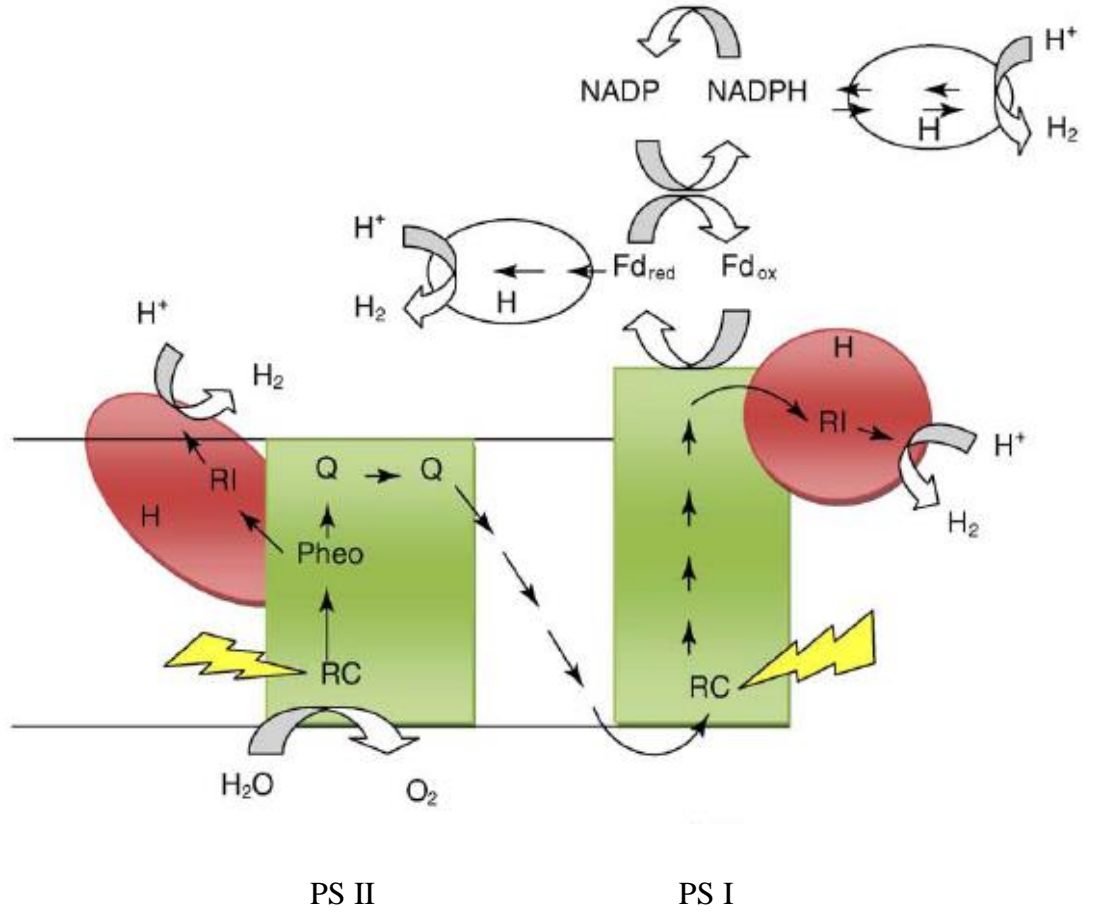


En iyi bilinen H<sub>2</sub> üreten yeşil alg, *Chlamydomonas reinhardtii*, anaerobik ortam koşulları altında moleküler H<sub>2</sub> üretebilir ya da H<sub>2</sub>’ni elektron vericisi olarak kullanabilir (Winkler ve diğ., 2002). Oluşturulan hidrojen iyonları indirgenmiş ferrodoksin üzerinden, hücre içerisinde bulunan elektronlar yardımı ile hidrojenaz enzimi tarafından H<sub>2</sub> gazına dönüştürülür (Denklem 2.2). Fotosistem II (PSII) tarafından emilen ışık enerjisi elektronları oluşturur ve bu elektronlar, ışık enerjisini emen fotosistem I (PSI) kullanılarak, ferrodoksin'e transfer edilir. Hidrojenaz enzimi, indirgenmiş olan ferrodoksin'den elektronları direkt olarak kabul ederek H<sub>2</sub> oluşturur.



F<sub>d</sub>\*: Ferrodoksin

Elektron transferinde hidrojenazın doğal ve potansiyel yolları Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



**Şekil 2.1** : Elektron transferinde hidrojenazın doğal ve potansiyel yolları (Lee ve diğ., 2010).

Bitki, yosun ve siyanobakteriler tarafından yürütülen oksijenli fotosentezde, H<sub>2</sub>O O<sub>2</sub>'ye yükseltgenir. NADP ve ferrodoksin gibi ışık yoluyla NADP'nin indirgenmesinde rol oynayan redoks taşıyıcıları için elektronları kullanılırlar. Suyun ayrılması prosesinde serbest bırakılan protonlar, fotosentetik membrandan geçen protonlarla birlikte ATP sentezi için kullanılırlar. NADPH veya ferrodoksin içerisindeki indirgeyici eşdeğer kuvvet birçok siyanobakter ve alglerde hidrojenaz enzimi tarafından katalizlenen hidrojen üretimi için kullanılabilir.

Doğal fotosentetik sistemde, indirgenmiş NADP veya H<sub>2</sub> üretmek için kullanılan ve H<sub>2</sub>O'dan her elektron çifti için dört fotona ihtiyaç vardır. Fotosistem II'ye doğru iki foton ile elektron transferi, suyun elektron potansiyeli olan 0.82 V.'dan stabil redoks ana ürünlerinin elektron potansiyeli olan 0 V.'a getirmektedir. Diğer iki foton ise fotosistem II'den fotosistem I'e elektronları transfer eder. Bu transfer ile (yaklaşık -0.4V.) H<sub>2</sub> üretimi için protonların indirgenmesini sağlayacak yeterli miktardaki

indirgenme potansiyelini desteklemektedir. Oksijenli fotosentezde, hidrojenaza, elektron transferinin doğal ve potansiyel yol izleri Şekil 2.1' de gösterilmektedir. Fotosistem I'deki doğal yol izleri düşük elektron potansiyeli ile ilişkilidir.

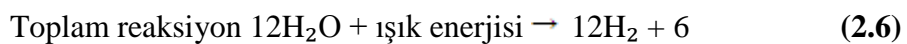
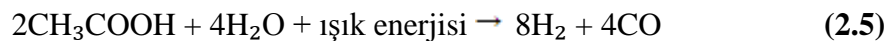
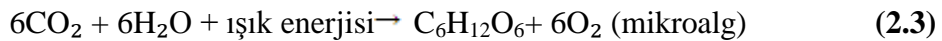
Oksijenli fotosentezin hidrojenazla zincirleme net reaksiyonu neticesinde, yeryüzündeki tek gerçek anlamda yenilenebilir enerji kaynağı olan ışık enerjisi yardımı ile H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub>'ye dönüştürülmüş olur. Biyohidrojen üretiminde karbon içermediği için bu işlem caziptir.

Oksijenli fotosentezle hidrojen üretiminde Şekil 2.1'de gösterilen yol izlerine bağlı olarak, fotosistem tarafından emilen güneş ışığı enerjisi ile reaksiyonun merkezine aktarılır. Şekil 2.1'de oklar elektron transfer yol izini, siyah ve beyaz renkler ise hidrojenaz kompleksini göstermekte olup, biyohidrojen üretiminin verimli olması için bu yol izlenmelidir. Kırmızı ile gösterilen kompleks kısım ise üretilen biyohidrojen potansiyelini göstermektedir. Hidrojenaz için elektron transferi PS IPI'deki pheophytin (Pheo) veya PS I kompleksindeki elektron alıcı tarafından sağlanır. (Lee ve diğ., 2010).

#### 2.4.2 Dolaylı biyofotoliz

Doğrudan biyofotolizde gözlenen O<sub>2</sub>'nin engelleyici etkisinden kaçınmak için, dolaylı biyofotoliz önerilmiştir. Siyanobakterler tarafından sudan hidrojen üretimi aşağıdaki adımlar ile özetlenebilir (Denklem 2.3, 2.4, 2.5, 2.6) (Dennis ve diğ., 2006 ve Reith ve diğ., 2003):

- Fotosistemde biyokütlenin oluşumu
- Alg hücrelerindeki glikozun 1 molü başına 2 mol asetat ve 4 mol hidrojenin aerobik karanlık fermantasyon ile üretimi
- 2 mol asetatın hidrojene dönüşümü



Siyanobakterler; mavi-yeşil algler, siyanofil ve siyanofilase olarak bilinirler ve fotoototrofik mikroorganizmaların geniş bir grubunu oluştururlar. Siyanobakterler

fotosentetik pigmentler (örn: klorofil), karotenoid ve fikobiliproteinleri içerir. Bu pigmentler sayesinde oksijenik fotosentez yapabilirler. Morfolojik özelliklerine göre çok hücreli, filamentli ve koloni oluşturan türler olmak üzere çeşitli gruplara ayrılabilirler. Hidrojen, hidrojenaz ve nitrojenaz enzimleri tarafından üretilir. *Anabaena variabilis* yüksek hidrojen üretim verimiyle dikkat çeken siyanobakter türüdür (Liu et al., 2006).

### 2.4.3 Biyolojik su-gaz döngüsü

*Rhodospirillaceae* familyasına sahip bazı fotoheterotrofik bakteriler, karanlıkta karbon monoksiti (CO) ATP üretimi için ana karbon kaynağı olarak kullanarak H<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> oluşturabilirler. CO'nin oksidasyon reaksiyonu ile CO<sub>2</sub>'ye dönüşümü ve H<sub>2</sub> açığa çıkması gaz-sıvı kayma reaksiyonu olarak adlandırılır ve aşağıdaki Denklem 2.7. ile özetlenebilir (Das ve Veziroglu, 2008).

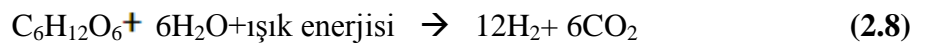


Bu reaksiyon hidrojen üretiminde termodinamik açıdan oldukça avantajlıdır (Manish ve Banerjee, 2008).

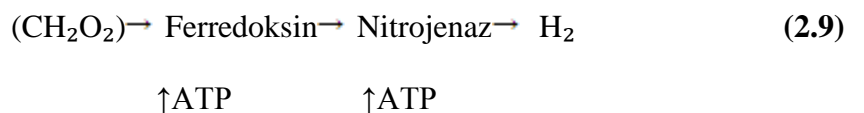
### 2.4.4 Işık fermantasyonu (foto-fermantasyon)

Moleküler hidrojen üreten fotosentetik mikroorganizma, güneş enerjisi varlığında indirgenmiş bileşikleri (organik asitleri), azotun yetersiz olduğu şartlar altında nitrojenaz ile katalizler. Bu mikroorganizmalar suyu parçalamada yeterince etkili değildirler. Bununla birlikte anaerobik şartlar altında, bu mikroorganizmalar elektron vericisi olarak asetik asit gibi basit organik asitleri kullanmaya yeteneklidirler. Bu elektronlar, ATP formunda enerji kullanan ferredoksin ile nitrojenaza taşınır. Azot mevcut olmadığı zaman, nitrojenaz enzimi protonu hidrojen gazına indirgeyebilir. (Manish ve Banerjee, 2008)

Işık fermantasyonu ile hidrojen üretimi reaksiyonu Denklem 2.8.'de verilmiştir;



Işık fermantasyonu prosesindeki biyokimyasal yol ise Denklem 2.9'da gösterilmiştir..



CO'den fotosentetik bakteri ile mikrobiyal değişim reaksiyonunu kullanarak hidrojen üretimi de mümkündür (Denklem 2.10) (Das ve Veziroğlu, 2001).

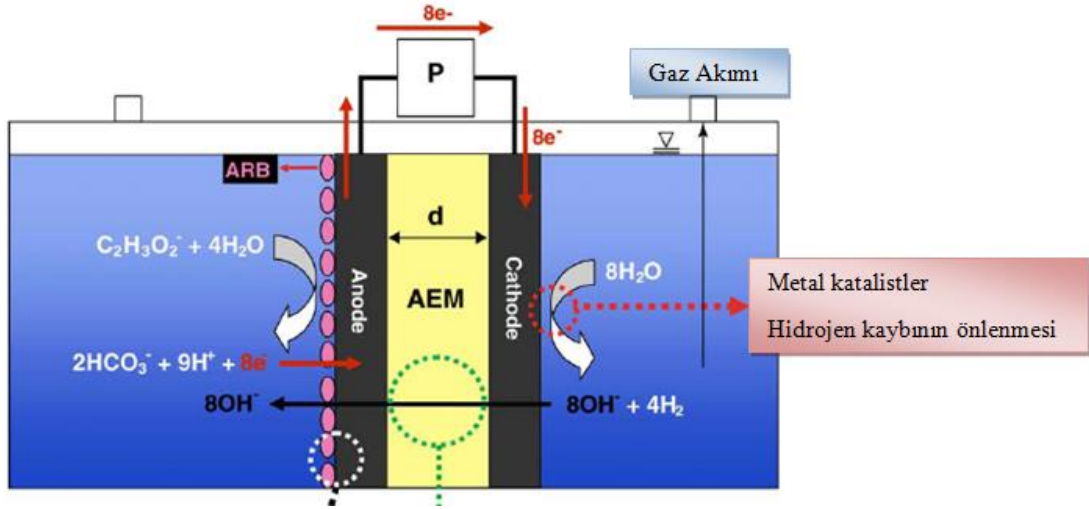


Literatürde 145-160 mmol/ saat L derecesinde hidrojen üretim hızı rapor edilmiştir (Manish ve Banerjee, 2008). Bu prosesin en önemli faydaları:

- Yüksek teorik dönüşüm verimine sahip oluşu
- Farklı biyolojik sistemlerde aktivitenin yitilmesi problemine sebep olan oksijenin etkisinin az oluşu
- Geniş spektrumdaki ışığın kullanılabilirliği
- Atıklardaki organik substratların kullanılabilmesi ve atıksu arıtımı ile birlikte uygulama potansiyeline sahip oluşudur (Das ve Veziroğlu, 2001).

#### 2.4.5 Mikrobiyal elektroliz hücreleri

Mikrobiyal elektroliz hücreleri hidrojen üretimi için bakteriyel metabolizma ile elektrokimyası birleştiren, gelişmekte olan bir teknolojidir. Şekil 2.2'de gösterildiği gibi anot hücresinde basit organik bileşikleri (asetat, etanol, laktat, bütirat ve propiyonat) oksitleyen *Geobacter*, *Shewanella*, *Pseudomonas*, *Clostridium*, *Desulfuromonas*, *Escherichi*, *Klebsiella* v.b. bakteriler elektron transferini yapan katı iletken olan anoda tutunmuştur. Elektronlar, harici bir elektrik devresi üzerinden akarak katot bölgesine ulaşır ve burada H<sub>2</sub>O reaksiyona girerek hidrojen oluşturur. Katota ulaşan elektronların voltajının artırılması için bir enerji desteğine ihtiyaç vardır. Böylelikle H<sub>2</sub>O'yu hidrojene indirgeyecek yeterli enerji oluşur. Elektron vericinin standart potansiyeli nedeniyle asetat hidrojen üretimi için daha olumludur (örneğin  $E^{\circ'}_{\text{asetat}} = -0.28\text{V}$ ,  $E^{\circ'}_{\text{H}_2} = -0.41\text{V}$ ). Hidrojen üretimi için teorik olarak uygulanan voltaj 0,13 V'dur. Bu ise suyun elektrolizi için gerekli olan voltaj ihtiyacından 9 kat daha azdır. Ancak elektroliz hücreleri ve devrelerde meydana gelen enerji kayıplarından dolayı gerçekte uygulanan voltaj değerinin 0,13V'dan yüksek olması ve genel olarak 0,6-1,2 V arasında olması gerekmektedir.



**Şekil 2.2** : Mikrobiyal elektroliz hücrelerinin şematik gösterimi (Lee ve diğ., 2010).

Mikrobiyal elektroliz hücrelerinin başlıca avantajlarından birisi yüksek hidrojen dönüşüm oranına sahip olmalarıdır. Kullanılan substrata bağlı olarak hidrojen üretim verimi % 67- 91 arasında değişmektedir. Yüksek hidrojen üretim veriminin sağladığı diğer önemli üstünlük ise yakıt hücresi çıkışındaki biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) değerinin düşük olmasıdır. Bu üstünlükler karanlık ortam fermantasyonunda da sağlanmaktadır. Mikrobiyal elektroliz hücrelerinin ikinci bir üstünlüğü ise karmaşık organiklerden basit organik ürünler üretmek için karanlık ortam fermantasyonu ile uyumlu olmasıdır. Böylece karanlık ortam fermantasyonu ile kombinasyonu sayesinde tek başına sağlayacağı biyohidrojen veriminden daha yüksek bir biyohidrojen verimi elde edilebilir (Lee ve diğ., 2010).

#### 2.4.6 Karanlık ortam fermantasyonu

Karanlık ortam fermantasyonu, oksijensiz ya da anaerobik koşullar (oksijen yokluğunda; oksijenin elektron alıcısı olarak kullanılmadığı durumlar) altında gerçekleşir. Organik bileşikler ya da biyokütle asetat, bütirat, laktik asit vb. organik asitlere dönüşürken hidrojen üretimi de gözlenir.

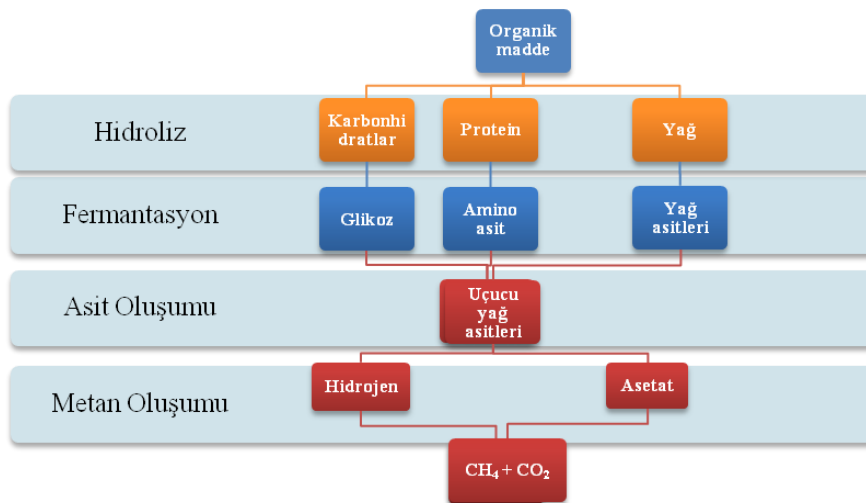
#### 2.5 Anaerobik arıtma teknolojisi

Anaerobik arıtma endüstriyel atıksular, gıda endüstrisi atıksuyu ve tarım kaynaklı atıksuların arıtımında kullanılan bir yöntemdir. Bunun dışında arıtma çamurlarının stabilizasyonunda, organik katı atıklar ve hayvansal atıkların arıtımında da yaygın olarak kullanılmaktadır.

Anaerobik sistemlerin, aerobik sistemlere kıyasla pek çok üstün özellikleri vardır. Anaerobik sistemlerin oksijen ihtiyacı yoktur, bu nedenle gerekli enerji ihtiyacı daha düşüktür. Ayrıca anaerobik sistemlerde üretilen gazdan enerji üretilmesi mümkündür. Arıtma sonucu oluşan metan ya da hidrojen gazlarından gerekli sistemler kurularak ısı ve elektrik üretilir. Anaerobik sistemlerde çamur üretiminin aerobik sistemlere göre daha az olması da önemli bir avantajdır.

Yüksek hızlı anaerobik reaktör uygulamalarının çoğu biyofilm ya da granüler çamur oluşumuna dayanmaktadır. Böylece sistemde yüksek konsantrasyonlarda biyokütle tutulması sağlanmaktadır. Biyofilm ya da granül oluşumunun yetersiz kaldığı durumlarda membran modüller kullanılarak aynı hedefe ulaşılabilir. Ayrıca membran ile ayırma yapılması sistemin verimini arttırmaktadır.

Organik maddeler havasız ortamda bakteriler tarafından çok basamaklı bir sistemle  $\text{CH}_4$  ve  $\text{CO}_2$ 'ye kadar parçalanırlar ( Şekil 2.3). Bu bakteriler asit bakterileri ve metan bakterileri olmak üzere iki ana sınıfa ayrılabilirler. Organik maddeler anaerobik fermantasyona girmeden önce genellikle polimer yani polisakkarit, protein ve lipid formundadırlar. Anaerobik fermantasyonun ilk basmağı olan hidroliz aşamasında hücre dışı enzimler yardımıyla daha küçük olan glikoz, aminoasit ve yağ asitleri moleküllerine dönüşürler. Hidrolizi takip eden fermantasyon aşamasında monomer moleküller uçucu yağ asitlerine (UYA) dönüşürler. UYA'ler, fermantasyondan sonra gelen asit oluşumu basamağında hidrojen ve asetat olmak üzere iki ana ürünü oluşturur. Metan üretimi oluşumu aşamasında ise son ürün olarak  $\text{CH}_4$  ve  $\text{CO}_2$  meydana gelir.



Şekil 2.3 : Anaerobik arıtmanın aşamaları.

### **2.5.1 Hidroliz**

Hidroliz, kompleks organik maddenin parçalanıp, daha basit moleküllere dönüştüğü aşamadır. Bu aşama asıl olarak hücrelerin dış enzimleri tarafından gerçekleştirilir. Hücre dışı enzimler büyük molekülle organik maddelerin daha küçük molekülle organik maddelere dönüşümünü sağlarlar. Hidroliz safhası hücre dışı enzimlerin gerçekleştirdiği bir proses olduğundan enzimlerin çalışma şartlarını etkileyen faktörler bu safhanın hızını da etkiler. Anaerobik sistemlerde en önemli adım hidrolizdir. Hidroliz hızını etkileyen faktörler pH, sıcaklık ve hidrolik bekletme süresidir. Hidrolik bekletme süresi yeterli olmadığında organik maddeler tam olarak hidroliz olamaz. Dolayısıyla bir sonraki safhada asit bakterilerinin uçucu asitlere dönüştürmek üzere ihtiyaç duyduğu basit yapıdaki organik maddeler ortamda yeterli miktarda değildir. Bu da zincirleme olarak daha az organik madde giderimine ve daha az hidrojen ve metan üretimine neden olur. Genel olarak hidroliz safhası anaerobik arıtma için sınırlayıcı faktör değildir, ancak çok yavaş hidroliz olan organik maddelerin arıtıldığı anaerobik arıtma proseslerinde sınırlayıcı olabilir. Yağlar yavaş hidroliz olan organik maddelere örnek olarak gösterilebilir.

