



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜKSEK YAĞ İÇERİKLİ SÜT ENDÜSTRİSİ
ATIKSUYUNUN ANAEROBİK ARITIMINDA
UYA OLUŞUM VE GİDERİMİ**

Rabia KONAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

**Aralık-2011
KONYA
Her Hakkı Saklıdır**

TEZ KABUL VE ONAYI

Rabia KONAK tarafından hazırlanan “Yüksek Yağ İçerikli Süt Endüstrisi Atıksuyunun Anaerobik Arıtımında UYA Oluşum ve Giderimi” adlı tez çalışması 30/11/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

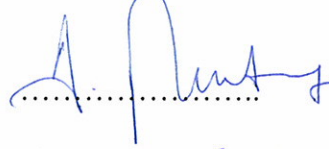
Jüri Üyeleri

Başkan
Prof. Dr. ALİ BERKTAY

Danışman
Yrd. Doç. Dr. Dilek ERDİRENÇELEBİ

Üye
Doç. Dr. GÜLNARE AHMETLİ

İmza







Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr.
FBE Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Rabia KONAK

Tarih: 07.12.2011



ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YÜKSEK YAĞ İÇERİKLİ SÜT ENDÜSTRİSİ ATIKSUYUNUN ANAEROBİK ARITIMINDA UYA OLUŞUM VE GİDERİMİ

Rabia KONAK

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Dilek ERDİRENÇELEBİ
2011, 45 Sayfa

Jüri

Yrd. Doç. Dr. Dilek ERDİRENÇELEBİ
Prof. Dr. ALİ BERKTAY
Doç. Dr. GÜLNARE AHMETLİ

Yüksek miktarda yağ-gres içeren süt endüstrisi atıksuyu peynir altı suyunun, laboratuvar ölçekli anaerobik arıtım çalışması ardışık kesikli reaktörler kullanılarak yürütülmüştür. Çalışma süresince arıtım performansı, KOİ ve yağ-gres giderimi, UYA (uçucu yağ asitleri) ve gaz oluşumu, pH ve alkalinite seviyeleri ile izlenmiştir. Adaptasyon dönemi sonunda KOİ gideriminin kararlı bir şekilde ilerlemesi ile reaktörlerde yüksek miktarda toplam UYA oluşumu ve birikimi ile metanlaşma basamağında kısmi metan oluşumu ve inhibisyon etkisi gözlenmiştir. İnhibisyon süreci boyunca UYA'nın gaz kromatografi ile niteliksel ve niceliksel analizi yapılmıştır.

Başlangıç KOİ konsantrasyonu 40,000 mg/L seviyesine ayarlanarak 1.8 kg/m³.gün'lük giderim hızı ile ortalama %51'lik arıtım elde edilmiştir. Giderilen KOİ'nin sadece %15'i metana dönüşmüştür. UYA konsantrasyonu 6000 – 10000 mg/L CaCO₃ seviyesine ulaşmış ve bu seviyede sistemde birikme eğilimi göstermiştir. UYA'nın asetojenik reaksiyonlarla oksitlenmesi sürecinde kaproik, n-bütirik ve asetik asitin oksidasyonu basamaklarında inhibisyon ve bu asitlerin sistemde birikimi gözlenmiştir. Bu UYA'ların sistemde en çok biriken türler olması kaproik ve n-bütirik asitin üst basamak reaksiyonlardan sürekli üretildiği ve her oksidasyon basamağında üretilen asetik asitin kısıtlı metanlaşma ile yeterince etkin ve hızlı giderilemediğini göstermiştir.

Metanojenik reaktörde yüksek miktarda UYA'nın elde edilmesi, oluşan şartların hidroliz-asetlenme reaksiyonlarını arttırdığını ve propiyonik asitin tamamen giderilmesi ise metanlaşmanın hidrojen üzerinden etkin şekilde gerçekleştiğini göstermiştir. Reaktörlerde biriken asetik asitin üzerinden metanlaşma basamağının inhibe olduğu ve metan oluşumunun çoğunlukla hidrojen üzerinden gerçekleştiği gözlenmiştir.

En yüksek UYA oluşumu dolayısıyla en düşük pH ve bikarbonat alkalitesi, kısmi metanlaşmanın olduğu reaktörde elde edilmiştir. pH ve bikarbonat dengesini sağlamak için reaktörlere alkali (NaOH) ilave edilmiştir. Yağ-gres giderimi %80 seviyesinde elde edilmiş ve UKM artışı elde edilmiştir. UKM artışı, sistemde oluşan biyokütle ve biyokütle üzerinde adsorblanan yağ-gresle ilişkilendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: anaerobik arıtım, lipid, peynir altı atıksuyu, uçucu yağ asitleri

ABSTRACT

MS THESIS

DETERMINATION OF VFA PRODUCTION AND OXIDATION DURING THE ANAEROBIC TREATMENT OF A HIGH FAT CONTAINING DAIRY WASTEWATER

Rabia KONAK

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN ENVIRONMENTAL ENGINEERING

Advisor: Yrd. Doç. Dr. Dilek ERDİRENÇELEBİ

2011, 45 Pages

Jury

Yrd. Doç. Dr. Dilek ERDİRENÇELEBİ

Prof. Dr. ALİ BERKTAY

Doç. Dr. GÜLNARE AHMETLİ

Laboratory scale anaerobic treatment of cheese whey was conducted in batch reactors as an example of high-lipid content dairy wastewater. Treatment performance was monitored with parameters of COD, oil and grease, VFA and gas production, pH and alkalinity. Anaerobic treatment of strong character wastewater was conducted as a batch degradation study. As a steady COD degradation started at the end of the adaptation period, a high concentration of VFA was produced and accumulated. Consecutively, partial methanation and inhibition effect were observed. During the inhibition period, samples from the reactors were analyzed in gas chromatography to determine the single VFAs qualitatively and quantitatively.

Initial COD concentration was adjusted to 40,000 mg/L where an average removal of 51% was obtained with a removal rate of 1.8 kg/m³.day. COD conversion to methane gas came out at 15 percent of the digested fraction. The VFA concentration reached a level of 6000 – 10000 mg/L and tended to accumulate. During the VFA oxidation process, caproic, n-butyric and acetic acid accumulated with inhibition signs on their oxidation steps. This accumulation indicated that caproic acid and n-butyric acid were produced from the upper oxidation steps and acetic acid produced at each oxidation level was converted to methane inefficiently creating the rate-limiting step in the process.

Maximum VFA was produced in the methanogenic reactor leading to the lowest pH and bicarbonate levels where alkali addition (NaOH) was necessary to keep pH above 6.5. The maximum VFA level indicated that methanogenic conditions promoted hydrolysis-acidogenesis reactions where the

effective oxidation of propionic acid revealed that methane production mostly proceeded via hydrogenotrophic path. Accumulation of acetic acid supported the fact that acetotrophic methane conversion was inhibited.

Oil and grease removal proceeded at 80% and volatile suspended solids increased which was correlated to biomass growth and lipid adsorbed on the biomass surface.

Keywords: anaerobic treatment, cheese whey, lipids, volatile fatty acids

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın yürütülmesi ve yönlendirilmesindeki değerli katkılarından dolayı danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Dilek ERDİRENÇELEBİ' ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca çalışma esnasında sağladıkları önemli katkılarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Mahmut ALTINBAŞ ve Prof. Dr. İzzet Öztürk'e teşekkür ederim.

Son olarak bana her şeyden çok güvenen, inanan ve destekleyen AİLEME ve arkadaşım Fulya BİZDEN'e içten teşekkür ederim.

Rabia KONAK
KONYA-2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	viii
1. GİRİŞ	1
1.1. Konunun Anlam ve Önemi.....	1
1.2. Lipitler.....	2
1.3. Anaerobik Arıtım Mikrobiyolojisi.....	6
1.4. Peynir Altı suyu Özellikleri ve Anaerobik Arıtımı.....	13
1.5. Lipitlerin Anaerobik Arıtımı.....	20
2. MATERYAL VE YÖNTEM	22
2.1. Atıksu Karakterizasyonu.....	23
2.2. Deneysel Çalışma Düzeni.....	23
2.3. Ölçüm yöntemleri.....	24
3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMALAR	26
3.1. Anaerobik Arıtım Performansı Değerlendirme Sonuçları.....	26
3.2. UYA'nın Niceliksel ve Niteliksel Olarak Belirlenmesi.....	30
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	39
4.1 Sonuçlar.....	39
4.2 Öneriler.....	40
KAYNAKLAR	41
ÖZGEÇMİŞ	45

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

C: Karbon
H: Hidrojen
O: Oksijen
N: Azot
P: Fosfor
S: Kükürt

Kısaltmalar

BOİ: Biyokimyasal oksijen ihtiyacı
KOİ: Kimyasal oksijen ihtiyacı
TUA: Toplam uçucu asit
UYA (VFA): Uçucu yağ asidi
R1: Birinci reaktör
R2: İkinci reaktör
R3: Üçüncü reaktör
MR-4: Metanojenik şartların oluştuğu dördüncü reaktör

1. GİRİŞ

1.1. Konunun Anlam ve Önemi

Günümüzde, hızlı artan nüfus ve buna bağlı olarak artan ihtiyaçları karşılamak üzere teknoloji her geçen gün gelişmektedir. Ürünlerin hammadde ihtiyacının karşılanmasından, üretimi, kullanımı ve ekonomik ömürlerini doldurduktan sonra tüketici tarafından atılmaları sürecinde, katı, sıvı ve hava kirlenmesi problemleri ortaya çıkmaktadır. Bu kirlenme başta insan sağlığını olmak üzere, canlı ve cansız tüm varlıkları olumsuz etkilemektedir.

Kirlenmeye en çok maruz kalan kaynakların başında insan ve diğer canlılar için vazgeçilmez olan su gelmektedir. İçme, kullanma, sanayi, hayvancılık, sulama, su sporları gibi değişik amaçlar için kullanılan su kaynakları, başta sanayi ve yerleşim yerlerinde su atıklarının kontrolsüz olarak çevreye boşaltımı ile kirlenmektedir. Kirlenici kaynakların bu kontrolsüz boşaltımı ile su kaynaklarının kaliteleri düşmekte ve kullanım amaçları yönünden kullanışsız bir hale gelmektedirler. Bu olumsuzlukların giderilmesi için atıksuların alıcı ortamın durumuna ve kullanım maksadına göre uygun olarak arıtıldıktan sonra boşaltımı esastır. Çevrenin bu kirlenmelerden en az etkilenmesini sağlamak için çevre teknolojilerinde önemli gelişmeler gözlenmektedir.

Biyolojik arıtma teknolojileri temelde, aerobik (havalı) ve anaerobik (havasız) olmak üzere iki bölüme ayrılabilir. Aerobik sistemler 1970'li yıllara kadar en çok kullanılan sistemlerdir. Aerobik arıtma sistemlerinin maliyeti yüksek, hızı, verimi düşük olduğundan dolayı başka sistemlerin arayışına gidilmiş ve anaerobik arıtma sistemleri geliştirilmiştir.

Anaerobik arıtma, kirliliğin azaltılmasında, özellikle gıda üretimi yapan ve tarıma dayalı endüstrilerin (şeker, maya, mısır, alkol, süt ürünleri, selüloz ve kağıt) atıksularına bir asırdan fazla süredir uygulanmaktadır. Anaerobik arıtma sistemlerinin az alan kaplaması, hızlı olması ve uygulanabilirliği sayesinde kullanımı oldukça artmıştır. Yüksek yükleme hızları, proses stabilitesi ve düşük çamur üretimi anaerobik proseslerin diğer biyolojik proseslere göre başlıca avantajları arasındadır.

Anaerobik proseslerin uygulanmalarındaki artışın en önemli sebeplerinden biri net enerji üretimidir. Bu prosesler net enerji ürettiği gibi, aynı zamanda üretilen biyogaz, fosil yakıtların yerine kullanılmaktadır. Bu sayede sera gazı etkisinin azaltılmasına olumlu katkıda bulunmaktadır. Bu durum atık arıtımında anaerobik proseslerin gelecekteki önemini arttırmaktadır.

1.2. Lipitler

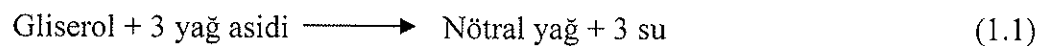
Yağlar (Lipitler), biyolojik kaynaklı organik bileşiklerdir. Lipitlerin yapılarında karbon (C) , hidrojen (H), oksijen (O) bulunur. Ayrıca azot (N), fosfor (P), kükürt(S) gibi elementler de bazı lipitlerin yapısına girerler. Lipitlerin temel yapı taşları yağ asitleridir. Bir maddenin lipit olarak kabul edilebilmesi için en azından yağ asitleriyle esterleşebilir karakterde olması gerekir. Lipitler, suda çözünmeyen, apolar veya hidrofob bileşiklerdir.

Havasız şartlarda lipaz olarak adlandırılan esteraz grubu, lipidleri parçalayıp uzun zincirli-yağ asitleri, galaktoz ve gliserol oluşturmaktadır (Erşahin, 2005). Yağlar çok yavaş hidrolize olduğundan önemli miktarda yağ ve diğer yavaş hidrolize olan maddeleri ihtiva eden atıkların havasız arıtımında hidroliz hız sınırlayıcı faktör olabilmektedir (Speece, 1996).

1.2.1. Basit Lipitler

Lipitler; yağ asitlerinin bir alkol (gliserin veya başka maddelerle) ile birleşmesinden meydana gelmektedirler.

Bir yağ molekülünde genel olarak bir molekül gliserin, üç molekül yağ asidi bulunur. Gliserin molekülünün üç tane –OH grubunun her birine bir yağ asidi molekülü bağlanır ve her bağlanma bölgesinde bir su molekülü ayrılır (Dehidrasyon Sentezi). Bir asitle bir alkol arasındaki etkileşme sonucu meydana gelen bağa ester bağı denir ve karbonil grubu ile karakterize edilmektedir.



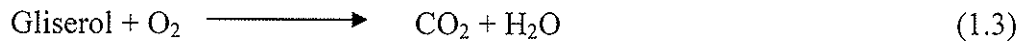
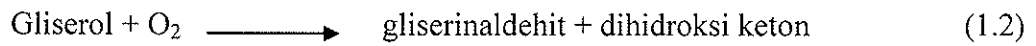
Yağ asitleri birbirinin aynı olabileceği gibi bir birinden farklı da olabilir. Yağlar (Trigliseridler); gliserol ve uzun zincirli yağ asitlerine hidroliz edilirler ve ayrıca asetat ve propiyonata oksitlenirler (Novak ve Carlson,1970).

Evsel arıtma çamurları genellikle yüksek miktarda lipit ve serbest yağ asitleri içerirler. Uzun zincirli yağ asitlerinin fermantasyonu sonucu oluşan kısa zincirli yağ asitleri ya sadece asetik asit ya da asetik asit ve propiyonik asittir (Ubay, 1993).

- **Gliserol**

Bütün lipit çeşitlerinde aynıdır. Gliserin de denir. Her biri bir hidroksil (-OH) taşıyan üç karbon atomundan meydana gelir. Yağın yaklaşık %10'unu oluşturur. Suda çözünür, organik çözücülerin büyük kısmında çözünmezler (lipitlerin tersi). Nem çekici renksiz, kıvamlı bir sıvıdır.

Gliserol yükseltgenebilir ve yükseltgendiğinde gliserinaldehit, dihidroksi keton oluşur. Tamamen yükseltgendiğinde ise karbondioksit (CO₂) ve su (H₂O) verir.



Gliseritler esterleştiği alkollere göre isimlendirilir. Eğer gliserolün her üç alkol grubu aynı asitle esterleşmişse bu aside göre adlandırılır. Bu tip gliseritlere, basit gliserit denir. Fakat yağlarda daha çok gliserinin OH gruplarının 2 veya 3 farklı yağ asitleriyle birleşmesinden oluşmuş karma trigliseritler bulunur. Karma gliseritlerin birçok izomeri (aynı kapalı formüle sahip olan fakat farklı molekül yapısına sahip olan bileşikler) olabilir. Trigliseritlerde serbest olarak asidik veya bazik gruplar olmadığı için bunlara nötral yağlar denir ve lipitlerin çoğunluğunu oluşturur.

- **Yağ Asitleri**

Karbon (C) sayısı çift olan monokarboksilli alifatik (düz zincirli) organik asitlerdir. Bu tanıma göre asetik asit (CH₃ - COOH) ilk yağ asididir.

