

**EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
(DOKTORA TEZİ)**

**KAPALI DÖNGÜ MEMBRAN DESTEKLİ
BİYOGAZ PROSESİ İLE TAVUK ATIKLARINDAN
TEMİZ ENERJİ ÜRETİMİ**

Duygu KARAALP

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nuri AZBAR

**Biyoteknoloji Anabilim Dalı
Bilim Dalı Kodu : 614.02.07
Sunuş Tarihi : 06.02.2015**

**Bornova-İZMİR
2015**

Duygu KARAALP tarafından DOKTORA tezi olarak sunulan “**KAPALI DÖNGÜ MEMBRAN DESTEKLİ BİYOGAZ PROSESİ İLE TAVUK ATIKLARINDAN TEMİZ ENERJİ ÜRETİMİ**” başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi'nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 06.02.2015 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza

Jüri Başkanı	: Prof. Dr. Nuri AZBAR	
Raportör Üye	: Prof. Dr.Rengin ELTEM	
Üye	: Prof. Dr. Ayşe FİLİBELİ	
Üye	: Prof. Dr. Murat ELİBOL	
Üye	: Prof. Dr. Delya SPONZA	

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Doktora Tezi olarak sunduğum “**KAPALI DÖNGÜ MEMBRAN DESTEKLİ BİYOGAZ PROSESİ İLE TAVUK ATIKLARINDAN TEMİZ ENERJİ ÜRETİMİ**” başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

06 / 02 / 2015

Duygu KARAALP

ÖZET**KAPALI DÖNGÜ MEMBRAN DESTEKLİ BİYOGAZ PROSESİ
İLE TAVUK ATIKLARINDAN TEMİZ ENERJİ ÜRETİMİ**

KARAALP, Duygu

Doktora Tezi, Biyoteknoloji Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nuri AZBAR

Şubat 2015, 157 sayfa

Ülkemizde önemli bir ekonomik aktivite olan tavukçuluk sektörü atıklarının azot içeriği biyogaz dönüşümlerinde önemli bir teknik sorundur (tavuk atığı kütlege %5-6 azot içerir) ve azotun anaerobik biyoreaksiyonların gerçekleşmesi sırasında bakteriler üzerinde toksik etki yaratma riski çok yüksektir. Bu nedenle ham tavuk atığının sürekli olarak temiz su ilavesi ile bu toksik sınırı değerin altına seyreltilmesi zorunludur. Sürekli ilave edilen bu sıvı akımda fermentasyon sonrasında hemen kullanılamadığından en yakın gübreleme periyoduna kadar sıvı atık olarak elde kalır ve yüksek ilk yatırımlı çok büyük depolama hacimlerine ihtiyaç duyar.

Bu tez çalışmasında, biyogaz üretim prosesi sonrasında sirkülasyon hattına yerleştirilen azot selektif membran ünitesi ile azotun sürekli olarak sirkülasyon hattından uzaklaştırılması ve aynı suyun defalarca besleme hattında kullanılabilmesi, ilave temiz su ihtiyacının çok önemli oranda azaltılması, fermentasyon sonrası oldukça maliyetli depolama hacimlerinin ortadan kaldırılması için imkan yaratılması hedeflenmiştir. Bu amaçla tez çalışmaları, tavuk atığının karakterizasyonu ile başlamış ve çalışmanın ilk kısmında uygun membran seçimi ve operasyonel şartların optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Fermentörün işleme alınması ile membran ünitesi entegre çalıştırılarak sürekli membran denemeleri tamamlanmıştır. Çalışmada membran destekli biyogaz üretim sistemlerinin kullanımının sadece yurt içinde değil yurt dışında da alternatif enerji kaynakları açısından önemli bir potansiyel seçenek olan tavuk atıklarının biyoenerji içeriğinin geri kazanımı sürecinde membran destekli biyogaz üretim sistemlerinin kullanımının uygulanabilir bir çözüm sağlayacağı sonucuna varılmıştır.

Anahtar sözcükler: biyogaz, membran, tavuk atığı, yenilenebilir enerji

ABSTRACT**GREEN ENERGY PRODUCTION FROM CHICKEN MANURE
WITH CLOSED LOOP MEMBRANE SUPPORTED BIOGAS
PROCESS**

KARAALP, Duygu

PhD In Biotechnology

Supervisor: Prof. Dr. Nuri AZBAR

February 2015, 157 pages

Chicken manure (CM) which has been generated from an important economic activity in our country has serious technical problems in biogas production due to its high nitrogen content (CM contains 5-6% nitrogen). Nitrogen impose risk of inhibition to anaerobic bacteria during the biochemical degradation of organic material. Therefore, the most common application method is either the dilution of raw material with fresh water or co-digestion with other available organic substrates in order to dilute the raw chicken manure's nitrogen content down to a non-toxic level. The addition of huge level of fresh water becomes a residual after fermentation and it needs to be stored for a long time of period until it can be used as fertiliser. This approach has high capital cost for storage and other practical problems in operation.

In this thesis, "the use of nitrogen selective membranes" is aimed in order to remove the nitrogen from the circulation line and de-nitrogenated circulation water could be continuously used for many times as feed water in the inlet. Thereby, fresh water requirement would be decreased significantly and need for huge amount of storage investment would also be eliminated. For this purpose, the thesis began with the characterization chicken waste and in the first part of the project, batch membrane studies focused on the selection of appropriate membrane and optimization of operating conditions. Afterwards, continuous membrane operation was carried out in connection with operating fermentor. Within this study, it was reported that the use of membrane supported biogas production systems could provide a feasible

solution not only at national but also international level in terms of recovery of bioenergy content of chicken manure which is an important alternative energy potential.

Keywords: biogas, membrane, chicken manure, renewable energy.

TEŞEKKÜR

Kendisiyle tanışma ve çalışma fırsatı bulduğum için kendimi çok şanslı gördüğüm, akademik çalışmalarım boyunca beni yönlendiren, destek, yardım ve deneyimlerini esirgemeyen, çok değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Nuri AZBAR'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez izleme aşamalarımnda farklı bilimsel bakış açılarıyla doktora tezime verdikleri katkılarından dolayı değerli hocalarım Prof. Dr. Rengin ELTEM'e ve Prof. Dr. Ayşe FİLİBELİ'a çok teşekkür ederim. Ayrıca jüri üyelerim Prof. Dr. Delya SPONZA ve Prof. Dr. Murat ELİBOL'a değerli katkılarından dolayı çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca bana yardımcı olan ve bildiklerini benimle paylaşan başta Çevre Biyoteknolojisi ve Biyoenerji Laboratuvarı çalışma arkadaşlarım olmak üzere manevi desteğini benden esirgemeyen bütün arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Bu günlere gelmemi sağlayan ve hayatımın her aşamasında benden maddi manevi desteklerini esirgemeyen sevgili annem Ülkü KARAALP, babam Ergin KARAALP, kardeşim Eniscan KARAALP'e, destek ve sabrından dolayı nişanlım Utku YAVUZYILMAZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasına 109Y019 no'lu TÜBİTAK-ÇAYDAG projesi ile finansal destek sağlayan TÜBİTAK'a ve 13-FBE-004 no'lu BAP ile destek veren Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü ve Ege Üniversitesi Rektörlüğü'ne teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
TEŞEKKÜR	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xix
1.GİRİŞ.....	1
2.GENEL BİLGİLER.....	2
2.1.Tavukçuluk Sektörüne ve Tavuk Atıklarına Genel Bakış	2
2.1.1.Dünya’da ve Türkiye’de tavukçuluk sektörü	4
2.1.2.Tavuk atıklarının çevresel etkileri	7
2.2.Anaerobik Biyoteknoloji ve Biyogaz	9
2.2.1.Türkiye biyogaz teknolojisinin mevcut durumu.....	11
2.2.2.Yasal mevzuat ve yasal teşvikler	15
2.2.3.Anaerobik biyoprosesin tarihçesi	15
2.2.4.Anaerobik arıtımda esaslar ve etkin parametreler	16
2.3.Azot Giderim Yöntemleri	24
2.3.1.Biyolojik azot giderimi	25
2.3.2.Fiziko-kimyasal azot giderimi	27
2.3.3.Membran prosesler ile azot giderimi	31
2.4.Membran Teknolojileri.....	31
2.4.1.Membran proseslerine genel bakış	31
2.4.2.Membranların sınıflandırılması	33
2.4.3.Membranların performansı	36
2.4.4.Membran ayırma prensibi.....	37
2.4.5.Membran filtrasyon teknikleri	41
2.4.6.Membran tıkanması/kirlenmesi ve modelleri	44
2.5.Literatürden çalışmalar	52
2.5.1.Membranlarla yapılan azot giderim çalışmaları	52
2.5.2.Tavuk gübresi ile ilgili yapılan çalışmalar	56
3.GEREÇ VE YÖNTEM.....	67
3.1.Hammadde temini-yumurta tavukçuluğu gübresi	67

İÇİNDEKİLER (Devam)

Sayfa

3.2.Membran sistemleri ile deneysel çalışmalar	71
3.2.1.Kesikli membran sistemi (çapraz akışlı) deney düzeneği ve işletim esasları	72
3.2.2.Tavuk gübresinden azot giderimi için membran tipinin belirlenmesi	73
3.2.3.Sürekli işletmeli membran sistemi deney düzeneği ve işletim esasları.....	75
3.2.4.Laboratuvar ölçekli biyoreaktör sisteminin (fermentör) işletilmesi	80
3.2.5.100 L hacimli fermentör bilgileri.....	81
3.3.Analizler.....	81
4.BULGULAR.....	83
4.1.Kesikli İşletmeli Membran Sistemi (Çapraz Akışlı) Deneme Sonuçları	83
4.1.1.Tavuk gübresinden azot giderimi için membran tipinin belirlenmesi	83
4.1.2.Membran kirliliğinin incelenmesi ve fiziksel/kimyasal temizleme metodlarının uygulanması	90
4.1.3.Temiz ve kirli membranın karakterizasyonu	94
4.2.Sürekli İşletmeli Membran Sistemi Deneme Sonuçları	102
4.2.1.Membran süzüntü ve atık hattı sularının karakterizasyonu	102
4.2.2.Anaerobik biyoreaktör işletme sonuçları	112
5.TARTIŞMA	126
6.ÖNERİLER.....	137
KAYNAKLAR DİZİNİ	139
ÖZGEÇMİŞ	155
EKLER.....	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Türkiye'de ilçe bazında tavuk miktarının dağılımı (GIZ raporu, 2013)	5
2.2 Türkiye'de ilçe bazında etlik (brolier) tavuk miktarının dağılımı (GIZ raporu, 2013)	6
2.3 Türkiye'de ilçe bazında yumurta tavuğu miktarının dağılımı (GIZ raporu, 2013)	6
2.4 Tavuk gübrelerinin biriktirildiği atık toplama çukurları.....	9
2.5 Türkiye'deki biyogaz tesislerinin dağılımı (işletmedeki tesislerin sayıları) (GIZ raporu, 2013)	13
2.6 Türkiye'deki biyogaz tesis sayıları (durum: işletmede ve planlamada) (GIZ raporu, 2013)	13
2.7 İlçe bazında et tavuğu teknik biyogaz potansiyeli (GIZ raporu, 2013)	14
2.8 İlçe bazında yumurta tavuğu teknik biyogaz potansiyeli (GIZ raporu, 2013)	14
2.9 Anaerobik parçalanma prosesi.....	17
2.10 Anaerobik parçalanma prosesi için sıcaklık aralıkları.....	21
2.11 Atık sulardan amonyak sıyırmak için tipik bir akış diyagramı	28
2.12 Membran tiplerinin temellerinin şematik diyagramı (Baker'den 2004).34	
2.13 Geometrik yapılarına göre membranlar (Aslan, 2012).....	35
2.14 Membran akımlarının şematik gösterimi.....	38
2.15 Basınç sürücü membran proseslerin ayırma kategorileri.....	41
2.16 Klasik akım filtrasyon tekniği	42
2.17 Çapraz akış filtrasyon tekniği	43
2.18 Membran kirlenmesinin şematik gösterimi	46
2.19 Membran yüzeyinde meydana gelen direnç türleri	46

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.20 Kararlı hal koşulları altında konsantrasyon polarizasyon etkisi	47
3.1 Yumurta tavukçuluğu çiftliği genel görünüm.....	67
3.2 Yumurta tavukçuluğu atık görüntüsü.....	67
3.3 Membran denemeleri akım şeması	71
3.4 Kesikli membran filtrasyon sistemi	72
3.5 Sürekli işletmeli membran sisteminin akım şeması.....	76
3.6 Sürekli işletmeli membran süzme sistemi gerçek görüntüsü	76
3.7 2L çalışma hacimli fermentör görüntüsü	80
3.8 100 L'lik reaktörün görüntüsü	81
4.1 Çeşitli membranların tiplerine ait akı-zaman grafikleri (a) NF membranlar ($\Delta P=15$ bar) (b) RO membranlar ($\Delta P=30$ bar)	84
4.2 (a) dört farklı basınçta 10 bar ($\circ$), 15 bar (∇), 20 bar ($\square$), ve 30 bar ($\diamond$) (b) üç farklı sıcaklıkta ($\circ$), 25 °C (∇), 30 °C ($\square$), and 35 °C (Δ). (X20 membranı için test şartları; AKM: 1,072 mg/L, çapraz akış hızı: 2.0 m/s, T: 25±1°C, ve pH: 7.3±0.2).	89
4.3 Fiziksel yıkama uygulamasına ait akı-zaman grafiği.....	91
4.4 NaOH ile yıkanan membranın akı-zaman grafiği.....	92
4.5 HCl ile kimyasal yıkamaya ait akı-zaman grafikleri	92
4.6 Fiziksel yıkama etkisinin gösterildiği akı-zaman grafiği.....	93
4.7 Membranlara ait AFM görüntüleri.....	97
4.8 Membranlara ait SEM görüntüleri	101
4.9 Membran süzöntü örnekleri pH ve iletkenlik grafikleri	103
4.10 Membran süzöntü örnekleri VFA grafiği	104

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.11 Membran süzüntü örnekleri AKM grafiği.....	105
4.12 Membran Çıkış Örneklerinde Suya Karşı Renk Giderimi grafiği	106
4.13 Membran çıkış örneklerinin görüntüleri (G-giriş, Ç-çıkış)	106
4.14 Membran Çıkış Örneklerinin Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) grafiği	107
4.15 Membran süzüntü örneklerinde fosfat değerleri grafiği	108
4.16 Membran süzüntüleri azot bileşikleri grafikleri	109
4.17 Membranların atık örneklerine ait süzüntü görüntüleri.....	111
4.18 Fermentör HRT/OLR değişimleri	114
4.19 Fermentörde zamana karşı günlük toplam gaz üretimi.....	115
4.20 Zamana bağlı VFA değişimleri	117
4.21 Zamana bağlı fermentör karakterizasyon analiz sonuçları	119
4.22 Zamana bağlı fermentör azot bileşikleri analiz sonuçları.....	122
5.1 CLAMBS (Closed Loop Anaerobic Membrane Bioreactor System) akım şeması	127
5.2 Üç alternatif senaryonun ilk yatırım maliyeti açısından karşılaştırılması	134
5.3 Üç alternatif senaryonun işletme maliyeti açısından karşılaştırılması ...	135
5.4 Üç sistemin 20 yıllık toplam maliyet karşılaştırması	135

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Tavuk dışkısının yapısı.....	3
2.2 Kümes çiftliklerinde ve kümes hayvanları kesim yerlerinde üretilen organik katı atıkların miktarı ve özellikleri	3
2.3 Türkiye'de 2005- 2012 yılları arası tavuk sayılarının değişimi	5
2.4 Anakaralara göre kanatlı eti üretimi (milyon ton).	7
2.5 Biyogazın içeriği.....	10
2.6 Sektörlere göre biyogaz tesislerinin dağılımı, durumları ve toplam kurulum kapasiteleri	12
2.7 Yenilenebilir enerji teşvik miktarları.....	15
2.8 Farklı hidroliz metabolizmasına sahip hidrolitik bakteriler.....	18
2.9 Asit oluşturan mikroorganizmalar ve oluşturdıkları asitler	19
2.10 Çeşitli gübrelerin C/N oranı	23
2.11 Membranların geometrik yapılarına göre karşılaştırılması.....	35
2.12 Organik ve İnorganik Materyaller	36
2.13 Akı ve sürücü kuvvete bağlı katsayı değişimleri.....	37
2.14 Basınç sürücülü membran proseslerin özellikleri.....	41
2.15 NF/RO membranlarda tıkanmanın ilk olarak meydana geldiği yer.....	45
2.16 Nanofiltrasyon ve ters osmoz sistemlerinde tıkaçıcılar ve kontrol stratejileri	46
2.17 Membranlarda gözlemlenen tıkanma tipleri (Baştürk'den 2013).....	50
3.1 Yumurta tavuğu atığı karakterizasyon değerleri (3% KM)	68
3.2 Vanderbilt Media besiyeri içeriği	69
3.3 Taguchi dizayn metodu ile hazırlanan bazal ortam içeriği (x100)	70
3.4 Deneylerde kullanılan membranlara ait özellikler.....	75
3.5 UF membranının özellikleri.....	77
3.6 NF membranı özellikleri.....	78
3.7 RO membranın özellikleri	79
4.1 Çalışmada kullanılan membranlara ait ilk ve son akı değerleri.....	86
4.2 Farklı NF ve RO membran süzütüsüne ait analiz sonuçları	87
4.3 Temiz ve kirli membranlara ait Rms, Ra, Rmax değerleri	94

ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.4 Membran retantant (atık) analiz değerleri.....	111
4.5 Membran çıkış ve atık örneklerinde makro ve mikro element içeriği	112
4.6 Çalışma dönemlerine ait giderim verimleri	118
5.1 Üç alternatif senaryonun yaklaşık maliyetleri	134

1 GİRİŞ

Ülkemizde önemli bir ekonomik aktiviteye sahip olan tavukçuluk sektöründen kaynaklanan atıkların azot içeriği yüksek olduğu için (kütlege %5–6) biyogaz dönüşümlerinde direkt kullanımları önemli bir teknik sorun teşkil etmektedir. Ayrıca azotun anaerobik biyoreaksiyonların gerçekleşmesi sırasında bakteriler üzerinde toksik etki yaratma riski çok yüksektir. Bu nedenle ham tavuk atığı sürekli olarak temiz su ilavesi ile bu toksik sınırı değerin altına seyreltilmek zorundadır. Sürekli olarak ilave edilen bu sıvı akım fermentasyon sonrasında hemen kullanılamadığından en yakın gübreleme periyoduna kadar sıvı atık olarak elde kalır ve sıvı atığın depolanması için ilk yatırımı yüksek oldukça büyük hacimli depolara ihtiyaç duyulur.

Bu tez çalışmasının ana amacı, biyogaz üretim prosesi sonrasında sirkülasyon hattına yerleştirilecek olan membran ünitesi ile azotun sürekli olarak sirkülasyon hattından uzaklaştırılması ve aynı suyun defalarca besleme hattında kullanılabilmesi, ilave temiz su ihtiyacının çok önemli oranda azaltılması, fermentasyon sonrası oldukça maliyetli depolama hacimlerinin ortadan kaldırılması için imkan yaratılmasıdır. Ayrıca alternatif enerji kaynakları açısından da önemli bir potansiyel seçenek olan tavuk atıklarının biyoenerji içeriğinin geri kazanımının bu tez çalışmasındaki yaklaşımla cazip hale getirilmesi ve sektörün atıklarının çevre dostu idaresi için öneri oluşturulması mümkündür.

2 GENEL BİLGİLER

2.1 Tavukçuluk Sektörüne ve Tavuk Atıklarına Genel Bakış

Tavuk; uluslararası terminolojide “Kanatlı Eti” kavramı içinde geçmekte olup, bu kavramın içinde piliç, hindi, bıldırcın, ördek, kaz gibi hayvanların etleri de yer almaktadır. Tavuk eti, hayvansal protein kaynağı olarak gıda sektörü ile iç içe olduğu gibi, tavukların yetiştirilmesinde ve insan sağlığına etkilerinde sağlık sektörü ile tesislerin inşasında inşaat sektörü ile de ilişki içinde olup her açıdan istihdam yaratıcı bir sektördür.

Tavukçuluk; gelir elde etmek amacıyla uygun barınaklarda, uygun tekniklerle bilinçli bir yetiştiricilik olarak tanımlanabilir. Tavukçuluk sektöründe “Yumurtalık Tavuk Yetiştiriciliği” ve “Etlik Tavuk Yetiştiriciliği (Broiler)” olmak üzere iki çeşit tavuk üretimi gerçekleşirken farklı tür üretimlerde farklı çeşit atık içeriği açığa çıkmaktadır. Tavuk atıklarının miktarı ve özellikleri tavuk tipine, ağırlığına, yaşına, sağlığına, kümes kapasitesine ve beslenmesine göre değişebilmektedir. 1000 tavuk başına günlük ortalama 120 kg yumurtalık tavuk atığı, 80 kg etlik tavuk atığı açığa çıkmaktadır (Williams, 2013).

Tavuk atığının diğer hayvan atıklarından en önemli farkı, tavuğun bilinen bir fizyolojik özelliğinin sonucu olarak oluşmasıdır. Tavukta üreme organları, kalın bağırsaklar ve idrar yolları aynı delikle (kloak) dışarı açıldıklarından, dışkı genellikle idrarla karışmış olarak dışarı atılır ve bu nedenle azot bakımından oldukça zengindir. Taze tavuk atığının su muhtevası %70-80, kuru madde miktarı %20-30 kadardır. Kurutulmuş tavuk atığında toplam azot miktarı %3-6 arasındadır. Bu ise %18-36 proteine eşdeğerdir. Kuru tavuk artığındaki toplam azotun yani ham proteinin varlığı; artığın elde edilişi, saklandığı yer ve süre ile ilişkilidir (Alyanak ve Filibeli, 1987). Farklı tavuk atıklarının nutrient içeriği Çizelge 2.1’de belirtilmiştir.

Çizelge 2.1 Tavuk dışkısının yapısı (Eleroğlu vd'den, 2013).

İçerik	Etlik Piliç Altlığı		Tavuk Dışkısı	
	Ortalama	Değişim Sınırları	Ortalama	Değişim Sınırları
g kg ⁻¹				
Su	245	20 – 291	657	217 – 499
Toplam C	376	277 – 414	289	167 – 270
Toplam N	41	17 – 68	46	13 – 36
NH ₄ -N	2,6	0,1 – 20	14	0,1 – 1,2
NO ₃ -N	0,2	0 – 0,7	0,4	0 – 0,6
P	14	8 – 26	21	7 – 17
K	21	13 – 46	21	8 – 20
Cl	12,7	–	24,5	–
Ca	14	0,8 – 17	39	11 – 34
Mg	3,1	1,4 – 4,2	5	3 – 7
Na	3,3	07 – 5,3	4,2	–
mg kg ⁻¹				
Mn	268	175 – 321	304	259 – 378
Fe	842	526 – 1.000	320	80 – 560
Cu	56	25 – 127	53	38 – 68
Zn	188	105 – 272	354	298 – 388
As	22	11 – 38	29	–
^a Kuru bazda % Ağırlık, ^b Islak bazda % Ağırlık,				
Organik madde ^a	85,38			
pH	8,8			
Nem ^b	48,69			
P ₂ O ₅	0,71			
K ₂ O ₅ ^a	3,79			

Kümesçilik endüstrisinin büyümesinin bir sonucu olarak, Çizelge 2.2’de verildiği gibi yüksek miktarda organik katı atık ve yüksek miktarda yan ürün oluşmaktadır.

Çizelge 2.2 Kümes hayvanlarına ait organik katı atıkların miktarı ve özellikleri (Salminen and Rintala'den, 2002).

Tür	TKM %	UKM %TKM	Kjeldahl Azotu %TKM	Protein %TKM	Yağlar %TKM	Metan Potansiyeli m ³ /kg-UKM	Metan Potansiyeli m ³ /kg ıslak ağırlık
Hayvan ölüsü	37	-	-	-	-	-	020
Altılık malzemesi	52-81	61-65	3.2-5.7	-	-	0.14-0.22	0.10-0.15
Gübre	20-47	60-76	4.6-6.7	-	1.5-2.1	0.2-0.3	0.04-0.06
Kuş tüyü	24.3	96.7	15	91	1-10	0.2	0.05
Kan	22	91	7.6	48	2	0.5	0.1
İç organlar, ayak, baş	39	95	5.3	32	54	0.7-0.9	0.3
Kırıntılar ve kemik	22.4	68	68.6	51	22	0.6	0.15-0.17

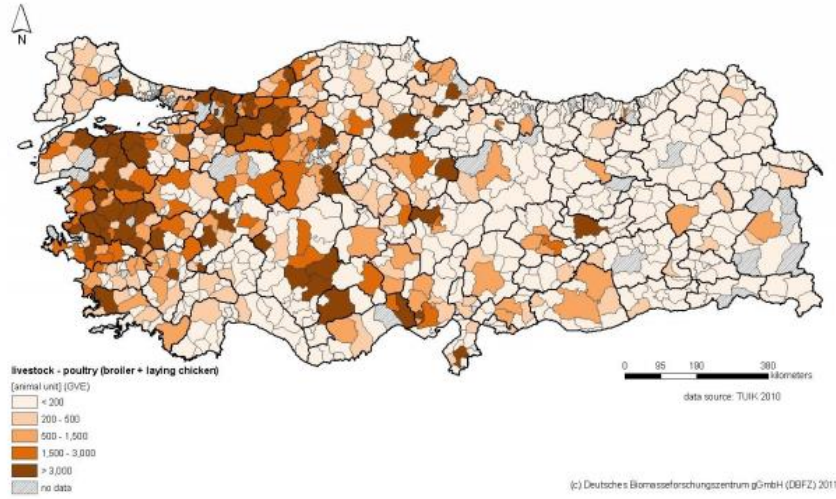
2.1.1 Dünya’da ve Türkiye’de tavukçuluk sektörü

Türkiye’de tavukçuluk sektörü için ilk adım 1930 yılında Ankara’da Merkez Tavukçuluk Araştırma Enstitüsü’nün kurulması ile atılmıştır. 1952 yılına kadar sektörde ilerleme olmamasına karşın 1952 yılında saf kültür ırklarının ithali gerçekleştirilmiş ve ABD’den Plymouth Rock, New Hampshire ve Leghorn gibi günlük civcivler olarak gelen ırklar Tarım Bakanlığı’na bağlı kuruluşlara ve halka dağıtılmıştır. 1956 yılında Yem Sanayi T.A.Ş.’nin kurulması rasyonel beslenme koşullarını sağlamıştır. Sonraki yıllarda tavukçuluk sektörü daha hızlı gelişme göstermiştir. 1963 yılında hibrit ebeveynlerin ithal edilmesinin özel sektörün de ilgisini çekmesiyle 1968 yılında başlatılan yerli hibrit soylarını geliştirilmesi çalışmalarına ağırlık verilmiş, daha sonra tavukçuluk ıslah çalışmaları 1979 yılında ülkesel proje kapsamına alınmıştır. 1970’li yıllarda aile işletmeciliği şeklinde, pahalı ve sınırlı üretim kapasitesi ile faaliyete başlayan Türk tavukçuluk sektörü, 1980’li yıllardan sonra piliç eti entegre tesislerin çoğalması ve sözleşmeli üretim modelinin uygulanması ile önemli bir yapısal değişim göstermiştir (Karlık, 2007). 1986 yılında uygulamaya alınan Kaynak Kullanımı Destekleme Primi (KKDP) sisteminin tavuk eti ve yumurta üretiminde yeni kapasiteler yaratılmış ve sektördeki gelişmeler; yem sanayi, inşaat, sağlık, aşı-ilaç sektörü gibi diğer sektörlerle de yansımış ve gelişmelerini hızlandırmıştır. 1990’lı yıllarda büyük yatırımlar yapılarak dünya standartları yakalanmış ve üretim sürekli artırılarak bu günlere gelinmiştir (Karlık, 2007).

Türkiye’de tavukçuluk sektörü son 5 yılda yaklaşık %52 büyümüş, üretim, tüketim ve ihracat artmıştır (YUM-BİR, 2012). Çizelge 2.4’de Türkiye’de 2005-2010 yılları arası tavuk sayılarının değişimi verilmektedir. 2013 yılı itibariyle Türkiye’de tavuk eti üretimi TÜİK rakamlarına göre 151 bin 140 ton iken, yıl içinde tavuk yumurtası üretimi de 1.4 milyar adet olmuştur. Son aşamada kesilen tavuk sayısı ise 91 milyon adet olarak belirlenmiştir. TÜİK verilerine göre yıl sonu itibariyle et tavuğu sayısı %6.4 artışla 169 milyon adet ve yumurta tavuğu sayısı ise %7.2 artışla 85 milyon adettir (TÜİK,2013)

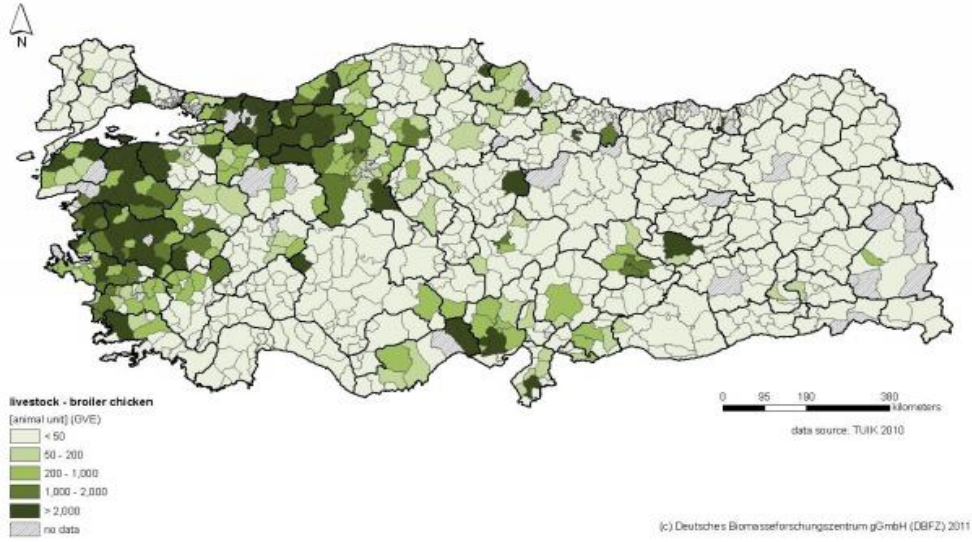
Çizelge 2.3 Türkiye'de 2005- 2012 yılları arası tavuk sayılarının değişimi (TÜİK,2013).

Yıl	Yumurta tavuğu (adet)	Et tavuğu (adet)
2005	60.275.674	257.221.440
2006	58.698.485	286.121.360
2007	64.286.383	205.082.159
2008	63.364.818	180.915.558
2009	66.500.461	163.468.942
2010	70.933.660	163.984.725
2011	78.956.861	158.916.608
2012	84.677.290	169.034.283

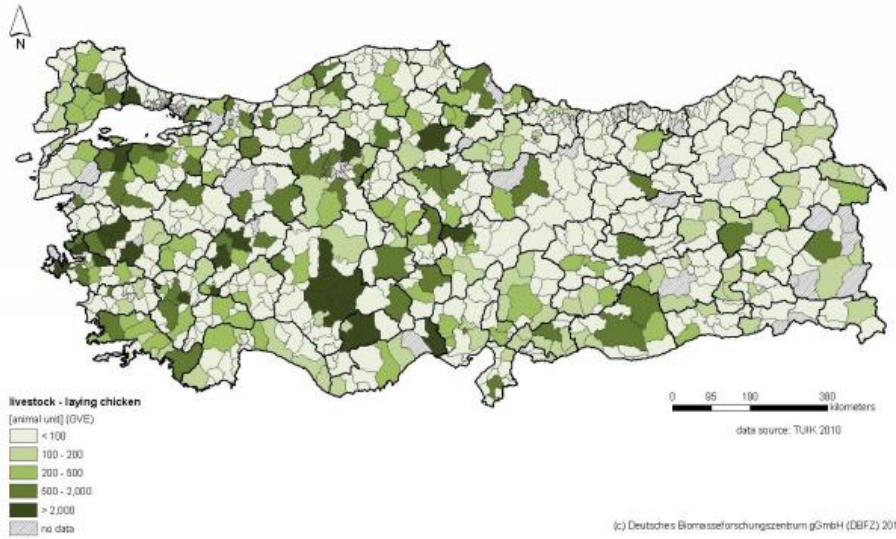


Şekil 2.1 Türkiye'de ilçe bazında tavuk miktarının dağılımı (GIZ raporu, 2013).

Türkiye’de kanatlı dağılımına baktığımızda kanatlı potansiyeli (et ve yumurta tavuğu) ise batı bölgelerinde daha yoğunudur (Şekil 2.1). Türkiye’de tavukçuluk Marmara, Ege ve İç Anadolu Bölgelerinde yoğunlaşmıştır.



Şekil 2.2 Türkiye’de ilçe bazında etlik (brolier) tavuk miktarının dağılımı (GIZ raporu, 2013).



Şekil 2.3 Türkiye’de ilçe bazında yumurta tavuğu miktarının dağılımı (GIZ raporu, 2013).

Şekil 2.2 de Türkiye’de illere göre broiler tavuk sayısının, Şekil 2.3’de ise yumurta tavuğu sayısının değişimi gösterilmektedir. Et tavuğu tek başına ele alındığında, batı ve kuzeydoğu Anadolu’da yaygın iken Balıkesir, İzmir, Manisa, Sakarya, Çorum illerinin, diğer illere nazaran daha yüksek potansiyele sahip olduğu görülmektedir (GIZ raporu, 2013). Yumurta tavukçuluğu ise tüm Türkiye’ye yayılmış olmakla beraber TÜİK 2013 verilerine göre, yumurtacı tavuk sayısının Afyon (11.434.700 adet), Konya (10.053.182 adet), Manisa (8.763.265

adet), Balıkesir (6.066.074 adet), İzmir (4.275.022 adet), Çorum (4.207.032 adet) ve Bursa’da (4.203.460 adet) yoğun olduğu raporlanmıştır.

Tavuk eti, kırmızı ete oranla daha az yağlı, protein değeri yüksek, vitamin ve mineral açısından zengin olmakla beraber fiyatının da daha ucuz olması nedenleriyle dünya da giderek artmaktadır. Dünya kanatlı eti üretimi 2000 yılında 68.6 milyon ton iken 2012 yılında %51 artışla 103.5 milyon tona ulaşmıştır. Çizelge 2.4’de anakaralara göre kanatlı eti üretimi verilmektedir.

Çizelge 2.4 Anakaralara göre kanatlı eti üretimi (milyon ton).

	2000	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Afrika	3.0	3.6	3.6	4.0	4.2	4.4	4.6
Amerika	30.1	35.9	37.0	38.9	41.1	40.1	41.8
Asya	22.9	27.3	28.3	30.1	31.8	32.9	34.5
Avrupa	11.9	13.2	13.1	14.0	14.4	15.7	16.1
Okyanusya	0.8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1
Dünya	68.9	80.9	83.0	88.0	92.5	94.1	98.1

Dünyada kanatlı eti üretiminde en önemli payı piliç eti almaktadır. Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü’nün (FAO) en son tarihli verisi olan 2012 verilerine göre de Dünya’da en fazla tavuk üretimi ilk üç sırayı 16 milyon 476 bin tonla ABD alırken, bunu da sırayla 13 milyon 700 bin tonla Çin, 12 milyon 750 bin tonla Brezilya takip etmektedir. Türkiye ise Dünya tavuk üretiminde 1 milyon 687 bin ton ile 9. sırada yer almaktadır.

2.1.2 Tavuk atıklarının çevresel etkileri

Türkiye’de tavukçuluk sektörü ekonomik olarak oldukça önemli bir yerde bulunmaktadır. Nüfusa bağlı tavuk üretimlerinin artışıyla da yüksek miktarda organik atık açığa çıkmaktadır. Tavuk çiftliklerinin olduğu yerlere ve çevresine bakıldığında insan ve çevre sağlığının risk altında olduğu görülmektedir (Moore,1998).

Çiftlik hayvanları tarafından çok büyük miktarlarda sıvı atık ve katı atık çevre ortamlarına genellikle doğrudan atıldığı tahmin edilmektedir. Bununla ilgili olarak iki sorun ortaya çıkar. İlki çiftliklerde oluşan atıklardan dolayı kirletici

zararlıların yüzey akışla yüzey sularına ve derine sızma ile yer altı sularına karışması, ikinci durum ise arazi üzerindeki atıkların başka yerde değerlendirilmesi için üretim tesisinden taşınması ile ortaya çıkan çevresel risklerdir (Lunin,1971; Özek, 1994).

Sıvı atık sularının geçirgen topraklardan sızarak taban suyuna ulaşması çevresel sorun oluşturması açısından önemlidir. Bu karışma eğimli arazilerde ve yağışlı havalarda yüzey suları için de söz konusu olur ve akarsu başka yöreye taşıdığı kirliliği o yöredeki taban suyuna da geçirebilir. Kirlenen taban suları özellikle nitrat bakımından zenginleşirken, yüzey suları fosfor ve azot içerikleri bakımından yüksek değerlere ulaşmaya başlar. Yüzey sularında oluşan hayvan gübresine bağlı fosfor bulaşmaları, azota göre daha az tehlike oluşturur. Burada söz konusu olan fosfor, organik olarak bağlı durumdadır ve bu nedenle suda toksik etki yaratmaz. Daha çok ürenin amonyağa dönüşmesiyle varlığını gösteren azotun etkisi daha ağırdır. Özellikle azot, amonyak formunda ortamdaki balıkların yaşama olanaklarını önemli ölçüde kısıtlar. Balık ölümlerinin en önemli nedenlerinden biri de suya gübre ile gelen organik maddelerin çürümeleri sırasında kullanılan oksijenin, su içi oksijen miktarlarını azaltmasıdır. Diğer yandan yüzey sularına karışan gübre, idrar ve silo yemi sızıntıları ortamdaki alglerin ve otların çoğalmasını hızlandırmakta, daha sonra bunlar çürüyerek ve çürürken de oksijen kullanarak ek bir kirlenmeye neden olmaktadır (Ergül, 1989).

Bir diğer önemli durum ise arazi üzerindeki atıkların başka yerde değerlendirilmesi için üretim tesisinden taşınmasıdır (Lunin, 1971; Özek, 1994). Tavuk atıklarının ortama kontrolsüz bir şekilde gübre olarak verilmesi yüksek azot içeriğine bağlı olarak verimsiz arazi oluşumunu tetiklemesinin yanı sıra insan ve çevre sağlığı için de risk oluşturmaktadır. Tavukçuluk sektöründe açığa çıkan gübre, olgunlaşması için uzun bir süre gerektirmesine rağmen bitkisel üretimde kullanılmakta bu da bitki türlerine zararlı bir hal oluşturmaktadır. Yanı sıra oluşan atıklar açık depolama çukurlarında biriktirilmekte ve buradan da arazilere taşınmaktadır. Uzun süreli kullanım halinde ise yer altı sularının kirlenmesine yol açmaktadır. Afyon Başmakçı'da tavuk atıklarının biriktirildiği toplama çukuruna ait bir görüntü Şekil 2.4'de görülmektedir.



Şekil 2.4 Tavuk gübrelerinin biriktirildiği atık toplama çukurları.

Hayvancılık işletmelerinde çevre sorunlarına neden olan atıklar, aynı zamanda önemli bir ekonomik potansiyeldir. Hayvansal kaynaklı atıkların çoğunun gübre ve yem üretimi gibi alanlarda kullanımı olasıdır. Ayrıca tavuk atığının zengin organik içeriğinden biyolojik yollarla enerji üretim potansiyeli de göz önüne alındığında atıktan değer elde edilmesi mümkündür. Dolayısıyla hayvancılığa bağlı atıkların değerlendirilmesi yoluna gidilmesi ile çevre baskısı azaltıldığı gibi atıl durumda bulunan ekonomik kaynak değerlendirilmiş olacaktır.

2.2 Anaerobik Biyoteknoloji ve Biyogaz

Fosil enerji kaynaklarının (petrol, kömür, doğalgaz vb.) tükenebilir ve çevre bakımından kirletici olması, yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarının (rüzgar, güneş, hidrolik, jeotermal, biyogaz vb.) araştırılmasını ve kullanılmasını zorunlu hale getirmiştir. Biyogaz, başlıca hayvan dışkısı olmak üzere özel olarak yetiştirilen bazı bitkilerden, tarımsal atıklarından ve her türlü organik atıktan uygun bakteriler ile anaerobik degradasyon sonucu ortaya çıkan renksiz, temiz ve yanıcı, kokusuz, havadan daha hafif, parlak mavi bir alevle yanan, yoğunluğu 0.83g/L olan yenilenebilir enerji kaynaklarından biridir. Yapısındaki metan biyogaza yanabilme yetkinliği kazandırır.

Atık içindeki organik maddelerin anaerobik parçalanması sonucu oluşan biyogaz içeriği elde edildiği organik maddenin cinsine ve fermentasyon şekline göre değişir. Anaerobik arıtma sırasında yağlar, proteinler, karbonhidratlar, amino asitler ve organik asitler gibi kompleks veya monomer yapıda olan çeşitli organik maddeler hidroliz enzimleri tarafından şekerlere, amino asitlere ve yağ asitlerine çevrilir. Bu ürünler daha sonra asidojenler tarafından bozunarak uçucu

yağ asitleri, CO₂ ve hidrojene dönüştürülür. Son olarak metanojenler tarafından metan gazı oluşturulur. Bu farklı reaksiyonlar sonucunda oluşacak metan miktarları da farklılık göstermektedir. Örneğin; yağların ayrışması sonucunda yüksek metan yüzdesine sahip biyogaz elde edilebilirken, protein ve karbonhidratların parçalanmasında daha az miktarda biyogaz ve metan yüzdesi elde edilmektedir. Başlıca biyogaz içeriği Çizelge 2.5’de belirtilmiştir (Öztürk, 2007).

Çizelge 2.5 Biyogazın içeriği (Öztürk’den 2007).

Gaz Cinsi	% İçerik
Metan (CH ₄)	54-80
Karbondioksit (CO ₂)	20-45
Hidrojen (H ₂)	5-10
Nitrojen (N ₂)	1-2
Karbonmonoksit (CO)	0,1
Hidrojen Sülfür (H ₂ S)	Eser miktarda

Biyogaz Üretimi ile;

1. Ucuz, çevre dostu bir enerji ve gübre kaynağı olarak ekonomik kazanç sağlanır.

2. Atık geri kazanımı ile arıtmadan çıkan atık, gübre olarak kullanılabilir. Biyogaz üretiminden sonra atıklar yok olmamakta üstelik çok daha değerli olan, kolay kullanılabilir organik gübre haline dönüşmektedir. Ülkemizde hayvansal ve bitkisel atıklar, çoğunlukla ya doğrudan doğruya yakılmakta veya tarım topraklarına gübre olarak verilmektedir. Ancak atıkların yakılarak ısı üretiminde kullanılması daha yaygın olarak görülmektedir. Bu şekilde istenilen özellikte ısı üretilmediği gibi, ısı üretiminden sonra atıkların gübre olarak kullanılması da mümkün olmamaktadır. Biyogaz teknolojisi ise organik kökenli atıklardan hem enerji eldesine hem de atıkların toprağa kazandırılmasına imkan vermektedir.

3. Küresel ısınmanın en önemli etkeni olan sera gazları azaltılır. Metan en kötü sera gazlarından biridir. Açığa çıkan hayvansal atıklardan yayılan metan gazı aynı hacimdeki CO₂’den yirmi katı daha fazla sera gazı etkisi yapar. Oysa biyogaz tesislerinde elde edilen metan yakılarak CO₂’e dönüştürülür.

4. Evlerden çıkan katı evsel atıklar ve tarımsal atıklar da hayvansal atıklarla birlikte biyogaz üretiminde kullanılabilir.

5. Hayvan gübrelerinden kaynaklanan kötü kokular gibi insan sağlığını ve yeraltı sularını tehdit eden hastalık etmenlerinin büyük oranda etkinliğinin kaybolması ile daha sağlıklı, hijyenik yaşam alanları oluşturulur.

6. Ülkemizde yenilenebilir enerji kaynaklarının, hayvancılığın, tarımın gelişmesinde teşvik edici bir unsur olup; suni gübreye bağımlılığı azaltarak sürdürülebilir kalkınmaya katkıda bulunur. Ayrıca ülkemizin dışarıya olan enerji bağımlılığını azaltılmış olur (Tolay et al., 2008). Biyogaz tesislerinden çıkan gübre (fermente gübre) sıvı formdadır.

7. Biyogazın yanması sonucu açığa çıkan karbondioksitin kaynağı atmosferden karbondioksiti absorblayan bitkiler olduğu için, yanan biyogaz doğada karbon kirliliği yaratmayarak küresel ısınmaya yol açan karbondioksitin azalmasına yol açar (Igoni et al., 2008).

Biyogaz, çok yönlü bir enerji kaynağı olarak doğrudan ısıtma ve aydınlatma amacıyla kullanıldığı gibi, elektrik enerjisine ve mekanik enerjiye de çevrilebilmektedir.

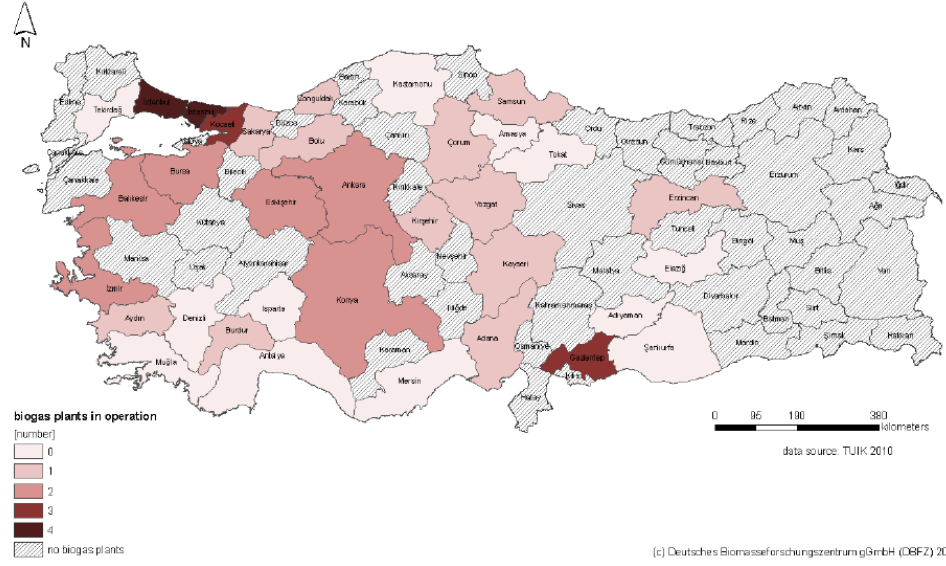
2.2.1 Türkiye biyogaz teknolojisinin mevcut durumu

Türkiye anaerobik biyoproses kullanım esasına dayalı biyogaz teknolojisine çok yabancı olmamakla beraber bugüne kadar genel uygulamaları ya endüstriyel atıksu arıtımı (alkollü ve alkolsüz içecek sanayi atıksuları, şeker pancarı atıksuları vb.) ya da katı atık deponi sahalarında gaz üretimi ile kendini göstermiştir. 2011 yılındaki Yenilenebilir Enerji Kanunu (YEK) ile beraber gelen sınırlı miktardaki teşviklere rağmen biyogazdan elde edilen elektrik enerjisi üretimine yönelik biyogaz yatırımlarının sayısında artışlar olmaya başlanmıştır (Şahin et al., 2014).

Çizelge 2.6 Sektörlere göre biyogaz tesislerinin dağılımı, durumları ve toplam kurulum kapasiteleri (GIZ raporu, 2013).

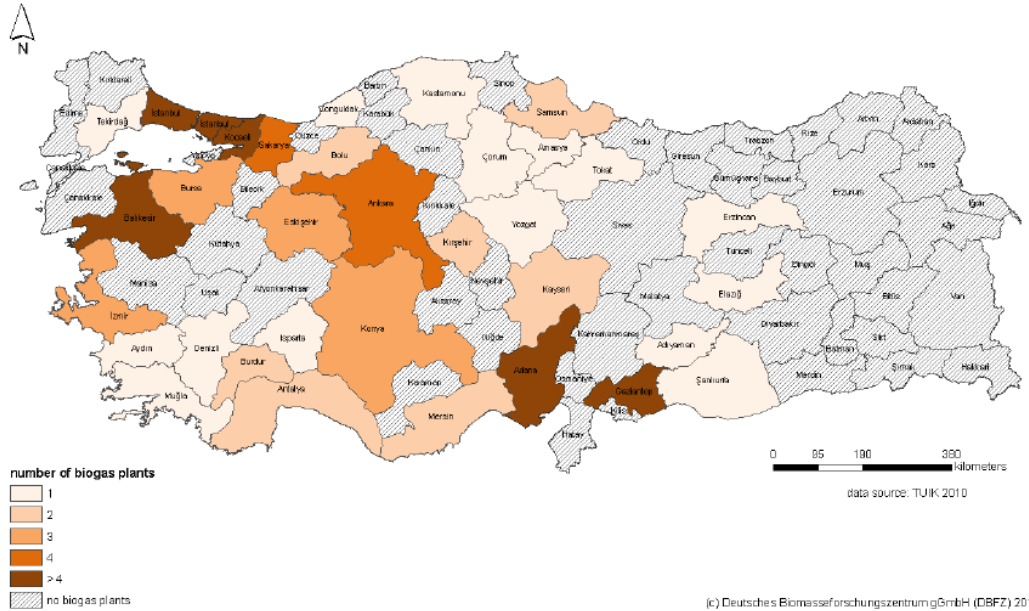
	İşletmedeki Biyogaz Tesis Sayısı	İşletme Kapasitesi (MW)	Planlamadaki Biyogaz Tesis Sayısı	Planlanan Kapasite (MW)	Toplamda Biyogaz Tesisleri Sayısı	Toplam Kapasite (MW)
Toplam	85	340,44	72	224,93	157	565,37
Tarımsal (hayvan atığı, bitkiler)	10	15,21	11	38,90	21	54,11
Gıda Sanayi (atıksu, organik atık)	17	13,68	2	3,88	19	17,56
Kentsel Atık (deponi gazı, atıksu)	29	155,77	18	60,50	47	216,27
Kentsel (Deponi)	25	151,73	14	55,36	39	207,09
Kentsel (Atıksu)	4	4,05	4	5,14	8	9,19
Diğer	0	0	23	61,15	23	61,15

Çizelge 2.6’da tarım, belediye ve sanayi bünyesinde çalışmakta olan biyogaz tesislerin sayıları ve kapasiteleri hakkında genel bilgiler verilmiştir (GIZ raporu, 2013). Şu anda ülkede işletmede olan 85 biyogaz tesisi bulunmaktadır. Planlananlarla beraber bu sayının 157’ye yükselmesi beklenmektedir. Türkiye’de mevcut durumda hayvan atıklarıyla çalışan işletmede olan 10 biyogaz tesisi olmasına rağmen, sadece hayvan atıkları ile çalışabilecek, ortalama 2000 adet biyogaz tesis kapasitesine sahip olduğu tahmin edilmektedir. Ülkemizde önümüzdeki 20 yıl içerisinde yaklaşık 9 milyar euro’luk bir yatırımla bu şekilde ortalama 3000 adet tesisin kurulması beklenmektedir. Bu veriler Türkiye’nin önemli bir pazar olduğunu ve bu sektörde ciddi yatırımlara gebe olduğunu göstermektedir (Şahin et al., 2014).



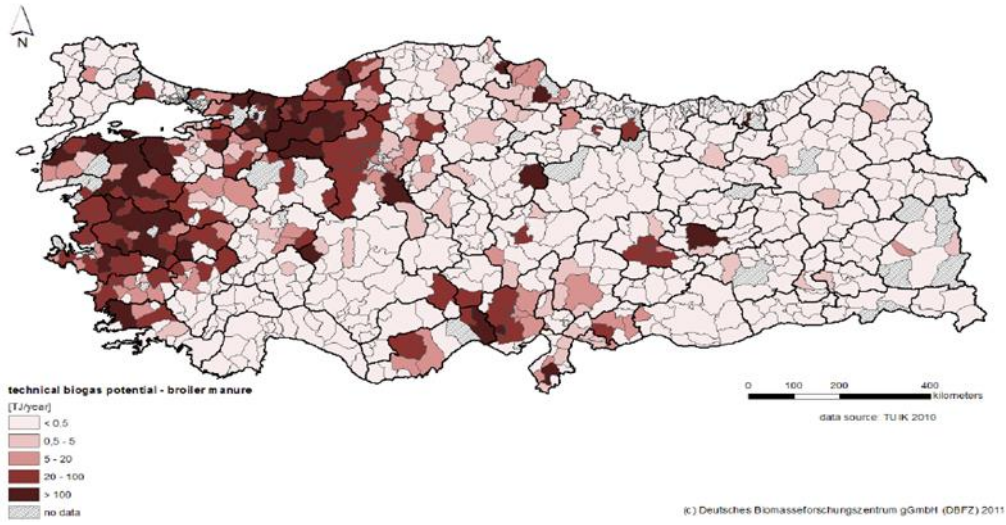
Şekil 2.5 Türkiye’deki biyogaz tesislerinin dağılımı (işletmedeki tesislerin sayıları) (GIZ raporu, 2013).

Şekil 2.5’de işletmede olan biyogaz tesislerinin Türkiye’de dağılımını gösterilmektedir. Pek çok biyogaz tesisinin Gaziantep, İstanbul ve Kocaeli illeri civarında konumlandığı görülmektedir.

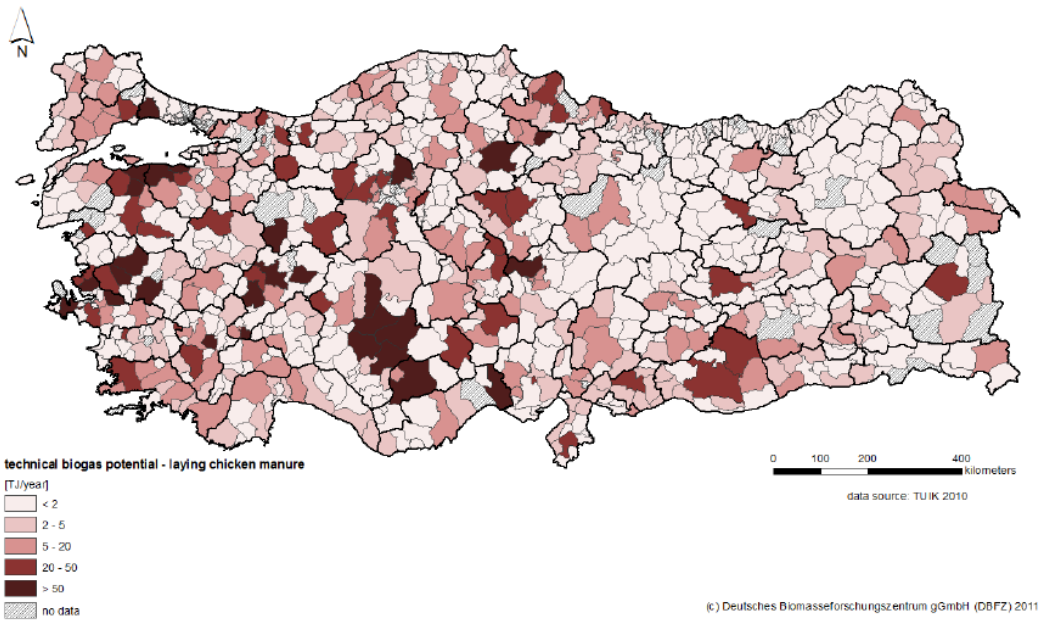


Şekil 2.6 Türkiye’deki biyogaz tesis sayıları (durum: işletmede ve planlamada) (GIZ raporu, 2013).