### **2.5.2 Fermantasyon**

Asit üretimi, organik asit üretimi ve asetik asit üretimi olarak iki gruba ayrılabilir. Bu safhada, hidroliz safhasında daha basit yapıya hale gelen organik maddeler, işletme şartları kararlı ise bir grup bakteri tarafından asetik asit gibi zayıf asitlere, diğer bir grup bakteri tarafından ise  $H_2$ ' e dönüştürülürler. Eğer metan bakterilerinin aktivitesi düşük ise organik maddeler propiyonat, bütirat gibi ara ürünlere dönüştürülür. Bu ara ürünlerin asetik asit,  $CO_2$  ve metana dönüşebilmesi için pH değerinin 4'ün üstünde olması gerekir. Asit bakterilerinin çoğalma sürelerinin çok kısa olması ve ortam şartlarına çok çabuk adapte olmaları nedeniyle asit üretim safhası, anaerobik arıtma için hız sınırlayıcı değildir. Asit üretim hızını etkileyen faktörler, substrat konsantrasyonu, pH, sıcaklık, hidrolik bekletme süresi ve proses tasarımıdır.

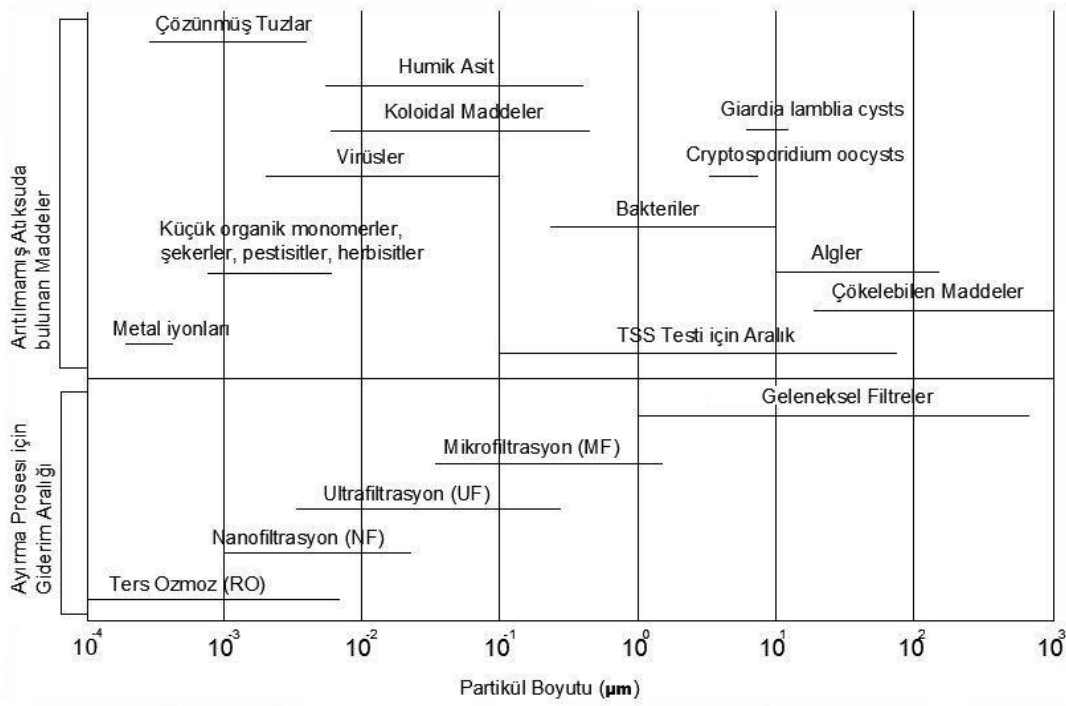
### **2.5.3 Metan Üretimi**

Genel olarak metan üretim safhası anaerobik arıtma için hız sınırlayıcı safhadır. Bunun sebebi metan bakterilerinin asit üretim bakterilerine göre daha uzun bir çoğalma süresine sahip olması ve metan bakterilerinin ortam şartlardaki

değişikliklere karşı daha hassas olmasıdır. Bu yüzden bu safhanın tam olarak kontrolü sistem verimi açısından oldukça önemlidir. Metan üretimi iki şekilde gerçekleşebilmektedir: Birincisi CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>'den, diğeri asetik asitten. Genel olarak anaerobik arıtmada oluşan metanın %28'i CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>'den, %72'si ise asetik asitten üretilir (Speece, 1995).

## 2.6 Membran Teknolojisi

Membranlar genel olarak membran por çapına, uygulanan basınca, ortalama kesit moleküler ağırlığına göre sınıflandırılır. Dört ana membran ayırma prosesi vardır, bunlar ters ozmoz (RO), nanofiltrasyon (NF), ultra filtrasyon (UF) ve mikrofiltrasyon (MF)'dur. Şekil 2.4'de dört ana membran ayırma prosesleri ve bu proseslerde giderilen kirlenimler karşılaştırılmıştır.



Şekil 2.4 : Membran filtrasyon proseslerinin karşılaştırılması (Atasi, 2006).

MF prosesinde membran partiküler maddeyi geçirmez ve bakteriyi tutabilir. Daha küçük por çapına sahip UF Membranlar virüsleri tutabilir. NF membran, RO'ya göre daha seçicidir, sodyum (Na<sup>+</sup>) ve klor (Cl<sup>-</sup>) gibi tekil yüklü iyonları giderirken, NF yüksek miktarda organik madde ve birçok mikrokirleniciyi tutabilir. MF'ların por çapı 1 mikrondan büyük olabilir, RO'un por çapı ise oldukça küçüktür. Çizelge 2.3'de farklı membran sınıflarına göre genel membran karakterleri özetlenmiştir.

**Çizelge 2.3 :** Genel membran karakterleri (Atasi, 2006).

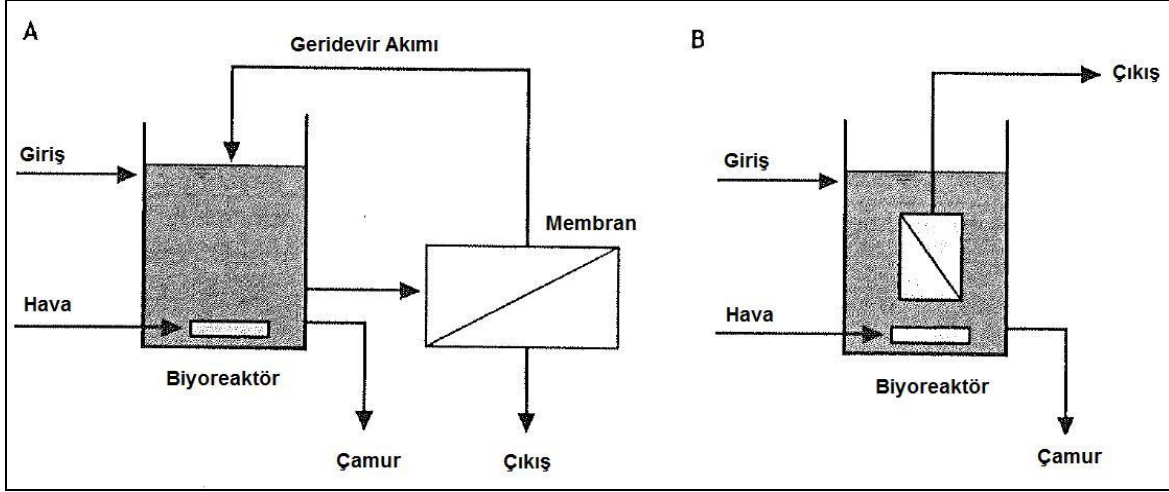
Membran işletim sistemi	İşletim gücü	Mekanizma ya da ayırma	Molekül ağırlık kesimi, aralık (da)	Por çapı, aralık, Mikron	İşletme basıncı, Psi
MF	Basınç veya vakum	Eleme	>100 000	0,1-10	1-30
UF	Basınç	Eleme	>2000-100 000	0,01-0.1	3-80
NF/düşük basınçlı RO	Basınç	Eleme + çözünme/difüzyon	300-1000	0,001-0,01	70-220
RO	Basınç	Çözülme/difüzyon	100-200	<0.001	800-1200

Atıksudaki membrandan geçmeyen maddeler membran yüzeyinde tutunmaya ve burada birikmeye yatkındır. Bu yatkınlık, belirli transmembran basıncında (TMP) ve membran akısında (birim alandaki debi) azalma ya da belirli akıda TMP’de artma gibi birçok sonucu doğurur. Bu durumlar genel olarak kirlenme olarak tanımlanır. Membran prosesinde kirlenme oluşumu ana kısıtlamadır. Bu nedenle birçok araştırma ve proses geliştirme kirlenme karakteri ve düzeltilmesi konuları üzerinedir.

Membranların genel çalışma mantığı basit olarak Şekil 2.5’de gösterilmiştir. Membrana giren akım konsantre ve süzüntü olmak üzere ikiye ayrılır. Membrandan geçebilen kısma süzüntü, membrandan geçemeyip ortamda ya da membran üzerinde biriken maddelere de konsantre denir. Konfigürasyon membran biyoreaktör (MBR) prosesini ya da membran modülünün yapısını gösterir. İki ana MBR konfigürasyonu vardır: Harici (sMBR) ve batmış (batık) (iMBR) (Şekil 2.6). Hidrolik işletimin pozitif basınçlı ve vakum basınçlı olmak üzere iki modu vardır.



**Şekil 2.5 :** Şematik olarak membran gösterimi (Henze, 2008).



**Şekil 2.6 :** MBR proses konfigürasyonu (a) harici MBR (sMBR) ve (b) batık MBR (iMBR) (Atasi, 2006).

Membran konfigürasyon seçimi, membran geometrisi ve debi akım yönü gibi faktörlere bağlıdır. İdeal olarak, bir membran modülü şu nitelikleri taşımalıdır.

- Yüksek membran alanına modül toplu hacim oranı, (yani paketleme yoğunluğu)
- Kütle transferi için besleme tarafında yüksek derecede türbülans
- Üretilen birim su hacmi başına düşük enerji tüketimi
- Birim membran alanı başına düşük maliyet
- Temizliği kolaylaştıran tasarım
- Modül oluşumuna izin veren tasarım

## 2.7 Anaerobik Membran Biyoreaktör (AnMBR)

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

UASB, sabit yataklı reaktörler ya da akışkan yataklı reaktör sistemleri anaerobik arıtmada yaygın olarak kullanılmasına rağmen önemli dezavantajları vardır. Bu sistemler yüksek konsantrasyonda katı madde içeren atıksuların arıtımında yetersiz kalmaktadır. Anaerobik arıtmada bu dezavantajı ortadan kaldırmak için membranla ayırma yöntemi son yıllarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu sayede partikül maddeler filtrasyon yoluyla tutulmaktadır. Partikül maddelerin tutulması yanı sıra

sistemde tutulan biyokütle miktarı da artmakta ve biyolojik arıtma daha verimli çalışmaktadır.

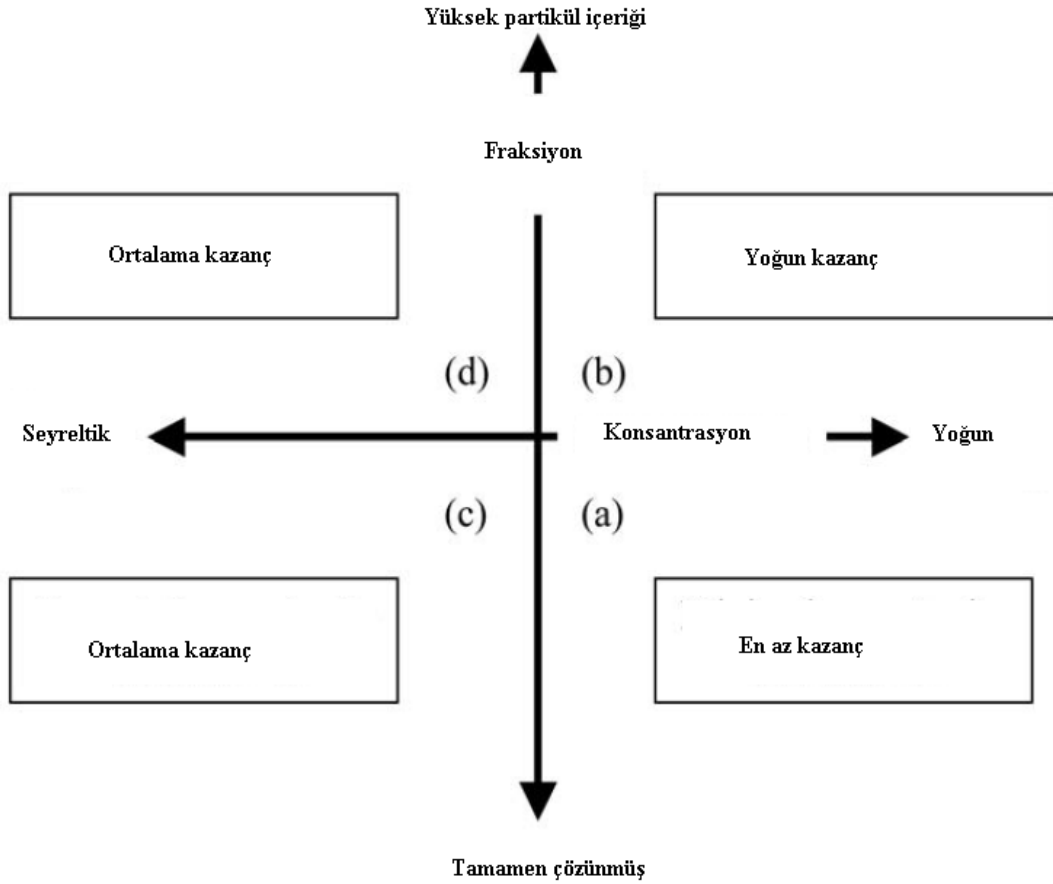
Son yıllarda, membran teknolojisi, aktif çamur sistemlerinde ve endüstriyel atıksu arıtımında başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. Membran biyoreaktörler evsel ve endüstriyel atıksuların arıtılması için geliştirilmiştir. MBR sistemlerin en önemli avantajı sistemde biyokütle miktarını arttırmasıdır. Bu sayede, arıtma tesisinde önemli bir problem olan çökeltmeyi ortadan kaldırmaktadır. Bu proses sayesinde çıkış suyundaki katı madde konsantrasyonunda azalma söz konusu olur. Hatta por çapının, Askıda Katı Madde (AKM) deneyinde kullanılan filtrenin çapından düşük olduğu uygulamalarda AKM parametresi anlamını yitirmiştir.

**Çizelge 2.4** : Farklı karakterdeki atıksuların AnMBR ile arıtılmasının avantajları (Liao ve diğ., 2006).

	(a) Yoğun- çözünmüş	(b) Yoğun- partiküler	(c) Seyreltik- çözünmüş	(d) Seyreltik- partiküler
<b>Atıksu Özellikleri</b>				
Örnek	Gıda Endüstrisi	Çamur, gübre, mezbaha	Evsel birincil çıkışı	atıksu, arıtma
Sıcaklık	Sıcak	Sıcak veya soğuk	Soğuk	Soğuk
Uygun teknoloji Anaerobik arıtma mümkün mü?	Anaerobik Evet	Anaerobik Evet	Aerobik Evet	Aerobik Evet
<b>Anaerobik arıtma</b>				
Uygulanabilen anaerobik sistem konfigürasyonları	AF, EGSB, UASB	AH, FB, CSTR	ABR, AF, EGSB, UASB	AH, İki kademeli AF + UASB veya UASB+ EGSB, ABR
SRT, HRT' den bağımsız	Evet	Hayır	Evet	Evet
<b>AnMBR ile arıtma</b>				
Membranın etkisi	Çıkış giderimi	TKM SRT/HRT bağımsız	Biyokütle tutulmasını sağlama	Biyokütle tutulmasını sağlama, partiküllerin hidrolizini sağlama
Membranın genel etkisi	Düşük	SRT/HRT bağımsız kılıyorsa maliyet azalır	Orta, biyokütle kaçışını engelleyebilirliğine bağlı	Orta, biyokütle kaçışını engelleyebilmesine bağlı

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

Atıksu karakterine bağlı olarak anaerobik biyomembran reaktör sistemlerinin uygulanabilirliğini değerlendirmek amacıyla Liao ve diğ. (2006) yeni bir bakış açısı getirmiştir (Şekil 2.7). Çözünmüş organik madde içeren yoğun atıksuların anaerobik reaktörlerde arıtılması sonucu yüksek verimler elde edilmektedir (Çizelge 2.4). Konvansiyonel anaerobik reaktörler ile istenen verimler elde edilebildiğinden membran sistem kullanılması verim açısından çok fark göstermemekte ve maliyeti arttırmaktadır. Bu sebeple bu tip atıksular için MBR sisteme ihtiyaç yoktur. Yüksek partikül içeren yoğun atıksuların arıtılabilmesi için ise Anaerobik membran biyoreaktörlerin (AnMBR) uygulanması mümkündür. Partiküllerin hidrolizi için oldukça uzun bekleme sürelerine ihtiyaç olduğundan, membranların bu süreyi azaltması önemlidir. Böylece hacimden kazanç sağlanır, ayrıca filtrasyon özelliği ile çıkış akımında partikül madde kalmaz.



Şekil 2.7 : Farklı atıksularda AnMBR uygulanabilirliği (Liao ve diğ., 2006).

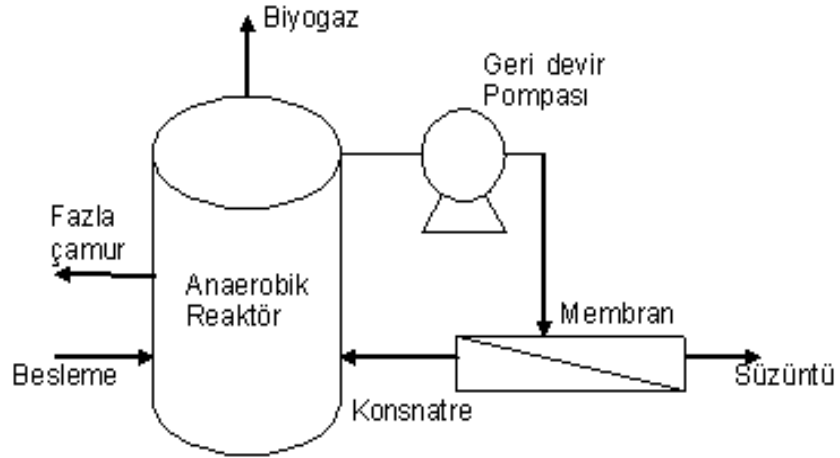
## 2.7.1 Anaerobik membran konfigürasyonu

### 2.7.1.1 Ayrık membran

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

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

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

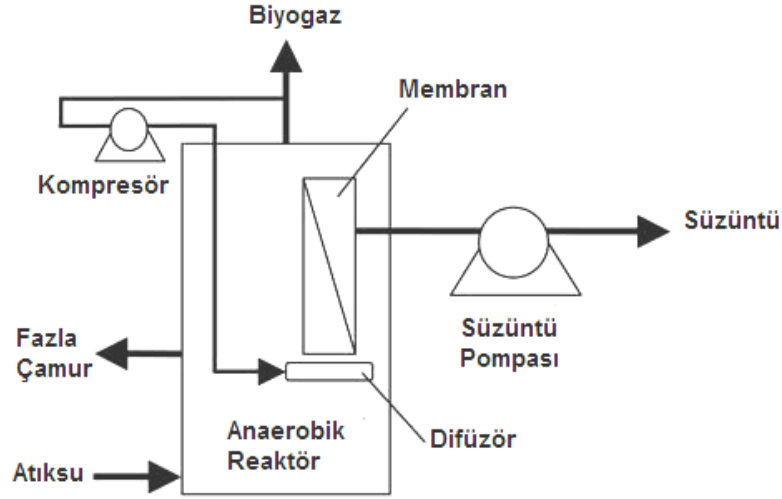


Şekil 2.8 : Ayrık biyomembran reaktör konfigürasyonu (Liao ve diğ., 2006).

### 2.7.1.2 Batık membran

Vakum altında ve suya batık olarak işletilen sistemler batık membranlar olarak tanımlanır. Batık membranlarda membran modülü doğrudan biyoreaktörün içine yerleştirilmektedir. Atıksuyun membrandan geçmesi için yerçekiminden

yararlanılabildiği gibi pompa da kullanılabilir. Suyu çekmek için yerçekiminden yararlanılması durumunda sisteme hava kabarcıkları verilerek kek tabakası oluşumu engellenmektedir. Aerobik sistemlerde hava kullanılırken, anaerobik sistemlerde ise üretilen biyogazdan yararlanılmaktadır.



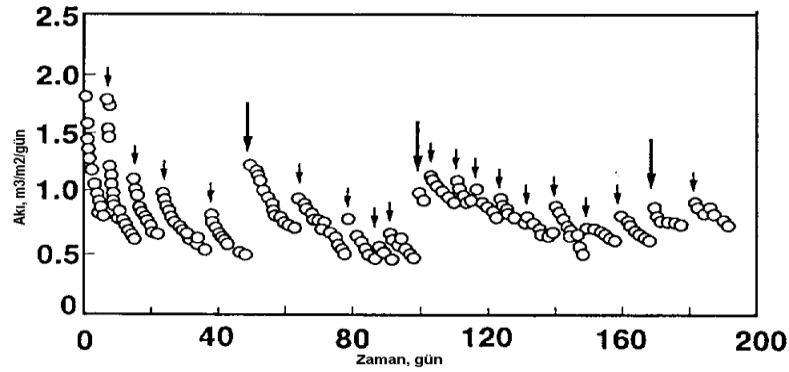
Şekil 2.9 : Batık biyomembran konfigürasyonu (Liao ve diğ., 2006).

## 2.8 AnMBR İşletme Koşullarını Etkileyen Parametreler

### 2.8.1 Akı

MBR sistemlerin doğru işletilmesinde sistemin tasarım akısı çok önemli bir parametredir. Ancak literatürde akı ile ilgili çok geniş bir aralıktan söz edilmektedir. Literatürdeki akı aralıkları, ayrık sistemler için 4- 250 L/m<sup>2</sup>/saat, batık sistemler için 3- 80 L/m<sup>2</sup>/saat olarak verilmiştir. Yapılan bir çalışmada batık membran sistemleri için optimum akı değeri 5 L/m<sup>2</sup>/saat olarak verilmiştir (Hall ve Bérubé, 2006). Başka bir çalışmada ise bu değer 10 L/m<sup>2</sup>/saat olması gerektiği yer almaktadır (Hu ve Stuckey, 2006). Diğer taraftan Jeison ve Lier bu değeri yüksek katılı (%4 KM içeriği) atıksular için 20 L/m<sup>2</sup>/saat olarak vermektedir (Jeison ve Lier, 2006). Kritik akıyı belirlemek amaçlı yapılan bir çalışmada, kritik akının hacimsel yükleme oranlarından ve reaktör içerisindeki biyokütle konsantrasyonundan etkilendiği belirtilmiştir (Spagni ve diğ., 2010). Aynı çalışmada kritik akı değerinin 10 L/m<sup>2</sup>/saat civarında olduğu gözlenmiştir. Şekil 2.10'da yüksek konsantrasyonda partikül madde içeren atıksu ile yapılan çalışmanın akı grafiği yer almaktadır (Harada ve diğ., 1994). Çalışmada sentetik atıksu kullanılmış olup, 190 günlük işletme periyodunda 3 kez

membran değişimi gerçekleştirilmiştir. Membran haftada 1 distile su ile 10 dakika geri yıkamaya tabi tutulmuştur. Boylice sistemde sıvı akış hızı arttırılmıştır. Şekil 2.10'da görüldüğü üzere sistem akısının kısa sürede düştüğü görülmektedir. Bunun temel sebebi sistemde kek tabakası oluşumunun gözlenmesidir. Geri yıkama yapılmasına karşın %100 akı geri kazanımı olmamıştır.