Yağların yapısında bulunmaz. Bu nedenle bütirik asit (C₃H₇ - COOH) ilk yağ asidi kabul edilir ve tereyağında bulunur.

Doğada kırktan fazla yağ asidi vardır. Yağ moleküllerinde lipitlere özel karakterini veren birimler yağ asitleridir. Yağ asitlerinin fiziksel özelliklerini C zinciri tayin eder. Karbon atomlarının yağ molekülünde gruplanması, yağın suda çözünmesine engel olmaktadır.

Yağ asitlerinin genel formülleri CH₃(CH₂)_nCOOH olup β oksidasyonu ile ayrıştırılırlar. β oksidasyonu ile asidin -COOH kökünden asetil grupları ardışık olarak koparılarak asetik asit ve H₂ 'e dönüştürülür. Anaerobik arıtımda β oksidasyonu yolu ile doymuş ve 14 ve 18 karbonlu yağ asitleri önce asetata müteakiben de CO₂ ve CH₄'e dönüştürülürler.

Yağ asitleri çift bağ içerip içermemelerine göre doymuş ve doymamış yağ asitleri olarak sınıflandırılır.

i. Doymuş Yağ Asitleri

C_n-H_{2n}O₂ formülü ile gösterilen, alkil gruplarındaki (radikal serbest kök) bütün bağları ó (sigma), yani tek bağ (-C-C-C-) olan yağ asitleridir. Çift bağ içermez. Zincir şekliindedirler, dallanma yoktur. "n" işareti karbon sayısını gösterir. Molekülündeki karbon sayısı 4 - 32 arasında değişir. Doymuş yağ asitlerinin karbon sayısı 10 ve daha az olanları oda sıcaklığında sıvı ve uçucudurlar; diğerleri katı yağlar olarak tanımlanırlar. Hemen hemen bütün lipitler doymuş yağ asidi esterlerini içerirler. Tablo 1.1'de başlıca doymuş yağ asitleri ve buldukları gıdalar verilmiştir.

Doymuş yağların molekül ağırlıkları arttıkça viskozite (akışkanlık, kıvam) ve kırılma indisleri artar, yoğunlukları düşer. Doymuş yağ asitlerinin karbon sayıları arttıkça erime noktaları yükselmektedir. Bu nedende yapılarında fazlaca uzun zincirli doymuş yağ asitleri bulduran yağlar oda sıcaklığında katıdır.

Tablo1.1: Başlıca Doymuş Yağ Asitleri ve Buldukları Gıdalar

Adı	Kapalı Formülü	Bulduğu Yer
Bütirik Asit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	Tereyağı, palm yağı
Kaproik Asit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Tereyağı, koka yağı
Kaprilik Asit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	Tereyağı, palm yağı
Kaprik Asit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	Tereyağı, palm yağı
Laurik Asit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	Tereyağı, palm yağı
Miristik Asit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	Hayvansal yağlar, koka yağı
Palmitik Asit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	Tüm yağlar
Stearik Asit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	Hayvansal yağlar
Arasidik Asit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	Yer fıstığı yağı
Behenik Asit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	Yer fıstığı yağı, hardal yağı
Lignoserik Asit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$	Yer fıstığı yağı, kolza yağı

ii. Doymamış Yağ Asitleri

Molekül yapılarında karbonlar arasında çift bağ (-C=C-) vardır. Genel formülleri; $\text{C}_n \text{H}_{2(n-a)} \text{O}_2$ dir. “n” karbon sayısını, “a” ise çift bağ sayısını gösterir. Tablo 1.2’de başlıca doymamış yağ asitleri ve buldukları gıdalar verilmiştir. Yapılarında bir çift bağ içeren yağ asitlerine monoansature yağ asidi denir. Birden fazla çift bağ içeren yağ asitlerine poliansature yağ asidi denir. Yağ asitlerinde yediye kadar çift bağa rastlanmıştır. Bir veya daha fazla sayıda çift bağ içerir. Doymamış yağ asitleri oda sıcaklığında genellikle sıvıdırlar, suda çözünmezler, uçucu değildirler.

Tablo1.2: Başlıca Doymamış Yağ Asitleri ve Buldukları Gıdalar

Adı	Kapalı Formülü	Çift Bağ Sayısı	Bulduğu Yer
Kaproleik asit	C ₉ H ₁₇ -COOH	1	Tereyağı
Lauroleik asit	C ₁₁ H ₂₁ -COOH	1	Deniz hayvanları yağı
Miristoleik asit	C ₁₃ H ₂₅ -COOH	1	Balık yağı
Palmitoleik asit	C ₁₅ H ₂₉ -COOH	1	Balık yağı, tereyağı
Oleik asit	C ₁₇ H ₃₃ -COOH	1	Birçok bitki, hayvan yağı
Eurisik asit	C ₂₁ H ₄₁ -COOH	1	Kolza ve hardal yağı
Linoleik asit	C ₁₇ H ₃₁ -COOH	2	Keten, ceviz, ayçiçeği
Linolenik asit	C ₁₇ H ₂₉ -COOH	3	Keten ve soya yağları
Araşidonik asit	C ₁₉ H ₃₁ -COOH	4	Fıstık, karaciğer, beyin ve yumurta

Karbon sayısı sekize kadar olan asitlere uçucu yağ asitleri, karbon sayısı sekizin üzerindeki asitlere uzun zincirli yağ asitleridir. Tablo 1.3'de uçucu yağ asitleri kapalı formülleriyle beraber verilmiştir.

Tablo1.3: Uçucu Yağ Asitleri ve Formülleri

Adı	Kapalı Formülü
Asetik asit	CH ₃ -COOH
Propiyonik asit	C ₂ H ₅ -COOH
n-Bütirik ve izobütirik asit	C ₃ H ₇ -COOH
n-Valerik ve izovalerik asit	C ₄ H ₉ -COOH
n-Kaproik ve izokaproik asit	C ₅ H ₁₁ -COOH
Heptanoik asit	C ₆ H ₁₃ -COOH
Kaprilik asit	C ₇ H ₁₅ -COOH

1.3. Anaerobik Arıtım Mikrobiyolojisi

Anaerobik arıtım; oksijensiz bir ortamda organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından CH₄ ve CO₂'e dönüştürülmesidir (Mosey, 1980).

Anaerobik (havasız) parçalanma, atıksuların arıtımında kullanılan eski proseslerden biridir. Atıktaki enerjinin geri kazanımına olan ilginin artması ve aerobik arıtma sırasında ortaya çıkan çamurun fazla olması ve bunun yarattığı çevre sorunları anaerobik biyoteknolojiye olan ilginin artmasına neden olmuştur. Başta tarımsal ve gıda endüstrisi atıkları olmak üzere biyolojik olarak parçalanabilir maddeler ihtiva eden karbonlu atıkların anaerobik olarak arıtılması mümkündür.

Kompleks organik maddelerin anaerobik koşullarda parçalanması çok kademeli birbirini izleyen reaksiyonlar dizisi ile tanımlanabilir. Proteinler, karbonhidratlar ve lipitlerden oluşan kompleks organik maddeler anaerobik yollarla kademeli olarak parçalanır ve metana dönüşür (Gujer ve Zehnder, 1983). Anaerobik arıtımın son ürünü olan metan gazı yüksek enerji potansiyeline sahiptir ve ekonomik bir kazanç sağlamaktadır.

Organik çökeltilerin çürümesi sonucu metan ortaya çıktığı 18. yüzyıldan beri bilinmektedir. 19. Yüzyılın ortalarında bu ayrışmada bakterilerin rol oynadığı anlaşılmıştır. Bununla birlikte anaerobik arıtmanın evsel atık su arıtma tesisi çamurlarının çürütülmesinde kullanılabileceği 1881 yılında ortaya konmuştur. Bu tarihten itibaren havasız arıtmanın atık su arıtımındaki uygulamaları ile ilgili çalışmalarda proses biyokimyası ve mikrobiyolojisi alanındaki gelişmelere paralel bir artış görülmüştür.

Yakın zamana kadar hemen sadece biyolojik arıtma çamurlarının çürütülmesinde uygulanan havasız arıtma süreci, son yıllarda endüstriyel ve evsel atık sular ile katı atıkların organik kısmının arıtılmasında da yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır (Öztürk,1999). Anaerobik atıksu arıtımı, bazı özellikleri dolayısıyla son yıllarda önem kazanmış ve üzerinde çok sayıda araştırma yapılmıştır.

Bilhassa sanayi atıksularının arıtımı maksadıyla çok sayıda anaerobik arıtma tesisi kurulmuştur. Ülkemizde ise son yıllarda yurtdışı firmalardan lisans almak suretiyle inşa edilmiş sınırlı sayıda anaerobik tesis mevcuttur. Anaerobik arıtma birçok atıksu çeşidi için uygulanabilmesi, enerji gerektirmemesi hatta fazladan enerji üretebilmesi ve düşük teknoloji ve maliyetlerle inşa edilebilmesi gibi üstünlüklere sahiptir (Öztürk, 1999).

Anaerobik proseste pH'nın 6.5-8.2 aralığında seyretmesi önemlidir. Asidik pH'da toksik H₂S miktarı artar ve toksisite etkisi görülür. Bazık pH'da ise toksik amonyak miktarının artması toksik etkiye yol açar. Amonyak ve H₂S sıfır (0) yüke sahip olduklarından, hücre duvarından kolayca geçerek hücrelerin yapıtaşını bozarlar.

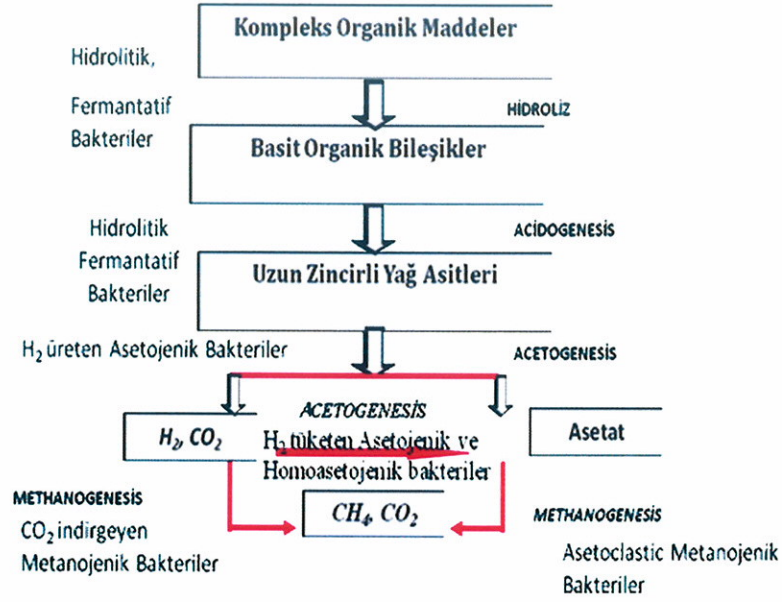
Anaerobik arıtımda sıcaklık önemli bir parametredir. Arıtım yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir (mezofilik-35⁰C ve termofilik-55⁰C). Sıcaklık azaldıkça mikroorganizma aktivitesi azalır.

Anaerobik reaktör stabil şartlarda işletilirken farklı metabolik grupların aktiviteleri birbirine uyumlu olduğundan herhangi bir reaksiyon basamağındaki ürünün birikimi söz konusu değildir. Ancak, anaerobik proses ani bir işletme değişikliğine uğradığında, reaktör dengesi bozulmakta ve bakteri grupları bu etkiye farklı tepkiler göstermektedir. Bu ani işletme etkileri; zehirli maddeler, aşırı organik yükleme, sıcaklık değişimi ve benzeri etkiler olabilir (Demir ve ark., 2000).

Organik maddelerin mikroorganizmalarca anaerobik ayrışma prosesi başlıca dört safhada gerçekleşmektedir. Bunlar: (1) hidroliz, (2) asit üretimi, (3) asetat üretimi, (4) metan üretimi kademeleridir (Demir ve ark., 2000).

Anaerobik arıtımın, kısaca dört adımda üç grup mikroorganizma tarafından gerçekleştirildiği söylenebilir (Demir ve ark., 2000). Bunlar:

- 1- Asidojenler:** Yüksek çoğalma hızına sahip, bakteriyel dönüşüm oranı nispeten yüksek ve birçok besi maddesini kullanabilir.
- 2- Asetojenler:** Düşük çoğalma hızına sahip, bakteriyel dönüşüm oranı düşük, az sayıda besi maddesini kullanabilir ve sadece oldukça düşük hidrojen miktarlarında çoğalabilir.
- 3- Metanojenler:** Düşük çoğalma hızına sahip, bakteriyel dönüşüm oranı düşük, az sayıda besi maddesini kullanabilir ve hidrojen kullanma eğilimine (affinitesine) sahiptirler.



Şekil 1.1. Kompleks Organik Maddelerin Anaerobik Parçalanması Ve Metan Oluşumu

a) Hidroliz

Hidroliz, hücre dışı enzimlerce gerçekleştirilen oldukça yavaş bir süreçtir. İlk aşama hidroliz aşamasıdır. Bakteriler kompleks organik maddeleri parçalayarak hücre içine alırlar. Bunun için hücre dışı enzim salgırlar. Bu sayede yağlar, yağ asitlerine dönüştürülür.

Yağlar çok yavaş hidrolize olduğundan önemli nispette yağ ve diğer yavaş hidrolize olan maddeler ihtiva eden atıkların havasız arıtımında hidroliz hız sınırlayıcı bir faktör olabilmektedir (Kennedy ve Van den Berg, 1982).

Uzun zincirli yağ asitlerinin asetattan metan üretimini inhibe ettiği bilinmektedir (Eastman ve Ferguson, 1981).

b) Asit Üretimi

İkinci aşamada basit moleküller asit bakterileri tarafından uçucu yağ asitlerine (UYA), alkollere, hidrojen ve CO₂' e indirgenirler.

Kararlı anaerobik süreçlerde yağ asitlerinin konsantrasyonu oldukça düşük seviyelerde bulunmaktadır (100-300 mg Hac/l). Asit üretimi safhasında iki farklı bakteri

grubu görev yapmaktadır. Birinci grup bakteriler (fermentasyon ve asidojenik bakteriler) organik polimerlerin hidrolizinde ve bunu takiben de açığa çıkan monomerlerin (hidroliz ürünlerinin) organik asitlere ve solventlere dönüştürülmesinde rol almaktadır. Diğer bir tür de belirli şartlarda H₂ üretmektedir (Öztürk, 1999).

Kısa zincirli yağ asitlerinin anaerobik oksidasyonunun başlıca ürünleri asetat ve hidrojen (H₂) gazıdır. Esas karbon ürünü asetat olduğundan bu reaksiyonlar asetojenesis olarak adlandırılırlar. Kısa zincirli asitlerin ayrışmasının başarılı olması için sistemde üretilen hidrojen gazının etkili şekilde giderimi gereklidir.

Asitojen bakteriler metanojenlere göre daha hızlı büyürler ve pH değişimine karşı çok fazla hassas değildirler. Asitojen bakteriler fakültatif anaeroblar (oksijen mevcudiyetinde de yaşayabilen), zorunlu anaeroblar veya her ikisinin karışımı olabilir (Demir ve ark., 2000).

c) Asetat Üretimi

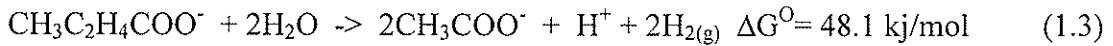
Üçüncü aşamada asetojen bakteri grubu, uçucu yağ asitlerini oksitleyerek iki karbonlu en küçük UYA olan asetik aside çevirir. H₂ üreten asetojenik bakteriler, çoğalmaları için gerekli enerjiyi; organik asit ve solventlerin asetik asite, H₂ ve CO₂'ye parçalanması sonucu açığa çıkan enerjiden sağlamaktadırlar. Termodinamik sebeplerle asetik asit bakterileri sadece H₂ kullanan mikroorganizmalar ile birlikte yaşarlar. Asit üretim hızı metan üretim hızına göre daha yüksek olduğu için, çözünmüş organik madde konsantrasyonundaki ani artış, asit üretiminin artması sonucu sistemde asit birikimine yol açmaktadır. Böyle bir durum bir sonraki adım olan metan üretimi safhasında inhibisyona sebep olabilmektedir (Speece, 1996).

