

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**ANAEROBİK PARÇALANMA PROSESİNİN FARKLI SEKTÖREL ATIKLAR
İÇİN UYGULANMASI**

Fatih YILMAZ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

OCAK 2020

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**ANAEROBİK PARÇALANMA PROSESİNİN FARKLI SEKTÖREL ATIKLAR
İÇİN UYGULANMASI**

Fatih YILMAZ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

OCAK 2020

ANTALYA

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

**ANAEROBİK PARÇALANMA PROSESİNİN FARKLI SEKTÖREL ATIKLAR
İÇİN UYGULANMASI**

**Fatih YILMAZ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
DOKTORA TEZİ**

Bu tez Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından **FDK-2017-2681** nolu proje ile desteklenmiştir.

OCAK 2020

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ANAEROBİK PARÇALANMA PROSESİNİN FARKLI SEKTÖREL ATIKLAR
İÇİN UYGULANMASI**

Fatih YILMAZ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
DOKTORA TEZİ

Bu tez 28/01/2014 tarihinde jüri tarafından Oybirliği / Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. N. Altınay PERENDECİ (Danışman)

Prof. Dr. M. Bülent TOPKAYA

Prof. Dr. Barış ÇALLI

Prof. Dr. Gökhan CİVELEKOĞLU

Doç. Dr. Nadir DİZGE

ÖZET

ANAEROBİK PARÇALANMA PROSESİNİN FARKLI SEKTÖREL ATIKLAR İÇİN UYGULANMASI

Fatih YILMAZ

Doktora Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Nuriye Altınay PERENDECI

II. Danışman: Prof. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA

Ocak 2020; 185 sayfa

Tez çalışmasının amacı, anaerobik parçalanma prosesinin sahip olduğu sınırlı sayıda dezavantajın, kombine prosesler ve yenilikçi teknolojiler uygulanarak ortadan kaldırılmasının sağlanmasıdır. Bu kapsamda, farklı substratlar için proses performansının geliştirilmesine yönelik üç farklı çalışma gerçekleştirilmiştir.

İlk çalışmanın amacı; anaerobik parçalanma prosesinde hidroliz verimlerinin düşük olması nedeniyle metan üretim verimi düşük olan lignoselülozik atıklara ön arıtma uygulanarak metan üretim veriminin artırılmasıdır. Bu kapsamda, Antalya bölgesinde yoğun üretimi yapılan muz meyvesinin hasat döneminde oluşan muz hasat atıklarına termal alkali H_2O_2 ön arıtma uygulanmış ve metan üretim potansiyelinin artırılması için ön arıtma prosesinin optimizasyonu yapılmıştır. Termal alkali H_2O_2 ön arıtma prosesinin optimizasyonu sonucunda; 6 saat reaksiyon süresi, %2,73 H_2O_2 konsantrasyonu ve $50^\circ C$ reaksiyon sıcaklığı koşulları optimum ön arıtma proses koşulları olarak tespit edilmiştir. Optimum ön arıtma koşullarında muamele edilen muz hasat atıklarının metan üretim verimi, ham muz hasat atıkları numunesine göre %40 artmıştır. Optimum ön arıtma proses koşulları için metan üretim modeli, metan üretiminde ham numuneye göre %43,2 oranında artış öngörmüştür. Termal alkali H_2O_2 ön arıtma prosesinin muz hasat atığının, bağ yapısı ve yüzey özelliklerinin değişmesinde etkili olduğu belirlenmiştir. Anaerobik parçalanma prosesi ile kombine edilen termal alkali H_2O_2 ön arıtmanın muz hasat atıklarından yenilenebilir enerji üretilerek değerlendirilmesinde efektif bir ön arıtma metodu olduğu düşünülmektedir.

İkinci çalışmanın amacı; farklı organik atıkların nütrient içeriklerindeki eksiklik ve fazlalıkları nedeniyle anaerobik parçalanmada kurulamayan substrat dengesi ve nütrient eksikliğine bağlı düşük metan üretim veriminin, birlikte anaerobik parçalanma prosesi ile aşılmasıdır. Bu kapsamda, Antalya bölgesinde faaliyet gösteren alkollü içecek üretim tesisinin atıkları olan şilempe, üzüm posası ve anasonun birlikte anaerobik parçalanabilirlikleri incelenmiştir. Şilempe, üzüm posası ve anasonun karakterizasyon analizleri yapılmış, birlikte anaerobik parçalanabilirlikleri farklı substrat oranlarında incelenmiş ve kinetik modellemesi yapılarak substratların birlikte anaerobik parçalanmadaki rolleri atık yönetimi kavramı ile birlikte değerlendirilmiştir. Çalışma sonucunda, %70 şilempe ve %30 üzüm posası karışımı anaerobik parçalanma ile metan üretimi için hesaplanan $\alpha = 1.09$ değeri ile en yüksek sinerjistik etkiyi göstermiştir. Atıkların anaerobik parçalanma prosesindeki kinetik katsayılarının

belirlenmesi için deneysel metan üretim verimleri Modifiye Gompertz modeli, Cone modeli, Reaction Curve modeli ve Birinci Derece Kinetik model ile modellenmiştir. Kinetik modellerle deneysel metan üretim sonuçları yüksek determinasyon katsayıları ($R^2 = 0,91-0,99$) ile başarıyla modellenmiştir. Çalışma sonucunda, %70 şilempe ve %30 üzüm posası karışımı için reaksiyon hız sabiti (k) 0.253-0,371 gün⁻¹, gecikme fazı süresi (λ) 0,009-0,014 gün, maksimum metan üretim hızı (R_m) 37,4-48,9 mL CH₄/gUKM_{eklenen} olarak hesaplanmıştır. Birlikte anaerobik parçalanma prosesinin alkollü içecek üretim atıklarının değerlendirilmesinde uygun bir yaklaşım olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Üçüncü çalışmanın amacı ise seyreltik atıksuların anaerobik parçalanma prosesi ile arıtılmasında gözlenen düşük metan üretiminin ve düşük biyokütle büyüme problemlerinin membran prosesler ile aşılmasının sağlanmasıdır. Bu kapsamda, sürekli AnMBR sisteminde evsel atıksuyun arıtılabilme performansı incelenmiştir. Çalışma sonucunda 23 saat hidrolik bekletme süresi ve 3 LMH akı ile 12 saat hidrolik bekletme süresi ve 5,7 LMH akıda ortalama %94,3 ve %93,2 KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Tüm işletme süresince elde edilen ortalama metan üretim verimi 200 mL CH₄/gKOİ'dir. 121 gün süren işletme döneminde ölçülen trans membran basıncı değerleri 10 mbar ile 30 mbar arasında değişmiş olup tıkanma açısından problem yaratacak değerler gözlenmemiştir.

Doktora tez çalışması kapsamında elde edilen çıktılar, anaerobik parçalanma prosesinin uygun çözümler ile Antalya ölçeğinde uygulanma potansiyeli olduğunu göstermektedir. Doktora tezi, anaerobik parçalanma prosesinin dezavantajlarını ortadan kaldırılmasında, yol gösterici nitelik taşımaktadır.

ANAHTAR KELİMELELER: Anaerobik parçalanma, Birlikte anaerobik parçalanma, Biyokimyasal metan potansiyeli, Lignoselülozik atık, Membran biyoreaktör, Ön arıtma

JÜRİ: Prof. Dr. Nuriye Altınay PERENDECI

Prof. Dr. Mehmet Bülent TOPKAYA

Prof. Dr. Barış ÇALLI

Prof. Dr. Gökhan CİVELEKOĞLU

Doç. Dr. Nadir DİZGE

ABSTRACT

APPLICATION OF ANAEROBIC DIGESTION PROCESS FOR DIFFERENT SECTORAL WASTES

Fatih YILMAZ

PhD Thesis in Environmental Engineering

Supervisor: Prof. Dr. N. Altınay PERENDECI

Co-Supervisor: Prof. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA

January 2020; 185 pages

The aim of the thesis study is to eliminate the limited number of disadvantages of the anaerobic digestion process by implementing combined processes and innovative technologies to anaerobic digestion. In this context, three different studies have been carried out to improve anaerobic digestion process performance for different substrates.

The purpose of the first study is to enhance the methane production of lignocellulosic waste, which has low methane production potential in anaerobic digestion due to low hydrolysis efficiency, by the application of the pretreatment process. In this context, thermal alkaline H_2O_2 pretreatment was applied to the banana harvesting wastes formed during the harvesting period of the banana fruit, which is produced intensively in the Antalya region, and the process optimization of the pretreatment process was carried out to enhance the methane production potential. As a result of the optimization procedure of the thermal alkaline H_2O_2 pretreatment process; the reaction time of 6 hours, H_2O_2 concentration of 2.73% and reaction temperature of 50°C were determined as optimum pretreatment conditions. Methane production efficiency of banana harvesting wastes treated under optimum pretreatment conditions increased by 40% compared to raw banana harvesting wastes. The methane production model for the optimized pretreatment process conditions predicted a 43.2% increase in methane production compared to the raw sample. It has been determined that the thermal alkaline H_2O_2 pretreatment process is effective in changing the bond structure and surface properties of banana harvesting wastes. Thermal alkaline H_2O_2 pretreatment process combined with the anaerobic digestion is an effective pretreatment method for the production of renewable energy from banana harvesting wastes.

The purpose of the second study is to overcome the low methane production potential due to nutrient deficiency and unbalanced nutrient content, which caused by the nutrient composition of different organic wastes, by the anaerobic digestion process. In this context, the anaerobic co-digestion performance of vinasse, pomace, and aniseed, which are the wastes of the alcoholic beverage production facility operating in the Antalya region, was investigated. Characterization analysis of vinasse, pomace and aniseed were performed, and anaerobic co-digestion performance was examined at different substrate ratios. The roles of substrates in anaerobic digestion were evaluated together with the concept of waste management. As a result of the study, the mixture of 70% vinasse and 30% pomace showed the highest synergistic effect with the calculated

value of $\alpha=1.09$ for the production of methane by anaerobic digestion. Experimental methane production potentials of wastes were modeled by Modified Gompertz model, Cone model, Reaction Curve model, and First Order Kinetic model to determine the kinetic coefficients of the wastes in the anaerobic digestion process. Experimental methane production results have been successfully modeled by kinetic models with high determination coefficients ($R^2=0.91-0.99$). As a result of the modeling, reaction rate constant (k), lag phase (λ) and maximum methane production rate (R_m) were calculated as 0.253-0.371 days⁻¹, 0.009-0.014 days, and 37.4-48 mL CH₄/gVS_{added}, respectively for anaerobic digestion of 70% vinasse and 30% pomace mixture. It is concluded that an anaerobic co-digestion process is an appropriate approach for the evaluation of alcoholic beverage production wastes.

The purpose of the third study is to overcome the low methane production and low biomass growth problems observed in the treatment of diluted wastewaters in anaerobic digestion by the application of membrane processes. In this context, the treatment performance of domestic wastewater in a continuous AnMBR system was examined. As a result of the study, average COD removal efficiencies were obtained as 94.3% and 93.2% for 23 hours hydraulic retention time with 3 LMH flux, and 12 hours hydraulic retention time with 5.7 LMH flux, respectively. The average methane production potential was measured 200 mL CH₄/gKOI for the whole operation period. Transmembrane pressure values measured during the operating period of 121 days ranged between 10 mbar and 30 mbar, and no value observed that causes problems in terms of fouling.

The outputs obtained within the scope of the doctoral thesis study show that the anaerobic digestion process has a potential to be applied in Antalya scale with appropriate solutions. The doctoral thesis provides a guidance and comprehensive understanding for elimination of disadvantages of the anaerobic digestion processes.

KEYWORDS: Anaerobic digestion, Biochemical methane potential, Co-digestion, Lignocellulosic waste, Membrane bioreactor, Pretreatment

COMMITTEE: Prof. Dr. Nuriye Altınay PERENDECI

Prof Dr. Mehmet Bülent TOPKAYA

Prof. Dr. Barış ÇALLI

Prof. Dr. Gökhan CİVELEKOĞLU

Assoc. Prof. Dr. Nadir DİZGE

ÖNSÖZ

Hayal kırıklıkları, başarısızlıklar ve pişmanlıklarla geçen bu süreçte mücadelenin, özverinin, fedakarlığın, hedefe odaklanmanın ve en önemlisi sabrın önemini hiç olmadığı kadar anlamamı sağlayan doktora süreci, benden birçok şey alırken, şüphesiz ki çok daha fazlasını da hayatıma kattı ve beni değiştirdi. Mücadele etmenin, öğrenmenin, sorgulamanın, bilgi sahibi olmanın ve akademik yolda erdemli bir insan olmanın onuruna varmamı sağladı.

Bu doktora çalışması sırasında her anlamda beni destekleyen, benimle birlikte yorulan, hem sevip hem döven kıymetli danışman hocam Prof. Dr. N. Altınay PERENDECİ'ye sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Bu yolculuk sırasında verdiği motivasyon ve önerilerle yanımda olan ve beni daima destekleyen hocam Prof. Dr. M. Bülent TOPKAYA'ya teşekkür ederim.

Tez çalışması süresince akademik bilgi ve birikimleriyle bana yol gösteren eş danışmanım Prof. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA'ya ve tez izleme komitesi üyesi Prof. Dr. Barış ÇALLI'ya teşekkür ederim.

Anerobik reaktörlerin otomasyon sisteminin kurulmasında ve problem ile arızalarda gece gündüz desteklerini esirgemeyen Elektrik Elektronik Yük. Müh. ve doktor adayı Erkan GENCER'e, Elektronik Mühendisi Birol UĞUR'a ve ricalarımı hiçbir zaman kırmadan yardımcı olan Elektrik Elektronik Mühendisi Tarık SAPMAZ'a teşekkür ederim.

Zor zamanlarda verdiği destek ve motivasyon ile enerjimi yükselten Dr. Ethem KARADİREK'e teşekkür ederim.

Akdeniz Üniversitesi'ne gelmeme vesile olan, desteklerini esirgemeyen hocam ve arkadaşım Doç.Dr. Aslı Seyhan ÇİĞGİN'a teşekkür ederim.

Verdiği motivasyon konuşmalarıyla büyük destekçim olan arkadaşım Elektrik Elektronik Yük. Müh. ve doktor adayı Atalay KOCAKUŞAK'a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında dayanışma içerisinde olduğum Dr. Elçin KÖKDEMİR ÜNŞAR'a, Çevre Yük. Müh. İbrahim Alper BAŞAR'a, Kimya Müh. Hilal ÜNYAY'a, Kimya Müh. Kaya ÇAKMAK'a ve diğer laboratuvar arkadaşlarıma ve özellikle Sina AZİZİ'ye teşekkür ederim.

Hayatta tutunma noktam olan canım annem Necatiye YILMAZ, babam Necati YILMAZ, biricik ablam Yeşim MURATOĞLU, ailemizin dışarıdan transferi olan eşi Ahmet MURATOĞLU ve sevgi pıtırıcığı yeğenim Çınar MURATOĞLU'na varlıkları, sevgileri ve desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Son olarak, tüm doktora sürecini benimle birlikte yaşayan, hatalarımı affeden, geleceğe umutla bakmamı sağlayan, zorlukları hep birlikte aştığımız, hayat arkadaşım Aysel YILMAZ'a sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ	v
AKADEMİK BEYAN	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI	3
2.1. Anaerobik Parçalanma	3
2.1.1. Anaerobik parçalanmanın mikrobiyolojisi ve mekanizması	3
2.1.1.1. Hidroliz	4
2.1.1.2. Asidojenesis	5
2.1.1.3. Asetojenesis	5
2.1.1.4. Metanojenesis	5
2.1.2. Anaerobik parçalanma proses verimi için önemli parametreler	6
2.1.2.1. pH ve alkalinite	6
2.1.2.2. Sıcaklık	7
2.1.2.3. Hidrolik bekletme süresi (HRT) ve çamur yaşı (SRT)	7
2.1.2.4. Organik yükleme hızı	8
2.1.2.5. Nutrientler	8
2.1.2.6. Toksisite	9
2.1.3. Anaerobik parçalanmanın avantaj ve dezavantajları	10
2.2. Lignoselülozik Biyokütlenin Yapısı	13
2.3. Lignoselülozik Maddelere Uygulanan Ön Arıtma Yöntemleri	14
2.3.1. Fiziksel ön arıtma yöntemleri	15
2.3.1.1. Mekanik parçalama	15
2.3.1.2. Buharla patlatma	15
2.3.1.3. Mikrodalga	15
2.3.1.4. Ultrases	16
2.3.2. Biyolojik ön arıtma yöntemleri	16
2.3.3. Kimyasal ön arıtma yöntemleri	17

2.3.3.1. Asit ajanların kullanımı	17
2.3.3.2. Alkali ajanların kullanımı	17
2.3.4. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtma	18
2.3.4.1. Alkali H ₂ O ₂ ön arıtma mekanizması.....	19
2.3.5. Muz hasat atıklarından biyogaz üretimi ve literatürde mevcut ön arıtma çalışmaları.....	20
2.4. Birlikte Anaerobik Parçalanma (Co-digestion) Prosesi	23
2.5. Anaerobik Parçalanma Prosesinin Kinetik Modellenmesi	25
2.6. Membran Biyoreaktörler	26
2.6.1. Membran sınıflandırılması	27
2.6.2. Membran malzemesi	28
2.6.3. Anaerobik membran biyoreaktörler (AnMBR)	30
2.6.3.1. AnMBR’da arıtma ve filtrasyon performansını etkileyen faktörler ..	34
2.6.3.2. Anaerobik membran biyoreaktörler ile evsel atıksu arıtımı konusunda literatürde mevcut çalışmalar	39
2.7. Tez Çalışmasının Amacı ve Özgünlüğü.....	48
3. MATERYAL VE METOT	51
3.1. Termal Alkali H ₂ O ₂ Ön Arıtma Çalışması.....	51
3.1.1. Muz hasat atıklarının temini ve hazırlanması.....	52
3.1.2. Muz hasat atıkları karakterizasyon analizleri	53
3.1.2.1. Toplam katı madde (TKM) analizi	53
3.1.2.2. Uçucu katı madde (UKM) analizi.....	53
3.1.2.3. çKOİ analizi.....	53
3.1.2.4. Van Soest fraksiyonları (Selüloz (CELL), Hemiselüloz (HEMI), Lignin (LIGN), Çözünür Madde (SOLU))	53
3.1.2.5. Toplam indirgen şeker analizi	54
3.1.2.6. Toplam şeker analizi.....	54
3.1.2.7. Ekstrakte olabilen madde ve yağ (Lipid) analizi	54
3.1.2.8. Protein analizi	55
3.1.2.9. Elementel kompozisyon analizi.....	55
3.1.2.10. Teorik biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) ve üst ısı değeri	55
3.1.3. Termal alkali H ₂ O ₂ ön arıtma prosesinin deneysel planlaması	55
3.1.4. Termal alkali H ₂ O ₂ ön arıtma deney sistemi	57
3.1.5. Termal alkali H ₂ O ₂ ön arıtma etkinlik analizleri.....	58

3.1.5.1. çKOİ analizi	58
3.1.5.2. çİndŞeker Analizi	58
3.1.5.3. Biyokimyasal metan potansiyeli (BMP).....	58
3.1.5.4. Bağ yapısının incelenmesi	62
3.1.5.5. Yüzey özelliklerinin incelenmesi.....	62
3.2. Anaerobik Birlikte Parçalanma Çalışması	62
3.2.1. Alkollü içecek üretim atıklarının temini ve hazırlanması	63
3.2.1.1. Toplam katı madde (TKM) analizi	63
3.2.1.2. Uçucu katı madde (UKM) analizi.....	63
3.2.1.3. Toplam KOİ (tKOİ) analizi	64
3.2.1.4. Van Soest Fraksiyonları (Selüloz (CELL), Hemiselüloz (HEMI), Lignin (LIGN), Çözünür Madde (SOLU))	64
3.2.2. Anaerobik birlikte parçalanma deney koşullarının belirlenmesi.....	64
3.2.3. Biyokimyasal metan potansiyeli (BMP)	65
3.2.4. Sinerjistik etkinin belirlenmesi.....	65
3.2.5. Kinetik modelleme	66
3.2.5.1. Model sonuçlarının değerlendirilmesi	67
3.3. AnMBR Çalışması	67
3.3.1. AnMBR sistemi	68
3.3.2. Simüle sentetik evsel atıksuyun hazırlanması ve kompozisyonu.....	71
3.3.3. AnMBR sistem performansının izlenmesinde ve değerlendirilmesinde kullanılan parametreler	72
3.3.3.1. pH ve sıcaklık	73
3.3.3.2. Yükseltgenme ve indirgenme potansiyeli (ORP)	73
3.3.3.3. Trans membran basıncı (TMP), akı ve hidrolik alıkonma süresi (HRT).....	73
3.3.3.4. Toplam katı madde (TKM) ve uçucu katı madde (UKM) analizleri .	73
3.3.3.5. çKOİ ve tKOİ analizleri.....	74
3.3.3.6. Toplam fosfor (TP) analizi	74
3.3.3.7. Toplam kjeldahl azotu analizi (TKN).....	74
3.3.3.8. UOA ve alkalinite analizleri	75
3.3.3.9. Çözünmüş mikrobiyal ürünler (SMP) ve hücre dışı polimerik maddeler (EPS).....	75
3.3.3.10. Kapiler emme süresi (CST)	76

3.3.3.11. Spesifik filtrelenebilirlik direnci (SRF)	77
3.3.3.12. AnMBR sistem performansının izlenmesinde kullanılan parametrelerin analiz sıklıkları	78
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	81
4.1. Termal Alkali H ₂ O ₂ Ön Arıtma Sonuçları	81
4.1.1. Ham MHA'nın karakterizasyon analiz sonuçları	81
4.1.2. Termal alkali H ₂ O ₂ ön arıtmanın çKOİ üzerine etkisi.....	83
4.1.3. Termal alkali H ₂ O ₂ ön arıtmanın çözünmüş indirgen şeker (çİndŞeker) üzerine etkisi.....	86
4.1.4. Termal alkali H ₂ O ₂ ön arıtmanın BMP üzerine etkisi	88
4.1.5. Termal alkali H ₂ O ₂ ön arıtma prosesi model sonuçları	92
4.1.5.2. çİndŞeker model sonuçları	97
4.1.5.3. BMP model sonuçları	101
4.1.6. Termal alkali H ₂ O ₂ ön arıtma prosesinin metan üretimi için optimizasyonu ve validasyonu	105
4.1.7. Termal alkali H ₂ O ₂ ön arıtma etkisinin FTIR ile tespiti.....	107
4.1.8. Termal alkali H ₂ O ₂ ön arıtma etkisinin TEM ile tespiti	110
4.2. Anaerobik Birlikte Parçalanma Sonuçları	112
4.2.1. Alkollü içecek üretim prosesi atıklarının karakterizasyon analiz sonuçları	112
4.2.2. Anaerobik birlikte parçalanma prosesi ile atıkların metan üretim verimleri	114
4.2.3. Anaerobik birlikte parçalanma prosesi sinerjistik etki sonuçları	118
4.2.4. Anaerobik birlikte parçalanma prosesi model sonuçları	120
4.2.4.1. Birinci derece kinetik model sonuçları	127
4.2.4.2. Cone model sonuçları	127
4.2.4.3. Modifiye Gompertz model sonuçları.....	128
4.2.4.4. Reaction curve model sonuçları.....	129
4.3. AnMBR Sonuçları.....	130
4.3.1. AnMBR sistemi aklimasyon sonuçları	131
4.3.2. AnMBR sisteminin simule evsel atıksu arıtma ve filtrasyon performansı.....	137
4.3.2.1. AnMBR sistemi pH sonuçları.....	138
4.3.2.2. AnMBR sistemi alkalinite ve UOA sonuçları	138
4.3.2.3. AnMBR sistemi besleme, reaktör içi ve süzöntü KOİ sonuçları.....	139

4.3.2.4. AnMBR sistemi metan üretim verimi sonuçları	143
4.3.2.5. AnMBR sistemi TKM ve UKM sonuçları.....	145
4.3.2.6. AnMBR sistemi nütrient giderim sonuçları.....	146
4.3.2.7. AnMBR sistemi TMP, akı ve HRT değerlerinin değişimi	148
4.3.2.8. AnMBR sisteminde SMP ve EPS değerlerinin değişimi.....	150
4.3.2.9. AnMBR sisteminde CST ve SRF sonuçları.....	154
5. SONUÇLAR	157
6. KAYNAKLAR	165
�ZGEÇMİř	



AKADEMİK BEYAN

Doktora Tezi olarak sunduğum “Anaerobik Parçalanma Prosesinin Farklı Sektörel Atıklar İçin Uygulanması” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

28/01/2020

Fatih YILMAZ

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

%	: Yüzde
°C	: Santigrat derece
µm	: Mikrometre
α	: Sinerjistik etki katsayısı
cm	: Santimetre
dk	: Dakika
g	: Gram
H	: Saat
kcal	: Kilokalori
kg	: Kilogram
L	: Litre
m	: Metre
m ²	: Metrekare
m ³	: Metreküp
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
N	: Normalite
R ²	: Determinasyon katsayısı
rpm	: Dakikada devir sayısı
sn	: saniye

Tez yazımında ondalık ayırıcı olarak nokta (.) kullanılmıştır.

Kısaltmalar

ANOVA	: Varyans analizi
BMP	: Biyokimyasal metan potansiyeli
CELL	: Selüloz
CST	: Kapiler emme süresi
CYG	: Cevap yüzey grafiği
CYY	: Cevap yüzey yöntemi
çKOİ	: Çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı
çİndŞeker	: Çözünmüş indirgen şeker
EPS	: Hücre dışı polimerik madde
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
GC	: Gaz kromatografisi
Hac	: Asetik asit
HEMI	: Hemiselüloz
HRT	: Hidrolik bekletme süresi
KG	: Kontur grafiği
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
LCFA	: Uzun zincirli yağ asitleri
LIGN	: Lignin
MKT	: Merkezi kompozit tasarım
ORP	: Yükseltgenme ve indirgenme potansiyeli
SMP	: Çözünür mikrobiyal ürün
SOLU	: Çözünür fraksiyon
SRF	: Spesifik filtrelenebilirlik direnci
TEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TKM	: Toplam katı madde

TKN	: Toplam kjeldahl azotu
TKOİ	: Toplam kimyasal oksijen ihtiyacı
TMP	: Transmembran basıncı
TUKM	: Toplam uçucu katı madde
TP	: Toplam fosfor
UASB	: Yukarı akışlı anaerobik reaktör
UKM	: Uçucu katı madde
UOA	: Uçucu organik asit



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Anaerobik parçalanma prosesindeki önemli adımlar (Angelidaki vd. 2011)	4
Şekil 2.2. Web of Science'da “anaerobic digestion+lignocellulosic+pretreatment” anahtar kelimeleri ile son 11 yılda tespit edilen çalışma sayısının yıllara göre değişimi.....	11
Şekil 2.3. Web of Science'da “anaerobic digestion+co-digestion” anahtar kelimeleri ile son 11 yılda tespit edilen çalışma sayısının yıllara göre değişimi	12
Şekil 2.4. Web of Science'da “anaerobic digestion+membrane bioreactor” anahtar kelimeleri ile son 10 yılda tespit edilen çalışma sayısının yıllara göre değişimi	12
Şekil 2.5. Selüloz, hemiselüloz ve ligninin yapısı	13
Şekil 2.6. Ayrım performansına göre membran sınıflandırması (Judd ve Jefferson 2003).....	28
Şekil 2.7. Anaerobik Membran Biyoreaktör konfigürasyonları; (a) Basınçlı harici tip membran biyoreaktör; (b) Vakumlu batık tip membran biyoreaktör; (c) Vakumlu harici tip membran biyoreaktör	31
Şekil 2.8. Bazı membran tıkanma mekanizmalarının şematik gösterimi, (a): porların tıkanması, (b) jel tabakası oluşumu, (c) kek tabakası oluşumu, (d) ozmotik basıncın etkisi (Lin vd. 2014)	38
Şekil 2.9. Doktora tez çalışması kapsamı	49
Şekil 3.1. Ön arıtma çalışmaları kapsamında izlenen çalışma planı.....	52
Şekil 3.2. Termal alkali H ₂ O ₂ ön arıtma proses düzeneği.....	57
Şekil 3.3. Gaz kromatografi cihazı	60
Şekil 3.4. GC gaz kompozisyonu kromatogram örneği	60
Şekil 3.5. Biyogaz ölçüm düzeneği.....	61
Şekil 3.6. Anaerobik birlikte parçalanma çalışmaları kapsamında izlenen çalışma planı.....	63
Şekil 3.7. AnMBR çalışmaları kapsamında izlenen çalışma planı	68
Şekil 3.8. AnMBR sistemi ve bileşenleri.....	69
Şekil 3.9. AnMBR sisteminde kullanılan tüm bileşen ve ekipmanlar	70
Şekil 3.10. AnMBR otomasyon sisteminin görünümü	71
Şekil 3.11. (a): Membran modülünün orijinal üretimi; (b): modifiye edilmiş membran modülü	71
Şekil 3.12. SMP ve EPS analizlerine ait prosedür akışı	76
Şekil 3.13. CST analizinde kullanılan cihaz	76
Şekil 3.14. Çalışmada kullanılan filtrasyon ünitesi ve terazi ünitesi	77

Şekil 3.15. Yazılım ile süzüntü miktarının kayıt edilmesi.....	78
Şekil 3.16. Çalışmada kullanılan viskozimetre.....	78
Şekil 4.1. Farklı termal alkali H_2O_2 ön arıtma koşullarında sıvı fazda ölçülen çKOİ değerleri.....	84
Şekil 4.2. Ham MHA numunesine göre farklı termal alkali H_2O_2 ön arıtma koşullarında muamele edilen MHA numunelerinin çKOİ değişim sonuçları.....	84
Şekil 4.3. Farklı termal alkali H_2O_2 ön arıtma koşullarında sıvı fazda ölçülen çİndŞeker değerleri	86
Şekil 4.4. Ham MHA numunesine göre farklı termal alkali H_2O_2 ön arıtma koşullarında muamele edilen MHA numunelerinin çİndŞeker değişim sonuçları	87
Şekil 4.5. Farklı termal alkali H_2O_2 ön arıtma koşullarında ölçülen BMP değerleri	89
Şekil 4.6. Ham MHA numunesine göre farklı termal alkali H_2O_2 ön arıtma koşullarında muamele edilen MHA numunelerinin BMP değişim sonuçları	89
Şekil 4.7. Ölçülen çKOİ değerleri için hesaplanan çKOİ artışına karşılık tahmin edilen çKOİ artışı değerlerinin dağılımı	96
Şekil 4.8. çKOİ cevap değişkenine ait kontur (KG) ve cevap yüzey grafikleri (CYG); (a): Reaksiyon sıcaklığı ve H_2O_2 konsantrasyonu KG, (b): Reaksiyon sıcaklığı ve H_2O_2 konsantrasyonu CYG, (c): Reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi KG, (d): Reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi CYG, (e): H_2O_2 konsantrasyonu ve reaksiyon süresi KG, (f): H_2O_2 konsantrasyonu ve reaksiyon süresi CYG.....	97
Şekil 4.9. Ölçülen çİndŞeker değerleri için hesaplanan çİndŞeker artışına karşılık tahmin edilen çİndŞeker artışı değerlerinin dağılımı	99
Şekil 4.10. çİndŞeker cevap değişkenine ait kontur (KG) ve cevap yüzey grafikleri (CVG); (a): Reaksiyon sıcaklığı ve H_2O_2 konsantrasyonu KG, (b): Reaksiyon sıcaklığı ve H_2O_2 konsantrasyonu CYG, (c): Reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi KG, (d): Reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi CYG, (e): H_2O_2 konsantrasyonu ve reaksiyon süresi KG, (f): H_2O_2 konsantrasyonu ve reaksiyon süresi CYG	101
Şekil 4.11. Ölçülen BMP değerleri için hesaplanan BMP artışına karşılık tahmin edilen BMP artışı değerlerinin dağılımı.....	103
Şekil 4.12. BMP cevap değişkenine ait kontur (KG) ve cevap yüzey grafikleri (CVG); (a): Reaksiyon sıcaklığı ve H_2O_2 konsantrasyonu KG, (b): Reaksiyon sıcaklığı ve H_2O_2 konsantrasyonu CYG, (c): Reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi KG, (d): Reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi CYG, (e): H_2O_2 konsantrasyonu ve reaksiyon süresi KG, (f): H_2O_2 konsantrasyonu ve reaksiyon süresi CYG	105
Şekil 4.13. Maliyet odaklı ve ekstrem koşullarda ön arıtma uygulanmış numuneler ile ham MHA'na ait FTIR spektrumları	110
Şekil 4.14. (a): Ham MHA'nın TEM görüntüsü, (b): Maliyet odaklı koşullar altında ön arıtma uygulanmış MHA (50°C reaksiyon sıcaklığı, %2.73 H_2O_2)	

konsantrasyonu ve 6 saat reaksiyon süresi) (c): Ekstrem koşullar altında ön arıtma uygulanmış MHA (100°C reaksiyon sıcaklığı, %3 H ₂ O ₂ konsantrasyonu, 24 saat reaksiyon süresi)	111
Şekil 4.15. Şilempe, anason, üzüm posası ve atıkların farklı karışım oranlarında karıştırılması ile elde edilen karışım numunelerinin BMP test sonuçları	115
Şekil 4.16. Alkollü içecek üretim atıklarının bireysel metan üretim sonuçları ve model tahminleri.....	123
Şekil 4.17. Anason ve şilempe içeren deney setlerine ait metan üretim sonuçları ve model tahminleri.....	124
Şekil 4.18. Üzüm ve şilempe içeren deney setlerine ait metan üretim sonuçları ve model tahminleri.....	125
Şekil 4.19. Anason, üzüm ve şilempe içeren deney setlerine ait metan üretim sonuçları ve model tahminleri.....	126
Şekil 4.20. AnMBR sisteminde aklimasyon süresince ölçülen KOİ değerlerinin zamanla değişimi.....	132
Şekil 4.21. AnMBR sisteminde aklimasyon süresince ölçülen pH değerlerinin zamanla değişimi.....	133
Şekil 4.22. AnMBR sisteminde aklimasyon süresince ölçülen alkalinite ve UOA değerlerinin zamanla değişimi.....	134
Şekil 4.23. AnMBR sisteminde aklimasyon süresince elde edilen HRT ve akı değerlerinin zamanla değişimi	135
Şekil 4.24. AnMBR sisteminde aklimasyon süresince ölçülen TMP ve akı değerlerinin zamanla değişimi	136
Şekil 4.25. AnMBR sisteminde aklimasyon süresince elde edilen metan verimi değerlerinin zamanla değişimi	137
Şekil 4.26. AnMBR sisteminde ölçülen pH değerlerinin zamanla değişimi	138
Şekil 4.27. AnMBR sisteminde ölçülen alkalinite ve UOA değerlerinin zamanla değişimi.....	139
Şekil 4.28. AnMBR sisteminde ölçülen KOİ değerlerinin zamanla değişimi	140
Şekil 4.29. AnMBR sisteminde elde edilen KOİ giderim veriminin zamanla değişimi	141
Şekil 4.30. AnMBR sisteminde elde edilen reaktör içi KOİ değerleri ve giderim veriminin zamanla değişimi.....	141
Şekil 4.31. AnMBR sisteminde elde edilen metan veriminin zamanla değişimi .	145
Şekil 4.32. AnMBR sisteminde ölçülen TKM ve UKM değerlerinin zamanla değişimi	146
Şekil 4.33. AnMBR sisteminde ölçülen TKN değerlerinin zamanla değişimi	147
Şekil 4.34. AnMBR sisteminde ölçülen TP değerlerinin zamanla değişimi	148

Şekil 4.35. AnMBR sisteminde belirlenen HRT ve akı değerlerinin zamanla değişimi.....	149
Şekil 4.36. AnMBR sisteminde belirlenen TMP ve akı değerlerinin zamanla değişimi.....	150
Şekil 4.37. AnMBR sisteminde ölçülen SMP değerlerinin zamanla değişimi	152
Şekil 4.38. AnMBR sisteminde ölçülen EPS değerlerinin zamanla değişimi	154
Şekil 4.39. AnMBR sisteminde ölçülen CST değerlerinin zamanla değişimi.....	155



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Anaerobik parçalanma prosesi için nütrient gereksinimi (Speece 1996)	9
Çizelge 2.2. Anaerobik proses için inhibisyona sebep olabilecek toksik ve inhibitör bileşikler	10
Çizelge 2.3. Anaerobik parçalanma prosesinin avantaj ve dezavantajları.....	11
Çizelge 2.4. Farklı ön arıtma proseslerinin lignoselülozik biyokütlenin yapısına etkileri (Zheng vd. 2014).....	14
Çizelge 2.5. Çeşitli alkali ön arıtma reaktifleri, koşulları ve etkileri.....	18
Çizelge 2.6. Katalize hidrojen peroksit reaksiyonlarına katkıda bulunan veya bulunduğu düşünülen reaktif bileşenler (Petri vd. 2011)	20
Çizelge 2.7. Muz hasat atıklarına ön arıtım uygulanmadan biyogaz eldesinin araştırıldığı literatürdeki mevcut çalışmalar.....	21
Çizelge 2.8. Muz hasat atıklarına uygulanan literatürdeki mevcut ön arıtma çalışmaları	22
Çizelge 2.9. Ayırma prosesleri için membran yapımında kullanılan organik kimyasallar	29
Çizelge 2.10. Batık ve harici AnMBR sistemlerin karşılaştırılması (Yiğit 2008)..	30
Çizelge 2.11. Anaerobik membran biyoreaktörlerde kullanılan membran türleri ve gözenek çapları.....	33
Çizelge 2.12. Tıkanmada etkili çeşitli faktörler ile membran tıkanması arasındaki ilişki (Meng vd. 2009)	39
Çizelge 2.13. Evsel atıksu arıtımında kullanılan AnMBR'ların arıtma performansları (Dereli vd. 2018 güncellenmiştir).....	41
Çizelge 2.14. Evsel atıksu arıtımında kullanılan AnMBR'ların filtrasyon performansları (Dereli vd. 2018 güncellenmiştir).....	44
Çizelge 3.1. Bağımsız değişkenlerin kodlanmış seviye ve aralıkları.....	56
Çizelge 3.2. Design Expert tarafından önerilen deney setleri.....	56
Çizelge 3.3. BMP testi için gerekli makro elementler ve konsantrasyonları.....	59
Çizelge 3.4. BMP testi için gerekli mikro elementler ve konsantrasyonları	59
Çizelge 3.5. Anaerobik birlikte parçalanma deneylerinde kullanılan atık karışım oranları	65
Çizelge 3.6. Konsantre simule evsel atıksu kompozisyonu	72
Çizelge 3.7. Simule evsel atıksu karakterizasyonu	72
Çizelge 3.8. Parçalama aşamasında kullanılan sıcaklık programı	74
Çizelge 3.9. Distilasyon aşaması analiz parametreleri ve değerleri.....	75
Çizelge 3.10. AnMBR sisteminde sürekli olarak izlenen parametreler.....	79

Çizelge 3.11. AnMBR sisteminde belirli aralıklarla izlenecek parametreler	79
Çizelge 4.1. Ham muz hasat atıkları karakterizasyon analiz sonuçları	82
Çizelge 4.2. Termal alkali H ₂ O ₂ ön arıtma deney setleri ve cevap değişkenlerine ait deney sonuçları	93
Çizelge 4.3. çKOİ modeli ANOVA testi sonuçları	94
Çizelge 4.4. çİndŞeker modeli ANOVA testi sonuçları	98
Çizelge 4.5. BMP modeli ANOVA testi sonuçları	102
Çizelge 4.6. FTIR dalga boyları ve ilişkili oldukları bağ yapıları	109
Çizelge 4.7. Alkollü içecek üretim atıklarının karakterizasyon analiz sonuçları .	113
Çizelge 4.8. Anaerobik birlikte parçalanma deneylerinde kullanılan atık karışım oranları	115
Çizelge 4.9. Farklı karışım oranları için hesaplanan sinerjistik ve antagonistik etki değerleri	120
Çizelge 4.10. Kinetik model sonuçları.....	122
Çizelge 4.11. AnMBR sisteminde ölçülen SRF değerleri	155

1. GİRİŞ

Dünya çapında tarımsal, endüstriyel ve kentsel alanlarda ihtiyaç duyulan enerji miktarı gün geçtikçe artmaktadır. Bunun sonucunda, mevcut primer enerji kaynakları üzerindeki baskı da artmaktadır. Ancak, primer enerji kaynakların sonlu olması ve bölgesel olarak bulunabilirliği ile ilgili yaşanan problemler ülkelerin kendi mevcut koşullarına spesifik olarak, alternatif enerji yönetim stratejileri geliştirmesini zorunlu kılmaktadır. Hızla gelişmekte olan Türkiye açısından değerlendirildiğinde, başlıca enerji kaynağı olan fosil yakıtların kısıtlı ve kaynak maliyetleri ve vergilendirme ile toplam fiyatlarının yüksek olması alternatif ve ucuz enerji kaynaklarının kullanımını içeren teknolojilerin geliştirilmesini ve bölgesel enerji çözümlerinin üretilmesini gerektirmektedir.

Yenilenebilir enerji kaynakları olan güneş, rüzgar, jeotermal ve biyokütle kaynaklarının global enerji ihtiyacını karşılama potansiyeline sahip olduğu birçok çalışma ile gündeme getirilmiştir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının erişilebilirliği ve ekonomik açıdan uygulanabilirliği bölgesel olarak değişmektedir. Biyokütle ise her türlü doğal, tarımsal, endüstriyel ve kentsel faaliyet sonucu açığa çıkan ve yüksek enerji içeriğine sahip bir yenilenebilir enerji kaynağı olması nedeniyle, yaygın kullanım potansiyeline sahiptir. Biyokütle enerjisinin en büyük avantajı ise organik içeriği yüksek atıklardan elde edilebilmesidir. Enerji kaynağı olarak değerlendirilebilen organik atıkların uygun bertaraf edilmemesi durumunda ise çevresel açıdan ciddi riskler oluşabilmektedir. Bu motivasyonla atık biyokütleden enerji üretimine yönelik çalışmalar yoğun ilgi görmektedir. Organik atıklardan enerji üretimi bir yandan da atık yönetim stratejisine fayda sağladığından, kazan kazan durumu söz konusudur.

Biyokütleden enerji üretimi amacıyla biyokimyasal ve termokimyasal yöntemler yaygın olarak uygulanmaktadır. Biyokimyasal yöntemlerden biri olan anaerobik parçalanma, enerji içeriği yüksek organik atıkların değerlendirilmesinde uzun yıllardır kullanılan, kendini ispat etmiş bir teknoloji olarak ön plana çıkmaktadır. Organik atıkların anaerobik parçalanması ile enerji kaynağı olan metan gazı üretilmektedir. Ancak, her teknoloji gibi anaerobik parçalanma prosesinin de kullanım kısıtları bulunmaktadır. Anaerobik parçalanma ile metan üretimi, atık türü, atık kompozisyonu ve işletme koşulları gibi birçok faktörden etkilenmektedir.

Tarımsal faaliyetler sonucu açığa çıkan atıkların ortak özelliği lignoselülozik yapıda olmalarıdır. Lignoselülozik biyokütle, biyokütle kaynaklarının en büyük kısmını oluşturmaktadır. Ancak, anaerobik parçalanma prosesi ile lignoselülozik biyokütleden metan üretim verimi lignoselülozik yapıdan dolayı düşük olmaktadır. Lignoselülozik biyokütleye ön arıtma uygulanarak, anaerobik parçalanma prosesinin metan veriminin artırılması, üzerinde çalışılan bir alandır.

Endüstriyel üretim sonucunda çok farklı kompozisyonlarda organik atıklar üretilmektedir. Anaerobik parçalanma prosesinin verimli olabilmesi için prosesin doğası gereği bazı koşulların sağlanması gerekmektedir. Atığın nütrient dengesi, içeriği ve toksisite yaratabilecek bileşenler bu koşullar arasındadır. Nütrient dengesi, dışarıdan eklenilerek dengelenebilmektedir. Ancak, bunun çok maliyetli olması, farklı kompozisyondaki atıkların birlikte değerlendirilmesi ile atık karışımının karakterize edilmesini ucuz ve pratik bir yaklaşım olarak ön plana çıkarmaktadır. Birlikte anaerobik

parçalanma prosesi, özellikle biyorafineri yaklaşımı ile hareket edildiğinde metan verimini artıran ve atık yönetimine yardımcı olan bir prosestir.

Evsel atıksular, muazzam miktarlarda üretilen ve bertarafı için yoğun enerji tüketimi gerektiren bir organik atıksu kaynağıdır. Miktarı göz önüne alındığında, evsel atıksu içerisindeki organiklerin anaerobik parçalanma prosesi ile değerlendirilerek metan gazına dönüştürülmesi, enerji negatif atıksu arıtma sistemlerinden, enerji pozitif atıksu arıtma sistemlerine geçişi sağlayabilme potansiyeline sahiptir. Ancak, evsel atıksular düşük organik madde konsantrasyonuna sahip olduğundan ve anaerobik mikroorganizmaların spesifik büyüme hızlarının düşük olması ile biyokütlenin reaktörde tutulmasında yaşanan problemler evsel atıksuyun konvansiyonel anaerobik prosesler ile değerlendirilmesini uygulama açısından mümkün kılmamaktadır. Membran proseslerin anaerobik parçalanma prosesine adaptasyonu ile geliştirilen Anaerobik Membran Biyoreaktör'ler (AnMBR) evsel atıksudan metan üretimini artırmakta ve yüksek arıtma verimi ile yüksek kalitede arıtılmış deşarj suyu sağlamaktadır.

Bu kapsamda doktora tezinde, Antalya ölçeğinde atık problemi kaynağı olan ve anaerobik parçalanma prosesi ile metan üretim potansiyeli bulunan üç farklı atık ve atıksu kaynağı belirlenmiş ve anaerobik parçalanma prosesine kombine edilen uygun teknolojilerle metan üretiminin artırılması ve optimizasyonu amaçlanmıştır. Bölgede tarımsal üretim sonucu büyük miktarlarda üretilen ve lignoselülozik kaynak olan muz hasat atıklarının, alkollü içecek üretimi yapan büyük bir fabrikadan kaynaklanan lignoselülozik ve konsantre atıkların ve kentsel kullanım sonucu büyük miktarlarda üretilen seyreltik evsel atıksuların anaerobik parçalanma prosesi ile bertarafı ve enerji kazanımındaki engellere konsantre olunmuştur. Bu kapsamda, lignoselülozik yapıdaki muz hasat atıklarının anaerobik parçalanabilirliğini geliştirmek ve metan verimini artırmak için termal alkali H_2O_2 ön arıtma prosesinin optimizasyonu yapılmıştır. Endüstriyel alkollü içecek üretim atıkları, birlikte anaerobik parçalanma prosesi ile değerlendirilerek metan veriminin artırılması sağlanmıştır. Kentsel atıksulara AnMBR prosesi uygulanarak, atıksuyun arıtılması ve metan geri kazanımı sağlanmaya çalışılmıştır. Yapılan proses kombinasyonuna yönelik çalışmalar, enerji kazanımının yanında atık ve atıksu yönetiminde de etkin rol oynamaktadır.

2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Anaerobik Parçalanma

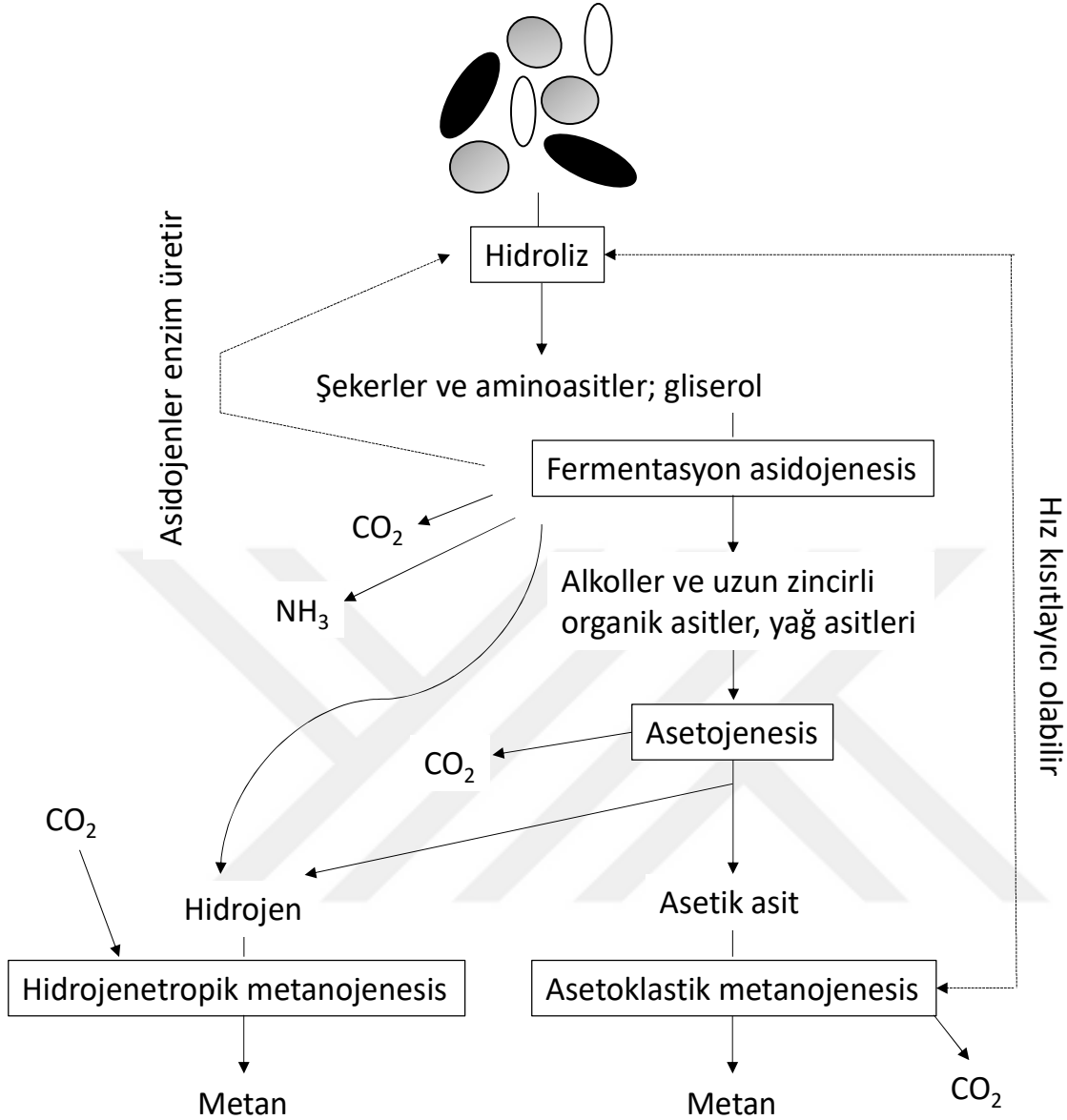
Anaerobik parçalanma, organik maddenin çeşitli mikroorganizmalar tarafından oksijensiz ortamda metan ve karbondioksitten oluşan biyogaza dönüşmesidir. Prosesin ilk aşamasında, polisakkaritler, protein, lipid gibi polimerik kompleks organik bileşikler bakteriler tarafından salgılanan hücre dışı enzimler ile daha basit yapıda ve hücre zarından geçebilen, çözünebilir maddelere dönüştürülmektedir. Basit yapıdaki bu bileşikler, asidojenik bakterilerin fermentatif aktiviteleri ile kısa zincirli yağ asitleri, alkoller, CO₂, hidrojen ve amonyağa dönüşmektedir. Asidojenik mikroorganizmaların aktiviteleri ile asetat haricindeki kısa zincirli yağ asitleri ise CO₂, hidrojen ve asetata dönüşmektedir. Prosesin son aşamasında asetik asitin dekarboksilasyonu ve hidrojen ile CO₂'nin sentezi ile enerji içeriği yüksek yenilenebilir enerji kaynağı olan metan üretimi gerçekleşmektedir. Organik maddenin anaerobik olarak parçalanması sonucu oluşan biyogaz hacimce %55-70 CH₄, %25-30 CO₂, az miktarda azot, amonyak, hidrojen sülfür, hidrojen ve su buharı içermektedir (Filibeli vd. 2000; Angelidaki vd. 2011).

2.1.1. Anaerobik parçalanmanın mikrobiyolojisi ve mekanizması

Anaerobik sistemlerde temel olarak, fakültatif bakteriler ve arkeler olmak üzere iki grup bakteri bulunur. Asidojenesis safhasında *Pseudomonas*, *Flavobacterium*, *Alcaligenes*, *Escherichia*, *Aerobacter* gibi fakültatif bakteriler rol almaktadır. Metanojenesis safhasında ise *Methanobacterium*, *Methanosarcina* ve *Methanococcus* gibi arkeler rol almaktadır (Filibeli vd. 2000).

Anaerobik sistemlerde ortam koşullarına bağlı olarak mikroorganizma çeşitliliği değişmektedir. Örnek olarak *Desulfirovibrio* mikroorganizması sülfatı indirgeyerek H₂S'e dönüşmesini sağlamakta ve yüksek sülfat konsantrasyonlarında ciddi probleme sebep olabilmektedir. Sülfat içeriği yüksek endüstriyel atıksularda atıksu kanallarının çürüyüp parçalanmasına yol açabilmektedir (Filibeli vd. 2000).

Anaerobik parçalanma prosesi sırasıyla hidroliz, asidojenesis, asetojenesis ve metanojenesis olmak üzere 4 temel aşamadan oluşmaktadır. Anaerobik sistemlerde metan üretimi aşamaları Şekil 2.1'de verilmektedir.



Şekil 2.1. Anaerobik parçalanma prosesindeki önemli adımlar (Angelidaki vd. 2011)

2.1.1.1. Hidroliz

Anaerobik sistemlerde hidroliz terimi kompleks polimerik organik bileşiklerin çözünür monomerlere parçalandığı oldukça geniş yelpazedeki depolimerizasyon ve solubilizasyon proseslerini tanımlamak için kullanılan bir terimdir (Angelidaki vd. 2011). Bu aşamada polisakkarit, protein, lipid gibi kompleks organik bileşikler daha basit yapıdaki monosakkarit, aminoasit ve yağ asidi gibi yapılara dönüşmektedir. Hidroliz prosesi amilaz, selüloz, proteaz ve lipaz gibi bakteriler tarafından salgılanan hücre dışı enzimler ile gerçekleşmektedir (Khanal vd. 2010). Hidroliz aşaması anaerobik sistemlerde genellikle hız kısıtlayıcı aşama olarak nitelendirilmektedir. Bunun nedeni yağ, selüloz ve lignin gibi hidrolizi zor olan maddelerin bulunması durumunda, proses veriminin hidroliz aşamasına bağlı olarak belirlenmesidir. Hidrolizin hız kısıtlayıcı olduğu maddelerin başında anaerobik parçalanmanın yaygın olarak

kullanıldığı arıtma çamurları bulunmaktadır. Arıtma çamurları rijit hücre membranından dolayı uzun hidroliz süresine ihtiyaç duymaktadır. Tarım kaynaklı lignoselülozik atıklar da bir diğer hidrolizi zor madde grubudur. Lignoselülozik atıkların yapısındaki selüloz ve ligninin anaerobik koşullar altında parçalanması zordur. Hidroliz aşaması substratın yapısına bağlı olarak, kompleks olmasına rağmen, genellikle birinci derece reaksiyon kinetiği ile ifade edilmektedir (Angelidaki vd. 2011). Substrat dışında hidroliz hızını etkileyen diğer önemli faktörler ise pH, sıcaklık ve çamur yaşıdır.

2.1.1.2. Asidojenesis

Asidojenesis aşamasında birinci kademe hidroliz ürünleri asetik, bütirik, izobütirik, valerik, izovalerik, propiyonik, izopropiyonik, kaproik, valerik asit gibi ikiden fazla karbon içeren yağ asitlerine, H_2 ve CO_2 'ye dönüşmektedir. Oluşan ürünler substrat tipi, bakteriler, pH ve H_2 kısmi basıncı gibi çevresel koşullara bağlı olarak büyük ölçüde değişkenlik göstermektedir (Khanal vd. 2010). Bu aşamada reaktörde asit oluşumuna bağlı olarak pH değerinde düşüş gerçekleşebilmektedir. Kararlı şartlarda işletilen reaktörlerde yağ asidi konsantrasyonu 100-300 mg HAc/L aralığında olmaktadır. Kararlı olmayan şartlarda ise (Ör; reaktör devreye alma) yağ asidi konsantrasyonu 1000-1500 mg HAc/L'ye ulaşabilmektedir. Prosesin olumsuz etkilenmemesi için asidojenesis aşamasında oluşabilecek pH düşüşünü tamponlayabilecek kadar alkalinitenin bulunması önemlidir (Öztürk 2007).

2.1.1.3. Asetojenesis

Asetojenesis aşaması CO_2 'nin indirgenmesi ve organik asitlerin dönüşümü yoluyla asetatin üretildiği aşamadır (Angelidaki vd. 2011). Bu aşamada uzun zincirli yağ asitleri (LCFA), uçucu yağ asitleri ve alkoller *Syntrobacter wolinii* ve *Syntrophomonas wolfei* gibi asetojenik bakteriler tarafından asetat, CO_2 ve H_2 'ye dönüştürülmektedir (Khanal vd. 2010). Bir diğer bakteri grubu olan homoasetojenler ise H_2 ve CO_2 'den asetat üretmektedirler. Uçucu yağ asitleri ve uzun zincirli yağ asitleri elektron verici, hidrojen ve CO_2 ise elektron alıcı olarak kullanılmaktadır. Ortamdaki hidrojen konsantrasyonunun düşük olması ($<10^{-3}$ atm), termodinamik açıdan reaksiyonların ürünler yönünde ilerleyebilmesi için şarttır (Khanal 2009). H_2 kullanarak metan üreten bakteriler ise H_2 'yi elektron verici, CO_2 'yi ise elektron alıcı olarak kullanmakta ve ortamdaki hidrojen konsantrasyonunu kontrol etmektedirler. Bu nedenle asetojenler ile metanojenler, hidrojen ve metanol gibi substratlar için birbirleriyle yarış içerisinde (Angelidaki vd. 2011). Termodinamik nedenlerle, asetik asit bakterileri H_2 kullanan mikroorganizmalar olmadan yaşayamazlar. Asetik asit bakterilerinin diğer bir adı H_2 üreten asetojenik bakterilerdir (Türker 2008).

2.1.1.4. Metanojenesis

Metan üretimi, özellikle yüksek konsantrasyonlarda ve hidrolizi hızlı maddelerin çoğunlukta olduğu durumlarda anaerobik parçalanmada hız kısıtlayıcı basamaktır. Metan iki temel yol ile üretilmektedir. Bunlardan ilki, asetoklastik metanojenler tarafından asetik asit dekarboksilasyonu, ikincisi ise hidrojenotropik metanojenler tarafından H_2 ve CO_2 'in indirgenmesi şeklindedir (Khanal vd. 2010). Anaerobik parçalanmada metanın yaklaşık %30'u H_2 ve CO_2 'den, %70'i asetik asitin dekarboksilasyonundan üretilmektedir. H_2 ve CO_2 'den metan üreten arkeler, asetik asit

kullanan arkelere oranla çok daha hızlı çoğalmaktadır. Bu nedenle asetoklastik metanojenesis, metan üretimindeki esas hız kısıtlayıcı aşamadır. Anaerobik parçalanmada H_2 tüketen arkelerin faaliyeti metan üretimi açısından önemlidir. Bu arkeler sayesinde H_2 tüketilerek, düşük konsantrasyonlarda kalması sağlanmakta ve diğer mikroorganizmalar için uygun koşullar korunmuş olmaktadır (Öztürk 2007). H_2 tüketen metan arkelerinin optimum faaliyeti için H_2 'nin kısmi basıncının 10^{-4} atm ile 10^{-6} atm aralığında tutulması gerekmektedir (Speece 1996).

2.1.2. Anaerobik parçalanma proses verimi için önemli parametreler

Anaerobik parçalanma prosesinin verimi pH, alkalinite, sıcaklık, nütrient içeriği, toksisite, organik yükleme hızı, hidroliz bekletme süresi ve çamur yaşı gibi parametrelerden etkilenmektedir. Bu parametrelerdeki değişimler her zaman doğrudan etki etmeyebilmekte, fakat sistemde yaşanabilecek problemlere karşı indikatör görevi görerek işletmeye yardımcı olmaktadır.

2.1.2.1. pH ve alkalinite

Anaerobik reaktör içerisindeki pH değeri yaklaşık 6,2 ile 8,2 aralığında olmalıdır. Anaerobik parçalanmada görev alan her mikroorganizma grubunun etkin olduğu optimum pH değeri farklılık göstermektedir. Hidrolizi sağlayan bakteriler ve asidojenler için optimum pH değeri 5-6 aralığında değişmekteyken, çoğu metan üreten bakteriler 6,7-7,5 gibi dar bir pH aralığında aktif olmaktadır (Khanal 2009).

Düşük alkaliniteye sahip bir atıkta stabil bir pH değeri sistemdeki stabilitenin bir göstergesidir. pH değerindeki düşüş sistemdeki uçucu organik asit (UOA) birikimini işaret etmektedir. Bu durumda sorun derhal tespit edilerek ortadan kaldırılmalıdır. UOA birikimi sonucu pH değerinin 5'e düşmesi metanojenler için ölümcül etki göstermektedir. Böyle bir durumun sonucu muhtemelen sistemin çöküşü olacaktır. Anaerobik sistemlerde UOA birikimine bağlı ani pH düşüşlerini önlemek için reaktör içerisinde yeteri kadar alkalinite olmasına dikkat edilmelidir. Anaerobik parçalanma prosesinde UOA/Alkalinite değerinin 0,1'i aşmaması hedeflenmektedir. Anaerobik parçalanma prosesinde pH değerinin nötral seviyelerde tutulması için gerekli alkalinite konsantrasyonu $2.000 \text{ mgCaCO}_3/\text{L}$ ile $4.000 \text{ mgCaCO}_3/\text{L}$ aralığında değişmektedir (Metcalf&Eddy vd. 2004).

Anaerobik parçalanma prosesinde metabolik alkalinite olarak adlandırılan alkalinite kaynakları mevcuttur. Protein gibi azotlu organik bileşiklerin parçalanması sonucu oluşan amonyum oranına bağlı olarak ortamda metabolik alkalinite oluşmaktadır. Prolifik metanojenler yüksek amonyak konsantrasyonlarda pH değerini 8'in üzerine çıkarabilmekte ve asidojenesisini inhibe edebilmektedir (Khanal vd. 2010). Ayrıca, anaerobik parçalanma sırasında sülfat ve sülfidin indirgenmesinden de metabolik alkalinite oluşmaktadır. Bu nedenle, anaerobik parçalanmada pH kontrolü için ihtiyaç duyulan alkalinite açısından, azotlu organik bileşiklerin, sülfatlı bileşiklerin ve UOA'nın konsantrasyonu önem taşımaktadır (Speece 1996).

Anaerobik reaktörün devreye alınma aşamasında asidojenler, metanojenlerden daha aktif olacağından pH değerinin düşmesi muhtemeldir. Bu sebeple, devreye alma aşamasında reaktör içerisinde pH düşüşünü tamponlayacak kadar rezerv alkalinite

olmasına dikkat edilmelidir. Gerekli alkalinite substrat ile sağlanamadığı durumlarda dışarıdan bir kimyasal ilavesi ile alkalinite sağlanmalıdır. Ancak bu durum ekonomik açıdan her zaman uygun olmayabilmektedir. Ticari olarak en çok tercih edilen kimyasallar ucuz olmaları nedeniyle kireç, sodyum hidroksit ve amonyaktır (Öztürk 2007).

2.1.2.2. Sıcaklık

Organik atıkların anaerobik parçalanmasında metanojenler için üç sıcaklık aralığı bulunmaktadır. Anaerobik parçalanmada; psikrofilik (5-15°C), mezofilik (35-40°C) ve termofilik sıcaklık (55°C) kullanılmaktadır (Khanal 2009). Mikroorganizmaların büyüme hızı, 10°C'den 35°C'ye kadar her 10°C'lik sıcaklık artışında yaklaşık olarak iki kat artmaktadır. Büyüme hızı 35-40°C sıcaklık aralığında genellikle değişmemektedir (Rittmann ve McCarty 2001). Anaerobik proseste metanojenlerin, asetojenlere oranla sıcaklık hassasiyeti daha yüksektir (Speece 1996).

Anaerobik parçalanma 10-20°C aralığında uygulanabilmektedir. Ancak düşük sıcaklıklar, düşük reaksiyon hızlarına, uzun çamur yaşına, büyük reaktör hacimlerine ve düşük organik madde yüklemesine sebep olmaktadır (Metcalf&Eddy vd. 2004).

Anaerobik reaktörler genel olarak 30-37°C aralığında mezofilik şartlarda işletilmektedir. Ancak atığın organik içeriğinin düşük olması durumunda reaktörün ısıtılması için gerekli enerji sağlanamayabilmektedir. Bu nedenle düşük organik içeren atıkların anaerobik parçalanma ile bertarafı tropik iklimlerde uygun bir seçenek olabilmektedir.

2.1.2.3. Hidrolik bekletme süresi (HRT) ve çamur yaşı (SRT)

Hidrolik bekletme süresi, organik materyalin reaktöre giriş yaptığı ve reaktörden çıktığı ortalama süre olarak ifade edilmektedir. Sürekli beslemeli tam karışımli bir reaktörde hidrolik bekletme süresi ile çamur yaşı birbirine eşit olmaktadır. HRT kuru atıklar (KM>%20) için 14-30 gün aralığında değişmekteyken, ıslak atıklar için (KM<%20) bu değer 3 güne kadar düşmektedir. Optimum HRT değeri substratın karakterizasyonuna, sıcaklığa ve uygulanan teknolojiye bağlı olarak değişebilmektedir. Bu nedenle işletme sırasında mevsimsel olarak uygun HRT değeri de değişkenlik göstermektedir. Düşük HRT, düşük çürütücü hacmi sağlarken, bir yandan da degradasyonun düşmesine de sebep olabilmektedir. HRT değerini düşürmek için reaktör içerisinde karıştırma uygulanması, suyun veya üretilen biyogazın geri devrettirilmesi gibi mikrobiyal popülasyonun organik madde ile temasını hızlandıracak yöntemler uygulanmaktadır. HRT değerini düşürmek için uygulanan bir diğer yöntem ise asidojenesis ve metanojenesis aşamalarını ardışık iki tankta gerçekleştirerek bakteriler için optimum işletme koşullarının sağlanmasına dayanmaktadır. Reaktör içerisine yüzey alanını artırmak için destek malzemesinin eklenmesi veya membran filtre yardımı ile mikroorganizmaların reaktör içerisinde tutulması ile anaerobik biyokütle konsantrasyonu artırılabilir ve istenilen verim için gerekli HRT azaltılabilmektedir.

Çamur yaşı, anaerobik bakterilerin yeterli ölçüde üreyerek sistemden atılmasının önüne geçmek açısından büyük önem taşımaktadır. Anaerobik bakteriler düşük üreme hızlarından dolayı yüksek çamur yaşına ihtiyaç duymaktadır. Etketif bir arıtma

gerçekleştirebilmek için 30°C sıcaklıkta 20 günün üzerinde çamur yaşına ihtiyaç duyulmaktadır (Metcalf&Eddy vd. 2004).

2.1.2.4. Organik yükleme hızı

Organik yükleme hızı, birim hacim (m³) biyoreaktöre günlük olarak beslenen organik madde miktarı olarak tanımlanmaktadır. Reaktöre beslenen organik madde miktarı ile üretilen metan miktarı birbiriyle doğrudan ilişkilidir. HRT değeri de organik yükleme hızına bağlı olarak ters orantılı olarak değişmektedir. Yüksek organik yükleme hızlarında hidroliz/asidojenesis bakterilerinin aktivitesi metanojenlere oranla daha fazla olacağından sistemde UOA üretimi artmakta ve geri dönüşümsüz olarak asidifikasyon gerçekleşebilmektedir. Bunun sonucunda pH değeri düşerek inhibisyona neden olmaktadır. Bu nedenle sistemin kaldırabileceği organik yükleme hızının deneme yapılarak tespit edilmesi büyük önem taşımaktadır (Mao vd. 2015). Yüksek hızlı anaerobik sistemlerde efektif enerji kazanımı sağlayabilmek için sistemlerin 5-30 kg KOİ/m³ veya üzeri organik yükleme hızlarında çalıştırılması gerekmektedir (Khanal 2009).

2.1.2.5. Nutrientler

Makro ve mikro nutrientler yeni hücre oluşumu için gereklidir. Sistemde bulunması gereken makro nutrient miktarı ampirik biyokütle formülasyonu olan C₅H₇O₂N ile hesaplanabilmektedir. Bu hesaba göre 100 birim biyokütle oluşumu için 12 birim azot gerekmektedir. Fosfor ihtiyacı ise azotun 1/7'si kadardır.

Gerekli makro nutrient ihtiyacını hesaplamanın bir diğer yöntemi ise atıksu türüne bağlı olarak hesaplanmaktadır. Yüksek yüklü sistemler için KOİ/N/P oranı 350/7/1 olarak alınabilmektedir. Düşük yüklü sistemler için ise bu değer 1000/7/1 olarak kabul edilebilmektedir (Khanal 2009). Ayrıca biyokütle aktivitesinin azalmasının önlenmesi amacıyla sistemdeki NH₄-N konsantrasyonunun 40-70 g/L aralığında olması sağlanmalıdır (Speece 1996). Biyolojik aktivite için gerekli mikro nutrient miktarı ise substrat tipine göre değişebilmektedir. Demir, kobalt, nikel ve çinko için tavsiye edilen miktarlar, üretilen gram asetat başına sırasıyla 0,02, 0,004, 0,003 ve 0,02 mg'dır (Metcalf&Eddy vd. 2004).

Anaerobik parçalanma sürecini geliştirdiği belirtilen makro ve mikro nutrientlere ait değerler Çizelge 2.1'de verilmektedir.

Çizelge 2.1. Anaerobik parçalanma prosesi için nütrient gereksinimi (Speece 1996)

Elementler	İhtiyaç (mg/gr KOİ)	Maksimum Konsantrasyon (mg/L)	Eklenen Form
Makro Elementler			
Azot	5-15	50	NH ₃ , NH ₄ Cl, NH ₄ HCO ₃
Fosfor	0,8-2,5	10	NaH ₂ PO ₄ ,
Sülfür	1-3	5	H ₃ PO ₄ MgSO ₄ *7H ₂ O
Mikro Elementler			
Demir (Fe)	0,03	10	FeCl ₂ *4H ₂ O
Kobalt (Co)	0,003	0,02	CoCl ₂ *2H ₂ O
Nikel (Ni)	0,004	0,02	NiCl ₂ *6H ₂ O
Çinko (Zn)	0,02	0,02	ZnCl ₂
Bakır (Cu)	0,004	0,02	CuCl ₂ *2H ₂ O
Mangan (Mn)	0,004	0,02	MnCl ₂ *4H ₂ O
Molibdat (Mo)	0,004	0,05	NaMoO ₄ *2H ₂ O
Selenyum (Se)	0,004	0,08	Na ₂ SeO ₃
Tungsten (W)	0,004	0,02	NaWO ₄ *2H ₂ O
Boron (B)	0,004	0,02	H ₃ BO ₃

2.1.2.6. Toksisite

Anaerobik mikroorganizmalar substrat içeriğindeki toksik maddeler yada proses sırasında üretilen metabolik ürünler nedeniyle inhibe olabilmektedir. Ancak, toksik maddenin varlığı kesin olarak inhibisyonu belirtmemektedir. Yüksek biyokütle konsantrasyonu, toksik maddeye adaptasyon ve düşük organik yükleme hızları ile anaerobik sistemler toksik madde varlığında kararlı olarak işletilebilmektedir (Metcalf&Eddy vd. 2004; Khanal 2009).

Ağır metaller, sülfid ve amonyak inhibisyona neden olabilecek maddelerdir. Anaerobik proses için inhibisyona neden olabilecek toksik ve inhibitör bileşikler Çizelge 2.2’de verilmektedir.

Çizelge 2.2. Anaerobik proses için inhibisyona sebep olabilecek toksik ve inhibitör bileşikler

Madde	Orta Düzeyde İnhibitör Konsantrasyonu, (mg/L)	Yüksek Düzeyde İnhibitör Konsantrasyonu, (mg/L)
Na ⁺	3500-5500	8000
K ⁺	2500-4500	12000
Ca ²⁺	2500-4500	8000
Mg ²⁺	1000-1500	3000
Amonyum azotu NH ₄ ⁺	1500-3000	3000
Sülfür S ²⁻	200	200
Bakır Cu ²⁺		0,5 (çözünür) 50-70 (toplam)
Krom Cr (VI)		3 (çözünür) 200-250 (toplam)
Krom Cr (III)		2 (çözünür) 180-420 (toplam)
Nikel Ni ²⁺		30 (toplam)
Çinko Zn ²⁺		1 (çözünür)

2.1.3. Anaerobik parçalanmanın avantaj ve dezavantajları

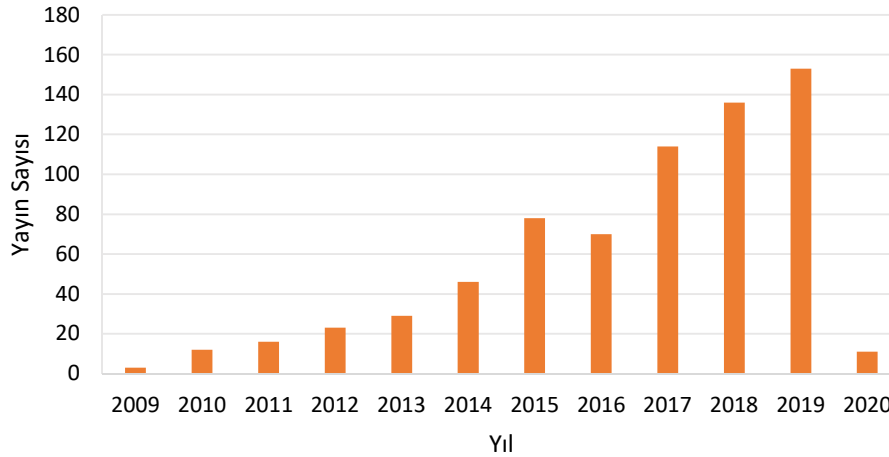
Anaerobik parçalanma prosesinin kullanımı giderek artmakla birlikte, aerobik proseslerin kullanımı daha yaygındır. Karar vericilerin, anaerobik parçalanma prosesi hakkında az bilgi sahibi olması, uygulayıcıların bilgi kısıtlılığı, ilk yatırım maliyetinin yüksek olması anaerobik parçalanma prosesini dezavantajlı bir proses gibi göstermektedir. Bununla birlikte anaerobik parçalanma prosesi enerji verimli bir procesdir ve son 30 yılda yaygın olarak kabul görmüş ve uygulama alanları artmıştır. Anaerobik parçalanma prosesinin avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.3'de verilmektedir.

Literatür incelendiğinde, anaerobik parçalanma prosesinin bu dezavantajlarını çözmek ve ticarileşerek yaygınlaşmasının önündeki engelleri kaldırmak amacıyla ön artıtma, birlikte anaerobik parçalanma ve membran proseslerin ön plana çıktığı tespit edilmiştir. Son 11 yılda anaerobik parçalanma prosesine bu ek proseslerin kombine edilmesiyle yapılan çalışmaların yoğun olarak arttığı gözlenmiştir. Şekil 2.2, Şekil 2.3 ve Şekil 2.4'de sırasıyla lignoselülozik atıkların ön artıtımı, birlikte anaerobik parçalanma ve anaerobik membran proseslerle yapılan literatürdeki çalışmaların yıllara göre değişimi verilmiştir. Şekil 2.2, Şekil 2.3 ve Şekil 2.4'den de görüleceği üzere bu proseslerle ve farklı substratlarla yapılan ve yıllara göre sayıca artan çalışmalar genel olarak bu proseslerin dar boğazlarını tespit etmeye odaklanmıştır.

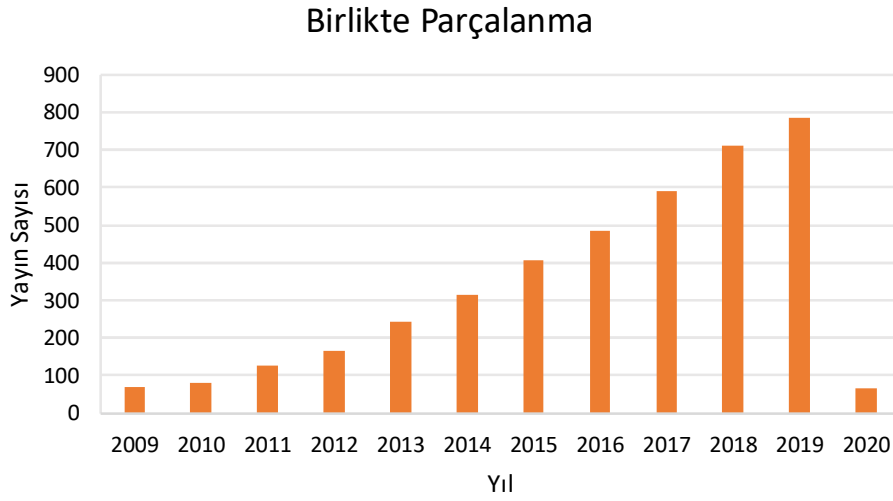
Çizelge 2.3. Anaerobik parçalanma prosesinin avantaj ve dezavantajları

<u>Avantajlar</u>	Düşük enerji gereksinimi Düşük çamur üretimi Düşük nütrient gereksinimi (Khanal 2009) Aerobik proseslere göre 5-10 kat fazla hacimsel organik yükleme (Öztürk 2007) Enerji değeri olan metan üretimi Anaerobik çamurun besleme yapılmaksızın uzun süre aktif kalması Depolamaya giden organik atıkların bertarafının sağlanması Fosil yakıt ihtiyacını azaltılması
<u>Dezavantajlar</u>	Uzun devreye alma süresi (Öztürk 2007) Düşük sıcaklıklarda düşük giderim verimi Hassas bölgelerde deşarj kriterlerinin sağlanamaması Sülfat içeren atıklarda H₂S ve koku problemi (Öztürk 2007) Seyreltik atıklarda düşük alkaliniteye bağlı alkalinite ihtiyacı Substrat dengesi ve nütrient eksikliğine bağlı düşük proses verimi Seyreltik atıklarda düşük büyüme hızı Lignoselülozik biyokütlenin anaerobik parçalanma veriminin düşük olması

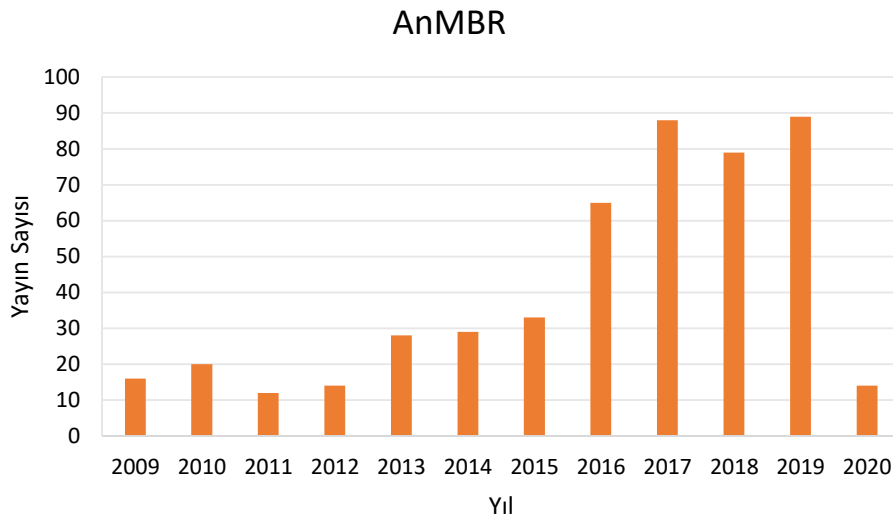
Lignoselülozik Atıkların Ön Arıtımı



Şekil 2.2. Web of Science'da “anaerobic digestion+lignocellulosic+pretreatment” anahtar kelimeleri ile son 11 yılda tespit edilen çalışma sayısının yıllara göre değişimi



Şekil 2.3. Web of Science'da “anaerobic digestion+co-digestion” anahtar kelimeleri ile son 11 yılda tespit edilen çalışma sayısının yıllara göre değişimi

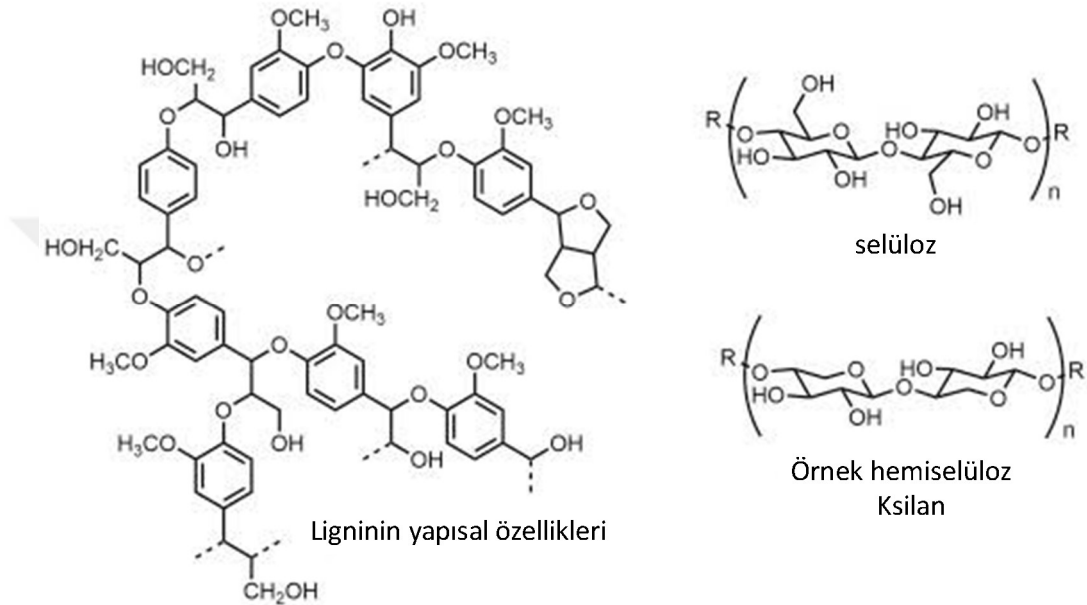


Şekil 2.4. Web of Science'da “anaerobic digestion+membrane bioreactor” anahtar kelimeleri ile son 10 yılda tespit edilen çalışma sayısının yıllara göre değişimi

Lignoselülozik materyallerin anaerobik parçalanma proses performansının artırılabilmesi için bir ön arıtma prosesine tabi tutulmaları gerekmektedir. Farklı organik atıkların nütrient içeriklerindeki eksiklik ve fazlalıkları substrat dengesi kurarak atıkların anaerobik parçalanma verimini artırmak için birlikte anaerobik parçalanma konsepti geliştirilmiştir. Seyreltik atıksularda problem olan yetersiz biyokütle büyümesi ve biyokütlenin anaerobik reaktör içerisinde membran prosesler ile tutulması yaklaşımı uygulama alanı bulmaya başlamıştır.

2.2. Lignoselülozik Biyokütlenin Yapısı

Lignoselülozik biyokütle selüloz (%40-50), hemiselüloz (%25-35) ve lignin (%15-20) olmak üzere 3 ana polimerden oluşmaktadır (Us ve Perendeci 2012). Karbonhidrat bileşenleri (selüloz ve hemiselüloz) hidrolizden sonra fermente olabilmektedir. Bu, lignoselülozik biyokütleyi biyoenerji üretimi için uygun bir hammadde yapmaktadır. Ancak, lignoselülozik maddenin yapısı enzimler ve mikroorganizmalar ile biyodegradasyonuna karşı dirençlidir (Zheng vd. 2014). Şekil 2.5’de selüloz, hemiselüloz ve ligninin yapısı verilmiştir.



Şekil 2.5. Selüloz, hemiselüloz ve ligninin yapısı

Selüloz, lignoselüloz hücre duvarlarının ana bileşenidir. Selüloz zincirlerinde aynı veya yakın zincirlerde hidrojen bağlarının oluşumunu sağlayan bir dizi hidroksil grup bulunmaktadır. Selüloz zincirleri birbirlerine hidrojen bağları ve van der Waals kuvvetleri ile bağlıdır. Bu da mikrofibriller arasında yüksek gerilme direncine sebep olmaktadır (Kumari ve Singh 2018; Zheng vd. 2014). Selüloz molekülleri, yapısı içerisinde farklı dağılımlara sahiptir bu farklı kristalinite seviyelerine yol açmaktadır. Bunun sonucu olarak selüloz amorf (düşük kristaliniteli) ve kristalin (yüksek kristaliniteli) olmak üzere iki bölgeden oluşmaktadır. Selülozun kristalinitesi kristalinite indeksi ile karakterize edilebilmektedir. Daha yüksek kristalinite indeksi, biyolojik olarak parçalanması daha zor selülozu ifade etmektedir. Selüloz mikrofibrilleri birbirlerine hemiselüloz ve/veya pektin ile bağlanmıştır ve lignin ile kaplanmıştır. Bu kompleks yapı selülozu biyolojik ve kimyasal ataklara karşı dirençli kılmaktadır (Zheng vd. 2014).

Hemiselülozlar daha amorf ve dallanmış pentozlar (ksiloz ve arabinoz), heksozlar (glikoz, galaktoz, mannoz ve/veya ramnoz) ve asitlerden (glukuronik asit, metil glukuronik asit ve galakturonik asit) oluşan heterojen polisakaritlerdir. Hemiselülozun kısa ve dallanmış zincirleri selüloz mikrofibriller ile bir ağ oluşturulmasına yardım etmekte ve lignin ile etkileşime girmesini sağlamaktadır. Bunun

sonucu olarak selüloz-hemiselüloz-lignin matriksi oldukça rijittir. Amorf ve dallanmış özellikleri, hemiselülozları biyolojik, termal ve kimyasal hidrolize karşı daha az dirençli yapmaktadır (Kumari ve Singh 2018; Zheng vd. 2014).

Lignin selülozdan sonra doğada en çok bulunan organik bileşiktir. Lignin yapısı, şeker birimleri tarafından değil, büyük ve çok karmaşık ve üç boyutlu bağlanmış fenil propan birimleri tarafından oluşturulmuştur. Üç fenil propiyonik alkol genellikle alkoller p-kumaril, koniferil ve sinapil içeren lignin monomerleri olarak bulunmaktadır. Lignin, selüloza ve hemiselüloza sıkı sıkıya bağlıdır ve işlevi, hücre duvarına sertlik ve yapışma sağlamak, ksilo damarlarına su geçirmezlik kazandırmak ve mikrobiyal saldırılara karşı fiziko-kimyasal bir bariyer oluşturmaktır. Lignin aynı zamanda suda çözünmez ve optik olarak etkisizdir. Lignin, öncüllerine bağlı olarak yüksek sıcaklıkta (örneğin 180°C), nötr pH'ta veya asit / alkali koşullarda suda çözüldüğü gösterilmiştir. Lignin içeriği ne kadar yüksek olursa, biyokütlenin kimyasal ve biyolojik bozulmaya karşı direnci o kadar artmaktadır. Lignin, biyo-dönüşüm işlemlerinde lignoselülozik biyokütlenin kullanılmasının önündeki en büyük engeldir (Zheng vd. 2014; Kumari ve Singh 2018).

