



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**HAYVAN GÜBRESİ VE KO-FERMENT OLARAK
BİYODİZEL ÜRETİM ATIK KARIŞIMININ
LABORATUVAR ÖLÇEKLİ ANAEROBİK
REAKTÖRDE BİYOGAZA DÖNÜŞTÜRÜLEBİLME
KOŞULLARININ ARAŞTIRILMASI**

Zehra Betül PEKERGİN

DOKTORA TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Kasım-2019
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Zehra Betül PEKERGİN tarafından hazırlanan “HAYVAN GÜBRESİ VE KO-FERMENT OLARAK BİYODİZEL ÜRETİM ATIK KARIŞIMININ LABORATUVAR ÖLÇEKLİ ANAEROBİK REAKTÖRDE BİYOGAZA DÖNÜŞTÜRÜLEBİLME KOŞULLARININ ARAŞTIRILMASI” adlı tez çalışması 08/11/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği /-oy çokluğu ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Prof. Dr. Mustafa ACAROĞLU

Danışman

Prof. Dr. Mehmet Emin ARGUN

Üye

Prof. Dr. Dilek ERDİRENÇELEBİ

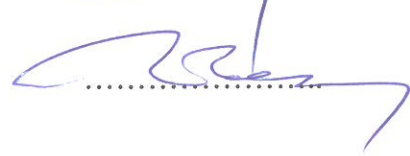
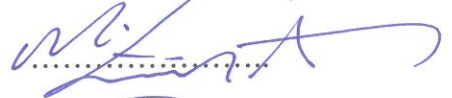
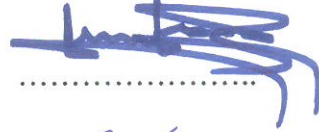
Üye

Prof. Dr. Şükrü DURSUN

Üye

Prof. Dr. İsmail TOSUN

İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Hakan KARABÖRK
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Selçuk Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü tarafından 18201006 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

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

DECLARATION PAGE

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

Zehra Betül PEKERGİN

Tarih: 08.11.2019



ÖZET

DOKTORA TEZİ

HAYVAN GÜBRESİ VE KO-FERMENT OLARAK BİYODİZEL ÜRETİM ATIK KARIŞIMININ LABORATUVAR ÖLÇEKLİ ANAEROBİK REAKTÖRDE BİYOGAZA DÖNÜŞTÜRÜLEBİLME KOŞULLARININ ARAŞTIRILMASI

Zehra Betül PEKERGİN

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet Emin ARGUN

2019, 90 Sayfa

Jüri

Danışman: Prof. Dr. Mehmet Emin ARGUN
Prof. Dr. Mustafa ACAROĞLU
Prof. Dr. Dilek ERDİRENÇELEBİ
Prof. Dr. Şükrü DURSUN
Prof. Dr. İsmail TOSUN

Bu tez çalışmasında, biyodizel endüstrisinin başlıca yan ürünü olan ham gliserinin, hayvan gübresi ile birlikte eş sindirimini etkileyen faktörler ve anaerobik ortamda biyogaz ve metan üretimine etkileri incelenmiştir.

Konvansiyonel biyogaz üretiminde sığır gübresinin yaygın kullanılması nedeniyle besi yeri olarak seçilmiş ve atık bitkisel yağ kökenli gliserin eşbesiyeri olarak kullanılmıştır.

Tez kapsamında iki ana bölümde çalışma yürütülmüştür. Birinci bölümde kesikli beslemeli (batch) anaerobik reaktörlerde gliserin/gübre oranı, inkübasyon süresi ve sıcaklık faktörleri gibi değişkenlerin farklı aralıklarda değiştirilmesi ile biyogaz ve metan verimindeki etkileri optimize edilmiştir. Elde edilen verilerin yüzey yanıt metodolojisi (RSM) ile varyans analizi (ANOVA) istatistikleri, değişkenlerin sonuçlar üzerine etkilerinin anlamlılığı ve hedef değerler için optimum koşullar belirlenmiştir. Buna göre, gliserinin eşbesiyeri olarak kullanıldığı anaerobik fermantasyon sürecinde biyogaz üretimi üzerinde en önemli ve anlamlı değişkenin gliserin/gübre oranı olduğu belirlenmiştir. Kullanılacak gliserin miktarının ve oluşacak biyogaz miktarının yüksek olması, sıcaklık ve inkübasyon süresinin düşük olması hedefleri belirlendiğinde optimum biyogaz ve metan oluşumu için gliserin/gübre oranı, sıcaklık ve inkübasyon süresi değerleri sırasıyla %4.5 (h/h), 34°C ve 18 gün olarak hesaplanmıştır. Bu şartlarda doğrulama deneyinde eşsindirim yapılan reaktör, kontrol reaktörüne göre biyogaz ve

metanda sırasıyla %23 ve %35 daha fazla gaz üretmiş ve spesifik biyogaz üretimi 560 L biyogaz/kgUKM_{giderilen} ve spesifik metan üretimi 424 LCH₄/kgUKM_{giderilen} olarak elde edilmiştir.

İkinci bölümde ise, optimum işletme şartlarının sürekli beslemeli tam karışimli reaktörde farklı organik yükleme hızlarında (OYH) biyogaz ve metan gazı verimine etkisi araştırılmıştır.

Sürekli beslemeli tam karışimli reaktörde %2 gliserin ilavesi (OYH 1.5 gUKM/L.gün), kontrol grubuna (OYH 2.2 gUKM/L.gün) göre, metan veriminde %11, biyogaz ve metan üretiminde 2 kat artış sağlamıştır.

Gliserin oranının hacimce %6'yı geçmesi sistemin kararlılığı üzerinde negatif etkiye sebep olmaktadır. Gliserin ilavesi %10 olduğunda sistem stabilitesi ve performansı oldukça düşmektedir. Günlük gliserin konsantrasyonu 2.6 g/L.gün (OYH 2.9 gUKM/L.gün) ve üzerindeki değerlerde metanojenik bakteriler inhibe olmuş ve sistem çökmüştür.

Anahtar Kelimeler: Anaerobik fermentasyon, Atık bitkisel yağ, Biyogaz, Eşsindirim, Gliserin, Optimizasyon.

ABSTRACT

PhD THESIS

INVESTIGATION OF BIOGAS PERFORMANCE OF MIXING BIODIESEL WASTE PRODUCT (RAW GLYCERINE) INTO ANIMAL MANURE IN LABORATORY SCALE ANAEROBIC REACTORS

Zehra Betül PEKERGİN

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Environmental Engineering**

Advisor: Prof. Dr. Mehmet Emin ARGUN

2019, 90 Pages

Jury

**Advisor: Prof. Dr. Mehmet Emin ARGUN
Prof. Dr. Mustafa ACAROĞLU
Prof. Dr. Dilek ERDİRENÇELEBİ
Prof. Dr. Şükrü DURSUN
Prof. Dr. İsmail TOSUN**

This dissertation includes research on increasing biogas and methane production yield by co-digestion of raw glycerine, which is the main by-product of biodiesel industry, with animal manure by anaerobic fermentation. Due to the widespread use of cattle manure in conventional biogas production, it has been selected as a base of feed and used as waste vegetable oil-derived glycerin as a co-ferment.

Within the scope of the thesis, the study has been carried out in two main sections. In the first part, batch feed anaerobic reactor experiments were carried out in order to determine the operating conditions of the use of crude glycerine as an co-ferment in conventional biogas production process.

Variance analysis (ANOVA) statistics, response surface methodology (RSM), significance of effects of variables on results and optimum conditions for target values were determined. In anaerobic fermentation process, glycerin / fertilizer ratio is considered as the most important limiting factor for production parameters and methane production. Glycerin / fertilizer ratio, temperature and incubation time values were calculated as 4.5% (h/h), 34°C and 18 days for optimum biogas and methane values when the targets have selected as high biogas yield, high glycerine amount, low temperature and incubation time. In these conditions of the verification test, biogas and methane was more produced 23% and 35% , respectively. In addition, specific biogas production was 560 Lbiogas /kgVSremoved and specific methane production was 424 LCH₄ /kgVSremoved.

In the second part, the effect of optimum operating conditions on biogas and methane gas yield at different organic load values (OLR) in continuous stirred tank reactor (CSTR) was investigated. The addition of 2% glycerin (OLR 1.5 gVS/L.day) resulted in a 11% increase in methane yield, 2 fold in both biogas and methane production compared to the control group (OLR 2.2 gVS/L.day). If this parameter exceeds 6% by volume, it has a negative effect on the stability of the system. When the amount of glycerin is 10%, the system stability and performance is considerably reduced. Methanogenic bacteria were inhibited at a daily glycerin concentration of 2.6 g/L.day (OLR 2.9 gVS/L.day) and the system failed.

Keywords: Anaerobic fermentation, Biogas, Co-fermentation, Glycerin, Optimization, Waste vegetable oil.

ÖNSÖZ

Çalışmam sırasında birçok insandan destek ve cesaret aldım ve desteklerini paylaşmak istiyorum. Öncelikle, doktora çalışmalarım süresinde rehberlik eden, öğretici yorum ve önerileri için danışmanım Prof. Dr. Mehmet Emin ARGUN'a içtenlikle teşekkür ediyorum. Değerli katkıları ve önerileri ile tez çalışmamın olgunlaşmasını sağlayan jüri üyelerine de teşekkür ederim.

Projedeki laboratuvar esaslarını büyük bir sabırla öğreten, sorularıma her daim zaman ayıran Arş. Gör. Dr. Havva ATEŞ'e ve bir yıl boyunca kullandığım gliserinleri iyi niyet göstererek hazırlayan Arş Gör. Müberra Nur KILIÇARSLAN'a teşekkür ederim.

Laboratuvarda kullandığım ve araştırmanın kilit parçası olan CSTR tipi reaktörü titizlikle imal eden ve her türlü desteklerini esirgemeyen INTERMAK A.Ş. çalışanlarına mühendis ve yöneticilerine ve bu çalışmayı mümkün kılan herkese teşekkür ederim.

Bu doktora çalışması, Selçuk Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir (proje no: 18201006).

Son olarak, doktora çalışması sürecinde verdikleri sonsuz destek ve sabır için eşime ve çocuklarıma teşekkür ederim.

Zehra Betül PEKERGİN
KONYA-2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET	1
ABSTRACT	3
ÖNSÖZ	5
İÇİNDEKİLER	6
SİMGELER VE KISALTMALAR	8
1. GİRİŞ	1
1.1. Problemin Tanımlanması	2
1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı	3
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	5
2.1. Anaerobik Fermantasyon Prosesi	5
2.1.1. Birinci aşama: Hidroliz	6
2.1.2. İkinci aşama: Asit üretimi	6
2.1.3. Üçüncü aşama: Metan üretimi	7
2.2. Anaerobik Fermantasyonun Avantaj ve Dezavantajları	7
2.3. Anaerobik Fermantasyonda Kullanılan Materyaller.....	8
2.4. Biyogaz Üretiminde Kullanılan Sistemler	9
2.4.1. Kesikli (batch) fermantasyon	9
2.4.2. Yarı kesikli fermantasyon	9
2.4.3. Sürekli fermantasyon	10
2.5. Anaerobik Fermantasyonda Biyogaz Verimini Etkileyen Parametreler.....	10
2.5.1. pH.....	10
2.5.2. Sıcaklık	11
2.5.3. Toplam azot (TN)	11
2.5.4. Uçucu yağ asitleri (UYA)	12
2.5.5. Alkalinite (HCO_3 eşdeğeri).....	13
2.5.6. Nutrientler	13
2.5.7. Uçucu katı madde (UKM)	13
2.5.8. Organik yükleme hızı.....	14
2.5.9. Hidrolik bekleme süresi (HBS).....	14
2.5.10. Karbondioksit (CO_2)	14
2.5.11. Hidrojen sülfür (H_2S).....	15
2.5.12. Toksikite.....	15
2.5.13. Anaerobik reaktörde proses kararsızlığı etmenleri	16
2.6. Eşbesiyeri ile Biyogaz Eldesine Yönelik Yapılan Çalışmalar	17
3. MATERYAL VE YÖNTEM	21
3.1. Materyal	21

3.1.1. Hayvansal atık.....	21
3.1.2. Eşbesiyeri (gliserin)	21
3.1.3. Aşı (inokulum).....	21
3.2. Yöntem.....	22
3.2.1. Kesikli beslemeli (batch) anaerobik reaktörler	22
3.2.2. Deney tasarımı ile biyogaz optimizasyonu	24
3.2.3. Sürekli beslemeli tam karışimli anaerobik reaktör	24
3.2.4. Analitik metotlar	25
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	28
4.1. Gliserin Numunelerinin Karakterizasyonu	28
4.2. Kesikli Beslemeli Anaerobik Reaktörlere Ait Araştırma Sonuçları	34
4.2.1. Deney koşullarının biyogaz ve metan üretimine etkisi.....	34
4.2.2. Bağımsız değişkenler ve biyogaz üretimi arasındaki istatistiksel ilişki	38
4.2.3. Kesikli deney şartlarının optimizasyonu.....	45
4.3. Sürekli Beslemeli Anaerobik Reaktörde Farklı Gliserin Oranlarının OYH ve Biyogaz Üretimine Etkisi.....	47
4.3.1. Gliserin eş çürütmesinin gaz üretimine etkisi.....	47
4.3.2. pH değişiminin OYH değerine göre gaz oluşumuna etkisi	52
4.3.3. Uçucu yağ asidi (UYA) ve alkalinite değişimlerinin gaz oluşumuna etkisi. 61	
4.3.4. Farklı OYH değerlerinde TKM ve UKM parametrelerinin değişimi	65
4.3.5. Toplam amonyak azotu (TAN) ve serbest amonyak (SAN) değişiminin biyogaz oluşumuna etkisi.....	69
4.3.6. Farklı OYH değerlerinde Toplam Fosfor (TP) değişimi	74
4.3.7. Farklı OYH değerlerinde gaz oluşumu ve H ₂ S ilişkisi	75
4.4. Seçilen Reaktörlere Ait Uzun Zincirli Yağ Asidi (UZYA) Analizi	76
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	80
5.1 Sonuçlar	80
5.2 Öneriler	82
KAYNAKLAR	83
ÖZGEÇMİŞ	90

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

HCO ₃	: Bikarbonat
H ₂	: Hidrojen gazı
NH ₃	: Amonyak
CH ₄	: Metan
CO ₂	: Karbondioksit
H ₂ S	: Hidrojen sülfür
pH	: Hidrojen potansiyeli
°C	: Santigrat derece
P	: Fosfor
TN _{giderilen}	: Toplam azot giderimi
TP _{giderilen}	: Toplam fosfor giderimi
UKM _{giderilen}	: Uçucu katı madde giderimi
UYA _{giderilen}	: Uçucu yağ asitleri giderimi
CSTR	: Sürekli akışlı tam karışimli tank reaktör

Kısaltmalar

UKM	: Uçucu katı madde (mg/L)
HBS	: Hidrolik bekleme süresi (gün)
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı (mg/L)
OYH	: Organik yükleme hızı (gUKM/L.gün)
UYA	: Uçucu yağ asitleri (mg/L)
h/h	: hacim/hacim
SAN	: Serbest amonyak azotu (g/L)
TAN	: Toplam amonyak azotu (g/L)
TKM	: Toplam katı madde (mg/L)
TKN	: Toplam kjeldahl azotu (mg/L)
TP	: Toplam fosfor (mg/L)

1. GİRİŞ

Anaerobik fermantasyon, hayvan gübresi, evsel arıtma çamuru ve yemek artıkları gibi organik atıkların işlenmesi ve enerji eldesi için yaygın kullanılan bir işlemdir. Anaerobik çürütme, doğal olarak deniz ve tatlı su dip birikintileri, atık su çamuru ve memelilerin bağırsağı gibi anaerobik koşullarda gerçekleşir (Angelidaki ve Ellegaard, 2003). Birçok tarımsal ve endüstriyel organik atık, yüksek düzeyde kolay çözünebilir besin maddesi içermelerinden dolayı anaerobik sindirim için ideal adaylardır (Chen ve ark., 2008b). Proses sonucunda yenilenebilir enerji kaynağı olan biyogaz üretilir ve reaktördeki materyal organik gübre olarak kullanılır.