Asit üretimi esnasında oluşan propionat, butirat ve valerat gibi ürünler asetojenik bakteriler için uygun besi maddeleridir. Bu maddelerin asetata ve hidrojene oksidasyonu için hidrojen kısmi basıncının, 10⁻³ atmosferin altında tutulması gerekmektedir. Bu durum, metanojenler ve sülfat indirgeyici organizmalar tarafından H₂'nin hızlı bir şekilde tüketilmesiyle başarılır. Aksi takdirde, organik asitlerin konsantrasyonları artarak ortamın pH'sını düşürür. Böylece arıtma tamamen verimsiz

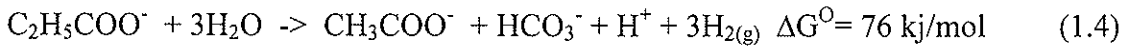
hale gelir. Kararlı (stabil) şartlarda, karbondioksit, hidrojenle reaksiyona girerek hidrojen konsantrasyonunun 10^{-3} atmosferin altında kalmasını sağlar. (Demir ve ark., 2000).

Propiyonik ve bütirik asitin oksitlenmesi sonucu asetik asit ve hidrojen gazı oluşur (Speece, 1996). Kısa-zincirli UYA'ların etkin oksitlenmesi için hidrojen gazının etkin bir şekilde tüketilerek kısmi basıncının düşük seviyelerde tutulması gerekmektedir. Bu da iki veya üç (ortamda sülfat bulunmasına göre) grup bakterinin sintrofik faaliyeti ile gerçekleşir. Asetojen, metanojen ve sülfidojen bakterilerin verdiği reaksiyonlar ve serbest enerjileri aşağıda gösterilmiştir:

Sintrofik asetojenlerin bütirat oksitlemesi:



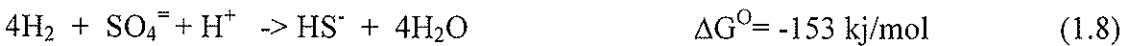
Sintrofik asetojenlerin propiyonat oksitlemesi:



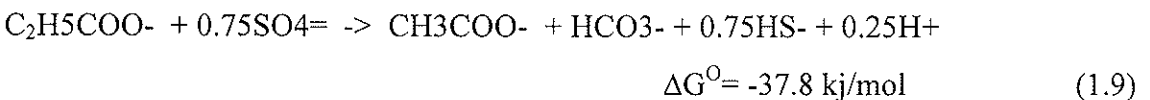
Metan üreten bakteri (metanojen, MPA) reaksiyonları:



Sülfat gideren bakteri (SRB) reaksiyonları:



SRB'nin tamamlanmamış propiyonat oksitlemesi:



Asetat giderimi genelde anaerobik artımın hız kısıtlayıcı basamağıdır ve sistemdeki herhangi bir toksisite veya değişimde, sistem içinde biriken asetik asit eğer bikarbonat alkalinitesi yeterli değilse pH'yı düşürür ve çıkış suyunda yüksek konsantrasyonlara ulaşır. Propiyonik ve bütirik asitlerin asetik asite çevriminin

termodinamik olarak mümkün olabilmesi için hidrojenin tüketilerek hidrojen kısmi basıncının 10^{-4} 'ün altına düşmesi gerekmektedir.

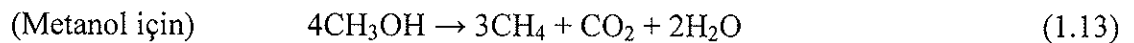
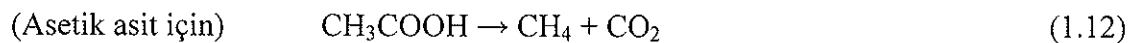
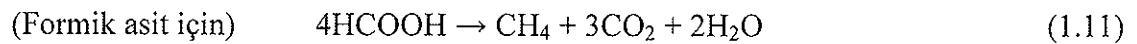
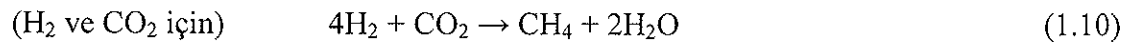
Asetojen bakteri ve metan bakterisi sintrofik olarak birlikte faaliyet göstermektedirler. Sülfat indirgeyen bakteriler ise bu iki grubun birebir alternatifi ve rakibi olarak aynı substratlar için yarışır. Metan oluşumunun yaklaşık 2/3'ü asetat oksitlenmesinden oluşur ve bu basamağı gerçekleştiren asetiklastik metanojenler en düşük substrat giderim hızına sahiptir ve sistemdeki değişikliklerden en fazla etkilenirler.

d) Metan Üretimi

Dördüncü ve son aşama olan metanlaşma aşamasında iki ana grup metanojenin asetik asidi ve H_2 / CO_2 'i metan gazına çevirmesi ile gerçekleşir

Metan üretimi yavaş bir süreçtir ve genellikle havasız arıtmada hız sınırlayıcı kademe olmaktadır. Ancak metan üretim safhasının her zaman hız sınırlayıcı olması söz konusu değildir, bazı durumlarda hidroliz safhası daha kritik olabilmektedir.

Formik asit, asetik asit, metanol ve hidrojen, çeşitli metanojen bakterilerin enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Asetik asit ve hidrojen, metan oluşumu için ana besin maddesi olarak hizmet görür. Anaerobik arıtmada oluşan metanın yaklaşık %72'si asetatın bölünmesinden meydana gelir. Geriye kalan %28'lik miktar ise CO_2 indirgeyici metanojenler tarafından enerji kaynağı olarak kullanılan hidrojenin karbondioksiti indirgenmesinden meydana gelir (Demir ve ark., 2000).



Moleküler hidrojen anaerobik arıtmada önemli bir ara üründür. Metan üretiminin %30'u, CO_2 'nin moleküler hidrojen (H_2) kullanılarak indirgenmesiyle oluşur. Hidrojen kullanan metan bakterileri H_2 ve CO_2 kullanarak CH_4 üretirler (Ubay

1993). Fakat hidrojen konsantrasyonu yüksekse organik maddelerden üretilen propiyonat ve bütirat konsantrasyonu artarken asetatta parçalanma işlemi yavaşlar ve sonuç olarak bu maddelerin birikimi artar. Anaerobik reaktörde hidrojen konsantrasyonu reaksiyonlarda oluşan hidrojen üretimi ya da metanojenlerin inhibisyonu sonucu artar.

Düşük hidrojen konsantrasyonda fazla elektronlar için protonlar elektron alıcı olarak tercih edilir ve sonuçta moleküler hidrojen ve ilaveten asetat ve CO₂ oluşur (Demir ve ark., 2000).

Havasız reaktörlerde, genetik özellikleri tam olarak tespit edilemeyen çok heterojen mikroorganizma grupları kolektif olarak görev yapmaktadır (Öztürk, 1999). Havasız ayrışma süreci esnasında açığa çıkan enerji mikroorganizmalarca hücre yenilenmesi ve biyokütle sentezinde kullanılır.

Anaerobik bakteriler inert parçacıklara veya birbirlerine tutunarak oluşturdukları kümeler halinde bulunmaktadır (McLeod, 1990). Böylece kolonileşme bakterilere simbiyoz ortam açısından iyi bir ortam sağlamaktadır. Yapılan çalışmalar göstermiştir ki, anaerobik mikroorganizmalar beslenmeden üç yıla kadar uzun bir süre granüler yapısını koruyabilmekte ve metan üretme etkinliğini kolayca yeniden sağlayabilmektedir (Wu ve ark., 1999).

1.4. Peynir Altısuyu Özellikleri ve Anaerobik Arıtımı

Süt ve süt ürünleri endüstrisi, temel ihtiyaçlarımızın karşılanmasını sağlayan ve üretim miktarı oldukça yüksek olan bir endüstri grubudur. Oluşan atıksu hacmi, kirliliği ve kullanılan su miktarı bakımından da göz ardı edilemeyecek bir endüstridir. Süt işleyen tesislerin pek çoğu küçük işletmeler halinde ülkemizin çeşitli yerlerine dağılmış olarak bulunmaktadır. Çevre Kanunu ve buna bağlı yönetmeliklerin çıkmasıyla bu işletmeler arıtma tesisi kurmaya başlamışlardır. Atıksu içinde bulunan yağ ve laktoz bazı arıtma tesislerinde işletme problemi meydana getirmektedir. Bu nedenle arıtma tesisinin seçiminde ve projelendirilmesinde dikkatli olunmalıdır(Çiner, 1997).

Süt ve süt ürünleri işletmelerinden gelen atıksuları dört grupta toplamak mümkündür. Isıtma ve soğutma sistemlerinden gelen temiz sular, evsel atıksular, tesis ve makinaların yıkanmasından gelen atıksular ile peynir altı atıksularıdır. Küçük işletmelerde genellikle ilk üç gruptaki sular birlikte toplanmakta sadece peynir altı suları ayrı olarak toplanabilmektedir. Atıksuların arıtılmasında her tip atıksuyun ayrı ayrı toplanıp arıtılması esas olmakla birlikte küçük işletmelerde ilk üç gruptaki sular birlikte arıtılmaktadır. Bu atıksuların dışında kalan peynir altı atıksuları, protein ve mineral maddeler açısından zengin olmakla beraber, değerlendirilememekte ve atıksu olarak bertarafı gerekmektedir (Pala ve Sponza,1994).

Atıksu miktar ve özellikleri üretim şekli ve ürün cinsine bağlı olduğu için tesisten tesise büyük farklar göstermektedir. Atıksuları karakterize eden en önemli parametreler BOI₅, KOI, Askıda Katı Madde (AKM), pH, yağ ve gres, sıcaklıktır. Bu parametrelerin değişim aralığı Tablo 1.4'de gösterilmiştir.

Tablo 1.4 Süt Ürünleri Endüstrisi Atıksularının Özellikleri (Barnes, 1984)

Parametre	Aralık (mg/L)	Ortalama (mg/L)
BOI ₅	40-48.000	2300
KOI	80-95.000	4500
AKM	24 - 4500	820
Yağ-Gres	35 - 500	209
Azot	1 - 180	64
Fosfor (PO ₄ olarak)	48 - 1930	480
Sıcaklık	18 - 55	35
pH	4.5 – 9.4	7.2

Peynir altı suyu, peynir üretiminde sütün pıhtılaştırılmasından sonra ayrılan, yarı şeffaf, yeşilimsi sarı renkteki sıvı olarak tanımlanır (Kavas ve Karagözlü, 2000).

Süt endüstrisinden kaynaklanan atıksularda, en büyük kirletici kaynağı, peynir üretimi sonucu oluşan ve kirletici vasfı yüksek olan peynir altı suları oluşturmaktadır. Kısaca belirtmek gerekirse peynir için islenen 100 kg sütün, yaklaşık 90 kg' nı peynir altı suyu olarak oluşturmaktadır.

Günümüzde çevre kirliliğinin boyutunu belirlemek amacı ile kullanılan Biyokimyasal Oksijen Gereksinimi ölçü birimine göre peynir altı suyuna 60 g/l değeri verilmiştir. Bu değer bir insanın bir günlük kişisel atıklarının karşılığıdır. Bu değere göre günde 10 ton sütten peynir üreten bir işletmenin kanalizasyona bıraktığı peynir altı suyunun, 5500 nüfuslu bir yerleşim yerinin yarattığı çevre kirliliğine eş olduğu bilinmesi gereken bir gerçektir (Kavas ve Karagözlü, 2000).

Peynir altı suyunun bileşimi, yapılan peynir çeşidine, sütün mayalanma sıcaklığına, starter kültür kullanım durumuna, pıhtının kırılma ve işleme yöntemi gibi birçok etmenlere bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Bununla beraber, süt kuru maddesinin büyük bir bölümünün peynir altı suyuna geçtiği bildirilmektedir (Üçüncü, 1996.; Bozkan, 1989.; Uraz, 1989.; Alpar, 1985).

Peyniraltı atıksuyu: Peyniraltı suları, süt endüstrisinin peynir yapımı sırasında sütün kazeininin çökelti olarak alınması işleminde ortaya çıkan içeriği zengin bir yan üründür (Işık, 1999).

Peynir altı suyu bileşimi, peynir yapım yöntemine göre değişmekle beraber, peynir yapımında kullanılan sütün % 70-90 kadarı peynir altı suyuna geçmektedir (Demirci, 2000). Yağsız süt kuru maddesinin yaklaşık 2/3'nin, dolayısı ile de laktoz, serum proteinleri ve suda çözünen vitaminler gibi beslenme açısından değerli besin maddeleri peynir altı suyuna geçmektedir. Sütün pıhtılaştırılmasında kullanılan maddenin asit veya maya enzimi oluşuna göre ortaya çıkan peynir altı sularının bileşimi Tablo 1.5' de verilmiştir (Üçüncü, 1996, Demirci, 2000).

Tablo 1.5. Peynir Altı Suyunun Bileşimi (Kavas ve Karagözlü, 2000).

BİLEŞENLER	MAYA PEYNİR ALTI SUYU (%)	ASİT PEYNİR ALTI SUYU (%)
SU	93.00	93.00
KURU MADDE	7.00	7.00
KÜL	0.60	0.70
YAĞ	0.30	0.10
SÜT ASİDİ	0.20	-
AZOTLU MADDE	0.90	1.00
SICAKLIKLA PIHTILAŞAN PROTEİN	0.50	0.60
SICAKLIKLA PIHTILAŞMAYAN AZOTLU MADDE	0.40	0.40

Biyolojik parçalanabilirliği kolay, kirlilik derişimi yüksek olan peynir altı suları genel olarak yüksek biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve toplam katı madde (TKM) içeren atık sulardır (Yenigün, 1991). KOİ derişimi 95000mg/L'ye kadar çıkabilir (Pala,1994).

Peynir altı suyunun bir kültür ortamı olarak kullanılması bir çok araştırmacının dikkatini çekmiştir.

Peynir altı suyunun bileşimce zengin olması ve özellikle de bileşiminde laktozun yüksek oranda bulunması nedeniyle peynir altı suyu kültür ortamı olarak kullanılabilir. Bu amaçla peynir altı suyu, elde edilmek istenen ürüne göre farklı mikroorganizmalar tarafından fermente edilerek değerlendirilebilmektedir. Peynir altı suyunu fermente edebilen mikroorganizmalar, laktik asit bakterileri ki *Streptococcus lactis*, *Lactobacillus lactis*, *Lactobacillus acidophilus* örnek olarak verilebilir. Ayrıca *Saccharomyces*, *Candida* ve *Torula* cinsi bazı mayalar ile *Penicillium roqueforti* küfünün geliştirilmesi amacıyla peynir altı suyu, malt ekstraktı ve peptonlarla birlikte kullanılabilir (Uraz, 1990).

Peynir altı suyu, ülkemizde bir atık olarak görülmesine rağmen, süt endüstrisi gelişmiş olan ülkelerde hem ekonomik, hem çevre sağlığı, hem de beslenme yönünden, bileşimce zengin bir hammadde anlayışı ile değerlendirilmektedir (Özçelik, 1994).

Peynir altı suyu insan beslenmesine yönelik olarak çeşitli şekillerde kullanılmaktadır (Kavas ve Karagözlü, 2000). Bu amaçla peynir altı suyu ve türevleri, unlu mamüllerde, süt ürünlerinde, şekerleme ve çikolata sanayinde, çeşitli içeceklerin yapımında, çocuk mamalarının hazırlanmasında katkı maddesi veya hammadde olarak kullanılmaktadır (Uraz, 1990, Üçüncü, 1996.,).

Süt endüstrisi atıksuları yüksek kirletici yükleri ve debileri nedeniyle birçok ülkede problem yaratmaktadır. Süt işleme proseslerinden kaynaklanan (ör. peynir tereyağı, krema ve yoğurt üretimi) atıksular ise asidik ve yüksek kirletici karakterde olmaktadır. Organik madde ve çeşitli iyonlarca zengin bu atıksularının arıtımında anaerobik arıtım birçok avantaj sunmaktadır (Demirel ve ark., 2005).

Süt ürünleri üreten küçük tesislerden kaynaklanan peynir altı ve yoğurt altı suları laktoz, organik asit, Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- ve yağ içeriği bakımından zengindir. Biyolojik arıtım öncesi alkalinite ihtiyacı yüksektir. Kesikli ve yüksek debilerle oluşan bu atıksuların anaerobik arıtımında oluşan biyogaz önemli bir enerji kaynağıdır ve önemli derecede kirlilik giderimi sağlamaktadır (Lata ve ark., 2002).