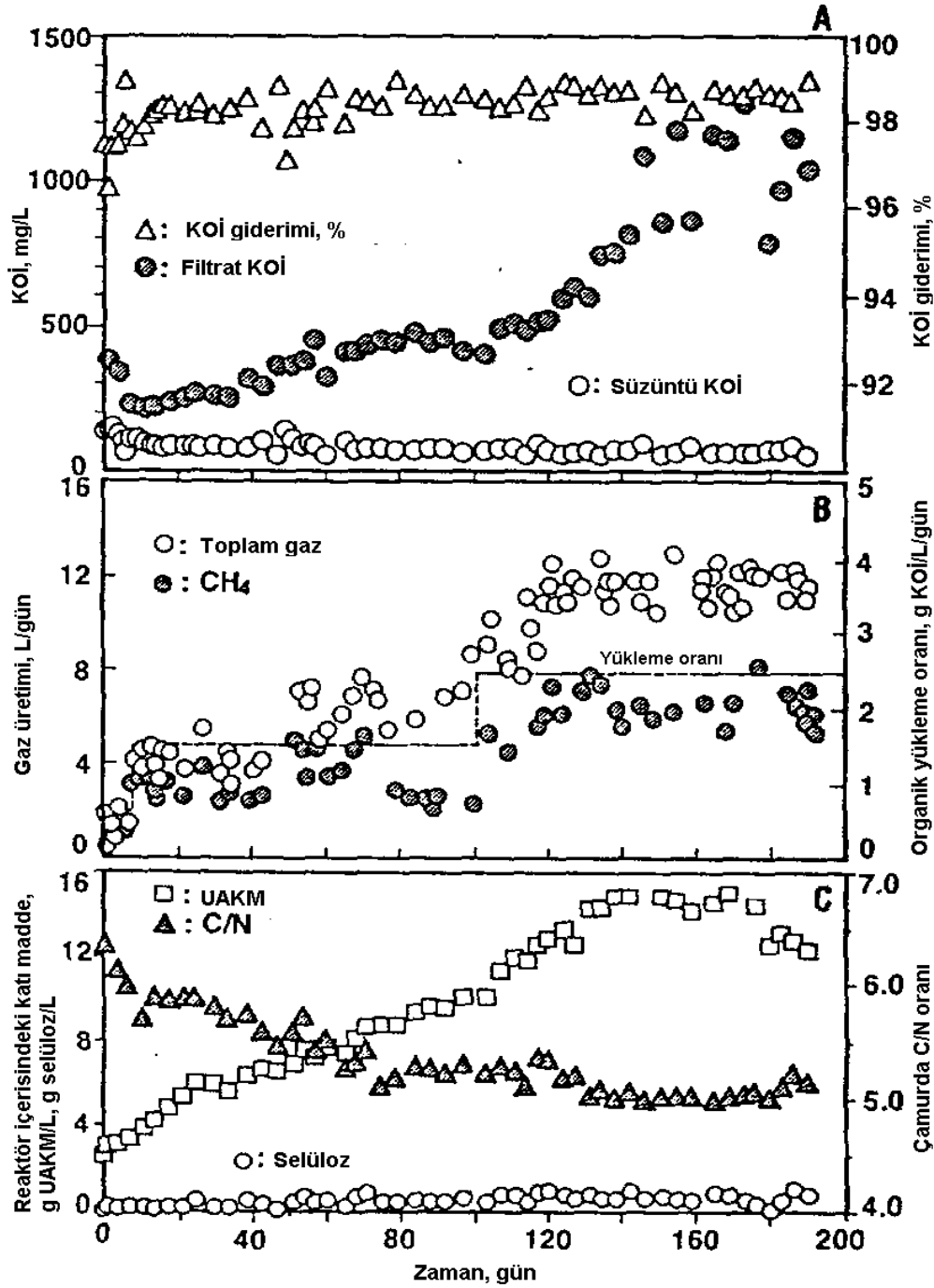
Şekil 2.10 : Partikül içeren atıksu ile işletilen sistemin akı grafiği (Harada ve diğ.,1994).

### 2.8.2 Katı madde içeriği

Harada ve diğ., (1994), selüloz içeren sentetik atıksu ile yapılan çalışmada anaerobik biyomembran reaktörlerin performansını incelemiştir. Atıksuyun toplam KOİ değeri 5050 mg KOİ/L, partiküler KOİ ise 2450 mg KOİ/L'dir. Sistem, tam karışımlı reaktörden ve ayrıık UF modülünden oluşmaktadır. UF modül, plaka membrandan yapılmış olup partikül molekül ağırlığının (MWCO)  $3 \times 10^{-6}$  kDa olduğu belirtilmiştir. Sistemin işletmeye alınmasından itibaren organik yükleme 1, 1,5 ve 2,5 g KOİ/L/gün olacak şekilde arttırılmış ve buna bağlı olarak da hidrolik bekletme süresi 120, 80 ve 48 saate azaltılmıştır. Sistemin transmembran basıncı 0,49 bar olarak belirlenmiştir.

Şekil 2.11'de membran reaktörün genel performans grafikleri yer almaktadır. Bu şekle göre sznt KOİ değeri 80 mg KOİ/L civarında olup KOİ giderim verimi %98 olarak belirlenmiştir. Sistemde üretilen gaz miktarı organik yüklemeye bağlı olarak artış göstermiştir. Ancak başlangıçta %80 olan metan üretimi daha sonra %60 seviyesine gerilemiştir. Reaktör içerisindeki biyokütle konsantrasyonu 15000 mg UAKM/L seviyesindedir. Bu değer uçucu askıda katı madde ve selülozun toplamıdır.

Sistemdeki UAKM konsantrasyonunun artması, sistemde protein ve karbonhidrat konsantrasyonunun artmasından kaynaklanmaktadır (Harada ve diğ., 1994).



Şekil 2.11 : Anaerobik biyomembran reaktörün performansı. A) Reaktör ve süzöntü KOİ değerleri ve sistemin KOİ giderim verimi, B) Sistemdeki toplam ve metan gazı üretim profili, C) UAKM, selüloz konsantrasyonu ve çamurun C/N oranı (Harada ve diğ., 1994).

### 2.8.3 pH ve alkalinite

Reaktör içerisindeki pH değeri anaerobik prosesten maksimum verimin elde edilmesi bakımından önemlidir. Metan arkeleri pH'ya duyarlı olduklarından sistemin nötr pH'da çalıştırılması gerekir. Düşük pH'da işletilmesi halinde uçucu yağ asidi üretimi artar ve bu asitlerin sadece bir kısmı metana dönüştürülür. Kalan kısmı ise sistemde birikerek pH'ın daha da düşük seviyelere inmesine neden olarak, metan arkelerini inhibe eder.

He ve diğ. (2005) yaptıkları çalışmada yüksek konsantrasyonlarda nişasta ve yağ içeren gıda endüstrisi atıksuyunun anaerobik biyomembran reaktörde arıtılmasında PES200 UF membranını kullanmışlardır. UF membranları alkaliniteye karşı etkisiz olduğundan,  $CO_3^{2-}/HCO_3^-$  iyonları membrandan geçmiştir. Alkalinitedeki azalma sistemin tamponlama kapasitesine etki ederek sistemin organik madde giderim veriminin düşmesine neden olmuştur. On-line izleme yapılarak pH'ın sabit kalması için sisteme  $NaHCO_3$  ilave edilmiştir (He ve diğ., 2005).

### 2.8.4 Sıcaklık

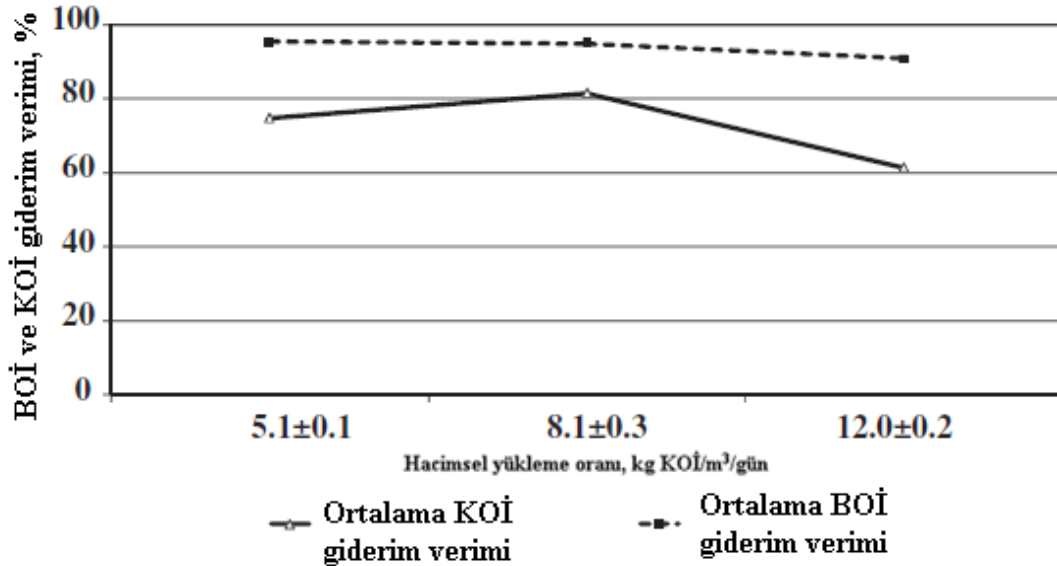
Anaerobik arıtma verimini etkileyen en önemli parametrelerden biri sıcaklıktır. Anaerobik sistemler mezofilik ( $35^{\circ}C$ ) ve termofilik ( $55^{\circ}C$ ) koşullarda işletilmektedir. Aynı durum membran biyoreaktörler için de geçerlidir. Her iki sıcaklıkta verimlerin farklı olmasına karşın, sıcaklık seçimini etkileyen en önemli faktör sistemin ısıtma maliyetidir. Kuvvetli atıksularda ısıtma ihtiyacı üretilen biyogazdan karşılanabilir, ancak bu düşük organik madde konsantrasyonuna sahip atıksularda mümkün değildir.

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

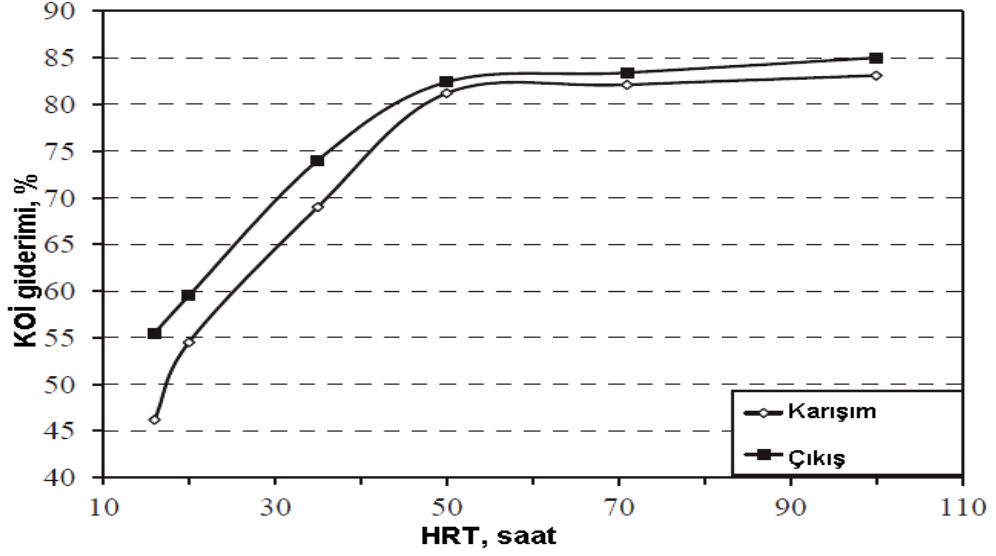
### 2.8.5 Hidrolik bekletme süresi ve çamur bekletme süresi

Hidrolik bekletme süresi (HBS) ve çamur bekletme süresi (ÇBS) anaerobik membran reaktörlerinin işletilmesinde önemli bir parametredir. Membran reaktörleri düşük bekletme sürelerinde çalıştırma hacim ihtiyacını azaltmaktadır.

He ve diğ. (2005) yüksek Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) konsantrasyonuna (2500-15000 g KOİ/L) sahip gıda endüstrisi atıksuyunun anaerobik biyomembran reaktörde arıtılması çalışmasında membran akısının azalmasına bağlı olarak reaktördeki ortalama HBS'nin arttığını gözlemlemiştir. HBS'nin anaerobik biyomembran reaktörün verimine etkisi, 16-100 saat HBS ve  $2.06 \pm 0.15$  kg/m<sup>3</sup>/gün hacimsel yükleme oranı baz alınarak değerlendirilmiştir. HBS > 50 saat olduğu durumlarda KOİ giderimi %82'nin üzerindedir (Şekil 2.12 ve Şekil 2.13). Bu sebeple, işletme periyodu süresince HBS 60 saatin üzerinde tutulmuştur. Bu koşullarda ÇBS ise 50 gün kabul edilmiştir. Yüksek ÇBS sonucu sistem içerisindeki karışımın viskozitesinde artış olmuştur. Buna bağlı olarak membran yüzey gerilimi artmış ve sıvı akışı da düşmüştür. Kimyasal yıkama yaparak bir miktar akı geri kazanımı elde edilmesine rağmen, akıda hızlı bir düşüş meydana gelmiştir. Ayrıca yüksek ÇBS'de kimyasal geri yıkama sıklığı da arttırılmıştır (He ve diğ., 2005).

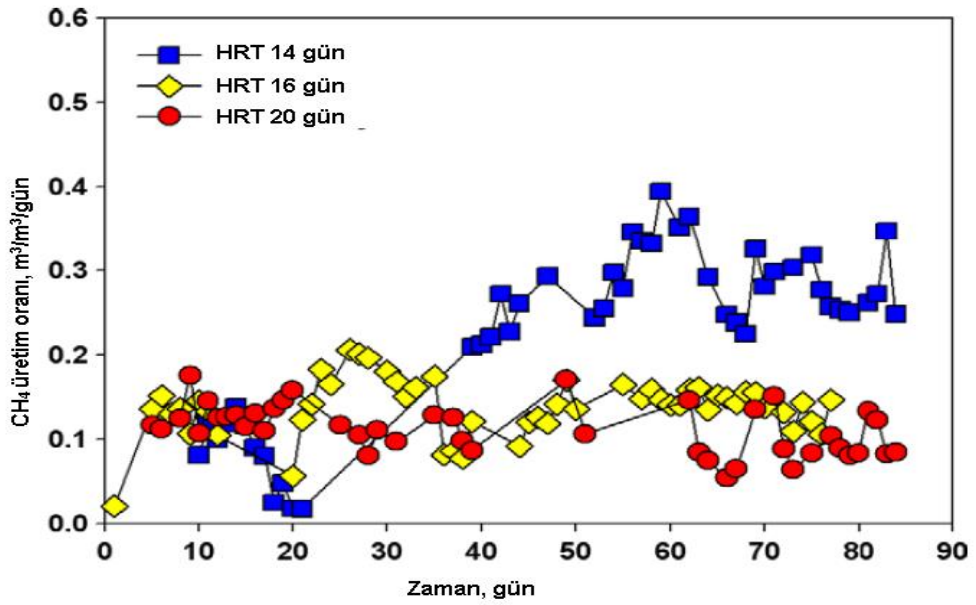


Şekil 2.12 : Farklı yükleme oranlarında ortalama KOİ ve BOİ giderim verimi (Wijekoon ve diğ., 2011).



Şekil 2.13 : HBS'nin KOİ giderimine etkisi (He ve diğ., 2005).

Hidrolik bekleme süresi AnMBR'da biyogaz üretimini etkileyen önemli bir parametredir. Jeong ve diğ., (2010) yaptığı çalışmada farklı hidrolik bekleme sürelerinde 3 ayrı tipte atıksuyun metan üretim potansiyellerini incelemiştir. Arıtma çamuru, yemek atığı ve bahçe atığında oluşan karışımın farklı hidrolik bekleme sürelerinde metan üretim potansiyeli Şekil 2.14'da görülmektedir.



Şekil 2.14 : Farklı yükleme oranlarında ortalama KOİ ve BOİ giderim verimi (Wijekoon ve diğ., 2011).

Literatürde yer alan çalışmalarda batık membranlarda metan üretim potansiyeli değerlerinin geniş bir aralıkta değişmesinin, kısmen membrandan süzüntü

vakumlanması sırasında bir miktar metan çekilmesinden kaynaklanabileceği ifade edilmektedir. Jeong ve diğ. (2010)'nin yaptığı çalışmada hidrolik bekletme süresi 20 gün, 16 gün ve 14 güne azaltıkça sistemde metan üretim potansiyelinin sırasıyla 0,10, 0,15 ve 0,28 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>/gün değerlerine yükseldiği görülmüştür. Bununla birlikte, HBS 14 günde başlangıçtaki yüksek hacimsel yükleme oranından (1,8 kg KOİ/m<sup>3</sup>/gün) dolayı dalgalanmalar görülmüş ancak aklimasyon periyodundan sonra yüksek performans elde edilmiştir.

### **2.8.6 Biyokütle konsantrasyonu**

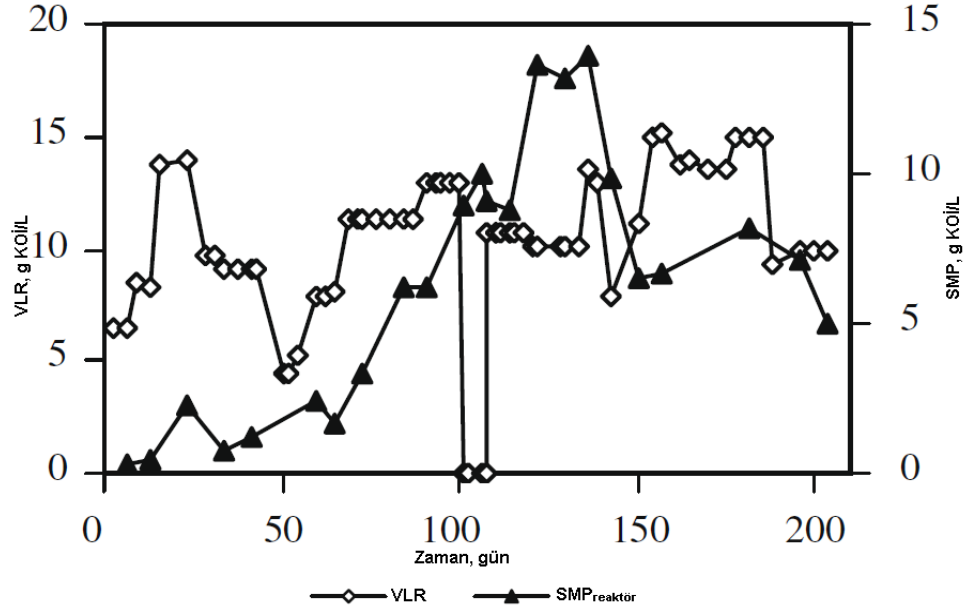
Anaerobik membran biyoreaktörlerde verimi etkileyen bir diğer parametre, reaktör içerisindeki biyokütle konsantrasyonudur. Anaerobik mikroorganizmaların büyüme hızları düşük olduğundan sistemde yüksek miktarda biyokütle tutmaya ihtiyaç vardır. Membran sistemler kullanılarak yüksek biyokütle konsantrasyonlarına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

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

Sistemdeki biyokütle konsantrasyonu, pompaların işletilme sırasında oluşan kayma gerilmesinden olumsuz olarak etkilenmektedir. Pompa basıncı ile birlikte biyokütle floklarını parçalar ve sistemden biyokütlenin kaçmasına neden olur.

Anaerobik biyomembran reaktörlerde asitojen biyokütle organik madde gideriminde önemli rol oynamaktadır. Jeison ve diğ. (2009) asidojenik biyokütlenin etkisini belirlemek amacıyla 10 g/L KOİ içeren sentetik atıksu kullanarak yaptığı çalışmada işletme süresince sistemdeki biyokütlenin çoğalmasından ve giderilen KOİ'den yararlanılarak dönüşüm oranını,  $Y$ , 0,0018 g UAKM/ g KOİ olarak hesaplamışlardır. Aynı çalışmada asit üreten mikroorganizmaların yüksek sıcaklıklarda içsel solunum fazının daha efektif olduğu, bunu sonucunda çözünmüş metabolik ürün konsantrasyonunun daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Yüksek sıcaklıkta SMP konsantrasyonunun 15 g KOİ/L seviyesine çıktığı gözlenmiştir. (Şekil 2.15). Yapılan

çalışmada çamurun fiziksel özelliklerindeki değişimlerin işletme periyodunun ilk 60 günü süresince akı düşüşüne bağlı olarak viskozitenin artması sonucu gerçekleştiği görülmüştür.



Şekil 2.15 : Yüksek sıcaklıkta işletilen sistemde SMP oluşumu (Jeison ve diğ. 2009).

### 2.8.7 Basınç

Sistemin uygun basınç altında işletilmesi membranın özelliklerini koruması ve tıkanma kontrolü bakımından önemlidir. Basın, özellikle sistem akısının kontrol altında tutulmasında önemli rol oynamaktadır. Membran akısı ile membran basıncı arasında iki ayrı bağlantı söz konusudur. Sistem düşük basınçlarda çalıştırılması durumunda sistem akısı ile doğru orantılı olarak etkilenirken, yüksek basınçlarda akı basınçtan etkilenmez. Bu iki bağlantı arasındaki geçiş değeri kritik basınç olarak değerlendirilmektedir. Liao ve diğ., bu değer için düşük akı veya kritik akı değerinden daha düşük değerlerde (80-260 kPa aralığında) olması gerektiğini vurgulamıştır (Liao ve diğ., 2006).