Biyogaz, hacimce %50-75 metan ve %25-50 karbondioksit (CO_2) gazı içermektedir. Bunun yanı sıra içeriğinde az miktarda H_2 , H_2S , NH_3 ve iz miktarda diğer gazlar da bulunur. Biyogazın içeriğini, kullanılan hammadde, ortam şartları ve kullanılan teknik sistem belirlemektedir (Anonim, 2010).

Organik malzemenin anaerobik fermantasyon yoluyla ayrışması ekolojik olarak iki yönden avantajlıdır: 1) ayrıştırma prosesini, biyogazın ana ürünü olarak metanın atmosfere potansiyel emisyonunun önlenilebileceği kapalı bir reaktörde lokalize edilmesi, 2) bu işlemde elde edilen biyogazın fosil yakıt kullanımını azaltma potansiyelinin bulunmasıdır. Ayrıca, anaerobik fermantasyon işleminde salınan karbon dioksit, sera gazı emisyonu olarak kabul edilmez, çünkü karbonun, bitkiler tarafından fotosentetik işlemde kullanılıp tekrar atmosfere salınması karbon döngüsünün bir parçasıdır (Sutaryo, 2012).

Biyodizel üretim prosesi yan ürünü olan gliserinin gıda, ilaç veya kozmetik endüstrilerinde kullanılması için saflaştırılması gerekmektedir ve bu saflaştırma pahalı olduğundan, biyodizel üreticileri, bertaraf etmek için alternatif yöntemler aramaktadır (Pachauri ve He, 2006). Küçük ve orta ölçekli biyodizel tesislerinden üretilen ham gliserinin saflaştırılarak tekrar kullanılması tesise ekonomik yük getireceği için farklı kullanım alanlarında değerlendirilmesi önem kazanmıştır.

Biyodizel endüstrisi yan ürünü olan gliserin, anaerobik şartlarda kolayca parçalanabilen yüksek karbon içeriğine sahiptir (Orrico Junior ve Orrico, 2015). Ayrıca organik atıkların biyokimyasal yapısı karşılaştırıldığında, başlıca yağ endüstrilerinde bulunan lipidlerin (atık yağlar, bitkisel yağlar vb.) biyogaz üretimi için teorik olarak yüksek metan potansiyeli içerdiği bilinmektedir (Angelidaki ve Ellegaard, 2003).

Bu kapsamda; konvansiyonel biyogaz üretiminde gliserinin, eşbesiyeri olarak kullanımının metan verimine etkisi ve işletme şartlarının optimizasyonu ile ekonomik ve çevresel açıdan işletmelerin sürdürülebilirliğine yenilikçi bir katkı sağlanması amaçlanmıştır.

1.1. Problemin Tanımlanması

Ülkemizde sanayileşme ve hızlı nüfus artışı kaynaklı büyüyen bir enerji ihtiyacı gözlenmektedir. Bu durum, fosil yakıt kökenli enerji kullanımı, ithal enerji kullanımı (doğalgaz, petrol vb.), yüksek ithalat giderleri ve çevre sorunları gibi önemli olumsuzluklar doğurmaktadır.

Tarım ve hayvancılığın ülke ekonomisinde önemli olduğu gelişmekte olan ülkeler için atık geri kazanımı ve biyoyakıt üretimi enerji üretimi açısından en uygun alternatiflerden birisi olmaktadır. Her tür organik kökenli atık, biyogaz prosesinden geçirilerek enerji üretimi sağlanabilir.

Atıklardan kaynaklanan çevresel kirliliğin en aza indirildiği sistemler olmasının yanı sıra tesislerden çıkan biyogübre ise bitkisel üretimde değerlendirilmektedir.

Türkiye’de biyogaz üretiminin artırılması, tüketilen elektrik enerjisinin yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlanması açısından özel önem arz etmektedir. Biyogaz üretilebilecek organik atıkların potansiyeli ülke genelinde yeterli olmakla birlikte bu kaynakların daha etkin yönetimi gerekmektedir.

Bu atıklar içerisinde hayvan gübreleri önemli bir yer tutmaktadır. Sığır gübresi, karbonhidrat, protein ve yağlardan oluşan kompleks bir substrat türüdür (Tufaner ve Avşar, 2016). Hayvancılık gübresi, anaerobik fermantasyon için yaygın bulunan biyokütle kaynağıdır ve üretimi dünyada büyük ölçüde artmıştır (Güngör-Demirci ve Demirer, 2004). Gelecekte dünya çapında hayvan gübresi üretiminin artmaya devam etmesi beklenmektedir. Çünkü toplumun refah ve yaşam standartlarındaki artışlar genellikle karbonhidrat kaynaklarından protein kaynaklarına geçişi takip eder. Bunun sonucu, özellikle gelişmiş dünyada hayvansal ürünlere olan talebi artırmaktadır (Sutaryo, 2012).

Üretilen her bir kilogram biyodizel için, yaklaşık 100 g gliserinin, transesterifikasyon prosesinin bir yan ürünü olarak üretildiği düşünülerek (Yazdani ve Gonzalez, 2007) gelecekte biyodizel üretiminin artmasına bağlı olarak ham gliserin üretiminin dünya genelinde 2020’de 4.200.000 tona kadar çıkabileceği (OECD-FAO,

2011) değerlendirilmektedir. Biyodizel prosesinden meydana gelen ham gliserin tıp, kozmetik, eczacılık ve gıda gibi yüksek saflıkta gliserin istenen sektörlerde kullanılmadığı için alternatif kullanım alanları aranmaktadır (Siles Lopez ve ark., 2009). Bu nedenle ekonomik üretimin ve çevresel sürdürülebilirliği sağlamak için, gliserinin alternatif kullanım alanlarını bulmak esastır.

Biyogaz üretimindeki biyolojik süreçlerin, eşsindirimele çevresel şartlara daha iyi adaptasyonu ve enerji verimini artırmak için biyodizel endüstrisinin yan ürünü olan gliserin kullanımı, bahsedilen genel problemlerin çözümü için uygun bir yol olarak değerlendirilmektedir.

1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Bu çalışma, biyodizel endüstrisinin başlıca yan ürünü olan ham gliserinin, farklı sıcaklık ve bekleme sürelerinde, biyogaz üretiminde eşbesiyeri olarak kullanılmasının biyogaz ve metan üretim verimine etkisini belirlemek amacıyla yürütülmüştür. Sığırgübresi konvansiyonel biyogaz üretiminde yaygın olarak kullanılması nedeniyle besiyeri olarak seçilmiş ve bitkisel atık yağ kökenli gliserin eşbesiyeri olarak kullanılmıştır. Ayrıca, çevresel ve ekonomik yük teşkil eden sığıratıkları ve biyodizel endüstri atığı olan ham gliserinin enerji eldesinde faydalı, katma değer sağlayan nihai ürünlere dönüştürülebilme koşullarının ortaya çıkartılması hedeflenmiştir.

Literatür çalışmalarında genellikle gliserinin biyogaz ve metan üretimini artırıcı etkilerinin çeşitli parametrelere göre ilişkisi üzerinde durulup gliserin ile eşsindirimin uygulanma aşamasında çevresel açıdan, enerji dengesi ve sürdürülebilirlik açısından daha geniş perspektifteki uygulamalarına rastlanmamıştır. Tez kapsamında ANOVA optimizasyon kriterleri belirlenirken atık olarak depolanan gliserinden en yüksek miktarda yararlanmak ve böylece çevresel sürdürülebilirliğe katkı sağlamak amacıyla maksimum gliserin oranı, reaktör hacmi, enerji ve ısıtma maliyetlerini ekonomik olarak minimum düzeyde tutmak için en düşük hidrolik bekleme süresi ve reaktör sıcaklığı değerleri seçilmiştir. Ayrıca atık bitkisel yağların enerji girdisi olarak değerlendirilmesi amacıyla sektörde faaliyet gösteren büyük ölçekli biyodizel tesisinden elde edilen ham gliserin öncelikli olarak değerlendirilmiştir. Bu çalışmanın, gerçek ölçekteki uygulamalara yönelik bahsedilen bu yönleri ile literatürdeki çalışmalara değer katacağı değerlendirilmektedir.

Bu kapsamda, doktora çalışması sürecinde yürütülen araştırma çalışmaları üç ana basamak dahilinde gerçekleştirilmiştir,

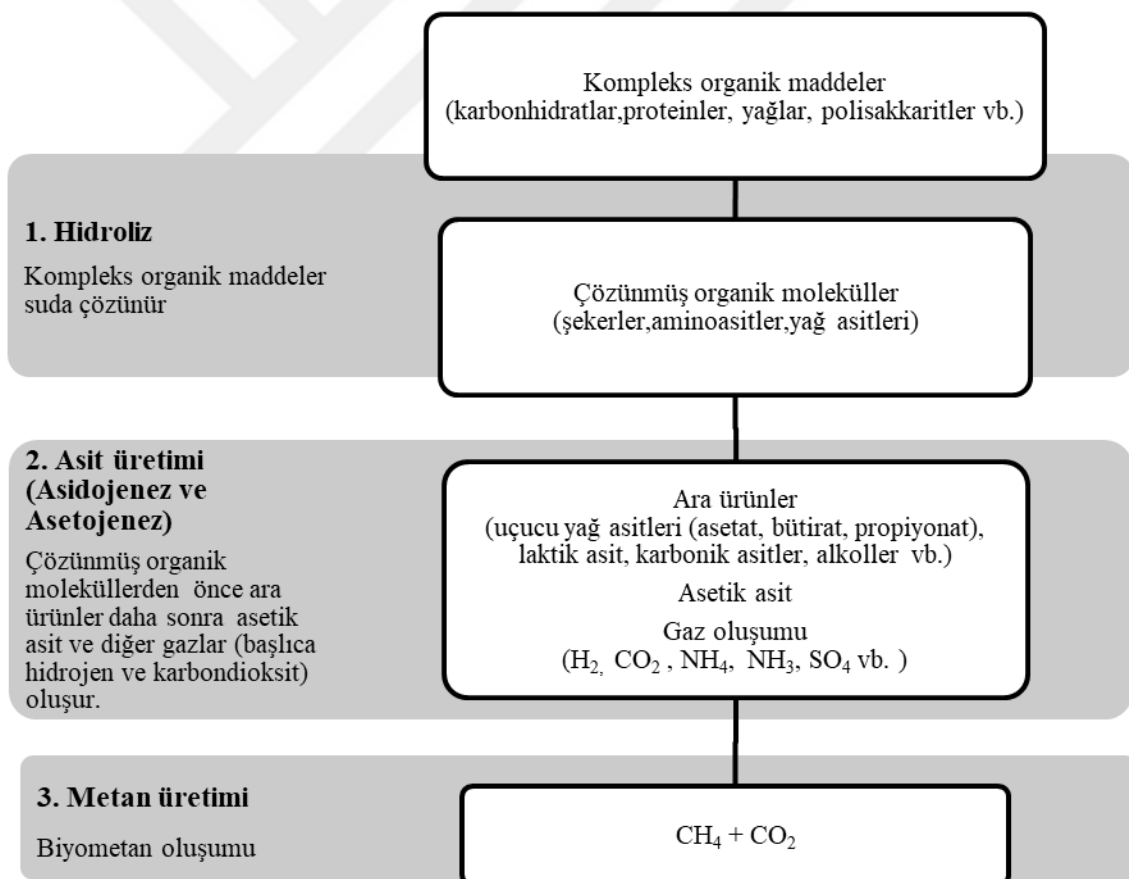
- ✓ Kesikli olarak işletilen reaktörlerde farklı gübre-gliserin oranları, sıcaklık ve fermantasyon süreleri kullanılarak biyogaz ve metan verimlerinin belirlenmesi,
- ✓ Elde edilen sonuçların ANOVA istatistikleri vasıtasıyla biyogaz oluşumu üzerine etkilerinin belirlenmesi ve optimizasyonunun yapılarak araştırmanın bir sonraki aşamasında kullanılacak olan sürekli karıştırılmalı tank reaktör için uygun şartların belirlenmesi ve doğrulama deneyleri,
- ✓ Model sonucunda belirlenen optimum şartlar temel alınarak sürekli tam karışımli reaktörde farklı organik yükler (OYH) altında denenmesi ve elde edilen sonuçların değerlendirilmesi.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Anaerobik Fermantasyon Prosesi

Anaerobik fermantasyon, havasız ortamda geniş bir yelpazedeki mikroorganizmaların eşzamanlı etkisiyle organik karbonun başlıca metana (CH_4) ve karbon dioksit (CO_2)'e dönüştürüldüğü çok aşamalı biyolojik proses sürecidir.

Anaerobik arıtımda; enerji eldesinin yanı sıra sera gazı emisyonlarını azaltmak, yüksek kaliteli biyogübre tedarik etmek amacıyla hayvansal atık ve artıklar, tarımsal artıklar, gıda atığı ve endüstriyel atıklar gibi biyokütle materyaller kullanılmaktadır (Kariuki, 2015). Anaerobik fermantasyonun başlıca kademeleri Şekil 2.1'de verilmiştir (Schnürer ve Jarvis, 2009; Rea, 2014; Öztürk, 2017; 2018; Salama ve ark., 2019).