Çoğu biyogaz tesisi belediye veya sanayi bünyesi içerisinde (çöp gazı veya atıksu arıtma tesisi) ve genellikle Türkiye’nin batısında konumlanmıştır (özellikle İstanbul, Kocaeli) (Şekil 2.6).



Şekil 2.7 İlçe bazında et tavuğu teknik biyogaz potansiyeli (GIZ raporu, 2013).



Şekil 2.8 İlçe bazında yumurta tavuğu teknik biyogaz potansiyeli (GIZ raporu, 2013).

Şekil 2.8 ve Şekil 2.9’da ilçe bazında etlik tavuk ve yumurta tavuğu açısından biyogaz potansiyelleri gösterilmektedir. Türkiye’nin batısı, doğusuna oranla kanatlılardan gelen yüksek teknik biyogaz potansiyeline sahiptir.

GIZ raporu kapsamında kanatlı dışkısından elde edilebilecek teorik biyogaz potansiyeli 36.6 PJ/ yıl, teknik biyogaz potansiyeli 36.2 PJ/yıl olarak bulunmuştur (GIZ raporu, 2013).

2.2.2 Yasal mevzuat ve yasal teşvikler

Çevre açısından çok ciddi riskler taşıyan ve bertaraf noktasında Çevre Bakanlığı başta olmak üzere bir çok idarenin önemli sorunu olan organik atıkların (tavuk çiftlikleri atıkları, büyük baş hayvan çiftlikleri atıkları, sera atıkları, kentsel katı atıklar, peynir altı suyu, karasu vb.) doğru ve stratejik bir yaklaşımla idare edilmesi halinde ülkemizin hem enerji açısından yurt dışına bağımlılığının azaltılması hem de topraklarımızı geri dönüşü olmayan bir zararla karşı karşıya bırakan çok yoğun kimyasal gübre kullanımı yerine organik gübre alternatifini sunabilecektir.

Ülkemizde de 2011 yılı itibari ile Yenilenebilir Enerji Kanunu (YEK) kapsamında yenilenebilir enerjiden elde edilen elektriğin birim fiyatına teşvikler biyogaz yatırımları için de mevcuttur. Bu kanuna göre 18 Mayıs 2005 yılından sonra ya da 31 Aralık 2015 yılından önce işletmeye alınacak bu tür tesisler (rüzgar, güneş, jeotermal, biyokütle, biyogaz, gel-git, dalga enerjisi, akıntı bazlı santraller, hidrolik santraller) bu teşviklerden yararlanabilecektir. Çizelge 2.7’de yukarıdaki alternatifler için verilen teşvik miktarları görülmektedir.

Çizelge 2.7 Yenilenebilir enerji teşvik miktarları (GIZ raporu, 2013)

Enerji Tesisi Türü	Teşvik Miktarı	Maksimum Yerel Üretim Piri	Maksimum mümkün teşvik miktarı
Hidroelektrik	\$7.3 cent/kWh	\$2.3 cent/kWh	\$9.6 cent/kWh
Rüzgar	\$7.3 cent/kWh	\$3.7 cent/kWh	\$11 cent/kWh
Jeotermal	\$10.5 cent/kWh	\$2.7 cent/kWh	\$13.2 cent/kWh
Biyokütle (deponi dahil)	\$13.3 cent/kWh	\$5.6 cent/kWh	\$18.9 cent/kWh
Solar fotovoltaik	\$13.3 cent/kWh	\$6.7 cent/kWh	\$20 cent/kWh
Konsantre Solar	\$13.3 cent/kWh	\$9.2 cent/kWh	\$22.5 cent/kWh

2.2.3 Anaerobik biyoprosesinin tarihçesi

Anaerobik arıtma, askıdaki organik maddelerin oksijensiz ortamda ayrışması esnasında meydana gelen seri ve paralel çok adımlı biyokimyasal reaksiyonlardan oluşan karmaşık biyolojik bir prosestir. Bu proses sonucunda, substrat kompozisyonuna bağlı olarak, karbondioksit, metan, hidrojen sülfür ve amonyak gibi nihai ürünler oluşmaktadır.

Anaerobik arıtma, organik materyalin çevre dostu uygulamalarla bertarafı yanında enerji üretimi sağlaması bakımından da günümüzün güncel konularından olmakla birlikte 18. yy'dan beri bilinen eski bir teknolojidir (McCarty and McKinney 1961). Bununla birlikte havasız arıtmanın evsel atıksu arıtma tesisi çamurlarının çürütülmesinde kullanılabileceği 1881 yılında ortaya konmuştur. 1970'li yıllara kadar havalı (aerobik) sistemler atıksu arıtımında en çok kullanılan sistemlerken Artan enerji maliyetleri, mevcut arıtma sistemlerinin yatırım ve işletme giderleri bakımından yeniden incelenmesini gündeme getirmiş ve bunun sonucu olarak da havasız arıtma sistemleri geliştirilmiştir (Öztürk, 1999).

Anaerobik biyoteknolojiye geniş bir çerçeveden bakıldığında belirlenen üç basit çıkarım:

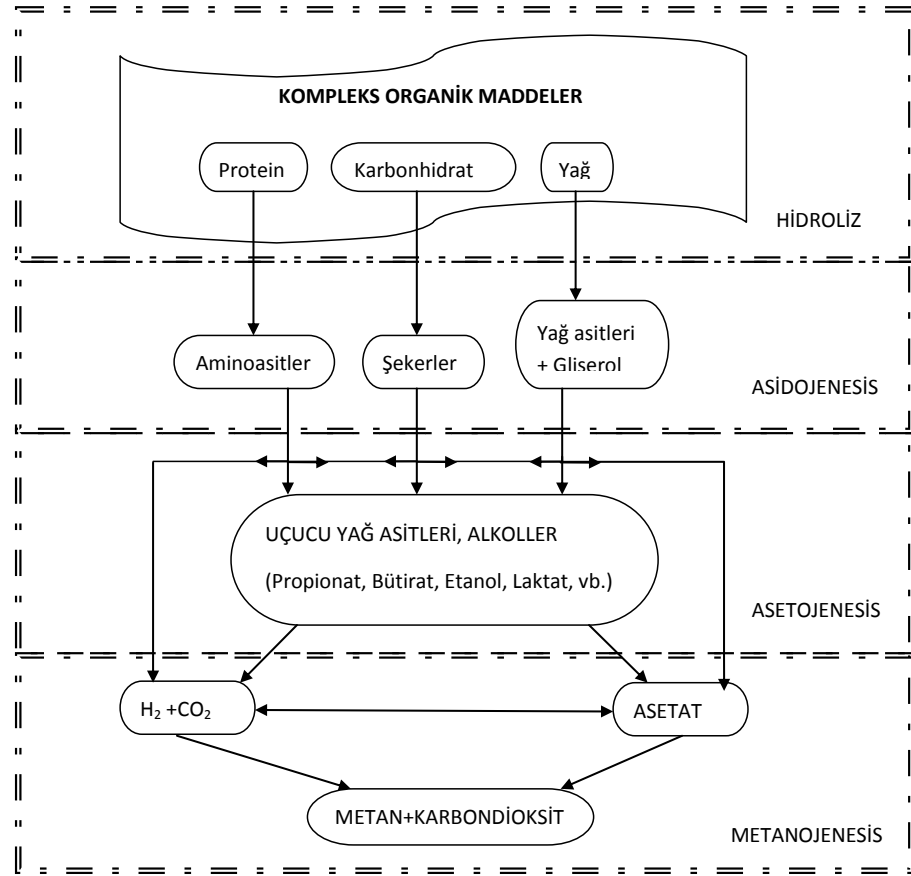
- (a) Kirlilik kontrolünün sağlanması ve sağlık sektöründeki iyileşmeler;
- (b) Pişirme, ışıklandırma, ısıtma gibi evsel ihtiyaçların karşılanması ve tavuk çiftliği, ipek böcekçiliği gibi küçük çaplı işlerin yürütülmesi,
- (c) kompostlama prosesi gibi ürün odaklı proseslerde parçalanmış materyal oluşumu yenilenebilir enerji kaynaklarını meydana getirmiştir. Böylece, anaerobik biyoteknoloji kirlilik kontrolünde, enerji ve katma değerli ürün eldesi gibi değerli araştırmalarda büyük bir rol oynamaktadır (Khanal, 2008).

2.2.4 Anaerobik arıtmada esaslar ve etkin parametreler

Anaerobik proses, kompleks ve askıdaki organik maddelerin havasız ortamda ayrışması temeline dayanan ve bu sırada oluşan çok adımlı biyokimyasal tepkimelerden meydana gelen biyolojik bir süreçtir. Bu süreçte de çeşitli tür ve özellikte mikroorganizma grupları yer almaktadır.

Anaerobik parçalanma mikrobiyolojisinde temel olarak 3 grup bakteri rol oynar;

- 1) Hidrolitik bakteriler: Hidroliz reaksiyonundan sorumludur
- 2) Asit üreticiler: Asidojen ve asetojen olarak iki sınıfa ayrılır.
- 3) Metanojenler: Metan üretimini gerçekleştirir



Şekil 2.9 Anaerobik parçalanma prosesi.

Anaerobik parçalanma prosesi temel olarak Şekil 2.9’da görüldüğü üzere 4 aşamada meydana gelmektedir (Demir vd., 2000)

Hidroliz kompleks organik maddelerin çözülmüş organik bileşiklere dönüştüğü, hücre dışı enzimlerce gerçekleştirilen oldukça yavaş bir süreçtir. Bu aşamada selüloz, lignin ve hemiselüloz gibi karbonhidratlar glikoz, pentoz ve heksoza; proteinler, polipeptid ve aminoasitlere ve yağlar ise alkoller, asitler ve hidrojene dönüşmektedir (Şen, 2000). Hidroliz, çözünmemiş polimerler için hız sınırlayıcı basamak olmasından dolayı önemlidir. Ancak bir karbonhidrat türü olan selüloz için hız sınırlayıcı basamak hidroliz olmasına karşın yine bir karbonhidrat türü olan nişasta için hız sınırlayıcı değildir (Şentürk, 2010). Hidroliz oranı, sıcaklık, pH, hidroliz bakterilerin ve organik maddelerin varlığının bir fonksiyonudur (Kayranlı, 2008).

Farklı hidroliz metabolizmasına sahip hidrolitik bakteriler de Çizelge 2.5’de belirtilmiştir.

Çizelge 2.8 Farklı hidroliz metabolizmasına sahip hidrolitik bakteriler (İleri, 2000).

Protein Hidrolizi	<i>E.coli, Clostridia, S.Cerevisiae</i> , küf
Lipid Hidrolizi	Anaerobik bakterilerin çoğu
Nişasta Hidrolizi	<i>Clostridia, Bacillus, Aspergillus</i>
Selüloz Hidrolizi	<i>Trichoderma, Thermomonospora, Clostridia</i> , Beyaz Çürükçül Fungus, Küf

Asidojenesis safhasında hidroliz ürünleri asetik aside ve uçucu yağ asitlerine veya reaktördeki işletme şartlarının kararlı olmaması durumunda, propiyonik, bütirik, valerik asit gibi ikiden fazla karbonlu yağ asitlerine dönüştürülmektedir. Asidojenesis basamağında oluşacak biyokimyasal reaksiyonlar ve son ürünler, sistemdeki besine ve hidrojenin kısmi basıncına bağlıdır (Kayranlı, 2008). Asit üretimi safhasında iki farklı bakteri grubu görev yapmaktadır. Birinci grup bakteriler (fermentasyon veya asidojenik bakteriler), organik polimerlerin hidrolizinde ve müteakiben de açığa çıkan oligomen ve monomerler gibi hidroliz ürünlerinin organik asit ve solventlere dönüştürülmesinde rol alırlar. Bazı asidojenik bakteri türleri (homoasetik bakteri) karbonhidratları kullanarak asetik asit üretirler. Diğer bir tür de belli şartlarda H_2 üretir (Şen, 2000). Asit oluşumu metan oluşumuna göre oldukça hızlı bir adımdır ve özellikle yüksek organik yüklemelerde asit birikimi, dolayısıyla pH düşüşü bir sonraki adım olan metan üretimini engeller. Protein ve amino asitler gibi yapısında azot bulunduran bileşiklerin ayrışması sonucu amonyum açığa çıkmaktadır. Amonyum konsantrasyonunun anaerobik sistemleri yüksek konsantrasyonlarda (4000-8000 mg/L) inhibe edici etkisi bilinmektedir (Speece, 1996).

Asetojenesis bu proste asidojenesis ürünleri metan üretimi için son ürünler olan asetat, hidrojen ve karbondioksit dönüştürülür. Üretilen hidrojen asetojenik bakteriler için toksik etki yaratabilir. Bu nedenle metanojenik arkeler tarafından CO_2 'nin metana indirgenmesi sırasında enerji kaynağı olarak hidrojen kullanılır. Hidrojen kısmi basıncının 10^{-4} atm olması durumunda uçucu yağ asitleri konsantrasyonlarında artış olur, böylece metan dönüşümü engellenir. Bu nedenle hidrojen seviyesi belirli aralıkta tutulmalıdır. Yüksek hidrojen basıncı

partiküler propionat parçalanmasını inhibe eder (Speece, 1996). Asidojenik bakteriler birinci kademe hidroliz ürünlerini asetik, bütirik, izobütirik, valerik ve izovalerik asit gibi ikiden daha fazla karbonlu yağ asitlerine dönüştürürler (Çizelge 2.6). Kararlı şartlarda yağ asitleri konsantrasyonu oldukça düşük seviyelerdedir (100-300 mgHAc/L) (Öztürk, 1999). Kararlı olmayan şartlarda örneğin havasız reaktörün devreye alınması aşamasında uçucu asit konsantrasyonu 1000-1500 mg HAc/L'ye ulaşabilir.

Çizelge 2.9 Asit oluşturan mikroorganizmalar ve oluşturdıkları asitler (Yiğit'den 2007).

Mikroorganizma	Asit
<i>E.coli, E.aerogenes</i>	Formik, asetik, bütandiol, asetoin, CO ₂ , H ₂
<i>Clostridia</i>	Valerik, bütirik, bütanol, aseton, CO ₂ , H ₂
<i>Propionibacteriae</i>	Propiyonik, CO ₂ , H ₂
<i>Lactobacillus, Streptococcus, Leuconoctoc</i>	Laktik asit, etanol, CO ₂
<i>Sacharomyces sp.</i>	Etanol, CO ₂

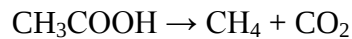
Metanojenesis metan oluşumu, H₂ ve asetattan, CH₄ ve CO₂ üreten anaerobik arıtmanın son adımıdır. Metan üretimi, asetotrofik metanojenler tarafından, asetatin kullanımıyla veya hidrojenotrofik metanojenler tarafından CO₂ ve H₂ kullanımıyla oluşur. Karbondioksit ve hidrojenden metan üreten arkealar, asetat kullanan bakterilerden daha hızlı büyümektedir bu sebeple anaerobik arıtmada asetotrofik metanojen arkealar hız sınırlayıcıdır (Kayranlı, 2008).

Genel anlamda metan üretiminden sorumlu arkeaların metan üretiminde kullandığı iki tür besi maddesi vardır. Birincisi CO₂ ve H₂'den oluşurken, diğeri asetik asittir. Bu temel maddelerin yanında metan üretiminden sorumlu arkeaların metanol ve formik asidi de besi maddesi olarak kullandığı bilinmektedir (Şentürk, 2010).

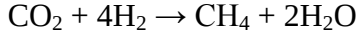
Metan oluşturan bakterilerden bazıları; Methanobacter sp., Methanacoccus sp., Methanovibrio sp., Methanospirilla sp. ve Methanobacillus sp.'dir.

Temel görevi üstlenen bakterilerden metan bakterileri;

Asetat dekarboksilasyonu ile metan üretenler



Karbondioksit redüksiyonu ile metan üretenler olarak iki sınıfa ayrılır.



Anaerobik arıtma prosesi oldukça karmaşık bir prosestir. Birçok unsur anaerobik arıtma mekanizmasına etki eder (Debik, 2008). Prosese etki eden parametreler tasarım parametreleri ve işletme parametreleri olarak ayrılmaktadır.

a. Tasarım parametreleri

Hidrolik Alıkonma Süresi (HRT) ve Çamur Alıkonma Süresi (SRT):

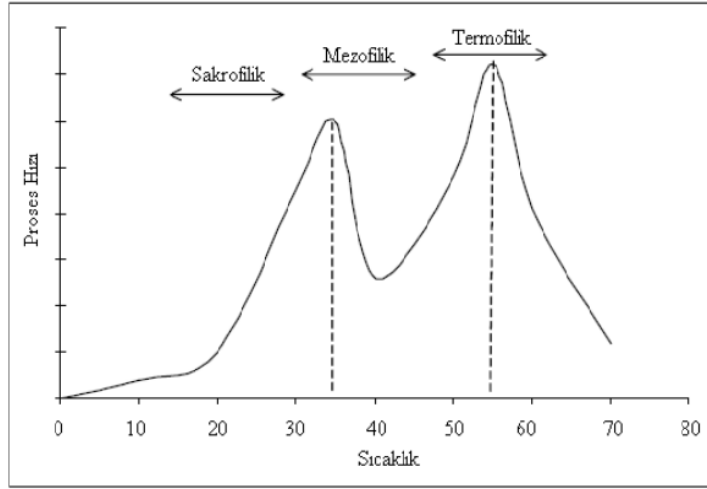
Hidrolik alıkonma süresi, gübre içindeki organik maddelerin bakteriler tarafından çürütülmesi sonucu biyogaz üretmesi için gerekli olan süre olarak tarif edilir. Reaktör içindeki bazı organik maddeler tam olarak biyokimyasal reaksiyona girdiğinde zamanla gaz üretimi azalmaya başlar (Gül, 2006).Bunu bir denklemle ifade edecek olursak,

$$HRT = \frac{V_{slak}(m^3)}{Q_{giriş}(\frac{m^3}{gün})} = gün \text{ şeklinde gösterebiliriz.}$$

Çamur alıkonma süresi ise biyoreaktör içinde atık stabilizasyonunun sağlanması için mikrobiyal kütlenin (biyokütle) sistemdeki kalış süresini ve dolayısıyla sistemin verimliliğini kontrol etmektedir. Biyogaz tesislerinde işletme sıcaklığına ve organik yükleme hızına bağlı olarak HRT 18 ile 120 gün arasında değişmektedir (Şentürk, 2010). Hidrolik alıkonma süresi yeterli olmazsa reaktörden bakteriler daha hızlı kaçar ve uçucu yağ asidi konsantrasyonu artar. Bu durumda biyogaz üretimi düşer ve fermentasyon tam olarak gerçekleşemez (Yiğit 2007). Ayrıca yüksek sıcaklıkta biyokimyasal reaksiyonlar daha kısa sürede gerçekleşir. Dolayısıyla hidrolik alıkonma süresini uygulanacak sıcaklığa göre seçmek gerekmektedir (Şen, 2000). Grant and Marshalle (2008)'de yaptıkları bir çalışmada broiler tavuk gübresi için mezofilik sıcaklıkta HRT süresini 24 gün olarak önermişlerdir (Hilborn, 2011).

Sıcaklık: Anaerobik arıtma proseslerinde sıcaklık mikroorganizmaların büyüme hızını etkilediği için önemli bir parametredir.(evsel atıksu) ayrıca sıcaklık, anaerobik reaktörlerin, metabolik hızını, substratların çözünürlüğünü ve iyonizasyon denkliklerini termodinamik açıdan etkiler (Şentürk, 2010). Anaerobik biyoproseste mikroorganizmalar Psikofilik (>20°C), mezofilik (30-40°C) ve termofilik (>55°C) olmak üzere temel olarak üç sıcaklık aralığında çalışırlar

(Şentürk, 2010; Hilborn, 2011). Anaerobik proseslerde metanojen bakteriler sıcaklık değişimlerine en hassas olan bakteri grubudur.



Şekil 2.10 Anaerobik parçalanma prosesi için sıcaklık aralıkları

Termofilik sıcaklıklarda gerçekleştirilen proses ile daha düşük HRT’de daha yüksek biyogaz verim sağlanmasına rağmen bir çok gübre bazlı anaerobik proses göre daha az enerji ihtiyacı ve daha stabil operasyon kontrolü sağlaması sebebiyle mezofilik sıcaklıklarda işletilmektedir (Hilborn, 2011).

Organik yükleme hızı (OLR): Anaerobik parçalanma prosesinde biyoreaktör boyutlarının belirlenmesini ve dizaynını hacimce etkileyen bir parametre olan organik yükleme hızı tüm proses performansının üzerinde etkilidir. Anaerobik parçalanma prosesi esasen yüksek organik yükleme hızları ile karakterize edilmektedir. Yüksek OLR, birim reaktör hacmi başına daha çok parçalanması gereken atık su olduğunu ifade eden bir parametredir.

$$OLR = \frac{CiQ}{V}$$

Ci atık sudaki biyobozunur KOİ konsantrasyonu (mg/L),

Q atık suyun debisi (m³/gün),

V ise anaerobik reaktör hacmi olarak ifade edilir.

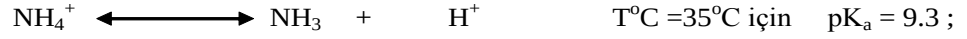
Biyolojik proseslerde OLR kirletici parçalanma kinetiğine, biyoreaktör içindeki biyomas seviyesine ve biyoreaktör tipi gibi bazı faktörlere bağlıdır (Khanal, 2008). OLR, gün içinde parçalanacak askıda katı madde (AKM) miktarını da belirleyip, atık tipi biyokimyasal aktivite düzeyinin anlaşılmasında yardımcı bir olgu olduğu için önemlidir (Igoni et al., 2008).

b. İşletme parametreleri

pH ve alkalinite: pH, mikroorganizmaların davranışlarına ve substratın çözünebilirliğine doğrudan etki eden temel proses kontrol parametrelerindendir. Anaerobik arıtma sistemlerinde pH'ın değişimi birçok faktörün toksik etkilerini arttırıp azaltmasından ötürü önemlidir. Özellikle serbest amonyakın toksik etkisi yüksek pH'larda daha tehlikeli olmaktadır (Debik, 2008). Metanojenler pH değişimine karşı oldukça hassastırlar ve optimum büyüme koşulları pH 6.8- 7.2 aralığındadır. Metan gazının hidrojen ve asetik asitten üretilme şartları en ufak pH değişikliklerinden etkilenmektedir. Anaerobik bakterilerin, baskın grubu olan asit üreten mikroorganizmaların optimum büyüme koşulu ise pH 5.5-6.5 aralığındadır. Metan bakterilerinin en uygun yaşama aralığı pH 6.5-8.0 arasındadır. Ancak, metan bakterilerinin optimum pH aralığı düşünülecek olursa, tek kademeli sistemlerde, iki bakteri grubunun da beraber yaşayabileceği yaklaşık nötral pH aralığı 6.5-7.5 olarak sağlanmalıdır.

Amonyum/Amonyak konsantrasyonu: Amonyak anaerobik proseste bakterilerin büyümesi için gerekli bir nutrienttir. Amonyak serbest amonyak (NH_3) ve amonyum (NH_4) olarak iki formda bulunmaktadır. Anaerobik arıtmada azotun büyük bir kısmı amonyak formuna dönüşmektedir. Bujoczek et al. (2000) yaptıkları çalışmada organik azotun %62-80 oranında amonyak formuna dönüştüğünü belirtmişlerdir (Hilborn, 2011). Yüksek seviyede NH_4 veya protein içeren atıksularda NH_3 toksisitesi önemli bir problemdir. Asit üretimine paralel olarak, protein içerikli atıklardan protein ve aminoasitlerin ayrışması ile iyonize olmamış formu oldukça toksik ve gaz formunda tepe gazında da bulunabilen önemli miktarda amonyum (NH_4) açığa çıkarılmaktadır. Amonyum derişimi genelde havasız süreçlerde zehirlenmeye neden olacak düzeyde olmamakla birlikte azotça zengin endüstriyel atık sularda sorun oluşturabilmektedir (Öztürk, 1999). Su ortamındaki serbest (iyonize olmamış) NH_3 konsantrasyonu pH ve sıcaklığın karakteristik özelliğine bağlıdır. Termofilik biyogaz üretim ortamındaki yüksek sıcaklık dengedeki NH_3 formunu değiştirir. Bu nedenle termofilik biyogaz reaktörleri mezofiliklere göre amonyaka daha az hassasiyet gösterir (Weiss et al., 2009).

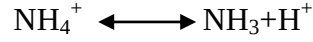
İyonize olmamış azot formunun toksik etkisi üzerine pH ın etkisi aşağıdaki gibi hesaplamalar ile bulunur.



$$\text{NH}_3 = \text{N}_{\text{Toplam}} / (1 + [\text{H}^+] / \text{K}_a) \text{ ya da } \% \text{NH}_4^+ = 100 / (1 + \text{K}_a / [\text{H}^+])$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

Yüksek hidrojen derişimi (pH <7.2) denklemin sola kaymasına neden olur.



C/N oranı: Anaerobik mikroorganizmaların gelişmesi için en önemli iki temel besin maddesi olan azot ve fosfor (N ve P) biyolojik proseslerde biyokütle sentezi için ortamda mutlaka bulunmalıdır. Çünkü anaerobik arıtım prosesinde arıtılacak atıksuyun KOİ/N/P (C/N/P) oranı açısından dengeli olması önemlidir. Tüm besi maddeleri, hayvan gübreleri, insan atıkları, mutfak atıkları vb. belli oranlarda karbon, azot ve oksijen içerirler. Metabolik işlemler için gerekli C/N oranı bakteriler için uygun olmalıdır. C/N oranı genel olarak 20:1 ve 30:1 arasında uygun aralık olarak kabul edilmektedir Yine C/N oranı 10/1'den küçük olduğunda bakteriler üzerinde engelleyici etki yapmaktadır (Şen, 2000; Hilborn, 2011).

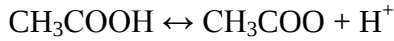
Çizelge 2.10 Çeşitli gübrelerin C/N oranı.

Gübre	C %	N %	C/N Oranı	Taze Gübredeki Nem Oranı (%)	Su ile Seyreltme
Sığır Gübresi	30	1.66	18	80–85	1:1
Koyun Gübresi	83.6	3.80	22	75–80	1:1
Kümes Hav. Güb.	87.5	6.55	14	70–80	1:3
Domuz Güb.	76	3.8	20	75–80	1:2
At Güb.	33.4	2.3	15	80–85	2:3
Kaz	54	2	27	70–80	2:3
Güvercin Güb.	50	2	25	70–80	1:3
İdrar	15	15	1	90–95	-
Kan	36	12	3	90–95	-
Balık Atığı	56	7	8	55–75	-
Kesim hane Atığı	64	8	8	55–75	-
Çiftlik Güb.	42	3	14	75–80	-

Katı madde içeriği: Kullanılan substratta katı madde içeriğindeki artış, metanojenlerin aktivitesini kademeli olarak yavaşlatır ve sonuç olarak biyogazın kalitesi düşer. Biyogaz tesislerinde katı madde oranının %7-12 civarında olması önerilmektedir. Anaerobik sistemlerde maksimum biyogaz üretim veriminin reaktöre verilen hammaddedeki katı maddenin kütlece %6-10 arasında olduğunda

gerçekleştirdiği ve metan üretim veriminin, kütlece %12 katı madde oranının aşılması durumunda ise düştüğü görülmektedir (Şen,2000).

Uçucu yağ asitleri: Proses kontrolünün en önemli parametrelerinden biri, anaerobik arıtmada ara ürün olarak oluşan toplam uçucu asitlerdir. Anaerobik arıtım prosesinde asit üreten bakterilerin bir şekilde sistemde metanojenlere oranla daha baskın hal alması, anaerobik reaktörlerde asit bakterilerinin üretmiş olduğu uçucu asitlerin reaktörde birikmesidir. Bu sistemde meydana gelen önemli problemlerden biridir ve sonucunda pH azalarak, metanojenler etkinliğini kaybeder. Metanojenlerin bu durumdan etkilenmesi ile ortamda biriken uçucu asitleri kullanacak ve metan gazına dönüştürecek bakteriler görevlerini yapamayacaklardır. Bunun sonucunda asit birikimi artacak ve sistemin pH'ı düşmeye devam edecektir. Sistemin kararlı yapısı bozularak biyogaz üretim verimi düşecektir. Bu durum asit bakterilerini de olumsuz etkileyecektir. Bu döngü böyle devam ettikçe düşük pH'da sistemde iyonlaşmamış uçucu asitler bulunacaktır. Uçucu asitlerin iyonlaşıp iyonlaşmaması kuvvetli bir şekilde pH'a bağlıdır. Özellikle ani yükleme koşullarında oluşacak propiyonik asit, asetik aside oranla daha fazla geciktirici etki yapmaktadır.



Sistemde pH azalması reaksiyonun sola kaymasına ve iyonlaşmamış uçucu yağ asitlerinin derişiminin artmasına yol açar. İyonlaşmamış VFA varlığı sistemde inhibe edici özellik göstererek metanojenleri olumsuz etkiler ve özellikle 10mg/L konsantrasyonu aşmaması istenir (Yiğit, 2007). Zhang et al. (2009), anaerobik şartlarda gaz üretiminin pH ve VFA ile arasındaki ilişkiyi incelemek amacıyla yaptıkları çalışmada biyogaz üretim veriminin pH ile doğru orantılı olarak, VFA ile ters orantılı olarak değiştiğini belirtmişlerdir.

2.3 Azot Giderim Yöntemleri

Atıksularla ilgili olarak başlıca besi maddeleri azot ve fosfordur. Bu maddeleri içeren Azot miktarının deşarj suyunda yüksek olması; sudaki çözünmüş oksijen miktarını azaltarak biyolojik türlerin ölümüne, su yaşamında toksisiteye neden olmakta, klorün dezenfeksiyon verimini düşürmekte ve halk sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir (Dağlı,1998). Azotun anaerobik biyoreaksiyonların

gerçekleşmesi sırasında bakteriler üzerinde toksik etki yaratma riski çok yüksektir. Bu nedenlerle azot giderim yöntemleri önemli bir prosestir.

Tipik evsel atıksu kompozisyonunda toplam azot 30 g/m³, toplam fosfor 7.6 g/m³ olarak verilmektedir (Henze et al., 1995). Avrupa Birliği Çevre Komisyonu yönergesinde hassas bölgelere boşaltım yapan evsel atıksu arıtım tesisleri için toplam azotun 10-15 g/m³, toplam fosforun 1-2 g/m³ düzeylerine indirilmesi istenmektedir (EU- Directive 91/271/EEC, EU- Directive 98/15/EEC).

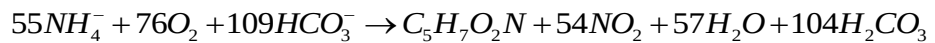
2.3.1 Biyolojik azot giderimi

Biyolojik olarak azot giderimi; karbon giderimi, nitrifikasyon ve denitrifikasyon ile gerçekleştirilmektedir. Ayrıca karbon kaynağı olarak metanolün kullanıldığı asılı büyüme, bileşik büyüme, döner biyolojik kontaktör (RBC), sabit ve akışkan yataklı sistemler kullanılmaktadır (Winkler, 1981).

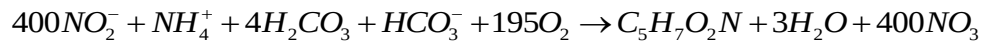
2.3.1.1 Nitrifikasyon- denitrifikasyon

Nitrifikasyon-denitrifikasyon mekanizmasının ilk adımı olan nitrifikasyonu *Nitrosomas* ve *Nitrobacter* türü bakteriler sağlamaktadır. *Nitrosomas* amonyağı ara ürün olan nitrite okside eder. Nitrit *Nitrobakter* tarafından nitrata dönüştürülür. Nitritin nitrata dönüşmesi bir dizi tepkime sonucunda olmaktadır (Tchobanoglous and Burton, 1991).

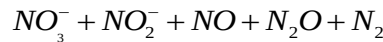
Nitrosomas için toplam tepkime aşağıdaki şekilde yazılabilir.



Nitrobakter için denklem:



İkinci adım olan denitrifikasyon nitrat şeklindeki azotun azot gazına dönüştürülerek uzaklaştırma işleminin oksijensiz ortamda biyolojik olarak gerçekleşmesidir. Nitrat dönüşümü heterotrof bakterilerce yürütülür, nitrat önce nitrite sonra nitrik ve azot oksite ve azot gazına aşağıdaki tepkimeye göre dönüşür.



Son üç ürün gaz fazında olup suda oldukça düşük olan çözünürlükleri nedeniyle atmosfere karışmaktadır. Böylelikle çevreye zararlı olan çözünebilir azot bileşikleri çevreye zararlı olmayacak çözünemeyen gaz oluşumlarına dönüşmektedir. Denitrifikasyonun olabilmesi için önce nitrifikasyonun olması gereklidir. Nitrifikasyonun ayrı yapıldığı sistemlerde organik maddenin tamamı kullanılacağı için denitrifikasyonda dışarıdan metanol, etanol, aseton, asetik asit vb. karbon enerji kaynağı ilave edilmektedir.

2.3.1.2 Canon prosesi

Yüksek miktarda amonyum ve düşük konsantrasyonda organik karbon içeren atıksularda elementel azot kaybı yüksektir. Bu durumlarda canon prosesi çok ekonomiktir. proses tek bir reaktörde veya oksijeni sınırlı biyofilmde gerçekleşir. bu proses kısmi nitrifikasyon ve anoksik amonyum oksidasyonuna dayanır. Oksijeni sınırlı şartlarda (<0.5 hava doygunluğu) aerobik ve anaerobik amonyum oksitleyen bakterilerden oluşan birleşik kültür canon aktivitesini oluşturur. Bu proses oksijeni sınırlı şartlarda iki ototrofik mikroorganizma (*Nitrosomonas* gibi ototrofik, anammox gibi anaerobik amonyum oksitleyen iki grup mikroorganizma) arasındaki karşılıklı etkilesime dayanır. Azot uzaklaştırma veriminin %85'den fazla olduğu belirtilmektedir. Fakat atıksu arıtımında, gerçek azot giderim hızı önemlidir ve gaz fazından sıvı faza O_2 kütle transfer verimine bağlıdır. Bu prosesin uygulanması ile bir ototrofik reaktörde atıksulardan amonyağın tamamı giderilebilir. Bu iki grup mikroorganizma, devamlı oluşan ve birbiri ardınca gelen reaksiyonları yaparlar (Khin and Annachhatre, 2004).

2.3.1.3 Sharon prosesi

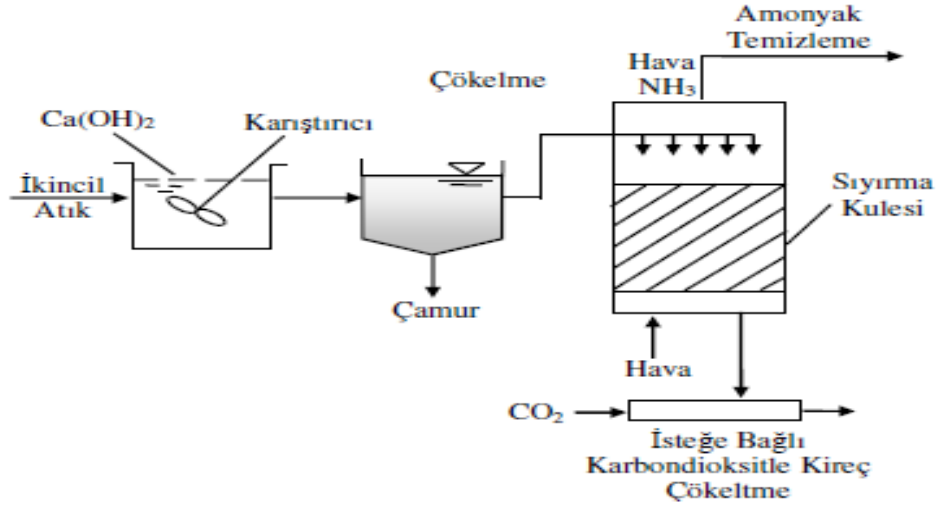
Sharon prosesi nispeten yüksek sıcaklıkta ($T=55^{\circ}C$) ve pH 7'nin üzerinde tek havalandırılmalı reaktörde biyokütle alıkonması olmadan işletilir. Sharon prosesi amonyumun nitrite, kısmi nitrifikasyonunu içerir. Bu durum arıtma tesisinde havalandırma maliyetini oldukça azaltmaktadır. Ayrıca yüksek amonyak konsantrasyonlarında ($>0,5$ gN/L) atıksulardan azotu uzaklaştırmak için uygun bir prosestir. Bu proses Hollanda'da Delft Üniversitesi'nde geliştirilmiştir. SHARON prosesi stabil şartlar altında gerçekleştirilen ve nitrifikasyon/denitrifikasyon ile ara

ürün olarak nitritin olustugu bir procestir. Stabil nitrifikasyonu sağlamak için işletme değişkenleri (sıcaklık, pH, hidrolik alıkönma süresi, substrat konsantrasyonu, çözünmüş O_2) kemostat şartlarında kontrol edilmelidir. Fakat büyük ölçekli işletmelerde proses değişkenlerini kontrol etmek oldukça zordur (Khin and Annachhatre, 2004).

2.3.2 Fiziko-kimyasal azot giderimi

2.3.2.1 Gaz sıyırma

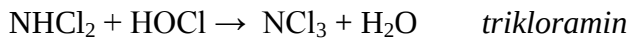
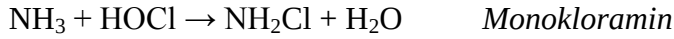
Gaz sıyırma bir gaz formdan sıvı forma veya sıvı formdan gaz formuna kütle transferi olarak bilinmektedir. Çözünebilir veya çözünmüş gazların atık sulardan uzaklaştırılması gaz sıyırma tekniği ile mümkün olabilir. Bu yöntemle amonyum, kokulu gazlar ve organik bileşikler atık sudan uzaklaştırılır. Gaz sıyırma proseslerindeki etkili parametreler; sıyırılacak bileşiğin karakteristiği, kullanılacak kondaktörün tipi, sıyırıcı kuleler ve bu kulelerin fiziksel özellikleri ve ebatlarıdır. pH=7'nin üzerine çıktığında amonyum iyonları, amonyak formuna dönüşerek atık sudan uzaklaştırılır. Taşıma verimi; sıcaklık, hacim, tesisatın kolaylığı ve hava-su kontağındaki verime bağlıdır. Eğer amonyum sıyırma verimi tatmin edici değilse ya kuleler doğru dizayn edilmemiştir ya da fazla yükleme yapılmıştır. Bu durumda sisteme ilave hava verilmelidir. pH kontrolünün zor olması, kuleler içerisindeki kalsiyum karbonat oluşumu ve sisteme soğuk hava verilmesi sırasında performanslarının düşmesi de dezavantajlarıdır. Atık sulardan amonyağın sıyırılması için basit bir akış diyagramı Sekil 2.11'de verilmektedir (Değirmenci, 2007).



Şekil 2.11 Atık sulardan amonyak sıyırmak için tipik bir akış diyagramı

2.3.2.2 Kırılma noktası klorlaması

Tasfiye edilmemiş haldeki kullanılmış sular amonyak ve çeşitli organik bileşikler halinde azot ihtiva eder. Azotlu bileşikler suda mevcut olduğunda çok aktif bir oksitleyici olan hipokloröz asidi ile 3 tip kloramin teşkil etmek üzere reaksiyona girer.



Genellikle NH_2Cl ve NHCl_2 daha çok bulunur. Bu bileşiklerde bulunan klora “bileşik klor” denir. Serbest klor sadece amonyakla reaksiyon yapan bir madde olmayıp aynı zamanda kuvvetli bir oksitleyicidir.

2.3.2.3 İyon değişirme

İyon değişimi, bir çözeltideki farklı iyonların bu çözelti içinde çözünmeyen bir iyon değiştirici materyal üzerindeki iyonlarla yer değiştirmesi işlemidir.

İyon değiştirici reçinelerde nitrat giderildiğinde suda yer alan nitrat iyonları reçinelerde bulunan klorid ile yer değiştirecektir. İyon değişimi süresince nitrat uzaklaştıran reçineler, kuvvetli ve zayıf bazik anyon değiştirici reçinelerdir.

Anyon değiştirici reçineler veya zayıf bazik reçineler amonyak turevlerini içerirler ve zayıf bazlar olarak adlandırılırlar.

İyon değiştirici reçineler, ęözeltideki iyonların değişimine bağlı olarak bu iyonlar için belli ۆlęüde seçicilik veya tercih gösterirler. Daha yüksek değerlikli, daha büyük atom ağırlına ve daha küçük ęapa sahip iyonlar tercihen iyon değiştirici reğine tarafından ۆncelikli olarak değiştirilirler. Bazı anyonların reçineler tarafından tercih ediliş sırası şu şekildedir (Demir vd., 2000).



Bu sıralama, sudaki mevcut nitratın uzaklaştırılması için iyon değişim işleminin kullanılmasındaki temel problemlerden birini göstermektedir. Nitrat iyonunun yarığapı sülfatinkinden daha küçük olmasına rağmen, sülfat iyonu daha yüksek değerliğe sahip olası dolayısıyla ve su kaynağındaki sülfat iğeriği nitratlardan fazla olduğundan iyon değişiminin etkinliğini sınırlar. Bu nedenle ęoęu reçineler belirli tercihe sahiptir. İyon değişirme yöntemiyle atık sudaki amonyum iyonu da giderilebilir.

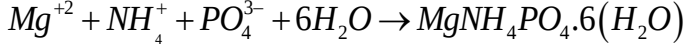
İyon değişirme yöntemiyle amonyum gideriminde pH 7'ye kadar iyon değişirme kapasitesi sabit kalır. Optimum iyon değişimi için pH 7 veya 7'nin altında olmalıdır. İyon değişirme prosesinin avantajları; amonyağın tekrar kazanılması ya da oksidasyon yoluyla azot gazına dönüştürölmesi ve düşük sıcaklıklarda amonyum giderme veriminin yüksek olmasıdır (Demir vd., 2000).

İyon değişiminin avantajları yanında dezavantajları da vardır. Bunlar; biyolojik arıtmadan gelen askıdaki organik maddelerin reğinelerin iyon değiştirici yüzeylelerinin bağlanması neden olması, askıda madde birikiminden dolayı aşırı yük kayıplarını önlemek için genellikle ön filtrasyon gerektirmesi, atıksuda yüksek konsantrasyonda diğer maddelerden bulunması durumunda amonyak giderme veriminin düşmesi, rejenerasyon için ek bir ünite gerektirmesi, yüksek ilk yatırım ve işletme maliyeti gerektirmesi ve kalifiye personele ihtiyaç duyması şeklinde sıralanabilir (Güven, 1996).

2.3.2.4 MAP ęöktürmesiyle amonyum ve fosfat giderimi

MAP ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$), magnezyum, amonyum ve fosfatın eşit molar deşişimlerinden oluşan beyaz renkli, yavaş serbestlesen, kristal yapıda inorganik

bir maddedir. MAP oluşumunu veren genel reaksiyon aşağıda verilmiştir. Bu denklem MAP çökmesinin karmaşık olan kimyasının basitleştirilmiştir.



MAP çökmesine etki eden faktörler arasında pH, Mg:N:P molar oranı, kullanılan magnezyum ve fosfat kaynağı, sıcaklık, reaksiyon süresi ve giriş amonyak konsantrasyonu olarak sıralanabilmektedir. Ortamda yabancı iyonların mevcudiyeti ise ya çökme kinetiğini ya da MAP içinde bulunan iyonların çökme verimini etkilemektedir. Ayrıca iyonik güç de MAP çözünürlüğünü artırarak çökmeyi olumsuz olarak etkilemektedir (Tünay et al., 1999).

Azot ve fosfor gideriminde diğer yöntemlere göre uygulama kolaylığı olan, yüksek oranda amonyak azotu ve fosfat giderebilen, proses sonucu oluşan çökeltinin yavaş serbestlesen gübre olarak, fosfat sanayisi için bir ham madde olarak, yangın direnç panelleri yapımında ve çimentolarda bağlayıcı materyal olarak kullanımının mümkün olduğu $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (MAP) çöktürmesi bir alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır (Schuiling and Andrade, 1999). Burada dikkat edilmesi gereken hususlardan biri de çökelmeyle oluşan kristalin gerçekten MAP olup olmadığının kontrol edilmesi gerekliliğidir. MAP'ı oluşturan iyonların konsantrasyonları pH'nın bir fonksiyonudur ve MAP çöktürmesi pH'a bağlı bir prosestir. Örneğin atıksuda kalsiyumun da bulunması durumunda çökeltinin, pH'a bağlı olarak MAP değil kalsiyum fosfat olma olasılığı vardır. MAP kristallerinin ayırıcı bir ortohorhombik yapısı vardır ve X-Ray yolu ile tanımlanabilir. Bu yüzden kontrol amacıyla XRD (X-Ray defraktometresi) ile analizlerin yapılması gerekmektedir (Doyle and Parsons, 2002).

MAP çöktürmesi diğer nütrient giderme yöntemleri ile karşılaştırıldığında; aynı anda amonyak ve fosfat giderebilmesi, sistemin biyolojik yöntemlerden farklı olarak atıksudaki mevcut zehirli maddelerden etkilenmemesi, yüksek verime sahip olması ve işlem sonucunda oluşan çökeltinin nütrientlerce zengin olması ve zararsız bileşen içermemesi durumunda bu atığın gübre olarak kullanılabilmesi MAP'ın oldukça avantajlı yönleridir (Tünay et al., 1999).

MAP çökmesinin uygulanabileceği endüstriler arasında deri, gübre ve inorganik kimya endüstrisi atıksuları sayılabilir. Ayrıca evsel katı atık depolama sahalarından sızan sularda yüksek konsantrasyonlarda NH_4-N bulunduğundan bu atıksulara da uygulanabilir. Depo sahalarında proteinlerin ve bakterilerin

bozunması sonucu açığa çıkan amonyumu magnezyum amonyum fosfat $[MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O]$ kristalleri şeklinde çöktürerek sızıntı suyundan uzaklaştırmak mümkündür. Struvit çökeltme metoduyla endüstriyel atıksular, sızıntı suları ve aktif çamur çürütücü süpernatantı gibi NH_4-N konsantrasyonu yüksek olan atıksulardan amonyum giderimine yönelik birçok araştırma yapılmıştır. Struvit özellikle anaerobik çürütme proseslerinde kendiliğinden oluşabilen kristal yapılı bir mineraldir (Tünay et al., 1999).

2.3.3 Membran prosesler ile azot giderimi

Membran filtrasyonu biyoteknolojik üretimlerde ürün saflaştırılmasında ve özellikle arıtma sektöründe son yıllarda oldukça yaygın olarak kullanım alanı bulmuş bir yaklaşımdır.

2.4 Membran Teknolojileri

2.4.1 Membran proseslerine genel bakış

Membran iki fazı ayıran ve seçici bir biçimde çeşitli bileşenlerin taşınmasına engel olan sentetik, inorganik veya organik polimerlerden yapılan geçirgen veya yarı geçirgen ince bir film bariyer olarak tanımlanır.

Membran teknolojisi; gelişmekte olan bir teknoloji olmasının yanı sıra hayatımızda giderek artan bir öneme sahip olmaya başlamıştır. Membran teknolojileri ile çalışmalar ilk olarak 18. yüzyılda başlamıştır ancak, 20. Yüzyılın başlarına kadar endüstriyel uygulaması olmamıştır. İlk araştırmalarda genellikle hayvan bağırsağı kullanılmıştır. Daha sonraki çalışmalarda ise nitroselüloz membranlar tercih edilmiştir. İlk defa yarı geçirgenlik konsepti, bir parça domuz mesanesi ile kaplanmış etanol dolu bir kap üzerinden suyun dökülerek yüksek süzüntü sağlanması ile kanıtlanmıştır. Bundan yaklaşık 80 yıl sonra, 1823'te Doebereiner'ın çatlak tüplerden hidrojen gazının kaçışını gözlemlemesi Thomas Graham'ın 1833'te gaz difüzyonunu çalışmasını tetiklemiştir. Ardından 1866'da Graham'ın gaz difüzyon kanununu önermiştir. Yarı geçirgen membranlar ilk kez Traube tarafından 1867'de yapılmıştır ve bunu 1877'de Pfeffer çözeltinin osmotik

basıncını ölçmek için kullanmıştır. Bu olay van't Hoff'un klasik çözelti teorisindeki osmotik basınç denklemini bulmasına sebep olmuştur. Denklem çok önemli bir aşama olmuştur ve 1901 yılında Nobel ödülleri kimya dalında ilk ödül van't Hoff'a verilmiştir. Yüklü türleri içeren Donnan denklemi 1911 yılında çalışılmıştır. İlk değişik gözenek boyutlu MF (mikrofiltrasyon) membranlar 1906 yılında hazırlanmıştır (Baker, 2004). 1907 ile 1920 yılları arasında Zsigmondy mikro filtrelerin ve ultrafiltrelerin öncüsü sayılan moleküler filtreyi veya ince partikül filtreyi geliştirmiştir. 1920'lerin ilerleyen zamanlarında Michaelis, Manegod ve McBain birkaç yıl ara ile ters osmoz prototipini selofan veya selüloz-asetat membranlarla geliştirmiş ve incelemişlerdir. 1930'lu yılların başında ilk ticari mikrogözenekli selüloz nitrat membranlar üretilmiştir (Baker, 2004). Elektrodializinin temeli 1930'larda geliştirilmeye başlanmıştır ve Willem Johan Kolff 1945 yılında klinik olarak hemodiyalizle ilk defa hasta bir insanda başarıya ulaşmıştır. Elektrodializ, MF ve iyon değiştirici membranların keşfi ile Avrupa'da laboratuvar çapında içme suyu testlerine başlanmıştır. Tuzlu sudan elektrodializ ve iyon değiştirici membranlar kullanılarak içilebilir su üretimi için ilk ticari tesis 1954 yılında çalışmaya başlamıştır. Hatasız, yüksek akıllı, anizotrop RO, selüloz asetat membranların üretiminin başlaması endüstriyel alandaki yapıtaşlarından biridir. Membran teknolojisinin laboratuvar uygulamalarından endüstriyel işlemler haline dönüşmesi 1960'lı yılların başlarında asimetrik selüloz asetat ters ozmos membranların keşfedilmesi ile gerçekleşmiştir (Loeb and Sourirajan, 1962). 1980'lerden itibaren büyük ölçekli tesislerde MF, UF, RO ve elektrodializ dünya çapında yaygın bir kullanım alanı bulmuştur. Genel olarak membran proseslerinin endüstriyel alanda geniş bir çapta kullanımına başlanması 1960 olarak kabul edilir.

1960'lardan itibaren yaklaşık 50 yıllık hızlı gelişmelerle bugünlerde çeşitli membran prosesleri birçok farklı endüstri alanında uygulamalarda kullanılmaktadır. Su ve mandıra arıtımı, deniz ve tuzlu sulardan desalinasyon işlemleri, atık su arıtımı iyileştirilmesi, gıda ve içecek üretimi, gaz-buhar ayrıştırılması, enerji dönüşümü ve saklanması, hava kirliliği kontrolü, tehlikeli endüstriyel atık arıtımı, hemodiyaliz, protein ve mikroorganizmaların ayrıştırılması membranların kullanıldığı farklı alanlara örnek olarak verilebilir. Bu gibi uygulamalarla membran teknolojileri çevreyi ve toplum sağlığını korur ve aynı zamanda üretim proseslerinin yeniden yapılandırmasına yardımcı olur.

Membran teknolojilerinin kullanım alanları daha düşük yatırım ve işletme maliyetleri ile birlikte yeni geliştirilen veya iyileştirilen membran materyalleri ve daha iyi kimyasal, termal ve mekanik özellikli membranlar veya daha iyi geçirgenlik ve seçicilik karakteristiğine sahip olması ile yaygınlaşmaktadır. 1960'dan beri membran teknolojisi çok çeşitli endüstriyel uygulamalarda yer almış olsa da gelecekte daha geniş kapsamlı uygulamalar için daha da tatmin edici gelişme göstermesi gerekmektedir.

Membranlar genel olarak;

- Sıvılardan ve gazlardan partikül filtrasyonu,
- Sıvılardan kolloidlerin ve daha büyük moleküllerin ayırımı,
- İyonik türlerin ayırımı,
- Sulardan veya diğer sıvılardan bütün askıda katı veya çözünmüş maddelerin ayırımı,
- Konsantre çözelti elde etmek gibi amaçlar için kullanılır (Kural, 2000).

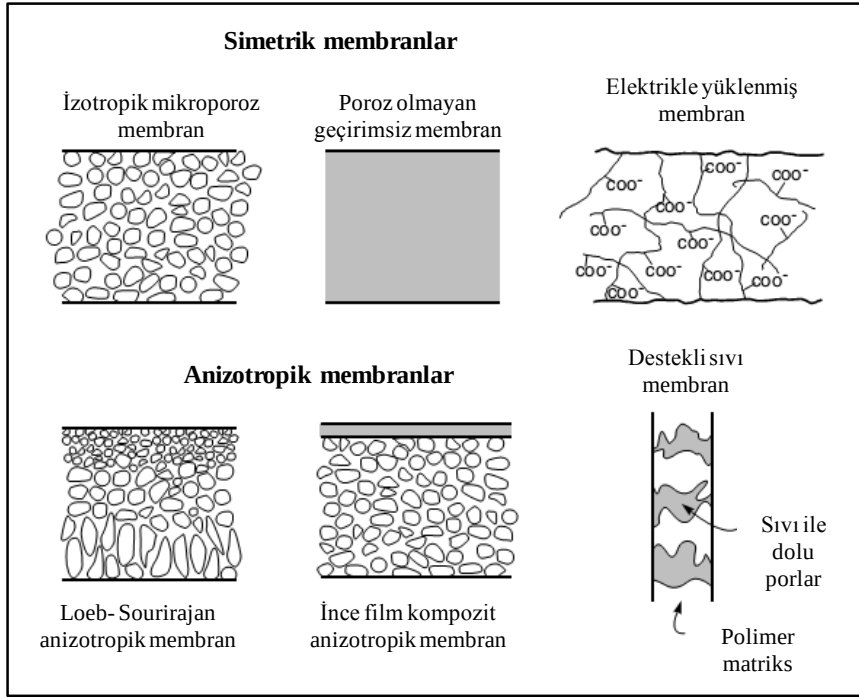
2.4.2 Membranların sınıflandırılması

Membranlar, organik, metal ve seramik gibi bir çok farklı malzemeden üretilirler (Baker, 2004). Materyalin tipi kimyasal ve termal stabilite, adsorpsiyon ve ıslanabilirlik gibi yüzey özelliklerini etkileyebileceğinden, membranın yıkanması aşamasında kullanılan temizleme ajanının seçimi tamamen seçilen membran materyaline bağlıdır. Ayrıca filtrasyonu yapılacak çözelti ortamının özellikleri de membran materyalinin fiziksel ve kimyasal yapısını değiştirebileceğinden membran materyalinin özellikleri, filtrasyon sisteminin tasarımında ve işletmesinde önemli bir etkiye sahiptir (Mulder, 1996).