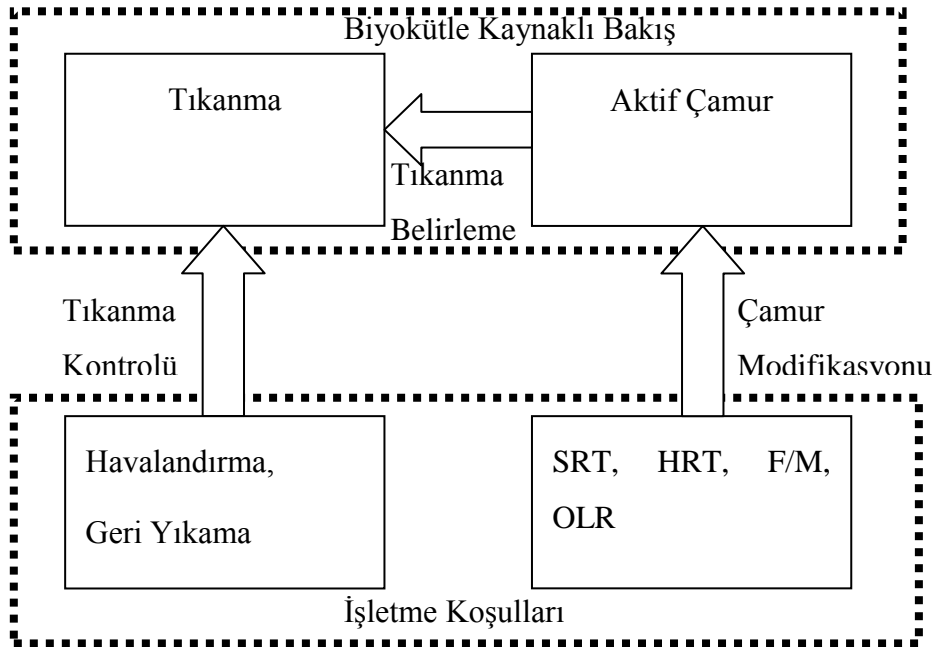
### 2.8.8 Membranların tıkanması

Membran yüzeyinde ve/veya içerisinde, gözeneklerin tıkanması veya daralması sonucu kirleticilerin membran yüzeyinde birikmesi ile membran geçirgenliğinin azalması sonucu tıkanma meydana gelmektedir. Membran geçirimsizliğinin azalmasına bağlı olarak meydana gelen akıdaki azalma, membran tesislerinin

maliyetini etkilemektedir. Membran yüzeyinde meydana gelen tıkanmanın karakteristiği ve yeri, düşen akıyı yükseltmek için alınacak tedbirlerin belirlenmesinde önemlidir. Akıdaki düşüş tıkanmanın bir belirtisidir. Bunun dışında basınç farkında meydana gelen artış da tıkanmanın bir göstergesidir.

Çamur yaşı, hidrolik bekletme süresi ve F/M oranı tıkanmayı doğrudan etkilemeyip, biyokütleyle etki eden faktörlerdir. Ancak, bu faktörlerde meydana gelen değişimler çamur karakterini etkilemektedir. Bu nedenle sözkonusu faktörler, biyokütleden kaynaklanan tıkanmanın kontrolünde rol oynamaktadır. Tıkanma sebepleri ve tıkanma kontrolü arasındaki bağıntının şematik olarak Şekil 2.16'de gösterilmiştir (Meng ve diğ., 2009).

Biyomembran reaktörlerde iki tip tıkanma söz konusudur. Bunlar, tersinir ve tersinir olmayan tıkanma şeklindedir. Geri yıkama sonucu akının artması tersinir tıkanma olarak tanımlanır. Ancak geri yıkama ile başlangıç akı seviyesine ulaşamaz, başlangıç akısı ile geri yıkama sonrasındaki akı arasında oluşan fark da tersinir olmayan tıkanmaya karşılık gelmektedir.



**Şekil 2.16** : Tıkanma sebepleri ve tıkanma kontrolü arasındaki bağıntının şematik gösterimi (Meng ve diğ., 2009).

### **2.8.8.1 Membranların tıkanmasının sebepleri**

Biyomembran reaktörlerde tıkanmasına neden olan sebepler şu şekilde sıralanabilir:

- Çözünmüş madde veya kolloid maddelerin adsorpsiyonu
- Membran tabakası yüzeyinde flokların birikmesi
- Membran yüzeyinde kek tabakası oluşması
- Flokların kayma gerilmesine maruz kalması sonucu dağılması

Anaerobik biyomembran reaktörlerde membran malzemesinin hidrofobik özellikleri süzüntü akısını etkileyen önemli parametrelerden biridir. Choo ve diğ., (2000) çalışmasında yüksek akı değerlerine ulaşabilmek için membranın hidrofilik karakterde olması gerektiğini ileri sürmüştür. Sainbayar ve diğ., (2001) süzüntü akısını arttırmak için hidrofobik özelliğe sahip yüzeye graft polimerizasyon uygulayarak membrana hidrofilik özellik kazandırmanın mümkün olduğunu belirlemiştir. Graft polimerizasyon arttıkça gözeneklerin tıkanma süresinin de arttığı görülmüştür. Ancak graft polimerizasyon yöntemi membranın fiziksel özelliklerini etkileyerek gözenek çaplarının azalmasına yol açmaktadır. Sonuç olarak maksimum akı, graft polimerizasyonun orta seviyelerde, gözenek çaplarının maksimum genişlikte olduğu ve membran yüzeyinin hidrofilik özellikte olduğu durumlarda elde edilmektedir. Choo ve diğ., (1996) ise aykırı bir görüş bildirerek hidrofobik özellikteki membranlarda tıkanma meydana gelme sıklığının daha az olduğunu ortaya koymuştur.

Membran yüzey yükü de tıkanma özellikleri bakımından oldukça önemlidir. Yüzey yükünü etkileyen en önemli faktörler pH ve tam karışımın iyon şiddetidir. Negatif yüklü inorganik membranların tıkanma süresi, pozitif yüklü ya da nötr membranlara göre daha uzundur (Shimizu ve diğ., 1989).

### **2.8.8.2 Membranların temizlenmesi**

#### **Kimyasal yıkama**

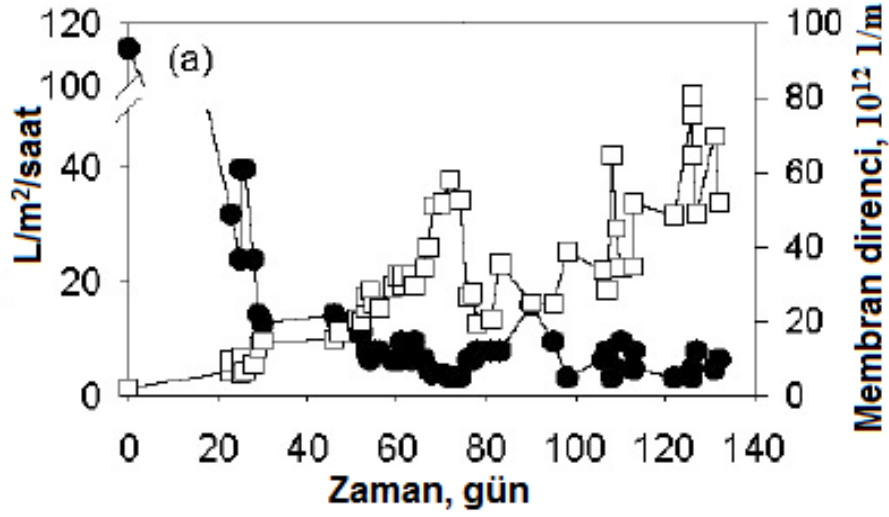
Efektif kimyasal yıkama için tıkanmaya neden olan temel bileşikleri hedef alan ve membran yüzeyine zarar vermeyen kimyasallar tercih edilmelidir. Çok geniş kapsamlı yıkama metotları içinden, işletme koşulları, atık tipi ve istenen akı doğrultusunda seçim yapılabilir. Örneğin, EDTA, kostik, asit, enzimatik çözeltiler ya

da klor gibi kimyasallar membran tıkanma mekanizmalarını belirlemede kullanılmaktadır. Bazik çözeltilerin yüksek sıcaklık ve derişik konsantrasyonlarda kullanılması ile tıkanmaya neden olan maddeler ile membran yüzeyinde oluşan bağlardan kırılmasına, ayrıca proteinlerin çözünmesine yardımcı olmaktadır. Asit çözeltileri organik komplekslerde yer alan tuzların ayrılması ve tıkanma matrisinin çözünmesi için etkilidir. EDTA kimyasalı ise; kalsiyum, magnezyum, mangan ve demir gibi metal iyonlarının çözünürlüğünü arttırmakta ve iki değerlikli katyonların giderilmesi ile metal-organik alaşımları arasındaki bağlar çözülmektedir(Zhang ve diğ., 2007). EDTA kullanımının, organik madde kaynaklı tıkanma söz konusu olduğunda akı geri kazanımı sağladığı görülmüştür (Hong & Elimelech, 1997). Enzimler kullanılarak da tıkanma matrisindeki organik maddelerin parçalanması mümkündür (Poele ve Graaf, 2005).

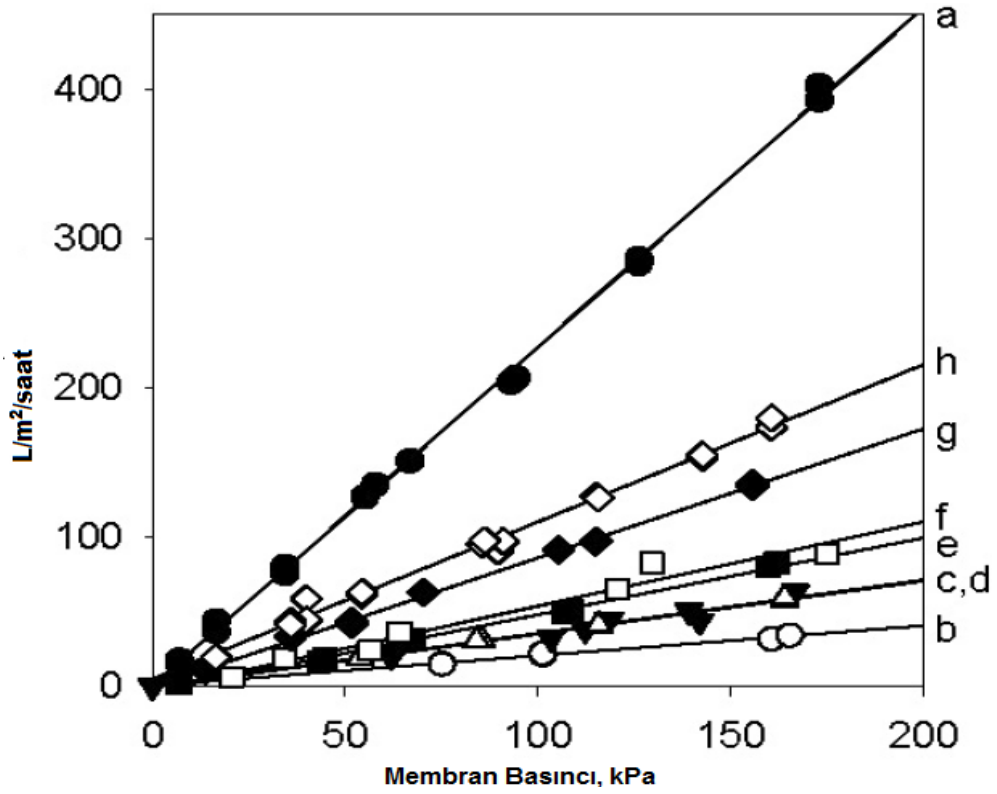
Organik maddeden kaynaklanan gözenek tıkanması için klor kullanımı etkili bir yöntemdir. Ancak klor kullanımı polimer yapıdaki membranlar (özellikle poliamid yüzeyli membranlar) için önerilmemektedir. Kang ve diğ., partikül içermeyen alkol fermantasyonu atıksuyunun anaerobik biyomembran reaktörde arıtılması ile ilgili yaptığı çalışmada asidik yıkamanın (pH=2) akı geri kazanımında etkili olduğunu ve organik membranlar kullanılması halinde akının iki katı kadar arttığını gözlemlemiştir (Kang ve diğ., 2002). Diğer taraftan, alkali çözeltileri ve ardından asidik maddeler kullanımı ile domuz gübresini arıtan anaerobik biyomembran reaktörü ile yapılan çalışmanın sonucunda, %86 akı geri kazanımı elde edilmiştir (Lee ve diğ., 2001).

Zhang ve diğ., (2007) domuz gübresi arıtan anaerobik membran biyoreaktörde tıkanmayı ve değişik koşullarda kimyasal yıkamaların akıya etkilerini incelemiş olup, sistem 135 gün işletilmiştir. Başlangıçta 100 L/m<sup>2</sup>/saat olan akı, zamanla tıkanmaya bağlı olarak 10-5 L/m<sup>2</sup>/saat seviyelerine düşmüştür (Şekil 2.17).

Şekil 2.18'de kirli membrana ardışık olarak uygulanan farklı yıkama yöntemleri sonucu akıdaki değişimler gösterilmiştir. Bu şekilde göre 25°C' de pH =10'da HNO<sub>3</sub> ve pH=2'de EDTA ile yapılan yıkama sonucunda sınırlı bir akı geri kazanımı gözlemlenmiştir. Ancak değişik kombinasyonlarla tekrarlanan yıkamalar %44'lük akı geri kazanımı sağlamıştır.



Şekil 2.17 : Sürekli sistemde akının zamanla değişimi ( ● Akı, □ Direnç ), Zhang ve diğ., (2007).



Şekil 2.18 : 135 gün işletilen bir sistemin ardışık yıkama sonucu akı değişimi, (Zhang ve diğ., 2007) a) temiz membran b) tıkanmış membran c) HNO<sub>3</sub> kullanılarak 25°C' de yıkama d) EDTA ile 25°C' de yıkama e) EDTA ile 4°C'de uzun süreli yıkama f) EDTA ile 37°C'de ile yıkama g) 50°C' de EDTA ile yıkama ve f) 50°C' de HNO<sub>3</sub> ile yıkama.

**Fiziksel yıkama**

Fiziksel yıkama 2 şekilde yapılmaktadır. Membranın temizlenmesi geri yıkama ve ters akış yapılarak mümkündür. Fiziksel yıkama sırasında sistemin durdurulması gerekmez ve sık yıkama yapılabilir. Membran yıkama genellikle 5 dakika aralıklarla uygulanmaktadır (Jiang ve diğ., 2007).

### **3. MATERYAL VE METOT**

#### **3.1 Atık Temini ve Ön İşlemler**

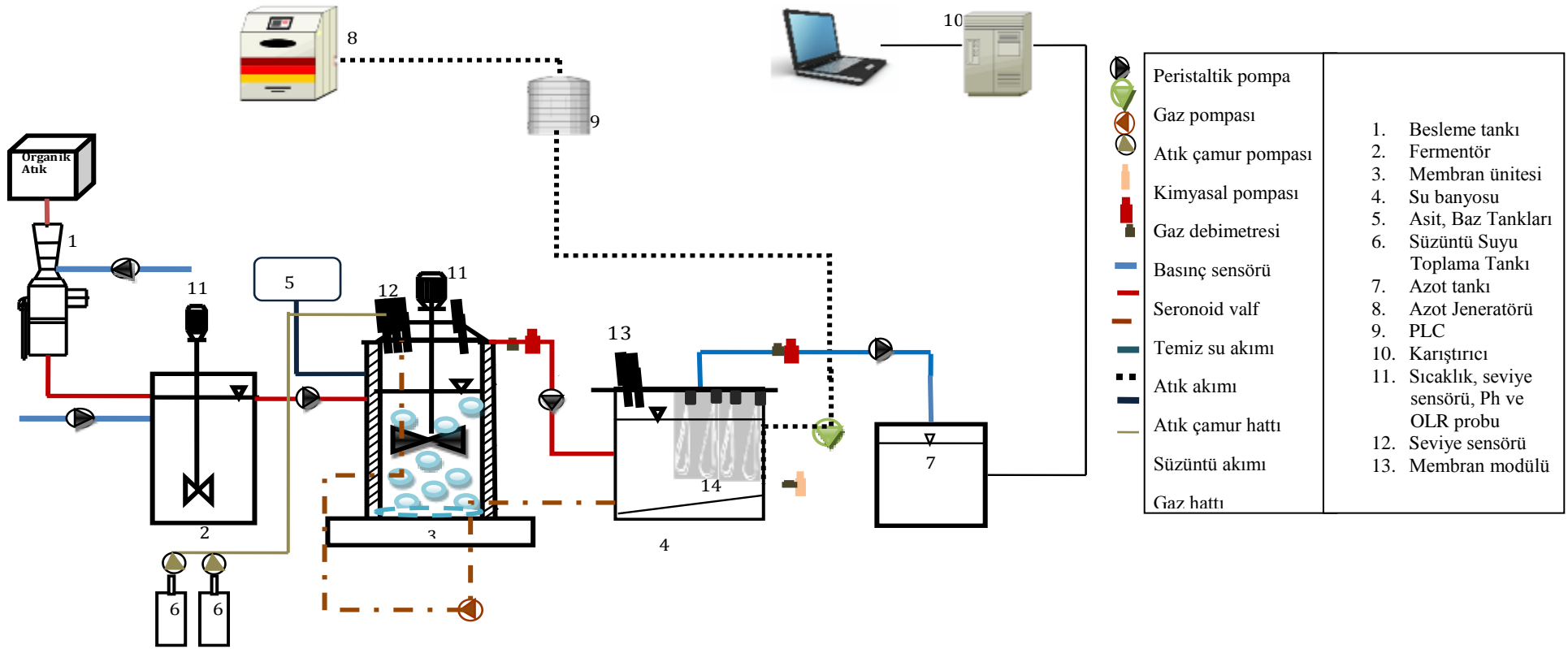
Yemek atıkları, İTÜ Ayazağa yerleşkesinde yer alan merkez yemekhaneden temin edilmiştir. Haftada bir toplanan yemek atıkları laboratuvarına getirilerek içerisinde bulunan plastik bardak, büyük parçalar vb. maddeler elle ayrılmıştır. Daha sonrasında yemek atığı tezgâh altı öğütücüde parçalanmış ve homojenize edilmiştir. Öğütülen malzeme, 5x5 ml'lik paslanmaz çelikten yapılmış elekten geçirilmiştir. Ağırlıkça %95'lik bir kısım elekten geçmekte, % 5 ise elek üstünde kalmaktadır. Parçalanmış ve homojenize olmuş elek altı yemek atığı 30 L'lik bidonlara doldurulup +4 °C'de buzdolabında muhafaza edilmiştir. Orijinal yemek atığı yaklaşık %15 katı madde (TKM) oranına sahip olup, reaktördeki katı madde %5-6 olacak şekilde musluk suyu ilavesiyle seyreltikten sonra besleme tankına alınmıştır.

#### **3.2 Anaerobik Membran Biyoreaktör Sistemi**

Çalışmada kullanılan anaerobik membran biyoreaktör sistemi iki ana birleşenden oluşmaktadır. Bunlar fermantasyon reaktörü ve batık membran ünitesidir (Şekil 3.1).

Sistem bilgisayar kontrollü olarak tasarlanmıştır. Hazırlanan yemekhane atığı besleme tankına aktarılmaktadır. Oda şartlarında işletilen besleme tankındaki seyreltilmiş yemek atığının bozunmasını önlemek için, tank haftalık olarak doldurulmaktadır. Besleme tankında tam karışımı sağlamak için sürekli çalışan bir mekanik karıştırıcı bulunmaktadır.

Besleme tankındaki atık, peristaltik pompa yardımıyla tam karışimli fermantasyon reaktörüne beslenmektedir. Fermantasyon reaktörünün hacmi 5L olup, pH ve sıcaklık gibi parametreler sensörler vasıtasıyla otomatik olarak ölçülmektedir. pH ayarlaması asit (2N HCl) ve baz (6N NaOH) için farklı iki adet dozaj pompası kullanılmak suretiyle otomatik olarak yapılmaktadır. Sıcaklık sıcak su banyosu yardımı ile 55° C de sabit tutulmaktadır.



Şekil 3.1 : Anaerobik membran biyoreaktör akım şeması.

Membran modül 3,5 L'dir ve içerisindeki membranlar batık haldedir. İki adet peristaltik pompayla fermentasyon reaktörü ile membran modülü arasında sürekli bir devir daim yapılmaktadır. Membran modül sayısı HBS'ye bağlı olarak değişmektedir. Membran modülden süzüntü çekişi peristaltik pompa yardımıyla negatif basınç oluşturularak gerçekleştirilmektedir. Sistem çamur yaşı 30 gün olacak şekilde işletilmiştir.

Membran modülündeki membranların tıkanmasını önlemek için, tabandaki hava taşları yardımıyla azot jeneratöründen elde edilen azot gazı verilmektedir. Membranlar ayrıca zaman zaman fiziksel ve kimyasal olarak yıkanmaktadır. Bu sayede membranların üzerlerinde oluşabilecek birikmelere engel olunmakta ve membranların tıkanması önlenmektedir.

### 3.3 İşletme Programı

Anaerobik membran biyoreaktör sistemi 12.03.2012 ile 15.12.2013 arasında 8 farklı koşulda (farklı pH ve HBS'lerde) toplam 639 gün işletilmiştir (Çizelge 3.1). Çalışmada pH 5-8 aralığı ile HBS 2,5-10 aralığı test edilmiş ve optimum işletme koşulları belirlenmeye çalışılmıştır. Anaerobik MBR, öncelikle sabit pH'da (pH=7) 4 farklı HBS'de (Değişken, 10 gün, 5 gün ve 2,5 gün) işletilmiş, daha sonra HBS sabit tutularak (5 gün), 4 farklı pH (8, 6, 5,5, değişken) koşulu denenmiştir. İşletilen her farklı koşul farklı bir dönem olarak adlandırılmış ve sonuçları ayrı ayrı değerlendirilmiştir.

**Çizelge 3.1 :** Yemek atığı ile beslenen Anaerobik MBR sistemindeki pH ve HBS'ye bağlı işletme dönemleri.

Dönem No:	Başlangıç Tarihi	Bitiş Tarihi	İşletme Gün Sayısı	pH	HBS (gün)
1	12/03/2012	24/04/2012	45	7	Değişken
2	25/04/2012	9/07/2012	75	7	10
3	10/07/2012	31/03/2013	264	7	5
4	01/04/2013	07/07/2013	97	7	2,5
5	08/07/2013	08/09/2013	62	8	5
6	09/09/2013	20/10/2013	41	6	5
7	21/10/2013	17/11/2013	27	5,5	5
8	18/11/2013	15/12/2013	28	Değişken (Ortalama 4,9)	5

### 3.4 Atık Karakterizasyonu

Sisteme beslenen seyreltilmiş yemek atığının özellikleri her bir çalışma dönemi için Çizelge 3.2’de verilmiştir. Buna göre beslenen yemek atığı asidik olup, ortalama katı maddesi % 4,6, UKM/TKM oranı %91 civarında oldukça kuvvetli organik karakterdedir.

**Çizelge 3.2** : Anaerobik MBR sisteminde beslenen seyreltilmiş yemek atığının karakterizasyonu.

Dönem No:	pH	KOİ (g/L)	ÇKOİ (g/L)	TKM (g/L)	UKM (g/L)	Toplam UYA (gKOİ/L)	TKN (g/L)
1		108.697	48.621	104,59	102,11	1017	692
2		88.001	42.475	60,17	57,85	1043	766
3		86.791	43.609	40,11	38,47	723	2.811
4		83.288	42.696	42,70	41,08	2498	1.678
5		86.354	45.113	29,01	22,96	1942	960
6		84.221	43.387	27,57	24,74	1392	803
7		82.484	38.565	23,68	18,36	1047	615
8		74.936	33.319	37,18	33,39	565	524
Genel ortalama	3,5	86.846	42.223	46	42	1278	1106

### 3.5 Aşı

Sistemde daha önceden 55°C’de yemek atığı beslenerek hidrojen üretim koşullarına alıştırmış aşı kullanılmıştır.