Şekil 2.1. Anaerobik fermantasyon kademeleri (Schnürer ve Jarvis, 2009; Rea, 2014; Öztürk, 2017; 2018; Salama ve ark., 2019 'dan uyarlanmıştır)

Organik maddelerin anaerobik şartlarda mikroorganizmalar vasıtasıyla çürütülerek biyogaz üretimi başlıca üç aşamada meydana gelmektedir.

2.1.1. Birinci aşama: Hidroliz

Birinci aşama olan “hidroliz” sırasında hammaddenin kompleks yapıları (proteinler, yağlar ve karbonhidratlar) daha basit organik yapılara (aminoasitler, şeker, yağ asitleri) dönüştürülür. Hidrolitik bakteriler sayesinde, hammaddeyi biyokimyasal olarak parçalayan enzimler serbest bırakılır (Anonim, 2010).

Hidroliz, proteinleri parçalayan proteazlar, yağları parçalayan lipazlar ve selülozu parçalayan selülazlar gibi hidrolitik enzimler tarafından katalizlenir (Akindele, 2016).

Karbonhidratların hidrolizi kolay ve hızlı iken kompleks yapıları kuvvetli kimyasal bağlar içeren yağ, selüloz, lignin ve bunun gibi organik maddelerin hidrolizi zor ve oldukça yavaştır. Bu tür organik maddeleri içeren anaerobik fermantasyon proseslerinde hidroliz safhası hız kısıtlayıcı safha olarak bilinmektedir (Öztürk, 2018). Örneğin, hidroliz hızının metanojenik hızdan yüksekse, bu uçucu yağ asitlerinin (UYA) birikmesine neden olabilir. Bu ara fermantasyon ürünlerinin yüksek konsantrasyonu, proste işlem başarısızlığına yol açan metanojenik mikroorganizmaları inhibe edebilir (Pind ve ark., 2003).

2.1.2. İkinci aşama: Asit üretimi

Bu aşamada iki farklı asit grubu görev yapmaktadır. Bu bakteri grupları birbirlerinden farklı olmasına karşın termodinamik şartlardan dolayı birbirine bağlı ve süreci birlikte tamamlamaktadırlar. Birinci grup olan asidojenler, organik maddeyi belli bir seviyeye kadar oksitleyip elde ettiği enerjiyi yaşamak ve çoğalmak için kullanır. Diğer grup olan asetojenler ise, organik maddeyi bu ara safhadan alarak asetik asit, karbondioksit ve hidrojene oksitler. Birinci grup bakteriler fermantasyon veya asidojenik bakteriler olarak adlandırılmakta olup organik polimerlerin hidrolizinde ve müteakiben de açığa çıkan oligomer ve monomerler gibi hidroliz ürünlerinin organik asit ve solventlere dönüştürülmesinde rol alırlar (Öztürk, 2018).

Asidojen safhada, hidroliz hızının ürünleri (amino asitler, yağ asitleri ve şekerler) farklı fakültatif ve anaerobik bakteriler tarafından emilir, ayrışır ve uçucu yağ

asitlerine, alkollere, karbon dioksit ve hidrojene dönüştürülür. Bu aşamada ayrıca amonyak ve hidrojen sülfid gibi yan ürünler de üretilir (Akindele, 2016).

İkinci tür olan asetojenler (asetik asit bakterileri) ise ihtiyaç duydukları enerjiyi organik asit ve solventleri asetik asit, karbondioksit ve hidrojene parçalayarak elde etmektedir. Asetojenler, sadece hidrojen kullanan mikroorganizma alt gurupları ile birlikte yaşar (Öztürk, 2018). Bu aşamada oluşan ürünün türü ve oluşan hidrojenin yoğunluğu kısmi hidrojen basıncı tarafından belirlenir (Anonim, 2010). Metan sindirim prosesinin önemli bir ara ürünü olan asetojenler, biyogaz üretiminin verimini ifade eder, çünkü metan oluşumunun yaklaşık % 70'i, asetatların indirgenmesi sürecinde meydana gelir (Schink, 1997).

2.1.3. Üçüncü aşama: Metan üretimi

Metan oluşturuıcı bakteriler asetik asitleri parçalayarak ve/veya hidrojen (H_2) ile karbon dioksiti (CO_2) sentezleyerek biyogaz üretmektedirler. Havasız şartlarda üretilen metanın yaklaşık %30'u hidrojen gazı ile karbondioksit gazından, %70'i ise asetik asit'in parçalanmasından oluşur (Öztürk, 2017; 2018).

Metan bakterilerin fizyolojik yapıları gereği pH 6.7-8.0 aralığında etkin oldukları belirtilmiştir. Metan oluşturuıcı bakterilerin kullanılabilecekleri besin maddeleri oldukça sınırlı olup bunlar asetik asit, hidrojen (H_2) ve karbonlu bileşiklerdir. Hidrojen ve karbondioksitten metan üreten bakteriler, asetik asit kullanan bakterilere nazaran çok daha hızlı çoğalmaktadırlar. Metan üretim süreci yavaştır. Metan oluşturuıcı bakteriler asidojenik ve asetojenik bakterilerin aksine çevresel şartlara karşı çok hassastır.

2.2. Anaerobik Fermantasyonun Avantaj ve Dezavantajları

Anaerobik fermantasyonla biyogaz üretiminin işletme, çevre ve ekonomik açılardan başlıca avantaj ve dezavantajları ve Tablo 2.1'de özetlenmiştir (Gerardi, 2003; Schnürer ve Jarvis, 2009; Anonim, 2010; Mussoline, 2013; Öztürk, 2017; 2018; Ardiç ve ark., 2019).

Tablo 2.1. Anaerobik fermantasyonla biyogaz üretiminin avantaj ve dezavantajları (Gerardi, 2003; Schnürer ve Jarvis, 2009; Anonim, 2010; Mussoline, 2013; Öztürk, 2017; 2018; Ardiç ve ark., 2019'dan uyarlanmıştır).

Avantajlar	Dezavantajlar
✓ Off-grid elektrik üretimi	✓ Koku problemi
✓ Organik atık bertarafı	✓ Mikroorganizmaların toksik maddelere ve çevre şartlarına aşırı duyarlı olması
✓ Çevresel kirlenmenin azaltılması	✓ Uzun işletmeye alma(start-up) süresi
✓ Eşsindirimle yüksek organik yük giderimi sağlanabilmesi	✓ Sürekli izleme (günlük) ve anlık müdahale
✓ Mikroorganizmaların zorlu koşullara adaptasyon yeteneği	✓ Uzman işletme personeli ihtiyacı
✓ Tesis fonlamasında yerli/yabancı kaynak desteği	✓ Operatör eğitimi eksikliği
✓ Sürekli sistem	✓ Anaerobik sindirim mikrobiyolojisi hakkında yeterli bilgi eksikliği
✓ Depolanabilir enerji eldesi	✓ Endüstriyel toksisite bölümleri için gereken gelişme
✓ Ekonomik kurulum maliyeti	✓ Isıtma gereksinimi
✓ Biyogübrenin toprak katkı maddesi ve toprak nemlendirici olarak kullanılabilmesi	✓ Düşük sıcaklıklarda, gaz üretim hızında azalma
✓ Bazı filamentli organizmaların çamur ve süpernatantın geri dönüşümü vasıtasıyla kontrolü	
✓ Karbon-nötr bir üretim	
✓ Azaltılmış sera gazı emisyonları	
✓ Yerli kaynak, yerelde üretim ve istihdam artışı sağlar	

2.3. Anaerobik Fermantasyonda Kullanılan Materyaller

Biyogaz üretiminde kullanılan atık biyokütle kaynakları Tablo 2.2' de kaynaklarına göre sınıflandırılmıştır (Banks ve ark., 2015; Şenol ve ark., 2017; ETKB, 2019).

Tablo 2.2. Biyogaz üretiminde kullanılan atık biyokütle kaynakları (Banks ve ark., 2015; Şenol ve ark., 2017; ETKB, 2019'dan uyarlanmıştır)

Tarımsal Atıklar	Kentsel atıklar	Ticari ve endüstriyel atıklar	Hayvansal atıklar
Ağaç endüstrisi	Atık sular	Organik yapıllı endüstriyel atık sular	Deniz yosunları ve algler
Tarıma dayalı endüstri atıkları	Organik katı atıklar	Gıda ve tarım endüstri atıkları	Hayvansal gübre ve diğer artıklar
Bitkisel artıklar (dal, sap, saman, kabuk, vb.)	Atıksu çamurları	Ticari organik atıklar	Mezhiba kaynaklı atıklar
Sebze ve meyve hasat kalıntısı	Düzenli depolama gazı	Endüstriyel organik atıklar	Deniz canlılarının kabukları

2.4. Biyogaz Üretiminde Kullanılan Sistemler

Biyogaz tesisinin besleme şekli başlıca mikroorganizmalar için yeterli hammadde mevcudiyetine ve besin kaynaklarının tesise olan uzaklığına bağlıdır, bu durum biyogaz üretim miktarı üzerinde etkili olur. Besleme şekline göre biyogaz üretim sistemleri; kesikli (batch) fermantasyon, yarı kesikli fermantasyon ve sürekli fermantasyon olarak tanımlanmaktadır.

2.4.1. Kesikli (batch) fermantasyon

Kesikli beslemede anaerobik reaktör tümüyle organik madde (besiyeri) ile doldurulur ve ağzı kapatılır. Bu aşamada reaktörün hava temasının olmaması, gaz üretimi açısından çok önemlidir. Organik madde belirlenen bekleme süresinin sonuna kadar reaktörde kalır, bu esnada besiyeri ilavesine veya alınmasına gerek yoktur. Bekleme süresi sona erdiğinde reaktör boşaltılır ve tekrar doldurulur, bu esnada fermente edilen besi maddesinin küçük bir kısmı yeni eklenen besiyerinin aşılması için reaktörde bırakılabilir (Anonim, 2010).

2.4.2. Yarı kesikli fermantasyon

Yarı kesikli beslemede, sürekli besleme sisteminden farklı olarak biyogaz reaktörüne günde en az bir kere besiyeri ilave edilmektedir (Anonim, 2010).

Kuru katı madde içeriği %5 ila %15 arasında olan akışkan çamur formundaki malzeme reaktöre az veya çok sürekli olarak eklenebilir. Malzemenin günde 1-8 kez pompalandığı sistemler yarı kesikli anaerobik sindirim olarak tanımlanmaktadır. Kuru madde konsantrasyonu %20 ila %25'in üzerinde olan hayvansal atıklar veya yiyecek atıkları gibi katı madde söz konusu olduğunda, yeni malzemenin daha az sıklıkta ve daha büyük miktarlarda eklenmesi yaygındır. Sıvı ekleyerek, katı malzemeler pompalanabilen bir şekle getirilebilir ve böylece işleme sürekli olarak madde eklenmesini mümkün kılar. Operatör için daha pratik olmasının yanı sıra, bu, mikroorganizmalar için de avantajlıdır. Ayrıca seyreltilerek akışkan hale getirilen katı substrat mikroorganizmaların aşırı yüklenme riskini azaltır. Bu şekilde, sürekli substrat ilavesi, reaktörün daha yüksek organik yüklerde çalıştırılabilmesini sağlar (Schnürer ve Jarvis, 2009).

2.4.3. Sürekli fermantasyon

Bu sistemde yeni malzeme sürekli olarak proses tankına pompalanır, böylece çok yumuşak bir ham madde akışı ve dolayısıyla da düzgün bir gaz üretimi elde edilir (Schnürer ve Jarvis, 2009).

Anaerobik reaktöre verilen hammadde miktarı kadar sindirilmiş materyal reaktörden çekilir. Bu işlem ya yeni yüklenen hammaddenin basıncıyla gerçekleşir, ya da bir düzenek aracılığı ile reaktörden alınır. Reaktör bu yöntemde daima doludur ve sadece tamirat çalışmaları için boşaltılır. Sürekli fermantasyon, dengeli bir gaz üretimini ve reaktörden optimum faydalanmayı sağlar (Anonim, 2010).

2.5. Anaerobik Fermantasyonda Biyogaz Verimini Etkileyen Parametreler

Biyogaz tesisinin tasarımına, işletme tarzına, reaktöre beslenen organik maddenin içeriğine ve konsantrasyonuna bağlı olarak, çok aşamalı proseslerde her bir fermantasyon basamağında farklı çevre ve işletme şartları oluşabilir. Bu şartlar mikrobiyolojik fermantasyonu, bileşimini ve aktivitelerini etkileyerek ara ürünlere ve biyogaz kalitesine doğrudan etki eder (Anonim, 2010).

Metan oluşturuucu bakteriler alkalilik, pH ve sıcaklıktaki değişikliklere karşı son derece hassastır. Alkalinite, pH, sıcaklık, gaz bileşimi, hidrolik bekleme süresi (HBS) ve uçucu asit konsantrasyonu biyogaz üretimini etkileyen etmenlerin başında gelmekte ve sürekli izlenmesi gerekmektedir (Gerardi, 2003).

2.5.1. pH

Anaerobik arıtımda rol alan çeşitli mikroorganizmaların yaşamsal faaliyetleri ve enerji gereksinimlerini sağlamaları için her birinin optimum pH değerlerine ihtiyaçları vardır. Hidroliz ve asidojen bakterileri için optimum pH değeri 5.2 – 6.3 iken, asetojen ve metanojen bakterileri için uygun pH değeri 6.5 ila 8 arasında olmalıdır (Anonim, 2010). Genel olarak biyogaz tesisleri en uygun pH 6.8 ila 7.2 arasında işletilirler. pH, uçucu yağ asidi (UYA) ve alkalinite konsantrasyonları arasında bir etkileşim vardır. Bu sebepten, aşırı organik yükleme, N ve P eksikliği ve toksisiteden dolayı uçucu yağ asitleri sistemde birikir. Bunun neticesinde pH düşer, pH'ın 6.5 değerinin altına düşmesi sistemin stabilitesini bozar. Metan üretimi kademesinde oluşan aksaklık, ara ürünlerin

birikimine ve pH azalmasına (4.5 – 5.0) neden olur ve metanojenik bakteriler inhibe olur ve sistem toksik etki göstermeye başlar (Şentürk, 2010; Şenol ve ark., 2017). Bir başka çalışmada ise, anaerobik arıtımda izin verilen pH değerleri 6.5–8.5 aralığında ancak optimum çalışma şartları için pH 6.8–7.4 aralığı önerilmektedir (Malina ve ark., 1992).