Peynir altı suyunda bulunan laktoz, organik asit ve yağ, anaerobik mikroorganizmaların hidroliz ve asitlenme reaksiyonları sonucunda laktik asit ve uçucu yağ asitlerine (UYA) dönüştürülür. Yağ-gres, bakteri hücre duvarlarında adsorplanma ve hidroliz/asitlenme reaksiyonları sonucunda yağ asitlerine çevrim ile giderilmektedir. Bu aşamada pH düşer ve sistem alkalinite takviyesine ihtiyaç duyar. Sistemdeki UYA'nın yüksek konsantrasyonlara ulaşması bu asitlerin oksidasyonu üzerinde inhibisyon etkisi yapar ve sonuçta metanlaşma azalır.

İki kademeli reaktör uygulaması, asit bakterileri ile asetojen-metanojen sentrofik bakteri gruplarını ayırması sayesinde, özellikle asitlenme reaksiyonlarının yoğun olduğu karbonhidratlı atıksular için performans artırıcı bulunmuş ve birçok

çalışmada metanlaşma basamağına iyileştirici etkisi görülmüştür (Demirel ve Yenigün, 2002, Massey ve Polland, 1978, Pohland ve Ghosh, 1971).

Ayrıca hidroliz basamağının hız kısıtlayıcı olduğu uçucu katı madde, yağ ve protein gibi kompleks yapıda organik madde içeren atıksuların arıtımında ön asitlenme basamağının ayrılması, arıtım performansını arttırmıştır (Fang ve Yu, 2002, Cammarota ve ark., 2001, Miron ve ark., 2000).

Özellikle uçucu katı madde gideriminde (lipit, karbonhidrat ve protein) hidrolik bekletme süresinin havasız çamur yatağı reaktörlerde asitlenme ve metanlaşma üzerine etkileri araştırıldığında, etkin metanlaşma için minimum 8 günlük hidrolik bekleme süresinin üzerinde bir bekletme süresi gerektiği gözlenmiştir (Miron ve ark., 2000).

Süt endüstrisi atıksularının anaerobik arıtımında, yağ/lipit içeriğinin hidroliz basamağının, organik madde gideriminde hız kısıtlayıcı olduğu önceki çalışmalarda ortaya konmuştur (Cammarota ve ark., 2001, Vidal ve ark., 2000).

Yapılan çalışmalarda çoğunlukla reaktörlere uygulanan organik yükleme hızlarında KOİ giderimi ve metan eldesi araştırılmıştır (Demirel ve ark., 2005). Bu çalışmalarda sentetik veya seyreltik atıksu kullanılarak düşük KOİ konsantrasyonlarında yüksek yükleme değerleri uygulanmıştır. Reaktörlerin bünyesinde asitlenme, pH ve UKM dengesi ile KOİ giderimi gibi parametreler izlenmemiştir. Yüksek yüklemelerde arıtım çıkış sularında beyaz kolloid oluşumların hidroliz prosesini tamamlamamış lipit olduğu ve sistemden kaçtığı gözlenmiştir (Hu ve ark., 2002).

Süt endüstrisi atıksularının anaerobik arıtımında, tesis büyüklüğüne, atıksu üretim şekli ve karakterine bağlı olarak işletim şekli önemlidir. Kısa hidrolik bekletme süreleri kullanılarak elde edilen yüksek organik yükleme hızları, ancak düşük organik madde içeriğine sahip veya seyrelme imkanı bulunan atıksular için uygun olmaktadır (Öztürk ve ark., 1993, Gutierrez ve ark., 1991). Literatürde yapılmış çalışmaların birçoğu süt ve süt ürünlerinin seyreltilmesi ile sentetik olarak hazırlanan atıksularla yapılmıştır. Kesikli üretim yapan küçük tesislerde ise oluşan atıksu, organik madde ve özellikle yağ içeriği bakımından zengin karakterdedir ve anaerobik reaktörlere yüksek

seyrelme oranlarında veya yüksek hidrolik bekletme sürelerinde beslenmelidir (Gavala ve ark., 1999).

Atıksuyun yağ içeriği genellikle en yavaş hidroliz/asitlenme reaksiyonlarına maruz kalan organik bileşenidir ve reaktörlerden biyokütle kaçışına ve düşük arıtım verimine neden olmaktadır (Yu ve Fang, 2001, Cammamorata ve ark., 2001).

Süt endüstrisi atıksuları ile yapılan arıtım çalışmalarında uygulanan düşük hidrolik bekletme sürelerinin ve yüksek yağ yüklemelerinin çamur kaçışını arttırdığı ve anaerobik filtre uygulamalarında daha etkin biyokütle immobilizasyonu sağlandığı görülmektedir (Venkataraman ve ark., 1992, Omil ve ark., 2003, Monroy ve ark., 1994).

Gonzales ve arkadaşları (), peynir altı suyunun arıtılması yanında, peynir altı suyunu kirletici olarak görmediklerini ve yararlı kullanılabilir ürün olması bakımından neler yapılabileceği ile ilgili, peynir altı suyunu en iyi temsil eden uygulamalar araştırmaları altında tartışmışlardır.

Çalışıkları peynir altı suyunu 75%'den fazla BOI giderimi, biyogaz, etanol, tek hücre proteini veya başka pazarlanabilir ürün elde etmişlerdir. (Siso, 1996)

Salih ve arkadaşları; genişletilmiş çamur yatağı reaktörde psychrophilic şartlar ($10^0 - 12^0C$) altında uçucu yağ asitlerinin giderim kinetiğini çalıştılar. Aynı zamanda mezofilik şartları ($30^0 - 40^0C$) da göz önünde bulundurarak sıcaklığın uçucu yağ asitlerinin dönüşüm oranlarına etkisini araştırdılar (Rebac ve ark., 1998). 10^0C 'de çamurun homoacetogenic, hydrogenotrophic ve acetoclastic spesifik aktiviteleri 306 gün maruz kaldıktan sonra ve aynı zamanda mezofilik şartlar için de bulundu. Propiyonik asit ve asetik asitin dönüşüm oranlarında sıcaklığın etkisi bulundu.

Wang ve arkadaşları; anaerobik çürütücünün verimliliğini arttırmak için uçucu yağ asitlerinin ($C_2 - C_6$) davranışlarını ve metan fermantasyonunda uçucu yağ asitlerinin (UYA) etkilerini araştırmışlardır. Bu çalışmada ön arıtmadan geçirilmiş (sıcak, soğuk ve ultrasonik parçalanma) ve arıtılmamış aktif çamur atığı kullanmışlardır. Ön arıtmadan geçmiş aktif çamur atığında metan üretimi ve UYA konsantrasyonunun arttığı gözlenmiştir. UYA'ların oksitlenme seviyeleri araştırılmıştır. Bütirik asit ve valerik asit

gibi uçucu yağ asitlerinin izomerleri kendilerinden daha yüksek parçalanma oranlarına sahip olduğu gözlenmiştir. Biriken UYA konsantrasyonları, Hac (asetik asit) > HPr (propiyonik asit) > i-HVa (valerik asit) > i-Hbu (izobütirik asit) > n-H Va(n-valerik asit) , n-HBu (n-bütirik asit) > i-HC a (izokaproik asit > n-HCa (kaproik asit) sıralamasında bulunmuştur. UYA'ların bozulma reaksiyonlarının 1.derece kinetiğine uygun olduğu gözlenmiştir.

1.5. Lipitlerin Anaerobik Arıtımı

Lipitler, kompleks biyopolimerlerin anaerobik parçalanma reaksiyonlarına en dirençli bileşenleridir ve düşük miktarlarda metana dönüşürler (Rinzema ve ark., 1993; Petruy ve Lettinga, 1997; Yu ve Fang, 2001).

Lipitler, 1000-1500 mg/L'den itibaren kesikli reaktörlerde inhibisyon etkisine yol açmaktadır (Hanaki ve ark., 1981; Perle ve ark., 1995). Lipitlerin hidrolizi sonucu oluşan uzun zincirli yağ asitleri (UYA) ve gliserolün de metan bakterileri üzerinde inhibisyon etkisi olmaktadır (Hanaki ve ark., 1981; Zhang ve ark., 2006). UYA'nın asidojenik bakteriler tarafından UYA'larına dönüştürülmesini, UYA'larının asetojenik bakterilerin beta oksidasyon reaksiyonlarıyla asetik asit ve iki karbon eksik bileşiklerine dönüşmeleri izler.

Anaerobik bozunma reaksiyonlarında kompleks organik maddelerin (karbonhidrat ve lipitler) ve UYA'larının parçalanması ile ara ürün olarak oluşan UYA'larının metana çevrim basamağı sistemin hız kısıtlayıcı aşaması olarak gerçekleşmektedir (Speece, 1996). Anaerobik süreçlerin tamamlanması için UYA'larının sistemde birikmeden metana çevrilmesi gerekmektedir.

Yapılan çalışmalarda farklı UYA'larının sistemde birikebildiği ve çeşitli faktörlerin etken olduğu literatürde ki çalışmalarda ortaya konmuştur. Düz zincirli C₂-C₆ UYA'larının dallı izomerlerinden daha hızlı bozunduğu, izo ve n-bütirik asitin bozunma hızının valerik ve kaproik asit türlerinden daha yüksek olduğu belirtilmiştir (Wang ve ark., 1999). Buna sebep olarak, anaerobik çürütme sırasında bütirat ve izobütirat arasındaki izomerleşme gösterilmiştir.

Anaerobik bozunma sırasında UYA'larının reaktörde birikme derecesine göre HAc, HPr, i-HVa, i-HBu, n-HVa, n-HBu, i-HCa, n-HCa sıralanmıştır. Bütün UYA bozunma reaksiyonları birinci derece kinetiği takip etmiştir. i-HBu ve n-HBu'nun parçalanması ile birbirlerine dönüşüm (izomerizasyon) ve HAc oluşmuştur.

Yapılan sentetik atıksu beslemeli bu çalışmada n-HBu ve iso-HBu'nun izomerleşme ile birbirine dönüşüm reaksiyonlarının gerçekleşmesinin yanı sıra n-HBu'in isomerinden ve asetik asitten daha hızlı tüketildiği belirlenmiştir. Beta oksidasyonla gerçekleşen bu bozunmanın HAc'nin metana çevriminden daha hızlı gerçekleşmiştir.

Anaerobik süreçlerle yapılan birçok çalışmada UYA oluşumunun ve sistemde birikmesinin de en önemli nedeni olarak asetik asitin metana çevrim basamağının yavaş/hız kısıtlayıcı ve çevresel etkilere hassas olması gösterilmiştir (Speece, 1996; Pavlosthatis and Gomez, 1991). Yüksek lipit içeren atıksuların anaerobik parçalanma sürecinde olası inhibisyon etkileri ile oksidasyona direnç gösteren, biriken ve giderilen UYA türleri ve konsantrasyonlarının araştırılması konusunda literatür bulunmamaktadır ve konunun araştırılmasına ihtiyaç bulunmaktadır.

Bu çalışmada, yüksek kirletici ve lipit içeriğine sahip peynir altısu, kesikli reaktörlere ardışık modda ve yüksek konsantrasyonda beslenerek 3 aylık periyotta adaptasyon ve arıtım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında organik madde ve yağ-gres giderimi, UYA oluşumu ve tüketimi, pH, alkalinite ve gaz oluşumu izlenerek sistemin yüksek kirletici yüküne davranışı analiz edilmeye çalışılmıştır. Reaktörlerde oluşan farklı anaerobik şartlar (metanojenik ve metanojenik olmayan) ve inhibisyon etkisi altında UYA'ların değişimleri nicel ve niteliksel olarak karşılaştırılmış ve incelenmiştir.

Çalışılan kesikli reaktörlerde arıtımın başladığı ve toplam UYA konsantrasyonunun yüksek seviyelere ulaşarak birikmesi sonucunda inhibisyon yaşandığı süreçte sistemde biriken ve tüketilen UYA'larının niteliksel ve niceliksel olarak belirlenmesi, bu çalışmanın amacını oluşturmaktadır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Yüksek miktarda yağ-gres içeren süt endüstrisi atıksuyundan peynir altı atıksuyu, laboratuvar ölçekli anaerobik kesikli reaktörlere beslenerek arıtım süreci günlük olarak takip edilmiştir.

Anaerobik arıtım çalışmasında dört adet paralel kesikli anaerobik reaktör kullanılmıştır. Kesikli reaktörler paralel setler halinde, her set başında beslemeler yapılarak ilk üçü adaptasyon olmak üzere dört set olarak izlenmiştir. Reaktörlerde günlük olarak KOI, biyogaz, pH, bikarbonat alkalinitesi ve toplam UYA izlenmiştir. Her sette, besleme öncesi ve sonrası UKM ve yağ-gres numuneleri alınarak analizleri yapılmıştır. Kararlı arıtmanın başladığı son sette, sırasıyla metanlaşma olmayan ve olan iki reaktörden (R3 ve MR-4) belirli aralıklarla 40 gün boyunca sıvı numune alınarak gaz kromatografide UYA'ların niceliksel ve niteliksel olarak analizleri yapılmıştır.



Şekil 2.1. Anaerobik kesikli reaktör

2.1. Atıksu Karakterizasyonu

Peynir altısu, Konya Aygın Süt A.Ş fabrikasından alındı. Atıksu, yüksek KOI'e (67 000 mg/L) ve yağ- grese (25 620 mg/L) sahiptir. Aşağıdaki tablo 2.1'de atıksu karakterizasyonu verilmiştir.

Tablo 2.1. Peynir altı atıksuyu karakterizasyonu

PARAMETRE	PEYNİR ALTI ATIKSUYU
pH	4,52 – 4,99
Asidite (mg/L)	1933 - 6100
KOI (mg/L)	67000
TKN (mg/L)	30 - 46
NH ₃ -N (mg/L)	20 - 28
Cl (mg/L)	650 - 890
Yağ – Gres (mg/L)	25 620
K ⁺ (mg/L)	975 - 1100
Ca ²⁺ (mg/L)	675 - 1180
Na ¹⁺ (mg/L)	1175 – 1890
SO ₄ ²⁻	30 - 86

2.2. Deneysel Çalışma Düzeni

Deneyler laboratuvar ölçekli, 1800 ml' lik aktif hacme sahip 2L' lik ardışık dört adet kesikli reaktörlerde gerçekleştirilmiştir. Her bir reaktör içine 1500 ml anaerobik çamur, 200 – 300 ml atıksu beslenerek, sıcaklık 28 -30⁰C aralığında ve pH 6,5-7,0 aralığında tutularak deneyler yürütülmüştür. Reaktörler karanlık odada tutularak sürekli olarak karıştırılmıştır. Günlük numuneler alınarak analizler yapılmıştır.

Çalışma setler halinde yürütülmüştür. İlk üç set adaptasyon dönemi olarak sırasıyla 7, 7 ve 14 günlük olarak çalışılmıştır.

İlk gün reaktörlere 200 – 300 ml peynir altı atıksuyu ekleyerek bir hafta boyunca arıtım performansı incelendi. İlk gün (t:0) zamanında UKM ve yağ-gres miktarı ölçüldü. Bir hafta boyunca günlük olarak her bir reaktörün KOI, pH, bikarbonat ve gaz ölçümlerine bakıldı. Hafta sonunda (t:6) bir sonraki hafta için atıksu ilave etmeden yine UKM ve yağ-gres ölçümü için numuneler alındı. Reaktörlerdeki karıştırma işlemi bir süreliğine durdurularak çamur ile suyun ayrılması gerçekleştirildi. Üst kısımdaki arıtılmış su alınarak yerine yeniden atıksu beslemesi yapılarak reaktörler ikinci sete hazırlandı. İkinci sette aynı şekilde bir hafta sürdürüldü. Üçüncü set 14 günlük yani iki haftalık olarak ve son set de 11 günlük olarak çalışıldı.