### 3.6 Anaerobik MBR Sisteminde Kullanılan Membranların Hazırlanması

Çalışmada membran ünitesinde kesit alanı 0,0128 m<sup>2</sup> olan PVDF tipi modüller kullanılmıştır. Sisteme HBS’ye bağlı olarak farklı sayılarda membran yerleştirilmiştir. Her bir membranın aktif uzunluğu yaklaşık 34 cm’dir. Membran modüllerin özellikleri Çizelge 3.3’de verilmiş, hazırlanma aşamaları Şekil 3.2’de gösterilmiştir.

**Çizelge 3.3 : Membran özellikleri.**

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



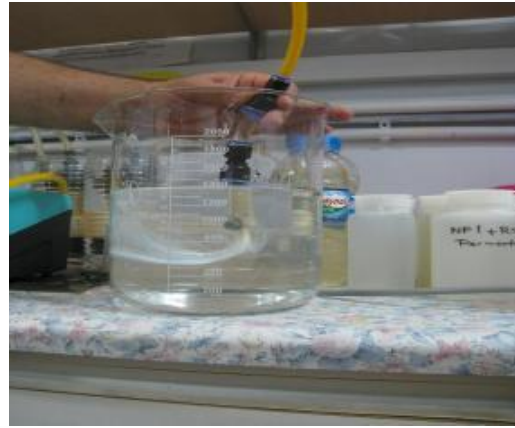
**a. Membran Lifler.**



**b. Tekil membranlarına yapıştırıcı uygulanması.**



**c. Yapıştırıcı uygulanmış membranların teflon hortuma geçirilerek kurumaya bırakılması.**



d. Kurumuş membran modüllerinin etil alkol ile açılması.

**Şekil 3.2 :** Membran modül yapım aşamaları.

Bir membran modül yapımı için ana membran yapısından 46 cm uzunluğunda 3 parça kesilmiştir. Kesilen bu parçalar uçları hep birlikte kıvrılarak poliüretan esaslı iki bileşenli Henkel Macroplast UK 8103 yapıştırıcıya sürülerek dış çapı 10 mm iç çapı 8 mm olan teflon hortumun içine sarmal yapmayacak şekilde yerleştirilmiştir. Yerleştirmeden sonra sızdırmazlığı ve sağlamlığı sağlamak için iğnesiz bir enjektör vasıtasıyla hortumun boş kalan yerlerine yapıştırıcı enjekte edilmiştir. Membran modülleri alüminyum folyo üzerinde 3-4 gün boyunca kurumaya-sertleşmeye bırakılmıştır. Sertleşmiş hazır modüller %50 etil alkol ile %50 su karışımına daldırılmış ve peristaltik pompa yardımıyla ters basınç uygulanarak kullanıma hazır hale getirilmiştir.

### **3.7 Membranların Temizlenmesi**

Çalışmanın ilk 120 günlük periyodunda (HBS'nin değişken olduğu ve 10 gün işletildiği dönemlerde) membranların üzerinde katı birikimini minimum düzeyde tutmak için geri yıkama yapılmış, fakat bu yöntemin verimli olmadığı gözlenmiştir. Sonraki dönemde membranı sıyracak şekilde membran modül içerisine azot gazı verilmiştir. Bunun yanı sıra periyodik aralıklarla fiziksel ve kimyasal yıkama yapılmıştır. Azot gazı ile sıyrmanın diğer yöntemler içinde en verimli ve etkili yöntem olduğu gözlenmiştir.

### 3.8 Analitik Yöntemler

Çalışma süresince ölçülen parametreler ve ölçüm yerleri Çizelge 3.4'de gösterilmiştir.

**Çizelge 3.4 : Çalışma Süresince Ölçülen Parametreler.**

Parametre	Ölçüm yeri
Toplam KOİ	Giriş, Fermantör ve Membran ünitesi çıkışı
Çözünmüş KOİ	Giriş, Membran ünitesi çıkışı
TKM	Giriş ve Fermantör
UKM	Giriş ve Fermantör
TKN ve Amonyum Azotu	Fermantör ve Membran ünitesi çıkışı
Anyon ve Katyon UYA (bütanol, asetik asit, propiyonik asit, bütirik asit, izo-bitirdik asit, kapriyonik asit, izo-kapriyonik asit, valerik asit, izo-valerik asit, heptanoik asit, hekzanoik)	Giriş ve Membran ünitesi çıkış
Alkalinite	Fermantör ve Membran ünitesi çıkış
İletkenlik	Fermantör ve Membran ünitesi çıkış
Gaz Analizi (H <sub>2</sub> ,CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> ,CH <sub>4</sub> )	Fermantör, Membran ünitesi

#### 3.8.1 Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)

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

#### 3.8.2 Toplam katı madde (AKM)

Standart Metodlar'da yer alan 2540B no'lu metoda (AWWA, 2005) göre belirlenmiştir.

#### 3.8.3 Uçucu toplam katı madde (UKM)

Standart Metodlar'da yer alan 2540B no'lu metoda (AWWA, 2005) göre tayin edilmiştir.

### 3.8.4 Toplam kjeldahl azotu (TKN)

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

### 3.8.5 Amonyum azotu

Amonyum azotu, Standart Metotlar 4500 C no'lu metoda (AWWA, 2005) göre titrimetrik yöntem ile ölçülmüştür.

### 3.8.6 Alkalinite

Alkalinite, Standart Metotlar 2320 B no'lu metoda (AWWA, 2005) göre titrimetrik yöntem ile tayin edilmiştir.

### 3.8.7 Uçucu yağ asitleri (UYA)

Uçucu yağ asitleri (asetik asit, propiyonik asit, bütrik asit, izo-bütrik asit, izo-kapriyonik asit, valerik asit, izo-valerik asit, heksanoik ve heptanoik asit) analizleri, atıksu giriş ve çıkış numunelerine, gaz kromatograf (GC) kullanılarak yapılmıştır. UYA numuneleri gaz kromatografa konmadan önce bazı ön işlemler uygulanmıştır. Öncelikle numuneler 0,22 µm por çaplı Millex hidrofilik PVDF filtreden (Merck Millipore, ABD) geçirilmiştir. Daha sonra gaz kromatografda okunabilecek aralığa getirmek için numuneler çift distile suyla 10 kat seyreltilmiştir. Filtreden geçirilen ve seyreltilen numuneler 13:2 oranında eklenen 10M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile korunmuştur.



Şekil 3.3 : 1750 A Shimadzu-2100 GC cihazı.

Gaz kromatograf ölçümleri için GC-2010 (Shimadzu, Japonya) gaz kromatograf kullanılmıştır. Kullanılan gazlar yüksek saflıkta azot, hidrojen ve kuru havadır. GC ölçümleri alev iyonizasyon dedektörü ve 30 m x 0,25 mm TRB-FFAP kapiler kolon (film kalınlığı = 0,25 µm) kullanılarak yapılmıştır. Gaz kromatografi fotoğrafı Şekil 3.3'de verilmiştir.

### 3.8.7.1 Asitleşme derecesi

Yemek atığı ile işletilen reaktörde tüketilen substratların uçucu yağ asitlerine dönüşme oranlarının hesaplanması, reaktörler içinde gerçekleşen dönüşüm proseslerini belirleyebilmek için önemlidir.

Asitleşme derecesi Denklem 3.1'de verildiği gibi KOİ (mg/L) cinsinden üretilen net (çıkış-giriş) uçucu yağ asit miktarının, KOİ (mg/L) cinsinden giriş akımındaki çözülmüş kimyasal oksijen ihtiyacına oranını ifade etmektedir (Yılmaz ve Demirer, 2007). Denklemde  $S_f$ ; üretilen net UYA miktarının KOİ eşdeğerini,  $S_i$ ; giriş akımındaki KOİ değerini göstermektedir. Her bir uçucu yağ asit miktarının KOİ eşdeğeri: Asetik asit için 1.066, propiyonik asit için 1.512, bütrik asit için 1.816, valerik asit için 2.036 ve kaproik asit için 2.204 olarak hesaplanmaktadır.

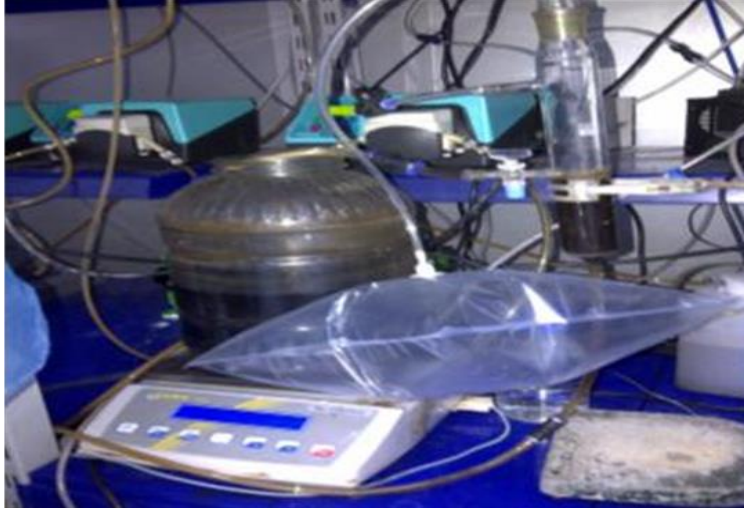
$$\text{Asitleşme derecesi (\%)} = (S_f / S_i) * 100 \quad (3.1)$$

### 3.8.8 Gaz analizi

Üretilen gazın kompozisyonunu belirlemek amacıyla üretilen gaz balonlarda biriktirilmiş ve TCD dedektörlü GC (Perichrom P1525, Fransa) kullanılarak gaz içeriği belirlenmiştir. Taşıyıcı gaz olarak ise helyum ve azot kullanılmıştır. Gaz kromatografi her numune için 1,25 mL gaz enjekte etmekte ve otomatik valfler yardımıyla analizler yapılmaktadır. 15 dakikalık analiz süresi sonunda gaz numunesinin bileşenleri (H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S) % cinsinden ölçülmektedir. Gaz analizinde kullanılan cihaz ve sistemde biriken gazı toplamak için kullanılan balonlar sırası ile Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'de gösterilmektedir.



Şekil 3.4 : Perichrom P1525 marka GC cihazı.



Şekil 3.5 : Sistemdeki gazın toplandığı sızdırmaz balon.

#### 4. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI

Bu bölümde yemek atığından optimum biyohidrojen üretimini ortaya koymak amacıyla, öncelikle sabit pH'da (pH=7) 4 farklı HBS'de (Değişken, 10 gün, 5 gün ve 2,5 gün) daha sonra sabit HBS'de (5 gün), 4 farklı pH'da (8, 6, 5,5, değişken) yaklaşık 2,0 yıl boyunca (639 gün) işletilen laboratuvar ölçekli Anaerobik Membran Biyoreaktör (MBR) sisteminden elde edilen sonuçlar yer almaktadır.

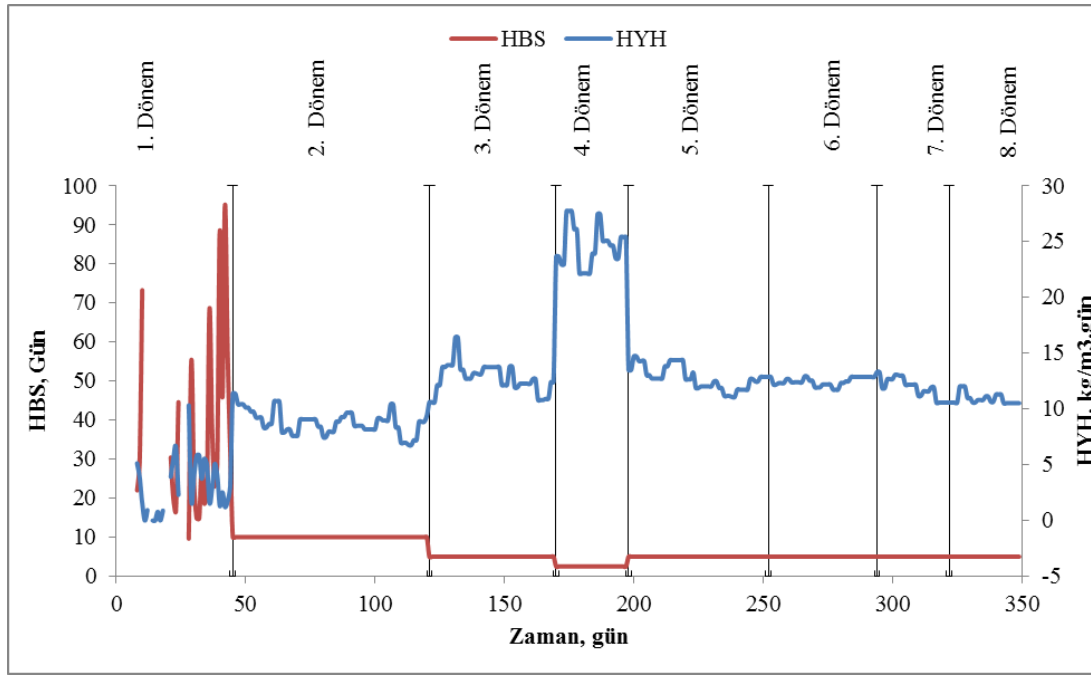
##### 4.1 Hidrolik Bekletme Süresi ve Hacimsel Yükleme Hızı

Hidrolik Bekletme Süresi (HBS), sürekli sistemde işletilen reaktörlerde hidrojen üretim hızını etkileyen önemli bir faktördür. Sürekli reaktörlerde hidrolik bekletme süresi ve Hacimsel Yükleme Hızı (HYH) parametrelerinin uygun seçilmesi ile hidrojen üretim verimi artırılabilir. Bu amaçla işletme süresince öncelikle farklı HBS değerleri denenmiştir.

Anaerobik MBR sistemindeki HBS ve HYH'lerin ortalama değerleri Çizelge 4.1.'de, zamana bağlı değişimleri ise Şekil 4.1.'de verilmiştir. İlk 4 dönemde sistem değişken, 10 gün, 5 gün ve 2,5 gün olmak üzere dört farklı hidrolik bekletme sürelerinde çalıştırılmıştır. HBS azaldıkça, HYH 3,2 kg KOİ/m<sup>3</sup>.gün'den 24,6 kg KOİ/m<sup>3</sup>.gün değerine kademeli olarak artmıştır. Son dört dönemde ise HBS 5 gün değerinde sabit tutulmuştur. Buna karşılık HYH ortalama 12 kg KOİ/m<sup>3</sup>.gün civarında olmuştur.

**Çizelge 4.1 :** Anaerobik MBR sisteminde herbir döneme ait ortalama HBS ve HYH değerleri.

Dönem No:	HBS (gün)	HYH (kg KOİ/m <sup>3</sup> .gün)
1	Değişken	3,15
2	10	8,80
3	5	12,77
4	2,5	24,62
5	5	12,77
6	5	12,45
7	5	11,96
8	5	10,88



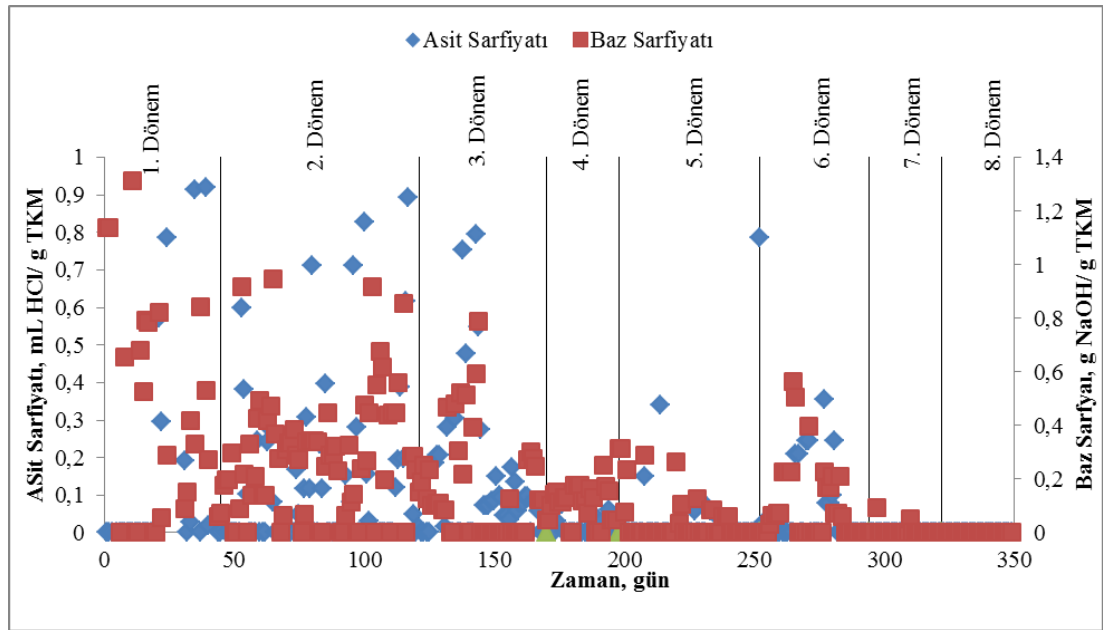
Şekil 4.1 : Anaerobik MBR sisteminde HBS ve HYH'nin zamana bağlı değişimi.

#### 4.2 pH ve Asit/Baz Sarfiyatı

Anaerobik membran biyoreaktör sisteminde ilk dört dönemde pH 7'de sabit tutulmuş, diğer dönemlerde ise farklı pH'lar test edilmiştir. Reaktör sisteminin istenilen pH'da çalışması için ihtiyaç halinde sisteme otomatik olarak asit ve baz dozajı yapılmıştır. Farklı çalışma koşullarındaki asit-baz sarfiyatını karşılaştırmak için g TKM başına harcanan ortalama mL HCl ve g NaOH miktarları hesaplanmış olup dönemsel ortalama değerleri Çizelge 4.2'de, zamana bağlı değişimleri Şekil 4.2'te verilmiştir. Dönemler içinde HBS ve pH'a bağlı olarak asit ve baz sarfiyatı değişmiştir. İlk üç dönemde (pH'nın 7, HBS'nin 5 ve üzerinde olduğu) asit sarfiyatı 0,12 mL HCl /g TKM'de sabit kalmış, ancak baz sarfiyatı HBS azaldıkça 0,88 g NaOH /g TKM'den kademeli olarak 0,15 NaOH /g TKM'ye azalmıştır. HBS'nin minimum (2.5 gün) olduğu 4. dönemde (pH=7) asit sarfiyatı 0.01 mL HCl /g TKM'ye, baz sarfiyatı da 0,10 NaOH /g TKM'ye düşmüştür. Sistemin farklı pH'larda çalıştırıldığı son dört dönemde sadece pH 6'da nispeten yüksek asit ve baz sarfiyatı olmuş, diğer pH'larda (pH 8, 5,5 ve değişken) önemli bir asit ve baz tüketimi gözlenmemiştir.

**Çizelge 4.2 :** Anaerobik MBR sisteminde her bir döneme ait ortalama asit ve baz sarfiyatları.

Dönem No:	pH	HBS (gün)	Asit Sarfiyatı (mL HCl / g TKM)	Baz Sarfiyatı (g NaOH / g TKM)
1	7	Değişken	0,12	0,88
2	7	10	0,12	0,32
3	7	5	0,12	0,15
4	7	2,5	0,01	0,10
5	8	5	0,01	0,03
6	6	5	0,06	0,09
7	5,5	5	0	0,01
8	Değişken (5.5- 4.5)	5	0	0



**Şekil 4.2 :** Anaerobik MBR sisteminde harcanan ortalama asit ve baz miktarının değişimi.

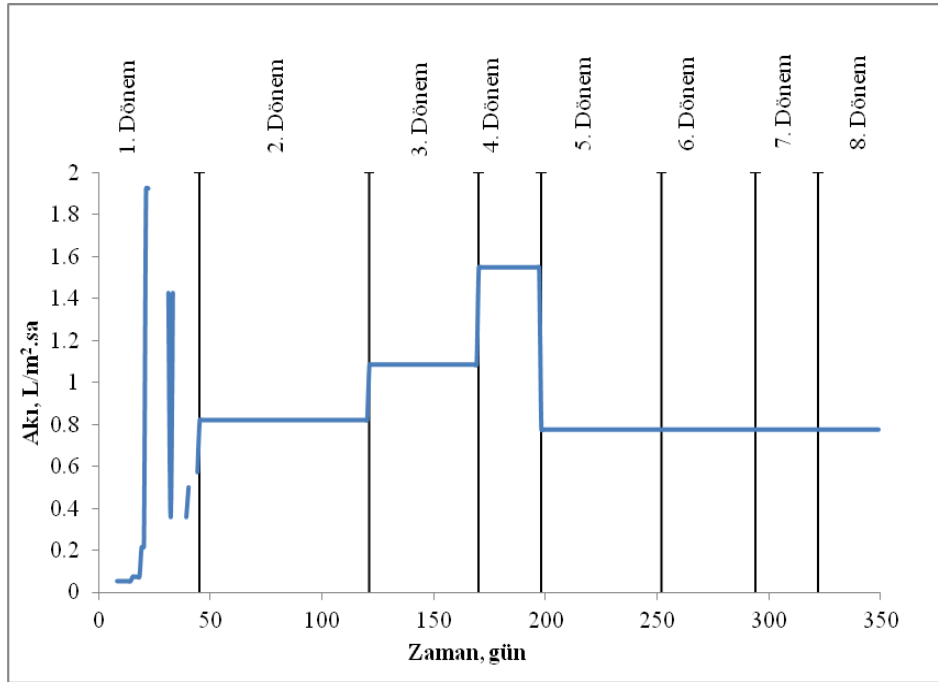
### 4.3 Akı

MBR sistemlerin işletilmesinde sistemin tasarım akısı önemli bir parametredir. Çalışmada elde edilen ortalama akı değerleri Çizelge 4.3.'te, zamana bağlı değişimleri Şekil 4.3.'te verilmiştir. Anaerobik MBR sisteminde HBS'nin azaldığı ve HYH'nin arttığı ilk dört dönemde akı  $0,5 \text{ L/m}^2/\text{sa}$ 'ten  $1,6 \text{ L/m}^2/\text{sa}$ 'ye kademeli olarak artmıştır. Son dört dönemde ise akı  $0,8 \text{ L/m}^2/\text{sa}$ 'de sabit kalmıştır. Literatürde akı değerleri ayırık sistemler için  $4\text{-}250 \text{ L/m}^2/\text{sa}$ , batık sistemler için  $3\text{-}80 \text{ L/m}^2/\text{sa}$

aralığında değişmektedir. Çalışmada elde edilen akı miktarları, literatürdeki değerlerin altındadır. Uzun bekletme süreleri, yüksek TKM konsantrasyonu ve yüksek sıcaklıktan dolayı akı değerleri düşük seviyelerde kalmıştır. Ayrıca atığın modülden geçiş hızının yavaş olmasından dolayı modül içinde zaman zaman katı madde birikmesi gözlenmiş olup, bu durum membran akısının azalmasına neden olmuştur. Bununla birlikte asidik pH'larda bu birikimin azaldığı gözlemlenmiştir.