2.5.2. Sıcaklık

Biyogaz üretim kademelerindeki farklı mikroorganizmalar belirli sıcaklık aralığında en yüksek verimde büyüme sağlarlar. Biyokimyasal reaksiyonla metan üretim hızı, sıcaklık artışı ile artar. Biyogaz eldesinde kullanılan sıcaklık aralıkları; sakrofilik (5-25°C), mezofilik (25-40°C) ve termofilik (40–65°C) değerlerindedir (Gerardi, 2003; Öztürk, 2017). Sakrofilik sıcaklıkta materyallerin veya reaktörün ısıtılmasına gerek yoktur, ancak bozunma kinetiği ve/veya gaz üretimi düşüktür.

Mezofilik anaerobik arıtımda reaktör içi sıcaklığının olabildiğince sabit tutulması ve gün içinde ± 2 °C den fazla değişmemesi gerekir. Çünkü çoğalma hızları yüksek olan asit bakterilerinin sıcaklık değişimlerine adaptasyonu daha hızlıdır, fakat metanojenler değişime aynı hızda uyum sağlayamazlar. Bu durumda proseste kararsızlık ve uçucu yağ asidi birikimi gözlenir (Öztürk, 2018).

Termofilik sıcaklıklarda yüksek organik yükleme (≤ 20 gKOİ/L.gün) yapılabilmesi, yüksek biyogaz eldesi ve daha hijyenik son ürünler oluşması prosesin avantajlarıdır (Henze ve Harremoos, 1983). Metan oluşturan bakterilerin birçoğu mezofillerdir (Gerardi, 2003). Mezofilik anaerobik sindirimde mikrobiyal floranın yaklaşık % 10'unun termofilik türlerden oluşabileceği belirtilmiştir (Schnürer ve Jarvis, 2009). Sıcaklık arttıkça serbest amonyak miktarının artması, tesis için ilave ısı maliyeti, materyal beslemedeki düzensizliğe karşı hassas mikroorganizmalar, bu sıcaklık seviyesindeki operasyonel zorluklardır ve biyogaz performans ve verimliliğini olumsuz etkileyebilir (Anonim, 2010; Öztürk, 2017).

2.5.3. Toplam azot (TN)

Metan bakterileri için ideal pH aralığı 6.5-8.2 olarak kabul edilmektedir. Metan bakterilerinin, pH 8.0 ve üzerindeki değerlerde aktivite ve verimliliklerinde ani düşüşler

meydana gelmektedir. Bu durum, ortamdaki serbest (iyonize olamamış) amonyak miktarı ile de doğrudan ilgilidir (Öztürk, 2018).

Çürütücü içindeki amonyak, amonyum iyonları (iyonize amonyak - NH_4^+) veya çözülmüş amonyak gazı (serbest amonyak - NH_3) şeklinde olabilir. Ortam pH'ı 7.2 veya altında olduğunda, NH_4^+ baskın türdür. Ortam pH'ı 7.2'den büyük olduğunda, NH_3 baskındır. Çözülmüş amonyak gazı veya NH_3 bakteriler, özellikle de metan oluşturucu bakteriler için toksiktir. Amonyak üzerindeki pH etkisi doğrudandır, yani artan pH ile amonyak konsantrasyonu da artar. Çürütücü pH'ı optimum 6.8 ila 7.2 aralığında tutulursa ve amonyum azotu ($\text{NH}_4\text{-N}$) konsantrasyonu 1,500 ila 1,700 mg/L arasında olduğunda, amonyak toksisitesinden kaçınılabılır (Gerardi, 2003).

2.5.4. Uçucu yağ asitleri (UYA)

Bir anaerobik çürütücünün uçucu asit muhtevasının yaklaşık %85'i asetattır. Tüm uçucu asitler suda çözünür. Çürütücü içindeki uçucu asitlerin miktarı arttıkça, uçucu asitlerin sindirim alkalinitesi ve pH üzerindeki asidite etkisi de artar. Metan üretiminden daha yüksek bir uçucu asit üretimi genellikle proses başlangıcında, aşırı yükleme, sıcaklık düşmesi ve inhibisyon sırasında ortaya çıkar (Gerardi, 2003).

UYA, anaerobik fermantasyon işlemi sırasında birikebilir ve proses davranışını veya dengesizliklerini doğrudan yansıtan bir artışla sonuçlanabilir. UYA konsantrasyonu, anaerobik fermantasyon işlemlerini izlemek için en sık önerilen bileşik olmuştur (Holm-Nielsen ve ark., 2008).

Anaerobik fermantasyonun başlangıç (alışma evresi) aşamasında, çevresel şartlardaki (besiyeri kompozisyonu, pH, sıcaklık vb.) ani değişikliklerden kaçınmalı ve özellikle uçucu yağ asidi konsantrasyonu sürekli takip edilmelidir. Metan gazı üretimi, pH değerinin 6.2'nin altına düşmesi ile büyük oranda azalır. Uçucu yağ asidi konsantrasyonu 1,000-1,500 mg/L'yi aşması durumunda organik yükün azaltılması gerekebilir. Anaerobik reaktörlerde UYA birikiminin muhtemel sebepleri;

- İz elementlerindeki eksiklik,
- Toksikite,
- Yüksek organik yükleme,
- Hidrojen kısmi basıncının yüksek oluşu,
- Azot ve/veya fosfor elementi eksikliği,

olarak tanımlanmıştır. Stabil bir işletme ve gaz üretimi için organik yük, UYA/alkalinite oranı 0.1'i geçmeyecek şekilde ayarlanmalıdır (Öztürk, 2018).

2.5.5. Alkalinite (HCO_3 eşdeğeri)

Alkalinite, pH'da hızlı değişimi önleyen bir tampon görevi görür. Alkalitedeki bir azalmaya, metan oluşturuvcu bakterilerin organik asitleri metan haline getirememesi nedeniyle organik asitlerin birikmesi veya metanojenlerin aktivitesini inhibe eden maddelerin varlığı neden olabilir. Alkalitedeki bir azalma genellikle pH'da hızlı bir değişiklikten önce gelir. Besleme çamurunun bileşimi ve konsantrasyonu doğrudan prosesin alkalinitesini etkiler. Alkalinite öncelikle, belirli bir pH'da biyogazda karbondioksit ile dengede olan bikarbonatlar şeklinde bulunur. Bikarbonat alkalinitesi, metan oluşturuvcu bakteriler için birincil karbon kaynağıdır. Alkalinite veya pH'daki önemli değişiklikler, anaerobik bir çürütücüde substrat beslemesi veya organik asitler ve amonyum iyonları gibi asidik ve alkali bileşiklerin üretilmesinde, çürütücü içindeki organik bileşiklerin parçalanması sırasında ortaya çıkar. (Gerardi, 2003).

2.5.6. Nutrientler

Sığır gübresi, biyogaz tesisleri için hâlihazırda ruminantların midesinde bulunan metan üreten bakteriler nedeniyle en uygun malzemedir (Werner Kossmann, 1999).

Büyüme için bakterilerin karbon ve enerji kaynağı olarak organik madde tedarikinden daha fazlasına ihtiyacı vardır. Ayrıca bazı mineral besinleri de gerektirirler. Karbon, oksijen ve hidrojene ek olarak, biyokütlenin üretilmesi için yeterli miktarda azot, kükürt, fosfor, potasyum, kalsiyum, magnezyum, demir, manganez, molibden, çinko, kobalt ve selenyum gibi bir miktar iz element temini gerekir (Klingler ve ark., 1999).

2.5.7. Uçucu katı madde (UKM)

Uçucu katı madde (UKM) cinsinden sığır gübresinin spesifik metan üretimi 210 L/kg UKM 'dir (Burton ve ark., 2003). Gübrenin uçucu katı madde konsantrasyonu çok düşük olduğundan, örneğin domuz gübresi için yaklaşık %5-7 ve sığır gübresi için %7-9 (Angelidaki ve Ellegaard, 2003), birim substrat hacmi başına metan üretimi düşüktür.

Bu, anaerobik fermantasyonda hayvan gübrelerinden biyogaz eldesinde düşük ekonomik performansına neden olur.

2.5.8. Organik yükleme hızı

Organik yükleme hızı (OYH), zaman birimi başına çürütücüye giren besiyeri miktarının (g/L.gün) bir ölçüsüdür. Stabil işletme şartlarında biyogaz üretimini sürdürülebilmek için organik yükleme hızı hesaplanarak optimum değerde sabitlenmelidir. Aksi halde pH artarak biyogaz üretimini kesintiye uğratabilir veya durdurabilir. Mezofilik şartlarda organik yükleme hızı sığır gübresi için 2.5– 3.5 g UKM/L.gün (uçucu katı madde/metreküp. gün), besin maddeli organik beslemeler için 5.0-7.0 g UKM/L.gün, domuz gübresi için ise 3.0-3.5 g UKM/L.gün olmalıdır (Şenol ve ark., 2017).

2.5.9. Hidrolik bekleme süresi (HBS)

Hidrolik bekleme süresi, atık su veya çamurun anaerobik çürütücü içinde olduğu zamandır. Uçucu katıların, anaerobik bir çürütücü içindeki gaz halindeki ürünlere dönüştürülmesi, HBS tarafından kontrol edilir.

HBS değerleri metan üretimi miktarını ve verimini etkiler. Anaerobik fermantasyondaki tüm işletme parametreleri içinde uçucu katı maddelerin gaz halindeki ürünlere dönüşümünü etkileyen en önemli parametredir (Gerardi, 2003).

2.5.10. Karbondioksit (CO₂)

Anaerobik bir çürütücüde çok sayıda gaz üretilir. En büyük miktarlarda üretilen gazlar metan ve karbondioksittir. Hacim olarak metan %60 - 65 ve karbondioksit %35 - 40 arasındadır. Biyogazdaki karbon dioksit oranı %30'un üzerine çıkarsa, çamurdaki asit konsantrasyonu artar ve pH 7.0'ın altına düşer. pH değerleri 7.0'ın altına düşerse, önemli miktarda asit fermantasyonu meydana gelir (Gerardi, 2003). Bu da biyogazın miktarını ve metan verimini azaltır.

2.5.11. Hidrojen sülfür (H₂S)

Sülfat indirgeyen bakteriler anaerobik çürütücülerde asetat oluşturuucu bakteriler ve metan üreten arkeler ile birlikte bulunur. Çoğalma veya üremeleri, metan üreten arkeler tarafından kullanılan hidrojen ve asetat varlığına bağlıdır. Hidrojen ihtiyacı, sülfat indirgeyen bakteriler ve metan üreten arkeler arasında hidrojen rekabetine neden olur. Sülfat indirgeyen bakteriler ve metan üreten arkeler, hidrojen ve asetat için rekabet ettiğinde, sülfat indirgeyen bakteriler, düşük asetat konsantrasyonlarında metan oluşturan arkelerden daha kolay hidrojen ve asetat elde eder. Bunun sonucunda asetik asit ve hidrojen, sülfat giderimi için kullanılacağından metan üretimi düşecektir. Hidrojen sülfür üzerindeki pH etkisi dolaylıdır, yani, azalan pH ile büyük miktarlarda H₂S üretilir (Gerardi, 2003).

Sülfat gideren bakteriler pH ve sıcaklık değişimlerine karşı daha az hassastırlar. Ortamdaki H₂S konsantrasyonu 250 mg/L ye ulaştığında toksik etki yaratarak asetattan CH₄ üretiminin tamamen inhibe ettiği tespit edilmiştir. Sıvı fazdaki çözünmüş HS⁻ konsantrasyonu pH 'ya bağlıdır. pH<7 olması halinde toplam sülfürün %50'si H₂S iken pH 7.5 ise bu değer %20'ye düşer (Öztürk, 2018).

2.5.12. Toksikite

Biyogaz eldesinde reaktöre beslenen maddelerin içerisindeki antibiyotikler, ağır metaller, mineraller, deterjanlar vb. yabancı maddeler anaerobik reaktördeki mikroorganizmalar için toksik etki göstererek gaz oluşumunu düşürmekte ve sistemi inhibe etmektedir (Şenol ve ark., 2017).

Anaerobik bir çürütücüde toksisite göstergeleri, toksisite tipine ve toksik atığın konsantrasyonuna bağlı olarak hızlı veya yavaş bir şekilde görülebilir. Toksisitenin göstergeleri; metan üretilmemesi, hidrojen üretilmemesi, alkalinite ve pH'da azalma, ve uçucu asit konsantrasyonunda artma olarak sıralanabilir. Anaerobik arıtımda yaygın olarak gözlenen üç toksisite türü amonyak, hidrojen sülfür ve ağır metallerdir (Gerardi, 2003). Amonyak inhibisyonunu önlemek için substratın litre başına 200-300 mg NH₃ seviyesini aşmaması gereklidir (Klingler ve ark., 1999). Amonyak toksisitesi 2500 mg/L'nin üzerindeki konsantrasyonlarda meydana gelmektedir (Hashimoto, 1986). Ayrıca anaerobik sistemlerde serbest amonyak azotu (SAN) 200–1100 mg/L'nin üzerinde olduğunda sistem inhibe olabilir (Hansen ve ark., 1998).

Uçucu asit birikiminin, alkalinite kaybının ve pH'deki düşüşün yanı sıra, metan üretimindeki bir düşüş de amonyak toksisitesinin göstergesidir (Gerardi, 2003).

Hidrojen sülfür, anaerobik çürütücüler için en zehirli bileşiklerden biridir. Metan oluşturuvcu bakteriler, hidrojen sülfür toksisitesine en duyarlı bakterilerdir. Metan bakterilerinin başlıca enerji kaynakları asetik asit ve hidrojenidir (Gerardi, 2003).

Sülfatın anaerobik bakterileri inhibe ettiği mekanizma tam olarak anlaşılmasa da, pH'a bağlı olarak, yapılan çalışmalarda 50 ile 200 mg/L arası konsantrasyonlarda inhibisyon başlayabilir (Speece, 1983; Gerardi, 2003).

Kolesarova ve ark. (2011) göre, anaerobik fermantasyonda biyodizel tesisleri yan ürünü ham gliserininin eşbesiyeri olarak kullanımında, substrat kompozisyonunun inhibe edici etkileri dikkate alınmalıdır. Ham gliserin, yüksek tuzluluk oranı, çoğunlukla biyodizel üretiminde kullanılan katalizörlerden kaynaklanan yüksek konsantrasyonda sodyum ve potasyum tuzlarının varlığı, metanojenler üzerinde negatif etki yaratabilir.