2.3. Ölçüm Yöntemleri

Parametre analizleri Standart Metotlara göre yapılmıştır. (APHA, 2005). KOI (5220.C), Alkalinite (2320.B), Yağ – gres (5520-B), Askıda Katı ve Uçucu Katı Madde (2540.B,D,E) metotları ile ölçülmüştür. Uçucu yağ asitleri ve bikarbonat konsantrasyonu Anderson ve Yang'ın oluşturduğu metotla titrimetrik olarak (1992) belirlenmiş ve mg CaCO₃/L olarak hesaplanmıştır. pH, WTW 315i Model pHmeter ve Sen Tix 20 electrodu ile ölçülmüştür. Gaz ölçümü şırıngayla alınmıştır. UYA'nın niceliksel ve niteliksel olarak belirlenmesi için gaz kromatografide ölçüm yapılmıştır. Gaz kromatografide UYA ölçümü yapabilmek için alınan numuneler cihazda ölçülmeden önce 15 dakika santrifüjlendi. Süpernatant kısmı alınarak, Millipore PVDF FİLTRE (0.22 mm) arasında filtrelendi. Numunelere (10N) 0,1 ml H₃PO₄ eklenerek korundu.

UYA seviyeleri, 30 m × 0.25 mm TRB-FFAP Kapiler kolonlu (film kalınlığı = 0.25 µm) alev iyonizasyon dedektörü ile gaz kromatografi ekipmanı tarafından belirlendi.

Cihazın çalışma prensibi; Enjeksiyon girişinin ve dedektör sıcaklığı ikisi de 250⁰C dir. Ocak sıcaklığı ilk 1 dakikada 60⁰C' ye ulaştı. Ardından (dakikada 5⁰C) 230⁰C' e çıktı. 1 dakika sürede de 230⁰C' da sabitlendi. Azot taşınımı 30 ml/dk olarak ayarlanmıştır.

Buna ek olarak hidrojen gazı dakikada 40 ml akış oranında kullanıldı ve hava akışı dakikada 400 ml kullanıldı. Hazırlanan numuneler (1.0ml) gaz kromatografisi flakonu içinde taşınarak ölçüldü.

Metan gazının KOİ eşdeğeri, (2.1) numaralı denklemle hesaplanmıştır (Speece, 1996):



Her mol metan için (22.4 L @0°C) 2 mol oksijen harcanmaktadır (64 g). STP'da 0.35 L metan/1 g KOİ giderilen geçerli olduğundan, mezofilik anaerobik arıtma için bu değer 0.395 L metan/g KOİ_{giderilen} olmaktadır.

3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

3.1. Anaerobik Arıtım Performansı Değerlendirme Sonuçları

Reaktörlerin adaptasyon sürecinde kararsız bir performans gözlenmiştir. Belirgin bir KOİ gideriminin başlamasıyla tüm reaktörlerde benzer şekilde ortalama % 51'lik verim elde edilmiştir (Şekil 3.1 (a)). Elde edilen KOİ giderimi ve giderim verimleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

KOİ'nin 11 günlük süreçte 40,000 mg/L seviyesinden 20,000 mg/L düzeyine düşmesi, 1.8 kg KOİ/m³.gün'lük hızla oldukça yavaş seyretmiş ve bu durum, atıksuyun içeriğindeki yüksek lipit/yağ-gres miktarının hidroliz basamağını kısıtlaması ile ilişkilendirilmiştir. Biyogaz ise metanojenik şartların olduğu dördüncü reaktörde (M-R4) elde edilmiştir (Şekil 3.1 (b)). Tablo 3.2'de M-R4'de son sette ki biyogaz miktarı ve kümülatif toplamları verilmiştir.

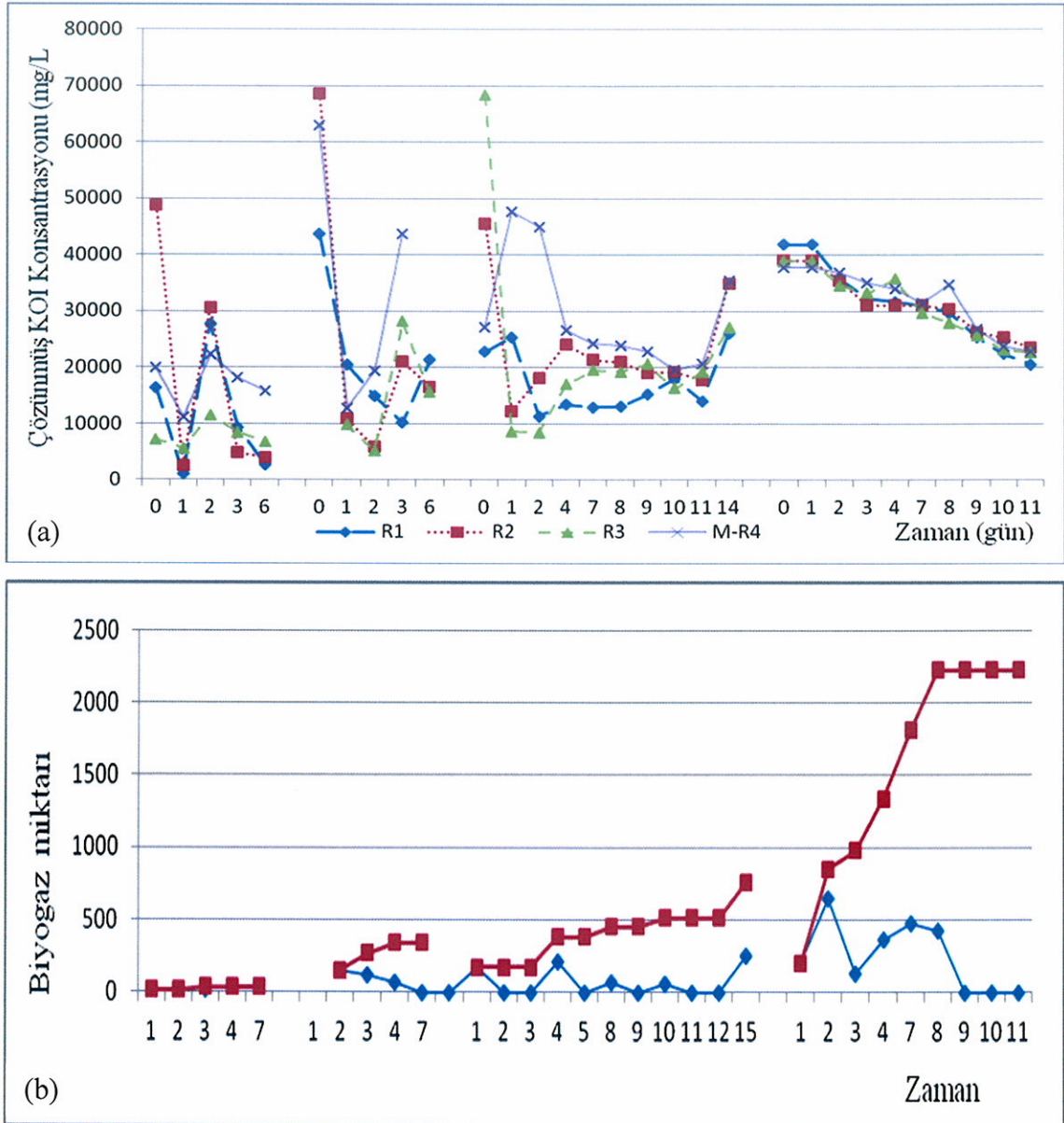
Diğer üç reaktörde benzer KOİ giderimi olduğu halde biyogaz oluşumu gözlenmemiştir. Oluşan gaz, giderilen KOİ'nin %15'ine eşdeğer olarak elde edilmiştir. Bu da oldukça düşük bir dönüşüm oranıdır ve organik madde gideriminin farklı mekanizmalarla gerçekleştiğini ve anaerobik süreçlerin tamamlanmadığını göstermektedir.

Tablo 3.1. KOİ Giderimi ve Verimi

	Başlangıç KOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	Verim %
R1	41880	20520	51
R2	39000	23520	40
R3	38880	22680	42
M-R4	38800	20800	46

Tablo 3.2. M-R4' de Oluşan Biyogaz Miktarı ve Kümülatif Toplamı

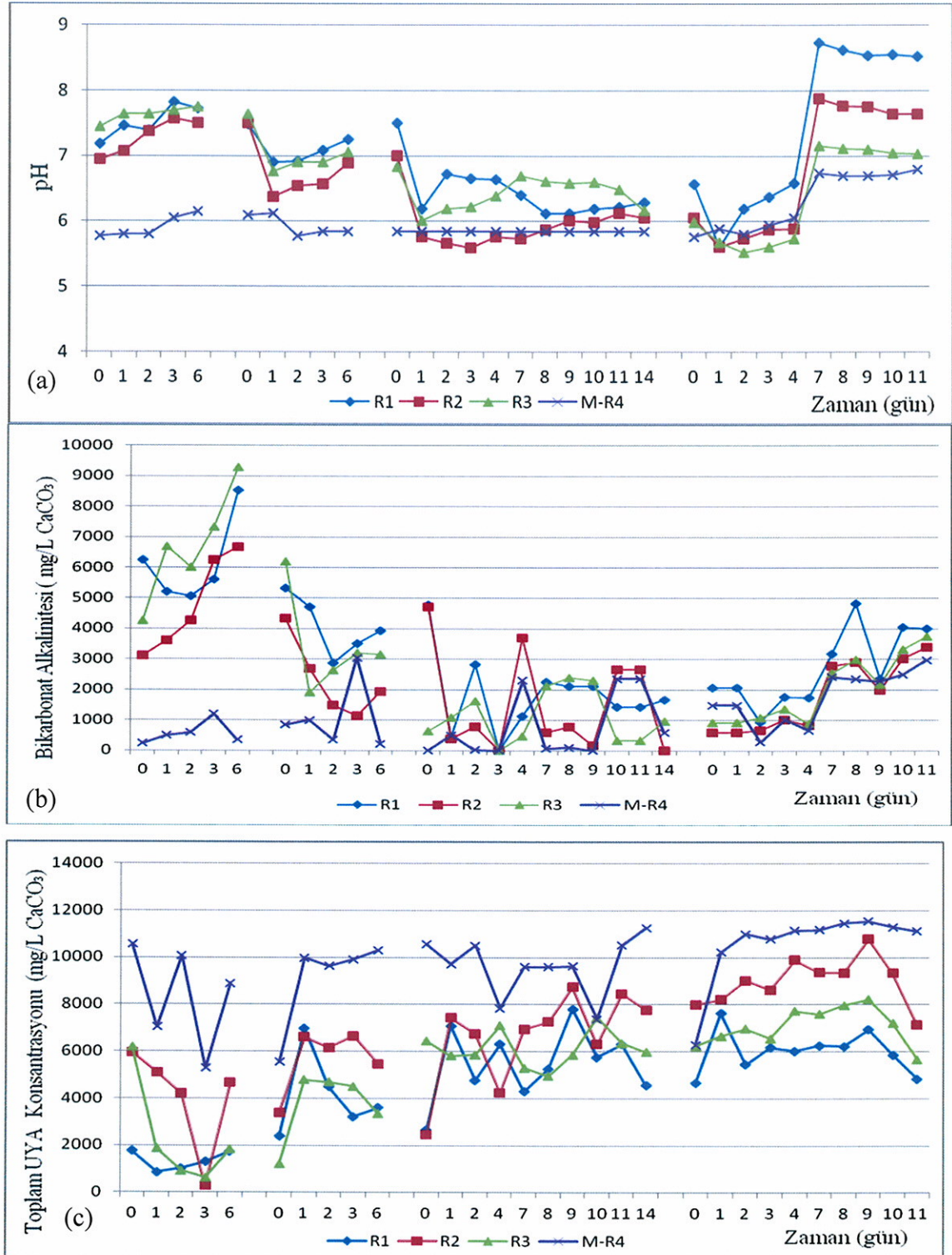
Gün	1	2	3	4	7	8	9	10	11
ml	200	850	980	1340	1810	2230	2230	2230	2230



Şekil 3.1 Anaerobik Reaktörlerdeki (a) Çözünmüş KOİ Giderimi (b) M-R4 Reaktöründe Oluşan Günlük Biyogaz Miktarı ve Kümülatif Toplamı

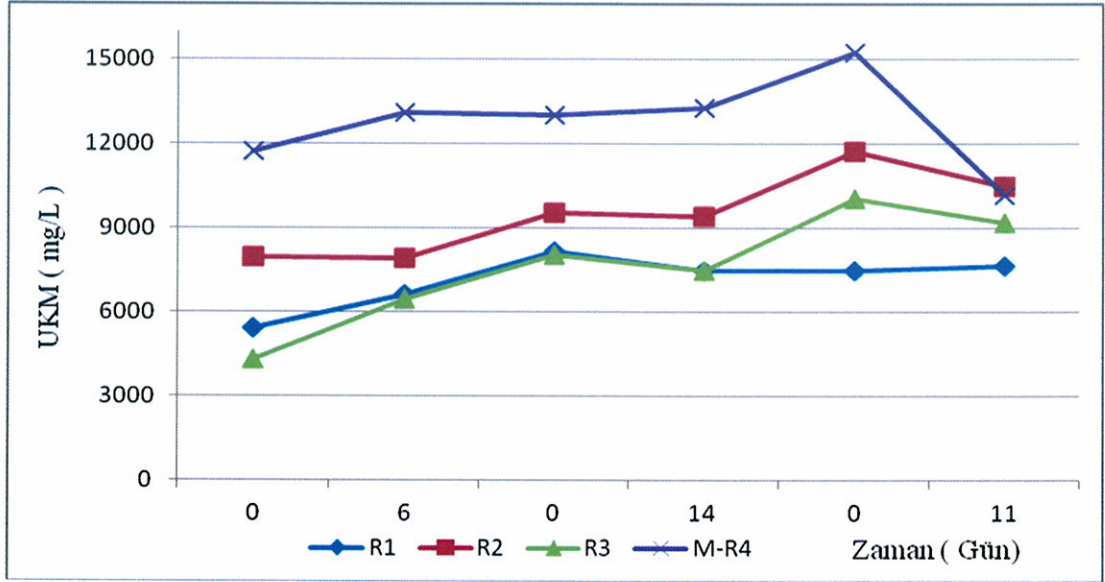
Anaerobik arıtım sürecinde organik maddenin ara ürün olarak uçucu yağ asitlerine (UYA) dönüşmesi organik madde giderimi sağlamakla birlikte ortamda fazla bulunması pH'yı düşürür ve alkalinite ihtiyacını artırır. Reaktörlerde UYA en yüksek konsantrasyonuna kısmi metanlalmanın olduğu M-R4'de ulaşmıştır (Şekil 3.2 (a)). Bu sebeple, en düşük pH seviyesi ve bikarbonat alkalinitesi bu reaktörde gerçekleşmiştir (Şekil 3.2 (b-c)). Metanojenik şartların, hidroliz ve asitleme reaksiyonlarını artırıcı etkisi olduğu görülmektedir. Benzer şekilde literatürde de metanojenik şartların proteinlerin hidrolizini arttırdığı belirtilmiştir (Yu ve Fang, 2001). Ayrıca toplam UYA konsantrasyonunun 11,000 mg/L seviyesinde sabitlenmesi de olası inhibisyon etkisini

göstermektedir. Bu oldukça yüksek seviyeye ulaşan sistemin, 9. günde duran metan üretiminin ile strese girdiği görülmektedir.



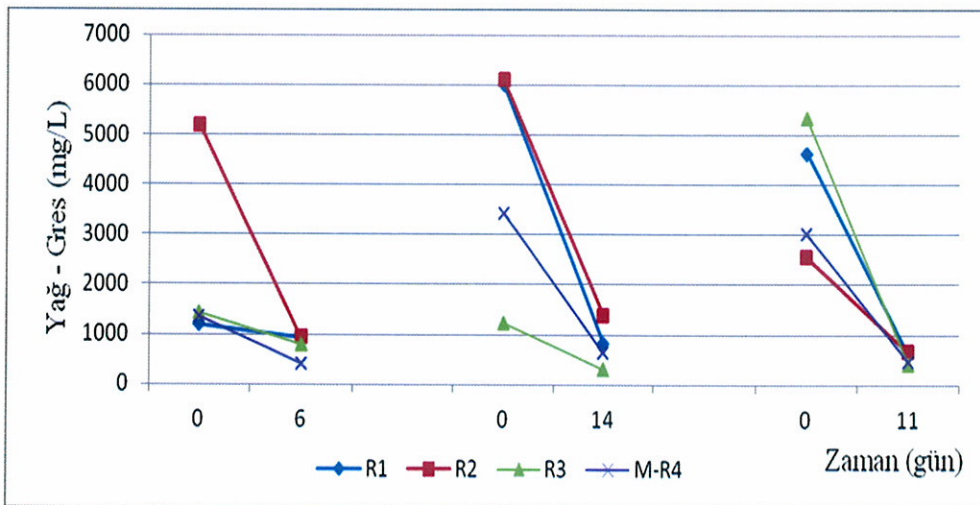
Şekil 3.2 Reaktörlerdeki a) toplam UYA konsantrasyonu b) pH değişimi c) bikarbonat alkalinitesi konsantrasyonu

Uçucu katı maddedeki artış, reaktörlerdeki biyokütle artışının yanı sıra biyokütle üzerinde adsorplanan lipidlerin birikmesi sonucu da gözlenebilmektedir. Peyniraltı suyu ile yüksek biyokütle sentezi elde edildiği daha önceki çalışmalarda gösterilmiştir (Venkatamaran ve ark., 1992). UKM miktarındaki azalmalar ise yağların giderimi ile ilişkilendirilmiştir. Şekil 3.3’de görüldüğü gibi sistem dengeye geldikten sonra son sette UKM’deki azalma en fazla M-R4 reaktörde görülmüştür.