2.3. Lignoselülozik Maddelere Uygulanan Ön Arıtma Yöntemleri

Kompleks organik maddelerin anaerobik parçalanması sırasında hidroliz aşaması hız kısıtlayıcı aşama olduğundan dolayı hidroliz aşamasının hızlandırılması için bir ön arıtma işlemine ihtiyaç duyulmaktadır. Lignoselülozik biyokütlenin kompleks yapısı etkin bir anaerobik parçalanma prosesi için ön arıtma işlemini gerekli kılmaktadır.

Literatürde lignoselülozik atıklara uygulanan çok çeşitli ön arıtma prosesleri bulunmaktadır. Uygulanan ön arıtma prosesleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik ön arıtma işlemleri olarak 3 ana başlıkta toplanabilir. Çizelge 2.4'de lignoselülozik biyokütleyle uygulanan ön arıtma yöntemlerinin yapısal değişime olan etkileri karşılaştırılmıştır.

Çizelge 2.4. Farklı ön arıtma proseslerinin lignoselülozik biyokütlenin yapısına etkileri (Zheng vd. 2014)

Ön arıtma	Erişilebilir Alan Artışı	Selülozun Dekristalizasyonu	Hemiselülozun Çözünürlüğü	Ligninin Çözünürlüğü	Lignin Yapısının Değişimi	Furfural/ Hidroksi metil furfural Oluşumu
Mekanik	X	X				
Buhar	X		X	*	X	X
Patlatma						
Mikrodalga	X	*	*	*		*
Ultrases	X	*	*	*		*
Asit	X		X	X/*	X	X
Alkali	X		*	X/*	X	*
Alkali hidrojen peroksit	X	TE			X	*
Termal – Asit	X	TE	X			X
Termal -Alkali	X	TE	*	X/*	X	*
Amonyak	X	X	*	X	X	*
Fiber Patlatma						
Biyolojik	X	TE	X	X	X	

x: Çok etkili, *: Az etkili

2.3.1. Fiziksel ön arıtma yöntemleri

2.3.1.1. Mekanik parçalama

Mekanik parçalama ön arıtma prosesinin ilk aşamasıdır. Bu aşamada partikül boyutu küçültülerek ön arıtmanın etkili olacağı yüzey alanı büyütülmektedir. Boyut küçülmesiyle birlikte selülozun kristalinite derecesi azalmakta ve selüloz polimerizasyon derecesi azalarak anaerobik parçalanabilirliği artmaktadır (Kratky ve Jirout 2011). Çeşitli mekanik parçalama yöntemleri farklı partikül boyutları sağlamaktadır. Örnek olarak, doğrama ile 10-30 mm partikül boyutu sağlanırken, öğütme ile partikül boyutu 0,2-2 mm'ye kadar küçültülebilmektedir. Ayrıca, biyokütlenin yapısı ve su mutevasına bağlı olarak seçilecek parçalama yöntemi ve enerji tüketimi de değişmektedir (Zheng vd. 2014; Sambusiti 2013).

2.3.1.2. Buharla patlatma

Oto hidroliz olarak da adlandırılan buharla patlatma, sürece kimyasal ilave edilmediğinden katalize buharla patlatmadan farklıdır. Bu yöntemde, biyokütle parçacıkları kısa bir süre için yüksek basınçlı doymuş buharla ısıtılmakta ve reaksiyonları sona erdirmek için basınç hızla düşürülmekte, bu da biyokütlenin patlayıcı bir dekompresyona uğramasına neden olmaktadır. Tipik ön işlem sıcaklığı, basıncı ve süresi 160- 260° C, 0.69-4.83 MPa ve birkaç saniye ile birkaç dakika arasında değişmektedir (Sun ve Cheng 2002). Bu koşullar altında, hemiselüloz bileşen şekerlerine hidrolize edilmekte ve lignin belirli bir dereceye kadar dönüştürülmektedir. Böylece ön işlemde geçirilmiş biyokütle daha bozunur hale getirilmektedir. Hemiselülozun hidrolizi genellikle asetik asitler ve asetil veya diğer fonksiyonel gruplardan oluşan diğer asitler gibi organik asitler tarafından kolaylaştırılmaktadır. Ek olarak, yüksek sıcaklıkta belirli asit özelliklerine sahip olan su, hemiselüloz hidrolizini daha da katalize etmektedir. Bu nedenle, buharla patlatma sırasında asidik koşullar nedeniyle azalan şekerlerin bozunması meydana gelebilmektedir. Buharla patlatma, lignoselülozik biyokütle için en yaygın ön arıtma yöntemlerinden biridir (Zheng vd. 2014).

2.3.1.3. Mikrodalga

Enerji, elektromanyetik bir alan tarafından üretilmekte ve tüm malzeme boyunca düşük termal gradyanlarla hızlı ısıtma sağlamak için doğrudan malzemeye iletilmektedir. Mikrodalga alanı ve bir malzemenin dielektrik tepkisi, mikrodalga enerjisi ile ısıtılma yeteneğini belirlemektedir. Mikrodalga teknolojisi geleneksel ısıtmaya etkili bir alternatiftir. Büyük bir hacim daha hızlı bir şekilde ısıtılabilir ve işlem süresi kısaltılabilmektedir. Bu da önemli miktarda enerji tasarrufu sağlayabilmektedir. Mikrodalga prosesi, fenolik bileşikler ve furfural gibi ısı kaynaklı inhibitörlerin üretilmesi gibi yan etkilere sahip olabilmektedir. Sonuç olarak, bu inhibitörlerin oluşumunu önlemek için ön arıtma koşullarını kontrol etmek önemlidir. Bu nedenle, mikrodalga lignoselülozik biyokütle ön arıtımında tek başına kullanılmamaktadır. Genellikle ön arıtma etkilerinden ödün vermeden nispeten düşük sıcaklıklarda asit veya alkali ön arıtma ile kombine olarak kullanılmaktadır (Zheng vd. 2014).

2.3.1.4. Ultrases

Ultrases ön arıtma, hücre duvarı yapısını bozabilmekte, spesifik yüzey alanını artırabilmekte ve polimerleşme derecesini azaltarak lignoselülozik biyokütlenin biyobozunurluğunun artmasına neden olabilmektedir. Ultrases ön işlemi, sıvı çözeltilerde fiziksel ve kimyasal etkilere yol açan monolitik kavitasyonlar üretmektedir. Fiziksel etkiler, sırayla serbest radikallerin oluşumu yoluyla kimyasal nitelikte yüksek bir değişiklik meydana getiren kavitasyonel baloncukların çökmesinden kaynaklanmaktadır. Bu fiziksel ve kimyasal etkilerin kombinasyonu, hücre duvarı yapısının tahrip olmasına neden olmaktadır. Çamurdan biyogaz verimini artırmak için ultrases ön arıtımı yoğun olarak incelenmiştir. Ön arıtma uygulanmış atık çamurun biyogaz veriminin %34 oranında arttığı görülmüştür (Zheng vd. 2014). Bununla birlikte, ultrases ön arıtma, yüksek enerji tüketimi, fenolik asitler gibi olası inhibe edici yan ürünlerin üretimi, karmaşık işlem prosedürleri ve sürekli ekipman kontrolü gibi çeşitli dezavantajlara sahip olduğundan dolayı ticari uygulamaları sınırlıdır (Sambusiti 2013).

2.3.2. Biyolojik ön arıtma yöntemleri

Biyolojik ön arıtma, çevresel faydaları nedeniyle kimyasal ön arıtmanın yerine alternatif bir seçenek sunmaktadır. Ancak, reaksiyon hızının çok yavaş olması biyolojik ön arıtmayı ticari açıdan çekici kılmamaktadır (Sambusiti 2013).

Biyolojik ön arıtma, lignoselülozik malzemeye ticari enzimler veya mantarlar uygulanarak gerçekleştirilmektedir. Son zamanlarda, silaj işleminin, anaerobik parçalanmadan önce mahsullerin işlenmesi ve metan üretiminin artırılması için uygun olduğu bulunmuştur. Selülaz (endoglukanaz, eksoglukanaz ve β -glukosidaz), ksilanaz, pektinazlar (poli-galaturonaz ve pektat-liyaz) veya lignolitik enzimler (lakkaz, lignin ve mangan peroksidad) gibi ticari enzimler, (<%5 substrat yüklemesinde) belirli bir organik substrat üzerinde büyüyen çeşitli canlı organizmaların (Örneğin; mantarlar ve bakteriler). sıvı kültürü ile endüstriyel olarak sentezlenmektedirler. Genellikle yüksek enzimatik aktivitelerle karakterize edilmektedirler ve mikrobiyal ataklara en dayanıklı polimer olan lignin de dahil olmak üzere lignoselülozların tüm bileşenlerini parçalamak için kullanılabilmektedirler. Enzimlerin kullanımı, yüksek substrat ve reaksiyon spesifitesi ile yan ürünlerin (Örneğin; furfural ve 5- HMF) oluşumu, metan üretimini potansiyel olarak inhibe edebilmektedir. Bununla birlikte, enzimatik aktivite, substrat, inkübasyon süresi, sistem konfigürasyonu ve çevresel koşullar (Örneğin; sıcaklık ve pH) gibi birçok faktörden etkilenebilmektedir. Anaerobik parçalanma prosesine enzim eklenmesinin, lignoselülozik biyokütlenin bozunma hızını ve biyogaz verimini artırıp artırmayacağını belirlemek için daha fazla araştırmaya ihtiyaç vardır (Sambusiti 2013).

Lignoselüloz ön arıtma için beyaz, kahverengi ve yumuşak küf mantarları gibi farklı mikroorganizmalar kullanılmaktadır. Her ne kadar kahverengi küf mantarları lignin bozunmasına katkıda bulunsun da, beyaz küf mantarları iyi bilinen ve delignifikasyon işlemi için en etkili mikroorganizmadır. Genel olarak, lignoselülozu parçalayan mantarların çoğu, selüloz ve hemiselülozun lignin ile birlikte eşzamanlı veya seçici olarak degradasyonuna neden olan, selobiyoz dehidrojenaz, aril alkol oksidaz, glikoksil oksidaz, bakır oksidaz ve hidrolitik enzimler gibi yardımcı enzimler salgılamaktadır. Bu enzimler, lignin ve polisakkarit yıkımına yardımcı olan serbest radikaller ve ara ürünler sağlamaktadır (Hernández-Beltrán vd. 2019).

2.3.3. Kimyasal ön arıtma yöntemleri

2.3.3.1. Asit ajanların kullanımı

Kimyasal reaktifler arasında, sülfürik asit en çok uygulanan asittir. Hidroklorik asit gibi başka asitler de kullanılmaktadır. Asit ön arıtma, lignin/ fenolik-karbonhidrat komplekslerindeki lignini çözmeden eter bağlarını kırarak etkili bir şekilde hemiselülozların gideriminde başarıyla kullanılabilir (Sambusiti 2013). Aynı zamanda bir oksidan olan perasetik asit gibi zayıf asitler de asit hidrolizi için kullanılabilir. Şeker kamışı küspesinin metan verimi, 15 dakika boyunca 121°C'de % 2 asit ile seyreltilmiş sülfürik asit ön arıtmayla %166 artmış ve önemli bir inhibisyon bulunmamıştır (Zheng vd. 2014). Asit hidrolizinin esas dezavantajı, hemiselülozların parçalanmasından türetilen, çoğunlukla furfural olan anaerobik parçalanma için inhibitör etkisi olan bileşiklerinin muhtemel oluşumudur. İnhibitör oluşumu saflaştırma için gerekli maliyeti artırmaktadır. Ayrıca, sülfürik asit kullanımı sonucu metanojenesis safhasında H₂S oluşumu gerçekleşebilmekte ve biyogaz verimi azalabilmektedir. Yüksek asit konsantrasyonları korozyona ve bunun sonucu olarak yüksek bakım maliyetlerine neden olabilmektedir. Literatürdeki pek çok çalışma zayıf asit ön arıtmanın lignoselüloz ön arıtmada en umut verici teknoloji olduğunu doğrulamaktadır (Hernández-Beltrán vd. 2019).

2.3.3.2. Alkali ajanların kullanımı

Alkali ön arıtma, özellikle delignifikasyon işleminde yüksek verimlilik göstermektedir. Alkali ön arıtma, hücre duvarında delici bir etki yaratarak iç yüzey alanında artış sağlamak ve aynı zamanda polimerizasyon derecesini ve selülozun kristalinitesini azaltmaktadır. Bu alkali etkilerinden tam olarak yararlanmak için alkali konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığı gibi kritik proses parametreleri optimize edilmelidir. Yüksek konsantrasyonlarda alkali reaktif, polisakkaritlerin parçalanmasına ve ayrışmasına neden olmaktadır. Düşük sıcaklıkta ve atmosfer basıncında düşük konsantrasyonlar önerilmektedir. Ayrıca, furfurallar ve hidroksimetilfurfurallar (HMF) gibi toksik bileşikler üretilmemekte ve bu nedenle biyometanizasyon işleminde daha yüksek verimlilik gözlenmektedir (Hernández-Beltrán vd. 2019).

Lignoselülozik biyokütlenin enzim bozunurluğunu artırmak amacıyla çeşitli reaktiflerin uygulandığı çeşitli alkali ön arıtma teknolojileri mevcuttur. Alkali ön arıtmada kullanılan ana reaktifler; sodyum hidroksit, amonyak, kalsiyum hidroksit ve kalsiyum karbonattır. Alkali ön arıtma reaktifleri, sülfürik asit ve sülfite gibi asidik reaktiflerden daha az toksiktir. Alkali ön arıtma, sodyum hidroksit veya amonyum hidroksit içine daldırma şeklinde kullanılabilir gibi, daha hafif koşullar altında da gerçekleştirilebilmektedir. Bu şekilde, korozyon ve sert reaksiyon koşullarıyla başa çıkmak için pahalı malzemelere ve özel tasarımlara olan ihtiyaç ortadan kaldırılmaktadır. Bazı alkali ön arıtma yöntemlerinde kimyasal reaktiflerin geri kazanılması ve yeniden kullanılması da mümkündür (Kim vd. 2016). Alkali ön arıtmada kullanılan reaktifler, koşulları ve etkileri Çizelge 2.5'de sunulmaktadır.

Çizelge 2.5. Çeşitli alkali ön arıtma reaktifleri, koşulları ve etkileri

Reaktif	Reaksiyon Türü ve Koşulları	Ana Etki	Öne Çıkan Özellik
Sodyum hidroksit	%0,5-10 NaOH, 60-180°C, 5-60 dk., %10-30 katı yükleme	%50 hemiselüloz çözünmesi, %60-80 delignifikasyon, NaOH geri kazanımında zorluk	Yüksek reaksiyon hızı
Sodyum karbonat	%1-30 Na ₂ CO ₃ , 60-180°C, 5-60 dk., %10-30 katı yükleme	%20-40 hemiselüloz çözünmesi, %40-60 delignifikasyon, NaOH'a göre kolay geri kazanım	Yeşil çözelti
Amonyak	Amonyum hidroksit %5-30 amonyak, 30-210°C, 5-60 dk., yüksek basınç (2-17 atm), %10-30 katı yükleme	%10-50 hemiselüloz çözünmesi, %0-80 delignifikasyon, Etkili lignin giderimi yada modifikasyonu	Amonyak geri devir perkolasyonu, Sıvı amonyağa daldırma, düşük sıvı amonyak
	Susuz gaz amonyak Gaz amonyak 25-80°C, 72 saat, yaklaşık %50 katı yükleme (nem yaklaşık %50)	Yıkama ihtiyacı yok. Düşük sıvı yüklemesi (%50 nem yeterli) Hafif reaksiyon koşulu	Düşük nemli susuz amonyak
	Sıvı susuz amonyak 70-90°C, 5 dk., yüksek basınç (15-20 atm), susuz amonyak, %60-90 katı yükleme	Hemiselüloz çözünmesi yok. Lignin giderimi yok. Hızlı amonyak buharlaşması ve sıvılaşması	Amonyak lif patlatma
Kireç	25-130°C, 1 saat-8 hafta, 0,05-0,15 gCa(OH) ₂ /g biyokütle, %5-20 katı yükleme	%20-40 hemiselüloz çözünmesi, %60-80 delignifikasyon, deasetilasyonDüşük enerji ihtiyacı	Basit ve düşük maliyetli proses

2.3.4. Alkali H₂O₂ ön arıtma

Delignifikasyon için en umut vadeden kimyasal yöntemlerden biri alkali hidrojen peroksit ön arıtmadır. Ligninin fenolik asitlerinin, alkali H₂O₂ çözeltisinde çözünme eğiliminin yüksek olduğu belirtilmektedir. Alkali H₂O₂ ön arıtımında peroksit, doğal delignifikasyon işleminde yer alan ve kağıt yapım endüstrisindeki yüksek lignin odun hamurlarını ağartmak için yaygın olarak kullanılan oksidanların rolünü oynamaktadır. Alkalinin rolü, holoselülozun erişilebilirliği ve parçalanabilirliğinin artırılması için hemiselülozik biyokütledeki lignin, asetil ve diğer üronik birimleri parçalama, çözme ve sabunlaştırma yoluyla azaltmakta veya ortadan kaldırmaktır. Alkali H₂O₂ ön arıtmanın önemli miktarda lignin ve glukomannanı giderebileceği, ancak selülozda çok az bozunmaya neden olduğu bildirilmektedir (Sun vd. 2015). Alkali H₂O₂ ön arıtma seçici olmayan bir oksidasyon prosesidir. Bu nedenle hemiselüloz ve selülozda kayıp gerçekleşebilmektedir. Bu arada ligninin çözünür aromatik bileşiklere okside olmasıyla inhibitörler oluşabilmektedir. H₂O₂ konsantrasyonu %4 olduğunda aşırı hidroksil iyonu oluşumunun metanojenleri inhibe ettiği görülmüştür (Zheng vd. 2014).

Ön arıtma süresince çok sayıda serbest radikaller oluşmaktadır. H_2O_2 su içerisinde bozunarak biyokütlede kalıntı bırakmamakta ve nadiren ikincil ürün oluşturmaktadır. Alkali H_2O_2 , tek başına bir alkali reaktife göre delignifikasyon ve enzimatik parçalanabilirlik bakımından arıtma performansını iyileştirmektedir. Ancak, bu yöntem hemiselüloz kaybından kaçınmak amacıyla proses süresince pH ayarlamasına ihtiyaç duyduğundan uygulama kısıtları vardır. pH proses verimliliği açısından en önemli parametredir. Alkali H_2O_2 , bir delignifikasyon prosesidir fakat sadece ligninin depolimerizasyonunu geliştirmez, aynı zamanda inhibitör oluşumunu azaltan hafif sıcaklık ve basınç koşullarına ihtiyaç duyduğundan avantajlıdır (Hernández-Beltrán vd. 2019).

Ancak, kompleks ve biyobozunurluğu az olan maddelerin ön arıtımında H_2O_2 düşük reaksiyon hızından dolayı tek başına efektif olmamaktadır. Bunun sonucu olarak, H_2O_2 çoğunlukla daha iyi arıtma başarısı için, asit/alkali hidroliz ve mikrodalga gibi ön arıtma yöntemleri ile birlikte kullanılmaktadır (Zheng vd. 2014). H_2O_2 'nin kombine şekilde uygulandığı bu sistemlere katalize hidrojen peroksit sistemleri denilmektedir.

2.3.4.1. Alkali H_2O_2 ön arıtma mekanizması

Alkali H_2O_2 ön arıtmanın temeli H_2O_2 'nin dekompozisyonuna ve ara ürünlerine dayanmaktadır. Bu ara ürünler biyokütle bileşenleri üzerinde çeşitli oksidatif reaksiyonların başlatıcısı olarak görev almaktadırlar. H_2O_2 dekompozisyonu $MgSO_4$ ve sodyum silikat gibi stabilizörlerin yokluğu veya ağır metal iyonlarının varlığı ile geliştirilebilmektedir. Alkali koşullar altında, özellikle pH 11,5, H_2O_2 hidroperoksil (HOO^-) iyonları üretmek için ayrışacaktır. HOO^- karbonil ve etilen gruplarının oksidatif reaksiyonlarından ve radikal oluşumunun tetiklenmesinden sorumludur. Bu nedenle, alkali H_2O_2 ön arıtma ile delignifikasyon büyük ölçüde pH'a bağlıdır ve optimum pH 11,5-11,6'dır (Ho vd. 2019).

HOO^- iyonları H_2O_2 ile reaksiyona girerek biyokütlenin düşük moleküler ağırlıklı parçalara depolimerizasyonuna ve lignin oksidasyonuna sebep olan yüksek reaktivlikte hidroksil radikalleri ($OH^\bullet$) ve süperoksit anyon radikallerinin ($O_2^{\bullet-}$) oluşumunu sağlamaktadırlar (Ho vd. 2019).

Katalize hidrojen peroksit reaksiyonlarına katkıda bulunan veya bulunduğu düşünülen reaktif bileşenler Çizelge 2.6'da sunulmaktadır.

Çizelge 2.6. Katalize hidrojen peroksit reaksiyonlarına katkıda bulunan veya bulunduğu düşünülen reaktif bileşenler (Petri vd. 2011)

Bileşen	Bileşen Formülü	Bulunduğu pH	Rolü
Hidrojen peroksit	H ₂ O ₂	pH<11,6	Güçlü oksidant, zayıf indirgen
Hidroksil radikali	OH•	pH<11,9	Güçlü oksidant
Süperoksit anyonu	O ₂ ^{-•}	pH>4,8	Zayıf indirgen
Perhidroksil radikali	HO ₂ •	pH<4,8	Güçlü oksidant
Hidrojen peroksit anyonu	HO ₂ ⁻	pH>11,6	Zayıf oksidant, zayıf indirgen
Ferril iyonu	FeO ⁺²	-	Güçlü oksidant
Çözülmüş elektronlar	e ⁻ (aq)	pH>7,85	Güçlü indirgen
Tek oksijen	¹ O ₂	-	Diels-alder ve ene reaksiyonlarına katılır
Atmosferik oksijen (Üçlü)	O ₂	Tüm pH'larda	Zayıf oksidant

2.3.5. Muz hasat atıklarından biyogaz üretimi ve literatürde mevcut ön arıtma çalışmaları

Muz hasat atıkları dünyanın birçok farklı bölgesinde oluşan, gıda özelliği taşımayan ve biyo-enerji üretiminde kullanılabilecek lignoselülozik biyokütle alternatiflerinden biridir. Muz bitkisi tropik ve yarı-tropik iklimlerde yetişmektedir. Muz bitkisi yıllık olarak hasatı gerçekleştirilen çok yıllık bir bitkidir. Meyve hasatının gerçekleştirilmesinin ardından, genç sürgün bitkilerin yetişebilmesi amacıyla tüm bitki alt kısmından kesilmektedir (Padam vd. 2014). Muz hasatı sonucunda, gövde, yapraklar, sap, kabuk ve kökten oluşan ve tarımsal atık olarak değerlendirilen büyük miktarda biyokütle oluşmaktadır. Oluşan bu biyokütlenin büyük bir kısmı gövde, sap ve yapraklardan oluşmaktadır. Hasat sonrası gövde, sap ve yapraklar genellikle nutrient sağlamak amacıyla toprak üzerinde ayrışmaya bırakılmaktadır (Padam vd. 2014). 2000 yılında 67 milyon ton olan global muz üretimi 2017 senesinde 114 milyon tona ulaşmıştır (FAO 2020). 2018 yılında Türkiye'deki muz üretimi ise 499.000 tondur (TÜİK 2019). Fosil yakıtların tükenmesi ve sürdürülebilir enerji teminine olan ihtiyaç göz önüne alındığında muz hasat atıkları yeşil teknolojinin geleceğinde uygun bir aday olarak karşımıza çıkmaktadır.

Anaerobik parçalanma, aynı anda hem atık yönetimi hem de enerji üretimi sağlayan, halihazırda işletilen binlerce büyük ölçekli tesisin olduğu, etkinliği kanıtlanmış ve yerleşmiş bir teknolojidir. Anaerobik parçalanma lignoselülozik biyokütle gibi kompleks materyallerin değerlendirilmesi için uygundur. Bu noktada, kullanılmayan muz hasat atıklarının anaerobik olarak parçalanması, bu atıkların yönetimi açısından tercih edilir bir çözümdür.

Lignoselülozik biyokütlenin, ön arıtma prosesinin enerji pozitif bulunmaması veya biyokütlenin doğrudan enerji potansiyelinin belirlenmesi çalışmaları gibi nedenlerle, doğrudan anaerobik parçalanmaya tabi tutulduğu çalışmalar da bulunmaktadır. Literatürde muz atıklarının biyogaz potansiyelinin araştırıldığı

çalışmalar mevcuttur. Çizelge 2.7’de muz hasat atıkları ile yapılmış biyogaz üretimi çalışmaları verilmektedir.

Çizelge 2.7. Muz hasat atıklarına ön arıtım uygulanmadan biyogaz eldesinin araştırıldığı literatürdeki mevcut çalışmalar

Biyokütle	Sıcaklık	Katı Madde	Verim	Kaynak
Muz yaprağı	28°C	%5	400 mL biyogaz/g TKM	Chanakya ve Sreesha, 2012
Muz lifi	37°C	-	225 mL biyogaz/g TKM	Zhang vd. 2016
Muz gövdesi	37°C	%5	287-347 mL CH ₄ /g UKM	Li vd. 2016
Muz kabuğu	35°C	-	331,6±20,5 mL CH ₄ /g UKM	Sanjaya vd. 2016
Muz gövdesi, kökü ve kabuğu	35°C	-	Muz gövdesi için 162-257 mL CH ₄ /g TKM Muz kökü için 228-304 mL CH ₄ /g TKM Muz kabuğu 208-303 mL CH ₄ /g TKM	Wobiwo vd. 2017
Muz gövdesi	35°C	-	260 mL CH ₄ /g COD	Wobiwo vd. 2017
Muz gövdesi	32±2°C	-	375-422 mL Biyogaz/g UKM	Pan vd.2019
Muz gövdesi	36°C	-	458-568 mL Biyogaz/g UKM	Achinas vd. 2019
Muz atığı küspesi	38°C	-	263 mL CH ₄ /g UKM	Pazmiño-Hernandez vd. 2017

Çizelge 2.7 incelendiğinde, çoğunlukla muz gövdesinin atık kaynağı olarak kullanıldığı görülmektedir. Proses sıcaklığı olarak tüm çalışmalarda mezofilik sıcaklıklar tercih edilmiştir. Muz atıklarının farklı kısımlarından elde edilen biyogaz üretimi 225-400 mL biyogaz/gTKM ve 263-347 mL CH₄/g UKM arasında değişmiştir.

Ancak, muz hasat atıklarının lignoselülozik yapısından dolayı ön arıtmaya gerek duyulmaktadır. Lignoselülozik biyokütlenin ana bileşenleri selüloz, hemiselüloz ve lignindir. Yüksek biyogaz üretim verimlerinin elde edilmesi için bu yapının kırılarak erişilebilir yüzey alanının artırılması gereklidir. Uygulanan ön arıtma metodu, fiziksel, fizikokimyasal, biyolojik veya bunların kombinasyonları olabilmektedir. Bu metotlar arasında, en çok üzerine çalışılan kimyasal ön arıtmadır. Lignoselülozik biyokütleyle uygulanan birçok kimyasal ön arıtma bulunmaktadır. Bu çalışmaların büyük bir kısmı etanol üretim prosesi üzerinedir. Biyogaz üretim prosesi hakkında yapılmış kısıtlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Lignoselülozik biyokütleden biyogaz üretiminin artırılmasına yönelik yapılan kimyasal ön arıtma çalışmalarında başlıca kullanılan kimyasallar; H₂SO₄, HCl, HNO₃, NaOH, KOH ve H₂O₂’dir (Rosentrater vd. 2009; Zhang vd. 2013; Padam vd. 2014). Bu kimyasallar sıcaklık, temas süresi, karıştırma hızı, katı madde oranı ve kimyasal konsantrasyonu gibi farklı işletme koşullarında denenmiştir. Literatürde muz hasat atıklarına uygulanan ön arıtma metotları Çizelge 2.8’de

verilmektedir. Literatürde, muz hasat atıklarına tek başına termal alkali H_2O_2 ön arıtmanın uygulandığı herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

Çizelge 2.8. Muz hasat atıklarına uygulanan literatürdeki mevcut ön arıtma çalışmaları

Biyokütle	Çalışmanın Amacı	Uygulanan Ön Arıtma	Ön Arıtma Koşulları	Sonuç	Kaynak
Muz kabuğu	Etanol üretimi	Hidrotermal sterilizasyon/ Enzimatik hidroliz	%10 KM, 121° C , 15 psi, 15 dk / 3- 12 (FPU/g- selüloz) selülaz, 25-100 (IU-g- pektin) pektinaz,	72 (IU/g-pektin) pektinaz, 37° C , 15 saat koşullarında 2,3 g/L/saat etanol üretimi	Oberoi vd. 2011
Muz gövdesi	Etanol üretimi	1 N H_2SO_4 ya da 1N NaOH	%10 KM, 24 saat oda sıcaklığı	Alkali ön arıtmada daha yüksek selüloz ve lignin giderimi	Thakur vd. 2013
Muz gövdesi	Laktik asit üretimi	%1-3 H_2SO_4 ya da %1-3 NaOH/Enzimatik hidroliz	%10 KM, 0,5-3 saat 90-130 °C / 48 saat, 50 °C, 160 rpm, pH 4,8	%1 NaOH, 130°C, 2,6 saat %1 H_2SO_4 , 130 °C, 2,41 saat optimum koşullar %85 hidroliz verimi	Idrees vd. 2013
Muz gövdesi	Etanol üretimi	%2 m/m H_2SO_4 ve %3 m/m NaOH/Enzimatik hidroliz	%7 KM, 120 °C 15 dk / 24 saat, pH 5,5 45 °C	%3 NaOH +Enzimatik hidroliz ile 147 kg etanol/ton kuru madde verim	Souza vd. 2014
Muz gövdesi	Etanol üretimi	Mikrodalga destekli %2-10 NaOH/Enzimatik hidroliz	%1 KM, 80-120°C 3-10 dk / 30 (FPU/g- katı), 50 °C, 110 saat	%8 NaOH, 90°C, 8 dk / 30 (FPU/g-katı) selülaz 110 saat optimum koşullarında %84 indirgen şeker verimi	Chittibabu vd. 2014
Muz gövde yaprak ve meyvenin iç kısmı	Etanol üretimi	%5 H_2SO_4 ya da %1 NaOH/ mikrodalga; otoklav veya ultrases/Enzimatik hidroliz	%2 KM, 180°C; 121° C , 15 lbs veya 25kHz frekans 15-60 dk / 50 FPU/g selülaz, 50°C, 48 saat	25 dk, 180°C'de maksimum indirgen şeker kazanımı Ultrases destekli ön arıtmada 51 dk, 50°C'de optimum koşullar	Gabhane vd. 2014
Muz gövdesi	Etanol üretimi	Asit ya da alkali ön arıtım	%5 KM, 18 saat, oda sıcaklığı	1N NaOH'da en yüksek delignifikasyon oranı	Ingale vd. 2014
Muz kabuğu	Şeker kazanımı	0,2-0,4-0,7 M asetik asit	%10 KM 25- 50-100°C, 24- 12-1 saat	0,2 M asetik asit, 100°C, 1 saat %99,9 şeker geri kazanımı artışı	Saha vd. 2016
Muz gövdesi	Biyogaz üretimi	NaOH alkali arıtma	0-100°C, %8 NaOH	239,9 mL CH_4 /gTS, %66,7 metan artışı	Chen vd. 2017

Çizelge 2.8'in devamı

Biyokütle	Çalışmanın Amacı	Uygulanan Ön Arıtma	Ön Arıtma Koşulları	Sonuç	Kaynak
Muz kabuğu	Etanol üretimi	Asit ön arıtma	%0-1 H ₂ SO ₄ , 28-121°C, 24-48 saat	24 saat %20 Muz kabuğu için 21 g etanol/L elde edilmiş	Palacios vd. 2017
Muz kabuğu	Etanol üretimi	Asit ön arıtma	%5 H ₂ SO ₄ , 121°C, 15-30 dakika	11,32 g etanol/L, teorik miktarın %77,6'sı elde edilmiş.	Ferreira vd. 2018
Muz bitkisi	Biyogaz üretimi	Buharla ön arıtma	210°C	En yüksek 280 mL CH ₄ /gTS eldesi	Kamdern vd. 2018
Muz gövdesi	Biyobütanol üretimi	%0,25-2 NaOH (w/v)+otoklav	30, 50 ve 70°C, 24 saat+121°C, 15 dk	30°C, %2 NaOH (w/v)'da %92 delignifikasyon, 10,12 g/L bütanol üretimi	Sivanarutselvi vd. 2018
Muz gövdesi	Piro-yağ üretimi	Ön piroliz	24-36-48 saat, 673-1173 K.	48 saatte %44,86 piro-yağ verimi	Ghosh vd. 2019

Çizelge 2.8 incelendiğinde, çalışmaların muz gövdesi ve muz kabuğu üzerine yoğunlaştığı görülmektedir. Yapılan çalışmalarda üretilmesi hedeflenen yakıt genel olarak etanoldür. Çalışmalarda genel olarak H₂SO₄ ile asit ve NaOH ile alkali ön arıtmanın etkisi incelenmiştir. Ayrıca, kimyasal ön arıtmanın ardından yüksek sıcaklık ve basınç ön arıtmanın uygulandığı çalışmalarda bulunmaktadır. Asit ön arıtma etanol üretiminde etkin bir ön arıtma yöntemi olarak belirlenmiştir (Ferreira vd. 2018). Alkali ön arıtmanın, asit ön arıtmaya kıyasla daha yüksek delignifikasyon sağladığı tespit edilmiştir (Thakur vd. 2013; Ingale vd. 2014).

2.4. Birlikte Anaerobik Parçalanma (Co-digestion) Prosesi

Birlikte anaerobik parçalanma (co-digestion), iki veya daha fazla substratın tek bir reaktörde parçalandığı ve birlikte kullanıldığı bir prosestir. Tek başına metan üretim verimi düşük olan substratların, diğer substratlarla birlikte kullanılması ile karışım materyalinin metan üretim verimi artırılabilir. Birlikte anaerobik parçalanma, pH, alkalinite, nütrientler ve toksisite gibi anaerobik parçalanma prosesinde etkili olan parametrelerin uygun değer aralıklarında tutulmasını sağlayarak farklı kompozisyondaki substratların birlikte işlendiği ekonomik ve uygulanması kolay bir yöntemdir.

Tek substratların (mono parçalanma) anaerobik parçalanması, substrat özelliklerine bağlı bazı dezavantajlar göstermektedir. Örneğin; arıtma çamurları düşük organik yük ile karakterize edilirken, hayvansal dışkı metanojenleri inhibe edebilen düşük organik yük ve yüksek azot konsantrasyonu ile tanımlanmaktadır. Kentsel katı atıkların organik kısmı içeriğinde yüksek ağır metal bulundurduğundan uygun bir materyal değildir. Hasat atıkları ve tarım endüstrisi atıkları mevsimsel kaynaklardır ve azot bakımından yetersiz olabilmektedirler. Mezbaha atıkları yüksek azot konsantrasyonuna sahiptir ve uzun zincirli yağ asitleri de içermektedir ve ikisi de metanojenler için potansiyel inhibitörlerdir (Mata-Alvarez vd. 2014). Farklı substratların karıştırılması ile C/N oranı anaerobik parçalanma prosesi için uygun

seviyelere getirilebilmektedir. Metanojenler üzerinde toksisiteye sahip substratlar, farklı substratlar ile birlikte kullanıldığında seyrelme ile toksik etki giderilebilmektedir. Bunun yanında, alkalinite, pH ve nem muhtevası gibi parametreler de, birlikte anaerobik parçalanma konsepti ile ek maliyet getirmeden uygun işletme değerlerine getirilebilmektedir. Azot bakımından yetersiz olan tarımsal atıklar ile karbon açısından yetersiz olan hayvan dışkısı karıştırıldığında metan üretiminde sinerjistik etki elde edilmektedir (Mao vd. 2015).

Hayvan dışkısının diğer organik atıklar ile birlikte anaerobik parçalanması, hayvan dışkısının olumsuz etkilerini önlemektedir. Birlikte anaerobik parçalanmanın, hızlı ayrışabilir organik madde yükünün artırılması, toksik maddelerin seyreltilmesi, karışımın tampon kapasitesinin artırılması, yüksek biyogaz verimi, yüksek digestat kalitesi ve düşük maliyet gibi faydaları bulunmaktadır. Birlikte anaerobik parçalanma, proses optimizasyonu için uygulaması en kolay ve en maliyet etkin yöntemdir (Mao et al., 2015).

Birlikte anaerobik parçalanmanın en yoğun kullanıldığı atıklardan biri de arıtma çamurlarıdır. Arıtma çamurları düşük C/N oranına sahip olduğundan tek başına anaerobik parçalanma verimi düşüktür. Arıtma çamurlarının C/N oranı yaklaşık olarak 9/1'dir. Anaerobik parçalanmada etkin mikroorganizmalar için ise C/N oranının 25/1 ile 30/1 aralığında olması istenmektedir. Bu nedenle arıtma çamurlarının, tarımsal atıklar veya kentsel katı atıklar ile birlikte anaerobik parçalanmasıyla metan üretim verimi artırılabilir (Ward vd. 2008). Mu vd. (2019), arıtma çamuru, yemek atıkları ve bahçe atıklarının birlikte anaerobik parçalanabilirliğini incelemiştir. Yemek atığına, %25 (UKM bazında) oranında arıtma çamuru karıştırıldığında proses stabilitesinin önemli ölçüde geliştiği ve sistemdeki arke/mikroorganizma oranının %0,4'den %17,1'e yükseldiği belirlenmiştir. Bunun nedeninin arıtma çamurunda bol miktarda bulunan iz elementlerin düzenleyici etkisi olduğu düşünülmektedir. Çalışmada kentsel tüketim kaynaklı arıtma çamuru, yemek atıkları ve bahçe atıklarının bireysel olarak anaerobik parçalanması yerine birlikte değerlendirilmesinin sinerjistik etkilerden dolayı umut verici bir alternatif olduğu belirtilmektedir.

Birlikte anaerobik parçalanma, üretim yöntemine ve hammadde türüne bağlı olarak atık kompozisyonunun spesifik olabildiği endüstriyel organik atıklar için de kullanım potansiyeli olan bir prosestir. López González vd. (2017), şeker kamışı pres çamuru ile şilempenin birlikte anaerobik parçalandığında, %75 şilempe ve %25 şeker kamışı pres çamuru için en yüksek metan veriminin elde edildiğini belirlemişlerdir. Ziemiński ve Kowalska-Wentel (2015), şeker pancarı kökü silajı ve şilempenin birlikte anaerobik parçalanabilirliğini incelemiştir. Çalışmada, şeker pancarı kökü silajı:şilempe ağırlıkça 3:1, 1:1 ve 1:3 oranında karıştırılmıştır. Artan şilempe oranının biyogaz verimini düşürdüğü belirlenmiştir. En yüksek biyogaz verimi şeker pancarı kökü silajı:şilempe oranı 3:1 olduğunda elde edilmiştir. Şeker pancarı kökü silajı ve şilempenin bireysel metan verimleri elde edilen değerden sırasıyla %13 ve %28,6 oranında daha azdır.

Birlikte anaerobik parçalanma metan verimini iyileştirmesi yanında başka ekonomik faydalar da sağlamaktadır. Anaerobik tesislerin kurulumunun maliyeti yüksek olduğundan, her bir atık üreticisinin tesis kurması ekonomik açıdan fizibil olmayabilmektedir. Bu nedenle, farklı substratların birlikte değerlendirilmesi ilk yatırım

maliyetini azaltacaktır. Ayrıca, mevsimsel üretilen atıklar için bir anaerobik tesis işletmek ekonomik olmadığından bu atıkların mevcut bir anaerobik tesiste kullanımı maliyeti azaltacak ve metan üretimini artıracaktır (Mata-Alvarez vd. 2000).

Birlikte anaerobik parçalanma prosesi, tek başlarına anaerobik parçalanma prosesi ile değerlendirilmesi mümkün olmayan atıkları değerlendirerek, bu atıkların bertarafı için gerekli olan ekonomik yükün de ortadan kaldırılmasını sağlamaktadır. Özellikle, gittikçe sıkılaştıran çevre standartları, atık üreticilerini alternatif atık bertaraf yöntemleri bulmaya yöneltmektedir.

Birlikte anaerobik parçalanmanın avantajları derlendiğinde şu şekildedir (Mata-Alvarez vd. 2000; Mata-Alvarez vd. 2014; Mao vd. 2015)

- Metan verimini iyileştirmesi,
- Substrat karışımında nütrient dengesinin sağlanması,
- Reaktörde tamponlama amacıyla gerekli alkalinitenin sağlanması,
- Atıkların işlenmesi için gerekli nem muhtevasının sağlanması,
- Atıkların tek bir tesiste değerlendirilmesi ile yatırım maliyetinin azaltılması,
- Atık bertaraf maliyetlerinin azaltılması,
- Mevsimsel üretilen atıklar için alternatif bir değerlendirme yöntemi olması,
- Çevre standartlarının sağlanmasına katkı sağlaması.

Birçok avantajının yanında birlikte anaerobik parçalanma bazı dezavantajlar da içermektedir. En büyük dezavantaj, tesiste işlenen atıkların sürekli olarak temin edilmesidir. Proses stabilitesi için substrat bileşiminin dalgalanmaması gerekmektedir. Özellikle mevsimsel olarak üretilen atıkların bertarafında substrat karışımının iyi bir şekilde ayarlanması gerekmektedir. Bir diğer handicap, farklı atık türlerinin işlenmesinde farklı ekipmanlara ihtiyaç olduğundan bu ekipmanların prosese entegrasyonu gerekmektedir (Braun & Wellinger, 2005).

2.5. Anaerobik Parçalanma Prosesinin Kinetik Modellenmesi

Anaerobik parçalanma prosesi, yüksek kapasitelerde uygulanması ekonomik olan, dolayısıyla da yatırım maliyeti oldukça yüksek olan bir prostestir. Kurulacak olan bir tesisin ekonomik açıdan kar getirmesi elde edilecek metan üretimi ile doğrudan ilişkilidir. Ancak, yatırımcıların elde edilebilecek karı ön görmesi her zaman kolay olmamaktadır. Bu nedenle tesisi kurulumundan önce karar aşamasında, kullanılacak hammaddeden üretilebilecek metan miktarının doğru bir şekilde tahmin edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla, laboratuvar ölçekli sürekli sistemler kurulabilmekte veya kesikli biyokimyasal metan potansiyeli testi yapılarak atıktan elde edilebilecek metan miktarı tahmin edilebilmektedir. Ancak, bu sistemler ve analizlerin kullanımı için kurulu bir deneysel altyapının olması gerekmektedir. Ayrıca, bu deneylerin zahmetli ve süresinin uzun olması yatırımcıların hızlı hareket etmesine engel olmaktadır. Kinetik modeller bu noktada, kurulacak olan tesisin ekonomik fizibilitesi hakkında önemli bilgi sağlamaktadır. Kinetik modeller ile anaerobik parçalanma prosesi ve hammadde arasındaki ilişki tespit edilebilmekte ve benzer koşullar için gelecek model tahminleri yapılmaktadır. Belirlenen kinetik katsayılar, benzer kompozisyondaki bir hammaddeden elde edilecek metan üretimi hakkında, uzun deneysel süreçlere ihtiyaç duymadan,

yararlı bilgiler sağlamaktadır. Kinetik modeller ile tahmin edilen metan üretimi, tesisin ekonomik açıdan fizibil olup olmadığını belirlemeye yardımcı olmaktadır. Kullanılacak hammadde kompozisyonu değiştikçe, anaerobik parçalanma prosesinin tepkisi de değişeceğinden kinetik modeller atık kompozisyonu ile doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle, farklı atık türleri için farklı modeller daha iyi sonuç verebilmekte ve kinetik katsayılar değişmektedir (Zhen vd. 2016).

Anaerobik parçalanma prosesinin kinetik modellenmesi literatürde çok sayıda araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Kullanılan kinetik modeller incelendiğinde en çok Birinci Derece Kinetik model (Li vd. 2018; Zhang vd. 2014; Donoso-Bravo vd. 2010), Cone modeli (Li vd. 2018; Zhen vd. 2016), Modifiye Gompertz modeli (Syaichurrozi vd. 2013; Li vd. 2018; Zhang vd. 2014; Donoso-Bravo vd. 2010) ve Reaction Curve modelinin (Li vd. 2018; Donoso-Bravo vd. 2010) kullanıldığı görülmektedir.

Zhen vd. (2016), mikroalg ve yemek atıklarının birlikte anaerobik parçalanabilirliğini farklı kinetik modeller kullanarak modellemiştir. Cone modeli birlikte anaerobik parçalanmanın etkisini en iyi yansıtan model olarak belirlenmiştir. Ziemiński ve Kowalska-Wentel (2015), şeker pancarı kökü silajı ve şilempenin birlikte anaerobik parçalanabilirliğinde Modifiye Gompertz modelinin, deneysel veri ile uyumlu olduğunu belirtmektedir. Donoso-Bravo vd. (2010), konvansiyonel bir atıksu arıtma tesisinin son çöktürme tankından alınan çamura, termal ve ultrases ön arıtmanın etkisini kinetik modeller kullanarak incelemiştir. Çalışmada, Reaction Curve modelinin, Modifiye Gompertz ve Lojistik modele göre daha iyi sonuç verdiği belirlenmiştir. Reaction Curve modeli ile üretilebilecek metan miktarının doğru bir şekilde tahmin edilebileceğini belirtmektedir. Donoso-Bravo vd. (2010), Birinci Derece Kinetik modelin ise maksimum biyogaz üretimi ile ilişkili olan bozunmanın derecesinin tespitinde kullanılabileceğini belirtmiştir. Kinetik modellerin ham arıtma çamuru ve ön arıtma uygulanmış arıtma çamurunun karşılaştırılmasında uygun bir araç olarak kullanılabileceğini belirtmektedir. Li vd. (2018), yemek atığının anaerobik parçalanabilirliğini, Birinci Derece Kinetik, Fitzhugh, Reaction Curve, Cone ve Modifiye Gompertz olmak üzere 5 farklı kinetik model ile incelemiştir. Çalışmada, Modifiye Gompertz modelinin gecikme fazı süresinin tanımlanmasında, Reaction Curve modeline göre daha iyi sonuç verdiği belirtilmektedir. Birinci Derece Kinetik model ise organik madde azalmasını ve metan üretim verimini en iyi tanımlayan model olarak bulunmuştur.

2.6. Membran Biyoreaktörler

Günümüzde giderek artan su ihtiyacı sonucunda su kaynaklarının korunması ve atıksuların geri kazanımı her geçen gün önem kazanmaktadır. Deşarj standartlarının sıkılaşması ve yasal düzenlemelerden dolayı mevcut teknolojilerin yetersiz kalması membran proseslerin kullanımını gerekli kılmıştır. Membran prosesler ile bir yandan su geri kazanımı sağlanırken, bir yandan da atıksu içerisindeki katma değerli maddelerin geri kazanımı söz konusu olmaktadır. Membran, gelişen polimer teknolojisi ve yapılan araştırmalar ile daha ulaşılabilir ve uygun maliyetli bir malzeme haline gelmiş ve su ve atıksu arıtımında kendine geniş çapta kullanım alanı bulmuştur. Membran ile biyolojik arıtma sistemleri kombine edilerek membran biyolojik reaktör (MBR, Membran biyoreaktör) kavramı ortaya çıkmıştır (Judd 2006).

MBR'ların ilk ticari uygulaması, 1960'ların sonunda gemi kaynaklı atıksuların arıtımı için klasik aktif çamur sistemi ile ultrafiltrasyon membranı birleştiren Dorr-Oliver tarafından yapılmıştır. 1990'ların sonundan günümüze MBR sistemleri ciddi anlamda gelişim göstermişlerdir. 2006 yılı itibarıyla, dünya genelinde 200'den fazla ülkede değişik ölçeklerde MBR sistemleri uygulanmaktadır (Judd, 2006). MBR sistemleri ile reaktör içerisindeki biyokütleinin tutulması sağlandığından ilave bir son çöktürme tankına ihtiyaç duyulmamaktadır. MBR sistemlerin yaygınlaşması sonucunda, gelecekte son çöktürme tanklarının kullanımının ortadan kalkacağı ön görülmektedir (Yiğit 2008).

2.6.1. Membran sınıflandırılması

Su ve atıksu arıtımında, büyük çoğunlukla basıncın sürücü kuvvet olduğu membran sistemleri kullanılmaktadır. Membranlarda ayırma verimi gözenek çapına bağlı olarak değişmektedir. Membranlar gözenek çaplarına göre büyükten küçüğe sırasıyla, mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (TO) olmak üzere 4 sınıfa ayrılmaktadır.

Mikrofiltrasyon membranları, 0,05-2 µm arasında değişen gözenek çaplarına sahiptir. Mikrofiltrasyon membranları, atıksu içerisindeki partiküller, virüsler ve bakteriler başta olmak üzere belirtilen gözenek çapından büyük tüm maddeleri tutmaktadır. Mikrofiltrasyon membranlardaki ayırma mekanizması fizikseldir ve elektriksel yük veya adsorpsiyondan bağımsız olarak gözenek boyutuna göre ayırma verimi belirlenmektedir (Dereli vd. 2018).

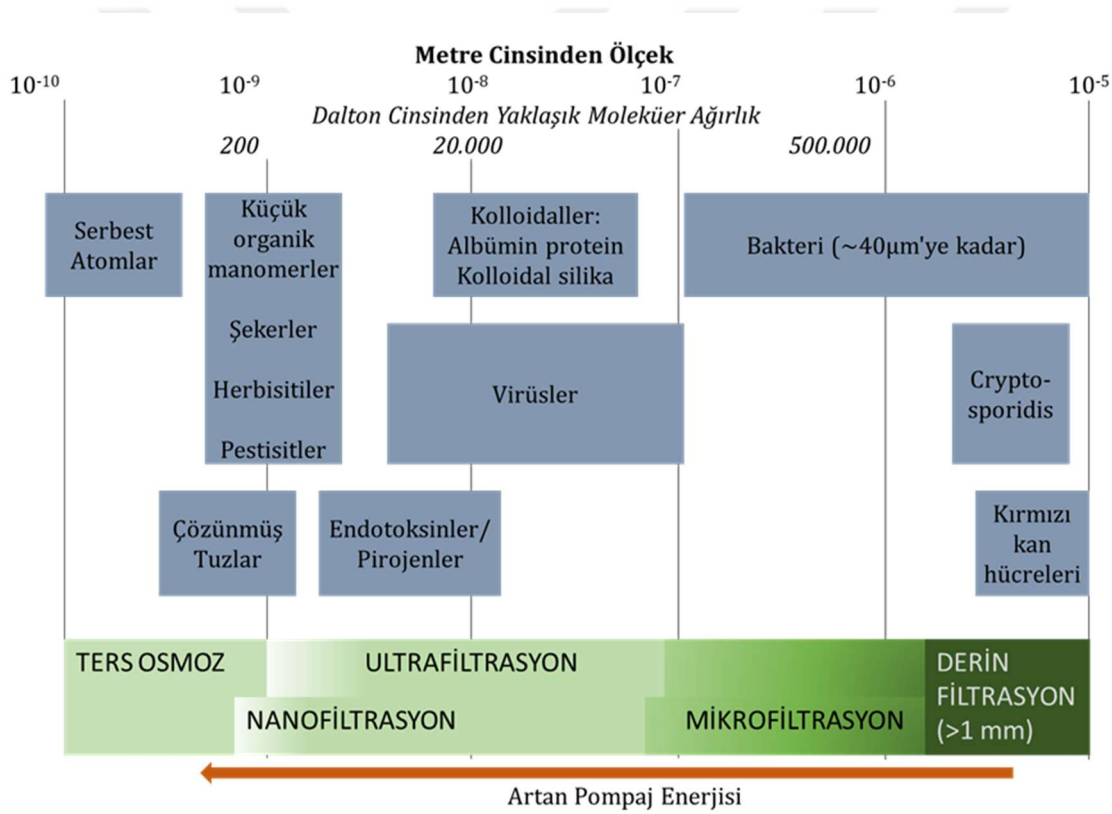
Ultrafiltrasyon membranları, 1–100 nm arasında değişen gözenek çaplarına sahiptir. Ultrafiltrasyon membranları, makromolekülleri, kolloidleri, askıda katı maddeleri, bakterileri, virüsleri ve moleküler ağırlıkları 1000 Da'dan büyük maddelerin tutulmasını sağlamaktadırlar. Ultrafiltrasyon prosesinde ayırma işlemi 1-10 bar arasında değişen hidrostatik basınç farkı ile yapılabilmektedir. Ultrafiltrasyon membranlardaki ayırma mekanizması, moleküler ayırma ve difüzyondur. Ultrafiltrasyon membranların seçiciliği, tutulmak istenen maddenin boyut farkına ve mikrofiltrasyondan farklı olarak bileşenlerin yüzey yüküne, membran özelliklerine ve hidrodinamik şartlara bağlıdır (Dereli vd. 2018).

Nanofiltrasyon membranları, ultrafiltrasyon ve ters osmoz membranları arasında bulunan bir membran türüdür. Nanofiltrasyon membranları, yaklaşık olarak 1-10 nm arasında değişen gözenek çaplarına sahiptir. Nanofiltrasyon membranları ile 200-1000 Da gibi düşük moleküler ağırlıklı maddelerin tutulması sağlanmaktadır. Nanofiltrasyon ile çok değerlikli tuzlar giderilebilmektedir. Bu özelliği ile nanofiltrasyon membranları kısmi demineralizasyon prosesi olarak kullanılmaktadırlar. Ultrafiltrasyon membranlarının tutamadığı çözünmüş tuzları, düşük moleküler ağırlıklı organik maddeleri ve organik boyayı tutabilmektedirler. Ters osmoz membranları ile kıyaslandığında giderim verimleri düşüktür. Nanofiltrasyon membranlarda ayırma mekanizması, gözenekli ve gözeneksiz membran arayüzünde hem eleme, hem de difüzyon şeklindedir (Dereli vd. 2018).

Ters osmoz prosesi, yoğun aktif yüzeye sahip membranlar kullanılarak tuz ve küçük moleküler ağırlıklı maddelerin ayrımında kullanılmaktadır. Ters osmoz

membranlarda taşınım mekanizması, çözünme/difüzyon olayıdır. Yüksek aktif yüzey yoğunluğundan dolayı, işletme basınçları, mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon proseslerine nazaran oldukça yüksektir. Ters osmoz membranlarda tuz konsantrasyonunun yüksek olduğu tarafta doğal osmoz basıncından daha yüksek bir basınç uygulanarak temiz suyun daha az konsantre olan tarafa geçmesi sağlanmaktadır. Bu sayede su içerisindeki tuzlardan arındırılmaktadır. Polimerik ters osmoz membranlarda tutulmanın gerçekleştiği membran yüzeyi gözeneksizdir. Temiz suyun geçişi çözelti/difüzyon modeli ile açıklanmaktadır. Çözücü ve çözeltilerin membran üst tabakasında çözündüğü ve difüze olduğu çözünme/difüzyon esnasında, membran polimeri ile süzüntü akımı arasındaki moleküler sürtünmeyi aşmak amacıyla yüksek basınçların uygulanması gerekmektedir (Hasar vd. 2018).

Gözenek çaplarına ve maddelerin tutulma performansına göre membran sınıflandırması Şekil 2.6'da sunulmaktadır.



Şekil 2.6. Ayrım performansına göre membran sınıflandırması (Judd ve Jefferson 2003)

2.6.2. Membran malzemesi

Spesifik bir uygulamada membran malzemesinin seçimi, üzerinde araştırma yapılması gereken en önemli konudur. Membran malzemesinin seçimi membran ile tutulan maddeler arasındaki etkileşimin doğasını ve büyüklüğünü kontrol imkanı sağlamaktadır (Saleh ve Gupta 2016).

Membranlar, organik ve inorganik malzemelerden oldukça geniş bir yelpazede üretilmektedir. Cam, seramik, metal, alumina, zeolit ve karbon membranlar inorganik membranlara örnektir. Yüksek sıcaklık ve konsantre kimyasal içeren maddelerin ayrımında seramik, alüminyum, cam ve güçlendirilmiş karbondan imal edilmiş membranların kullanımı önerilmektedir. İnorganik membranlar, polimer membranlara göre birçok avantaja sahiptir (Saleh ve Gupta 2016). Bu avantajlar şu şekildedir;

- İyi gözenek boyut dağılımı,
- Isıya karşı dirençli olmaları (Seramik membranlar 350 °C'ye dayanabilir),
- Kimyasallara karşı yüksek direnç,
- Geniş pH aralığında çalışabilme,
- Elektrokimyasal aktiviteler sonucu oluşan erozyona dayanıklı,
- Sert temizleme koşullarına dayanıklı,
- Polimerik membranlardan daha zorlu koşullarda çalışabilme,

Ancak tüm bu avantajlarının yanında inorganik membranların üretiminin zor ve maliyetli olması inorganik membranların kullanımını kısıtlamaktadır.

Polimerik malzemeler membran yapımında en yaygın kullanılan organik malzemelerdir. Çok sayıda polimer malzeme bulunmaktadır. Bu sayede, amaca yönelik uygun polimer seçimi yapılabilmektedir. polisülfon (PS), polietersülfon (PES), poliakrilonitril (PAN), polivinilidin florür (PVDF), polifenilsülfon (PPSu), polietermid (PEI), rejenere selüloz, selüloz asetat (CA) ve poliamid (PA) gibi polimer membranlar kullanılmaktadır. Çizelge 2.9'da membran yapımında kullanılan organik kimyasallar ve kullanıldığı ayırma prosesleri sunulmaktadır (Saleh ve Gupta 2016).

Çizelge 2.9. Ayırma prosesleri için membran yapımında kullanılan organik kimyasallar

Ayırma Prosesi	Kullanılan Malzemeler
Mikrofiltrasyon	Polisülfon (PS), polietersülfon (PES), poliakrilonitril (PAN), polivinilidin florür (PVDF), polifenilsülfon (PPSu), polietermid (PEI), rejenere selüloz, selüloz asetat, poliamid, polikarbonat, polipropilen, politetrafloroetilen, selüloz nitrat
Ultrafiltrasyon	Polisülfon (PS), polietersülfon (PES), poliakrilonitril (PAN), polivinilidin florür (PVDF), polifenilsülfon (PPSu), polietermid (PEI), rejenere selüloz, selüloz asetat, poliamid, polikarbonat, polipropilen,
Nanofiltrasyon	Poliamid
Ters Osmoz	Selüloz asetat

Polimerik membranların üretimi ucuz ve kolaydır. Ayrıca, amaca özgü olarak kolaylıkla modifiye edilebilmeleri polimerik membranların kullanımını yaygınlaştırmaktadır (Saleh ve Gupta 2016).

2.6.3. Anaerobik membran biyoreaktörler (AnMBR)

Anaerobik mikroorganizmaların düşük büyüme hızları nedeniyle düşük biyokütle üreme verimleri, daha az miktarlarda atık çamur üretimi ile sonuçlanmaktadır. Bu, anaerobik biyoteknolojinin en önemli avantajlarından biridir.

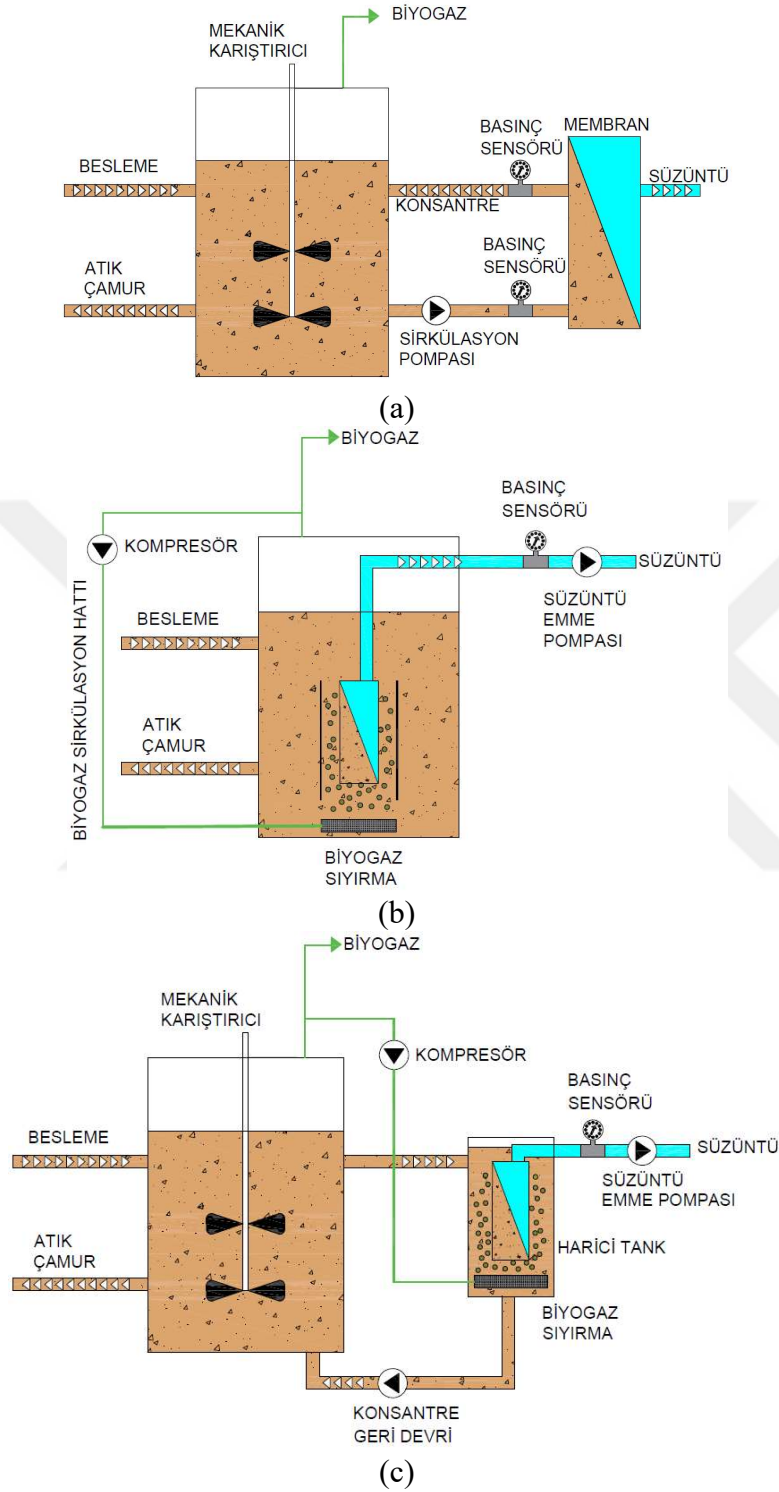
Ancak, anaerobik proseslerin bu özellikleri anaerobik reaktörlerde biyokütle konsantrasyonunun artırılması hususunda önemli bir handikapı da beraberinde getirmektedir (Zentgyörgyi ve Akó 2010). Anaerobik atıksu arıtımının başarısı biyokütle çamur yaşının hidrolik bekletme süresinden bağımsız olmasıyla sağlanabilmektedir. Bu durum genellikle biyofilm ve granül formasyonu ile sağlanmaktadır. Aşırı tuzluluk ve yüksek sıcaklık veya sabit biyokütle kalış süresinin sağlanmasının gerektiği, ancak biyofilm ya da granül formasyonunun sağlanamadığı durumlarda istenilen çamur yaşının sağlanması için membranların kullanıldığı fiziksel ayırma prosesi kullanılabilmektedir (Zentgyörgyi ve Akó 2010).

Anaerobik membran biyoreaktör (AnMBR), elektron alıcısı olarak oksijenin bulunmadığı ve biyokütle-sıvı ayrımının bir membran kullanılarak sağlandığı biyolojik arıtma prosesi olarak tanımlanabilmektedir. Anaerobik membran biyoreaktörler genellikle üç farklı konfigürasyonda dizayn edilmektedir. Bu konfigürasyonlar membran modülünün yerleşimine ve uygulanan kuvvet tipine göre değişiklik göstermektedir. Membran biyoreaktörler basınç veya vakum altında işletilmektedir. Basınç altında işletilen sistemlerde membran reaktör dışında bulunmaktadır. Bu reaktörler harici tip membran biyoreaktör olarak tanımlanmaktadır (Şekil 2.7(a)). Vakum altında işletilen membran biyoreaktörlerde membran modülü reaktör içerisinde veya reaktör dışında harici olarak yerleştirilebilmektedir.

Her bir konfigürasyonun avantajları ve dezavantajları mevcuttur. Harici tip konfigürasyonda enerji ihtiyacı fazlayken, membranların yıkanması ve temizlenmesi daha kolay olmaktadır. Batık membran biyoreaktörlerde geri devir hattına ihtiyaç duyulmamaktadır. Ancak membranlara müdahale etmek daha zordur. Harici batık membran biyoreaktörlerde sisteme müdahale daha kolay olurken membrana biyogaz vermek için kurulacak hattın ihtiyaçları maliyeti artırmaktadır. Batık ve harici membranların karşılaştırılması Çizelge 2.10'da sunulmaktadır.

Çizelge 2.10. Batık ve harici AnMBR sistemlerin karşılaştırılması (Yiğit 2008)

Batık AnMBR	Harici AnMBR
Düşük pompaj maliyeti	Yüksek pompaj masrafı
Düşük akı	Yüksek Akı (az alan gereksinimi)
Daha az temizleme ihtiyacı	Daha sık temizleme ihtiyacı
Düşük işletme maliyeti	Yüksek işletme maliyeti
Yüksek ilk yatırım maliyeti	Düşük ilk yatırım maliyeti



Şekil 2.7. Anaerobik Membran Biyoreaktör konfigürasyonları; **(a)** Basıncılı harici tip membran biyoreaktör; **(b)** Vakumlu batık tip membran biyoreaktör; **(c)** Vakumlu harici tip membran biyoreaktör

AnMBR sistemler, partiküler organik madde giderimi ve toplam katıları tutma gibi imkânlar sunmaktadır. Ayrıca, termofilik koşullarda, yüksek organik madde fraksiyonuna sahip askıda katı madde içeren atıksuların anaerobik arıtımında daha yüksek reaksiyon hızları ve dolayısıyla daha yüksek organik yükleme potansiyellerini mümkün kılmaktadır (Jeison vd. 2008).

Anaerobik membran biyoreaktör kullanımının diğer avantajları (Judd 2006):

- Reaktör hacmini koruyarak çamur konsantrasyonunda artış,
- Partiküler katılar içermeyen kalitesi yüksek çıkış suyu,
- Membranların kolloid maddeleri ve büyük molekülleri tutmasına bağlı olarak çıkış suyu standartlarını karşılamak daha kolaydır.

Membran biyoreaktörlerin dezavantajları ise yüksek ilk yatırım maliyeti, membranların tıkanması ve yüksek enerji maliyeti olarak sıralanabilmektedir. (Lee vd. 2001). Ayrıca, su ve atıksu arıtma sistemlerinde, membran kirlenmesi sonucu, membranların sık temizlenmesi ve değiştirilmesi gerekmektedir (Judd 2006).

Mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon membranları günümüzde kullanılan en yaygın membranlardır. Ultrafiltrasyon membranları 0,002 ile 0,05 mikron arasında bir gözenek büyüklüğüne sahip iken, mikrofiltrasyon membranlar genellikle gözenek boyutu > 0,05 mikron olan membranlardır. Ultrafiltrasyonda tutulan partiküllerin çapını belirlemek zor olduğundan, tutulan maddeleri tanımlamak amacıyla molekül ağırlığı kavramı kullanılmaktadır. Bu amaçla, maddelerin %90-95'inin tutulduğu molekül ağırlığını temsil eden kavram "moleküler ağırlık kesme oranı (MWCO)" olarak tanımlanmaktadır. Her iki membran türü de partikülleri tutmaktadır, ancak ultrafiltrasyonda daha küçük makromoleküller ve kolloidler de tutulmaktadır. Enerji kullanımını en aza indirmek ve akıyı maksimuma çıkarabilmek için gerekli ayırma prosesini sağlayacak en büyük gözenek çapı tercih edilmelidir (Liao vd. 2006).

İnorganik membranlar, polimerik membranlara kıyasla daha yüksek kimyasal ve ısı direncine sahiptirler. Piyasada cam, metal veya seramik membranlar bulunmaktadır. İnorganik membranların daha uzun ömürlü olmaları, özellikle atıksu karakterizasyonu problemlili olan endüstriyel atıksu arıtma tesislerinde tercih edilebilmektedirler. Ancak, inorganik membranların üretim maliyetinin yüksek olması ve kırılgan yapıda olmaları kullanım potansiyellerini kısıtlamaktadır (Saleh ve Gupta, 2016).

Seramik membranlar geri yıkama ile etkili bir şekilde temizlenebilmektedirler. Ayrıca, tıkanmaya, korozyona, aşınmaya ve yüksek dayanıma sahiptirler (Ersu ve Ong 2008). Ghyyoot ve Verstraete (1997) yaptığı çalışmada ticari seramik MF membranlarının 200-250 LMH akıya ulaştığını bulmuştur. Bu değer polimerik UF membranları ile elde edilen akının 10 katıdır ve her iki membranla da anaerobik çamur filtrasyonu çıkışında benzer çıkış suyu kalitesi elde edildiği görülmüştür (Ghyyoot ve Verstraete 1997).

Sistem maliyetleri göz önüne alındığında, son yıllarda bilimsel çevrelerde ve ticari araştırmalarda polimerik membranlara daha fazla ağırlık verilmektedir. En çok tercih edilen polimerik membran malzemeleri polivinilidin diflorid (PVDF) ve polietersulfon (PES) malzemelerdir. Piyasadaki membranların %75'i bu malzemelerden

üretimiştir (Santos ve Judd 2010). Polietilen (PE), polipropilen (PP) ve polisülfon (PSF) gibi polimerik malzemeler de bazı AnMBR uygulamalarında kullanılmaktadır.

AnMBR sistemlerde MF ve UF membran modüllerinde çoğunlukla hollow fiber, plaka veya tübüler modül konfigürasyonları kullanılmaktadır. Literatürde son yıllarda AnMBR sistemler ile yapılan çalışmalar ve kullanılan membran malzemeleri ile konfigürasyonları derlenerek Çizelge 2.11’de verilmiştir. Yapılan çalışmalar incelendiğinde çalışmalarda büyük ölçüde kentsel atıksu üzerine yoğunlaştığı görülmektedir. Membran malzemesi olarak en çok tercih edilen membran malzemesi PVDF membranlardır. Az sayıda çalışmada PE, PES ve seramik membran kullanılmıştır. Batık sistemlerde genellikle hollow fiber membran konfigürasyonu kullanılırken, harici sistemlerde tübüler modül konfigürasyonu tercih edilmiştir. Kullanılan membran gözenek çaplarının tamamına yakını 0,04-0,4 µm aralığında değişim göstermiştir.

Seib vd. (2016a) tarafından yapılan çalışmada kentsel atıksuların polimerik ve seramik membranlar ile arıtımı incelenmiştir. Çalışma sonucunda seramik membranın tıkanma derecesinin daha az olduğu, su hızından daha az etkilendiği ve enerji ihtiyacının daha düşük olduğu bulunmuştur. Literatürde anaerobik membranlarda kullanılan membran türleri ve gözenek çapları Çizelge 2.11’de verilmektedir.

Çizelge 2.11. Anaerobik membran biyoreaktörlerde kullanılan membran türleri ve gözenek çapları

Atıksu	Malzeme	Membran Tipi	Membran Gözenek Boyutu	Batık & Harici	Kaynak
Kentsel atıksu Düşük kuvvetli atıksu	PVDF Belirtilmemiş	Hollow fiber Dikdörtgen membran modülü	0,04 µm 40 µm	Harici Batık	Dong vd. 2016 Li vd. 2016
Kentsel atıksu Evsel atıksu Düşük kuvvetli kentsel atıksu Sentetik kentsel atıksu	PVDF PVDF & Seramik PE	Hollow fiber Hollow fiber Çapraz akışlı tübüler	0,05 µm MWCO - 100 kDa 0,1 µm	Batık Batık Harici	Robles vd. 2015 Gao vd. 2014 Seib vd. 2016 Aslan vd. 2014
Lignoselülüzik atık PAS ve sukroz Nişasta atıksuyu	PVDF Belirtilmemiş PVDF	Hollow fiber Plaka Tübüler	0,2 µm MWCO 200 kDa	Harici Batık Harici	Trad vd. 2015 Spagni vd. 2015 Yu vd. 2016
Sentetik tekstil atıksuyu Evsel atıksu	PES PVDF PVDF	Plaka Hollow fiber	0,45 µm 0,04 µm MWCO 70 kDa	Batık Harici Batık	Yurtsever vd. 2015 Ruigómez vd. 2016 Xie vd. 2010
Evsel atıksu Kenstsel atıksu	PVDF PVDF/Seramik	Plaka Tübüler	0,2 µm 0,02-0,5 µm	Harici Harici	Mei vd. 2016 M. D. Seib vd. 2016
Kentsel atıksu		Hollow fiber	0,085 µm		Ito ve Mensah 2016

Çizelge 2.11'in devamı

Atıksu	Malzeme	Membran Tipi	Membran Gözenek Boyutu	Batık & Harici	Kaynak
Düşük kuvvetli atıksu		Hollow fiber	0,04 μm		Monsalvo vd. 2014
Evsel atıksu	PES	Plaka	0,2 μm	Batık	Smith vd. 2015
Şarap üretim atıksuyu		Orelis, Rayflow Modülü		Harici	Basset vd. 2016
Tabakhane atıksuyu	PVDF	Plaka	0,4 μm MWCO 30 kDa	Batık	Umaiyaakunjaram ve Shanmugam 2016
Evsel atıksu	PVDF	Hollow fiber	30 nm	Harici	Wei vd. 2014
Sentetik kentsel atıksu	PE	Plaka	0,4 μm	Batık	(Fox ve Stuckey 2015)
Mezbaha atıksuyu		Hollowfiber	100 mm	Batık	(Jensen vd. 2015)
Evsel atıksu	Seramik	Plaka	0,08-0,3 μm	Batık	(Yue vd. 2015)
Seyreltik evaporasyon sıvısı	PVDF	Tüp	0,03 μm	Harici	(Dereli vd. 2014)
Hayvan atıksuları	PVDF	Tübüler	0,03 μm	Harici	(Wallace ve Safferman 2014)
Sentetik atıksu		Hollow fiber Ring			(Ding vd. 2015)
Protein içeren atıksu	Seramik	Tübüler	0,2 μm	Harici	(Hemmelmann vd. 2013)
Farmasötik	PVDF	Hollow fiber	0,04 μm	Harici	(Ng vd. 2015)
Melas	Chlorinated PE	Plaka	0,4 μm	Batık	(De Vrieze vd. 2014)
Atık aktif çamur	Grafen oksit	Hollow fiber		Harici	(Joshi vd. 2015)
Ön-hidroliz sıvısı	Chlorinated PE	Plaka	0,4 μm	Batık	(Kale & Singh, 2014)
Sızıntı suyu	PE	Plaka	0,4 μm	Batık	(Trzcinski ve Stuckey 2016)
Santrifüjlenmiş AD çamuru	Politetrafloroetilen	-	MF	Harici	(D. Lee vd. 2014)
	PVDF	Tübüler	MWCO 100 kDa	Harici	(Xiao vd. 2015)
Melas bazlı sentetik atıksu	Seramik	Tübüler	0,1 μm	Harici	(Chaikasem vd. 2014)
	PE	Plaka	0,45 μm	Harici	(D.-Y. Lee vd. 2014)
Kentsel atıksu ve Organik evsel atık		Hollow fiber	0,05 μm	Batık	(Pretel vd. 2016)
Kentsel atıksu	PES	Tübüler	0,03 μm	Harici	(Ozgun vd. 2015)

2.6.3.1. AnMBR'da arıtma ve filtrasyon performansını etkileyen faktörler

AnMBR sistemlerin performansı, sıcaklık, hidrolik bekletme süresi, çamur yaşı, organik yükleme hızı, akı, biyokütle konsantrasyonu ve EPS ve SMP

konsantrasyonundan etkilenmektedir. Bu parametrelerin önem ve etkileri aşağıda özetlenmiştir.

Sıcaklık

AnMBR'ler; psikrofilik, mezofilik ve termofilik sıcaklık koşullarında işletilebilmektedir. Sıcaklığın biyolojik reaksiyon hızları üzerindeki etkisi, biyolojik arıtma prosesinin genel verimi üzerinde büyük öneme sahiptir. Genellikle, sıcaklıktaki azalma, mikroorganizma aktivitesini azaltmaktadır. Bu da, KOİ giderim veriminde azalmaya neden olmaktadır. Ayrıca, sıcaklığın biyogaz çözünürlüğü, (in)organik bileşenlerin çözünürlüğü ve viskozite değişiminden dolayı biyolojik katıların çökme karakteristiği üzerinde büyük etkisi bulunmaktadır (Liao vd. 2006).

Teorik olarak, sistemin yüksek sıcaklıklarda işletilmesi, sıcaklığın çamur ve süzütünün reolojik davranışları üzerindeki etkisinden dolayı membran filtrasyonuna faydalı olmalıdır. Sıcaklık, Newtonian sıvılardaki viskoziteden kaynaklı kesme gerilmesi ve kesme hızı arasındaki ilişkiyi etkilemektedir. Batık AnMBR'de elde edilen akıların küçük partiküllerin gelişimine bağlı olarak değiştiği görülmüştür. Bu koşullarda sıcaklık akı üzerinde az bir etki göstermiştir. Bu doğrultuda, sıcaklığın çamurun özellikleri ve kompozisyonu üzerindeki fizyolojik etkilerinin, membran filtrasyonuna olan etkisi, sıcaklığın çamur ve süzütünün reolojik davranışları üzerindeki etkisinden daha önemlidir (Zentgyörgyi ve Akó 2010).

Yoo vd. (2014), seri bağlı AnFBR ve AnFMBR'da, sıcaklığın evsel atıksu arıtımındaki etkisini araştırmıştır. Çalışmada 25°C, 20°C, 15°C ve 10°C olmak üzere 4 farklı sıcaklıkta arıtma performansını incelemiştir. AnFBR ve AnFMBR'deki HRT sırasıyla 1 ve 1,3 saat olarak seçilmiştir. Çalışmada, besleme atıksu KOİ konsantrasyonu 235-300 mg/L aralığında değişmiştir. 25°C, 20°C, 15°C ve 10°C için AnFBR-AnFMBR için KOİ giderim verimleri sırasıyla %72±7-%91±4, 66±11-89±3, 63±17-91±5 ve 58±10-93±3 aralığında değişmiştir. Bu değerler incelendiğinde, sıcaklıktaki azalmaya paralel olarak AnFBR'in giderim performansının azaldığı ancak AnFMBR'in performansının genel olarak çok değişmediği görülmektedir. Membranın filtrasyon performansı sıcaklıktan etkilenmemiş ve stabil bir süzüntü kompozisyonu sağlamıştır.

Martinez-Sosa vd. (2011), harici batık membran modülünün kullanıldığı tam karışımli AnMBR'da, kentsel atıksuyun mezofilik ve psikrofilik sıcaklık koşullarında arıtımını ve membran performansını araştırmıştır. Çalışmada sıcaklık 20°C ve 35°C arasında değişmiştir. Besleme atıksuyu KOİ konsantrasyonu 630±82 mg/L'dir. Sıcaklık 28°C'den 20°C'ye düştüğünde KOİ giderim verimi %90'dan %82'ye azalmış, ancak bir süre sonra tekrara %90'a çıkmıştır. Membran filtrasyonu ise sıcaklıkla birlikte olumsuz etkilenmiştir. 35°C, 28°C ve 20°C için membran tıkanma hızı sırasıyla 0,14 mbar/gün, 1,68 mbar/gün ve 2,61 mbar/gün belirlenmiştir. Çalışmada sıcaklık ile birlikte membran ayırma performansı etkilenmemiş ancak tıkanma süreleri kısalmıştır.

Yüksek sıcaklık membran filtrasyonunu olumlu yönde etkilemektedir. Sıcaklıkla birlikte viskozite azalmakta ve bu da aynı kayma gerilmesinde daha az enerji sarfiyatına neden olmaktadır. Düşük süzüntü viskozitesi, membran permeabilitesini artırmakta ve

transmembran basıncını azaltmaktadır. Bu nedenle termofilik MBR'lar mezofilik MBR'lara göre daha iyi filtrasyon performansına sahiptir (Zentgyörgyi ve Akó 2010).

Sıcaklığın bir diğer önemli etkisi ise atıksuyun fiziksel ve kimyasal yapısını değiştirebilmektedir. Örneğin; sıcaklığın azalması ile reaktörde üretilen metanın atıksu içerisindeki çözünürlüğü artmaktadır. Üretilen metanın %38 ile %85'inin atıksu içinde çözünebildiği belirtilmektedir. Bu oranların büyüklüğü dikkate alındığında, atıksu içerisindeki çözünmüş metan ekonomik açıdan büyük bir kayba neden olmaktadır. Ayrıca, atıksuyun doğaya deşarjı sonucunda, metanın sera gazı etkisi nedeniyle çevresel etkisi bulunmaktadır. Bu durum özellikle, seyreltik atıksuların anaerobik olarak düşük sıcaklıklarda arıtımında önem taşımaktadır (Bandara vd. 2011; Yue vd. 2015).

Hidrolik bekletme süresi (HRT) ve çamur yaşı (SRT)

Hidrolik bekletme süresi (HRT) atıksu arıtma tesisinin maliyetini doğrudan etkileyen bir tasarım parametresidir. Artan HRT daha büyük reaktör hacmine neden olmaktadır. Bu da, ilk yatırım maliyetini önemli ölçüde etkileyebilmektedir. Bu nedenle, arıtımı yapılacak atıksu için optimum hidrolik bekletme süresinin belirlenmesi önemlidir.

Ding vd. (2019), mezofilik ve atmosferik sıcaklık koşullarında farklı HRT'lerin arıtma performansı ve mikrobiyal topluluk üzerindeki etkilerini araştırmıştır. AnMBR sistemi 6 saat, 12 saat ve 24 saat olmak üzere 3 farklı HRT'de işletilmiştir. Besleme atıksu KOİ konsantrasyonu 570 mg/L ile 630 mg/L arasında değişmiştir. Mezofilik koşullarda 6 saat, 12 saat ve 24 saat HRT için elde edilen mikrobiyal KOİ giderim oranları sırasıyla %89,1, %86,1 ve %73,3'tür. HRT arttıkça, beklenenin aksine arıtma performansının düştüğü tespit edilmiştir. HRT arttıkça membran tıkanma süreleri uzamıştır. 6 saat, 12 saat ve 24 saat HRT için tıkanma süreleri sırasıyla 30 gün, 52 gün ve 107 gün tespit edilmiştir. Azalan HRT ile reaktörde ölçülen SMP ve EPS değerleri artmıştır. HRT ile değişim gösteren mikrobiyal topluluğun SMP ve EPS üretiminde etkili olduğu düşünülmektedir. EPS ve SMP'nin membran tıkanmasında etkili olduğu belirtilmektedir.

AnMBR'larda biyokütle reaktör içerisinde tutularak HRT ve SRT birbirinden bağımsız hale gelmektedir. Anaerobik mikroorganizmalar düşük büyüme hızlarına sahip olduğundan, AnMBR'lar aerobik sistemlere göre daha yüksek SRT'lerde işletilmektedirler. Ortam sıcaklığında işletilen bir AnMBR için gerekli SRT, mezofilik koşulların yaklaşık iki katıdır. AnMBR'larda SRT'nin bağımsız olması, özellikle düşük sıcaklıklarda kentsel atıksuların arıtımını mümkün kılmaktadır.

Dereli vd. (2014), harici membran içeren tam karışımli anaerobik reaktörde (TKR) yüksek yağ içeren mısır silajının, farklı SRT'lerde biyolojik performansını incelemiştir. Çalışmada 20 gün, 30 gün ve 50 gün olmak üzere 3 farklı SRT'nin etkisi incelenmiştir. Yüksek SRT'lerin daha iyi biyolojik bozunma verimi sağladığı tespit edilmiştir. Ancak 50 SRT'de uzun zincirli yağ asitlerinin birikiminden kaynaklandığı düşünülen bir inhibisyon gerçekleşmiştir.

Annop vd. (2014), iki kademeli batık AnMBR'da palm yağı üretim atıklarının arıtımını araştırmıştır. Çalışmada çamur yaşının membran tıkanmasına etkisi

incelenmiştir. Artan SRT'nin yüksek biyokütle konsantrasyonuna ve kek tabakasında düşük çözünür ve kolloid fraksiyonu birikimine neden olduğu belirtilmektedir. Çalışmada tıkanmanın doğrudan biyokütle konsantrasyonu ile bağlantılı kek tabakasının oluşumundan kaynaklı olduğu tespit edilmiştir. Artan SRT'nin batık AnMBR'lardaki membran tıkanması üzerinde negatif etkisi olduğu belirtilmiştir.

Organik yükleme hızı (OLR)

AnMBR sistemleri biyokütlenin reaktör içerisinde tutulmasını sağladığından, AnMBR'lar yüksek biyokütle konsantrasyonlarında işletilebilmektedirler. Yüksek biyokütle konsantrasyonu AnMBR'ları ani ve yüksek organik yüklemelere karşı daha dirençli yapmaktadır.

Literatürde 0,3 kgKOİ/m³/gün ile 12,5 kgKOİ/m³/gün aralığında değişen organik yükleme hızlarında yapılmış çalışmalar bulunmaktadır. Artan organik yükleme hızı konvansiyonel anaerobik sistemlerde çıkış suyu kalitesini etkilerken, AnMBR'ların daha stabil bir çıkış suyu kalitesine sahip olduğu belirtilmektedir. AnMBR'larda artan OLR ile biyogaz veriminin de lineer olarak arttığı tespit edilmiştir (Ozgun 2015).

Wei vd. (2014), harici membran modülünün kullanıldığı TKR'de sentetik kentsel atıksu arıtımında organik yükleme hızının etkisini araştırmıştır. Çalışmada 0,03 µm PVDF membran kullanılmıştır. Çalışmada 6 ve 12 saat olmak üzere iki farklı HRT'de 0,8 kg KOİ/m³.gün ile 10 kg KOİ/m³.gün arasında değişen organik yükleme hızlarının etkisi incelenmiştir. Wei vd. (2014), 6 kg KOİ/m³.gün OLR'nin sürdürülebilir olduğunu tespit etmiştir. 6 kg KOİ/m³.gün OLR'de, 0,015-0,026 gUKM/gKOİ gibi çok düşük biyokütle büyümesi elde edilmiştir. Ayrıca, 300 mLCH₄/gKOİ'nin üzerinde (Teorik metan verimi 382 mLCH₄/gKOİ) metan verimi elde edilmiştir. Sürdürülebilir OLR değerinde, 500 mg/L KOİ konsantrasyonuna sahip besleme atıksuyunun arıtımında 1,57 kWh/m³ atıksu enerji kazanımı elde edilmiştir.