Kobalt (Co), bakır (Cu), demir (Fe), nikel (Ni) ve çinko (Zn) gibi çok sayıda ağır metaller atık sularda ve çamurlarda bulunur ve anaerobik çürütücülere aktarılır. Ağır metaller bakteri hücreesindeki enzimatik aktiviteyi bozarak toksik etki gösterir. Enzimlerin etkisizleştirilmesi anaerobik sistemin çökmesi ile sonuçlanır (Gerardi, 2003). Bu ağır metallerden özellikle Fe, Ni ve Co biyogaz üretimini, metan içeriğini ve metanojenik aktiviteyi de azaltmakta ve bu etki düşük sıcaklıklarda (10 °C) daha belirgin olmaktadır (Ram ve ark., 2000).

2.5.13. Anaerobik reaktörde proses kararsızlığı etmenleri

Uçucu yağ asitleri, pH ve alkalinite, anaerobik fermantasyon prosesini dengesizleştiren ve en yaygın kullanılan stres belirteçleridir (Ahring ve ark., 1995).

Anaerobik fermantasyonda bir çok mikroorganizma farklı çevresel şartlarda optimum verim göstermektedir. pH da azalma, UYA/alkalinite oranında artma ve gaz üretimindeki azalma reaktör strese girdiğinde gözlenmektedir (Hansen ve ark., 1998).

Kısıtlanmış veya dengesiz anaerobik çürütücülerden yedi temel koşul sorumludur. Dengesizliği yaratan başlıca etmenler; hidrolik aşırı yük, organik aşırı yük, pH değişiklikleri, sıcaklık, toksisite ve reaktördeki işletme değişiklikler olarak sıralanabilir. Kararsız anaerobik çürütücüler için çeşitli göstergeler vardır (Tablo 2.3). Bu göstergeler belirli operasyonel değerlerde ya artmakta ya da azalmaktadır.

Tablo 2.3. Kararsız anaerobik reaktör göstergeleri

Gösterge	Azalma	Artma
Biyogaz üretimi	X	
Metan üretimi	X	
Alkalinite	X	
pH	X	
Uçucu katı madde		X
Uçucu yağ asitleri		X
Biyogazdaki CO ₂ yüzdesi		X

Göstergeler, biyogaz ve metan üretiminde azalma, alkalinite ve pH'da azalma, uçucu katı madde birikimi, uçucu yağ asitleri konsantrasyonunda artma ve biyogazdaki karbondioksit yüzdesinin artması olarak tanımlanmaktadır (Gerardi, 2003).

2.6. Eşbesiyeri ile Biyogaz Eldesine Yönelik Yapılan Çalışmalar

Biyogaz tesislerinde, besi yeri sadece hayvan gübresine dayanıyorsa ekonomik olarak karlı sonuçlarla çalıştırılması zor olduğundan, metan üretimini artırmak için eşbesiyeri (ko-fermantasyon) uygulaması yaygın olarak kullanılmaktadır. Hayvansal atıklar ile organik atıkların beraber işlendiği eşbesiyeri proseslerinde çeşitli karakteristik özellikteki atıklar, metan üretimini artırmak için birbirlerini tamamlayacak şekilde kombine edilmiştir (Neves ve ark., 2009a). Farklı biyokimyasal özellikteki organik atıklarla karşılaştırıldığında, özellikle yağların organik madde içerikleri düşük ve metan potansiyelleri daha yüksektir (Pereira ve ark., 2003).

Eşbesiyeri uygun oranda kullanılırsa, farklı organik substratların gösterdiği sinerjik etki nedeniyle olumlu sonuçlar vermektedir (Lehtomäki ve ark., 2007; Chen ve ark., 2008a; Patil ve Deshmukh, 2015).

Ortak sindirim, iki veya daha fazla substrattan oluşan bir karışımın eş zamanlı anaerobik fermentasyonudur. Eşsindirim teknolojisi ile; 1) inhibitör ve / veya toksik bileşiklerin seyreltilmesi, 2) çürütücüye organik içerik sağlanması, 3) organik madde açısından stabilizasyonu artırılmış zengin katı atık üretimi gibi avantajlar sağlanmaktadır (Astals ve ark., 2012). Ayrıca eşsindirim, anaerobik bakterilerin sinerjik etkileri, mikro ve makro substrat oranının ayarlanabilmesi, biyogazda artış gibi ekolojik avantajları yanında nem ve pH'ın ayarlanması, tampon kapasitesinin sağlanması gibi pozitif etkileri de vardır. Tüm bu faydalar anaerobik sürecin istikrarı ve performansı için çok önemlidir (Tufaner ve Avşar, 2016).

Genel olarak, sığır gübresi, bitki, saman vb. gibi selülozik içeriği nedeniyle diğer organik atıklardan daha yavaş bozunur. Anaerobik reaktörde sığır atığına eşbesiyeri olarak gıda atığı, meyve veya sebze atığı, endüstriyel veya kentsel organik atık ilave edilmesi sinerjik etki göstererek proseste biyo-bozunurluğu ve UKM oranını artırabilir (Callaghan ve ark., 1999).

Organik artıklardan (çim, atık bitkisel yağ vb.) anaerobik fermentasyonla elde edilen UYA'nın, polihidroksialkanoat (PHA) üretiminde kullanımına yönelik araştırmalar son yıllarda hız kazanmıştır. Bu çalışmalar UYA'nın, petrol kökenli plastik üretimine alternatif olarak kullanımını amaçlamaktadır (Hwang ve ark., 2001; Dias ve ark., 2006; Akaraonye ve ark., 2010; Cerrone ve ark., 2014).

Biyogaz eldesine yönelik sığır gübresi ile pirinç saplarının eşsindirildiği bir çalışmada, en yüksek biyogaz üretimi C: N (lignin karbon-Kjeldahl azot) oranı 25 olan reaktörde gözlenmiştir. Ayrıca biyogaz üretimi, tek besi yeri olarak pirinç sapları kullanılarak elde edilen biyogaz miktarına göre %9 oranında artmıştır. Eşsindirim ile mikroorganizmalar için uygun besi dengesi kurulmuş ve sinerjik etkiden dolayı metan verimi artmıştır (Kalra ve Panwar, 1986).

Kanola bitkisi artıkları ve silajlık mısır artıklarının sığır gübresiyle karışımında %35-50 arasında biyogaz üretiminin arttığı gözlenmiştir (Sauve, 2009).

Amon ve ark. (2006)'nın anaerobik arıtımda hayvansal atıkla gliserinin ayrı ayrı ve eşsindirildiği çalışmasında, gliserin ilave edilmiş karışımın metan veriminin, hayvansal atık ve gliserinin ayrı ayrı sindirildiği her iki substratın kombine metan veriminden daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Bu sonucu 'eşsindirim etkisi' olarak tanımlamışlardır.

Lehtomäki ve ark. (2007) inek gübresi ve tarımsal atıkları (şeker pancarı, ot silajı ve yulaf samanı) eşbesiyeri olarak kullanarak biyogazdaki değişimleri incelemişlerdir. Eşsindirim reaktöründe, sadece gübre kullanılan reaktöre göre hacimsel metan üretiminde % 16-58 artış gözlenmiştir.

Callaghan ve ark. (1999) sığır gübresi ile tavuk gübresi, balık artıkları, meyve - sebze atıkları ve bira endüstrisi atıklarının eşsindiriminin metan verimine ve UKM giderimine etkisini araştırmışlardır. Deneyleri 35°C'de, 25 hafta devam ettirmişlerdir. En iyi sonuçlar; UKM giderimi yüzdesi açısından sığır gübresi ve meyve - sebze atıklarının eşsindirildiği çalışmada %52, spesifik metan verimi açısından sığır gübresi ve balık artıkları eşsindiriminde 0.38 LCH₄ / g UKM olarak bulunmuştur.

Cu ve ark. (2015) hayvan gübresi, kesimhane atığı ve bitki artıkları gibi biyokütlenin, biyogaz üretim potansiyelini tahmin etmek ve metan (CH₄) retimini biyokütlenin kimyasal özellikleriyle ilişkilendiren bir model geliştirmişlerdir. En yüksek metan verimi, domuz (0.443 LCH₄ / gUKM) ve sığır (0.222 LCH₄ / gUKM) gübresinden elde edilmiştir. Ayrıca yapılan çalışmada CH₄ üretiminin, tavuk gübresi, mezbaha atığı, cassava (manyok) bitki artığı ile de inhibe edildiği belirtilmiştir.

Kullanılmış yemeklik yağ kökenli ham gliserin ile eşbesiyeri olarak noodle fabrikası atıksu çamurundan biyogaz üretim veriminin incelendiği bir çalışmada, fermantasyon sindirim ürünü olan katı atığın (digestat) bitki besini olabilmesine yönelik içeriği (T-N: 0.11%, P₂O₅: 0.036%, K₂O: 0.19%) belirlenmiş ve çayır alanlara uygulanıp verimde 1.2 kat artış kaydedilmiştir (Baba ve ark., 2013).

Biyogaz eldesinde başlıca hayvan gübresi olmak üzere, gliserinin eşbesiyeri olarak kullanıldığı çalışmaların listesi Tablo 2.4'te özetlenmiştir.

Tablo 2.4. Eşbesiyeri olarak gliserin kullanan literatür listesi

Besiyeri	T (°C)	Reak. tipi	Çalışma hacmi (L)	HBS (gün)	Opt. gliserin (%)	Opt. gliserin yükleme hızı	Maksimum biyogaz verimi (L.biyogaz/gUKM)	Gazdaki artış oranı*	Kaynak
Sığır gübresi ve gıda atığı	35	Sürekli	30,000	545	0.1	1.48 gKOİ/L-gün	Veri yok	6% metan (106%)	(Baba ve ark., 2013)
Domuz gübresi	35	Sürekli	4	20	4	4 mL/L	0.740	4 kat biyogaz (400 %)	(Astals ve ark., 2012)
Domuz gübresi	38	Kesikli	1	42	6	Veri yok	1.114	2.7kat biyogaz, 2.9 kat metan	(Amon ve ark., 2006)
Domuz gübresi ve mısır silajı	38	Kesikli	1	42	6	Veri yok	0.679	20% biyogaz, 31% metan	(Amon ve ark., 2006)
Sığır gübresi	35	Sürekli	3	70	5	1.1 gUKM/L-gün	0.825	9.5% metan (109,5%)	(Robra ve ark., 2010)
Sığır gübresi	35	Sürekli	3	70	10	1.3 gUKM/L-gün	0.826	14.3% metan (114,3%)	(Robra ve ark., 2010)
Sığır gübresi	35	Sürekli	3	70	15	1.6 gUKM/L-gün	0.388	14.6% metan (114,6%)	(Robra ve ark., 2010)
Sığır gübresi	24	Kesikli	1.3	70	4	40 mL/L	0.364	11 % biyogaz (111%)	(Simm ve ark., 2017)
Sığır gübresi	24	Kesikli	1.3	70	6	60 mL/L	0.267	10 % biyogaz (110%)	(Simm ve ark., 2017)
Sığır gübresi	30	Kesikli	Veri yok	17	2.7	2.7 mL/L	0.237	Veri yok	(Simm ve ark., 2018)
Sığır gübresi	30	Kesikli	Veri yok	24	3.6	3.6 mL/L	0.331	Veri yok	(Simm ve ark., 2018)
Sığır gübresi	55	Kesikli	2	40	6	60 mL/L	0.292	Veri yok	(Castrillon ve ark., 2011)
Sığır gübresi	35	Kesikli	2	40	4	40 mL/L	0.117	8 kat biyogaz (800 %)	(Castrillon ve ark., 2011)
Sığır gübresi	55	Kesikli	5	20	6	5.41 gKOİ/L-gün	Veri yok	Veri yok	(Castrillon ve ark., 2013)
Sığır gübresi	37	Sürekli	9	20	6	2.9 gUKM/L-gün	0.450	Veri yok	(Timmerman ve ark., 2015)
Tarımsal-endüstriyel atık	35	Sürekli	3	25	1	20.1 gUKM/L-gün	Veri yok	2.5 kat biyogaz (250 %)	(Fountoulakis ve Manios, 2009)

* Gliserin 0% reaktörüne göre

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Anaerobik fermantasyon ile biyogaz üretiminde materyal olarak sığır gübresi ve kullanılmış bitkisel yağlardan üretilen biyodizel prosesi yan ürünü olan gliserin kullanılmıştır.

3.1.1. Hayvansal atık

Laboratuvar ölçekli denemelerde kullanılan sığır gübresi Konya ilinde bulunan bir besi çiftliği'nden alınmıştır. Araştırmada kullanılan besi yeri, toplam katı madde oranı %5 olacak şekilde saf su ile seyreltilmiş ve içerisindeki büyük partikülleri küçültmek için 1 dk boyunca öğütücüden geçirilmiştir.

3.1.2. Eşbesiyeri (gliserin)

Ham gliserin, Konya Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Laboratuvarında transesterifikasyon yöntemi ve KOH katalizörü eşliğinde, kullanılmış bitkisel yağlardan üretilmiştir.

3.1.3. Aşı (inokulum)

Anaerobik fermantasyonda aşı kullanımı, organik maddelerin sindirilmesi, biyogaz üretimi ve reaktörün alışma evresinde asidifikasyonun önlenerek sistem kararsızlığının giderilmesi açısından büyük öneme sahiptir (Li ve ark., 2011; Malik, 2012). Ayrıca anaerobik fermantasyon işleminde kullanılan aşının kaynağı sadece biyogaz üretimini değil aynı zamanda proses kinetiğini de etkilemektedir (Xu ve ark., 2013).

Birçok araştırmada kullanılan aşı kaynağı kentsel atıksu arıtma tesisi çamuru, hayvan gübresi (Lopes ve ark., 2004), gıda atığı ya da bunların kombinasyonlarını işleyen anaerobik reaktörlere aittir (Fayyaz ve ark., 2014).

Deneylerde kullanılan aşı çamuru, Konya Su ve Kanalizasyon İdaresi Atıksu Arıtma Tesisi anaerobik çürütücüsünden temin edilmiştir.

3.2. Yöntem

3.2.1. Kesikli beslemeli (batch) anaerobik reaktörler

Deneysel çalışmalar, aktif hacmi 500 mL olan 16 adet (3 kontrol reaktörü) laboratuvar tipi kesikli tam karışımli fermantörde, hacimce %2, 6 ve 10 gliserin besleme oranlarında, 25, 35 ve 45°C'de (sakrofilik, mezofilik ve termofilik şartlar) ve 15, 20 ve 25 gün inkübasyon sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Deney tasarımı Tablo 3.1.'de verilmektedir.

