



POLİTEKNİK DERGİSİ

JOURNAL of POLYTECHNIC

ISSN: 1302-0900 (PRINT), ISSN: 2147-9429 (ONLINE)

URL: <http://dergipark.gov.tr/politeknik>

Süt endüstrisi atıksuyunun biyometanizasyon potansiyelinin incelenmesi

Investigation of biomethane potential of dairy industry wastewater

Yazar (Author): Afşın Yusuf ÇETİNKAYA

ORCID: 0000-0001-8071-6444

Bu makaleye su şekilde atıfta bulunabilirsiniz (To cite to this article): Çetinkaya A. Y., “Süt endüstrisi atıksuyunun biyometanizasyon potansiyelinin incelenmesi”, *Politeknik Dergisi*, 21(2): 457-460, (2018).

Erişim linki (To link to this article): <http://dergipark.gov.tr/politeknik/archive>

DOI: 10.2339/politeknik.403974

Süt Endüstrisi Atıksuyunun Biyometanizasyon Potansiyelinin İncelenmesi

Araştırma Makalesi / Research Article

Afşın Yusuf ÇETİNKAYA

Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu, Çevre Koruma Kontrol Programı, Aksaray Üniversitesi, Türkiye

(Geliş/Received : 17.09.2017 ; Kabul/Accepted : 29.01.2018)

ÖZ

Enerji kaynakları günümüzde yaygın olarak fosil yakıtlar üzerine çalışan sistemlerden oluşurken özellikle artan nüfus, fosil yakıtların tükenme riskinin olması, çevreye vermiş oldukları zarar nedeniyle yerini alternatif ve yenilenebilir enerji kaynaklarına bırakmaya başlamıştır. Türkiye’de yenilenebilir enerji kaynakları arasında önemli bir potansiyele sahip olan biyogaz, organik bazlı atıkların, oksijensiz ortamda anaerobik fermentasyon sistemi uygulanarak parçalanması sonucu ortaya çıkan ve bileşiminde yanıcı metan gazı bulunan bir karışımdır. Yapılan bu çalışmada süt endüstrisi atıksuyunun biyometanizasyon potansiyeli ölçülmüş ve 35 günde 410 ml biyogaz üretilmiş olup deneysel sonuçlar eğri oluşturularak sayısallaştırılmıştır. Farklı derecelerde çeşitli polinom denklemleri veri setine uygulanmıştır. Beşinci derece polinom denklemi en iyi uyumu vermiş olup denklemi $y = 0.98x$ olarak elde edilmiştir. Doğru uyumun istatistiksel iyiliği SSE, RMSE ve belirleme katsayısına göre değerlendirilmiş olup SSE, RMSE ve belirleme katsayısı sırasıyla 3130, 9.89 ve 0.99 olarak tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Süt endüstrisi atıksuyu, biyometanizasyon, enerji.

Investigation of Biomethane Potential of Dairy Industry Wastewater

ABSTRACT

While energy sources are now commonly found in systems that work on fossil fuels, they have begun to relocate to alternative and renewable sources of energy, especially due to the growing population, the risk of exhaustion of fossil fuels, and the damage they have caused to the environment. Biogas, which has an important potential among renewable energy sources in Turkey, is a mixture of organic-based wastes, resulting from the disintegration of an anaerobic fermentation system in an anaerobic environment, with combustible methane gas. In this study, the biomass potential of the wastewater of the dairy industry was measured and 410 ml biogas were produced in 35 days and the experimental results of the biogas production were digitized by creating a curve. Various polynomial equations are applied to the data set at different grades. The fifth order polynomial equation is the best fit. The equation was obtained as $y = 0.98x$. The SSE, RMSE and the discriminant coefficient were determined as 3130, 9.89 and 0.99, respectively.

Keywords: Dairy industry wastewater, biomethanation, energy.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Konvansiyonel enerji üretim sistemlerinin hem çevreye zarar vermesi hem de maliyetlerinin yüksek olmasından dolayı yenilenebilir enerji kaynaklarının payının artırılması ve enerji üretim planlamasında bu enerji kaynaklarının kullanılması gerekmektedir [1,2].