Membran sistemler çoğunlukla, morfojilerine, geometrisine, kimyasal yapılarına ve ayırma yapılarına göre sınıflandırılmaktadırlar. Membranlar proseslerde kullanılan membranlar;

Morfolojilerine göre simetrik, asimetrik ve kompozit membranlar olarak sınıflandırılmaktadırlar (Aslan, 2012). Simetrik membranların (gözenekli ve gözeneksiz) kalınlıkları 10-200 µm arasında değişmektedir ve kütle transfer direnci membran kalınlığına bağlıdır. Membran kalınlığı azaldıkça

akı artmaktadır. Asimetrik membranların kalınlıkları ise 50-150 μm aralığında olup bazıları 0.1-0.5 μm kalınlıkta yoğun üst tabakayla üretilirler. Bu membranlar yüksek seçiciliğe ve akı değerlerine sahiptirler. Kütle transfer direnci ince üst tabakaya bağlıdır (Mulder, 1996; İmer, 2011). Şekil 2.12 de morfolojilerine göre membran tipleri örneklendirilmektedir.

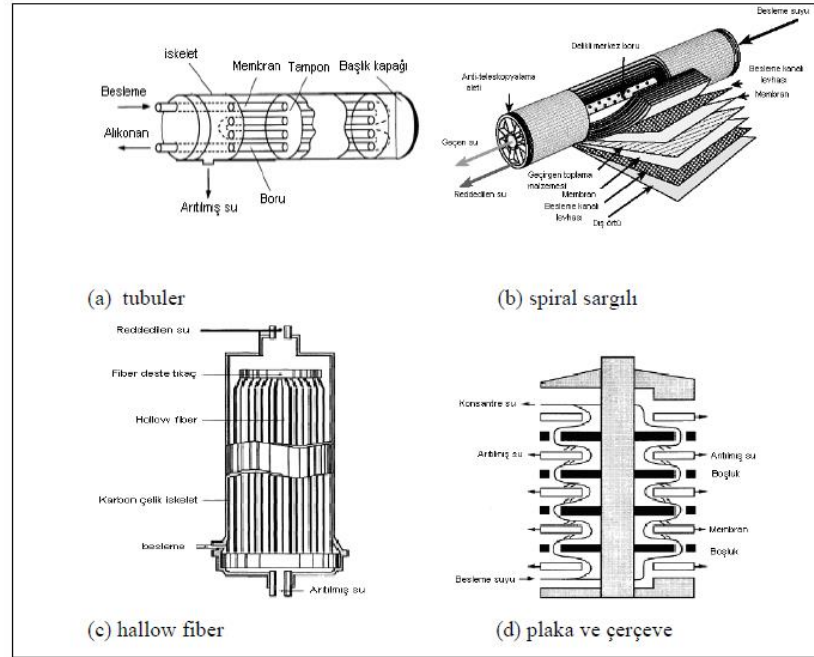


Şekil 2.12 Membran tiplerinin temellerinin şematik diyagramı (Baker'den 2004).

Geometrik şekillerine göre silindirik ve tabaka membranlar olarak ikiye ayrılmaktadırlar. Silindirik olanları tübüler ve boşluklu, tabaka membranlar ise spiral sarım ve plaka-çerçeve membranlar olarak şekillenmişlerdir (Baştürk,2013). Çizelge 2.11'de ise geometrik yapılarına göre membran tiplerin bağlı olarak bazı özellikleri karşılaştırılmaktadır. Şekil 2.13'de geometrik yapılarına göre membran tipleri gösterilmektedir.

Çizelge 2.11 Membranların geometrik yapılarına göre karşılaştırılması (Baştürk'den 2013).

	Tübüler (Tüp)	Plaka-Çerçeve	Spiral Sarımlı	Hollow Fiber (Boşluklu Elyaf)
Paketleme Yoğunluğu	Düşük			Çok Yüksek
İlk Yatırım	Yüksek			Düşük
Kirlenme Eğilimi	Düşük			Çok Yüksek
Temizleme	İyi			Kötü
İşletme Maliyeti	Yüksek			Düşük
Membran Değişimi	Evet	Hayır	Hayır	Hayır
Yüksek Basınçta İşletmeye Uygunluk	Çok az	Evet	Evet	Evet



Şekil 2.13 Geometrik yapılarına göre membranlar (Aslan, 2012).

Kimyasal yapılarına göre organik ve inorganik membran metaryalleri olmak üzere ikiye ayrılır. Organik membranların yapısını polimer maddeler oluşturmaktadır. Anorganik membranlar, kimyasal ve termik olarak organik membranlara göre daha iyi dayanıklılık gösterirler. Ana yapım maddelerine göre anorganik membranlar başlıca; seramik, cam ve metalik membranlar olarak gruplandırılırlar (Çizelge 2.12).

Çizelge 2.12 Organik ve İnorganik Materyaller.

Organik	İnorganik
Polysulfone (PS)	Ceramic
Polyethersulfone (PES)	Glass
Cellulose acetate (CA)	Stainless steel
Polyvinylidene fluoride (PVDF)	Derivatized carbon
Polyacrylonitrile (PAN)	
Polycarbonate (PC)	
Polypropylene (PP)	
Nylon	

Ayırma yapılarına göre gözenekli, gözeneksiz ve sıvı membranlar olmak üzere üç kısma ayrılır. Gözenekli membranlarda bu ayırma işlemi eleme şeklinde, gözeneksiz olanlarda ise çözünme-difüzyon şeklinde gerçekleşmektedirler. Ayrıca sıvı membranlarda bu ayırma işlemi elektrokimyasal etkilerin varlığı göze çarpmaktadır. Membranların ayırma performanslarını etkileyen ve membranın yapısına bağlı olan özellikler membran malzemesinin türü, gözenek boyutu ve dağılımı, boşluk oranı (porozite), yüzey yükü, hidrofobik/hidrofilik özellikleri, membran kalınlığı şeklinde sıralanabilir (Todaro, 1997; İmer, 2011).

2.4.3 Membranların performansı

Membranın performansı seçicilik ve akı olmak üzere iki parametre ile ifade edilir (İmer, 2011). Bu proseslerde sistemin ideal olabilmesi için yüksek seçicilik veya alıkoyma ile yüksek akı istenmektedir. Bu durumların sağlandığı durumlarda membranın ideal olduğu söylenebilmektedir (Yazıcı, 2012; Baştürk, 2013).

Membran proseslerde akı; birim zamanda birim membran alanından geçen hacim olarak ifade edilir. Akı, genellikle $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{gün}$ veya $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{saat}$ gibi birimlerle verilmektedir. Bu sistemlerde geçen akı miktarı, uygulanan basınçla doğru orantılı şekilde değişmektedir. Akı genel olarak basınç, sıcaklığa, çapraz akış hızına, filtre edilecek ortamın içeriğine ve çözeltideki partikül madde miktarına bağlıdır. Membrandaki taşınma, çözeltideki bileşenlerin sürücü kuvvet ile gerçekleşir. Bundan dolayı, süzüntü akışı yani akı, sürücü kuvvete bağlı olarak aşağıdaki formüle göre hesaplanır (Mulder, 1996; İmer, 2011).

$$J = -A * dX/dx$$

dX/dx : sürücü kuvvet

A: Akı ve sürücü kuvvete bağlı katsayı (Çizelge 2.13’de gösterdiği şekilde değişiklik göstermektedir.)

Çizelge 2.13 Akı ve sürücü kuvvete bağlı katsayı değişimleri.

Akı	Eşitlik	Kanun
Kütlesel Akı	$J_m = -D * dC/dx$	Fick
Hacimsel Akı	$J_v = -L_p * dP/dx$	Darcy
Isısal Akı	$J_h = -\lambda * dT/dx$	Fourier
Momentum Akısı	$J_n = -\nu * dV/dx$	Newton
Elektriksel Akı	$J_i = -I/R * dT/dx$	Ohm

Membran seçiciliği ise, tutunma (R) ve ayırma faktörlerinden (α) biri kullanılarak ifade edilir. Çözücü (genellikle su) ve çözünen içeren bir çözeltinin filtrasyonunda seçicilik genelde tutunma ile ifade edilir. Çözünen madde kısmen veya tamamen membran yüzeyinde kalabilir. Matematiksel olarak tutunma aşağıdaki formül ile hesaplanır;

$$R = (C_f - C_p)/C_f$$

C_f ; Filtre edilecek çözeltideki çözünen konsantrasyonu.

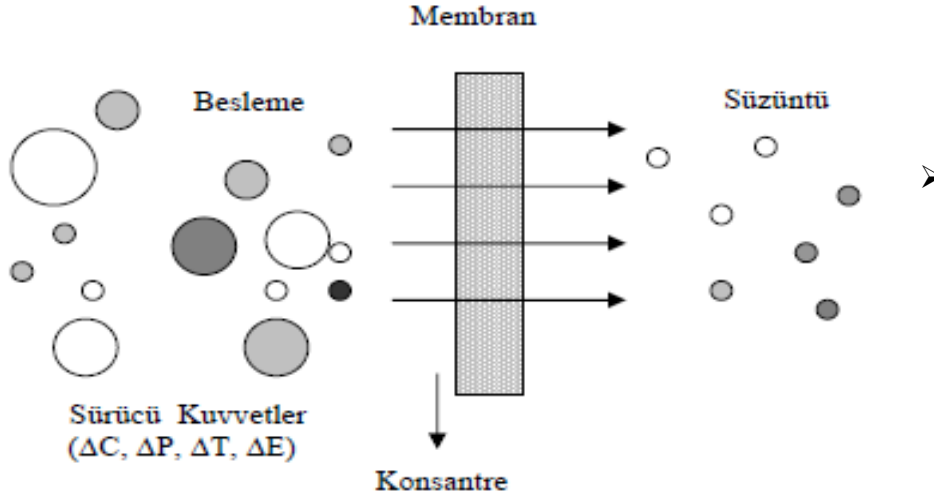
C_p ; Süzüntüdeki çözünen konsantrasyonu.

R; Tutunma. Birimsiz bir ifade olduğu için burada konsantrasyonun birimi önemli değildir. R’nin değeri %100 (çözünen maddenin tamamen tutunduğu durumda) ile %0 (çözünen maddenin hepsinin membrandan geçebildiği durumda) arasında değişir (Mulder, 1996; İmer, 2011).

2.4.4 Membran ayırma prensibi

Genel olarak membranlarla ayırma teknolojilerinde iki prensip vardır. Birincisi, membran yönünde akışı sağlamak için itici bir kuvvet uygulanması ve ikincisi, bazı maddelerin membrandan geçişini engelleyen ayırma faktörünün olmasıdır. Membranlarda ayırma işleminde, sürücü kuvvetlerin etkisiyle besleme akımı iki ayrı akıma ayrılır. Membrandan geçen akım “süzüntü”, geçemeyen akım ise “konsantre” olarak adlandırılır. Şekil.2.14’de bu akımların şematik gösterimi

verilmiştir. Membrandan seçici maddelerin taşınımı veya kütle transferi; konsantrasyon farkı, sıcaklık farkı, basınç farkı ve elektriksel potansiyel farkı gibi itici kuvvetler yardımıyla gerçekleşmektedir (Koyuncu, 2009).



Şekil 2.14 Membran akımlarının şematik gösterimi.

İtici güce bağlı olarak membran prosesleri aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir (Baştürk, 2013).

Basınçla çalışan prosesler: Mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF), ters osmoz (RO) veya gaz ayırma (GA) veya kısmen basınçla çalışan pervaporasyon (PV) prosesi.

Konsantrasyon gradienti ile çalışan prosesler: Diyaliz

Sıcaklıkla çalışan prosesler: Membran distilasyonu (MD)

Elektrik potansiyeli ile çalışan prosesler: Elektrodializ (ED)

2.4.4.1 Basınç sürücülü membran prosesleri

Mikrofiltrasyon (MF)

MF prosesi bilinen en eski membran teknolojisi olup uygulanabilirliği ilk olarak 1906 yılında Bechold tarafından ortaya konmuştur (Ripperger and Altmann, 2002).

Mikrofiltrasyon genel bir ifadeyle 0.6 μm 'den daha büyük partikülleri bulundukları ortamdan ayırmak amacıyla kullanılır. MF uygulamaları düşük basınç farkı ile (0-2 bar) işletilir ve akış yönü membran yüzeyine paralel olarak uygulanır. MF virüsler için bariyer oluşturmaz, ancak dezenfeksiyon ile birlikte

kullanıldığında sudaki bu tür mikroorganizmaları da kontrol altında tutabilir. Membrandan geçemeyen konsantre kısım zamanla membran yüzeyinde birikerek direnci arttırmaktadır. MF uygulamalarında karşılaşılan en büyük problem, zamanla akının azalmasıdır. Akıyı iyileştirmek için membranların belirli bir süre sonra temizlenmesi gerekir. Temizleme işlemi çeşitli kimyasal maddeler ile gerçekleştirilir. Mikrofiltrasyonda, işletme sırasında konsantrasyon polarizasyonu ve tıkanmanın etkisini azaltmak için vorteksli akımlar, ses dalgaları, titreşimler, elektriksel alanlar vb. çeşitli yöntemler uygulanmaktadır (Koyuncu, 2001). Son yıllarda suyun geri kazanımı, azalan su kaynakları nedeniyle güncellik kazandığından MF membranlarının atıksu arıtımında en yaygın uygulama alanı NF ve RO membranları öncesinde bir ön arıtma amacıyla kullanımıdır (Koyuncu, 2001). Ayrıca MF membranları endüstride meyve suları, şarap ve bira hammaddelerinin ayrımı, saf su üretimi, fermentasyon, yağ-su karışımlarının arıtımı, değerli ürünlerin geri kazanımı için süspansiyonların konsantre edilmesi için de kullanılmaktadır (Zaidi et al., 1992).

Ultrafiltrasyon (UF)

Ultrafiltrasyon 0.1 ile 0.01 μm aralığındaki partikülleri ayırmak amacıyla kullanılır. Membranlardaki ayırma işlemi maddenin partikül boyutuna bağlı olmakla birlikte molekül ve kolloid şekilleri, membranın yapısı, membran ve tutulan maddeler arasındaki ilişkilere de bağlıdır. Mikrofiltrasyona göre uygulanan basınç daha yüksek olup 1-7 bar aralığında değişir. Maddelerin tutulma seviyeleri moleküler ağırlık engelleme sınırı (MWCO) ile ifade edilir. Belirli bir MWCO değerinin altındaki maddeler membranda tutulamaz. UF membranlar tarafından, moleküler ağırlıkları 1.000-100.000 Da (Dalton) arasında değişen maddeler tutulur (Rautenbach, 1997). Ultrafiltrasyon membranları, tekstil endüstrisinde haşıl maddelerinin ve indigo boyar maddelerinin geri kazanımı, kağıt endüstrisinde ağartma atık sularının konsantre edilmesi, metal endüstrisinde yağ emülsiyonlarının konsantre edilmesi amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır (Barlas, 2002).

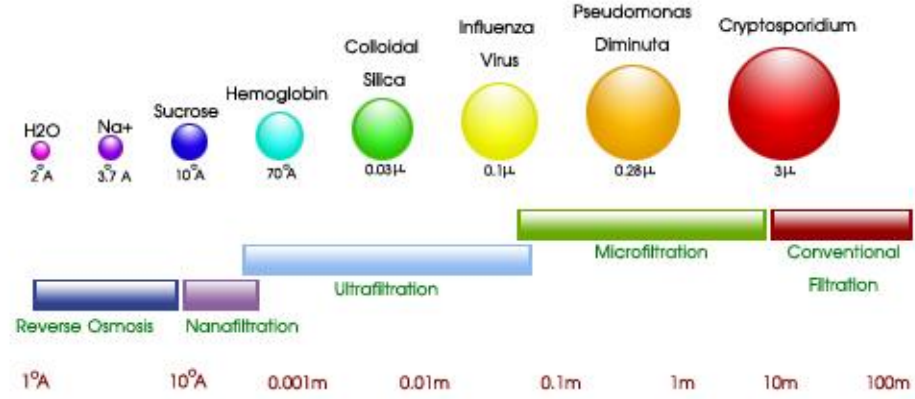
Nanofiltrasyon (NF)

Nanofiltrasyon, son zamanlarda kullanılmaya başlanmış olup moleküler ağırlık engelleme sınırı (200-2.000 Da) UF ile RO arasında olan bir membran

ayırma prosesidir. NF membranlar daha yoğun ve ince olmasına rağmen daha az geçirgen olan membran tabakasının göstermiş olduğu dirençten dolayı, MF ve UF'den daha yüksek basınçlarla işletilirler (10-20 bar). Genellikle bakterilerin, virüslerin, organik kalıntıların ve sertliğin uzaklaştırılmasında kullanılır (Akdağlı, 2008). NF membranları, çok değerli anyonların tutulması (proses ve içme sularının yumuşatılması, iyon değiştirici veya RO tesisleri için ön arıtma olarak vb.), organik bileşiklerin tutulması (tekstil ve kağıt endüstrisi atık sularının renk giderimi, peyniraltı suyundan laktoz ve proteinlerin tutulması vb.), sulu çözeltilerdeki düşük ve yüksek moleküllü maddelerin birbirinden ayrılması (şaraptan alkol uzaklaştırılması, biyolojik arıtmadan önce atık sudaki zor parçalanmış maddelerin ayrılması vb.) amacıyla kullanılmaktadır (Barlas, 2002).

Ters Osmoz (RO)

Ters osmoz, konsantre çözeltiye çözeltinin osmotik basıncından daha yüksek bir basınç uygulanmasıyla ortaya çıkan kütle transfer olayıdır. Böylece su, konsantre çözeltiden ayrılıp saf su tarafına akar ve aralarında konsantrasyon farkı bulunan iki faz meydana gelmiş olur. Eğer uygulanan basınç osmotik basınçtan düşük olursa su, seyreltik taraftan derişik tarafa doğru akar (Kural, 2000). RO membranları sudaki bütün çözünmüş organik ve inorganik maddeleri ayırabilmektedir. Ters osmoz olayının teorisi, solvent ve çözeltilerin membran üst tabakasında çözündüğü ve difüze olduğu çözünme-difüzyon modeline dayandırılmaktadır. RO membranlar, 20-100 bar aralığında değişen yüksek basınçlarda işletilmelerine rağmen son yıllarda membran üretiminde meydana gelen gelişmelerle birlikte düşük basınçlı RO membranlar da kullanılmaya başlanmıştır. Bu sayede uygulanan basınç, besleme suyunun özelliklerine bağlı olarak 7 bar'a kadar düşürülebilmektedir (Koyuncu, 2001). Ters osmozlar genel olarak tuz giderimi ile proses suyu elde edilmesinde, deniz suyundan içme suyu eldesinde ve atıksulardan istenmeyen iyonların uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. RO özellikle seri olarak uygulandığında çok daha etkin bir arıtma sağlar (Mulder, 1996). Membran prosesler, çözeltide bulunan katıların boyut aralıklarına göre seçilirler.



Şekil 2.15 Basınç sürücü membran proseslerin ayırma kategorileri.

Şekil 2.15’de basınç sürücü membran proseslerin ayırma kategorilerini göstermektedir. Çizelge 2.14’de tipik basınç sürücülü membran sistemlerinin özellikleri (Melamane, 2003; Aslan, 2012) verilmektedir.

Çizelge 2.14 Basınç sürücülü membran proseslerin özellikleri (Wang et al. 2005; Melamane, 2003)

Parametre	MF	UF	NF	RO
Membran	Poroz, izotropik	Poroz, asimetrik	Asimetrik	Poroz olmayan, asimetrik
Uygulanan basınç türü	Hidrostatik basınç (< 2 bar)	Hidrostatik basınç (1–5 bar)	Hidrostatik basınç (10–30 bar)	Hidrostatik basınç (20–100 bar)
Gözenek Boyutu (µm)	0.1-1.5	0.01-0.05	0.001-0.01	<0.0002
Arıtılan madde tipi	Katı partiküller	Kolloidler veya makro moleküller	Küçük organik bileşikler ve seçilmiş tuzlar	İyonlar ve küçük moleküller
Transfer mekanizması	Elek mekanizması	Elek ve öncelikli adsorpsiyon	Elek ve öncelikli adsorpsiyon	Difüzyon yasası
Transfer kanunu	Darcy	Darcy	Darcy	Fick
MWCO (Da)	-	-	200-1000	<100

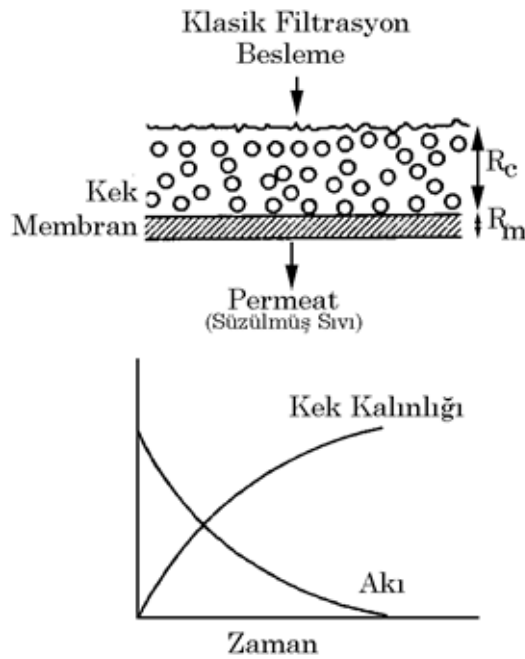
2.4.5 Membran filtrasyon teknikleri

Sıvı akımlarda filtrasyon tekniği, klasik ve çapraz akışlı olmak üzere iki farklı biçimde uygulanmaktadır.

2.4.5.1 Klasik akış filtrasyon tekniği

Klasik filtrasyon (KF), 0.1-10.0 μm boyut aralığındaki partiküllerin bulunduğu sıvı veya gazların ayırımında kullanılır ve genellikle mikrofiltrasyon sistemlerinde tercih edilir. Ayırım verimi çoğunlukla filtre edilecek partiküllerin boyutuna bağlıdır, bazı durumlarda ise adsorbsiyon da önemli olmaktadır (İmer, 2011).

Basınç sürücülü klasik filtrasyon yönteminde, akış membran yüzeyine dik olarak gerçekleşmektedir. Böylelikle süzüntü elde edilirken membran tarafından tutulan bileşenler membran yüzeyinde birikerek filtre kek oluşturur. Birikim hem membranın gözeneklerinde hem de yüzeyinde olmaktadır. Ayrılması istenen partiküller membran üzerinde birikirken filtre edilen süzüntü membranın diğer tarafına geçer (Cardew and Lee 1998).



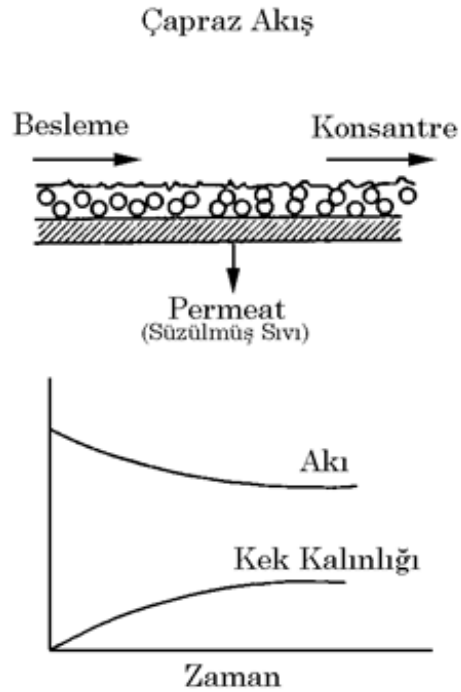
Şekil 2.16 Klasik akım filtrasyon tekniği.

Şekil 2.16’da klasik akış filtrasyon tekniği gösterilmektedir. İdeal şartlarda, besleme çözeltisindeki bütün partiküllerin boyutunun membran gözeneklerinden büyük olup, membran yüzeyi tarafından tutunması beklenir. Fakat uygulamada, membran yüzeyindeki gözeneklerin rastgele dağılımı ve besleme çözeltisindeki maddelerin boyutlarının farklı olması bütün partiküllerin membran yüzeyi

tarafından tutunmasına izin vermez. Partiküller membranin gözeneklerinin içinde veya yüzeyinde tutunarak filtrasyon akısının azalmasına sebep olurlar. Akış durduğunda veya ciddi miktarda azaldığında membranin temizlenmesi veya değiştirilmesi gerekir (Aslan, 2012).

2.4.5.2 Çapraz akış filtrasyon tekniği

Çapraz akış filtrasyonu, askıda ya da çözünmüş maddelerin membran yüzeyine paralel doğrultuda basınç uygulayarak molekül ağırlıklarına ve molekül büyüklüklerine göre ayrılmasını sağlayan bir ayırma tekniğidir.



Şekil 2.17 Çapraz akış filtrasyon tekniği.

Şekil 2.17’de çapraz akım filtrasyon tekniği gösterilmektedir. Çapraz akış filtrasyonunda akış membran yüzeyine paralel olduğu için membran üzerinde kek oluşmaz. Bu nedenle akıda azalma olmaz ve membran üzerinde oluşan tabaka membranın yüzeyinden devamlı sıyrılarak membranın geçirgenliği arttırılmış olur (Cardew and Lee, 1998).

2.4.6 Membran tıkanması/kirlenmesi ve modelleri

Membranların tıkanması, artan enerji talebine bağlı olarak artan maliyetle birlikte bakım için ekstra çalışmalarla temizlik için kullanılan kimyasalların getirdiği ek işletme maliyetleri nedeninden dolayı önemlidir. Koros et al. (1996) göre tıkanma; dış yüzeyde, por açıklıklarında ve porların içerisinde askıda veya çözünmemiş madde birikimine bağlı olarak membran performansındaki kayıpla sonuçlanan proses olarak tanımlanmaktadır (Schäfer et al., 2004).

Membranların tıkanmasında çok sayıda faktör etkili olmakla birlikte bu faktörler fazlasıyla birbirine bağlıdır. Tıkanmanın muhtemel olasılıklarını aşağıdaki şekilde özetlemiştir (Schäfer et al., 2004) ;

- Çözünürlük özelliğini aşan maddelerin çökmesi (tufal oluşması)
- Dağınık ince tanelerin veya kolloidal maddelerin birikimi
- Membranın sınır tabakasında çözeltilerin kimyasal reaksiyonu (Örn: Demirin çözülebilir yapılarından demir hidroksitlerin oluşumu)
- Membran polimerine düşük moleküler kütledeki bileşiklerin adsorpsiyonu
- Makro moleküler maddelerin tersinmez jel yapıya dönüşümü
- Bakteriler tarafından koloni/biyofilm oluşumu (genellikle hidrofobik etkileşimler)

Bunlar tıkanmanın karmaşıklığı ile ilgili belirtileri göstermektedir. Genellikle çalışmalar yapılırken bir kategoriye veya o andaki tıkanma mekanizmasına odaklanılırken, çoğu durumda kirlenmenin tek bir tane kategoride olmadığı kabul edilmiştir (Schäfer et al., 2004). Tıkanma tipleri ve genellikle NF/RO sistemlerin neresinde olduğu Çizelge 2.14.'da özetlenmiştir. Çizelge 2.15'de tıkayıcılar tanımlandıktan sonra uygun kontrol stratejileri verilmiştir.

Çizelge 2.15 NF/RO membranlarda tıkanmanın ilk olarak meydana geldiği yer.

Tıkayıcı Tipi	NF/RO'un en hassas evresi
Tufal/Silika	Son evredeki son membranlarda
Metal oksitler	İlk evredeki ilk membranlarda
Kolloidler	İlk evredeki ilk membranlarda
Organik	İlk evredeki ilk membranlarda
Biyotıkanma (Hızlı)	İlk evredeki ilk membranlarda
Biyotıkanma (Yavaş)	Tüm tesis boyunca herhangi bir an

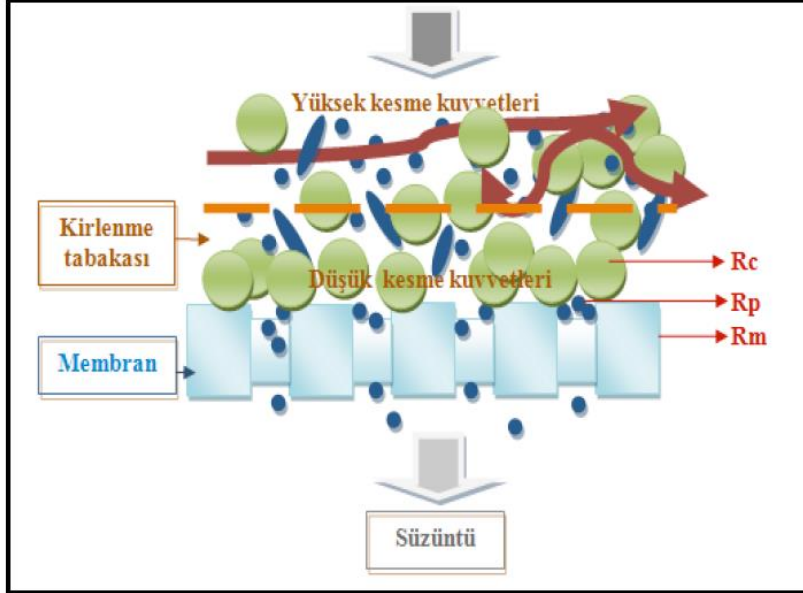
Çizelge 2.16 Nanofiltrasyon ve ters osmoz sistemlerinde tıkanıcılar ve kontrol stratejileri

Tıkayıcı	Tıkanma kontrolü
Genel	Kritik akının altında çalışma, kimyasal temizleme, hidrodinamikler, kesme
İnorganik (tufal)	Çözünme sınırının altında çalıştırma, ön arıtım, pH'ı 4-6'ya düşürme (asit eklemesi), düşük geri kazanım
Organikler	Biyolojik prosesler kullanarak ön arıtım, aktif karbon, iyon değiştiriciler (Örn. MİEX), ozon, iyileştirilmiş koagülasyon
Kolloidler (<0.5 µm)	Koagülasyon ve filtrasyon kullanarak ön arıtım, mikrofiltrasyon (MF), UF
Biyolojik katılar	Dezenfeksiyon kullanarak ön arıtım, filtrasyon, koagülasyon, , MF, UF

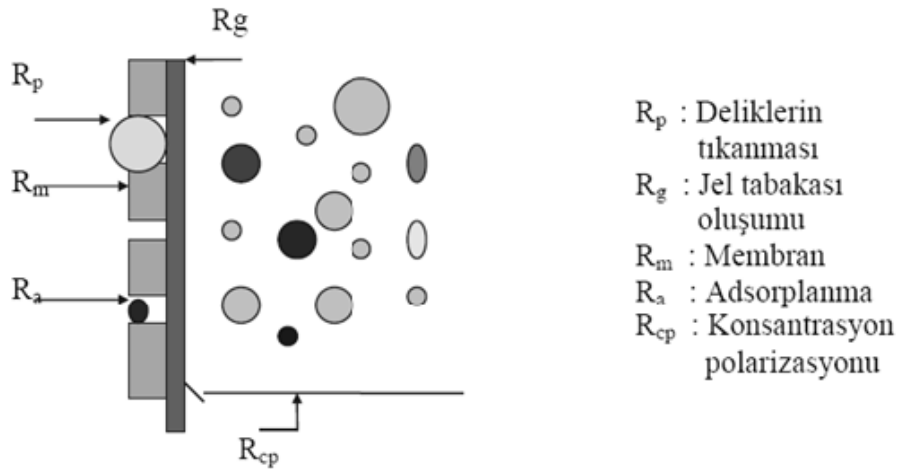
2.4.6.1 Membran tıkanma mekanizmaları

Bir membran prosesinde, zamanla akıdaki azalma veya basınçtaki artma kirlenmenin meydana geldiğinin bir göstergesidir. Şekil 2.18'de membran kirlenmesi şematik olarak gösterilmektedir. Membran kirlenmesi işletme sırasında partiküller ile membran yüzeyi arasındaki etkileşimlere bağlı olarak membran yüzeyinde ve/veya gözeneklerinde birçok farklı mekanizma ile meydana gelmektedir (Aimar et al., 1994). Bu mekanizmalar, membran yüzeyinde kek oluşumu, biyofilm oluşumu, jel oluşumu, gözenek tıkanması adsorbsiyon ve konsantrasyon polarizasyonu şeklinde gerçekleşirken, etkileşime sebep olan kuvvetler ise Van Der Waals Etkileşimleri, Coulomb Kuvvetleri, Sterik Etkiler, Hidrofobik ve yapısal etkileşimler olarak sıralanabilir (Judd, 2006; Meng et al.,

2009, Aslan, 2012). Çoğu durumda kirlenme direncinde bahsedilen mekanizmalardan biri, birkaçı veya hepsi önemli olabilir. Şekil 2.19'da ise Membran yüzeyinde meydana gelen direnç türleri verilmektedir. Ancak, sistemde akı üzerinde daha büyük etkiye sahip kirlenme şekillerinin olduğu sistemlerde bazı dirençler ihmal edilebilir (Lim and Bai, 2003; İmer, 2011).



Şekil 2.18 Membran kirlenmesinin şematik gösterimi.

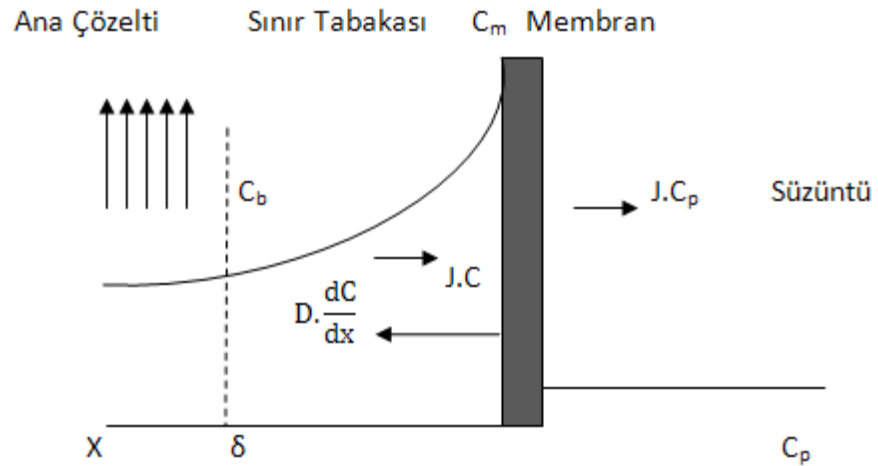


Şekil 2.19 Membran yüzeyinde meydana gelen direnç türleri.

2.4.6.2 Konsantrasyon polarizasyonu (KP)

İlk olarak Sherwood tarafından belgelendirilmiş olan Konsantrasyon Polarizasyonu (KP); membran-sıvı arayüzeyinde yani konsantrasyon sınır tabakasında partiküllerin birikme eğilimini tanımlamada kullanılan bir terimdir (Mulder, 1996; Schäfer, 2004). Bu tabaka, membran yüzeyindeki sıvı hızının sıfır olduğu anda, durgun sıvı tarafından oluşturulur. Bu durumda, bu tabakanın içinde sıvı taşınımı sadece difüzyon ile gerçekleşir. Membran tarafından tutulan maddelerin, membran yüzeyinde konsantrasyonları, artan akıyla birlikte logaritmik olarak artış gösterir. Sınır tabakanın kalınlığı, sistemin hidrodinamik koşullarına göre değişir (İmer, 2011).

Konsantrasyon polarizasyonu membran yüzeyinde akının düşmesiyle birlikte ozmotik basıncın artışına, membran yüzeyinde ayrı bir jel tabakası oluşarak geçiş sırasında direncin artmasıyla birlikte gözeneklerin tıkanmasına ve bu tıkanma sonucu membran prosesinin veriminin düşmesine sebep olmaktadır (Aslan, 2012). Ancak KP genellikle azalan çapraz akış hızı, süzüntü vurması, ultrasounda veya elektrik bölgesi ile kontrol edilebilen geri dönüşümlü proses olduğu kabul edilmektedir.



Şekil 2.20 Kararlı hal koşulları altında konsantrasyon polarizasyon etkisi.

Konsantrasyon polarizasyonunun bir etkisi olarak çekirdek membran performansı alıkonmasında karmaşıklık ve karışıklık ortaya çıkar. Burada ayırt

edilmesi gereken terimler gözlemlenen (R_{OBS}) ve esas alıkonma (R_O)'dır. Gözlemlenen alıkonma genelde membran uygulamalarında ölçülür ve aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$R_{OBS} = \left(1 - \frac{C_p}{C_b}\right) \cdot 100\%$$

Bu denklemde C_p ve C_b sırasıyla Şekil 2.20'de gösterildiği gibi süzüntü ve bulk çözünmüş madde konsantrasyonudur. Bulk konsantrasyonu çoğu zaman ya besleme konsantrasyonu ya da ortalama besleme ve atık kısmının filtre edilemeyen konsantrasyonu olarak tahminlenir. Konsantrasyon polarizasyonu göz önüne alındığında gözlemlenen alıkonma membran karakteristiğini yansıtmaz çünkü membran alıkonması membran yüzeyindeki C_w duvar konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak daha yüksektir. Dolayısıyla esas alıkonma;

$$R_0 = \left(1 - \frac{C_p}{C_w}\right) \cdot 100\%$$

Esas alıkonmayı hesaplamak için direk olarak ölçülmeyen membran yüzeyindeki çözelti konsantrasyonunun bilgisine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu duvar konsantrasyonunu hesaplamak için kütle transfer korelasyonları kullanılarak belirlenen hıza bağımlı kütle transfer katsayısı gerekmektedir.

2.4.6.3 Ozmotik basınç

Ozmotik basınç, konsantrasyon polarizasyonu ile yakından ilgilidir. İnorganik veya organik çözgenlerin konsantrasyonlarındaki artış ozmotik basıncın da artmasına neden olur. Bu ozmotik basınç, etkili transmembran basıncını ve çözgen akısını azaltır.

2.4.6.4 Adsorpsiyon (Yüzeye tutunma)

Adsorpsiyon; membran ile çözgen arasında membrana doğru konvektif bir akımın yokluğunda bile olan özel etkileşim olarak tanımlanabilir. (Schäfer, 2004). Hem membranın gözeneklerinde hem de yüzeyinde gerçekleşir (Judd, 2006). Membran yüzeyi ve membrana yakın madde arasındaki çekici kuvvetler ile kontrol edilebilir (Mulder 1996).

2.4.6.5 Jel tabaka oluşumu

Jel oluşumu; membran yüzeyinde polimerik bir ağın oluşumunu ifade eder ve yüzey jel oluşumu hem TMP hemde konsantrasyon polarizasyonu sonucu gerçekleşmektedir. Ancak jeller polimerler tarafından oluşur ve bu yüzden

mikroorganizmalar tarafından aktif değildir. (Mulder 1996; Liao et al.,2006 ;Schäfer, 2004; İmer, 2011).

Jel polarizasyon modeli, basınçta meydana gelen artışla akıda artık daha fazla artış olmadığı kararlı hal akısının sınır değerine ulaşması modeline dayanır. Jel polarizasyon modeline göre; bu sınırlayıcı değerde sınır tabakada çözgenin çözünme limitine ulaşır ve jel oluşur. %100 alıkonma için, bu sınırlayıcı akıya (J_{lim}) yönelik ifade aşağıda verilen denklemde belirtilmiştir. C_G ; sınır tabakasındaki derişiminin artmadığı jel konsantrasyondur.

$$J_{lim} = k_s \ln \frac{C_G}{C_B}$$

Bu model membran karakteristiğini içermez ve gözlemlenenden daha düşük bir akı değeri tahminlemeye eğilimlidir.

2.4.6.6 Kek oluşumu ve por tıkanması

Kek oluşumu; TMP'dan kaynaklanan membrana karşı sürüklenme kuvveti ile oluşan membran yüzeyindeki kirlenme tabakasıdır (Mulder 1996). Bu mekanizma genellikle kek direnci olarak ifade edilir (İmer, 2011). Gözenek(por) tıkanması; membran gözeneklerinde süzüntü sırasında maddelerin gözenekleri girip sıkışması sonucu oluşur (Mulder 1996; Aslan, 2012).

Partikül büyüklüğüne bağlı olarak kek oluşumu ve por tıkanması aşağıdaki gibi tanımlanabilir;

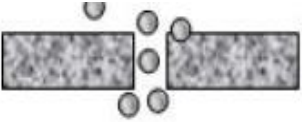
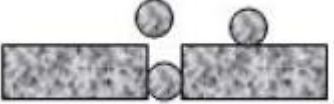
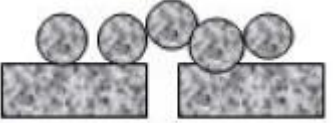
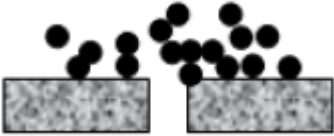
$d_{\text{çözgen}} < d_{\text{gözenek}}$	Gözenek (por) duvarlarında çökelme, por büyüklüğünü kısıtlama
$d_{\text{çözgen}} \sim d_{\text{gözenek}}$	Por tıkanması veya blokaj
$d_{\text{çözgen}} > d_{\text{gözenek}}$	Kek birikimi, zamanla komplikasyon

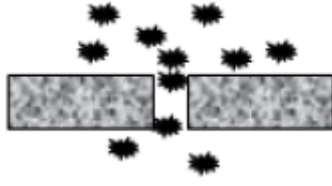
Membran gözeneklerinden daha küçük çözgenler için, çökelme eninde sonunda porların kaybına yol açacaktır. Membran gözenekleri ile aynı büyüklükteki çözgenler doğrudan por blokajına neden olur. Porlardan daha büyük olanlar da partikül büyüklüğü dağılımı, agregat yapısı ve sıkıştırma etkilerini içeren çeşitli faktörlere bağlı olarak gözeneklilik ve kek olarak çökelirler. Küçük partiküllerin gözeneklerde adsorbe olması prosesi, por tıkanması ile karşılaştırıldığında yavaş bir süreçtir. Eğer membran gözeneksiz ise o zaman

çözgenin çökmesi membran yüzeyinde meydana gelir. Küçük çözgenler genellikle daha az geçirgen çöktürler oluşturur.

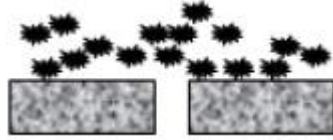
Çizelge 2.17'de Membranlarda gözlemlenen tıkanma tipleri şematik olarak özetlenmektedir.

Çizelge 2.17 Membranlarda gözlemlenen tıkanma tipleri (Baştürk'den 2013).

A	Yüzeysel Tıkanmada Gözenek Etkisi
	Gözenek adsorpsiyonu ($d_{\text{çözgen}} < d_{\text{gözenek}}$) Kolloidler veya çözünmüş maddelerin membran yüzeyine tutunması ile gözenek çapları daralır ve akıda azalma görülür.
	Gözenek Tıkanması ($d_{\text{çözgen}} \sim d_{\text{gözenek}}$): Membran gözenek çapı ile eşit çapa sahip kolloidler veya çözünmüş maddeler membran gözeneklerini tamamen tıkarlar. Membran porozitesinde düşüş ve akıda önemli ölçüde azalma görülür.
	Kek oluşumu ($d_{\text{çözgen}} > d_{\text{gözenek}}$): Gözenek çapından daha büyük çapa sahip kolloidler veya çözünmüş maddeler, membran gözeneklerinden geçemediğinden yüzeye tutunurlar ve kek oluşumuna sebep olurlar. Gözenek ve partikül çapları arasındaki orana bağlı olarak akıda azalmalar gözlemlenir
B	Kolloidlerin veya Çözgen Kararlılığının Etkisi
	Stabil kolloidler, membran gözenek çapından daha küçük boyutlardadırlar ve membran materyali tarafından adsorplanmadığı sürece tutulmazlar.
	Sıkışmış malzemeler, yavaş gerçekleşen koagülasyon sonucu yoğun kütleler halinde membran yüzeyinde birikerek, kek tabakası oluştururlar. Bu sıkışan ve kümeleşen yapı, yığın üzerindeki kuvvetlerin ve yığının stabilitesinin etkisiyle çöktüğünde akıda azalma görülür.
	Bağlanmamış malzemeler, hızlı koagülasyon ile meydana gelen seyrek kütlelerdir. Membran yüzeyinde tutunup, kek tabakası oluştururlar. Bu kümeleşme yığın üzerindeki kuvvetlere ve stabilitesine bağlıdır. Filtrasyon boyunca, bu yapı korunursa, gözeneklerden geçen akı yüksek olur.



Kolloidler gözeneklerden küçük ve organik maddeler ile stabil hale getiriliyorsa, aynı zamanda membran materyali tarafından adsorplanmaz veya tuz konsantrasyonu ile kararsız hale getirilmezse, membran yüzeyinde tutulamazlar.



Maddelerin yığınlar oluşturması ile organik maddeler de bu yığınlarda adsorplanır ve tamamen membran tarafından tutulurlar. Ancak membran üst tabakasına nüfuz edebilirler.

2.4.6.7 Membran yüzeyinde tıkanma tipleri

Tam Tıkanma: Membran sistemlerde tıkanma çeşitlerinden olan tam tıkanma aslında bir adsorpsiyon olayıdır. Bu durumun varlığı daha çok proteinler olduğunda gerçekleşmektedir. Akıda büyük miktarda azalma meydana geldiğinde bunun temel sebebi tam tıkanmadır (Noble, 1995; Baştürk, 2013).

Kümülatif Tıkanma: Bu tıkanma çeşidinde membrandaki akı değeri zamanla azalma göstermektedir. Çünkü kirleticiler membran yüzeyinde yavaş yavaş bir tabaka meydana getirerek tıkanmaya sebep olurlar. Bu kümülatif tıkanma uzun zaman alabilir. Ancak besleme suyundaki ani konsantrasyon değişimleri membran yüzeyinde birikime neden olacağından porların tıkanmasına ve akıda değişimlere sebep olmaktadır (Noble, 1995; Baştürk, 2013).

Tersinir ve Tersinir Olmayan Tıkanma: Membran sistemlerde kirleticilerin membran yüzeyinde adsorplanmasıyla tıkanmalar meydana gelerek akıda azalmalara sebep olmaktadır. Bu tıkanmanın yani akı değişimin düzenli hale getirmek için uygulanan sürücü kuvvetin yeterli derecede olması ve gerektiği durumlarda hidrolik temizleme işleminin yapılması gerekmektedir. Bu işlemler yapılarak azalan akı değerini istenilen seviyeye getirmek mümkündür. Konsantrasyon polarizasyon sonucunda azalan akı değişimi tersinir tıkanma sonucu oluşmaktadır (Yazıcı, 2012; Baştürk, 2013).

2.5 Literatürden çalışmalar

Hayvan atıkları için çevresel açıdan kabul edilebilir bertaraf yöntemleri büyük ölçekte biyokütle-enerji dönüşüm sistemi olarak dikkate alındığında bu atıklardan enerji elde edilmesi ve ayrıca yan ürün şeklinde besin değeri olan gübre elde edilmesi de mümkün olmaktadır. 90/667/EEC direktifinde hayvansal atıkların atılması ve işlenmesi, pazarlanması ve hayvansal ya da balık kökenli yemlerde patojenlerin oluşmasına yönelik veteriner kurallarının yer aldığı 27 Kasım 1990 tarihli Konsey Direktifinde, hayvan yetiştiriciliği için organik maddelerin geri kazanımı üzerinde daha sıkı yasal düzenlemeler öngörülmektedir (Salminen and Rintala, 2002). Hem membran sistemleri kullanılarak çeşitli atıklardan azot gideriminin sağlanması hem de bu tez çalışmasının odak noktasında yer alan yumurta tavukçuluğu atıklarının anaerobik koşullarda arıtılması ve enerji eldesi üzerine literatürde araştırmalar yer almaktadır. Aşağıda bu çalışmalara ait örneklerle yer verilmekle beraber membran prosesinin tek başına tavuk atıklarının kullanıldığı anaerobik biyoreaktöre entegre edildiği bütünleşik bir çalışmaya rastlanmamıştır.

2.5.1 Membranlarla yapılan azot giderim çalışmaları

Bilstad et al. (1992), Anaerobik şartlarda çürütülen gübre ile beslenen RO membranının TAN alıkonma yüzdesi pH 8.0'de %75-96 aralığında iken, pH 4.0'e düşürüldüğünde neredeyse %100 olduğu raporlanmıştır.

Pieters et al. (1999), yaptıkları çalışmada ön filtre edilmiş gübre karışımının (1250 mg/LTAN) RO ile süzülmesini takiben başlangıç hacminin %25'inde pH 8.2'de 230 mg/LTAN, pH 6.2'de bu değer 100 mg/LTAN olarak ölçülmüştür. Yüksek pH'da membranlardan geçemeyen uçucu yağ asitleri (VFAs), düşük pH değerlerinde birleşmiş ve membranlardan daha kolayca geçmişlerdir. Süzüntü COD konsantrasyonu pH 8.2'de 5 mg/L iken pH 6.2'de 15 mg/L olarak belirtilmiştir.

Thorneby et al. (1999), inek ürünlerini RO membranlardan (%99 NaCl rejeksiyon ile) filtre etmişlerdir. Sistem sıcaklığının 30°C'ye kadar artışa izin verildiğinde nispeten düşük TAN konsantrasyonu (1050 mg/L) ancak 5030

mg/L'ye konsantre edilebilmiştir. Süzüntüdeki TAN konsantrasyonu başlangıç içeriğinin %5'ine tekabül eden bir değer kadar (42 mg/L) TAN içermiştir. Buna rağmen, kütle dengesi analizi %15'ten fazla azotun hem konsantrattan hem de süzüntüden geri kazanılmadığını ve büyük ihtimalle buharlaşma ile kaybolduğunu ortaya koymuştur. Süzüntü ve konsantrattaki yüksek sıcaklıkların NH_3 oluşumunu teşvik ettiği düşünülmektedir. Hayvansal gübre konsantre edilirken buharlaşma kayıpları çok fazla olabileceği ifade edilmiştir.

Zhang et al. (2004), bir dizi anaerobik ve aerobik arıtma ile ön işlem görmüş domuz gübresinin konsantrasyonu için iki farklı RO membranı test etmiştir. RO sistemine beslenen çıkış suyundaki toplam nitrojen (TAN, nitrit ve nitrat) konsantrasyonu (yaklaşık 700 mg/L olarak) düşük ölçülmüştür. Hacmin azaltılması %50'den %90'a arttırıldığında en iyi performans gösteren membranda (%99.4 NaCl rejeksiyon) konsantrattaki toplam nitrojen geri kazanımı %90'dan %70'e düşmüştür. Hacmin azaltılması %50 olduğunda süzüntüden alınan örnekte 250 mg/L nitrojen konsantrasyonu ölçülmüştür. Örnek, hacim azaltılması %90 olduğunda alındığında ise bu değer 741 mg/L 'ye çıkmıştır. Hacim azalması %50'den %90'a çıkarken potasyum geri çevrilmesi de %93'ten %87'ye düşmüştür. Aynı durumda P, Ca, Mg, Zn, Fe ve Cu değerleri sabit kalmıştır.

He et al. (2005), yüksek konsanstrasyonlu gıda atıklarının poliethersülfon (PES) ultrafiltrasyon (PES200, PES300, PES500 ve PES700) membranların kullanıldığı anaerobik membran biyorektör (AMBR) sistemiyle denemeler gerçekleştirmişlerdir. Biyoreaktörün performansını hidrolik ve katı alıkonma zamanı sırasıyla 60 saat ve 50 gün olduğu durumda önemli ölçüde etkilemiştir. Dört membran da benzer askıda katı madde, renk, kimyasal oksijen ihtiyacı(KOİ) ve bakteri giderim verimi sergilemiştir. Hacimsel yükleme hızı 4.5 kg/m^3 gün altında iken, KOİ giderim verimi %81-94 gerçekleşmiş ve gaz verimi $0.136 \text{ m}^3/\text{kg KOİ}$ 'de sabit kalmıştır.

Mondor et al. (2008) yaptıkları çalışmada elektrodializ ile ön derişimi yapılmış ham gübrenin RO filtrasyonunda ($21-24^\circ\text{C}$) yaklaşık %25 TAN ve alkalinitenin (genel olarak bikarbonat ve VFAs formunda) kaybolduğunu göstermişlerdir. Bu çalışmada RO beslemesi başlangıçta 8700 mg/L TAN ve %2 toplam katı içermekte ve kuru madde %4 toplam katıya kadar konsantre edilebilirken, TAN derişiminin konsantratta 13000 mg/L'nin üstüne çıkamadığı raporlanmıştır. Sonuçlar TAN'ın konsantre olurken bir miktarının da buharlaşma

ile kaybolduğunu işaret etmektedir. Bu nedenle RO filtrasyonla besin konsantrasyonları için yapılan çalışmalara tamamlayıcı olarak kütle dengesi analizi yapılması önerilmektedir.

Achilli et al. (2009), ileri batık (FO) membran modülü içeren ozmatik membran biyorektör ile çalışma gerçekleştirmiştir. FO membranı ile organik karbonun %98 ve amonyum azotunun %90'nun rejeksiyonu raporlanmıştır. Biyoreaktör ve FO membran prosesinde %99'dan fazla organik madde ve %98 amonyum azotu giderimi gerçekleştirilmiştir.

Xie et al. (2009), yaptığı bir çalışmada ise ticari mikroporoz hidrofobik çerçeve plaka membran tipini kullanarak düşük amonyak içerikli (100mg/L) atık suda amonyak giderimini sağlamıştır. Bu amaçla pH 11.5 değerinde 'sweep gaz membran distilasyonu' ile sıcaklığın, gaz akış hızının ve besleme akışının amonyak giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. 75°C sıcaklıkta ve yüksek gaz akışı ile (5 L/dk) %97 amonyak giderimi sağlanarak çıkış suyunda nihai 3.3 mg/L amonyak değerlerine ulaşılmıştır.