Akı

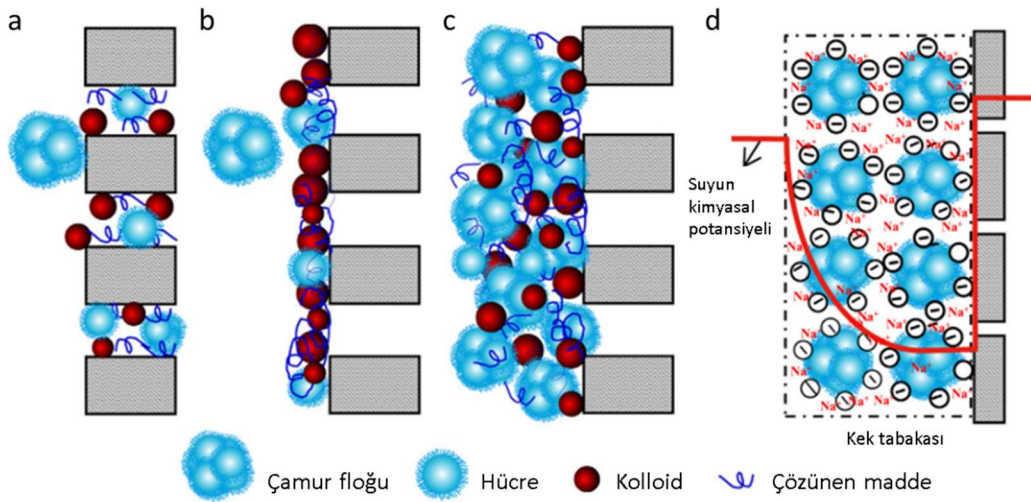
İşletme akısının seçimi, AnMBR'larda tıkanma kontrolünde büyük önem taşımaktadır. Sistemin kritik akı değerinin altında işletilmesi membran tıkanmasının önlenmesinde kullanılan stratejilerden biridir. Kritik akı değeri, membran malzemesine, konfigürasyonuna ve işletme sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir (Meng vd. 2009). Sürdürülebilir akı değerinin tespiti AnMBR sistemlerin işletme maliyetini büyük oranda düşürebilmektedir.

Mei vd. (2018), pilot ölçekli harici batık membran modülünün kullanıldığı TKR'de mezofilik koşullarda kentsel atıksu arıtımını incelemiştir. Sistem, 2,2 saat HRT, 4,7-20,1 g/L biyokütle konsantrasyonunda işletilmiştir. Sistemde 0,2 µm gözenek çapına sahip hollow fiber membran kullanılmıştır. Sistem 5 dakika filtrasyon, 30 saniye dinlenme ve 30 saniye geri yıkama döngüsünde işletilmiştir. Geri yıkama akısı 12 LMH olarak belirlenmiştir. Çalışmada, 20 mbar ile 200 mbar TMP değerleri ile 6 LMH değerinde stabil akı sağlanmıştır.

Hücre dışı polimerik madde (EPS) ve çözünmüş mikrobiyal ürünler (SMP) konsantrasyonu

EPS'in bağlı veya çözünmüş formu, membran biyoreaktörlerdeki tıkanmanın en önemli sebebi olarak görülmektedir. Bağlı EPS proteinler, hücre yüzeyinde veya dışında bulunan, polisakkaritler, nükleik asitler, lipitler, humik asitler vb. maddelerden oluşmaktadır. Çözünmüş EPS ve SMP aynı anlama gelmektedir. SMP substrat metabolizması veya hücre ölümü sonucunda çözelti içerisine salınan organik bileşikler olarak tanımlanmaktadır. Bu nedenle SMP substrat kullanımı kaynaklı ve biyokütle kaynaklı ürünler olarak ikiye ayrılmaktadır (Meng vd. 2009).

MBR'lerin çoğu sabit akı modunda çalıştırılmaktadır. Bu işletme şeklinde TMP artışında 3 farklı faz görülmektedir. 1. fazda keskin bir TMP artışı, 2. fazda uzun süreye yayılmış bir TMP artışı ve 3. fazda yine hızlı bir TMP artışı görülmektedir. SMP'ler, gözenekleri tıkkama, jel tabakası ve kek tabakası oluşumu, kirletici tabakasındaki ve osmotik basınç etkisindeki değişiklikler gibi birçok farklı mekanizma ile MBR'lardaki bu TMP artış profilini ve membran kirlenmesini büyük ölçüde etkilemektedir. Şekil 2.8'de bu mekanizmalardan bazıları sunulmaktadır (Lin vd. 2014).



Şekil 2.8. Bazı membran tıkanma mekanizmalarının şematik gösterimi, (a) porların tıkanması, (b) jel tabakası oluşumu, (c) kek tabakası oluşumu, (d) osmotik basıncın etkisi (Lin vd. 2014)

Aslan vd. (2014), farklı membran modülleri ile batık AnMBR'da gaz sıyrmanın membran tıkanmasına etkisini araştırmıştır. Çalışmada, yarı kritik akı koşullarında, SMP ve EPS gibi makromoleküllerin membran yüzeyinde birikiminin filtrasyon direncinde şiddetli artışa neden olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 2.12'de tıkanmada etkili çeşitli faktörler ile membran tıkanması arasındaki ilişki sunulmaktadır. Çizelge 2.12 incelendiğinde SMP ve EPS'in membran tıkanması ile ilişkilendirildiği çok sayıda çalışma olduğu görülmektedir. Ayrıca çamur yapısı tıkanmada önemli rol oynamaktadır. İşletme koşulları ise doğrudan veya dolaylı olarak membran tıkanmasına katkı sağlamaktadır.

Çizelge 2.12. Tıkanmada etkili çeşitli faktörler ile membran tıkanması arasındaki ilişki (Meng vd. 2009)

Çamur Özellikleri	Membran tıkanması üzerindeki etkileri	Kaynak
<i>Çamur Özellikleri</i>		
MLSS	- MLSS↑/ normalize geçirgenlik ↓ - MLSS↑/ tıkanma potansiyeli ↑ - MLSS↑/ kek direnci↑, spesifik kek direnci↓	Trussell vd. 2007 Psoch ve Schiewer 2006 Chang ve Kim 2005
Viskozite	- Viskozite↑/ membran geçirgenliği↓ - MLSS/Viskozite↑/ membran geçirgenliği ↓ - Viskozite ↑/ membran direnci↑	Li vd. 2007 Trussell vd. 2007 Chae vd. 2006
F/M	- F/M↑/ tıkanma hızı↑ - MLSS (2–3 g/L): F/M↑/ tersinir olmayan tıkanma↑ - MLSS (8–12 g/L): F/M↑/ tersinir tıkanma↑ - F/M↑/ kirletici içerisinde bulunan protein↑	Trussell vd. 2006 Watanabe vd. 2006
EPS	- Polisakkarit ↑/ tıkanma hızı ↑ - Bağlı EPS, spesifik kek direncine etki etmektedir - Polisakkarit↑/ tıkanma hızı↑ - Bağlı EPS↑/ membran direnci↑ - Gevşek bağlı EPS, tüm çamurun filtreleme direncinin çoğuna katkıda bulunmaktadır.	Kimura vd. 2005 Drews vd. 2006 Cho vd. 2005 Lesjean vd. 2005 Chae vd. 2006 Ramesh vd. 2007
SMP	- SMP, MLSS'den daha önemlidir. - Koloidal TOK süzünü akısı ile bağlantılıdır - Filtrasyon direnci SMP ile belirlenmektedir - Muhtemel tıkanma sebebi SMP olabilir - Polisakkaritler tıkanmanın olası göstergeleridir - SMP↓/ tıkanma indeksi↓ - Tıkanma hızı SMP ile ilişkilidir	Zhang vd. 2006 Fan vd. 2006 Jeong vd. 2007 Spérando vd. 2005 Jang vd. 2006 Trussell vd. 2006
<i>İşletme koşulları</i>		
SRT	- SRT 100 günden 20 güne düşmüştür / TMP↑ - SRT 30 günden 10 düşmüştü / tıkanma↑ - SRT↑/ SMP konsantrasyonunun tıkanma potansiyeli↑ - SRT 5 günden 3 güne düşmüştür / fouling↑	Ahmed vd. 2007 Zhang vd. 2006 Liang vd. 2007 Ng vd. 2006
HRT	- HRT↓/ membran tıkanması↑ - HRT↓/ membran tıkanması ↑ - HRT↓/ membran tıkanması ↑	Meng vd. 2007 Chae vd. 2006 Cho vd. 2005
Akı	- Kritik akının altı, giderilemeyen kirlenmeyi azaltır - Kritik akının altı, giderilemeyen kirlenmeyi azaltır	Lebegue vd. 2008 Guo vd. 2007

2.6.3.2. Anaerobik membran biyoreaktörler ile evsel atıksu arıtımı konusunda literatürde mevcut çalışmalar

Mevcut aerobik evsel atıksu arıtma tesisleri, yoğun enerji tüketme ve bertarafı zorunlu olan büyük miktarlarda atık çamur üretmektedir. Ayrıca, atıksu içerisindeki potansiyel kaynakların kullanımı da mümkün olmamaktadır. Amerika Birleşik Devletleri'nde kentsel atıksu arıtma tesislerinin enerji ihtiyacının, toplam enerji

kullanımındaki payı yaklaşık olarak %3'tür (Smith vd. 2012). Dünya genelinde su kaynaklarının azalması, mevcut su yönetim planlarının ve teknolojilerinin yeniden gözden geçirilmesini gerektirmektedir. Enerji ve su üzerindeki baskı, alternatif teknolojilerin uygulanmasını da beraberinde getirmektedir. Bu noktada, evsel atıksuların göreceli düşük organik içeriğine rağmen, çok büyük miktarlarda üretilmesi, evsel atıksuların anaerobik parçalanma prosesi ile değerlendirilmesini ön plana çıkarmaktadır. Ancak, evsel atıksuların düşük organik yüke sahip olması ve anaerobik mikroorganizmaların düşük büyüme hızları nedeniyle anaerobik proseslerde istenilen biyokütle konsantrasyonları sağlanamamaktadır. AnMBR sistemleri biyokütlenin reaktör içerisinde tutulmasını sağlayarak yüksek biyokütle konsantrasyonlarında çalışmayı mümkün kılmaktadır. Bu amaçla, son yıllarda evsel atıksuların AnMBR'lar ile arıtımı ve enerji kazanımı üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır. AnMBR ile evsel atıksu arıtımında yüksek organik giderim verimleri elde edilebilmektedir. Ancak, nütrient giderimi çok kısıtlı olmaktadır. Bu nedenle, çıkış suyunda nütrient giderimi için ilave bir prosese ihtiyaç duyulmaktadır. Bu duruma bir alternatif ise, AnMBR süzüntüsünün sulama suyu olarak kullanımıdır. AnMBR süzüntüsü, içerisindeki nütrientlerden dolayı, bitkilerin nütrient ihtiyacının karşılanmasında kullanım potansiyeline sahiptir.

Peña vd. (2019), AnMBR ile ortam sıcaklığında evsel atıksu arıtımını incelemiştir. Peña vd. (2019), elde edilen süzüntü suyu kalitesinin İspanya'nın tarımda sulama suyu kullanım kriterlerini karşıladığını belirtmektedir. AnMBR'lerde kullanılan gözenek çaplarının mikroorganizmaları tutacak boyutta olmasından dolayı, süzüntü suyunun, sulama suyu olarak kullanımında ilave bir proses gerekmebileceğini belirtmiştir.

AnMBR süzüntü suyunun, sulama suyu olarak kullanımında dikkat edilmesi gereken bir diğer unsur ise ağır metal konsantrasyonlarıdır. Kanalizasyon sistemine endüstriyel kaynaklı bir deşarj olması durumunda, deşarj kriterleri sulama suyu standartlarını sağlayamayabilmektedir. Peña vd. (2019), endüstriyel deşarj olmadığı durumda evsel atıksuyun kompozisyonundaki ağır metal konsantrasyonlarının deşarj standartlarının çok altında olduğunu belirtmektedir.

AnMBR ile evsel atıksu arıtımındaki en büyük engel ise membran tıkanmasıdır. Düşük organik yük ve evsel atıksuların yüksek hidrolik bekleme sürelerinde arıtımı, çok büyük tanklara ihtiyaç duyacağından, yatırım maliyetini artırabilmektedir. Böyle bir durumda evsel atıksudan elde edilecek enerji, tesisin yatırım ve işletme maliyetlerini istenilen ölçüde karşılayamayabilmektedir.

Literatürde son 10 yılda AnMBR ile evsel atıksu arıtımı hakkında yapılan çalışmalara ait arıtma ve membran filtrasyon performansı verileri Çizelge 2.13 ve Çizelge 2.14'de sunulmaktadır.

Çizelge 2.13. Evsel atıksu arıtımında kullanılan AnMBR'ların arıtma performansları (Dereli vd. 2018 güncellenmiştir)

Reaktör Tipi	Atıksu Kaynağı	Sıcaklık	Giriş KOİ Kons.	KOİ Giderim verimi	HRT	OLR	SRT	AKM	Metan Üretimi	Kaynak
		(°C)	(mg/L)	(%)	(saat)	(kgKOİ/m ³ .gün)	(gün)	(g/L)	(mL CH ₄ /g KOİ _{giderilen})	
FFMBR	Sentetik Atıksu	30±1	120,2±9,8 mgTOK/L	90	7,5	-	-	-	265	H. Liu vd. 2020
TKR	Sentetik atıksu	25-35	570-630	75-92	6-12-24	-	-	-	-	Ding vd. 2019
TKR	Sentetik Atıksu	35	350-500	-	7	-	-	10	-	Liu vd. 2019
UASB	Kentsel Atıksu	10-28	1729±914	>90	8-10	1-5	-	-	90-140	Peña vd. 2019
Kademeli FMBR	Sentetik atıksu	25	261±3	93	1,3-2,1	2,87-4,56	-	-	3,26 mol CH ₄ /m ³ atıksu	Aslam vd. 2018
TKR	Kentsel Atıksu	35	223±111	87	2,2	3	-	4,7-20,1	120	Mei vd. 2018
Sünger Destekli UAGB	Sentetik Atıksu	20	330-370	93,7±1,7	12	-	-	22,34±0,41	156.3 ± 5.8	Chen vd. 2017
FMBR	Kentsel Atıksu	23±1	809	-	3	-	Sonsuz	-	-	Wu vd. 2017
Havasız Filtre-Havasız FB Reaktör	Sentetik ve Gerçek	10; 25	480±50	>90	4,2; 5,6; 9,8	-	-	-	-	Seib vd. 2016
Harici TKR/ Harici	Gerçek	23±1	-	-	8,5	-	40, 70, 100	11,3 - 21,3	-	Dong vd. 2016
TKR	Evsel Atıksu	25-35	417 ± 61	87	7,1-8;4,8-5,8	0,43-0,9 kg/kgUKM.gün	60	-	244-366	Mei vd. 2016

Çizelge 2.13'ün devamı

Reaktör Tipi	Atıksu Kaynağı	Sıcaklık	Giriş KOİ Kons.	KOİ Giderim verimi	HRT	OLR	SRT	AKM	Metan Üretimi	Kaynak
		(°C)	(mg/L)	(%)	(saat)	(kgKOİ/m ³ .gün)	(gün)	(g/L)	(mL CH ₄ /g KOİ _{giderilen})	
UASB Reaktör/ Harici	Sentetik	25	530±30	92	6	2	-	-	-	Ozgun vd. 2015
UASB Reaktör/ Batık	Gerçek	18	978±210	90	12,8 - 14,2	1,6-2	-	-	-	Gouveia vd. 2015
TKR	Evsel Atıksu	25-30	330.4 ± 89.8	88	7,5	-	60	12,8	300±10	Yue vd. 2015
TKR/ Harici	Sentetik	35±1	400±10	98	0,96-12	0,8-10	1000	4,9-13,3 gUAKM/L	0,129- 0,396	Wei vd. 2014
Kademeli FMBR	Kentsel Atıksu	10-25	235-300	>86	2,3	1,2-2,3	-	-	-	Yoo vd. 2014
Kademeli FMBR	Kentsel Atıksu	8-30	198-285	93±3	4,6-6,8	-	36	-	-	Shin vd. 2014
TKR/ Batık	Gerçek	25-30	426,8± 59,4	84-86	10	1,02± 0,14	30; 60; 90	8,03- 13,579	0,19- 0,50 LCH ₄ /gün	Huang vd. 2013
TKR/ Batık	Sentetik ve Gerçek	15±0,1	440	92±5; 69±10	16-24	0,44- 0,66; 0,17- 0,393	300	-	-	Smith vd. 2012
TKR/ Batık	Gerçek	33, 21	410; 720	-	44348	0,71; 0,64	76±10, 74±16	-	-	Giménez vd. 2012
UASB Reaktör/ Batık	Sentetik	21-24	452±34, 8	96,3- 98,7	8	1,2	-	-	-	Cerón- Vivas vd. 2012
UASB Reaktör/ Batık	Sentetik	27-30	500±10	85; 96c	2; 12	6; 1	-	1,6; 10,1	-	Liu vd. 2012

Çizelge 2.13'ün devamı

Reaktör Tipi	Atıksu Kaynağı	Sıcaklık	Giriş KOİ Kons.	KOİ Giderim verimi	HRT	OLR	SRT	AKM	Metan Üretimi	Kaynak
		(°C)	(mg/L)	(%)	(saat)	(kgKOİ/m ³ .gün)	(gün)	(g/L)	(mL CH ₄ /g KOİ _{giderilen})	
TKR/ Batık	Sentetik	-	425	83	12	-	∞d	4,6	-	Achilli vd. 2011
TKR/ Harici	Sentetik	15; 25	500	>85; >95	12	1	-	-	-	Ho ve Sung, 2010
UASB Reaktör/ Harici	Sentetik	30	500	96	24	5,1	50	-	-	Gao vd. 2010

Çizelge 2.14. Evsel atıksu arıtımında kullanılan AnMBR'ların filtrasyon performansları (Dereli vd. 2018 güncellenmiştir)

Reaktör Tipi	Konfigürasyon	Membran Tipi	Malzeme	Gözenek Çapı	Akı	Transmembran basıncı (TMP)	Çapraz Akış Hızı	Gaz Sıyırma Hızı	Kaynak
				(μm)	(LMH)	mbar	(m/sn)	(L/dk)	
FFMBR	Harici Batık	Hollow Fiber	PVDF	0,02	20	50-100	-	0,01-0,1 $\text{m}^3/(\text{m}^2.\text{saat})$	H. Liu vd. 2020
TKR	Batık	Hollow Fiber	PVDF	0,2	-	0-300	-	-	Ding vd. 2019
TKR	Harici Batık	Düz Tabaka-Tübüler	PVDF-Seramik	0,1-0,1	25	0-500	-	27 $\text{m}^3/(\text{m}^2.\text{saat})$	Liu vd. 2019
UASB	Harici Batık	Hollow Fiber	-	0,045	10-19	100-750	-	36-94 $\text{m}^3/(\text{m}^2.\text{saat})$	Peña vd. 2019
Kademeli AFMBR	Harici Batık	Tübüler	Seramik	0,5	17-27	100-400	-	-	Aslam vd. 2018
TKR	Harici Batık	Hollow Fiber	-	0,2	6	20-200	-	28	Mei vd. 2018
Sünger Destekli UAGB AFMBR	Batık	Hollow Fiber	PVDF	0,22	5,3	0-300 mbar	-	-	Chen vd. 2017
TKR	Batık	Hollow Fiber	PVDF	0,1	5-10-20-30	0-200	-	-	Wu vd. 2017
Havasız Filtre-Havasız FBR	Harici	Tübüler	PVDF, Seramik	0,018; 0,05	5,9; 6,3; 7,4	90 $\pm$ 40; 220 $\pm$ 80	0,018-0,024	-	Seib vd. 2016
TKR	Harici	-	PVDF	0,04	17	15-300	-	13,1	Dong vd. 2016
TKR	Harici Batık	Düz Tabaka	Seramik	0,08	6-6,7;8,8-10,5	-	-	0,2-0,6 $\text{m}^3/(\text{m}^2.\text{saat})$	Mei vd. 2016
UASB Reaktör	Harici	Hollow Fiber	PES	0,03	12,03	85	1	-	Ozgun vd. 2015
UASB Reaktör	Batık	Hollow Fiber	-	0,045	10-14	400-550	-	9-16 m/saat	Gouveia vd. 2015

Çizelge 2.14'ün devamı

Reaktör Tipi	Konfigürasyon	Membran Tipi	Malzeme	Gözenek Çapı	Akı	Transmembran basıncı (TMP)	Çapraz Akış Hızı	Gaz Sıyırma Hızı	Kaynak
				(µm)	(LMH)	mbar	(m/sn)	(L/dk)	
TKR	Batık	Düz Tabaka	Seramik	0,2	6	0-300 mbar	-	-	Yue vd. 2015
TKR	Harici	Hollow Fiber	PVDF	0,03	6-12	<100	0,1-0,3	-	Wei vd. 2014
Kademeli AFMBR	Harici Batık	Tübüler	PVDF	0,1	9	95-300	-	-	Yoo vd. 2014
Kademeli FMBR	Harici Batık	Hollow Fiber	PVDF	0,03	4,1-7,5	100-500	-	-	Shin vd. 2014
TKR	Batık	Düz Tabaka	PES	0,2	>7	100-800	-	4,67	Huang vd. 2013
TKR	Batık	Düz Tabaka	Polieter sülfon (PES)	0,45	-	0-300	-	-	Smith vd. 2012
TKR	Batık	Hollow Fiber	-	0,05	-	-	-	-	Giménez vd. 2012
UASB Reaktör	Batık	Tübüler	PVDF	100 kDa	4,2±0,2; 5,2±0,4	<400	-	-	Cerón-Vivas vd. 2012
UASB Reaktör	Batık	Hollow Fiber	PVDF	0,1	5	<350	-	-	Liu vd. 2012
TKR	Batık	Düz Tabaka	Poliolefin	0,4	10,5	-	-	8	Achilli vd. 2011
TKR	Harici	Tübüler	Politetrafloroetilen (PTFE)	1	5	69-552	-	-	Ho ve Sung, 2010
UASB Reaktör	Harici	Düz Tabaka	Poli (eter-blok-amid) ile Kaplanmış Polivinilidin Florür (PVDF)	100-30 kDa	8-12	-	-	-	Gao vd. 2010

Shin vd. (2014), seri bağı AFBR ile AFMBR ile ılıman iklimde evsel atıksu arıtımını araştırmıştır. Çalışma kapsamında, 1 m³ hacimli AFBR ve 0,77 m³ hacimli AFMBR'den oluşan pilot ölçekli tesis işletilmiştir. AFBR reaktörü, reaktör hacminin %25'ini kaplayan efektif boyutu 0,8-1 mm olan granüler aktif karbon (GAC) ile doldurulmuştur. AFMBR'da her biri 1,85 m uzunluktaki 0,03 µm gözenek çaplı hollow fiber PVDF membranlar içeren 5 modül kullanılmıştır. Toplam membran alanı 39,5 m²'dir. AFMBR içerisine toplam hacminin %60'ını kaplayacak şekilde 264 kg GAC eklenmiştir. Yukarı akış hızı granüler aktif karbonun %100 oranında genişlemesini sağlayacak şekilde, 75 m/saat olarak ayarlanmıştır. Reaktörün ilk kurulum aşamasında 25 gün süresince, HRT 11,1 saat olarak belirlenmiş, bu aşamada KOİ ve çKOİ giderim verimleri sırasıyla %21 ve %47 olarak tespit edilmiştir. İlk aşamada besleme atıksuyu KOİ değeri 207 mg/L ölçülmüştür. Ardından HRT 4,8 saate düşürülmüş ve 60 gün süresince bu değerle işletilmiştir. Bu aşamada ortalama tKOİ değeri 424 mg/l, KOİ ve çKOİ giderim verimleri sırasıyla %47 ve %62 olarak belirlenmiştir. Çalışmanın geri kalanında HRT 2 saate düşürülmüştür. Membran akısı bir pompa yardımıyla kontrol edilmiş ve 6,1-7,5 LMH değerine ayarlanmıştır. Çalışmanın 95. gününden sonra akı 7,5 LMH, HRT 2,6 saate ayarlanmıştır. Zaman içerisinde TMP değerinde bir artış gözlenmiştir. TMP değerinin aşırı artmasını engellemek için 107. günden sonra sürekli filtrasyon yerine, 30 dakika filtrasyon, 5 dk dinlenme olacak şekilde sistem işletilmiştir. Bunun neticesinde, net membran akısı 7,5 LMH'den 6,2 LMH'e azalmıştır. HRT 3,1 saat olmuştur. Ardından yaz süresince akı 6,7 LMH, net akı 5,6 LMH'e düşürülmüştür. HRT 3,5 saat olmuştur. İkinci güz dönemi süresince, artan TMP nedeniyle membran akısı 6,1 LMH, net akı 5,1 LMH'e düşürülmüştür. Kış döneminde ise net akı 4,1 LMH'e kadar düşmüştür. Kış döneminde membran tıkanmasını azaltmak için filtrasyon döngüsü 30 dakika filtrasyon, 10 dakika dinlenme olacak şekilde değiştirilmiştir. HRT 3,8-4,8 arasında değişmiştir. İşletme süresince, değişen hava sıcaklığına bağlı olarak işletme koşulları ve elde edilen giderim verimleri değişkenlik göstermiştir. İlk güz dönemi süresince sıcaklık mevsimsel olarak 8°C ile 30°C arasında değişmiştir. AFMBR süzöntüsünde elde edilen tKOİ giderim verimi kış mevsiminde %81±9 iken artan sıcaklıkla birlikte %94±3' yükselmiştir. İkinci güz döneminde ise aklime olan sistemin performansı incelenmiştir. 2. güz döneminde sıcaklık 9°C ile 25°C arasında değişmiştir. 2. güz döneminde kış ayında elde edilen tKOİ giderim verimi 1. güz dönemine göre yaklaşık %9 artarak %90±2 olarak belirlenmiştir. 2. güz döneminde sonbahar ve kış mevsimlerinde elde edilen tKOİ giderimleri %90'ının üzerindedir. TMP değeri işletme süresince artarak 455. günde 500 mbar'a ulaşmıştır. İlk 65 gün süresince TMP 100 mbar seviyesinde kalmış, ancak hava sıcaklığının azalması ile 270 mbara yükselmiştir. Bu aşamada filtrasyon döngüsüne 5 dk dinlenme eklenmiştir. Bunun sonucunda TMP 240 mbar'ın altına düşmüş fakat zaman için 300 mbar seviyesine yükselmiştir. 367. günün ardından dinlenme periyodunun etkisini gözlemleyebilmek için sürekli filtrasyona geçilmiştir. Dinleme periyodu olmadan TMP hızlı bir şekilde 560 mbar seviyesine yükselmiştir. Dinlenme periyodunun eklenmesi ile TMP 485. güne kadar 400 mbar seviyelerinde kalmıştır. İşletme süresince herhangi bir membran temizliği yapılmamıştır. Her bir çeyrekte temizlik yapılmasının tıkanma kontrolünde faydalı olabileceği belirtilmiştir. İşletme süresince AFMBR'da GAC'ın akışkanlaşması için harcanan enerji AFBR'ye kıyasla 10 kat daha fazladır. Enerji tüketiminin azaltılması için AFMBR dizaynının değiştirilmesi önerilmektedir. Çalışmada elde edilen metandan elde edilen enerji miktarı 0,14kWsaat/m³ atıksu olarak hesaplanmıştır. Bu değer, kullanılan pilot tesisin enerji ihtiyacının büyük kısmını karşılamaktadır. Yapılacak

modifikasyonlar ile enerji pozitif bir sistem tasarımının mümkün olduğu belirtilmektedir.

Chen vd. (2017), farklı reaktör konfigürasyonlarının, granüler AnMBR ile kentsel atıksu arıtımına olan etkisini araştırmıştır. Çalışma kapsamında 4 L aktif çalışma hacmine sahip eş hacimli iki adet AnMBR sistemi işletilmiştir. İşletme sıcaklığı $20\pm0,5^{\circ}\text{C}$ olarak ayarlanmıştır. Reaktörlerden biri batık, diğeri ise harici batık membran konfigürasyonunda işletilmiştir. Çalışmada $0,22\ \mu\text{m}$ gözenek çapına sahip toplam membran alanı $0,06\ \text{m}^2$ olan hollow fiber membranlar kullanılmıştır. Her iki sistemde 7 LMH akı değerinde, 12 saat hidrolik bekletme süresi ve $0,7\ \text{m/saat}$ yukarı akış hızında işletilmiştir. Çalışmada tıkanma, TMP değerinin takibi ile belirlenmiştir. 300 mbar TMP değerinde sistemin çalışması durdurulmuştur. AnMBR sistemleri sentetik evsel atıksu ile beslenmiştir. Besleme atıksuyu KOİ konsantrasyonu $320\ \text{mg/L}$ ile $360\ \text{mg/L}$ aralığında değişmiştir. Her iki AnMBR’da da %92 KOİ giderimi sağlanmıştır. Nutrient giderimi ise kısıtlı kalmıştır. Çamur özelliklerinin değişimi incelendiğinde her iki reaktörde de çamur çökeltme özelliğinin kötüleştiği tespit edilmiştir. Partikül boyut dağılımlarına bakıldığında batık granüler AnMBR’da partikül boyut dağılımının önemli ölçüde küçüldüğü tespit edilmiştir. TMP değerindeki değişimler ile karşılaştırıldığında partikül boyut dağılımının tıkanma üzerinde etkili olduğu düşünülmektedir. Harici batık AnMBR’da TMP 75. günde 300 mbar seviyesine ulaşırken, bu süre batık AnMBR’da sadece 25 gün sürmüştür. EMP ve EPS konsantrasyonları incelendiğinde batık AnMBR’da ani TMP artışı ile EPS konsantrasyonunun paralellik gösterdiği tespit edilmiştir. SMP konsantrasyonunda ise her iki reaktörde zaman içinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Çalışmada membran tıkanma mekanizmasının daha iyi anlaşılabilmesi için kek tabakası analiz edilmiştir. Batık AnMBR’da harici batık AnMBR’a kıyasla daha yüksek EPS konsantrasyonu belirlenmiştir. Tıkanma profilleri değişkenlik göstermesine rağmen her iki reaktörde de çok yakın metan üretim verimleri elde edilmiştir. Çalışmada, harici batık granüler AnMBR’ın evsel atıksu arıtımında daha iyi granüler çamur yapısı ve daha uzun işletme süresi sağlamasından dolayı, daha umut verici bir konfigürasyon olduğu belirtilmektedir.

Yukarıda sunulan iki örnek çalışma literatürde mevcut çalışmaların detayını sunmak amacıyla verilmiştir. Bununla birlikte tüm çalışmaların tez kapsamında detaylı bir şekilde sunulması mümkün olmayacağından önemli kriterler ve bilgiler Çizelge 2.13 ve Çizelge 2.14’de özetlenmeye çalışılmıştır.

Çizelge 2.13’den görüleceği üzere evsel atıksuyun arıtımında genel olarak akışkan yatak MBR, tam karışimli MBR ve UASB sistemi olmak üzere farklı reaktör konfigürasyonlarının ortam sıcaklığı ve mezofilik koşullarda işletildiği tespit edilmiştir. Literatürde bulunan çalışmalarda evsel atıksu KOİ konsantrasyonunun genel olarak $120-1729\ \text{mg/L}$ aralığında seçildiği ve %69-99 aralığında KOİ giderim verimi elde edildiği gözlenmiştir. Evsel atıksuyun anaerobik arıtımında HRT 1-24 saat aralığında ve genel olarak 6-12 saat tercih edilirken, çamur yaşı (SRT) genel olarak sonsuz kabul edilerek reaktör sistemleri çalıştırılmıştır. Organik yükleme hızı ise $0.17-10\ \text{kg/m}^3.\text{d}$ aralığında kullanılmıştır. Evsel atıksuyun anaerobik arıtımında, $90-500\ \text{mL CH}_4/\text{gKOİ}$ aralığında metan verimi elde edilmiştir.

Çizelge 2.14 incelendiğinde evsel atıksuyun arıtımında, akışkan yatak MBR, tam karışım MBR ve yukarı akışlı anaerobik çamur tabakası sistemlerine genel olarak batık ve harici membran modüllerinin entegre edildiği gözlenmiştir. Ancak, laboratuvar ölçeğinde birçok çalışmada batık membran ünitesi kullanılmakla birlikte, gerçek ölçekte membran değişimi nedeniyle harici membran ünitesi kullanımının daha uygulanabilir olduğu belirlenmiştir. Çalışmalarda genel olarak mikrofiltrasyon gözenek boyutuna sahip hollow fiber, düz tabaka ve tübüler tipte membran konfigürasyonlarının tercih edildiği tespit edilmiştir. Literatürde bulunan çalışmalarda 4.1- 30 LMH aralığındaki akılarda çalışıldığı gözlenmiş olmakla birlikte genel olarak 5-8 LMH akı değerlerinde verimli sistem işletiminin yapılabildiği belirtilmiştir. Ayrıca, membran tıkanmasında 800 mbar TMP değerleri gözlenmiş olmakla birlikte, enerji maliyeti açısından genel olarak membranların 300-400 mbar TMP değerlerinde temizlenmeye alındığı tespit edilmiştir.

2.7. Tez Çalışmasının Amacı ve Özgünlüğü

Tez çalışmasının amacı, anaerobik parçalanma prosesinin sahip olduğu sınırlı sayıda dezavantajın, kombine prosesler ve yenilikçi teknolojileri farklı substratlar için kullanarak proses performanslarının geliştirilmesine yönelik uygulamaların yapılması ve dezavantajların ortadan kaldırılmasının sağlanmasıdır. Bu kapsamda doktora tezinde Şekil 2.9’da verilen üç farklı çalışma yapılmıştır.

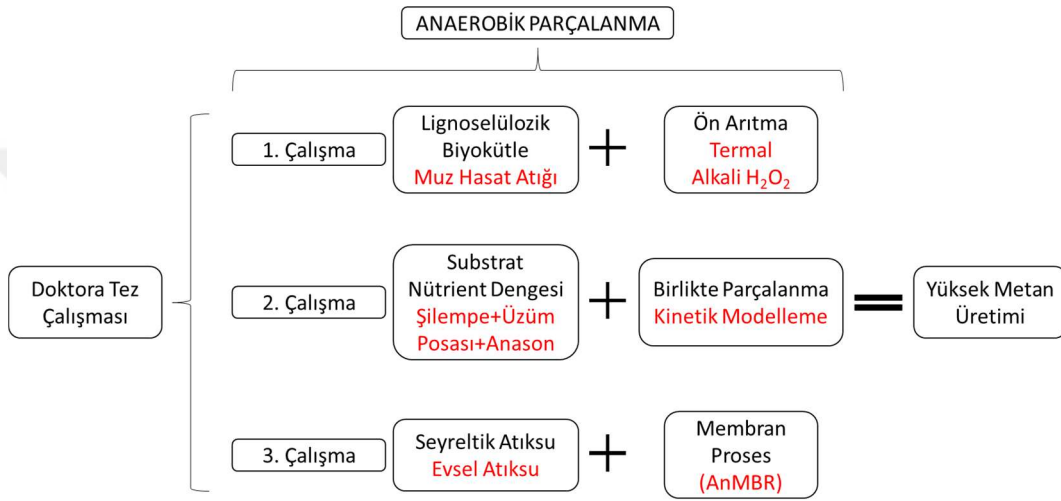
İlk çalışmanın amacı; anaerobik parçalanmada hidroliz verimlerinin düşük olması nedeniyle, metan üretim verimi düşük olan lignoselülozik atıklara ön arıtma uygulanarak metan üretim veriminin artırılmasıdır. Bu kapsamda Antalya bölgesinde yoğun üretimi yapılan muz meyvesinin hasat döneminde oluşan muz hasat atıklarına termal alkali H_2O_2 ön arıtma uygulanmış ve metan üretim potansiyelinin artırılması için ön arıtma prosesinin proses optimizasyonu yapılmıştır. Literatürde termal alkali H_2O_2 ön arıtma prosesinin muz hasat atıklarına uygulandığı, ön arıtma prosesinin optimizasyonunun yapıldığı ve biyogaz üretim potansiyelinin araştırıldığı bir çalışma tespit edilmemiştir.

İkinci çalışmanın amacı; farklı organik atıkların nütrient içeriklerindeki eksiklik ve fazlalıkları nedeniyle anaerobik parçalanmada kurulamayan substrat dengesi ve nütrient eksikliğine bağlı düşük metan üretim veriminin, birlikte anaerobik parçalanma prosesi ile aşılmasıdır. Bu kapsamda Antalya bölgesinde faaliyet gösteren alkollü içecek üretim tesisinin atıkları olan şilempe, üzüm posası ve anasonun birlikte anaerobik parçalanabilirlikleri incelenmiştir. Bu kapsamda şilempe, üzüm posası ve anasonun karakterizasyon analizleri yapılmış, birlikte anaerobik parçalanabilirliği farklı substrat oranlarında incelenmiş ve kinetik modellemesi yapılarak substratların birlikte anaerobik parçalanmadaki rolleri atık yönetimi kavramı ile birlikte değerlendirilmiştir. Literatürde şilempe, üzüm posası ve anasonun birlikte anaerobik parçalanabilirliği konusunda yapılmış detaylı bir çalışma tespit edilmemiştir.

Üçüncü çalışmanın amacı ise seyreltik atıksuların anaerobik parçalanma prosesi ile arıtılmasında gözlenen düşük metan üretiminin ve düşük biyokütle büyüme problemlerinin membran prosesler ile aşılmasının sağlanmasıdır. Bu kapsamda sürekli AnMBR sisteminde evsel atıksuyun arıtılabilme performansı incelenmiştir. Literatürde AnMBR sistemi ile evsel atıksu arıtımı konusunda yapılan çalışmalar bulunmakla

birlikte, kullanılan membran tipi ve proses optimizasyonu konusunda çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

Doktora tez çalışması sonucunda elde edilen veriler, farklı sektörlerden kaynaklanan atıklara, kombine prosesler ve yenilikçi teknolojilerin anaerobik parçalanma prosesine entegre edilmesi ile anaerobik parçalanma proseslerinin kullanım alanlarının yaygınlaştırılarak geliştirilebileceğini göstermektedir. Tez çalışması içeriği ve uygulama çeşitliliği ile sektör uygulayıcılarına alternatif değerlendirme yöntemleri hakkında bilgi sunma niteliği taşımayı hedeflemektedir.



Şekil 2.9. Doktora tez çalışması kapsamı

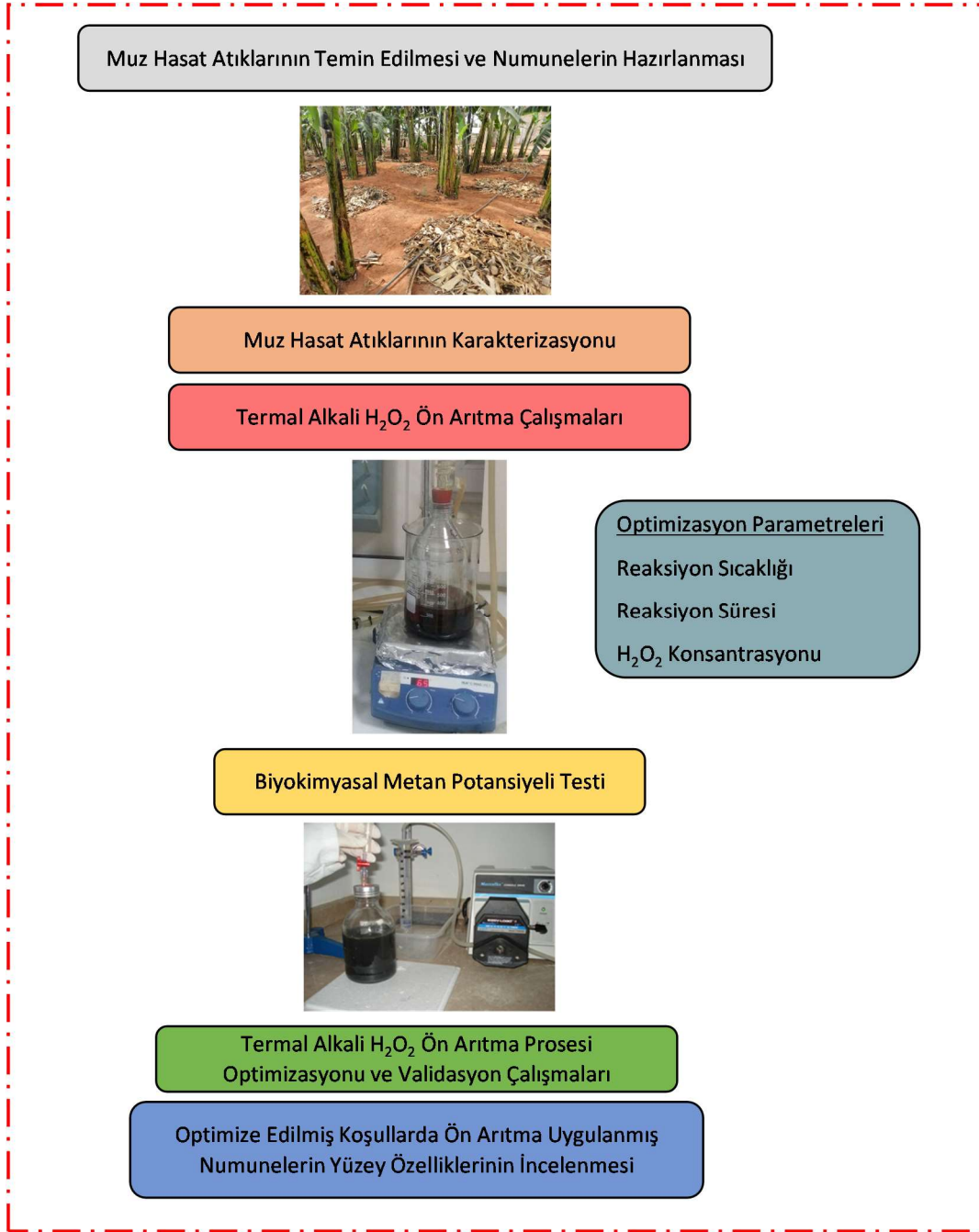


3. MATERYAL VE METOT

Bu tez çalışması kapsamında anaerobik parçalanma prosesinin dezavantajlarını ortadan kaldırmaya yönelik olarak üç farklı çalışma yapılmıştır. İlk çalışmada Antalya bölgesinde yoğun üretimi yapılan muz meyvesinin hasat döneminde oluşan, muz hasat atıklarına termal alkali H_2O_2 ön arıtma uygulanmış, metan üretim potansiyelleri belirlenmiş ve termal alkali H_2O_2 ön arıtma prosesinin optimizasyonu yapılmıştır. İkinci çalışmada Antalya bölgesinde faaliyet gösteren alkollü içecek üretim tesisinden kaynaklanan şilempe, üzüm posası ve anason atıklarının bireysel ve farklı oranlardaki karışımlarının metan üretim potansiyelleri belirlenmiş ve elde edilen metan üretimlerine ait kinetik katsayılar farklı kinetik modeller kullanılarak belirlenmiştir. Son çalışmada ise hollow fiber PVDF membran içeren sürekli AnMBR sistemde evsel atıksuyun arıtma ve filtrasyon performansı incelenmiştir.

3.1. Termal Alkali H_2O_2 Ön Arıtma Çalışması

Lignoselülozik biyokütlenin metan üretim veriminin ön arıtma prosesi ile artırılması kapsamında izlenen çalışma planı Şekil 3.1’de verilmektedir. Çalışma kapsamında lignoselülozik biyokütle kaynağı olarak Antalya bölgesinde yoğun olarak üretilen muz meyvesi hasat atıkları (MHA) kullanılmıştır. Boyut küçültme işlemine tabi tutulan MHA’nın kompozisyonunu belirlemek amacıyla karakterizasyon analizleri yapılmıştır. Karakterizasyon analizleri sonrasında üretilebilecek metan miktarını zenginleştirmek amacıyla termal alkali H_2O_2 ön arıtma deneyleri planlanmış ve ön arıtma deneyleri yapılmıştır. Ön arıtma uygulanan MHA’nın metan üretim potansiyelleri belirlenmiştir. Termal alkali H_2O_2 ön arıtma proses performansının tespit edilmesinde kullanılan bağımsız değişkenler için modeller kurulmuş, istatistiksel analizler yapılmış ve modeller kullanılarak ön arıtma prosesinin optimizasyonu yapılmıştır. Optimizasyonda metan üretimi için optimum proses koşulları tespit edilmiştir. Optimum koşullarda model tarafından tahmin edilen cevap değişkenlerinin değerlerinin doğruluğunu tespit etmek için validasyon deneyleri yapılmıştır. Son olarak, optimize edilmiş koşullarda ön arıtma uygulanmış numunelerin yüzey özellikleri ve moleküler bağ yapıları incelenmiştir.



Şekil 3.1. Ön arıtma çalışmaları kapsamında izlenen çalışma planı

3.1.1. Muz hasat atıklarının temini ve hazırlanması

MHA, Akdeniz Üniversitesi, Ziraat Fakültesi seralarından temin edilmiştir. Temin edilen MHA esas olarak gövde, sap ve yapraklardan oluşmaktadır. Taze MHA paslanmaz çelik bıçakla yaklaşık 1 cm'lik parçalar haline getirilerek deneyler için uygun boyutlara indirilmiştir. Çalışmada kullanılacak olan numuneler, ön arıtma ve BMP testleri yapıncaya kadar -20°C'de plastik kaplarda saklanmıştır. Elementel analiz için MHA numuneleri ilk olarak liyofilize edilmiş ve ardından 1 mm ortalama partikül büyüklüğüne öğütülerek elementel analize hazır hale getirilmiştir.

3.1.2. Muz hasat atıkları karakterizasyon analizleri

MHA karakterizasyon analizleri üç paralel olacak şekilde yapılmış ve tekrarlanabilir sonuçlar ortalama değer olarak sunulmuştur. Analizler yaş ağırlık bazında yapılmıştır. TKM ve UKM parametreleri kuru ağırlığa göre de belirlenmiştir. Elementel analiz için numuneler liyofilize edilerek kurutulmuş ve kuru olarak analiz edilmiştir.

3.1.2.1. Toplam katı madde (TKM) analizi

TKM analizleri Standart Metot 2540-C'ye göre yapılmıştır. TKM, belirli miktarda numunenin 103-105°C'de sabit tartıma gelene kadar etüvde kurutulması sonucunda oluşan ağırlık kaybının belirlenmesi ile ölçülmüştür (APHA/AWWA/WEF, 2005).

3.1.2.2. Uçucu katı madde (UKM) analizi

UKM, TKM'nin organik kısmını temsil etmektedir. UKM analizi Standart Metot 2540-C'ye göre yapılmıştır. UKM, TKM içeriği bilinen numunenin 550°C'de fırında yakılması ve sabit tartıma getirilmesi sonucu gözlenen ağırlık kaybının belirlenmesi ile ölçülmüştür (APHA/AWWA/WEF, 2005).

3.1.2.3. çKOİ analizi

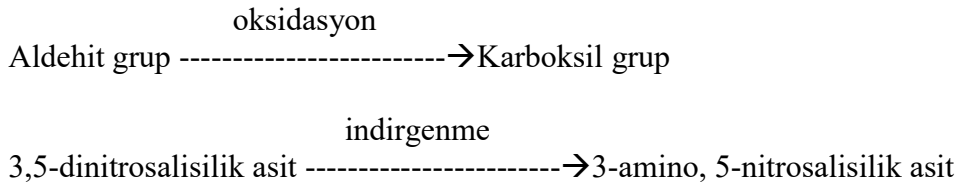
Numunelerin çKOİ içerikleri, numunenin 13300 rpm'de 15 dakika santrifüjlenmesinden sonra Hach-Dr. Lange hazır test kitleri kullanılarak yapılmıştır. Analizin prensibi, oksitlenebilen maddelerin, gümüş sülfatın katalizör olarak bulunduğu ortamda 148°C'de 2 saat oksitlenmesi ve sülfürik asit-potasyum dikromat çözeltisi ile reaksiyona girmesi şeklindedir. Numunenin çKOİ (mg/L) değeri spektrofotometrede 605 nm dalga boyunda okunmuştur. çKOİ analizinde Hach-Lange DR5000 spektrofotometre ve Lange LT200 marka ısıtıcı blok kullanılmıştır.

3.1.2.4. Van Soest fraksiyonları (Selüloz (CELL), Hemiselüloz (HEMI), Lignin (LIGN), Çözünür Madde (SOLU))

Selüloz, hemiselüloz, lignin ve çözünür fraksiyon analizleri Van Soest (1963) metoduna göre yapılmıştır. Gravimetrik analiz metodu olan Van Soest yöntemi, nötral ve asidik deterjanla ardışık ekstraksiyonun ardından selüloz konsantrasyonunun belirlenmesi için güçlü asit ekstraksiyonu temeline dayanmaktadır. Van Soest analiz sonucu dört fraksiyonla ifade edilmektedir. SOLU (çözünür fraksiyon); nötral deterjanla ekstrakte edilen organik madde miktarıdır. HEMI (hemiselüloz fraksiyonu); nötral deterjan ile asit deterjan ekstraksiyonu arasındaki farktır. CELL (selüloz fraksiyonu); %72'lik H₂SO₄ ile ekstraksiyon sonrasında tespit edilmektedir. LIGN (lignin fraksiyonu) ise %72'lik H₂SO₄ ile muamele sonrasında elde edilen UKM miktarıdır (Van Soest, 1963). Selüloz (CELL), hemiselüloz (HEMI), lignin (LIGN), çözünür madde (SOLU) fraksiyon analizlerinin yapılmasında Gerhardt - FBS6 Van Soest Seti kullanılmıştır.

3.1.2.5. Toplam indirgen şeker analizi

Toplam indirgen şeker tayini için dinitro salisilik asit (DNS) metodu (Miller, 1959) kullanılmıştır. DNS metodu; aldehit grupların oksidasyonu sonucu oluşan ve indirgen şeker olarak bilinen serbest karbonil grupların (C=O), 3,5-dinitrosalisilik asitle indirgenmesi esasına dayanmaktadır. 3,5-dinitrosalisilik asit alkali şartlar altında sırasıyla 3-amino, 5-nitrosalisilik aside indirgenmektedir.



İndirgen şeker miktarı analizinde, glikoz kullanılarak standart glikoz çözeltileri hazırlanmıştır. Kalibrasyon eğrisinin hazırlanmasında 0, 200, 400, 600, 800, 1000 mg glikoz/L konsantrasyonları kullanılmıştır. DNS ile muamele sonrası numunelerin absorbansı spektrofotometre yardımıyla 575 nm’de ölçülmüştür.

3.1.2.6. Toplam şeker analizi

Toplam şeker (glikoz) konsantrasyonunun belirlenmesinde Anthrone metodu kullanılmıştır (Dreywood, 1946). Anthrone metodu, karbonil gruplarının (C=O) miktarının ölçülmesi ile karbonhidrat konsantrasyonu belirlenmesi prensibine dayanmaktadır. Yöntem, yüksek sıcaklık ve asit konsantrasyonuna (100°C ve %98’lik H₂SO₄) maruz bırakılan polisakkaritlerin monomerlerine parçalanması sonrasında beş karbonlu (pentoz) ve altı karbonlu (heksoz) şekerlerin sırasıyla furfural ve hidroksimetilfurfurala çevrilmesi ve oluşan bu parçalanma ürünlerinin anthrone ile reaksiyona girmesi sonucu oluşan renk değişiminin ölçümü esasına dayanmaktadır.

Şeker miktarı, standart glikoz kullanılarak elde edilen kalibrasyon eğrisi yardımıyla hesaplanmıştır. Kalibrasyon eğrisinin hazırlanmasında 0, 20, 40, 60, 80, 100 mg glikoz/L konsantrasyonları kullanılmıştır. Anthrone ve sülfürik asit reaksiyonundan sonra numunelerin absorbansı spektrofotometre yardımıyla 625 nm’de ölçülmüştür.

3.1.2.7. Ekstrakte olabilen madde ve yağ (Lipid) analizi

Ekstrakte olabilen madde ve yağ analizinde soxhlet metodu kullanılmıştır. Numunelerde mevcut ekstrakte olabilen maddelerin analizi için numune soxhlet kartuşu içinde petrolyum eter ile ekstraksiyona tabi tutularak petrolyum eter ve numune soxhlet balonunda toplanmıştır.

Petrolyum eterin uzaklaştırılması amacıyla 70-80°C sıcaklıkta Heidolph 4000 rotary evaporatör cihazı kullanılmıştır. Evapore edilen numunelere 24 saat kurutma (105°C) uygulanmış ve ekstraksiyon balonlarının ağırlıkları ölçülerek mevcut yağ ile ekstrakte olabilen madde miktarı tespit edilmiştir (Bridoux vd. 1994).

3.1.2.8. Protein analizi

Protein konsantrasyonu Lowry metodu kullanılarak analiz edilmiştir (Lowry vd. 1951). Metot peptidik bağların miktarını ölçmektedir. Protein konsantrasyonu mg/L BSA (Bovine serum albimun) eşdeğeri olarak belirlenmiştir. Standart bovine serum albumin çözeltileri (0, 20, 40, 60, 80 ve 100 mg/L) hazırlanarak, standart konsantrasyonlara karşı absorbans değerleri 750 nm’de okunmuş ve kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır. Tuz ve folin çözeltisi reaksiyonundan sonra, numunelerin absorbansı spektrofotometre yardımıyla 750 nm’de ölçülmüş ve kalibrasyon eğrisi yardımıyla numune içerisindeki çözünmüş protein miktarı belirlenmiştir.

3.1.2.9. Elementel kompozisyon analizi

MHA’nın elementel bileşimi (C, H, N, S) elementel analizör (LECO, CHNS-932) ile hizmet alımı yoluyla belirlenmiştir. Numuneler elementel analiz öncesinde liyofilize edilerek kurutulmuştur.

3.1.2.10. Teorik biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) ve üst ısı değeri

BMP testinin zaman alıcı ve uzmanlık isteyen bir test olması nedeniyle atıkların biyogaz üretim potansiyelinin tespitinde farklı teorik metotlar da kullanılabilir. Bu metotlardan en yaygın kullanılan atıkların elementel analiz içeriklerine bağlı olarak metan potansiyelinin hesaplanmasında kullanılan stokiyometrik eşitliği temel alan Buswell eşitliğidir. Ayrıca, yine atıkların elementel analiz içeriklerine bağlı olarak teorik kalorifik değerinin hesaplanması da modifiye Dulong Eşitliği kullanılarak mümkün olmaktadır (Browne ve Murphy 2013). MHA’nın teorik BMP ve üst ısı değerleri sırasıyla Buswell Denklemi ve Dulong Denklemi kullanılarak hesaplanmıştır (Tchobanoglous vd. 1993; Lesteur vd. 2010).

3.1.3. Termal alkali H₂O₂ ön arıtma prosesinin deneysel planlaması

Termal alkali H₂O₂ ön arıtma koşulları cevap yüzey yöntemi (CYY), merkezi kompozit tasarımı (MKT) ile optimize edilmiştir. MKT, bağımsız ve bağımlı değişkenler arasındaki ilişkilerin değerlendirilmesi ve her değişkenin etkisinin belirlenmesi için yararlı bir istatistiksel araçtır (Montgomery, 2001). MKT için Design-Expert® yazılımı kullanılarak üç bağımsız değişken üç seviyede uygulanmıştır.

Her bağımsız değişkenin aralıkları, literatüre ve daha önceki deneysel tecrübelerimize dayanarak belirlenmiştir. Bağımsız değişkenlerin seviyeleri -1 ve +1 aralığında kodlanmıştır. Üç bağımsız değişken; reaksiyon sıcaklığı (50-100°C), reaksiyon süresi (6-24 saat) ve H₂O₂ konsantrasyonu (%1-3) olarak belirlenmiştir.

Merkez noktada 3 paralel ve her bir koşul için paralel olmak üzere toplam 31 set ön arıtma deneyi MKT kullanılarak tespit edilmiştir. MKT’da kullanılan bağımsız değişkenlerin kodlanan seviyeleri ve aralıkları Çizelge 3.1’de ve Design-Expert® tarafından önerilen deney setleri ise Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Bağımsız değişkenlerin kodlanmış seviye ve aralıkları

Bağımsız Değişkenin Modeldeki Kısaltması	Bağımsız Değişkenler	Bağımsız Değişkenlerin Kodlanmış Seviye ve Aralıkları		
		-1	0	1
A	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	50	75	100
B	H ₂ O ₂ Konsantrasyonu (% w/w)	1	2	3
C	Reaksiyon Süresi (saat)	6	15	24

Çizelge 3.2. Design Expert tarafından önerilen deney setleri

Deney No	Katı Madde Miktarı (%)	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	H ₂ O ₂ Konsantrasyonu (% w/v)	Reaksiyon Süresi (saat)
1	5	75	2	15
2	5	75	2	15
3	5	75	2	24
4	5	75	2	24
5	5	50	3	24
6	5	50	3	24
7	5	75	2	6
8	5	75	2	6
9	5	50	2	15
10	5	50	2	15
11	5	100	1	6
12	5	100	1	6
13	5	100	3	6
14	5	100	3	6
15	5	75	3	15
16	5	75	3	15
17	5	100	3	24
18	5	100	3	24
19	5	75	1	15
20	5	75	1	15
21	5	50	1	24
22	5	50	1	24
23	5	100	1	24
24	5	100	1	24
25	5	100	2	15
26	5	100	2	15
27	5	50	3	6
28	5	50	3	6
29	5	50	1	6
30	5	50	1	6
31	5	75	2	15

3.1.4. Termal alkali H₂O₂ ön arıtma deney sistemi

MHA, 300 mL çalışma hacminde, 1000 mL cam reaktörlerde ön arıtma prosesine tabi tutulmuştur. Reaksiyon sıcaklığının kontrolü için yağ banyosu kullanılmıştır. Reaksiyon sırasında buharlaşma sonucu ortamdan kaçak olmaması ve uçucu organik maddelerin kaçışının engellenmesi amacıyla, reaktör çıkışına bir kondensör yerleştirilmiş ve soğutmalı sirkülasyonlu su banyosu ile buhar fazına geçen organik maddeler kondense edilerek reaktör içerisine geri döndürülmesi sağlanmıştır. Soğutma amacıyla Lauda marka su banyosu kullanılmıştır. Reaktör içeriğinin ısıtılmasında IKA marka manyetik karıştırıcılı ısıtıcı kullanılmıştır. Şekil 3.2’de termal alkali H₂O₂ ön arıtma proses düzeneği verilmiştir.



Şekil 3.2. Termal alkali H₂O₂ ön arıtma proses düzeneği

Termal alkali H₂O₂ ön arıtma prosesine potansiyel etkisi olan bağımsız değişkenler; reaksiyon sıcaklığı (50-100°C), H₂O₂ konsantrasyonu (%1-3) ve reaksiyon süresi (6-24 saat) olarak seçilmiştir. Reaktör karıştırma hızı ve MHA’nın başlangıç katı madde içeriği bütün deneylerde sırasıyla 150 rpm ve %5 olmak üzere sabit tutulmuştur. Termal alkali H₂O₂ ön arıtma deneyleri yapılırken hesaplanan taze MHA miktarları ve H₂O₂ çözeltisi (w/w) ön arıtma reaktörlerine eklenmiştir. Ardından reaktör içeriği pH değerleri, 6 N NaOH çözeltisi kullanılarak pH 11,5 değerine ayarlanmış ve reaktörler reaksiyon sıcaklığına kadar ısıtılmıştır. Önceden belirlenen ön arıtma sıcaklığına ulaşıldığında reaksiyon süresi başlatılmıştır. Belirlenen reaksiyon süresine ulaşıldıktan sonra reaktörde gerçekleşen reaksiyonların sonlandırılması amacıyla, reaktör su ve buz banyosuna alınarak oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Ön arıtma prosesinin verimi çözülmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (çKOİ), çözülmüş indirgen şeker (çİndŞeker) ve BMP bağımlı değişkenlerinin sonuçlarına göre değerlendirilmiştir. Numuneler çKOİ ve çİndŞeker analizleri için 13300 rpm’de 15 dakika santrifüjlenmiştir. Ön arıtma prosesi sonrası katı ve sıvı fraksiyonları içeren karışım numuneleri BMP analizleri için -20°C’de muhafaza edilmiştir.

3.1.5. Termal alkali H₂O₂ ön arıtma etkinlik analizleri

Termal alkali H₂O₂ ön arıtma prosesinin performansı, bağımlı değişkenler olan çKOİ, ÇİndŞeker ve BMP değerlerine göre değerlendirilmiştir.

3.1.5.1. çKOİ analizi

Numunelerin çKOİ içerikleri numunenin 13300 rpm'de 15 dakika santrifüjlenmesinden sonra Hach-Dr. Lange hazır test kitleri kullanılarak yapılmıştır. Analiz metodu detayları Bölüm 3.1.2.3'de açıklanmıştır. Numunenin çKOİ (mg/L) değeri spektrofotometrede 605 nm dalga boyunda okunmuştur. çKOİ analizinde Hach-Lange DR5000 spektrofotometre ve Lange LT200 marka ısıtıcı blok kullanılmıştır.

3.1.5.2. ÇİndŞeker Analizi

Toplam indirgen şeker tayini için DNS metodu (Miller, 1959) kullanılmıştır. Analiz metodu detayları Bölüm 3.1.2.5'de açıklanmıştır. İndirgen şeker miktarının analizinde, glikoz kullanılarak standart glikoz çözeltileri hazırlanmıştır. DNS ile muamele sonrası numunelerin absorbanası spektrofotometre yardımıyla 575 nm'de ölçülmüştür.

3.1.5.3. Biyokimyasal metan potansiyeli (BMP)

MHA'na uygulanan termal alkali H₂O₂ ön arıtma yönteminin metan potansiyeli üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla ön arıtma sonucunda elde edilen katı-sıvı karışım numunelerin BMP testleri Carrère vd. (2009) ile Us ve Perendeci (2012) tarafından uygulanan standart yöntemle göre yapılmıştır. Önerilen standart yöntemle göre BMP şişesi içerisindeki aktif aşı konsantrasyonunun 3-4 gUKM/L ve substrat-aşı oranının ise 0,5 (katı numuneler için gUKM/gUKM, sıvı numuneler için g KOİ/gUKM) olması gerekmektedir. Deney süresince aşı çamur aktivitesinin devam etmesi için uygun miktarda makro ve mikro besinlerin ilave edilmesi gerekmektedir. Ayrıca, reaktör içerisinde pH değişiminin tamponlanması amacıyla NaHCO₃ ilave edilmesi gerekmektedir. Numune, aşı, tampon çözelti ve gerekli besinlerin BMP şişesine ilave edilmesinden sonra ortamdaki oksijenin giderilmesi için N₂/CO₂ (%70/%30) gaz karışımı kullanılmalıdır. Oksijenin giderilmesinden sonra şişeler sızdırmaz septum ile kapatılıp inkübatöre yerleştirilmelidir.

BMP testleri mezofilik (35°C) şartlarda 500 mL BMP şişelerinde yapılmıştır. BMP şişelerine konsantrasyonu 3 gUKM/L olacak şekilde anaerobik aşı çamur eklenmiştir. Anaerobik aşı çamuru Antalya, Hurma atıksu arıtma tesisinin çamur çürütücü tankından temin edilmiştir. Her bir BMP şişesi içerisine, substrat-aşı oranı 0,5 olacak şekilde numune ilave edilmiştir. Bu doğrultuda şişelerin içerisine ilave edilecek numune konsantrasyonu katı-sıvı karışım numunesi için 1,5 gUKM/L olacak şekilde belirlenmiştir. Ayrıca, aşı aktivitesinin sürekliliğini sağlamak amacıyla mikro ve makro elementleri içeren çözelti ile pH'nın tamponlanması için NaHCO₃ çözeltisi eklenmiştir. İnkübasyon öncesinde her BMP şişesinden %70 N₂ ve %30 CO₂ içeren gaz karışımı 1 dakika süreyle geçirilerek başlangıç koşullarının anaerobik olması sağlanmıştır. Deney süresince BMP şişelerinden gaz kaçışının engellenmesi için kalın plastik septumlar ve kapaklar kullanılmıştır. Her bir numune için biyokimyasal metan potansiyeli testi iki

paralel olarak yapılmıştır. BMP şişeleri inkübatörde (New Brunswick Innova®43) 35°C’de bekletilmiştir. BMP analizinin yapıldığı BMP şişelerinde oluşan biyogaz miktarı belirli günlerde gaz-sıvı yer değiştirme prensibiyle çalışan gaz ölçüm sistemi kullanılarak ölçülmüş ve biyogaz kompozisyonu gaz kromatografi cihazı ile belirlenmiştir. Aşıdan kaynaklanan metan üretiminin belirlenmesi için anaerobik aşı çamuru şahit olarak kullanılmıştır. Her bir numune için deney sonunda elde edilen kümülatif metan değerinden aşırıya ait kümülatif metan üretimleri çıkarılarak numune kaynaklı metan üretimi belirlenmiş ve BMP şişesi içerisindeki $gUKM_{numune}$ miktarına bölünerek metan üretim potansiyelleri belirlenmiştir. Ayrıca saf glikoz, standart substrat kaynağı olarak kontrol amacıyla kullanılmıştır.

Makro element çözeltisi

NH_4Cl (26,6 g/L), KH_2PO_4 (10 g/L), $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (6 g/L) ve $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (3 g/L) içerecek şekilde stok çözelti hazırlanmıştır. Çizelge 3.3’de verilen konsantrasyonları sağlayacak şekilde hazırlanan stok çözelti her bir BMP şişesi içerisine ilave edilmiştir.

Çizelge 3.3. BMP testi için gerekli makro elementler ve konsantrasyonları

Besin	Konsantrasyon (mg/L)
NH_4Cl	172
KH_2PO_4	65
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	39
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	19

Mikro element çözeltisi

$FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (2 g/L), $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (0,5 g/L), $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (0,1 g/L), $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (0,1 g/L), $ZnCl_2$ (0,05 g/L), H_3BO_3 (0,05 g/L), Na_2SeO_3 (0,05 g/L), $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,04 g/L), $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ (0,01 g/L) içerecek şekilde stok çözelti hazırlanmıştır.

Çizelge 3.4’de verilen konsantrasyonları sağlayacak şekilde hazırlanan stok çözeltiden her BMP şişesi içerisine ilave edilmiştir.

Çizelge 3.4. BMP testi için gerekli mikro elementler ve konsantrasyonları

Besin	Konsantrasyon (mg/L)
$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	20
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	5
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	1
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	1
$ZnCl_2$	0,5
H_3BO_3	0,5
Na_2SeO_3	0,5
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	0,4
$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	0,1

NaHCO₃ çözeltisi

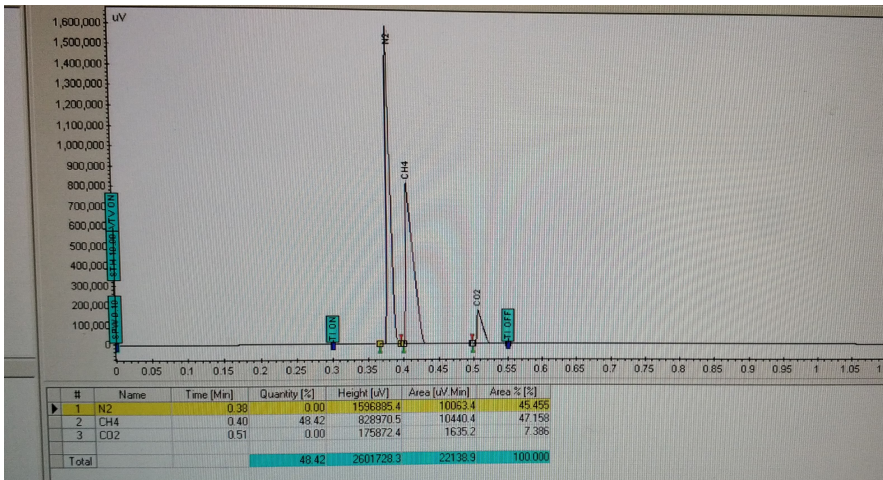
BMP testi öncesinde, aşı aktivitesinin inhibisyonunu önlemek için numune pH'ının uygun çözelti kullanılarak tamponlanması gerekmektedir. Bunun için 50 g/L NaHCO₃ stok çözeltisi hazırlanmış ve her BMP şişesi içerisindeki NaHCO₃ konsantrasyonu 2,6 g/L olacak şekilde ilave edilmiştir.

Gaz kompozisyon analizi

BMP şişeleri içerisinde oluşan biyogaz bileşenleri (metan (CH₄), karbondioksit (CO₂) ve azot (N₂)) Varian CP-4900 Mikro gaz kromatografi (GC) cihazı ile tespit edilmiştir (Şekil 3.3). Kullanılan GC, termal iletkenlik dedektörü (online-TCD) ile donatılmış ve PPQ kolon (10 m)'a sahiptir. Analiz metodunda kullanılan enjektör ve kolon sıcaklıkları sırasıyla 110°C ve 70°C'dir. Varian CP 4900 Micro GC'de helyum (25 mL/dk) taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır. Gaz kromatografi cihazı ile ölçülen biyogaz kompozisyonuna örnek bir kromatogram Şekil 3.4'de verilmiştir.



Şekil 3.3. Gaz kromatografi cihazı



Şekil 3.4. GC gaz kompozisyonu kromatogram örneği

Üretilen biyogaz miktarının tespit edilmesi

BMP testinde günlük olarak üretilen biyogaz miktarının belirlenmesinde gaz-su yer değiştirme metodu temel alınarak hazırlanan deney düzeneği kullanılmıştır. Deney düzeneği, dereceli silindir, asidik tuz çözelti haznesi ve bir adet pompadan oluşmaktadır (Şekil 3.5). Deney düzeneğinde Masterflex marka peristaltik pompa, asitli tuz çözeltisinin dereceli silindire doldurulup boşaltılabilmesi için kullanılmıştır. Deney düzeneğinde, CO₂ gazının sudaki çözünürlüğünü engellemek için pH 1 olacak şekilde asidik tuz çözeltisi Standart Metot 2720'ye göre hazırlanmıştır (APHA/AWWA/WEF 2005). BMP şişelerinde oluşan biyogaz miktarı ölçülerek kayıt edilmiştir.



Şekil 3.5. Biyogaz ölçüm düzeneği

Üretilen metan miktarının hesabı

Biyogaz miktarının ölçümü ve kompozisyonunun belirlenmesi ile BMP analizi sonucu üretilen metan miktarı her bir numune için hesaplanmıştır. Hesaplamalarda deneyin yürütüldüğü inkübasyon sıcaklığı, biyogaz miktarının ölçümünün yapıldığı sıcaklık ve şişe içerisindeki boş hacmin etkisi dikkate alınmıştır. Üretilen kümülatif mL metan miktarının hesaplanmasında kullanılan eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$ml\ CH_4 = \left[\frac{V_r * |M_2 - M_1|}{100} * \frac{273,15}{T_1 + 273,15} \right] + \left[\frac{V_g * |M_2 + M_1| * 0,5}{100} * \frac{273,15}{T_2 + 273,15} \right] \quad (3.1)$$

Burada;

V_r : BMP reaktörü içerisindeki boşluk hacmi, mL

M_1 : Ölçüm gününden önceki ölçüme ait metan değeri, %

M_2 : Ölçüm günü elde edilen metan değeri, %

373,15: 0°C'ye tekabül eden kelvin sıcaklık değeri

T_1 : BMP testi inkübasyon sıcaklığı, 36°C

T_2 : Biyogaz miktarının ölçümünün yapıldığı sıcaklık, 25°C

V_g : Ölçülen biyogaz miktarı, mL

V_r değeri BMP analizinde kullanılan reaktörlerin tam dolu ağırlıklarının ortalama değerinden BMP numune reaktör ağırlığının çıkarılmasıyla elde edilmektedir. Ağırlık değerinin hacme dönüşümünde suyun yoğunluğu 1 g/cm^3 olarak kabul edilmiştir. Numuneden kaynaklı metan üretiminin belirlenmesi için aşı içeren BMP reaktöründe üretilen mL metan değeri numune içeren BMP reaktöründe üretilen metan değerinden çıkarılmaktadır. Elde edilen CH_4 değeri, BMP reaktörü içerisindeki numunenin UKM miktarı değerine bölünerek bir gram UKM başına üretilen mL metan miktarı ($\text{mL CH}_4/\text{gUKM}$) hesaplanmaktadır. Numuneden üretilen metan miktarının hesaplanmasında kullanılan eşitlik, Eşitlik 3.2’de verilmiştir.

$$CH_{4 \text{ numune}} = \frac{\sum CH_{4 \text{ numune}} - \sum CH_{4 \text{ aşı}}}{gUKM_{\text{numune}}} \quad (3.2)$$

Burada;

$CH_{4 \text{ numune}}$: Numuneden üretilen metan miktarı; mL $\text{CH}_4/\text{gUKM}_{\text{eklenen}}$

$\sum CH_{4 \text{ numune}}$: Analiz süresince ölçülen kümülatif metan üretimi; mL

$\sum CH_{4 \text{ aşı}}$: Analiz süresince aşı reaktöründe ölçülen kümülatif metan üretimi; mL

$gUKM_{\text{numune}}$: Reaktöre eklenen uçucu katı madde miktarı; $\text{gUKM}_{\text{eklenen}}/\text{reaktör}$

3.1.5.4. Bağ yapısının incelenmesi

Ham numune ve ön arıtma uygulanan numunelerin moleküler bağ yapısında oluşan değişimlerin incelenmesi amacıyla numunelerin FTIR spektroskopileri çekilmiş ve kimyasal bağ yapıları incelenmiştir. FTIR analizleri, ATR-FTIR-Varian 1000 model cihaz ile yapılmıştır. Ölçümlerde liyofilize edilen numuneler $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında, 4 cm^{-1} spektral çözünürlükte ve ortalama 16 tarama sinyali ile taranmıştır.

3.1.5.5. Yüzey özelliklerinin incelenmesi

Ön arıtma sonrası prosesinin etkinliğinin belirlenmesi amacıyla ham numune ve ön arıtma uygulanan numunelerin yüzey özelliklerindeki değişimler taramalı elektron mikroskop (TEM) ile incelenmiştir. Liyofilize edilen numuneler, 18mA vakum altında 120 saniye altın paladyum ile kaplanarak 15 kV voltaj altında TEM ile incelenmiştir. TEM incelemeleri Tıp Fakültesi bünyesinde bulunan Zeiss Leo 1430 model cihaz ile yapılmıştır.

3.2. Birlikte Anaerobik Parçalanma Çalışması

Substrat dengesi ve nütrient eksikliğine bağlı olarak anaerobik parçalanma prosesinde gözlenen düşük metan veriminin birlikte anaerobik parçalanma prosesi ile aşılması kapsamında yapılan çalışmanın planı Şekil 3.6’da sunulmuştur. Çalışma kapsamında Antalya bölgesinde faaliyet gösteren alkollü içecek üretim tesisinden şilempe, üzüm posası ve anason atıkları temin edilmiştir. Alkollü içecek üretim atıklarının kompozisyonunu belirlemek amacıyla karakterizasyon analizleri yapılmıştır. Karakterizasyon analizi sonrasında atıkların birlikte anaerobik parçalanabilirliği için karışım oranları belirlenerek metan üretim potansiyelleri belirlenmiştir. Son olarak, elde edilen metan üretim verileri kullanılarak kinetik modeller yardımıyla metan üretimi kinetik katsayıları belirlenmiştir.



Şekil 3.6. Birlikte anaerobik parçalanma çalışmaları kapsamında izlenen çalışma planı

3.2.1. Alkollü içecek üretim atıklarının temini ve hazırlanması

Antalya’da faaliyet gösteren ve genel olarak rakı, vodka, cin ve medikal alkol gibi ürünler üreten bir alkollü içecek üretim tesisinde oluşan atıklardan şilempe, üzüm posası ve anason taze olarak temin edilmiştir. Numuneler +4°C’de muhafaza edilmiştir.

3.2.1.1. Toplam katı madde (TKM) analizi

TKM analizleri Standart Metot 2540-C’ye göre yapılmıştır. TKM, belirli miktarda numunenin 103-105°C’de sabit tartıma gelene kadar etüvde kurutulması sonucunda oluşan ağırlık kaybının belirlenmesi ile ölçülmüştür (APHA/AWWA/WEF, 2005).

3.2.1.2. Uçucu katı madde (UKM) analizi

UKM, TKM’nin organik kısmını temsil etmektedir. UKM analizi Standart Metot 2540-C’ye göre yapılmıştır. UKM, TKM içeriği bilinen numunenin 550°C’de fırında yakılması ve sabit tartıma getirilmesi sonucu gözlenen ağırlık kaybının belirlenmesi ile ölçülmüştür (APHA/AWWA/WEF, 2005).

3.2.1.3. Toplam KOİ (tKOİ) analizi

Toplam KOİ analiz prensibi Standart Metot 5220 B'ye dayanmaktadır (APHA/AWWA/WEF, 2005). Prensip aynı olmakla birlikte kullanılan kimyasal ve numune miktarlarında değişiklikler yapılarak analiz süresi kısaltılmıştır. Bu sayede 2 saat olan reaksiyon süresi 15 dk'ya indirilmiştir. Kullanılan kimyasal oksijen ihtiyacı tayin yöntemi 100-700 mg/L aralığı için geçerlidir. Şilempe numunesi KOİ değeri ölçüm aralığında kalacak şekilde seyreltilmiştir. 20 mL numune balon içerisine eklenmiş ve balon içerisine kaynama taşı ilave edilerek, 0,4 g HgSO₄ ve 0,4 g Ag₂SO₄ ilave edilmiştir. Örnek içerisine 40 mL derişik H₂SO₄ eklenmiş ve bekletilmeden KOİ ölçüm düzeneğine yerleştirilmiştir. Ölçüm düzeneği ısıtıcı ve sirkülasyonlu soğutma hattından oluşmaktadır. Reaksiyon süresi kaynamanın başlaması ile başlatılmış ve 15 dakika sonunda bitirilmiştir. Reaksiyon süresi sonunda reaksiyonun sonlandırılması amacıyla balon hızlı bir şekilde soğutulmuştur. Reaksiyon ortamı oda sıcaklığına ulaştığında soğutma hattı 200 mL saf su ile yıkanmıştır. Soğutulan numune birkaç damla ferroin indikatörü ilave edilerek 0,25 N Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ çözeltisi ile titre edilmiştir. Titrasyon kiremit kırmızı renk elde edilinceye kadar sürdürülmüştür. Renk değişimi sonunda harcanan çözelti miktarı kaydedilmektedir. Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ çözeltisinin normalitesinde bir değişim olup olmadığını belirlemek amacıyla faktör tayini yapılmıştır. Faktör tayininde titre edilen çözeltiye 10 mL 0,25 N K₂Cr₂O₇ ilave edilir ve 0,25 N Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ çözeltisi ile geri titre edilir. Şahit için aynı şartlarda örnek yerine 20 mL saf su kullanılmıştır (Ülkü 1989; Güven 2004).

3.2.1.4. Van Soest Fraksiyonları (Selüloz (CELL), Hemiselüloz (HEMI), Lignin (LIGN), Çözünür Madde (SOLU))

Selüloz, hemiselüloz, lignin ve çözünür fraksiyon analizleri Van Soest (1963) metoduna göre yapılmıştır. Gravimetrik analiz metodu olan Van Soest yöntemi, nötral ve asidik deterjanla ardışık ekstraksiyonun ardından selüloz konsantrasyonunun belirlenmesi için güçlü asit ekstraksiyonu temeline dayanmaktadır. Van Soest analiz sonucu dört fraksiyonla ifade edilmektedir. SOLU (çözünür fraksiyon); nötral deterjanla ekstrakte edilen organik madde miktarıdır. HEMI (hemiselüloz fraksiyonu); nötral deterjan ile asit deterjan ekstraksiyonu arasındaki farktır. CELL (selüloz fraksiyonu); %72'lik H₂SO₄ ile ekstraksiyon sonrasında tespit edilmektedir. LIGN (lignin fraksiyonu) ise %72'lik H₂SO₄ ile muamele sonrasında elde edilen UKM miktarıdır (Van Soest 1963). Selüloz (CELL), hemiselüloz (HEMI), lignin (LIGN), çözünür madde (SOLU) fraksiyon analizlerinin yapılmasında Gerhardt - FBS6 Van Soest Seti kullanılmıştır.

3.2.2. Birlikte anaerobik parçalanma deney koşullarının belirlenmesi

Birlikte anaerobik parçalanma deneylerinde kullanılacak atık karışım oranlarının belirlenmesinde atıkların üretim miktarları esas alınmıştır. Bu doğrultuda tüm karışımlarda şilempe temel atık bileşeni olarak değerlendirilmiştir. Çalışmada şilempenin üzüm posası ve anason ile ayrı olarak ve her üç atığın da birlikte bulunduğu atık karışımları değerlendirilmiştir. Atık bileşenlerinin birlikte anaerobik parçalanmaya etkisinin belirlenebilmesi için şilempe, üzüm posası ve anason tek olarak da incelenmiştir. Bu kapsamda 13 farklı deney koşulu belirlenmiştir. Birlikte anaerobik parçalanma deneylerinde kullanılan atık karışım oranları Çizelge 3.5'de verilmektedir.

Çizelge 3.5. Birlikte anaerobik parçalanma deneylerinde kullanılan atık karışım oranları

Atık	Karışım Oranları (Ağırlıkça)
Şilempe	Ş = 100
Anason	A = 100
Üzüm Posası	Ü = 100
Karışım 1	A:Ş:Ü = 70:30:0
Karışım 2	A:Ş:Ü = 50:50:0
Karışım 3	A:Ş:Ü = 30:70:0
Karışım 4	A:Ş: Ü= 0:30:70
Karışım 5	A:Ş:Ü = 0:50:50
Karışım 6	A:Ş:Ü = 0:70:30
Karışım 7	A:Ş:Ü = 10:80:10
Karışım 8	A:Ş:Ü = 20:60:20
Karışım 9	A:Ş:Ü = 30:40:30
Karışım 10	A:Ş:Ü = 33:33:33

3.2.3. Biyokimyasal metan potansiyeli (BMP)

Çalışma kapsamında atıkların birlikte anaerobik parçalanabilirliklerinin belirlenmesinde BMP testi kullanılmıştır. BMP analizi Bölüm 3.1.5.3’de detaylı bir şekilde sunulmuştur.

3.2.4. Sinerjistik etkinin belirlenmesi

Substratların bileşimi, başarılı bir anaerobik parçalanma prosesi için önemli bir rol oynamaktadır. Üretilen biyogazın miktarı ve kompozisyonu, alkalinite, C/N oranı, SO_4^{2-} içeriği, pH ve mikroorganizmaların aktivitesi için önemli olan nütrientlerin yeterli miktarda bulunması gibi parametrelerden etkilenmektedir. Bu nedenle farklı substratların birlikte anaerobik parçalanma prosesi ile değerlendirilmesi sinerjistik veya antagonistik etki gösterebilmektedir. Nielfa vd. (2015) yaptıkları çalışmada kentsel atıkların organik fraksiyonunun ve arıtma çamurunun birlikte anaerobik parçalanması sonucu sinerjistik etki elde edildiğini belirtmiştir.

Sinerjistik etki substratların bireysel metan üretimlerinin değerlendirilmesiyle belirlenebilmektedir. Sinerjistik etkinin belirlenmesinde kullanılan eşitlik, Eşitlik 3.3’de verilmektedir (Nielfa vd. (2015)).

$$\alpha = \frac{\text{Deneysel metan üretimi}}{\text{Hesaplanan metan üretimi}} \quad (3.3)$$

Burada;

Deneysel metan üretimi: Birlikte anaerobik parçalanma sonucu karışımdan üretilen metan miktarı, mL CH_4/gUKM

Hesaplanan metan üretimi: Karışım içerisindeki substratların oranları gözlemlenerek bireysel anaerobik parçalanmalarından üretilen metan miktarları ile hesaplanan toplam metan üretimi, mL CH₄/gUKM

α : Birlikte anaerobik parçalanma prosesinin sinerjistik etkisini ifade eden katsayı

Eğer;

$\alpha > 1$; Birlikte anaerobik parçalanma prosesi metan üretiminde sinerjistik etkiye sahiptir.

$\alpha = 1$; Birlikte anaerobik parçalanma prosesinin metan üretiminde etkisi mevcut değil ve substratlar arasında etkileşim bulunmamaktadır.

$\alpha < 1$; Birlikte anaerobik parçalanma prosesi metan üretiminde antagonistik etkiye sahiptir.

3.2.5. Kinetik modelleme

Metan üretim potansiyeli biyogaz tesislerinin dizaynında ve işletilmesinde önemli bir parametredir. Metan üretim potansiyelinin tespiti biyogaz tesisinin ekonomik fizibilitesi belirlemede kritik parametredir. Ancak, BMP analizin süresi ve iş yüküne bağlı olarak substratların metan üretim potansiyellerini tespit etmek her zaman mümkün değildir. Bundan dolayı ekonomik getiri sağlayacak bir tesis dizaynı için metan üretiminin doğru tahmin edilmesi kritiktir. Bir ko-substratın biyogaz üretim potansiyeli üzerine etkisi başka bir ko-substratın düzenli kimyasal analizi ile ayırt edilemez. Ko-substratların kendi aralarında olası sinerjik ve/veya antagonistik etkilerini değerlendirmek için kinetik modeller yararlı bir araç olarak kullanılabilir.

Bu bağlamda, kümülatif biyokimyasal metan üretim verileri ve biyokimyasal metan üretim profil değerleri kullanılarak kinetik katsayılar tespit edilmekte ve substratların uygunluğu değerlendirilebilmektedir. Bu çalışmada Modifiye Gompertz modeli (Zwietering vd. 1990), Cone modeli (Pitt vd. 1999), Reaction Curve modeli ve birinci derece kinetik model (Llabrés-Luengo ve Mata-Alvarez 1987) ile birlikte anaerobik parçalanma prosesi değerlendirilmiştir.

Hidroliz lignoselülozik atıkların anaerobik parçalanmasında hız kısıtlayıcı aşamadır. Bu nedenle hidroliz hızının belirlenmesi önemlidir. Bu doğrultuda, hidroliz hızının ve metan veriminin belirlenmesi amacıyla Birinci Derece Kinetik model ve Cone modeli kullanılmıştır. Model eşitlikleri sırasıyla Eşitlik 3.4 ve 3.5’de sunulmuştur.

$$\text{Birinci derece kinetik model} \quad M = P \cdot [1 - e^{(-kt)}] \quad (3.4)$$

$$\text{Cone modeli} \quad M = \frac{P}{1 + (kt)^{-n}} \quad (3.5)$$

Burada;

M: Kümülatif metan üretimi, mL CH₄/gUKM_{eklenen}

P: Substratın maksimum metan üretim potansiyeli, mL CH₄/gUKM_{eklenen}

k: hidroliz hız sabiti, 1/gün

t: Zaman, gün

n: Şekil faktörü

Anaerobik parçalanma prosesinin veriminin değerlendirilmesinde gecikme fazının belirlenmesi kritik önem taşımaktadır. Yüksek biyogaz üretim verimi için gecikme fazının kısa olması arzu edilmektedir. Bu amaçla gecikme fazı süresinin ve maksimum metan üretim hızının belirlenmesi için Modifiye Gompertz modeli ve Reaction Curve modeli kullanılmıştır. Modifiye Gompertz modeli metan üretiminin tahmininde yaygın olarak kullanılan bir kinetik modeldir. Reaction Curve modelinin de uygulandığı çalışmalar literatürde mevcuttur. Model eşitlikleri, Eşitlik 3.6 ve 3.7’de verilmiştir.