Yenilenebilir enerji kaynakları; hidrolik, rüzgar, güneş, jeotermal, biyokütle, biyogaz (çöp gazı dahil), dalga,akıntı enerjisi ve gel git gibi fosil olmayan enerji kaynaklarıdır. Biyokütle, yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez yoluyla kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucu meydana gelen ve canlı organizmaların kökeni olarak ortaya çıkan organik madde kaynakları olarak tanımlanmaktadır [2,3,4]. AB'nin yıllık toplam enerji tüketiminin yaklaşık %6'sı biyokütleden sağlanmaktadır. Biyokütlenin bir kolu olan biyogaz organik bazlı atık ve artıkların, enerji bitkilerinin oksijensiz ortamda (anaerobik fermentasyon)

parçalanması sonucu ortaya çıkan reksiz, kokusuz bir gazdır [5]. Katı atıklardan ve atıksulardan biyometanizasyon yoluyla biyogaz geri kazanımı, çevresel boyutun yanı sıra ekonomik olarak da önem arz etmektedir [6]. Biyogaz üretiminde hammaddenin yokluğu. Biyogaz üretiminde atıklar ve atıksuların içindeki organik hammaddeler esas alınır. Biyogaz; organik bazlı atıkların oksijensiz ortamda fermentasyonu sonucu oluşan reksiz-kokusuz, havadan hafif, parlak mavi bir alevle yanan ve bileşiminde organik maddelerin bileşimine bağlı olarak yaklaşık; %40-70 metan, %30-60 karbondioksit, %0-3 hidrojen sülfür ile çok az miktarda azot ve hidrojen bulunan bir gaz karışımdır [7].

Son yıllarda artan atık sorunlarına çözüm bulunması konusunda yapılacak olan adımlar; az atık üretimi, atıkları geri kazanma, yeniden kullanma ve geri kazanılamayan atıkları çevreye en az zarar verecek şekilde bertaraf etme adımlarını içermelidir [8,9]. Süt endüstrisi, ham sütü işleyerek içme sütü ve diğer yan ürünleri üreten bir gıda endüstrisinin dalıdır. Endüstrinin ana maddesi süttür [7]. Süt içerisinde bir çok kimyasal

*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)
e-posta : afsinctinkaya@gmail.com

bileşik bulunan kompleks bir sıvıdır. Süt vitaminler, asitler, enzimler protein, inorganik tuzlar ve enzimler içerir. Bileşenler sütü veren memelinin metabolik prosesine, genetik ve çevresel etkilere bağlı olarak değişir [10,11,12].

Süt endüstrisi birçok farklı prosese sahip olan bir endüstridir. Endüstrinin uyguladığı prosese göre atıksu karakterizasyonu değişmektedir. Bu nedenle ülkemizde ve tüm dünyada süt endüstrisi atıksularının karakterizasyonu değişkenlik göstermektedir [13,14]. Süt endüstrisi atıksuları yüksek oranda biyolojik parçalanabilir özelliğe sahiptirler [15,16]. Atıklardan ve atıksulardan biyogaz üretimi, dünya genelinde yenilenebilir enerji sağlamada önemli bir rol oynamaktadır. Biyokimyasal Metan Potansiyeli (BMP) testleri, sürekli deneylerden daha kolay gerçekleştirildiğinden, atıkların metan verimi belirlenmesinde yenilikçi teknolojiler olarak düşünülmektedir [17]. Çakır ve diğ. (2005) biyometanizasyon sonucunda ortaya çıkan metan gazı uygun şartlar altında enerjiye çevrilerek önemli boyutlarda ekonomik kazanç sağlanabildiğini ve elde edilen metan gazı bulunduğu tesisteki işletme maliyetini önemli ölçüde düşürebildiğini ve bir biyometanizasyon tesisinden elde edilen biyogazın tesisteki enerji maliyetlerini %28 oranında azaltabildiği tespit etmişlerdir [18]. Bu çalışmada süt endüstrisi atıksuyunun biyoparçalanabilme oranı yüksek olduğundan dolayı biyometanizasyon potansiyeli incelenmiş ve üretilen metan değerleri ile model yapılarak tahminde bulunulmuştur.