Şekil 3.3 Reaktörlerde UKM Değişimi

3000-5000 mg/L seviyelerinden reaktörlerdeki yağ-gres miktarının önemli miktarda yaklaşık %80 seviyesinde giderildiği görülmektedir (Şekil 3.4). Tablo 3.3’de reaktörlerdeki yağ-gres miktarları ve Tablo 3.4’de giderim verimleri gösterilmiştir.



Şekil 3.4 Reaktörlerde Yağ- Gres Giderimi

Tablo 3.3. Reaktörlerdeki Yağ-Gres Giderimleri

		R1 (mg/L)	R2 (mg/L)	R3 (mg/L)	R4 (mg/L)
2.set	0.gün	1200	5180	1440	1370
	6.gün	930	940	800	410
3.set	0.gün	6020	6110	1240	3430
	14.gün	837	1390	322	657
4.set	0.gün	4630	2550	5340	3020
	11.gün	630	670	420	480

Tablo 3.4. Reaktörlerdeki Yağ-Gres Giderim Verimleri

	R1 %	R2 %	R3 %	R4 %
2.set	22,5	81	44	70
3.set	86	77	74	80
4.set	86	74	92	84

3.2. UYA'nın Niceliksel ve Niteliksel Olarak Belirlenmesi

Evsel ve endüstriyel atıksularda çeşitli seviyelerde bulunan lipidlerin, kompleks biyopolimerlerin anaerobik parçalanma reaksiyonlarına en dirençli bileşenler olduğu, düşük miktarlarda metana dönüştükleri ve oluşan ara ürünlerin metan bakterileri üzerinde inhibisyon etkisi yaptığı çalışmalarla ortaya konmuştur (Rinzema ve ark., 1993; Yu ve Fang, 2001; Hanaki ve ark., 1981; Zhang ve ark., 2006). Lipitlerin hidrolizi ile oluşan uzun zincirli yağ asitlerinin (UYA) asidojenik bakteriler tarafından UYA'larına dönüştürülmesi reaksiyonlarını, UYA'larının asetojenik bakterilerin beta oksidasyon reaksiyonlarıyla asetik asit ve iki karbon eksik bileşiklerine dönüştürülmeleri izler. Bu aşamada sistemde biriken ve tüketilen UYA'larının belirlenmesi, anaerobik arıtım performansının geliştirilmesi bakımından önem arz etmektedir.

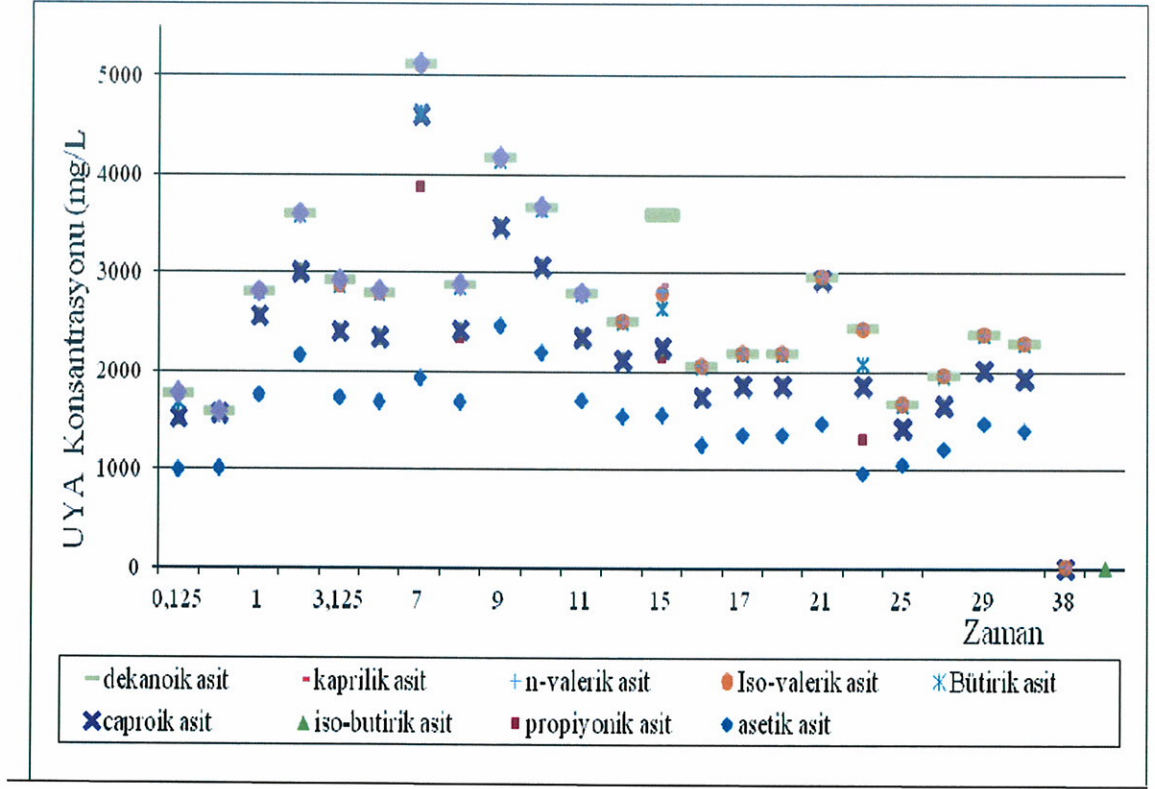
Anaerobik süreçlerin tamamlanması için UYA'larının sistemde birikmeden metana çevrilmesi gerekmektedir. Yapılan çalışmalarda farklı UYA'larının sistemde

birikebildiği ve çeşitli faktörlerin etken olduğu literatürdeki çalışmalarda ortaya konmuştur.

Düz zincirli C₂-C₆ UYA'larının dallı izomerlerinden daha hızlı bozunduğu, izo ve n-bütirik asitin bozunma hızının valerik ve kaproik asit türlerinden daha yüksek olduğu belirtilmiştir (Wang ve ark., 1999). Buna sebep olarak, anaerobik çürütme sırasında bütirat ve izobütirat arasındaki izomerleşme gösterilmiştir. Anaerobik bozunma sırasında UYA'larının reaktörde birikme derecesine göre HAc, HPr, i-HVa, i-HBu, n-HVa, n-HBu, i-HCa, n-HCa sıralanmıştır.

Bütün UYA bozunma reaksiyonları birinci derece kinetiği takip etmiştir. i-HBu ve n-HBu'nun parçalanması ile birbirlerine dönüşüm (izomerizasyon) ve HAc oluşmuştur. Yapılan sentetik atıksu beslemeli bu çalışmada n-HBu ve iso-HBu'nun izomerleşme ile birbirine dönüşüm reaksiyonlarının gerçekleşmesinin yanısıra n-HBu'in isomerinden ve asetik asitten daha hızlı tüketildiği belirlenmiştir. Beta oksidasyonla gerçekleşen bu bozunmanın HAc'nin metana çevriminden daha hızlı gerçekleşmiştir. Anaerobik süreçlerle yapılan birçok çalışmada UYA oluşumunun ve sistemde birikmesinin de en önemli nedeni olarak asetik asitin metana çevrim basamağının yavaş/hız kısıtlayıcı ve çevresel etkilere hassas olması gösterilmiştir (Speece, 1996; Pavlosthatıs ve Gomez, 1991).

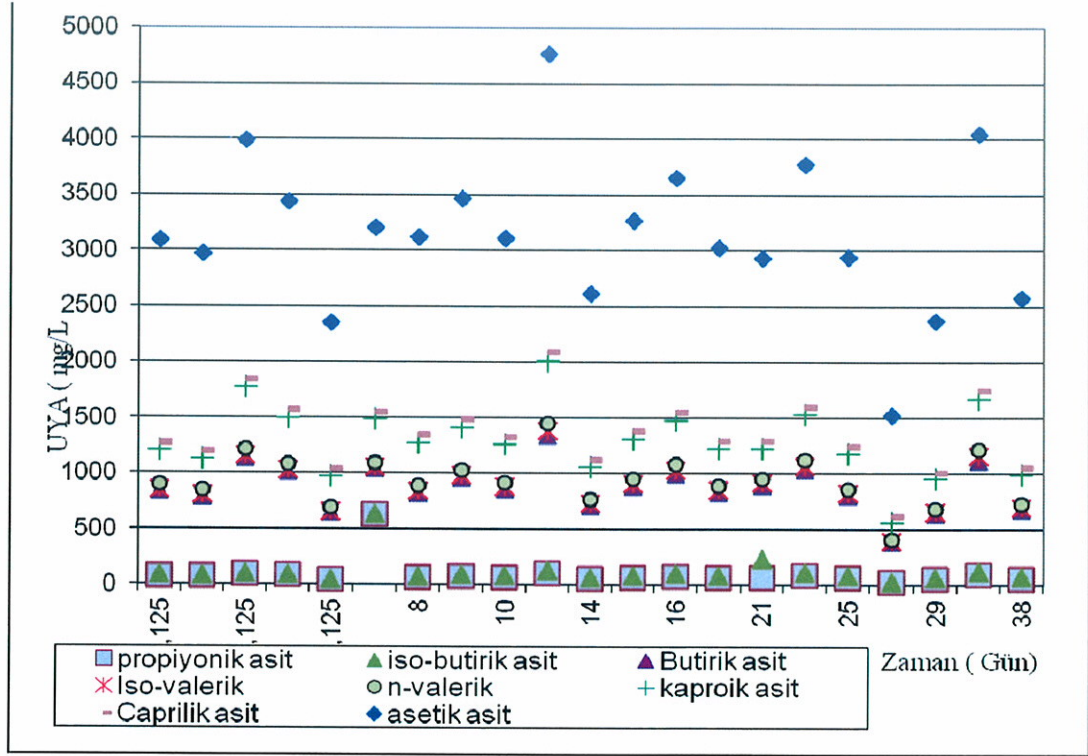
Çalışılan kesikli reaktörlerde arıtımın başladığı ama toplam UYA konsantrasyonunun yüksek seviyelere ulaşarak birikmesi sonucunda yaşanan inhibisyon sürecinde, sistemde biriken ve tüketilen UYA'larının niteliksel ve niceliksel olarak belirlenmesine çalışılmıştır. R-3 reaktöründe en fazla oluşan UYA'ların asetik asit, propiyonik asit ve bütirik asit olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.5). Oluşan UYA'ların ortalama değerleri sırasıyla, 1500 mg/L, 400 mg/L ve 300 mg/L olarak belirlenmiştir. Sistemde sürekli olarak asetik asit değişimi gözlenmiş, seyrettiği yüksek seviyede, propiyonik asitin de çevrimini geciktirdiği belirlenmiştir.



Şekil 3.5 R-3 Reaktöründe Oluşan UYA Türleri

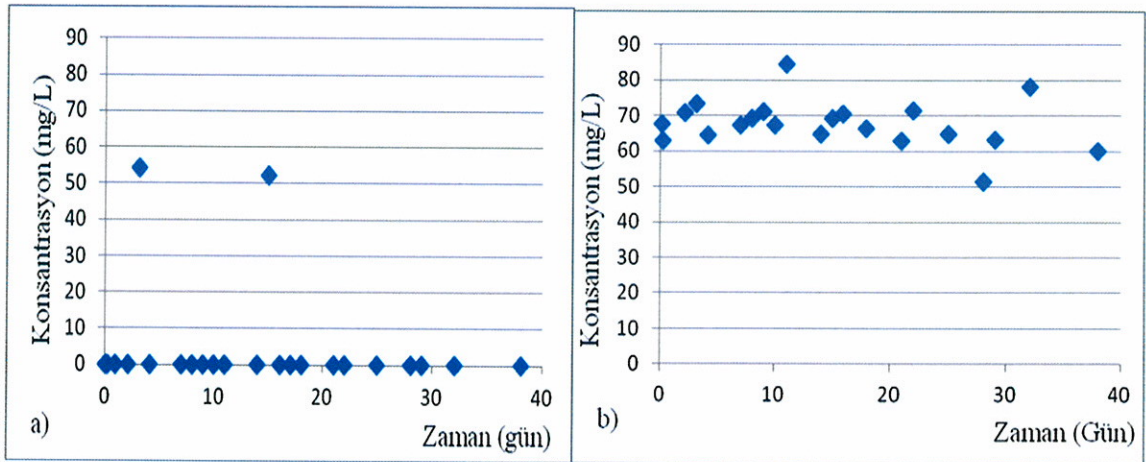
Metanojenik koşullar altında M-R4 reaktöründe en yüksek seviyede asetik asit ve bütirik asitin oluşumu gözlenmektedir (Şekil 3.6). Sırasıyla ortalama değerleri, 2000 mg/L ve 600 mg/L olarak gerçekleşmiştir.

M-R4 reaktöründe metanojenik şartlarda asetik asit konsantrasyonu fazla olmasına karşın propiyonik asit konsantrasyonu oldukça düşük seviyede kalmıştır. Bunun sebebi; sistemin, metanlaşma basamağında hidrojen (H_2) kullanan bakterilerin etkin bir şekilde hidrojen kısmi basıncını düşürerek propiyonik asitin oksidasyonunun tamamlanmasını sağlamalarıdır. Bu sayede hidrojen kısmi basıncının düşmesi, oluşan propiyonik asitin tamamen asetik asite çevrimini sağlamıştır.



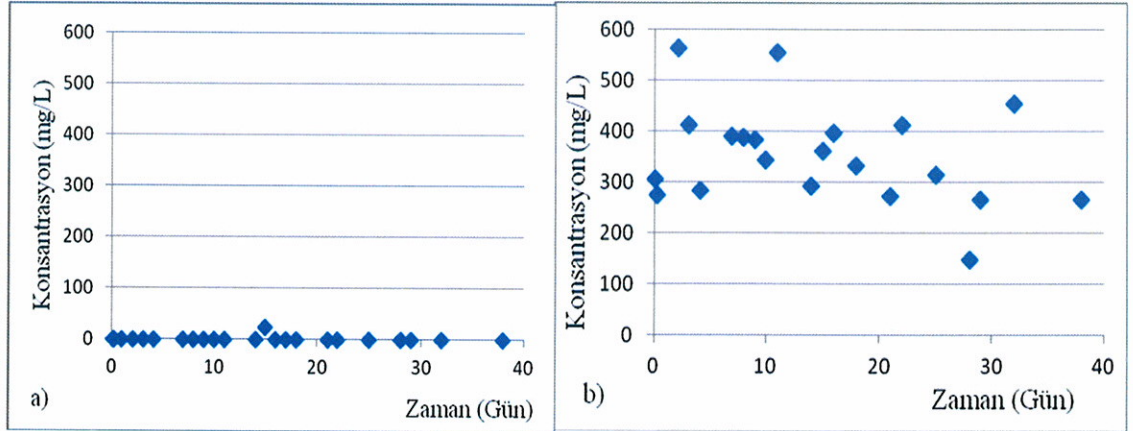
Şekil 3.6 M-R4 Reaktöründe Oluşan UYA Türleri

Genel formülü, $C_7H_{15}COOH$ olan kaprilik asit; R3 reaktöründe sadece dördüncü ve on yedinci günlerde oluşmuş ve hızla tüketilmiştir. M-R4'de ise kaprilik asitin 65 mg/L seviyesinden sürekli oluşum ve tüketime uğradığı gözlenmiştir (Şekil 3.7 (a-b)). Kaprilik asitin metanojenik M-R4'deki değişimi, iki üst yağ asitinden beta oksidasyonla sürekli üretilip beta oksidasyonla kaproik asite oksitlendiği şeklinde yorumlanmıştır.