Ali et al. (2010), polietersülfon (PES) membranı kullanılan nanofiltrasyon sistemleriyle yaptığı çalışmada, balık yetiştiriciliğinde kullanılan atıksudan amonyak-azotu giderimi amaçlanmış ve bu çalışmada 67-400 sn-1 aralıklarında kayma gerilimindeki değişimin amonyak giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. Kayma gerilimi arttıkça membranda morfolojik değişimlere bağlı sıkı bir tabaka olduğu gözlemlenmiş, 200s⁻¹ kayma gerilimiyle %68 amonyak giderimi sağlandığı, ayrıca yüksek akılarda membranın incelendiği ve seçiciliğinde de azalma olduğu raporlanmıştır.

Gong et al. (2010), büyük baş hayvan atığının anaerobik çürütme prosesi için bir anoksik/aerobik membran (A/O-MBR) biyorektör sistemi geliştirilmiştir. A/O-MBR sisteminin performansı azot, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve fosfor giderimi açısından değerlendirilmiştir. NH₄-N⁺, KOİ ve PO₄-P için ortalama giderim verimlilikleri sırasıyla %98.1, %96.3 ve %76.6 olarak belirtilmiştir. Geliştirilen bu sistem ile büyük baş hayvan atığının anaerobik çürütme prosesi için A/O-MBR kullanımının teknik olarak uygun bir sistem olduğu ve ıslak hayvan atıklarının anaerobik çürütme uygulamaları için çevreci, kabul edilebilir bir yol sağlayabileceği ifade edilmektedir.

Hasanoglu et al. (2010), deneysel ve teorik olarak hidrofobik hollow-fiber membran ve çerçeve plaka membranlarla farklı operasyon koşulları altında ve

farklı sıcaklıkta (35-50°C) atıksudaki amonyak giderimi için çalışmış ve sonuç olarak, sıcaklık ve debi arttıkça giderimin arttığını gözlemlemiştir. Giriş amonyak konsantrasyon düzeyinin 400 mg/L tutulması halinde 35 dakikada %99'lara varan amonyak giderimi gözlemlemiştir.

Bohdziewicz et al. (2010), yüksek amonyak içerikli (5790-5940 mgNH₄⁺/L) domuz atığının anaerobik çürütücü suyunu ardışıklı olarak NF ve RO membranlarından filtre ederek yaptıkları çalışmada %86 amonyum azotu, %88 toplam azot ve % 99 KOİ giderimi gerçekleştirmişlerdir. Süzüntü suyunun halen yüksek amonyum (794 mg NH₄⁺/L) içermesi nedeniyle son işlem olarak MAP ya da struvit çökeltmesi ile azot giderimi önerilmiştir.

López-Fernández et al. (2011), tersiyer iyileştirme olarak ultrafiltrasyon (UF) ilavesi ile takip edilen genişletilmiş granüler çamur yatak reaktörde anaerobik çürüme olmak üzere içiçe iki aşamayı içeren proses ile domuz atıklarının sıvı fraksiyonundan organik madde giderimi çalışılmıştır. Laboratuvar ölçekli EGSB reaktörü hidrolik alıkonma zamanı (HRT) 3.8 gün ile 39 hafta boyunca işletilmiş, %70 toplam KOİ giderimi gerçekleşmiş ve 0.15Nm³ CH₄ kg⁻¹ tKOİ giderilen elde edilmiştir. UF prosesi harici tübüler (E-T) ve batık hollow fiber (S-HF) olmak üzere iki farklı konfigürasyon ve geometride membran modülleri ile çalıştırılmıştır. Her laboratuvar ölçekli sistem filtrasyon seçiciliği ve verimlilik açısından karşılaştırılmış ve S-HF, EGSB çıkış suyunun filtrasyonunda en seçici ve verimli konfigürasyon olarak tespit edilmiştir. Tüm proses (EGSB + S-HF), katısız permeat akışı ve toplam KOİ gideriminde %90 civarında verim sağlamıştır.

Lauterböck et al. (2012), yaptıkları çalışmada mezbaha atıklarında amonyak giderimini incelemek ve amonyak inhibisyon etkisinin önüne geçmek üzere hidrofobik polipropilen materyalden yapılmış (0.2 µm) hollow fiber membran kontaktör konfigürasyonu kullanılmışlardır. Amonyum başlangıç konsantrasyonu 6.0-7.4 g/L olan gerçek mezbaha atıksuyunda bu şekilde %70 mertebesinde amonyak giderim başarısı elde edilmiştir. Lümende adsorban solusyonu olarak sülfirik asit kullanılarak amonyak geri kazanımı sağlanmıştır. Bu uygulama ile membran reaktördeki NH₄-N konsantrasyonu büyük ölçüde azalmıştır. Ayrıca amonyağın uzaklaştırılması pH'da 0.2 birim düşüşe sebep olmuştur. Kombinasyon halinde yaklaşık %70 oranında serbest NH₃-N konsantrasyonun düşmesi meydana gelmiştir. Referans reaktörde 6 g/L NH₄-N veya 1.0-1.2 g/L

$\text{NH}_3\text{-N}$ derişimleri aşıldığında (amonyak giderimi olmayan reaktör) amonyak inhibisyonu gözlemlenmiştir. Çalışma sonunda elde edilen veriler doğrultusunda bu yaklaşım yüksek katı madde içeren ortamlardan amonyağın doğrudan uzaklaştırılması için uygun bir yöntem olarak sunulmakta ve amonyakça zengin substratların anaerobik çürüme prosesinin iyileştirilmesinde etkin bir yöntem olarak sunulmaktadır.

Wäeger-Baumann et al. (2012), “hollow fiber membran kontaktörü” kullanarak anaerobik biyoproses çıkış suyunda amonyak giderimini incelenmişlerdir. 3000-3500 mg/L yüksek başlangıç amonyak konsantrasyonlarında pH 8.6-10 ve sıcaklık 20-40°C şartlarında %80-97.5 aralıklarında değişen amonyak giderimi sağlamışlardır.

Guo and Jin (2014), yaptıkları çalışmada UF'den geçirilmiş anaerobik olarak çürümüş gübre atıksuyunun (ADMW) arıtımı için iki geçişli ters osmoz (RO) sistemini permeat akışı, iyonik rejeksiyon, permeat kalitesi ve membran temizliği açısından açıklamışlardır. Birinci ve ikinci RO geçişinde işletim basıncı 1500kPa ve sıcaklık 24-34°C iken permeat akışı sırasıyla 26.6-33.4 ve 73.7-91.2 $\text{Lm}^{-2}\text{s}^{-1}$ aralıklarında ölçülmüştür. İki geçişli RO ile %99'dan fazla Na^+ ve K^+ giderimi ve yaklaşık %88 amonyak rejeksiyonu gerçekleşmiştir.

Carretier et al. (2014), fosfat, amonyum, potasyum, magnezyum gibi hedef mokolüllerin geri kazanımı ve temiz su elde etmek amacı ile anaerobik çürüme (AD) prosesi çıkış suyuna üç başarılı filtrasyon (UF, NF, RO) adımı uygulamışlardır. İşlem sonrasında yapılan ölçümler sonucunda permeatta askıda katı madde tespit edilmezken organik maddenin %80'i uzaklaştırılmıştır. Bu durultma adımı, temiz su üretiminin ve hedeflenen iyonik bileşiklerin eldesinde katkı sağlayan tuzsuzlaştırma alt akım adımları (NF, RO ve NF/RO) kullanımına olanak vermiştir. NF ve RO adımları yüksek çözünmemiş organik madde giderimiyle (%90'dan fazla) (DOM) işlenmiş suyun renk giderimine tamamen imkan sağlamıştır.

2.5.2 Tavuk gübresi ile ilgili yapılan çalışmalar

Krylova et al. (1997) metanojenik konsorsiyumun bileşenleri ve aktivitesi üzerinde amonyak azotunun etkisini incelemek üzere tavuk gübresine dışarıdan artan oranlarda NH_4Cl ilavesi yapmışlardır. Çalışma sonuçları 2-10 g $\text{NH}_4\text{Cl/L}$

(0.5-2.6 g N-NH₄/L) konsantrasyon aralığında biyogaz ve metan üretiminin etkilenmediğini göstermiştir. Daha yüksek amonyum değerlerinde (10-30 g N-NH₄/L veya 2-8 g N-NH₄/L) yukarıdaki her iki parametrede de (biyogaz üretimi %50-60 düşüş, metan üretiminde %80-90 düşüş) önemli oranda düşüş gözlemlenmiştir. Fermentasyon ortamına 30 g NH₄Cl /L (7-8 g N-NH₄ /L) ve üstü azotlu madde ilavesinde her bir fizyolojik gruptaki bakterilerin sayısında da (özellikle proteolitik ve metanojenik gruplar) önemli bir azalma görülmüştür. % 10'luk (w/v) fosforit cevheri fermentasyon ortamına ilave edildiğinde 30 g NH₄Cl /L'e kadar derişimlerde biyogaz ve metan üretimin iyileştiği ve aynı zamanda metanojenik konsorsiyumun kompozisyonun değıştığı rapor edilmiştir. Proteolitik ve metanojenik mikroorganizmaların sayılarındaki kısmi artışla beraber sülfat indirgeyen gruplarda azalma görülmüştür. 50 g NH₄Cl /L ve daha yüksek derişimlerinin fosforit ilavesi ile elimine edilemeyen geri dönüşümsüz metanojenik inhibisyona neden olduğu anlaşılmaktadır.

Bujoczek et al. (2000) kesikli deney düzeneğinde yüksek katı içerikli tavuk atığının anaerobik parçalanmasını gerçekleştirmiştir. Taze gübrenin anaerobik çürütülmüş çamur veya bekletilmiş gübreyle farklı katı madde seviyelerinde karışımlar oluşacak şekilde 35°C'de inkube edilmiştir. Organik maddenin metana dönüşüm verimliliğinin çürütücüdeki organik yüklemenin artmasıyla azaldığı görülmüştür. Çürümenin uygulanabilir olan katı madde değeri %10 KM olarak belirlenmiştir. Metanojenesisin ise 250 mg/l serbest amonyak(NH₃) değerine kadar devam ettiği belirtilmiştir. Birçok anaerobik çürümeye organik azotun amonyuma (NH₃→NH₄⁺) dönüşüm verimliliği %62.6- 80.3 arasında değışmiştir. Yaptıkları çalışmanın bir aşamasında, 35°C'de tavuk atıklarını %10, %5 KM oranlarına sahip olacak şekilde temiz su ile seyreltmışler, 120 günün sonunda CH₄ üretim verimliliğini, KOİ giderimi, amonyak ve VFA (Hac olarak) miktarlarındaki değışimi, ham tavuk atığı (%21KM) değerleri ile karşılaştırmışlardır. Sonuçlara bakıldığında, % kuru madde miktarı azalmasına bağılı olarak KOİ giderimi, amonyak ve VFA (Hac olarak) miktarları azalırken, verimliliği KM oranı azaldıkça metan üretimi yükselmiştir.

Callaghan et al. (2002), yaptıkları çalışmada büyük baş hayvan atığının (CS) meyve-sebze atıkları (FVW) ve tavuk atığı (CM) eklenmesinin etkisini araştırmak için sürekli karıştırmalı biyoreaktörü (18 L) mezofilik (35°C) anaerobik reaktör olarak kullanmıştır. Alıkonma zamanı 21 günde ve yükleme oranı (LR) 3.19-5.01

kg VS m⁻³ d⁻¹ aralığında tutulmuştur. Sebze ve meyve atıklarının karışımındaki orani %20'den %50 ye çıkarılması durumunda metan verimi 0.23'den 0.45 m³ CH₄ kg⁻¹ VS, ancak uçucu katı madde giderimi bir miktar düşmüştür. Beslemenin içinde tavuk atığının oranının artırılması amonyak inhibisyonuna bağlı olarak reaktör performansında sürekli bir bozulmaya neden olmuştur.

Gungor-Demirci and Demirer (2004), etlik tavuk ve büyük baş hayvan atığının biyogaz üretimi ve anaerobik arıtılabilirliği üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada etlik tavuk ve büyükbaş hayvan atığı ve bunların beş farklı oranda (100% etlik; 75% etlik, 25% büyükbaş; 50% etlik, 50% büyükbaş; 25% etlik, 75% büyükbaş; 100% büyükbaş) karışımları ile yedi kesikli anaerobik reaktör deneme seti kurulmuştur. Bu atık karışımları iki farklı kimyasal oksijen ihtiyacı (12000 and 53500 mg/L) konsantrasyonuna sahiptir. Başlangıç KOİ derişiminin, nütrient ve iz element ilavesinin, mikrobiyal aklimasyonu ve çürütme sıcaklığının etkisi araştırılmıştır. Başlangıç KOİ konsantrasyonu 12000 ve 53500 mg/l iken toplam KOİ giderim veriminin sırasıyla %32-43.3 ve %37.9-50, biyogaz üretim veriminin ise sırasıyla 180–270 and 223–368 mL gaz/g KOİ olarak raporlanmıştır. Başlangıç KOİ değeri 53500 mg/L olan etlik tavuk ve büyük baş hayvan karışımı içerisinde etlik tavuk gübre fraksiyonun oranının artışıyla birlikte biyogaz üretim veriminde düşüş görülmüştür.

Anozie et al. (2005), dört farklı tarımsal atığın (tavuk atıkları, inek atığı, mısır sapları ve karışıklı substrat) havasız olarak çürütülmesi üzerine yaptıkları çalışmada, toplam hacmi 0.28 m³ olan pilot ölçekli bir reaktörü (çap:58cm, yükseklik:106 cm) 40 gün süresince ve 25-29°C sıcaklık aralığında işletmişler ve tavuk atıklarının biyogaz üretimi için çok iyi bir substrat kaynağı olduğunu belirlemişlerdir.

Azbar et al. (2008), yaptıkları bir çalışmada zeytin karasuyunun (ZKS) anaerobik arıtılabilirliğini araştırmışlar ve ZKS'nin tavuk gübresi ve peyniraltı suyu ile belirli oranlarda karıştırdığında anaerobik arıtılabilirliğinin arttığını tespit etmişlerdir (Azbar, Keskin et al. 2008)

Dubrovskis et al. (2008), üretilen biyogaz hacmi ve kalitesini araştırmak için nispeten kuru tavuk atığı ve talaşlı altlık malzemenin anaerobik fermentasyonu üzerine bir çalışma yapmışlardır. Proses iki kesikli reaktörde 37 °C and 54°C'de süzüntü suyunun sirkülasyonu olmaksızın çalışılmıştır. Metan derişiminin iki aylık fermentasyon periyodunda mezofilik şartlarda tavuk gübresi

ve kesimhane atıkları için %14 ve termofilik şartlarda tavuk atığı için %37 arttığı ve mezofilik (37°C) şartlardaki reaktör ile termofilik (54°C) şartlarda çalıştırılan reaktör karşılaştırıldığında anaerobik çürüme prosesinin daha yoğun sürmekte olduğu belirtilmektedir.

Abouelenien et al. (2009) tarafından laboratuvar ölçekli tekrarlı kesikli kültür sistemi kullanarak mezofilik şartlarda (37 °C) metan üretimi için tavuk atığının kuru fermentasyonu çalışılmıştır. Yüksek kuru madde (%25) ve yüksek amonyum (8-14 g-N kg⁻¹) değerlerine rağmen, yaklaşık 254 günlük aklımasyon periyodunun ardından metan başarılı bir şekilde üretilmiştir.

Fantozzi and Buratti (2009) yaptıkları çalışmada mezofilik şartlarda (36°C'de) hayvansal (tavuk, büyükbaş hayvan ve domuz atıkları) ve bitkisel biyokütle ile pilot ölçekte çalışarak farklı atıkların biyogaz ve metan üretim verimlilikleri ile enerji içeriklerini incelemişlerdir. Çalışmalarının ilk kısmında hayvansal atıklarla denemeler yapmışlar, bu amaçla üç farklı hayvansal atık hem temiz su hem de reaktör çıkış suyu kullanılarak belli oranda seyreltilmiş, tavuk atığı KM oranı %7 olacak şekilde ayarlanmıştır. Aşı içeren tavuk atığı enerji değerleri, aşı içermeyen set ile karşılaştırıldığında birbirine oldukça yakın değer elde edildiği görülmektedir.

Abouelenien et al. (2010), bir çalışmada ise amonyak sıyırma yöntemiyle tavuk çiftliklerinden alınan gübreler ile önemli ölçüde metan üretimi gerçekleştirilmiştir. Amonyak başarılı bir şekilde giderilmiş, ilk olarak pH 8-9'da 55°C de 4 günlük tavuk atığının çamuru, anaerobik olarak çürütülmüş, amonyağı tutmak için biyogaz üretiminde sülfirik asitle yıkanmış biyogaz geri dönüşümü sağlanmıştır. Bu metodla tavuk çiftliğindeki toplam azotun %80'i amonyağa dönüştürülmüş ve amonyak üretiminin % 82'si giderilmiştir. Laboratuvar ölçekli metotta, tavuk atıklardan amonyak sıyırma metoduyla metan üretimi yapılmış, sürekli kesikli reaktörde çalıştırılmış ve geliştirilmiştir. İşlem görmüş tavuk atığı ve işlem görmüş ve işlem görmemiş ham tavuk atığı karışımı (1:1) için pH 8 ve sıcaklık 55°C şartlarında sırasıyla 195 and 157 mL gVS⁻¹ metan üretimi başarıyla gerçekleşmiştir. Bu metotta reaktör içerisindeki amonyak konsantrasyonu 2 gN kg⁻¹ ıslak kütle seviyesinin altında tutulmuştur.

Yaldiz et al. (2011), ise laboratuvar ölçeğinde sürekli akışlı vertikal silindirik biyogaz sistemi kullanarak bitkisel atıkları ve tavuk atıklarını belirli oranlarda karıştırarak anaerobik parçalanma prosesi gerçekleştirmişlerdir. Denemelerin ilk

kısımında %12 kuru madde içeriğine sahip %50 bitkisel atık ile %50 oranında tavuk gübresi karışımı ile 35°C'de 30 gün süre ile diğer kısmında ise bitkisel atıkların sığır ve tavuk atıklarıyla karıştırıldığı %9 kuru madde içeriğe sahip karışım 35°C'de 47 gün süre çalışılmıştır. Denemeler sonunda gram organik kuru madde başına ikinci denemede biyogaz üretimi daha yüksek verimle elde edilmiştir

Wanqin et al. (2012), tavuk atıklarından biyogaz üretimi üzerine mezofilik şartlarda ($37 \pm 1^\circ\text{C}$) Fe^{2+} etkisini araştırmak üzere laboratuvar ölçekli kesikli çalışmalar gerçekleştirmiştir. VS derişimi 50 mg/L, Fe^{2+} konsantrasyonu 25 mg/L olduğunda 11 gün içinde biyogaz üretimi %26,6 artmıştır. Fe^{2+} derişimi 100, 250, 500 mg/L olduğunda biyogaz üretiminde sırasıyla %48.7, %52.1 ve %54.8 artış görülmüştür. Bununla beraber, 5000 mg/L kadar yüksek Fe^{2+} derişiminde biyogaz üretiminde %57.9'e kadar inhibisyon etkisi söz konusu olmuştur.

Raju et al. (2012), büyükbaş hayvan atığı, susuzlaştırılmış domuz atığı ve tavuk atığı izokorik şartlarda 25'er °C sıcaklık artırılarak 100-225°C sıcaklık aralığında yüksek sıcaklıklı reaktörde ön işlem uygulamanın metan verimine etkisini araştırmışlardır. Kesikli inkübasyonun 27 gün sonrasında, büyükbaş hayvan atığı metan potansiyelinde 175°C'de %13, 200°C'de %21 iyileşme göstermiştir. Domuz atığı 125°C ve üstündeki sıcaklıklarda iyileşme söz konusu olurken, metan potansiyelinde maksimum verim artışı 200°C'de %29 olarak belirlenmiştir. Tavuk atığının biyokimyasal metan potansiyeli ise 225°C'de %18 azalmış, ancak daha düşük sıcaklıklarda anlamlı değişiklikler olmamıştır. Uygulana ön işlem metodunun, yeterli fazla enerji mevcut veya ön işlemde kullanılan enerjinin geri kazanılması mümkün ise fizible olacağı sonucuna varılmıştır.

Liu et al. (2012), 700 m³lük tavuk atığının anaerobik çıkış suyunun iyileştirilmesi sırasında amonyak inhibisyonu etkisi çalışılmıştır. $35 \pm 1^\circ\text{C}$ 'de, organik yükleme 1.5-3.5 kg-KOİ/m³g, hidrolik alıkonma süresi 1.5 gün içerisinde, maksimum hacimsel biyogaz üretim oranı 1.2 m³/m³ ve TKOİ (toplam KOİ) giderim verimi %70'den %80'e artış göstermiştir. Bununla beraber, giriş TAN (toplam amonyak azotu) miktarındaki sürekli artış metanojenik sistemde amonyak inhibisyonuna yol açmıştır. ÇKOİ/TAN (çözülür KOİ/toplam amonyak azotu) oranının yarı çürütülmüş tavuk atığının anaerobik arıtımı için anahtar bir kontrol faktörü olduğunu göstermiş ve takibinde şok yükleme ve amonyak inhibisyon

denemeleri validasyon için yapılmıştır. ÇKOİ/TAN oranı (giriş pH 8.5-9, TAN: 1250 mg/L) eşik değeri 2.4 olarak belirlenmiştir.

Wang et al. (2012), optimize edilmiş besleme kompozisyonu ve C/N oranına bağlı olarak süt sığırcı atığı (DM), tavuk atığı (CM) ve buğday samanının (WS) karışımını kullanarak çok bileşenli substratların anaerobik fermentasyonda metan üretim veriminin artırılma olasılıkları üzerine çalışma gerçekleştirmişlerdir. Bu atıkların birlikte anaerobik fermentasyonundan elde edilen metan verimi tek başlarına çürütme verimliliğinden daha yüksek olarak bulunmuştur. DM, CM ve WS'nin birlikte çürütme performansı atıkların WS ile karıştırıldıkları durumdan daha büyük sinerjik etki göstermiştir. C/N oranı artırıldığında metan potansiyeli başlangıçta artmış sonra düşmüştür. C/N oranı 25:1 ve 30:1 iken sabit pH ve toplam amoniyak azotu ve serbest amonyak derişiminin düşük olmasıyla daha iyi bir performans verimi elde edilmiştir. Maksimum metan potansiyeli yanıt yüzey metodu (RSM) ile optimizasyonun ardından DM/CM oranı 40.3:59.7 ve C/N oranı 27.2:1 iken elde edilmiştir. Sonuçlar daha iyi anaerobik ortak çürütme performansının besleme kompozisyonunun ve C/N oranının optimize edilmesiyle yapılabileceğini sunmaktadır.

Borowski and Weatherley (2013) ise biyogaz verimini artırmak için katı tavuk atıklarıyla evsel kanalizasyon atıklarının karıştırılması üzerine bir çalışma gerçekleştirmiştir. Karışımında %30 tavuk atığının bulunması gaz veriminde anlamlı bir artış göstermezken (376 L/kg VS karşın 384 L/kg VS), gaz üretim hızı birim hacim başına 1,5 kat artmıştır. Ayrıca çalışmada amonyak inhibisyonu da gözlenmemiştir. Entrobakter giderimi sadece iki log birimde kaldığından anaerobik arıtma patojen eliminasyonunda çok yeterli bulunmamıştır. Anaerobik çürütme prosesi sırasında özellikle uzun çamur yaşı değerlerinde nütrientlerin süpernatanta geçişi raporlanmıştır. Sadece çamurun kullanıldığı çürütücü suyunda yüksek fosfat (348–358 gP/m³) ve yüksek organik madde (KOİ: 2705–6034 gO₂/m³) tespit edilmiştir. Öte yandan, gübre ile çamurun çürütülmesinden elde edilen üst suyunda daha fazla azot (2094-2221 gN/m³) bulunmakla beraber amonyak inhibisyonu görülmemiştir.

Shi et al (2013), hayvansal atıklar (domuz, mandıra ve tavuk) ve saman atıklarının kuru fermentasyonunda %20 KM oranında üç farklı sıcaklıkta (oda sıcaklığı: 16.5°C-25°C; mezofilik şartlar: 36°C; termofilik şartlarda: 55°C)

biyogaz üretimine sıcaklık etkisini araştırmışlardır. Sonuçlar, oda sıcaklığında düşük biyogaz üretimi sebebiyle kuru fermentasyon için oda sıcaklığı şartlarının uygun olmadığını ve termofilik ve mezofilik şartlarda daha yüksek biyogaz üretimi gerçekleştiğinden bu şartların daha uygun olacağını göstermiştir. Termofilik ve mezofilik şartlarda OLR değerleri sırasıyla $1.69 \text{ kg m}^{-3}\text{gün}^{-1}$ ve $1.89 \text{ kg m}^{-3}\text{gün}^{-1}$ iken katı madde başına biyogaz verimi 237 L/kgTS ve 208 L/kgTS , hacimsel biyogaz verimi $0.401 \text{ m}^3\text{m}^{-3}\text{gün}^{-1}$ ve $0.393 \text{ m}^3\text{m}^{-3}\text{gün}^{-1}$ olarak raporlanmıştır.

Li et al. (2013a) tarafından, mezofilik (37°C) şartlar altında, mutfak atıkları (KW), mısır koçanı(CS) ve tavuk atıklarının (CM) tek başına ve birlikte kesikli anaerobik bozundurulma prosesinde biyometal potansiyeli, biyobozunurluk, metan üretim performansı ve proses stabilitesi araştırılmıştır. 3 g VS L^{-1} başlangıç uçucu katı konsantrasyon ile substrat inokulum oranının (S/I) önce 0.5, sonrasında 1.5 ve 3.0 olacak şekilde test edilmiştir. Sonuçların yorumlanmasına yardımcı olmak için modifiye Gompertz eşitliği kullanılmıştır. BMP ve spesifik metan verimi sonuçları sırasıyla mutfak atıkları için 725 and $683 \text{ mL g}^{-1} \text{ VS}$, mısır koçanı için 470 and $214 \text{ mL g}^{-1} \text{ VS}$ ve tavuk atıkları için ise 617 and $291 \text{ mL g}^{-1} \text{ VS}$ olarak belirlenmiştir. Mutfak atıklarının biyobozunurluk değeri mısır koçanı (%45) ve tavuk atığı (%47) ile karşılaştırıldığında %97 ile en yüksek olarak belirlenmiştir. Mutfak atıkları tek başına ve CS ve CM le beraber ya da bunların karışımları için S/I oranı 1.5 iken 3.0 olduğu durumda metan üretim performansı daha iyi olarak tespit edilmiştir. CS, CM ve bunların karışımları için ise S/I oranı hem 1.5 hem de 3.0 için uygun olarak raporlanmıştır. Ortak çürütme prosesinde daha iyi tamponlama kapasitesi sağladığından ve daha fazla mikroorganizmanın proseste etkin olmasını desteklemesinden dolayı uygun C/N oranı ve düşük toplam uçucu yağ asitleri/ toplam alkalinite oranı ile açıklanabilecek sinerjistik etki bulunmuştur.

Li et al. (2013b), yaptıkları bir çalışmada mısır koçanı (CS) ve tavuk atığı (CM) farklı karışım oranında metan üretim verimini ve ıslak, yarı katı ve katı durumlarda proses stabilitesini araştırmışlardır. Sonuçlar bu iki substrat (CS/CM) karışım oranı 3:1 ve 1:1 (uçucu kuru madde bazında) olduğunda sinerjistik etki varlığını göstermiştir. En yüksek metan verimi ıslak şartlarda ve CS/CM oranı 3:1 iken $218.8 \text{ mL/g VS}_{\text{eklenen}}$ olarak, katı durum şartlarında ise en yüksek hacimsel metan üretimi CS/CM oranı 1:1 iken $14.2 \text{ L}_{\text{metan}}/\text{L}_{\text{reaktör hacmi}}$ olarak bulunmuştur.

Wang et al. (2013) tarafından yapılan çalışmada birden çok substratlı anaerobik ortak çürütmede optimize metan (CH_4) potansiyeli olasılıklarını araştırmak için süt sığırcı atıkları (DM), tavuk atığı (CM) ve buğday samanı kullanılmıştır. Anaerobik çürütme prosesinde dört değişkenin (C/N (karbon azot oranı), besleme kompozisyonu ((DM/CM), başlangıç substrat yükleme ve inokulumun substrata oranı (ISR)) bireysel ve interaktif etkisi yüzey yanıt metodolojisi (RSM) ile belirlenmiştir. Dört değişkenin de metan potansiyeline anlamlı etkisi olduğu tespit edilmiştir. C,C/N oranı ve ISR'nin interaktif etkisi ve başlangıç substrat yükleme ve ISR'nin interaktif etkisi anlamlı bulunmuştur. Maksimum CH_4 potansiyeli 394 ml/g VS ile C/N: 26.31, DM/CM: 42.96:57.04, başlangıç yüklemenin 15.90 g volatile solids (VS)/L ve ISR oranının 2.34 olduğu koşullar maksimum şartlar olarak tespit edilmiştir. RSM modeli birden çok substratlı anaerobik proseslerde metan üretim optimizasyonu için uygun bir metot olarak raporlanmıştır.

Zhang et al. (2013)'nin yemek atıkları ve yumurta tavukçuluğu atıklarının karıştırılmasıyla ilgili kesikli ve yarı sürekli reaktör kullanarak yaptığı bir diğer çalışmada ise optimum karışım oranı sırayla 2:1 olarak belirlenmiştir. Bu oran ile kesikli sistemde 388 ml/grVS, yarı sürekli sistemde ise 317 ml/grVS metan üretimi gözlenmiştir. Ayrıca bu tavuk atıklarının tıpmalama kapasitesi olduğu belirlenmiş ve pH müdahalesi yapılmadan sistemler çalıştırılmıştır. Yağların biyodegradasyonu ve C/N oranları da dikkate alınarak biyogaz üretiminde artış sağlanmıştır .

Niu et al. (2013), 12 L'lik tam karıştırmalı reaktör sisteminde tavuk atıklarıyla mezofilik koşullar altında 400 gün boyunca stabilite, inhibisyon etkisi ve geri kazanımı üzerine çalışmıştır. Yapılan çalışmada toplam amonyum azotu (TAN) konsantrasyonu 2000 mg/L'den 16000 mg/L'ye ulaştığında reaktörde amonyum inhibisyonu belirlenmiştir. TAN konsantrasyonu 5000 mg/L'nin altında iken 0,35-0,4 L/grVS biyogaz üretimi, %68 de KOİ giderimi gözlenmiştir. TAN'ın 10000 mg/L olduğu noktada %20 biyogaz üretimi ve giderim azalırken, 16000 mg/L de ise üretim baskılanmıştır. İnhibisyon sonrası reaktör seyreltilip ykanınca üretim normale dönmüştür.

Sharma et al. (2013), kanatlı altlık atıkları ile stabilize edilmiş termofilik tam karışım tank reaktör (CSTR) performansının ko-substrat olarak ince dip suyu (etanol üretimi sıvı atığı) ilavesiyle artışını ya da azalışını test etmeyi

amaçlamışlardır. Pilot ölçekli reaktörlerden türetilen tekrarlı laboratuvar ölçekli reaktörler (w/w) ince dip suyu/ kanatlı altlık değerlerin artan oranlarıyla çalıştırılmıştır. %20 ve %40 ince silaj adaptasyon periyodunun ardından, reaktör performansı biyogaz, yüzde metan ve KOİ giderimi açısından artış göstermiş olup uçucu asit miktarında azalma belirlenmiştir. En yüksek performans %60 ince dip suyu beslemesinde elde edilmiştir. Bununla beraber, %80 ince dip suyu metanojenik aktivitede ve KOİ giderimde azalma göstergeleriyle performansın düşüşüne sebep olmuştur. Kanatlı atıkları ile çalıştırılan termofilik anaerobik reaktörün ince dip suyu ilavesiyle biyoenerji eldesi artırılabilceği ancak ince dip suyunun yüksek konsantrasyonlarında inhibitör etkisinin görüldüğü sonucuna varılmıştır.

Wang et al. (2014), yiyecek atıkları (FW) nın tavuk atıklarıyla (CM) anaerobik co-digestion prosesinde özgün değişimli besleme modu ile metan veriminin iyileştirilmesi olasılıklarının araştırıldığı çalışma gerçekleştirmişlerdir. Yarı sürekli anaerobic reaktörde iki çeşit besleme sekansı (bir gün FW ve ertesi gün CM (FM/CM), iki gün FM ve üçüncü gün CM (FM/FM/CM) olarak çalışılmış ve 225 günde sonlandırılmıştır. Kontrol grubu olarak tek başına FM ve CM'nin anaerobik parçalanabilirliği kullanılmıştır. FM/CM besleme sekansı ve CM'nin tek başına çürütmesi hidrolik alıkonma süresi (HRT) 70 gün olduğunda gaz üretiminin amonyak inhibisyonu sebebiyle başarısız olduğu gözlemlenmiştir. Bununla beraber, FW/FM/CM besleme modunun HRT 35, organik yükleme hızı (OLR)'nın 2.50 kg /L gün'den daha yüksek olduğu şartlarda sistemin başarılı bir şekilde çalıştığı görülmüş ve en yüksek metan üretim hızı 507.58 ml g⁻¹ VS ve volumetrik biyogaz üretim hızı 2.1 L /L gün olarak hesaplanmıştır.

Borowski et al. (2014) tarafından domuz atıkları(SM) ve kümes hayvan atıkları (PM) ile belediye kanalizasyon çamuru (SS)'nun anaerobik çürütmesi çalışılmıştır. Kanalizasyon çamuruna %30 domuz atığı ilavesiyle elde edilen karışım ile yaklaşık 400 dm³/kgVS civarında biyogaz elde ettikleri oysaki üçlü karışımdan ((SS:SM:PM = 70:20:10- kütlece) maksimum sadece 336 L/kgVS biyogaz üretimi gerçekleştiği bulunmuştur. Metanojenisisin serbest amonyak tarafından inhibisyonu kanatlı atıklarıyla yapılan denemelerde gözlemlenmiştir.

Niu et al. (2014) yaptıkları bir çalışmada yaklaşık %10 katı madde (TS) oranına sahip tavuk atığının (CM) termofilik metan fermentasyonunu amonyak inhibisyonu bakımından araştırmışlar. Ham CM fermentasyon halinde toplam

amonyak azotunda 6000 mg/L ye doğru kademeli bir artış gözlemlenmiştir. TAN 4000 - 5000 mg/L aralığında düşük metan üretimiyle (0.29 L/gVS) beraber uçucu yağ asitleri (VFA) birikiminde önemli bir artış meydana gelmiştir. Biyogaz üretimi TAN değeri NH_4HCO_3 ilavesinin ardından 8000 mg/L'ye ulaştığında tamamen durmuştur. TAN ve serbest amonyağa (FA) metanojenisisin yüksek duyarlılığı kantitatif olarak doğrulanmıştır. TAN IC_{50} değeri pH 8.1 ± 0.2 'de metanojenisis, asidojenesis ve hidroliz için sırasıyla 5058, 5305 ve 5707 mg/L olarak verilmiştir. Benzer sonuçlar fermentasyon boyunca FA inhibisyonu için daha düşük IC_{50} değerleriyle elde edilmiştir. Mikrobiyel popülasyon analizleri inhibisyon öncesi ve sonrasında hidrojentrofik metanojen ve asetiklastik metanojen gruplarında önemli farklılıklar olduğunu göstermiştir.

Wang et al. (2014), çalışmalarında süt sığırı atığı (DM), tavuk atığı (CM) ve pirinç samanı (RS)'nin ortak çürütme performansında sıcaklık ve karbon/azot (C/N) oranının etkisini araştırmışlardır. Artan sıcaklığın metan potansiyelini iyileştirdiği ancak hız amonyak azotu ile serbest amonyak akümülyasyonu ve amonyak inhibisyonu oluşumundan dolayı mezofilikten (30,40°C) termofilik (50,60°C) şartlara doğru azalmıştır. Önemli amonyak inhibisyonu C/N oranı 15 sıcaklık 35°C'de ve C/N oranı 20 sıcaklık 55°C'de gözlenmiştir. C/N oranının artışı amonyağın negatif etkisini azaltmış ve maksimum metan potansiyeli C/N oranı 25 ve 30 iken sırasıyla sıcaklık 35°C ve 55°C'de elde edilmiştir. Sıcaklık arttığında amonyak inhibisyon riskinin azaltılması için besleme C/N oranında artış gerekli olmuştur. Sonuçlar çürütme performansında sıcaklık ve C/N oranı arasında interaktif bir etkinin var olduğunu göstermiştir

Abouelenien et al. (2014), anaerobik ortak çürütme prosesinde yarı-katı tavuk atığı (CM) ve tarımsal atıkların (AWS) karışımından metan üretim potansiyeli mezofilik ve termofilik sıcaklıklarda deneysel olarak çalışılmıştır. Yazarlar yapılan bu çalışmanın tavuk atığının hindistan cevizi atığı, manyok atığı ve kakao çekirdekleri içeren tarımsal atık ile ortak çürütmenin ilk olduğunu belirtmişlerdir. Bu anaerobik çürütme prosesi çalışmasında proses 1 (P1) taze tavuk atığı (FCM) ve proses 2 (P2) amonyak sıyırma işleminden geçirilmiş tavuk atığı (TCM) olmak iki tipi kullanılmıştır. Proses 1'de 55°C ve 35°C'de sırasıyla maksimum metan üretimleri 502 ve 506 mL g⁻¹ VS elde edilmiş olup, bu değerler kontrol grubu ile karşılaştırıldığında (AWS içermeyen) sırasıyla %93 ve %50 artış görülmüştür. Ayrıca 55°C'deki P2 testi P2 kontrol grubu ile

karşılaştırıldığında metan üretiminde 695mLg-1VS değeriyle %42 artış raporlanmıştır. P1 ve P2 testlerinde amonyak birikimi de sırasıyla %39 ve %32 oranında azalmıştır.

3 GEREÇ VE YÖNTEM

3.1 Hammadde temini-yumurta tavukçuluğu gübresi

Proje kapsamında kullanılan hammadde başlangıçta yumurta tavukçuluğu yapan ve Adapazarı ilinde faaliyet gösteren Nişancılar tavukçuluk firmasından daha sonra ise İzmir’de faaliyet gösteren benzer bir yumurta tavukçuluğu çiftliğinden (KOR Tavukçuluk) belirli zamanlarda hammadde temini yapılmıştır.



Şekil 3.1 Yumurta tavukçuluğu çiftliği genel görünüm



Şekil 3.2 Yumurta tavukçuluğu atık görüntüsü

Gübrenin alınması sırasında çekilmiş olan kümes fotoğrafı Şekil 3.1’de verilmektedir. Kullanılan tavuk dışkısının görüntüsü ise Şekil 3.2’de verilmektedir. Gübre aylık periyotlarda tedarik edilmiş olup karakterizasyonu

yapılana kadar laboratuvarında (-20°C’de) derin dondurucuda saklanmıştır. Çizelge 3.1’de tavuk atığınının ait karakterizasyon sonuçları sunulmaktadır.

Çizelge 3.1 Yumurta tavuğu atığı karakterizasyon değerleri (3% KM)

Parametre	Değer
pH	8.2±0.1
İletkenlik (mS/cm)	7.30±0.8
KOI (mg/L)	4610±258
NO ₂ ⁻ -N (mg/L)	2.8±0.5
NO ₃ ⁻ -N (mg/L)	107.9 ±7.2
NH ₄ ⁺ -N (mg/L)	656±78.3
TN (mg/L)	1182±29.5
TP (mg/L)	65±2.8
Nem içeriği (%)	74±1.5
Ham atık kuru madde (%)	26±1.5

Bazal ortam uygulamasında kullanılan Vaderbilt Media Çizelge 3.2’de, alternatif bazal ortam içeriği ise Çizelge 3.3’de verilmektedir (çizelgelerde üzeri çizilmiş olan bileşikler bazal ortama ilave edilmemiştir.)

Çizelge 3.2 Vanderbilt Media besiyeri içeriği

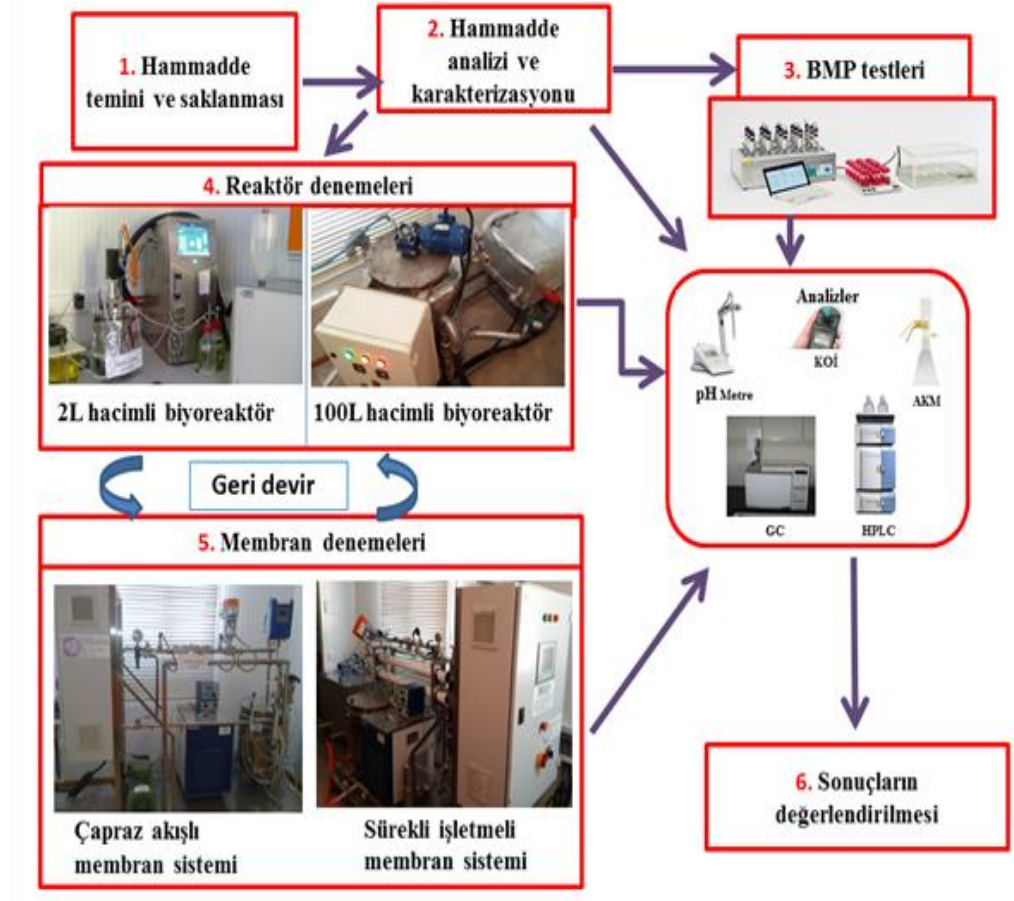
Besiyerinin içerdği elementler	Derişim (mg/L)
~~NH₄Cl~~	~~1200~~
MgSO ₄ ·7H ₂ O	400
KCl	400
Na ₂ S·9H ₂ O	300
CaCl ₂ ·2H ₂ O	50
~~(NH₄)₂HPO₄~~	~~80~~
FeCl ₂ ·4H ₂ O	40
CoCl ₂ ·6H ₂ O	10
KI	10
MnCl ₂ ·4H ₂ O	0.5
CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.5
ZnCl ₂	0.5
AlCl ₃ ·6H ₂ O	0.5
NaMoO ₄ ·2H ₂ O	0.5
H ₃ BO ₃	0.5
NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.5
NaWO ₄ ·2H ₂ O	0.5
Cysteine	10
NaHCO ₃	6000

Çizelge 3.3 Taguchi dizayn metodu ile hazırlanan bazal ortam içeriği (x100)

Besiyerinin içerdiği elementler	Derişim (g/L)
~~NH₄Cl~~	0
MgSO ₄ ·7H ₂ O	40
KCl	40
~~Na₂S·9H₂O~~	0
~~CaCl₂·2H₂O~~	0
~~(NH₄)₂HPO₄~~	0
FeCl ₂ ·4H ₂ O	1.445
CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.871
~~KI~~	0
MnCl ₂ ·4H ₂ O	0.183
CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.134
ZnCl ₂	0.167
AlCl ₃ ·6H ₂ O	0.05
NaMoO ₄ ·2H ₂ O	0.069
H ₃ BO ₃	0.05
NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.123
NaWO ₄ ·2H ₂ O	0.067
Cysteine	1
~~NaHCO₃~~	0
Ag ₂ SO ₄	0.087
Na ₂ O ₄ Se	0.12
K ₂ Cr ₂ O ₇	1.132

3.2 Membran sistemleri ile deneysel çalışmalar

Membran denemeleri kesikli ve sürekli olmak üzere iki kısımda gerçekleştirilmiştir. Kesikli membran sistemi ile yapılan denemelerde öncelikle “Çapraz Akışlı Membran” ünitesi kullanılarak tavuk atığından azotun uzaklaştırılması için uygun olan membranların seçimi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.3 Membran denemeleri akım şeması

Şekil 3.3’de membran denemeleri akım şeması verilmektedir. Membran seçimlerinin tamamlanmasının ardından seçimi yapılan membran tipine uygun membran kartuşları satın alınarak mevcut düzenekte daha yüksek hacimde süzüntü ve konsantrat elde edilmiştir. Biyogaz üretim prosesi sonrasında sirkülasyon hattına yerleştirilecek olan bu entegre membran sistemi ile azotun konsantrata çekilip azotu uzaklaştırılmış suyun sirkülasyon hattı ile sistemin sürekli beslenmesi sağlanmıştır.

3.2.1 Kesikli membran sistemi (apraz akışlı) deney dzeneg ve işletim esasları

Tavuk gübresinden azot uzaklaştırmada kullanılan scada kontrollu çapraz akış filtrasyon sistemi yaptırılmış ve kesikli membran denemeleri gerçekleştirilmiştir.



şekil 3.4 Kesikli membran filtrasyon sistemi

şekil 3.4’de gösterilen kesikli membran filtrasyon sistemi 60L’lik besleme tankına sahip olup 100-600 L/sa kapasiteli ve frekans kontrollu debi ayarlı piston tip yüksek basınç pompasına sahiptir. Sistemdeki tüm hatlar paslanmaz çelikten imal edilmiştir. Besleme tankı sıcaklık kontrolu yapılabilmesi için hem ısıtma hem soğutma özelliğine sahip bir sirkülasyonlu su banyosuna bağlıdır. Membranın yerleştirildiği membran modülü 100x200 mm ebatlarında olup sklp takılabilir özelliktedir. Membran modülünün hem girişinde hem çıkışında basınç 0-100 bar, 4-20 mA sinyal çıkışlı iki adet basınç transmitti ile kontrol edilmektedir. Çalışmada istenilen basınç membran ünitesinin konsantre hattına konulan elektrik aktivatorl bir iğne vana aracılığı ile sağlanmaktadır. Sistemde farklı debilerde çalışmalar yapabilmek amacı ile konsantre hattının üzerine iğne vanadan sonra bir adet 4-20 mA sinyal çıkışlı olan flanşlı 0-1000 L kapasiteye sahip elektromanyetik debimetre ilave edilmiştir. Çapraz akışlı filtrasyon sistemi hem sabit debi değişken basınçta, hem de sabit basınç değişken debide çalıştırılabilmektedir. Ayrıca filtrasyon sistemi 15’’lik dokunmatik panele ve

otomasyon sistemine sahiptir. Sistem, tüm kuru ve ıslak testleri gerçekleştirildikten sonra işleme alınmıştır.

Bir membran proste membran seçimi, çalışması gereken temel parametrelerin başında geldiği için çalışmalara öncelikle membran tipinin belirlenmesiyle başlanmıştır. Bu amaçla besleme çözeltisi hazırlamak üzere ham katı tavuk gübresinden 2 kg tartılmış ve 20 L'ye çeşme suyuyla tamamlanarak 10 kat seyreltilerek yaklaşık % 2.6 KM oranına ulaşılmıştır. Bu çalışmalarda membranın temsili bir akı sonucuna ulaşılmadan tıkanmasının önüne geçmek amacı ile bu çözelti seyreltik hazırlanmıştır. Seyreltilen gübre 1 gün boyunca Heidolph marka mekanik karıştırıcı yardımı ile 400–500 rpm hızında karıştırılarak ve suyu buharlaşmayacak şekilde ağzı kapatılarak homojen bir çözelti hazırlanmıştır. Homojen şekilde karışan sıvı haldeki 20 L gübre süzgece yerleştirilen bir tülbentten geçirilerek, gübrede bulunan tüy, kırıntı, kemik gibi katı maddeler uzaklaştırılmış, böylelikle kaba ön filtrasyon gerçekleştirilmiştir. Çapraz akışlı membran sistemi 10 L atıksu beslemesi ile çalıştırılmıştır. Bu şekilde membran seçimi tamamlandıktan sonra büyük ölçekli membran sisteminde kullanılan çözeltiler gerçek sistemdeki KM ile aynı tutulmuştur.

3.2.2 Tavuk gübresinden azot giderimi için membran tipinin belirlenmesi

Membran seçimi çalışmalarında öncelikle %3-5 KM orana sahip olacak şekilde su ile seyreltilen ham gübre ön kaba filtrasyona tabi tutulmuş, akısı ve rejeksiyonu en yüksek membranın tespit edilmesi için akı deneyleri yapılarak en uygun membran tipi belirlenmiştir. Daha sonra ayrıca, seçilen membranda basıncın ve sıcaklığın akı ve rejeksiyon üzerindeki etkisi incelenmiştir. Deneysel çalışmalar sırasında kullanılan membranlar yurt içi bir temsilci yardımı ile yurt dışından temin edilmiştir.

Çizelge 3.4'de özellikleri sunulan 6 farklı nanofiltrasyon (NF90, NF200, NF245, NF270, NF-NF, NP010) ve 3 farklı ters osmoz (BW30, SW30, X20) membranı test edilmiştir. NF membran deneyleri 15 bar, RO membran deneyleri ise 30 bar basınç altında gerçekleştirilmiştir (Sıcaklık 25°C). Membranlar 80 cm²'lik (4x20) kesitler halinde hazırlanarak paslanmaz çelik membran modülüne

dikkatli bir şekilde yerleştirilmiştir. Membran filtrasyon çalışmaları 3 saat süreyle devam ettirilmiş ve bu test süresi sonunda membranların yüzeyi saf su ile temizlenmiş ve temizlenen membranlar buzdolabında +4 °C ‘de saf suyun içinde ağzı kapatılarak saklanmıştır. Membran süzüntü suyu, “online” veri akışının bilgisayar bağlantısı ile sağlandığı hassas terazi üzerine yerleştirilen beher içinde sürekli olarak toplanmış ve süzüntü suyu tartımları kümülatif ve düzenli aralıklarla (1 tartım/dk; 180 veri/test süresi boyunca) bilgisayara aktarılmıştır. Dakikada bir bilgisayar ekranına gönderilen süzüntü miktarından ve akış debileri yardımı ile akı sonuçları hesaplanmıştır.

Membran yıkama denemelerinde uygulanan yıkama protokolü:

Fiziksel yöntemle membran temizliğinde, 10 bar basınç ve 30°C sıcaklıkta işletildikten sonra X20 membranının yüzeyi bir sünger parçası yardımıyla dikkatli bir biçimde saf suyla yıkanmış ve modüle yerleştirilmiştir. 1.5 saat 10 bar basınç ve 30°C sıcaklıkta çalıştırılan sistemden membran çıkarılıp tekrar süngerle üzerinde oluşan kek tabakası uzaklaştırılmıştır. Bu işlem 4 kere tekrar edilip fiziksel yıkama yapılmıştır.

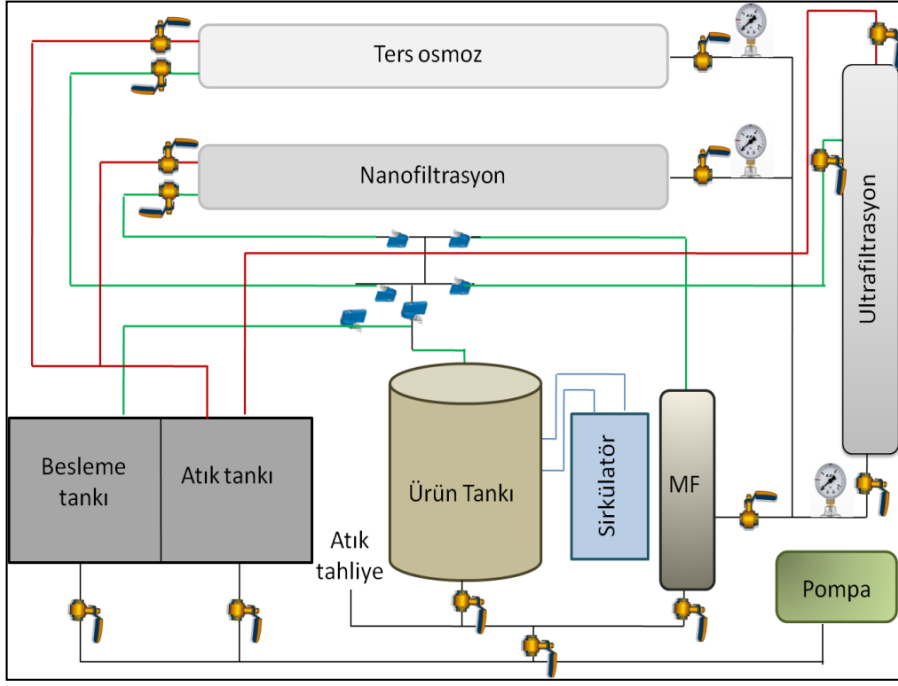
Kimyasal yıkama asidik ve bazik olmak üzere 2 aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. İlk olarak % 0.5’lik NaOH çözeltisi hazırlanmış ve kirli membran 1 gün boyunca buzdolabında +4°C ‘de bu çözelti içerisinde bekletilmiştir. Sisteme yerleştirilen membran 1.5 saat çalıştırılmış ve sonrasında 2. yıkama fiziksel olarak yapılmıştır. İkinci olarak kirli membran beherde saf suyun içinde 1 N HCl ile pH 2’ye düşürülmüştür. 1 gün boyunca buzdolabında +4°C ‘de bu çözelti içerisinde bekletilmiştir. Sisteme takılarak 3 kere aynı şekilde yıkama yapılmıştır.