2. MATERYAL VE METOD (MATERIAL and METHOD)

2.1 Besiyeri Hazırlanması (Preparation of Media)

Uygun anaerobik bakteri kültürü ile yapılan şişe deneyi süt endüstrisi atıksuyu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Besiyerine fosfat tampon çözeltilerine ilave olarak anaerobik bakterilerin ihtiyacı olan mineral, vitamin ve mikronütrientler de eklenmiştir.

BESİYERİ: Besiyerinin bileşimi Tablo 1’de gösterilmiştir. Tablodaki değerlere ilaveten mikronütrient olarak $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, H_3BO_3 , $ZnCl_2$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $MnCl_2 \cdot 2H_2O$, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, $AlCl_3$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, EDTA’dan oluşmaktadır. Besiyerine ayrıca, Pyridoxamine ($C_8H_{12}N_2O_2 \cdot 2H_2O$), Nicotinic acid ($C_6H_5NO_2$), Nicotinamide ($C_6H_5N_2O$), DL-panthothenic acid ($C_9H_{16}NO_5 \cdot 1/2Ca$), Vitamin B12, p-aminobenzoic acid ($C_7H_7NO_2$), Pyridoxine.HCl (B6; $C_8H_{11}NO_3 \cdot HCl$), D Biotin, Riboflavin, Thiamine.HCl vitamin çözeltilerine ek olarak $Na_2SeO_3 \cdot 5H_2O$ ve $NaWO_4 \cdot 2H_2O$ eklenmiştir. Besiyerine son olarak maya özütü (2g/L) ve besiyerinde olabilecek oksijeni bağlayarak anaerobik koşulları sağlayan sistein HCl (0,5 g/L) ilave edilmiştir.

AŞI (INOCULATE): Deney seti süresince aşı olarak anaerobik granül çamur kullanılmış olup, çalışmada öncelikle granül çamurun uçucu miktarı (VS) değeri

belirlenmiştir. Yapılan analizler neticesinde granül aşı çamurunun VS miktarı 7570 mg/L olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 1. Deney setlerinde kullanılan besiyerinin bileşimi (Composition of the media used in the experimental sets)

Kimyasal	Konsantrasyon
$NaH_2PO_4 \cdot H_2O$	10,7 g/L
Na_2HPO_4	3,20 g/L
NH_4Cl	0,6 g/L
KH_2PO_4	0,125 g/L
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	0,11 g/L
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	0,1 g/L
$NaHCO_3$	0,2 g/L

Çizelge 1’de deney setlerinde kullanılan besiyerinin bileşimi verilmiştir. Süt endüstrisinden alınan atıksular toplam hacmi 100 mL olan BMP şişelerine konulmuştur. Ardından BMP şişelerine granül aşı çamurundan 5 g eklenmiş ve oksijeni uzaklaştırmak için 5 dakika azot gazı geçirilerek şişelerin ağzı kapatılmıştır. Bütün deney setleri için kontrol amaçlı şahit şişeleri de hazırlanmış olup, şahit şişelerine yalnızca besiyeri ve granül aşı çamuru eklenmiştir. Hazırlanan deney şişeleri GALLENKAMP Inkübatöre yerleştirilmiş ve sıcaklığı $35^\circ C$ ’de sabit tutularak ve sürekli çalkalanarak $35^\circ C$ ’de inkübe edilmiştir. Tüm testler üçer kez gerçekleştirilmiş olup BMP testleri 20 şişe ile 35 gün sürmüş ve biyogaz üretimi her gün takip edilmiştir. Deney şişelerinde biriken gazlar şırınga yardımıyla alınmıştır. Şırıngaların analiz öncesi pistonu çıkarılıp, enjektörlerin uç kısmında bulunan ve gaz transferinde kullanılan silikon hortumlara plastik klipsler takılmıştır. Enjektörlerin pistonlarına, analiz esnasından gaz kaçırmasını önlemek amacıyla, alttan ve üstten 1’er parmak boşluk kalacak şekilde vazelin sürülmüştür. Her bir numune ve şahidin düzenli olarak gaz miktarları ölçülmüş ve gaz üretiminin en iyi olduğu dönemde gaz bileşeni (CH_4 , CO_2) analizleri “SHIMADZU GC-2014 Gas Chromatograph” cihazı ile yapılmıştır. Şekil 1’de inkübe edilen deney setleri gösterilmiştir. Kullanılan süt endüstrisi atıksuyunun karakteristiği; KOI, 3400 mg L^{-1} ; BOI, 2100 mg L^{-1} ; pH 7; NH_4^+ 820 mg L^{-1} ; SO_4^{-2} , 835 mg L^{-1} ’dir.