Modifiye Gompertz modeli

$$M = P \cdot \exp \left\{ -\exp \left[\frac{R_m \cdot e}{P} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (3.6)$$

Reaction Curve modeli

$$M = P \cdot \left[1 - \exp \left(-\frac{R_m (t - \lambda)}{P} \right) \right] \quad (3.7)$$

Burada:

M: Kümülatif metan üretimi, mL CH₄/gUKM_{eklenen}

P: Substratın maksimum metan üretim potansiyeli, mL CH₄/gUKM_{eklenen}

R_m: Maksimum metan üretim hızı, ml CH₄/gUKM_{eklenen}.gün

λ: Gecikme fazının süresi, gün

t: Zaman, gün

e: Eksponansiyel 1 değeri, 2,7183

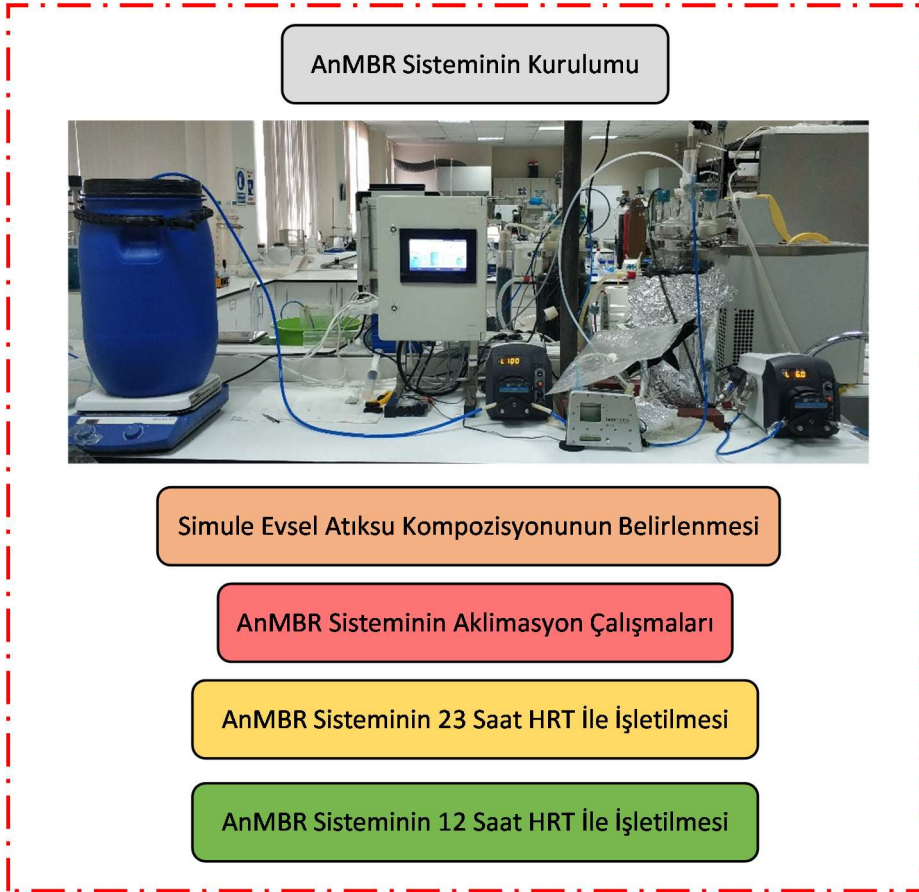
Birinci Derece Kinetik model, Cone modeli, Modifiye Gompertz modeli ve Reaction Curve modeli simülasyonları AQUASIM 2.0 programı kullanılarak yapılmıştır.

3.2.5.1. Model sonuçlarının değerlendirilmesi

Çalışma kapsamında kullanılan her dört modele ait metan üretim miktarlarının tahminleri istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Deneysel olarak elde edilen sonuçlar ile model tahmin sonuçları arasında uyumluluğu görmek amacıyla regresyon analizi uygulanmıştır. Analiz için Microsoft Excel programı kullanılmıştır. Modelin uyumluluğu determinasyon katsayısı (R^2) ve düzeltilmiş determinasyon katsayısı ($adj-R^2$) ile değerlendirilmiştir. Yüksek R^2 değerleri deneysel sonuçlar ile model tahmin sonuçları arasında yüksek uyumun olduğunu belirtmektedir.

3.3. AnMBR Çalışması

Seyreltik atıksuların anaerobik olarak arıtımındaki düşük metan üretiminin ve düşük biyokütle büyüme problemlerinin membran prosesler ile aşılması kapsamında izlenen çalışma planı Şekil 3.7’de verilmektedir. Çalışma kapsamında çok yüksek miktarda üretilen ve seyreltik atıksu niteliği taşıyan evsel atıksuyun AnMBR ile arıtımı araştırılmıştır. AnMBR sistemi kurulmuş ve sistemde arıtılacak evsel atıksu özelliklerini taşıyan simüle sentetik atıksu kompozisyonu belirlenmiştir. AnMBR sisteminin ilk işletme aşamasında reaktöre yüklenen çamurun adaptasyonu amacıyla aklimasyon çalışması yapılmıştır. Aklimasyon çalışmasının ardından ikinci aşamada hidrolik alıkonma süresi (HRT) 23 saat olacak şekilde sistemin arıtma performansı incelenmiştir. İşletmenin üçüncü aşamasında HRT 23 saatten 12 saate düşürülmüştür.



Şekil 3.7. AnMBR çalışmaları kapsamında izlenen çalışma planı

3.3.1. AnMBR sistemi

Evsel atıksu arıtımında kullanılan AnMBR sistemi cam reaktör ve proses otomasyon kontrol sisteminden oluşmaktadır (Şekil 3.8). Sistemde kullanılan cam reaktör 7 litre aktif hacme sahip olup, ısıtma ve soğutma için giriş çıkış yapılarını içeren su ceketı içermektedir. Reaktör kapak kısmında 5 adet giriş bulunmaktadır. Bunlardan biri mekanik karıştırma için kullanılmaktadır. Sistemde oluşan gazın toplandığı bir hat bulunmakta ve gaz debimetreye bağlanmaktadır. Kapak üzerinde birer adet numune alma hattı, atıksu giriş hattı ve filtrasyon hattı bulunmaktadır. Bir diğer girişte ise ORP sensörü monte edilmiştir.

Otomasyon kontrol sistemi kapsamında atıksu beslemesi ve membran filtrasyonu amacıyla iki adet Longer BT101 model peristaltik pompa kullanılmıştır. Reaktör içeriğinin ısıtılabilmesi için ısıtmalı/soğutmalı sirkülasyon pompalı Lauda marka su banyosu kullanılmıştır. Oluşan biyogaz miktarının ölçülebilmesi amacıyla 1000 mL/saat kapasiteli Bioprocess marka gaz debimetresi kullanılmıştır. Reaktör koşullarının anaerobik olduğundan emin olmak amacıyla Hamilton ORP ölçer kullanılmıştır. Reaktör içerisindeki su seviyesi bir seviye ölçer yardımı ile kontrol edilmiştir. Minimum ve maksimum su seviyesi belirlenmiş ve minimum su seviyesinde besleme pompası devreye girmekte ve maksimum su seviyesine ulaşıldığında durmaktadır. Reaktör içerisinde homojen koşulların sağlanabilmesi için IKA marka

mekanik bir karıştırıcı kullanılmıştır. Mekanik karıştırıcı ucuna teflon kaplı bir karıştırıcı çubuk monte edilmiştir. Mekanik karıştırmadan kaynaklanabilecek gaz sızıntılarının engellenmesi amacıyla milin reaktör girişine su koruması yapılmıştır. Besleme tankının içeriği de homojen bir besleme rejimi sağlamak amacıyla IKA marka manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır.



Şekil 3.8. AnMBR sistemi ve bileşenleri

- | | | |
|--------------------------|---|--------------------------|
| 1. Besleme tankı | 5. Gaz debimetresi | 9. Mekanik karıştırıcı |
| 2. Manyetik karıştırıcı | 6. Gaz sızdırmazlık aparatı | 10. Soğutmalı su banyosu |
| 3. PLC otomasyon ünitesi | 7. Cam reaktör | 11. Filtrasyon pompası |
| 4. Besleme pompası | 8. Dijital ve analog vakum transmitteri | 12. Seviye sensörü |

AnMBR sisteminde kullanılan tüm bileşen ve ekipmanlar Şekil 3.9’da verilmektedir.



1. Besleme tankı ve 2. Manyetik karıştırıcı



3. PLC otomasyon ünitesi



4. Besleme pompası



5. Gaz debimetresi



6. Su mührü



7. Cam reaktör



8. Dijital ve analog basınç transmitteri



9. Mekanik karıştırıcı



10. Soğutmalı su banyosu



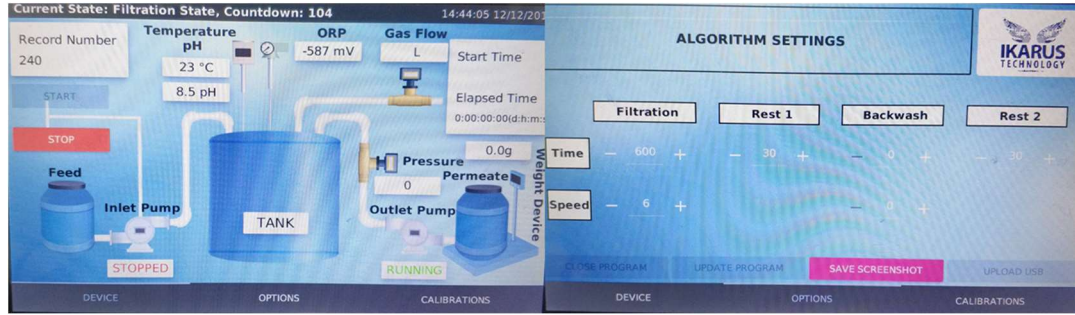
11. Seviye sensörü



12. Filtrasyon pompası

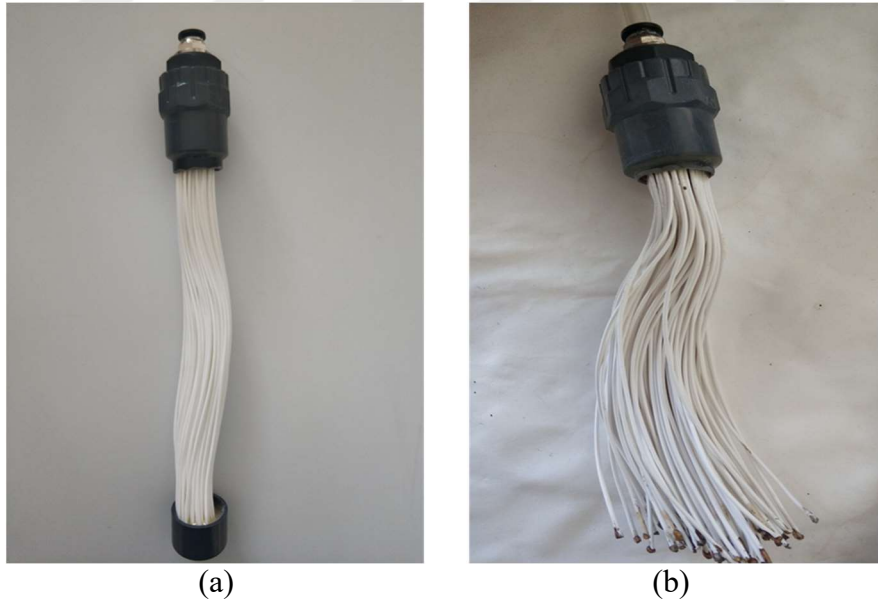
Şekil 3.9. AnMBR sisteminde kullanılan tüm bileşen ve ekipmanlar

AnMBR sistemi otomasyon sistemine sahiptir (Şekil 3.10). Reaktöre beslenen atıksu debisi ve filtrasyon debisi otomasyon sistemi ile ayarlanmaktadır. Ayrıca, filtrasyon döngüleri otomasyon sistemi üzerinden ayarlanabilmektedir. Sistemde online olarak ölçülen ORP ve TMP değerleri otomasyon sisteminde kayıt altına tutulmaktadır. Sistemde kayıt altına alınan veriler excel dosyası olarak dışa aktarılabilir.



Şekil 3.10. AnMBR otomasyon sisteminin görünümü

AnMBR sisteminde filtrasyon amacıyla hollow fiber membran modülü kullanılmıştır. Modül alanı $0,1 \text{ m}^2$ 'dir. Kullanılan membranın malzemesi PVDF olup gözenek çapı $0,1 \mu\text{m}$ 'dir. Sistemde kullanılan membran Ulusal Membran Teknolojileri Araştırma Merkezi'nde (MEM-TEK) imal edilmiştir. Kullanılan hollow fiber modül tez çalışması kapsamında kek tabakası oluşumuna bağlı tıkanmayı azaltmak, efektif membran alan kaybını önlemek ve membran yüzeyinde sıyırma etkisini artırmak amacıyla modifiye edilmiştir. Modifikasyon kapsamında membran modülünün süzüntü toplama kısmı değişmemiş ancak alt kısmında membran uçları serbest bırakılmıştır. Membran fiberlerin her birinin ucu epoksi yapıştırıcı ile doldurularak kapatılmıştır. Bu sayede liflerin bir araya gelerek sıkışmasının önüne geçilmiş ve reaktör içerisindeki hız gradyanına bağlı sıyırma etkisinin artırılması hedeflenmiştir. Şekil 3.11 (a) ve (b)'de sırasıyla membran modülünün orijinal üretimi ve modifiye edilmiş membran modülü verilmektedir.



Şekil 3.11. (a) Membran modülünün orijinal üretimi; (b) modifiye edilmiş membran modülü

3.3.2. Simule sentetik evsel atıksuyun hazırlanması ve kompozisyonu

Evsel atıksu karakterizasyonunun, gerçek koşullara en uygun şekilde hazırlanması büyük önem taşımaktadır. Literatürde basit veya kompleks yapıda

hazırlanmış çok sayıda evsel atıksu kompozisyonu bulunmaktadır. Bu çalışmada Ozgun (2015) tarafından kullanılan simule evsel atıksu kompozisyonunun modifiye edilmiş hali kullanılmıştır. Oluşturulan simule evsel atıksu kompozisyonu gerçek atıksu özelliklerini iyi bir şekilde yansıtan çok sayıda bileşenden oluşan bir kompozisyona sahiptir. Simule evsel atıksu konsantre stok çözelti şeklinde hazırlanmıştır. Çalışma kapsamında kullanılan simule evsel atıksu kompozisyonu ve karakterizasyonu sırasıyla Çizelge 3.6 ve Çizelge 3.7’de verilmektedir.

Çizelge 3.6. Konsantre simule evsel atıksu kompozisyonu

Makronütrient Çözeltisi			Mikronütrient Çözeltisi		
Kimyasal	Birim	Değer	Kimyasal	Birim	Değer
Üre	mg/L	1200	FeCl ₂ .4H ₂ O	mg/L	867
NH ₄ Cl	mg/L	2000	CoCl ₂ .6H ₂ O	mg/L	1000
CH ₃ COONa	mg/L	4670	MnCl ₂ .4H ₂ O	mg/L	250
Pepton	mg/L	300	CuCl ₂ .4H ₂ O	mg/L	15
MgSO ₄ .7H ₂ O	mg/L	180	ZnCl ₂	mg/L	25
KH ₂ PO ₄ .3H ₂ O	mg/L	1400	H ₃ BO ₃	mg/L	25
CaCl ₂ , 2H ₂ O	mg/L	265	Na ₂ SeO ₃ .H ₂ O	mg/L	50
Nişasta	mg/L	6400	NiCl ₂ .6H ₂ O	mg/L	25
Süt Tozu	mg/L	1500	EDTA	mg/L	500
Maya Ekstraktı	mg/L	600	HCl %36	ml/L	0,5
Ayçiçek Yağı	mg/L	1000	Maya Ekstraktı	mg/L	1000
Mikronütrientler	ml/L	26,6			

Çizelge 3.7. Simule evsel atıksu karakterizasyonu

Parametre	Birim	Konsantrasyon
KOİ	mg/L	454
çKOİ	mg/L	180
Toplam Azot (TN)	mg/L	52
Amonyum Azotu (NH ₄ -N)	mg/L	48
Toplam Fosfor (TP)	mg/L	13,9
Alkalinite	mgCaCO ₃ /L	380
pH	-	7,1

3.3.3. AnMBR sistem performansının izlenmesinde ve değerlendirilmesinde kullanılan parametreler

AnMBR sisteminin performansının izlenmesinde ve değerlendirilmesinde pH, sıcaklık, yükseltgenme ve indirgenme potansiyeli (ORP), alkalinite, uçucu organik asit (UOA), çKOİ, tKOİ, Toplam kjeldahl azotu (TKN), toplam fosfor (TP), trans membran basıncı (TMP), akı, hidrolik alıkonma süresi (HRT), TKM, UKM, çözünmüş mikrobiyal ürünler (SMP), hücre dışı polimerik maddeler (EPS), kapiler emme süresi (CST) ve spesifik filtrelenebilirlik direnci (SRF) parametreleri kullanılmıştır.

3.3.3.1. pH ve sıcaklık

Anaerobik parçalanma prosesinin takip edilmesinde kullanılan önemli parametrelerden biri pH'tır. pH değerinin efektif metan üretimi için 6,8-7,2 aralığında olması gerekmektedir. Bu aralığın dışında sistem performansı düşmektedir. Bu nedenle pH değerinin sürekli olarak gözlenerek uygun aralıkta olup olmadığının tespiti büyük önem taşımaktadır. Çalışma kapsamında sistemin pH değeri periyodik olarak pH metre vasıtasıyla ölçülmüştür.

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

3.3.3.2. Yükseltgenme ve indirgenme potansiyeli (ORP)

Anaerobik reaktörün anaerobik koşullarda çalıştığının tespit edilmesinde yükseltgenme ve indirgenme potansiyelinin izlenmesi büyük önem taşımaktadır. AnMBR sisteminde ORP parametresi online olarak ölçülmüş ve kayıt edilmiştir.

3.3.3.3. Transmembran basıncı (TMP), akı ve hidrolik alıkonma süresi (HRT)

Transmembran basıncı, membran yüzeyinin iki tarafındaki basınç farkına eşittir. Filtrasyon sırasında membranın geçirimsizliği ve membran yüzeyinde oluşan kek tabakası oluşumuna bağlı olarak TMP değeri artış gösterebilmektedir. Transmembran basıncı membran çekiş hattına yerleştirilen analog ve dijital basınç sensörü vasıtasıyla ölçülmüştür.

Akı (J) en genel ifadeyle birim zamanda birim membran alanından geçen süzüntü miktarıdır. MBR'lerde akı L/m²/saat (LMH) cinsinden ifade edilmektedir. Basit olarak birim membran alanından birim zamanda geçen su miktarıdır. Akı değeri, TMP değerine ve membrandaki tıkanmaya bağlı olarak değişmektedir. MBR'lerde kullanılan membran türüne ve malzemesine bağlı olarak akı değerleri büyük ölçüde değişmektedir.

Hidrolik alıkonma süresi (HRT), atıksuyun sistemde alıkonma süresi olarak tanımlanmaktadır. HRT hesabı Eşitlik 3.8'de verilmektedir.

$$HRT = \frac{\text{Reaktör hacmi}}{\text{Atıksu debisi}} \quad (3.8)$$

3.3.3.4. Toplam katı madde (TKM) ve uçucu katı madde (UKM) analizleri

TKM ve UKM analizleri Standart Metot 2540-C'ye göre yapılmıştır. TKM, belirli miktarda numunenin 103-105°C'de sabit tartıma gelene kadar etüvde kurutulması sonucunda oluşan ağırlık kaybının belirlenmesi ile ölçülmüştür. UKM, TKM içeriği bilinen numunenin 550°C'de fırında yakılması ve sabit tartıma getirilmesi sonucu gözlenen ağırlık kaybının belirlenmesi ile ölçülmüştür (APHA/AWWA/WEF, 2005).

3.3.3.5. çKOİ ve tKOİ analizleri

Numunelerin çKOİ ve tKOİ analizleri Hach-Lange DR5000 spektrofotometre ve Lange LT200 marka ısıtıcı blok kullanılarak yapılmıştır. Çalışma kapsamında membran süzöntüsü ve reaktör içi sıvıda çKOİ analizi ve besleme atıksuyunda ise tKOİ analizi yapılmıştır. çKOİ analizi numunenin 14500 rpm'de 15 dakika santrifüjlenmesi ile elde edilen üst faza uygulanmıştır. Santrifüj işlemi sadece reaktör içi sıvıya uygulanmıştır. tKOİ analizi reaktör besleme hattı üzerindeki numune alma portu üzerinden alınan numunenin 2000 rpm'de 60 saniye boyunca vortekslenmesi sonucu homojenize edilmesi sonucu elde edilen numuneye uygulanmıştır. KOİ ölçümlerinde Hach-Dr. Lange hazır test kitleri kullanılmıştır. Numunelerin çKOİ ve tKOİ (mg/L) değerleri spektrofotometrede 605 nm dalga boyunda okunmuştur. Analizlerde Hach-Lange DR5000 spektrofotometre ve Lange LT200 marka ısıtıcı blok kullanılmıştır.

3.3.3.6. Toplam fosfor (TP) analizi

Besleme atıksuyu ve süzöntüde TP analizleri yapılmıştır. Besleme atıksuyu 2000 rpm'de 60 saniye vortekslenildikten sonra analiz edilmiştir. Analizler Hach-Dr. Lange hazır test kitleri kullanılarak yapılmıştır. TP analizinde Hach-Lange DR5000 spektrofotometre ve Lange LT200 marka ısıtıcı blok kullanılmıştır.

3.3.3.7. Toplam kjeldahl azotu analizi (TKN)

TKN, numune içerisindeki organik azot ve amonyak azotu toplamının bir ifadesidir. Anaerobik sistemlerde tek başına azot giderimi gerçekleşmemekle birlikte sistemde mikroorganizma büyümesine bağlı azot tüketimini izlemek ve azot kaynaklı bir inhibisyon oluşumundan kaçınmak amacıyla periyodik olarak TKN analizi yapılmıştır. TKN analizi BUCHI 191/2015 nolu su ve atıksularda TKN tespiti isimli aplikasyon notuna göre yürütülmüştür. Numune hacmi olarak 25 mL kullanılmıştır. TKN analizi 3 aşamadan oluşmaktadır. İlk aşama organik azotun parçalanmasıdır. Bu aşamada BUCHI Digest Automat K-438 parçalama ünitesi kullanılmıştır. Parçalama aşamasında kullanılan sıcaklık programı Çizelge 3.8'de verilmektedir. İkinci aşama distilasyondur. Distilasyon için BUCHI Auto Kjeldahl Unit K-379 distilasyon ünitesi kullanılmıştır. Distilasyon aşamasına ait parametreler ve değerleri de Çizelge 3.9'da verilmektedir. Son aşama ise titrasyon aşamasıdır. Titrasyon renk değişimi esasına göre yapılmıştır. Titrasyon çözeltisi olarak 0,01 mol/L H_2SO_4 çözeltisi kullanılmıştır. Titrasyon öncesi renk yeşil iken titrasyon dönüm noktasında mor renk elde edilmektedir. Renk değişimine kadar olan sarfiyat kaydedilmektedir.

Çizelge 3.8. Parçalama aşamasında kullanılan sıcaklık programı

Adım	Sıcaklık (°C)	Zaman (dk)
1	250	0
2	420	50
Soğutma	-	35

Çizelge 3.9. Distilasyon aşaması analiz parametreleri ve değerleri

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

3.3.3.8. UOA ve alkalinite analizleri

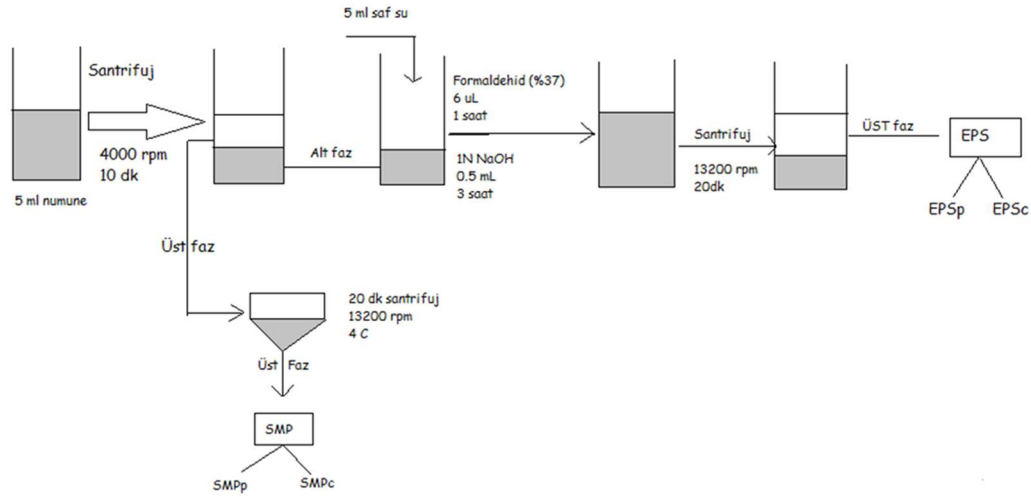
UOA ve alkalinite değerleri anaerobik sistemde oluşabilecek problemlere karşı indikatör parametrelerdir. Anaerobik parçalanma prosesinde UOA/Alkalinite değerinin 0,1'i aşmaması hedeflenmektedir. Bu değerın yükselmesi sistemde metanojenesis aşamasının veriminin yetersiz kaldığını ve sistemde asit birikimi olduğunu belirtmektedir. Bu doğrultuda UOA ve alkalinite analizlerinin periyodik olarak yapılması gerekmektedir. Çalışma kapsamında UOA ve alkalinite analizi yapılmıştır.

Alkalinite analizi Standart Methot 2320-B'ye göre titrasyon yöntemiyle ve UOA analizi Standart Methot 5560-C'ye göre distilasyon ve titrasyon yöntemiyle belirlenmiştir. UOA sonucu asetik asit cinsinden ifade edilmektedir. Yöntem genellikle kontrol amaçlı olarak kullanılmaktadır. Çünkü analiz metodu ampiriktir ve katı içeriği, ısıtma hızı ve nihai distilat hacmi gibi parametreler geri kazanımı etkilemektedir. Bu nedenle geri kazanım faktörü hesaplanmalıdır.

3.3.3.9. Çözünmüş mikrobiyal ürünler (SMP) ve hücre dışı polimerik maddeler (EPS)

SMP numunesi, reaktör içinden alınan 5 mL numunenin 4400 rpm'de 20 dakika santrifüjlenmesinden sonra üst fazının ayrılarak, üst fazın tekrar 13300 rpm'de 20 dakika süresince santrifüjlenmesinden sonra elde edilen üst fazın ayrılmasıyla elde edilmektedir. EPS numunesinin hazırlanması için bir dizi işlem uygulanmaktadır. 4400 rpm'de santrifüjlenen numunenin alt fazı deiyonize su ile 5 mL'ye tamamlanmakta ve içerisine 6 µl %37'lik formaldehit eklenmektedir. 1 saat süresince +4°C'de muhafaza edilmektedir. 1 saat sonunda 0,5 mL 1 N NaOH çözeltisi eklenmekte ve 3 saat +4°C'de muhafaza edilmektedir. Toplam 4 saat süre sonunda numune, 13300 rpm'de 20 dakika süresince santrifüjlenmekte ve üst fazı analiz için kullanılmaktadır. SMP ve EPS analizlerine ait prosedür akışı Şekil 3.12'de verilmektedir.

Elde edilen SMP ve EPS numunelerine karbonhidrat ve protein analizleri uygulanmıştır. Karbonhidrat ve protein analizleri sırasıyla DuBois vd. (1956) ve Bradford (1976)'ya göre yapılmıştır. Protein ve karbonhidrat analizi sonucunda ölçülen bileşenlerin türü tam olarak bilinemediğinden, protein konsantrasyonunun KOİ olarak ifade edilmesinde proteinin formülünün $C_{16}H_{24}O_5N_4$ olduğu kabulüyle stokiyometrik dönüşüm katsayısının 1,5 olduğu, karbonhidrat formülünün $C_6H_{10}O_5$ olduğu kabulüyle dönüşüm katsayısının 1,2 olduğu kabul edilecektir (Aquino ve Stuckey 2004).



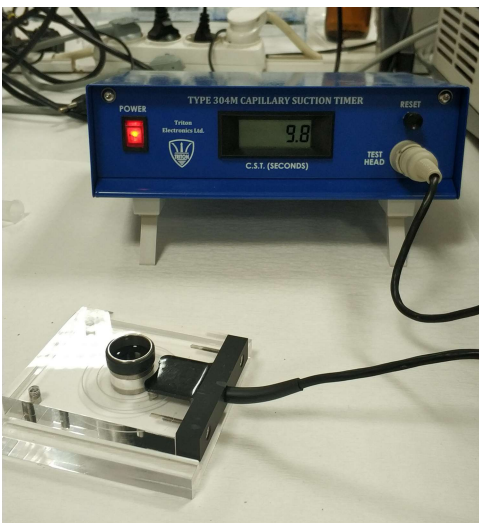
Şekil 3.12. SMP ve EPS analizlerine ait prosedür akışı

3.3.3.10. Kapiler emme süresi (CST)

Kapiler Emme Süresi (CST), çamur karakteristiğini belirlemekte kullanılan bir parametredir. Çamurdan ayrılan suyun kapiler boşluklu bir membranda 1 cm'lik yolu aldığı zamandır. Çalışmalarda, çamur filtrasyon özelliklerinin belirlenmesi ve tıkanma ile kapiler emme zamanının ilişkisini belirlemek amacıyla CST cihazı kullanılarak kapiler emme zamanı analizleri belirli aralıklarla yapılmıştır.

Ayrıca, CST değerinin AKM konsantrasyonuna bölünmesiyle hesaplanan spesifik CST ile yüksek AKM konsantrasyonun etkisi normalize edilmiştir (Yurtsever 2016).

CST analizi Triton Electronics 304M kapiler emme süresi cihazı kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 3.13. CST analizinde kullanılan cihaz

3.3.3.11. Spesifik filtrelenebilirlik direnci (SRF)

SRF analizi için Sterlitech HP4750 filtrasyon ünitesi kullanılmıştır (Şekil 3.14). Filtre edilecek çamur ilk olarak 10g TKM/L konsantrasyonuna sahip olacak şekilde seyreltilmiştir. Seyreltilmiş numune $0,5 \pm 0,02$ bar (Keller ECO2 manometre ile ölçüldü) altında karıştırmasız koşulda $0,7 \mu\text{m}$ gözenek çapına sahip standart filtreden geçirilmiştir. Elde edilen süzüntü miktarı online olarak AND 6200-J model hassas terazi ile ölçülmüş ve eş zamanlı olarak bir yazılım üzerinde kayıt altına alınmıştır (Şekil 3.15). Filtrasyon süresi toplamda 30 dakikadır. Hesaplamalarda 30 dakikalık filtrasyon süresinin lineer olmayan ilk 10 dakikalık kısmı kullanılmamaktadır.

Spesifik filtrelenebilirlik direnci filtrasyon süresi/filtrasyon hacmi oranının filtrasyon hacmine karşılık çizilmesiyle belirlenmektedir. Elde edilen eğrinin eğimi kullanılarak SRF değeri Eşitlik 3.9'a göre hesaplanmıştır.

$$SRF = \frac{2 * \Delta P * A^2 * b}{\mu * C} \quad (3.9)$$

Burada;

ΔP : Basınç (Pa)

A: Efektif filtrasyon alanı (m^2)

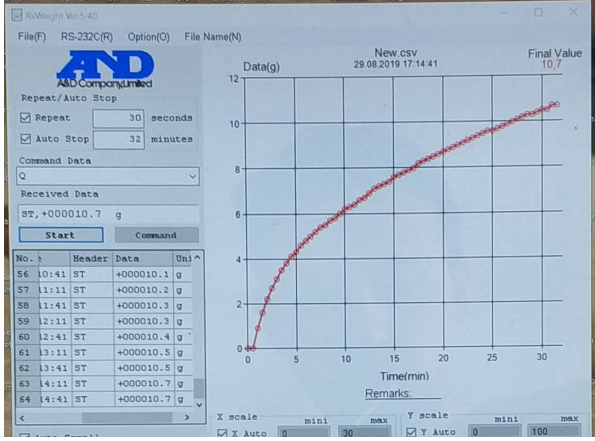
b: Eğim (s.L^{-2})

μ : Viskozite (Pa.s)

C: TKM konsantrasyonu (kg.m^{-3}) dur.

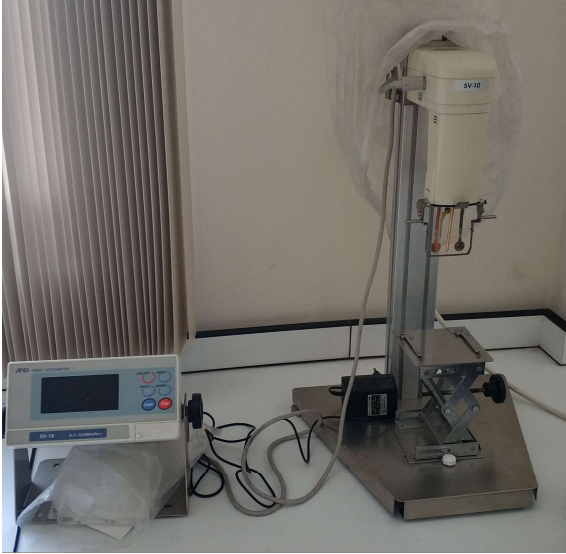


Şekil 3.14. Çalışmada kullanılan filtrasyon ünitesi ve terazi ünitesi



Şekil 3.15. Yazılım ile süzüntü miktarının kayıt edilmesi

SRF değerinin belirlenmesi için çamurun viskozitesinin bilinmesi gerekmektedir. Çamurun viskozitesinin ölçümünde AND SC-10 viskozimetre kullanılmıştır (Şekil 3.16).



Şekil 3.16. Çalışmada kullanılan viskozimetre

3.3.3.12. AnMBR sistem performansının izlenmesinde kullanılan parametrelerin analiz sıklıkları

AnMBR sisteminde sürekli olarak ve belirli aralıklarla ölçülen parametreler ve analiz sıklıkları Çizelge 3.10 ve Çizelge 3.11’de verilmektedir.

Çizelge 3.10. AnMBR sisteminde sürekli olarak izlenen parametreler

Anaerobik Biyoreaktör			Membran Modülü		
Parametre	Analiz Sıklığı	Yöntem	Parametre	Analiz Sıklığı	Yöntem
Reaktör su seviyesi	Sürekli	Ölçüm sensörü	Süzüntü Debisi ($Q_{süzüntü}$)	1 defa/gün	Manuel
Biyogaz Debisi (Q_{gaz})	Sürekli	Gaz debimetre	TMP	Sürekli	Ölçüm sensörü
pH	Sürekli	pH metre ile			
ORP	Sürekli	Ölçüm sensörü			

Çizelge 3.11. AnMBR sisteminde belirli aralıklarla izlenecek parametreler

Anaerobik Biyoreaktör			Membran Modülü		
Parametre	Analiz Sıklığı	Yöntem	Parametre	Analiz Sıklığı	Yöntem
Besleme KOİ	3 defa/hafta	Standart Metot 5220 B (APHA)	Süzüntü KOİ	3 defa/hafta	Standart Metot 5220 B (APHA)
Reaktör içi KOİ	3 defa/hafta	Standart Metot 5220 B (APHA)	Alkalinite	3 defa/hafta	Standart Metot 2320 (APHA)
Alkalinite	3 defa/hafta	Standart Metot 2320 (APHA)	Toplam UOA	3 defa/hafta	Standart Metot 5560 B (APHA)
TKM-UKM	1 defa/hafta	Standart Metod 2540 (APHA)	Süzüntü TKN	1 defa/hafta	TKN cihazı ile
Biyogaz Kompozisyonu	3 defa/hafta	Varian Mikrogaz Kromatografi	Süzüntü TP	1 defa/hafta	Hach Lange kit ile
Spesifik filtrelenebilirlik direnci	1 defa/2 hafta	Kesikli filtrasyon aparatı			
Kapiler emme zamanı	1 defa/hafta	Kapiler emme zamanı cihazı			
Besleme TKN	1 defa/hafta	TKN cihazı ile			
Besleme TP	1 defa/hafta	Hach Lange kit ile			
SMP-EPS	1 defa/2 hafta	(Bradford 1976; DuBois vd. 1956)			



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Termal Alkali H₂O₂ Ön Arıtma Sonuçları

Termal alkali H₂O₂ ön arıtma ve anaerobik parçalama proseslerinin kombinasyonu ile muz hasat atıklarından (MHA) üretilebilecek metan miktarının zenginleştirilmesi ve metan üretim potansiyelinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu kapsamda; hammadde olarak kullanılacak muz hasat atıklarına ait numuneler sağlandıktan sonra numuneler deneysel çalışmalar için hazırlanmış ve numunenin karakterizasyon analizleri yapılmıştır. Termal alkali H₂O₂ ön arıtma proses optimizasyonunun yapılması ve maksimum biyogaz üretimi ile en uygun maliyetli biyogaz üretimi için optimum proses koşullarının belirlenmesi için merkezi kompozit tasarım (MKT) yöntemi kullanılmıştır. Proses optimizasyonu için kimyasal konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi tasarımda bağımsız değişkenler olarak seçilmiş ve deneysel planlama Design Expert programı aracılığı ile yapılmıştır. Belirlenen koşullarda ön arıtma deneyleri paralel olarak yürütülmüş ve ön arıtma deney sonuçları bağımlı değişkenler (indirgen şeker, kimyasal oksijen ihtiyacı ve biyokimyasal metan potansiyeli) aracılığı ile değerlendirilerek termal alkali H₂O₂ ön arıtma prosesinin etkileri tespit edilmiştir. Bağımlı cevap değişkenlerinin analiz sonuçları Design Expert programına aktarılarak termal alkali H₂O₂ ön arıtma prosesi maliyet açısından ve maksimum metan üretimi açısından modellenmiş, proses optimize edilmiş ve optimum proses koşulları belirlenmiştir. MKT deney tasarımında, cevap değişkeninin modellenmesi, önerilen modelin uygunluğunun test edilmesi ve bağımsız değişkenler ile bunlara ait ikinci dereceden etkileşimlerinin belirlenebilmesi için ANOVA testi uygulanmıştır. Termal alkali H₂O₂ ön arıtma prosesi için program ve model tarafından önerilen optimum ön arıtma koşullarının doğrulanması için validasyon deneyleri yapılmıştır. Ön arıtma proses optimizasyonu sonrasında ön arıtma uygulanmış muz hasat atıkları ve ham numunenin yüzey özellikleri taramalı elektron mikroskobu ve moleküler bağ karakterizasyonunda oluşan değişimler FTIR ile incelenmiş ve ön arıtma proses etkinliği değerlendirilmiştir.

4.1.1. Ham MHA'nın karakterizasyon analiz sonuçları

Ham MHA'nın karakterizasyonunun belirlenebilmesi için numunelerde boyut küçültme uygulanarak homojen bir numune yapısı elde edilmeye çalışılmıştır. Ham MHA gövde, sap ve yaprak kısımlarından oluşmaktadır. Yaş MHA kullanılarak toplam katı madde (TKM), uçucu katı madde (UKM), çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (çKOİ), protein, toplam şeker (Anthrone), indirgen şeker (DNS), ekstrakte olabilen madde ve yağ ile Van Soest fraksiyon (Selüloz, hemiselüloz, lignin, çözünen madde) analizleri yapılmıştır. Ayrıca MHA kurutulularak, kuru MHA'nın TKM ve UKM içerikleri belirlenmiştir. Elementel kompozisyon (C, H, N) analizlerinde liyofilize edilerek kurutulan MHA numuneleri kullanılmıştır. Ham MHA'nın teorik biyokimyasal metan potansiyeli Buswell denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. Ayrıca Dulong denklemi kullanılarak ham MHA'nın üst ısı değeri hesaplanmıştır. Ham MHA'nın karakterizasyon analiz sonuçları Çizelge 4.1'de sunulmuştur.

Çizelge 4.1. Ham muz hasat atıkları karakterizasyon analiz sonuçları

Bileşen	Birim	Değer
Toplam Katı Madde, TKM	gTKM/kg Kuru Numune	951,66
	gTKM/kg Yaş Numune	76,94
Uçucu Katı Madde, UKM	gUKM/kg Kuru Numune	785,52
	gUKM/kg Yaş Numune	63,2
UKM/TKM	%	82,5
Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı, çKOİ	mgKOİ/gUKM	79,75
Protein	gProtein/kgUKM	33,36
Toplam Şeker	gGlikoz/kgUKM	189,11
İndirgen Şeker	gGlikoz/kgUKM	42,85
Ekstrakte Olabilen Madde ve Yağ	g/kgUKM	0,0442
Van Soest Fraksiyonu		
Selüloz	%	34,4
Hemiselüloz	%	24,83
Lignin	%	9,9
Çözünen Madde	%	30,86
Elementel Analiz		
C	%	36,77
H	%	5,37
N	%	1,32
Teorik Biyokimyasal Metan Potansiyeli (Buswell Denklemi ile)	mLCH ₄ /gUKM	288
Üst Isıl Değer (Dulong Denklemi ile)	kcal/kg	2395

Ham MHA'nın TKM ve UKM değerleri sırasıyla 76,94 g/kg yaş numune (%7,6) ve 63,2 g/kg yaş numune (%6,3) olarak ölçülmüştür. Kurutulmuş ham MHA'nın TKM ve UKM değerleri ise sırasıyla %95,2 ve %78,5 olarak ölçülmüştür. UKM/TKM oranı ise %82,5 olarak hesaplanmıştır. Kalia vd. (2000) kurutulmuş muz gövdesinin TKM ve UKM değerlerini sırasıyla %92 ve %83 olarak tespit etmiştir. Zhang vd (2013) yaptıkları çalışmada güneşte kurutulmuş muz gövdesinin UKM/TKM değerini %88 olarak bulmuştur. Gabhane vd. (2014) muz gövdesinin ve muz yaprağının organik madde içeriğini sırasıyla %86 ve %80,6 olarak tespit etmiştir. Kuru numune için ölçülen TKM ve UKM değerleri literatürle benzerlik göstermektedir.

Ham MHA'nın çKOİ değeri 79,75 mgKOİ/gUKM olarak bulunmuştur. Literatürde MHA'nın çKOİ değerini inceleyen bir çalışma tespit edilmemiştir.

Ham MHA'nın protein içeriği 33,36 gProtein/kgUKM (%3,34) olarak bulunmuştur. Clarke vd. (2008) muz kabuğunun protein içeriğini ıslak ağırlık bazında %5,7, kuru ağırlık bazında ise %26,6 olarak bulmuştur. Bu çalışmada kullanılan MHA'nın protein içeriği Clarke vd. (2008) tarafından bulunan değer ile kıyaslandığında bir miktar düşük protein içeriği gözlenmiştir.

Literatürde MHA için yapılan çalışmalarda toplam şeker ve indirgen şeker miktarı tespit edilmemiştir. Bu çalışmada ham MHA'nın toplam şeker ve indirgen şeker

değerleri sırasıyla 189,11 ve 42,85 gGlikoz/kgUKM olarak bulunmuştur. Clarke vd. (2008) yaptıkları çalışmada muz kabuğunun nişasta içeriğini %12,2 olarak bulmuştur. MHA'nın toplam şeker içeriği ile Clarke vd. (2008) tarafından bulunan değer kıyaslandığında, bu çalışmada tespit edilen değerden bir miktar düşük olduğu gözlenmiştir.

Ham MHA'nın ekstrakte olabilen madde ve yağ miktarı 0,0442 g/kgUKM olarak tespit edilmiştir. Literatürde MHA'nın ekstrakte olabilen madde ve yağ içeriğinin tespit edildiği herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

Ham MHA'nın selüloz, hemiselüloz, lignin ve çözünebilir madde içeriği sırasıyla %34,40, %24,83, %9,90 ve %30,86 olarak bulunmuştur. İçeriğindeki yüksek selüloz ve hemiselüloz MHA'nı (toplam %59,23) metan üretimi için uygun bir aday yapmaktadır. Li vd. (2016), taze muz gövdesinin selüloz, hemiselüloz ve lignin içeriklerini sırasıyla $30 \pm 1,08$, $27,8 \pm 0,88$ ve $6,08 \pm 0,05$ olarak tespit etmiştir. Gabhane vd. (2014) yaptıkları çalışmada muz gövdesinin selüloz, hemiselüloz ve lignin içeriğini sırasıyla %44,32, %22 ve %9,66 olarak bulmuştur. Aynı çalışmada muz yaprağının da karakterizasyonu yapılmıştır. Muz yaprağının selüloz, hemiselüloz ve lignin değerleri ise sırasıyla %32,56, %12 ve 21,80 olarak bulunmuştur. Zhang vd. (2016) muz gövdesini farklı fraksiyonlara ayırmış ve bunların karakterizasyonuna araştırmıştır. Yapılan analizlerde selüloz, hemiselüloz ve lignin içerikleri sırasıyla %49,6-55,1, %16,28-21,17 ve %12,29-12,70 aralığında değişim göstermiştir. MHA için bu çalışmada elde edilen selüloz, hemiselüloz ve lignin değerleri Li vd. (2016) tarafından elde edilen sonuçlara ile benzerlik göstermektedir. Bununla birlikte, Gabhane vd. (2014) ve Zhang vd. (2016) tarafından yapılan çalışmalarda selüloz miktarı daha yüksek bulunmuştur. Gözlenen bu düşük düzeyde farklılığın analizde muz hasat atıklarının farklı kısımlarının kullanılmasından ve yetiştirildikleri toprak özelliklerinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

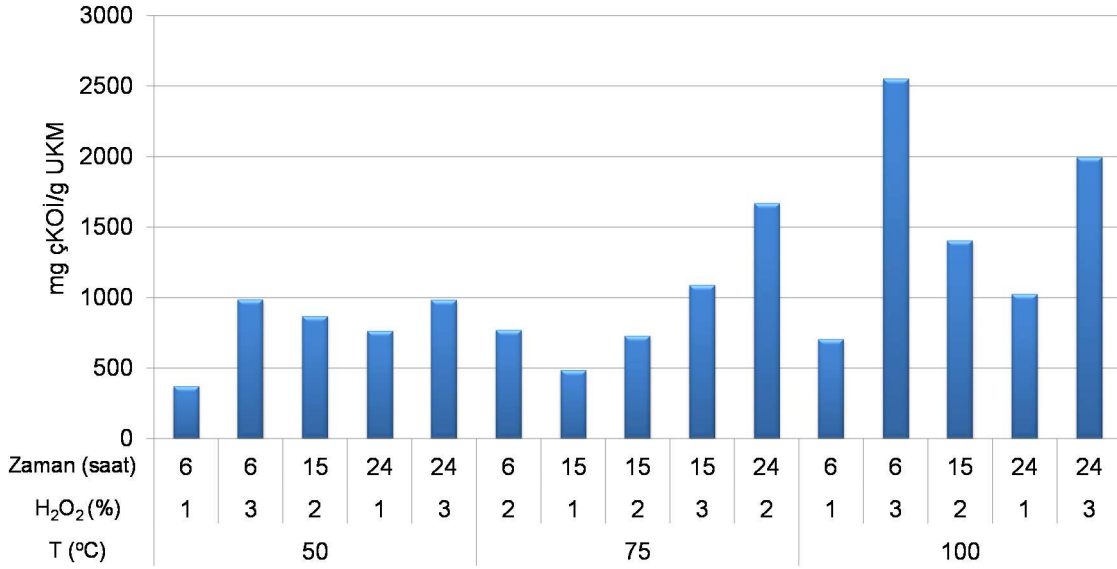
Ham MHA'nın elementel bileşimi ise %36,77 C, %5,37 H ve %1,32 N olarak ölçülmüştür. Li vd. (2016) muz gövdesinin elementel içeriğini incelemiş ve C, H, ve N içeriklerini sırasıyla $38,44 \pm 0,42$, $5,03 \pm 0,05$ ve $1,24 \pm 0,07$ olarak tespit etmiştir. MHA'nın elementel bileşimi, Li vd. (2016) tarafından tespit edilen sonuçlara oldukça benzerdir.

4.1.2. Termal alkali H₂O₂ ön arıtmanın çKOİ üzerine etkisi

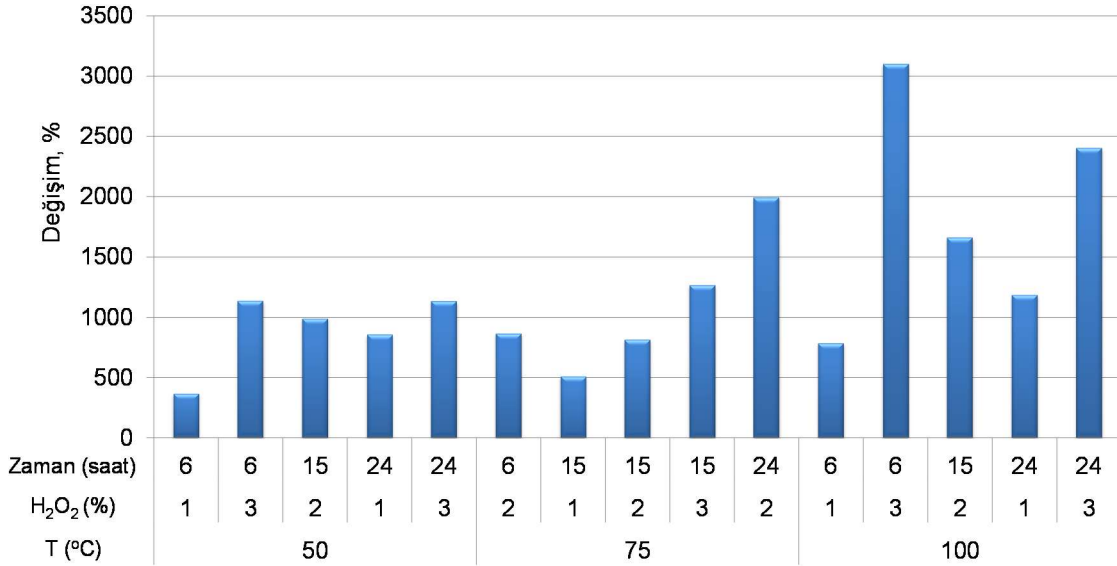
Design-Expert® ile yapılan merkezi kompozit tasarım sonucu elde edilen ön arıtma deney setlerine termal alkali H₂O₂ ön arıtma uygulandıktan sonra ön arıtma etkisinin gözlenmesi ve MHA'nın yapısındaki bozunma sonucu sıvı fazdaki organik madde artışını belirlemek amacıyla çKOİ analizi yapılmıştır. Ön arıtma uygulanan numunelerin katı-sıvı fazları ayrılmış, sıvı fazda çKOİ konsantrasyonları paralel olarak ölçülmüş ve ortalama değerler mgKOİ/gUKM cinsinden sunulmuştur. Ölçülen ortalama çKOİ konsantrasyonları Şekil 4.1'de verilmiştir. Ayrıca, farklı termal alkali H₂O₂ ön arıtma koşullarında muamele edilen MHA numunelerinin çKOİ değerlerinin, ham MHA'nın çKOİ değerlerine göre değişimleri (% cinsinden) Şekil 4.2'de sunulmuştur.

Şekil 4.1'den görüldüğü üzere en yüksek çKOİ konsantrasyonu, 100°C reaksiyon sıcaklığı, %3 H₂O₂ konsantrasyonu ve 6 saat reaksiyon süresi uygulanan

termal alkali H_2O_2 ön arıtma koşullarında 2553 mgKOİ/gUKM olarak bulunmuştur. Diğer yandan, en düşük çKOİ konsantrasyonu, 50°C reaksiyon sıcaklığı, %1 H_2O_2 konsantrasyonu ve 6 saat reaksiyon süresi koşulunda 371 mgKOİ/gUKM olarak ölçülmüştür. Şekil 4.2'den görüldüğü üzere tüm ön termal alkali H_2O_2 uygulanan ön arıtma koşullarında çKOİ değerinde artış tespit edilmiştir.



Şekil 4.1. Farklı termal alkali H_2O_2 ön arıtma koşullarında sıvı fazda ölçülen çKOİ değerleri



Şekil 4.2. Ham MHA numunesine göre farklı termal alkali H_2O_2 ön arıtma koşullarında muamele edilen MHA numunelerinin çKOİ değişim sonuçları

Yüksek H_2O_2 konsantrasyonunun, çKOİ değerinin artmasına sebep olduğu gözlenmiştir. 15 saat reaksiyon süresi ve 75°C reaksiyon sıcaklığında, H_2O_2 konsantrasyonunun %1, %2 ve %3'e artırılmasıyla, çKOİ konsantrasyonunun sırasıyla 485, 728 ve 1089 mgKOİ/gUKM olarak arttığı tespit edilmiştir.

H_2O_2 konsantrasyonu ve reaksiyon süresi sabit tutularak, reaksiyon sıcaklığının artırılması ile çKOİ değerlerinde artış gözlenmiştir. 24 saat reaksiyon süresi ve %1 H_2O_2 konsantrasyonu ön arıtma koşullarında, reaksiyon sıcaklığının 50°C 'den 100°C 'ye artırılması ile çKOİ konsantrasyonu sırasıyla 763 ve 1025 mgKOİ/gUKM olarak belirlenmiştir. Ayrıca, 24 saat reaksiyon süresi ve %3 H_2O_2 konsantrasyonu ön arıtma koşullarında, reaksiyon sıcaklığının 50°C 'den ve 100°C 'ye yükseltilmesiyle, çKOİ konsantrasyonu 984 mgKOİ/gUKM 'den 1997 mgKOİ/gUKM 'ye artmıştır. Sonuç olarak elde edilen sonuçlar, H_2O_2 konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığının birlikte artırılmasının çKOİ üzerinde kombine bir artış etkisi yarattığını göstermektedir.

Reaksiyon süresi artışının çKOİ konsantrasyonu üzerinde belirgin sabit bir etki yaratmadığı ancak sabit sıcaklık ve düşük H_2O_2 konsantrasyonunda reaksiyon süresinin artırılmasının çKOİ değerini artırdığı ve yüksek H_2O_2 konsantrasyonunda ise reaksiyon süresinin artırılmasının çKOİ değerini düşürdüğü tespit edilmiştir.

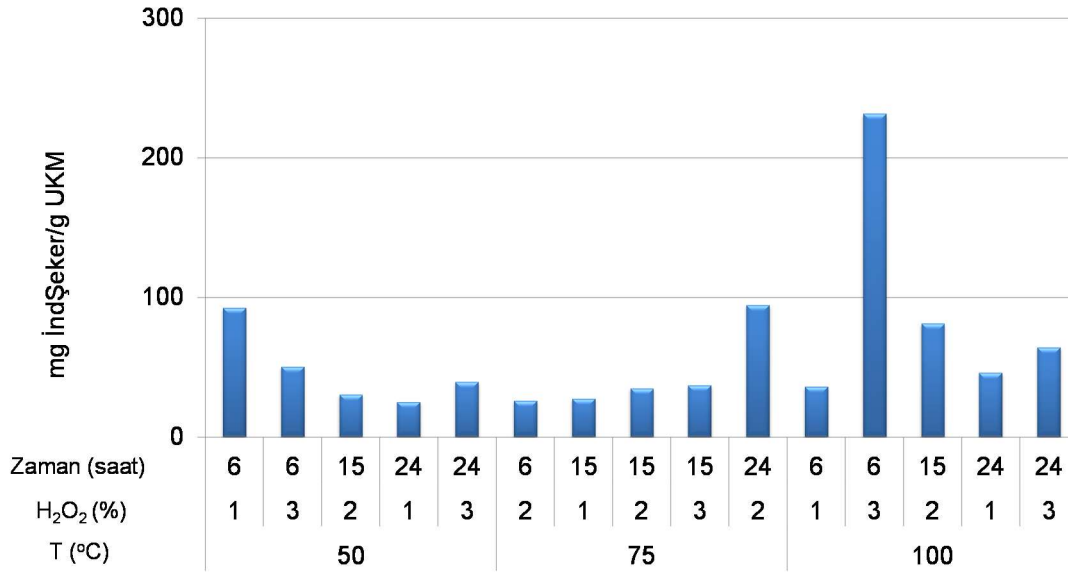
%1 H_2O_2 konsantrasyonu ve 50°C reaksiyon sıcaklığı ön arıtma koşullarında, reaksiyon süresinin 6 saat'den 24 saat'e artırılmasıyla çKOİ konsantrasyonu 371 mgKOİ/gUKM 'den 763 mgKOİ/gUKM 'ye artmıştır. Bununla birlikte, %3 H_2O_2 konsantrasyonu ve 50°C reaksiyon sıcaklığı ön arıtma koşullarında ise 6 ve 24 saat reaksiyon sürelerinde çKOİ konsantrasyonları sırasıyla 986 ve 984 mgKOİ/gUKM olarak belirlenmiştir. Yüksek H_2O_2 konsantrasyonunda reaksiyon süresinin artırılması çKOİ 'de artış sağlamamıştır.

%1 H_2O_2 konsantrasyonu ve 100°C reaksiyon sıcaklığı ön arıtma koşullarında, reaksiyon süresinin 6 saat'den 24 saat'e artırılması ile çKOİ konsantrasyonu 705 mgKOİ/gUKM değerinden 1025 mgKOİ/gUKM değerine yükselmiştir. Reaksiyon süresinin artırılması ile çKOİ 'de gözlenen artış eğilimi, %1 H_2O_2 konsantrasyonu ve 50°C reaksiyon sıcaklığı ön arıtma koşullarında gözlenen eğilim ile aynıdır. Bununla birlikte, %3 H_2O_2 konsantrasyonu ve 100°C reaksiyon sıcaklığı ön arıtma koşullarında reaksiyon süresinin 6 saat'den 24 saat'e artırılmasıyla çKOİ değeri 2553 mgKOİ/gUKM 'den 1997 mgKOİ/gUKM değerine düşmüştür. %3 H_2O_2 konsantrasyonu ve 50°C reaksiyon sıcaklığında çKOİ değeri neredeyse aynı iken reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinin birlikte artırılması ile çKOİ değeri düşmüştür. Sonuç olarak yüksek H_2O_2 konsantrasyonu ile yüksek reaksiyon sıcaklığının kombine etkisinin oksidasyon etkisini artırdığı ve çKOİ konsantrasyonunu düşürdüğü sonucuna varılmıştır.

%2 H_2O_2 konsantrasyonu ve 75°C reaksiyon sıcaklığı ön arıtma koşullarında ise 6, 15 ve 24 saat reaksiyon sürelerinde KOİ konsantrasyonları sırasıyla 769, 728 ve 1670 mgKOİ/gUKM olarak belirlenmiştir. Burada reaksiyon süresinin 6 saatten 15 saate artırılması ile çKOİ konsantrasyonu hafif bir düşüş göstermiş fakat reaksiyon süresinin 24 saate artırılması ile çKOİ konsantrasyonunda önemli bir artış tespit edilmiştir.

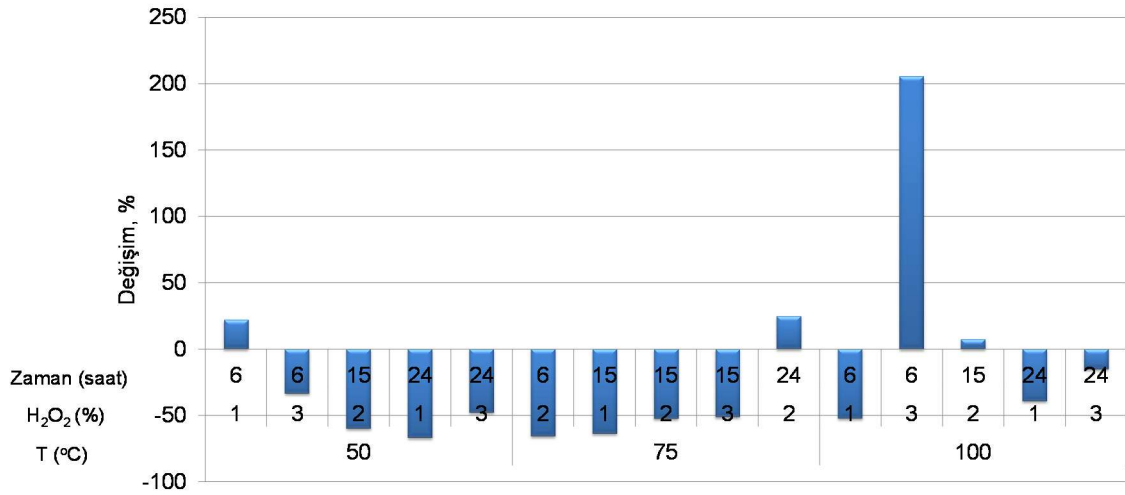
4.1.3. Termal alkali H₂O₂ ön arıtmanın çözünmüş indirgen şeker (çİndŞeker) üzerine etkisi

Design-Expert® ile yapılan merkezi kompozit tasarım sonucu elde edilen ön arıtma deney setlerine termal alkali H₂O₂ ön arıtma uygulandıktan sonra ön arıtma etkisinin gözlenmesi ve MHA'nın selüloz ve hemiselüloz yapısındaki bozunma sonucu sıvı faza geçmesi beklenen indirgen şeker konsantrasyonunun tespit edilmesi amacıyla DNS metodu kullanılarak çİndŞeker analizi yapılmıştır. Ön arıtma uygulanan numunelerin katı-sıvı fazları ayrılmış, sıvı fazda çözünmüş indirgen şeker konsantrasyonları paralel olarak ölçülmüş ve ortalama değerler mgGlikoz/gUKM cinsinden sunulmuştur. Ölçülen ortalama çİndŞeker konsantrasyonları Şekil 4.3'de verilmiştir. Ayrıca, farklı termal alkali H₂O₂ ön arıtma koşullarında muamele edilen MHA numunelerinin çİndŞeker değerlerinin, ham MHA'nın çİndŞeker değerlerine göre değişimleri (% cinsinden) Şekil 4.4'de sunulmuştur.



Şekil 4.3. Farklı termal alkali H₂O₂ ön arıtma koşullarında sıvı fazda ölçülen çİndŞeker değerleri

Şekil 4.3'den görüldüğü üzere en yüksek çİndŞeker konsantrasyonu, 100°C reaksiyon sıcaklığı, %3 H₂O₂ konsantrasyonu ve 6 saat reaksiyon süresi koşullarında termal alkali H₂O₂ ön arıtma ile muamele edilen MHA numunesinden 231,53 mgGlikoz/gUKM olarak tespit edilmiştir. En düşük çİndŞeker konsantrasyonu ise 50°C reaksiyon sıcaklığı, %1 H₂O₂ konsantrasyonu ve 24 saat reaksiyon süresi koşullarında 25,04 mgGlikoz/gUKM olarak ölçülmüştür. Şekil 4.4'den görüleceği üzere sadece 4 ön arıtma koşulunda ham MHA numunesine göre çİndŞeker konsantrasyonunda artış tespit edilmiştir. Termal alkali H₂O₂ ön arıtma selüloz ve hemiselülozdan çİndŞeker üretimi üzerinde genel olarak negatif etki göstermiştir. Ancak, en yüksek çİndŞeker konsantrasyonunun elde edildiği koşullarda ham MHA numunesine göre %205,6 oranında artış tespit edilmiştir.



Şekil 4.4. Ham MHA numunesine göre farklı termal alkali H₂O₂ ön arıtma koşullarında muamele edilen MHA numunelerinin ÇİndŞeker değişim sonuçları

50°C reaksiyon sıcaklığı ve 6 saat reaksiyon süresi ön arıtma koşullarında H₂O₂ konsantrasyonunun %1'den %3'e artırılması ile çİndŞeker konsantrasyonu 92,44 mgGlikoz/gUKM'den 50,31 mgGlikoz/gUKM'ye düşmüştür. Düşük reaksiyon sıcaklığında artan H₂O₂ konsantrasyonu çİndŞeker miktarında azalmaya sebep olmuştur. 75°C reaksiyon sıcaklığı ve 15 saat reaksiyon süresi koşullarında ise H₂O₂ konsantrasyonunun %1, %2 ve %3'e artırılmasıyla çİndŞeker değerleri sırasıyla 27,44, 34,85 ve 36,96 olarak tespit edilmiştir. 75°C reaksiyon sıcaklığı koşullarında H₂O₂ konsantrasyonunun artırılmasıyla çİndŞeker miktarında önemli bir değişim gözlenmemiştir.

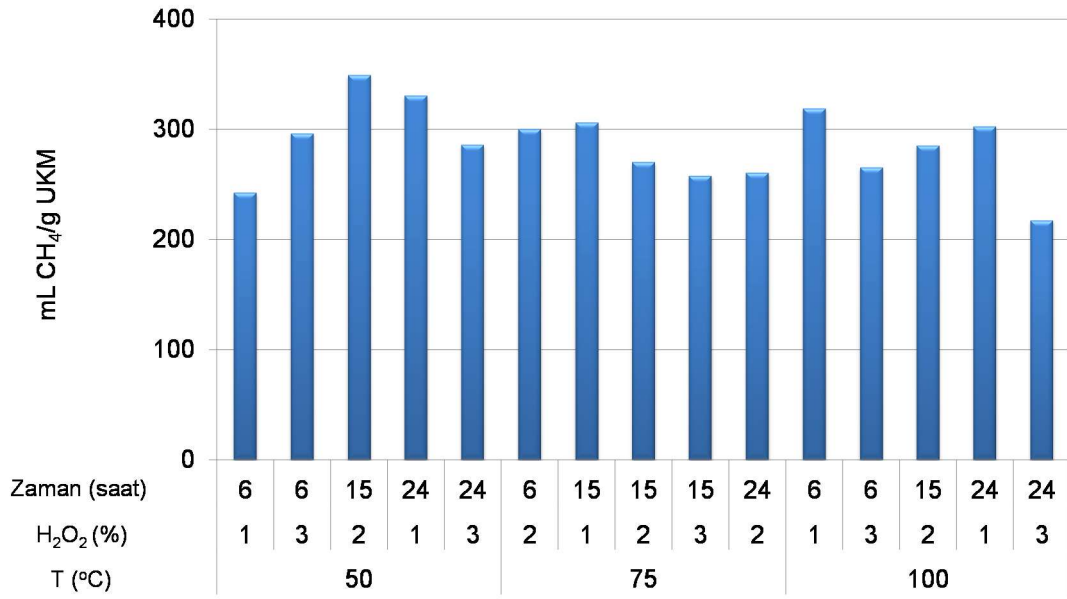
%1 H₂O₂ konsantrasyonu ve 6 saat reaksiyon süresi koşullarında, reaksiyon sıcaklığının 50°C'den 100°C'ye çıkarılmasıyla çİndŞeker değerinde bir miktar düşme tespit edilmiştir. Bu koşulların dışında, sabit H₂O₂ konsantrasyonu ve reaksiyon süresi koşullarında, reaksiyon sıcaklığının artırılması ile genelde çİndŞeker konsantrasyonlarında düşük seviyede de olsa artış gözlenmiştir. Bununla birlikte, %3 H₂O₂ konsantrasyonu ve 6 saat reaksiyon süresi uygulanan ön arıtma koşullarında, reaksiyon sıcaklığının 50°C'den 100°C'ye artırılmasıyla çİndŞeker konsantrasyonu 50,31 mgGlikoz/gUKM değerinden 231,53 mgGlikoz/gUKM değerine yükselmiştir. Bu koşullarda en yüksek çİndŞeker ve çKOİ değerleri elde edilmiştir.

Termal alkali H₂O₂ ön arıtma prosesinde sabit reaksiyon sıcaklığı ve H₂O₂ konsantrasyonunda reaksiyon süresinin artırılması ile çİndŞeker değerleri genel olarak farklı etkiler sergilemiştir. 50°C reaksiyon sıcaklığı ve %1-3 H₂O₂ konsantrasyonlarında reaksiyon süresinin artırılması ile çİndŞeker değerleri düşmüştür. %3H₂O₂ konsantrasyonunda gözlenen düşme daha yüksektir, ortamda bulunan H₂O₂, OH⁻, HO₂⁻ gibi radikallerin şekeri yükseltgediği tahmin edilmektedir. %2 H₂O₂ konsantrasyonu ve 75°C reaksiyon sıcaklığı koşullarında, reaksiyon süresinin 6, 15 ve 24 saate artırılmasıyla çİndŞeker konsantrasyonları sırasıyla 25,95, 34,85 ve 94,53 mgGlikoz/gUKM olarak belirlenmiştir. Merkez koşullarda artan reaksiyon süresiyle çİndŞeker konsantrasyonunun arttığı ve şekerin alt parçalanma ürünlerine degrede

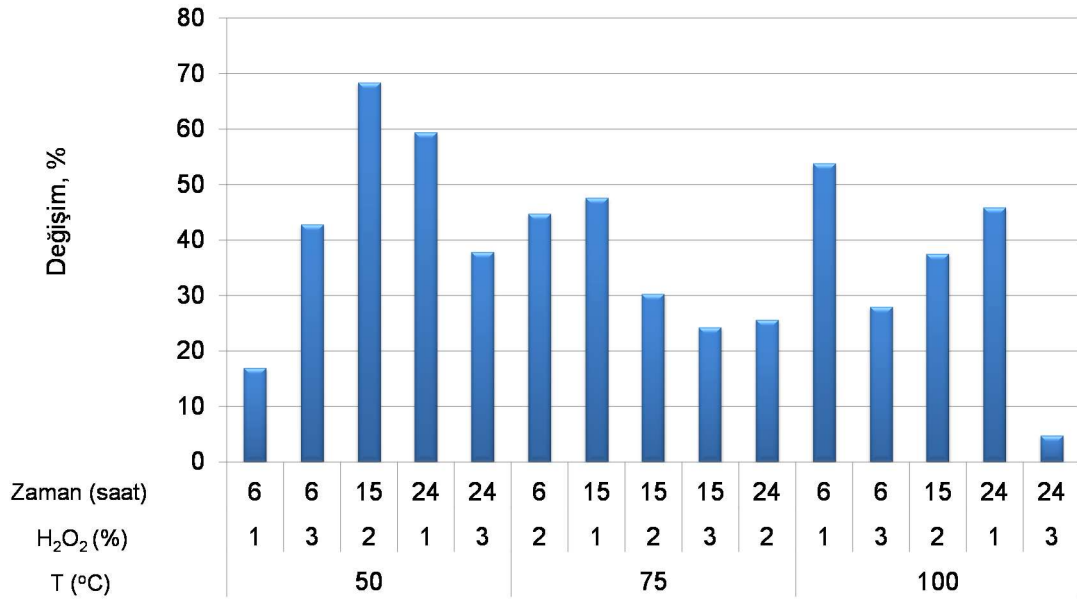
olmadığı gözlenmiştir. Bununla birlikte, 100°C reaksiyon sıcaklığı ve %1-3 H₂O₂ konsantrasyonlarında reaksiyon süresinin artırılması ile çİndŞeker değerleri %1 H₂O₂ konsantrasyonunda artarken (6 ve 24 saat reaksiyon sürelerinde 35,11 mgGlikoz/gUKM ve 46,03 mgGlikoz/gUKM) %3 H₂O₂ konsantrasyonunda azalmıştır (6 ve 24 saat reaksiyon sürelerinde 251,53 mgGlikoz/gUKM ve 64,20 mgGlikoz/gUKM). Yüksek reaksiyon sıcaklığı ve ortamda bulunan H₂O₂, OH⁻, HO₂⁻ gibi radikallerin, üretilen çİndŞeker'in parçalanmasına neden olduğu düşünülmektedir. Literatürde, termal alkali H₂O₂ ön arıtmanın şeker geri kazanımı ve MHA'dan metan üretimi arasındaki ilişkiye olan etkisini değerlendiren bir çalışma bulunmamaktadır. Bununla birlikte, Gabhane vd. (2014) ve Chittibabu vd. (2014) bir biyoyakıt olan etanol üretmek ve şeker geri kazanımı sağlamak için MHA'ya farklı ön arıtma yöntemleri uygulamışlardır. Chittibabu vd. (2014) yaptıkları çalışmada, 95°C ve %7,5 alkali konsantrasyonu koşullarında maksimum çİndŞeker konsantrasyonunu elde etmiştir. Bununla birlikte, alkali konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığındaki daha fazla artış, çİndŞeker konsantrasyonunun azalmasına neden olmuştur. Bu tez çalışmasında, sabit H₂O₂ konsantrasyonu ve reaksiyon süresi ön arıtma koşullarında reaksiyon sıcaklığı 50°C'den 100°C'ye yükseltildiğinde, yüksek reaksiyon sıcaklığının çİndŞeker konsantrasyonlarının artmasına neden olmuştur (Nispeten hafif reaksiyon koşulları dışında (50°C, % 1 H₂O₂ ve 6 saat)). Ayrıca, yüksek reaksiyon sıcaklığında (100°C) ve sabit reaksiyon süresinde, H₂O₂ konsantrasyonundaki artış, çİndŞeker konsantrasyonlarının artması ile sonuçlanmıştır. Reaksiyon sıcaklığı ve kimyasal konsantrasyonu ile ilgili bu çalışmadan elde edilen bulgular, Chittibabu vd. (2014) tarafından elde edilen çalışma ile uyumludur.

4.1.4. Termal alkali H₂O₂ ön arıtmanın BMP üzerine etkisi

Design-Expert® ile yapılan merkezi kompozit tasarım sonucu elde edilen ön arıtma deney setlerine termal alkali H₂O₂ ön arıtma uygulandıktan sonra ön arıtma prosesinin MHA'dan metan üretimi üzerine etkisinin gözlenmesi amacıyla BMP testi yapılmıştır. Çalışma kapsamında 15 farklı ön arıtma koşulu, aşı çamuru ve ham MHA için 17 set BMP testi yapılmıştır. BMP testi 45 gün sürdürülmüş ve metan üretimleri platoya ulaştığında test sonlandırılmıştır. Ön arıtma uygulanan numunelerin katı-sıvı fazları kullanılarak BMP testleri paralel olarak yürütülmüş ve ortalama değerler mL CH₄/gUKM cinsinden sunulmuştur. BMP testi uygulanan ön arıtma numunelerin ortalama BMP değerlerinden, aşı çamurun ölçülen ortalama BMP değeri çıkartılarak numuneler için normalize edilmiş metan değerleri hesaplanmıştır. Farklı termal alkali H₂O₂ ön arıtma koşullarında ölçülen ortalama BMP değerleri Şekil 4.5'de verilmiştir. Ayrıca, farklı termal alkali H₂O₂ ön arıtma koşullarında muamele edilen MHA numunelerinin BMP değerlerinin, ham MHA'nın BMP değerlerine göre değişimleri (% cinsinden) Şekil 4.6'da sunulmuştur.



Şekil 4.5. Farklı termal alkali H₂O₂ ön arıtma koşullarında ölçülen BMP değerleri



Şekil 4.6. Ham MHA numunesine göre farklı termal alkali H₂O₂ ön arıtma koşullarında muamele edilen MHA numunelerinin BMP değişim sonuçları

Ham MHA'nın BMP değeri 207 mL CH₄/gUKM olarak ölçülmüştür. Pei vd. (2014) ve Zhang vd. (2013) tarafından yapılan çalışmalarda MHA'nın metan üretim potansiyelleri sırasıyla 244,7 mL CH₄/gUKM ve 232,4 mL CH₄/gUKM olarak belirlenmiştir. Literatürde bildirilen değere yakın olmakla birlikte, Zhang vd. (2016) yaptığı çalışmada muz gövdesinin BMP değerini 225±17 mL CH₄/gTKM olarak bulmuştur. Literatürde bulunan BMP değerleri, bu tez çalışması sonucunda elde edilen BMP değerine yakındır. Li vd. (2016) yaptıkları çalışmada partikül boyutunun muz

atıklarından metan üretimi üzerine etkisini incelediği çalışmasında muz atıklarının ve BMP değerinin 289 ile 347 mL CH₄/gUKM aralığında değiştiğini belirtmiştir. Tez çalışması kapsamında elde edilen değer literatür ile uyumludur. Literatürde bildirilen değerler geniş bir aralıkta (200-350 mL CH₄/gUKM) olup, gözlenen farklılıklar muz türlerine, büyüme koşullarına ve hammadde içeriğine bağlı olarak değişebilmektedir.

Termal alkali H₂O₂ ön arıtma uygulanan MHA numunelerinin BMP değerleri 217-349,2 mL CH₄/gUKM arasında değişim göstermiştir. En yüksek BMP değeri 50°C reaksiyon sıcaklığı, %2 H₂O₂ konsantrasyonu ve 15 saat reaksiyon süresi koşullarında ve en düşük BMP değeri ise 100°C reaksiyon sıcaklığı, %3 H₂O₂ konsantrasyonu ve 24 saat reaksiyon süresi koşullarında elde edilmiştir. Termal alkali H₂O₂ ön arıtma uygulanan tüm deney koşullarında BMP değerlerinde artış sağlanmıştır. Maksimum BMP artışı, ham MHA numunesine kıyasla %68,69 olarak hesaplanmıştır. Literatür incelendiğinde, Pei vd. (2014) en yüksek biyogaz üretimini ön arıtma uygulanan muz gövdesi için 48°C reaksiyon sıcaklığı, %7.8 NaOH konsantrasyonu ve 3 gün reaksiyon süresi koşullarında 463 mL/gUKM olarak bulmuştur. Üretilen metan miktarı ham numuneye göre %89,2 daha fazladır.

50°C reaksiyon sıcaklığı, 6 saat reaksiyon süresi ve %1-%3 H₂O₂ konsantrasyonu koşullarında ham MHA numunesine göre metan üretimi sırasıyla %16,9 ve %42,8 olarak bulunmuştur. 75°C reaksiyon sıcaklığı, 15 saat reaksiyon süresi ve %1, %2 ve %3 H₂O₂ konsantrasyonlarında ham MHA numunesine göre metan üretimindeki değişimler ise sırasıyla %47,6, %30,3 ve %24,3 olarak tespit edilmiştir. Aynı şekilde 100°C reaksiyon sıcaklığı, 6 ve 24 saat reaksiyon sürelerinde H₂O₂ konsantrasyonu %1'den %3'e çıkarıldığında metan üretim değerlerinde düşüş tespit edilmiştir. Termal alkali H₂O₂ ön arıtma prosesinde H₂O₂ konsantrasyonunun metan üretimine etkisi incelendiğinde; 50°C reaksiyon sıcaklığı ve 6 saat reaksiyon süresinde H₂O₂ konsantrasyonunun artırılması ile metan üretiminin arttığı, ancak bu koşulların dışında 50°C, 75°C ve 100°C reaksiyon sıcaklıklarında artan H₂O₂ konsantrasyonunun metan üretim değerinin düşüşüne neden olduğu tespit edilmiştir.

Termal alkali H₂O₂ ön arıtmada; 6 saat reaksiyon süresi ve %1 H₂O₂ konsantrasyonunda, reaksiyon sıcaklığının 50°C'den 100°C'ye artırılmasıyla metan üretimindeki artış sırasıyla %16,9 ve %53,8 olarak elde edilirken, 6 saat reaksiyon süresi ve %3 H₂O₂ konsantrasyonunda metan üretimindeki artış %42,8'den %28'e azalmıştır. Genel olarak, sabit H₂O₂ konsantrasyonu ve reaksiyon süresinde, reaksiyon sıcaklığının artırılması ile metan üretim veriminde düşüş gözlenmiştir. Ayrıca, metan üretimi üzerinde reaksiyon sıcaklığının tek başına önemli bir etkisinin olmadığı, H₂O₂ konsantrasyonu ile kombine bir etkisinin olduğu tespit edilmiştir.

Reaksiyon süresinin metan üretimi ile ilişkisi incelendiğinde metan üretimi üzerindeki etkisinin reaksiyon sıcaklığına ve H₂O₂ konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiği tespit edilmiştir. 50°C reaksiyon sıcaklığında artan reaksiyon süresi metan üretimini artırırken, 75°C ve 100°C reaksiyon sıcaklığı için artan reaksiyon süresi metan üretim değerlerinde düşüşe neden olmuştur. 50°C reaksiyon sıcaklığı ve %1 H₂O₂ konsantrasyonunda, 6 ve 24 saat reaksiyon süresi için metan üretimindeki artış değerleri sırasıyla %16,9 ve %59,4 olarak tespit edilmiştir. 75°C reaksiyon sıcaklığı ve %2 H₂O₂ konsantrasyonunda, 6, 15 ve 24 saat reaksiyon süreleri için ise metan üretimindeki artışlar sırasıyla %44,7, %30,3 ve %25,6 olarak tespit edilmiş ve reaksiyon süresinin

artışı ile azalma eğilimi göstermiştir. Benzer şekilde, 100°C reaksiyon sıcaklığı ve sabit H₂O₂ konsantrasyonlarında reaksiyon süresinin artırılması ile metan üretimi düşmüştür.

Literatürde alkali H₂O₂ ön arıtmada sıcaklık etkisinin mekanizmasını açıklayan sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır (Sun vd. 2000; Xiang ve Lee 2000; Silverstein vd. 2007; Gupta ve Lee 2010; Palamae vd. 2014; Michalsk ve Ledakowicz 2014; Bolado-Rodríguez vd. 2016; Dutra vd. 2018). Bu çalışmalardan elde edilen ilk sonuç H₂O₂ ile ön arıtmada artan sıcaklığın etkisi lignoselülozik biyokütlenin türüne göre değişmektedir. İkinci sonuç, literatürde iki yaklaşımla açıklanan alkali H₂O₂ ön arıtma ile yüksek sıcaklık mekanizmasının etkisidir. İlk olarak, H₂O₂ bozunumu, lignin ve polisakkaritlerin bozunma reaksiyonlarına katılan yüksek sıcaklıkta hidroksil radikalleri (HO) gibi daha aktif radikallerin üretimine neden olan sıcaklığa bağlıdır (Sun vd. 2000; Xiang ve Lee, 2000). Bu radikallerin toplam şeker verimini düşürüp düşürmediği ve fermentasyon için engelleyici bileşikler üretilip üretilmediği konusunda bir endişe vardır. Öte yandan Dustral vd. (2018) alkali H₂O₂ ön arıtma ile ligninin bozunması sonucunda sodyum asetat ve p-kumarik (pCA) ve ferulik (FA) asitler gibi inhibitörler üretildiğini bildirmiştir. Bolado-Rodríguez vd. (2016) diğer kimyasal ön arıtmalar ile karşılaştırıldığında alkali H₂O₂ ön arıtmanın düşük sıcaklıklarda gerçekleştirildiğinde diğer işlemlere göre daha az inhibitör oluşumuna yol açtığı sonucuna varmışlardır.

İkinci olarak, daha yüksek sıcaklıklarda H₂O₂ oksijen ve suyu serbest bırakmak için düşük sıcaklıkta olduğundan daha hızlı bozunmakta ve bu da daha düşük perhidroksil ve hidroksil radikali oluşumuna yol açmaktadır ve lignoselülozik materyal üzerinde delignifikasyon etkisi zayıflamaktadır (Silverstein vd. 2007; Michalsk ve Ledakowicz 2014; Palamae vd. 2014). Doktora tez çalışmasında, daha yüksek reaksiyon sıcaklıklarında daha yüksek inhibitör salınımı olasılığından dolayı anaerobik mikroorganizmaların inhibisyonu nedeniyle 100°C'de ön arıtma uygulanan numunelerden daha düşük metan üretim sonuçlarının elde edildiği düşünülmektedir. Diğer yandan yüksek sıcaklıklarda H₂O₂ çok daha hızlı bir şekilde bozunmakta ve lignoselülozik materyal üzerindeki delignifikasyon etkisi zayıflamaktadır. Bu durum, anaerobik mikroorganizmaların erişebileceği substrat miktarını azalttığından daha az metan üretimine neden olmaktadır. Daha az karbonhidrat kaybı ve düşük inhibitör bileşik üretimi biyokütle ön arıtımında faydalı olduğundan H₂O₂'nin düşük sıcaklıkta kullanımı daha avantajlıdır.

Bilindiği üzere H₂O₂, oldukça reaktif bir oksidatif ajandır ve alkali koşullarda kullanıldığında, lignoselülozik materyalden biyokimyasal enerji üretimi artışı için lignin giderilmesinde çok etkilidir (Zhu vd. 2015; Li vd. 2018). Bununla birlikte, Song vd. (2012) H₂O₂ konsantrasyonunun da dikkate alınması gerektiğini belirtmiştir. Çünkü yüksek H₂O₂ konsantrasyonu (örn.%4) sonucu açığa çıkan fazla hidroksil iyonunun metanojenlere toksisitesi nedeniyle anaerobik parçalanma sürecini inhibe ettiğini göstermiştir (Zheng vd. 2014). Botheju vd. (2009) H₂O₂'nin lignin giderimi için etkili bir ajan olduğunu belirtmiştir. Diğer yandan, oksidatif yapısından dolayı mikroorganizmalar için engelleyici özellikler içermektedir. Sıvı ortamdaki peroksitler, anaerobik mikroorganizmaların hem fonksiyonel inhibisyonuna hem de hücre ölümüne neden olabilmektedir (Botheju vd. 2009). Juárez vd. (2016) hafif sıcaklıkta H₂O₂ konsantrasyonunun artırılmasıyla daha yüksek yan ürün konsantrasyonlarının gözlemlendiğini bulmuşlardır. Ana yan ürünler formik asit (~%60) ve asetik asittir (%20), metanol ve süksinik asit çok düşük konsantrasyonlarda tespit edilmiştir.

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, lignoselülozik materyaller için alkali H_2O_2 ön arıtma uygulanırken furfural veya HMF (inhibitör bileşikler) oluşmadığı görülmüştür.

Bu tez çalışmasında iki olası açıklama da dikkate alınmalıdır. İlk olarak, daha yüksek H_2O_2 konsantrasyonu koşulu altında tüm H_2O_2 konsantrasyonunun ön arıtma sırasında kullanılmadığı ve BMP test ortamına aktarıldığında H_2O_2 'nin oksidatif özellikleri nedeniyle anaerobik mikroorganizmalara zarar verdiği ve daha düşük BMP değerinin elde edilmesine neden olmuş olabilir. İkinci olarak, artan H_2O_2 konsantrasyonu ve yüksek sıcaklıkla birlikte ligninin bozunması sonucu yüksek miktarda inhibe edici bileşiğin oluşumunun anaerobik mikroorganizmaları inhibe etmiş olabilir.

4.1.5. Termal alkali H_2O_2 ön arıtma prosesi model sonuçları

Merkezi kompozit tasarım ile koşulları belirlenen termal alkali H_2O_2 ön arıtma deneylerinin yapılması sonrasında çKOİ , çİndŞeker ve BMP etkinlik analizlerinin sonuçları Design-Expert® yazılımına aktarılmıştır. çKOİ , çİndŞeker ve BMP parametrelerinin % değişim değerleri sistemde cevap değişkenleri olarak tanımlanmıştır. Cevap değişkenlere ait sonuçlar (çKOİ , çİndŞeker ve metan üretimi) Çizelge 4.2'de verilmiştir. Cevap değişkenlerinin modellenmesi, modelin uygunluğunun testinin yapılması ve bağımsız değişkenlerle bu değişkenlere ait etkilerin belirlenebilmesi amacıyla varyans analizi (ANOVA) testi yapılmıştır. ANOVA testi ile modelin önemi ve yeterliliğinin değerlendirilmesi beklenmektedir. Fisher varyans oranı, F değeri, değişkenlerin veri ortalamasındaki değişimi ne kadar hassas bir şekilde tanımladığının istatistiksel bir ölçüsüdür. Büyük F değeri, beklenen değişken etkilerinin gerçek olduğunu ve değişkenlerin verilerinin ortalaması ile ilgili varyasyonu yeterince açıkladığını göstermektedir (Bari vd. 2009).