Çizelge 3.4 Deneylerde kullanılan membranlara ait özellikler

<i>Membran kodu</i>	<i>Tedarikçi firma</i>	<i>Membran Tipi</i>	<i>MWCO</i>	<i>Tuz rejeksiyonu (%)</i>	<i>25°C pH</i>	<i>Basınç (P_{max})</i>	<i>Sıcaklık (T_{max})</i>
NF-NF	Dow Filmtec	Polyamide	~200-400 D	99-MgSO ₄	2-11	-	-
NF245	Dow Filmtec	Polyamide	~200-400 D	99-MgSO ₄	2-11	800 psi (54.8 bar)	122°F (50°C)
NF270	Dow Filmtec	Polyamide	~200-400 D	99.2-MgSO ₄	2-11	600 psi (41 bar)	113°F (45°C)
NF90	Dow Filmtec	Polyamide	~200-400 D	>97.0 MgSO ₄	2-11	600 psi (41 bar)	113°F (45°C)
NF200	Dow Filmtec	Poly piperazine amide sulfonated	~200-400 D	50-65 CaCl ₂	3-10	600 psi (41 bar)	113°F (45°C)
NP010	Microdyn Nadir, GmbH	Polyethers ulfone	~100 D	25-40 Na ₂ SO ₄	1-14	-	95°C
BW30	Dow Filmtec	Polyamide	100 D	99,70 NaCl,	2 -11	600 psi (41 bar)	113°F (45°C)
SW30	Dow Filmtec	Polyamide	100 D	99.4 NaCl,	2-11	1,000 psi (69 bar)	113°F (45°C)
X20	TriSep Corporation	Polyamide - urea	50-100 D	99.5 NaCl,	-	600 psi (41 bar)	-

3.2.3 Sürekli işletmeli membran sistemi deney düzeneği ve işletim esasları

Çapraz akışlı membran sistemi ile membran seçimleri tamamlandıktan sonra olan sürekli işletmeli membran sisteminin kurulumu gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5 Sürekli işletmeli membran sisteminin akım şeması



Şekil 3.6 Sürekli işletmeli membran süzme sistemi gerçek görüntüsü

Sürekli işletmeli membran sisteminin Şekil 3.5’de akım şeması verilirken, Şekil 3.6’da gerçek görüntüsü gösterilmektedir.

Hammadde (anaerobik reaktör çıkışı gübre karışımı) öncelikle 10 μm elek çapına sahip mikrofiltrasyon (MF) ünitesinden süzölmüştür. Mikrofiltrasyon işleminin önce anaerobik reaktör çıkışı gübre karışımı 1.0 mm gözenek

boyutlu çelik elekten ardından 0.5 mm gözenek açıklığına sahip tülbentten geçirilerek, elde edilen süzütünün kullanılacak diğer membranlara zarar vermesini önlemek ve takip eden membranların işletme ömrünü uzun kılabilmek hedeflenmiştir. Mikrofiltrasyon membranı kirlendiğinde yüksek basınçta temiz su hatta ters yönden beslenerek geri yıkama yapılmış ve gözeneklerde biriken kirliliğin ortamdan uzaklaştırılması sağlanmıştır.

Çizelge 3.5 UF membranının özellikleri

Ultrafiltrasyon Membranı (350 UF/MB/TAP)							
Özellikleri		Genel işletme koşulları		Temizleme prosedürü			
Materyal	PES	Maksimum işletme sıcaklığı	40°C	Temizleme sırasında doyurma süresi	5 dak.		
Tipi	SevenBore®	Maksimum sistem basıncı	10 bar				
Gözenek çapı ID	0,9 mm	Transmembran basıncı		Temizleme sırasındaki pH değişimi	1-13		
		İşlem sırasında	<1,0 bar				
		Maksimum	2,5 bar				
Lif çapı OD	4,0 mm	Verim					
		25°C’de temiz su	1300-1600 L/m²barh				
		İşlem sırasında	100-350 Lm²h				
		Geri yıkama/ İleri yıkama	250 Lm²h				
Molekül ağırlığı sınırı (MWCO)	100-150 kDa	100 L/m²h’teki süzüntü akışı	125 L/h	Kimyasal dezenfeksiyon			
				Hipoklorit (NaOCl)	50-200 ppm		
Alan	125 m²	İşletme sırasındaki pH	3-10	Hidrojen peroksit (H₂O₂)	100-200 ppm		

Çizelge 3.6 NF membranı özellikleri

Nanofiltrasyon Membranı (NF 270-2540/4040)					
Özellikleri		Genel işletme koşulları		Temizleme prosedürü	
Materyal	Poliamid	Maksimum işletme sıcaklığı	45°C	Temizleme sırasında doyurma süresi	1 saat
Tipi	İnce film kompozit	Maksimum sistem basıncı	41 bar		
Uygulanan basınç	4,8 bar	Maksimum basınç düşüşü		Kısa süreli temizleme sırasındaki (30 dakika) pH değişimi	1-12
		Şerit sarılı	0,9 bar		
		Cam yünlü	1,0 bar		
Molekül ağırlığı sınırı (MWCO)	200-400 kDa	Maksimum besleme silt yoğunluk indeksi	SDI 5	Temizleme prosedürü olarak Dow Filmtec™ membranlarının 609-23010 numarah veri föyü kullanılarak detaylı şekilde yapılır.	
Etkin alan	2,6 m ² ^(a) 7,6 m ² ^(b)	Serbest klor toleransı	< 0,1 ppm		
25°C'de 4,8 bar basınçta 2,000 ppm MgSO ₄ ile yapılan denemelere göre;		Maksimum besleme akış hızı	1,4 m ³ /h ^(a) 3,6 m ³ /h ^(b)		
Süzüntü akış hızı	3,2 m ³ /gün ^(a) 9,5 m ³ /gün ^(b)	Sürekli işletme sırasındaki pH aralığı	2-11		
Sabit tuz rejeksiyonu	>%97,0				

(a)NF 270-2540 membranının sahip olduğu değerler, (b) NF 270-4040 membranının sahip olduğu değerler.

Çizelge 3.7 RO membranının özellikleri

Ters Osmoz Membran (SW30)					
Özellikleri		Genel işletme koşulları		Temizleme prosedürü	
Materyal	Poliamid	Maksimum işletme sıcaklığı	45°C	Temizleme sırasında doyurma süresi	1 saat
Tipi	İnce film kompozit	Maksimum sistem basıncı	69 bar		
Uygulanan basınç	55 bar	Maksimum basınç düşüşü	1,0 bar	Kısa süreli temizleme sırasındaki (30 dakika) pH değişimi	1-13
25°C'de 55 bar basınçta 32,000 ppm NaCl ile yapılan denemelere göre;		Maksimum besleme silt yoğunluk indeksi	SDI 5	Temizleme prosedürü olarak Dow Filmtec™ membranlarının 609-23010 numaralı veri föyü kullanılarak detaylı şekilde yapılır.	
		Serbest klor toleransı	< 0,1 ppm		
Süzüntü akış hızı	2,6 m ³ /gün ^(a) 7,4 m ³ /gün ^(b)	Maksimum besleme akış hızı	1,4 m ³ /h ^(a) 3,6 m ³ /h ^(b)		
Sabit tuz rejeksiyonu	%99,4	Sürekli işletme sırasındaki pH aralığı	2-11		

(a)SW30-2540, (b) SW30-4040 membranının sahip olduğu değerler.

MF sonrasında önce ultrafiltrasyon (350 UF/MB/TAP) sonra nano (NF270) ve ters osmoz (SW30) membranları ardışıklı olarak kullanılmıştır, bu membranların teknik özellikleri Çizelge 3.3, 3.4 ve 3.5'de sunulmaktadır. Membran süzme işlemleri başlamadan önce ham örnek (anaerobik biyogaz reaktör çıkış suyu) gözenek çapı ortalama 1.0 mm olan bir kaba elekten geçirildikten sonra mikrofiltrasyon sistemine verilmiştir. Bu işlem yardımı ile gübrenin içerisinde olan küçük daneli (gips gibi) parçacıkların uzaklaştırılması sağlanarak sistem pompasının korumaya alınmıştır, zira bu pomanın basma subapları 1 mm ve altındaki tanecikler için uygundur. Mikrofiltrasyon 5 bar basınçta, ultrafiltrasyon 5.5 bar basınçta, nanofiltrasyon ve ters osmoz membranları ise sırasıyla 20 ve 40 bar basınçta çalıştırılmıştır. Her filtrasyon işlemi sonrasında süzüntüden ve süzülmeyen kısımdan örnekler alınarak KOİ, AKM, pH, TN, amonyum azotu, alkalinite, sertlik ve bulanıklılık değerlerine bakılmıştır. Akı değerleri de süzme sırasında incelenmiştir. Süzme işlemleri tamamlandıktan sonra her bir membran uygun yıkama protokolü takip edilerek ters yıkama ile

temizlenmiş ve bir sonraki kullanıma hazır hale getirilmiştir. Her aşamanın ardından ilk madde tekrarlanmıştır, böylelikle yıkamanın sonunda membranların kuru kalmasını önlemek amacıyla hattın içerisinde su kalması sağlanmıştır.

3.2.4 Laboratuvar ölçekli biyoreaktör sisteminin (fermentör) işletilmesi

Biyogaz üretimleri için bilgisayar kontrollü fermentör düzeneği çalışma yaklaşık 400 gün boyunca kullanılmıştır. Tavuk gübresinden hazırlanan %10 kuru madde içerikli çözelti ile beslenen fermentör 37°C'de 300 rpm ile karıştırılmış, sisteme pH müdahalesi yapılmadan 7.5-7.7 değer aralığında biyogaz ve %metan içeriği incelenmiştir.



Şekil 3.7 2L çalışma hacimli fermentör görüntüsü

Şekil 3.7'de düzeneği gösterilmiş fermentörde 2 L çalışma hacmi HRT 30 gün olacak şekilde ($OLR=2.3 \text{ kgKOİ/m}^3\text{gün}$) uygun debi ile beslenerek sağlanmış, günlük gaz üretimleri kaydedilmiş ve % CH_4 içeriği GC ile belirlenmiştir. Çalışma boyunca hedef HRT'yi sağlayabilmek için günlük sıvı besleme miktarı hesaplanmış ve bu miktar günlük olarak reaktöre paslanmaz çelik besleme hattından verilmiştir.

3.2.5 100 L hacimli fermentör bilgileri

Mevcut “çapraz-akışlı” membran süzme ünitesinin ana haznesi 30-60 L ile çalıştığından ve mevcut 2 L’lik fermentör çıkış suyu ile bu miktar makul bir sürede temin edilemediğinden, toplam hacmi 100 L (sıvı hacmi 70 L) olan bir biyogaz reaktörü özel olarak yaptırılmıştır. Örnek alma ve gaz ölçümleri için gerekli giriş ve çıkışları mevcuttur.



Şekil 3.8 100 L’lik reaktörün görüntüsü

Şekil 3.8’de görüntüsü verilmekte olan 100L kapasiteli biyoeaktör çift cidarlı olup, reaktörün ısıtılması sirkülasyonlu bir banyo ile yapılmaktadır. Reaktör elle kesikli beslemeli olarak günlük olarak düzenli bir şekilde beslenmiştir. Bu reaktör yardımı ile yüksek hacimde elde edilecek çıkış suyu daha önce seçimi yapılan membranlardan geçirilerek besleme suyu elde edilmiştir.

3.3 Analizler

KM (Katı Madde), UKM (Uçucu kuru madde) analizleri standart metodlara göre gerçekleştirilmiştir (APHA, AWWA, WEP,2005). Reaktörlerde üretilen gazlar sıvı yerdeğiştirme sistemleri ile toplam olarak ölçülecek ve günlük olarak Gaz Kromatografisinde (GC) tepe gazının % gaz miktarları incelenmiştir.

KOİ tayinleri Hach Lange hazır kitleri ile toplam azot (TN), NO₃-N, NO₂-N tayinleri Merck hazır kitleri ile; toplam Kjeldahl (TKN) azotu analizleri ise H₂SO₄ ile muamele edilen örneklerin 2 saat 400°C’de yakıldıktan sonra 0,1N HCl ile titrasyonuna dayalı Kjeldahl metodu prosedürleri uygulanarak yapılmıştır.

Denemelerde üretilen toplam gazın, içeriğini oluşturan gazların tespiti için GC (6890N Agilent Technologies Network GC System) Termal Kondüktivite Detektörü (TCD) ve Hayesep D 80/ 100 dolgulu kolon (ALLTECH), gaz ölçümü için kullanılan GC metodunda, inlet (enjektör), detektör ve kolon sıcaklıkları sırası ile 120°C, 140°C ve 35°C’dir. Argon 20 mL/dak akım debisi ile taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır.

Asetik asit, propiyonik asit, bütirik asit, izobütirik asit, izovalerik asit, valerik asit, kapriyonik asit, izokapriyonik asit, heptanoik asit ve alkol (etanol, butanol ve aseton) tayini için GC (6890N Agilent Technologies Network GC System) Flame Ionization Detektörü (FID) ve HP-FFAP 30mx0.25 mm kapiller kolon (J&W Scientific) kullanılmıştır.

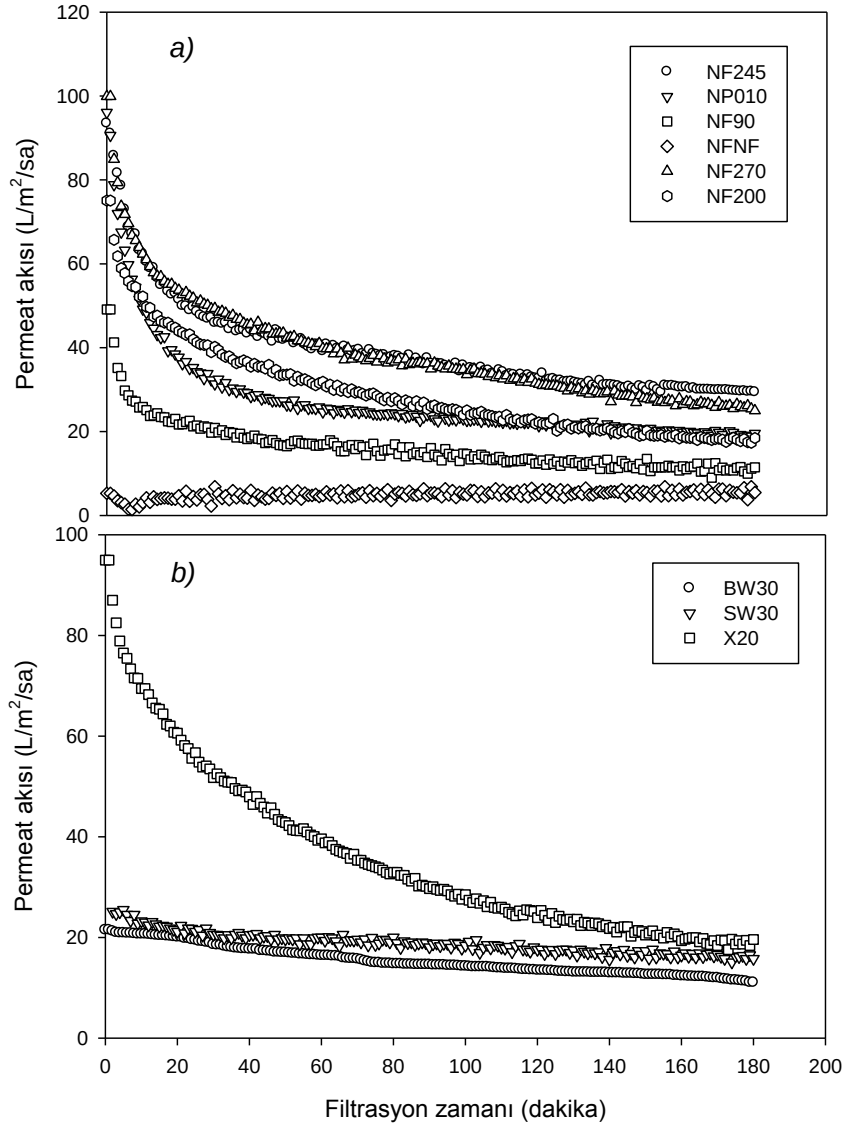
Membranlara ait SEM ve AFM görüntüleri GYTE Malzeme Mühendisliği Bölümü’nde uzman personel tarafından çekilmiştirSEM analizleri SEM analizleri her membranın ortasından bir parça kesilerek yapılmıştır. Membranlar 0.5×0.5 cm boyutlarda kesilerek Au ile kaplanmış ve analiz edilmiştir.

4 BULGULAR

4.1 Kesikli İşletmeli Membran Sistemi (Çapraz Akışlı) Deneme Sonuçları

4.1.1 Tavuk gübresinden azot giderimi için membran tipinin belirlenmesi

Literatürde ağırlıklı olarak domuz ve büyükbaş atıklarının membran filtrasyonu uygulamalarına ait çalışmalar var olmakla birlikte tavuk atıklarına ait çalışmalar oldukça sınırlıdır. besleme karakteristiği, konsantrasyon faktörü ve deneysel düzenekler (değişken ve sabit sıcaklıklar, sabit ve değişken basınçlar, çalışmanın süresi vb.) değişiklik gösterdiğinden ve her zaman tam olarak tanımlanamadığından dolayı bu sonuçlar dikkatlice karşılaştırılmalıdır. Her membranın kendi spesifik karakteristiği ve besleme çözeltisinin çeşitlenmesinin fonksiyonu olarak performans değerleri bilinmektedir. Ancak besleme çözeltisine bağlı olarak membran performansı ve membran karakteristiği arasındaki ilişki halen çok açık değildir. Bu yüzden herhangi bir membran çalışması için membran tipinin seçimi oldukça önemlidir. Bu bakış açısından yola çıkarak, öncelikli olarak membran seçimi çalışmalarında altı NF membran (NF90, NF200, NF245, NF270, NF-NF, NP010) ve üç RO membran (BW30, SW30, X20) amonyak ve TN giderimi performansları açısından değerlendirilmiştir.



Şekil 4.1 Çeşitli membranların tiplerine ait akı-zaman grafikleri (a) NF membranlar ($\Delta P=15$ bar) (b) RO membranlar ($\Delta P=30$ bar)

Şekil 4.1 a ve b’de her bir membran tipine (nanofiltrasyon ve osmoz membranları) ait akı sonuçları sunulmaktadır. NF membranlarda 15 bar, RO membranlarda ise 30 bar basınçta çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.1a’da verilen sonuçlardan NF membranlarının farklı filtrasyon zamanlarında ‘pseudo-steady’ haline ulaştığını görülmektedir. Bu veriler de başlangıç ve yatışkın halindeki membran tıkanmalarının membran tipine bağlı olduğunu göstermektedir.

Başlangıçta filtrasyon denemelerinin ilk 20 dakikasında bütün NF membranlarınsa süzüntü akısında keskin bir düşüş göze çarpmaktadır. NP010 ve NF200 membranları çalışılan bütün diğer NF membranları arasında en hızlı akı düşüşünü veren membranlar olmuştur. Akıdaki bu hızlı düşüşün sebebi membran yüzeyi üzerinde kirleticilerin ani birikmesi ile açıklanabilir. Porların daralması ve membran yüzeyinde kirleticilerin absorpsiyonu sonucunda ortaya çıkan benzer akı azalma durumu bir çok araştırmacı tarafından da literatürde rapor edilmiştir (Nghiem and Hawkes, 2007; Van der Bruggen and Vandecasteele, 2001). NF245, NF270, NP010, NF200, NF90 ve NF-NF membranlarının yatışkın haldeki akı değerleri sırasıyla Çizelge 4.1'de verildiği üzere 29.4, 24.9, 19.6, 18.4, 11.5, and 3.7 L/m²/h olarak bulunmuştur. NF90 ve NF-NF membranları yatışkın haldeki en düşük akıya sahiplerken, NF245 membranı en yüksek akı değerini göstermiş olup bunu NF270, NP010, NF200 membran akı değerleri takip etmiştir. Bununla birlikte NP010 ve NF200 membranları akı değerleri arasındaki fark nispeten önemsizdir. Her membrandaki akı değerlerindeki değişkenliğin sebebi her membranın sahip olduğu kendine özgü yapısal farklılıklardan kaynaklandığı söylenebilir. Tıkanmayı takiben pürüzlülük, membran yüzeyi zeta potansiyeli ve por yapısı değişiklik gösterebilir.

Şekil 4.1b'de RO membranları için zamana bağlı akı değişimleri grafiği verilmektedir. NF membran çalışmalarına benzer şekilde RO membranlarında da filtrasyonun ilk 60 dakikasında süzüntü akılarında keskin bir düşüş oluşmuştur. Diğer tüm RO membranlarının arasında en hızlı akı düşüşü gösteren X20 membranı olmuştur. BW30, SW30, and X20 membranlarına ait yatışkın haldeki süzüntü akı değerleri sırasıyla 11.0, 15.7, and 19.6 L/m²/sa olarak bulunmuştur. yatışkın haldeki en yüksek akı değeri X20 membranına ait olup, bunu SW30 ve BW30 membranlarına ait süzüntü değerleri takip etmiştir.

Çizelge 4.1 Çalışmada kullanılan membranlara ait ilk ve son akı değerleri

Membran Tipi	İlk Akı (L/m ² /saat)	Son Akı (L/m ² /saat)
NF NF	5.2	3.7
NP 010	96.1	19.5
NF 200	75.1	18.4
NF 90	49.1	11.5
NF 270	99.9	24.9
NF 245	93.4	29.4
BW 30	21.4	11.0
SW 30	25.1	15.7
X 20	94.9	19.6

Sonuç olarak, 180 dk boyunca devam ettirilen deneme sonuçlarına göre, genel olarak membran kirlendikçe membran akısının azaldığı ve belirli bir çalışma süresi sonunda akı sabit bir değere düşerek dengeye ulaştığı görülmüştür. Beklendiği gibi membran tipinin başlangıç akıları ve son denge akısı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu gözlenmiştir. Yapılan deneyler neticesinde nanofiltrasyon membranları içinde en yüksek akı değeri NF245 membranında, ters osmoz membranları arasında ise X20 membranında elde edilmiştir. (Çizelge 4.1)

Farklı NF ve RO membranların süzüntü örneklerinde perfonmans değerlendirmeleri için pH, iletkenlik, KOİ, NO₃-N, NO₂-N, NH₄-N, TN ve TP analizleri gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.2 Farklı NF ve RO membran süzütüsüne ait analiz sonuçları

Membran	iletkenlik (mS/cm)	COD (mg/L)	NO ₃ ⁻ -N (mg/L)	NO ₂ ⁻ -N (mg/L)	NH ₄ ⁺ -N (mg/L)	TN (mg/L)	TP (mg/L)
NF NF	1.84	248 (95)	6.10 (94)	0.047 (98)	156 (76)	213 (82)	0.305 (99)
NP010	6.46	976 (79)	22.92 (79)	0.036 (99)	584 (11)	1090 (8)	0.498 (99)
NF200	4.62	688 (85)	7.24 (93)	0.024 (99)	528 (20)	605 (49)	0.310 (99)
NF90	1.52	68 (99)	2.61 (98)	0.012 (99)	116 (82)	206 (83)	0.259 (99)
NF270	5.11	352 (93)	8.21 (93)	0.022 (99)	408 (38)	630 (47)	0.302 (99)
NF245	4.80	344 (93)	6.69 (94)	0.019 (99)	428 (35)	635 (46)	0.259 (99)
BW30	0.83	34 (99)	0.97 (99)	0.013 (99)	80 (89)	141 (88)	0.071 (99)
SW30	0.77	24 (99)	0.44 (99)	0.008 (99)	83 (87)	175 (85)	0.020 (99)
X20	0.27	27 (99)	0.26 (99)	0.003 (99)	23 (97)	93 (92)	0.017 (99)

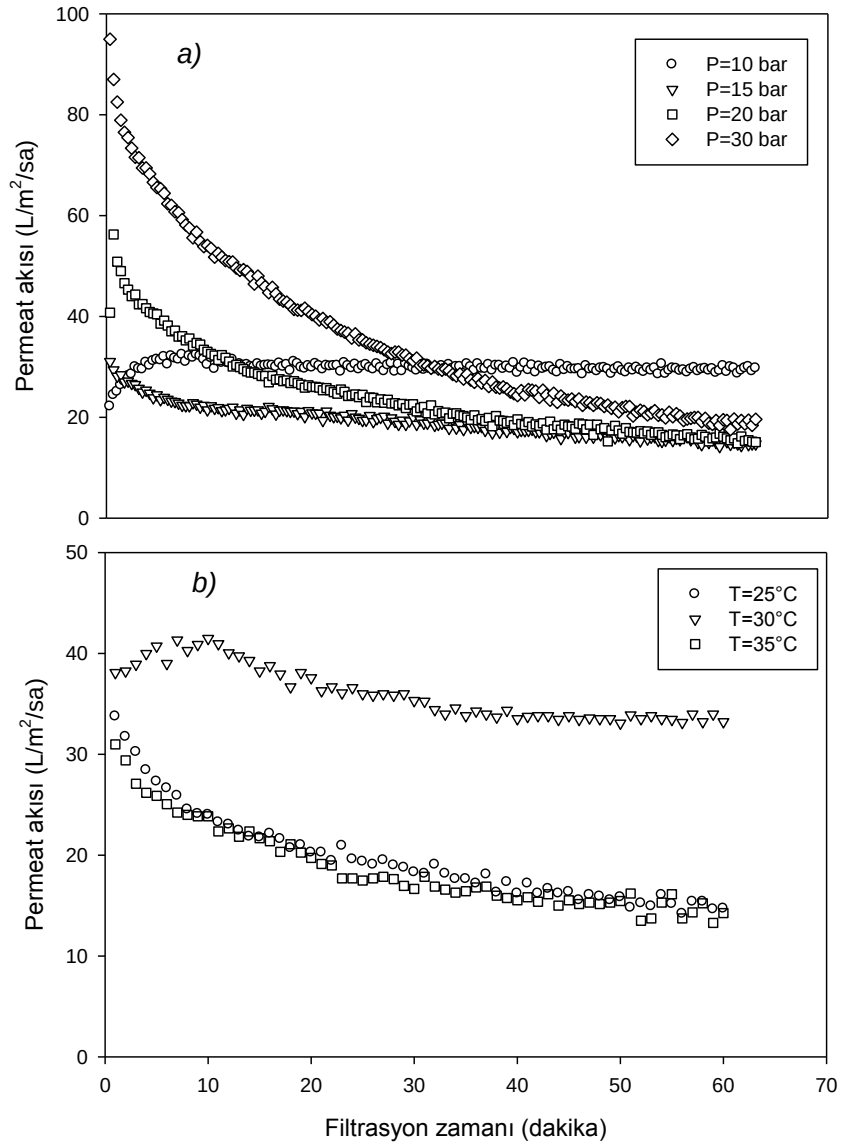
**parantez içindeki değerler %giderimi ifade etmektedir*

Çizelge 4.2’de membran tipinin seçimi sırasında yapılan analizlere ait deneme sonuçları verilmektedir. KOİ ve NO₃-N giderimleri %79-99 aralığında değişmiştir. KOİ giderimi açısından, NF90, BW30, SW30 ve X20 membranlarının en yüksek verim değerine (%99) sahip olduğu, benzer şekilde bu membranların NO₃-N giderim verimlerinin %98’den yüksek olduğu görülmektedir. En kötü KOİ gideriminin gerçekleştiği membran giriş KOİ değerinin 4610 mg/L’den 976 mg/L değerine düşmesi sebebiyle NP010 olarak belirlenmiştir. Diğer yandan en iyi çıkış KOİ değeri SW30 membranında (24 mg/L) ölçülmüştür. Süzütüde en düşük NO₃-N miktarı (0.26 mg/L) olarak X20 membran çıkış suyunda ölçülürken, bu değer en yüksek NP010 membranında 22.9 mg/L olarak belirlenmiştir. Test edilen bütün membranlar %98’den yüksek verim ile hem NO₂-N hem de TP giderim perfonması göstermiştir. NP010 en kötü NH₄-N ve TN giderimi (584 mg/L ve 1090 mg/L), X20 membranının NH₄-N and TN derişimleri açısından sırasıyla 23 ve 93 mg/L değerleri ile diğer membranlar arasında en iyi performansa sahip olduğu görülmüştür. En iyi bakiye NO₂-N ve

TP konsantrasyonları sırasıyla 0.03 mg/L (X20 membran) ve 0.17 mg/L (X20 membran) olarak ölçülmüştür. Özellikle azot bileşiklerinin giderimine bağlı olarak performans değerlendirmesi yapıldığında denemesi gerçekleştirilen membranlar arasında en tatmin edici sonuçlar X20 membranı ile elde edilmiştir. NF membranlarından NF90 membranına ait analiz sonuçları değerlendirildiğinde TN (%83) ve $\text{NH}_4\text{-N}$ (%82) giderim gerçekleştirildiği görülmektedir.

Bu sonuçlar ışığında RO membranlara fazla ihtiyaç olmadan NF90 membranın da tek başına kullanılabileceği söylenebilir. Diğer yandan, RO membranları ile kombine (ardışıklı) olarak kullanılması yüksek amonyak giderimine ek olarak RO membran tıkanmalarını önlemek, membrane ömrünü uzatmak ve akı artışını sağlamak için iyi bir ön işlem uygulaması olabilmektedir.

Membran çalışmalarında membran tipinin seçimi kadar işletme parametrelerinin de önemli olması nedeni ile uygun membran seçimi denemeleri kapsamında basınç ve sıcaklığın akı üzerine olan etkisi de araştırılmıştır. X20 membranının başlangıç akısının ($94.9 \text{ L/m}^2/\text{saat}$) ve yatışkın hal akısı ($19.6 \text{ L/m}^2/\text{saat}$) diğer 2 ters osmoz membranından daha yüksek olması ve amonyak giderimi açısından da en iyi sonucun belirtilen membranla elde edilmesi nedeni ile optimizasyon deneylerinin X20 membranla yapılmasının uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Bu kapsamdaki deneyler 4 farklı basınçta (10, 15, 20, 30 bar) ve 3 farklı sıcaklıkta (25, 30, 35 °C) gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.2 (a) dört farklı basınçta 10 bar (○), 15 bar (▽), 20 bar (□), ve 30 bar (◇) (b) üç farklı sıcaklıkta (○), 25 °C (▽), 30 °C (□), and 35 °C (Δ). (X20 membranı için test şartları; AKM: 1,072 mg/L, çapraz akış hızı: 2.0 m/s, T: 25±1°C, ve pH: 7.3±0.2).

Farklı besleme basınçları altında zamanın bir fonksiyonu olarak süzüntü(permeat) akı profili Şekil 4.2a’da sunulmaktadır. 10 bar basınçtaki yatışkın hal permeat akısındaki artışın sebebi düşük basınç uygulamasının membrane yüzeyindeki organik madde absorpsiyonunun ve konstrasyon polorazisyonunun azalması ile açıklanabilir. Ayrıca 15, 20, 30 bar gibi artan besleme basınçları ile birlikte X20 membranın yatışkın hal süzüntü akısının da arttığı gözlemlenmiştir. Yüksek basınç uygulamasının kapalı durumdaki porların açılarak etkin por sayısının artması sebebiyle başlangıçta yüksek bir süzüntü akısına da sebep

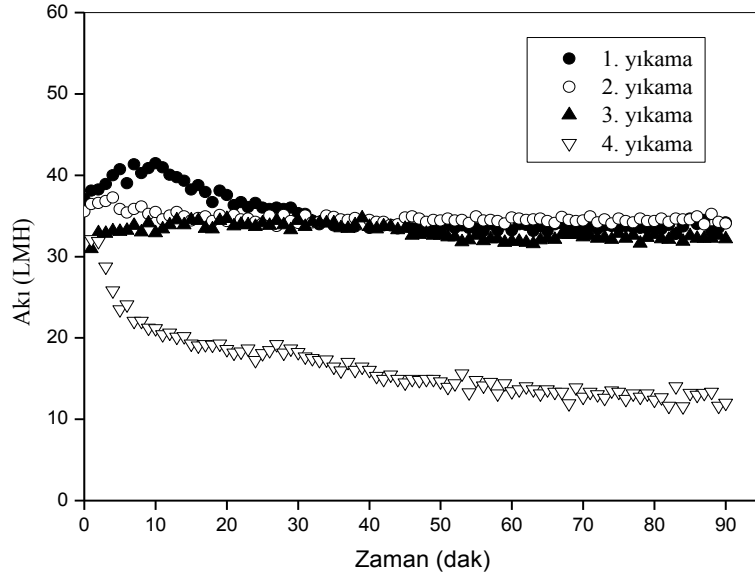
olduğu bilinmektedir. Öte yandan, RO membranlarının aktif yüzey yapısında konumlanmış olan açık porların da nanokolloid ve inorganik tıkanmalarla kapanabileceği bilinmektedir (Antony, Low et al. 2011). Şekil 4.2'den açıkça görüldüğü üzere, artan basınçlarla birlikte artan tıkanmalarla bağlı olarak akılarda azalma olduğu görülmektedir. Ayrıca, yüksek basınçlarda özellikle 20 ve 30 barlarda konstarasyon polarizasyonu (KP) dominant hale gelebilir. Benzer sonuçlar literatürde de raporlanmıştı (Kaya et al.2010). Genelde trans membran basıncı (TMP) artarken KP artıp akı azalmaktadır (Fernández et al. 2005). Basınçlar 15'den 30 bara çıkartıldığında membranların yatışkın hal süzüntü akıları $14.7 \text{ L/m}^2 \text{ h}$ den $19.6 \text{ L/m}^2 \text{ h}$ değerine çıkmıştır. 10 barda ise bu değer $29.7 \text{ L/m}^2 \text{ h}$ olarak ölçülmüştür.

En iyi filtrasyon sıcaklığını belirlemek üzere, çözelti sıcaklığı 25, 30, 35 °C, olarak ayarlanmış ve her sıcaklık için ayrı süzme denemeleri yapılmıştır. Şekil 4.2b 10 bar sabit çalışma basıncı altında sıcaklığın süzüntü akısı üzerine etkisini göstermektedir.yüksek sıcaklık şartlarının kullanımı viskositedeki azalmadan dolayı daha yüksek RO membran akısı elde edilmesini sağlamıştır.

Yüksek sıcaklık şartları sadece akının iyileşmesini sağlamamış aynı zamanda membranın bariyer tabakasının oluşturan polimer matriksinin morfolojisini ve yapısını değiştirerek por yarı çapını ve membranın tutabileceği en düşük molekül ağırlığı değerini yükselmiştir (Sharma et al. 2003).

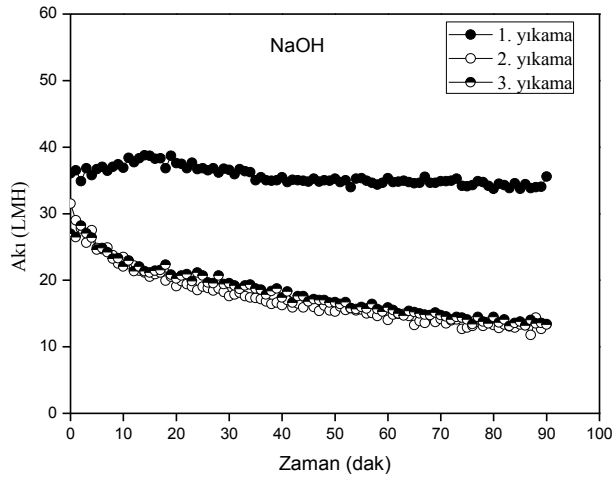
4.1.2 Membran kirliliğinin incelenmesi ve fiziksel/kimyasal temizleme metodlarının uygulanması

Membran temizliği hem teknik hem de ekonomik açıdan membranın daha uzun süreli kullanımı için önem taşımaktadır. En uygun temizleme metodunun tespit edilebilmesi amacıyla hem fiziksel hem kimyasal membran temizlik yöntemleri uygulanmıştır.



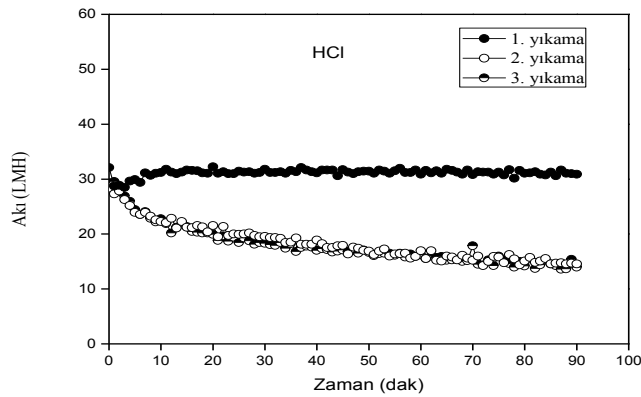
Şekil 4.3 Fiziksel yıkama uygulamasına ait akı-zaman grafiği

Fiziksel yöntemle membran temizliğinde, 10 bar basınç ve 30 °C sıcaklıkta işletildikten sonra yüzeyi bir sünger parçası yardımıyla dikkatli bir biçimde saf suyla yıkanan ve modüle yerleştirilen X20 membranı 1.5 saat 10 bar basınç ve 30 °C sıcaklıkta çalıştırılan sistemden membran çıkarılıp tekrar süngerle üzerinde oluşan kek tabakası uzaklaştırılmıştır. Bu işlem 4 kere tekrar edilip ilk 360 dakikalık zaman diliminde fiziksel yıkama yapılmıştır. İlk yıkamanın başlangıç akısı 38.1 L/m²/saat iken 4. yıkama sonunda son akısının 12.0 L/m²/saat olduğu görülmüştür. 4. yıkama sonrasında membran iyice kirlenmiş ve akısının keskin bir şekilde düştüğü saptanmıştır (Şekil 4.3)



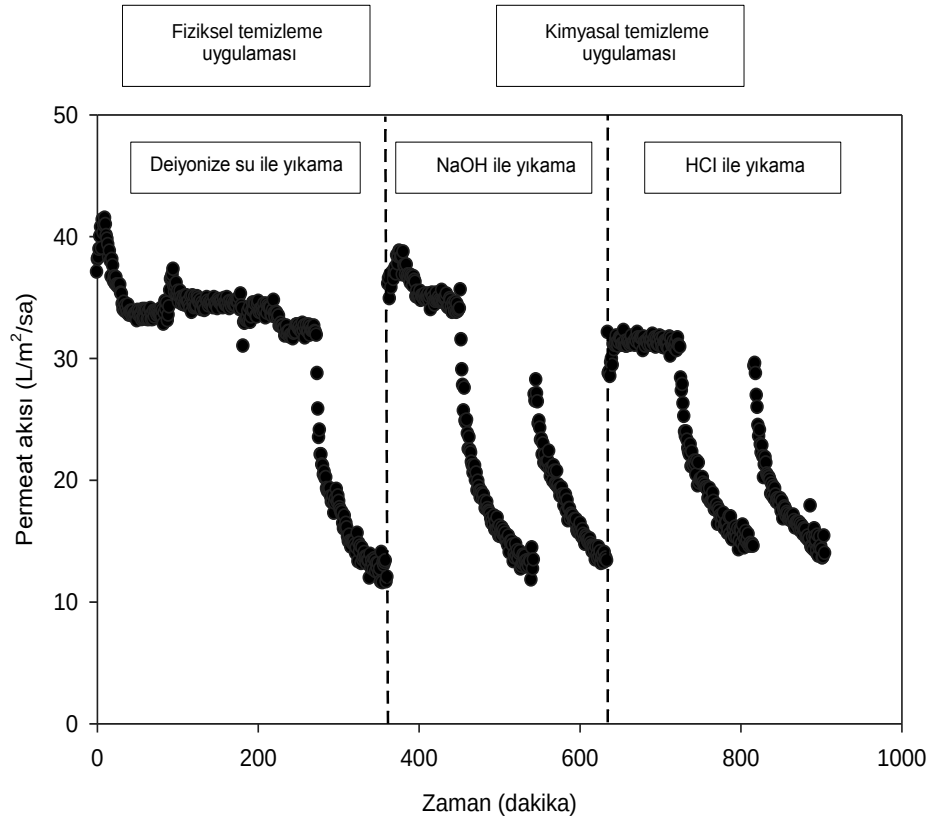
Şekil 4.4 NaOH ile yıkanan membranın akı-zaman grafiği

Fiziksel yıkama sonunda ilk başlangıç akısına ulaşabilmek amacıyla membran kimyasal olarak da temizlenmiştir. Kimyasal yıkama asidik ve bazik olmak üzere 2 aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. İlk olarak % 0.5' lik NaOH çözeltisi hazırlanmış ve kirli membran 1 gün boyunca buzdolabında +4 °C 'de bu çözelti içerisinde bekletilmiştir. Sisteme yerleştirilen membran 1.5 saat çalıştırılmış ve sonrasında 2. yıkama fiziksel olarak yapılmıştır. NaOH ile yıkanan membranın ilk akısı 36.5 L/m²/saat iken 4.5 saat sonunda son akısı 13.3 L/m²/saat olmuştur (Şekil 4.4).



Şekil 4.5 HCl ile kimyasal yıkamaya ait akı-zaman grafikleri

İkinci kimyasal temizleme uygulaması olarak kirli membran beherde saf suyun içinde 1 N HCl ile pH 2'ye düşürülmüştür. 1 gün boyunca buzdolabında +4 °C 'de bu çözelti içerisinde bekletilmiştir. Sisteme takılarak 3 kere aynı şekilde yıkama yapılmıştır. İlk yıkamada başlangıç akısının 32.1 L/m²/saat ve denge akısının 30.9 L/m²/saat olduğu, 3. yıkama sonunda ise başlangıç akısının 29.3 L/m²/saat'e ve denge akısının ise 13.9 L/m²/saat'e düştüğü görülmüştür (Şekil 4.5).



Şekil 4.6 Fiziksel yıkama etkisinin gösterildiği akı-zaman grafiği

Fiziksel ve kimyasal yıkama metotlarının peşpeşe yaklaşık 900 dakika boyunca uygulanması ile meydana gelen akı değişimleri grafiği Şekil 4.6'da verilmektedir. Grafiğe bakıldığında hem asidik hem de bazik yıkamanın birbirine yakın derecede membranı temizledikleri ancak bazik yıkamanın asidik yıkamaya göre membran üzerinde biriken organik maddeleri gidermede nispeten daha etkili olduğu görülmektedir.

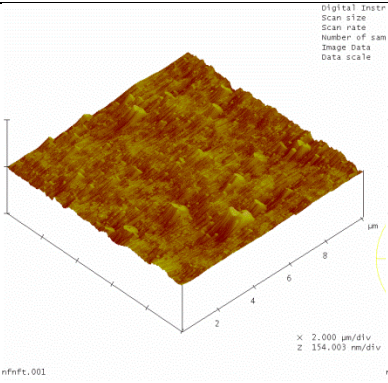
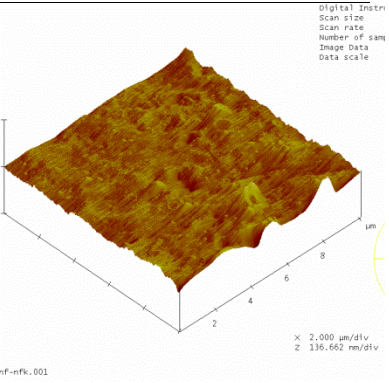
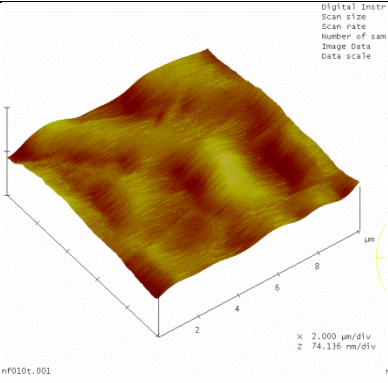
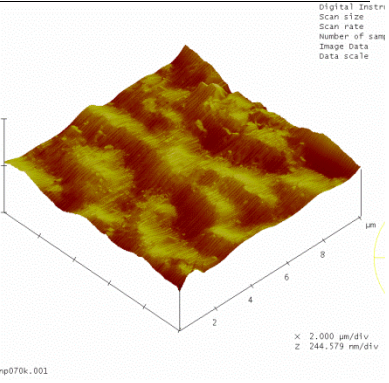
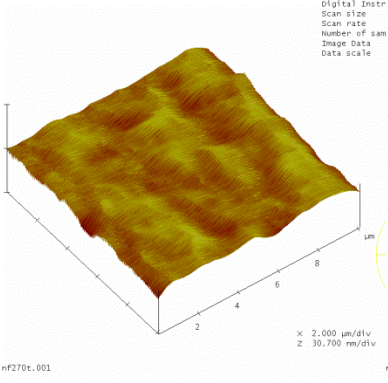
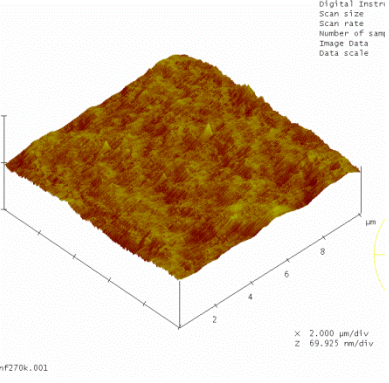
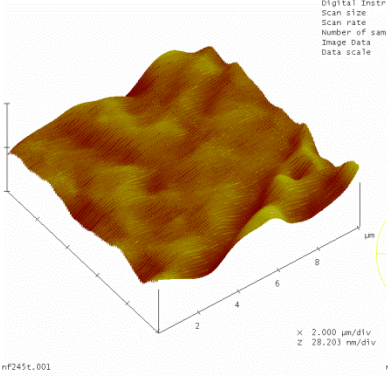
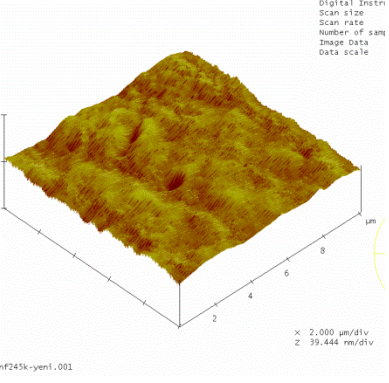
4.1.3 Temiz ve kirli membranın karakterizasyonu

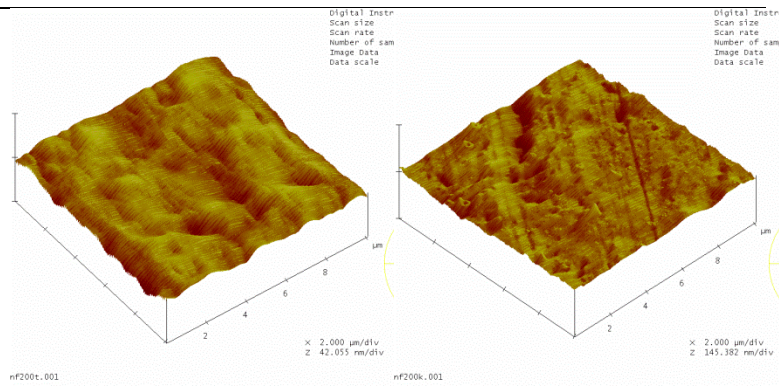
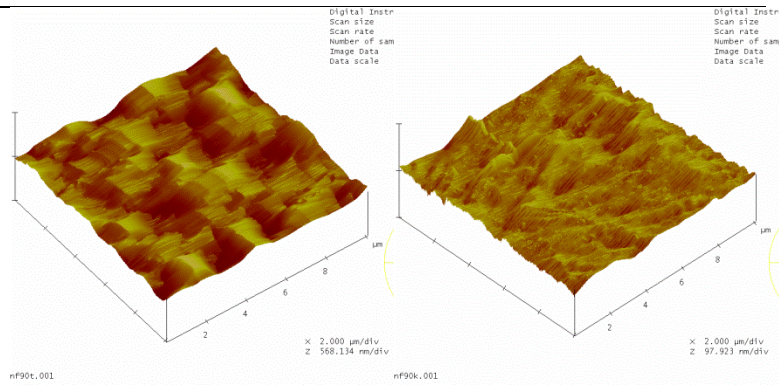
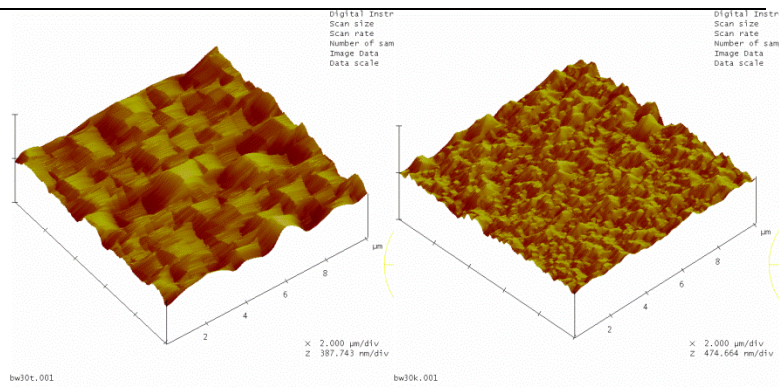
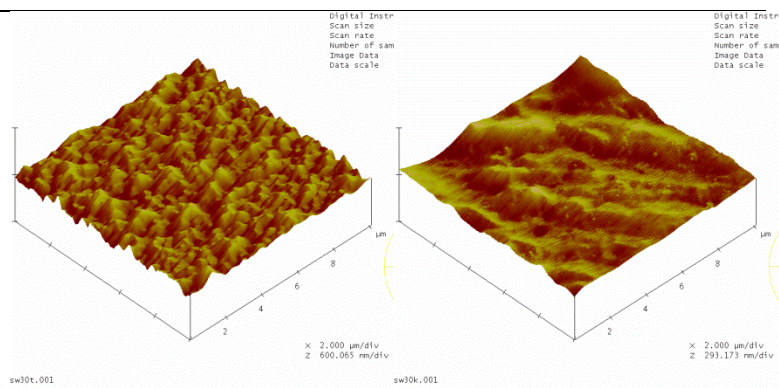
Bilindiği gibi membran çalışmalarında membran kirlenmesinin karakterize edilmesinde AFM ve SEM analizleri oldukça önem taşımaktadır.

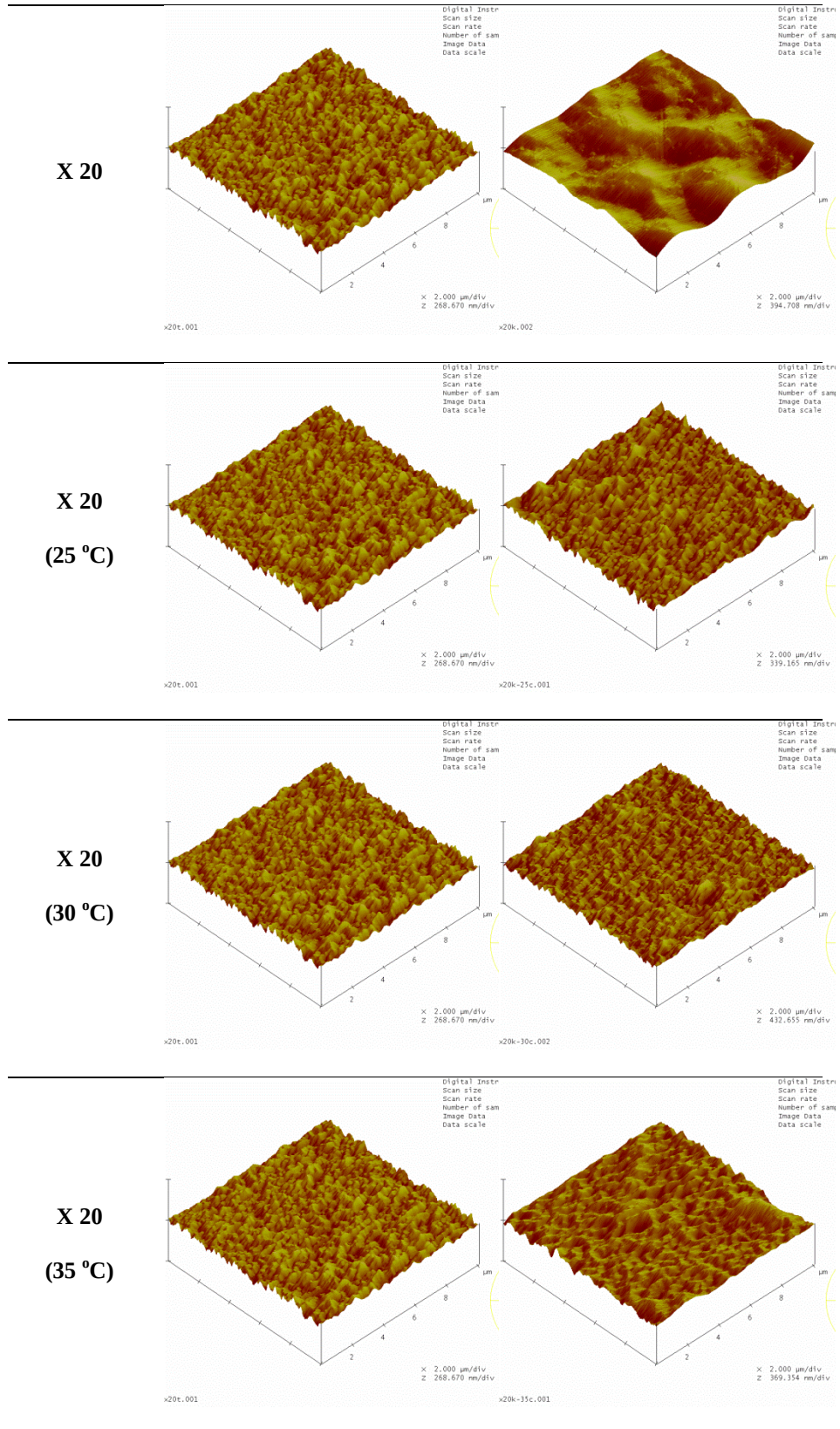
Çizelge 4.3 Temiz ve kirli membranlara ait Rms, Ra, Rmax değerleri

Membran Tipi	Temiz membran			Kirli membran		
	R _{ms} (R _q)	R _a	R _{max}	R _{ms} (R _q)	R _a	R _{max}
NF NF	8.937	5.472	124.72	8.261	5.029	188.68
NP 010	9.157	7.190	117.55	14.418	11.124	176.53
NF 270	2.374	1.683	41.727	17.212	13.364	176.58
NF 245	1.739	1.289	17.616	5.266	3.209	114.65
NF 200	3.208	2.499	26.871	8.537	5.557	182.90
NF 90	36.699	26.432	366.96	35.790	28.232	311.39
BW 30	30.145	22.918	318.00	41.484	32.473	381.20
SW 30	61.473	49.081	476.06	12.762	9.846	115.12
X 20	34.304	27.453	299.17	38.883	31.127	325.83
X 20 (25 °C)	34.304	27.453	299.17	38.883	31.127	325.83
X 20 (30 °C)	34.304	27.453	299.17	41.385	32.579	386.06
X 20 (35 °C)	34.304	27.453	299.17	33.668	26.504	345.88

AFM analizinde önemli olan Karekök ortalama pürüzlülük ($R_q=R_{ms}$) Ortalama Pürüzlülük (R_a), Maksimum Pürüzlülük (R_{max}) değerleri membran tiplerinin değişimiyle önemli değişiklikler göstermektedir. Çizelge 4.3’de membran tipleri ve sıcaklıklara bağlı olarak temiz ve kirli membranların yüzey pürüzlülüklerinde meydana gelen değişim gösterilmektedir.