Şekil 1. İnkübe edilen deney setleri (Incubated experimental sets)

2.2. Analizler (Analysis)

Hazırlanan deney şişeleri GALLENKAMP Incubators'a yerleştirilmiş ve sıcaklığı 35°C'de sabit tutularak ve sürekli çalkalanarak 35°C'de inkübe edilmiştir. Gaz bileşeni (CH₄, CO₂) analizleri "SHIMADZU GC-2014 Gas Chromatograph" cihazı ile yapılmıştır. Kullanılan cihazlarının özellikleri Çizelge 2.'de gösterilmiştir.

Çizelge 2. Kullanılan Cihazların Özellikleri (Properties of Used Devices)

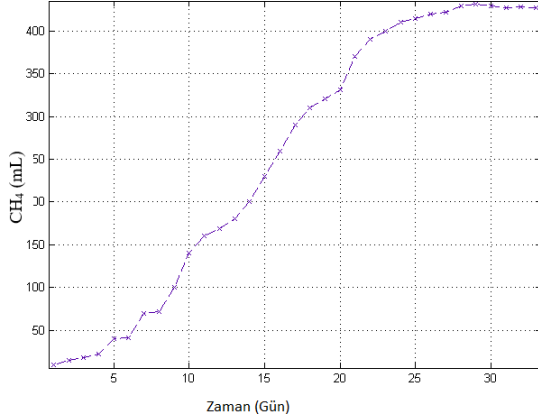
Ölçülen Değişken	Cihaz	Aralık	Belirsizlik
CH ₄ , CO ₂	Gaz Kromatografi ^a	-60 °C - 280 °C	±% 0,4
Sıcaklık	İnkübatör ^b	25 °C - 110 °C	±% 0,3

^a Referanstan alınan Gaz Kromatografi Özellikleri [19].

^b Referanstan alınan İnkübatör Özellikleri [20].

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Metan üretiminin deneysel sonuçları, eğri oluşturularak sayısallaştırılmıştır. Eğri uydurma uygulamasından önce, deney sonuçları hareket eden ortalamalara göre düzeltilmiştir. Şekil 2.'de süt endüstrisinden alınan atıksuyun zamana bağlı olarak metan üretimi gösterilmiştir.



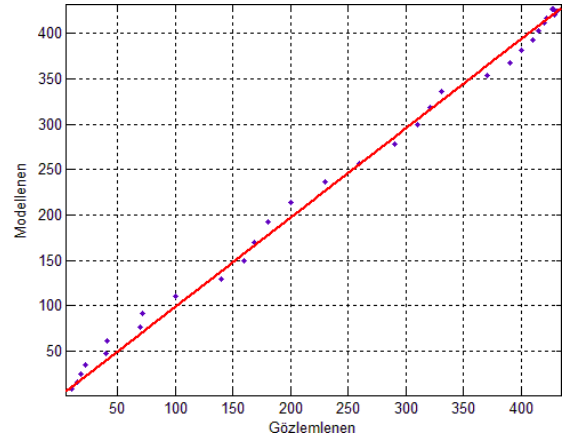
Şekil 2. Metan üretim miktarının zamanla değişimi (Change in the amount of methane production over time)

Farklı derecelerde çeşitli polinom denklemleri veri setine uygulanmıştır. Beşinci derece polinom denklemi en iyi uyumu vermiştir. Şekil 3.'de kırmızı renkli bir çizgi ile elde edilen denklem gösterilmiştir. Eğrisinin fonksiyonu denklem 1'de verilmiştir.