Çizelge 4.2. Termal alkali H₂O₂ ön arıtma deney setleri ve cevap değişkenlerine ait deney sonuçları

Deney	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	H ₂ O ₂ konsantrasyonu (%)	Reaksiyon Süresi (saat)	çİndŞeker değişimi (%)	çKOİ değişimi (%)	BMP değişimi (%)
1	50	1	6	144,51	346,09	16,93
2	50	1	6	46,08	383,76	16,93
3	100	1	6	-26,52	747,48	53,79
4	100	1	6	-20,96	821,22	53,79
5	50	3	6	17,32	1118,38	42,8
6	50	3	6	-4,82	1155,08	42,8
7	100	3	6	353,37	3235,44	27,96
8	100	3	6	424,6	2967,3	27,96
9	50	1	24	-45,7	931,32	59,4
10	50	1	24	-48,55	782,09	59,4
11	100	1	24	-7,93	1110,89	45,85
12	100	1	24	2,31	1258,59	45,85
13	50	3	24	-28,67	1117,07	37,82
14	50	3	24	-4,64	1150,92	37,82
15	100	3	24	13,88	1773,58	4,77
16	100	3	24	57,29	3034,16	4,77
17	50	2	15	-32,07	1052,98	68,34
18	100	2	15	71,43	1691,14	37,5
19	75	1	15	-40,71	576,43	47,58
20	75	3	15	-19,55	1264,31	24,26
21	75	2	6	-42,28	928,73	44,72
22	75	2	24	86,12	1779,53	25,6
23	75	2	15	-23,95	987,69	39,3
24	75	2	15	-36,82	642,61	21,25
25	75	2	15	-20,89	635,05	21,25
26	75	2	6	-48,09	799,92	44,72
27	75	3	15	-24,35	1265,91	24,26
28	75	2	24	113,16	2207,97	25,6
29	50	2	15	-39,78	924,1	68,34
30	100	2	15	72,17	1631,15	37,5
31	75	1	15	-43,39	440,64	47,58

4.1.5.1. çKOİ model sonuçları

MKT yöntemi ile planlanan 15 farklı termal alkali H₂O₂ ön arıtma koşulunda merkez deneyi triplike, diğer deneyler paralel olacak şekilde yapılmış ve çKOİ değişkenine ait ölçülen sonuçlar modelde kullanılmak üzere Design-Expert® yazılımına işlenmiştir. çKOİ için yazılım tarafından kuadratik model en uygun model olarak önerilmiştir. Oluşturulan modelin uygulanabilirliğini istatistiksel olarak belirlemek için ANOVA testi yapılmıştır. ANOVA testine ait sonuçlar Çizelge 4.3’de sunulmuştur.

Çizelge 4.3. çKOİ modeli ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare	F-değeri	p değeri
çKOİ değişimi (%)					
Kuadratik model	1,410E ⁺⁰⁰⁷	9	1,567E ⁺⁰⁰⁶	12,86	<0,0001
A - Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	4,333E ⁺⁰⁰⁶	1	4,333E ⁺⁰⁰⁶	35,57	<0,0001
B - H ₂ O ₂ Konsantrasyonu (%)	5,707E ⁺⁰⁰⁶	1	5,707E ⁺⁰⁰⁶	46,85	<0,0001
C - Reaksiyon Süresi (saat)	3,492E ⁺⁰⁰⁵	1	3,492E ⁺⁰⁰⁵	2,87	0,1052
AB	1,546E ⁺⁰⁰⁶	1	1,546E ⁺⁰⁰⁶	12,69	0,0018
AC	1,545E ⁺⁰⁰⁵	1	1,545E ⁺⁰⁰⁵	1,27	0,2728
BC	6,339E ⁺⁰⁰⁵	1	6,339E ⁺⁰⁰⁵	5,20	0,0331
A ²	3,136E ⁺⁰⁰⁵	1	3,136E ⁺⁰⁰⁵	2,57	0,1235
B ²	1,939E ⁺⁰⁰⁵	1	1,939E ⁺⁰⁰⁵	1,59	0,2210
C ²	6,367E ⁺⁰⁰⁵	1	6,367E ⁺⁰⁰⁵	5,23	0,0327
Artık	2,558E ⁺⁰⁰⁶	21	1,218E ⁺⁰⁰⁵		
Uyum Eksikliği	1,500E ⁺⁰⁰⁶	5	3,001E ⁺⁰⁰⁵	4,54	0,0091
$R^2=0,8464$, Düzeltilmiş $R^2=0,7806$ Yeterli hassasiyet=13,139 Varyasyon katsayısı (CV, %)=27,9					

ANOVA testi sonucunda her bir bağımsız değişkenin ve ikili etkilerinin model üzerindeki önemi ayrı ayrı belirlenmiş ve modelin geçerliliği istatistiksel olarak tespit edilmiştir. Önerilen kuadratik model <0,0001 p değerine sahiptir. Bu modelin %99,9999 güven aralığında önemli olduğunu belirtmektedir. Çizelge 4.3'den görüldüğü üzere reaksiyon sıcaklığı ve H₂O₂ konsantrasyonu p değerleri 0,05'den küçük olduğundan (<0,0001) istatistiksel olarak önemli cevap değişkenleridir ve çKOİ modeli üzerinde etkilidirler. Yüksek p değeri (0,1052) ile reaksiyon süresinin ise çKOİ modeli üzerinde etkili olmadığı belirlenmiştir. Bağımsız değişkenlerin ikili etkileri incelendiğinde reaksiyon sıcaklığı x H₂O₂ konsantrasyonu (AB) ve H₂O₂ konsantrasyonu x reaksiyon süresi (BC) p değerleri p<0,05 olduğundan çKOİ modeli üzerinde etkili oldukları tespit edilmiştir. Bağımsız değişkenlerin ikinci dereceden etkilerine bakıldığında sadece reaksiyon süresinin ikinci dereceden etkisi düşük p (p<0,05) değerine sahiptir. Reaksiyon sıcaklığı ve H₂O₂ konsantrasyonunun ikinci dereceden etkilerinin çKOİ üzerinde istatistiksel olarak bir etkisi olmadığı tespit edilmiştir.

Modelin yeterliliği ve geçerliliğinin kabulünde farklı teknikler (hata analizi, hatanın derecelendirilmesi, hata kareler toplamının tahmini ve uyum eksikliği vb.) kullanılmaktadır (Granato vd. 2010). R^2 olarak ifade edilen determinasyon katsayısı açıklanan varyasyonun toplam varyasyona oranı olarak tanımlanmakta ve modelin tahmin gücünü göstermektedir. çKOİ için önerilen kuadratik modelin R^2 değeri 0,8464 olarak hesaplanmıştır. R^2 değeri, modelde kullanılan değişkenlere karşılık elde edilecek çKOİ cevaplarının %84,64'ünün önerilen bu model ile açıklanabileceği ifade etmektedir. ANOVA testi ile ayrıca *düzeltilmiş* R^2 değeri 0,7806 olarak belirlenmiştir. R^2 ile *düzeltilmiş* R^2 arasındaki farkın az olması modelin ve model terimlerinin yeterli olduğunu belirtmektedir.

İstatistiksel olarak uyum eksikliği ölçülen ve tahmin edilen değerlerin ortalama karesinin, aynı koşullarda tekrar edilen deney sonuçlarının ortalama karesine bölümü olarak tanımlanmakta ve uyum eksikliği değerinin p>0,1 olması gerekmektedir. Önemli uyum eksikliği tekrar edilen deneylerin ortalama sonuçları arasındaki değişimin dizayn

noktalarının tahmin edilen değerlerinin değişiminden az olması anlamına gelmektedir (Stat Teaser 2004). Ancak, elde edilen model yüksek regresyon katsayısına sahip olmasına rağmen uyum eksikliği önemli olabilmektedir. Bu durumda tekrar edilen deneylerin nasıl yapıldığı sorgulanmalıdır. Eğer, tekrar edilen deneyler (merkez noktada) tekrar edilen doğru ölçümlerse, saf hata tespit edilememekte ve uyum eksikliği yapay olarak küçük olmaktadır. Bu durumda istatistiksel olarak uyum eksikliği geçerli bir test olmamakta ve modelin geçerliğinde diğer istatistiksel kriterler dikkate alınmaktadır. Uyum eksikliği, model transformasyonu yoluyla da ortadan kaldırılabilir. Bununla birlikte, önemli model uyum eksikliği için hiçbir şey yapılamıyorsa, deneysel sonuçların geçerliliğini sağlamak için validasyon deneyi yapılmakta ve model tahmini ile validasyon deneyi sonuçları karşılaştırılabilmektedir (Gököl 2016). χ^2 için önerilen kuadratik model için uyum eksikliği 0,0091 olarak belirlenmiş ve önemli olduğu bulunmuştur. Dizayn alanında modele olan güvenin sağlanabilmesi için validasyon deneyi yapılmıştır.

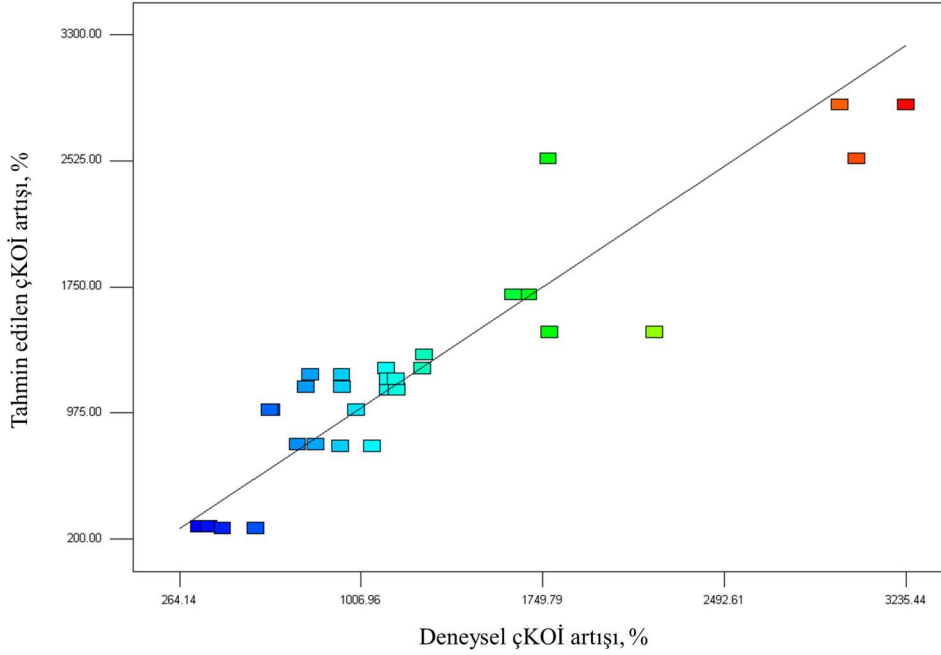
Yeterli hassasiyet bir sinyal/gürültü oranı olarak tanımlanmaktadır. Tasarım noktalarında öngörülen değerlerin aralığını ortalama tahmin hatasıyla karşılaştırmaktadır. 4'ten büyük değerler tercih edilmektedir. Kuadratik modelin yeterli hassasiyet değeri 13,139 olarak hesaplanmıştır, değer >4 olduğundan modelin dizayn alanında güvenle kullanılabileceği belirtilmiştir.

Düşük varyasyon katsayısı deneylerdeki yüksek doğruluğu göstermekte ve deneylerin güvenilir olduğunu ifade etmektedir. χ^2 modeli için 27,09 olarak hesaplanan CV değeri kabul edilebilir niteliktedir.

Design-Expert® yazılımı tarafından χ^2 modeli için önerilen regresyon denklemi Eşitlik 4.1'de verilmiştir.

$$\begin{aligned} \chi^2 \text{ değışimi (\%)} = & +1423,00863 - 58,55426 * \text{Reaksiyon Sıcaklığı} + 704,47868 * \\ & \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Konsantrasyonu} - 37,74206 * \text{Reaksiyon Süresi} + 12,43528 * \text{Reaksiyon} \\ & \text{Sıcaklığı} * \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Konsantrasyonu} - 0,4367 * \text{Reaksiyon Sıcaklığı} * \text{Reaksiyon} \\ & \text{Süresi} - 22,11674 * \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Konsantrasyonu} * \text{Reaksiyon Süresi} + 0,39236 * \\ & \text{Reaksiyon Sıcaklığı}^2 - 192,79782 * \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Konsantrasyonu}^2 + 4,31379 * \text{Reaksiyon} \\ & \text{Süresi}^2 \end{aligned} \quad (4.1)$$

Model tarafından hesaplanan regresyon denklemi ile elde edilen teorik sonuçların, elde edilen deneysel sonuçlara karşılık gelen dağılımı Şekil 4.7'de verilmiştir. Tahmin edilen değerler lineer, doğru etrafında gösterilen noktalar deneyler sonucunda elde edilen verilerdir. Bu noktaların tahmin edilen doğrudan uzaklıklarının az olmasından dolayı modelin veriler ile uyumlu olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, ölçülen değerler %264,1-1749,79 aralığında yoğunlaşmıştır.



Şekil 4.7. Ölçülen çKOİ değerleri için hesaplanan çKOİ değişimine karşılık tahmin edilen çKOİ değişim değerlerinin dağılımı

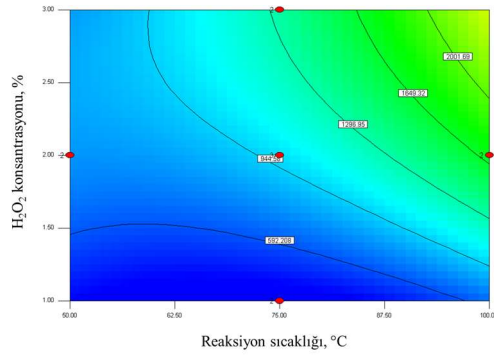
Reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve H_2O_2 konsantrasyonu bağımsız değişkenlerinin çKOİ cevap değişkeni miktarına olan etkilerini inceleyen kontur ve cevap yüzey grafikleri Şekil 4.8’de sunulmuştur. Cevap değişkenlerinin ikili etkileri incelenirken, üçüncü değişken sabit değerde tutulmuştur.

Şekil 4.8 (a) ve (b)’de cevap değişkeni çKOİ artışının H_2O_2 konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığı ile değişimini açıklayan kontur ve CY grafikleri verilmiştir. Şekil 4.8 (a) ve (b)’den görüleceği üzere sabit H_2O_2 konsantrasyonunda, reaksiyon sıcaklığının artırılmasıyla çKOİ değerinde önemli bir değişim gözlenmemesine rağmen, sabit reaksiyon sıcaklığında H_2O_2 konsantrasyonunun artırılması ile çKOİ değerinde bir artış gözlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı ve H_2O_2 konsantrasyonunun her ikisinin birlikte artırılması ile de çKOİ değeri önemli oranda artmıştır. Maksimum çKOİ artışı $100^\circ C$ reaksiyon sıcaklığı ve %3 H_2O_2 konsantrasyonunda yaklaşık %2000 olarak elde edilmiştir.

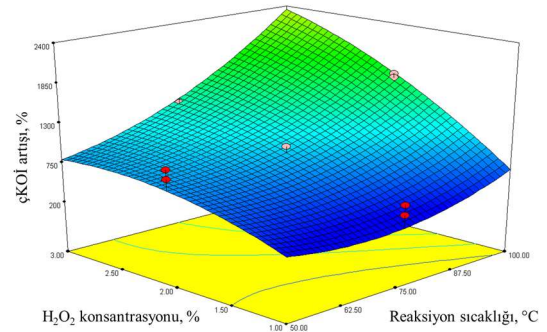
Şekil 4.8 (c) ve (d)’de cevap değişkeni çKOİ artışının reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığı ile değişimini açıklayan kontur ve CY grafikleri verilmiştir. Şekil 4.8 (c) ve (d) incelendiğinde, yüksek reaksiyon sıcaklığında ve yüksek reaksiyon sürelerinde yüksek çKOİ artışı elde edilirken, reaksiyon sıcaklığının $75^\circ C$ ve altında ve reaksiyon süresinin 6-15 saat aralığında tutulması durumunda çKOİ artışında azalma tespit edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı azaldıkça çKOİ artışı azalmış ve artan reaksiyon süresi çKOİ artışı üzerinde pozitif etki göstermiştir.

Şekil 4.8 (e) ve (f)’de cevap değişkeni çKOİ artışının reaksiyon süresi ve H_2O_2 konsantrasyonu ile değişimini açıklayan kontur ve CY grafikleri verilmiştir. Şekil 4.8 (e) ve (f) incelendiğinde, sabit reaksiyon süresinde H_2O_2 konsantrasyonunun artırılması ile çKOİ artışı artmıştır. Özellikle %2 ve üstündeki H_2O_2 konsantrasyonu değerlerinde

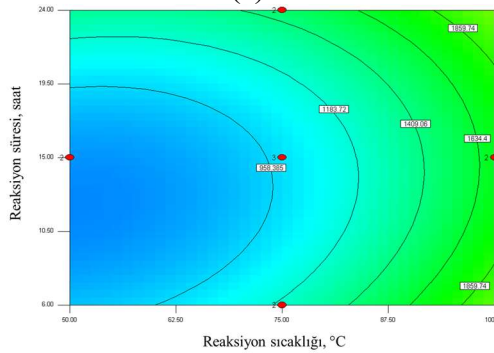
çKOİ artışı gözlenmiştir. Maksimum çKOİ artışı %2,5-3 H_2O_2 konsantrasyonu ve 24 saat reaksiyon süresi koşullarında yaklaşık %1500 civarında gözlenmiştir.



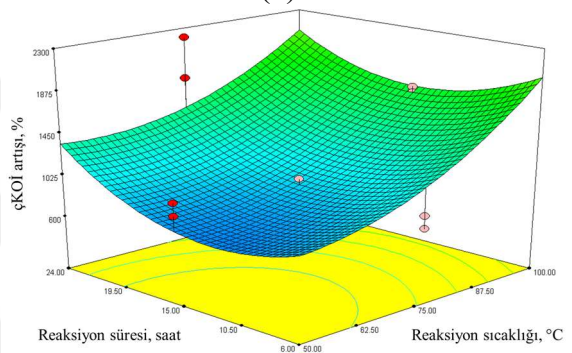
(a)



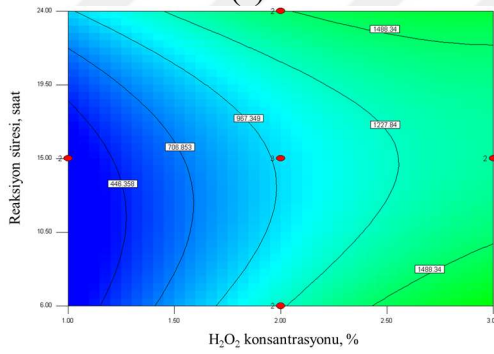
(b)



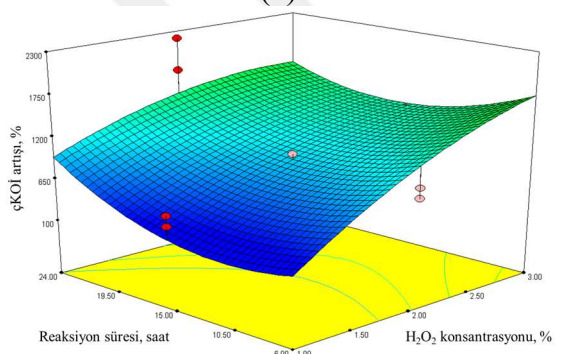
(c)



(d)



(e)



(f)

Şekil 4.8. çKOİ cevap değişkenine ait kontur (KG) ve cevap yüzey grafikleri (CYG); (a): Reaksiyon sıcaklığı ve H_2O_2 konsantrasyonu KG, (b): Reaksiyon sıcaklığı ve H_2O_2 konsantrasyonu CYG, (c): Reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi KG, (d): Reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi CYG, (e): H_2O_2 konsantrasyonu ve reaksiyon süresi KG, (f): H_2O_2 konsantrasyonu ve reaksiyon süresi CYG

4.1.5.2. ÇİndŞeker model sonuçları

MKT yöntemi ile planlanan 15 farklı termal alkali H_2O_2 ön arıtma koşulunda merkez deneyi triplike, diğer deneyler paralel olacak şekilde yapılmış ve ÇİndŞeker değişkenine ait ölçülen sonuçlar modelde kullanılmak üzere Design-Expert® yazılımına işlenmiştir. ÇİndŞeker için yazılım tarafından iki etkileşimli faktör (2FI) modeli en uygun model olarak belirlenmiştir. Oluşturulan modelin uygulanabilirliğini istatistiksel

olarak belirlemek için ANOVA testi uygulanmıştır. ANOVA testine ait sonuçlar Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.4. ÇİndŞeker modeli ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare	F-değeri	p değeri
çİndŞeker artışı (%)					
2FI model	1909E ⁺⁰⁰⁵	6	31823,01	4,53	0,0033
A - Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	43801,06	1	43801,06	6,23	0,0198
B - H ₂ O ₂ Konsantrasyonu (%)	34055,18	1	34055,18	4,84	0,0376
C - Reaksiyon Süresi (saat)	24917,56	1	24917,56	3,54	0,0719
AB	64947,25	1	64947,25	9,24	0,0057
AC	6984,36	1	6984,36	0,99	0,3289
BC	16232,67	1	16232,67	2,31	0,1417
Artık	1,687E ⁺⁰⁰⁵	24	7031,07		
Uyum Eksikliği	1,592E ⁺⁰⁰⁵	8	19905,77	33,53	<0,0001
<i>R²=0,5308, Düzeltilmiş R²=0,4136, Yeterli Hassasiyet=8,917, Varyasyon Katsayısı (CV, %)=308,5</i>					

ANOVA testi sonucunda her bir bağımsız değişkenin ve ikili etkilerinin model üzerindeki önemi ayrı ayrı belirlenmiş ve modelin geçerliliği istatistiksel olarak belirlenmiştir. Önerilen iki etkileşimli faktör modeli <0,0033 p değerine sahiptir. Bu modelin %99,9967 güven aralığında önemli olduğunu belirtmektedir. Çizelge 4.4’den göreceği üzere reaksiyon sıcaklığı ve H₂O₂ konsantrasyonu p değerleri 0,05’den küçük olduğundan (p<0,05), istatistiksel olarak çİndŞeker modeli üzerinde önemli cevap değişkenleridir. Yüksek p değeri (0,0719) ile reaksiyon süresinin çİndŞeker modeli üzerinde etkili olmadığı belirlenmiştir. Bağımsız değişkenlerin ikili etkileri incelendiğinde, sadece reaksiyon sıcaklığı x H₂O₂ konsantrasyonu (AB) p değerleri p<0,05 olduğundan çİndŞeker üzerinde etkili olduğu tespit edilmiştir.

çİndŞeker için önerilen iki etkileşimli faktör modelinin R^2 değeri 0,5308 olarak hesaplanmıştır. R^2 değeri, modelde kullanılan değişkenlere karşılık elde edilecek çİndŞeker cevaplarının %53,08’inin önerilen bu model ile açıklanabileceği ifade etmektedir. çİndŞeker modeli için orta düzeyde tahmin gücüne sahip korelasyon katsayısı elde edilmiştir. ANOVA testi ile belirlenen *düzeltilmiş* R^2 değeri 0,4136 olarak belirlenmiştir. R^2 ile *düzeltilmiş* R^2 arasındaki farkın az olması modelin ve model terimlerinin yeterli olduğunu belirtmektedir.

İstatistiksel olarak uyum eksikliği ölçülen ve tahmin edilen değerlerin ortalama karesinin, aynı koşullarda tekrar edilen deney sonuçlarının ortalama karesine bölümü olarak tanımlanmakta ve uyum eksikliği değerinin $p>0,1$ olması gerekmektedir. çİndŞeker için önerilen 2FI model için uyum eksikliği 0,0001 olarak hesaplanmış ve önemli olduğu bulunmuştur. Önemli model uyum eksikliği durumunda deneysel sonuçların geçerliliğini sağlamak için validasyon deneyi yapılmakta ve model tahmini ile validasyon deneyi sonuçları karşılaştırılabilmektedir (Gökgöl, 2016). Dizayn alanında modele olan güvenin sağlanabilmesi için validasyon deneyi yapılmıştır.

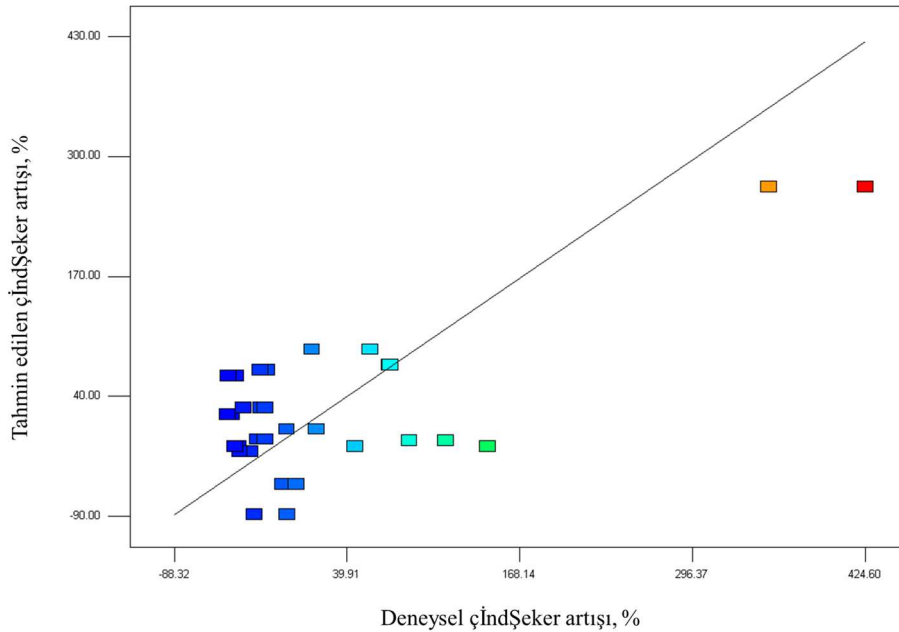
Yeterli hassasiyet değerinin 4'ten büyük olması tercih edilmektedir. İki etkileşimli faktör modelinin yeterli hassasiyet değeri 8,917 olarak belirlenmiştir, ve değer >4 olduğundan modelin dizayn alanında güvenle kullanılabileceği belirtilmiştir.

Düşük varyasyon katsayısı deneylerdeki yüksek doğruluğu göstermekte ve deneylerin güvenilir olduğunu ifade etmektedir. ÇİndŞeker modeli için %308,5 olarak hesaplanan CV değeri yüksektir ve bu durum düşük R^2 değerini açıklamaktadır

Design-Expert® yazılımı tarafından ÇİndŞeker modeli için önerilen regresyon denklemi Eşitlik 4.2'de sunulmuştur.

$$\begin{aligned} \text{ÇİndŞeker değişimi (\%)} = & +34,71772 - 1,83215 * \text{Reaksiyon Sıcaklığı} - \\ & 96,78467 * \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Konsantrasyonu} + 10,12068 * \text{Reaksiyon Süresi} + 2,54848 \\ & * \text{Reaksiyon Sıcaklığı} * \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Konsantrasyonu} - 0,092858 * \text{Reaksiyon} \\ & \text{Sıcaklığı} * \text{Reaksiyon Süresi} - 3,53910 * \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Konsantrasyonu} * \text{Reaksiyon} \\ & \text{Süresi} \end{aligned} \quad (4.2)$$

Model tarafından hesaplanan regresyon denklemi ile elde edilen teorik sonuçların, elde edilen deneysel sonuçlara karşılık gelen dağılımı Şekil 4.9'da verilmiştir. Tahmin edilen değerler lineer, doğru etrafında gösterilen noktalar deneyler sonucunda elde edilen verilerdir. Şekil 4.9'dan görüleceği üzere ÇİndŞeker değişimi için modelin tahmin gücü düşüktür ve ölçülen değerler belirli bir alanda yoğunlaşmıştır.



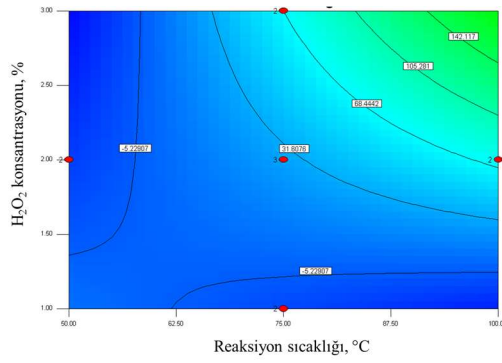
Şekil 4.9. Ölçülen ÇİndŞeker değerleri için hesaplanan ÇİndŞeker değişimine karşılık tahmin edilen ÇİndŞeker değişim değerlerinin dağılımı

Reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve H_2O_2 konsantrasyonu bağımsız değişkenlerinin ÇİndŞeker cevap değişkeni miktarına olan etkilerini inceleyen kontur ve cevap yüzey grafikleri Şekil 4.10'da sunulmuştur. Cevap değişkenlerinin ikili etkileri incelenirken, üçüncü değişken sabit değerde tutulmuştur.

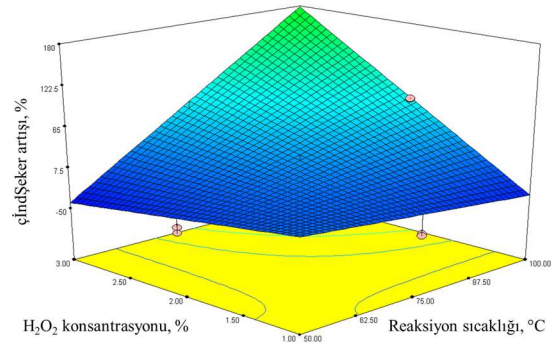
Şekil 4.10 (a) ve (b)'de cevap değişkeni çİndŞeker değişiminin H_2O_2 konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığı ile değişimini açıklayan kontur ve CY grafikleri verilmiştir. Şekil 4.10 (a) ve (b)'den görüleceği üzere sabit H_2O_2 konsantrasyonunda, reaksiyon sıcaklığının artırılmasıyla ve sabit reaksiyon sıcaklığında H_2O_2 konsantrasyonunun artırılmasıyla çİndŞeker değerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Bununla birlikte, reaksiyon sıcaklığı ve H_2O_2 konsantrasyonunun her ikisinin birlikte artırılması ile çİndŞeker değeri önemli oranda artmıştır. Maksimum çİndŞeker artışı $100^\circ C$ reaksiyon sıcaklığı ve %3 H_2O_2 konsantrasyonunda yaklaşık %142 olarak elde edilmiştir.

Şekil 4.10 (c) ve (d)'de cevap değişkeni çİndŞeker değişiminin reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığı ile değişimini açıklayan kontur ve CY grafikleri verilmiştir. Şekil 4.10 (c) ve (d)'den görüleceği üzere düşük reaksiyon sıcaklığında ($50^\circ C$), reaksiyon süresinin artırılması ile çİndŞeker değişiminde bir artış gözlenmezken, yüksek reaksiyon sıcaklığı ($75-100^\circ C$) ve 6-10 saat reaksiyon süresinin uygulandığı koşullarda çİndŞeker değişiminin arttığı tespit edilmiştir. Maksimum reaksiyon sıcaklığında ($100^\circ C$) ve minimum reaksiyon süresinde (6 saat) %103 civarında en yüksek çİndŞeker artışı sağlanmıştır.

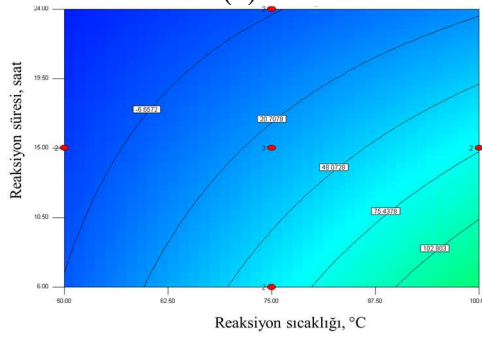
Şekil 4.10 (e) ve (f)'de cevap değişkeni çİndŞeker değişiminin reaksiyon süresi ve H_2O_2 konsantrasyonu ile değişimini açıklayan kontur ve CY grafikleri verilmiştir. Şekil 4.10 (e) ve (f)'den görüleceği üzere sabit ve düşük H_2O_2 konsantrasyonunda (%1), reaksiyon süresinin artırılması ile çİndŞeker konsantrasyonunda bir değişim tespit edilmemiştir. Bununla birlikte, yüksek H_2O_2 konsantrasyonunda (2,5-3) ve düşük reaksiyon süresinde (6-8 saat) en yüksek çİndŞeker artışı gözlenmiştir.



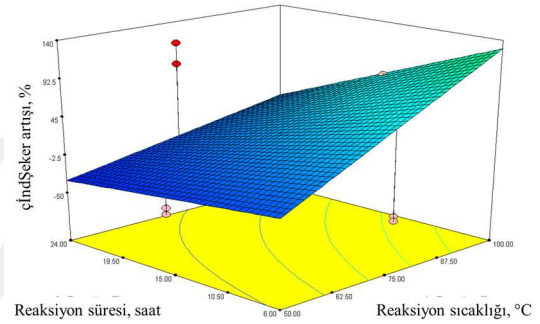
(a)



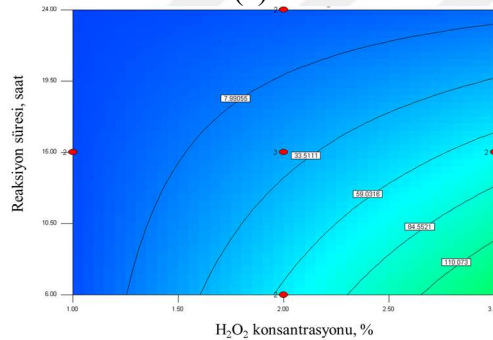
(b)



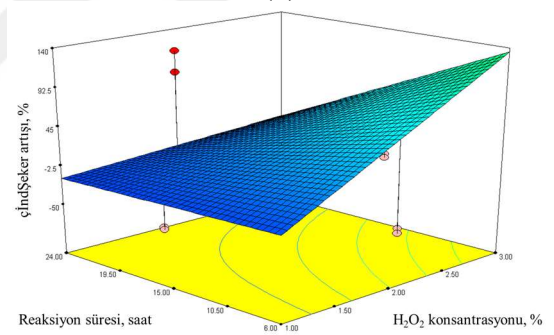
(c)



(d)



(e)



(f)

Şekil 4.10. ÇİndŞeker cevap değişkenine ait kontur (KG) ve cevap yüzey grafikleri (CVG); (a): Reaksiyon sıcaklığı ve H₂O₂ konsantrasyonu KG, (b): Reaksiyon sıcaklığı ve H₂O₂ konsantrasyonu CYG, (c): Reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi KG, (d): Reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi CYG, (e): H₂O₂ konsantrasyonu ve reaksiyon süresi KG, (f): H₂O₂ konsantrasyonu ve reaksiyon süresi CYG

4.1.5.3. BMP model sonuçları

MKT yöntemi ile planlanan 15 farklı termal alkali H₂O₂ önarıma koşulunda merkez deneyi triplike, diğer deneyler paralel olacak şekilde yapılmış ve BMP cevap değişkenine ait ölçülen sonuçlar Design-Expert® yazılımı ile işlenmiştir. BMP için yazılım tarafından kuadratik model en uygun model olarak belirlenmiştir. Oluşturulan modelin uygulanabilirliğini istatistiksel olarak belirlemek için ANOVA testi yapılmıştır. ANOVA testine ait sonuçlar Çizelge 4.5’de sunulmuştur.

Çizelge 4.5. BMP modeli ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare	F-değeri	p değeri
BMP artışı (%)					
Kuadratik model	6359,01	9	706,56	7,93	<0,0001
<i>A - Reaksiyon Sıcaklığı (°C)</i>	614,28	1	614,28	6,89	0,0158
<i>B - H₂O₂ Konsantrasyonu (%)</i>	1477,14	1	1477,14	16,58	0,0005
<i>C - Reaksiyon Süresi (saat)</i>	32,56	1	32,56	0,37	0,5520
<i>AB</i>	1267,36	1	1267,36	14,22	0,0011
<i>AC</i>	1177,18	1	1177,18	13,21	0,0016
<i>BC</i>	982,82	1	982,82	11,03	0,0032
<i>A²</i>	681,03	1	681,03	7,64	0,0116
<i>B²</i>	161,95	1	161,95	1,82	0,1920
<i>C²</i>	209,14	1	209,14	2,35	0,1404
Artık	1871,23	21	89,11		
Uyum eksikliği	1654,03	5	330,81	24,37	<0,0001
<i>R²=0,7726, Düzeltilmiş R²=0,6752, Yeterli Hassasiyet=11,397, Varyasyon Katsayısı (CV, %)=25,3</i>					

ANOVA testi sonucunda her bir bağımsız değişkenin ve ikili etkilerinin model üzerindeki önemi ayrı ayrı belirlenmiş ve modelin geçerliliği istatistiksel olarak belirlenmiştir. Önerilen kuadratik model <0,0001 p değerine sahiptir. Bu modelin %99,9999 güven aralığında önemli olduğunu belirtmektedir. Çizelge 4.5’den görüleceği üzere reaksiyon sıcaklığı ve H₂O₂ konsantrasyonu p değerleri 0,05’den küçük (p<0,05) olduğundan, istatistiksel olarak BMP modeli üzerinde önemli cevap değişkenleridir. Yüksek p değeri (0,5520) ile reaksiyon süresinin BMP modeli üzerinde etkili olmadığı belirlenmiştir. Bağımsız değişkenlerin ikili etkileri incelendiğinde tüm ikili kombinasyonların (*AB*, *AC*, *BC*) BMP üzerinde etkili olduğu tespit edilmiştir. Bağımsız değişkenlerin ikinci dereceden etkileri incelendiğinde ise sadece reaksiyon sıcaklığının ikinci dereceden etkisi düşük p değeri ile (0,0116) önemlidir. Reaksiyon süresi ve H₂O₂ konsantrasyonunun ikinci dereceden etkilerinin BMP üzerinde istatistiksel olarak bir etkisi olmadığı tespit edilmiştir.

BMP için önerilen kuadratik modelin R^2 değeri 0,7726 olarak hesaplanmıştır. BMP testinin mikroorganizma aktivitesine dayanması ve kompleksliği göz önüne alındığında R^2 değerinin yüksek ve kabul edilebilir bir değer olduğu düşünülmektedir. R^2 değeri, modelde kullanılan değişkenlere karşılık elde edilecek BMP cevaplarının %77,26’sının önerilen bu model ile açıklanabileceği ifade etmektedir. ANOVA testi ile belirlenen *düzeltilmiş R²* değeri 0,6752 olarak hesaplanmıştır. R^2 ile *düzeltilmiş R²* arasındaki farkın az olması modelin ve model terimlerinin yeterli olduğunu ifade etmektedir.

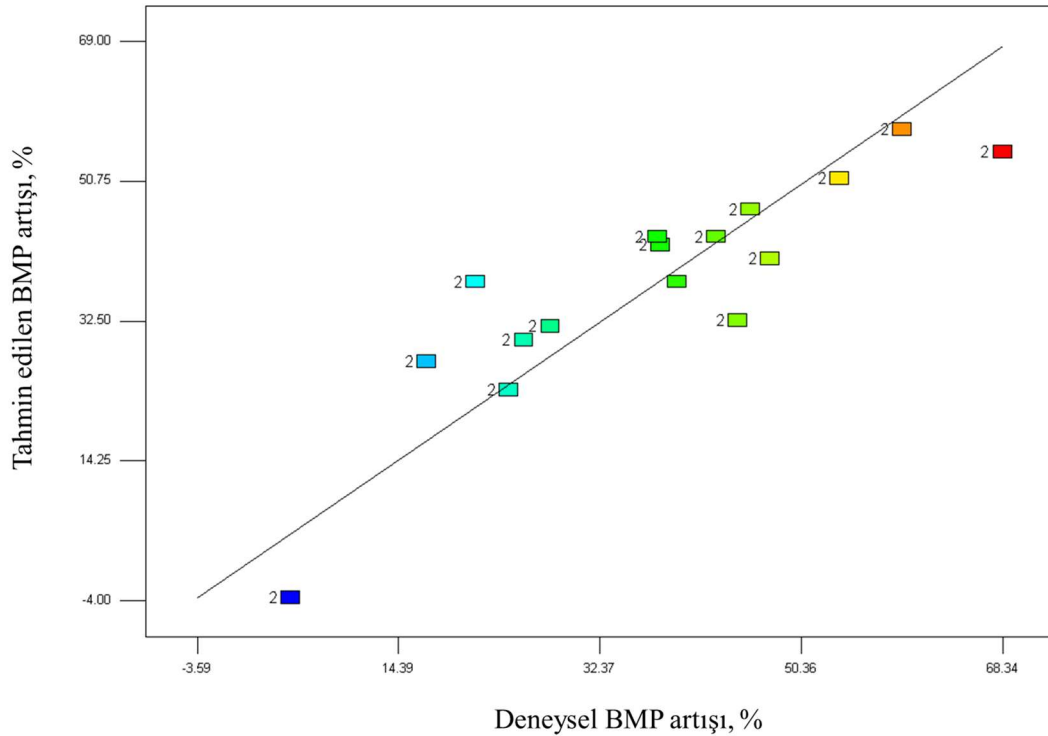
BMP için önerilen kuadratik modelin uyum eksikliği 0,0001 olarak hesaplanmış ve önemli olduğu tespit edilmiştir. Önemli model uyum eksikliği durumunda deneysel sonuçların geçerliliğini sağlamak için validasyon deneyi yapılmakta ve model tahmini ile validasyon deneyi sonuçları karşılaştırılabilmektedir (Gökgöl, 2016). Dizayn alanında modele olan güvenin sağlanabilmesi için validasyon deneyi yapılmıştır.

Yeterli hassasiyet değerinin 4'ten büyük olması tercih edilmektedir. Kuadratik modelin yeterli hassasiyet değeri 11,397 olarak belirlenmiş, ve >4 olduğundan modelin dizayn alanında güvenle kullanılabileceği belirtilmiştir. BMP modeli için varyasyon katsayısı %25,3 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen CV değerinin düşük olması deneylerdeki yüksek doğruluğu göstermekte ve deneylerin güvenilir olduğunu ifade etmektedir.

Design-Expert® yazılımı tarafından BMP modeli için önerilen regresyon denklemi Eşitlik 4.3'de verilmiştir.

$$\begin{aligned} \text{BMP değişimi (\%)} = & +14,10629 - 1,68042 * \text{Reaksiyon Sıcaklığı} + \\ & 53,45899 * \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Konsantrasyonu} + 6,80447 * \text{Reaksiyon Süresi} - 0,35600 \\ & \text{Reaksiyon Sıcaklığı} * \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Konsantrasyonu} - 0,038122 * \text{Reaksiyon} \\ & \text{Sıcaklığı} * \text{Reaksiyon Süresi} - 0,87083 * \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Konsantrasyonu} * \text{Reaksiyon} \\ & \text{Süresi} + 0,018284 * \text{Reaksiyon Sıcaklığı}^2 - 5,57262 * \text{H}_2\text{O}_2 \\ & \text{Konsantrasyonu}^2 - 0,078181 * \text{Reaksiyon Süresi}^2 \end{aligned} \quad (4.3)$$

Model tarafından hesaplanan regresyon denklemi ile elde edilen teorik sonuçların, elde edilen deneysel sonuçlara karşılık gelen dağılımı Şekil 4.11'de verilmiştir. Şekil 4.11'den görüleceği üzere BMP modeli ölçülen değerleri doğru tahmin edebilecek bir lineer doğrunun çevresinde dağılmıştır.



Şekil 4.11. Ölçülen BMP değerleri için hesaplanan BMP değişimine karşılık tahmin edilen BMP değişim değerlerinin dağılımı

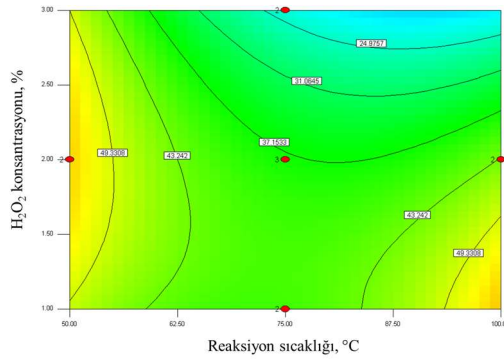
Reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve H₂O₂ konsantrasyonu bağımsız değişkenlerinin BMP cevap değişkeni miktarına olan etkilerini gösteren kontur ve cevap

yüzey grafikleri Şekil 4.12'de verilmiştir. Cevap değişkenlerinin ikili etkileri incelenirken, üçüncü değişken sabit değerde tutulmuştur.

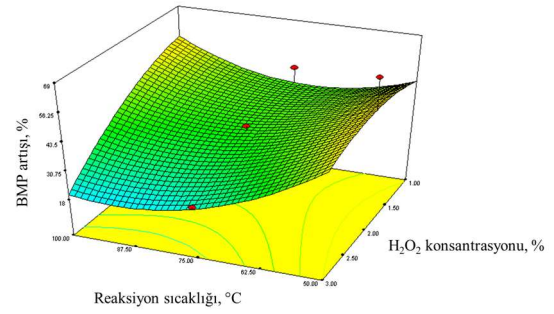
Şekil 4.12 (a) ve (b)'de cevap değişkeni BMP artışının H_2O_2 konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığı ile değişimini açıklayan kontur ve CY grafikleri verilmiştir. Şekil 4.12 (a) ve (b)'den yüksek BMP artışı için iki bölge olduğu görülmektedir. Bu bölgeler; düşük reaksiyon sıcaklığında ($50^\circ C$) %1-3 H_2O_2 uygulanan ön arıtma koşulları ve yüksek reaksiyon sıcaklığında ($100^\circ C$) nispeten düşük %1-1,5 H_2O_2 uygulanan ön arıtma koşullarıdır. CYG incelendiğinde iki farklı alanda ($50^\circ C$ reaksiyon sıcaklığı, % 2 H_2O_2 konsantrasyonu ve $100^\circ C$ reaksiyon sıcaklığı, % 1 H_2O_2 konsantrasyonu) ham MHA'na kıyasla % 49,33 olarak maksimum BMP artışı elde edilmiştir. Ayrıca, Şekil 4.12 (b)'den görüleceği üzere %3 H_2O_2 konsantrasyonunda artan reaksiyon sıcaklığı ile BMP artışında azalma gerçekleşmiştir. Yüksek reaksiyon sıcaklığı ve yüksek H_2O_2 konsantrasyonunda BMP değerinde en düşük BMP artışı elde edilmiştir.

Şekil 4.12 (c) ve (d)'de cevap değişkeni BMP artışının reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığı ile değişimini açıklayan kontur ve CY grafikleri verilmiştir. Şekil 4.12 (c) ve (d)'den görüleceği üzere, $50^\circ C$ reaksiyon sıcaklığında artan reaksiyon süresiyle BMP artmıştır. Yüksek reaksiyon sıcaklığı ve yüksek reaksiyon süresinin ikili etkisi BMP üzerinde olumsuz bir etkiye sahiptir. BMP'nin en düşük artışı % 30 değeriyle $100^\circ C$ reaksiyon sıcaklığında ve 24 saat reaksiyon süresinde elde edilmiştir.

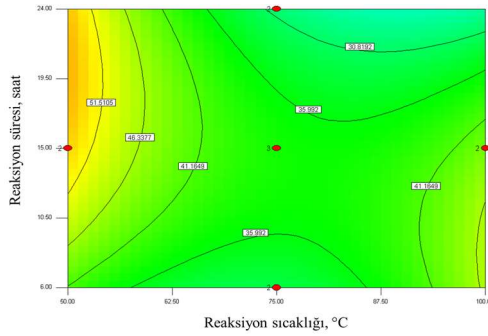
Şekil 4.12 (e) ve (f)'de cevap değişkeni BMP artışının reaksiyon süresi ve H_2O_2 konsantrasyonu ile değişimini açıklayan kontur ve CY grafikleri verilmiştir. Şekil 4.12 (e) ve (f)'den görüleceği üzere, düşük H_2O_2 konsantrasyonunda (%1-2), artan reaksiyon süresi (10-24 saat) BMP üzerinde pozitif etki göstermiştir ve BMP artışı %40 seviyesinde gözlenmiştir. Bununla birlikte, yüksek reaksiyon süresinde H_2O_2 konsantrasyonunun artırılması BMP artışında önemli bir azalmaya sebep olmuştur ve BMP artışı %13 seviyesine düşmüştür.



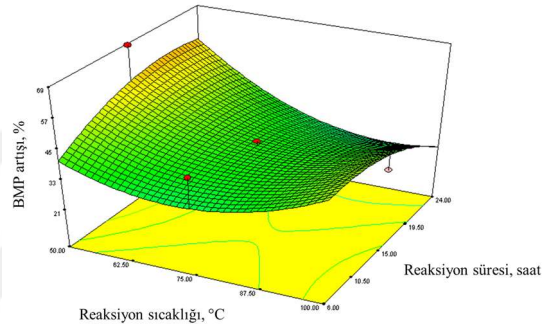
(a)



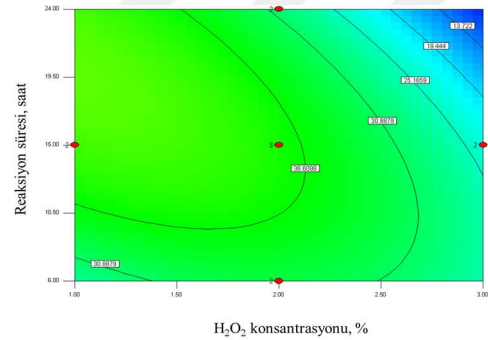
(b)



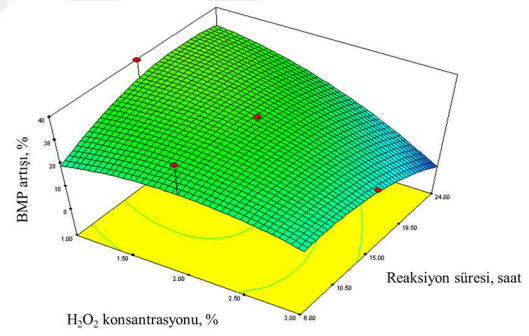
(c)



(d)



(e)



(f)

Şekil 4.12. BMP cevap değişkenine ait kontur (KG) ve cevap yüzey grafikleri (CVG); (a): Reaksiyon sıcaklığı ve H₂O₂ konsantrasyonu KG, (b): Reaksiyon sıcaklığı ve H₂O₂ konsantrasyonu CYG, (c): Reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi KG, (d): Reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi CYG, (e): H₂O₂ konsantrasyonu ve reaksiyon süresi KG, (f): H₂O₂ konsantrasyonu ve reaksiyon süresi CYG

4.1.6. Termal alkali H₂O₂ ön arıtma prosesinin metan üretimi için optimizasyonu ve validasyonu

Doktora tez çalışması kapsamında, termal alkali H₂O₂ ön arıtma prosesinin MHA'nın metan üretim potansiyeline olan etkisi çKOİ, çİndŞeker ve BMP olmak üzere 3 cevap değişkeninin değişimi ile değerlendirilmiştir. Termal alkali H₂O₂ ön arıtma prosesinin optimizasyonu; çKOİ, çİndŞeker ve BMP artışları (%) için geliştirilen modeller kullanılarak ve Design-Expert® yazılımı ile yapılmıştır. Bununla birlikte,

çalışmanın esas amacı metan üretiminin artırılması olduğundan optimizasyonda BMP cevap değişkeni önceliklendirilmiştir.

Optimizasyon kriterleri seçilirken enerji pozitif bir prosesin tasarımı için proses maliyetinin minimize edilmesi (maliyet odaklı) amaçlanmıştır. Bu doğrultuda, yoğun enerji tüketimine sebep olan reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi bağımsız değişkenleri minimize edilirken, enerji kazanımına karşılık gelen BMP artışı maksimize edilmiştir. Termal alkali H_2O_2 ön arıtma prosesinin optimizasyonu yapılırken Design-Expert® yazılımı üzerinde her bir bağımsız değişken ve cevap değişkenleri için hedef kriterler ve öncelikler belirlenmiştir. Design-Expert® yazılımı üzerinde, “Minimize et”, “Aralıkta bırak” ve “Maksimize et” olmak üzere, 3 farklı hedef kriter bulunmaktadır. “Minimize et” veya “Maksimize et” kriterlerinin seçilmesi durumunda hedef kriterin önceliğinin belirlenmesi gerekmektedir. Bunun için 1-5 aralığında değişen ve “+” ile ifade edilen öncelik seviyesi belirlenmektedir. İstenilen kriterlerin girilmesi sonucunda Design-Expert® yazılımı tarafından belirlenen modeller doğrultusunda kullanıcının isteğini sağlayan optimum bağımsız değişken değerleri ve buna karşılık elde edilecek cevap değişkenlerinin değerleri hesaplanmaktadır. Optimizasyon sonrasında kullanıcıya tercih edirlilik seviyelerine göre birden fazla çözüm sunulmaktadır. Doktora tez çalışması kapsamında en yüksek tercih edirlilik değerine sahip deney koşulu için validasyon deneyi yapılarak modelin tahmin gücünün doğrulanması hedeflenmiştir.

Maliyet odaklı yaklaşım doğrultusunda, optimizasyonda; çKOİ değişimi (%), çİndŞeker değişimi (%) ve H_2O_2 konsantrasyonu serbest aralıkta bırakılmış, reaksiyon sıcaklığı (+++++) ve reaksiyon süresi (+++++) minimize edilirken, BMP değişimi (%) (+++++) maksimize edilmiştir. Bu sınırlamalar altında, en yüksek tercih edirlilik değerinde (0,851), maliyet odaklı termal alkali H_2O_2 ön arıtma için optimum koşullar; 50°C reaksiyon sıcaklığı, %2,73 H_2O_2 konsantrasyonu ve 6 saat reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında, model tarafından %43,92 BMP artışı öngörülmüştür.

Optimizasyonun validasyonu için optimum ön arıtma proses koşulları kullanılarak termal alkali H_2O_2 ön arıtma deneyi yapılmış ve ön arıtma uygulanan MHA’na BMP testi yapılmıştır. Deney sonucunda BMP değeri 289,73 $\text{mLCH}_4/\text{gUKM}$ olarak tespit edilmiştir. Validasyon sonucunda ham MHA’ya göre %40 oranında BMP artışı elde edilmiştir. Bu değer optimum koşullar altında modelin tahminini (%43,92) doğrulamaktadır. BMP modeli açısından bakıldığında validasyon sonucu elde edilen değer, modelin güvenilir olduğunu göstermektedir.

Literatürde, metan üretim verimini artırmak amacıyla MHA’na uygulanan ön arıtma proseslerinin etkinliğini değerlendiren sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Zhang vd. (2013), NaOH ön arıtma prosesi ile muz kökü ve domuz gübresinden (w/w-1:1) biyogaz üretimi için ko-fermentasyon prosesini değerlendirmişlerdir. Toplam katı madde temelinde optimum %6 NaOH dozunda metan üretimini 232,4 mL/g olarak bulmuşlardır. Bu değer kontrol numunesinden %21,4 fazladır. Pei vd. (2014), muz gövdesi liflerinden biyogaz üretimi için NaOH ön arıtmanın optimizasyonunu araştırmışlardır. NaOH ön arıtma MKT ile dört bağımsız değişken kullanılarak (NaOH konsantrasyonu (0-%12), reaksiyon sıcaklığı ($30-50^\circ\text{C}$), reaksiyon süresi (1-5 gün) ve fiber uzunluğu (0,2-6,2 cm)) optimize edilmiştir. Optimum koşullarda (%7,8 NaOH konsantrasyonu, 48°C reaksiyon sıcaklığı, 3 gün reaksiyon süresi ve 0,2 cm lif uzunluğu) en yüksek biyogaz üretimi 463 mL/gUKM değeriyle kontrol numunesinden

%89,2 daha fazla elde edilmiştir. Li vd. (2016), taze muz köklerinden (MK) metan üretimine odaklanmış ve boyut küçültmenin (5-10-20 mm), enzimatik ön arıtmanın (10-60 FPU celluclast ve 10 FPU methaplast) ve inek gübresi (İG) ile ko-fermentasyonun birlikte etkilerini incelemiştir. Ko-fermentasyon MK:İG 85:15 ve MK:İG 65:35 olmak üzere iki farklı oranda uygulanmıştır. Maksimum metan üretimi 347 mL/gUKM değeriyle MK'nın 20 mm partikül boyutunda elde edilmiştir.

4.1.7. Termal alkali H₂O₂ ön arıtma etkisinin FTIR ile tespiti

Fourier Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR), ön arıtma prosesi uygulanan materyallerin kimyasal bağ yapısının değişimlerini tanımlamak için kullanılan etkili bir yöntemdir. Ayrıca FTIR, lignoselülozik biyokütlenin kompozisyon analizi için de kanıtlanmış bir teknolojidir. (Xu vd. 2013) Doktora tez çalışması kapsamında maliyet odaklı koşulda (50°C reaksiyon sıcaklığı, %2,73 H₂O₂ konsantrasyonu ve 6 saat reaksiyon süresi) ve ekstrem ön arıtma koşulunda (100°C reaksiyon sıcaklığı, %3 H₂O₂ konsantrasyonu ve 24 saat reaksiyon süresi) termal alkali H₂O₂ ön arıtma ile muamele edilen numuneler ile ham numunenin FTIR spektrumlarına ait sonuçlar Şekil 4.13'de sunulmuştur. MHA'nda tespit edilen değişikliklere ait dalga boyları ve ilişkili oldukları bağ yapıları Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Ligninin karakteristik C-H gerilmesi yaklaşık olarak 2880 cm⁻¹ bandına atfedilmiştir (Xu vd. 2013). Ekstrem koşullar altında ön arıtılmış numunede biraz düşük yoğunluk gözlenmektedir.

1720-1732 cm⁻¹'deki bant, hemiselilozun asetil ve ester gruplarında C=O gerilme titreşimi olarak tanımlanmaktadır (Xu vd. 2014; Liu vd. 2015; Chen vd. 2015; Amnuaycheewa vd. 2016). Ham MHA numunesinde 1720 ve 1740 cm⁻¹ bandında bu gruplar gözlenirken; ön arıtma sonrasında hemiselilozun asetil ve ester gruplarındaki C=O bağlarının giderildiği görülmüştür.

1600 ve 1680 cm⁻¹'deki baskın geniş bantlar sırasıyla ligninin aromatik halkasındaki C=C gerilme titreşimi (Xu vd. 2014) ve ligninin C=O gerilmesi (konjuge olmayan) ile (Xu vd. 2013) ilişkilidir. Ekstrem koşullar altında ön arıtılmış numunede absorptans yokluğu ligninin giderildiğini göstermektedir.

1440, 1460 ve 1465 cm⁻¹'deki bantlar sırasıyla selüloz, hemiseliloz ve lignin düzlemsel bükülmesindeki O-H bağına (Xu vd. 2013), aromatik metil grup titreşimlerine (Xu vd. 2006) ve lignindeki C-H deformasyonuna atfedilmiştir. Ön arıtma uygulanmış numunelerde baskın geniş bantlar gözlenmiştir. Bu da ön arıtmanın etkili olduğunu göstermektedir.

1327 ve 1380 cm⁻¹'deki bantlar sırasıyla ligninin syringyl bağındaki C-H grubu ve selüloz, hemiseliloz ve ligninin C-H bükülmesi ile ilişkilidir (Su vd. 2015). Bu bantların, ön arıtılmış numunelerde azalan hassaslıkları termal alkali H₂O₂ ön arıtmanın lignini etkilediğini işaret etmektedir.

1240 ve 1280 cm⁻¹'deki bantlar sırasıyla aromatik C-H gerilmesine (Xu vd. 2006) ve kristal selülozun C-H bükülmesine (Xu vd. 2013) atfedilmektedir. Bu bantlar ham numunede gözlenirken, ön arıtılmış numunelerde kaybolduğu görülmüştür.

Ön arıtma uygulanan numunede 1220 cm^{-1} 'de gözlenen silik bantlar sırasıyla ligninin C-C ve C-O gerilmesi (Xu vd. 2013) ve lignin, ksilan ve ester gruplarındaki C-H gerilme titreşimi ile (Xu vd. 2014) ilgilidir.

1180 cm^{-1} 'deki bant selüloz ve hemiselülozun C-O-C asimetric gerilmesi ile ilişkilendirilmektedir (Xu vd. 2013). Ham MHA'da bu bant bulunmazken, ön arıtılmış numunede az oranda artış göstermiştir.

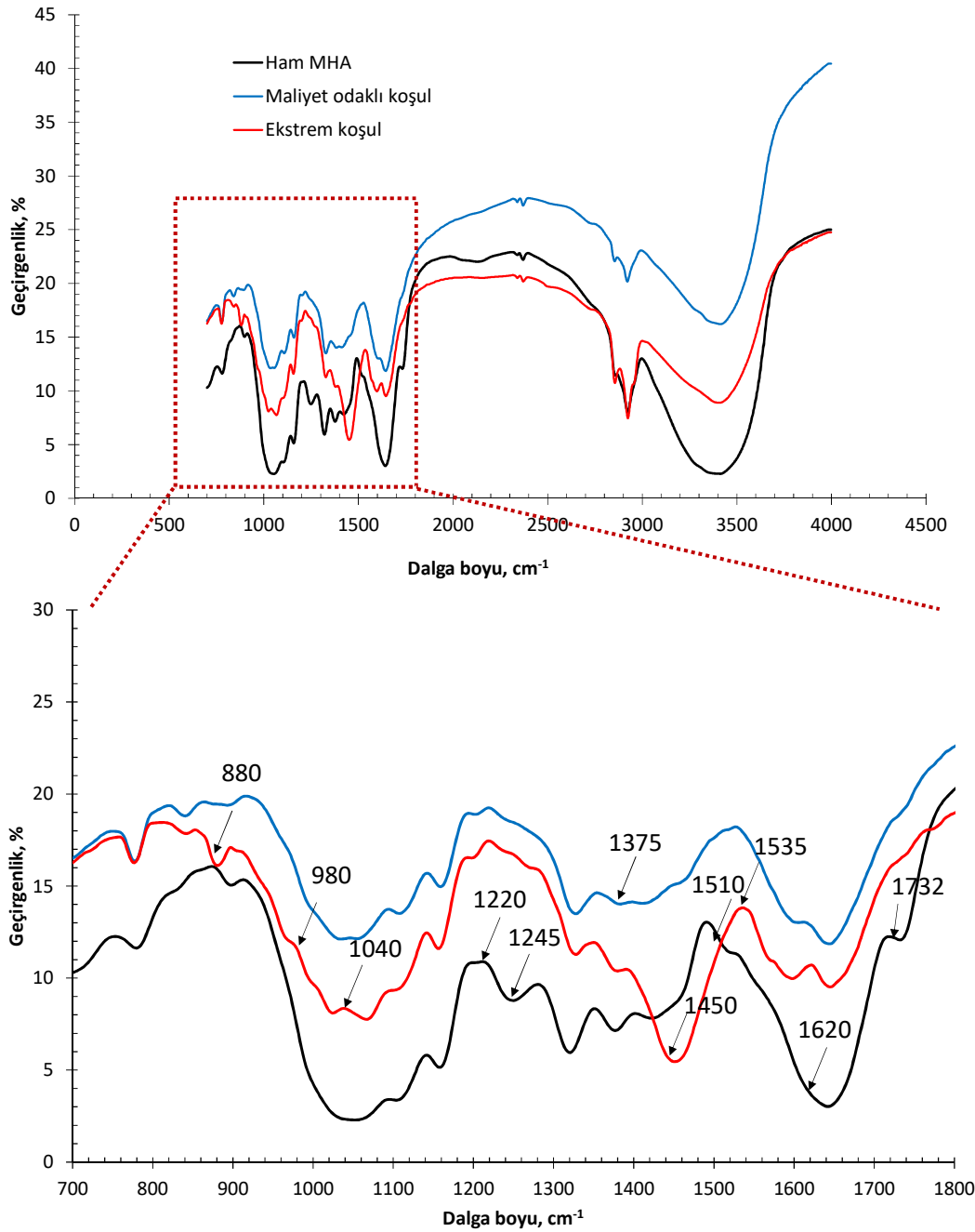
Selüloz ve hemiselülozdaki C-O, C=C ve C-O-C gerilmeleri (Xu vd. 2013) ve C-O, C=C, C-OH ve C-O-C gerilmeleri (Sukhbaatar vd. 2014) sırasıyla 1020 ve 1040 cm^{-1} 'de görülmektedir. Ekstrem koşullar altında ön arıtma uygulanmış numunede hafif düşük yoğunluklu iki tepe noktası gözlenmiştir.

980 cm^{-1} 'de gözlenen bant, ekstrem koşullarda ön arıtılmış numunedeki zayıf artış C-O titreşimine atfedilmektedir. 900 cm^{-1} 'deki bant glikozidik bağların deformasyonu ile ilişkilidir (Meng vd. 2012). 880 cm^{-1} 'de gözlenen bant, hemiselülozdaki β -Glikozidik bağların hidrolizinin göstergesidir (Chen vd. 2015; Ciolacu vd. 2011; Ma vd. 2014; He vd. 2015). Ham MHA'ya kıyasla, yaklaşık 620 cm^{-1} bandında ön arıtma uygulanmış numunelerde bazı değişiklikler gözlenmiştir. Bu bant ligninin aromatik halkasındaki C=C gerilme titreşimi ile ilişkilidir (Xu vd. 2014; Amnuaycheewa vd. 2016; Albarelli vd. 2011).

Genel olarak, ön arıtma uygulanmış numune ham MHA'ya kıyasla benzer absorpsiyon bandına sahiptir. Ön arıtma sonrasında gözlenen yeni pikler MHA'nın kimyasal kompozisyonunun değiştiğinin bir göstergesidir. Sonuç olarak, FTIR sonuçları incelendiğinde MHA için termal alkali H_2O_2 ön arıtma metan üretimi açısından efektif bir yöntemdir.

Çizelge 4.6. FTIR dalga boyları ve ilişkili oldukları bağ yapıları

Dalga Boyu, cm⁻¹	İlişkili Bağ
2880	Ligninin karakteristik C-H gerilmesi
1720-1732	Hemiselülozun asetil ve ester gruplarında C=O gerilme titreşimi
1680	Ligninin C=O gerilmesi konjuge olmayan)
1600, 1620	Ligninin aromatik halkasındaki C=C gerilme titreşimi
1465	Lignindeki C-H deformasyonu
1460	Aromatik metil grup titreşimleri
1440	Hemiselüloz ve ligninin düzlemsel bükülmesindeki O-H bağı
1380	Selüloz, hemiselüloz ve ligninin C-H bükülmesi
1327	Ligninin syringyl bağındaki C-H grubu
1280	Kristal selülozun C-H bükülmesi
1240	Aromatik C-H gerilmesi
1220	Ligninin C-C ve C-O gerilmesi ve lignini ksilan ve ester gruplarındaki C-H gerilme titreşimi
1180	Selüloz ve hemiselülozun C-O-C asimetrik gerilmesi
1040	Selüloz ve hemiselülozdaki C-O, C=C, C-OH ve C-O-C gerilmeleri
1020	Selüloz ve hemiselülozdaki C-O, C=C ve C-O-C gerilmeleri
980	C-O titreşimi
900	Glikozidik bağların deformasyonu
620	Ligninin aromatik halkasındaki C=C gerilme titreşimi



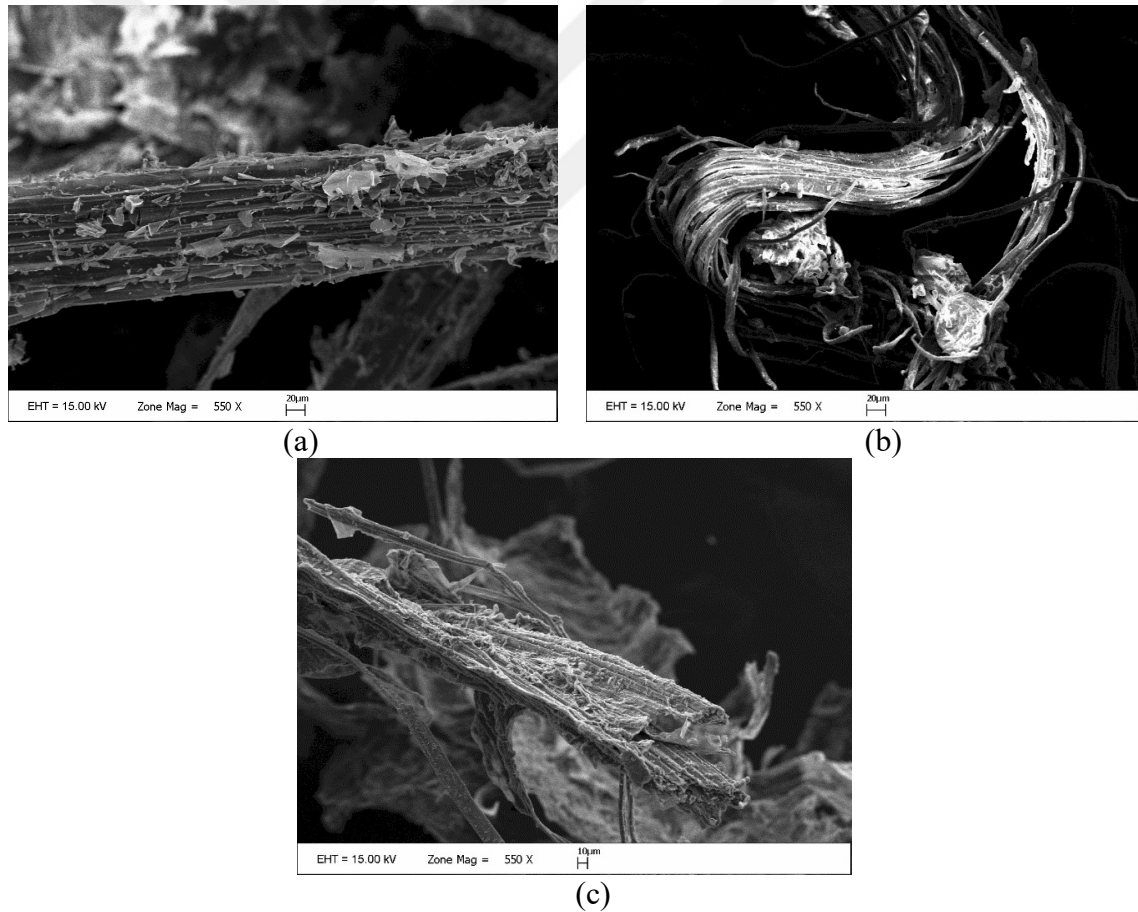
Şekil 4.13. Maliyet odaklı ve ekstrem koşullarda ön arıtma uygulanmış numuneler ile ham MHA'na ait FTIR spektrumları

4.1.8. Termal alkali H₂O₂ ön arıtma etkisinin TEM ile tespiti

Taramalı elektron mikroskop; hemiselüloz, selüloz ve lignin oluşan lignoselülozik materyallerin sabit yapısının bozunma sürecinin etkinliğini değerlendirmek için kullanılan işlevsel bir araçtır. Lignoselülozik materyaldeki lifler pürüzsüz bir dış tabaka oluşturmaktadırlar. Termal alkali H₂O₂ ön arıtma uygulamasının fiberlerin yapısını bozması ve selüloz ve hemiselülozu biyogaz üretimi için karbon kaynağı olan monomer şekerlere hidrolize etmesi beklenmektedir.

Doktora tez çalışması kapsamında maliyet odaklı koşulda (50°C reaksiyon sıcaklığı, %2,73 H₂O₂ konsantrasyonu ve 6 saat reaksiyon süresi) ve ekstrem koşulda (100°C reaksiyon sıcaklığı, %3 H₂O₂ konsantrasyonu ve 24 saat reaksiyon süresi) termal alkali H₂O₂ ön arıtma ile muamele edilen numuneler ile ham numunenin yüzey özellikleri, termal alkali H₂O₂ ön arıtmanın etkinliğini belirlemek amacıyla TEM ile incelenmiştir. Ön arıtma uygulanmış ve ham numuneye ait TEM görüntüleri Şekil 4.14’de sunulmaktadır.

Ham MHA’nın TEM görüntüsü incelendiğinde katı ve sürekli bir yüzey morfolojisi ile muz yapısında bulunan yoğun lif yapısının korunaklı bir şekilde doğrusal dizildiği görülmektedir. Ön arıtma prosesi uygulanmış MHA’nın TEM görüntüleri incelendiğinde fiziksel değişimin olduğu ve MHA numunelerindeki fibrillerin ve liflerin açığa çıktığı görülebilmektedir. Maliyet odaklı koşullar altında, fibrillerin uç kısımlarının deforme olduğu tespit edilmiştir. Ekstrem koşulda ise MHA’nın rijit yapısının tamamıyla bozulduğu görülmektedir. Su vd. (2015), alkali H₂O₂ ön arıtmanın lignoselülozik biyokütlenin katmanlı ve sert yapısını bozduğunu bildirmiştir. TEM görüntüleri de incelendiğinde termal alkali H₂O₂ ön arıtmanın MHA’nın sert yapısının bozulmasında etkili bir proses olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.14. (a): Ham MHA’nın TEM görüntüsü, (b): Maliyet odaklı koşullar altında ön arıtma uygulanmış MHA (50°C reaksiyon sıcaklığı, %2.73 H₂O₂ konsantrasyonu ve 6 saat reaksiyon süresi) (c): Ekstrem koşullar altında ön arıtma uygulanmış MHA (100°C reaksiyon sıcaklığı, %3 H₂O₂ konsantrasyonu, 24 saat reaksiyon süresi)

4.2. Birlikte Anaerobik Parçalanma Sonuçları

Alkollü içecek üretim prosesinde oluşan atıkların birlikte anaerobik parçalanabilirliğinin değerlendirilmesi kapsamında, atıkların temin edilmesinin ardından birlikte anaerobik parçalanma testlerinde kullanılacak atık karışım oranlarının tespit edilebilmesi ve substratların içeriklerinin belirlenmesi amacıyla karakterizasyon analizleri yapılmıştır. Karakterizasyon analizleri sonrasında, karakterizasyon analiz sonuçları kullanılarak atıkların karışım oranları belirlenmiş ve bu karışım oranları için BMP testleri Bölüm 3.1.5.3’de belirtilen prosedüre göre yapılmıştır.

Alkollü içecek üretimi prosesinde oluşan atıkların birlikte anaerobik parçalanma prosesinde sinerjistik yada antagonistik etkilerinin olup olmadığının belirlenmesi için BMP testi sonucunda elde edilen atıkların metan üretim değerleri kullanılmıştır. Sinerjistik ve antagonistik etki substratların tekil metan üretim verilerinin değerlendirilmesiyle belirlenebilmektedir. Sinerjistik ve antagonistik etkinin belirlenmesinde Bölüm 3.2.4. ’de sunulan ve Nielfa vd. (2015) tarafından geliştirilen yaklaşım kullanılmıştır.

Alkollü içecek üretimi prosesinde oluşan ve birlikte anaerobik parçalanma prosesinde kullanılan ko-substratların anaerobik parçalanma prosesindeki parçalanma kinetiklerinin değerlendirmesi amacıyla Bölüm 3.2.5. ’de detayları sunulan Modifiye Gompertz (Zwietering vd. 1990), Cone (Pitt vd. 1999), Reaction Curve ve birinci derece kinetik model (Llabrés-Luengo ve Mata-Alvarez 1987) kullanılmış ve kinetik katsayılar belirlenmiştir.

4.2.1. Alkollü içecek üretim prosesi atıklarının karakterizasyon analiz sonuçları

Birlikte anaerobik parçalanma prosesinde maksimum metan üretim veriminin sağlanmasında, substratların bileşimi büyük önem taşımaktadır. Bireysel olarak anaerobik parçalanma verimi düşük olan farklı kompozisyondaki substratlar birlikte değerlendirildiğinde anaerobik parçalanma prosesi için uygun bir atık bileşimi oluşabilmektedir. Bu nedenle atıkların karakterizasyonunun belirlenmesi önemlidir.

Doktora tez çalışması kapsamında Antalya’da faaliyet gösteren alkollü içecek üretim tesisinden temin edilen şilempe, anason ve üzüm posası atıklarının karakterizasyonu incelenmiştir. Birlikte anaerobik parçalanma prosesinin veriminin değerlendirilmesinde BMP testi kullanıldığından, BMP testi için alkollü içecek üretimi prosesinde oluşan atıkların toplam katı madde (TKM) ve uçucu katı madde (UKM) miktarları belirlenmiştir. Ayrıca, anason ve üzüm posası lignoselülozik materyal olmalarından dolayı, Van Soest analizi yapılarak anason ve üzüm posasının selüloz, hemiselüloz, lignin ve çözünür madde içerikleri tespit edilmiştir. Şilempe numunesinin toplam kimyasal oksijen ihtiyacı değeri (tKOİ) tespit edilmiştir.

BMP testinde kullanılacak olan aşı çamurunun da TKM ve UKM içeriği de belirlenmiştir. Çizelge 4.7’de alkollü içecek üretim tesisi atıklarının karakterizasyon analiz sonuçları sunulmuştur.

Çizelge 4.7. Alkollü içecek üretim atıklarının karakterizasyon analiz sonuçları

Parametre	Birim	Aşı	Şilempe	Anason	Üzüm Posası
Toplam Katı Madde, TKM	%	3,44	9,82	54,08	37,65
Uçucu Katı Madde, UKM	%	2,41	6,27	49,15	35,88
Toplam Kimyasal Oksijen İhtiyacı, tKOİ	mg/L	-	83175	-	-
Selüloz	%	-	-	10,37	7,45
Hemiselüloz	%	-	-	7,76	4,91
Lignin	%	-	-	11,73	22,83
Çözünür Madde	%	-	-	70,14	64,82

Şilempe, anason ve üzüm posasının TKM değerleri sırasıyla %9,82, %54,08 ve %37,65 ve UKM değerleri ise sırasıyla %6,27, %49,15 ve %35,88 olarak tespit edilmiştir. Fu vd. (2017) şilempenin TKM ve UKM değerlerini sırasıyla %42,57 ve %86,54 olarak tespit etmişlerdir. Cabrera-Díaz vd. (2017), şeker kamışı şilempesinin TKM ve UKM değerlerini sırasıyla $30,8 \pm 4,21$ g/L (%3) ve $20,9 \pm 2,42$ g/L (%2,09) olarak bulmuştur. Fuess vd. (2017), şeker kamışı şilempesinin UKM değerini $20,775 \pm 3,416$ g/L ($2,07 \pm 0,34$) olarak ölçmüştür. Literatürde Fu vd. (2017) çalışmada kullanılan şilempenin orijini belirtilmemekle birlikte yüksek TKM ve UKM değerleri şilempenin bira üretimi sonrasında oluşan materyal olduğunu göstermektedir. Cabrera-Díaz vd. (2017) ve Fuess vd. (2017) tarafından belirtilen TKM ve UKM değerleri ise şeker kamışı şilempesine aittir. Literatürde, şeker kamışı ve pancar melası şilempesi dışında diğer substratlardan elde edilen şilempe (alkol fermentasyonu sonrasında kalan materyal) için çok geniş bir aralıkta TKM ve UKM değerleri bulunmaktadır. Bununla birlikte, şeker kamışı ve pancar melası şilempesi içerik olarak daha benzerdir. Alkollü içecekler üretim tesisinde oluşan şilempe, melas ve farklı substratlardan (nişasta kaynakları) alkol üretimi sonrasında oluşmaktadır. Elde edilen TKM ve UKM değerleri literatürde Cabrera-Díaz vd. (2017) ve Fuess vd. (2017) tarafından bildirilen değerlere yakındır.

Literatürde anasonun kullanımı ve değerlendirilmesi konusunda yapılmış çalışmalar kısıtlı sayıdadır ve genelde anason içerisindeki esansiyel yağların kullanımına odaklanmıştır. Literatürde atık anasonun yeniden kullanımı konusunda yapılmış bir çalışma da bulunmamaktadır. Literatürde anasonun TKM ve UKM içeriklerinin analiz edildiği bir çalışma tespit edilemediğinden bir karşılaştırma yapmak mümkün olmamıştır.

El Achkar vd. (2017) yaptıkları çalışmada, 9 farklı üzüm posasının anaerobik parçalanabilirliğini incelemiştir. Bu çalışmada 9 farklı üzüm posasının TKM ve UKM içeriklerini sırasıyla 193-406 g/kg ve 150-330 g/kg aralığında bulmuştur. El Achkar vd. (2016), üzüm posası karakterizasyonu ve anaerobik parçalanabilirliği arasındaki ilişkinin tespit edildiği çalışmada üzüm posası TKM ve UKM değerlerini sırasıyla 434 ± 5 g/kg ve 371 ± 5 g/kg olarak ölçmüştür. Da Ros vd. (2016), şarap üretimi sonrasında kalan üzüm posasının anaerobik parçalanabilirliğini araştırdığı çalışmada üzüm posası TKM ve UKM değerlerini sırasıyla 371 ± 51 g/kg ve 334 ± 30 g/kg olarak bulmuştur. Doktora tez çalışması kapsamında alkollü içecekler üretim tesisinden alınan

üzüm posasının TKM ve UKM içerikleri literatürle örtüşmektedir. Da Ros vd. (2016) tarafından tespit edilen üzüm posası TKM ve UKM değerlerine oldukça yakındır.

Şilempenin tKOİ konsantrasyonu 83,175 g/L olarak tespit edilmiştir. Literatürde şilempe için rapor edilmiş farklı değerler mevcuttur. Cabrera-Díaz vd. (2017), şilempenin tKOİ ve çKOİ değerini sırasıyla 27,8±4,08 g/L ve 24,5±4,16 olarak bulmuştur. Cruz-Salomón vd. (2017), şilempenin KOİ değerini 120,2±18,5 g/L ve Lalov vd. (2001) ise 61,2 g/L olarak bulmuştur. Literatür incelendiğinde şilempenin KOİ değerinin çok geniş bir aralıkta değiştiği görülmektedir. Şilempenin karakterizasyonu üretim prosesi ve hammadde çeşitliliği gibi faktörlerden etkilenebilmektedir. Şilempe kaynakları, bitki kökenli, melas, şeker şurubu, alkol, damıtma kalıntıları, tahıllar ve nişasta, meyve suyu, peynir altı suyu, laktik asit, şeker, hidrolize bitki liflerini içeren ürünler gibi maddelerden oluşabilmektedir. Bu doktora tezi kapsamında alkollü içecekler üretim tesisinden alınan şilempe numunesinin tKOİ değeri literatürde tespit edilen değerler aralığındadır.

Anasonun; selüloz, hemiselüloz, lignin ve çözünür madde içerikleri sırasıyla %10,37, %7,75, %11,73 ve %70,14 olarak belirlenmiştir. Literatürde anasonun lignoselülozik yapısının karakterizasyonu ile ilgili bir çalışma tespit edilemediğinde karşılaştırma yapmak mümkün olmamıştır.

Üzüm posasının; selüloz, hemiselüloz, lignin ve çözünür madde içerikleri sırasıyla %7,45, %4,91, %22,83 ve %64,82 olarak belirlenmiştir. El Achkar vd. (2017) yaptıkları çalışmada 9 farklı üzüm posasını incelemiştir ve selüloz, hemiselüloz, lignin, ve çözünür madde içeriklerini sırasıyla 81-282 g/kgTKM (%8,1-28,2), 12-65 g/kgTKM (%1,2-6,5), 131-311 g/kgTKM (%13,1-31,1) ve 374-588 g/kgTKM (%37,4-58,8) aralığında bulmuştur. Doktora tez çalışması kapsamında alkollü içecekler üretim tesisinden alınan üzüm posasının selüloz değeri bir miktar düşük olmakla birlikte diğer bileşenler literatür ile uyumludur.

4.2.2. Birlikte anaerobik parçalanma prosesi ile atıkların metan üretim verimleri

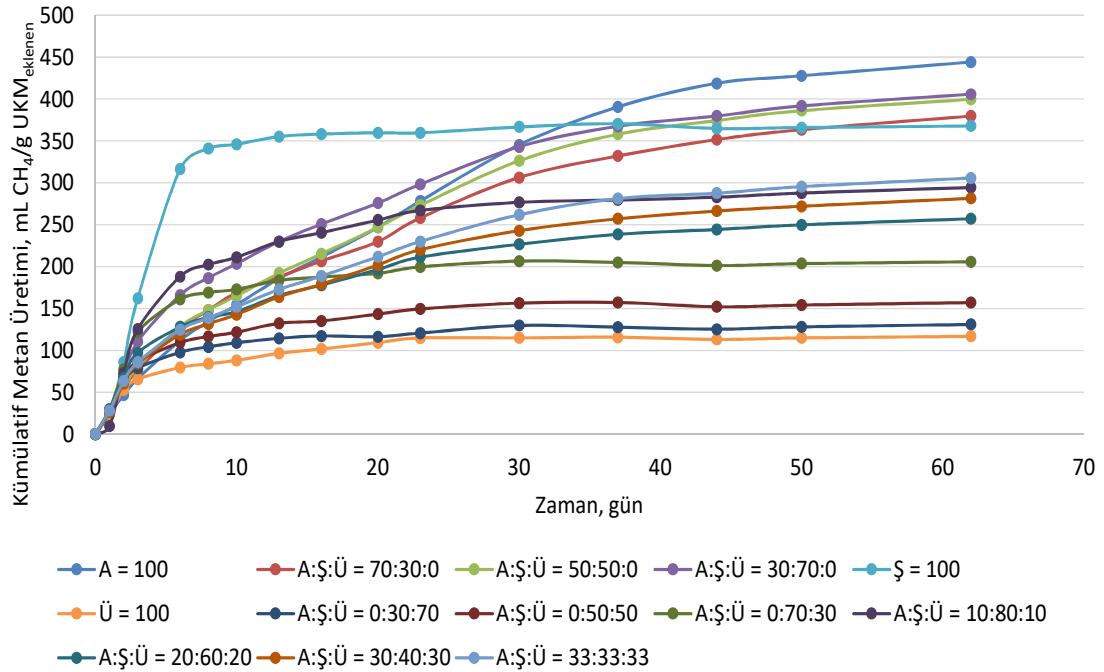
Alkollü içecek üretim tesisinden temin edilen şilempe, anason ve üzüm posasının karakterizasyon analizleri yapıldıktan sonra, birlikte anaerobik parçalanma ile substrat dengesinin sağlanarak metan üretiminin artırılması için Çizelge 4.8'de sunulan farklı karışım oranları belirlenerek BMP testleri yapılmıştır. Bu kapsamda 3 substratın bireysel ve farklı oranlarındaki 10 adet karışımları ile aşı çamuru için BMP testi yapılmıştır. Alkol üretimi amacıyla melas tüketiminin yüksek olması nedeniyle alkollü içecek üretim tesisinde şilempe en çok oluşan atıktır. Üretim miktarı nedeniyle şilempe ana atık akımı olarak seçilmiştir. Bu nedenle, tüm birlikte anaerobik parçalanma deney setleri şilempe içermektedir. BMP testi 62 gün sürdürülmüştür. Metan üretim grafiğinde platoya ulaşıldığında BMP testi sonlandırılmıştır. Deney setlerinin büyük çoğunluğu nihai metan üretim potansiyeline 40. günden sonra ulaşmıştır. Bununla birlikte, en fazla metan üretiminin elde edildiği ilk 3 deney seti 40. günden sonra metan üretimine devam etmiştir.