Membran Tipi	Temiz membranin AFM görüntüsü	Kirli membranin AFM görüntüsü
NF NF		
NP 010		
NF 270		
NF 245		

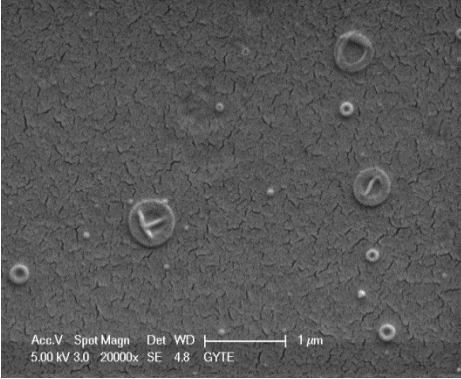
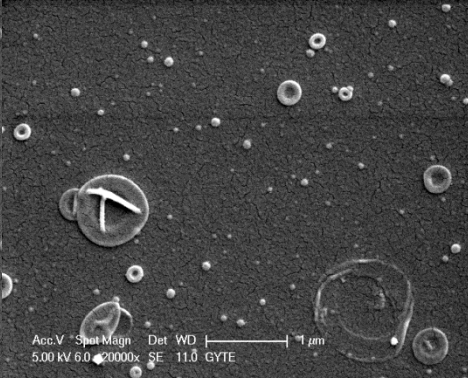
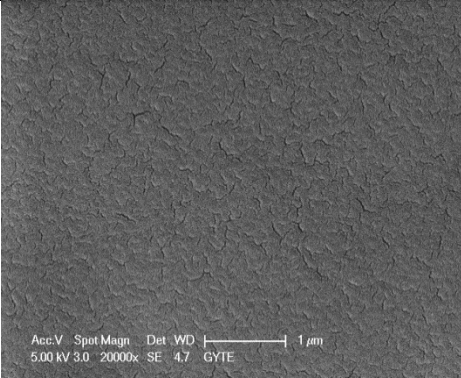
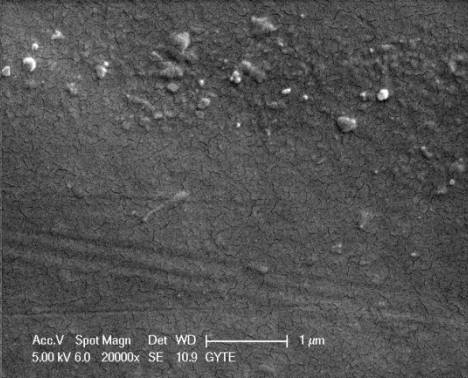
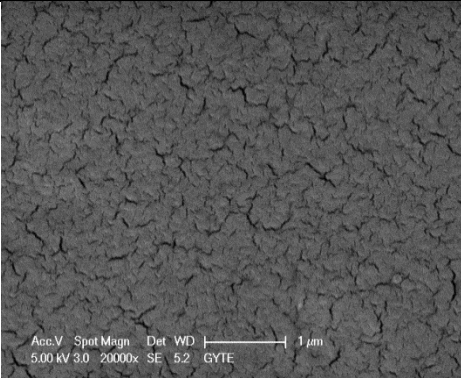
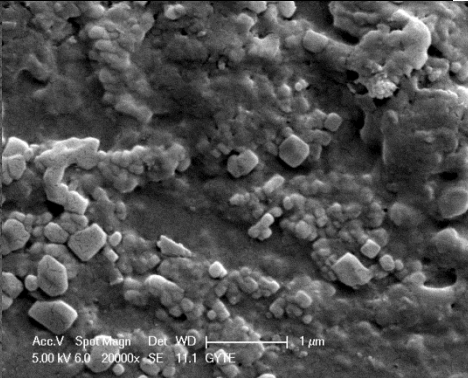
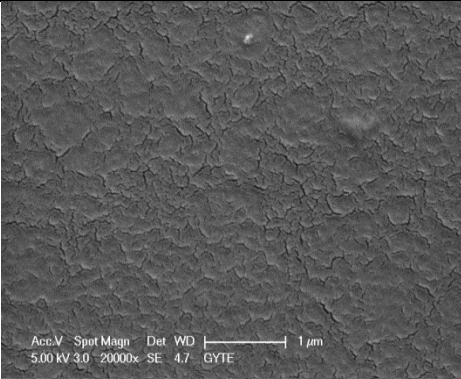
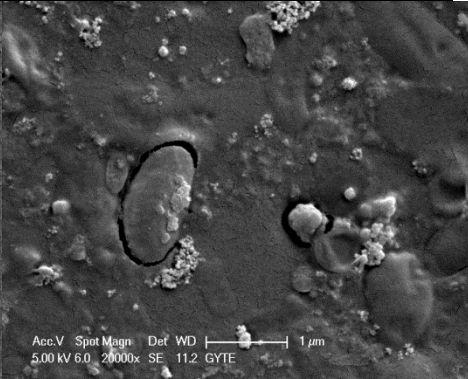
NF 200**NF 90****BW 30****SW 30**

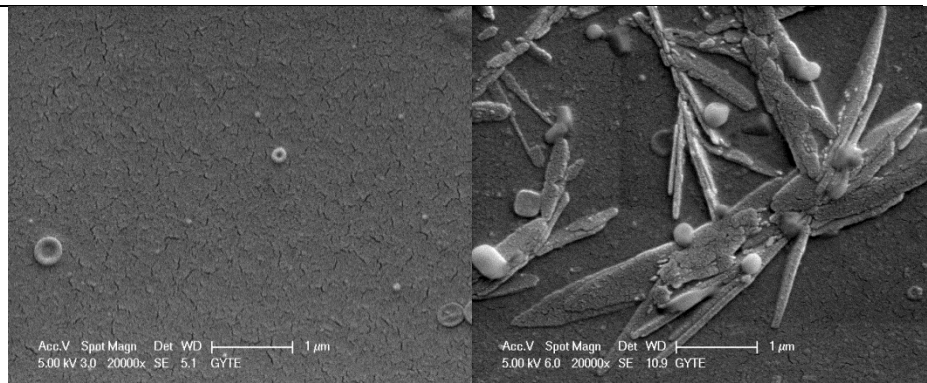
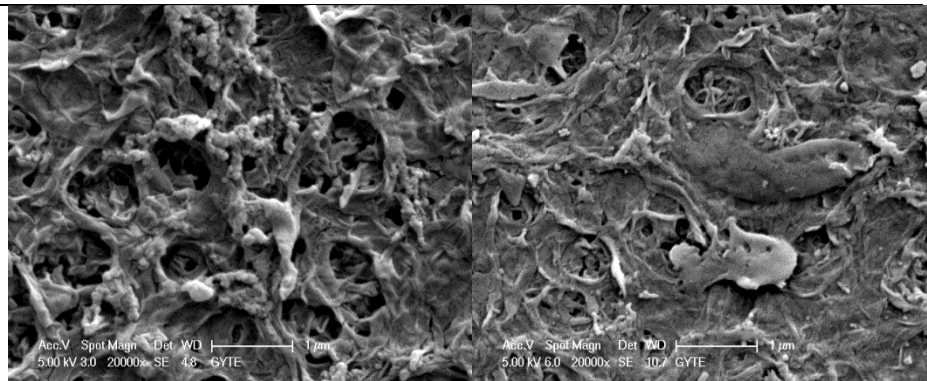
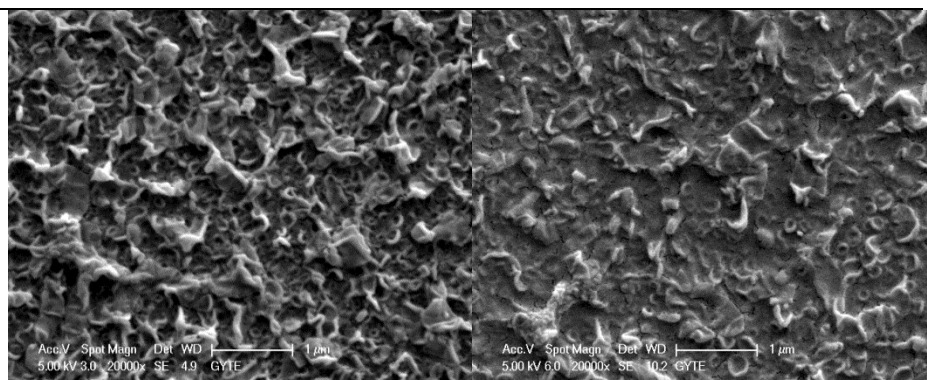
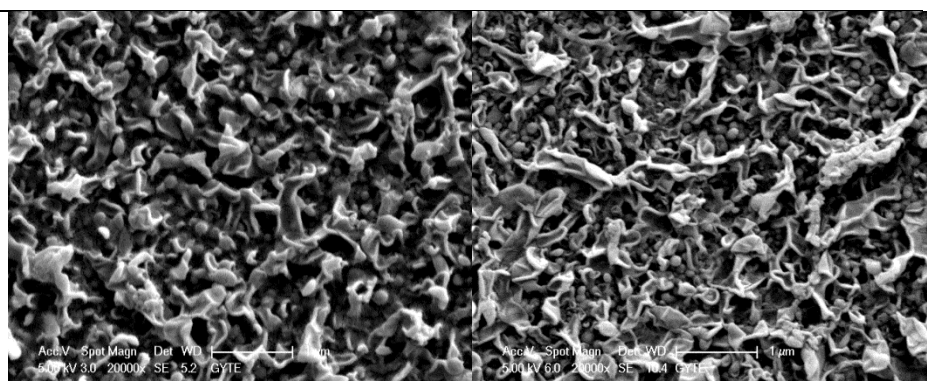


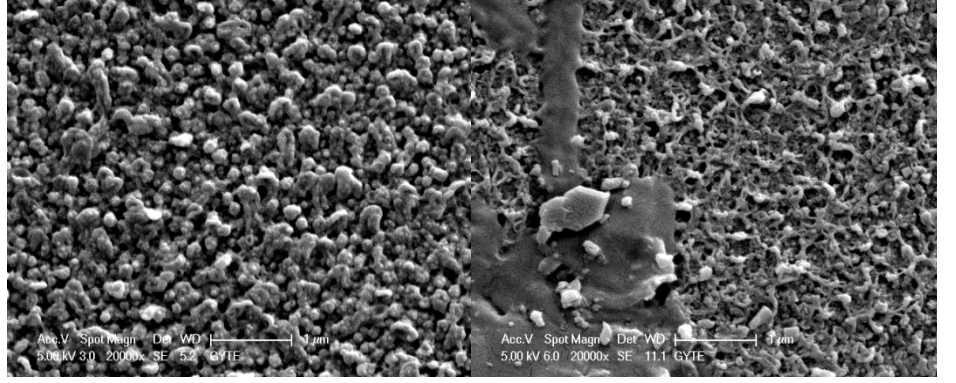
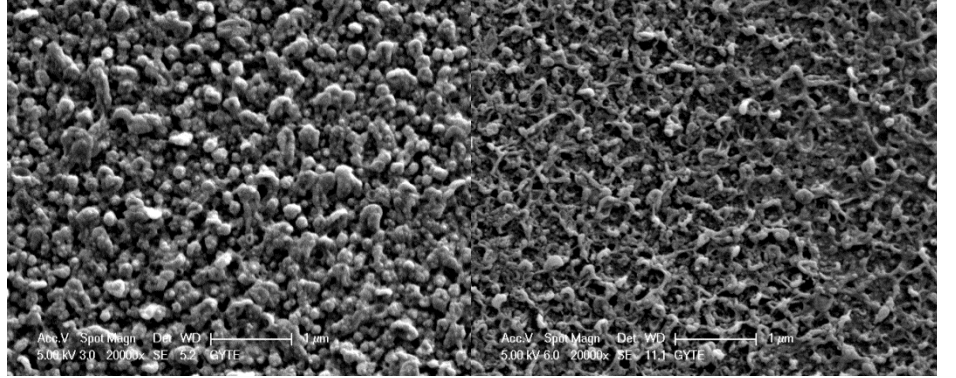
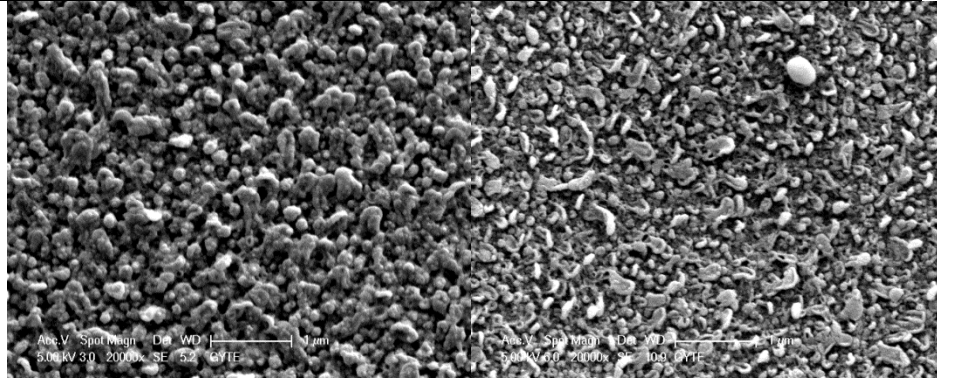
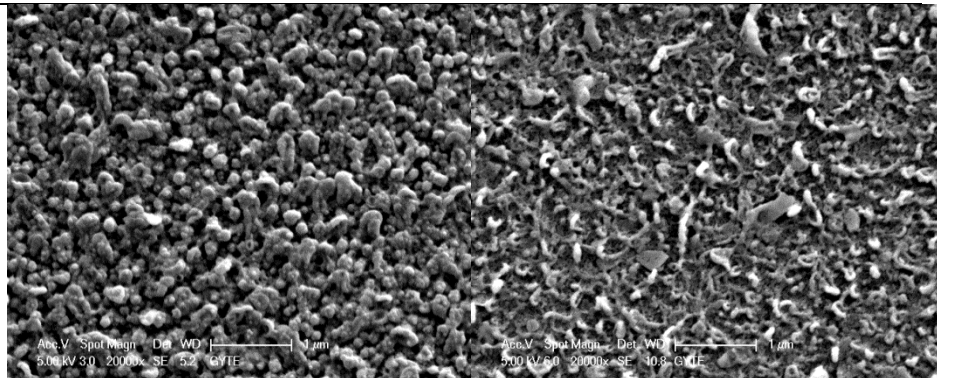
Şekil 4.7 Membranlara ait AFM görüntüleri

Şekil 4.7’de hem temiz hem de kirli membranlara ait AFM görüntüleri verilmektedir. Çizelge 4.3’de görüldüğü üzere temiz NF245, NF200, NF270 membranlar en düşük R_{max} değerine sahipken temiz NP010, NF-NF, NF90 membranlar ise en yüksek R_{max} değerine sahiptir. Ters osmoz membranlar içinde temiz X20 membranı BW30 ve SW30 membranlara göre daha düşük R_{max} değerine sahiptir. Kirli NF membranlardan NF245, NF200, NF270 membranların R_{max} değerlerindeki artış membran yüzeyinde biriken kirleticilerin membranı daha pürüzlü yaptığı görülmektedir. Kirli NP010, NF-NF, NF90 membranların R_{max} değerlerindeki artış diğer NF membranlara göre daha azdır. Kirli X20 membranının R_{max} değeri temiz membranın değerine yakın çıkmıştır.

Membran çalışmalarında membran kirlenmesinin tayin edilmesinde ve membran yüzeyinde meydana gelen değişimleri açıklayabilmek için başvuru en önemli mikroskopik görüntüleme yöntemlerinden biri SEM tekniğidir. Günümüzde, gerek konsantrasyon polarizasyonu ve kek tabakasından meydana gelen kirlenmenin gerekse de gözenek tıkanmasından meydana gelen kirlenmenin analizi için SEM vazgeçilmez yöntemlerden biri olmuştur. Membranlarda meydana gelen in-situ ve ex-situ kirlenmelere neden olan temel kirleticileri yorumlamak ve membran kirlenmesinde dominant rol oynayan kirleticiyi tespit edebilmek için birçok cihaz kullanılmakta olup SEM bunların başında gelmektedir. SEM sistemlerinin kullanılmasıyla birlikte, membranların gözeneklerin incelenmesi, üzerinde biriken kirleticilerin tanımlanması ve bu kirleticilerin gözenek içindeki dağılımlarının saptanmasında büyük kolaylıklar sağlanmıştır. SEM diğer sistemlerle birlikte kullanıldığında membran kirlenmesinin karakterize edilmesine yardımcı olur ve önemli yeni bilgiler temin eder.

Membran	Temiz membranın SEM görüntüsü	Kirli membranın SEM görüntüsü
NF- NF	 Acc.V Spot Magn Det WD 1 µm 5.00 kV 3.0 20000x SE 4.8 GYIE	 Acc.V Spot Magn Det WD 1 µm 5.00 kV 6.0 20000x SE 11.0 GYIE
NP010	 Acc.V Spot Magn Det WD 1 µm 5.00 kV 3.0 20000x SE 4.7 GYIE	 Acc.V Spot Magn Det WD 1 µm 5.00 kV 6.0 20000x SE 10.9 GYIE
NF270	 Acc.V Spot Magn Det WD 1 µm 5.00 kV 3.0 20000x SE 5.2 GYIE	 Acc.V Spot Magn Det WD 1 µm 5.00 kV 6.0 20000x SE 11.1 GYIE
NF245	 Acc.V Spot Magn Det WD 1 µm 5.00 kV 3.0 20000x SE 4.7 GYIE	 Acc.V Spot Magn Det WD 1 µm 5.00 kV 6.0 20000x SE 11.2 GYIE

NF200**NF90****BW30****SW30**

X20**X20**
25 °C**X20**
30 °C**X20**
35 °C

Şekil 4.8 Membranlara ait SEM görüntüleri

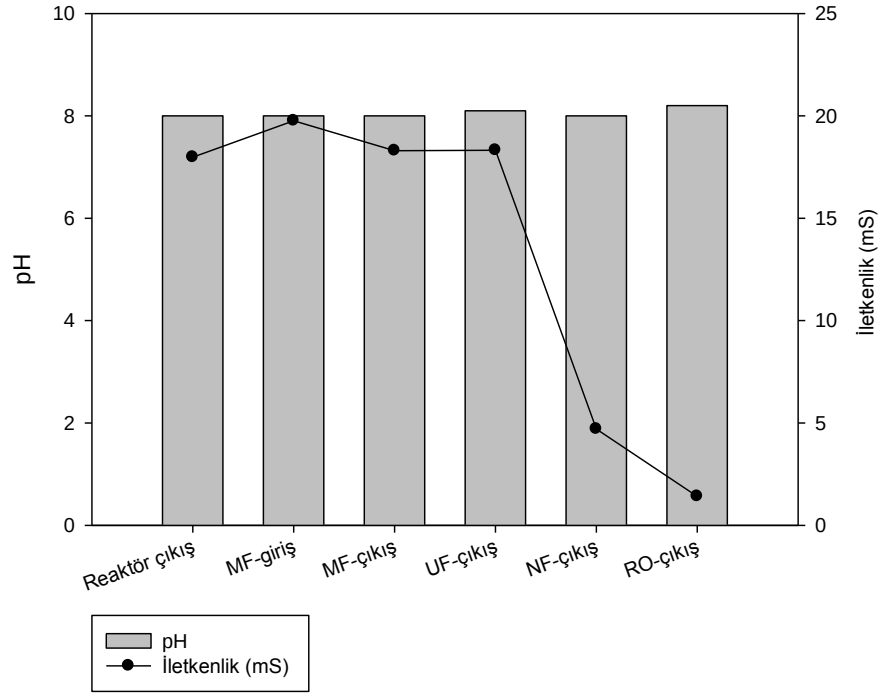
Şekil 4.8’de NF membranların üzerinde bir kek tabakasının olduğu ve NF270, NF245, NF200, NP010 membranların NF-NF ve NF90 membranlara göre daha fazla kirlendiği görülmektedir. Bunun nedeninin membran materyali ile kirletici arasında meydana gelen etkileşimlerin farklı olmasından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Akı değerleri SEM sonuçları ile karşılaştırıldığı zaman membran üzerinde oluşan kek tabakasının akı azalmasına neden olduğu söylenebilir.

4.2 Sürekli İşletmeli Membran Sistemi Deneme Sonuçları

Çalışmanın ikinci kısmında sürekli beslemeli anaerobik biyoreaktör sistemi (2 L ve 100 L kapasiteli reaktörler) devreye alınmış ve sürekli işletmeli membran denemeleri gerçekleştirilmiştir.

4.2.1 Membran süzüntü ve atık hattı sularının karakterizasyonu

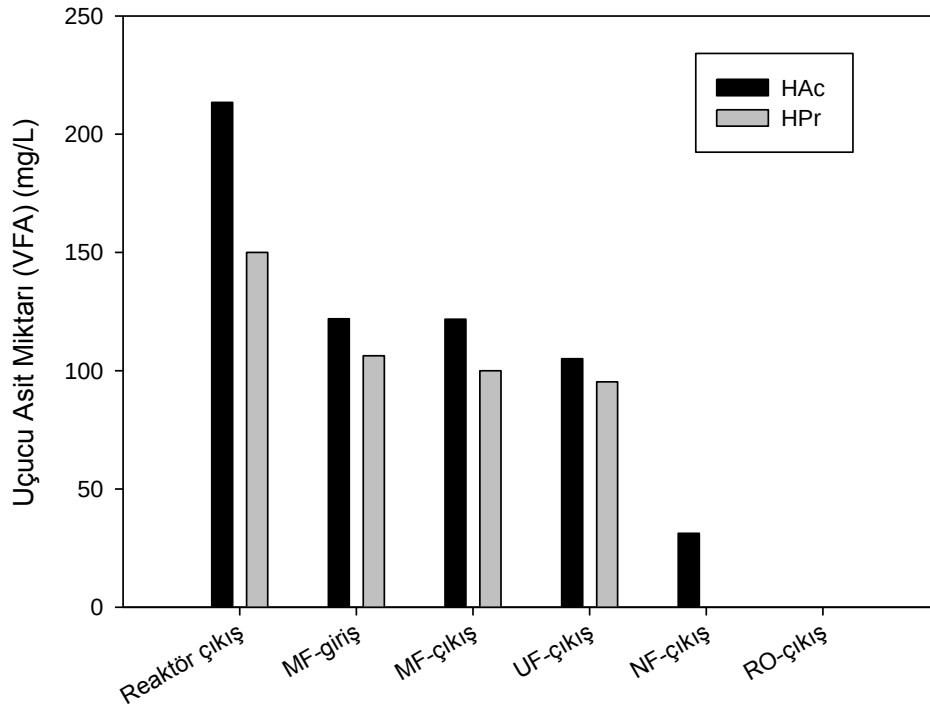
100L kapasiteli anaerobik biyoreaktörün çalıştırılmasında tavuk atığının sulandırma suyu olarak kullanılan membran süzüntü suyunun ve bu filtrasyon işlemi sonunda arta kalan atık hattı sularının karakterizasyon sonuçlarına ait grafikler Şekil 4.9-4.16 aralığında verilmektedir.



Şekil 4.9 Membran süzüntü örnekleri pH ve iletkenlik grafikleri

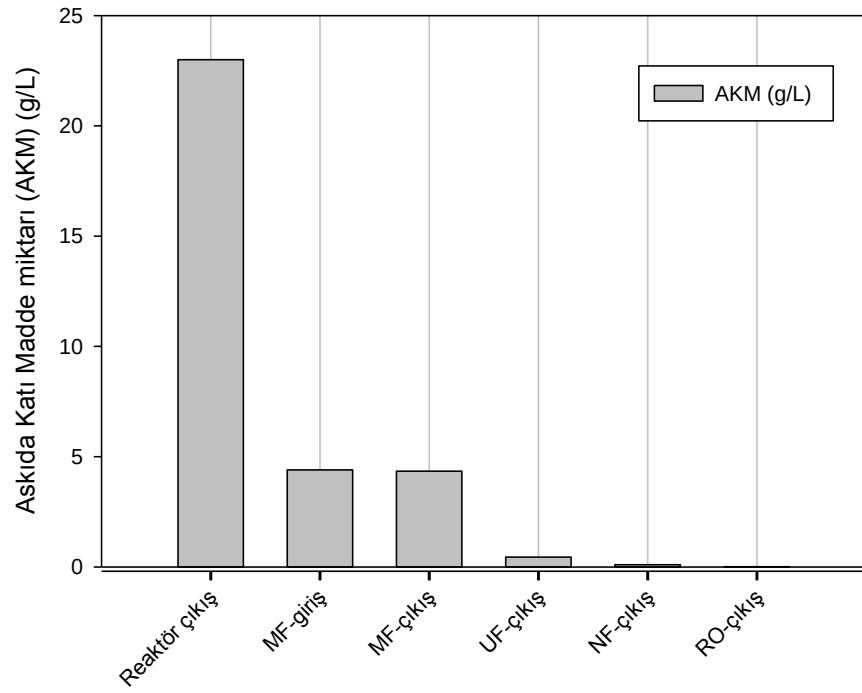
Şekil 4.9’da membran süzüntü örneklerine ait pH ve iletkenlik grafikleri verilmektedir. Grafikler incelendiğinde reaktör çıkış örneklerinde ve filtrasyon sonrası örneklerde pH’nın 8.0-8.5 seviyelerinde olduğu görülmektedir.

Sulu bir çözeltinin elektriği iletme kabiliyetinin sayısal bir ifadesi olan İletkenlik değerlerine bakıldığında ise reaktör çıkış, MF giriş, MF çıkış, UF çıkış örneklerinde birbirine yakın 17-18 mS arasında iken, NF çıkış örneklerinde 4.7 mS değerlerine, RO çıkış örneklerinde ise 1.4 mS değerlerine kadar düştüğü görülmektedir.



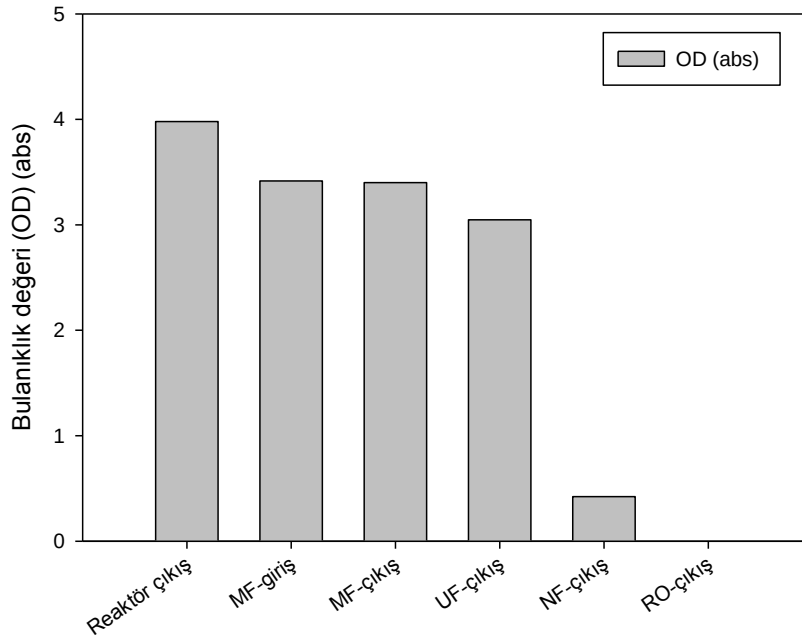
Şekil 4.10 Membran süzöntü örnekleri VFA grafiği

Şekil 4.10’da membran ünitelerinden geçerek elde edilen süzöntülerin uçucu yağ asitlerinden HAc ve HPr miktarlarındaki değişim görülmektedir. Reaktör çıkış örneklerinde 213 mg/L HAc, 150 mg/L HPr tespit edilmiştir. MF giriş ve MF çıkış örneklerinde HAc miktarı 121 mg/L, HPr miktarı ise 100-110 mg/L aralığında değişmektedir. MF ünitesinden UF ünitesine verilen örneklerin UF çıkışında ise bu değerlerin HAc 105 mg/L, HPr miktarının 95 mg/L seviyelerine doğru düştüğü görülmektedir. NF çıkış örneklerinde HAc miktarlarının oldukça düştüğü görülürken, bu örneklerde HPr’ye rastlanmamıştır. Ayrıca RO çıkış örneklerinde hiçbir VFA tespit edilmemiştir.

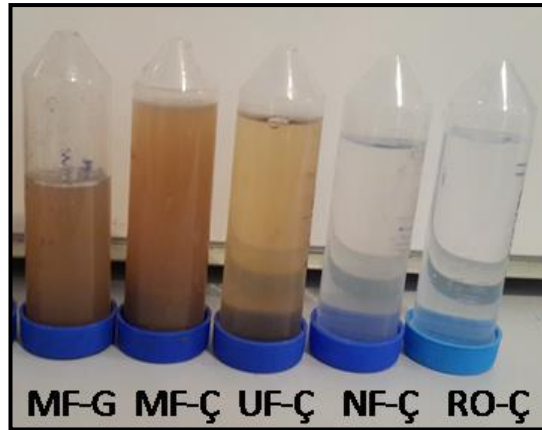


Şekil 4.11 Membran süzöntü örnekleri AKM grafiği

Membran süzöntü örneklerinin askıda katı madde değişimini gösteren Şekil 4.11 incelendiğinde reaktör çıkışından MF çıkışa doğru AKM miktarı azalmış olmakla birlikte NF çıkışına doğru beklendiği üzere askıda katı madde miktarı 0.1 g/L değerlerine kadar düşmüştür.

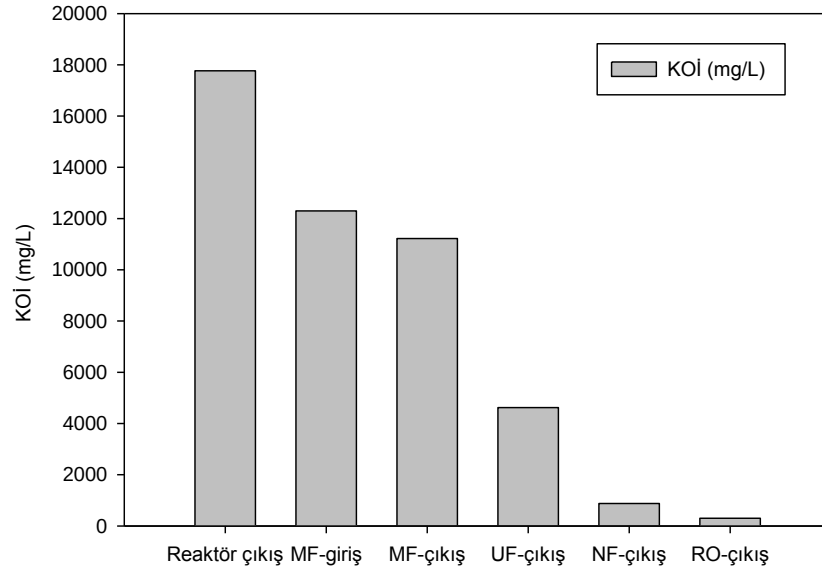


Şekil 4.12 Membran Çıkış Örneklerinde Suya Karşı Renk Giderimi grafiği



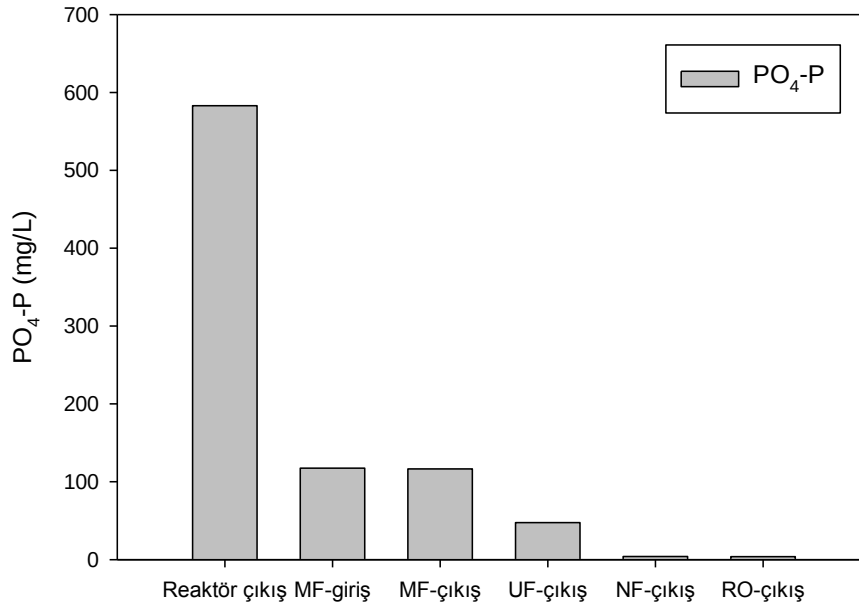
Şekil 4.13 Membran çıkış örneklerinin görüntüleri (G-giriş, Ç-çıkış)

Şekil 4.12’de süzüntü örneklerinin optik dansite grafikleri verilmektedir. Reaktör çıkış örneklerinde OD değerinin 4.0 seviyelerinden, NF çıkış örneklerine doğru 0.42 değerine doğru düştüğü görülmektedir.



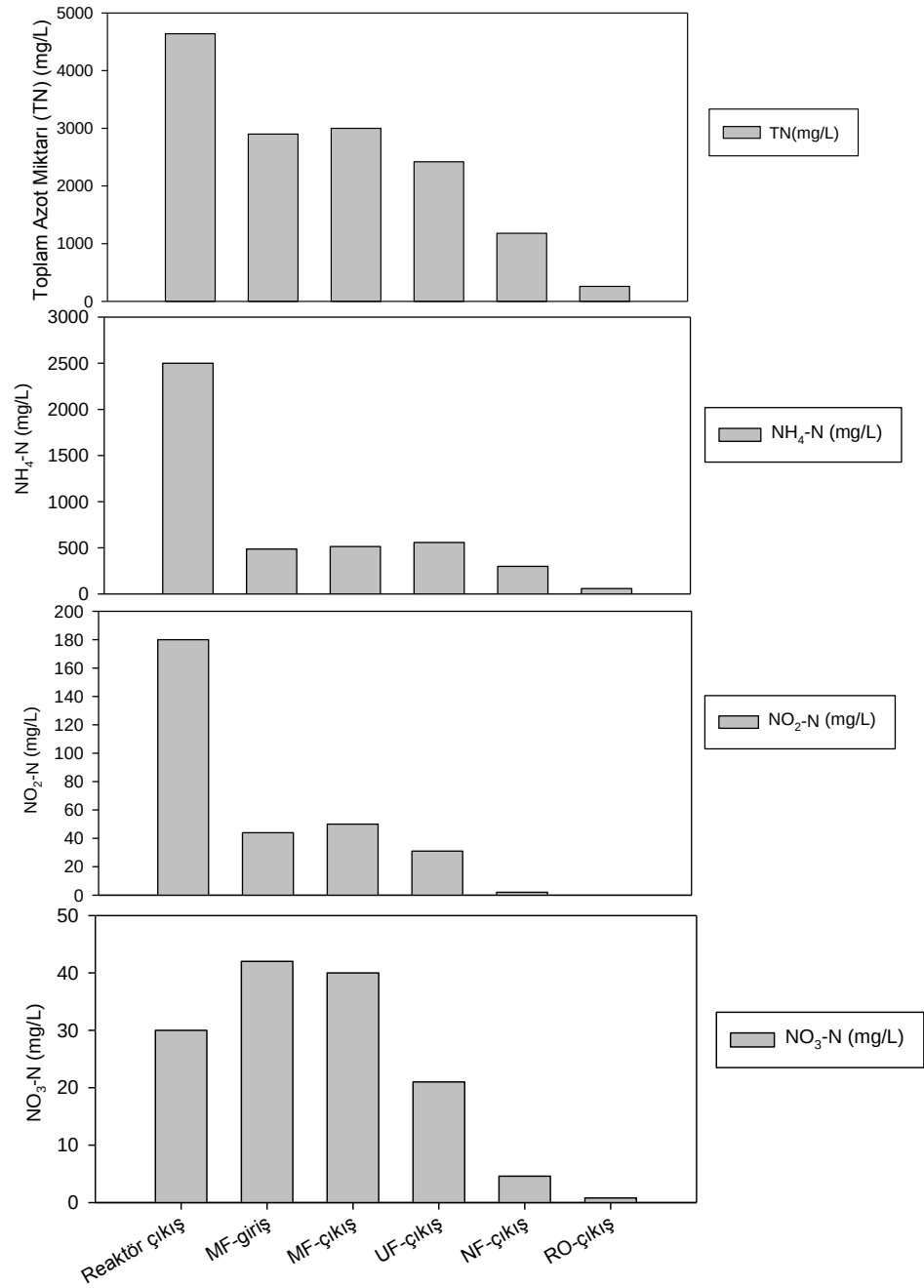
Şekil 4.14 Membran Çıkış Örneklerinin Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) grafiği

Şekil 4.14’de membranlardan çıkışlarından alınan örneklerin KOİ miktarı gösterilmektedir. Grafik incelendiğinde reaktör çıkış suyuna ait örneklerde KOİ değeri yaklaşık 18000mg/L seviyelerinde ölçülmüştür. MF çıkış örneklerinde bu değer 11000 mg/L değerlerine düşmüştür. MF çıkış örnekleri UF ünitesinden geçirildikten sonra KOİ miktarı 4800 mg/L civarında ölçülürken, NF ünitesi sonrası bu değer 900 mg/L, RO ünitesi sonrası ise 300 mg/L olarak ölçülmüştür. Elde edilen sonuçları KOİ giderimi açısından değerlendirecek olursak, reaktör çıkış örneklerine tülbent ön işlem uygulanıp MF ünitesinden geçirme işlemleri sırasında KOİ miktarlarında kademeli bir düşüşün söz konusu olduğu ve MF çıkışından RO çıkışına doğru daha belirgin KOİ giderimi gerçekleştiği görülmektedir. Ayrıca reaktörden çıkan suyu MF, UF, NF ve son olarak RO ünitesinden geçtikten sonra alınan RO çıkış olarak adlandırılan örneklerde yapılan KOİ ölçümleri sonrasında %98 civarında KOİ giderimi gerçekleştirildiği de söylenebilmektedir.



Şekil 4.15 Membran süzüntü örneklerinde fosfat değerleri grafiği

Şekil 4.15’de reaktör çıkış örneklerinin membran süzüntüleri örnekleri ile fosfat değerleri açısından karşılaştırıldığı grafik verilmektedir. Reaktör çıkış örneklerinde PO₄-P miktarı 583 mg/L civarı iken MF ünitesine verilen MF giriş örneklerinde bu değer 118 mg/L civarında ölçülmüştür. MF ünitesinden çıkışta yapılan analizlerde PO₄-P değeri MF giriş örneklerindeki değerlere yakın olduğu tespit edilmiştir. Örnekler UF ünitesinden geçirildikten sonra alınan örneklerde PO₄-P değeri 48 mg/L olarak ölçülürken yaklaşık %60 civarı PO₄-P giderimi gerçekleştiği hesaplanmıştır. Aynı örnekler NF ünitesinden geçtikten sonra PO₄-P miktarı 4.1 mg/L, RO ünitesinden sonra ise 3.8 mg/L olarak ölçülmüştür. Grafik incelendiğinde membran üniteleri arasında PO₄-P gideriminin etkin olarak UF ünitesiyle başladığı, NF ve RO ünitesinde ise daha yüksek PO₄-P gideriminin gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 4.16 Membran süzüntüleri azot bileşikleri grafikleri

Şekil 4.16’da membran süzöntü örneklerine ait toplam azot (TN), Amonyum azotu (NH₄-N), nitrat ve nitrit ölçümlerine ait grafikler verilmektedir.

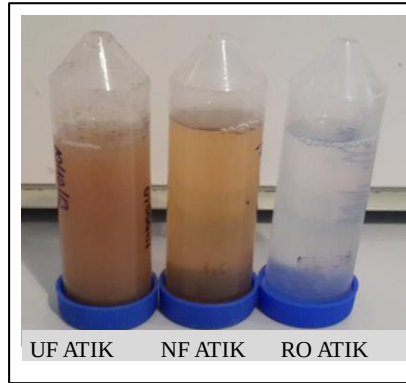
- Süzöntü örneklerinin toplam azot (TN) değerlerinin verildiği grafik incelendiğinde en yüksek TN azot değerinin reaktör çıkış örneklerinde 4640 mg/L olarak ölçülürken, MF giriş ve çıkış

örneklerinde beklenildiği üzere birbirine oldukça yakın değerler görülmektedir. UF çıkış örnekleriyle birlikte RO ünitesine doğru toplam azot miktarlarında hızlı bir azalma olduğu grafiklerde görülmektedir. UF çıkış örneklerinde TN değeri 2420 mg/ seviyelerinde iken NF ünitesi sonrasında bu değer 1180 mg/L, RO ünitesi sonrası ise 260 mg/L olarak ölçülmüştür. Sonuç olarak bakıldığında reaktör çıkış suyu RO ünitesine ulaşınca kadar yaklaşık % 75 kadar TN azotu sistemden uzaklaştırılmakta, RO ünitesi sonrası ise % 94 giderim sağlanmış olmaktadır.

- Membran süzöntü örneklerinin amonyum azotu ($\text{NH}_4\text{-N}$) değerlerinin verildiği grafik incelendiğinde reaktör çıkış örneklerde $\text{NH}_4\text{-N}$ miktarı 2500mg/L olarak ölçülmüştür. Bu durumda TN miktarının yaklaşık %53 kadarı amonyum azotu formunda bulunmakta olduğu söylenebilmektedir. MF giriş, MF çıkış ve UF çıkış örneklerinde $\text{NH}_4\text{-N}$ değerleri 485-560 mg/L aralığında değişmekle birlikte birbirine yakın ölçülmüştür. Bununla birlikte $\text{NH}_4\text{-N}$ değerleri TN miktarındaki düşüşe paralel olarak NF çıkışında 300 mg/L olan değerlerden RO çıkışında 60mg/L değerlerine kadar düşmektedir. $\text{NH}_4\text{-N}$ % giderim değerleri ise NF sonrasında %88, RO çıkışında ise %98 olarak hesaplanmıştır.
- $\text{NO}_2\text{-N}$ derişimlerine baktığımızda reaktör çıkış örneklerinde $\text{NO}_2\text{-N}$ 180 mg/L olarak ölçülmüştür. MF giriş ve MF çıkış örneklerinde 45-50 mg/L aralığında iken UF çıkış örneklerinde bu değer 30 mg/L seviyelerine doğru düşmeye başladığı görülmektedir. NF çıkış örneklerinde $\text{NO}_2\text{-N}$ değeri 2 mg/L olarak ölçülmüşken RO sonrası alınan örneklerde $\text{NO}_2\text{-N}$ tespit edilememiştir.
- $\text{NO}_3\text{-N}$ değişimlerine baktığımızda reaktör çıkış örneklerinde $\text{NO}_3\text{-N}$ 30 mg/L, MF giriş ve MF çıkış örneklerinde 40 mg/L seviyelerinde ölçülmüştür. Bununla birlikte UF çıkış örneklerinde 20 mg/L seviyelerine doğru düşmüştür. NF çıkış ve RO çıkış örneklerinde ise bu değerler sırasıyla 4.6 ve 0.8 mg/L civarında ölçülmüştür.

Çizelge 4.4 Membran retantant (atık) analiz değerleri

Parametre	Retantant (Atık)		
	UF	NF	RO
pH	8.5	9.0	9.0
HAc	96.16	153.88	58.27
HPr	86.16	143.75	0
AKM(g/L)	0	33.77	0
OD(abs)	3.327	3.286	1.305
COD(mg/L)	12180	9180	3000
TN (mg/L)	3220	3000	1900
NH ₄ -N (mg/L)	458	668	420
NO ₂ (mg/L)	50	44	17
NO ₃ (mg/L)	24	28	18
Tuzluluk ppt	11.65	14.26	7.504
İletkenlik(mS)	17.8	22.09	15.27



Şekil 4.17 Membranların atık örneklerine ait süzöntü görüntüleri

Çizelge 4.5 Membran çıkış ve atık örneklerinde makro ve mikro element içeriği

Element mg/L	Örnek					
	Permeat (çıkış)			Retantant (Atık)		
	UF	NF	RO	UF	NF	RO
B	1.6458	0.2833	0.0924	1.7548	1.7900	0.4417
Na	303.75	44.63	3.11	279.77	351.29	116.65
Al	0.4128	0.0723	0.1245	2.8932	0.6393	0.2512
Cr	0.0613	0.0087	0.0039	0.0669	0.0474	0.0533
Mn	0.0453	0.0293	0.0101	2.4591	0.3496	0.0359
Fe	2.2236	0.4710	1.4475	10.0070	5.0500	1.9625
Co	0.0283	-	-	0.0735	0.0690	-
Ni	0.3446	0.0102	0.0084	0.4914	0.5754	0.0570
Cu	0.0880	0.0512	0.1468	0.7389	0.1960	0.1841
Zn	0.1764	0.0520	0.1474	4.3932	0.5400	0.3689
As	0.0128	0.0015	0.0018	0.0187	0.0196	0.0046
Se	0.0046	-	-	0.0259	0.0070	-
Cd	-	-	-	0.0034	-	-
Sb	-	-	-	0.0036	0.0028	0.0075
Ba	0.0442	0.0276	0.0409	0.2222	0.1404	0.0887
Hg	0.0114	0.0057	0.0174	1.7548	1.7900	0.4417
Pb	0.0140	0.0134	0.0243	279.77	351.29	116.65
Ag	0.0025	0.0069	0.0051	2.8932	0.6393	0.2512
Sn	0.0202	0.0084	0.0338	0.0669	0.0474	0.0533

Çizelge 4.5’de membran çıkış ve atık örneklerinde makro ve mikro element içeriği değerleri verilmektedir. Değerler incelendiğinde beklenildiği gibi atık örneklerinin makro ve mikro element miktarı açısından daha zengin olduğu görülmektedir.

4.2.2 Anaerobik biyoreaktör işletme sonuçları

Sürekli sistem denemeleri önce 2L çalışma hacimli reaktörün %10 oranında KM içeren tavuk atığı ile işletime alınmasıyla başlamış olup, fermentör ve membran filtrasyon sisteminin entegre işletilmesi için mevcut “çapraz-akışlı” membran süzme ünitesinin ana haznesi 30-60 L kapasite ile çalıştığından ve mevcut 2 L’lik fermentör çıkış suyu ile bu miktar temin edilemediğinden, toplam hacmi 100 L (sıvı hacmi 70 L) olan bir biyogaz reaktörü yaptırılmıştır. 2L çalışma hacimli reaktörün %10 oranında KM içeren tavuk atığının tek başına anaerobik olarak parçalamaya devam ettiği ancak artan azot (özellikle serbest

amonyak) konsantrasyonları nedeni ile inhibisyon etkisi altında olduğu görüldüğünün üzerine 100L'lik reaktör yeni besleme stratejisi olarak giriş kuru madde değerleri % 3-5 mertebesine çekilerek sistem daha güvenli bir modda yaklaşık 600 gün boyunca çalıştırılmıştır. Aşağıda 100 L toplam hacimli reaktörün 5 dönemden oluşan işletim sonuçları paylaşılmaktadır.

I.dönem: %3-5 KM oranına sahip tavuk atığıyla beslemenin yapıldığı çalışma dönemini ifade etmektedir. Bu dönemde sulandırma suyu olarak çeşme suyu (ÇS) kullanılmıştır.

II.dönem: %3-5 KM oranına sahip tavuk atığıyla beslemenin yapıldığı ancak sulandırma suyu olarak ters osmoz (RO) süzüntü suyunun kullanıldığı çalışma dönemini ifade etmektedir.

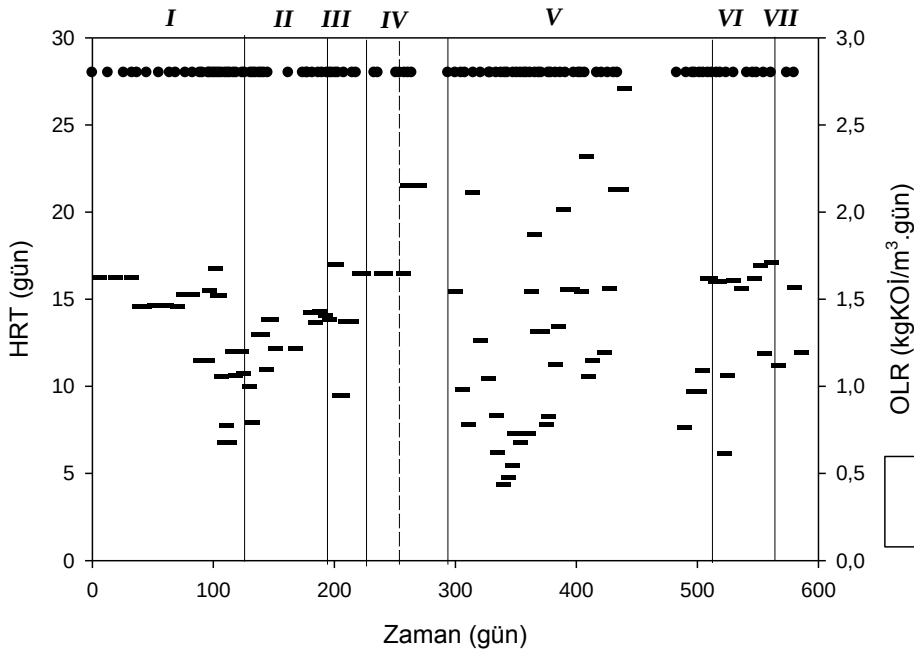
III.dönem: %3-5 KM oranına sahip tavuk atığıyla beslemenin yapıldığı çalışma dönemini ifade etmektedir. Bu dönemde sulandırma suyu olarak çeşme suyu kullanılmıştır. (I.dönem şartlarıyla aynı)

IV.dönem: Reaktörde günlük gaz değerlerinin düşmesi sebebiyle yaklaşık 30 gün boyunca %10 luk süt(S) ve 42 gün boyunca %3 KM oranına sahip büyükbaş hayvan atığı (BB) ile beslemenin yapıldığı çalışma zamanını kapsamaktadır.

V.dönem: %3-5 KM oranına sahip tavuk atığıyla beslemenin yapıldığı, sulandırma suyu olarak çeşme suyunun kullanılmasının yanında bazal ortam olarak Vanderbilt media (VM) ilavesinin yapıldığı çalışma dönemini ifade etmektedir.

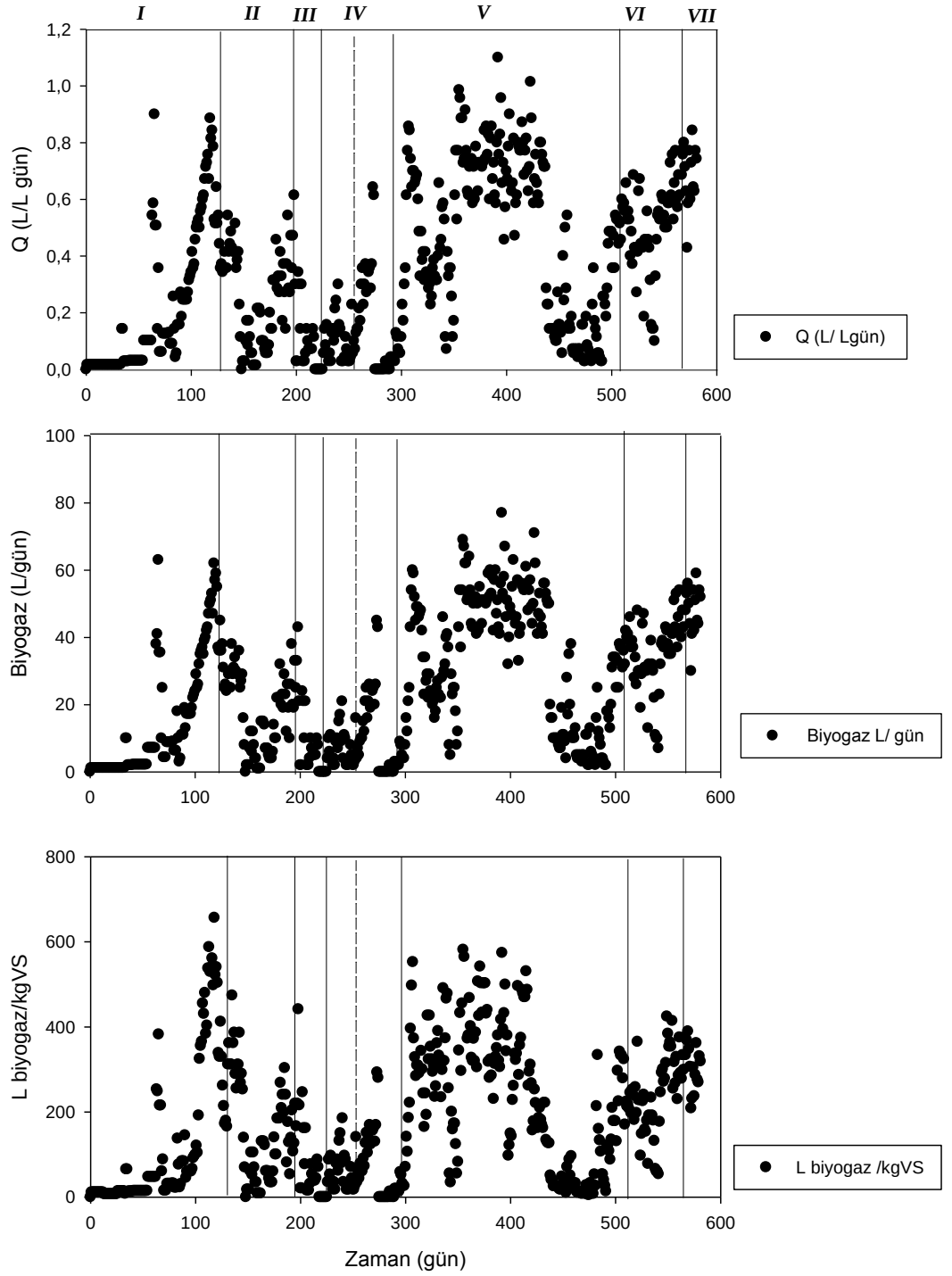
VI.dönem: %3-5 KM oranına sahip tavuk atığıyla beslemenin yapıldığı, sulandırma suyu olarak çeşme suyunun kullanılmasının yanında taguchi deneme deseni kullanılarak hazırlanan alternatif bazal ortam (TBO) ilavesinin yapıldığı çalışma dönemini ifade etmektedir.

VII.dönem: %3-5 KM oranına sahip tavuk atığıyla beslemenin yapıldığı çalışma dönemini ifade etmektedir. Bu dönemde sulandırma suyu olarak çeşme suyu (ÇS) kullanılmıştır.