$$() = 4.48 \times 10^{-5} \times 5 - 3.27 \times 10^{-3} \times 4 + 0.05 \times 3 + 0.47 \times 2 + 5.66 \times + 2.51 \quad (1)$$

Denklemden t ifadesi güne karşılık gelmektedir. Uyumu iyiliği bazı istatistiksel göstergelerle değerlendirilmiştir. SSE 11.52, RMSE 0.65 ve belirleme katsayısı > 0.999 olarak tespit edilmiştir. Denklem 1 ile hesaplanan veriler ile ve gözlemlenen deneysel veriler kullanılarak yeni bir korelasyon eğrisi

oluşturulmuştur. Tahmin edilen ve gözlemlenen çizimi Şekil 3'de gösterilmiştir.



Şekil 3. Gözlemlenen/modellenen dağılım grafiği (Observed/modeled distribution graph)

Doğru, $y = m \cdot x$ fonksiyonuna uyacak şekilde oluşturulmuştur. Denklemi $y = 0.98 x$ olarak elde edilmiştir. Şekil 3.'te olduğu gibi, doğru uyumun istatistiksel iyiliği SSE, RMSE ve belirleme katsayısına göre değerlendirilmiştir. SSE, RMSE ve belirleme katsayısı sırasıyla 3130, 9.89 ve 0.99 olarak tespit edilmiştir. Zeytin atıksuyu ile yapılan BMP analizi sonucunda 25 gün içerisinde 335 ml metan açığa çıkmış olup [21], Şarap endüstrisi atıksuyu ile yapılan diğer çalışmada 256 ml metan açığa çıkmıştır [22]. Bu çalışmada üretilen metan miktarı literatürde diğer atıksularla yapılan çalışmalara kıyasla göre daha yüksektir.