Şekil 3.7 a) R3 ve b) M-R4'de Kaprilik Asit Konsantrasyon Değişimi

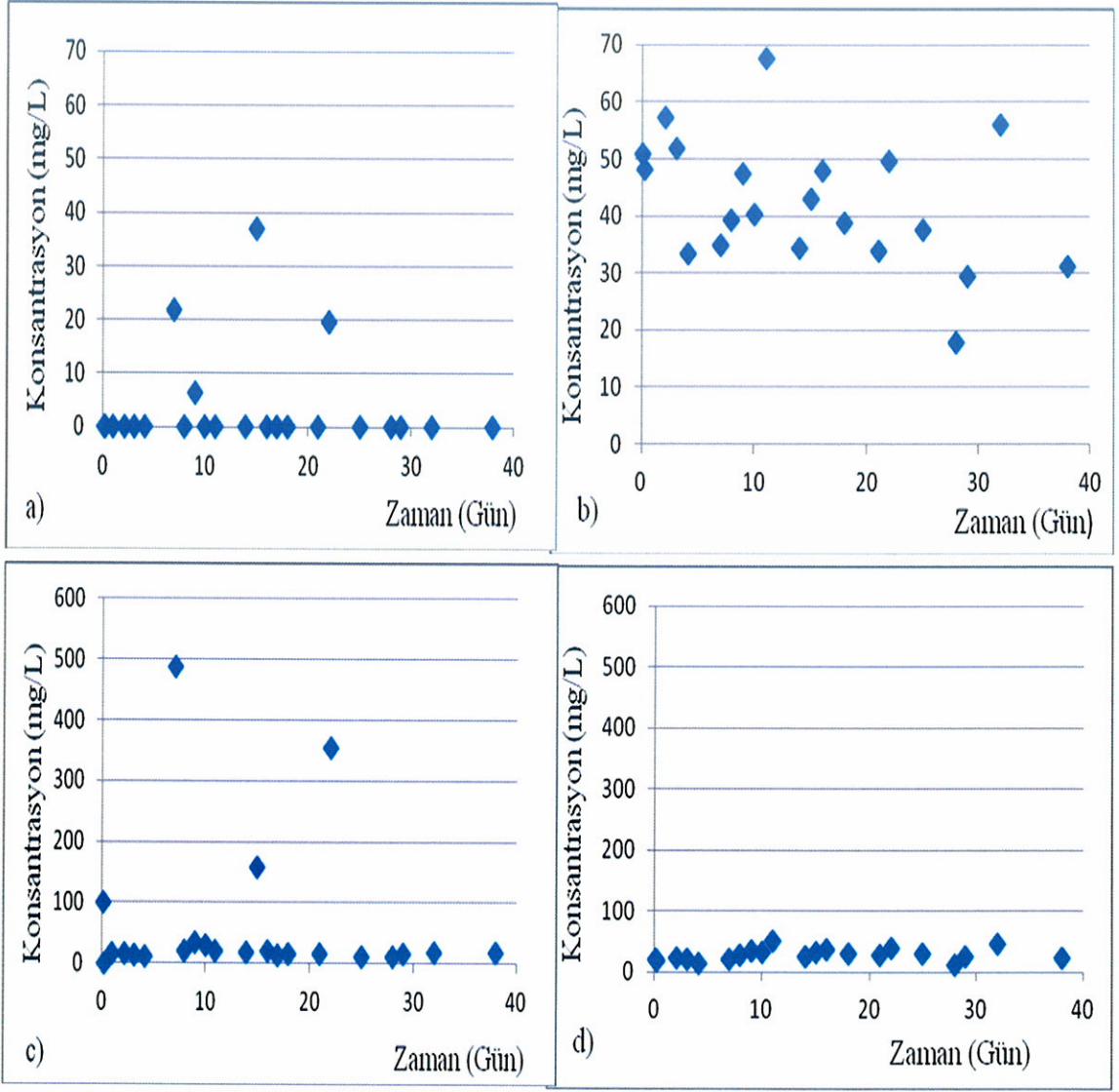
Genel formülü $C_5H_{13}COOH$ olan kaproik asit, R-3 reaktöründe sadece on beşinci günde gözlenmiştir. M-R4 reaktöründe ise sürekli bir konsantrasyon değişimi oluşmuştur (Şekil 3.8). Bu asitin beta oksidasyonla kaprilik asitten sürekli oluşumu ve bütirik asite oksitlenerek tüketiminde metanojenik şartların, asetojenik reaksiyonları ilerleterek etkili olduğu gözlenmektedir.



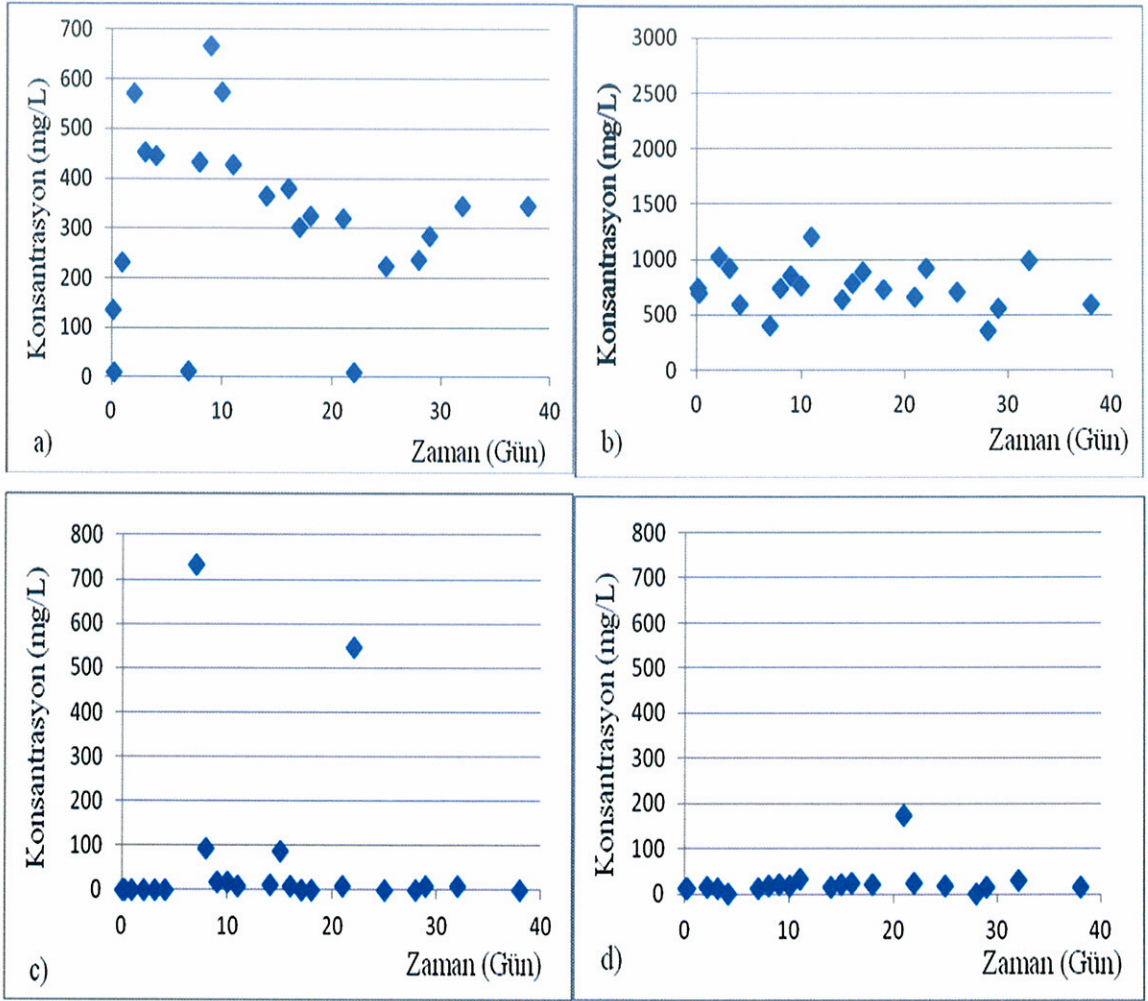
Şekil 3.8 a) R3 ve b) M-R4'de Kaproik Asit Konsantrasyon Değişimi

n-valerik asit ve izovalerik asitin genel formülü aynı olmakla beraber (C_4H_9COOH) dizilimi farklıdır. İzovalerik ve izobütirik asit dizilimlerinde dallı bir yapı vardır. R3 reaktöründe n-valerik asitin genellikle oluşmadığı, izovalerik asitin 20 mg/L $CaCO_3$ seviyesinde sistemde biriktiği gözlenmiştir (Şekil 3.9 (a-c)). M-R4 reaktöründe ise n-valerik asit ve izovalerik asitin, sırasıyla 30-50 mg/L ve 22-40 mg/L $CaCO_3$ aralığında değişim gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 3.9 (b-d)).

n-bütirik asit ile izobütirik asitin genel formülü C_3H_7COOH şeklindedir. R3'de n-HBu 600 mg/L konsantrasyonuna kadar üretilip 400 mg/L seviyesinde sabit kalmıştır (Şekil 3.10 (a)). M-R4'te ise n-HBu 500-1000 mg/L aralığında sürekli bir değişim göstermiştir (Şekil 3.10 (b)). İzo-HBu ise R-3'te 0-10 mg/L ve M-R4'de ise 15-30 mg/L aralığında sürekli bir değişim göstermiştir (Şekil 3.10 (c-d)).



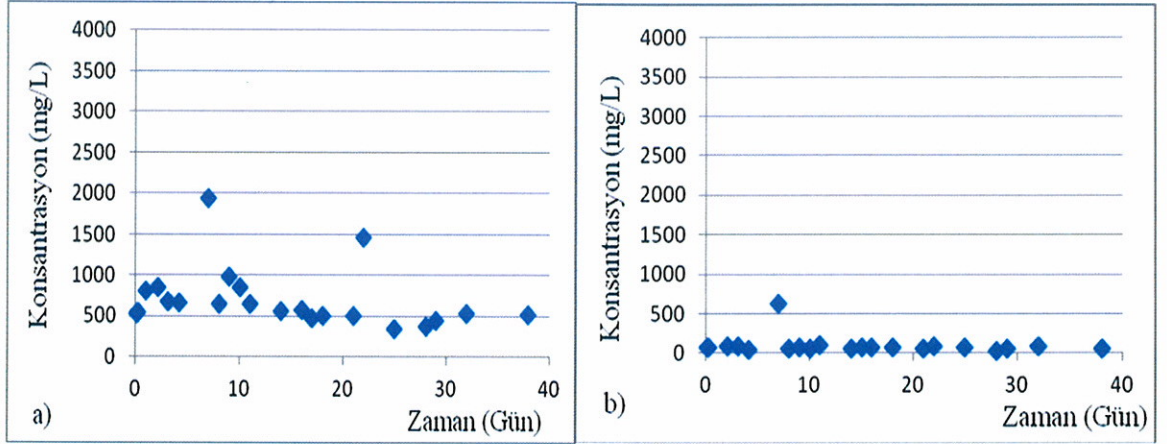
Şekil 3.9 a) R3 ve b) M-R4'de n-Valerik Asit Konsantrasyonu Değişimi c) R3 ve d) M-R4'de İzovalerik Asit Konsantrasyonu Değişimi



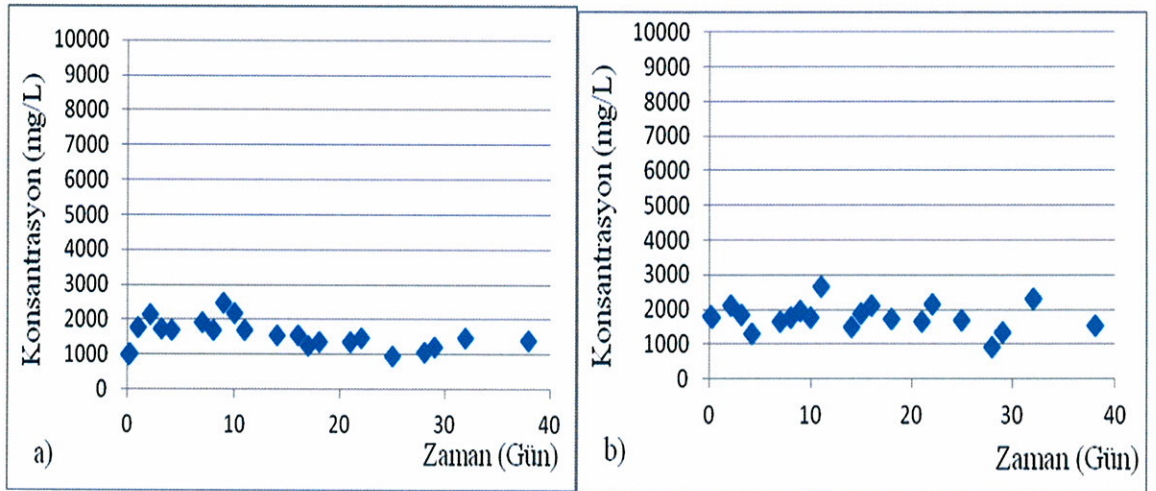
Şekil 3.10 a) R3 ve b) M-R4'de n-Bütirik Asit Konsantrasyon Değişimi, c) R3 ve d) M-R4'de izobütirik asit konsantrasyon değişimi

Metanojenik şartların olduğu M-R4 reaktöründe propiyonik asit (C_2H_5COOH) çok düşük (100 mg/L) seviyede seyretmiş, asetik asit (CH_3COOH) konsantrasyonu 1500-2200 mg/L aralığında değişim göstermiştir (Şekil 3.12 (a-b)). Bunun sebebi yüksek zincirli UYA'ların beta oksidasyonla bozunmaları sonucunda her basamakta asetik asit oluşumu ve buna karşılık metanlaşma basamağında kısıtlı seviyede ve nispeten yavaş gerçekleşen asetik asitin metanlaşmasıdır. Propiyonik asitin ise tamamen tüketilmesi hidrojen kullanan hidrojenotrofik metan bakterilerinin etkin aktiviteleridir. Bu bakteriler, hidrojeni besi maddesi olarak kullanarak metana çevirirler ve hidrojenin kısmi basıncını düşürdükleri için propiyonik asitin asetik asite çevrimi için uygun termodinamik şartları sağlarlar. Asetik asitin de M-R4 reaktöründe düşük seviyede metanlaşması, metan üretiminin çoğunlukla hidrojenotrofik metanojenler tarafından gerçekleştirildiğini göstermektedir.

R-3'te de benzer şekilde asetik asitin 1000 mg/L seviyesinin üzerinde seyretmesi asetojenik metanojenlerin inhibe olduklarını göstermektedir. R3'te propiyonik asitin de metanlaşma olmaması sonucu birikim gösterdiği ve etkin giderilemediği gözlenmiştir.



Şekil 3.11 a) R3 ve b) M-R4'de Propiyonik Asit Konsantrasyon Değişimi



Şekil 3.12 a) R-3 ve b) M-R4'de Asetik Asit Konsantrasyon Değişimi

Elde edilen sonuçlara göre, yüksek yağ içerikli atıksuyun anaerobik arıtımında hidroliz-asitlenme reaksiyonlarıyla oluşan yüksek seviyedeki UYA'larının asetojenik reaksiyonlarla oksitlenmesi sürecinde kaproik, n-bütirik ve asetik asit oksidasyon basamaklarında inhibisyon gözlenmiştir.

Bu UYA'ların sistemde en çok biriken türler olması, kaproik ve n-bütirik asitin üst basamak reaksiyonlardan sürekli üretildiği ve her oksidasyon basamağında üretilen asetik asitin kısıtlı metanlaşma ile yeterince etkin ve hızlı giderilemeyerek birikime uğradığını göstermektedir.

Asetik asitin metanlaşma basamağında inhibisyon etkisi oluşması, çalışmanın yapıldığı 38 günlük süreçte anaerobik arıtım sürecinin tamamlanamadığını göstermiştir.