Şekil 4.18 Fermentör HRT/OLR değişimleri

Şekil 4.18’de sürekli işletmeli fermentörde çalışma boyunca uygulanan hidrolik alıkonma zamanı (HRT) ve organik yükleme hızları (OLR) değerleri gösterilmektedir. Çalışma boyunca OLR tepe gazındaki metan içeriği, toplam gaz miktarı ve uçucu yağ asitleri değerleri dikkate alınarak kademeli olarak arttırılmış ve 3 kgKOİ/m³gün değerinin altında kalmasına dikkat edilmiştir. HRT’nin 28 güne ayarlandığı şartlarda giriş kuru madde %’si ve dolayısıyla giriş KOİ değerine bağlı olarak fermentör içerisinde 100L reaktörde OLR değeri ortalama olarak I.dönemde 1.28 kgKOİ/m³gün, II.dönemde 1.35 kgKOİ/m³gün, III.dönemde 1.44 kgKOİ/m³gün, VI.dönemde 1.89 kgKOİ/m³gün, V.dönemde 1.26 kgKOİ/m³gün, VI.dönemde 1.38 kgKOİ/m³gün ve VII. Dönemde 1.5 kgKOİ/m³gün mertebesinde tutulmuştur.



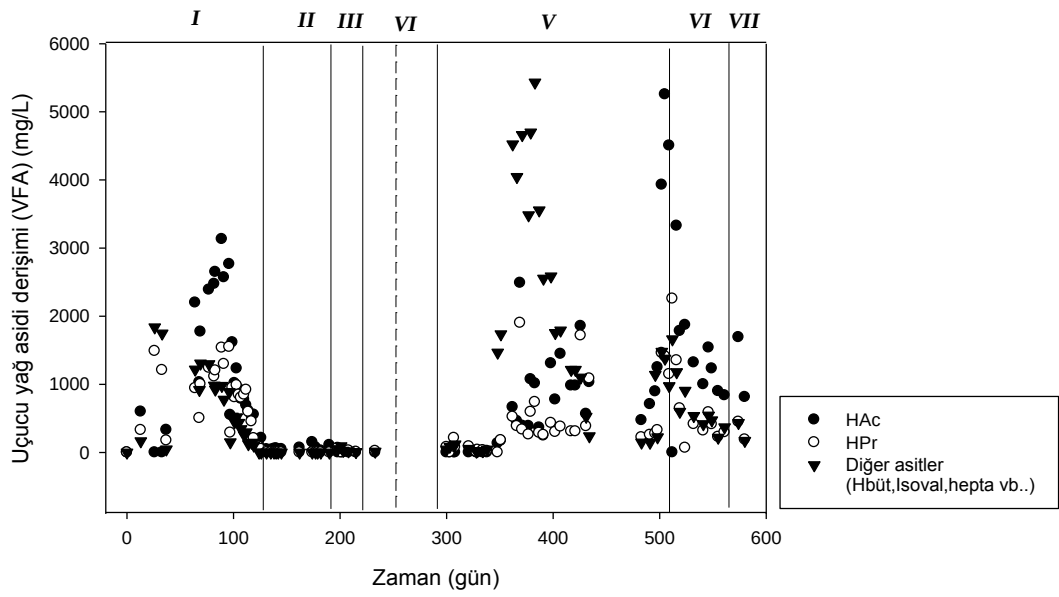
Şekil 4.19 Fermentörde zamana karşı günlük toplam gaz üretimi

Şekil 4.19’da verilen reaktörün günlük gaz üretim grafiklerine bakıldığında genel olarak günlük reaktör hacmi başına 0.1-1.1 L/L/gün aralığında salınım göstermekle beraber 120’nci güne kadar gaz üretiminde artan yönde bir eğilim

olduğu ve UKM başına 670 L/kg VS seviyelerinde biyogaz üretimi elde edildiği görülmektedir. Ancak 120-130.gün arası (I.dönem) bir düşüş meydana gelmiş ve bu süreçte hacimsel gaz üretimi 0.3-0.5 L/L/gün olarak, UKM başına biyogaz üretimi ise 200-420 L/kg VS arasında değişmiştir. I.çalışma dönemini ifade eden 130 günlük dönemi takip eden yaklaşık 64 günlük (II.dönem) sürede, sistem sulandırma suyu olarak terz osmoz ünitesinden geçirilmiş çıkış suyunun kullanıldığı tavuk atığı ile beslenmiştir. RO döneminin ilk 15 günlük besleme zamanlarında I.dönemin son zamanlarındaki gibi hacimsel gaz üretimi 0.35-0.5 L/L/gün, UKM başına gaz üretimi ise 170-465 L/kg VS aralığında olmuştur. 147.günden sonra yaklaşık 23 gün kadar besleme düzensizliğine bağlı olarak düşük gaz üretim verimliliği elde edilmiştir. Bu süreçte hacimsel biyogaz üretimi 0.05-0.1 L/L/gün aralığında, UKM başına gaz üretimi ise 8-100 L/kg VS aralığında değişmiştir. Ancak besleme yapıldığı zamanlarda ağırlıklı olarak 0.3-0.55 L/L/gün ve 150-310 L/kg VS aralıklarında değişen günlük gaz üretimleri gerçekleştiği görülmüştür. Tavuk atığının I.döneme benzer şekilde çeşme suyuyla sulandırılmasıyla hazırlanan çözeltiyle besleme yapılan III.döneminin ilk günlerinde 0.3-0.6 L/L/gün aralığınca hacimsel gaz üretimi gerçekleşirken dönem sonuna doğru bu değerler düşmüştür. Bu dönemde azot bileşiklerinin derişimleri de değerlendirilerek reaktörün süt ve büyük baş hayvan atığıyla beslemesi (IV.dönem) gerçekleştirilmiştir. Bu dönemin sonlarına doğru düşük gaz değerlerinin 0.4-0.6 L/L/gün arasına ve 185-310 L/kg VS aralığına ulaştığı görülmüştür. 300.gün civarında Vanderbilt Media (VM) besleme ortamına ilave edilerek yaklaşık 200 gün kadar bu ortamı içeren çözelti ile besleme yapılmıştır. Bu dönemde gaz üretim miktarı 1.09 L/L/gün ve 590 L/kg VS seviyelerine kadar ulaşmıştır. 456. güne kadar ağırlıklı olarak 0.6-1.0 L/L/gün ve 250-500 L/kg VS aralıklarında hacimsel ve UKM başına gaz üretimi gerçekleşmiştir. 460.gün civarında reaktör gaz üretim verimliliği hacimsel olarak 0.2-0.4 L/L/gün aralıklarına doğru düşmüştür. Bir süre daha düşüş söz konusu olduktan sonra tekrar 0.5 L/L/gün seviyelerine ulaşmıştır. VI. dönemde ise alternatif bir bazal ortam ile besleme gerçekleştirilmiş, bu dönemde ise VM ortamının kullanıldığı döneme göre daha düşük gaz üretimleri görülmüş ve daha önceki dönemlerde görüldüğü gibi gaz üretimlerindeki düşme ve tekrar yükselme profili gözlemlenmiştir. VII. Dönemim başında ise bir önceki dönemdeki artış devam etmiş ve hacimsel gaz üretimi 0.8 L/L/gün mertebelerinde, günlük gaz miktarı ise

45-60 L/gün aralığında değişmiştir. Bu dönemde UKM başına gaz üretimi ise 200-390 L/kg VS aralığında olmuştur. Besleme dönemlerine ait veriler genel olarak birbiriyle karşılaştırıldığında nütrient ilavesinin tam olarak yapıldığı V. dönemde gaz üretiminde daha stabil ve uzun soluklu bir üretim süreci olduğu ve en yüksek gaz üretim verimliliklerinin bu dönemde elde edildiği görülmüştür.

Şekil 4.20, Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’de sürekli işletmeli fermentör giriş ve çıkışındaki belli başlı işletme değerlerine (Toplam KOİ, çözülmüş KOİ, pH, % KM, % UKM, TN, NH₄-N, serbest NH₃ ve VFA) ait grafikler verilmektedir.



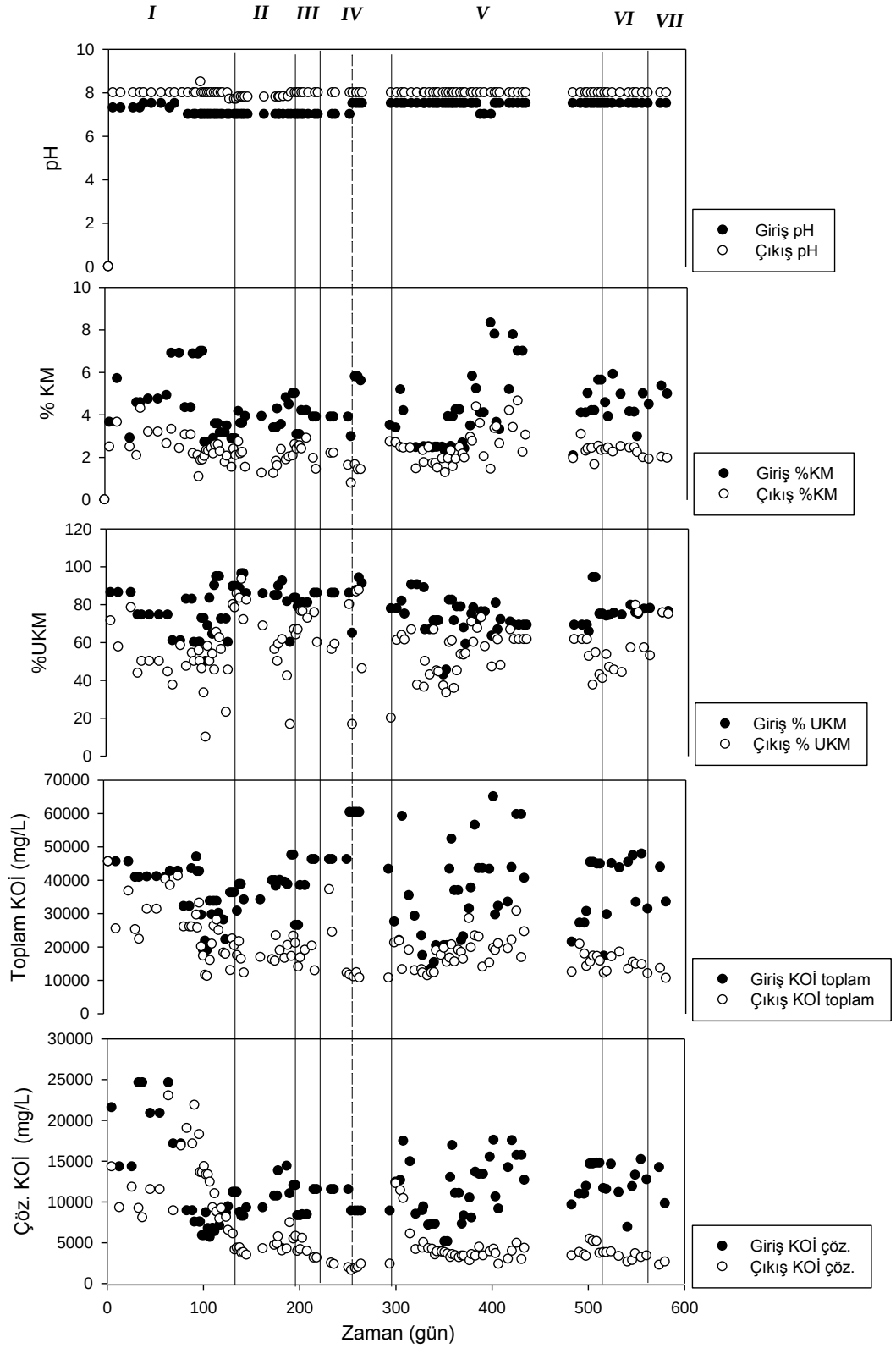
Şekil 4.20 Zamana bağlı VFA değişimleri

Şekil 4.20’de yaklaşık 600 günlük besleme dönemine ait çıkış örneklerinde VFA değişimleri verilmektedir. I. Dönemi ifade eden %3-5 KM oranına sahip tavuk atığı ile beslemelerin yapıldığı 130 günlük sürece bakıldığında 100 L’lik reaktörün devreye alınması sebebiyle asit miktarlarında özellikle HAc miktarlarında beklenen bir artış göze çarpmaktadır. 95 günün ardından başlangıçta yüksek olan VFA değerlerinin giderek azaldığı ve reaktörün stabil bir şekilde çalıştığı görülmektedir. RO beslemenin yapıldığı II. dönemde 670 mg/L HAc değerlerinden 40 mg/L HAc seviyelerinde, 920 mg/L HPr değerleri ile diğer VFA miktarlarının 300 mg/L değerlerinde iken HPr ve diğer VFA’lara ölçüler bir seviyede rastlanmamıştır. V. dönemde de HAc ve HPr asit miktarlarında aşırı

artışlar görülmezken, diğer asit miktarında artış söz konusu olmakla beraber asit miktarında meydana gelen artış biyogaz üretim miktarını olumsuz etkilememiştir.

Çizelge 4.6 Çalışma dönemlerine ait giderim verimleri

<i>Çalışma dönemi</i>	<i>%KM ortalama giderim</i>	<i>%UKM ortalama giderim</i>	<i>% Toplam KOİ ortalama giderim</i>
I	37.43	58.86	29.03
II	47.50	59.98	56.38
III	39.69	54.12	42.77
IV	59.87	54.17	41.39
V	35.62	49.37	43.02
VI	47.01	59.79	59.04
VII	60.19	64.97	68.73
Genel	41.03	56.05	44.47



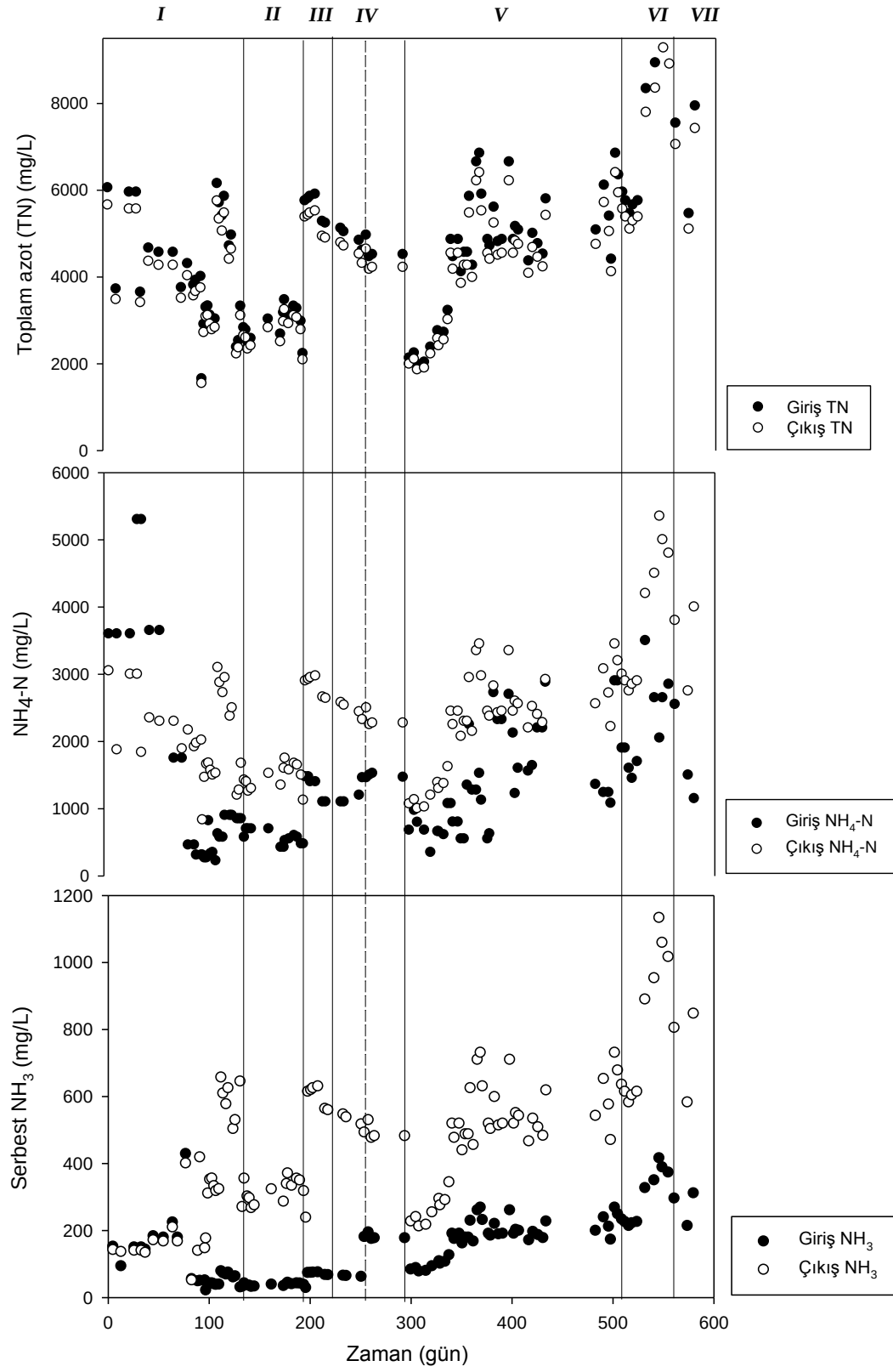
Şekil 4.21 Zamana bağlı fermentör karakterizasyon analiz sonuçları

Şekil 4.21 ve Çizelge 4.6 incelendiğinde;

- Ham haliyle yaklaşık %23-29 kuru madde ve uçucu kuru madde içeriği (UKM) %60-95 aralığında değişiklik gösteren tavuk gübresi, uygun oranda seyreltilerek ortalama %4-5 kuru madde içerikli çözelti haline getirilip fermentöre beslenmiştir. Besleme giriş KM değerlerine baktığımızda %3-8 aralığında değişim göstermekle beraber ağırlıklı olarak %3-6 arasında değiştiği görülmektedir. Fermentörün çıkışında kuru madde değerlerinin genel olarak %1-4 aralıklarında değişmesine rağmen ağırlıklı olarak %2-3 aralığında olduğu görülmektedir. Özellikle V. dönemde giriş %KM değerinin artmasına bağlı olarak çıkış %KM değerinde artış meydana gelmiş olup bu dönemde çıkış %KM değerleri %2-4 arasında değişmiştir. Giriş %KM ve Çıkış %KM değerleri karşılaştırıldığında genel olarak %5-84 aralığında değişen %KM giderim verimi gerçekleştirildiği ve ağırlıklı olarak %30-60 KM giderimi gerçekleştiği görülmüştür. Bununla beraber genel olarak bakıldığında ise ortalama %41.03 KM gerçekleşmiştir. Çizelge 4.6'da da görüldüğü üzere dönemsel olarak ortalama %KM giderim değerleri hesaplandığında ise %60.19 ile VII. dönemde en yüksek ortalama %KM giderim verimi elde edildiği söylenebilmektedir.
- UKM değerleri giriş besleme çözeltisinin %60-94 aralığında, fermentör çıkış suyunda ise % 20-63 aralığında değişmiştir. %UKM giderim değerlerinin ise %20-87 aralığında olduğu ve ağırlıklı olarak %40-75 arasında giderim gerçekleştiği görülmüştür. Bununla beraber Çizelge 4.6'da da görüldüğü üzere dönem bazında %UKM giderim verimlilikleri karşılaştırıldığında %UKM giderim verimliliklerinin birbirine yakın olduğu görülmekle beraber en yüksek %UKM giderimi 64.97 ile VII.dönemde gerçekleşmiştir.
- Toplam KOİ_{Giriş} V.çalışma dönemine kadar ağırlıklı olarak 30-50 g/L organik kirlilik değerleri aralığında seyrederken, V.dönemde organik kirlilik değerleri 20-65 g/L arasında değişmiştir. Son dönemde giriş KOİ değerleri ilk dönemlere benzer şekilde ağırlıklı olarak 20-50 g/L aralığında ölçülmüştür. %3-5 KM ile besleme yapıldığı VI çalışma dönemi boyunca Toplam KOİ_{Giriş} değerinin 12-65 g/L aralığında salınım gösterdiği görülmektedir. Toplam KOİ_{Çıkış} I. Çalışma döneminin ilk günlerinde 20-45 g/L organik kirlilik değerleri aralığında ölçülürken sonraki dönemlerde

genellikle 10-35 g/L seviyelerinde tespit edilmiştir. Tüm çalışma dönemine bakıldığında toplam $KOI_{Çıkış}$ değerlerinin 10-45 g/L aralığında değişim gösterdiği görülmektedir. Bu verilerden yola çıkarak Toplam KOI giderim verimi hesaplandığında %10-79 arasında verim elde edildiği görülmüştür. Çizelge 4.6'da verilen ortalama giderim verilerine bakıldığında tüm çalışma dönemi boyunca toplam KOI 'de ortalama %44.47 giderim sağlandığı, bununla beraber veriler dönemsel olarak karşılaştırıldığında ise %68.73 ile en yüksek giderim veriminin VII. dönemde elde edildiği görülmektedir.

- Çözünmüş $KOI_{Giriş}$ değerleri reaktörün ilk devreye alındığı (start-up) I. çalışma döneminde 5-24 g/L aralığında iken, reaktörün stabil halde çalışmasıyla beraber II, III ve IV. dönemlerde birbirine yakın olarak 7-14 g/L $KOI_{çöz}$ olarak ölçülmüştür. Bu dönemleri takip eden V. ve VI çalışma dönemine ait verilere bakıldığında bu değerlerin 4-17 g/L aralığında değiştiği görülmektedir. Genel olarak tüm çalışma dönemleri değerlendirildiğinde çözünmüş $KOI_{Giriş}$ değerinin 4-24 g/L arasında dönem dönem salınım gösterdiği görülmektedir. Çalışma dönemi birbiriyle karşılaştırıldığında Çözünmüş $KOI_{Giriş}$ değerlerinde olduğu gibi en yüksek çözünmüş $KOI_{Çıkış}$ değerlerine I. Çalışma döneminde rastlanmaktadır. Ham tavuk atığının ortalama %3-5 KM oranına sadece çeşme suyu ile sulandırılarak beslemenin hazırlandığı I. çalışma döneminde reaktör çıkış suyunun organik kirlilik değerleri 6-23 g/L aralığında ölçülmüştür. Takip eden diğer dönemlerde ise çözünmüş KOI değerleri kendi içlerinde çok fazla değişmemiş ve 3-12 g/L arasında salınım göstermiştir.
- pH değerleri reaktörün tüm çalışma döneminde girişinde 7.0-7.2 civarı, çıkışında ise 8.0-8.2 civarında ölçülmüştür.



Şekil 4.22 Zamana bağlı fermentör azot bileşikleri analiz sonuçları

Şekil 4.22’de reaktör giriş ve çıkış örneklerinde zamana bağlı azot bileşikler analizlerine ait grafikler verilmektedir. Buna göre;

- Fermentörde toplam azot için değerlendirme yapılacak olursa, çalışma dönemi boyunca $TN_{Giriş}$ değerlerinin 1990-8900 mg/L aralığında olduğu görülmektedir. Dönemsel olarak değerlendirdiğimizde, çeşme suyu kullanılarak ham atığın %3-5 KM oranına getirildiği tavuk atığı çözeltisiyle beslemenin yapıldığı I. dönemde (ÇS) $TN_{Giriş}$ değerleri 2300-6100 mg/L aralığında, çıkış TN değerleri ise 1545-5700 mg/L aralığında değişmiştir. RO suyunun kullanıldığı II.dönem (RO) sonuçlarına bakıldığında ise TN değerlerinin reaktör giriş örneklerinde 6000 mg/L değerlerinden 2500 mg/L, çıkış örneklerinde ise 5000 mg/L değerlerinden 2400 mg/L mertebesine düştüğü görülmektedir. III. Çalışma döneminde (ÇS) TN giriş ve çıkış değerlerinde tekrar artış görülmüş ve bu dönemde TN , giriş örneklerinde 5100-5900 mg/L aralığında, çıkış örneklerinde ise 2000-5500 mg/L aralığında ölçülmüştür. IV. Dönemin sonuna doğru bu değerler hafif azalma göstererek giriş örneklerinde 4600 mg/L’ye, çıkış örneklerinde 4200 mg/L’ye doğru yaklaşmıştır. V. Besleme döneminin (VM) başlarında TN giriş örneklerinde 2000-2500 mg/L seviyelerinde, reaktör çıkış örneklerinde bu değer 1900-2300 mg/L aralığında ölçülmüştür. Bu çalışma döneminin sonlarına doğru TN , giriş örneklerinde 6800mg/L, çıkış örneklerinde 6400 mg/L seviyelerine ulaşmıştır. Bu dönemde hem giriş hem de çıkış örneklerinde TN miktarında artan bir eğilim olduğu görülmektedir. VI. dönemde (TBO) de artış devam etmiş olup bu dönemde $TN_{Giriş}$ 5400-8900 mg/L, $TN_{Çıkış}$ 5100-8350 mg/L aralıklarında ölçülmüştür. VII. Çalışma döneminde ise TN değerlerinin $TN_{Giriş}$ 5460-7940 mg/L, $TN_{Çıkış}$ 5100-7500 mg/L aralıklarına düştüğü görülmektedir.
- Amonyum azotu (NH_4-N) analizleri sonucu elde edilen veriler I. dönemde, giriş örneklerinin 300-5300 mg/L, çıkış değerlerinin 1200-4500 mg/L seviyelerinde olduğunu göstermektedir. %3-5 oranında KM içeren besleme döneminin RO suyunun kullanıldığı II. Dönem sonuçlarına bakıldığında ise NH_4-N değerlerinin reaktör giriş

örneklerinde 425-850 mg/L aralığında ölçüldüğü, çıkış örneklerinde ise 1275-1750 mg/L aralığına düştüğü görülmektedir. III. ve IV. dönemde yapılan ölçüm sonuçları RO dönemiyle karşılaştırıldığında hem giriş hem de çıkış $\text{NH}_4\text{-N}$ derişimlerinde bir miktar artış olduğu görülmektedir. Şöyleki, III. dönemde giriş örneklerinde 1100-1475 mg/L aralıklarında çıkış örneklerinde ise 1125-3000 mg/L aralığında $\text{NH}_4\text{-N}$ ölçülmüştür. IV. dönemde $\text{NH}_4\text{-N}_{\text{Giriş}}$ değeri bir önceki döneme yakın olarak 1100-1525 mg/L aralığında değişmiştir. Bu dönemde çıkış örneklerinde $\text{NH}_4\text{-N}$ değerleri 2225-3000 mg/L aralıklarında ölçülmüştür. V. dönemde $\text{NH}_4\text{-N}_{\text{Giriş}}$ değerleri ve $\text{NH}_4\text{-N}_{\text{Çıkış}}$ değerleri önceki dönemlere göre daha geniş bir salınım göstermiş ve giriş değerleri 350-3500 mg/L iken çıkış örneklerinde 1000-3500 mg/L aralıklarında $\text{NH}_4\text{-N}$ tespit edilmiştir. VI. çalışma döneminde giriş $\text{NH}_4\text{-N}$ derişiminde bir miktar artışın varlığı söz konusu olmuş ve reaktör içinde 2750-4500 mg/L seviyelerine ulaşan $\text{NH}_4\text{-N}$ derişimi görülmüştür. Takip eden VII. çalışma döneminde ise $\text{NH}_4\text{-N}$ derişimi giriş örneklerinde 1150-2550 mg/L, çıkış örneklerinde ise 2750-4000 mg/L aralıklarında tespit edilmiştir.

- Serbest NH_3 konsantrasyonlarına bakıldığında yaklaşık 550 günlük süre boyunca metan bakterileri için toksik etki açısından serbest NH_3 derişiminin çoğunlukla 150 mg/L (McCarty and McKinney 1961) sınır değerinin üzerinde olduğu görülmektedir. Reaktörün giriş örneklerinde Serbest NH_3 miktarı ilk 100 gün boyunca artarak 400 mg/L değerlerine ulaşmış ancak bu dönemden sonra V. döneme kadar çok fazla salınım göstermemiştir. II. dönemde (31-44 mg/L), III. dönemde (28-75 mg/L) ve IV. dönemde (61-194 mg/L) olmak üzere birbirine yakın ölçüm sonuçları elde edilmiştir. İlk çalışma dönemi çıkış örneklerinde ise 600 mg/L seviyelerine kadar ulaşıldığı görülmektedir. Besleme suyunun RO sisteminden geçirilerek elde edildiği çalışmanın 30 günlük kısmında giriş örneklerin NH_3 derişimi 30 mg/L civarlarında iken, çıkış örneklerinde derişimi ağırlıklı olarak 320-350 mg/L aralığında seyretmesine karşın 245 mg/L değerlerine kadar da düşmüştür. III. besleme döneminin ilk günlerinde serbest NH_3 derişimi 650 mg/L seviyelerinde, IV.

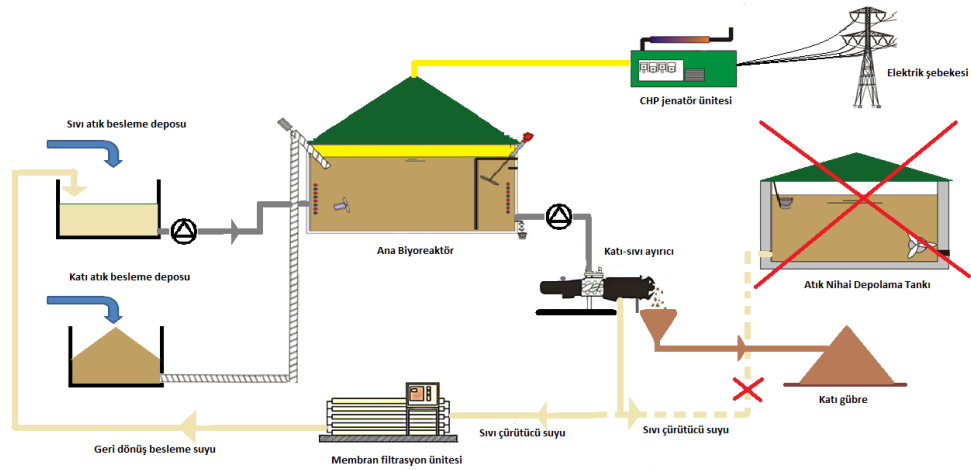
dönemin sonlarına doğru çıkış örneklerinde bu değer 475 mg/L civarında ölçülmüştür. V. dönemin ilk zamanlarında 200-320 mg/L seviyelerinde tespit edilen serbest NH_3 derişiminde bu dönem boyunca artan bir eğilim söz konusu olmuştur. V. besleme döneminde serbest NH_3 derişimi 200-735 mg/L seviyelerinde ölçülmüştür. V. dönemde söz konusu olan reaktör çıkış suyundaki serbest NH_3 derişiminindeki artış VI. dönemde de devam etmiş ve serbest NH_3 derişimi 610-950 mg/L aralığında gözlemlenmiştir. VII. dönemde ise serbest $\text{NH}_{3\text{Giriş}}$ derişimi 213-310 mg/L aralıklarında değişirken, serbest $\text{NH}_{3\text{Çıkış}}$ derişimi 580-850 mg/L aralıklarında tespit edilmiştir.

5 TARTIŞMA

Bu doktora tez çalışmasıyla; biyogaz üretim proseslerinde kullanılmadan önce yüksek azot içeriği sebebiyle büyük oranda ilave temiz su gereksinimi olan ve buna bağlı olarak fermentasyon sonrası sıvı atık için maliyetli depolama hacimlerine ihtiyaç duyan tavuk çiftlikleri atıklarının biyometan üretimi için alternatif bir çözümün geliştirilmesi hedeflenmiştir. Tavuk atıkları biyogaz üretimine uygun diğer hammaddeler ile karşılaştırıldığında önemli oranda yüksek parçalanabilir organik maddeye sahiptir (Bujoczek et al., 2000). Ancak yüksek organik azot içeriği nedeni ile anaerobik biyoreaktörlerde amonyak inhibisyon etkisinden dolayı stabilizasyon sorununa neden olmaktadır. Bu sorunun en temel çözümünün ise ya diğer hammaddeler ile ya da temiz su ile seyrelterek ham atığın azot içeriğini toksik değerlerin altına düşürmek olduğu bilinmektedir. Ancak bu yaklaşımların en temel dezavantajı diğer hammaddelerin bulunabilirliğinin güçlüğü ve özellikle tek başına tavuk atığının anaerobik parçalanmasında ihtiyaç duyulan çok yüksek oranlardaki temiz su ihtiyacıdır. Ayrıca anaerobik çürütücünden sonra geriye kalan katı ve sıvı karışımının bir sonraki gübreleme dönemlerine kadar çok uzun sürelerde depolanması zorunluluğu çok büyük hacimlerde ekonomik olmayan son depolama tanklarının ya da havuzlarının yapılmasını gerektirmektedir (Bujoczek et al., 2000). Bu çalışma kapsamında biyogaz üretim prosesi sonrasında sirkülasyon hattına yerleştirilecek olan bir membran sistemi ile azotun sürekli olarak sirkülasyon hattından uzaklaştırılması ile aynı suyun defalarca besleme hattında kullanılabilmesine ve ilave temiz su ihtiyacının çok önemli oranda azaltılmasına yönelik çalışmalar doğrultusunda biyogaz üretim sisteminin membran prosesleri ile birleştirilerek uygulanması çalışmaya özgün bir değer katmıştır.

Yukarıda bahsedilen hedefler doğrultusunda önce tavuk atığının kompozisyonu belirlenmiş, daha sonra çapraz akışlı kesikli membran sisteminde tavuk gübresi karışımından azotun uzaklaştırılmasına yönelik membranların seçimi gerçekleştirilmiş ve akı değerlerine bakılarak uygun işletim şartlarının bulunması için membran tipine bağlı olarak işletme parametreleri ile membranların kirlenmesi arasındaki ilişki belirlenmiştir. Çapraz akışlı membran ünitesi ile yapılan kesikli çalışmaları sonucu seçilen uygun membran tiplerinin kullanıldığı sürekli akışlı daha büyük ölçekli membran sistemi kurulmuştur. Bu

membran sistemi daha sonra 100L toplam hacminde özel üretim ile yaptırılan biyogaz reaktörü ile entegre olarak çalıştırılmıştır. Bu çalışma süresince çalışmanın ana hedefine paralel olarak temiz su yerine reaktör çıkış suyunun RO ünitesinden geçirilmesi ile elde edilen su, besleme sulandırma suyu olarak kullanılmış ve reaktör performansı gözlemlenmiştir. Genel olarak ülkemizde ilk defa uygulanacak olan ve şekil 5.1’de akım şeması verilen bu proses ile sektörün atıklarının idaresi ile ilgili karşılaştıkları güncel sorunlara yönelik önemli sonuçlar elde edilmiştir. Yapılan çalışmalar ile literatüre özgün bakış açıları ve teknolojik bilgi üretilmesinin yanında yetişmiş insan gücüne önemli katkılar sağlanabilmesi de hedeflenmiş, önemli sonuçlar elde edilerek bu bölümde tartışılmıştır.



Şekil 5.1 CLAMBS (Closed Loop Anaerobic Membrane Bioreactor System) akım şeması

Daha önce de önemle belirtildiği üzere tavuk atıklarının yüksek biyoenerji içeriği nedeni ile anaerobik şartlarda biyogaz üretimi için elverişli olmalarıyla beraber yüksek azot içeriği (kütlece %5-6) biyogaz dönüşümlerinde direkt kullanımlarında önemli bir teknik sorun (amonyak toksisitesi) olmaktadır. Literatürdeki mevcut çalışmalar arasında tavuk atıklarının kullanımının yüksek organik azot içeriği nedeni ile anaerobik biyoreaktörlerde stabilizasyon sorununa neden olduğunu ifade eden bir çok çalışma bulunmaktadır (Bujoczek et al. 2000; Yıldız et al., 2011). Bu sorunun en temel çözümü ise ya diğer alternatif organik hammaddeler ile ya da temiz su ile ham atığın azot içeriğini toksik değerlerin altına düşürmek olduğu bilinmektedir. Yapılan çalışmalarda toksisite etkisini

azaltmak amacıyla tavuk atıklarının 0.5-3%KM oranına sahip olacak şekilde sulandırılması gerektiği belirtilmektedir (Bujoczek et al., 2000; Le Kyaric et al., 2011; Niu et al., 2013). Çalışmamızın ilk başlarında 2L hacimli reaktörü bir süre tek başına tavuk atığı ile KM oranı %10 olacak şekilde bir süre çalıştırdığımızda reaktörün inhibisyon etkisine girdiğinin görülmesi bu çalışmaları desteklemiştir. Ayrıca Borowski et al. (2014) tarafından domuz atıkları (SM) ve kümes hayvan atıkları (PM) ile belediye kanalizasyon çamuru (SS)'nin anaerobik çürümesi çalışılmıştır ve Metanojenisisin serbest amonyak tarafından inhibisyonu kanatlı atıklarıyla yapılan denemelerde gözlemlendiği raporlanmıştır. İnhibisyon etkisinin azaltılması için bahsedilen bir diğer alternatif çözüm ise tavuk atıklarının diğer yan substratlar ile (ko-substrat) ortak çürütme prosesine alınarak anaerobik biyolojik parçalanmasının sağlanması şeklindedir. Bu bağlamda literatürde birçok çalışma da mevcuttur. Şöyle ki Callaghan et al. (2002), büyük baş hayvan atığının (CS) meyve-sebze atıkları (FVW) ve tavuk atığı (CM) eklenmesinin etkisini araştırmak için sürekli karıştırmalı biyoreaktörü (18L) mezofilik (35°C) anaerobik reaktör olarak kullanarak bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada sebze ve meyve atıklarının karışımındaki oranı %20'den %50'ye çıkarılması durumunda metan verimi 0.23'den 0.45 m³ CH₄ kg⁻¹ VS'e yükseldiği ve beslemenin içinde tavuk atığının oranının artırılması amonyak inhibisyonuna bağlı olarak reaktör performansında sürekli bir bozulmaya neden olduğu raporlanmıştır. Benzer şekilde Wang et al. (2012), optimize edilmiş besleme kompozisyonu ve C/N oranına bağlı olarak süt sığırtı atığı (DM), tavuk atığı (CM) ve buğday samanının(WS) karışımını kullanarak çok bileşenli substratların anaerobik fermentasyonda metan üretim veriminin artırılma olasılıkları üzerine çalışma gerçekleştirmişlerdir. Bu atıkların birlikte anaerobik fermentasyonundan elde edilen metan verimi tek başlarına çürütme verimliliğinden daha yüksek olarak bulunmuştur.

Protein, üre ve nükleik asitlerinin anaerobik parçalanma proses anaerobik çürütme prosesinde son ürün olan amonyak, çürütme prosesinin performansı ve stabilitesinde önemli bir role sahiptir (Gonzalez-Fernandez and Garcia-Encina, 2009; Rajagopal et al., 2013). Düşük konsantrasyonlarda bakteriyel büyümedeki öneminin aksine, amonyağın yüksek derişimleri anaerobik prosesin performansında mikrobiyel aktivitenin azalması gibi ciddi sorunlara yol açabilmektedir (Liu and Sung, 2002; Zhang et al., 2011; Rajagopal et al., 2013). Amonyak toksisitesinin nasıl meydana geldiğine dair bilgi kısıtlı olmakla beraber

amonyum iyonları metan üreten enzimleri doğrudan ya da hidrofobik amonyak moleküllerinin bakteriyel hücreye pasif difüzyonu ile proton dengesizliğine ya da potasyum eksikliğine sebep olarak inhibe edebileceği şeklinde mekanizmayı açıklayan birkaç çalışma literatürde mevcuttur (Gallert et al., 1998; Wittman et al., 1995; Rajagopal et al., 2013). Son yıllarda AD prosesinin inhibisyonu üzerine literatür çalışmalarının serbest (iyonize olmamış) (FAN) amonyak azotu ve iyonize amonyum azotunun kombinasyonu olan toplam amonyak azotu (TAN) ile ilişkili olduğu görülmekte ve kritik parametrenin FAN olduğu raporlanmıştır (Rajagopal et al. 2013). Anaerobik çürütme üzerine yapılan çalışmalara bakıldığında amonyak formunu pH ve sıcaklık gibi doğrudan etkileyen parametrelerdeki değişim ve substratın doğası gibi sebeplerden dolayı birbirinden farklı inhibisyon eşik konsantrasyon değerlerine rastlanmaktadır. Ayrıca yapılan bazı çalışmalarda mikrofloranın aklımasyonun da amonyak inhibisyon seviyesini etkileyebileceği raporlanmıştır (Callı et al., 2005; Chen et al., 2008; Rajagopal et al., 2013). McCarty (1964) yaptığı çalışmada AD prosesinde 50-200 mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$ aralığının yararlı etkisinin olduğu bununla beraber pH'dan bağımsız olarak 3000 mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$ 'ye ulaşan amonyum değerlerinde inhibisyon görüldüğünü raporlamıştır. Benzer şekilde Hobson and Shaw (1976) TAN konsantrasyonu 2500 mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$ iken metan üretiminde kısmi inhibisyon gerçekleştiği konsantrasyon 3300 mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$ olduğunda ise metanojenlerin tamamen inhibe olduğunu belirtmektedir. Lauterböck et al. (2012), kesimhane atıklarıyla yaptıkları çalışmada pH 8.1 ve sıcaklık 38°C'de 6000 mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$ ulaştığında amonyak inhibisyonunu gözlemlemişlerdir. Tez çalışma dönemi boyunca reaktör giriş ve çıkış örneklerinde yapılan analizlerde giriş örneklerinin $\text{NH}_4\text{-N}$ değeri 300-5300 aralığında değişmiştir. Ağırlıklı olarak 1200 mg/L seviyesinde ölçülmüştür. Reaktör çıkış örneklerinde ise 5000 mg/L seviyelerinde sonuçlar da elde edilmiş olmasına rağmen ağırlıklı olarak 1500-3000 mg/L aralığında değişmiştir. Literatürle karşılaştırıldığında bu değerlerin inhibisyon için verilen eşik değer aralıklarına yakın olduğu görülmektedir.

Serbest amonyak açısından bakıldığında başlangıçta 200 mg/L seviyelerinde olan serbest amonyak değerlerinin ise reaktör içinde 950 mg/L seviyelerine kadar yükseldiği görülmektedir. tüm süreç boyunca ortalama 600 mg/L seviyelerindedir. Yaklaşık 600 günlük çalışma süresince metan bakterileri için toksik serbest amonyak etki sınır değerinin 150 mg/L (McCarty and McKinney, 1961) üzerinde

olduğu görülmektedir. Buna karşılık Nielsan and Angelidaki (2008), büyükbaş hayvan atıklarının anaerobik çürütülmesi çalışmasında 55°C ve pH 7.6 şartlarında CSTR reaktöründe 1200 mg/L serbest amonyak inhibisyonunu raporlamışlardır. Angelidaki and Ahring (1994), büyük baş hayvan atığının termofilik sıcaklıklarda anaerobik biyolojik parçalanması sırasında metan üretiminin pH 7.9 ve 700 mg/L üzerindeki FAN konsantrasyonlarında metan üretimlerinin inhibe olduğunu rapor etmişlerdir. Benzer şekilde Borja et al. (1996) 995 mg/L FAN konsantrasyonlarında (pH 7.9, 55°C’de) VFA birikimi ve metanojenik aktivitede düşme olduğunu bildirmişlerdir. Diğer bir çok literatür raporlamasında 700-1100 mg/L aralığındaki FAN konsantrasyonlarının inhibisyonu tetiklediğine dair çalışmalar olmakla beraber (Angelidaki and Ahring, 1993; Hansen et al., 1998; Sprott et al., 1984; Niu et al., 2013) düşük pH aralıklarında (6.5-7.0) bile FAN inhibisyon eşik seviyesine gelmeden amonyum iyonuna bağlı inhibisyonun gerçekleştiği de bildirilmiştir (Jarrell et al.,1987;Sprott and Patel,1986; Niu et al. 2013). Niu et al. (2013) 12 L’lik tam karıştırmalı reaktör sisteminde tavuk atıklarıyla mezofilik koşullar altında 400 gün boyunca stabilite, inhibisyon etkisi ve geri kazanımı üzerine çalışmıştır. Yapılan çalışmada toplam amonyum azotu (TAN) konsantrasyonu 2000 mg/L’den 16000 mg/L’ye ulaştığında reaktörde amonyum inhibisyonu belirlenmiştir. TAN konsantrasyonu 5000 mg/L’nin altında iken 350-400 L/kgVS biyogaz üretimi, %68 de KOİ giderimi gözlenmiştir. TAN’ın 10000 mg/L olduğu noktada %20 giderim azalırken biyogaz üretimi 300 L/kgVS’ye düşmüş, 16000 mg/L de ise üretim tamamen baskılanmıştır. İnhibisyon sonrası reaktör seyreltilip yıkanınca üretim normale dönmüştür. TAN ve FA derişimleri sırasıyla 4000 mg/L ve 300 mg/L olduğunda 500 L/kgVS biyogaz üretimi gerçekleştiği belirtilmektedir. (Niu et al. 2013). Bu tez çalışmasındaki ortalama TAN konsantrasyonu 4000 mg/L seviyelerinde ve FAN konsantrasyonları 600-700 mg/L aralığında iken gaz üretim değerlerinin 350-500 L/kgVS aralığında olduğu ve bu değerlerin Niu et al (2013)’nin çalışma verileriyle karşılaştırıldığında paralellik gösterdiği görülmektedir. Bu tez çalışması boyunca dönem dönem reaktörün gaz üretim performansındaki düşüşün, reaktörün inhibisyon etkisine girmesi ve gaz verimliliklerinde düşüşün ardından tekrar yükselmenin meydana gelmesi ise belli sürelerde yükselen amonyak konsantrasyonlarına aklımasyounun gerçekleşmesi sebebiyle olduğu düşünülmektedir.

Tez çalışmasının ana çıkış noktası olan tavuk atıklarının diğer benzer hammaddelerin azot içeriği ile kıyaslandığında daha yüksek olan azot miktarından kaynaklanan inhibisyon etkisi her ne kadar temiz su ya da yan substratlar kullanılarak azaltılabilir olması avantaj olarak görülse bile böyle bir uygulamanın dezavantajları da vardır. İnhibisyon etkisinin çözümü olarak diğer substratların ham madde ile seyreltilerek sisteme beslenmesi seçeneğinde yan substratların bulunabilirliğinde zorlukların yaşanması ve bu substratların temin maliyetleri dezavantaj olarak görülmektedir. Çözüm olarak temiz su ile ham atığın (%20-25 KM) seyreltilmesi söz konusu olduğu durumda ise uygun KM oranına sahip hale getirilmesi amacıyla yaklaşık ham atığın dört misli oranında temiz suya ihtiyaç duyulmaktadır. Bu durumda yüksek oranda temiz su kullanımı gerekmekte buna bağlı olarak sistemden daha yüksek miktarlarda sıvı atık çıkışı olacak bu durumda bu atığın ihtiyaç duyulan kullanım zamanına kadar depolanması için devasa büyüklüklerde depolama tankı ihtiyacını beraberinde getirecektir. Su kaynaklarımızın tükendiğinin bilindiği günümüzde sistemin sürekli temiz suya ihtiyaç duyuyor olmasının yanında ilk yatırım maliyetleri yüksek olan büyük depolama tank ihtiyacını beraberinde getirmesi bu çözüm seçeneğinin en önemli dezavantajı olarak karşımıza çıkmaktadır.

Atıksulardan azotun çeşitli yöntemler ile giderilebildiği bilinmektedir. Bu metotlar arasında membran filtrasyonu biyoteknolojik üretimlerde ürün saflaştırılmasında ve özellikle Çevre Mühendisliğinde arıtma sektöründe son yıllarda oldukça yaygın olarak kullanım alanı bulmuş bir yaklaşımdır. Son zamanlarda atıksu arıtımının yanı sıra organik atıklardan azot ve fosfor gibi maddelerin geri kazanımı amacıyla membran teknolojilerinin kullanıldığı çalışmalar (Masse et al., 2007; Guo and Jin, 2013) var olmakla birlikte yapılan araştırmalar kapsamında membranların bu tez çalışmasında uygulandığı hali ile entegre kullanımına yönelik benzer çalışmalara rastlanmamıştır. Achilli et al. (2009), ileri batık (FO) membran modülü içeren ozmatik membran biyorektör ile çalışma gerçekleştirmiştir. FO membranı ile organik karbonun %98 ve amonyum azotunun %90'nun rejeksiyonu raporlanmıştır. Biyoreaktör ve FO membran prosesinde %99'dan fazla organik madde ve %98 amonyum azotu giderimi gerçekleştirilmiştir. Gong et al. (2010), büyük baş hayvan atığının anaerobik çürütme prosesi için bir anoksik/aerobik membran (A/O-MBR) biyorektör sistemi geliştirilmiştir. A/O-MBR sisteminin performansı azot, kimyasal oksijen ihtiyacı

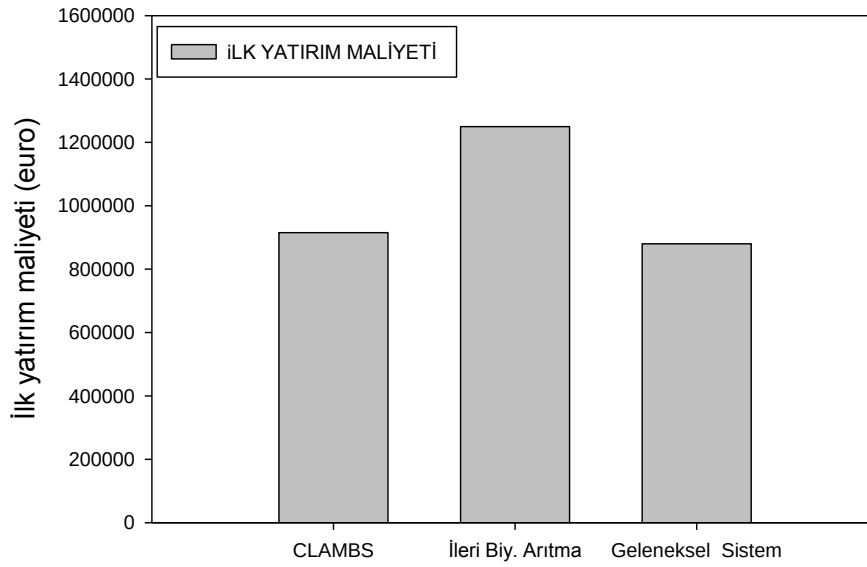
(KOİ) ve fosfor giderimi açısından değerlendirilmiştir. $\text{NH}_4^+\text{-N}$, KOİ ve $\text{PO}_4\text{-P}$ için ortalama giderim verimlilikleri sırasıyla %98.1, %96.3 ve %76.6 olarak belirtilmiştir. Bohdziewicz et al. (2010), yüksek amonyak içerikli (5790-5940 mg $\text{NH}_4^+\text{L}^{-1}$) domuz atığının anaerobik çürütücü suyunu ardışıklı olarak NF ve RO membranlarından filtre ederek yaptıkları çalışmada %86 amonyum azotu, %88 toplam azot ve % 99 KOİ giderimi gerçekleştirmişlerdir. Bu tez çalışması kapsamında tavuk atıklarıyla (%3KM) gerçekleştirilen membran seçimi denemeleri sırasında NF membranlarında % 79-99 KOİ, %11-82 $\text{NH}_4\text{-N}$, %8-83 TN giderimi gerçekleşmiştir. RO membranlarıyla yapılan çalışmalarda ise % 99 KOİ, %87-97 $\text{NH}_4^+\text{-N}$, %85-99 TN giderimi sözkonusudur. Ayrıca bütün membran denemelerinde %98'den fazla $\text{PO}_4\text{-P}$ giderimi gerçekleştiği görülmüştür. Çalışmanın ikinci aşamasında 100L reaktör çıkış suyu membran sisteminden kademeli olarak geçirilmiş ve giriş çözeltilisinin sulandırma suyu elde edilmiştir. Elde edilen bu su da yapılan analizler sonucunda NF çıkışında %95 KOİ giderimi, %88 $\text{NH}_4\text{-N}$ giderimi ve %75 TN giderimi elde edilmiştir. RO sonrasında alınan örneklerde ise bu giderim değerleri %98 KOİ giderimi, % 98 $\text{NH}_4\text{-N}$ giderimi ve %94 TN giderimi şeklinde olmuştur. Ayrıca hem NF çıkışında hem de RO çıkışında $\text{PO}_4\text{-P}$ giderimi %99 seviyelerinde gerçekleşmiştir. Elde edilen sonuçlar literatürle uyum göstermektedir.

Yaklaşık 320.000 yumurta tavuğuna sahip bir çiftliğin atığının (%25 KM) kullanıldığı 250 kW kurulu güce sahip bir tesisin ilk yatırım maliyeti 3000 euro/kW birim maliyeti kabulüyle 750000 euro olmaktadır. Böyle bir tesiste besleme suyunun KM oranı %5-6 olacak şekilde seyreltme yapıldığında, günlük yaklaşık 100 m³ ve yıllık olarak da 36500 m³ mertebesinde temiz suya ihtiyaç duyulduğu kabul edilirse, biyogaz reaktörünün çıkış suyu katı seperatörden geçirildikten sonra berteraf edilmesi gereken sıvı miktarı 48601 ton/yıl'dır. Çürütücü sonrası çıkış suyunun tarımsal arazilerde gübre olarak kullanılması halinde 6 aylık depolama kapasitesine sahip 18641 m³ hacminde lagün (son depo) inşaa edilmesine (yaklaşık 130.000 euro ilk yatırıma sahip) ihtiyaç vardır. Ayrıca bu kadar sıvı hacminin de tarımsal arazilerde gübre olarak kullanılabilmesi için yıllık taşıma maliyetleri de gündeme gelmektedir. Ortalama 10 km taşıma mesafesi ve ton başına km'de 0.3 euro maliyet düşünülürse, yıllık ortalama 148803 euro ek maliyet ortaya çıkmaktadır. Günlük 100 m³ temiz su ihtiyacının (0.36 euro/m³) yıllık maliyeti de yaklaşık 13140 euro'dur. Tarım Bakanlığı

çürütücü çıkış suyunun gübre olarak kullanılmasına sıcak bakmasına rağmen mevcut Çevre Kanunları bu çıkış suyunun gübre olarak kullanılmasına izin vermemekte ve arıtılmasını öngörmektedir. Bu doğrultuda yılda 48601 m^3 atıksuyun ileri seviyede arıtılmasının gündeme gelme ihtimali vardır. İleri biyolojik arıtmanın ilk yatırım birim maliyeti 3300 euro/m^3 alındığında ileri biyolojik arıtma sisteminin ilk yatırım maliyeti 500000 euro ve yıllık işletme maliyeti (0.4 euro/m^3) $\sim 20000 \text{ euro}$ olarak tahmin edilmektedir. Öte yandan membran kullanımına dayalı çözüm öngörülür ise ilk yatırım maliyeti 165000 euro ve yıllık işletme maliyeti (0.2 euro/m^3) 9720 euro (48601 m^3 atıksuyun membrandan geçirildiği kabul edilirse) olmaktadır. Bu sistemde reaktör çıkış suyunun %80 oranda geri kazanıldığı düşünüldüğünde $20 \text{ m}^3/\text{gün}$ suyun temini için ortaya çıkan yıllık 7300 m^3 temiz su ihtiyacı doğmakta ve bu suyun maliyeti ise (0.36 euro/m^3) 2628 euro olarak hesaplanmaktadır. Ayrıca membranların 5 yılda bir değiştirildiği kabul edilecek olursa 5 yılda bir 49500 euro membran maliyeti ortaya çıkar ki bunu da yıllık işletme maliyeti içine dahil etmemiz durumunda yıllık membran maliyetini yaklaşık 9900 euro olarak kabul edebiliriz. Bu kabuller doğrultusunda Çizelge 5.1’de çürütücü suyunun 6 ay süre ile depolandığı bir lagünden oluşan geleneksel biyogaz sistemi, çürütücü çıkış suyunun membranlar ile süzülmesi ve süzüntünün tekrar geri besleme suyu olarak kullanıldığı CLAMBS seçeneği ile biyolojik yöntemlerle N ve P giderimini kapsayan ileri arıtma sisteminin yaklaşık maliyetleri verilmektedir. Ayrıca bu sistemlerin ilk yatırım ve işletme maliyetleri de Şekil 5.2 ve Şekil 5.3’de karşılaştırılmaktadır.