**Çizelge 4.3 :** Anaerobik MBR sisteminde herbir döneme ait ortalama akı miktarları.

Dönem No:	Akı (L/m <sup>2</sup> .sa)
1	0,47
2	0,82
3	1,08
4	1,55
5	0,77
6	0,77
7	0,77
8	0,77



**Şekil 4.3 :** Anaerobik MBR sistemindeki akının değişimi.

#### 4.4 Toplam Katı Madde (TKM) ve Uçucu Katı Madde (UKM)

Giriş akımındaki ve reaktör içindeki ortalama TKM ve UKM konsantrasyonları sırasıyla Çizelge 4.4. ve Çizelge 4.5'de, zamana bağlı değişimleri dönemlere göre Şekil 4.4. ve Şekil 4.5'de verilmiştir. Anaerobik MBR'ın yüksek biyokütle

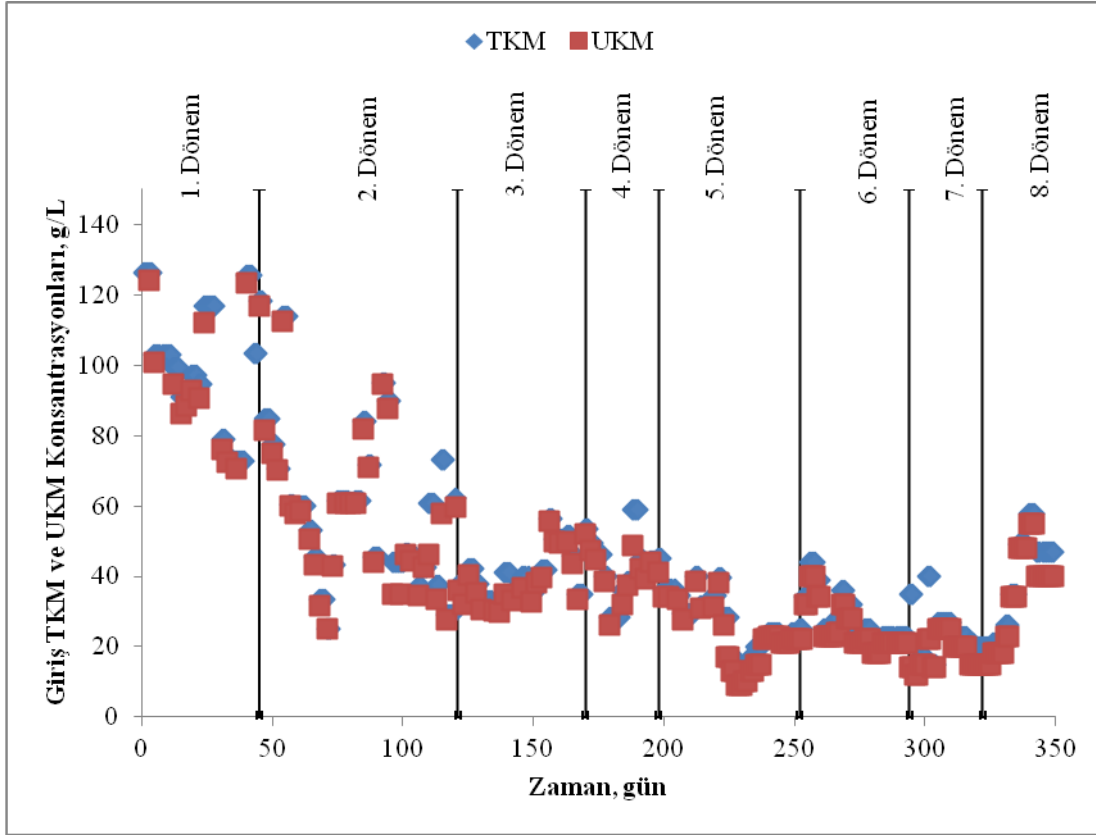
konsantrasyonu ile çalışma avantajından yararlanmak için sistemdeki TKM konsantrasyonu %5-6 olarak hedeflenmiştir. Sisteme beslenen yemek atığının içeriğine bağlı olarak giriş akımındaki TKM ve UKM değerleri geniş bir aralıkta değişmiştir. İlk dönemdeki 105 g/L olan giriş TKM'si, 2. dönemde 60 g/L'ye azalmış, 3. ve 4. dönemlerde 40 g/L iken, sonraki dönemlerde ise 24-37 g/L aralığında kalmıştır. UKM/TKM oranı %80-98 arasında olduğundan, giriş UKM'si de TKM'ye paralel şekilde değişmiştir. Reaktördeki TKM değerleri genellikle 50-60 g/L civarında seyretmiş, sadece 4. dönemde yüksek (108,6 g/L) ve 8. dönemde düşük (32 g/L) değerler gözlenmiştir. Reaktör UKM değerleri, TKM'ye paralel değişmiş olup, UKM/TKM oranı %60-90 arasında kalmıştır. HBS'nin 2,5 gün olduğu 4. dönemde reaktör içindeki TKM 108,63 g/L'ye artmıştır. Bu değer işletme dönemleri içinde ölçülen en yüksek ortalama değerdir. Bu artışın sebebinin düşük HBS olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle düşük HBS'de (2,5 gün) reaktör içinde oluşan birikimin giderilebilmesi için çamur yaşının azaltılması etkili bir çözüm olabilir. 8. dönemde ise işletme problemlerine bağlı olarak reaktör TKM oranında bir azalma meydana gelmiştir.

**Çizelge 4.4** : Anaerobik MBR sistemindeki giriş TKM ve UKM konsantrasyonları.

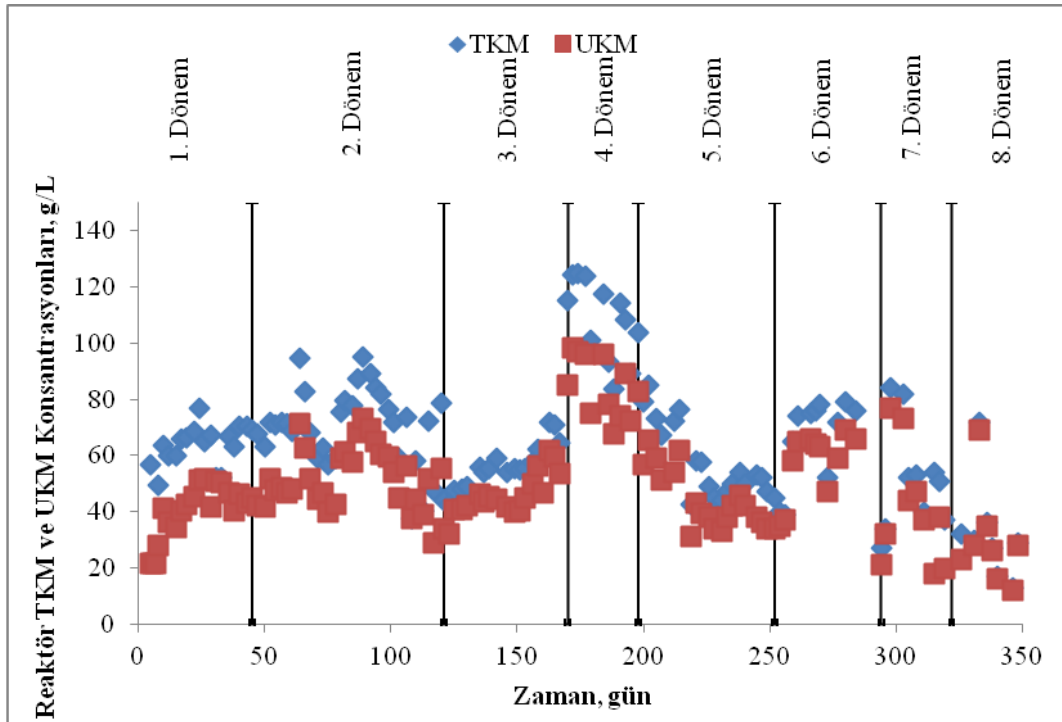
Dönem No:	TKM (mg/L)	UKM (mg/L)
1	104,59	102,11
2	60,17	57,85
3	40,11	38,47
4	42,70	41,08
5	29,01	22,96
6	27,57	24,74
7	23,68	18,36
8	37,18	33,39

**Çizelge 4.5** : Anaerobik MBR sistemindeki reaktör TKM ve UKM konsantrasyonları.

Dönem No:	TKM (mg/L)	UKM (mg/L)
1	63,19	39,76
2	70,42	52,02
3	55,92	45,51
4	108,63	84,40
5	60,32	46,31
6	64,25	55,25
7	51,40	40,70
8	32,00	29,63



Şekil 4.4 : Anaerobik MBR sisteminde giriş akımı içerisindeki TKM ve UKM konsantrasyonunun değişimi.

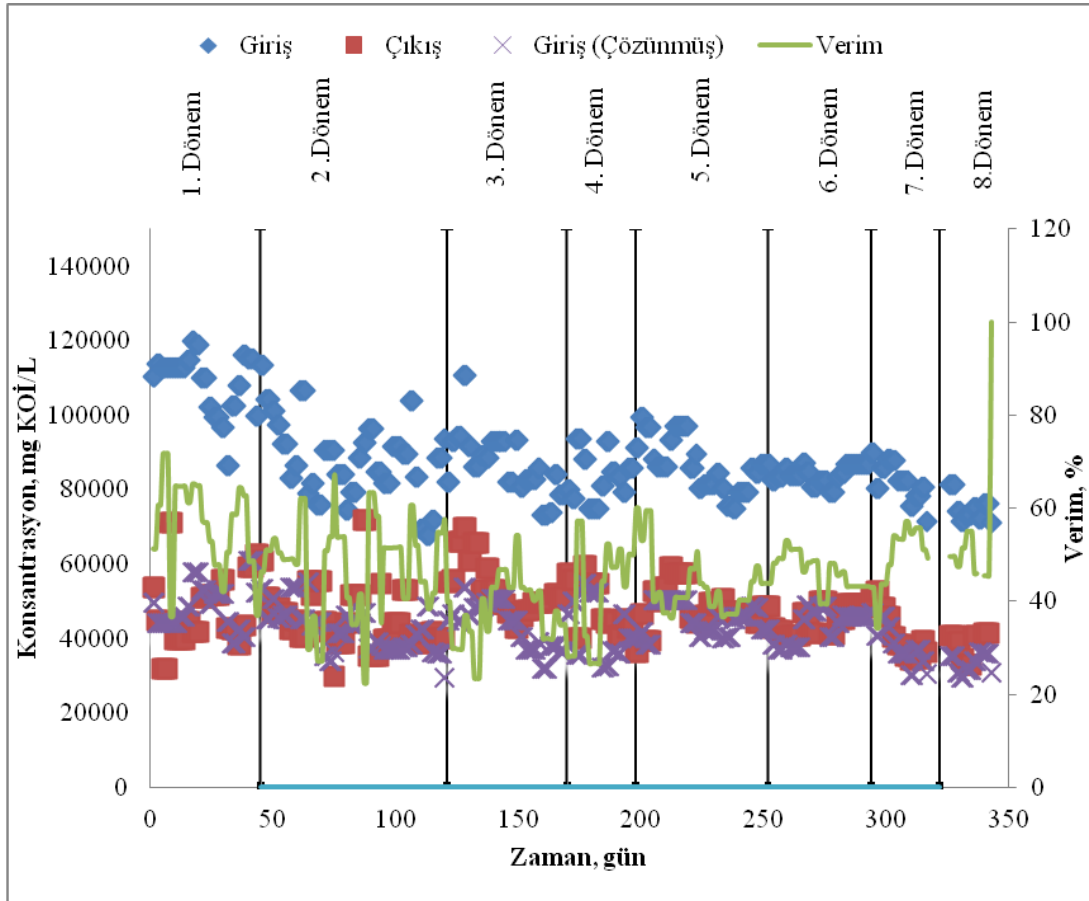


Şekil 4.5 : Anaerobik MBR sisteminde reaktör içerisindeki TKM ve UKM konsantrasyonunun değişimi.

#### 4.5 Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)

Reaktörde giriş ve çıkışta toplam KOİ, ayrıca giriş akımında çözülmüş KOİ ölçülmüştür. Sistem çıkışında membran olduğundan toplam KOİ'nin çözülmüş KOİ ile aynı olduğu kabul edilmiştir. Ortalama KOİ miktarları Çizelge 4.6.'de, zamana bağlı değişimleri Şekil 4.6.'de verilmiştir.

Yemek atığının kuvvetli organik karakterinden dolayı giriş akımında yüksek KOİ değerleri gözlenmiştir. Giriş KOİ'si 82000-88000 mg/L aralığında değişmiş olup, sadece 1. (109000 mg/L) ve 8. dönemde (75000 mg/L) uç değerler görülmüştür. 1. dönemdeki yüksek KOİ'nin sebebinin besleme tankından kaynaklandığı belirlenmiş olup, bu sorun 2. dönemden itibaren tank değiştirilmek suretiyle giderilmiştir. Çözülmüş KOİ/toplam KOİ oranı %45-50 aralığında kaldığından, giriş çözülmüş KOİ'si de toplam KOİ'ye paralel olarak değişmiştir. Reaktördeki KOİ giderim verimi ise %38-56 arasında değişmiştir.



Şekil 4.6 : Anaerobik MBR sistemindeki KOİ konsantrasyonununun değişimi.

**Çizelge 4.6 :** Anaerobik MBR sistemindeki herbir döneme ait ortalama KOİ konsantrasyonları.

Dönem No:	Giriş KOİ (mgKOİ/L)	Giriş ÇKOİ (mgKOİ/L)	Çıkış KOİ (mgKOİ/L)	KOİ Giderim Verimi
1	108.697	48.621	47.550	56,28
2	88.001	42.475	45.537	47,65
3	86.791	43.609	53.565	38,02
4	83.288	42.696	48.285	41,37
5	86.354	45.113	48.632	43,42
6	84.221	43.387	45.163	46,41
7	82.484	38.565	41.580	49,70
8	74.936	33.319	38.286	52,56

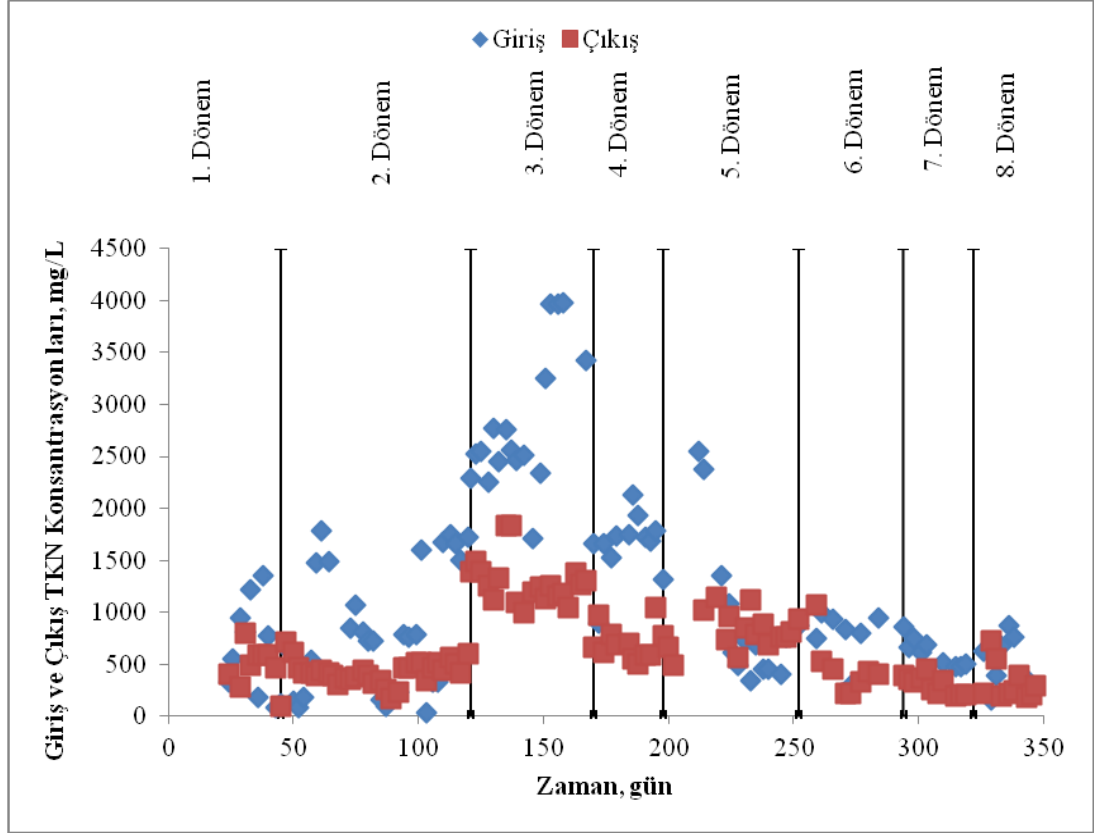
#### 4.6 Toplam Kjeldahl Azotu (TKN)

Atıksularda bulunan başlıca azot bileşikleri azalan oksidasyon kademesine göre, Nitrat azotu (NO<sub>3</sub>--N), Nitrit Azotu (NO<sub>2</sub>--N), Amonyum azotu (NH<sub>3</sub>-N) ve organik azot (org-N) şeklinde sıralanabilir. Bu azot türlerinin yanı sıra azot gazı (N<sub>2</sub>-N) da azot çevriminde yer almaktadır. Organik azot ve amonyum azotu toplamı Toplam Kjeldahl Azotu (TKN-N) olarak ifade edilmektedir.

Ortalama TKN miktarları Çizelge 4.7.'de ve Şekil 4.7.'de verilmiştir. Beslenen atığın özelliklerine bağlı olarak giriş TKN değerlerinde özellikle 3., 4. ve 5. dönemde (sırasıyla 2811, 1678 ve 960 mg/L) önemli farklılıklar gözlenmiştir. Diğer dönemlerde ise giriş TKN 500-800 mg/L aralığında kalmıştır. Çıkış TKN değerleri, beslenen TKN'ye paralel olarak 3. ila 5. dönem arası 700-1300 mg/L, diğer dönemlerde 300-500 aralığında değişmiştir.

**Çizelge 4.7 :** Anaerobik MBR sistemindeki TKN konsantrasyonları.

Dönem No:	Giriş TKN (mg/L)	Çıkış TKN (mg/L)
1	692	525
2	766	415
3	2.811	1291
4	1.678	698
5	960	800
6	803	508
7	615	301
8	524	320



Şekil 4.7 : Anaerobik MBR sistemindeki TKN konsantrasyonu değişimi.

#### 4.7 Amonyum Azotu

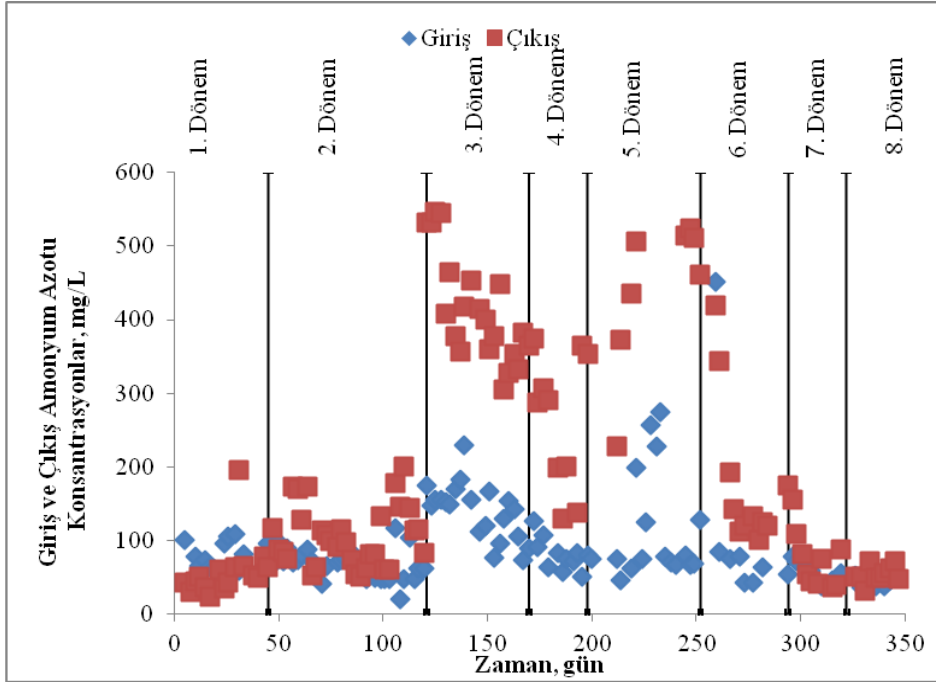
Ortalama giriş ve çıkış amonyum azotu konsantrasyonları Çizelge 4.8. ve Şekil 4.8.'de verilmiştir. Amonyum azotu giriş değerleri beslenen atığın özelliklerine bağlı olarak TKN'nin yüksek olduğu 3. ila 6. dönem arasında yüksek seyretmiş, diğer dönemlerde 76 mg/L'nin altında kalmıştır. Organik azotun anaerobik şartlarda amonyuma dönüşmesinden dolayı çıkıştaki amonyum azotu değerleri artmıştır. En yüksek çıkış amonyum azotu seviyeleri, TKN'nin ve giriş amonyumun en yüksek olduğu 3. ila 6. dönem arasında gerçekleşmiş, diğer dönemlerde ise 104 mg/L ve altında kalmıştır.

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

Anaerobik MBR sisteminde elde edilen amonyum değerleri, literatürde inhibisyon etkisi gösteren konsantrasyonların altında kalmıştır.

**Çizelge 4.8** : Anaerobik MBR sisteminde herbir döneme ait ortalama amonyum azotu konsantrasyonları.

Dönem No:	Giriş Amonyum Azotu (mg/L)	Çıkış Amonyum Azotu (mg/L)
1	76	58
2	68	104
3	142	417
4	81	307
5	113	630
6	131	206
7	59	82
8	42	53



**Şekil 4.8** : Anaerobik MBR sistemindeki amonyum azotu değişimi.

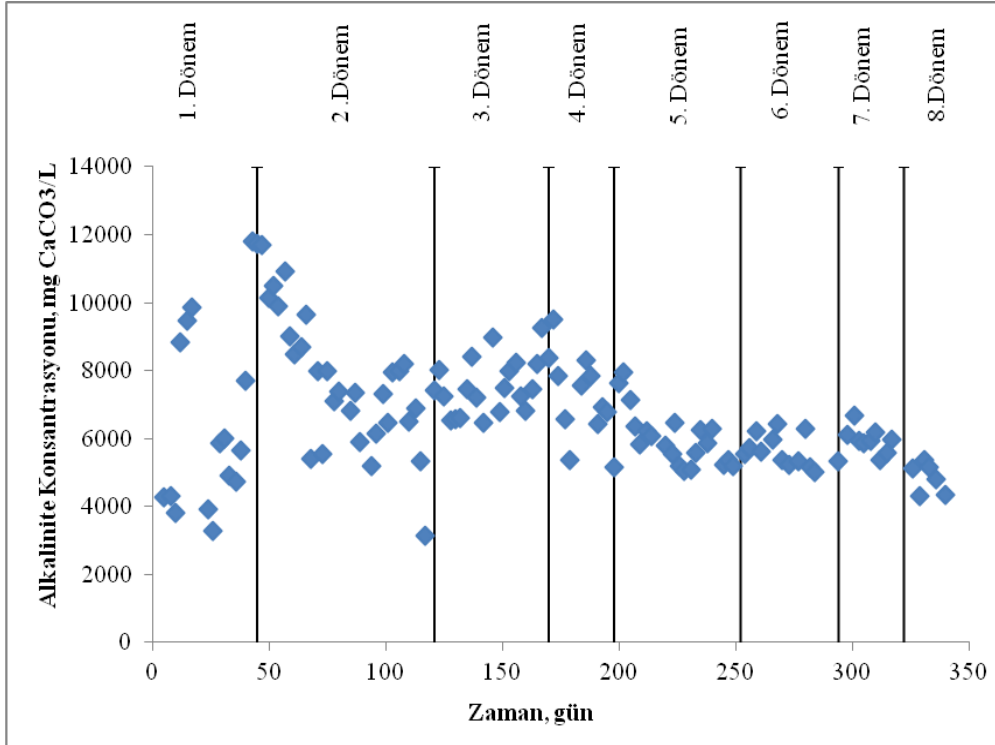
#### 4.8 Alkalinite

Biyolojik sistemlerde alkalinite, ayrışma için gerekli pH değerinin istenen seviyenin altına düşmesine yol açan uçucu ve diğer asitlerin tamponlanma kapasitesini göstermektedir. Anaerobik sistemlerde üretilen uçucu yağ asitleri alkaliniteyi tüketir. Ancak amonyak ve bikarbonatın oluşumu ise alkaliniteyi artırır (Alvarez,2003).