Tablo 3.1. Deney tasarımında kullanılan değişken aralıkları

Reaktör No	A: Gliserin/Gübre Oranı, % (h/h)	B:Süre (gün)	C:Sıcaklık (°C)
1	0.02	20	25
2	0.06	15	25
3	0.06	25	25
4	0.1	20	25
5	0.02	15	35
6	0.02	25	35
7	0.06	20	35
10	0.1	25	35
11	0.1	15	35
12	0.02	20	45
13	0.06	15	45
14	0.06	25	45
15	0.1	20	45
Kontrol (25 °C)	0	25	25
Kontrol (35 °C)	0	25	35
Kontrol (45 °C)	0	25	45

Araştırmada, aktif hacmi 500 mL olan laboratuvar tipi, sızdırmaz özellikli ve kapaklarında gaz alımı için vana bulunan cam fermantasyon şişeleri kullanılmıştır. Deney tasarımına göre belirlenen oranlardaki besi yeri ve gliserin fermantasyon öncesinde tek seferde doldurulmuştur, sistem kesikli olarak işletmeye alınmış ve 3 tekrerrürlü olarak gerçekleştirilmiştir. Cam fermantörlerin ısıtılması sakrofilik, mezofilik ve termofilik şartlarda (25, 35 ve 45°C) inkübatör vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir.

Oluşan biyogaz ve metan gazının hacimleri sıvı yer değiştirmesi yöntemine göre büret kullanılarak ölçülmüştür. Oluşan biyogazın sıvı içerisinde çözünmemesi için kolonda asitlendirilmiş tuzlu su (%10 H₂SO₄ ve %2 NaCl çözeltisi) kullanılmıştır.

Reaktörde oluşan biyogaz önce birinci kolona alınarak hacmi belirlenmiş daha sonra seviye şişesi vasıtasıyla içinde iyot çözeltisi bulunan şişeye alınarak gazdaki H₂S tutumu sağlanmış, biyogazın tamamı seviye şişesi vasıtasıyla düzenek üzerinde bulunan ve içerisinde CO₂ absorplayıcı % 32'lik NaOH çözeltisi (Alpar ve ark., 1976) bulunan ikinci şişeden geçirilerek tüm CO₂'nin absorplanması sağlanmıştır. Ardından kalan gaz sistem üzerindeki diğer gaz seviyesinin ölçüldüğü 2. bürete sevk edilmiş ve buradan metan gazı hacmi okunmuştur. Kesikli reaktörlere ait deney sistemi Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Kesikli reaktörlere ait deney sistemi

Laboratuvar çalışması süresince biyogaz, metan, % metan oranı düzenli ölçülmüş; pH, toplam katı madde (TKM), uçucu katı madde (UKM), toplam kjeldahl azotu (TKN-N), alkalinite, deney başında (ön deney) ve hidrolik bekleme süresi sonunda ölçülmüştür.

3.2.2. Deney tasarımı ile biyogaz optimizasyonu

Bağımsız deney değişkenlerinin biyogaz ve metan oluşumu üzerine etkilerinin istatistiksel olarak incelenmesi için Design Expert 9.0.1 yazılım programının önerdiği deney tasarımı kullanılmıştır. Yüzey yanıt yöntemi (response surface methods-RSM) ile deney sonuçları analiz edilip, prosesi etkileyen önemli faktörler belirlenerek ideal şartlar tanımlanmaktadır (Eğri, 2008). Yüzey yanıt metodolojisinde (RSM), Box Behneken deney tasarımı (alfa 1.4) kullanılmış ve veriler Design Expert 9.0.1 versiyonu (Stat-Ease, ABD) kullanılarak varyans analizi (ANOVA) ile değerlendirilmiştir. Gliserin/gübre oranı (h/h), sıcaklık ve inkübasyon süreleri Tablo 3.2'de verilen aralıklarla bağımsız değişkenler olarak çalışılmıştır. Üç bağımsız değişkenin biyogaz ve metan üretimi üzerine olan etkileri istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve analiz sonucunda optimize edilen değerler laboratuvar ortamında denenmiştir.

Tablo 3.2. Yüzey Yanıt Metodolojisinde kullanılan bağımsız değişkenler ve aralıkları

Bağımsız değişkenler	Kodlanmış seviyelerin gerçek değerleri		
	-1	0	1
Gliserin / gübre oranı, % (h/h)	0.02	0.06	0.1
Sıcaklık (°C)	25	35	45
İnkübasyon süresi (gün)	15	20	25

3.2.3. Sürekli beslemeli tam karışimli anaerobik reaktör

Kesikli reaktör çalışmalarında deney tasarımı kullanılarak elde edilen optimum işletme parametreleri temel alınarak sürekli beslemeli tam karışimli reaktörde (CSTR) gliserinin farklı organik yüklerde biyogaz ve metan verimine etkisi değerlendirilmiştir.

Paslanmaz çelikten üretilen reaktör, 7 L toplam hacime ve 5 L aktif hacime sahiptir. Numune besleme, alma, kimyasal ilaveleri için tank kapağında 5 adet, numune çıkışları için altta bir vanaya sahiptir. İki seviyede karıştırıcı bulunan mil motor yardımıyla kontrol edilmektedir. Sıcaklık yalıtılmış su ceketini vasıtasıyla sağlanmaktadır. Sıcaklık, pH, karıştırıcı motoru ve basınç (dijital ve manuel) ölçümleri sensörler vasıtasıyla sisteme ilave edilen LCD panelden kontrol edilmekte ve gözlenebilmektedir. Gaz ölçümleri sıvı yer değiştirmesi yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Reaktör sistemine ait görseller Şekil 3.2.'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Reaktör sistemine ait görseller

3.2.4. Analitik metotlar

Deneysel faaliyetler süresince izlenen kriterlerin ölçüm ve analizleri için kullanılan metot ve ekipmanların listesi Tablo 3.3’de özetlenmiştir. Temin edilen tüm numuneler girişim olmaması için +4°C’de buzdolabında saklanmıştır. Tüm deney setlerine ait; pH, sıcaklık, basınç, biyogaz, metan, karbondioksit ve H_2S_{gaz} parametreleri günlük olarak, TKM, UKM, $H_2S_{SIVİ}$, KOİ, toplam azot, UYA, alkalinite, toplam fosfat parametreleri ise iki güne bir ölçülmüştür. Stok besi maddesi (gliserin ilavesiz) ve reaktörlere beslenen eşbesi maddeli (gliserin ilaveli) karışımların tüm parametreleri deney öncesinde ölçülmüştür. Ayrıca deneylerde kullanılan tüm gliserinlerin ağır metal

analizleri bir kez ve uzun zincirli yağ asidi ölçümleri ise stok ve eşbesiyeri içeren numunelerde deney boyunca 14 kez ölçülmüştür.

Tablo 3.3. Deneysel parametrelerin ölçümünde kullanılan metot ve ekipmanlar

Parametre	Metot	Ekipman	Kaynak
pH	Elektrokimyasal Metot SM 4500 H ⁺	pH Metre Cihazı-WTW 440i	(APHA,2005)
Sıcaklık (°C)	Laboratuvar Metodu SM 2550 B	pH Metre Cihazı-WTW 440i	(APHA, 2005)
Toplam Katı Madde (TKM)	Gravimetrik Metot SM 2540 B	Etüv-Ekocell	(APHA,2005)
Uçucu Katı Madde (UKM)	Gravimetrik Metot SM 2540 E	Kül fırını-Ekocell	(APHA, 2005)
Uçucu Yağ Asidi (UYA)	İki noktalı titrasyon Metodu	-	(Anderson ve Yang, 1992)
Alkalinite	İki noktalı titrasyon Metodu	-	(Anderson ve Yang, 1992)
Toplam Kjeldahl Azotu (TKN)	Makro Kjeldahl Metodu SM 4500NB	Yakma ve Distilasyon Ünitesi	(APHA, 2005)
Toplam Azot (TAN)	Titrimetrik Metot SM 4500-NH ₃ C	Yakma ve Distilasyon Ünitesi	(APHA,2005)
Toplam Fosfat (TP)	Asit Persülfat Metodu SM 4500-P E	Spektrofotometre Hach Lange DRB200	(APHA,2005)
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	Kapalı Refluks Methodu SM 5220 C	Termo Reaktör	(APHA,2005)
Biyogaz	%2 (h/h) H ₂ SO ₄ ve % 10 (h/h) NaCl çözeltisi	-	(Beydilli ve ark., 1998)
Metan (CH ₄)	%2 (h/h) H ₂ SO ₄ ve % 10 (h/h) NaCl çözeltisi	-	(Beydilli ve ark., 1998)
Karbondioksit (CO ₂)	%32'lik NaOH çözeltisi	İki Yollu Erlen	(Alpar ve ark., 1976)
Hidrojen Sülfür-Gaz (H ₂ S _{Gaz})	İyodimetrik Metot SM 4500 S ⁻² F	Beher	(APHA,2005)
Hidrojen Sülfür-Sıvı (H ₂ S _{Sıvı})	İyodimetrik Metot SM 4500 S ⁻² C	Beher	(APHA,2005)
Ağırmetal (gliserin)	Endüktif eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometrisi Metodu	Perkin Elmer Elan DRC-e ICP-MS	(Anonim, 2019)
Uzun Zincirli Yağ Asidi	Kurutma-Esterleştirme	Gaz Kromatografi (GC-FID)	(Sönnichsen ve Müller, 1999; Neves ve ark., 2009b)

Tablo 3.3'deki metoda göre UKM_{giriş} değerleri sığır gübresi ve gliserin için ayrı ayrı ölçülmüş ve günlük besleme hacmi dikkate alınarak, geri devirsiz CSTR için günlük beslenecek gliserin ve gübre karışımının hesabında kullanılmıştır (Eşitlik (3.1),(3.2)). Hayvan gübresi ve gliserin karışımı kullanılarak istenen OYH değerlerinin ayarlanmasında reaktöre beslenecek olan karışımın UKM değeri (UKM_{besleme}) ilk olarak hesapla bulunmuştur (Eşitlik (3.3)). Daha sonra hesaplanan oranlara göre hazırlanan besi yeri (gübre ve gliserin) laboratuvar ortamında karıştırılarak üç tekrarlı olarak TKM

ve UKM ölçümleri yapılmıştır. OYH değerlerinin hesaplanmasında deneysel olarak bulunan karışımın UKM değerleri kullanılmıştır.

$$V_{\text{besleme}} (\text{L/gün}) = V_{\text{reak}}(\text{L})/\text{HBS} (\text{gün}) = V_{\text{gli}}(\text{L}) + V_{\text{gübre}}(\text{L}) \quad (3.1)$$

$$\text{UKM}_{\text{besleme}} (\text{g/L}) = (\text{UKM}_{\text{gli}} (\text{g/L}) \times V_{\text{gli}}(\text{L})) + (\text{UKM}_{\text{gübre}} (\text{g/L}) \times V_{\text{gübre}}(\text{L})) \quad (3.2)$$

$$\text{OYH} (\text{gUKM}_{\text{giriş}}/\text{L.gün}) = (\text{UKM}_{\text{besleme}}(\text{g/L}) \times V_{\text{besleme}}(\text{L})) / (V_{\text{reak}}(\text{L}) \times \text{gün}) \quad (3.3)$$

Reaktörde üretilen gaz hacimleri ve ölçüm düzenekleri farklı basınç ortamında olmalarından dolayı gaz standardizasyonu yapılmıştır. Laboratuvar deneylerinin kapalı ortamda sürdürülmesinden dolayı, gaz hacimleri standart şartlara (25 °C, 1 atm) göre düzeltilmiştir. Günlük ölçülen sıcaklık, gaz hacmi ve basınca göre biyogaz ve metan, ideal gaz yasalarına göre standardize edilmiştir (Eşitlik (3.4)).

$$V_{\text{sta}} = (T_{\text{sta}} / P_{\text{sta}}) \times (P_{\text{ölçülen}} / T_{\text{ölçülen}}) \times V_{\text{ölçülen}} \quad (3.4)$$

TAN'daki SAN konsantrasyonu, Hansen ve arkadaşları tarafından bildirildiği gibi Eşitlik (3.5) kullanılarak belirlenebilir (1998). Belirlenen SAN, TAN'dan çıkartılarak (Eşitlik 3.6) amonyum azotu konsantrasyonu belirlenebilir.

$$\text{NH}_3 - \text{N} = \text{TAN} * \left(1 + \frac{10^{-\text{pH}}}{10^{-(0.09018 + \frac{2729.92}{T(\text{K})})}} \right)^{-1} \quad (3.5)$$

$$\text{TAN} = [\text{NH}_3 - \text{N}] + [\text{NH}_4^+ - \text{N}] \quad (3.6)$$

Eşitlikteki: $\text{NH}_3 - \text{N}$ = Serbest Amonyak Azotu (SAN), mg/L; $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ = Amonyum Azotu, mg/L; TAN = Toplam Amonyak Azotu, mg/L; T (K) = Sıcaklık (Kelvin) olarak ifade edilmektedir.

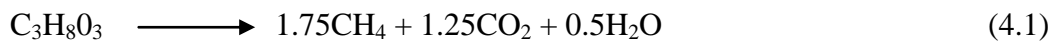
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Tez kapsamında iki ana bölümde çalışma yürütülmüştür. Birinci bölümde biyodizel üretimi yan ürünü ham gliserinin, konvansiyonel biyogaz üretim prosesinde eşbesiyeri olarak kullanımının biyogaz ve metan gazı üretiminde hangi işletme şartlarında anlamlı sonuçlar vereceğini ve optimum işletme parametrelerini belirlemek amacıyla kesikli beslemeli anaerobik reaktör deneyleri yapılmıştır. Deney süresinde gliserin/gübre oranı, HBS ve sıcaklık faktörlerine ait elde edilen veriler, Design Expert 9.0.1 programı ile optimize edilmiştir. Optimizasyon sonuçları kesikli tam karışımli reaktörlerde denenmiştir. İkinci bölümde ise, optimum işletme şartlarının sürekli beslemeli tam karışımli reaktörde farklı OYH değerlerinde biyogaz ve metan gazı verimine etkisi araştırılmıştır.

4.1. Gliserin Numunelerinin Karakterizasyonu

Gliserin veya 1,2,3-propantriol, trihidroksi bir alkoldür. Renksiz, kokusuz bir sıvıdır. 17.8 °C'de erir, kaynama noktası 290 °C'dir. Su ve alkol ile karışır; asetonda çözünür. Gliserinin kimyasal formülü C₃H₈O₃'dür. Gliserin, bütün hayvansal ve bitkisel katı ve sıvı yağlarda esterleri (gliseridler) şeklinde bulunur (Viana ve ark., 2012).