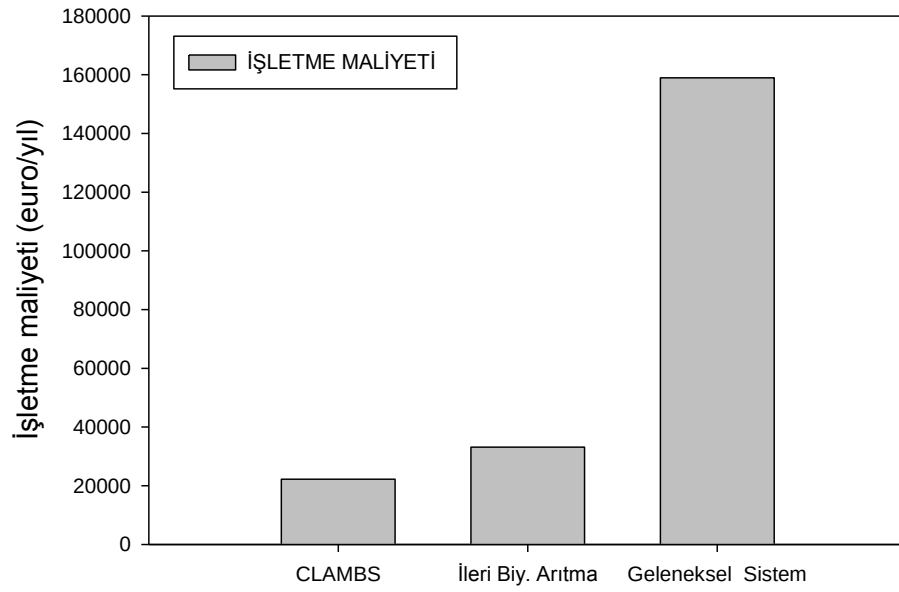
Çizelge 5.1 Üç alternatif senaryonun yaklaşık maliyetleri

Yöntem	İlk yatırım maliyeti (€)				İşletme maliyeti (€)					20 YILLIK MALİYET (€)
	Biyogaz	Son depo	Son arıtma	Toplam	Temiz su	Son arıtma	Membran yenileme	Taşıma	Toplam	
CLAMBS	750000	0	165000	915000	2628	9720	9900	0	22248	1359960
İleri biyolojik arıtma	750000	0	500000	1250000	13140	20000	0	0	33140	1912800
Geleneksel Biyogaz Sistemi	750000	130000	0	880000	13140	0	0	145803	158943	4058860



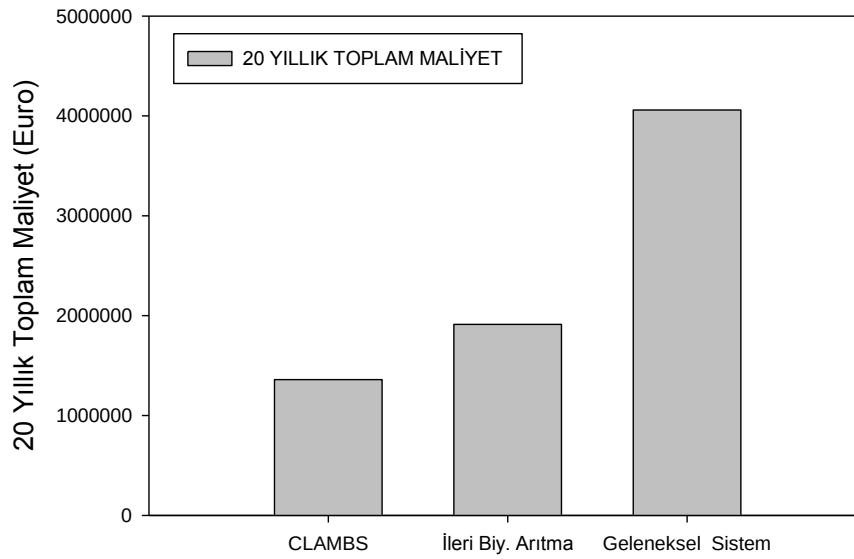
Şekil 5.2 Üç alternatif senaryonun ilk yatırım maliyeti açısından karşılaştırılması

Üç alternatif senaryonun ilk yatırım maliyetlerinin karşılaştırılması Şekil 5.2’de verilmektedir. Şekil 5.2 incelendiğinde CLAMBS ve geleneksel arıtma sisteminin ilk yatırım maliyetlerinin yanında ileri biyolojik arıtma sisteminin ilk yatırım maliyetinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Bununla beraber CLAMBS ve geleneksel arıtma sisteminin ilk yatırım maliyetlerinin birbirine yakın olduğunu söylenebilir.



Şekil 5.3 Üç alternatif senaryonun işletme maliyeti açısından karşılaştırılması

Şekil 5.3 incelendiğinde bahsedilen üç alternatif bertaraf senaryosu arasında geleneksel sistemin oldukça yüksek işletme maliyetine sahip olduğu (taşıma maliyetlerinden dolayı) görülürken CLAMBS en düşük işletme maliyetine sahip seçenek olarak karşımıza çıkmaktadır.



Şekil 5.4 Üç sistemin 20 yıllık toplam maliyet karşılaştırması

20 yıllık toplam maliyetler açısından üç sistem karşılaştırıldığında (Şekil 5.4) ise işletme maliyetlerinde olduğu gibi geleneksel sistemin 20 yıllık toplam maliyeti diğer iki sisteme göre oldukça yüksek kalmaktadır. Yine bu açıdan bakıldığında CLAMBS'in en düşük 20 yıllık toplam maliyete sahip seçenek olduğu görülmektedir.

Membran sisteminin diğer bir avantajı ise temiz sudan yapılan tasarruftur. Ayrıca membran sisteminden çıkacak olan konsantre sıvı atık gübre özelliğine sahip ekonomik bir çıktıdır. Günümüzde temiz suyun bulunabilirliğinin ve yüksek birim maliyetlerini dikkate aldığımızda temiz suyun teminin için de önemli oran bir tasarrufun sağlanabileceği görülmektedir.

Azot seçici membranların anaerobik biyoreaktörün çıkışına entegre edilerek çalıştırılması ile ham tavuk atığının seyreltilmesi için gerekli su teminin en az % 80 oranında azaltılabildiği ve buna ek olarak sıvı atık miktarlarında ciddi azalma gerçekleştiği görülmüştür. Ayrıca fermentasyon sonrasında elde edilen konsantre atığın azotça zengin olması bu atığın da ayrıca sıvı gübre olarak kullanılabilirliği fırsatı sunmaktadır. Bu şekilde de düşünüldüğünde sıfır atık yaklaşımının uygulanabilirliği söz konusudur. Sonuç olarak membran sistemlerin biyogaz sistemlerinde entegre kullanımı seyreltme su ihtiyacının önemli oranda ortada kaldırılması ve maliyetli son depolama tanklarının elimine edilmesi gibi avantajları nedeni ile uygulanabilir bir çözüm olduğunu söylemek mümkündür. Membran sistemlerinin yatırım maliyetleri yüksek gibi görünmekle birlikte, yüksek hacimli depolama tanklarının ve temiz su ihtiyacından doğan maliyetlerle karşılaştırıldığında membran sistemlerinin sanayiye uygulanabilirliği bulunmaktadır.

6 ÖNERİLER

- Bu çalışma 2L ve 100 L'lik biyogaz reaktörlerinde gerçekleştirilebilmiştir. Bu çalışmanın takibinde reaktörlerinde ölçek büyütülmesi ile pilot ölçekte sürekli denemelerin yapılması sonuçların gerçek uygulamalarına daha net ışık tutacaktır.
- Bu tez çalışması kapsamında kullanılan biyoreaktör konfigürasyonları klasik tam karıştırmalı reaktör tipleridir. Takip edecek çalışmalarda tapa akışlı reaktör konfigürasyonu da test edilebilir.
- Tavuk atığı bünyesinde önemli oranda biyolojik parçalanmaya direnç gösteren selülozik materyal ve sistemin çalışmasını zorlaştıran inert malzeme (gips, kum tanecikleri v.b) içermektedir. Selülozik materyalin ultrasonik ön işlemlerle parçalanabilirliği ve biyogaz üretimine etkisi sürekli işletmeli sistemlerde test edilebilir. Gips ve kum gibi inert malzemelerin ön işlemler ile uzaklaştırılmasının etkisi incelenebilir ya da bu safsızlıklara uygun reaktör konfigürasyonları geliştirilmesi üzerinde durulabilir.
- Membran denemeleri bütçe sınırı neden ile belirli membran tipleri ile gerçekleştirilebilmiştir. Takip edecek çalışmalarda temizleme sıklığı daha az olan kendinden vibrasyonlu alternatif membranların da test edilmesi sonuçların pratiğe dökülebilmesini kolaylaştırıcı olabilir.
- Tavuk atığı içindeki yüksek azot içerip Magnezyum Amonyum Fosfat (MAP) elde edilerek amonyum bağlanması ve anaerobik proses üzerindeki etkisi incelenebilir.
- Yukarıdaki azot giderim yöntemlerine alternatif olarak çürütücü çıkışında amonyak sıyırma ile azot uzaklaştırılması ve çıkış suyunun tekrar besleme suyu olarak kullanılabilirliği incelenebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Abouelenien, F., Nakashimada, Y. and Nishio, N., 2009, Dry mesophilic fermentation of chicken manure for production of methane by repeated batch culture, *J Biosci Bioeng.*, 107(3), 293-295.

Abouelenien, F., Namba , Y., Kosseva, M.R., Nishio, N. and Nakashimad, Y., 2014, Enhancement of methane production from co-digestion of chicken manure with agricultural wastes, *Bioresource Technology*, 159, 80-87pp.

Abouelenien ,F., Fujiwara, W., Namba,Y., Kosseva,M., Nishio, N. and Nakashimada, Y., 2010, Improved methane fermentation of chicken manure via ammonia removal by biogas recycle, *Bioresource Technology*,101, 6368–6373pp.

Achilli, A., Cath, T.Y., Marchand, E.A. and Childress, A.E, 2009, The forward osmosis membrane bioreactor: A low fouling alternative to MBR processes, *Desalination*, 239:10-21pp.

Aimar, P., Meireles, M., Bacchin, P., and Sanchez, V., Edited Crespo, J. G., and Bøddeker, K.W., (1994) Membrane processes in separation and purification, Kluwer Academic Publishers Group, Netherlands, 35-36pp.

Akdağlı, M., 2008, Ters osmoz ileri arıtma sistemleri ile çok amaçlı su arıtımında proses tasarımı, Lisans tezi, İstanbul Üniversitesi, (yayınlanmamış).

Ali, N., Syazana, N., Jusoh, A. and Endut, A., 2010, The formation and characterisation of an asymmetric nanofiltration membrane for ammonia–nitrogen removal: Effect of shear rate, *Bioresource Technology*, 101: 1459-1465pp.

Alyanak, İ., ve Filibeli, A., 1987, Tavuk çiftliği artıklarının çevre etkilerinin önlenmesi ve yararlı hale getirilmesi Alternatifleri, Uluslararası Çevre’87 Sempozyumu, İstanbul, 79-93.

Angelidaki, I. and Ahring, B.K., 1994, Anaerobic thermophilic digestion of manure at different ammonia loads: effect of temperature, *Water Research*, 28, 727-731pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Angelidaki, I. and Ahring, B.K., 1993, Thermophilic anaerobic-digestion of livestock waste the effect of ammonia, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 38(4):560-564pp.

Anozie, A.N., Layokun, S.K. and Okeke, C.U., 2005, An evaluation of a batch pilot-scale digester for gas production from agricultural wastes, *Energy Sources*, 27:14, 1301-1311pp.

Antony, A., How Low, J., Gray, S., Childres, A.E., Le-Clech, P., and Leslie, G., 2011, Scale formation and control in high pressure membrane water treatment systems: A review, *Journal of Membrane Science*, 383(1-2): 1-16pp.

Aslan, M., 2012, Anaerobik batık membran bioreaktörde membran modül geometrisi ve biyogaz geri devrinin membran kirlenmesine etkisi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, 132s.

Azbar, N., Keskin, T., and Yuruyen, A., 2008, Enhancement of biogas production from olive mill effluent (OME) by co-digestion, *Biomass and Bioenergy*, 32(12), 1195-1201pp.

Baker, R.W., 2004, Membrane technology and applications, John Wiley & Sons Ltd. Publishers.

Barlas, H., 2002, Suların arıtımında ileri teknolojiler ders notları, Avcılar, İstanbul (yayınlanmamış).

Baştürk, İ., 2013, Zeytin karasularının membran prosesleri ile arıtımında çözünmüş madde, basınç ve akı ilişkisinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, 105s.

Bohdziewicz, J., Kuglarz, M. and Świerczyńska, A., 2010, Stabilization of animal by-products in anaerobic conditions coupled with digestate membrane post-treatment, *Architecture Civil Engineering Environment*, 4: 101-108pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Borja, R., Sánchez, E. and Weiland, P.,** 1996, Influence of ammonia concentration on thermophilic anaerobic digestion of cattle manure in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors, *Process Biochemistry*, 31, 477-483pp.
- Borowski, S. and Weatherley, L.,** 2013, Co-digestion of solid poultry manure with municipal sewage sludge, *Bioresource Technology*, 142, 345-352pp.
- Borowski, S., Domanski, J. and Weatherley, L.,** 2014, Anaerobic co-digestion of swine and poultry manure with municipal sewage sludge, *Waste Management*, 34, 513-521pp.
- Bujoczek, G., Oleszkiewicz, J., Sparling, R. and Cenkowski, S.,** 2000, High solid anaerobic digestion of chicken manure, *Journal of Agricultural Engineering Research*, 76(1): 51-60pp.
- Callaghan, F.J., Wase, D.A.J., Thayanithy, K. and Forster, C.F.,** 2002, Continuous co-digestion of cattle slurry with fruit and vegetable wastes and chicken manure, *Biomass and Bioenergy*, 27, 71–77pp.
- Calli, B., Mertoglu, B., Inanc, B. and Yenigun, O.,** 2005, Effects of high free ammonia concentrations on the performances of anaerobic bioreactors, *Process Biochemistry*, 40, 1285–1292pp.
- Cardew, P. T. and Lee, M.S.,** 1998, Membrane processes: A technology guide, England, Athenacum Pres Ltd.
- Carretier, S., Lesage, G., Grasmick, A. and Heran, M.,** 2014, Water and nutrients recovering from livestock manure by membrane processes, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Special Issue Article, DOI: 10.1002/cjce.22125
- Chen, Y., Cheng, J.J. and Creamer, K.S.,** 2008, Inhibition of anaerobic digestion process: a review, *Bioresource Technology*, 99, 4044-4064pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Dağlı, T., 1998, Bir azotlu gübre fabrikasına ait atıksuyun biyolojik arıtımı için sistem tasarımı ve bu sistemdeki dinamik davranışın teorik incelenmesi, Doktora tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Debik, E., 2008, Biyolojik işlemler dersi ders notları. İstanbul (yayınlanmamış).

Değirmenci, N., 2007, Jet loop reaktörlerde amonyağın hava ile sıyrılarak gideriminin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 77s (yayınlanmamış).

Demir, A., Kanat, G. ve Debik, E., 2000, Atıksu arıtımında fiziksel, kimyasal ve biyolojik metodlar, YTÜ Yayınları.

Doyle, J. D. and Parsons, S. A., 2002, Struvite formation, control and recovery, *Water Research*, 36: 3925-3940pp.

Dubrovskis, V., Plume, I. and Straume, I., 2008, Anaerobic digestion of cow and broiler manure, *Engineering For Rural Development*, Jelgava.

Eleroğlu, H., Yıldız, S. ve Yıldırım, A., 2013, Tavuk dışkısının çevre sorunu olmaktan çıkarılmasında uygulanan yöntemler, *Gaziosmanpaşa Bilimsel Araştırma Dergisi*, 2, 14-24.

Ergül, M., 1989, Hayvansal Üretim ve Çevre Kirliliği, *Yem Sanayi Dergisi*, Ankara. 64: 20-25.

Fantozzi, F. and Buratti, C., 2009, Biogas production from different substrates in an experimental Continuously Stirred Tank Reactor anaerobic digester, *Bioresour Technol.*, 100(23), 5783-5789pp.

Fernández, E., Benito, J.M., Pazos, C. and Coca, J., 2005, Ceramic membrane ultrafiltration of anionic and nonionic surfactant solutions, *Journal of Membrane Science* 246(1): 1-6pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Gallert, C., Bauer, S. and Winter, J., 1998. Effect of ammonia on the anaerobic degradation of protein by a mesophilic and thermophilic biowaste population, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 50, 495–501pp.

GIZ raporu, 2013, Türkiye’de biyogaz yatırımları için geçerli koşulların ve potansiyelin değerlendirilmesi, 2.baskı, 91s.

Gong,W., Li, W. and Liang H., 2010, Application of A/O-MBR for treatment of digestate from anaerobic digestion of cow manure, *J Chem Technol Biotechnol.*, 85:1334-1339pp.

González-Fernández, C. and García-Encina, P.A., 2009, Impact of substrate to inoculum ratio in anaerobic digestion of swine slurry, *Biomass and Bioenergy*, 33, 1065-1069.

Guo, X. and Jin, X., 2013, Treatment of anaerobically digested cattle manure wastewater by tubular ultrafiltration membrane, *Separation Science and Technology*, 48(7): 1023-1029pp.

Guo, X. and Jin, X., 2014, Purification of UF-treated anaerobically digested manure wastewater by two-pass reverse osmosis, *Desalination and Water Treatment*, 52:16-18, 3027-3034pp.

Güngör-Demirci, G. and Demirci, G.N., 2004, Effect of initial COD concentration, nutrient addition, temperature and microbial acclimation on anaerobic treatability of broiler and cattle manure, *Bioresource Technology*, 93,109-117pp.

Güven, D. A., 1996, Klinoptilot ve kum filtresi kullanılarak amonyak piklerinin giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, 70s (yayınlanmamış).

Hansen, K.H., Angelidaki, I. and Ahring, B.K., 1998, Anaerobic digestion of swine manure: inhibition by ammonia, *Water Research*, 32(1):5-12pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Hasanoglu, A., Romero, J., Pérez, B. and Plaza, A., 2010, Ammonia removal from wastewater streams through membrane contactors: experimental and theoretical analysis of operation parameters and configuration, *Chem. Eng. J.*, 160: 530-537pp.

He,Y., Xu,P., Li,C. and Zhang, B., 2005, High-concentration food wastewater treatment by an anaerobic membrane bioreactor, *Water Research*, 39,4110-4118pp.

Henze, M., Gujer, W., Mino, T., Matsuo, T., Wentzel M.C. and Marais, G.R., 1995, Wastewater and biomass characterization for the activated sludge model no.2d, *Wat. Sci. Tech.*, 31(2): 13-23pp.

Hilborn, V., 2011, Anaerobic digestion of broiler chicken manure, MSc Thesis, The University of Guelph, Canada, 84p (unpublished).

Hobson, P.N. and Shaw, B.G., 1976, Inhibition of methane production by *Methanobacterium formicicum*, *Water Research*, 10, 849-852pp.

Igoni, A. H., Ayotamuno, M.J., Eze, C.L., Ogaji, S.O.T. and Proberd, S.D., 2008, Designs of anaerobic digesters for producing biogas from municipal solid-waste, *Applied Energy*, 85: 430-438pp.

İmer, D.Y., 2011, Jet loop membran biyoreaktör(JLMBR) sisteminde mikrofiltrasyon membranlarının kirlenme özelliklerinin membran tipine ve gözenek boyutuna bağlı olarak incelenmesi, Doktora tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, 189s.

Jarrell, K.F., Saulnier, M. and Ley, A., 1987, Inhibition ofmethanogenesis inpure cultures by ammonia,fatty-acids,and heavy-metals,and protection against heavy-metal toxicity by sewage-sludge, *Canadian Journal of Microbiology*, 33(6), 551–554pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Judd, S., 2006, The MBR Book: Principles and applications of membrane bioreactors in water and wastewater treatment, Elsevier, Oxford, 172s.

Karlık , T., 2007, Halkla İlişkilerde Kriz Yönetimi Kurumsal Örnekler (Mey İçki, Tavukçuluk Sektörü), Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Halkla İlişkiler Anabilim dalı, İstanbul, 201s (yayınlanmamış).

Kaya, Y., Gönder, Z.B., Vergili, İ. and Barlas, H., 2010, The effect of transmembrane pressure and pH on treatment of paper machine process waters by using a two-step nanofiltration process: Flux decline analysis, *Desalination*, 250(1): 150-157pp.

Kayranlı, B., 2008, Evsel atıksuların düşük sıcaklıklarda anaerobik ardışık kesikli reaktörlerle arıtımı, Doktora tezi, Hacettepe Üniversitesi, Çevre Nühemdisliği Anabilim Dalı, 194s (yayınlanmamış).

Khanal, S. K., 2008, Anaerobic biotechnology for bioenergy production : Principles And Applications. USA, Jhon Willey & Sons.

Khin, T. and Annachhatre, A.P., 2004, Novel microbial nitrogen removal processes, *Biotechnology Advances* 22: 519-532pp.

Koyuncu, I., Topacik, D. and Wiesner, M.R., 2004, Factors influencing flux decline during nanofiltration of solutions containing dyes and salts, *Water Research*, 38, 432-440pp.

Koyuncu, İ., 2001, Nanofiltrasyon membranları ile tuz gideriminde organik iyon etkisi, Doktora tezi, İ.T.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, 240s (yayınlanmamış).

Koyuncu, İ., 2009, Çevre mühendisliğinde membran prosesler ders notları, İstanbul Teknik Üniversitesi (yayınlanmamış).

Krylova, N.I., Khabiboulline, R.E., Naumova, R.P. and Nagel, M.A., 1997, The influence of ammonium and methods for removal during the anaerobic treatment of poultry manure, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 70, 99-105pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Kural, E., 2000, Tekstil boyahane atıksularının nanofiltrasyon membranları ile geri kazanımı ve renk giderimi, Yüksek Lisans Tezi İ.T.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, 106s. (yayınlanmamış).

Lauterböck, B., Ortner, M., Haider, R. and Fuchs, W., 2012, Counteracting ammonia inhibition in anaerobic digestion by removal with a hollow fiber membrane contactor, *Water Research*, 46: 4861-4869pp.

Le Hyaric, R., Chardin, C., Benbelkacem, H., Bollon, J., Bayard, R., Escudié, R. and Buffière, P., 2011, Influence of substrate concentration and moisture content on the specific methanogenic activity of dry mesophilic municipal solid waste digestate spiked with propionate, *Bioresource Technology*, 102, 822–827

Li, Y., Zhang, R., Liu, X., Chen, C., Xiao, X., Feng, L., He, Y. and Liu, G., 2013a, Evaluating methane production from anaerobic mono- and co-digestion of kitchen waste, corn stover, and chicken manure, *Energy Fuels*, 27, 2085-2091pp.

Li, Y., Zhang, R., Chen, C., Liu, G., He, Y. and Liu, X., 2013b, Biogas production from co-digestion of corn stover and chicken manure under anaerobic wet, hemi-solid, and solid state conditions, *Bioresource Technology*, 149, 406-412pp.

Liao, B.Q., Allen, D.G., Droppo, I.G., Leppard, G.G., and Liss, S.N., 2001, Surface properties of sludge and their role in bioflocculation and settleability, *Water Research*, 35:2, 339-350pp.

Lim, A.L. and Bai, R., 2003, Membrane fouling and cleaning in microfiltration of activated sludge wastewater, *Journal of Membrane Science*, 216, 279–290pp.

Liu, T. and Sung, S., 2002, Ammonia inhibition on thermophilic acetoclastic methanogens, *Water Science and Technology*, 45, 113–120pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Liu, Z.G., Zhou, X.F., Zhang, Y.L and Zhu, H.G., 2012, Enhanced anaerobic treatment of CSTR-digested effluent from chicken manure: The effect of ammonia inhibition, *Waste Management*, 32, 137-143pp.

Loeb, S. and Sourirajan, S., 1962, Sea water demineralization by means of an osmotic membrane, *Adv. Chem.Serv.*, 38: 117p.

López-Fernández, R., Aristizábal, C. and Irusta, R., 2011, Ultrafiltration as an advanced tertiary treatment of anaerobically digested swine manure liquid fraction: A practical and theoretical study, *Journal of Membrane Science*, 375: 268–275pp.

Lunin, J., 1971, *Advances In Environmental science and Technology, Agricultural Wastes and Environmental*, U.S. Department of Agricultural, Beltsville, Maryland Vol: 2; 215-257pp.

Masse, L., Masse', D.I. and Y. Pellerin, Y., 2007, The use of membranes for the treatment of manure: a critical literature review, *Biosystems Engineering*, 98(4), 371-380pp.

McCarty, P. L. and McKinney, R.E., 1961, Salt toxicity in anaerobic digestion, *J. Water Pollut. Contr. Fed.* 33: 399-415pp.

McCarty, P.L., 1964, Anaerobic waste treatment fundamentals III. In: *Public Works* 95, 91p.

Melamane, X., 2003, Cleaning of fouled membranes using enzymes from a sulphidogenic bioreactor, sMSc. Thesis, Rhodes University, Grahamstown, South Africa.

Meng, F.G., Zhang, G.M., Yang, F.L., Zhang, S.T., Li, Y.S and Zhang, X.W., 2006, Identification of activated sludge properties affecting membrane

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

fouling in submerged membrane bioreactor, *Separation and purification technology*, 51(1), 95-103pp.

Mondor, M., Masse, L., Ippersiel, D., Lamarche, F. and Masse, D.I., 2008, Use of electrodialysis and reverse osmosis for the recovery and concentration of ammonia from swine manure, *Bioresource Technology*, 99, 7363-7368pp.

Moore, P.A., Jr., 1998, Best management practices for poultry manure utilization that enhance agricultural productivity and reduce pollution, *Animal waste utilization: effective use of manure as a soil resource*, J. L. S. Hatfield, B. A.: 89-123pp.

Mulder, M., 1996, Basic principles of membrane technology, The Netherlands, Kluwer Academic Publishers.

Nghiem, L.D and Hawkes, S., 2007, Effects of membrane fouling on the nanofiltration of pharmaceutically active compounds (PhACs): Mechanisms and role of membrane pore size, *Separation and Purification Technology*, 57,176-184pp.

Niu, Q., Qiao, W., Qiang, H., Hojo, T. and Li, Y.Y., 2013, Mesophilic methane fermentation of chicken manure at a wide range of ammonia concentration: stability, inhibition and recovery, *Bioresource Technology*,137, 358-367pp.

Niu, Q., Qiao, W., Qiang, H., Hojo, T. and Li, Y.Y., 2013, Mesophilic methane fermentation of chicken manure at a wide range of ammonia concentration: Stability, inhibition and recovery, *Bioresource Technology*,137, 358-367pp.

Niu,Q., Hojo,T., Qiao,W., Qiang, H., Li, Y.Y., 2014, Characterization of methanogenesis, acidogenesis and hydrolysis in thermophilic methane fermentation of chicken manure, *Chemical Engineering Journal*, 244, 587-596pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Noble, R.D. and Stern, S.A., 1995, Membrane Separation Technology principles and applications, Membrane Science and Technology Series 2, Department of Chemical Engineering, University of Colorado, Boulder, CO 80309-0424, USA.

Özek, E., 1994, Tarımdan kaynaklanan çevre kirlenmesi ve simülasyon çalışmaları, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 79s (yayınlanmamış).

Öztürk, E., 2007, Peyniraltı Suyunun Anaerobik Arıtma Çamuru Reaktöründe Arıtımında En Uygun Koşulların Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, 132s (yayınlanmamış).

Öztürk, İ., 1999, Anaerobik Biyoteknoloji ve Atık Arıtımındaki Uygulamaları 2. Eyüp, Birsen Yayınevi, 1-25pp.

Pieters, J. G., Neukermans, G.G.J. and Colanbeen, M.B.A, 1999, Farm-scale Membrane Filtration of Sow Slurry, *J. Agric. Engng Res.*, 73, 403-409pp.

Rajagopal, R., Massé, D.I., and Singh, G., 2013, A critical review on inhibition of anaerobic digestion process by excess ammonia, *Bioresource Technology*, 143, 632-641pp.

Raju, C.S., Sutaryo, S., Ward, A.J. and Möller, H.B., 2012, Effects of high-temperature isochoric pre-treatment on the methane yields of cattle, pig and chicken manure, *Environmental Technology*, 1-6pp.

Rautenbach, R., 1997, Membran verfahren Grundlagen der Modul und Anlagenauslegung. Germany, Springer, 3: 540–615pp.

Ripperger, S. and Altmann, J., 2002, Crossflow microfiltration-state of art., *Sep. Purif. Technol.*, 26: 19-31pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Salminen, E.A. and Rintala, J.A., 2002, Semi-continuous anaerobic digestion of solid poultry slaughterhouse waste: effect of hydraulic retention time and loading, *Water Research*, 36: 3175-3182pp.

Schäfer, A. I., Andritsos, N., Karabelas, A. J., Hoek, E.M.V., Schneider, R. and Nyström, M., 2004, Fouling in Nanofiltration, in: *Nanofiltration-Principles and Applications*, Schäfer A.I., Waite T.D., Fane A.G. (Eds). Elsevier, Chapter 20, 169-239pp.

Schuling, R. D. and Andrade, A., 1999, Recovery of struvite from calf manure, *Environmental Technology*, 20: 767-768pp.

Sharma, D., Espinosa-Solares, T. and Huber, D.H., 2013, Thermophilic anaerobic co-digestion of poultry litter and thin stillage, *Bioresource Technology*, 136, 251-256pp.

Sharma, R.R. Agrawal, R. and Chellam, S., 2003, Temperature effects on sieving characteristics of thin-film composite nanofiltration membranes: pore size distributions and transport parameters, *Journal of Membrane Science*, 223(1-2): 69-87pp.

Sharma, R.R., Agrawal, R. and Chellam, S., 2003, Temperature effects on sieving characteristics of thin-film composite nanofiltration membranes: pore size distributions and transport parameters, *Journal of Membrane Science*, 223(1-2): 69-87pp.

Shi, L., Li, J., Zhang, W. and Liu, H., 2013, Effect of temperature on dry anaerobic fermentation of animal manure and straw, *Advanced Materials Research*, 608-609, 236-241pp.

Speece, R. E., 1996, *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters*, USA, Archae Press.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Sprott, G.D. and Patel, G.B., 1986, Ammonia toxicity in pure cultures of methanogenic bacteria, *Systematic and Applied Microbiology*, 7(2-3), 358-363pp.

Sprott, G.D., Shaw, K.M. and Jarrell, K.F., 1984, Ammonia-potassium exchange in methanogenic bacteria, *Journal of Biological Chemistry*, 259(20): 2602-2608pp.

Şahin, E.S., Karaalp, D., Aksöyek Pekgüzel, E., Keskin Gündoğdu, T. ve Azbar, N., 2014, Organik atıklardan çevre dostu ve sürdürülebilir enerji üretimi: Türkiye için yeni gelişen bir sektör-biyometan tesisler, 6.Ulusal Katı Atık Kongresi (UKAY), Van/Türkiye.

Şen, M., 2000, Boludaki tavuk çiftliklerinin biyogaz kapasitesinin araştırılması, Yüksek Lisans tezi, Gazi üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Eğitimi Anabilim Dalı, 105s. (yayınlanmamış).

Şentürk, E., 2010, Patates işleme endüstrisi atıksularının anaerobik tam karışimli kontakt reaktörde mezofilik ve termofilik şartlarda arıtılabilirliğinin incelenmesi ve modellenmesi, Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Çevre mühendisliği Anabilim Dalı, 158s (yayınlanmamış).

Tchobanoglous, G. and Burton, F.L., 1991, Wastewater Engineering: Treatment, disposal and reuse, Metcalf & Eddy Inc.: 1334p.

Thorneby, L., Persson, K. and Tragardh, G., 1999, Treatment of liquid effluents from dairy cattle and pigs using reverse osmosis, *J. Agric. Engng Res.*, 73: 159-170 pp.

Todaro, C.L., 1997, Fermentation And Biochemical Engineering Handbook: Principles, Process Design, And Equipment, Vogel H.C., and Todaro, C.L. (Eds.), Noyes Publications, USA, 243-244pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Tolay, M., Yamankaradeniz, H., Yardımcı, S. ve Reiter, R., 2008, Hayvansal atıklardan biyogaz üretimi, VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, UTES'2008, İstanbul.

Tünay, O., Kabdash, I., Orhon, D. and Kolçak, S., 1999, Ammonia removal by magnesium ammonium phosphate precipitation in industrial wastewaters, *Water Science and Technology*, 36(2-3): 225-228 pp.

Van der Bruggen, B. and Vandecasteele, C., 2001, Flux decline during nanofiltration of organic components in aqueous solution, *Environmental Science and Technology*, 35,3535-3540pp.

Wäeger-Baumann, M. and Fuchs, W., 2012, The application of membrane contactors for the removal of ammonium from anaerobic digester effluent, *Separation Science and Technology* 47(10), 1436-1442pp.

Wang, X., Yang, G., Feng, Y., Ren, G. and Han, X., 2012, Optimizing feeding composition and carbon-nitrogen ratios for improved methane yield during anaerobic co-digestion of dairy, chicken manure and wheat straw, *Bioresource Technology*, 120, 78-83pp.

Wang, X., Lu, X., Li, F., and Yang, G., 2014, Effects of temperature and carbon-nitrogen (c/n) ratio on the performance of anaerobic co-digestion of dairy manure, chicken manure and rice straw: Focusing on ammonia inhibition. PLoS ONE 9(5): e97265. doi:10.1371/journal.pone.0097265

Wang, X., Yang, G., Li, F., Feng, Y., Ren, G. and Han, X., 2013, Evaluation of two statistical methods for optimizing the feeding composition in anaerobic co-digestion: Mixture design and central composite design, *Bioresource Technology*, 131, 172–178pp.

Wang, X.M., Li, X.Y. and Huang, X., 2007, Membrane fouling in a submerged membrane bioreactor (SMBR): Characterization of the sludge cake and its high filtration resistance. *Separation and Purification Technology*, 52, 439-445pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Wang, M., Sun, X., Li, P., Yin, L., Liu, D., Zhang, Y., Li, W. and Zheng, G., 2014, A novel alternate feeding mode for semi-continuous anaerobic co-digestion of food waste with chicken manure, *Bioresource Technology*, 164, 309-314pp.

Wanqin, Z., Jianbin, G., Shubiao, W., Renjie, D., Jie, Z., Qianqian, L., Xin, L., Tao, L., Changle, P., Li, C. and Baozhi, W., 2012, Effects of Fe^{2+} on the anaerobic digestion of chicken manure: a batch study, Third International Conference on Digital Manufacturing & Automation.

Weiss, A., Jerome, V., Burghardt, D., Likke, L., Peiffer, S., Hofstetter, E.M., Gabler, R. and Freitag, R., 2009, Investigation of factors influencing biogas production in a large-scale thermophilic municipal biogas plant, environmental biotechnology, *Appl. Microbiology Biotechnology*, 84: 987-1001pp.

Williams, C.M., 2013, Poultry development review-Poultry manure characteristics, Food and Agriculture Organization of the United Nations, ISBN: 978-92-5-108067-2.

Winkler, M.A., 1981, Biological Treatment Of Waste-Water. Ellis Horwood Limited, 301p. www.tuik.gov.tr (Erişim tarihi 18.10.2013).

Wittmann, C., Zeng, A.P. and Deckwer, W.D., 1995, Growth inhibition by ammonia and use of a pH-controlled feeding strategy for the effective cultivation of *Mycobacterium chlorophelicum*, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 44, 519-525pp.

TÜİK, 2013, www.tuik.gov.tr. (erişim tarihi: 25.10.2013).

Xie, Z., Duong, T., Hoang, M., Nguyen, C. and Bolto, B., 2009, Ammonia removal by sweep gas membrane distillation, *Water Research*, 43: 1693-1699pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Yaldiz, O., Sozer, S., Caglayan, N., Ertekin, C. and Kaya, D., 2011, Methane production from plant wastes and chicken manure at different working conditions of a one-stage anaerobic digester, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 33(19): 1802-1813pp.

Yazıcı, S., 2012, Elektrodializ bipolar membran proseslerin tıkanma mekanizması ve önleme çalışmalarının analizi: Sızıntı suyu örneği, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 167s.

Yiğit, N., 2007, Peyniraltı suyundan sürekli sistemde biyogaz üretimi için en uygun koşulların belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, 113s (yayınlanmamış).

YUM-BİR, 2012, Yumurta Tavukçuluğu Verileri (erişim: 14.01.2014).

Zaidi, A., Simms, K. and Kok, S., 1992, The use of microfiltration and ultrafiltration for the removal of oil and suspended solids from oil field brine, *Water Science Technology*, 25: 163-176pp.

Zhang, C., Xiao, G., Peng, L., Su, H., and Tan, T., 2013, The anaerobic co-digestion of food waste and cattle manure, *Bioresource Technology*, 129, 170-176pp.

Zhang, R.H., Yang, P., Pan, Z., Wolf, T. D. and Turnbull, J.H., 2004, Treatment of swine wastewater with biological conversion, filtration, and reverse osmosis: A laboratory study, *American Society of Agricultural Engineers*, 47(1): 243-250pp.

Zhang, Y., Zamudio Cañas, E.M., Zhu, Z., Linville, J.L., Chen, S. and He, Q., 2011, Robustness of archaeal populations in anaerobic co-digestion of dairy and poultry wastes, *Bioresource Technology*, 102, 779-785pp.

ÖZGEÇMİŞ

Duygu KARAALP 05.06.1985'te Zonguldak'ta doğdu. İlk ve orta öğrenimini Zonguldak Bahçelievler İlköğretim Okulu'nda 1999 yılında tamamladıktan sonra aynı yıl Zonguldak Mehmet Çelikel Anadolu Lisesini kazandı. 2003 yılında liseden mezun oldu. 2004 yılında Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Biyokimya Bölümünü kazandı ve 2008 yılında üniversiteden mezun oldu. 2008 yılı Eylül ayında yüksek lisans çalışmalarına Prof. Dr. Nuri AZBAR danışmanlığında Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri Anabilim Dalı'nda başladı. 2010 yılı Temmuz ayında yüksek lisans çalışmalarını tamamladı. Aynı yıl Eylül ayında Prof. Dr. Nuri AZBAR danışmanlığında Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoteknoloji Anabilim Dalı'nda doktora çalışmalarına başladı.

Yayınları:

Karaalp Duygu, Çalışkan Gülizar, Azbar Nuri, 2013, Performance Evaluation of a Biogas Reactor Processing Chicken Manure with High Solids Content, *Journal of Selcuk University Natural and Applied Science*, special issue, ICOEST Conf. 2013 (Part 2), 768-773pp.

Karaalp Duygu, Arslan Kübra, Azbar Nuri, 2014, Enhancement of Biogas Production from Laying Hen Manure via Sonolysis as Pretreatment, *J Bioprocess Biotech*, 2014, 4:6

Karaalp Duygu, Doruk Nurdan, Çalışkan Gülizar, Dizge Nadir, Keskinler Bülent, Azbar Nuri, 2013, A Novel Solution for Biogas Applications in Poultry Industry: CLAMBS approach, *J.Bioprocess Biotech*. (kabul edildi).

Sözlü Sunuları ve Posterleri:

Doruk Nurdan, Karaalp Duygu, Dizge Nadir, Keskinler Bülent, Azbar Nuri, 2012, Kapalı Döngü Membran Destekli Biyogaz Prosesi İle Tavuk Atıklarından Temiz Enerji Üretimi', CEVKOS VII. 22-23 Kasım 2012; İstanbul/Türkiye.

Karaalp Duygu, Doruk Nurdan, Çalışkan Gülizar, Dizge Nadir, Keskinler Bülent, Azbar Nuri, 2013, Tavuk Atıklarından Özgün Biyogaz Reaktör

Konfigurasyonu İle Temiz Enerji ve Gübre Üretimi, I. Ulusal Kompost ve Biyogaz Çalıştayı, 11-14 Nisan 2013; Antalya/Türkiye

Karaalp Duygu, Azbar Nuri, 2013, Influence of operational parameters on the sonolysis of oxytetracycline (OTC) degradation, İstanbul Uluslararası Katı atık, su ve atık su kongresi, 22-24 Mayıs 2013, İstanbul/Türkiye.

Çalışkan Gülizar, Karaalp Duygu, Azbar Nuri, 2013, Kanatlı sektöründe Sürdürülebilir Atık Yönetimi, 5. Ulusal Katı Atık Yönetim Kongresi (UKAY), 29 Mayıs-01 Haziran 2013; Kocaeli/Türkiye.

Karaalp Duygu, Doruk Nurdan, Çalışkan Gülizar, Dizge Nadir, Keskinler Bülent, Azbar Nuri, 2013, Use of membrane supported bioreactor configuration for anaerobic digestion of chicken manure, Waste-to-Resources 2013, 5th International Symposium MBT&MRF MBT, 11-14 Haziran 2013, Hanover, Almanya, Poster.

Karaalp Duygu, Azbar Nuri, 2013, Evaluation of the Destruction of Oxytetracycline (OTC) by Ozone Application, 3. European Conference On Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes, 27-30 Ekim 2013, Almeria/İspanya, Poster

Karaalp Duygu, Azbar Nuri 2014, Enhancement of Biogas Production from Laying Hen Manure via Sonolysis as Pretreatment, the International Conference Progress in Biogas III – Biogas production from agricultural biomass and organic residues, 10-11 Eylül 2014, Stuttgart -Almanya.

Şahin Erdem Sefa, Karaalp Duygu, Aksöyek Pekgüzel Elif, Keskin Gündoğdu Tuğba, Azbar Nuri, Organik atıklardan çevre dostu ve sürdürülebilir enerji üretimi: türkiye için yeni gelişen bir sektör-biyometan tesisleri, 6. Ulusal Katı Atık Yönetim Kongresi (UKAY), 17-20 Eylül 2014; Van/Türkiye.

Projeleri:

BAP, 09-ÇSUAM-001, Prof. Dr. Nuri Azbar, Duygu Karaalp, İleri oksidasyon prosesleri ile bazı farmasötiklerin parçalanmasının incelenmesi, 24 ay.

TÜBİTAK 111Y019, Prof. Dr. Nuri Azbar, Duygu Karaalp, Gülizar Çalışkan, Fatih Tutuk, Kapalı döngü membran destekli biyogaz prosesi ile tavuk atıklarından temiz enerji üretimi, 24 ay.

BAP 13- FBE-004, Prof. Dr. Nuri Azbar, Duygu Karaalp, Yüksek azot içerikli tavuk atıkları ile biyogaz üretiminde proses performansı üzerine mikronütrient ve zeolit ilavesinin etkisinin incelenmesi, 12 ay.

EKLER

Ek 1 GC İçin Kalibrasyon Grafikleri ve R² Değerleri

1.1 H₂ kalibrasyon grafiği

1.2 CO₂ kalibrasyon grafiği

1.3 GC % gaz içeriği kalibrasyon pikleri

Ek 2 VFA Kalibrasyon Grafikleri ve Dataları

2.1 VFA kalibrasyon dataları

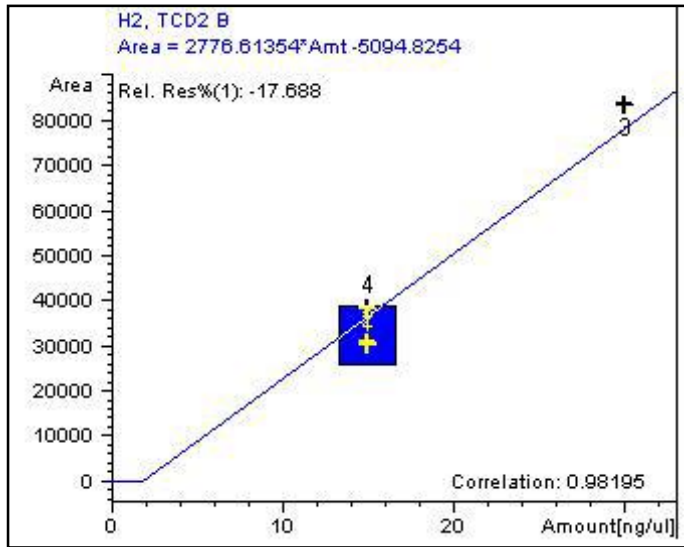
2.2 Asetik asit (HAc) kalibrasyon grafiği

2.3 Propiyonik asit (HPr) kalibrasyon grafiği

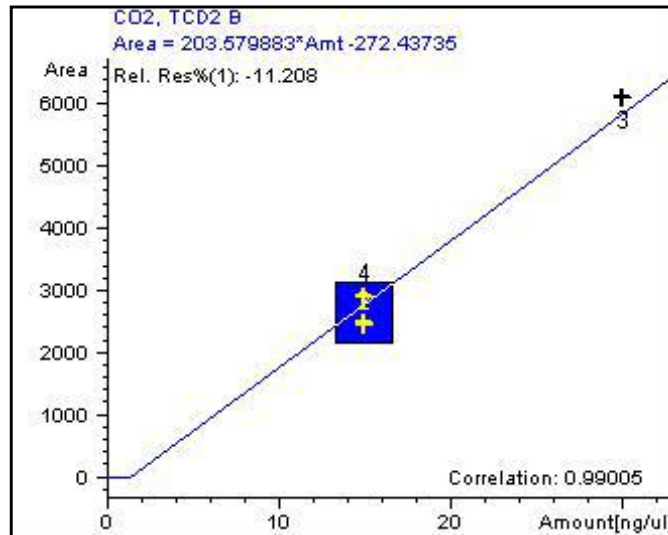
2.4 Bütirik asit (HBut) kalibrasyon grafiği

2.5 Valerik asit (HVal) kalibrasyon grafiği

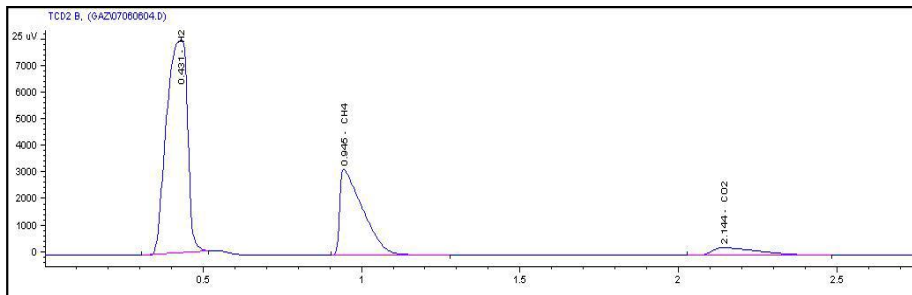
Ek 1 GC İçin Kalibrasyon Grafikleri ve R² Değerleri



Şekil Ek 1.1 H₂ kalibrasyon grafiği.



Şekil Ek 1.2 CO₂ kalibrasyon grafiği.

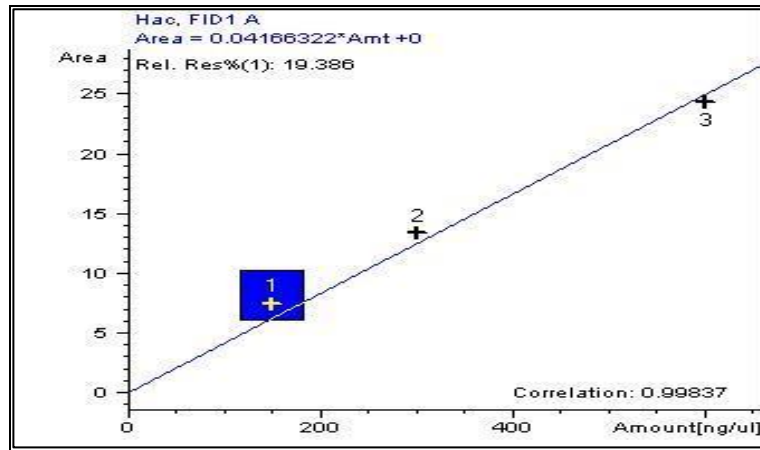


Şekil Ek 1.3 GC % gaz içeriği kalibrasyon pikleri.

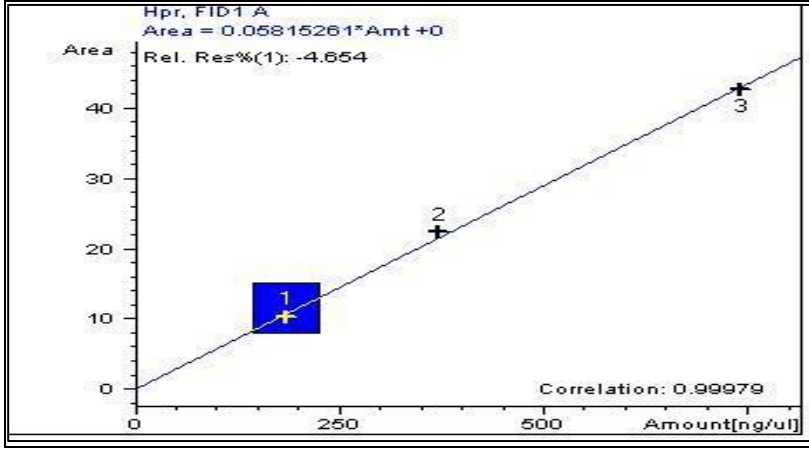
Ek 2 VFA Kalibrasyon Grafikleri ve Dataları

#	RT	Signal	Compound	Lvl	Amt[ng/ul]	Area	Rsp.Factor	Ref	ISTD	#
1	1.519	FID1 A	Aseton	1	150.000	68.598	2.187	No	No	
				2	300.000	184.020	1.630			
				3	600.000	377.810	1.588			
2	1.942	FID1 A	etanol	3	150.000	22.040	6.806	No	No	
				2	300.000	43.400	6.912			
				1	600.000	80.140	7.487			
3	5.856	FID1 A	Butanol	1	150.000	103.150	1.454	No	No	
				2	300.000	281.000	1.068			
				3	600.000	581.970	1.031			
4	10.928	FID1 A	Hac	1	150.000	7.461	20.104	No	No	
				2	300.000	13.333	22.500			
				3	600.000	24.278	24.714			
5	12.061	FID1 A	Hpr	1	185.000	10.258	18.035	No	No	
				2	370.000	22.343	16.560			
				3	740.000	42.745	17.312			
6	12.486	FID1 A	HBut	1	220.000	14.598	15.071	No	No	
				2	440.000	34.284	12.834			
				3	880.000	66.569	13.219			
7	13.632	FID1 A	IsoBut	1	220.000	15.168	14.504	No	No	
				2	440.000	34.110	12.900			
				3	880.000	66.383	13.256			
8	14.445	FID1 A	IsoVal	1	25.500	18.718	1.362	No	No	
				2	51.000	44.571	1.144			
				3	102.000	87.418	1.167			
9	15.361	FID1 A	HVal	1	25.500	19.152	1.331	No	No	
				2	51.000	44.024	1.158			
				3	102.000	86.243	1.183			
10	15.990	FID1 A	IsoCap	1	29.000	23.005	1.261	No	No	
				2	58.000	53.702	1.080			
				3	116.000	105.300	1.102			
11	16.339	FID1 A	HCap	1	29.000	23.642	1.227	No	No	
				2	58.000	55.236	1.050			
				3	116.000	107.750	1.077			
12	17.066	FID1 A	Hepta	1	32.500	26.607	1.222	No	No	
				2	65.000	63.249	1.028			
				3	130.000	122.750	1.059			

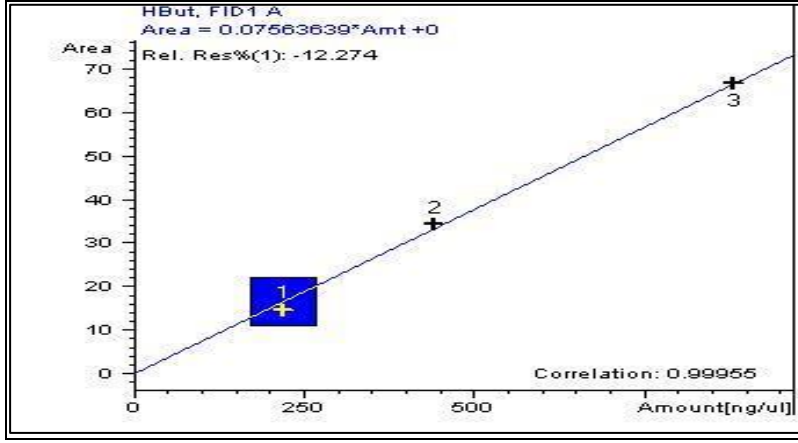
Şekil Ek 2.1 VFA kalibrasyon dataları.



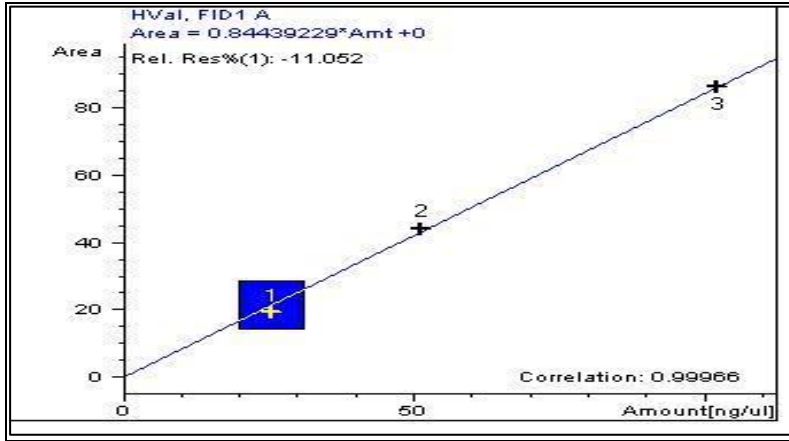
Şekil Ek 2.2 Asetik asit (HAc) kalibrasyon grafiği.



Şekil Ek 2.3 Propiyonik asit (HPr) kalibrasyon grafiği.



Şekil Ek 2.4 Bütirik asit (HBut) kalibrasyon grafiği.



Şekil Ek 2.5 Valerik asit (HVal) kalibrasyon grafiği.