6. SONUÇ (CONCLUSION)

Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), atıkların organik madde miktarını ölçmek ve biyogaz üretimi potansiyelini tahmin etmek için kullanılır. Süt endüstrisi atıksuyunun KOİ'si diğer atıksulara nazaran yüksek olduğundan biyogaz üretimi için çok iyi bir adaydır. Bu çalışmada süt endüstrisi atıksularının biyometanizasyon potansiyelleri incelenmiştir. Yapılan gaz analizi sonuçlarına göre model oluşturulmuştur. Çeşitli denemelerin sonucunda 5. Derece polinomun en iyi tahmin modelini ürettiği görülmüştür. Deneysel sonuçlar elde edilen modele girdi olarak verildiğinde tahmin kapasitesinin oldukça yüksek olduğu görülmüştür. SSE, RMSE ve belirleme katsayısı sırasıyla 3130, 9.89 ve 0.99 olarak hesaplanmıştır. Daha önce yapılan çalışmalar atıkların biyometan potansiyelinin incelenmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Ancak bu çalışma ile süt endüstrisi atıksuyundan, biyogaz elde etme çalışmaları hızlandırılıp, çevre üzerinde yarattıkları olumsuz etkiler önlenirken, bu atıkların yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak değerlendirilerek bir an önce uygulamaya geçilmesi; uygulamada ki eksiklikler ve aksaklıklar tespit edilip, optimum koşulların belirlenmesi ülkemizin geleceği ile ilgili olarak önem arz edecektir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Andrade, L.H., Motta, G., Amaral, M., "Treatment of dairy wastewater with a membrane bioreactor", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 30(4): 759-770, (2013).
- [2] Porwal, J., Manea, A.V., Velhal, S.G., "Biodegradation of dairy effluent by using microbial isolates obtained from activated sludge", *Water Research*, 9: 1-15, (2015).
- [3] Manh, L.D., "Bioremediation of vegetable oil and grease from polluted wastewater in dairy factory", *Journal of Science National Science Technology*, 24: 56-62, (2008).
- [4] Garcha, S., Kaur, N., Brar, S.K., "Aerobic granulation strategy for the treatment of dairy waste water", *Indian Journal of Dairy Science*, 67: 1-5, (2014).
- [5] Vishakha, S.S., Kulkarni, S.W., Minal, W., "Physicochemical characterization of dairy effluents", *International Journal Life Science and Pharma Research*, 2: 2250-3137, (2013).
- [6] Schwarzenbeck, N., Borges, J.M., Wilderer, P.A., "Treatment of dairy effluents in an aerobic granular sludge sequencing batch reactor", *Applied Microbiology Biotechnology*, 66 (6): 711-718, (2005).
- [7] Kushwaha, J.P., Srivastava, V.C., Mall, I.D., "Organics removal from dairy wastewater by electrochemical treatment and residue disposal", *Separation and Purification Technology*, 76: 198-205, (2010).
- [8] Sarkar, B., Chakrabarti, P.P., Vijaykumar, A., Kale, V., "Wastewater treatment in dairy industries-possibility of reuse", *Desalination*, 195: 141-152, (2006).
- [9] Hamdani, A., Mountadar, M., Assohei, O., "Comparative study of the efficacy of three coagulants in treating dairy factory waste water", *International Journal of Dairy Technology*, 8: 58-83, (2005).
- [10] Adhikari, U., Harrigan, T., Reinhold, D.M., "Use of duckweed-based constructed wetlands for nutrient recovery and pollutant reduction from dairy wastewater", *Ecological Engineering*, 78: 6-14, (2015).
- [11] Gavala, H.N., Kopsinis, H., Skiadas, I.V., Stamatelatou, K., Lyberatos, G., "Treatment of dairy wastewater using an upflow anaerobic sludge blanket reactor". *Journal Of Agrcultural Engineering Research*, 73: 59-63, (1999).
- [12] Neto, S.A., Magri, T.C., Silva, G.M., Andrade, A.R., "Treatment of waste dye by electroflocculation: an experiment for undergraduate in chemistry". *Quimica Nova*, 34: 1468-1471, (2011).
- [13] Garcha, S., Kaur, N., Brar, S.K., "Aerobic granulation strategy for the treatment of dairy waste water", *Indian Journal of Dairy Science*, 67: 1-5, (2014).
- [14] Manh, L.D., "Bioremediation of vegetable oil and grease from polluted wastewater in dairy factory", *Journal of Science Education Technology*, 24: 56-62, (2014).
- [15] Janczukowicz, W., Zielinski, M., Debowski, M., "Biodegradability evaluation of dairy effluents originated in selected sections of dairy production", *Bioresource Technology*, 99: 4199-4205, (2007).
- [16] Garcha, S., Verma, N., Brar, S.K., "Comparative study on pollution potential of dairy wastewater generated by organized and unorganized sector", *Asian Journal of Microbiology Biotechnology Environment Science*, 16: 1051-1056, (2014).
- [17] Koch, K., Drewes, J.E., "Alternative approach to estimate the hydrolysis rate constant of particulate material from batch data", *Applied Energy*, 120: 11-15, (2014).
- [18] Çakir, F., Stenstrom, M., "Greenhouse gas production: A comparison between aerobic and anaerobic wastewater treatment technology", Department of Environmental Engineering Sciences, University of Florida, Gainesville, 39: 4197-4203, (2005).
- [19] Henriksen, M., Bjerketvedt, D., Vaagsaether, K., Gaathaug, A. V., Skjold, T., Middha, P., "Accidental hydrogen release in a gas chromatograph laboratory: A case study". *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(11): 7651-7656, (2017).
- [20] Østgaard, K., Kowarz, V., Shuai, W., Henry, I. A., Sposob, M., Haugen, H. H., Bakke, R., Syringe test screening of microbial gas production activity: Cases denitrification and biogas formation. *Journal of Microbiological Methods*, 132: 119-124, (2017).
- [21] Martín, A., Borja, R., Garcia, I., & Fiestas, J. A., "Kinetics of methane production from olive mill wastewater", *Process Biochemistry*, 26(2): 101-107, (1991).
- [22] Riaño, B., Molinuevo, B., García-González, M. C., "Potential for methane production from anaerobic co-digestion of swine manure with winery wastewater", *Bioresource Technology*, 102(5): 4131-4136, (2011).