Suda çözünen gliserinin anaerobik koşullarda metana dönüşüm mekanizmasını ifade eden kimyasal eşitlik Denklem (4.1)'de verilmiştir (Viana ve ark., 2012; Pachauri ve He, 2006).



CSTR deneylerinde ilk olarak kullanılmış bitkisel yağlardan biyodizel üreten bir tesisten temin edilen gliserinin kullanımı planlanmıştır. Ancak ön deneylerde bu gliserinin toksik etkiye ve biyogaz oluşumunun durmasına sebep olduğu görülmüştür. Bu yüzden gliserinde işlenen yağlardan kaynaklanabilecek metal katyonlarının analizi yapılmıştır.

Ağır metal katyonları, biyokimyasal reaksiyonlarda “iz elementler” olarak önemli bir rol oynar. Bununla birlikte, daha yüksek konsantrasyonlarda, ağır metal iyonları hücrede kompleks bileşikler oluşturur ve bu da toksik etkilere neden olur. Bazı ağır metaller ve iz elementler (ör. Zn, Ni, Cu) güçlü toksik kompleksler oluşturur. Bu

bileşikler mikroorganizmada hızlı bir şekilde birikir ve hücrede yapısal tahribata neden olur bu durum ağır metal iyonlarının toksik olmasının en önemli sebebidir (Silver, 1996). Ağır metaller (Cu, Zn, Cd, Cr, Hg ve Pb) ve amonyak, anaerobik sistemleri negatif etkileyen parametrelerdir (Young ve Yang, 1989).

Bununla birlikte, nikel, demir, kobalt, selenyum, molibden ve tungsten gibi iz elementler metanojenlerin büyümesini ve işlem stabilitesini artırabilir (Demirel ve Scherer, 2011).

Mısır silajından biyogaz eldesinde metal bileşenlerin kullanıldığı bir çalışmada, anaerobik reaktöre demir ve nikel tozlarının eklenmesi ile biyogaz üretiminin kontrol reaktörüne kıyasla %35 artığı rapor edilmiştir (Williams ve ark., 1986).

Anaerobik fermantasyonda demir (Fe) genellikle Fe – S kümelerindeki elektronların transferi için kullanılır (Glass ve Orphan, 2012). Kobalt, metil grubu transferinde yer alan kobamidlerde bulunurken, Çinko (Zn) çeşitli enzimlerde tek bir yapısal atom olarak ortaya çıkar. Molibden (Mo) veya tungsten (W) elektron redoks reaksiyonlarının katalize edilmesinde rol oynar. Sodyum (Na) ve selenyum (Se) gibi diğer alkali metaller metan üretimi için çok önemlidir. Hücrenin metabolik aktivitesini sürdürmek için tüm bu elementler gereklidir (IWA, 2019).

Demir (Fe), nikel (Ni), kobalt (Co), molibden (Mo), selenyum (Se), tungsten (W) veya çinko (Zn) gibi elementlerin kimyasal özellikleri ve anaerobik fermantasyonu karakterize eden kompleks çevre faktörleri, bu metallerin mobilite, biyoyararlanım ve toksisite etkisinde kritik bir rol oynamaktadır. Hem redoks duyarlı olmayan (örneğin Co, Cu, Ni, Zn) hem de redoks duyarlı (örneğin Fe, Mn, Mo, Se, W) metaller, anaerobik fermantasyonda bulunan mineral ve organik fazlarla kompleks bir etkileşime girer. Ayrıca, bu elementler birbirleriyle de etkileşime girebilir ve bu reaksiyonlar metan verimini sınırlandırabilir. Ağır metallerin sınıflandırılması, biyoyararlanım ve matris (sıvı / katı) analizinin örneklenmesi ve değerlendirilmesi ile ilgili mevcut analitik sınırlamalar, ağır metallerin anaerobik sindirimdeki etkisini anlama zorluğunu arttırmaktadır (IWA, 2019).

Sığır gübresi ve su sümbülünden biyogaz eldesi ile ilgili bir çalışmada, anaerobik fermantasyonda demir(III)klorür ($FeCl_3$) eklenmesinin biyogaz üretimini %60'dan fazla artırdığı belirtilmiştir (Patel ve ark., 1993).

Anaerobik fermantasyon ve mikrobiyal üreme, optimal besin tedarikine ve / veya mevcudiyetine bağlıdır. Serbest metal iyonu varlığı, dikkate alınması gereken önemli bir parametredir (Demirel ve Scherer, 2011).

Deneyisel çalışmalarda laboratuvar ortamında evsel kullanılmış bitkisel yağlardan üretilen biyodizel gliserini (Gli-1), atık yağlardan biyodizel üretimi yapılan endüstriyel bir tesisin gliserini (Gli-2) ve işlem görmemiş yağlardan (kolza, kanola vb.) biyodizel üretimi yapan bir tesisin gliserini (Gli-3) için metal analizi endüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) tekniğiyle analiz edilmiş ve Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Deneylerde kullanılan gliserinin metal analizi

Parametre	Gli-1,mg/kg	Gli-2, mg/kg	Gli-3, mg/kg
Mg	68	8	3
Fe	0	181	0
Ni	0	1	0
Cu	1	1	0
Zn	5	1	2
Pb	3	1	1

Kullanılmış yağlardan zeytin, mısır, ayçiçek, fındık, kanola yağı atıkları ve bunların kompozisyonları biyodizel üretiminde girdi olarak kullanılmaktadır. Ülkemizde yaygın olarak kullanılan bu beş farklı çeşit yenilebilir yağın, ICP-OES metoduyla ağır metal analizlerinin yapıldığı bir çalışmada, tüm örneklerde az ya da çok magnezyum ve demir metali konsantrasyonuna rastlanmıştır. Tablo 4.2’de yenilebilir yağlarda bulunan ağır metallerin metal analizleri minimum ve maksimum sınırlara göre verilmiştir (Bakircioglu ve ark., 2013).

Tablo 4.2. Yenilebilir yağlardaki ağır metallerin değişimi (Bakircioglu ve ark., 2013)

Parametre	Minimum, mg/L	Maksimum, mg/L
Fe	8.004	12.588
Mg	0.035	0.054
Cu	0.571	4.504
Ni	0.908	2.182
Zn	2.206	8.982

Tablo 4.3 'de, anaerobik biyoreaktörlerde kararlı çalışma koşulları için gereken optimum metal konsantrasyonları verilmektedir (Schattauer ve ark., 2011).

Tablo 4.3. Anaerobik biyoreaktörlerde gereken optimum metal konsantrasyonları (Schattauer ve ark., 2011)

Parametre	Minimum, mg/L	Maksimum, mg/L
Fe	10	200
Mg	360	4,800
Cu	0.06	-
Ni	0.024	5
Cr	0.005	50
Pb	0.02	200

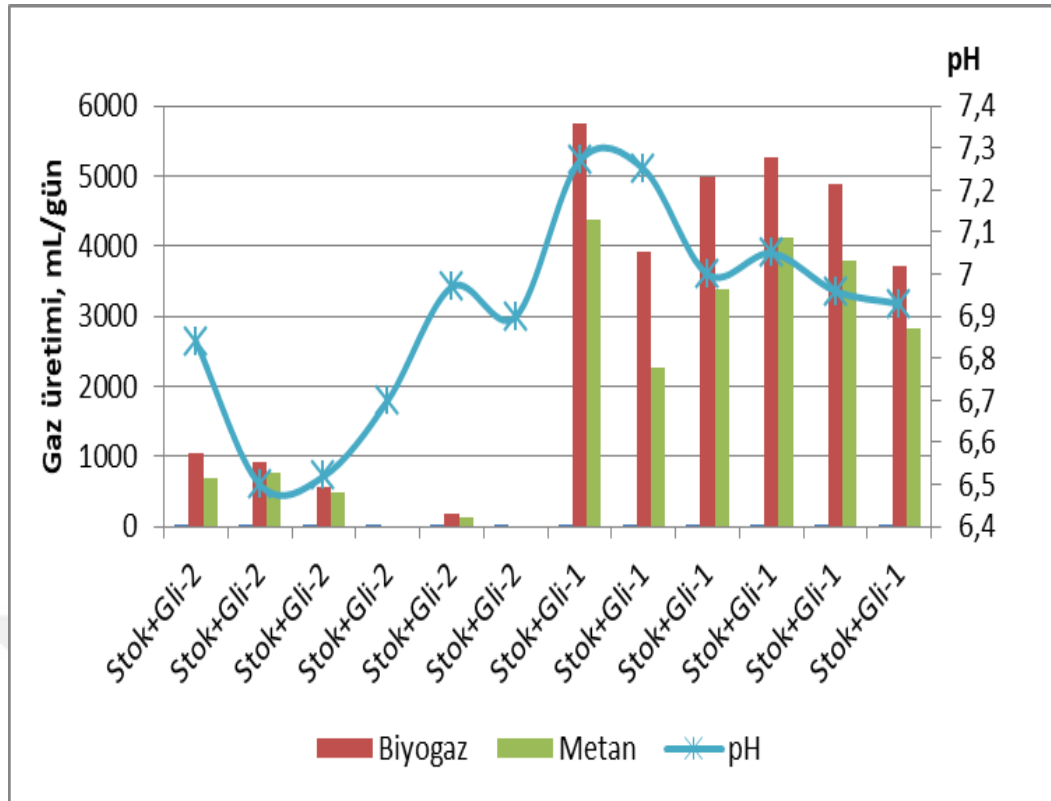
Tablo 4.1, Tablo 4.2 ve Tablo 4.3'deki veriler incelendiğinde, Gli-2'deki Fe elementinin fazla olması, kızartma ve yemek pişirme işlemlerinde kullanılan metal kaplardan kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir, fakat kararlı bir anaerobik fermantasyon için optimum sınırların arasında kalmaktadır.

Sığır gübresine Gli-1 (laboratuvar üretimi) ve Gli-2 (atık yağlardan üretilen endüstriyel gliserin)'nin eşbesiyeri olarak kullanıldığı, besi yerinin metal analizi Tablo 4.4'de ve farklı gliserin türlerine göre gaz üretiminin (kümülatif) değişimi Şekil 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.4. Farklı gliserin türlerinin kullanıldığı besi yeri ortamlarında metal analizi

Parametre	Stok, mg/L	Stok+Gli-1, mg/L	Stok+Gli-2, mg/L
Mg	204	174	230
Cr	0	2	14
Fe	62	39	47
Ni	1	1	2
Cu	2	0	3

Anaerobik fermantasyonda çözülmüş Ni konsantrasyonu 1 mg/L üzerinde olduğunda metanojenik mikroorganizmaların inhibe olmaktadır (Demirel ve Scherer, 2011).



Şekil 4.1. Biyogaz üretiminde farklı gliserin türlerinin etkisi

Tablo 4.4 ve Şekil 4.1 incelendiğinde, atık yağların toplayıcıdan alınarak biyodizel üretildiği tesise ait Gli-2 ham gliserini Ni konsantrasyonu 2 mg/L seviyesinde ve limit değerin üzerindedir. Ayrıca, endüstriyel gliserinde (Gli-2) toksik Cr iyonları da 7 kat artmıştır. Mikroorganizmaların stabilitesinin bozulması nedeniyle asiditede artma eğilimi gözlenmiştir. Bu sebeplerden dolayı üçüncü günden itibaren anaerobik sistem inhibe olmuş, biyogaz ve metan üretimi tamamen durmuştur.

Diğer taraftan laboratuvarında üretilen Gli-1, üçüncü güne kadar sistem stabilitesini sağlamış, pH metanojenlerin optimum aralığı olan 6.9-7.1 (Şenol ve ark., 2018) seviyesinde olup, gaz üretimi dengeli bir şekilde 6. Güne kadar devam etmiştir. Bu sebeplerden dolayı araştırmanın CSTR pilot reaktör deneylerinde, gliserin içeriğine bağlı toksisitenin olmaması için kullanılmış bitkisel yağlardan laboratuvarında üretilen gliserin kullanılmıştır.

Çalışmada kullanılan laboratuvarında üretilen gliserinin bazı özellikleri ve literatürdeki çalışmalar ile karşılaştırılması Tablo 4.5’de verilmiştir.

Tablo 4.5. Deneyleerde kullanılan gliserinin içerik analizi ve referans kaynak listesi

Parametreler						Kaynak
pH	Yoğunluk (g/L)	Amonyak Azotu (mg/L)	Topl. Fosfor (mg/L)	Topl. Katı Madde (mg/L)	Uçucu Katı Madde (mg/L)	
5	1,250	372	9.6	Veri yok	Veri yok	(Fountoulakis ve Manios, 2009)
2.95	1,180	1,413	2,920	Veri yok	Veri yok	(Hutnan ve ark., 2013)
8.1	1,351	800	Veri yok	885.9	842.1	(Timmerman ve ark., 2015)
10.4	1,052	2,060	720	Veri yok	Veri yok	(Hutnan ve ark., 2013)
11	1,029	Veri yok	Veri yok	862.44	771.76	Bu alışma (Gli 1)

Tablo 4.5'deki verilerden yoğunluk, pH ve sıcaklık (37°C) tez çalışmasında kullanılan değerlere yakın olmasından dolayı gliserindeki toplam azot ve toplam fosfor değerleri Hutnan ve ark. (2013) tarafından yapılan çalışmadaki değerler dikkate alınarak belirlenmiştir.