Numunenin normalize metan üretim potansiyelinin belirlenmesi amacıyla aşı çamurundan elde edilen metan miktarı, numunenin metan üretim değerlerinden

çıkarılmıştır. BMP testleri paralel olarak yapılmış ve ortalama değerler mL CH₄/gUKM biriminde sunulmuştur. Şekil 4.15’de şilempe, anason, üzüm posası ve atıkların farklı karışım oranlarında karıştırılması elde edilen karışım numunelerinin BMP test sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.8. Birlikte anaerobik parçalanma deneylerinde kullanılan atık karışım oranları

Karışım Oranları (Ağırlıkça)	
Şilempe	Ş = 100
Anason	A = 100
Üzüm Posası	Ü = 100
Karışım 1	A:Ş:Ü = 70:30:0
Karışım 2	A:Ş:Ü = 50:50:0
Karışım 3	A:Ş:Ü = 30:70:0
Karışım 4	A:Ş:Ü = 0:30:70
Karışım 5	A:Ş:Ü = 0:50:50
Karışım 6	A:Ş:Ü = 0:70:30
Karışım 7	A:Ş:Ü = 10:80:10
Karışım 8	A:Ş:Ü = 20:60:20
Karışım 9	A:Ş:Ü = 30:40:30
Karışım 10	A:Ş:Ü = 33:33:33



Şekil 4.15. Şilempe, anason, üzüm posası ve atıkların farklı karışım oranlarında karıştırılması ile elde edilen karışım numunelerinin BMP test sonuçları

Şilempe, anason ve üzüm posası için metan üretim potansiyelleri sırasıyla 367,9 mL CH₄/gUKM_{eklenen}, 444,1 mL CH₄/gUKM_{eklenen} ve 116,8 mL CH₄/gUKM_{eklenen} olarak ölçülmüştür. En yüksek metan üretimi anason numunesinden (A:100) 444,1 mL CH₄/gUKM_{eklenen} ve en düşük metan üretimi ise üzüm posası atıklarından (Ü:100) 116,8 mL CH₄/gUKM_{eklenen} olarak bulunmuştur. Anason atıklarından (A:100) 62. güne kadar metan üretimi gözlenirken, üzüm posasından (Ü:100) üretilen metan 25. gün itibariyle durmuştur.

Literatürde anasonun metan üretim potansiyelinin belirlendiği bir çalışma tespit edilmemiştir. Literatürde şilempe kullanılarak metan üretiminin amaçlandığı çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Ziemiński ve Kowalska-Wentel (2015) ve Moraes vd. (2015) şilempenin metan üretim verimini sırasıyla 289,7 mL CH₄/gUKM_{eklenen} ve 267 mL CH₄/gUKM_{eklenen} olarak bildirmiştir. Doktora tez çalışması kapsamında şilempe için ölçülen metan üretim değeri, literatürde bulunan değerlerden yüksektir. Şilempenin içeriği üretim prosesi ve substrata bağlı değiştiğinden literatür ile farklı sonuçların bulunması doğaldır. Şilempenin metan üretim potansiyeli KOİ konsantrasyonuna göre hesaplandığında 285,7 mL CH₄/g KOİ_{eklenen} olarak bulunmuştur. Mezofilik koşullarda (35°C) teorik olarak ulaşılacak metan miktarı (395 mL CH₄/g KOİ) ile kıyaslandığında teorik değer %72'sine ulaşıldığı belirlenmiştir. López González vd. (2017) yaptıkları çalışmada şilempenin metan üretim verimini 240 mL CH₄/g KOİ olarak bulmuştur. Bu çalışmada bulunan değer, tez çalışması sonucundan düşük olmakla birlikte yakın bir değerdir.

Şekil 4.15'den görüleceği üzere, şilempe numunesi birinci haftanın sonunda (8.gün), nihai metan üretim veriminin %90'ına ulaşmıştır. Şilempe içeriğinde yüksek miktarda kolay parçalanabilen organik bileşikler bulundurmaktadır. Bu kolay parçalanabilen bileşiklerin hidrolizi hızlı olduğundan, mikroorganizmalar tarafından kolayca kullanılabilir. Bunun sonucu olarak hızlı bir şekilde biyogaz üretimi gerçekleşmektedir (Syaichurrozi vd. 2013).

Şekil 4.15 incelendiğinde, şilempe numunesine anason ve üzüm posasının eklenmesi ile nihai metan üretim verimine ulaşmak için gereken sürenin arttığı tespit edilmiştir. Bunun nedeni şilempeye kıyasla anason ve üzüm posasının yapılarının daha kompleks olmasıdır. Anason ve üzüm posası lignoselülozik yapıdaki atıklardır. Lignoselülozik atıkların yapılarındaki selüloz ve hemiselülozlar bu atıkları metan üretimi için uygun birer substrat kaynağı yapmakla birlikte, yapılarında bulunan lignin metan üretimini sınırlandırmaktadır. Dünya genelinde tarımsal veya endüstriyel faaliyetler sonucu açığa çıkan lignoselülozik atık madde miktarı ve erişilebilirliği düşünüldüğünde, lignoselülozik atıklar biyogaz üretiminde diğer biyoatıklara kıyasla muazzam bir potansiyele sahiptir (Syaichurrozi 2018). Şarap üretimi sonrasında büyük miktarlarda açığa çıkan üzüm posası da biyogaz üretiminde önemli bir substrat kaynağı olarak ön plana çıkmaktadır. Ancak, lignoselülozik atıkların yapısındaki şekerler, lignin dolayısıyla mikroorganizmalar tarafından tamamiyle erişilebilir nitelikte değildir. Lignin üç boyutlu, rijit yapısıyla selüloz ve hemiselülozu çevreleyerek yapıyı biyobozunmaya karşı dirençli hale getirmektedir (Bayard vd. 2018). Bu da metan üretim verimini düşürmektedir. Bayard vd. (2018), tüm organik atık fraksiyonlarında BOİ testinden elde edilen kümülatif oksijen ihtiyacı ile BMP testinden elde edilen metan üretimini pozitif korelasyonlu olarak bulmuşlardır. Bununla birlikte, lignin içerikli organik bileşiklerin BOİ ve BMP parametreleri için belirgin bir negatif korelasyon

olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışma kapsamında, üzüm posasının yapısında %22,83 oranında lignin tespit edilmiştir. Yüksek lignin içeriği ile uyumlu olarak en düşük metan üretimi 116,8 mL CH₄/gUKM_{eklenen} değeri ile üzüm posasından elde edilmiştir.

Anason yapısındaki %11,73 lignin içeriğine rağmen en yüksek metan üretimine sahiptir. Literatürde karşılaştırma yapılacak bir çalışma bulunmamakla birlikte anasonun yapısında önemli miktarda bulunan esansiyel yağların yüksek metan verimi sağladığı düşünülmektedir. Esansiyel yağlar oldukça yüksek bozunurluğa ve enerji içeriğine sahiptirler. Anasonun yapısındaki esansiyel yağlar ligninin metan üretimi üzerindeki negatif etkisini tolere etmiş olabilirler (Rodrigues vd. 2003).

Organik atıklar kompleks yapıları nedeniyle içerisinde birçok farklı bileşeni barındırmaktadır. Fenolik bileşikler organik atıklar içerisinde bol miktarda bulunmaktadır (Hernandez ve Edyvean 2008). Fenolik bileşikler uygun proses koşullarında biyogaz üretimi için kullanım potansiyeline sahiptir. Ancak fenolik bileşikler bir yandan mikroorganizmalar için substrat kaynağı iken diğer yandan inhibitör etkisine de sahiptir. Yüksek fenolik bileşik konsantrasyonları metanojenleri inhibe ederek anaerobik parçalanma prosesinin verimini kısıtlamaktadır (Hamdi 1996; Schroyen vd. 2018). Üzüm posası yapısında çok miktarda fenolik bileşik bulundurmaktadır (Negro vd. 2003). Tez çalışması kapsamında yüksek UKM/TKM oranı tespit edilen üzüm posasının ölçülen metan üretim verimi düşüktür. Üzüm posası için tespit edilen düşük metan üretim veriminin kaynağının fenolik bileşikler olabileceği düşünülmektedir. Fabbri vd. (2015) yaptıkları çalışmada farklı türdeki üzüm türlerine ait posaların metan üretim potansiyellerini belirlemiştir. Yapılan çalışmada elde edilen metan üretim değerleri 101,3 mL CH₄/gUKM ile 273,1 mL CH₄/gUKM aralığında değişmektedir. Çalışmada, üzüm posasının yapısındaki fenol içeriğinin metanojenleri inhibe ederek düşük metan üretimine neden olabileceği belirtilmektedir.

A:Ş:Ü=70:30:0, A:Ş:Ü=50:50:0 ve A:Ş:Ü=30:70:0 karışım oranları için metan üretim potansiyelleri sırasıyla 379,7 mL CH₄/gUKM_{eklenen}, 399,7 mL CH₄/gUKM_{eklenen} ve 405,8 mL CH₄/gUKM_{eklenen} olarak bulunmuştur. Artan şilempe oranına paralel olarak üretilen metan miktarı da artış göstermiştir. Anason ve şilempenin bireysel metan üretim potansiyelleri incelendiğinde anasonun metan üretim potansiyelinin daha yüksek olmasına rağmen azalan anason miktarı ile metan üretimi iyileşmiştir.

Şilempe ve üzüm posası içeren karışımlarda, diğer karışım oranlarına göre daha düşük metan üretimi elde edilmiştir. A:Ş:Ü=0:30:70, A:Ş:Ü=0:50:0 ve A:Ş:Ü=0:70:30 karışım oranları için metan üretim potansiyelleri sırasıyla 130,9 mL CH₄/gUKM_{eklenen}, 157,1 mL CH₄/gUKM_{eklenen} ve 205,8 mL CH₄/gUKM_{eklenen} olarak bulunmuştur. Karışım numunesinde artan şilempe miktarı ile birlikte üretilen metan miktarı da artış göstermiştir. Üzüm posası içeren deney setlerinden elde edilen metan sonuçları düşüktür. Üzüm posasının yapısındaki lignin ve fenolik bileşikler metan üretiminde negatif etki göstermiştir. Üzüm posası içeren BMP testlerinde üretilen biyogaz içerisindeki metan içeriği %56 ve %57 aralığında değişirken, üzüm posası içermeyen BMP testlerinden üretilen biyogaz içerisindeki metan yüzdesi %63 ile %67 aralığında değişmiştir. Üzüm posası ile şilempenin birlikte anaerobik parçalanabilirliğinde üzüm posasının biyogaz içerisindeki metan yüzdesini azalttığı da tespit edilmiştir.

A:Ş:Ü=10:80:10 ve A:Ş:Ü=20:60:20 karışım oranları için metan üretim potansiyelleri sırasıyla 294,4 mL CH₄/gUKM_{eklenen} ve 257,1 mL CH₄/gUKM_{eklenen} olarak bulunmuştur. Azalan şilempe oranı ve artan anason ve üzüm oranı ile metan üretimi azalmıştır. Ancak şilempe oranı daha da azaldığında ve anason ve üzüm oranları arttığında metan üretimi artış göstermiştir. A:Ş:Ü=30:40:30 ve A:Ş:Ü=33:33:33 karışım oranları için metan üretim potansiyelleri sırasıyla 281,5 mL CH₄/gUKM_{eklenen} ve 305,8 mL CH₄/gUKM_{eklenen} olarak bulunmuştur. Her üç substratın birlikte değerlendirildiği senaryoda birbirine yakın karışım oranları daha iyi sonuç vermiştir.

4.2.3. Birlikte anaerobik parçalanma prosesi sinerjistik etki sonuçları

Organik atıklar kompleks kompozisyonlarına bağlı olarak daima bireysel olarak anaerobik parçalanma prosesi ile değerlendirilmeye uygun olmayabilirler. pH, alkalinite, iz elementler, C/N oranı, toksisite vs. gibi parametreler atıkların anaerobik parçalanma öncesinde bir düzenlemeye ihtiyaç duymasına neden olabilmektedir. Bu ihtiyaç bir ön arıtma veya kimyasal madde katkısı olabilmektedir. Ancak, bu işlemler ekonomik veya teknolojik engeller nedeniyle her zaman mümkün olmamaktadır. Farklı substratların birlikte değerlendirilmesi, atığı anaerobik parçalanma için uygun koşullara getirirken bir yandan da uygulaması kolay ve ekonomik bir çözüm sunmaktadır. Birbiri ile farklı kompozisyondaki veya benzer kompozisyondaki substratların birlikte değerlendirilerek atık kompozisyonunun anaerobik parçalanmaya uygun hale getirilmesi veya atık kompozisyonu korunurken birden fazla atığın aynı anda değerlendirilmesi metan üretiminin artırılmasında yaygın olarak kullanılan efektif bir yaklaşımdır.

Farklı atıkların birlikte anaerobik parçalanması sonucu sinerjistik veya antagonistik etkiler ortaya çıkabilmektedir. Sinerjistik etki, atığın bireysel metan üretim potansiyeli ile karşılaştırıldığında, atıktan elde edilebilecek metan miktarının artmasını sağlamaktadır. Zhang vd. (2014), domuz gübresi ile susuzlaştırılmış arıtma çamurunun birlikte anaerobik parçalanabilirliğini araştırmıştır. Çalışmada, susuzlaştırılmış arıtma çamurunun bireysel metan üretim potansiyeli ile kıyaslandığında %60,3-82,4 aralığında metan üretiminin arttığı tespit edilmiştir. Ziemiński ve Kowalska-Wentel (2015) yaptıkları çalışmada, şeker pancarı posası silajına %25 oranında şilempe karıştırıldığında metan üretiminin %13 oranında arttığını belirtmiştir. Nielfa vd. (2015), arıtma çamuru ve kentsel atıkların organik fraksiyonunun birlikte anaerobik parçalanabilirliğini araştırmıştır. Yapılan çalışmada arıtma çamuruna farklı oranlarda kentsel katı atıkların organik fraksiyonu karıştırılmıştır. Tüm karışım oranlarında arıtma çamurunun bireysel metan üretimine kıyasla artış sağlanmıştır.

Diğer yandan farklı substratların birlikte değerlendirilmesi antagonistik etkilere de neden olabilmektedir. Literatürde, birlikte anaerobik parçalanmanın antagonistik etki gösterdiği çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Nielfa vd. 2015). Bununla birlikte, atık bertarafının öncelikli olduğu durumlarda antagonistik etki boyutuna bağlı olarak göz ardı edilebilmekte ve birlikte anaerobik parçalanma prosesi uygulanabilmektedir. Karar aşamasında metan üretimindeki azalma ile kaçınılan atık bertarafı maliyetinin kıyaslaması yapılmalıdır.

Düşük pH değerinden dolayı birlikte anaerobik parçalanma prosesi öncesinde şilempenin pH'sının ayarlanmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Kimyasal madde maliyeti göz önüne alındığında, bu maliyetin şilempeden üretilebilecek metan miktarı ile

karşılaştırılması ve birlikte anaerobik parçalanma için uygun bir aday olup olmadığına karar verilmesi gerekmektedir. Bununla birlikte yüksek metan üretim potansiyeli ve bu konsantre atığın arıtılması gerekliliği şilempeyi birlikte anaerobik parçalanma prosesi için iyi bir aday yapmaktadır. Üzüm posasının yapısında metanojenleri inhibe edebilecek fenolik bileşikler bulundurmaktadır. Tüm bu dezavantajlar ile şilempe, anason ve üzüm posasının birlikte anaerobik parçalanması metan üretiminin artmasını sağlayabilme potansiyeline sahiptir. Ancak tasarlanan proses ile ekonomik açıdan katma değer sağlanması için sinerjistik etkinin dikkate alınması önemlidir.

Doktora tez çalışması kapsamında, şilempe, anason ve üzüm posasının farklı karışım oranlarında yapılan BMP testleri sonucunda elde edilen veriler kullanılarak farklı karışım oranları için sinerjistik ve antagonistik etkiler Bölüm 3.2.4. 'de sunulan ve (Nielfa vd. 2015) tarafından geliştirilen yaklaşım ile hesaplanmıştır. Farklı karışım oranları için hesaplanan sinerjistik ve antagonistik etki değerleri Çizelge 4.9'da sunulmaktadır. Sinerjistik ve antagonistik etki α katsayısı ile ifade edilmekte ve α katsayısı değeri 1'den büyük olduğunda ($\alpha > 1$) sinerjistik etkinin olduğu kabul edilmektedir.

Çizelge 4.9'dan görüleceği üzere, sadece şilempe ve üzüm posası içeren karışımların (A:Ş:Ü=0:50:50 ve A:Ş:Ü=0:70:30 oranları) α değerleri sırasıyla 1,02 ve 1,09 olarak hesaplanmış ve bu karışımlar için sinerjistik etki belirlenmiştir. Şilempe ve anason içeren A:Ş:Ü=70:30:0, A:Ş:Ü=50:50:0 ve A:Ş:Ü=30:70:0 karışımları için artan şilempe oranı ile antagonistik etki azalmış ve α değerleri sırasıyla 0,86, 0,92 ve 0,95 olarak hesaplanmıştır. Aynı şekilde şilempe ve üzüm içeren A:Ş:Ü=0:30:70, A:Ş:Ü=0:50:50 ve A:Ş:Ü=0:70:30 karışımları için de artan şilempe oranı ile metan üretiminde sinerjistik etki sağlanmıştır. Her üç atığın birlikte değerlendirildiği A:Ş:Ü=10:80:10, A:Ş:Ü=20:60:20, A:Ş:Ü=30:40:30 ve A:Ş:Ü=33:33:33 karışım oranları için antagonistik etki belirlenmiş ve α değerleri sırasıyla 0,89, 0,81, 0,90 ve 0,99 olarak hesaplanmıştır. Şilempe oranının azalması ile antagonistik etki azalmış ve sinerjistik etkiye doğru kaymıştır.

Her bir atığın eşit oranlarda kullanıldığı durumda ise belirgin bir antagonistik veya sinerjistik etki belirlenmemiştir. Her üç atığın eşit oranlarda birlikte değerlendirilmesinde yüksek sayılabilecek bir metan üretimi (305,8 mLCH₄/g UKM) elde edilmiştir ve bu üç atığın eşit oranda birlikte anaerobik parçalanabilirliğinde bir sakınca bulunmamaktadır.

Çizelge 4.9. Farklı karışım oranları için hesaplanan sinerjistik ve antagonistik etki değerleri

Karışım Oranları	DeneySEL Metan Üretimi (mLCH ₄ /g UKM)	Hesaplanan Metan Üretimi (mLCH ₄ /g UKM)	Sinerjistik Antagonistik Etki (α)
A:Ş:Ü=70:30:0	379.7	440,1	0,86
A:Ş:Ü=50:50:0	399.7	435,5	0,92
A:Ş:Ü=30:70:0	405.8	426,6	0,95
A:Ş:Ü=0:30:70	130.9	134,3	0,97
A:Ş:Ü=0:50:50	157.1	154,1	1,02
A:Ş:Ü=0:70:30	205.8	189,4	1,09
A:Ş:Ü=10:80:10	294.4	329,1	0,89
A:Ş:Ü=20:60:20	257.1	317,1	0,81
A:Ş:Ü=30:40:30	281.5	311,6	0,90
A:Ş:Ü=33:33:33	305.8	310,2	0,99

4.2.4. Birlikte anaerobik parçalanma prosesi model sonuçları

Doktora tez çalışması kapsamında, alkollü içecek üretim tesisinden alınan şilempe, anason ve üzüm posası atıklarının birlikte anaerobik parçalanma prosesindeki etkilerinin daha net ortaya konması ve gelecekte kurulması muhtemel bir tesisin ekonomik fizibilitesinin belirlenmesinde bilgi sağlaması amacıyla kinetik modeller kullanılarak metan üretiminde etkili olan model kinetik katsayıları belirlenmiştir.

Çalışma kapsamında, şilempe, anason ve üzüm posası substratlarının bireysel ve farklı oranlarındaki karışım numunelerinin BMP testi sonuçları, Birinci Derece Kinetik, Cone, Modifiye Gompertz ve Reaction Curve modelleri ile modellenmiştir. Model simülasyonları AQUASIM 2.0 programı kullanılarak yapılmıştır. Modeller kullanılarak metan üretiminde etkili olan substratın maksimum metan üretim potansiyeli mL CH₄/gUKM_{eklenen} (P), hidroliz hız sabiti 1/gün (k), şekil faktörü (n), maksimum metan üretim hızı mL CH₄/gUKM_{eklenen}.gün (R_m) ve gecikme fazı süresi gün (λ) kinetik parametreleri belirlenmiştir.

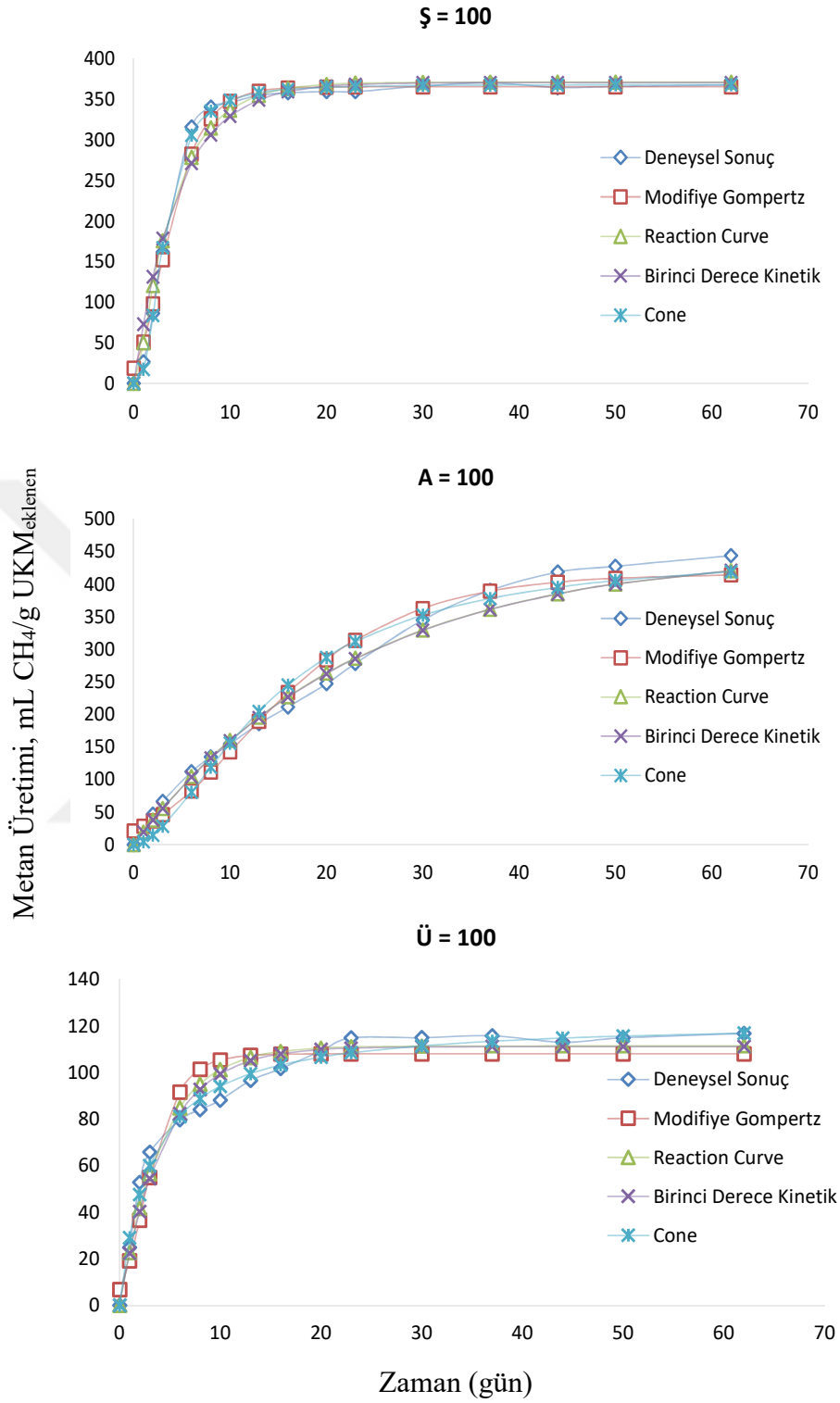
Modelleme çalışmalarından elde edilen kinetik parametreler ait sonuçlar Çizelge 4.10'da sunulmaktadır. Çizelge 4.10'da ayrıca determinasyon katsayısı (R^2), düzeltilmiş determinasyon katsayısı ($Düz. R^2$), ve fark (%) değerleri gibi modelin deneysel sonuçlara uyumunu ifade eden istatistiksel göstergeler de sunulmuştur. Fark değeri, nihai olarak belirlenen model tahmini ile deneysel sonuç arasındaki, yüzdesel farkı ifade etmektedir. Birinci Derece Kinetik, Cone, Modifiye Gompertz ve Reaction Curve modellerinden elde edilen metan üretim değerlerine karşılık deneysel metan üretim sonuçları Şekil 4.16, Şekil 4.17, Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da sunulmuştur. Şekil 4.16, Şekil 4.17, Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'dan görüleceği üzere kullanılan 4 modelin de deneysel metan üretim sonuçlarını iyi bir şekilde modelleyebildiği görülmektedir. Modifiye Gompertz modeli daha yüksek fark değerleri ile dört model arasında en düşük tahmin performansını göstermiştir. Birinci Derece Kinetik, Cone ve Reaction Curve modelleri benzer tahmin performansları sergilemiştir. Her üç model yüksek R^2 değerlerine ve düşük fark değerlerine sahiptir. Her dört modelde en düşük tahmin yeteneği üzüm posasının bireysel anaerobik parçalanması için elde edilmiştir.

Modellerin tahmin yeteneğinin üzüm posasının yüksek lignin içeriği ve fenol içeriğinden kaynaklı inhibisyonunu yansıtmakta yetersiz kaldığı düşünülmektedir.

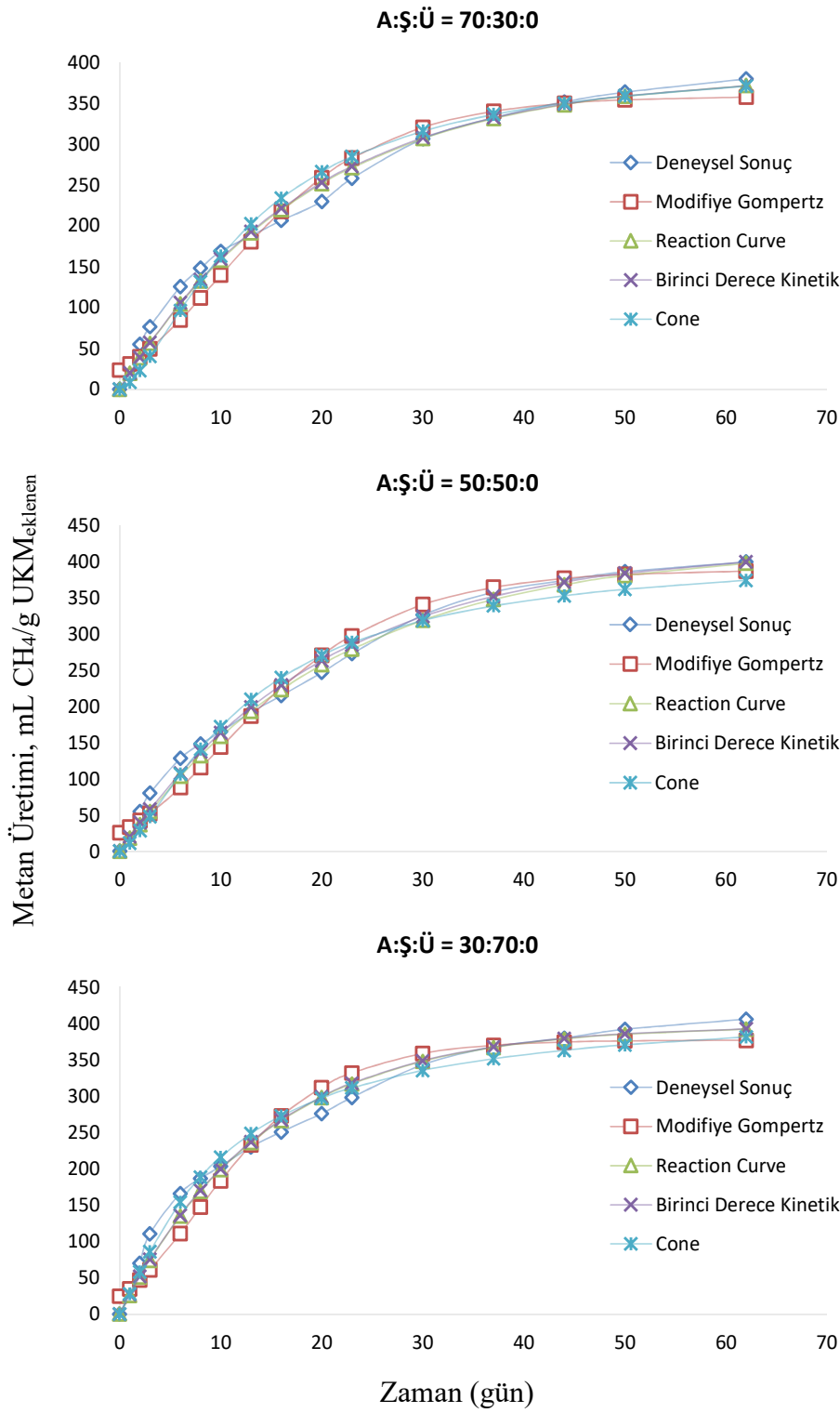


Çizelge 4.10. Kinetik model sonuçları

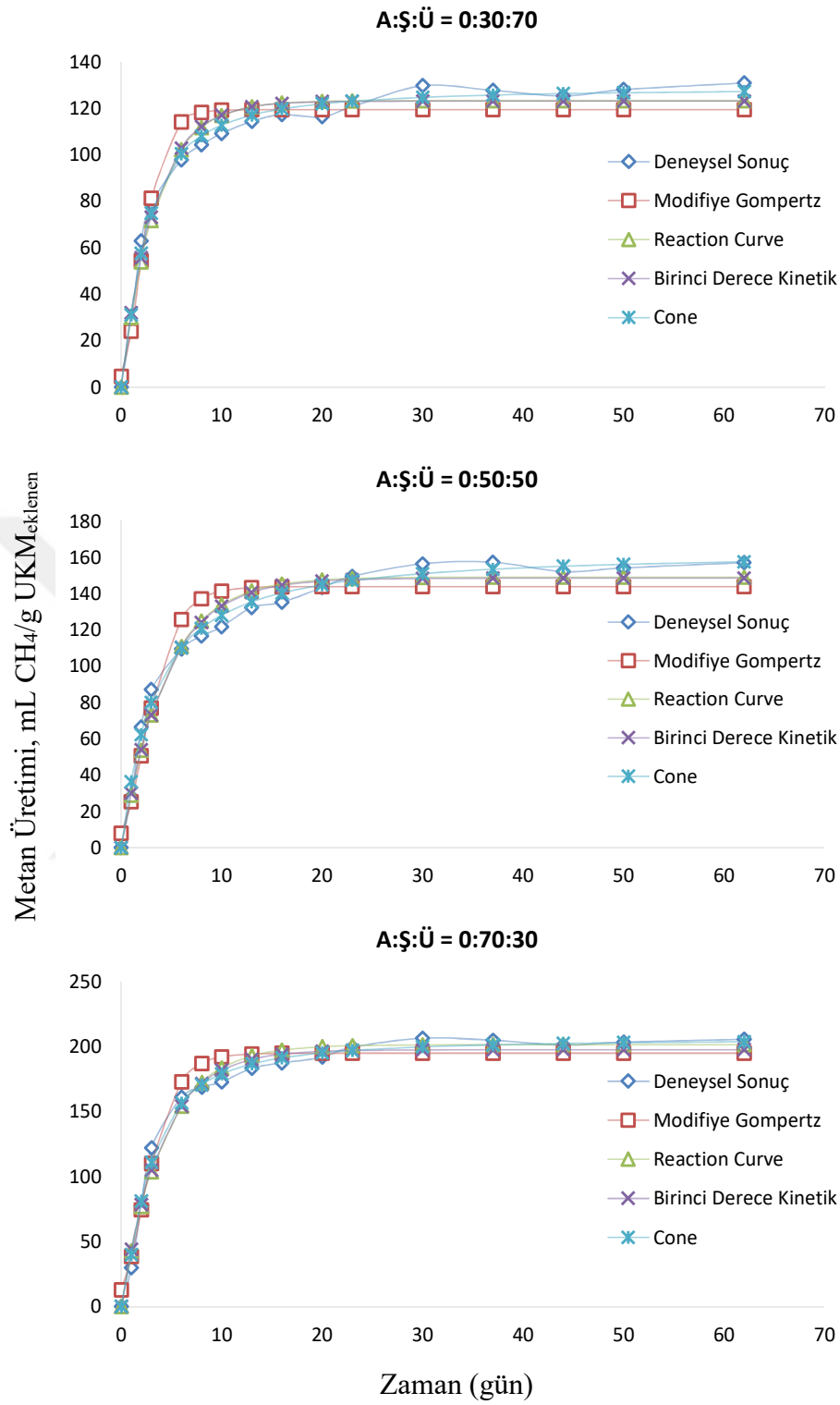
Model	Parametre	$S = 100$	$A = 100$	$\bar{U} = 100$	$A:S:\bar{U} = 70:30:0$	$A:S:\bar{U} = 50:50:0$	$A:S:\bar{U} = 30:70:0$	$A:S:\bar{U} = 0:30:70$	$A:S:\bar{U} = 0:50:50$	$A:S:\bar{U} = 0:70:30$	$A:S:\bar{U} = 10:80:10$	$A:S:\bar{U} = 20:60:20$	$A:S:\bar{U} = 30:40:30$	$A:S:\bar{U} = 33:33:33$
	M (mL CH ₄ /gUKM _{eklenen})	367,9	444,1	116,8	379,7	399,7	405,8	130,9	157,1	205,8	294,4	257,1	281,5	305,8
	k (1/gün)	0,22	0,043	0,224	0,053	0,05	0,07	0,3	0,226	0,253	0,14	0,1	0,067	0,068
Birinci Derece	P (mL CH ₄ /gUKM _{eklenen})	370,9	451,7	111,1	385,5	419,1	397,7	123,1	148,5	197,7	289,5	244,5	283	304,3
	R ²	0,974	0,992	0,965	0,991	0,994	0,987	0,977	0,973	0,985	0,98	0,975	0,989	0,988
Kinetik	Düzeltilmiş R ²	0,973	0,991	0,962	0,991	0,994	0,986	0,975	0,971	0,984	0,978	0,973	0,988	0,987
	Fark (%)	0,82	1,71	-4,88	1,53	4,85	-2,00	-5,96	-5,47	-3,94	-1,66	-4,90	0,53	-0,49
	k (1/gün)	0,31	0,068	0,322	0,076	0,078	0,103	0,426	0,322	0,371	0,216	0,137	0,106	0,112
	N	2,56	1,73	1,03	1,5	1,41	1,17	1,35	1,1	1,44	1,37	1	1,07	1,18
Cone	P (mL CH ₄ /gUKM _{eklenen})	368,5	453,8	122,3	406,6	415	425	128,8	163,4	206,1	296,7	276,6	304,8	312,9
	R ²	0,999	0,974	0,988	0,979	0,979	0,984	0,992	0,992	0,994	0,99	0,988	0,987	0,978
	Düzeltilmiş R ²	0,999	0,972	0,988	0,978	0,978	0,983	0,991	0,991	0,994	0,989	0,987	0,985	0,976
	Fark (%)	0,16	2,18	4,71	7,08	3,83	4,73	-1,60	4,01	0,15	0,78	7,58	8,28	2,32
	R _m (mL CH ₄ /gUKM _{eklenen})	54,71	15,73	18,69	13,99	14,41	18,44	31,29	27,05	37,41	29,96	15,77	13,63	14,03
	λ (day)	0,211	0,96	0,043	0,012	0,012	0,002	0,259	0,128	0,009	0,005	0,024	0,015	0,04
Modifiye Gompertz	P (mL CH ₄ /gUKM _{eklenen})	365,7	416,6	108,1	358,9	389,2	377,2	119,5	143,9	195,1	272	240,5	262,2	285,3
	R ²	0,992	0,979	0,914	0,97	0,978	0,957	0,95	0,931	0,972	0,959	0,938	0,959	0,959
	Düzeltilmiş R ²	0,991	0,977	0,908	0,968	0,976	0,954	0,947	0,926	0,97	0,956	0,934	0,956	0,956
	Fark (%)	-0,60	-6,19	-7,45	-5,48	-2,63	-7,05	-8,71	-8,40	-5,20	-7,61	-6,46	-6,86	-6,70
	R _m (mL CH ₄ /gUKM _{eklenen})	92,2	19,8	26,84	20,34	20,09	27,62	36,57	34,17	48,9	43,9	25,2	20,1	20,66
	λ (day)	0,41	0,01	0,056	0,008	0,091	0,028	0,063	0,057	0,014	0,086	0,026	0,048	0,007
Reaction Curve	P (mL CH ₄ /gUKM _{eklenen})	371,4	450,4	111,4	386,1	419,4	397,3	123,4	149,1	201,6	283,9	243,6	275,9	307,2
	R ²	0,985	0,991	0,961	0,992	0,994	0,987	0,977	0,972	0,985	0,982	0,974	0,988	0,988
	Düzeltilmiş R ²	0,984	0,991	0,958	0,991	0,994	0,986	0,975	0,97	0,984	0,98	0,972	0,987	0,987
	Fark (%)	0,95	1,42	-4,62	1,69	4,93	-2,09	-5,73	-5,09	-2,04	-3,57	-5,25	-1,99	0,46



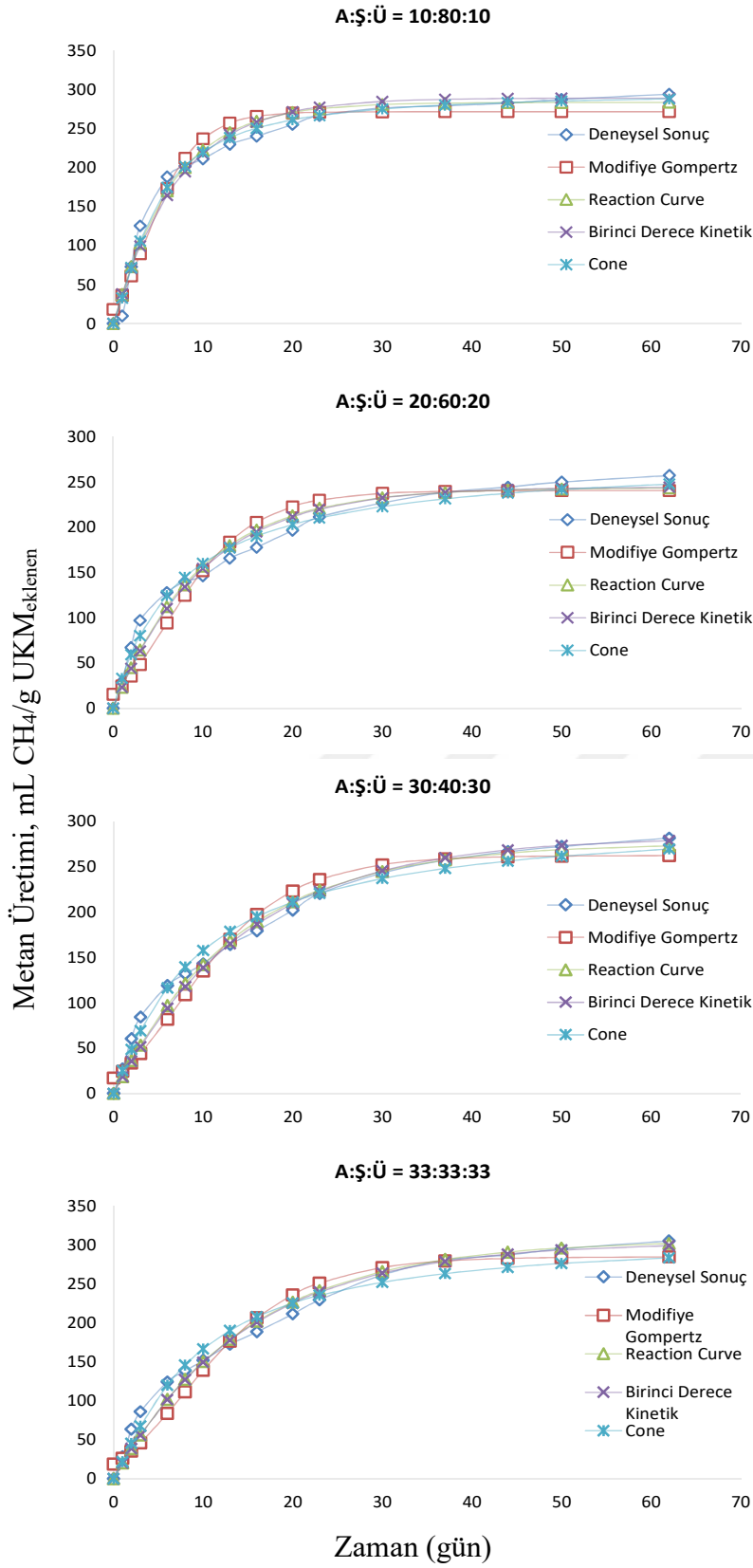
Şekil 4.16. Alkollü içecek üretim atıklarının bireysel metan üretim sonuçları ve model tahminleri



Şekil 4.17. Anason ve şilempe içeren deney setlerine ait metan üretim sonuçları ve model tahminleri



Şekil 4.18. Üzüm ve şilempe içeren deney setlerine ait metan üretim sonuçları ve model tahminleri



Şekil 4.19. Anason, üzüm ve şilempe içeren deney setlerine ait metan üretim sonuçları ve model tahminleri

4.2.4.1. Birinci derece kinetik model sonuçları

Hidroliz hız sabiti (k), anaerobik parçalanma prosesinde metan üretim verimini gösteren önemli bir parametredir. Şilempe, anason, üzüm posası ve farklı karışım oranları için birinci derece kinetik model ile hesaplanan k değerleri 0,043-0,3 gün⁻¹ aralığında değişim göstermiştir. Şilempe, anason ve üzüm posasının bireysel metan üretimleri için k değerleri sırasıyla 0,22 gün⁻¹, 0,043 gün⁻¹ ve 0,224 gün⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Syaichurrozi vd. (2016) yaptığı çalışmada şilempenin hidroliz hızını 0,59 gün⁻¹ olarak tespit etmiştir. Bu değer, doktora tez çalışmasında birinci derece kinetik model ile elde edilen değerden oldukça yüksektir. En yüksek k değeri A:Ş:Ü=0:30:70 karışımı için 0,3 gün⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Şilempe ve üzüm posasının birlikte değerlendirildiği (A:Ş:Ü= 0:30:70 A:Ş:Ü = 0:50:50 ve A:Ş:Ü = 0:70:30) birlikte anaerobik parçalanma prosesleri için hesaplanan k değerleri diğer oranlar için hesaplanana göre daha yüksektir. A:Ş:Ü=0:30:70, A:Ş:Ü=0:50:50 ve A:Ş:Ü=0:70:30 karışımları için k değerleri sırasıyla 0,3 gün⁻¹, 0,226 gün⁻¹ ve 0,253 olarak belirlenmiştir. Şekil 4.15'den yüksek hidroliz hızına sahip karışım oranlarının nihai metan üretim potansiyeline daha önce ulaştığı görülmektedir.

Şilempe ve anason içeren A:Ş:Ü=70:30:0, A:Ş:Ü=50:50:0 ve A:Ş:Ü=70:30:0 karışımları için k değerleri sırasıyla 0,053 gün⁻¹, 0,05 gün⁻¹ ve 0,07 gün⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.15'den görüleceği üzere bu karışım oranlarında BMP testleri 62. güne kadar metan üretimine devam etmiştir. Şilempe, anason ve üzüm posası içeren A:Ş:Ü=10:80:10, A:Ş:Ü=20:60:20, A:Ş:Ü=30:40:30 ve A:Ş:Ü=33:33:33 karışım oranları için ise k değerleri sırasıyla 0,14 gün⁻¹, 0,1 gün⁻¹, 0,067 gün⁻¹ ve 0,068 gün⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Şilempe, anason, üzüm posası ve farklı karışım oranları için birinci derece kinetik modelleme sonunda ölçülen ve tahmin edilen değerler arasında yüksek R^2 ve düzeltilmiş R^2 değerleri hesaplanmıştır. En yüksek ve en düşük R^2 değerleri A:Ş:Ü=50:50:0 karışım numunesi ve üzüm posasının bireysel metan üretimi için sırasıyla 0,994 ve 0,965 olarak elde edilmiştir. R^2 ve düzeltilmiş R^2 değerleri arasındaki fark azdır. Tahmin edilen ve ölçülen değerler arasındaki farklar ise %0,5 ile %6 arasında değişmektedir. Yüksek R^2 değerleri ve metan üretimine ait model sonuçları ile deneysel sonuçlar arasındaki farkların az olması birinci derece kinetik modelin başarılı bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir.

4.2.4.2. Cone model sonuçları

Cone modeli ile metan üretimini tahmin etmek için hidroliz hız sabiti (k) ve şekil faktörü (n) parametreleri de hesaplanmaktadır. Cone modeli ile hesaplanan k değerleri 0,068-0,426 gün⁻¹ aralığında değişim göstermiştir. Şilempe, anason ve üzüm posasının bireysel metan üretimleri için k değerleri sırasıyla 0,31 gün⁻¹, 0,068 gün⁻¹ ve 0,322 gün⁻¹ olarak hesaplanmıştır. En yüksek k değeri A:Ş:Ü=0:30:70 karışımı için 0,426 gün⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Şilempe ve üzüm posasının birlikte değerlendirildiği (A:Ş: Ü= 0:30:70 A:Ş:Ü = 0:50:50 ve A:Ş:Ü = 0:70:30) birlikte anaerobik parçalanma prosesleri için hesaplanan k değerleri, birinci derece kinetik modelde olduğu gibi diğer oranlar için hesaplanana göre daha yüksektir.

A:Ş:Ü=0:30:70, A:Ş:Ü=0:50:50 ve A:Ş:Ü=0:70:30 karışım oranları için k değerleri sırasıyla 0,426 gün⁻¹, 0,322 gün⁻¹ ve 0,371 gün⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Şilempe ve anason içeren A:Ş:Ü=70:30:0, A:Ş:Ü=50:50:0 ve A:Ş:Ü=70:30:0 karışım oranları için ise k değerleri sırasıyla 0,076 gün⁻¹, 0,078 gün⁻¹ ve 0,103 gün⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Anason ve şilempe karışımlarının birlikte anaerobik parçalanması için gözlenen reaksiyon hız sabiti (k) değerleri, şilempe ve üzüm posası karışımlarının birlikte anaerobik parçalanması sonucunda hesaplanan k değerlerinden çok daha düşüktür. Şilempe, anason ve üzüm posası içeren A:Ş:Ü=10:80:10, A:Ş:Ü=20:60:20, A:Ş:Ü=30:40:30 ve A:Ş:Ü=33:33:33 karışımları için k değerleri ise sırasıyla 0,216 gün⁻¹, 0,137 gün⁻¹, 0,106 gün⁻¹ ve 0,112 gün⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Şekil faktörü (n) değerleri 1 ile 2,6 aralığında değişmektedir. Şekil faktörü ile metan üretimi arasında bir korelasyon bulunmamaktadır. Zhen vd. (2016) mikroalg ve yemek atığının birlikte anaerobik parçalanmasının modellenmesinde 0,3 ile 1,62 aralığında değişen n değerleri belirlemiştir.

Şilempe, anason, üzüm posası ve farklı karışım oranları için cone modellemesi sonunda ölçülen ve tahmin edilen değerler arasında yüksek R^2 ve düzeltilmiş R^2 değerleri elde edilmiştir. En yüksek ve en düşük R^2 değerleri şilempe ve anasonun bireysel metan üretimleri için sırasıyla 0,999 ve 0,974 olarak hesaplanmıştır. R^2 ve düzeltilmiş R^2 değerleri arasında fark azdır. Tahmin edilen ve ölçülen değerler arasındaki farklar %0,2 ile %8,3 arasında değişmektedir. Yüksek R^2 değerleri ve metan üretimine ait model sonuçları ile deneysel sonuçlar arasındaki farkların az olması Cone modelinin başarılı bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir.

4.2.4.3. Modifiye Gompertz model sonuçları

Modifiye Gompertz modeli, metan üretimini tahmin etmek için maksimum metan üretim hızı (R_m) ve gecikme fazı süresi (λ) parametrelerini de hesaplamaktadır. Maksimum metan üretim hızı (R_m), anaerobik parçalanma prosesinin parçalanma hızı ve verimi ile doğrudan ilgilidir. Modifiye Gompertz modeli ile hesaplanan R_m değerleri 13,46-54,71 mL CH₄/gUKM_{eklenen}.gün aralığında değişim göstermiştir. Şilempe, anason ve üzüm posasının bireysel metan üretimleri için R_m değerleri sırasıyla 54,71 mL CH₄/gUKM_{eklenen}.gün, 15,73 mL CH₄/gUKM_{eklenen}.gün ve 18,69 mL CH₄/gUKM_{eklenen}.gün olarak belirlenmiştir. En yüksek R_m değeri en hızlı nihai metan üretim potansiyeline ulaşan şilempe için elde edilmiştir. Syaichurrozi vd. (2013) ve Ziemiński ve Kowalska-Wentel (2015) yaptıkları çalışmada şilempe için R_m değerini sırasıyla 16,066 mL CH₄/gUKM_{eklenen}.gün ve 40,419 mL CH₄/gUKM_{eklenen}.gün olarak tespit etmiştir.

Şilempe ve anason içeren A:Ş:Ü=70:30:0, A:Ş:Ü=50:50:0 ve A:Ş:Ü=70:30:0 karışım oranları için R_m değerleri sırasıyla 13,99 mL CH₄/gUKM_{eklenen}.gün, 14,41 mL CH₄/gUKM_{eklenen}.gün ve 18,44 mL CH₄/gUKM_{eklenen}.gün olarak hesaplanmıştır. Artan şilempe oranı ile R_m değeri de artış göstermiştir. Şilempe ve üzüm posası içeren A:Ş:Ü=0:30:70, A:Ş:Ü=0:50:50 ve A:Ş:Ü=0:70:30 karışım oranları için R_m değerleri sırasıyla 31,29 mL CH₄/gUKM_{eklenen}.gün, 27,05 mL CH₄/gUKM_{eklenen}.gün ve 37,41 mL CH₄/gUKM_{eklenen}.gün olarak hesaplanmıştır. Şilempe, anason ve üzüm posası içeren A:Ş:Ü=10:80:10, A:Ş:Ü=20:60:20, A:Ş:Ü=30:40:30 ve A:Ş:Ü=33:33:33 karışım oranları için R_m değerleri ise sırasıyla 29,96 mL CH₄/gUKM_{eklenen}.gün, 15,77 mL

CH₄/gUKM_{eklenen.gün}, 13,63 mL CH₄/gUKM_{eklenen.gün} ve 14,03 mL CH₄/gUKM_{eklenen.gün} olarak belirlenmiştir. Ziemiński ve Kowalska-Wentel (2015) yaptıkları çalışmada, şeker pancarı posası silajı (ŞPPS) ile şilempeyi (Ş), ŞPPS:Ş=3:1, ŞPPS:Ş=1:1 ve ŞPPS:Ş=1:3 oranlarında karıştırmış ve birlikte anaerobik parçalanabilirliğini incelemiştir. Karışım oranlarının R_m değerlerini sırasıyla 67,203 mL CH₄/gUKM_{eklenen.gün}, 56,285 mL CH₄/gUKM_{eklenen.gün} ve 42,1 mL CH₄/gUKM_{eklenen.gün} olarak tespit etmiştir. Her iki atığın da şeker ve yüksek organik madde içermesi yüksek R_m değerlerinin gözlenmesi ile sonuçlanmıştır.

Gecikme fazının süresi (λ) 0,002 gün ve 0,96 gün aralığında değişim göstermiştir. En yüksek λ değeri en yüksek metan üretimine sahip anason, en düşük λ değeri ise A:Ş:Ü=30:70:0 karışımı için tespit edilmiştir. λ değerinin yüksek olması anaerobik parçalanmanın geç başladığını ve adaptasyon süresine ihtiyaç duyulduğunu belirtmektedir. Anasonun metan üretiminin 62. günde hala devam etmesinin λ değeri ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Çalışmada anason hariç tespit edilen λ değerleri oldukça küçüktür. Anasondan sonra en yüksek λ değeri 0,259 gün olarak A:Ş:Ü=0:30:70 karışımı için belirlenmiştir. Bu nedenle λ değeri ile metan üretimi arasında doğrudan bir korelasyon tespit edilememiştir. Şilempe 0,211 gün λ değerine sahip olmasına rağmen en hızlı nihai metan üretim potansiyeline sahiptir.

Şilempe, anason, üzüm posası ve farklı karışım oranları için modifiye Gompertz modelleme sonunda ölçülen ve tahmin edilen değerler arasında yüksek R^2 ve düzeltilmiş R^2 değerleri elde edilmiştir. En yüksek ve en düşük R^2 değerleri şilempe ve üzüm posasının bireysel metan üretimleri için sırasıyla 0,992 ve 0,914 olarak hesaplanmıştır. R^2 ve düzeltilmiş R^2 değerleri arasında fark çok azdır. Tahmin edilen ve ölçülen değerler arasındaki farklar %0,6 ile %8,7 arasında değişmektedir. Modifiye Gompertz modeli ile tahmin edilen metan üretim miktarı, diğer modeller ile elde edilemeyen metan üretim değerlerinden daha düşük tespit edilmiştir. Yüksek R^2 değerleri ve metan üretimine ait model sonuçları ile deneysel sonuçlar arasındaki farkların az olması Modifiye Gompertz modelinin başarılı bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir.

4.2.4.4. Reaction Curve model sonuçları

Reaction Curve modeli, metan üretimini tahmin etmek için maksimum metan üretim hızı (R_m) ve gecikme fazı süresi (λ) parametrelerini de hesaplamaktadır. Reaction Curve modeli ile belirlenen R_m değerleri 19,8-92,2 mL CH₄/gUKM_{eklenen.gün} aralığında değişim göstermiştir. Şilempe, anason ve üzüm posasının bireysel metan üretimleri için R_m değerleri sırasıyla 92,2 mL CH₄/gUKM_{eklenen.gün}, 19,8 mL CH₄/gUKM_{eklenen.gün} ve 26,84 mL CH₄/gUKM_{eklenen.gün} olarak hesaplanmıştır. En yüksek R_m değeri en hızlı nihai metan üretim potansiyeline ulaşan şilempe için elde edilmiştir. Literatürde alkollü içecek üretim atıklarından metan üretimi için Reaction Curve modelinin uygulandığı bir çalışma bulunmamaktadır. Çetinkaya & Yetilmezsoy, (2019) yaptıkları çalışmada, çikolata, mezbaha, şeker ve şeker pancarı endüstrisi atıksuları için R_m değerlerini sırasıyla 97,53 mL CH₄/gUKM_{eklenen.gün}, 148,8 mL CH₄/gUKM_{eklenen.gün}, 76,58 mL CH₄/gUKM_{eklenen.gün} ve 33,92 mL CH₄/gUKM_{eklenen.gün} olarak tespit etmiştir. Kullanılan bu atıklar, bu çalışmada kullanılan atıklardan daha kolay biyolojik parçalanabilirlik ve dolayısıyla daha fazla metan üretim potansiyeline sahiptir.

Şilempe ve anason içeren A:Ş:Ü=70:30:0, A:Ş:Ü=50:50:0 ve A:Ş:Ü=70:30:0 karışımları için R_m değerleri sırasıyla 20,34 mL CH₄/gUKM_{eklenen.gün}, 20,09 mL CH₄/gUKM_{eklenen.gün} ve 27,62 mL CH₄/gUKM_{eklenen.gün} olarak hesaplanmıştır. Şilempe ve üzüm posası içeren A:Ş:Ü=0:30:70, A:Ş:Ü=0:50:50 ve A:Ş:Ü=0:70:30 karışım oranları için R_m değerleri sırasıyla 36,57 mL CH₄/gUKM_{eklenen.gün}, 34,17 mL CH₄/gUKM_{eklenen.gün} ve 48,9 mL CH₄/gUKM_{eklenen.gün} olarak hesaplanmıştır. Şilempe ve anason karışımlarının birlikte anaerobik parçalanması için hesaplanan maksimum metan üretim hızı (R_m) değerleri, şilempe ve üzüm posası karışımlarının birlikte anaerobik parçalanması sonucunda hesaplanan k değerlerinden çok daha düşüktür. Şilempe, anason ve üzüm posası içeren A:Ş:Ü=10:80:10, A:Ş:Ü=20:60:20, A:Ş:Ü=30:40:30 ve A:Ş:Ü=33:33:33 karışımları için R_m değerleri sırasıyla 43,9 mL CH₄/gUKM_{eklenen.gün}, 25,2 mL CH₄/gUKM_{eklenen.gün}, 20,1 mL CH₄/gUKM_{eklenen.gün} ve 20,66 mL CH₄/gUKM_{eklenen.gün} olarak belirlenmiştir.

Gecikme fazının süresi (λ) 0,007 gün ve 0,41 gün aralığında değişim göstermiştir. En yüksek λ değeri en yüksek metan üretimine sahip şilempe, en düşük λ değeri ise A:Ş:Ü=33:33:33 karışım oranı için tespit edilmiştir. Çizelge 4.10'dan görüleceği üzere tespit edilen λ değerleri oldukça küçüktür. Anason'dan sonra en yüksek λ değeri 0,091 gün olarak A:Ş:Ü=50:50:0 karışımı için hesaplanmıştır. Bu nedenle λ değeri ile metan üretimi arasında doğrudan bir korelasyon tespit edilememiştir. Şilempe 0,41 gün λ değerine sahip olmasına rağmen en hızlı nihai metan üretim potansiyeline sahiptir. Adaptasyon fazı sonrasında metan üretim potansiyelinin de yüksek olması ile üretim hızının yüksek hesaplanmasını açıklamaktadır.

Şilempe, anason, üzüm posası ve farklı karışım oranları için modifiye Reaction Curve modelleme sonunda ölçülen ve tahmin edilen değerler arasında yüksek R^2 ve düzeltilmiş R^2 değerleri elde edilmiştir. En yüksek ve en düşük R^2 değerleri A:Ş:Ü=50:50:0 karışımı ve üzüm posasının bireysel metan üretimi için sırasıyla 0,994 ve 0,961 olarak hesaplanmıştır. R^2 ve düzeltilmiş R^2 değerleri arasında fark çok azdır. Tahmin edilen ve ölçülen değerler arasındaki farklar %0,46 ile %4,9 arasında değişmektedir. Yüksek R^2 değerleri ve metan üretimine ait model sonuçları ile deneysel sonuçlar arasındaki farkların az olması Reaction Curve modelinin başarılı bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir.

4.3. AnMBR Sonuçları

Doktora tezi kapsamında, anaerobik parçalanma prosesi ve membran proseslerin entegrasyonu ile seyreltik atıksuların anaerobik olarak arıtımındaki düşük metan üretim veriminin ve düşük biyokütle büyüme problemlerinin çözülmesine katkı sunulması amaçlanmıştır.

Bu kapsamda, AnMBR sisteminin tüm bileşenleri ile kurulumu yapılmış, anaerobik reaktör için otomasyon sistemi kurulmuş ve membran sistemi için farklı senaryoların uygulanabileceği otomasyon yazılımı geliştirilmiştir. Atıksu kaynağı olarak, global ölçekte yüksek miktarda üretilen ancak seyreltik niteliğe sahip evsel atıksu kullanılmıştır. Sürekli olarak yüksek miktarlarda gerçek evsel atıksu sağlanması ve taşınmasının zor olması nedeniyle gerçek atıksu kullanılmamıştır. Gerçek evsel atıksu kompozisyonunu temsil kapasitesi yüksek bir simule evsel atıksu kompozisyonu oluşturulmuş ve AnMBR çalışmalarında bu simule evsel atıksu kullanılmıştır.

AnMBR sistem işletiminin ilk aşamasında, AnMBR sisteminde mikroorganizma inhibisyonunun gerçekleşmemesi ve arıtma veriminin artırılması amacıyla aklımasyon çalışması yapılmıştır. Bu kapsamda metanojenlerin kullandığı ana substrat asetat için sodyum asetat kullanılmış ve sodyum asetat kademeli olarak simule evsel atıksu kullanımına geçilmiştir. Aklımasyonun 54 gün süren bir periyotta tamamlanmasından sonra evsel atıksuyun arıtma performansı 23 ve 12 saat olmak üzere iki farklı hidrolik bekletme süresinde incelenmiştir. Ayrıca, AnMBR sisteminde farklı hidrolik bekletme sürelerinin membran tıkanmasına etkisi tespit edilmiştir.

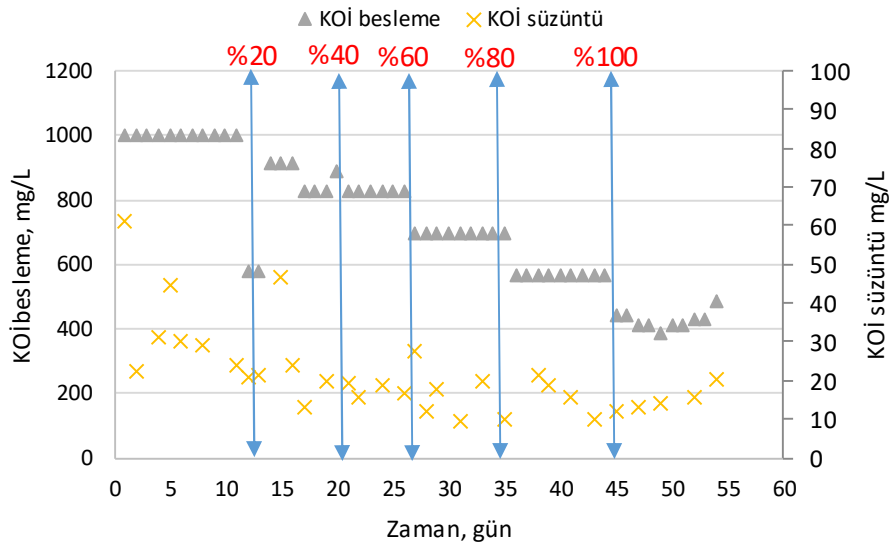
4.3.1. AnMBR sistemi aklımasyon sonuçları

AnMBR sisteminde işletmenin ilk aşamasında, sistem aklımasyon çalışması yapılmıştır. Bu kapsamda sistem başlangıçta 1000 mgKOİ/L konsantrasyonunda sodyum asetat ($C_2H_3NaO_2$) çözeltisi ile beslenmiştir. Ardından, karışım çözeltisinde simule evsel atıksuyun oranı sırasıyla %20, %40, %60, %80 ve %100 olacak şekilde artırılmış ve 6 kademede besleme atıksuyunun kompozisyonu $C_2H_3NaO_2$ 'dan simule evsel atıksuya değiştirilmiştir. Aklımasyon süreci 54 gün'de tamamlanmıştır. Sistem arıtma performansı izlenilerek stabil KOİ giderim verimi gözlemlendiğinde karışım numunesi içerisindeki simule evsel atıksu oranı artırılmıştır. Anaerobik mikroorganizmaların aklımasyon etkinliğinin belirlenmesi amacıyla sistem performansı değerlendirilmiştir. Sistem performansının değerlendirilmesi amacıyla pH, alkalinite, uçucu organik asit, KOİ, üretilen biyogaz miktarı ve biyogaz bileşenlerinin kompozisyonu tespit edilmiştir. Anaerobik reaktör içerisinde bulunan membrandan geçen süzüntü miktarı ölçülerek hidrolik bekletme süresi ve akı değerleri hesaplanmıştır. AnMBR sisteminde membran tıkanmasının belirlenmesi amacıyla transmembran basıncı online olarak ölçülmüştür.

AnMBR sistemi ilk periyotta 13 gün süresince 1000 mgKOİ/L konsantrasyonda $C_2H_3NaO_2$ çözeltisi ile beslenmiştir. Bu süreçte KOİ giderim verimi %95,5 ile %97,7 aralığında değişmiş ve ortalama %96,5 giderim verimi elde edilmiştir (Şekil 4.20). Süzüntüdeki KOİ konsantrasyonu 22,6 mg/L ile 44,6 mg/L aralığında elde edilmiştir. Yüksek KOİ giderim veriminin gözlenmesiyle 14. günde besleme atıksuyuna %20 oranında simule evsel atıksu eklenmiş ve 7 gün süresince (2. Periyot) %80 $C_2H_3NaO_2$ ve %20 simule evsel atıksu içeren karışım çözeltisi sisteme beslenmiştir. 2. periyotta besleme atıksu KOİ konsantrasyonu 915 mg/L'ye düşmüştür. AnMBR KOİ giderim verimi %94,9 ile %98,6 aralığında değişmiş ve ortalama %97,2 giderim verimi elde edilmiştir. Süzüntü KOİ konsantrasyonu 13 mg/L ile 46,6 mg/L arasında elde edilmiştir.

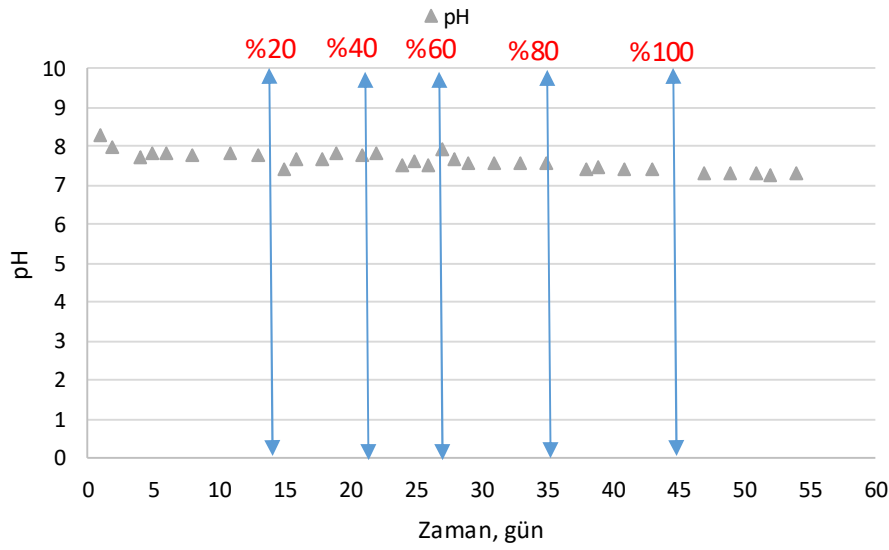
21. günde simule evsel atıksu oranı %40'a çıkarılmış ve 6 gün süresince (3. Periyot) %60 $C_2H_3NaO_2$ ve %40 simule evsel atıksu içeren karışım çözeltisi sisteme beslenmiştir. 3. periyotta besleme KOİ konsantrasyonu ortalama 827 mg/L olarak ölçülmüştür. 3. Periyotta azalan besleme KOİ konsantrasyonu ile birlikte daha stabil ve yüksek KOİ giderim verimi sağlanmıştır. KOİ giderim verimi %97,6 ile 98,1 aralığında değişmiş ve ortalama %97,9 giderim verimi elde edilmiştir. Süzüntü KOİ konsantrasyonu ise 15,8 mg/L ile 19,5 arasında değişmiştir. 27. günde simule evsel atıksu oranı %60'a çıkarılmış ve 8 gün süresince (4. Periyot) %40 $C_2H_3NaO_2$ ve %60 simule evsel atıksu içeren karışım çözeltisi ile besleme yapılmıştır. Bu kademede başlangıçta süzüntü KOİ konsantrasyonunda hafif bir artış görülmüş ancak ilerleyen günlerde KOİ giderimi artmıştır. 4. periyotta besleme KOİ konsantrasyonu ortalama

700 mg/L olarak ölçülmüştür. KOİ giderim performansı %96 ile %98,6 aralığında değişmiş ve ortalama %97,5 giderim verimi elde edilmiştir. Süzüntü KOİ konsantrasyonu ise 12 mg/L ile 19,7 mg/L arasında değişmiştir. 35. günde karışım çözeltisi içerisindeki simule evsel atıksu oranı %80'e çıkarılmış ve 10 gün süresince (5. Periyot) %20 $C_2H_3NaO_2$ ve %80 simule evsel atıksu içeren karışım çözeltisi sisteme beslenmiştir. 5. periyotta besleme KOİ konsantrasyonu ortalama 570 mg/L olarak belirlenmiştir. KOİ giderim performansı %96,2 ile %98,5 aralığında değişmiş ve ortalama %97,4 giderim verimi elde edilmiştir. Süzüntü KOİ konsantrasyonu 10,2 mg/L ile 21,5 mg/L aralığında gözlenmiştir. 45. günden itibaren 10 gün süresince (6. Periyot) sisteme sadece simule evsel atıksu beslenmiştir. 6. periyotta besleme KOİ konsantrasyonu ortalama 388 mg/L ile 490 mg/L arasında değişmiştir. Bu periyotta KOİ giderim verimi %95,9 ile %97,3 aralığında ve ortalama %96,6 giderim verimi gözlenmiştir. Süzüntü KOİ konsantrasyonu ise hafif bir artış eğilimi göstermiş ancak 12 mg/L ile 20,2 mg/L gibi düşük bir konsantrasyon aralığında değişmiştir. Aklimasyon çalışması süresince tüm işletme periyotlarında oldukça yüksek KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Stabil KOİ giderimi nedeniyle 54. gün sonunda aklimasyon süreci sonlandırılmıştır.



Şekil 4.20. AnMBR sisteminde aklimasyon süresince ölçülen KOİ değerlerinin zamanla değişimi

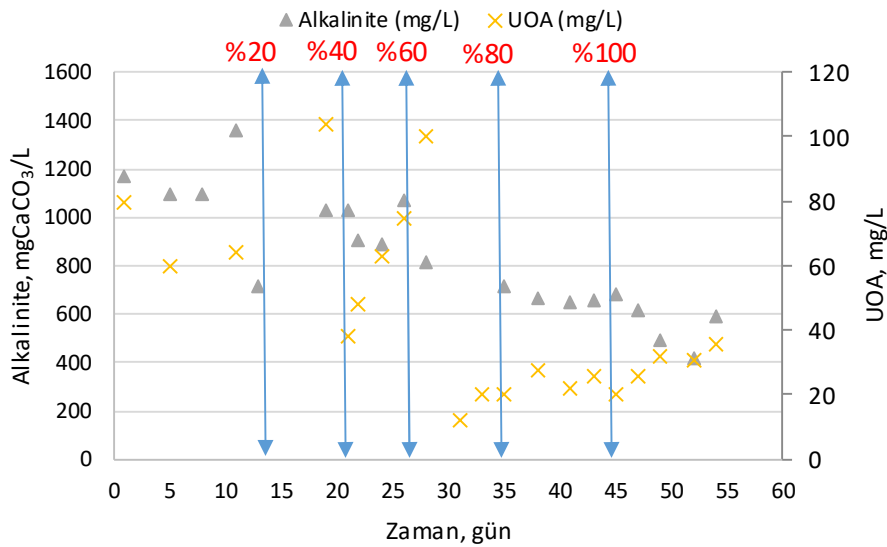
AnMBR sisteminde biyolojik arıtma ile ilgili oluşabilecek problemlerin önceden tespiti için pH parametresinin izlenmesi önemlidir. pH değeri, anaerobik sistemde oluşan inhibisyon hakkında bilgi vermektedir. Hidroliz aşamasında uçucu organik asit üretimi, metanojenesiste tüketilememesi ve uçucu organik asit birikimi ile pH'nın düşmesi ya da yüksek amonyum konsantrasyonu nedeniyle pH'nın yükselmesi söz konusu olabilmektedir. Şekil 4.21'de AnMBR sisteminde aklimasyon süresince ölçülen pH değerlerinin zamanla değişimi verilmiştir. Anaerobik tank içerisinde pH değeri anaerobik tanka beslenen karışım sıvısındaki artan simule evsel atıksu oranı ile azalma eğilimi göstermiştir. İlk periyotta ortalama 7,9 olan pH değeri azalarak son periyotta ortalama 7,3'e olarak gözlenmiştir (Şekil 4.21). Aklimasyon süreci içerisinde anaerobik proses açısından önemli bir pH değişimi gözlenmemiştir.



Şekil 4.21. AnMBR sisteminde aklımasyon süresince ölçülen pH değerlerinin zamanla değişimi

AnMBR sistemde alkalinite ve uçucu organik asit konsantrasyonları periyodik olarak ölçülmüştür. Anaerobik sistemlerin işletilmesinde pH birincil indikatör parametre olmakla birlikte, sistemde oluşması muhtemel inhibisyon hakkında daha güvenilir bilgi sağlamak amacıyla alkalinite ve uçucu organik asit parametrelerinin izlenmesi büyük önem taşımaktadır. Uçucu organik asit konsantrasyonu sistemde asit birikimi hakkında bilgi vermektedir. Aşırı asit birikimi pH değerinin düşmesine neden olarak metanojenlerin inhibisyonuna sebep olmaktadır. Bunun önüne geçebilmek için sistemde asitleri tamponlaması amacıyla yeterli rezerv alkalinitenin varlığı önem taşımaktadır. pH anaerobik reaktörün işleyişinin izlenmesinde kullanılan önemli bir parametre olmakla birlikte, sistemde rezerv alkalinite olduğu sürece üretilen uçucu organik asiti tamponlanmakta ve rezerv alkalinitenin tükenmesiyle pH değeri hızla düşmektedir. Bu nedenle pH, erken uyarı parametresi olarak uçucu organik asit üretiminin artışı ve alkalinitenin azalmasını hızlıca yansıtamamakta ve son aşamada gözlenebilmektedir. Sonuç olarak uçucu organik asit ve alkalinite parametreleri anaerobik sistem işleyişinin kontrolünde pH'dan daha önemli parametreler olarak kabul edilmektedir. İyi işletilen bir anaerobik sistemde UOA/Alkalinite oranının 0,1'in üzerine çıkması istenmemektedir. Ancak, evsel atıksu gibi seyreltik atıksularda KOİ değeri düşük olduğu gibi alkalinite değeri de oldukça düşüktür. Bu sebeple evsel atıksu arıtımı yapan anaerobik sistemlerde alkalinite ve UOA takibine özellikle dikkat edilmelidir. AnMBR sisteminde aklımasyon süresince ölçülen alkalinite ve UOA konsantrasyonlarının zamanla değişimi Şekil 4.22'de sunulmaktadır. İlk periyotta aşırı çamuru içinde halihazırda bulunan alkaliniteden dolayı süzöntüde yüksek alkalinite değerleri ölçülmüştür. 1. Periyotta ortalama 1100 mgCaCO₃/L olan alkalinite değeri artan simule evsel atıksu oranı ve zamana bağlı olarak aklımasyon çalışmasının son periyodunda yaklaşık 500 mgCaCO₃/L'ye kadar azalmıştır. Azalma eğiliminin yavaş olmasının nedeninin konsantre simule evsel atıksuyun seyreltilmesinde çeşme suyu kullanılmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

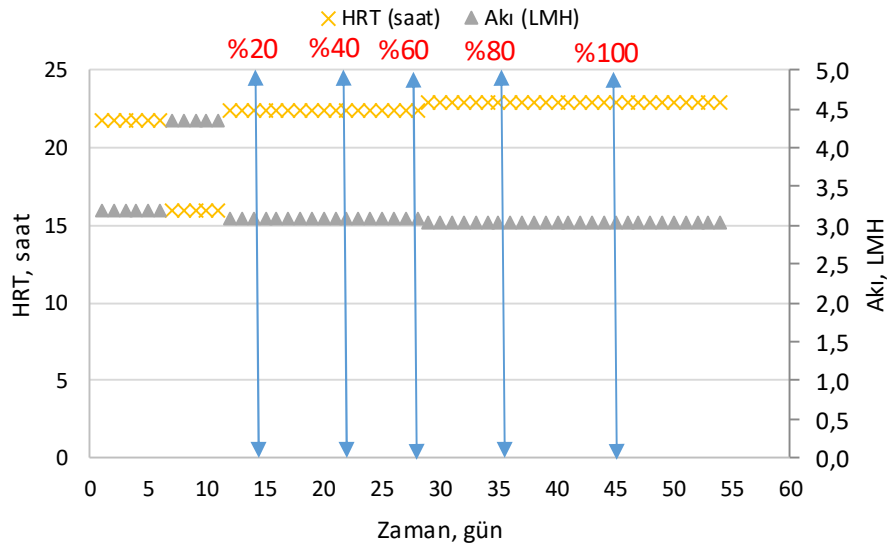
AnMBR sisteminde UOA konsantrasyonu ilk 3 periyotta 38 mg/L ile 104 mg/L arasında değişmiştir. 4. periyot itibariyle ise anaerobik tank UOA konsantrasyonu önemli ölçüde düşmüş ve 12 mg/L ile 36 mg/L aralığında gözlenmiştir. Bu süreçte UOA konsantrasyonu artan simüle evsel atıksu oranı ile paralel artış eğilimi göstermiştir. Ölçülen UOA konsantrasyonları asetik asit cinsinden ifade edilmektedir. 1 gr asetik asitin eşdeğer KOİ değeri 1,066 g/L'dir. Şekil 4.20'den görüleceği üzere ilk üç periyotta elde edilen KOİ değerleri 20-70 mg/L aralığında değişirken aynı dönemde UOA konsantrasyonları 40-100 mg/L aralığında ve daha yüksek tespit edilmiştir. Benzer şekilde 4.ve 5. periyotlarda ölçülen KOİ değerleri 15-20 mg/L aralığında değişirken, UOA konsantrasyonları 10-35 mg/L aralığında tespit edilmiştir. Normal koşullarda, asetik asit ve KOİ eşdeğeri birbirine çok yakın olduğundan her iki parametrenin değerlerinin de birbirine daha yakın değerler olarak elde edilmesi beklenmektedir. Bununla birlikte, UOA analizi Standard Metot 5560-C distilasyon yöntemine göre yapılmıştır ve bu yöntem hızlı ve pratik bir yöntem olmakla birlikte belirli bir hata ile sonuç vermektedir. Distilasyon aşamasında H₂S ve CO₂ gibi gazların girişim yapması ve distilasyon aparatından kaynaklı distalat geri kazanımındaki kayıplar nedeniyle hesaplanan geri dönüşüm oranı düşük olmakta ve ölçümlerde pozitif hata oluşabilmektedir. Ancak, yöntemin doğası gereği oluşan bu pozitif hataya rağmen günümüzde anaerobik reaktörlerin işleyişinde bu yöntem yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu kapsamda AnMBR sisteminde de bu standart yöntem ile anaerobik reaktör stabilitesi izlenmiştir. Şekil 4.22'den görüleceği üzere ölçülen UOA asit konsantrasyonları oldukça düşüktür.



Şekil 4.22. AnMBR sisteminde aklımasyon süresince ölçülen alkalinite ve UOA değerlerinin zamanla değişimi

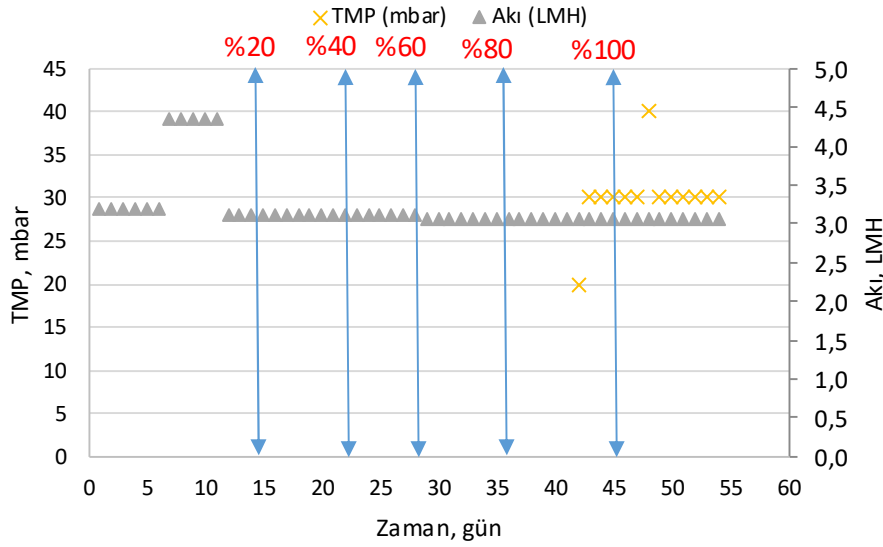
AnMBR sistemi aklımasyon süresince yaklaşık 23 saat hidrolik bekletme süresinde (HRT) işletilmiştir. 23 saat HRT uzun bir süre olmakla birlikte oluşabilecek bir substrat inhibisyonunun önüne geçmek amacıyla bu değer seçilmiştir. Sistemde kullanılan 0,1 m² membran alanına sahip modül ile buna karşılık elde edilen akı değeri 3,1 LMH'dir. Sistemde 54 gün süresince akı değerinde önemli bir değişim

gerçekleşmemiştir. AnMBR sisteminde aklımasyon süresince elde edilen HRT ve akı değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.23’de sunulmaktadır.



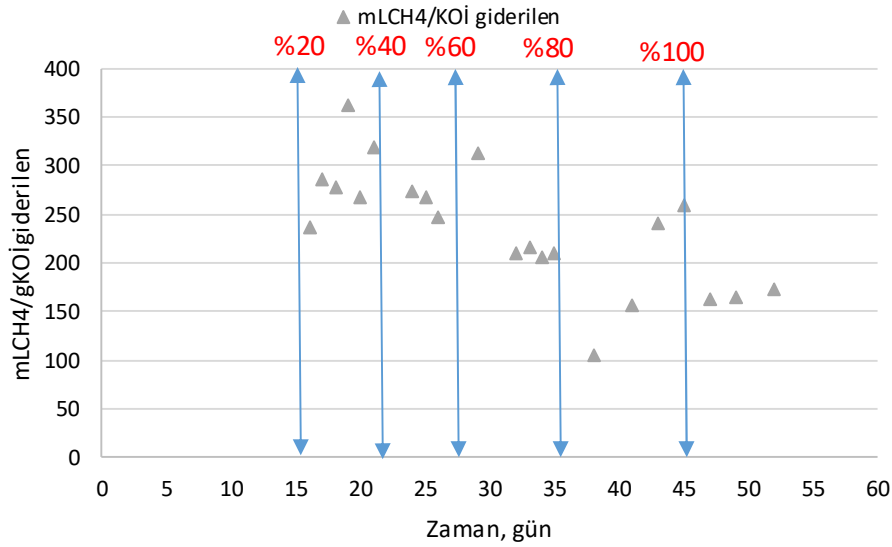
Şekil 4.23. AnMBR sisteminde aklımasyon süresince elde edilen HRT ve akı değerlerinin zamanla değişimi

AnMBR sisteminin performansının belirlenmesinde biyolojik arıtma performansının yanında filtrasyon performansı da önemlidir. AnMBR sistemlerin işletme maliyeti filtrasyonda uygulanan enerji maliyeti nedeniyle önemli ölçüde değişebilmektedir. Membran yüzeyinde oluşan kek tabakasına bağlı olarak zaman içerisinde aynı akı değerinin elde edilmesi için gereken vakum basıncı artabilmektedir. AnMBR sisteminde tıkanmanın belirlenebilmesi için TMP değeri online olarak ölçülmüştür. AnMBR sisteminde ölçülen TMP ve akı değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.24’de sunulmaktadır. AnMBR sistemde otomasyon sisteminde yaşanan problemlerden dolayı ancak 42. günden itibaren TMP değeri kayıt edilebilmiştir. Aklımasyon sürecinin son 15 gününde stabil TMP ve sabit akı değerleri elde edilmiş ve TMP değeri ortalama 30 mbar olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.24. AnMBR sisteminde aklımasyon süresince ölçülen TMP ve akı değerlerinin zamanla değişimi

Anaerobik parçalanma prosesi ile evsel atıksu arıtımının önündeki en büyük engellerden biri evsel atıksuyun kirletici yükü açısından seyreltik bir atıksu olması nedeniyle metan üretim veriminin düşük olmasıdır. AnMBR sistemi ile yüksek konsantrasyonda mikroorganizmaların sistem içerisinde tutulması ve efektif metan üretiminin sağlanması hedeflenmektedir. Üretilen biyogaz miktarı ve içeriği AnMBR sistemlerin ekonomik fizibilitesinde önemli rol oynamaktadır. AnMBR sisteminde giderilen gram KOİ başına üretilen mL metan değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.25’de sunulmaktadır. Gaz debimetresinde yaşanan problem nedeniyle sistem işletiminin 17. gününden itibaren metan üretim verimi hesaplanabilmektedir. Sistem işletiminin 2. periyodunda ortalama 275 mL CH₄/gKOİ metan üretim verimi elde edilmiştir. Artan simüle evsel atıksu oranı ile metan üretim verimi giderek azalmış ve 6. periyotta metan üretim verimi ortalama 167 mL CH₄/gKOİ olarak elde edilmiştir. Asetik asitin doğrudan metanojenler tarafından kullanılmaya hazır bir substrat olması, H₂ ve CO₂’e oranla CH₄ üretiminde %70’lik paya sahip olması nedeniyle besleme sıvısında sodyum asetat’ın yüzde miktarının fazla olduğu koşullarda daha yüksek metan üretim verimi elde edilmiştir. Teorik olarak mezofilik anaerobik sistemlerde metan üretim verimi 395 mL CH₄/gKOİ’dir (Speece, 1996). Ancak, bu doktora tez çalışmasında aklımasyon sürecinin sonunda bu teorik değerin %40’ına ulaşılabilmiştir. Martinez-Sosa vd. (2011) kentsel atıksu ile glikozdan oluşan atıksuyun mezofilik sıcaklık koşullarında AnMBR ile arıtımında metan üretim verimini 270 mL CH₄/gKOİ olarak belirlemiştir. Bu değer, doktora tez çalışması aklımasyon sürecinin 2. ve 3. periyotlarında elde edilen metan üretim verimleriyle uyumludur. Grundestam ve Hellström (2007) gerçek kentsel atıksuyun AnMBR ile arıtımında 120 mL CH₄/gKOİ metan üretim verimi elde etmiştir. Tez çalışmasında elde edilen değer, Grundestam ve Hellström (2007) tarafından elde edilen bu değere göre daha yüksektir.