Anaerobik MBR’da ölçülen alkalinite miktarları Çizelge 4.9.’de ve Şekil 4.9.’da verilmiştir.. Alkalinite değerleri 5000-8000 mg/L arasında değişmiş olup, sistemde yeterli tamponlana kapasitesinin bulunduğunu göstermektedir.

**Çizelge 4.9 :** Anaerobik MBR sisteminde herbir döneme ait ortalama çıkış alkalinite değerleri.

Dönem No:	Çıkış alkalinite (mg CaCO <sub>3</sub> /L)
1	6299
2	7776
3	7521
4	7410
5	5962
6	5656
7	5897
8	4850



**Şekil 4.9 :** Anaerobik MBR sistemindeki çıkış alkalinite değişimi.

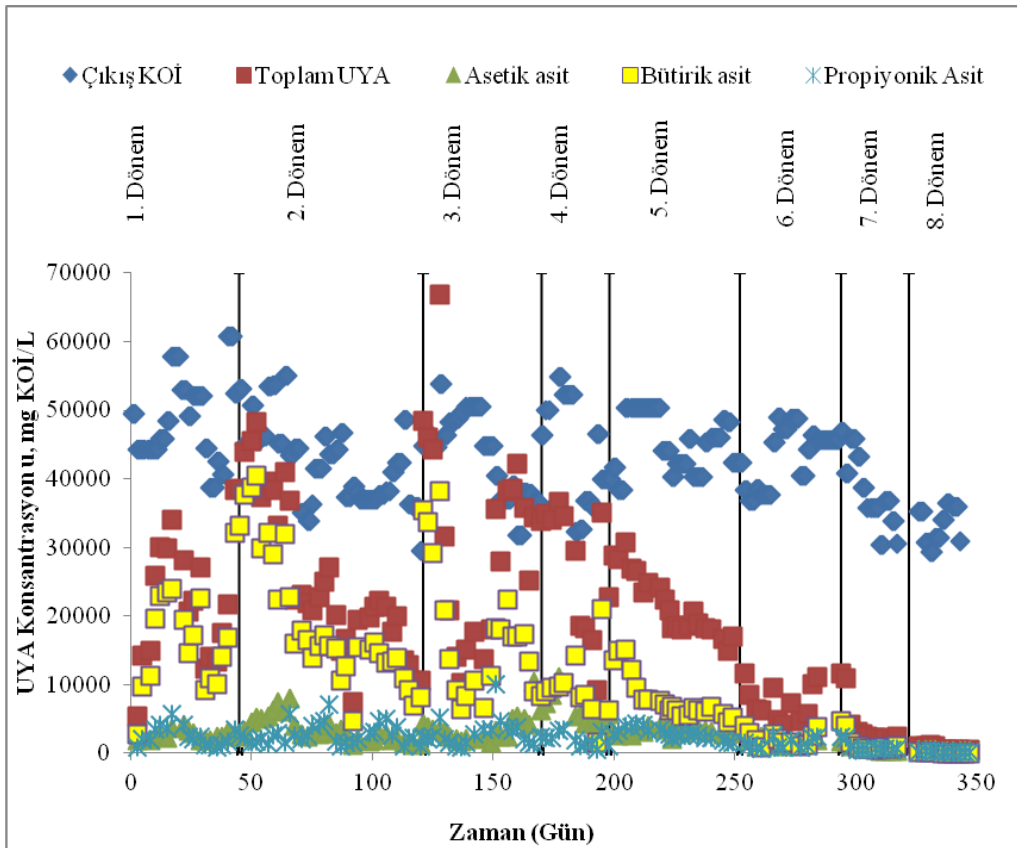
#### 4.9 Uçucu Yağ Asitleri

Sistemdeki UYA üretimi biyohidrojen üretiminin göstergesidir. Fermantasyon sonucunda organik madde UYA ve hidrojene dönüşmektedir.

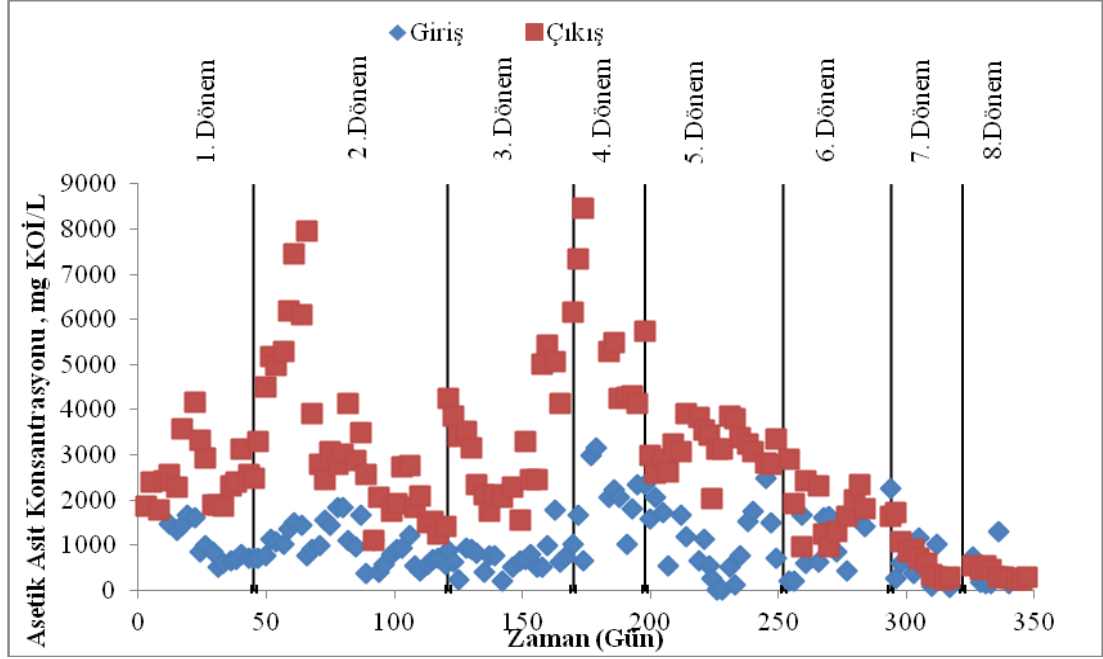
Giriş ve çıkış akımındaki asetik asit, bütirik asit ve propiyonik asit ile toplam UYA miktarları Çizelge 4.10’da, ve zamana bağlı değişimi de Şekil 4.10’da gösterilmiştir.

Giriş asetik asit değerleri beslenen yemek atığının özelliklerine göre 4. dönem hariç 400-1100 mg KOİ/L aralığında değişmiştir ve Şekil 4.11). 4. dönemde ise 1911 mg KOİ/L seviyesine yükselmiştir. Anaerobik MBR sisteminde uçucu asit miktarlarında ciddi artışlar gözlenmiştir. İşletme problemlerinin yaşandığı 8. dönemde ise ufak bir azalma olmuştur. Giriş bütirik asit değerleri 300 mg KOİ/L'den düşük iken, sistemde önemli miktarda (19000 mg KOİ/L'ye kadar) bütirik asit oluşumu (8. dönem hariç) gözlenmiştir. Propiyonik asit de benzer şekilde girişte oldukça düşük (< 172 mg KOİ/L) olmasına rağmen, 3000 mg KOİ/L'ye kadar yükselmiştir. Başlangıçtaki düşük toplam UYA değerleri, asetik asit, bütirik asit ve propiyonik asit değişimine paralel olarak sistemde ciddi şekilde artmıştır.

pH'nın 7 ve 8 olduğu ilk 5 dönemde UYA üretim miktarları diğer dönemlere göre oldukça yüksektir. En fazla UYA 3. dönemde (pH 7, HBS 5 gün) gözlenmiştir. Son 3 dönemde sistem asidik şartlarda (pH 6, 5,5, ~4,9) çalıştırılmış, ancak UYA üretim verimi nispeten düşük olmuştur.



**Şekil 4.10** : Anaerobik MBR sistemindeki asetik asit, bütirik asit, propiyonik asit ile toplam UYA'nın zamana bağlı değişimi.



Şekil 4.11 : Anaerobik MBR sistemindeki asetik asit konsantrasyonu değişimi.

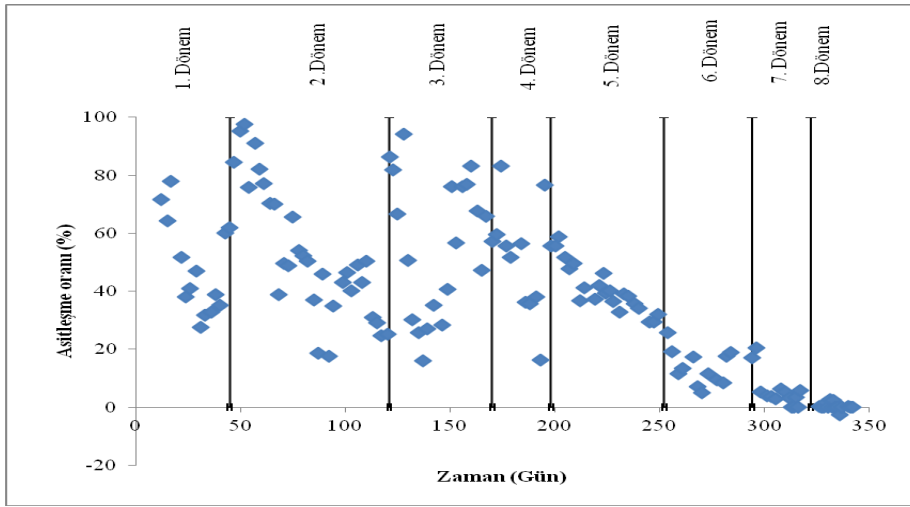
Çizelge 4.10 : Anaerobik MBR sistemindeki asetik asit, bütirik asit, propiyonik asit ve toplam UYA değerleri.

Dönem No:	Giriş Asetik Asit (mg KOİ/L)	Giriş Propiyonik Asit (mg KOİ/L)	Giriş Bütirik Asit (mg KOİ/L)	Giriş Toplam UYA (mg KOİ/L)	Çıkış Asetik Asit (mg KOİ/L)	Çıkış Propiyonik Asit (mg KOİ/L)	Çıkış Bütirik Asit (mg KOİ/L)	Çıkış Toplam UYA (mg KOİ/L)
1	1017	0	0	1017	2555	2481	16513	21720
2	990	47	6	1043	3331	2741	19065	25437
3	723	0	0	723	3531	2939	17760	31230
4	1911	0	204	2498	6455	2030	9684	27374
5	1102	172	172	1942	3302	2749	7857	21712
6	1060	19	293	1392	1821	1418	2170	7497
7	685	70	278	1047	797	936	1446	4126
8	400	0	165	565	358	182	49	661

Anaerobik membran biyoreaktör sisteminde tüketilen substratların uçucu yağ asitlerine dönüşme oranı, reaktörler içinde gerçekleşen dönüşüm proseslerini belirleyebilmek için önemlidir. Bu amaçla 8 dönem için ortalama asitleşme oranları Çizelge 4.11’de, zamana bağlı değişim grafiği Şekil 4.12’de verilmiştir. Asitleşme oranı, pH’nın 7 ve üzerinde olduğu ilk 5 dönemde % 41,3-56,6 aralığında değişmiş, son 3 dönemde (pH 4,5-6 arası) için %13,8’den daha düşük olmuştur. İlk 5 dönemdeki asitleşme oranları literatürde verilen değerler arasında kalmaktadır (Çizelge 4.12.)

**Çizelge 4.11** : Anaerobik MBR sisteminde herbir döneme ait ortalama asitleşme oranı.

Dönem No:	Asitleşme Oranı
1	47,6
2	53,2
3	56,6
4	51,5
5	41,3
6	13,8
7	5,5
8	0,3



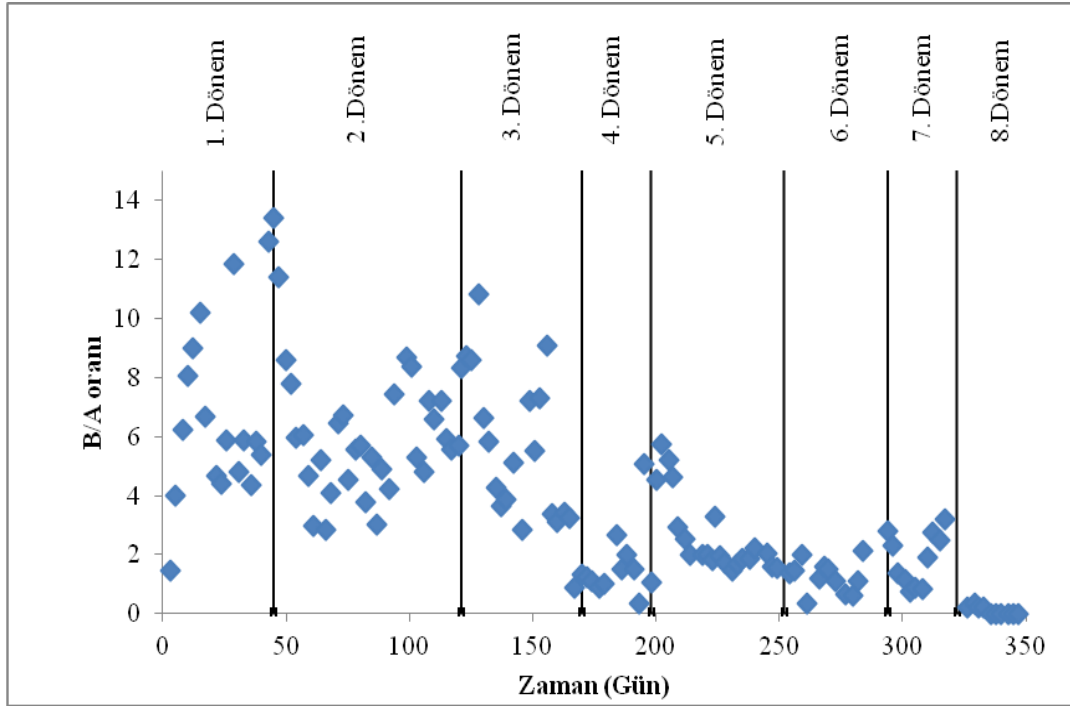
**Şekil 4.12** : Anaerobik MBR sistemindeki asitleşme oranının zamana bağlı değişimi.

**Çizelge 4.12** : Anaerobik MBR sistemindeki ortalama B/A oranı değerlerinin literatürle karşılaştırılması.

Substrat	Reaktör tipi	HBS (sa)	pH	HYH (kgKOİ/m <sup>3</sup> -gün)	Giriş UKM %	Asitleşme oranı (%)	Kaynak
Yemek Atığı	HÇYR	4	6,7	25		43	Ahn ve diğ. (2001)
Yemek Atığı	TKR	48	5,7-6,2	5,4	0,3	46,9	Alkaya ve diğ (2011)
Yemek Atığı	HSYR	96	5,5-7	3,1	9,4	36,5	Han ve Shine (2004)
Yemek Atığı	TKR	120	5,5	16,3	6	17	Chu ve diğ (2008)
Yemek Atığı	TKR	48	5,5	10,6	5,3	55,3	Kim ve diğ (2009)
Yemek Atığı	TKR	60-240	7-8	3,2-24,6	3-6	41,3-56,6 (ilk 5 dönem)	Bu çalışma

TKR=Tam Karışımli Reaktör; HSYR=Havasız Sızdırma Yataklı Reaktör

Anaerobik sistemlerde bütirik asit/asetik asit arasındaki oran sistemin hidrojen üretme potansiyelinin ne kadarını kullanabildiğini gösterir. Anaerobik proseslere asetik asit oluşumu esnasında, bütirat oluşumuna nazaran 2 kat daha fazla hidrojen üretilmektedir. Bu nedenle hidrojen üretimi açısından sistemde B/A oranının düşük olması istenmektedir. Anaerobik MBR sistemindeki ortalama B/A miktarları Çizelge 4.13’de, zamana bağlı değişim grafiği Şekil 4.13’de verilmiştir.



Şekil 4.13 : Anaerobik MBR sistemindeki B/A oranının zamana bağlı değişimi.

Çizelge 4.13 : Anaerobik MBR sisteminde herbir döneme ait ortalama B/A oranı değerleri.

Dönem No:	Çıkış Asetik Asit (mg KOİ/L)	Çıkış Bütirik Asit (mg KOİ/L)	B/A oranı ((mg KOİ/L)/(mg KOİ/L))
1	2555	16513	6,5
2	3331	19065	5,7
3	3531	17760	5,0
4	6455	9684	1,5
5	3302	7857	2,4
6	1821	2170	1,2
7	797	1446	1,8
8	358	49	0,1

Bu çalışmada işletme problemlerinin yaşandığı son dönem hariç B/A oranı 1,2-6,5 arasında değişmiştir. Bu değerler Çizelge 4.14’de verilen litratür değerleriyle karşılaştırıldığında yüksek kalmaktadır. Bunun iki nedeni olabilir. Birincisi üretilen asetik asitin ortam koşullarında bütrik asite sentezlenmesidir. İkincisi ise asetik asitin ortamda bulunan mikroorganizmalar tarafından tüketilmesidir. UYA oranlarının yüksek olmasından dolayı birinci seçeneğin daha geçerli olduğu düşünülmektedir.

**Çizelge 4.14 :** Anaerobik MBR reaktör için B/A oranlarının literatür karşılaştırması.

Substrat	Reaktör tipi	HBS (gün)	pH	HYH (kgKOİ/m <sup>3</sup> -gün)	UKM %	B/A oranı (g/g)(%)	Kaynak
KKA-OF	TKR	15	5,5		2,1	0,8	Chu ve diğ.,2008
KKA-OF	TKR	2	5-5,5	37,5	7,5	0,57	Liu, ve diğ., 2006
KKA-OF	TKR	15	5-5,5	4,1	7,5	0,12	Liu, ve diğ., 2006
Yemek Atığı	Kesikli	16,67	4		8,5	0,44	Fang ve diğ., 2006
Yemek Atığı	Kesikli	16,67	7		8,5	1,15	Fang ve diğ., 2006
Yemek Atığı	TKR	2,5-10	5,5-8	3,2-26,2	5,3	1,5-6,5	Bu çalışma

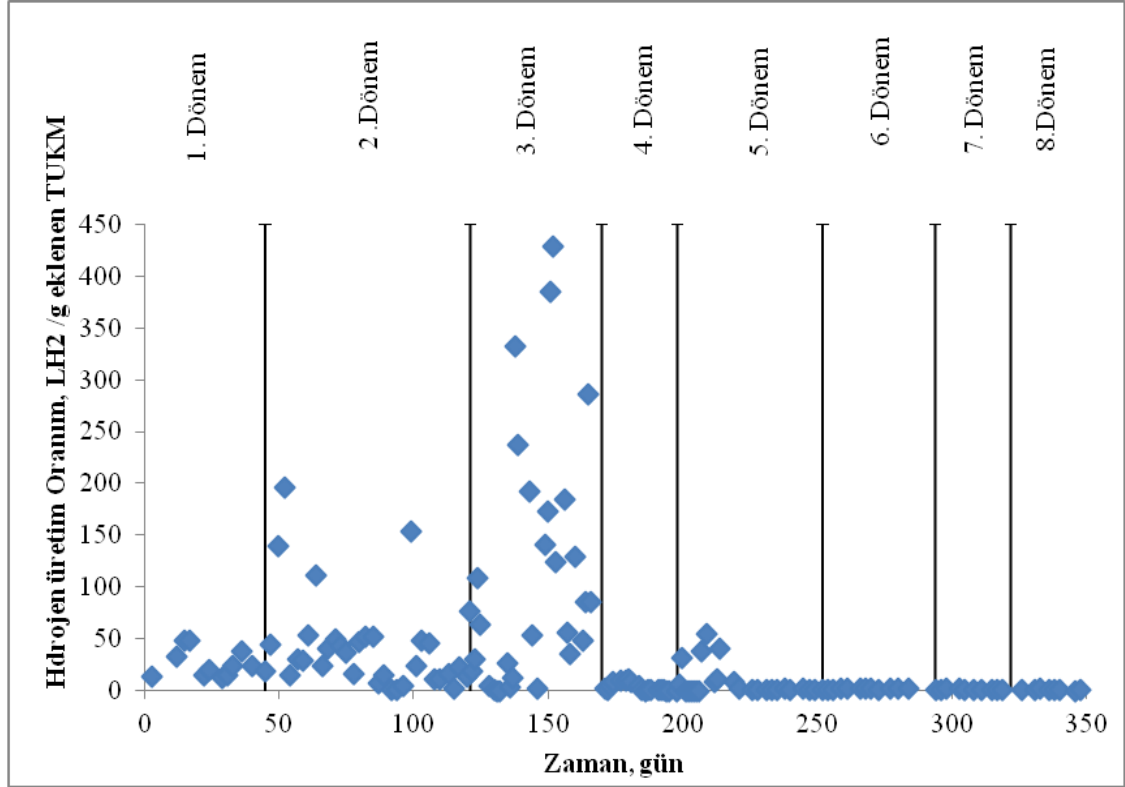
KKA-OF : Kentsel Katı Atığın Organik Fraksiyonu

#### 4.10 Hidrojen Üretimi

Anaerobik ortamda biyolojik bozunma sonucunda sistemden başlıca H<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> gazları çıkmış olup, metan çıkışı gözlenmemiştir.