Elde edilen kısmi metanlaşmanın çoğunlukla hidrojenotrofik metanojenler üzerinden gerçekleştiği ve bu sayede reaktörde propiyonik asit birikmediği belirlenmiştir. Asetojenik metanojenlerin çevresel şartlara (pH, şok yükleme, toksisite, sıcaklık değişimi) yüksek hassasiyeti ve düşük metabolizma hızı, bu çalışma ile tekrar ortaya konmuştur.

Aşı çamurunun atıksuya adapte olduğu düşünüldüğünde gözlenen sürecin, ciddi bir inhibisyon olayı olarak gerçekleştiği ve uygulanan yüksek seviyeli lipit yüklemesinin tek kademeli anaerobik sistem için uygun olmadığı belirlenmiştir. Literatürde lipid içerikli atıksularla yapılan çalışmalarda 3-5 g KOİ/L seviyesine kadar lipid kaynaklı çamur flotasyonu, düşük ayrışabilirlik ve metanlaşma problemlerinin görülmediği belirtilmiştir (Vidal ve ark., 2000; Ramasamy ve ark., 2004). Yağların hidroliz ürünleri olan gliserol ve UYA'nın bu seviyede toksik etkilerinin görülmediği ortaya konmuştur. Başka bir çalışmada yüksek yağ içerikli atıksuyun anaerobik arıtımında metanlaşma oranının, ancak atıksuyun ön kademe asitlenme sonrasında arıtımı ile yükseltilebildiği gözlenmiştir (Göblös ve ark., 2008). Literatürde inhibisyon durumunda sistemde hangi UYA'ların biriktiği üzerine yapılan kısıtlı çalışmalarda özellikle yüksek bozunma özelliğine rağmen bütirik asitin ve sırasıyla propiyonik ve asetik asitin biriktiği gözlenmiştir (Vidal ve ark., 2000).

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yüksek yağ içerikli atıksuyunun anaerobik kesikli gideriminin izlenmesi çalışmasında elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

Sonuçlar:

- Yüksek kirlilik karakterine sahip peynir altı suyu, özellikle yüksek lipit/yağ-gres konsantrasyon içeriği sebebiyle bu çalışma için seçilmiş ve yüksek (40 000 mg KOI /L) yüklemeli dört adet kesikli reaktörlerle birlikte beslemeler halinde çalışılmış, oluşacak UYA miktarı, değişimi ve etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Yaklaşık 3 aylık süreçte % 51 olan orta arıtım performansı ve % 15 civarında düşük metanlaşma elde edilmiştir.
- Yağ-gres giderimi %80 seviyesinde sağlanmıştır.
- UYA konsantrasyonu 6000 – 10000 mg/L CaCO₃ seviyesine ulaşmış ve bu seviyede sistemde birikme eğilimi göstermiştir. UYA'nın asetojenik reaksiyonlarla oksitlenmesi sürecinde kaproik, n-bütirik ve asetik asitin oksidasyonu basamaklarında inhibisyon ve bu asitlerin sistemde birikimi gözlenmiştir. Bu UYA'ların sistemde en çok biriken türler olması kaproik ve n-bütirik asitin üst basamak reaksiyonlardan sürekli üretildiği ve her oksidasyon basamağında üretilen asetik asitin kısıtlı metanlaşma ile yeterince etkin ve hızlı giderilemediğini göstermiştir.
- Metanojenik reaktörde yüksek miktarda UYA'nın elde edilmesi, oluşan şartların hidroliz-asitlenme reaksiyonlarını arttırdığını ve propiyonik asitin tamamen giderilmesi ise metanlaşmanın hidrojen üzerinden etkin şekilde gerçekleştiğini göstermiştir. Reaktörlerde biriken asetik asitin üzerinden metanlaşma basamağının inhibe olduğu ve metan oluşumunun çoğunlukla hidrojen üzerinden gerçekleştiği gözlenmiştir.
- Gözlenen UKM artışı da biyokütle yüzeyinde adsorplanarak biriken yağ-gresle ilişkilendirilmiştir.

Öneriler:

- Yoğun lipid içerikli atıksuların anaerobik arıtımında yüksek yüklemelerin sistemde inhibisyon etkisi oluşturduğu ve lipidlerin adsorplanma ile inhibisyon etkisini arttırdığı gözlemlendiğinden, anaerobik arıtım çalışmaları için düşük organik yükleme değerlerinin uygulanması daha uygun olacaktır.
- Yoğun lipid içerikli atıksuların anaerobik arıtımında yüksek yüklemelerin, tek kademeli reaktörlerde başarı sağlamayacağı ortaya konmuştur. Hidroliz-asitleme reaksiyonlarının etkin ilerlemesi için metanlaşma basamağının etkin çalışması gerekmektedir. Ara ürün olarak oluşan uzun ve kısa zincirli yağ asitlerinin metanojenlere inhibisyon etkisini minimize etmek için iki kademeli reaktör uygulamalarının daha uygun olacağı sonucu ortaya çıkmaktadır.
- Ayrıca, sülfat indirgeyen bakterilerin de benzer çalışmalarda faaliyetinin arttırılmasının UYA ve hidrojen giderimine faydası olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Alpar, O., Atamer, M., Yetişmeyen, A., Görgülü, B., Karahan, A., Korukluoğlu, M. 1985. Beyaz Peynir Yapımında Pastörizasyonun ve Kültür Kullanımının Peynir Altı Suyu Bileşimine Etkisi, *Gıda* 10 (1) 11-18.
- Anderson, G.K., Yang, G., 1992, Determination of Bicarbonate And Total Volatile Acid Concentration in Anaerobic Digesters Using A Simple Titration, *Water Environment Resource*, 64, 53-59.
- Apha, 2005, Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater, *American Public Health Association*, 21st Edition, Washington DC.
- Barnes, D. et. al., 1984, Food and Allied Industries Vol. I, Pitman Publishing Ltd.
- Bozkan, K., 1989, Süt Tozu ve Peynir Altı Suyu Tozu Karışımlarından Yapılan Ayrarların Özellikleri Üzerine Araştırmalar, *Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi*, İzmir.
- Cammarota, M.C., Teixeira G.A., Freire, D.M.G. 2001, Enzymatic Pre-Hydrolysis And Anaerobic Degradation of Wastewaters With High Fat Contents, *Biotechnol Letters* 23, 1591-1595.
- Çiner, F., Tüfekçi, N., 1997, Süt Endüstrisinde Su Kullanımı Ve Atık Suların Arıtılması, TMMOB Makine Mühendisleri Odası, sayı:39
- Demir A., Kanat G., Debik E., 2000, Atıksu Arıtımında Fiziksel, Kimyasal ve Biyolojik Metodlar, *YTÜ Yayınları*, İstanbul.
- Demirci, M., Şimşek, O., Kurultay, Ş., 2000, Sütçülük Yan Ürünleri ve Gıda Sanayinde Kullanılmaları, Süt Mikrobiyolojisi ve Katkı Maddeleri, *VI. Süt ve Süt Ürünleri Sempozyumu Tebliğler Kitabı*, S:363-373, Tekirdağ.
- Demirel, B., Yenigün, O., Onay, T.T. 2005, Anaerobic Treatment of Dairy Wastewaters: a Review. *Process Biochemical*, 40: 2583-2595.
- Demirel, B., Yenigün, O. 2002, Two-Phase Anaerobic Digestion Processes: a Review, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, 743-755.
- Eastman, J.A. and Ferguson, J.F., 1981, Solubilization of Particulate Organic Carbon During The Acid Phase of Anaerobic Digestion, *Journal Water Pollution Control*, Fed. 53, 352-366.
- Erşahin, M., 2005, Mısır İşlemesi Atıksularının Anaerobik Arıtımına ADM1 Modelinin Uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Merkez Kütüphanesi, İstanbul.
- Fang, H.H.P., Yu, H. Mesophilic Acidification Of Gelatinaceous Wastewater, *Journal of Biotechnology*, 93, 99-108 (2002).

Gavala, H.N., Kopsinis, H., Skiadas, I.V., Stamatelatou, K., Lyberatos, G., 1999, Treatment of Dairy Wastewater Using An Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 73:59-63.

Gujer, W., Zehnder, A.J.B., 1983., Conversion Process in Anaerobic Wastewater Treatment, *Water Science and Technology*, 15, 127-167.

Gutierrez J.L.R., Garcia Encina P.A. ve Polanco, F.F., 1991, Anaerobic Treatment of Cheese Production Wastewater Using a UASB Reactor, *Bioresource. Technology*, 37, 271-276.

Göblös S, Portörő P, Bordás D, Kálmán M, Kiss I., 2008, Comparison of the Effectivities of Two-Phase and Single-Phase Anaerobic Sequencing Batch Reactors During Dairy Wastewater Treatment, *Renewable Energy* ; 33(5):960-5

Hanaki, K., Matsuo, T., Nagase, M., 1981, Mechanisms of Inhibition Caused by Long Chain Fatty Acids in Anaerobic Digestion Process, *Biotechnol. Bioeng.*, Vol. 23.,1591-1560.

Hu, W.C., Thayanity, K., Forster, C.F., 2002, A Kinetic Study of The Anaerobic Digestion of Ice-Cream Wastewater, *Process Biochemistry*, 37, 965-971.

Işık, F., 1999, Peyniraltı Sularının Yukarı Akışlı Anaerobik Çamur Örtü Reaktörü İle Arıtılabilirliği, Doktora Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 16.

Kavas, G. ve Karagözü, C., 2001, Süt Ürünlerinin Gıda Sanayinde Kullanılabilirliği Hakkında Bir Görüş, *Gıda Dergisi*, 2, 90-92.

Kennedy. K.J., Van den Berg, I., 1982, Anaerobik Digestion of Piggery Waste Using a Stationary Fixed Film Reactor, *Agricultural Wastes*, 4, 151-158.

Lata, K., Kansal, A., Balakrishnan, M., Rajeshwari, K.V., Kishore, V.V.N., 2002, Assessment of Biomethanation Potential Of Selected Industrial Organic Effluents In India. *Resources Conservation Recycling*, 35: 147-161.

Massey, W.L., Pohland, F.G., 1978, Phase Separation of Anaerobic Stabilization by Kinetic Controls, *Journal Water Pollution Control Fed.*, 50, 2204.

McLeod, F. A., Guiot, S. R., Costerton, J., 1990, Layered Structure of Bacterial Aggregates Produced in The Upflow Anaerobic Sludge Bed and Filter Reactor, 56.

Miron, Y., Zeeman, G., Van Lier, J.B., Lettinga, G., 2000, The Role of Sludge Retention Time in The Hydrolysis And Acidification of Lipids, Carbohydrates And Proteins During Digestion of Primary Sludge in CSTR Systems. *Water Resources*, 34, 5, 1705-1713.

Mosey F.E., 1980, Anaerobic Biological Treatment of Food Industry Wastewaters, *Annual Conference of Water Pollution*, Conference paper no: 11, Buxton.

- Monroy, O., Johnson, K.A., Wheatley, A.D. Hawkes, Caine, M., 1994, The Anaerobic Filtration of Dairy Waste: Results of a Pilot Trial. *Bioresource Technology*, 50,243-251.
- Novak, J.T, Carlson, D.A., 1970, The Kinetics of Anaerobic Long Chain Fatty Acid Degradation, *Journal Water Pollution Control. Fed.* 42 (11), 1932±1943.
- Omil, F., Garrido, J.M., Arrojo, B., Mendez, R., 2003, Anaerobic Filter Reactor Performance For The Treatment of Complex Dairy Wastewater at Industrial Scale, *Water Resource*, 37:4099-4108,
- Özçelik, F., Malavi, S., Balk, M. 1994. Peynir Altı Suyundan Etil Alkol Üretiminde Laktoz Konsntrasyonun Fermantasyon Üzerine Etkisi, *Gıda* 19 (1) 45-48.
- Öztürk, İ., Eroğlu, V., Ubay, G., Demir, I., 1993, Hybrid Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor (HUASBR) Treatment Of Dairy Effluents, *Water Science and Technology*, 28:77-85.
- Öztürk, İ., 1999, Anaerobik Biyoteknoloji ve Atık Arıtımındaki Uygulamaları, *Su Vakfı Yayınları*, İstanbul.
- Pala, A., Sponza, D., 1994, Bir Süt Endüstrisi Atık Sularının Karakterizasyonu ve Arıtma Sisteminin İncelenmesi'', *İTÜ 4. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu 94*, İstanbul, 55-65.
- Pavlosthatis, S.G. and Giraldo-Gomez, E., 1991, Kinetics of Anaerobic Treatment, *Water Science and Technology*. Vol. 24 (8): 35-59.
- Perle M., Kimchie S. ve Shelef G., 1995, Some Biochemical Aspects of The Anaerobic Degradation of Dairy Wastewater, *Water Research*, 29, 1549- 1554.
- Petruy, R., Lettinga, G., 1997, Digestion of a Milk-Fat Emulsion, *Bioresource Technology*, 61, 141-149.
- Pohland, F.G., Ghosh, S., 1971, Developments in Anaerobic Stabilization of Organic Wastes, Two-Phase Concept, *Environmental. Technology*, 1, 255-266.
- Rebac S., Gerbens, S., Lens, P., van Lier J.B., Stams, A.J.M., Keesman, K.J., Lettinga G., 1999, Kinetics of Fatty Acid Degradation by Psychrophilically Grown Anaerobic Granular Sludge, *Bioresource Technology* 69 241±248
- Ramasamy E.V., Gajalakshmi S., Sanjeevi R., Jithesh M.N. ve Abbasi S.A., 2004, Feasibility Studies on The Treatment of Dairy Wastewaters With Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactors, *Bioresource Technology*, 93, 209-212.
- Rinzema, A.; Alphenaar, A. and Lettinga, G.,1993, Anaerobic Digestion of Long Chain Fatty Acids in UASB And Expanded Granular Sludge Bed Reactors, *Process Biochemical*. 28, 527-537.

Siso, G.M.I., 1996, The Biotechnological Utilization of Cheese Whey: a Review, *Bioresearch Technology*, 57: 1-11.

Speece, R.E., 1996, Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters, Archae Press, Tennessee, TN, U.S.A.

Ubay G., 1993, Eysel Atıksuların Havasız Biyolojik Arıtımı Üzerine bir Araştırma, Doktora tezi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Uraz, T., Ergül, E., 1989, Süt Asitliğinin, Peynir Pıhtısının Süzülmesi ve Ayrılan Peynir Altı Suyunun Bileşimine Etkisi, *Gıda* 14 (6) 331-335, 1989.

Uraz, T., Yetişmeyen, A., Atamer, M. 1990, Kurutulmuş Peynir Altı Suyunun Beyaz Peynir Yapımında Kullanma Olanakları Üzerinde Bir Araştırma, *Gıda* 15 (3) 137-134.

Üçüncü, M., 1996, Süt Teknolojisi II. Bölüm, *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü*, Yayın No:88 İzmir.

Vidal, G.; Carvalho, A.; Mendez, R.; ; Lema, J. M. 2000, Influence of The Content in Fats And Proteins on The Anaerobic Biodegradability of Dairy Wastewaters. *Bioresource. Technology*, 74 231-239.

Venkataraman, J., Kaul, S. N., 1992, Satyanarayan, S. Determination Of Kinetic Constants For A Two-Stage Anaerobic Upflow Packed-Bed Reactor For Dairy Wastewater, *Bioresource Technology*, 40, 3, 253-26.

Wu, W., Jain, M. K., Thiele, J. H., Zeikus, J. G., 1999, Effects of Storage on The Performance of Methanogenic Granules, *Water Resources.*, 29.

Wang, Q. Kuminobu, M., 1999, Degradation of Volatile Fatty Acids in Highly Efficient Anaerobic Digestion, *Biomass and Bioenergy*, 407-416 .

Yu, H.Q., Fang, 2001, H.H.P. Acidification of Mid-And High-Strength Dairy Wastewaters, *Water Resource*, 35:3697-3705.

Zhang, Y.H.P., Cui, j., Lynd, L.R., Kuang L.R., 2006, A Transition from Cellulose Swelling to Cellulose Dissolution by o-Phosphoric Acid: Evidence from Enzymatic Hydrolysis and Supramolecular Structure. *Biomacromolecules*, 7, 644-648

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Rabia KONAK
Uyruğu : T.C
Doğum Yeri ve Tarihi : Rize / 1986
Telefon : 0538 342 11 05
e-mail : rabiakonak@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Kandilli Kız Lisesi/Üsküdar/İstanbul	2004
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi / Selçuklu/Konya	2009