Şekil 4.25. AnMBR sisteminde aklımasyon süresince elde edilen metan verimi değerlerinin zamanla değişimi

4.3.2. AnMBR sisteminin simule evsel atıksu arıtma ve filtrasyon performansı

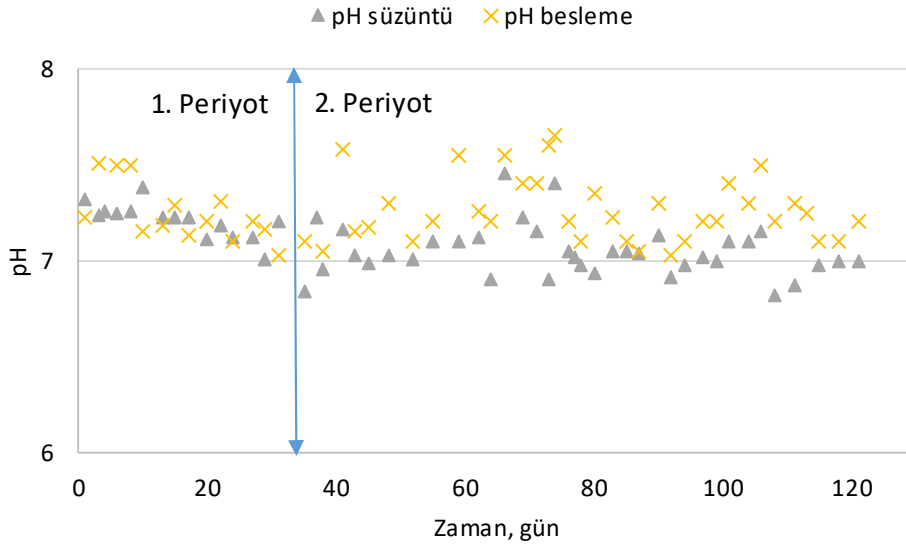
Aklımasyon sürecinin tamamlanmasından sonra AnMBR sistemin iki farklı işletme periyodunda simule evsel atıksu arıtma verimi ile filtrasyon performansı incelenmiştir. 1. periyotta HRT ve akı değerleri sırasıyla, 22,9-23,8 saat ve 2,9-3,1 LMH aralığında değişmiştir. Bu işletme koşullarında 33 gün süresince AnMBR sistemi işletilmiştir. 2. periyotta akı değeri artırılmış ve buna bağlı olarak hidrolik bekletme süresi azalırken, organik yükleme hızı artmıştır. 2. periyotta HRT ve akı değerleri sırasıyla 11,4-14,4 saat ve 4,9-6,2 LMH aralığında değişmiştir. Bu işletme koşullarında 88 gün süresince AnMBR sistemi işletilmiştir. 1. ve 2. periyotta AnMBR sisteminde uygulanan ortalama hidrolik alıkonma süresi ve akı değerleri sırasıyla 23,5 saat ve 12,4 saat ile 3 LMH ve 5,7 LMH olarak hesaplanmıştır.

AnMBR sisteminin evsel atıksu arıtma performansının belirlenmesi amacıyla pH, alkalinite, uçucu organik asit, KOİ, toplam kjeldahl azotu, toplam fosfor, üretilen biyogaz miktarı ve biyogaz kompozisyonu tespit edilmiştir. Üretilen biyogaz miktarı, bir gaz debimetresi yardımı ile ölçülmüş, gaz örnekleme torbalarında depolanmış ve gaz kompozisyonu analizi yapılmıştır. Metan gazı miktarı, biyogaz miktarının, biyogaz içindeki metan içeriği (%) ile çarpılarak hesaplanmıştır. Membrandan geçen süzüntü miktarı ölçülerek, hidrolik bekletme süresi ve akı değerleri hesaplanmıştır. AnMBR sisteminde membran tıkanmasının belirlenmesi amacıyla transmembran basıncı online olarak ölçülmüştür. Ayrıca çözünmüş mikrobiyal ürün ve hücre dışı polimerik madde analizleri yapılmıştır. Çamurun filtrenabilirliğini belirlemek için ise kapiler emme süresi ve spesifik filtrelenebilirlik direnci analizi yapılmıştır.

4.3.2.1. AnMBR sistemi pH sonuçları

pH değeri anaerobik sistemlerde yaşanması muhtemel inhibisyon problemleri oluşmadan önce sistemin durumu hakkında bilgi sağlamaktadır. Anaerobik sistemlerde asit birikimine bağlı olarak pH düşebilmekte ve metanojenler inhibe olmaktadır. Metanojenler nötral pH değerlerinde aktiftirler. pH 6,8'in altında metanojenlerin faaliyetleri yavaşlamaktadır. Toksisite veya fazla organik yükleme gibi durumlarda sistemde asit birikimi gerçekleşebilmekte ve pH değeri hızlı bir şekilde düşebilmektedir. Bu nedenle anaerobik sistemlerde pH değerinin sürekli takip edilmesi gereklidir.

Şekil 4.26'de AnMBR sisteminde ölçülen pH değerlerinin zamanla değişimi verilmiştir. AnMBR sisteminde işletmenin başında 7,5 seviyesinde olan pH değeri ilk periyot süresince azalma eğilimi göstermiş ve pH 7'ye kadar düşmüştür (Şekil 4.26). 35. günde akının artması ve HRT'nin azalması ile pH değeri ani bir düşüş göstererek 6,8'e düşmüştür. Bunun üzerine, sistemde bir inhibisyon gerçekleşmemesi amacıyla bir kerelik 500 mgCaCO₃/L reaktör olacak şekilde alkalinite ilavesi yapılmıştır. İşletmenin 2. periyodunda pH değeri 6,8 ile 7,4 aralığında değişim göstermiş ve ortalama pH 7 olarak gözlenmiştir. Anaerobik reaktör içeriği ve süzüntü pH değerleri büyük ölçüde besleme atıksuyunun pH değerine paralel olarak artmış yada azalmıştır. Besleme atıksuyunun pH değeri 121 günlük işletme süresince 6,8 ile 7,5 arasında değişmiş ve ortalama 7,1 ölçülmüştür.



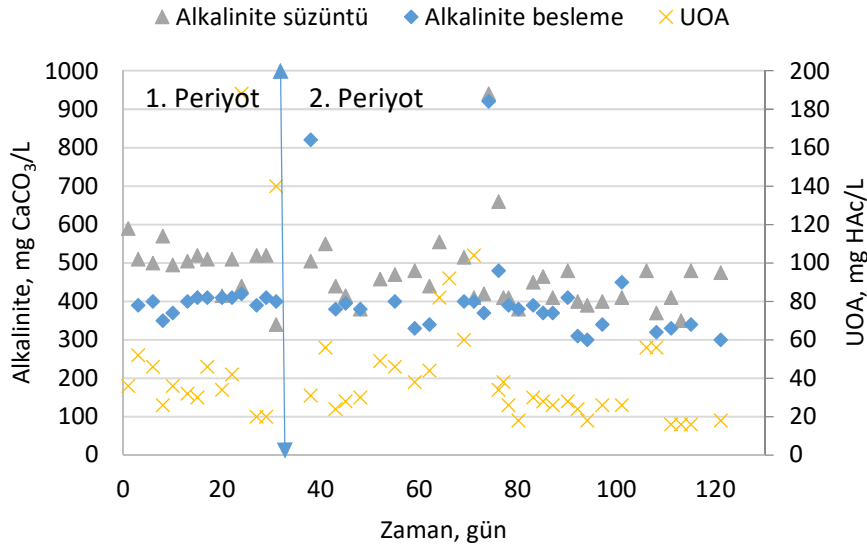
Şekil 4.26. AnMBR sisteminde ölçülen pH değerlerinin zamanla değişimi

4.3.2.2. AnMBR sistemi alkalinite ve UOA sonuçları

AnMBR sisteminde oluşabilecek inhibisyon problemlerinin önüne geçebilmek amacıyla alkalinite ve UOA analizleri yapılmıştır. Çalışma süresince AnMBR sistemi, simule evsel atıksu içerisinde sağlanan alkalinite ile işletilmiştir. Sadece pH değerinin ani düşüş gösterdiği günlerde inhibisyon ihtimalini ortadan kaldırmak amacıyla sisteme alkalinite ilavesi yapılmıştır.

Şekil 4.27’de AnMBR sisteminde ölçülen alkalinite ve UOA değerlerinin zamanla değişimi verilmiştir. 37., 74. ve 76. günlerde sisteme 500 mgCaCO₃/L reaktör olacak şekilde alkalinite ilave edilmiştir. 37., 74. ve 76. günde alkalinite değerleri dahil edilmediğinde alkalinite değeri 340 mg CaCO₃/L ile 590 mg CaCO₃/L aralığında değişmiştir (Şekil 4.27). AnMBR sistemi ortalama alkalinite değeri 457 mg CaCO₃/L olarak belirlenmiştir. AnMBR sistemine beslenen atıksuyun alkalinite değeri ise 300 mg CaCO₃/L ile 480 mg CaCO₃/L aralığında değişmiştir. Besleme atıksuyunun ortalama alkalinite değeri 380 mg CaCO₃/L belirlenmiştir. İşletme süresinin tamamına yakınında alkalinite değeri besleme atıksuyunun alkalinite değerinden yüksek olarak ölçülmüştür. Simule evsel atıksu içinde bulunan proteinlerin amino gruplarına parçalanması ve AnMBR sisteminde ölen mikroorganizmaların parçalanması ile alkalinite değerinin arttığı tahmin edilmektedir.

AnMBR sisteminde asit birikiminin oluşup oluşmadığının tespiti için UOA analizi yapılmıştır. UOA konsantrasyonları 1. periyotta genellikle 25 mg/L ile 50 mg/L arasında değişmiştir (Şekil 4.27). Sadece 24. ve 33. günde sırasıyla 188 mg/L ve 140 mg/L olarak ölçülmüştür. 2. periyotta akı ve HRT’nin artması ile UOA asit konsantrasyona hafif artış göstermiş ve ilk 40 gün süresince dalgalanmıştır. 76. günden itibaren UOA konsantrasyonu stabil bir değişim göstermiştir. 73. ve 74. günlerde sistemin açılmasından kaynaklı UOA asit konsantrasyonu yüksek çıkmış fakat çok kısa sürede tekrar düşmüştür. 2. periyotta UOA konsantrasyonu ortalama 27 mg/L olarak belirlenmiştir. Özellikle 110. günden sonra elde edilen UOA konsantrasyonları oldukça düşüktür.



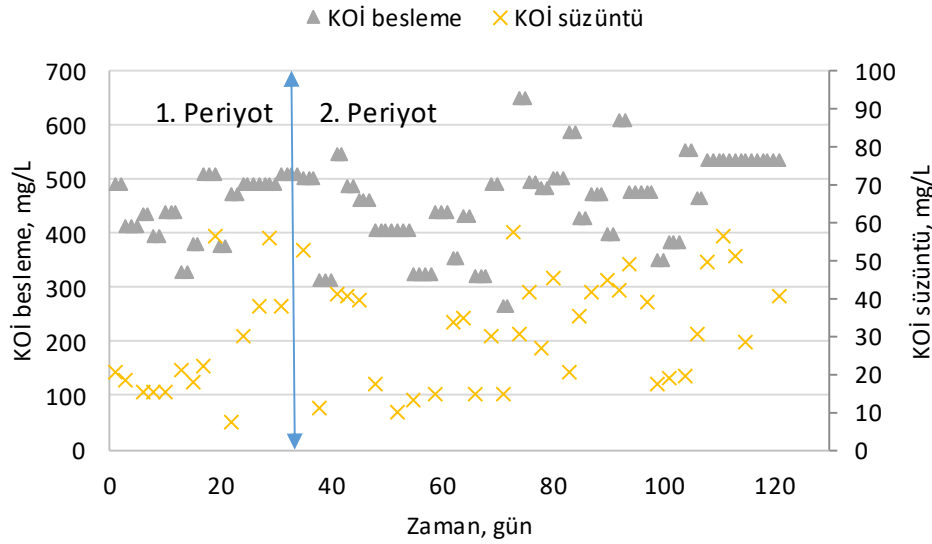
Şekil 4.27. AnMBR sisteminde ölçülen alkalinite ve UOA değerlerinin zamanla değişimi

4.3.2.3. AnMBR sistemi besleme, reaktör içi ve süzüntü KOİ sonuçları

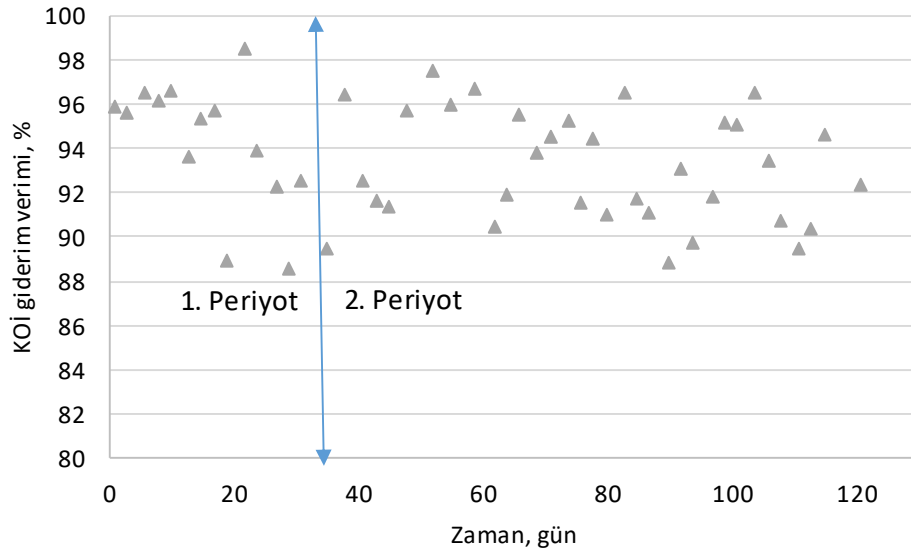
AnMBR sisteminde arıtma performansının belirlenmesi amacıyla KOİ analizi yapılmıştır. 1. periyotta besleme atıksuyu, reaktör içi ve süzüntü suyu KOİ değerleri sırasıyla 328-508 mg/L, 41,8-79,2 mg/L ve 7-56,1 mg/L aralığında değişmiştir (Şekil

4.28 ve Şekil 4.30). Aynı periyotta besleme atıksuyu, reaktör içi ve süzüntüye ait ortalama KOİ değerleri ise sırasıyla 449 mg/L, 58,2 mg/L ve 26 mg/L olarak hesaplanmıştır.

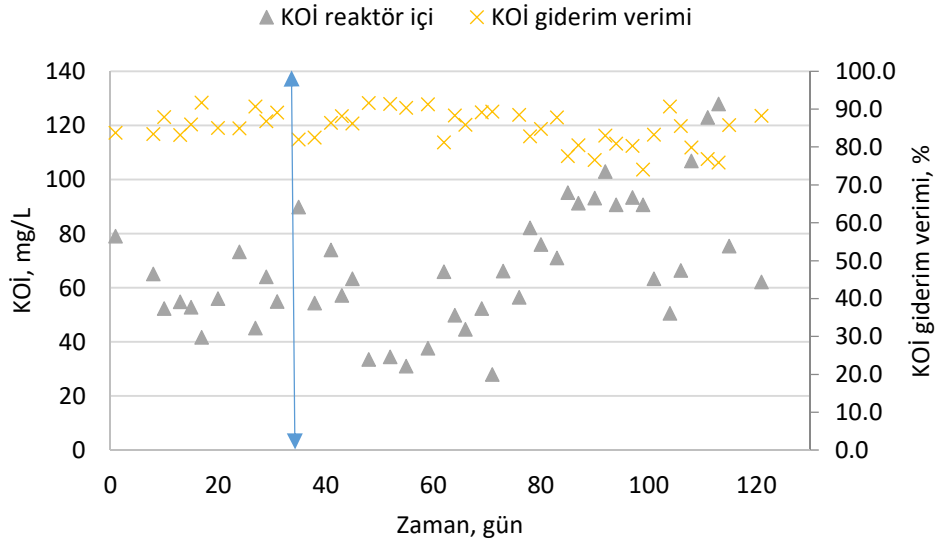
1. periyotta süzüntüde %88,6 ile %98,5 arasında değişen giderim verimleri elde edilmiş olup ortalama giderim verimi %94,3 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.29). AnMBR sisteminde 1. periyotta zaman içerisinde süzüntü KOİ değerinin arttığı görülmektedir. Bunun nedeni aynı günlerde artış gösteren besleme atıksuyu KOİ değeridir. Membran filtrasyon performansı yüke bağlı olarak değişmiştir. Reaktör içi KOİ giderim verimi ise 1. periyotta %83,3 ile %91,8 arasında değişmiş olup ortalama giderim verimi %86,7 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.30). 1. periyotta sistemdeki KOİ yükleme hızı 0,4 kg/m³.gün ile 0,6 kg/m³.gün arasında değişmiştir. Ortalama KOİ yükleme hızı 0,5 kg/m³.gün olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.28. AnMBR sisteminde ölçülen KOİ değerlerinin zamanla değişimi



Şekil 4.29. AnMBR sisteminde elde edilen KOİ giderim veriminin zamanla değişimi



Şekil 4.30. AnMBR sisteminde elde edilen reaktör içi KOİ değerleri ve giderim veriminin zamanla değişimi

2. periyotta besleme ve süzöntüdeki KOİ değerleri 1. periyoda göre daha az stabildir. 2. periyotta besleme atıksuyu, reaktör içi ve süzöntü KOİ değerleri sırasıyla 265-650 mg/L, 28,1-128 mg/L ve 10-57,1 mg/L aralığında değişmiştir (Şekil 4.28 ve Şekil 4.30). Aynı periyotta besleme atıksuyu, reaktör içi ve süzöntüye ait ortalama KOİ değerleri ise sırasıyla 457 mg/L, 70,7 mg/L ve 32,8 mg/L olarak hesaplanmıştır. 2. periyotta süzöntüde %88,8 ile %97,5 arasında değişen giderim verimleri elde edilmiş olup ortalama giderim verimi %93,2 olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.29). AnMBR sisteminde 2. periyotta 73. günden sonra süzöntü KOİ değerinde belirgin bir artış yaşanmıştır. Aynı tarihlerde besleme atıksuyu KOİ konsantrasyonu da paralel olarak

artmaktadır. Reaktör içi KOİ giderim verimi 2. periyotta %74,1 ile %91,7 arasında değişmiş olup ortalama giderim verimi %84,5 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.30).

Reaktör içinde gözlenen KOİ konsantrasyonu, süzüntü suyunun aksine, besleme atıksu KOİ konsantrasyonunun değişiminden daha az etkilenmiştir. Anaerobik parçalanma ile KOİ giderim performansı zaman içinde azalmıştır. 2. periyotta membran akısı artırılarak, sistemin hidrolik bekletme süresi azaltılırken buna paralel olarak sisteme yüklenen KOİ miktarı da artmıştır. 2. periyotta KOİ yükleme hızı 0,8 kg/m³.gün ile 1,4 kg/m³.gün arasında değişmiştir. Ortalama KOİ yükleme hızı 1 kg/m³.gün olarak belirlenmiştir.

121 günlük AnMBR sistemi arıtma performansı incelendiğinde (%88,6-98,5 aralığında ve oldukça yüksek KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Gözlenen ortalama KOİ giderim verimi %93,5'dir. Reaktör içi KOİ giderim verimi ise %74,1 ile %91,8 aralığında değişmiştir. Bu değerler, KOİ konsantrasyonunun %7 ile %14'ünün membran tarafından tutulduğunu göstermektedir.

Tez çalışmasında kullanılan besleme atıksuyu KOİ konsantrasyonları ve elde edilen süzüntü KOİ değerleri genel olarak literatür ile uyumludur. Hu ve Stuckey (2007), 3 litre hacme sahip batık AnMBR'de simule evsel atıksu giderimini araştırmıştır. Anaerobik sistem sıcaklığı 35 °C olacak şekilde ayarlanmıştır. KUBOTA'nın 0,4 µm gözenek çapına sahip, polietilen düz tabaka membran modülü kullanılmıştır. Membran akısı 10 ve 20 LMH olarak değişmiştir. Besleme atıksu KOİ konsantrasyonu 460 mg/L olarak seçilmiştir. Çalışmada hidrolik bekletme süresinin arıtma performansına etkisi incelenmiştir. 3, 6, 12 ve 24 saat HRT değerlerinde reaktör içi sıvıda ölçülen KOİ konsantrasyonları sırasıyla 147.4±3.3 mg/L, 133.2±5.4 mg/L, 118.0±3.2 mg/L ve 115.1±3.3 mg/L olarak belirlenmiştir. 3, 6, 12 ve 24 saat HRT değerlerinde süzüntü suyunda ölçülen KOİ konsantrasyonları ise sırasıyla 45.2±2.7 mg/L, 38.0±2.4 mg/L, 37.7±2.7 mg/L ve 33.8±2.1 mg/L olarak belirlenmiştir. 24 saat HRT'de elde edilen değerleri ile bu tez çalışmasının 1. periyodunda elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında, tez çalışmasında belirlenen ortalama reaktör içi KOİ konsantrasyonu Hu & Stuckey (2007)'nin yarısı kadardır. 2. periyotta ise bu tez çalışmasında elde edilen değer yaklaşık %40 oranında artarken, Hu & Stuckey (2007)'nin HRT 12 saate düştüğünde elde ettiği artış oranı %2 civarındadır.

Ho ve Sung (2010) harici membran modülünün kullanıldığı AnMBR sisteminde sentetik kentsel atıksuyun arıtımını incelemiştir. Kullanılan membran modülü tübüler olup, membran malzemesi PTFE'dir ve 1 µm gözenek çapına sahiptir. Çalışma kapsamında 25 °C ve 15 °C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta AnMBR sistemi işletilmiştir. Besleme atıksuyu KOİ konsantrasyonu 500 mg/L'dir. Sistem 12 saat HRT'de işletilmiştir. Çalışmada 25 °C ve 15 °C için KOİ giderim verimleri sırasıyla >%95 ve >%85 olarak belirlenmiştir. Kullanılan membran gözenek çapı nispeten büyük olduğu için reaktör içi ve süzüntü KOİ konsantrasyonları arasında az bir fark tespit edilmiştir. Ho ve Sung (2010) çalışmasında kullanılan reaktör sistemi mezofilik koşullarda işletilmemesine rağmen, tez çalışmasının 2. periyodunda elde edilen değerler, Ho ve Sung (2010)'un sonuçlarına yakın olarak elde edilmiştir.

Achilli vd. (2011) laboratuvar ölçekli tam karışimli batık AnMBR'de 425 mg/L KOİ konsantrasyonuna sahip, glikoz ve peptondan oluşan sentetik evsel atıksuyun

arıtılabilirliğini incelemiştir. AnMBR 12 saat HRT’de işletilmiştir. Kubota’nın 0,4 µm gözenek çapına sahip, poliolefin düz tabaka membran modülü kullanılmıştır. Çalışmada %83 KOİ giderim verimi elde edilmiştir.

Huang vd. (2013), harici batık AnMBR ile evsel atıksu arıtımında farklı çamur yaşlarının arıtılabilirliğe etkisini incelemiştir. Bu kapsamda 30, 60 ve 90 gün SRT değerlerinde çalışılmıştır. Çalışmada 0,45 µm gözenek çapına sahip polieter sülfon düz tabaka membran modülü kullanılmıştır. Çalışmada atıksu arıtma tesisinin ön çöktürme tankı çıkışından alınan gerçek atıksu kullanılmıştır. Atıksuyun KOİ konsantrasyonu 426,8±59,4 mg/L’dir. Her üç çamur yaşında da yaklaşık 60 mg/L süzüntü suyu KOİ konsantrasyonu elde edilmiştir. Elde edilen KOİ giderim verimi %83’ün üzerindedir.

Gouveia vd. (2015), 326 L hacimli pilot ölçekli AnMBR’de gerçek evsel atıksuyun arıtılabilirliğini araştırmıştır. Çalışmada yukarı akışlı anaerobik reaktörün üst kısmına 0,045 µm gözenek çapına sahip ZW-10 Zenon, GE ultrafiltrasyon membran modülü yerleştirilmiştir. Sistem 18 °C sıcaklıkta işletilmiştir. Besleme atıksuyu KOİ konsantrasyonu 978±210 mg/L’dir. Çalışmada hidrolik bekletme süresi 20 saatten 12 saate düşürüldüğünde süzüntü KOİ konsantrasyonu 93,7±11,2 mg/L’den 147±17,5 mg/L’ye yükselmiştir. Her iki HRT’de de yaklaşık %89 KOİ giderim verimi elde edilmiştir.

Ozgun vd. (2015), harici AnMBR ile simule evsel atıksuyun arıtılabilirliğini incelemiştir. Çalışmada yukarı akışlı anaerobik reaktörün ardına membran filtrasyonu eklenmiştir. 0,03 µm gözenek çapına sahip polieter sülfon ultrafiltrasyon membran modülü kullanılmıştır. Reaktör 25 °C sıcaklıkta ve 6 saat HRT’de işletilmiştir. Besleme atıksuyu KOİ konsantrasyonu 530±30 mg/L’dir. Ozgun vd. (2015) %92 KOİ giderim verimi elde etmiştir.

4.3.2.4. AnMBR sistemi metan üretim verimi sonuçları

AnMBR sisteminin ekonomik açıdan fizibil olup olmadığının belirlenmesinde en önemli faktör metan üretim veriminin değerlendirilmesidir. AnMBR sistemlerinin halihazırda evsel atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılan konvansiyonel aerobik proseslere tercih edilebilir olması için AnMBR sistemin yatırım (yüksek tank hacmi) ve işletme (membran ve pompa enerji ihtiyacı) maliyetlerinin üretilen enerji ile kısmi karşılanabilir olması önemlidir. AnMBR sisteminin metan üretim verimini ve ekonomik açıdan uygunluğunu ortaya koymak amacıyla oluşan biyogaz toplanarak kompozisyonu belirlenmiş ve giderilen gram KOİ başına elde edilen metan verimleri hesaplanmıştır. AnMBR sisteminde elde edilen metan üretim veriminin zamanla değişimi Şekil 4.31’de verilmiştir.

AnMBR sistem işletiminin 1. periyodunda metan üretim verimi değerleri değişkenlik göstermiştir. 1. periyodun başında sistemde oluşan problemler nedeniyle sistemin açılıp kapanmasıyla anaerobik reaktör içeriği atmosferik oksijene maruz kalmıştır. Sistemin anaerobik koşullara ulaştırılması için reaktör içeriğinden N₂ gazı geçirildiğinden reaktör içerisindeki gaz kompozisyonunun dengeye gelmesi zaman almıştır. Buna bağlı olarak metan üretim verimi düşük hesaplanmıştır. Ancak sistem dengeye geldiğinde metan üretim verimi değeri 200 mL CH₄/gKOİ_{giderilen} bandına yerleşmiştir. 1. periyodun ilk bir haftasına ait ölçüm değerleri hariç tutulduğunda elde

edilen metan üretim verimi 157,4 mL CH₄/gKOİ_{giderilen} ile 252,7 mL CH₄/gKOİ_{giderilen} arasında değişim göstermiştir. Ortalama metan üretim verimi ise 197,5 mL CH₄/gKOİ_{giderilen} olarak hesaplanmıştır. Sistem 1. periyodun sonunda dengeye gelmiştir.

AnMBR sistem işletiminin 2. periyodunun ilk 35 günü süresince oldukça stabil metan üretim verimleri elde edilmiştir. 69. günde mevcut membranın zarar görmesinden dolayı AnMBR sistemine yeni membran modülü monte edilmiştir. Sistemin atmosfere açılmasından dolayı gaz kompozisyonu değişmiş ve düşük metan üretim verimi değerleri hesaplanmıştır. Ancak, sistem kendini hızlı bir şekilde toparlamıştır. İşletmenin 116. gününde de sistem sızdırmazlığında yaşanan probleminden dolayı hesaplanan metan üretim verimi düşük hesaplanmıştır. Sızdırmazlığa bağlı düşük metan üretim verimi değerleri hariç tutulduğunda 2. periyot süresince metan üretim verimi 171 mL CH₄/gKOİ_{giderilen} ile 256 mL CH₄/gKOİ_{giderilen} arasında değişim göstermiştir (Şekil 4.31). Bu periyotta elde edilen ortalama metan üretim verimi 207 mL CH₄/gKOİ_{giderilen} olarak belirlenmiştir.

AnMBR sistemin 121 gün süren işletme periyodu değerlendirildiğinde AnMBR sisteminden elde edilen metan üretim veriminin KOİ yükleme hızından etkilenmediği belirlenmiştir. İşletme süresince elde edilen metan üretim verimi ortalama 200,3 mL CH₄/gKOİ_{giderilen} olarak hesaplanmıştır.

Martinez-Sosa vd. (2011), kentsel atıksu ile glikozdan oluşan seyreltik atıksuyun AnMBR ile arıtımında metan üretim verimini 35 °C ve 20 °C sıcaklıklarda sırasıyla 270 mL CH₄/gKOİ ve 240 mL CH₄/gKOİ olarak belirlemiştir.

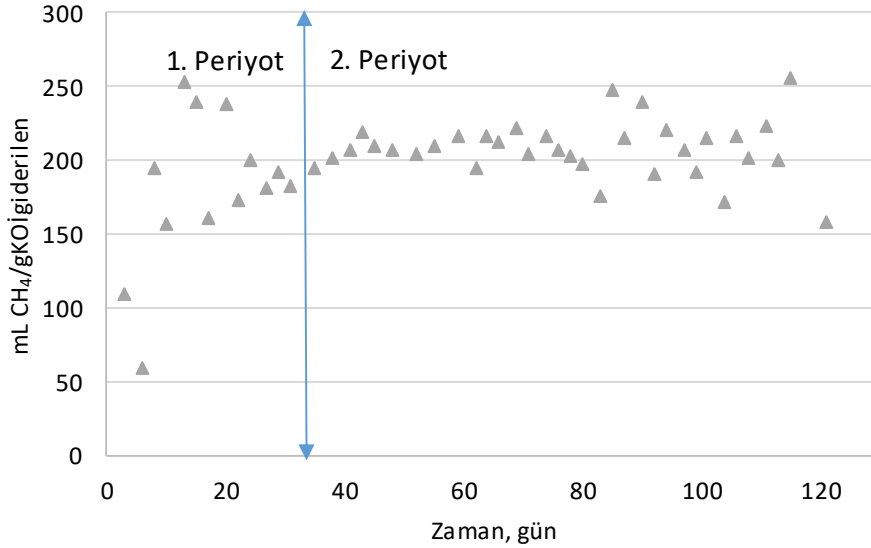
Lin vd. (2011), laboratuvar ölçekli 60 L hacme sahip batık AnMBR sistemi ile 106 gün süresince gerçek kentsel atıksuyun arıtılabilirliğini incelemiştir. Çalışmada sıcaklık ve HRT sırasıyla 30 °C ve 10 saattir. Çalışmada %90 KOİ giderim verimi elde edilirken, 260 mL CH₄/gKOİ metan üretim verimi elde etmiştir.

Mei vd. (2018), pilot ölçekli 60 L hacme sahip harici batık AnMBR ile düşük HRT’de gerçek kentsel atıksu arıtımını incelemiştir. AnMBR sistemi 2,2 saat HRT’de çalıştırılmıştır. AnMBR sisteminde 0.2 µm gözenek çaplı düz tabaka membran modülü kullanılmış ve sistem 6 LMH’te işletilmiştir. 340 gün işletme süresince ortalama %87 KOİ giderimi ve 120 mL CH₄/gKOİ_{giderilen} metan üretim verimi elde edilmiştir. Mei vd. (2018), girişteki KOİ’nin sadece %30’unun metana dönüştüğünü belirtmiştir.

Peña vd. (2019), 496 L hacimli pilot ölçekli harici batık AnMBR ile gerçek evsel atıksuyun arıtımını araştırmıştır. Çalışmada kullanılan atıksuyun KOİ değeri 1729±914 mg/L’dir. Peña vd. (2019)’nın çalışmasında kullandığı atıksuyu KOİ değeri, bu tez çalışmasında kullanılan atıksuyun KOİ değerine kıyasla oldukça yüksektir. Süzüntü suyu KOİ değeri ise yaklaşık 150 mg/L olarak tespit edilmiştir. AnMBR sistemin HRT’si 8-10 saat arasında değişmiştir. Çalışmada %90’ının üzerinde KOİ giderimi elde edilmiştir. Ancak elde edilen metan üretim verimi en yüksek 140 mL CH₄/gKOİ_{giderilen} olarak belirlenmiştir.

Literatür incelendiğinde tez çalışmasında elde edilen metan üretim verimi değerlerinin literatür ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Martinez-Sosa vd. (2011) ve Lin vd. (2011) tarafından belirlenen metan üretim verimleri tez çalışmasına kıyasla

yüksek iken, Mei vd. (2018) ve Peña vd. (2019) tarafından bulunan metan üretim verim değerleri, bu tez çalışmasında elde edilen metan üretim verimi değerlerine göre düşüktür.



Şekil 4.31. AnMBR sisteminde elde edilen metan veriminin zamanla değişimi

4.3.2.5. AnMBR sistemi TKM ve UKM sonuçları

AnMBR sisteminin evsel atıksu arıtımında kullanılmasıdaki en önemli amaç düşük KOİ konsantrasyonuna bağlı olarak biyokütle büyümesinin az oluşu ve biyokütlenin sistemde tutulmasının gerekliliğidir. AnMBR sistemi sonsuz çamur yaşında işletilmiştir. Sadece analiz için gerekli numune alımından kaynaklı biyokütle çekimi yapılmıştır.

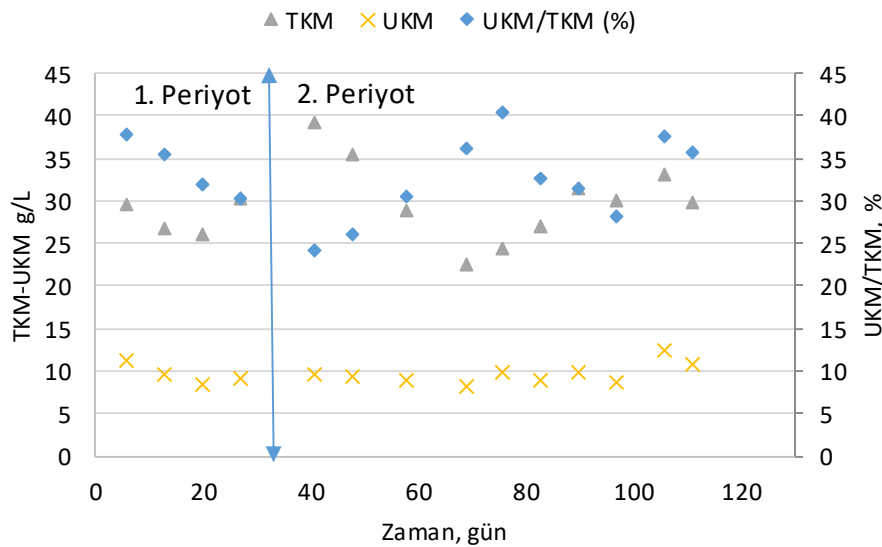
AnMBR sisteminde ölçülen TKM ve UKM değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.30'da verilmiştir. TKM ve UKM konsantrasyonları incelendiğinde, TKM konsantrasyonunun işletme süresince 20-40 g/L konsantrasyon aralığında salınım gösterdiği görülmektedir (Şekil 4.32). AnMBR sistem işletiminin 1. periyodunun başında TKM konsantrasyonu hafif azalmış ve 20. günün ardından artış göstermiştir. 1. periyotta TKM konsantrasyonu 26,1 g/L ile 30,2 g/L aralığında değişmiştir. AnMBR sistem işletiminin 2. periyodunun başında ise nispeten yüksek TKM konsantrasyonları tespit edilmiş olup 70. güne kadar azalma eğilimi sergilemiş ve 2. periyodun sonuna kadar tekrar artış eğilimi göstermiştir. AnMBR sistem işletiminin 2. periyodunda TKM konsantrasyonu 22,5 g/L ile 39,2 g/L aralığında değişmiştir. Ortalama TKM konsantrasyonu ise 1. periyot ve 2. periyot için sırasıyla 28,1 g/L ve 30,2 g/L olarak belirlenmiştir. 1. periyot ve 2. Periyot'da gözlenen ortalama TKM konsantrasyonu arasında önemli bir fark tespit edilmemiştir.

UKM konsantrasyonu ise TKM'nin aksine daha stabil kalmıştır. AnMBR sistem işletiminin 1. periyodunda UKM konsantrasyonu 8,3 g/L ile 11,1 g/L aralığında değişmektedir (Şekil 4.32). Ortalama UKM konsantrasyonu ise 9,5 g/L olarak hesaplanmıştır. AnMBR sistem işletiminin 2. periyodunda, 1. periyoda benzer UKM

konsantrasyonları ölçülmüştür. TKM konsantrasyonu 8,1 g/L ile 12,4 g/L arasında değişmiş ve ortalama UKM konsantrasyonu 9,5 g/L olarak hesaplanmıştır.

UKM/TKM oranı ise tüm işletme süresince %24,1 ile 40,3 arasında değişim göstermiştir. AnMBR sistem işletimi süresince ortalama UKM/TKM oranı %33 olarak tespit edilmiştir.

AnMBR sistemi sonsuz çamur yaşında işletilmiştir. TKM değerinde bir miktar artış gözlenirken, UKM değerinde bir artış gerçekleşmemiştir. Bunun nedeni, sonsuz çamur yaşında, biyokütlenin ölüm fazına geçerek reaktör içerisinde bozunması kaynaklı metabolit birikimi olabilir. Bu durumdan çıkarılacak bir diğer sonuç ise AnMBR'ler gibi efektif bir biyokütle tutma kapasitesine sahip olmadan evsel atıksuların anaerobik parçalanma prosesi ile değerlendirilmesinin oldukça zor olduğudur. Yurtsever, (2016), AnMBR ile düşük organik yüklü tekstil atıksuyunun arıtımını incelemiş ve AKM ve UAKM konsantrasyonlarındaki artışın çok az olduğunu tespit etmiştir. Bunun sonucu olarak da çamur arıtma ve bertaraf maliyetlerinin minimum seviyede kalacağını belirtmiştir.



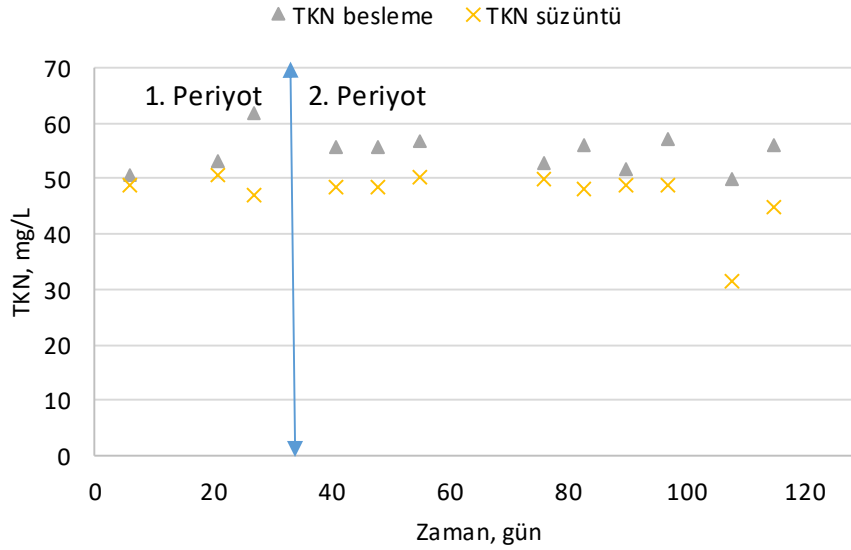
Şekil 4.32. AnMBR sisteminde ölçülen TKM ve UKM değerlerinin zamanla değişimi

4.3.2.6. AnMBR sistemi nütrient giderim sonuçları

Anaerobik sistemlerde esas amaç nütrient giderimi olmamakla birlikte mikrobiyal büyümeye bağlı olarak az miktarda nütrient giderimi gerçekleşmektedir. Çalışma kapsamında AnMBR sisteme giren atıksu ve çıkan arıtılmış suda azot ve fosfor analizleri yapılmıştır. Azot, organik azot ve amonyak azotunun toplamını ifade eden kjeldahl azotu cinsinden periyodik olarak ölçülmüştür. Fosfor ise toplam fosfor cinsinden ölçülmüştür. AnMBR sisteminde nütrient konsantrasyonları, besleme atıksuyu ve süzöntü suyunda ölçülmüştür.

AnMBR sisteminde ölçülen TKN değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.31'de verilmiştir. Besleme atıksuyu TKN konsantrasyonu işletme süresince 49,8 mg/L ile 61,6 mg/L arasında değişim göstermiştir (Şekil 4.33). Ortalama besleme atıksuyu TKN

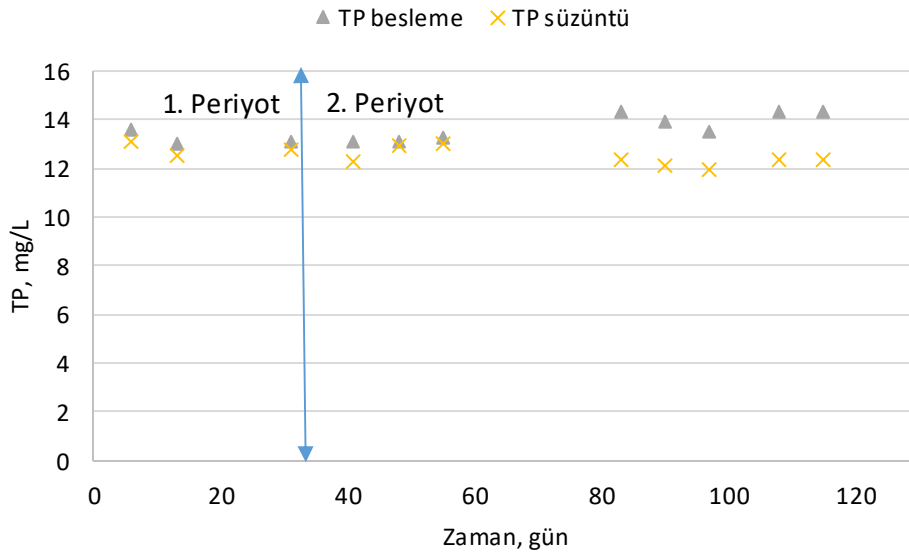
konsantrasyonu 55 mg/L olarak belirlenmiştir. Süzüntü suyu TKN konsantrasyonu ise 31,4 mg/L ile 50,7 mg/L arasında değişmiştir. Ortalama süzüntü suyu TKN konsantrasyonu 47,1 olarak belirlenmiştir. TKN mineralizasyonu ortalama %14,4 olarak hesaplanmıştır. 108. günde ölçülen TKN konsantrasyonunun 31,4 mg/L değeriyle düşük çıkmasının nedeni ise numunenin alınması ya da analizde operasyonel kaynaklı olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.33. AnMBR sisteminde ölçülen TKN değerlerinin zamanla değişimi

AnMBR sisteminde ölçülen TP değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.34’de sunulmuştur. İşletmenin ilk 60 günü süresince besleme atıksuyu ve süzüntü suyunda ölçülen TP konsantrasyonları arasındaki fark oldukça az iken 80. günden sonra ölçülen besleme atıksuyu ve süzüntü suyu TP konsantrasyonları arasındaki fark artmıştır. İlk 60 gün süresince besleme atıksuyunda ölçülen TP konsantrasyonu 13 mg/L ile 13,6 mg/L arasında değişmiştir. Ortalama besleme atıksuyu TP konsantrasyonu ise 13,3 g/L olarak hesaplanmıştır. Aynı dönemde süzüntü suyu TP konsantrasyonu 12,3 mg/L ile 13,1 mg/L arasında değişmiştir. Ortalama süzüntü suyu TP konsantrasyonu ise 12,8 mg/L olarak hesaplanmıştır. 80. gün itibariyle ise besleme atıksuyu TP konsantrasyonu 13,5 mg/L ile 14,3 mg/L arasında değişirken ortalama 14,1 mg/L olarak belirlenmiştir. Aynı dönemde süzüntü suyu TP konsantrasyonu 12 mg/L ile 12,4 mg/L arasında değişmiştir. Ortalama süzüntü suyu TP konsantrasyonu 12,2 mg/L olarak belirlenmiştir. Her iki dönem için fosfor mineralizasyonu sırasıyla %3,8 ve 13,5 aralığında değişmiştir.

Süzüntü suyunun nütrient açısından zengin bir kaynak olması, süzüntü suyunu sulama amaçlı kullanım için uygun bir aday yapmaktadır. Piyasada kullanılan kimyasal gübrelerin maliyetli olması, tarımla uğraşan kişiler ve kurumlar üzerinde büyük baskı oluşturmaktadır. Arıtılmış atıksuyun sıvı gübre olarak kullanımı, bu mali baskıyı azaltabilir. Peña vd. (2019), batık AnMBR ile arıtılan kentsel atıksuyun sulamadaki kullanım potansiyelini araştırmıştır. Elde edilen süzüntü suyu nütrient açısından zengin olmakla birlikte, İspanya sulama suyu kullanımı yönetmeliğindeki en yüksek standartları sağladığı belirtilmiştir.



Şekil 4.34. AnMBR sisteminde ölçülen TP değerlerinin zamanla değişimi

4.3.2.7. AnMBR sistemi TMP, akı ve HRT değerlerinin değişimi

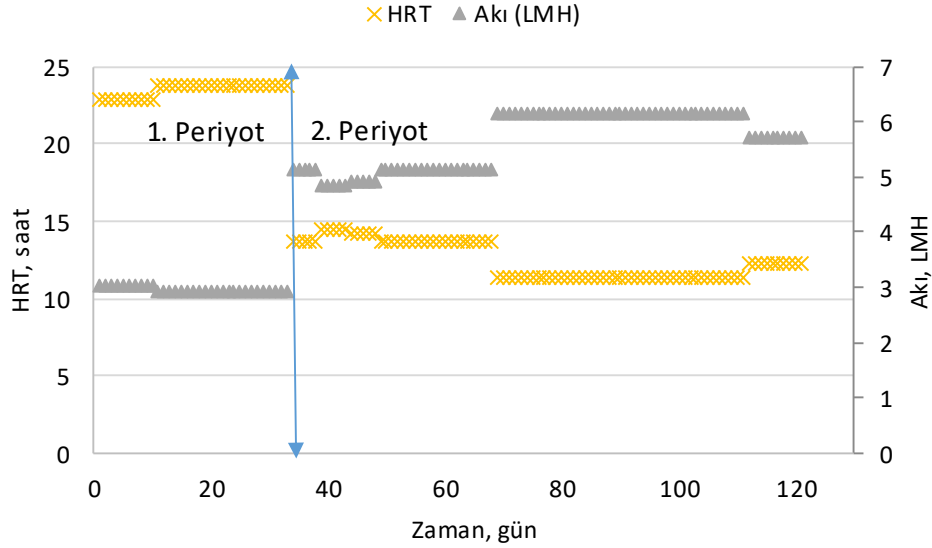
Membran biyoreaktörlerde, sistemin verimini belirleyen iki önemli faktör vardır. Bunlar, akı ve transmembran basıncıdır. Membran biyoreaktörlerde akının olabildiğince yüksek olması arzulanmaktadır. Çünkü, akı ne kadar yüksek olursa arıtılacak olan atıksu debisi için ihtiyaç duyulan membran alanı da o derece düşük olacaktır. Membranlar, ilk yatırım maliyetinin yaklaşık %70'ini oluşturduğundan, akının optimizasyonu büyük önem taşımaktadır (Lin vd. 2011). Doktora tez çalışması kapsamında akı değeri günlük olarak toplanan süzüntü miktarı üzerinden hesaplanmıştır.

Membran biyoreaktörlerin işletilmesindeki ve ekonomik bir proses olmasının önündeki bir diğer zorluk transmembran basıncıdır. Membran üzerinde zaman içerisinde oluşan kek tabakasına bağlı olarak akı azalmakta ve gerekli süzüntü debisinin elde edilebilmesi için ihtiyaç duyulan basınç artmaktadır. Yüksek basınç, pompaların daha fazla enerji kullanması anlamına geldiğinden membran tıkanması, membran biyoreaktörlerin işletilmesindeki en önemli engellerden biridir. Doktora tez çalışması kapsamında, membranda oluşabilecek bir tıkanmanın belirlenmesi amacıyla TMP online olarak ölçülmüştür. AnMBR reaktörde tıkanmanın kontrolü için, sistem 10 dk filtrasyon 1 dk dinlenme döngüsünde çalıştırılmıştır.

AnMBR sistemi ile evsel atıksu arıtımında membranın asıl işlevi reaktör içerisindeki biyokütlenin tutulmasını ve mikroorganizma ile arıtılan suyun ayrılmasını sağlamak olduğundan reaktörde biyolojik KOİ gideriminin yüksek verimle elde edilmesi önemlidir. Arıtma performansı hidrolik bekletme süresine bağlı olarak değişebilmektedir. Çalışma kapsamında 2 HRT aralığında AnMBR işletilmiştir.

AnMBR sistemde işletme süresince elde edilen HRT ve akı değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.35'de sunulmaktadır. AnMBR sistem işletiminin 1. periyodunda HRT 22,9 saat ile 23,8 saat aralığında tutulmuştur. Aynı dönemde buna karşılık elde edilen akı değerleri ise 2,9 LMH ile 3,1 LMH'dir. 2. periyotta akı değeri

artırılmış ve buna paralel HRT değeri azalmıştır. AnMBR sistem işletiminin 2. periyodunda sistem 70. güne kadar 13,7-14,4 saat HRT’de işletilmiş ve akı değeri 4,9-5,1 LMH olmuştur. 70. günde membran modülünün değiştirilmesi ile aynı pompa devrinde akı değeri artmıştır. Yeni membran modülü ile 112. güne kadar 6,2 LMH akı elde edilmiştir. 112. günün ardından akı 5,7 LMH’e azalmıştır. Buna karşılık, 2. periyotta HRT 11,4 saat ile 14,4 saat arasında değişmiştir.



Şekil 4.35. AnMBR sisteminde belirlenen HRT ve akı değerlerinin zamanla değişimi

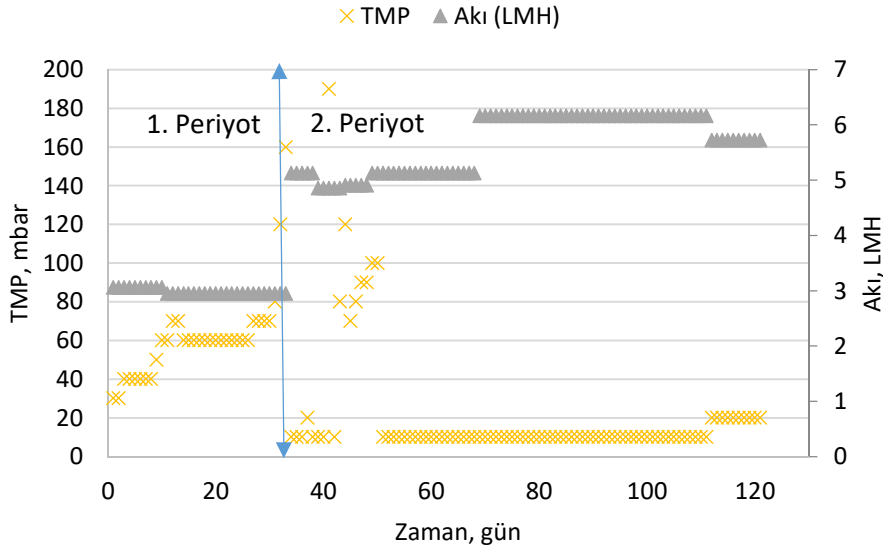
AnMBR sisteminde işletme süresince belirlenen TMP ve akı değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.36’da sunulmaktadır. AnMBR sistem işletiminin 1. periyodunun başında aklımasyon süresince sistemin çalışmasına bağlı olarak 30 mbar TMP değeri elde edilmiştir. TMP değeri 1. periyot boyunca kademeli olarak artmıştır. Özellikle 30. günden sonra hızlı bir şekilde artarak 70 mbar’dan 34. günde 160 mbar’a ulaşmıştır. AnMBR sistem işletiminin 2. periyodunun başında kısa süreli (1 dk) bir kereye mahsus, geri yıkama yapılarak tıkanma giderilmiştir. Ancak, ilerleyen süreçte ani TMP artışları nedeniyle 41. ve 44. günlerde de kısa süreli geri yıkamalar yapılmıştır. 50. günde ise uzun süreli (10 dk) ve yüksek debide geri yıkama yapılmış ve tıkanma giderilmiştir. 50. günden sonra 70. güne kadar TMP değeri 10 mbar olarak ölçülmüştür. 70. günde kritik akı deneyi gerçekleştirilmiş ancak yüksek akı değerlerinde membran zarar gördüğünden deney tamamlanamamış ve membran modülü değiştirilmiştir. Yeni membran modülü ile 70. günden 112. güne kadar TMP ortalama 10 mbar ölçülmüştür. 112. günde TMP 20 mbar’a yükselmiştir. Aynı tarihte belirlenen akı değeride 6,2 LMH’ten 5,7 LMH’e azalmıştır.

Literatürde yapılan çalışmalarda çok farklı TMP değerleri elde edilmiştir. Ozgun vd. (2015), harici membran modülünde, 0,03 µm gözenek çapa sahip PES tübüler membran ile 12,3 LMH’de 85 mbar TMP’de stabil işletme koşulları elde etmiştir.

Huang vd. (2013), harici batık AnMBR’de 0,45 µm gözenek çapına sahip polieter sülfon düz tabaka membran modülü ile 0 mbar ile 300 mbar aralığında değişen TMP’de sistemi işletebilmiştir.

Yurtsever, (2016), batık AnMBR’de 100 gün süresince, 4-5 LMH akı değerinde, 56 ± 15 mbar TMP değeri elde etmiştir.

Doktora tez çalışması kapsamında elde edilen değerler literatür ile kıyaslandığında oldukça düşüktür. Ancak, elde edilen akı değerleri ile kıyaslandığında daha yüksek akılarda tıkanmaya bağlı TMP’nin artarak literatür değerlerine ulaşması muhtemeldir.



Şekil 4.36. AnMBR sisteminde belirlenen TMP ve akı değerlerinin zamanla değişimi

4.3.2.8. AnMBR sisteminde SMP ve EPS değerlerinin değişimi

EPS ve SMP’ler membran tıkanmasına neden olan başlıca bileşenlerdir. EPS, proteinler, polisakkaritler, nükleik asitler, lipitler ve humik asit gibi hücre yüzeyinde veya dışında bulunan bileşenlerden oluşmaktadır. SMP ise substrat metabolizması veya hücre büyümesi sonucunda ortamda çözünmüş halde bulunan organik bileşiklerdir (Meng vd. 2009).

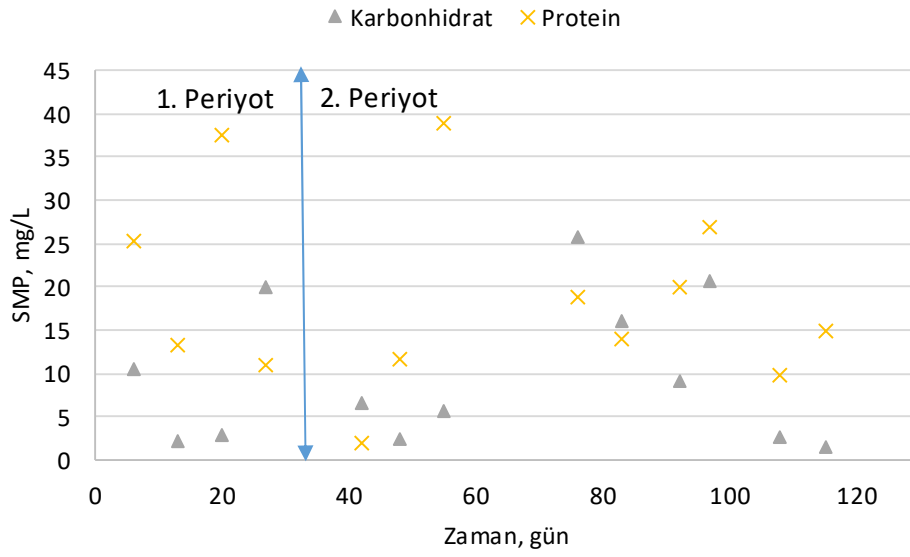
Literatürde EPS ve SMP’nin membran tıkanmasında etkili olduğunu belirten çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Spérandio 2005; Lesjean vd. 2005; Drews vd. 2006; Jang vd. 2006; Trussell vd. 2007; Ramesh vd. 2007; F. Meng vd. 2009; Ozgun vd. 2015; Ersahin 2015; Dereli 2015; Yurtsever 2016). Doktora tez çalışması kapsamında anaerobik reaktör içinden alınan numunede SMP ve EPS analizleri yapılmıştır. Ayrıca süzüntü suyunda SMP analizi yapılmıştır. Ancak süzüntü suyunda yapılan analizde SMP ölçülememiştir. Membran gözenek çapının küçük olmasına bağlı olarak tüm SMP membranda tutulmuştur.

AnMBR sisteminde işletme süresince ölçülen SMP değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.37’de sunulmuştur. Ölçülen SMP’nin karbonhidrat (SMP_k) ve protein (SMP_p) fraksiyonları AnMBR sistem işletiminin 1. periyodunda sırasıyla 2,2-20 mg Glikoz/L ve 11-37,6 mg Protein/L aralığında değişmiştir (Şekil 4.37). Ortalama SMP_k ve SMP_p konsantrasyonları ise sırasıyla 8,9 mg Glikoz/L ve 21,8 mg Protein/L olarak

belirlenmiştir. Bu SMP_k ve SMP_p değerlerine karşılık gelen teorik $KOİ$ değerleri ise sırasıyla 2,6-23,9 mg/L ve 16,5-56,3 mg/L aralığında hesaplanmıştır. Ortalama eşdeğer $KOİ$ konsantrasyonu değerleri ise SMP_k ve SMP_p için sırasıyla 10,7 mg/L ve 32,7 mg/L olarak hesaplanmıştır. AnMBR sistem işletiminin 1. periyodunda deneysel olarak giderilen ortalama $KOİ$ konsantrasyonu 421 mg/L'dir. Yani 1. periyotta sisteme beslenen $KOİ$ 'nin yaklaşık olarak %10,3'ü SMP 'ye dönüşmüştür.

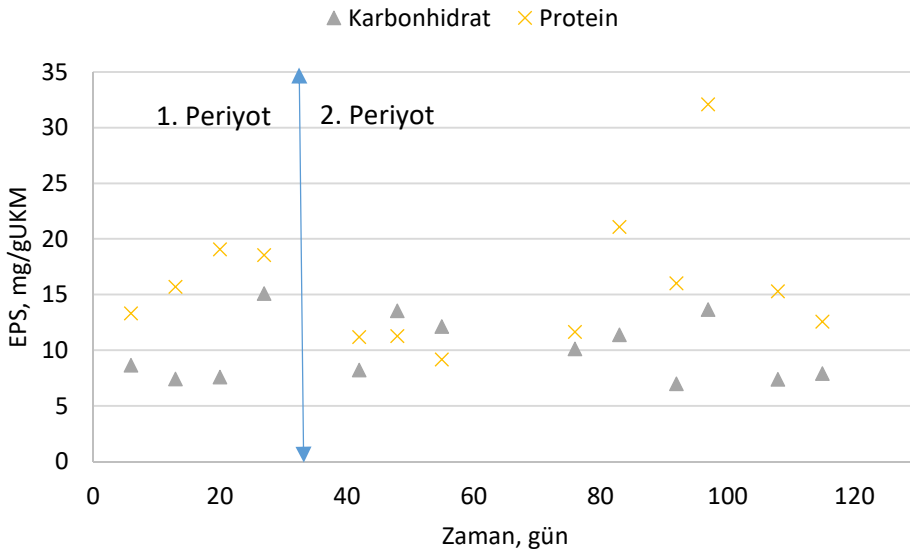
AnMBR sistem işletiminin 2. periyodunda SMP_k ve SMP_p konsantrasyonları sırasıyla 1,5-25,8 mg Glikoz/L ve 2-39,1 mg Protein/L aralığında değişmiştir (Şekil 4.37). Ortalama SMP_k ve SMP_p konsantrasyonları ise sırasıyla 10,1 mg Glikoz/L ve 17,5 mg Protein/L olarak belirlenmiştir. Bu SMP_k ve SMP_p değerlerine karşılık gelen teorik $KOİ$ değerleri ise sırasıyla 1,8-31 mg/L ve 3-58,6 mg/L aralığında hesaplanmıştır. Ortalama eşdeğer $KOİ$ konsantrasyonu değerleri ise SMP_k ve SMP_p için sırasıyla 12,1 mg/L ve 26,3 mg/L olarak belirlenmiştir. AnMBR sistem işletiminin 2. periyodunda ortalama giderilen $KOİ$ konsantrasyonu 426 mg/L'dir. 2. periyotta sisteme beslenen $KOİ$ 'nin yaklaşık olarak %9'u SMP 'ye dönüşmüştür.

Tez çalışmasında elde edilen SMP miktarı büyük değişkenlik göstermekle beraber sistemde birikmediği görülmüştür. Yurtsever (2016) yaptığı çalışmada AnMBR reaktörde SMP 'ye dönüşen $KOİ$ oranını %3,3 olarak tespit etmiştir. Aquino ve Stuckey (2004) anaerobik sürekli reaktörde SMP 'ye dönüşen $KOİ$ miktarını %1,2-2 olarak belirlemiştir. Tez çalışmasında elde edilen SMP - $KOİ$ dönüşüm oranları literatüre göre yüksektir. Bunun nedeninin oluşan SMP 'nin membranda tutularak reaktör içerisinde kalması olduğu düşünülmektedir. Jang vd. (2006) SMP konsantrasyonunun azalması ile tıkanma indeksinin de azaldığını belirtmektedir. Zhang vd. (2006) SMP 'nin tıkanmada TKM konsantrasyonundan daha önemli bir rol oynadığını belirtmektedir.



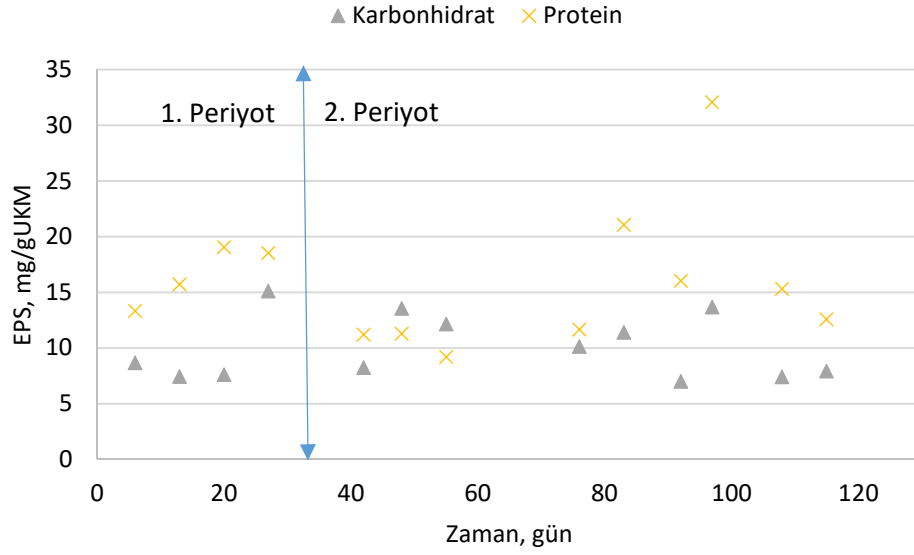
Şekil 4.37. AnMBR sisteminde ölçülen SMP değerlerinin zamanla değişimi

AnMBR sisteminde işletme süresince EPS değerlerinin zamanla değişimi



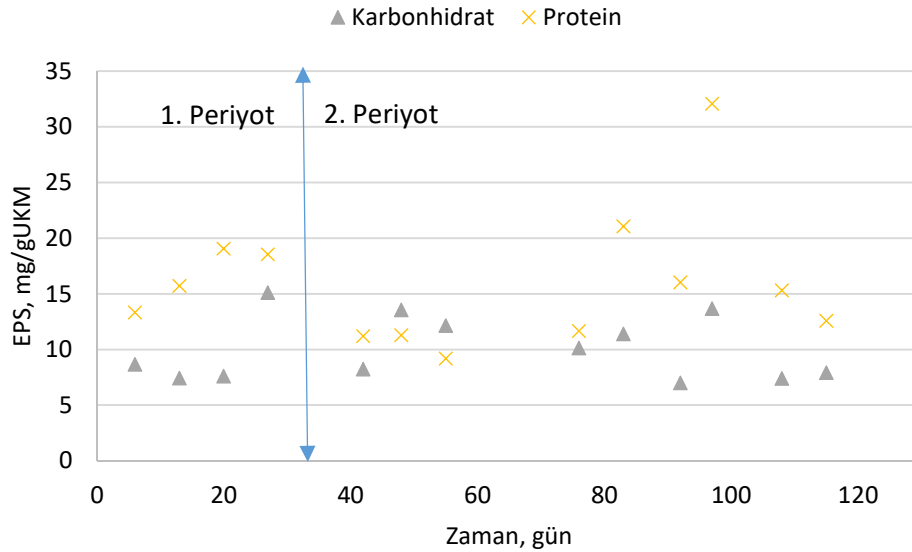
Şekil 4.38’de verilmiştir. AnMBR sisteminde ölçülen EPS’nin karbonhidrat (EPS_k) ve protein (EPS_p) fraksiyonları 1. periyotta sırasıyla 7,4-15,1 mg Glikoz/gUKM

ve 22-33,6 mg Protein/gUKM aralığında değişmiştir (



Şekil 4.38). Ortalama EPS_k ve EPS_p konsantrasyonları ise sırasıyla 9,7 mg Glikoz/gUKM ve 16,6 mg Protein/gUKM olarak belirlenmiştir.

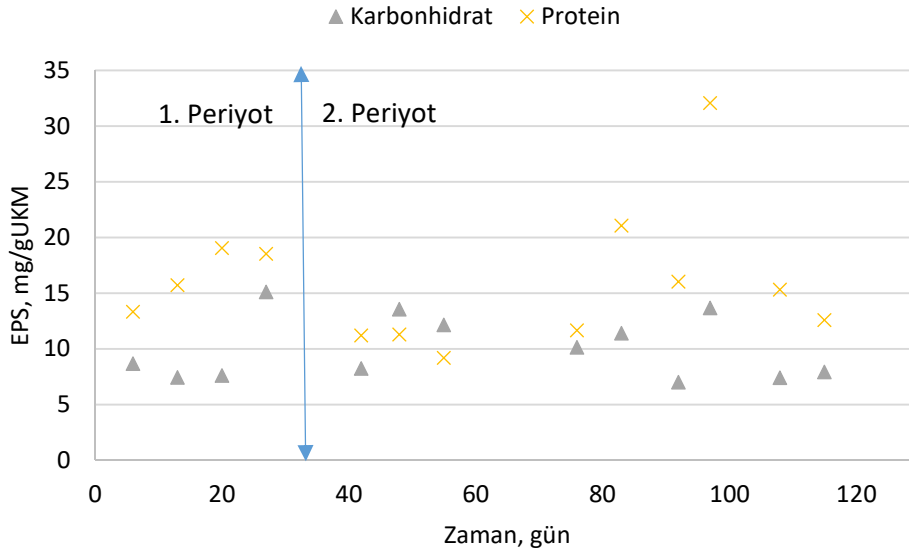
AnMBR sistem işletiminin 2. periyodunda EPS_k ve EPS_p konsantrasyonları sırasıyla 7-13,6 mg Glikoz/gUKM ve 9,2-32,1 mg Protein/gUKM aralığında değişmiştir



(

Şekil 4.38). Ortalama EPS_k ve EPS_p konsantrasyonları ise sırasıyla 10,1 mg Glikoz/gUKM ve 15,6 mg Protein/gUKM olarak belirlenmiştir. Ortalama toplam EPS konsantrasyonu 25,6 mg/gUKM'dir. Yurtsever (2016), stabil koşullarda EPS konsantrasyonunu 23 mg/gUAKM olarak tespit etmiştir. EPS konsantrasyonunun sistem adaptasyonu ile birlikte azalarak dengeye geldiğini belirtmektedir. Lin vd. (2014), EPS'lerin çamur flok özelliklerini, hidrofobisite, adhezyon, flokülasyon, çökeltme ve susuzlaştırma özelliğini büyük ölçüde belirleyen biyolojik maddeler olduğunu ve

bundan dolayı, membran biyoreaktörlerde membran tıkanmasını önemli ölçüde etkilediğini belirtmektedir.



Şekil 4.38. AnMBR sisteminde ölçülen EPS değerlerinin zamanla değişimi

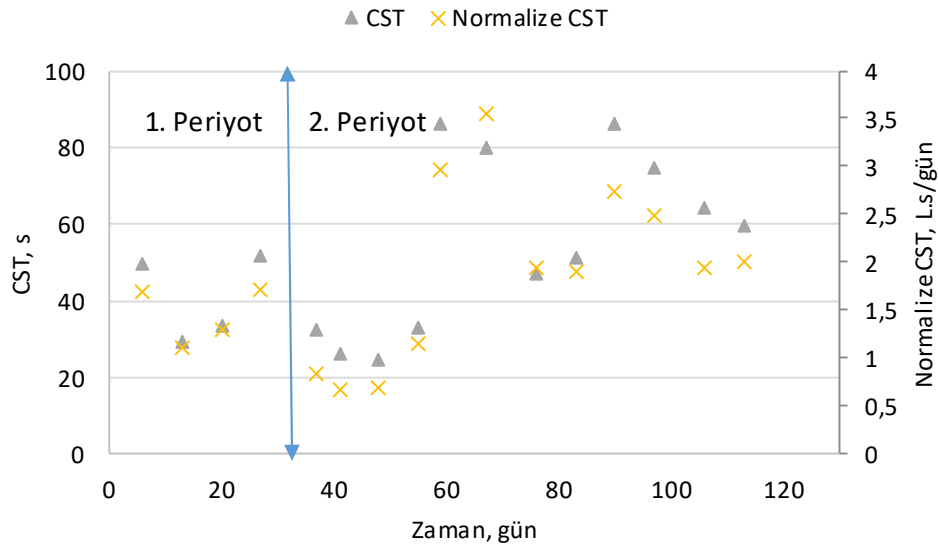
4.3.2.9. AnMBR sisteminde CST ve SRF sonuçları

AnMBR sisteminde çamurun filtrenabilirliğinin değerlendirilmesi için CST ve SRF analizleri yapılmıştır. Bu parametreler gerçek membran filtrasyon prosesi hakkında doğrudan bilgi vermemekle birlikte standardize edilmiş koşullarda farklı reaktörlerde veya reaktör koşullarında çamurun filtrenabilirliğinin karşılaştırılması açısından faydalı araçlardır (Dereli 2015). AnMBR sisteminde ölçülen CST değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.39'da sunulmaktadır. CST değerlerinin TKM konsantrasyonuna bölünmesiyle katı madde konsantrasyonunun etkisi kaldırılmış ve normalize CST değerleri hesaplanmıştır. CST ve normalize CST değerleri işletme süresince benzer bir trend izlemiştir. AnMBR sisteminde 2. periyotta CST değerleri artış göstermiştir. İşletme süresince CST ve normalize CST değerleri sırasıyla 51,9 sn ve 1,8 sn.L/g olarak belirlenmiştir. Pollice vd. (2008) batık AnMBR ile evsel atıksu arıtımında CST değerini 6-24 sn ölçmüştür. Dereli (2015) ise mısırdan etanol üretimi sonrası oluşan dip suyunda CST veSRF değerlerini 20, 30 ve 50 gün çamur yaşında sırasıyla 951 sn, 1743 sn ve 2414 sn olarak bulmuştur. Literatürde birbirinden çok farklı değerlerin olduğu gözlenmiştir. CST değerinin substrat, çamur yaşı ve bunlara bağlı olarak çamur yapısından önemli ölçüde etkilendiği görülmüştür. Yurtsever vd. (2017a), CST ve normalize CST değerini sırasıyla 102±39 sn ve 20±6 sn.L/g olarak bulmuştur. Doktora tez çalışmasında elde edilen CST değeri ile oldukça yakın olmakla birlikte, normalize CST değerleri arasındaki fark açılmaktadır.

SRF değeri ise işletmenin 15 gününe kadar azalırken ardından giderek artmıştır. En yüksek SRF değeri işletmenin sonunda $1.3 \cdot 10^{14}$ m/kg olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.11). Yurtsever vd. (2017) yaptıkları çalışmada, AnMBR'da SRF değerini $10,8 \pm 4,10^{14}$ m/kg bulmuştur. Dereli (2015), SRF değerini 20, 30 ve 50 gün çamur yaşında sırasıyla

20.10^{14} m/kg, 31.10^{14} m/kg, ve 30.10^{14} m/kg olarak belirlemiştir. Doktora tez çalışmasında elde edilen değerler Yurtsever vd. (2017) ve Dereli (2015)'in bulgularından daha düşük olmakla birlikte birbirine yakındır.

Literatürde farklı CST ve SRF değerleri gözlenmiştir. Doktora çalışmasında elde edilen CST ve SRF değerleri literatürle uyumlu olmamakla birlikte, CST ve SRF değerleri genel olarak çamur yapısı ve işletme koşulları gibi sistem spesifik parametrelerle ilişkili olduğu için bu parametrelerin sistem içerisinde karşılaştırılması daha uygundur.



Şekil 4.39. AnMBR sisteminde ölçülen CST değerlerinin zamanla değişimi

Çizelge 4.11. AnMBR sisteminde ölçülen SRF değerleri

Gün	Değer (m/kg)
3	$6,8.10^{13}$
6	$4,5.10^{13}$
15	$3,2.10^{13}$
31	$6,5.10^{13}$
44	$8,3.10^{13}$
67	$8,4.10^{13}$
86	$8,0.10^{13}$
108	$1,3.10^{14}$



5. SONUÇLAR

Hızlı nüfus artışı ve tüketim alışkanlıklarının değişmesi, bir yandan ihtiyaç duyulan enerji ve su miktarını artırırken, bir yandan da çevresel açıdan sorun teşkil eden bertarafı gerekli atık miktarında artışa neden olmaktadır. Gelişen ülkeler kategorisindeki Türkiye, gelişmeye paralel olarak tarımsal, endüstriyel ve kentsel alanda enerjiye ihtiyaç duymaktadır. Enerjide dış kaynaklara bağımlılık ve ithal enerji kaynaklarının fiyatlarının yüksek ve değişken oluşu, enerji tüketiminin azaltılmasını ve alternatif enerji kaynaklarının geliştirilerek kullanılmasını gerekli kılmaktadır. Tüketilen enerji miktarının azaltılması zor olduğundan, sorunun çözümü enerji korunumu ve alternatif enerji kaynaklarının kullanımınıdır. Bunun yanında, gelişme ile sadece enerji ihtiyacı artmamakta, tüketim ve üretim faaliyetlerinin sonucunda atık oluşmaktadır. Atıkların bertarafı, maliyet getirmekte ve uygun yapılmadığı takdirde çevresel etkileri olmaktadır. Çevresel etkilerin ve maliyetin azaltılması için atıkların farklı fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle değerlendirilerek, atık niteliğinden çıkarılması ve hammadde olarak değerlendirilmesi uygun bir yaklaşımdır.

Anaerobik parçalanma prosesi, enerji içeriği olan organik atıkların değerlendirilmesinde uzun yıllardır yaygın bir şekilde kullanılan ve kabul görmüş bir teknoloji olarak ön plana çıkmaktadır. Organik atıkların anaerobik parçalanması ile enerji kaynağı olan metan üretilmektedir. Ancak, anaerobik parçalanma ile metan üretimi, atık türü, atık kompozisyonu ve işletme koşulları gibi birçok faktörden etkilenmektedir.

Doktora tez çalışması kapsamında, anaerobik parçalanma prosesinin verimini etkileyen bu etkenlerin, kombine prosesler ve yenilikçi teknolojiler kullanılarak optimizasyonu ve negatif etkilerinin ortadan kaldırılması amaçlanmıştır. Bu doğrultuda Antalya ölçeğinde tarımsal, endüstriyel ve kentsel üretim sonucu açığa çıkan atıkların, anaerobik parçalanma prosesi ile farklı prosesler kombine edilerek değerlendirilme alternatifleri araştırılmıştır. Doktora tezi kapsamında 3 farklı çalışma yapılmıştır. Birinci çalışmada, Antalya’da yoğun olarak üretimi yapılan muz meyvesinin hasadı sonrası oluşan bitkisel lignoselülozik atıklara termal alkali H_2O_2 ön arıtma prosesi uygulanarak metan üretiminin artırılması amaçlanmıştır. İkinci çalışmada, Antalya bölgesinde faaliyet gösteren alkollü içecek üretim tesisinde üretilen şilempe, anason ve üzüm posası atıklarının birlikte anaerobik parçalanması ile metan üretiminin artırılması amaçlanmıştır. Üçüncü çalışmada ise, Antalya gibi nüfusu fazla olan bir ilde büyük miktarlarda üretilen evsel atıksuların AnMBR prosesi ile arıtımı ve enerji kazanımının incelenmesi amaçlanmıştır.

Birinci çalışmada, lignoselülozik yapısından dolayı doğrudan metan üretim verimi düşük olan muz hasat atıklarına (MHA) termal alkali H_2O_2 ön arıtma prosesi uygulanmış ve metan üretim veriminin artırılması kapsamında ön arıtma prosesinin optimizasyonu incelenmiştir. Çalışmada ilk olarak MHA, Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi seralarından temin edilmiştir. MHA’na boyut küçültme uygulanarak karakterizasyon analizleri yapılmıştır. MHA’nın selüloz, hemiselüloz, lignin ve çözünür madde içerikleri sırasıyla %34, %24,82, %9,9 ve %30,86 olarak belirlenmiştir. MHA’nın toplamda %58,82’sini oluşturan selüloz ve hemiselüloz MHA’nı metan üretimi için uygun bir aday yapmaktadır. Ancak, yüksek lignin içeriği, selüloz ve

hemiselülozun mikroorganizmalar tarafından kullanımını kısıtlamaktadır. Bu nedenle termal alkali H_2O_2 ön arıtma uygulanarak lignin yapısının parçalanması sağlanmıştır.

Metan üretiminin zenginleştirilmesi amacıyla uygulanan termal alkali H_2O_2 ön arıtma prosesi üzerinde etkili olacağı düşünülen reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve H_2O_2 konsantrasyonu bağımsız değişkenler olarak seçilmiş ve proses üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bağımsız değişkenlerin aralıkları sırasıyla, 50-100°C, %1-3 ve 6-24 saat olarak alınmıştır. Bağımsız değişkenler ve aralık değerleri Design-Expert® yazılımına tanımlanmış ve Cevap Yüzey Yöntemi Merkezi Kompozit Tasarım kullanılarak deneysel çalışma planı oluşturulmuştur. Merkez noktada 3 tekrarlı olacak şekilde tüm deney setleri duplike olarak tasarlanmış ve toplamda 31 adet deney yapılmıştır. Bağımsız değişkenlerin termal alkali H_2O_2 ön arıtma üzerindeki etkisini belirlemek için $\dot{C}KO\dot{I}$, $\dot{C}Ind\dot{S}eker$ ve BMP parametreleri cevap değişkenleri olarak seçilmiştir. Termal alkali H_2O_2 ön arıtma deneylerinin ardından, her bir deney seti için $\dot{C}KO\dot{I}$ ve $\dot{C}Ind\dot{S}eker$ analizleri yapılmıştır. Kalan numuneler -20°C'de muhafaza edilmiş ve tüm ön arıtma deneylerinin tamamlanmasından sonra BMP testi yapılmıştır.

Termal alkali H_2O_2 ön arıtma prosesinde artan reaksiyon sıcaklığı ve H_2O_2 konsantrasyonunun $\dot{C}KO\dot{I}$ artışında etkili olduğu tespit edilmiştir. 24 saat reaksiyon süresi ve %1 H_2O_2 konsantrasyonu ön arıtma koşullarında, reaksiyon sıcaklığının 50°C'den 100°C'ye artırılması ile $\dot{C}KO\dot{I}$ konsantrasyonu sırasıyla 763 ve 1025 mg $\dot{C}KO\dot{I}$ /gUKM olarak belirlenmiştir. 15 saat reaksiyon süresi ve 75°C reaksiyon sıcaklığında, H_2O_2 konsantrasyonunun %1, %2 ve %3'e artırılmasıyla, $\dot{C}KO\dot{I}$ konsantrasyonunun sırasıyla 485, 728 ve 1089 mg $\dot{C}KO\dot{I}$ /gUKM olarak arttığı tespit edilmiştir. Reaksiyon süresi artışının $\dot{C}KO\dot{I}$ konsantrasyonu üzerinde belirgin sabit bir etkisi belirlenmemiştir. En yüksek $\dot{C}KO\dot{I}$ konsantrasyonu, 100°C reaksiyon sıcaklığı, %3 H_2O_2 konsantrasyonu ve 6 saat reaksiyon süresi uygulanan termal alkali H_2O_2 ön arıtma koşullarında 2553 mg $\dot{C}KO\dot{I}$ /gUKM olarak bulunmuştur.

Termal alkali H_2O_2 ön arıtma selüloz ve hemiselülozdan $\dot{C}Ind\dot{S}eker$ üretimi üzerinde genel olarak negatif etki göstermiştir. $\dot{C}Ind\dot{S}eker$ konsantrasyonu numunelerin birçoğunda ham numuneye göre azalmıştır. Sadece, en yüksek $\dot{C}Ind\dot{S}eker$ konsantrasyonunun elde edildiği koşullarda belirgin bir artış (Ham MHA'ya göre %205,6) görülmüştür.

Termal alkali H_2O_2 ön arıtmanın etkisinin kıyaslanması için ham MHA'nın BMP değeri belirlenmiştir. Ham MHA'nın BMP değeri 207 mL CH_4 /gUKM olarak ölçülmüştür. En yüksek BMP değeri 50°C reaksiyon sıcaklığı, %2 H_2O_2 konsantrasyonu ve 15 saat reaksiyon süresi koşullarında ve en düşük BMP değeri ise 100°C reaksiyon sıcaklığı, %3 H_2O_2 konsantrasyonu ve 24 saat reaksiyon süresi koşullarında elde edilmiştir. Termal alkali H_2O_2 ön arıtma uygulanan tüm deney koşullarında BMP değerlerinde artış sağlanmıştır. Maksimum BMP artışı, ham MHA numunesine kıyasla %68,69 olarak hesaplanmıştır. 100°C'de ön arıtma uygulanan numunelerden daha düşük metan üretim verimi sonuçlarının elde edilmesinin, yüksek reaksiyon sıcaklıklarında, yüksek inhibitör salınımı olasılığı ve anaerobik mikroorganizmaların inhibisyonundan kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Diğer yandan, yüksek sıcaklıklarda H_2O_2 'in çok daha hızlı bir şekilde bozunması lignoselülozik materyal üzerindeki delignifikasyon etkisi zayıflamaktadır. Bu durum, anaerobik mikroorganizmaların erişebileceği substrat miktarını azalttığından daha az metan üretimine de neden olabileceği düşünülmektedir.

Daha az karbonhidrat kaybı ve düşük inhibitör bileşiklerin üretimi biyokütle ön arıtımında faydalı olduğundan, H_2O_2 'nin düşük sıcaklıkta kullanımının daha avantajlı olduğu sonucuna varılmıştır.

Termal alkali H_2O_2 ön arıtmanın cevap değişkenleri üzerindeki etkisi modellenmiş ve ANOVA testi yapılmıştır. Elde edilen R^2 değerleri, χKOI , χInd Şeker ve metan üretim modelleri için sırasıyla 0,8464, 0,5308 ve 0,7726 olarak hesaplanmıştır. Modellemenin ardından maliyet odaklı yaklaşım izlenerek termal alkali H_2O_2 ön arıtma prosesinin optimizasyonu yapılmıştır. Optimizasyonda metan üretiminin artırılması maksimize edilirken, reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığı minimize edilmiştir. Optimizasyon sonucunda 50°C reaksiyon sıcaklığı, %2,73 H_2O_2 konsantrasyonu ve 6 saat reaksiyon süresi en maliyet etkin ön arıtma koşulu olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında, model tarafından metan üretimde %43,92 artış öngörülmüştür. Modelin tahmin kapasitesinin doğrulanması amacıyla validasyon deneyleri yapılmıştır. Validasyon sonucunda, ham MHA'ya göre metan üretiminde %40 oranında artış elde edilmiştir. Model tahmini ile validasyon deneyinin sonucu, metan üretim modelinin güvenilir olduğunu göstermektedir.

Termal alkali H_2O_2 ön arıtmanın etkinliği, kimyasal bağ yapılarındaki değişimler incelenerek de araştırılmıştır. Bu kapsamda maliyet odaklı koşulda (50°C reaksiyon sıcaklığı, %2,73 H_2O_2 konsantrasyonu ve 6 saat reaksiyon süresi) ve ekstrem ön arıtma koşulunda (100°C reaksiyon sıcaklığı, %3 H_2O_2 konsantrasyonu ve 24 saat reaksiyon süresi) termal alkali H_2O_2 ön arıtma uygulanan numuneler ile ham numunenin kimyasal bağ yapıları FTIR ile belirlenmiştir. Ön arıtma uygulanan numuneler, ham MHA'ya kıyasla benzer absorpsiyon bantlarına sahip olmakla birlikte farklı intensite gözlenmiştir. Ayrıca, ön arıtma sonrasında gözlenen yeni pikler MHA'nın kimyasal kompozisyonunun değiştiğini göstermektedir. Selüloz, hemiselüloz ve lignin ile ilgili bağlardaki değişim lignoselülozik yapının ön arıtma prosesinden etkilendiğini işaret etmektedir.

Termal alkali H_2O_2 ön arıtmanın etkinliğinin belirlenmesi için son olarak taramalı elektron mikroskobu ile maliyet odaklı ve ekstrem ön arıtma koşullarında ön arıtma uygulanan numuneler ile ham numunenin yüzey özellikleri incelenmiştir. Elde edilen TEM görüntülerinden MHA'nın rijit ve simetrik yapısının, termal alkali H_2O_2 ön arıtma ile bozulduğu tespit edilmiştir.

Elde edilen metan üretim verimi artışı ve MHA'nın yapısındaki değişimler göz önüne alındığında MHA'ndan metan üretimi amacıyla termal alkali H_2O_2 ön arıtmanın uygun bir yöntem olduğu sonucu elde edilmiştir. Bunun yanında, enerji sarfiyatlarının hesaplanarak, metan üretiminden kaynaklı enerji artışı ile kıyaslanması, termal alkali H_2O_2 ön arıtmanın ekonomik açıdan fizibil bir proses olup olmadığının belirlenmesinde faydalı olacaktır. Literatürde MHA'ndan fiber kazanımına yönelik çok sayıda çalışılma bulunmaktadır. Fiber geri kazanımı sonrası ardışık metan üretimi de araştırılması gereken bir konudur. Antalya gibi yoğun muz üretiminin yapıldığı bir bölgede, MHA'nın anaerobik parçalanma prosesi ile değerlendirilmesi büyük kullanım potansiyeline sahiptir.