Anaerobik MBR sisteminde eklenen UKM başına üretilen H<sub>2</sub> miktarları Çizelge 4.15’da, zamana bağlı değişim grafiği de Şekil 4.14’da verilmiştir. Hidrojen üretimi ilk 5 dönemde (pH 7 ve 8’de) 3,8-110,9 mL H<sub>2</sub>/g UKM aralığında değişmiş, son üç dönemde (pH < 6) ise 2 mL H<sub>2</sub>/ g UKM’den daha düşük seviyelerde kalmıştır. En yüksek biyolojik hidrojen üretimi HBS’nin 5 ve pH’nın 7 olduğu 3. dönemde 110,9 H<sub>2</sub>/UKM olarak elde edilmiştir. Bununla birlikte 4. dönemde (pH 7, HBS 2,5 gün) düşük HBS’yi sağlamak için gerekli süzüntü değerlerini elde etmekte membran modülü yetersiz kalmıştır. Bu nedenle reaktör içinden atık alınarak santrifüjle ilave süzüntü elde edilmiş, santrifüjden kalan katı faz membran modül açılarak tekrar reaktöre ilave edilmiştir. Bu işlemler, reaktördeki anaerobik koşulların korunmasında

zorlukların yaşanmasına neden olmuştur. Bu nedenle 4. dönemde yeterli H<sub>2</sub> üretiminin gerçekleştirilemediği düşünülmektedir.



**Şekil 4.14 :** Anaerobik MBR sistemindeki üretilen H<sub>2</sub> miktarlarının zamana bağlı değişimi.

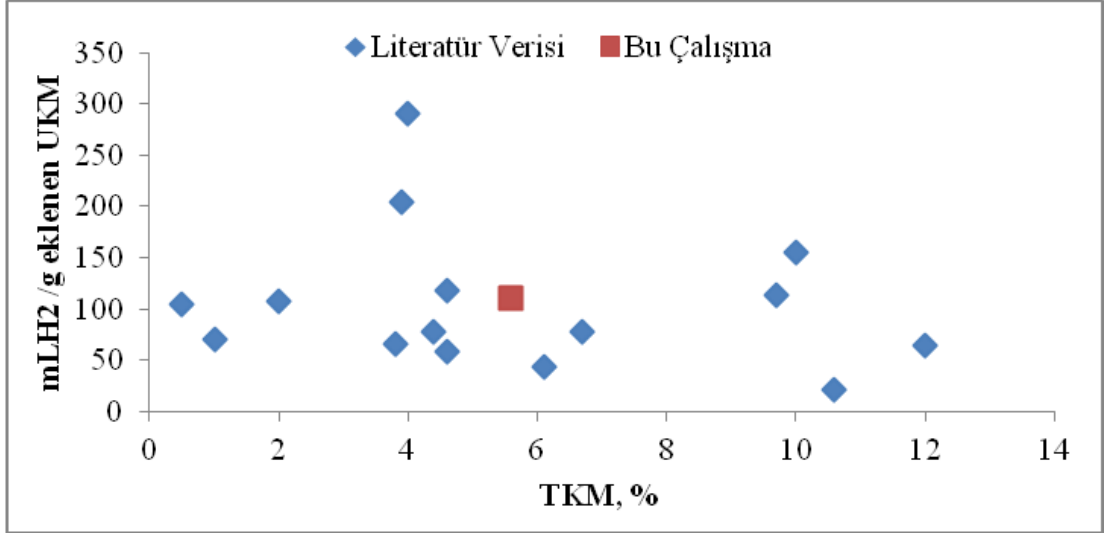
**Çizelge 4.15 :** Anaerobik MBR sisteminde herbir döneme ait ortalama H<sub>2</sub> üretimi.

Dönem No:	Hidrojen üretim miktarı (mL H <sub>2</sub> /g UKM <sub>eklenen</sub> )
1	26,5
2	41,9
3	110,9
4	3,8
5	8,4
6	2,0
7	1,5
8	0,9

Literatürde yer alan yemek atığından biyohidrojen üretim çalışmaları Çizelge 4.16'da özetlenmiştir. Buna göre literatürdeki hidrojen üretimi değerleri 21 ila 340 mL H<sub>2</sub>/g UKM arasında değişmektedir. Bu çalışmada elde edilen en yüksek 110,90 mL H<sub>2</sub>/g UKM değeri, literatürde verilen aralıkta kalmaktadır (Çizelge 4.16 ve Şekil 4.15).

**Çizelge 4.16 :** Bu çalışmada üretilen biyohidrojen üretimi ile literatür değerlerinin karşılaştırılması.

HBS (Gün)	TKM (%)	T, (°C)	pH	En yüksek hidrojen dönüşüm oranı mL H <sub>2</sub> /g UKM	H <sub>2</sub> İçeriği, %	Kaynaklar
~3	10.	35	5-6	155	48,8	Cao ve Zhao, 2009
3,3		55	5,5-6	67	29 - 43	Cavinato ve diğ.,2012
1,3	3,9	55	5,5	205	52-56	Chu ve diğ.,2008
2	3,8	55	5,5	66	42	Chu ve diğ., 2012
~12	4,6	37	5,5	118		Elbeshbishy, ve diğ., 2011
		37	4,5	271	-	Fang ve diğ., 2006
7-8	~4	37	5,5	290	-	Han ve diğ., 2005
< 3,4	4,6	35	5-5,3<	~ 59	49	Kim ve diğ., 2012
~3		35	~5	149	-	Kim ve diğ., 2009
1,3	4,4	35	5,3	78	43	Kim ve diğ., 2008
1,9	9,7	55	5-5,7	114	~50	Lee ve diğ., 2010a
4	6,7	55	6	~78	48	Lee ve diğ., 2010b
4	~2	70	7	107	-	Liu, ve diğ., 2008
2	6,1	37	5-5,5	43	42	Liu, ve diğ., 2006
2	10,6	34	5-5,5	21	28	Redondas ve diğ., 2012
5		55	5,5	91,5	60,5	Shin ve Youn, 2005
5	1	55	5,6	70	69	Shin ve diğ., 2004
4	0,5	30	4.4-5,5	105	-	Sreela-or ve diğ., 2012
6,7	~12	40	~5,5	65	30	Wang ve Zhao, 2009
5	5,6	55	7	110,9	27	Bu Çalışma



Şekil 4.15 : Bu çalışmada üretilen biyohidrojen üretimi ile literatür değerlerinin karşılaştırılması.



## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yemek atıklarından anaerobik membran biyoreaktör ile biyohidrojen üretiminin 8 farklı koşulda araştırıldığı bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Anaerobik membran biyoreaktör ile sabit pH'da (pH=7) 4 farklı HBS 'de (Değişken, 10 gün, 5 gün ve 2,5 gün) yapılan çalışmalarda en yüksek hidrojen üretimi HBS= 5 günde 110,9 mL H<sub>2</sub>/g UKM olarak elde edilmiştir. Bununla birlikte 4. dönemde (pH 7, HBS 2,5 gün) düşük HBS'yi sağlamak yaşanan işletme problemlerinden dolayı yeterli H<sub>2</sub> üretiminin gerçekleştirilemediği düşünülmektedir. Sonraki aşamalarda, ilk aşamada optimum olarak belirlenen HBS= 5 gün sabit tutularak, farklı pH aralıkları test edilmiştir. pH 8'de 8,4 mL H<sub>2</sub>/g UKM, asidik pH'larda ise (pH 4,5-6) 0,9-2 mL H<sub>2</sub>/g UKM seviyelerinde bir hidrojen üretimi gözlenmiştir. Buna göre en yüksek biyolojik hidrojen üretimi HBS'nin 5 ve pH'nın 7 olduğu 3. dönemde 110,9 H<sub>2</sub>/UKM<sub>eklenen</sub> olarak belirlenmiştir.

Özellikle gelişmekte olan ülkelerde kentsel katı atığın önemli bir kısmını oluşturan yemek atıklarının geri kazanımı oldukça önem kazanmaktadır. Yemek atıklarından biyohidrojen gibi bir enerji kaynağının üretilmesi, ülkemiz gibi enerjide dışa bağımlı ülkeler için üzerinde durulması gereken bir husustur. Bu çalışma, ülkemizde sökonusu konuyla ilgili ilk çalışmalardan olup, ileride yapılacak çalışmalara katkısı olacağı düşünülmektedir.



## KAYNAKLAR

- Ahn Y.H., Min K.S., Speece, R.E.,** (2001)Pre-acidification in anaerobic sludge bed process treating brewery wastewater, *Water Research*, **35**, 4267-4276.
- Ahring, B.K. and Westermann, P.,** (2004) Redefining the role of anaerobic digestion, 10th Anaerobic Digestion Congress, Montreal, Canada, 29 August-2 September, 1145-1149
- Alkaya, E., Demirer, G.N.** (2011) Anaerobic acidification of sugar-beet processing wastes: Effect of operational parameters, *Biomass and Bioenergy*, **35**, 32 – 39.
- Alvarez J., Battistoni P., Bolzonella D., Cecchi F.** (2003). Anaerobic digestion of organic solid wastes: process behavior in transient conditions. *Water Science and Technology*, **48** (4), 1-8.
- Bayram, B., Bilgili, M.S., Demir, A., Varank, G.** (2008). Aerobik ve anaerobik depo sahalarında oluşan sızıntı suyunda azot bileşiklerinin kontrolü, III. Çevre Sorunları Kongresi, ÇESKO 2008, İstanbul.
- Beccari, M., Bonemazzi, F., Majone, M. and Riccardi, C.** (1995). Interaction between acidogenesis and methanogenesis in the anaerobic treatment of olive oil mill effluents, *Water Resource*, **30** (1), 183-189.
- Bengtsson, S., Hallquist, J., Werker, A., Welander, A.** (2008). Acidogenic fermentation of industrial wastewaters: Effects of chemostat retention time and pH on volatile fatty acids production. *Biochemical Engineering Journal*, **40**, 492-499.
- Bozok, Z.** (2006). Yukarı akışlı anaerobic filter reaktöründe glikoz kinetiğinin araştırılması (yüksek lisans tezi). Ankara, Türkiye.
- Cao, X., Zhao, Y.,** 2009. The influence of sodium on biohydrogen production from food waste by anaerobic fermentation. *J Mater Cycles Waste Manage* **11**, 244-250.
- Cavinato C., Giuliano A., Bolzonella D., Pavan P., Cecchi F.,** 2012. Bio-methythane production from food waste by dark fermentation coupled with anaerobic digestion process: A long-term pilot scale experience. *International Journal of Hydrogen Energy* **37**, 11549 – 11555
- Choo, K. H., Kang, I. J., Yoon, S. H., Park, H., Kim J. H., Lee, S. A.H.** (2000). Approaches to Membrane Fouling Control in Anaerobic Membrane Bioreactors. *Water Science and Technology*, **41** (10-11), 363-371.
- Chu, C.F., Li, Y.Y., Xu, K.Q., Ebie, Y., Inamori, Y., Kong, H.N.,** 2008. A pH- and temperature-phased two-stage process for hydrogen and methane production from food waste. *International Journal of Hydrogen Energy* **33**, 4739–4746.

- Chu, C.F., Xu, K.Q., Li, Y.Y., Inamori, Y.,** 2012. Hydrogen and methane potential based on the nature of food waste materials in a two-stage thermophilic fermentation process. *International Journal of Hydrogen Energy* **37**, 10611–10618.
- Colmenarejo, M. F., Sánchez, E., Bustos, A., García, G. and Borja, R.** (2004). A pilot-scale study of total volatile fatty acids production by anaerobic fermentation of sewage in fixed-bed and suspended biomass reactors. *Process Biochemistry*, **39** (10), 1257-1267.
- Dinamarca, S., Aroca, G., Chamy, R., Guerrero.** (2003). The influence of pH in the hydrolytic stage of anaerobic digestion of the organic fraction of urban solid waste. *Water Science and Technology*, **48** (6), 249-254.
- Elbeshbishy, E., Hafez, H., Dhar, B.R., Nokhla, G.,** 2011. Single and combined effect of various pretreatment methods for biohydrogen production from food waste. *International Journal of Hydrogen Energy* **36**, 11379–11387.
- Elefsiniotis, P. ve Oldham W. K.** (1994). Effect of HRT on Acidogenic Digestion of Primary Sludge. *J. Environ. Eng.*, **120**, 645-660.
- Erşahin, M. E., Özgün, H., Dereli, R. K., Öztürk, İ.** (2011). Anaerobic Treatment of Industrial Effluents: An Overview of Applications. *Wastewater-Treatment and Reutilization*, Prof. Fernando Sebastián Garc a Einschlag (Ed.), **978-953-307-249-4**, InTech.
- Fang, H.H.P., Li, C. Zhang, T.,** 2006. Acidophilic biohydrogen production from rice slurry. *International Journal of Hydrogen Energy* **31**, 683–692.
- Fu W., Mathews A. P.** (1999). Lactic acid production from lactose by *Lactobacillus plantarum*: kinetic model and effects of pH, substrate and oxygen. *Biochemical Engineering Journal*, **3** (3), 163-170.
- Fuchs, W., Binder, H., Mavrias, G., Braun, R.** (2003). Anaerobic treatment of wastewater with high organic content using a stirred tank reactor coupled with a membrane filtration unit. *Water Research*, **37**, 902–908.
- Guerrero, L., Omil, F., M endez R., Lema J. M.** (1999). Anaerobic hydrolysis and acidogenesis of wastewaters from food industries with high content of organic solids and protein. *Water Research*, Vol. 33 (15), 3281-3290.
- Hall, E., B erub e, P.** (2006). *Membrane Bioreactors for Anaerobic Treatment of Wastewaters: Phase II*. IWA Publishing, London.
- Han, S.K., Kim, S.H., Kim, H.W., Shin H.S.,** 2005. Pilot-scale two-stage process: a combination of acidogenic hydrogenesis and methanogenesis. *Water Sci Technology* **52**(1–2), 131–138.
- Harada, H., Momonoi, K., Yamazaki, S., Takizawa, S.** (1994). Application of anaerobic-UF membrane bioreactor for a treatment of wastewater containing high strength particulate organics. *Water Science and Technology*, **30** (12), 307-319.
- He, Y., Xu, P., Chunjie Li, B. Z.** (2005). High-concentration food wastewater treatment by an anaerobic membrane bioreactor. *Water Research* , **39**, 4110–4118.

- Hong, S., Elimelech, M.** (1997). Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, **132**, 159-181.
- Hu, A. Y., Stuckey, D. C.** (2006). Treatment of Dilute Wastewaters Using a Novel Submerged Anaerobic Membrane Bioreactor. *Journal of Environmental Engineering*, **132** (2), 190-198.
- Hwang, S., Lee, Y. and Yang, K.** (2001). Maximization of acetic acid production in partial acidogenesis of swine wastewater, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 75 (5).
- Jeison, D., Díaz, I., Lier, J. B.** (2008). Anaerobic membrane bioreactors: Are membranes really necessary? *Electronic Journal of Biotechnology*, **14**, 1-7.
- Jeison, D., Lier, J. v.** (2008). Feasibility of thermophilic anaerobic submerged membrane bioreactors (AnSMBR) for wastewater treatment. *Desalination*, Vol. 231. (Sf. 227–235).
- Jeison, D., Lier, J. v.** (2008). Feasibility of thermophilic anaerobic submerged membrane bioreactors (AnSMBR) for wastewater treatment. *Desalination*, Vol. 231. (Sf. 227–235).
- Jeison, D., Plugge, C. M., Pereira, A., Lier, J. B.** (2009). Effects of the acidogenic biomass on the performance of an anaerobic membrane bioreactor for wastewater treatment. *Bioresource Technology*, 100, 1951–1956.
- Jeong, E., Kim, H. W., Nam, J. Y., Shin, H. S.** (2010). Enhancement of bioenergy production and effluent quality by integrating optimized acidification with submerged anaerobic membrane bioreactor. *Bioresource Technology*, **101**, 7–12.
- Jiang, T., Kenned, M., Meer, W. V., Vanrolleghem, P., Schippers, J.** (2007). The role of blocking and cake filtration in MBR fouling. *Desalination*, Vol. 157, 335–343.
- Kim, D.H., Kim, S.H., Shin, H.S.,** 2009. Hydrogen fermentation of food waste without inoculum addition. *Enzyme and Microbial Technology* **45**, 181-187.
- Kim, J.Q., Somiya, I., Shin, E.B., Bae, W., Kim, S.K., Kim, R.H.** (2002). Application of membrane-coupled anaerobic volatile fatty acid fermentor for dissolved organics recovery from coagulated raw sludge, *Water Science and Technology*, **45** (12), 167-174.
- Kim, S.H., Han, S.K., Shin, H.S.,** 2008. Optimization of continuous hydrogen fermentation of food waste as a function of solids retention time independent of hydraulic retention time. *Process Biochemistry* **43**, 213-218.
- Kim, S.H., Cheon, H.J., Lee, C.Y.,** 2012. Enhancement of hydrogen production by recycling of methanogenic effluent in two-phase fermentation of food waste. *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**, 13777- 13782.
- Kobyas, M. ve Delipinar, S.** (2007). Treatment of the baker's yeast wastewater by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, **154**, 1133–1140.

- Liao, B. Q., Kraemer, J. T., Bagley, D. M.** (2006). Anaerobic membrane Bioreactors: Applications and Research Directions. *Environmental Science and Technology*, **36**, 489-530.
- Liu, D., Min, B., Angelidaki, I.** (2008). Biohydrogen production from household solid waste (HSW) at extreme-thermophilic temperature (70 °C) – Influence of pH and acetate concentration. *International Journal of Hydrogen Energy*, **33**, 6985 – 6992.
- Liu, D., Liu, D., Zeng, R.J., Angelidaki, I., 2006.** Hydrogen and methane production from household solid waste in the two-stage fermentation process. *Water Research* **40**, 2230-2236.
- Lee, D.Y., Ebie, Y., Xu, K.Q., Li, Y.Y., Inamori, Y., 2010a.** Continuous H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> production from high-solid food waste in the two-stage thermophilic fermentation process with the recirculation of digester sludge. *Bioresour Technol* **101**, S42-47
- Lee, Z.K., Li, S.L., Kuo, P.C., Chen, I.C., Tien, Y.M., Huang, Y.J., Chuang, C.P., Wong, S.C., Cheng, S.S., 2010b.** Thermophilic bio-energy process study on hydrogen fermentation with vegetable kitchen waste. *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, 13458–13466.
- Pillay, V.L., Townsend, B., Buckley, C.A.** (1994). Improving the performance of anaerobic digesters at waste water treatment works: the coupled cross-flow microfiltration/digester process, *Water Science & Technology*, **30** (12), 329.
- Poele, S. T., Graaf, J. V.** (2005). Enzymatic cleaning in ultrafiltration of wastewater treatment plant effluent. *Desalination*, Vol. 179, 73-85.
- Redondas, V., Gómez, X., García, S., Pevida, C., Rubiera, F., Morán, A., Pis, J.J., 2012.** Hydrogen production from food wastes and gas post-treatment by CO<sub>2</sub> adsorption. *Waste Management* **32**, 60–66.
- Reis, M. A. M., Gonçalves, L. M. D., Carrondo, M. J. T.** (1988). Sulfate removal in acidogenic phase anaerobic digestion. *Environ. Technol. Lett.*, **9** (8), 775-84.
- Ren, NQ., Liu, G. M., Wang, A. J., Tang, T.** (2004). A novel way of biological sulfur-reclamation from sulfate-reduction process. *10th World Congress Anaerobic Digestion* (Sf. 1209-13).
- Ren, NQ., Chua, H., Chan, S. Y., Tsang, Y. F., Sin, N.** (2007). Effects of COD/SO<sub>4</sub>-2 ratios on an acidogenic sulfate-reducing reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 1661-1666.
- Rincón, B. ve Borja, R.** (2012). Assessment of the anaerobic acidogenesis of wet olive cake from a two-phase olive oil mill. Instituto de la Grasa (CSIC), Sevilla, Spain.
- Sans, C., Mata-Alvarez, J.** (1995). Acidogenic fermentation of organic urban wastes in a plug-flow reactor under thermophilic conditions. *Bioresorce Technology*, **54**, 105-110.
- Shin, H.S & Youn, J.H., 2005.** Conversion of food waste into hydrogen by thermophilic acidogenesis. *Biodegradation* **16**, 33–44

- Spagni, A., Casu, S., Crispino, N., Farina, R., Mattioli, D.** (2010). Filterability in a Submerged Anaerobic Membrane Bioreactor. *Desalination*, Vol. 250, 787-792.
- Sreela-or, C., Imai, T., Plangklang, P., Reungsang, A.**, (2011). Optimization of key factors affecting hydrogen production from food waste by anaerobic mixed cultures. *International Journal of Hydrogen Energy* **36**, 14120–14133.
- Trzcinski, A. P., Stuckey, D. C.** (2009). Anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste in a two-stage membrane process. *Water Science & Technology*, **60** (8), 1965-1978.
- Türker, Mustafa.** (2008). Anaerobik Biyoteknoloji ve Biyogaz Üretimi Dünya’da ve Türkiye’de Eğilimler. VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, İstanbul, 17-19 Aralık.
- Türkmenoğlu, S.** (2006). Organic acid production from cheese whey (yüksek lisans tezi). Ankara, Türkiye.
- Wang, J., Wan, W.** (2009). Factors influencing fermentative hydrogen production: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, **34** (2), 799-811.
- Wijekoon, K. C., Visvanathan, C., Abeynayaka, A.** (2011). Effect of organic loading rate on VFA production, organic matter removal and microbial activity of a two-stage thermophilic anaerobic membrane bioreactor. *Bioresource Technology*, 102, 5353-5360.
- Yang, K., Yu, Y., Hwang, S.** (2002). Selective optimization in thermophilic acidogenesis of cheese-whey wastewater to acetic and butyric acids: partial acidification and methanation. *Water Research*, **37**, 2467–2477.
- Yan, X., Bilad, M. R., Gerard, R., Vriens, L., Piasecka, A., Vankelecom, I. F. J.** (2011). Comparison of MBR performance and membrane cleaning in a single-stage activated sludge system and a two-stage anaerobic/aerobic (A/A) system for treating synthetic molasses wastewater. *Journal of Membrane Science*, 394– 395.
- Yu, H.Q., Fang, H.P.** (2000). Thermophilic acidification of dairy wastewater, *Appl. Microbiol Biotechnol*, **54**, 439-444.
- Yu, H. Q., Fang, H. H. P., Gu, G. W.** (2002). Comparative performance of mesophilic and thermophilic acidogenic upflow reactors. *Process Biochemistry*, 38, 447-454.
- Yu, H. Q., Fang, H.P.** (2003). Acidogenesis of gelatin-rich wastewater in an upflow anaerobic reactor: influence of pH and temperature, *Water Reaserch*, Vol. 37, 55-66.
- Zhang, J., Padmasiri, S., Fitch, M., Norddahl, B., Raskina, L., Morgenroth, E.** (2007). Influence of cleaning frequency and membrane history on fouling in an anaerobic membrane bioreactor. *Desalination*, 153-166.



## ÖZGEÇMİŞ



**Ad Soyad:** Okan BOSTANCI

**Doğum Yeri ve Tarihi:** İstanbul 15.05.1987

**Adres:** İstanbul Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Katı Atık Laboratuvarı Maslak İstanbul

**E-Posta:** xbstanci@hotmail.com

**Lisans:** İstanbul Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği – University at Buffalo (SUNY) Environmental Engineering