İkinci çalışmada, atık kompozisyonları birbirinden farklı olan şilempe, anason ve üzüm posası atıkları birlikte anaerobik parçalanma yaklaşımı ile değerlendirilmiş ve

metan üretimi incelenmiştir. Bu sayede, atık kompozisyonlarındaki nütrient dengesi ve metanojenler üzerinde inhibisyon yaratabilecek toksik maddelerin seyrelmesinin sağlanması amaçlanmıştır. Şilempe, anason ve üzüm posası atıkları Antalya’da faaliyet gösteren alkollü içecek üretim tesisinden temin edilmiştir. İlk olarak, atıkların karakterizasyon analizleri yapılmıştır. Şilempe, anason ve üzüm posasının TKM değerleri sırasıyla %9,82, %54,08 ve %37,65 ve UKM değerleri ise sırasıyla %6,27, %49,15 ve %35,88 olarak tespit edilmiştir. Anasonun; selüloz, hemiselüloz, lignin ve çözünür madde içerikleri sırasıyla %10,37, %7,75, %11,73 ve %70,14, üzüm posasının ise sırayla %7,45, %4,91, %22,83 ve %64,82 olarak belirlenmiştir. Şilempenin tKOİ konsantrasyonu ise 83,175 g/L olarak tespit edilmiştir.

Alkollü içecek üretim atıklarından metan üretimi, şilempe esas karışım bileşeni olacak şekilde 10 farklı karışım (ağırlıkça) oranında incelenmiştir. Şilempe, anason ve üzüm posası için metan üretim potansiyelleri sırasıyla 367,9 mL CH₄/gUKM_{eklenen}, 444,1 mL CH₄/gUKM_{eklenen} ve 116,8 mL CH₄/gUKM_{eklenen} olarak ölçülmüştür. En düşük metan üretimi üzüm posasında belirlenmiştir. Bunun nedeninin yapısındaki yüksek lignin oranı ve düşük selüloz ve hemiselüloz oranı nedeniyle mikroorganizmalar tarafından kullanılamaması olduğu düşünülmektedir. Bir diğer etken ise üzüm posasının yapısındaki fenolik bileşikler olabilir. Anason yapısında da lignin içeriği yüksek olmasına rağmen, en yüksek metan üretimi anasondan elde edilmiştir. Anasonun yapısında bol miktarda bulunan esansiyel yağların yüksek enerji içeriği ile ligninin metan üzerindeki negatif etkisini tolere etmiş olabileceği düşünülmektedir.

Anason ve şilempenin bireysel metan üretim potansiyelleri incelendiğinde anasonun metan üretim potansiyelinin daha yüksek olmasına rağmen, azalan anason miktarı ile metan üretiminin arttığı görülmüştür. Aynı şekilde, şilempe ve üzüm posası karışımında artan şilempe oranı ile metan üretimi artmıştır.

Birlikte anaerobik parçalanmanın metan üretimindeki etkisinin daha net ortaya konması için sinerjistik ve antagonistik etkiler belirlenmiştir. Sinerjistik ve antagonistik etki, karışımlardan deneysel olarak elde edilen metan üretimleri ile atıkların bireysel metan üretimleri kullanılarak teorik olarak hesaplanan metan üretim değerlerinin karşılaştırılması ile belirlenmektedir. Etki katsayısı (α) >1 olduğunda, birlikte anaerobik parçalanmanın metan üretiminde etkisi sinerjistik etkiye sahiptir, olarak tanımlanmaktadır. Çalışmada en yüksek sinerjistik etki katsayısı $\alpha = 1,09$ olarak hesaplanan %30 anason ve %70 şilempe içeren atık karışım numunesinden elde edilmiştir. Her üç atığın eşit oranda karıştırıldığı karışım numunesinde ise belirgin bir sinerjistik veya antagonistik etki görülmemiştir.

Birlikte anaerobik parçalanma prosesinin metan üretimindeki etkisinin tespit edilmesi ve atıkların anaerobik parçalanma prosesindeki kinetik katsayılarının belirlenmesi için elde edilen metan üretimleri kinetik modeller ile modellenmiştir. Çalışmada, literatürde anaerobik parçalanma prosesinin modellenmesinde kullanılan dört farklı kinetik model kullanılmıştır. Bu modeller Modifiye Gompertz modeli, Cone modeli, Reaction Curve modeli ve Birinci Derece Kinetik modelidir.

Kullanılan dört modelin deneysel metan üretim sonuçlarını iyi bir şekilde modelleyebildiği görülmüştür. Elde edilen R^2 değerleri 0,914 ile 0,999 aralığında

değişmiştir. Modifiye Gompertz modeli ölçülen ve tahmin edilen metan üretim değerleri arasında gözlenen daha yüksek fark değerleri ile dört model arasında en düşük tahmin performansını göstermiştir. Birinci Derece Kinetik, Cone ve Reaction Curve modelleri benzer tahmin performansları sergilemiştir. Her üç model yüksek R^2 değerlerine ve ölçülen ve tahmin edilen metan üretim değerleri arasında düşük fark değerlerine sahiptir. Dört model için en düşük tahmin yeteneği üzüm posasının bireysel anaerobik parçalanması için elde edilmiştir. Modellerin tahmin yeteneğinin, üzüm posasının yüksek lignin içeriği ve fenolik madde içeriğinden kaynaklı inhibisyonu yansıtmakta yetersiz kaldığı düşünülmektedir.

Elde edilen metan üretim sonuçları değerlendirildiğinde, uygun atık karışım oranlarında birlikte anaerobik parçalanmanın metan üretiminde pozitif etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, tüm atık bileşenlerinin birlikte değerlendirilmesinin hedeflendiği durumlarda, yatırım maliyetindeki azalmanın metan üretimindeki düşüşten kaynaklı ekonomik kaybı tolere edebileceği düşünülmektedir. Gelecekte, atık karışım oranlarına bağlı olarak değişen ve atığın anaerobik reaktörlerde işlenmesinde etkili olan nem muhtevasının da dikkate alınmasının faydalı bir yaklaşım olacağı düşünülmektedir. Ayrıca, uygulanan kinetik modeller yüksek tahmin kapasitelerinden dolayı tesislerin ekonomik fizibilitesinin belirlenmesinde kullanılabilir.

Üçüncü çalışmada, konvansiyonel anaerobik proseslerle değerlendirilmesi uygulamalardaki kısıtlar ve ekonomik olmayışı nedeniyle tercih edilmeyen ve büyük miktarlarda üretilen evsel atıksuların AnMBR sistemi ile arıtılması ve enerji kazanımı amaçlanmıştır. Çalışma kapsamında ilk olarak, AnMBR sisteminin kurulumu gerçekleştirilmiştir. AnMBR sistemi AnMBR ve otomasyon kontrol ünitesinden oluşmaktadır. AnMBR 7 litre aktif hacme sahiptir. Çalışmada MEMTEK tarafından imal edilen 0,1 μm gözenek çapına sahip hollow fiber PVDF membran kullanılmıştır. Membran modülünün toplam alanı 0,1 m^2 dir. Sistem mezofilik koşullarda (36°C) işletilmiştir. Sürekli olarak gerçek atıksu temininin zor olması nedeniyle temsil gücü yüksek simule evsel atıksu kompozisyonu belirlenmiştir. AnMBR sisteminde kullanılan aşı çamuru şeker fabrikası atıksularının arıtıldığı anaerobik reaktörden temin edilmiştir. Bu nedenle, işletmenin başında aşı çamurunun aklımasyon çalışması yapılmıştır. Aklımasyon aşaması 54 gün sürdürülmüştür. Sistem başlangıçta 1000 mgKOİ/L konsantrasyonunda sodyum asetat ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$) çözeltisi ile beslenmiştir. Ardından, karışım çözeltisinde simule evsel atıksuyun oranı sırasıyla %20, %40, %60, %80 ve %100 olacak şekilde artırılmış ve 6 kademede besleme atıksuyunun kompozisyonu $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$ 'dan simule evsel atıksuya değiştirilmiştir. Aklımasyon süresince ortalama besleme KOİ konsantrasyonu 1000 mg/L 'den kademeli olarak 434 mg/L 'ye azalmıştır. Aklımasyon süresince elde edilen KOİ giderim verimi minimum %94,8 olarak elde edilmiş olup, ortalama %97,1'dir. Aklımasyon süresince pH değeri azalma eğilimi göstermiştir. Başlangıçta 8 olan pH değeri aklımasyon sürecinin sonunda 7,3'e düşmüştür. İlk 30 gün 40-100 mg/L arasında değişen UOA konsantrasyonu, 30. günden sonra 12 mg/L 'ye düşmüştür. 30. günden sonra 54. güne kadar artış eğilimi göstererek aklımasyon sonunda 36 mg/L 'ye ulaşmıştır. Aklımasyon süresince HRT ve akı değerleri sırasıyla yaklaşık olarak 23 saat ve 3,1 LMH'dir. Çalışmada 42. günden itibaren TMP kayıt altına alınabilmektedir. Ortalama TMP değeri 30 mbar'dır. Aklımasyonun 17. gününde 275 $\text{mL CH}_4/\text{gKOİ}$ olan metan üretimi artan simule evsel atıksu oranının etkisi ile 167 $\text{mL CH}_4/\text{gKOİ}$ 'ye düşmüştür.

Aklımasyon sürecinin tamamlanmasından sonra AnMBR sistemin iki farklı işletme periyodunda simule evsel atıksu arıtma verimi ile filtrasyon performansı incelenmiştir. 1. periyotta ortalama HRT ve akı değerleri sırasıyla, 23 saat ve 3 LMH'dir. Bu işletme koşullarında 33 gün süresince AnMBR sistemi işletilmiştir. 2. periyotta akı değeri artırılmış ve buna bağlı olarak hidrolik bekletme süresi azalırken, organik yükleme hızı artmıştır. 2. periyotta ortalama HRT ve akı değerleri sırasıyla 12,4 saat ve 5,7 LMH'dir. Bu işletme koşullarında 88 gün süresince AnMBR sistemi işletilmiştir. 1. periyotta pH değeri kademeli olarak 7,5'den 7'ye düşmüştür. 2. periyotta ise ortalama pH değeri 7 ölçülmüştür. UOA asit konsantrasyonu 1. periyotta 25 ile 50 mg/L arasında değişkenlik göstermiş, 2. periyotta ise ortalama 27 mg/L değerinde stabil kalmıştır. AnMBR besleme atıksuyunda ve süzöntü suyunda ölçülen ortalama alkalinite değerleri sırasıyla 380 mg CaCO_3/L ve 457 mg CaCO_3/L olarak ölçülmüştür. Azotlu bileşiklerin parçalanması sonucu açığa çıkan alkalinitenin, reaktör içerisindeki alkalinite konsantrasyonunu artırdığı düşünülmektedir. 1. periyotta ortalama besleme atıksuyu KOİ konsantrasyonu ve KOİ giderim verimi sırasıyla 447,4 mg/L ve %94,3 olarak belirlenmiştir. 2. periyotta ise ortalama besleme atıksuyu KOİ konsantrasyonu ve KOİ giderim verimi sırasıyla 457,4 mg/L ve %93,2 olarak tespit edilmiştir. Her iki periyotta da yüksek KOİ giderim verimleri elde edilmiştir.

AnMBR sistem işletiminin 1. periyodunda metan üretim verimi değerleri değişkenlik göstermiştir. 1. periyodun başında sistemin açılıp kapanmasıyla anaerobik reaktör içeriği atmosferik oksijene maruz kalmıştır. Ancak sistem dengeye geldiğinde metan üretim verimi 200 mL $\text{CH}_4/\text{gKOİ}_{\text{giderilen}}$ bandına yerleşmiştir. 1. periyotta ortalama metan üretim verimi 197,5 mL $\text{CH}_4/\text{gKOİ}_{\text{giderilen}}$ olarak hesaplanmıştır. 2. periyotta ise ortalama metan üretim verimi 207 mL $\text{CH}_4/\text{gKOİ}_{\text{giderilen}}$ olarak hesaplanmıştır. TKM ve UKM değerleri her iki periyotta da benzer aralıklarda kalmıştır. Sistemde ölçülen ortalama TKM ve UKM değerleri sırasıyla 29 g/L ve 9,5 g/L'dir. AnMBR sisteminde düşük düzeyde nütrient giderimi elde edilmiştir. Besleme atıksuyu ve süzöntü suyundaki TKN konsantrasyonları sırasıyla 55 mg/L ve 47,1 mg/L olarak ölçülmüştür. Ortalama TP konsantrasyonu ise sırasıyla 13,3 mg/L ve 12,8 mg/L olarak ölçülmüştür. TMP değerleri işletmenin 1. periyodunda zaman içerisinde artış göstermiş ve 160 mbar'a kadar yükselmiştir. 50. günde sistemde uzun süreli geri yıkama yapılmış ve TMP 70. güne kadar 10 mbar olarak ölçülmüştür. 70 günde membran zarar görmüş ve değiştirilmiştir. 70. günden sonra TMP 10 mbar değerinde kalmış, 112. günde 20 mbar'a yükselmiştir. AnMBR'da ciddi bir tıkanma gerçekleşmemiştir. AnMBR sisteminde tıkanmanın incelenmesi için SMP ve EPS konsantrasyonları ölçülmüş ve kapiler emme süresi ile spesifik filtrelenebilirlik analizleri yapılmıştır. SMP ve EPS konsantrasyonları işletme süresince net bir azalma ve artış eğilimi göstermemiştir. İşletme süresince ölçülen SMP ve EPS konsantrasyonları sırasıyla 28,6 mg/L ve 25,9 mg/gUKM olarak ölçülmüştür. İşletme süresince CST ve normalize CST değerleri sırasıyla 51,9 sn ve 1,8 sn.L/g olarak belirlenmiştir. SRF değeri ise işletmenin 15 gününe kadar azalmış ve ardından giderek artmıştır. En yüksek SRF değeri işletmenin sonunda $1.3 \cdot 10^{14}$ m/kg olarak belirlenmiştir. Bu çamurun filtrelenebilirliğinin azaldığını göstermektedir.

AnMBR sisteminde 121 gün süresince elde edilen değerler incelendiğinde AnMBR sisteminin KOİ giderim verimi oldukça yüksektir. AnMBR sistemi işletme süresince ciddi bir tıkanma olmadan başarıyla işletilebilmiştir. AnMBR ile teorik metan

üretimi değerinin yaklaşık %51'ine ulaşılabilmiştir. Elde edilen metan üretim verim değerleri, literatürde mevcut değerler aralığında ve birçoğundan yüksektir. Gelecek çalışmalarda, AnMBR sisteminin enerji tüketimi belirlenerek sistemin ekonomik açıdan fizibil olup olmadığının tespit edilmesi prosesin gerçek ölçekte kullanılabilirliği hakkında daha faydalı bilgiler sunacaktır. Literatürde enerji tüketimini düşürmek için ortam sıcaklığında evsel atıksu arıtımının çalışıldığı çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Ancak, düşük mikroorganizma veriminden dolayı metan üretimi yetersiz kalmaktadır. AnMBR sisteminin, Antalya gibi sıcak iklime sahip bölgelerde, mezofilik koşullarda işletilmesinin ekonomik açıdan uygun olduğu düşünülmektedir. AnMBR sistemi yüksek KOİ giderim verimi kapasitesi sağlamasına rağmen, süzüntü suyunda yüksek miktarda nütrient bulunmaktadır. AnMBR sisteminde kullanılan membran gözenek çapı mikroorganizmaların geçişine izin vermeyecek kadar küçük olduğundan süzüntü suyunda fekal koliform veya streptokok gibi bakterilerin olmaması beklenmektedir. AnMBR süzüntü suyu mikrobiyal su kalitesi bakımından sulama suyu kriterlerini sağlama potansiyeline sahiptir. Daha önce gurubumuzunda içinde olduğu ortak proje kapsamında, Antalya Hurma Atıksu Arıtma Tesisi'nde işletilen AMBR sistemi süzüntü suyunda ölçülen ağır metal ve toksik element konsantrasyonlarının "*Atıksu Arıtma Tesisleri Teknik Usuller Tebliği*" Tablo 7.7'de belirtilen deşarj standartlarının altında olduğu belirlenmiştir. AnMBR süzüntü suyu da yüksek nütrient içeriği ve yüksek çıkış suyu kalitesi ile sulama suyu olarak kullanım potansiyeline sahiptir. Özellikle, Antalya gibi yoğun tarım faaliyetinin yapıldığı bir bölgede bitkilerin nütrient ihtiyacının karşılanmasında yararlı olabilme alternatifi bulunmaktadır. Bu kullanım potansiyeli doğrultusunda pilot ölçekte AnMBR işletimi ve süzüntü suyunun, mevcut sulama suyu kriterleri kapsamında detaylı olarak incelenmesi, sulama suyu kriterlerinin su kısıtı açısından tekrar gözden geçirilmesi ve teknolojik gelişmelere adapte edilmesi faydalı olacaktır.

Doktora tez çalışması sonucunda elde edilen veriler farklı sektörlerden kaynaklanan atık ve atıksuların arıtılması için kombine prosesler ile yenilikçi teknolojilerin anaerobik parçalanma prosesine entegre edilmesi ile anaerobik parçalanma proseslerinin kullanım alanlarının yaygınlaştırılarak geliştirilebileceğini göstermektedir. Elde edilen çıktıların Antalya ölçeğinde uygulanma potansiyeli bulunmaktadır. Tez çalışması içeriği ve uygulama çeşitliliği ile sektör uygulayıcılarına alternatif değerlendirme yöntemleri hakkında bilgi sunma niteliği taşımayı hedeflemektedir.



6. KAYNAKLAR

- Achilli, A., Marchand, E. A., & Childress, A. E. (2011). *A performance evaluation of three membrane bioreactor systems: Aerobic, anaerobic, and attached-growth. Water Science and Technology*, 63(12), 2999–3005. <https://doi.org/10.2166/wst.2011.559>
- Achinas, S., Krooneman, J., & Euverink, G. J. W. (2019). *Enhanced Biogas Production from the Anaerobic Batch Treatment of Banana Peels. Engineering*, 5(5), 970–978. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2018.11.036>
- Ahmed, Z., Cho, J., Lim, B. R., Song, K. G., & Ahn, K. H. (2007). *Effects of sludge retention time on membrane fouling and microbial community structure in a membrane bioreactor. Journal of Membrane Science*, 287(2), 211–218. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.10.036>
- Albarelli, J. Q., Rabelo, R. B., Santos, D. T., Beppu, M. M., & Meireles, M. A. A. (2011). *Effects of supercritical carbon dioxide on waste banana peels for heavy metal removal. The Journal of Supercritical Fluids*, 58(3), 343–351. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.07.014>
- Amnuaycheewa, P., Hengaroonprasan, R., & Rattanaporn, K. (2016). *Enhancing enzymatic hydrolysis and biogas production from rice straw by pretreatment with organic acids. Industrial Crops & Products*, 87, 247–254. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.04.069>
- Angelidaki, I., Karakashev, D., Batstone, D. J., Plugge, C. M., & Stams, A. J. M. (2011). *Biomethanation and Its Potential*. In *Methos in Enzymology* (pp. 327–251). Elsevier Inc.
- Annop, S., Sridang, P., Puetpaiboon, U., & Grasmick, a. (2014). *Effect of solids retention time on membrane fouling intensity in two-stage submerged anaerobic membrane bioreactors treating palm oil mill effluent. Environmental Technology*, 35(17–20), 2634–2642. <https://doi.org/10.1080/09593330.2014.914575>
- APHA/AWWA/WEF. (2005). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. In *Standard Methods*.
- Aquino, S. F., & Stuckey, D. C. (2004). *Soluble microbial products formation in anaerobic chemostats in the presence of toxic compounds. Water Research*, 38(2), 255–266. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.09.031>
- Aslam, M., Yang, P., Lee, P. H., & Kim, J. (2018). *Novel staged anaerobic fluidized bed ceramic membrane bioreactor: Energy reduction, fouling control and microbial characterization. Journal of Membrane Science*, 553(December 2017), 200–208. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.02.038>
- Aslan, M., Saatçi, Y., Hanay, Ö., & Hasar, H. (2014). *Effect of biogas sparging with different membrane modules on membrane fouling in anaerobic submerged membrane bioreactor (AnSMBR). Environmental Science and Pollution Research*, 21(5), 3285–3293. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2303-8>
- Bandara, W. M. K. R. T. W., Satoh, H., Sasakawa, M., Nakahara, Y., Takahashi, M., & Okabe, S. (2011). *Removal of residual dissolved methane gas in an upflow*

- anaerobic sludge blanket reactor treating low-strength wastewater at low temperature with degassing membrane. Water Research, 45*(11), 3533–3540. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.04.030>
- Bari, M. N., Alam, M. Z., Muyibi, S. A., Jamal, P., & Abdullah-Al-Mamun. (2009). *Improvement of production of citric acid from oil palm empty fruit bunches: Optimization of media by statistical experimental designs. Bioresource Technology, 100*(12), 3113–3120. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.01.005>
- Basset, N., Santos, E., Dosta, J., & Mata-Álvarez, J. (2016). *Start-up and operation of an AnMBR for winery wastewater treatment. Ecological Engineering, 86*, 279–289. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2015.11.003>
- Bayard, R., Benbelkacem, H., Gourdon, R., & Buffière, P. (2018). *Characterization of selected municipal solid waste components to estimate their biodegradability. Journal of Environmental Management, 216*, 4–12. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.087>
- Bolado-Rodríguez, S., Toquero, C., Martín-Juárez, J., Travaini, R., & García-Encina, P. A. (2016). *Effect of thermal, acid, alkaline and alkaline-peroxide pretreatments on the biochemical methane potential and kinetics of the anaerobic digestion of wheat straw and sugarcane bagasse. Bioresource Technology, 201*, 182–190. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.11.047>
- Botheju, D., Lie, B., & Bakke, R. (2009). *Oxygen effects in anaerobic digestion. Modeling, Identification and Control, 30*(4), 191–201. <https://doi.org/10.4173/mic.2009.4.1>
- Bradford, M. (1976). *A Rapid and Sensitive Method for the Quantitation of Microgram Quantities of Protein Utilizing the Principle of Protein-Dye Binding. Analytical Biochemistry.*
- Braun, R., & Wellinger, A. (2005). *Potential of Co-digestion. In Task 37-Energy from biogas and landfill gas. IEA Task Group T 37.* <https://doi.org/10.1007/BF01921938>
- Bridoux, G., Dhulster, P., & Manem, J. (1994). *Grease Analysis on Municipal Waste Water Treatment Plants. Techniques Sciences Methodes, 5*, 257–262.
- Browne, J. D., & Murphy, J. D. (2013). *Assessment of the resource associated with biomethane from food waste. Applied Energy, 104*, 170–177. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.11.017>
- Cabrera-Díaz, A., Pereda-Reyes, I., Oliva-Merencio, D., Lebrero, R., & Zaiat, M. (2017). *Anaerobic Digestion of Sugarcane Vinasse Through a Methanogenic UASB Reactor Followed by a Packed Bed Reactor. Applied Biochemistry and Biotechnology, 183*(4), 1127–1145. <https://doi.org/10.1007/s12010-017-2488-2>
- Carrère, H., Sialve, B., & Bernet, N. (2009). *Improving pig manure conversion into biogas by thermal and thermo-chemical pretreatments. Bioresource Technology, 100*(15), 3690–3694. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.01.015>
- Cerón-Vivas, A., Morgan-Sagastume, J. M., & Noyola, A. (2012). *Intermittent filtration and gas bubbling for fouling reduction in anaerobic membrane bioreactors. Journal of Membrane Science, 423–424*, 136–142.

<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.08.008>

- Çetinkaya, A. Y., & Yetilmezsoy, K. (2019). *Evaluation of anaerobic biodegradability potential and comparative kinetics of different agro-industrial substrates using a new hybrid computational coding scheme. Journal of Cleaner Production*, 238. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117921>
- Chae, S. R., Ahn, Y. T., Kang, S. T., & Shin, H. S. (2006). *Mitigated membrane fouling in a vertical submerged membrane bioreactor (VSMBR). Journal of Membrane Science*, 280(1–2), 572–581. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.02.015>
- Chaikasem, S., Abeynayaka, A., & Visvanathan, C. (2014). *Effect of polyvinyl alcohol hydrogel as a biocarrier on volatile fatty acids production of a two-stage thermophilic anaerobic membrane bioreactor. Bioresource Technology*, 168, 100–105. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.04.023>
- Chanakya, H. N., & Sreesha, M. (2012). *Energy for Sustainable Development Anaerobic retting of banana and arecanut wastes in a plug flow digester for recovery of fiber, biogas and compost. Energy for Sustainable Development*, 16(2), 231–235. <https://doi.org/10.1016/j.esd.2012.01.003>
- Chang, I. S., & Kim, S. N. (2005). *Wastewater treatment using membrane filtration - Effect of biosolids concentration on cake resistance. Process Biochemistry*, 40(3–4), 1307–1314. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.06.019>
- Chen, C., Guo, W., Ngo, H. H., Chang, S. W., Duc Nguyen, D., Dan Nguyen, P., Bui, X. T., & Wu, Y. (2017). *Impact of reactor configurations on the performance of a granular anaerobic membrane bioreactor for municipal wastewater treatment. International Biodeterioration and Biodegradation*, 121, 131–138. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.03.021>
- Chen, C., Guo, W. S., Ngo, H. H., Liu, Y., Du, B., Wei, Q., Wei, D., Nguyen, D. D., & Chang, S. W. (2017). *Evaluation of a sponge assisted-granular anaerobic membrane bioreactor (SG-AnMBR) for municipal wastewater treatment. Renewable Energy*, 111, 620–627. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.055>
- Chen, H., Zhao, J., Hu, T., Zhao, X., & Liu, D. (2015). *A comparison of several organosolv pretreatments for improving the enzymatic hydrolysis of wheat straw: Substrate digestibility, fermentability and structural features. Applied Energy*, 150, 224–232. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.04.030>
- Chen, X. L., Han, Y. X., Zhang, C. M., Feng, G. Q., Zhao, M. X., Yue, R. X., Li, Y. F., Jiang, L., Zhang, L., Li, J. H., & Li, S. Z. (2017). *Alkaline pretreatment of banana stems for methane generation: Effects of temperature and physicochemical changes. BioResources*, 12(3), 5601–5616. <https://doi.org/10.15376/biores.12.3.5601-5616>
- Chittibabu, S., Saseetharan, M. K., Kalaivani, M. R., & Rajesh, M. P. (2014). *Optimization of Microwave-assisted Alkali Pretreatment and Enzymatic Hydrolysis of Banana Pseudostem. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 36(24), 2691–2698. <https://doi.org/10.1080/15567036.2011.574193>
- Cho, J., Song, K. G., & Ahn, K. H. (2005). *The activated sludge and microbial*

- substances influences on membrane fouling in submerged membrane bioreactor: Unstirred batch cell test. Desalination, 183(1–3), 425–429.* <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.05.009>
- Cho, J., Song, K. G., Hyup Lee, S., & Ahn, K. H. (2005). *Sequencing anoxic/anaerobic membrane bioreactor (SAM) pilot plant for advanced wastewater treatment. Desalination, 178(1–3 SPEC. ISS.), 219–225.* <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.12.018>
- Ciolacu, D., Ciolacu, F., & Popa, V. I. (2011). *Amorphous Cellulose – Structure And Characterization. Cellulose Chemistry and Technology, 45, 13–21.*
- Clarke, W. P., Radnidge, P., Lai, T. E., Jensen, P. D., & Hardin, M. T. (2008). *Digestion of waste bananas to generate energy in Australia. 28, 527–533.* <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.01.012>
- Cruz-Salomón, A., Meza-Gordillo, R., Rosales-Quintero, A., Ventura-Canseco, C., Lagunas-Rivera, S., & Carrasco-Cervantes, J. (2017). *Biogas production from a native beverage vinasse using a modified UASB bioreactor. Fuel, 198, 170–174.* <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.046>
- Da Ros, C., Cavinato, C., Bolzonella, D., & Pavan, P. (2016). *Renewable energy from thermophilic anaerobic digestion of winery residue: Preliminary evidence from batch and continuous lab-scale trials. Biomass and Bioenergy, 91, 150–159.* <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.05.017>
- De Vrieze, J., Hennebel, T., Van den Brande, J., Bilad, R. M., Bruton, T. A., Vankelecom, I. F. J., Verstraete, W., & Boon, N. (2014). *Anaerobic digestion of molasses by means of a vibrating and non-vibrating submerged anaerobic membrane bioreactor. Biomass and Bioenergy, 68(0), 95–105.* <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.06.009>
- Dereli, R. K. (2015). *Treatment Of Industrial Wastewaters By Anaerobic Membrane Bioreactors: Implications Of Substrate Characteristics* (Issue October). ISTANBUL TECHNICAL UNIVERSITY.
- Dereli, R. K., Erşahin, M. E., & Özgün, H. (2018). *Anaerobik Membran Biyoreaktörler.* In İ. Koyuncu (Ed.), *Evsel ve Endüstriyel Atıksuların Arıtılması ve Geri Kazanılmasında Membran Teknolojileri.* TÜÇEV.
- Dereli, R. K., van der Zee, F. P., Heffernan, B., Grelot, A., & van Lier, J. B. (2014). *Effect of sludge retention time on the biological performance of anaerobic membrane bioreactors treating corn-to-ethanol thin stillage with high lipid content. Water Research, 49, 453–464.* <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.10.035>
- Ding, Y., Liang, Z., Guo, Z., Li, Z., Hou, X., & Jin, C. (2019). *The performance and microbial community identification in mesophilic and atmospheric anaerobic membrane bioreactor for municipal wastewater treatment associated with different hydraulic retention times. Water (Switzerland), 11(1), 1–16.* <https://doi.org/10.3390/w11010160>
- Ding, Y., Tian, Y., Li, Z., Zuo, W., & Zhang, J. (2015). *A comprehensive study into fouling properties of extracellular polymeric substance (EPS) extracted from*

- bulk sludge and cake sludge in a mesophilic anaerobic membrane bioreactor. Bioresource Technology*, 192, 105–114. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.067>
- Dong, Q., Parker, W., & Dagnew, M. (2016a). *Influence of SRT and HRT on Bioprocess Performance in Anaerobic Membrane Bioreactors Treating Municipal Wastewater. Water Environment Research*, 88(2), 158–167. <https://doi.org/10.2175/106143016X14504669767175>
- Dong, Q., Parker, W., & Dagnew, M. (2016b). *Long term performance of membranes in an anaerobic membrane bioreactor treating municipal wastewater. Chemosphere*, 144, 249–256. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.08.077>
- Donoso-Bravo, A., Pérez-Elvira, S. I., & Fdz-Polanco, F. (2010). *Application of simplified models for anaerobic biodegradability tests. Evaluation of pre-treatment processes. Chemical Engineering Journal*, 160(2), 607–614. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.082>
- Drews, A., Vocks, M., Iversen, V., Lesjean, B., & Kraume, M. (2006). *Influence of unsteady membrane bioreactor operation on EPS formation and filtration resistance. Desalination*, 192(1–3), 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.04.130>
- Dreywood, R. (1946). *Qualitative test for carbohydrate material. Industrial and Engineering Chemistry Research*, 18, 199.
- DuBois, M., Gilles, K. a., Hamilton, J. K., Rebers, P. a., & Smith, F. (1956). *Colorimetric method for determination of sugars and related substances. Analytical Chemistry*, 28(3), 350–356. <https://doi.org/10.1021/ac60111a017>
- Dutra, E. D., Santos, F. A., Alencar, B. R. A., Reis, A. L. S., de Souza, R. de F. R., Aquino, K. A. da S., Morais, M. A., & Menezes, R. S. C. (2018). *Alkaline hydrogen peroxide pretreatment of lignocellulosic biomass: status and perspectives. Biomass Conversion and Biorefinery*, 8(1), 225–234. <https://doi.org/10.1007/s13399-017-0277-3>
- El Achkar, J. H., Lendormi, T., Hobaika, Z., Salameh, D., Louka, N., Maroun, R. G., & Lanoisellé, J. L. (2016). *Anaerobic digestion of grape pomace: Biochemical characterization of the fractions and methane production in batch and continuous digesters. Waste Management*, 50, 275–282. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.02.028>
- El Achkar, J. H., Lendormi, T., Hobaika, Z., Salameh, D., Louka, N., Maroun, R. G., & Lanoisellé, J. L. (2017). *Anaerobic digestion of nine varieties of grape pomace: Correlation between biochemical composition and methane production. Biomass and Bioenergy*, 107(October), 335–344. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.10.030>
- Ersahin, M. E. (2015). *APPLICATION OF DYNAMIC MEMBRANES IN ANAEROBIC MEMBRANE BIOREACTOR SYSTEMS* (Issue October) [ISTANBUL TECHNICAL UNIVERSITY]. <https://doi.org/10.1145/3132847.3132886>
- Ersu, C. B., & Ong, S. K. (2008). *Treatment of Wastewater Containing Phenol Using a*

- Tubular Ceramic Membrane Bioreactor. Environmental Technology*, 29(2), 225–234. <https://doi.org/10.1080/09593330802029012>
- Fabbri, A., Bonifazi, G., & Serranti, S. (2015). *Micro-scale energy valorization of grape marcs in winery production plants. Waste Management*, 36, 156–165. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.11.022>
- Fan, F., Zhou, H., & Husain, H. (2006). *Identification of wastewater sludge characteristics to predict critical flux for membrane bioreactor processes. Water Research*, 40(2), 205–212. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.10.037>
- FAO. (2020). *Global banana production*. <http://www.fao.org/economic/est/est-commodities/bananas/bananafacts/en/#.Xh-EUcgzZnI>
- Ferreira, J., Santos, V. A. Q., & Cruz, C. H. G. (2018). *Ethanol production by co-culture of Zymomonas mobilis and Pachysolen tannophilus using banana peels hydrolysate as substrate. Acta Scientiarum. Technology*, 40(1), 35169. <https://doi.org/10.4025/actascitechnol.v40i1.35169>
- Filibeli, A., Büyükkamacı, N., & Ayol, A. (2000). *Anaerobik Arıtma*. Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları.
- Fox, R. A., & Stuckey, D. C. (2015). *The effect of sparging rate on transmembrane pressure and critical flux in an AnMBR. Journal of Environmental Management*, 151, 280–285. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.08.011>
- Fu, S.-F., Xu, X.-H., Dai, M., Yuan, X.-Z., & Guo, R.-B. (2017). *Hydrogen and methane production from vinasse using two-stage anaerobic digestion. Process Safety and Environmental Protection*, 107(189), 81–86. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.01.024>
- Fuess, L. T., Kiyuna, L. S. M., Ferraz, A. D. N., Persinoti, G. F., Squina, F. M., Garcia, M. L., & Zaiat, M. (2017). *Thermophilic two-phase anaerobic digestion using an innovative fixed-bed reactor for enhanced organic matter removal and bioenergy recovery from sugarcane vinasse. Applied Energy*, 189, 480–491. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.12.071>
- Gabhane, J., Prince William, S. P. M., Gadhe, A., Rath, R., Vaidya, A. N., & Wate, S. (2014). *Pretreatment of banana agricultural waste for bio-ethanol production: Individual and interactive effects of acid and alkali pretreatments with autoclaving, microwave heating and ultrasonication. Waste Management*, 34(2), 498–503. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.10.013>
- Gao, D. W., Hu, Q., Yao, C., Ren, N. Q., & Wu, W. M. (2014). *Integrated anaerobic fluidized-bed membrane bioreactor for domestic wastewater treatment. Chemical Engineering Journal*, 240, 362–368. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.012>
- Gao, D. W., Zhang, T., Tang, C. Y. Y., Wu, W. M., Wong, C. Y., Lee, Y. H., Yeh, D. H., & Criddle, C. S. (2010). *Membrane fouling in an anaerobic membrane bioreactor: Differences in relative abundance of bacterial species in the membrane foulant layer and in suspension. Journal of Membrane Science*, 364(1–2), 331–338. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.08.031>
- Ghosh, S., Das, S., & Chowdhury, R. (2019). *Effect of pre-pyrolysis biotreatment of*

- banana pseudo-stem (BPS) using synergistic microbial consortium: Role in deoxygenation and enhancement of yield of pyro-oil. Energy Conversion and Management, 195(April), 114–124. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.04.094>*
- Ghyoot, W. R., & Verstraete, W. H. (1997). *Coupling membrane filtration to anaerobic primary sludge digestion. Environmental Technology, 18(6), 569–580. <https://doi.org/10.1080/09593331808616575>*
- Giménez, J. B., Martí, N., Ferrer, J., & Seco, A. (2012). *Methane recovery efficiency in a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAnMBR) treating sulphate-rich urban wastewater: Evaluation of methane losses with the effluent. Bioresource Technology, 118, 67–72. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.019>*
- Gökgöl, S. (2016). *SERA ATIKLARINDAN METAN ÜRETİM VERİMİNİN ARTIRILMASI İÇİN ALKALİ HİDROJEN PEROKSİT (AHP) ÖN ARITMA PROSESİNİN OPTİMİZASYONU. Akdeniz Üniversitesi.*
- Gouveia, J., Plaza, F., Garralon, G., Fdz-Polanco, F., & Peña, M. (2015). *A novel configuration for an anaerobic submerged membrane bioreactor (AnSMBR). Long-term treatment of municipal wastewater under psychrophilic conditions. Bioresource Technology, 198, 510–519. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.09.039>*
- Granato, D., Ribeiro, J. C. B., Castro, I. A., & Masson, M. L. (2010). *Sensory evaluation and physicochemical optimisation of soy-based desserts using response surface methodology. Food Chemistry. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.01.014>*
- Grundestam, J., & Hellström, D. (2007). *Wastewater treatment with anaerobic membrane bioreactor and reverse osmosis. Water Science & Technology, 56(5), 211. <https://doi.org/10.2166/wst.2007.574>*
- Guo, W. S., Vigneswaran, S., Ngo, H. H., & Xing, W. (2007). *Experimental investigation on acclimatized wastewater for membrane bioreactors. Desalination, 207(1–3), 383–391. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.07.013>*
- Gupta, R., & Lee, Y. Y. (2010). *Investigation of biomass degradation mechanism in pretreatment of switchgrass by aqueous ammonia and sodium hydroxide. Bioresource Technology, 101(21), 8185–8191. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.039>*
- Güven, G. (2004). *Peyniraltı atıksuyunun elektrokimyasal olarak arıtılması. Hacettepe Üniversitesi.*
- Hamdi, M. (1996). *Anaerobic digestion of olive mill wastewaters. Process Biochemistry, 31(2), 105–110. [https://doi.org/10.1016/0032-9592\(95\)00035-6](https://doi.org/10.1016/0032-9592(95)00035-6)*
- Hasar, H., Ürper, M. G., Güçlü, S., & Koyuncu, İ. (2018). *Membran Prosesler. In Membran Teknolojileri ve Su Arıtma. TÜÇEV.*
- He, Y., Ding, Y., Xue, Y., Yang, B., Liu, F., Wang, C., Zhu, Z., Qing, Q., Wu, H., Zhu, C., Tao, Z., & Zhang, D. (2015). *Enhancement of enzymatic saccharification of corn stover with sequential Fenton pretreatment and dilute NaOH extraction. Bioresource Technology, 193, 324–330. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.09.039>*

2015.06.088

- Hemmelmann, A., Torres, A., Vergara, C., Azocar, L., & Jeison, D. (2013). *Application of anaerobic membrane bioreactors for the treatment of protein-containing wastewaters under saline conditions. Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 88(4), 658–663. <https://doi.org/10.1002/jctb.3882>
- Hernández-Beltrán, J. U., Hernández-De Lira, I. O., Cruz-Santos, M. M., Saucedo-Luevanos, A., Hernández-Terán, F., & Balagurusamy, N. (2019). *Insight into pretreatment methods of lignocellulosic biomass to increase biogas yield: Current state, challenges, and opportunities. Applied Sciences (Switzerland)*, 9(18). <https://doi.org/10.3390/app9183721>
- Hernandez, J. E., & Edyvean, R. G. J. (2008). *Inhibition of biogas production and biodegradability by substituted phenolic compounds in anaerobic sludge. Journal of Hazardous Materials*, 160(1), 20–28. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.075>
- Ho, J., & Sung, S. (2010). *Methanogenic activities in anaerobic membrane bioreactors (AnMBR) treating synthetic municipal wastewater. Bioresource Technology*, 101(7), 2191–2196. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.042>
- Ho, M. C., Ong, V. Z., & Wu, T. Y. (2019). *Potential use of alkaline hydrogen peroxide in lignocellulosic biomass pretreatment and valorization – A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 112(December 2018), 75–86. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.04.082>
- Hu, A. Y., & Stuckey, D. C. (2007). *Activated Carbon Addition to a Submerged Anaerobic Membrane Bioreactor: Effect on Performance, Transmembrane Pressure, and Flux. Journal of Environmental Engineering*, 133(1), 73–80. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2007\)133:1\(73\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2007)133:1(73))
- Huang, Z., Ong, S. L., & Ng, H. Y. (2013). *Performance of submerged anaerobic membrane bioreactor at different SRTs for domestic wastewater treatment. Journal of Biotechnology*, 164(1), 82–90. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2013.01.001>
- Idrees, M., Adnan, A., Malik, F., & Qureshi, F. A. (2013). *Enzymatic saccharification and lactic acid production from banana pseudo-stem through optimized pretreatment at lowest catalyst concentration. EXCLI Journal*, 12, 269–281.
- Ingale, S., Joshi, S. J., & Gupte, A. (2014). *Production of bioethanol using agricultural waste: Banana pseudo stem. Brazilian Journal of Microbiology*, 45(3), 885–892. <https://doi.org/10.1590/S1517-83822014000300018>
- Ito, A., & Mensah, L. C. (2016). *Removal of steroid estrogens from municipal wastewater in a pilot scale expanded granular sludge blanket reactor and anaerobic membrane bioreactor. Environmental Technology*, 37(3), 415–421. <https://doi.org/10.1080/09593330.2015.1070922>
- Jang, N., Ren, X., Cho, J., & Kim, I. S. (2006). *Steady-state modeling of bio-fouling potentials with respect to the biological kinetics in the submerged membrane bioreactor (SMBR). Journal of Membrane Science*, 284(1–2), 352–360. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.08.001>

- Jeison, D., van Betuw, W., & van Lier, J. B. (2008). *Feasibility of Anaerobic Membrane Bioreactors for the Treatment of Wastewaters with Particulate Organic Matter. Separation Science and Technology*, 43(13), 3417–3431. <https://doi.org/Doi/10.1080/01496390802221659>
- Jensen, P. D., Yap, S. D., Boyle-Gotla, A., Janoschka, J., Carney, C., Pidou, M., & Batstone, D. J. (2015). *Anaerobic membrane bioreactors enable high rate treatment of slaughterhouse wastewater. Biochemical Engineering Journal*, 97, 132–141. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2015.02.009>
- Jeong, T. Y., Cha, G. C., Yoo, I. K., & Kim, D. J. (2007). *Characteristics of bio-fouling in a submerged MBR. Desalination*, 207(1–3), 107–113. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.07.006>
- Joshi, R. K., Alwarappan, S., Yoshimura, M., Sahajwalla, V., & Nishina, Y. (2015). *Graphene oxide: the new membrane material. Applied Materials Today*, 1(1), 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2015.06.002>
- Judd, S. J. (2006). *The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors for Water and Wastewater Treatment*.
- Judd, S., & Jefferson, B. (2003). *Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use*. Elsevier.
- Kale, M. M., & Singh, K. S. (2014). *Performance of novel sludge-bed anaerobic membrane bioreactor (SB-AnMBR) treating prehydrolysis liquor. Water Science and Technology*, 69(4), 796–802. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.780>
- Kalia, V. C., Sonakya, V., & Raizada, N. (2000). *Anaerobic digestion of banana stem waste*. 73, 191–193.
- Kamdem, I., Hilgsmann, S., Vanderghem, C., Jacquet, N., Tiappi, F. M., Richel, A., Jacques, P., & Thonart, P. (2018). *Enhanced Biogas Production During Anaerobic Digestion of Steam-Pretreated Lignocellulosic Biomass from Williams Cavendish Banana Plants. Waste and Biomass Valorization*, 9(2), 175–185. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9788-6>
- Khanal, S. K. (2009). *Anaerobic Biotechnology for Bioenergy Production: Principles and Applications*. In *Anaerobic Biotechnology for Bioenergy Production: Principles and Applications*. <https://doi.org/10.1002/9780813804545>
- Khanal, S. K., Surampalli, R. Y., Zhang, T. C., Lamsal, B. P., Tyagi, R. D., & Kao, C. M. (2010). *Bioenergy and Biofuel from Biowastes and Biomass*.
- Kim, J. S., Lee, Y. Y., & Kim, T. H. (2016). *A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass. Bioresource Technology*, 199, 42–48. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.085>
- Kimura, K., Yamato, N., Yamamura, H., & Watanabe, Y. (2005). *Membrane fouling in pilot-scale membrane bioreactors (MBRs) treating municipal wastewater. Environmental Science and Technology*, 39(16), 6293–6299. <https://doi.org/10.1021/es0502425>
- Kratky, L., & Jirout, T. (2011). *Biomass Size Reduction Machines for Enhancing Biogas Production*. In *Chemical Engineering and Technology* (Vol. 34, Issue 3, pp. 391–399). <https://doi.org/10.1002/ceat.201000357>

- Kumari, D., & Singh, R. (2018). *Pretreatment of lignocellulosic wastes for biofuel production: A critical review. Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90(April), 877–891. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.111>
- Lalov, I. G., Krysteva, M. A., & Phelouzat, J. L. (2001). *Improvement of biogas production from vinasse via covalently immobilized methanogens. Bioresource Technology*, 79(1), 83–85. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00045-1](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00045-1)
- Lebegue, J., Heran, M., & Grasmick, A. (2008). *Membrane bioreactor: Distribution of critical flux throughout an immersed HF bundle. Desalination*, 231(1–3), 245–252. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.10.028>
- Lee, D.-Y., Xu, K.-Q., Kobayashi, T., Li, Y.-Y., & Inamori, Y. (2014). *Effect of organic loading rate on continuous hydrogen production from food waste in submerged anaerobic membrane bioreactor. International Journal of Hydrogen Energy*, 39(30), 16863–16871. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.08.022>
- Lee, D., Kweon, J., Kim, H., Lee, K., Park, K., & Song, J. (2014). *Effects of sludge particles on performance of enhanced backwash for fouling reduction in anaerobic membrane bioreactors. Desalination and Water Treatment*, 3994(August). <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.965749>
- Lee, S. M., Jung, J. Y., & Chung, Y. C. (2001). *Novel method for enhancing permeate flux of submerged membrane system in two-phase anaerobic reactor. Water Research*, 35(2), 471–477. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00255-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00255-4)
- Lesjean, B., Rosenberger, S., Laabs, C., Jekel, M., Gnirss, R., & Amy, G. (2005). *Correlation between membrane fouling and soluble/colloidal organic substances in membrane bioreactors for municipal wastewater treatment. Water Science and Technology*, 51(6–7), 1–8. <https://doi.org/10.2166/wst.2005.0615>
- Lesteur, M., Bellon-Maurel, V., Gonzalez, C., Latrille, E., Roger, J. M., Junqua, G., & Steyer, J. P. (2010). *Alternative methods for determining anaerobic biodegradability: A review. Process Biochemistry*, 45(4), 431–440. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2009.11.018>
- Li, C., Liu, G., Nges, I. A., Deng, L., Nistor, M., & Liu, J. (2016). *Fresh banana pseudo-stems as a tropical lignocellulosic feedstock for methane production. Energy, Sustainability and Society*, 6. <https://doi.org/10.1186/s13705-016-0093-9>
- Li, J., Lu, M., Guo, X., Zhang, H., Li, Y., & Han, L. (2018). *Insights into the improvement of alkaline hydrogen peroxide (AHP) pretreatment on the enzymatic hydrolysis of corn stover: Chemical and microstructural analyses. Bioresource Technology*, 265(March), 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.05.082>
- Li, M., Zhao, Y., Zhou, S., Xing, W., & Wong, F. S. (2007). *Resistance analysis for ceramic membrane microfiltration of raw soy sauce. Journal of Membrane Science*, 299(1–2), 122–129. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.04.033>
- Li, N., Hu, Y., Lu, Y. Z., Zeng, R. J., & Sheng, G. P. (2016). *In-situ biogas sparging enhances the performance of an anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) with mesh filter in low-strength wastewater treatment. Applied Microbiology and*

- Biotechnology*, 1–9. <https://doi.org/10.1007/s00253-016-7455-2>
- Li, Y., Jin, Y., Li, H., Borrion, A., Yu, Z., & Li, J. (2018). *Kinetic studies on organic degradation and its impacts on improving methane production during anaerobic digestion of food waste*. *Applied Energy*, 213(September 2017), 136–147. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.01.033>
- Liang, S., Liu, C., & Song, L. (2007). *Soluble microbial products in membrane bioreactor operation: Behaviors, characteristics, and fouling potential*. *Water Research*, 41(1), 95–101. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.10.008>
- Liao, B.-Q., Kraemer, J. T., & Bagley, D. M. (2006). *Anaerobic Membrane Bioreactors: Applications and Research Directions*. In *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* (Vol. 36, Issue 6). <https://doi.org/10.1080/10643380600678146>
- Lin, H., Chen, J., Wang, F., Ding, L., & Hong, H. (2011). *Feasibility evaluation of submerged anaerobic membrane bioreactor for municipal secondary wastewater treatment*. *Desalination*, 280(1–3), 120–126. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.06.058>
- Lin, H., Zhang, M., Wang, F., Meng, F., Liao, B. Q., Hong, H., Chen, J., & Gao, W. (2014). *A critical review of extracellular polymeric substances (EPSs) in membrane bioreactors: Characteristics, roles in membrane fouling and control strategies*. *Journal of Membrane Science*, 460, 110–125. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.02.034>
- Liu, H., Gu, J., Wang, S., Zhang, M., & Liu, Y. (2020). *Performance, membrane fouling control and cost analysis of an integrated anaerobic fixed-film MBR and reverse osmosis process for municipal wastewater reclamation to NEWater-like product water*. *Journal of Membrane Science*, 593(July 2019), 117442. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117442>
- Liu, H., Pang, B., Wang, H., Li, H., Lu, J., & Niu, M. (2015). *Optimization of Alkaline Sulfite Pretreatment and Comparative Study with Sodium Hydroxide Pretreatment for Improving Enzymatic Digestibility of Corn Stover*. *JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY*, 63(12), 3229–3234. <https://doi.org/10.1021/jf505433q>
- Liu, Y., Liu, H., Cui, L., & Zhang, K. (2012). *The ratio of food-to-microorganism (F/M) on membrane fouling of anaerobic membrane bioreactors treating low-strength wastewater*. *Desalination*, 297, 97–103. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.04.026>
- Liu, Z., Zhu, X., Liang, P., Zhang, X., Kimura, K., & Huang, X. (2019). *Distinction between polymeric and ceramic membrane in AnMBR treating municipal wastewater: In terms of irremovable fouling*. *Journal of Membrane Science*, 588(May), 117229. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117229>
- Llabrés-Luengo, P., & Mata-Alvarez, J. (1987). *Kinetic study of the anaerobic digestion of straw-pig manure mixtures*. *Biomass*, 14(2), 129–142. [https://doi.org/10.1016/0144-4565\(87\)90015-1](https://doi.org/10.1016/0144-4565(87)90015-1)
- López González, L. M., Pereda Reyes, I., & Romero Romero, O. (2017). *Anaerobic co-*

- digestion of sugarcane press mud with vinasse on methane yield. Waste Management*, 68, 139–145. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.016>
- Lowry, O. H., Rosebrough, N. J., Farr, A. L., & Randall, R. (1951). *The folin by oliver. Journal of Biological Chemistry*, 193, 265. [https://doi.org/10.1016/0304-3894\(92\)87011-4](https://doi.org/10.1016/0304-3894(92)87011-4)
- Ma, X. J., Yang, X. F., Zheng, X., Lin, L., Chen, L. H., Huang, L. L., & Cao, S. L. (2014). *Degradation and dissolution of hemicelluloses during bamboo hydrothermal pretreatment. Bioresource Technology*, 161, 215–220. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.044>
- Mao, C., Feng, Y., Wang, X., & Ren, G. (2015). *Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 540–555. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.032>
- Martín Juárez, J., Lorenzo Hernando, A., Muñoz Torre, R., Blanco Lanza, S., & Bolado Rodríguez, S. (2016). *Saccharification of microalgae biomass obtained from wastewater treatment by enzymatic hydrolysis. Effect of alkaline-peroxide pretreatment. Bioresource Technology*, 218, 265–271. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.06.087>
- Martinez-Sosa, D., Helmreich, B., Netter, T., Paris, S., Bischof, F., & Horn, H. (2011). *Anaerobic submerged membrane bioreactor (AnSMBR) for municipal wastewater treatment under mesophilic and psychrophilic temperature conditions. Bioresource Technology*, 102(22), 10377–10385. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.09.012>
- Mata-Alvarez, J., Dosta, J., Romero-Güiza, M. S., Fonoll, X., Peces, M., & Astals, S. (2014). *A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013. Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 36, 412–427. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.04.039>
- Mata-Alvarez, J., Macé, S., & Llabrés, P. (2000). *Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. Bioresource Technology*, 74(1), 3–16. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00023-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00023-7)
- Mei, X., Wang, Z., Miao, Y., & Wu, Z. (2016a). *Recover energy from domestic wastewater using anaerobic membrane bioreactor: Operating parameters optimization and energy balance analysis. Energy*, 98, 146–154. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.01.011>
- Mei, X., Wang, Z., Miao, Y., & Wu, Z. (2016b). *Recover energy from domestic wastewater using anaerobic membrane bioreactor: Operating parameters optimization and energy balance analysis. Energy*, 98, 146–154. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.01.011>
- Mei, X., Wang, Z., Miao, Y., & Wu, Z. (2018). *A pilot-scale anaerobic membrane bioreactor under short hydraulic retention time for municipal wastewater treatment: Performance and microbial community identification. Journal of Water Reuse and Desalination*, 8(1), 58–67. <https://doi.org/10.2166/wrd.2017.164>
- Meng, F., Chae, S. R., Drews, A., Kraume, M., Shin, H. S., & Yang, F. (2009). *Recent*

- advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material*. In *Water Research* (Vol. 43, Issue 6, pp. 1489–1512). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.12.044>
- Meng, F., Shi, B., Yang, F., & Zhang, H. (2007). *Effect of hydraulic retention time on membrane fouling and biomass characteristics in submerged membrane bioreactors*. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 30(5), 359–367. <https://doi.org/10.1007/s00449-007-0132-1>
- Meng, L., Kang, S., Zhang, X., Wu, Y., & Sun, R. (2012). *Comparative Characterization of Lignins Extracted from Cotton Stalk Based on Complete Dissolution in Different Systems*. *INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH*, 51(29), 9858–9866.
- Metcalf&Eddy, Tchobanoglous, G., Burton, L. F., & Stensel, H. D. (2004). *Wastewater engineering : treatment and reuse* (Internatio). Mc-Graw-Hill.
- Michalsk, K., & Ledakowicz, S. (2014). *Alkaline hydrogen peroxide pretreatment of energy crops for biogas production*. *Chemical Papers*, 68(7), 913–922. <https://doi.org/10.2478/s11696-013-0531-5>
- Miller, G. L. (1959). *Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar*. *Anal. Chemistry*, 31, 426–428.
- Monsalvo, V. M., McDonald, J. A., Khan, S. J., & Le-Clech, P. (2014). *Removal of trace organics by anaerobic membrane bioreactors*. *Water Research*, 49, 103–112. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.11.026>
- Montgomery, D. C. (2001). *Design and Analysis of Experiments* (5th ed.). John Wiley and sons Publishers.
- Moraes, B. S., Triolo, J. M., Lecona, V. P., Zaiat, M., & Sommer, S. G. (2015). *Biogas production within the bioethanol production chain: Use of co-substrates for anaerobic digestion of sugar beet vinasse*. *Bioresource Technology*, 190, 227–234. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.04.089>
- Mu, L., Zhang, L., Zhu, K., Ma, J., Ifran, M., & Li, A. (2019). *Anaerobic co-digestion of sewage sludge, food waste and yard waste: Synergistic enhancement on process stability and biogas production*. *Science of the Total Environment*, 704, 135429. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135429>
- Negro, C., Tommasi, L., & Miceli, A. (2003). *Phenolic compounds and antioxidant activity from red grape marc extracts*. *Bioresource Technology*, 87(1), 41–44. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(02\)00202-X](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(02)00202-X)
- Ng, H. Y., Tan, T. W., Ong, S. L., Toh, C. A., & Loo, Z. P. (2006). *Effects of solid retention time on the performance of submerged anoxic/oxic membrane bioreactor*. *Water Science and Technology*, 53(6), 7–13. <https://doi.org/10.2166/wst.2006.162>
- Ng, K. K., Shi, X., & Ng, H. Y. (2015). *Evaluation of system performance and microbial communities of abioaugmented anaerobic membrane bioreactor treating pharmaceutical wastewater*. *Water Research*, 81, 311–324. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.05.033>
- Nielfa, A., Cano, R., & Fdz-Polanco, M. (2015). *Theoretical methane production*

- generated by the co-digestion of organic fraction municipal solid waste and biological sludge. *Biotechnology Reports*, 5(1), 14–21. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2014.10.005>
- Oberoi, H. S., Vadlani, P. V., Saidal, L., Bansal, S., & Hughes, J. D. (2011). *Ethanol production from banana peels using statistically optimized simultaneous saccharification and fermentation process*. *Waste Management*, 31(7), 1576–1584. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.02.007>
- Ozgun, H. (2015). *ANAEROBIC MEMBRANE BIOREACTORS FOR COST-EFFECTIVE MUNICIPAL WATER REUSE* (Issue Ekim) [İstanbul Teknik Üniversitesi]. <https://doi.org/10.1145/3132847.3132886>
- Ozgun, H., Gimenez, J. B., Ersahin, M. E., Tao, Y., Spanjers, H., & van Lier, J. B. (2015). *Impact of membrane addition for effluent extraction on the performance and sludge characteristics of upflow anaerobic sludge blanket reactors treating municipal wastewater*. *Journal of Membrane Science*, 479, 95–104. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.12.021>
- Öztürk, İ. (2007). *Anaerobik Arıtma ve Uygulamaları*. Su vakfı.
- Padam, B. S., Tin, H. S., Chye, F. Y., & Abdullah, M. I. (2014). *Banana by-products: an under-utilized renewable food biomass with great potential*. *Journal of Food Science and Technology*, 51(12), 3527–3545. <https://doi.org/10.1007/s13197-012-0861-2>
- Palacios, S., Ruiz, H. A., Ramos-Gonzalez, R., Martínez, J., Segura, E., Aguilar, M., Aguilera, A., Michelena, G., Aguilar, C., & Ilyina, A. (2017). *Comparison of physicochemical pretreatments of banana peels for bioethanol production*. *Food Science and Biotechnology*, 26(4), 993–1001. <https://doi.org/10.1007/s10068-017-0128-9>
- Palamae, S., Palachum, W., Chisti, Y., & Choorit, W. (2014). *Retention of hemicellulose during delignification of oil palm empty fruit bunch (EFB) fiber with peracetic acid and alkaline peroxide*. *Biomass and Bioenergy*, 66, 240–248. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.03.045>
- Pan, S., Wen, C., Liu, Q., Chi, Y., Mi, H., Li, Z., Du, L., Huang, R., & Wei, Y. (2019). *A novel hydraulic biogas digester controlling the scum formation in batch and semi-continuous tests using banana stems*. *Bioresource Technology*, 286(April), 121372. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121372>
- Pazmiño-Hernandez, M., Moreira, C. M., & Pullammanappallil, P. (2017). *Feasibility assessment of waste banana peduncle as feedstock for biofuel production*. *Biofuels*, 0(0), 1–12. <https://doi.org/10.1080/17597269.2017.1323321>
- Pei, P., Zhang, C., Li, J., & Chang, S. (2014). *Optimization of NaOH Pretreatment for Enhancement of Biogas Production of Banana Pseudo-Stem Fiber using Response Surface Methodology*. 9(3), 5073–5087.
- Pei, P., Zhang, C., Li, J., Chang, S., Li, S., Wang, J., Zhao, M., Jiang, L., Yu, M., & Chen, X. (2014). *Optimization of NaOH Pretreatment for Enhancement of Biogas Production of Banana Pseudo-Stem Fiber using Response Surface Methodology*. *BioResources*, 9(3), 5073–5087.

- Peña, M., do Nascimento, T., Gouveia, J., Escudero, J., Gómez, A., Letona, A., Arrieta, J., & Fdz-Polanco, F. (2019). *Anaerobic submerged membrane bioreactor (AnSMBR) treating municipal wastewater at ambient temperature: Operation and potential use for agricultural irrigation. Bioresource Technology*, 282(March), 285–293. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.03.019>
- Petri, B. G., Watts, R. J., Teel, A. L., & Huling, S. G. (2011). *FUNDAMENTALS OF ISCO USING HYDROGEN PEROXIDE*. In R. L. Siegrist, M. Crimi, & T. J. Simpkin (Eds.), *In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation*. Springer.
- Pitt, R. E., Cross, T. L., Pell, A. N., Schofield, P., & Doane, P. H. (1999). *Use of in vitro gas production models in ruminal kinetics. Mathematical Biosciences*. [https://doi.org/10.1016/S0025-5564\(99\)00020-6](https://doi.org/10.1016/S0025-5564(99)00020-6)
- Pollice, A., Laera, G., Saturno, D., & Giordano, C. (2008). *Effects of sludge retention time on the performance of a membrane bioreactor treating municipal sewage. Journal of Membrane Science*, 317(1–2), 65–70. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.08.051>
- Pretel, R., Moñino, P., Robles, A., Ruano, M. V., Seco, A., & Ferrer, J. (2016). *Economic and environmental sustainability of an AnMBR treating urban wastewater and organic fraction of municipal solid waste. Journal of Environmental Management, In press(In press)*, 83–92. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.04.057>
- Psoch, C., & Schiewer, S. (2006). *Anti-fouling application of air sparging and backflushing for MBR. Journal of Membrane Science*, 283(1–2), 273–280. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.06.042>
- Ramesh, A., Lee, D. J., & Lai, J. Y. (2007). *Membrane biofouling by extracellular polymeric substances or soluble microbial products from membrane bioreactor sludge. Applied Microbiology and Biotechnology*, 74(3), 699–707. <https://doi.org/10.1007/s00253-006-0706-x>
- Rittmann, B., & McCarty, P. L. (2001). *Environmental Biotechnology: Principles And Applications*. In McGraw-Hill Book Co., New York. [https://doi.org/10.1016/S0958-1669\(96\)80047-4](https://doi.org/10.1016/S0958-1669(96)80047-4)
- Robles, Á., Durán, F., Ruano, M. V., Ribes, J., Rosado, A., Seco, A., & Ferrer, J. (2015). *Instrumentation, control, and automation for submerged anaerobic membrane bioreactors. Environmental Technology*, 36(14), 1–12. <https://doi.org/10.1080/09593330.2015.1012180>
- Rodrigues, V. M., Rosa, P. T. V., Marques, M. O. M., Petenate, A. J., & Meireles, M. A. A. (2003). *Supercritical extraction of essential oil from aniseed (Pimpinella anisum L) using CO2: Solubility, kinetics, and composition data. Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(6), 1518–1523. <https://doi.org/10.1021/jf0257493>
- Rosentrater, K. A., Todey, D., & Persyn, R. (2009). *Quantifying Total and Sustainable Agricultural Biomass Resources in South Dakota – A Preliminary Assessment. Agricultural Engineering International: The CIGR Journal of Scientific Research and Development*, 11, 1–14.

- Ruigómez, I., Vera, L., González, E., González, G., & Rodríguez-Sevilla, J. (2016). *A novel rotating HF membrane to control fouling on anaerobic membrane bioreactors treating wastewater. Journal of Membrane Science*, 501, 45–52. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.12.011>
- Saha, S., Kurade, M. B., El-dalatony, M. M., Chatterjee, P. K., Sung, D., & Jeon, B. (2016). *Improving bioavailability of fruit wastes using organic acid: An exploratory study of biomass pretreatment for fermentation. Energy Conversion and Management*, 127, 256–264. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.09.016>
- Saleh, T. A., & Gupta, V. K. (2016). *Nanomaterial and Polymer Membranes*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/c2013-0-19381-6>
- Sambusiti, C. (2013). *Physical, chemical and biological pretreatments to enhance biogas production from lignocellulosic substrates. PhD Thesis, Politecnico Di Milano, Italy.*, 226. <https://www.politesi.polimi.it/handle/10589/74843>
- Sanjaya, A. P., Cahyanto, M. N., & Millati, R. (2016). *Mesophilic batch anaerobic digestion from fruit fragments. Renewable Energy*, 98, 135–141. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.02.059>
- Santos, a., & Judd, S. (2010). *The Commercial Status of Membrane Bioreactors for Municipal Wastewater. Separation Science and Technology*, 45(March 2015), 850–857. <https://doi.org/10.1080/01496391003662337>
- Schroyen, M., Vervaeren, H., Raes, K., & Van Hulle, S. W. H. (2018). *Modelling and simulation of anaerobic digestion of various lignocellulosic substrates in batch reactors: Influence of lignin content and phenolic compounds II. Biochemical Engineering Journal*, 134, 80–87. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2018.03.017>
- Seib, M. D., Berg, K. J., & Zitomer, D. H. (2016a). *Low Energy Anaerobic Membrane Bioreactor for Municipal Wastewater Treatment. Journal of Membrane Science, Submitted*, 450–457. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.05.007>
- Seib, M. D., Berg, K. J., & Zitomer, D. H. (2016b). *Reduced energy demand for municipal wastewater recovery using an anaerobic floating filter membrane bioreactor. Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, 2, 290–297. <https://doi.org/10.1039/C5EW00244C>
- Shin, C., McCarty, P. L., Kim, J., & Bae, J. (2014). *Pilot-scale temperate-climate treatment of domestic wastewater with a staged anaerobic fluidized membrane bioreactor (SAF-MBR). Bioresource Technology*, 159, 95–103. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.02.060>
- Silverstein, R. A., Chen, Y., Sharma-shivappa, R. R., Boyette, M. D., & Osborne, J. (2007). *A comparison of chemical pretreatment methods for improving saccharification of cotton stalks.* 98, 3000–3011. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.10.022>
- Sivanarutselvi, S., Poornima, P., Muthukumar, K., & Velan, M. (2018). *Studies on effect of alkali pretreatment of banana pseudostem for fermentable sugar production for biobutanol production. Journal of Environmental Biology.*
- Smith, A. L., Skerlos, S. J., & Raskin, L. (2015). *Membrane biofilm development*

- improves COD removal in anaerobic membrane bioreactor wastewater treatment. Microbial Biotechnology*, 8(5), 883–894. <https://doi.org/10.1111/1751-7915.12311>
- Smith, A. L., Stadler, L. B., Love, N. G., Skerlos, S. J., & Raskin, L. (2012). *Perspectives on anaerobic membrane bioreactor treatment of domestic wastewater: A critical review. Bioresource Technology*, 122, 149–159. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.055>
- Song, Z., Yang, G., Guo, Y., & Zhang, T. (2012). *Comparison of two chemical pretreatments of rice straw for biogas production by anaerobic digestion. BioResources*, 7(3), 3223–3236. <https://doi.org/10.15376/biores.7.3.3223-3236>
- Souza, E. L., Liebl, G. F., Marangoni, C., Sellin, N., & Millena, S. (2014). *Bioethanol from fresh and dried banana plant pseudostem. Chemical Engineering Transactions*, 38, 271–276. <https://doi.org/10.3303/CET1438046>
- Spagni, A., Ferraris, M., & Casu, S. (2015). *Modelling wastewater treatment in a submerged anaerobic membrane bioreactor. Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 50(3), 325–331. <https://doi.org/10.1080/10934529.2015.981123>
- Speece, E. R. (1996). *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters*. Archae Press.
- Spérandio, M., Masse, A., Espinosa-Bouchot, M. C., & Cabassud, C. (2005). *Characterization of sludge structure and activity in submerged membrane bioreactor. Water Science and Technology*, 52(10–11), 401–408. <https://doi.org/10.2166/wst.2005.0717>
- Stat Teaser, N. from S.-E. (2004). *Interpreting Lack of Fit*. <http://www.statease.com/news/news0405.pdf>
- Su, Y., Du, R., Guo, H., Cao, M., Wu, Q., Su, R., Qi, W., & He, Z. (2015). *Fractional pretreatment of lignocellulose by alkaline hydrogen peroxide: Characterization of its major components. Food and Bioprocess Technology*, 94(April), 322–330. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2014.04.001>
- Sukhbaatar, B., Hassan, E. B., Kim, M., Steele, P., & Ingram, L. (2014). *Optimization of hot-compressed water pretreatment of bagasse and characterization of extracted hemicelluloses. Carbohydrate Polymers*, 101, 196–202. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.09.027>
- Sun, C., Liu, R., Cao, W., Yin, R., Mei, Y., & Zhang, L. (2015). *Impacts of Alkaline Hydrogen Peroxide Pretreatment on Chemical Composition and Biochemical Methane Potential of Agricultural Crop Stalks. Energy and Fuels*, 29(8), 4966–4975. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00838>
- Sun, R. C., Fang, J. M., & Tomkinson, J. (2000). *Delignification of rye straw using hydrogen peroxide. Industrial Crops and Products*, 12(2), 71–83. [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(00\)00039-X](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(00)00039-X)
- Sun, Y., & Cheng, J. (2002). *Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review. Bioresource Technology*, 83(1), 1–11. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00212-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00212-7)

- Syaichurrozi, I. (2018). *Biogas production from co-digestion Salvinia molesta and rice straw and kinetics*. *Renewable Energy*, 115, 76–86. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.08.023>
- Syaichurrozi, I., Budiyo, & Sumardiono, S. (2013). *Predicting kinetic model of biogas production and biodegradability organic materials: Biogas production from vinasse at variation of COD/N ratio*. *Bioresource Technology*, 149, 390–397. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.09.088>
- Syaichurrozi, I., Dwicahyanto, S., & Selis Toron, Y. (2016). *Biogas Production from Co-Digestion Vinasse Waste and Tofu-Processing Wastewater and Kinetics*. *INTERNATIONAL JOURNAL of RENEWABLE ENERGY RESEARCH I.Syaichurrozi et Al*, 6(3).
- Tchobanoglous, G., Theisen, H., & Vigil, S. A. (1993). *Integrated solid waste management: engineering principles and management issues*. McGraw-Hill. https://books.google.com.tr/books/about/Integrated_Solid_Waste_Management_Engine.html?id=4fAeAQAAIAAJ&redir_esc=y
- Thakur, S., & Shrivastava, B. (2013). *Degradation and selective ligninolysis of wheat straw and banana stem for an efficient bioethanol production using fungal and chemical pretreatment*. 365–372. <https://doi.org/10.1007/s13205-012-0102-4>
- Trad, Z., Vial, C., Fontaine, J. P., & Larroche, C. (2015). *Modeling of hydrodynamics and mixing in a submerged membrane bioreactor*. *Chemical Engineering Journal*, 282, 77–90. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.119>
- Trussell, R. S., Merlo, R. P., Hermanowicz, S. W., & Jenkins, D. (2006). *The effect of organic loading on process performance and membrane fouling in a submerged membrane bioreactor treating municipal wastewater*. *Water Research*, 40(14), 2675–2683. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.04.020>
- Trussell, R. S., Merlo, R. P., Hermanowicz, S. W., & Jenkins, D. (2007). *Influence of mixed liquor properties and aeration intensity on membrane fouling in a submerged membrane bioreactor at high mixed liquor suspended solids concentrations*. *Water Research*, 41(5), 947–958. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.11.012>
- Trzcinski, A. P., & Stuckey, D. C. (2016). *Effect of sparging rate on permeate quality in a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBR) treating leachate from the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW)*. *Journal of Environmental Management*, 168, 67–73. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.11.055>
- TÜİK. (2019). *Türkiye İstatistik Kurumu, Tarım Alanları İstatistikleri*. http://www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=1001
- Türker, M. (2008). *Anaerobik Biyoteknoloji ve Biyoenerji Üretimi*. Çevkor.
- ÜLKÜ, G. (1989). *Su Kirliliği Yönetmeliğinin Fabrikalarımızda Getirdiği Yükümlükler Ve Gerekli Atıksu Analizleri El Kitabı*. Şeker Enstitüsü.
- Umaiyakunjaram, R., & Shanmugam, P. (2016). *Study on submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBR) treating high suspended solids raw tannery wastewater for biogas production*. *Bioresource Technology*, 216, 785–792.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.06.017>

- Us, E., & Perendeci, N. A. (2012). *Improvement of methane production from greenhouse residues: Optimization of thermal and H₂SO₄ pretreatment process by experimental design*. *Chemical Engineering Journal*, 181–182, 120–131. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.038>
- Van Soest, P. J. (1963). *Use of detergent in the analysis of fibrous feeds. A rapid method for the determination of fibre and lignin*. *Journal of the Association of Analytical Chemists*, 46(5), 829–835.
- Wallace, J. M., & Safferman, S. I. (2014). *Anaerobic membrane bioreactors and the influence of space velocity and biomass concentration on methane production for liquid dairy manure*. *Biomass and Bioenergy*, 66(Cmd), 143–150. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.02.021>
- Ward, A. J., Hobbs, P. J., Holliman, P. J., & Jones, D. L. (2008). *Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources*. *Bioresource Technology*, 99(17), 7928–7940. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.02.044>
- Watanabe, Y., Kimura, K., & Itonaga, T. (2006). *Influence of dissolved organic carbon and suspension viscosity on membrane fouling in submerged membrane bioreactor*. *Separation Science and Technology*, 41(7), 1371–1382. <https://doi.org/10.1080/01496390600633832>
- Wei, C.-H., Harb, M., Amy, G., Hong, P.-Y., & Leiknes, T. (2014). *Sustainable organic loading rate and energy recovery potential of mesophilic anaerobic membrane bioreactor for municipal wastewater treatment*. *Bioresource Technology*, 166, 326–334. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.05.053>
- Wobiwo, F. A., Alleluya, V. K., Emaga, T. H., Boda, M., Fokou, E., Gillet, S., Deleu, M., & Gerin, P. A. (2017). *Recovery of fibers and biomethane from banana peduncles biomass through anaerobic digestion*. *Energy for Sustainable Development*, 37, 60–65. <https://doi.org/10.1016/j.esd.2017.01.005>
- Wobiwo, F. A., Emaga, T. H., Fokou, E., Boda, M., Gillet, S., Deleu, M., Richel, A., & Gerin, P. A. (2017). *Comparative biochemical methane potential of some varieties of residual banana biomass and renewable energy potential*. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 7(2), 167–177. <https://doi.org/10.1007/s13399-016-0222-x>
- Wu, B., Li, Y., Lim, W., Lee, S. L., Guo, Q., Fane, A. G., & Liu, Y. (2017). *Single-stage versus two-stage anaerobic fluidized bed bioreactors in treating municipal wastewater: Performance, foulant characteristics, and microbial community*. *Chemosphere*, 171, 158–167. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.069>
- Xiang, Q., & Lee, Y. Y. (2000). *Oxidative cracking of precipitated hardwood lignin by hydrogen peroxide*. *Applied Biochemistry and Biotechnology - Part A Enzyme Engineering and Biotechnology*, 84–86(May 1999), 153–162. <https://doi.org/10.1385/ABAB:84-86:1-9:153>
- Xiao, X., Huang, Z., Ruan, W., Yan, L., & Miao, H. (2015). *Bioresource Technology Evaluation and characterization during the anaerobic digestion of high-strength*

- kitchen waste slurry via a pilot-scale anaerobic membrane bioreactor. Bioresource Technology*, 193, 234–242. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.06.065>
- Xie, K., Lin, H. J., Mahendran, B., Bagley, D. M., Leung, K. T., Liss, S. N., & Liao, B. Q. (2010). *Performance and fouling characteristics of a submerged anaerobic membrane bioreactor for kraft evaporator condensate treatment. Environmental Technology*, 31(5), 511–521. <https://doi.org/10.1080/09593330903527898>
- Xu, F., Sun, J., Sun, R., Fowler, P., & Baird, M. S. (2006). *Comparative study of organosolv lignins from wheat straw. Industrial Crops and Products*, 23, 180–193. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2005.05.008>
- Xu, F., Yu, J., Tesso, T., Dowell, F., & Wang, D. (2013). *Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review. Applied Energy*, 104, 801–809. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.12.019>
- Xu, J., Sun, Y., & Sun, R. (2014). *Structural and Hydrolysis Characteristics of Cypress Pretreated by Ionic Liquids in a Microwave Irradiation Environment. BIOENERGY RESEARCH*, 7(4), 1305–1316. <https://doi.org/10.1007/s12155-014-9464-2>
- Yiğit, N. Ö. (2008). *Membran Biyoreaktörü İle (Mbr) Evsel Atıksu Arıtımı*. Süleyman Demirel Üniversitesi.
- Yoo, R. H., Kim, J. H., McCarty, P. L., & Bae, J. H. (2014). *Effect of temperature on the treatment of domestic wastewater with a staged anaerobic fluidized membrane bioreactor. Water Science and Technology*, 69(6), 1145–1150. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.793>
- Yu, D., Li, C., Wang, L., Zhang, J., Liu, J., & Wei, Y. (2016). *Multiple effects of trace elements on methanogenesis in a two-phase anaerobic membrane bioreactor treating starch wastewater. Applied Microbiology and Biotechnology*, 1–12. <https://doi.org/10.1007/s00253-016-7289-y>
- Yue, X., Keat, Y., Koh, K., & Ng, H. Y. (2015). *Effects of dissolved organic matters (DOMs) on membrane fouling in anaerobic ceramic membrane bioreactors (AnCMBRs) treating domestic wastewater. Water Research*, 86, 96–107. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.07.038>
- Yue, X., Koh, Y. K. K., & Ng, H. Y. (2015). *Effects of dissolved organic matters (DOMs) on membrane fouling in anaerobic ceramic membrane bioreactors (AnCMBRs) treating domestic wastewater. Water Research*, 86, 96–107. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.07.038>
- Yurtsever, A. (2016). *Tekstil Endüstrisi Atıksularının Anaerobik Ve Aerobik Membran Biyoreaktörlerle Arıtılabilirliği Ve Tıkanma Özelliklerinin İncelenmesi*. Yıldız Teknik Üniversitesi.
- Yurtsever, A., Calimlioglu, B., & Sahinkaya, E. (2017a). *Impact of SRT on the efficiency and microbial community of sequential anaerobic and aerobic membrane bioreactors for the treatment of textile industry wastewater. Chemical Engineering Journal*, 314, 378–387. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.156>
- Yurtsever, A., Calimlioglu, B., & Sahinkaya, E. (2017b). *Impact of SRT on the*

- efficiency and microbial community of sequential anaerobic and aerobic membrane bioreactors for the treatment of textile industry wastewater. Chemical Engineering Journal*, 314, 378–387. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.156>
- Yurtsever, A., Sahinkaya, E., Aktaş, Ö., Uçar, D., Çınar, Ö., & Wang, Z. (2015). *Performances of anaerobic and aerobic membrane bioreactors for the treatment of synthetic textile wastewater. Bioresource Technology*, 192, 564–573. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.06.024>
- Zentgyörgyi, E. S., & Akó, K. B. É. (2010). *Anaerobic Membrane Bioreactors. Hungarian Journal of Industrial Chemistry*, 38(2), 181–185.
- Zhang, C., Bi, S., Zhao, M., Chang, S., Li, Y., Pei, P., Gao, X., Zhang, L., Li, J., & Li, S. (2016). *Biogas Production Performance of Different Components from Banana Stems. Energy and Fuels*, 30, 6425–6429. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00657>
- Zhang, C., Li, J., Liu, C., Liu, X., Wang, J., Li, S., Fan, G., & Zhang, L. (2013). *Alkaline pretreatment for enhancement of biogas production from banana stem and swine manure by anaerobic codigestion. Bioresource Technology*, 149, 353–358. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.09.070>
- Zhang, J., Chua, H. C., Zhou, J., & Fane, A. G. (2006). *Effect of sludge retention time on membrane bio-fouling intensity in a submerged membrane bioreactor. Separation Science and Technology*, 41(7), 1313–1329. <https://doi.org/10.1080/01496390600683647>
- Zhang, W., Wei, Q., Wu, S., Qi, D., Li, W., Zuo, Z., & Dong, R. (2014). *Batch anaerobic co-digestion of pig manure with dewatered sewage sludge under mesophilic conditions. Applied Energy*, 128, 175–183. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.04.071>
- Zhen, G., Lu, X., Kobayashi, T., Kumar, G., & Xu, K. (2016). *Anaerobic co-digestion on improving methane production from mixed microalgae (Scenedesmus sp., Chlorella sp.) and food waste: Kinetic modeling and synergistic impact evaluation. Chemical Engineering Journal*, 299, 332–341.
- Zheng, Y., Zhao, J., Xu, F., & Li, Y. (2014). *Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. Progress in Energy and Combustion Science*, 42(1), 35–53. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2014.01.001>
- Zhu, M. Q., Wen, J. L., Wang, Z. W., Su, Y. Q., Wei, Q., & Sun, R. C. (2015). *Structural changes in lignin during integrated process of steam explosion followed by alkaline hydrogen peroxide of Eucommia ulmoides Oliver and its effect on enzymatic hydrolysis. Applied Energy*, 158, 233–242. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.08.085>
- Ziemiński, K., & Kowalska-Wentel, M. (2015). *Effect of enzymatic pretreatment on anaerobic co-digestion of sugar beet pulp silage and vinasse. Bioresource Technology*, 180, 274–280. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.12.035>
- Zwietering, M. H., Jongenburger, I., Rombouts, F. M., & Van't Riet, K. (1990). *Modeling of the bacterial growth curve. Applied and Environmental Microbiology*.

ÖZGEÇMİŞ

FATİH YILMAZ

fyilmaz@akdeniz.edu.tr



ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Doktora 2014-2020	Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği ABD, Antalya
Yüksek Lisans 2009-2012	İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği ABD, İstanbul
Lisans 2005-2009	Yıldız Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul

MESLEKİ VE İDARİ GÖREVLER

Araştırma Görevlisi 2014-Devam Ediyor	Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Antalya
Araştırma Görevlisi 2011-2014	İstanbul Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul

ESERLER

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

- 1- Yilmaz F., Kökdemir Ünşar E., Perendeci N.A., "Enhancement of Methane Production from Banana Harvesting Residues: Optimization of Thermal-Alkaline Hydrogen Peroxide Pretreatment Process by Experimental Design", WASTE AND BIOMASS VALORIZATION, vol.10, pp.3071-3087, 2019
- 2- Özey Y., Kökdemir Ünşar E., Işık Z., Yilmaz F., Dizge N., Perendeci N.A., et al., "Optimization of electrocoagulation process and combination of anaerobic digestion for the treatment of pistachio processing wastewater", JOURNAL OF CLEANER PRODUCTION, vol.196, pp.42-50, 2018
- 3- Gömeç Ç.Y. , Çetecioglu Z., Özbayram G., Yilmaz F., İnce O., "Bioenergy production from diluted poultry manure and microbial consortium inside Anaerobic Sludge Bed Reactor at sub-mesophilic conditions", JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCE AND HEALTH PART B-PESTICIDES FOOD CONTAMINANTS AND AGRICULTURAL WASTES, pp.775-785, 2014

Ulusal hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

- 1- Yilmaz F., Kökdemir Ünşar E., Akman H.E., Perendeci N.A., Yıldız O., "Büyükbaş Hayvan Atıkları İle Sera Hasat Atıklarından Biyogaz Üretimi Ve Birlikte Anaerobik Parçalanma Prosesinin Modellenmesi", Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi *, cilt.28, ss.62-69, 2017

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler

- 1- Kökdemir Ünşar E., Yilmaz F., Perendeci N.A., "Kanalizasyon Şebekesine Sızan Yeraltı Suyu ve Yağmur Suyunun Atıksu Arıtma Tesisine Etkisi Antalya Örneği", 4th International Water Congress, İzmir, TÜRKİYE, pp.783-793
- 2- Yilmaz F., Otuzaltı M.M., Kökdemir Ünşar E., Karatay M., Ateş M., Akin R., et al., "Comparison of Full Scale Aerobic Membrane Bioreactor (AMBR) and Anaerobic, Anoxic -Aerobic (A2O) Process for Treating Municipal Wastewater", 4th International Water Congress, İzmir, TÜRKİYE, pp.782-782
- 3- Yilmaz F., Kökdemir Ünşar E., Perendeci N.A., "Enhancement of Biogas Production from Banana Harvesting Residues (BHR): Effects of Alkaline H₂O₂ Pretreatment", 15th IWA World Conference on Anaerobic Digestion, Pekin, ÇİN HALK CUM.
- 4- Yilmaz F., "Effect Of Different Seed Sources On Uasb Reactor Performance Treating Chicken Manure At Ambient Temperature", 13. World Congress on Anaerobic Digestion, Santiago De Compostela, İSPANYA, 25-28 Haziran 2013, pp.10-10
- 5- Yilmaz F., "Bacterial Communities Induced Biofilm Fouling In Aerobic Membrane Bioreactor", 6th IWA Specialist Conference on Membrane Technology for Water and Wastewater Treatment, Aachen, ALMANYA, 4-7 Ekim 2011, pp.10-10

6- Yılmaz F., "Treatment Of Produced Water Generated From Gas Production Wells By Mf And Nf/Ro Membranes", IWA Regional Conference and Exhibition on Membrane Technology and Water Reuse, İSTANBUL, TÜRKİYE, 18-22 Ekim 2010, pp.10-12

7- Yılmaz F., "Effect Of Pre-Ozonation In Membrane Bioreactor (Mbr) System During Treatment Of Produced Water", IWA Regional Conference and Exhibition on Membrane Technology and Water Reuse, İSTANBUL, TÜRKİYE, 18-22 Ekim 2010, pp.10-12

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler

1- Yılmaz F., Kökdemir Ünşar E. and Perendeci N.A. 2019. Co-digestion of alcohol distillery wastes: Interaction of vinasse, aniseed and pomace. 16th IWA World Conference on Anaerobic Digestion, 23-27 June 2019, Delft, Netherlands.

2- Yılmaz F., Otuzaltı M.M., Kökdemir Ünşar E., Karatay M., Ateş M., Akin R., Yıldız O. and Perendeci A. 2019. Comparison of full scale aerobic membrane bioreactor (AMBR) and anaerobic, anoxic - aerobic (A²O) process for treating municipal wastewater. WPMC 2019, Water Problems in the Mediterranean Countries, 6-10 May 2019, Nicosia, Cyprus.

3- Tığız E., Çevik T.N., Tekirler E., Sezek Tıraş B., Kökdemir Ünşar E., Yılmaz F., et al., "Termal-NaOH Ön Arıtma Prosesinin Zeytinyağı Üretim Atıklarından Biyogaz Üretimine Etkisi", 12. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, ANKARA, TÜRKİYE, 5-7 Ekim 2017, ss.66-68

4- Yılmaz F., Kökdemir Ünşar E., Akman H.E., Perendeci N.A., Yıldız O., "Büyükbaş Hayvan Atıkları ve Sera Atıklarından Biyogaz Üretimi ve Birlikte Anaerobik Parçalanma Prosesinin Modellenmesi", 12. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, ANKARA, TÜRKİYE, 5-7 Ekim 2017, ss.69-71

5- Yılmaz F., Kökdemir Ünşar E., Perendeci N.A., "Evsel Atıksuların Arıtılmasında Anaerobik Membran Biyoreaktörler", 5. Ulusal Membran Teknolojileri ve Uygulamaları Sempozyumu - MEMTEK 2017, İSTANBUL, TÜRKİYE, 21-23 Eylül 2017, ss.96-96

6- Yılmaz F., "Hidrokarbon İçeren Petrol ve Doğalgaz Üretim Atıksularının Membran Biyoreaktör (MBR) ile Arıtımı ", İTÜ 12. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, İSTANBUL, TÜRKİYE, 16-18 Haziran 2010, ss.30-32

ÖDÜLLER

1- German Water Partnership, GWP Award 2017 Turkey