4.2. Kesikli Beslemeli Anaerobik Reaktörlere Ait Araştırma Sonuçları

4.2.1. Deney koşullarının biyogaz ve metan üretimine etkisi

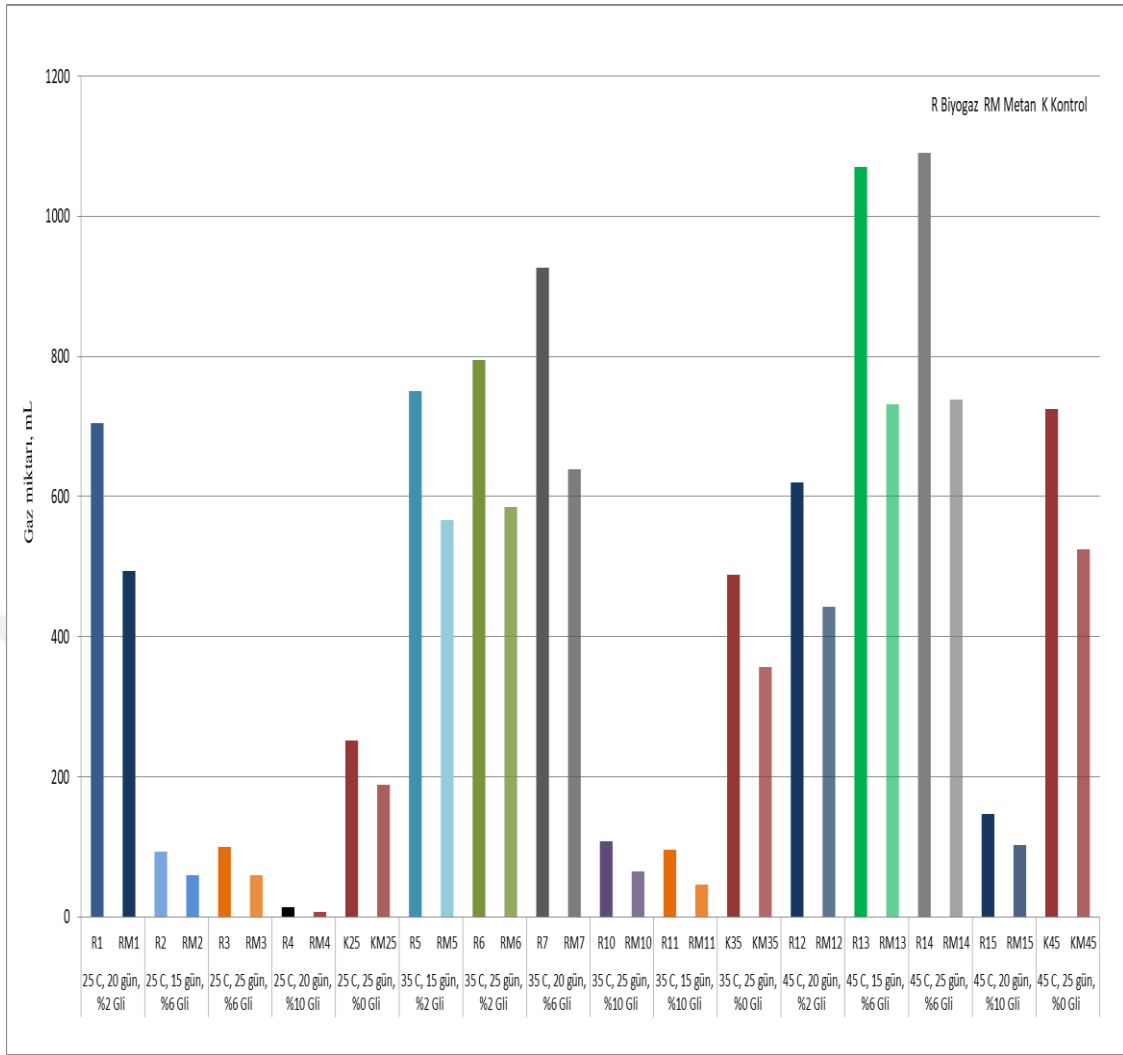
Kontrol reaktörü ve eşsindirim yapılan reaktörlerin giriş karakteristikleri Tablo 4.6'da verilmiştir. Kontrol reaktörü ve hacimce %2, 6 ve 10 gliserin ilave edilen reaktörler kıyaslandığında, gliserin ilavesinin bazı parametreler (TKM, UKM, KOİ) üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. %2 Gliserin ilavesi %33 TKM, %21 UKM artışına, %6 gliserin ilavesi %84 TKM, %82 UKM artışına ve %10 gliserin ilavesi TKM ve UKM de yaklaşık 3.4 kat artışa neden olmuştur.

Tablo 4.6. Gliserin ilavesinin kontrol reaktörüne göre bazı parametrelere etkisi

Parametre	Kontrol	R6	R14	R10
Gliserin (h/h), %	0	2	6	10
TKM -GİRİŞ, mg/L	25,280	33,650	46,540	87,080
UKM -GİRİŞ, mg/L	21,440	26,010	38,960	72,340
KOİ -GİRİŞ, mg/L	17,248	54,880	101,920	297,920

KOİ, gliserin ilavesinden en fazla etkilenen parametre olmuştur, %2 gliserin ilavesi KOİ değerini 3 kat, %6 gliserin karışımı 6 kat ve %10 gliserin ilavesi KOİ değerini 17 kat artırmaktadır. Yapılan bir çalışmada (Astals ve ark., 2012) %4 gliserin ilavesi TKM'de % 120'lik bir artışla sonuçlanırken, UKM ve KOİ yaklaşık % 190 oranında artmıştır. Tüm reaktörlerde UKM/TKM oranı yaklaşık 0.8 olarak bulunmuştur.

Hacimce %2, %6 ve %10'luk gliserin karışım oranlarında, 25, 35 ve 45 °C inkübasyon sıcaklığında ve 15, 20 ve 25 gün HBS'de işletilen 13+3 (kontrol) reaktörü kümülatif biyogaz ve metan üretimleri Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2. Farklı işletme şartlarında reaktörlerde oluşan kümülatif biyogaz ve metan miktarı

Şekil 4.2'deki verilere göre, sakrofilik sıcaklıkta (25°C) en fazla gaz üretimi 20 gün ve hacimce %2 gliserin ilave edilen reaktörde olmuştur. Kontrol reaktörüne göre biyogaz ve metan üretimi 3 kat artmıştır. Gliserin besleme oranı %6 ve %10 olan setlerde gaz oluşumu kontrol reaktörü gaz üretim miktarının altındadır. Gliserin konsantrasyonu arttıkça, düşük sıcaklıktaki mikroorganizmaların düşük aktiviteleri sebebiyle yağ asidi birikimi ve spesifik toksisitenin etkili olabileceği değerlendirilmektedir.

Mezofilik (35°C) şartlarda maksimum gaz üretimi 20 gün ve hacimce %6 gliserin ilave edilen reaktörde olmuştur. Aynı sıcaklıkta denenen beş reaktörün üç tanesinde, kontrol grubuna kıyasla biyogaz ve metan ortalama 3 kat artmıştır. Mezofilik şartlarda mikroorganizmaların gliserin ve ara ürünleri daha hızlı parçalamaları nedeniyle spesifik toksisite gözlenmemiştir. %10 Gliserin beslenen reaktörlerde ise gaz

oluşumu bekleme süresinden ve sıcaklıktan bağımsız olarak kontrol reaktörü gaz üretim miktarının oldukça altındadır. Suda kolay çözünebilen karbon kaynağı olarak gliserinin yüksek dozda (%10) beslenmesi, kontrol reaktörüne göre KOİ'de 17 kata kadar artışa neden olmuştur. Gliserinin içerdiği KOH konsantrasyonu yanısıra organik yükün de artması sistemin stabilitesini bozmuş ve gaz üretimini azaltmıştır.

Termofilik (45°C) sıcaklıkta işletilen reaktörlerde, aynı HBS değerine sahip kontrol reaktörlerinde üretilen gaz miktarlarıyla karşılaştırıldığında en fazla gaz üretimi %6 gliserin içeren ve HBS 15 gün olan reaktörde gözlenmiştir. Ortamda termofilik şartlarda parçalanma hızı artarken kolay parçalanabilen organiklerin 15 günlük inkübasyonda bitmesi ve yağ asitlerinin birikimi sebebi ile 18-25. günler arasında biyogaz üretimi durmuştur. Bu şartlarda %10 gliserin ilavesinin mikrobiyal aktivite üzerine olan toksik etkisi artmıştır. Aynı işletme parametrelerine sahip iki reaktörde (R13-R14) HBS 15 günden 25 gün'e çıkarıldığında gaz üretimi artmamış, kümülatif olarak aynı miktarda oluşmuştur. HBS 15 gün olan reaktörde (%6 gliserin) kontrol grubuna göre biyogaz artışı 8 kat iken, zamanla bu oran azalmış ve 25 günün sonunda 2 kat olarak gözlenmiştir. Bu durum gliserinin kolay parçalanabilir nitelikte olduğunu ve sığır gübresine göre daha kısa sürede parçalanarak dengeye geldiğini göstermektedir.

Kontrol grubuna göre en fazla biyogaz ve metan gazı üreten reaktörlerin, seçili parametrelere göre değerlendirilmesi Tablo 4.7'de verilmiştir.

Gliserin ve çeşitli hayvan gübrelerinin eşsindirimi ile ilgili yapılan çalışmalarda %3-5 (h/h) gliserin ilavesinin biyogazda yaklaşık 2-4 kat artış sağlandığı ve optimum gliserin miktarının %3-6 arasında olduğu belirtilmiştir (Amon ve ark., 2006; Robra ve ark., 2010; Astals ve ark., 2012; 2013; Timmerman ve ark., 2015). Yapılan bu çalışmada ise Tablo 4.7'de belirtildiği üzere, hacimce %2 gliserin ilave edilmiş reaktörler sıcaklık ve bekleme süresine bağlı olarak biyogaz ve metanda 2-4 kat, %6 gliserin ilave edilmiş reaktörler ise kontrol grubuna göre biyogazda 2-8 kat, metan gazında ise 1-7 kat verim artışına neden olmuştur.

Tablo 4.7. Yüksek gaz üretimi sağlayan reaktörlerin bazı parametreler açısından karşılaştırılması

Parametreler	R1	R5	R6	R7	R13	R14
Gliserin (h/h), (%)	2	2	2	6	6	6
Sıcaklık, °C	25	35	35	35	45	45
HBS, gün	20	15	25	20	15	25
H ₂ S-gaz giderilen (%)	92	62	53	77	83	100
pH	6	6	6	7	7	6
TKM giderilen (%)	21	31	32	18	12	18
UKM giderilen (%)	19	29	31	19	8	24
Biyogaz/ UKMgiderilen, L/kg	266	187	182	293	702	236
CH ₄ /UKMgiderilen, L/kg	187	141	135	205	479	160
Kümülatif biyogaz, mL/500 mL	705	750	795	1,066	1,070	1,090
Kümülatif metan, mL/500 mL	493	565	585	745	731	738
Biyogazın ort. metan yüzdesi, (%)	70	75	74	70	68	68
Kontrol grubuna göre biyogaz artış oranı, kat	3	4	2	4	8	2
Kontrol grubuna göre metan gazı artış oranı, kat	3	4	2	5	7	1

Tablo 4.7'deki veriler incelendiğinde; 35°C 'de kontrol grubunun ortalama metan gazı oranı %71 iken aynı şartlarda %2 gliserin eklenmiş reaktörün metan oranı %74 olarak bulunmuştur.

Reaktörlerdeki parametrelerden; UKM giderimi %8-31 arasında, spesifik biyogaz ve metan üretimi 182-702 Lbiyogaz / kgUKM_{giderilen} ve 141-479 LCH₄ / kg UKM_{giderilen} arasında değişmiştir.

Literatürde, mısır silajı, domuz gübresi ve kolza tohumu karışımlarına eşbesiyeri olarak gliserinin eklendiği çalışmalarda, 38-40°C arasında, metan veriminde önemli bir artış olduğu belirtilmiştir (Amon ve ark., 2006). Ancak kesikli ve sürekli karıştırılmalı, farklı sıcaklık ve bekleme günleri içeren bu çalışmada, daha düşük sıcaklık (25 ve 35°C) ve bekleme süresinde (15 gün) de etkili metan verimi sağlanmıştır.

Sakrofilik şartlarda işletilen reaktörler için; hacimce %2 gliserin eklenmiş reaktörde, HBS 20 gün iken maksimum biyogaz ve metan üretimi elde edilmiştir. Düşük sıcaklıkta (25°C) gliserin ilavesi arttıkça gaz üretimi de bekleme süresinden bağımsız olarak azalmaktadır.

Mezofilik şartlarda (35°C) işletilen reaktörler için; kontrol reaktörüyle aynı şartlar altında ve hacimce %2 gliserin eklenmiş reaktörde (R6) biyogazda ve metan gazı üretiminde 2 kat artış olmuştur ve biyogazdaki metan gazı oranı %71'den %75'e yükselmiştir. Ayrıca, HBS'den bağımsız olarak hacimce %2 ve %6 gliserin ilave edilmiş reaktörlerde biyogaza kıyasla daha fazla metan gazı üretilmiştir.

Termofilik şartlarda (45°C) işletilen reaktörler için; kontrol reaktörüyle aynı şartlar altında ve hacimce %2 gliserin eklenmiş reaktörde (R14) biyogazda %50 ve metan gazında %40'lık bir artış olmuştur. HBS 20 güne kadar artırıldığında biyogaz artışı üzerinde anlamlı bir etkisi var iken, 20-25 gün aralığında biyogaz oluşumu yavaşlamıştır. Bu durumda kolay parçalanabilir organiklerin azalması ve reaktör içinde uçucu yağ asidi birikmesinin etkili olduğu düşünülmektedir.

4.2.2. Bağımsız değişkenler ve biyogaz üretimi arasındaki istatistiksel ilişki

Biyogaz oluşumunu etkileyen üç önemli bağımsız değişkenin sonuçlar üzerine tekli ve birleşik etkileri yüzey yanıt yöntemi (RSM) ile analiz edilmiş ve model üzerine etkileri varyans analizi (ANOVA) uygulanarak incelenmiştir. Modeldeki terimlerin p değerlerinin 0.05 değerinden küçük olması modelde anlamlı bir etki yaptığını, 0.1 değerinden büyük olması da model etkisinin minör düzeyde kaldığını göstermektedir (Tablo 4.3). Buna göre biyogaz ve metan miktarı için elde edilen kuadratik model sırası ile %99.7 ve %99.5 oranında anlamlılığa sahiptir. Biyogaz ve metan üretimi üzerinde etkisi en yüksek olan parametreler; Gliserin/Gübre (h/h) oranı, sıcaklık ve bunların kombinasyonları olarak bulunmuştur (Tablo 4.8).

Tablo 4.8. Bağımsız değişkenler ve sonuçlar arasındaki ilişkiyi ifade eden modelin ANOVA sonuçları

Kaynak	Biyogaz üretimi				Metan üretimi			Kontrolle göre değişim		
	df	SS	F	p	SS	F	p	SS	F	p
Model	9	25.03	11.42	0.0077	5.49	16.68	0.0032	5.28	10.12	0.0101
A:Gliserin/Gübre	1	11.09	45.57	0.0011	2.56	68.69	0.0004	2.13	36.68	0.0018
B:Zaman	1	9.10 ⁻³	4.10 ⁻²	0.8502	3.10 ⁻³	0.096	0.7688	4.10 ⁻⁶	8.10 ⁻⁵	0.9934
C:Sıcaklık	1	6.22	25.55	0.0039	1.36	36.46	0.0018	0.25	4.23	0.0948
AB	1	1.10 ⁻³	0.005	0.9462	4.10 ⁻³	0.12	0.7407	2.10 ⁻³	0.03	0.8688
AC	1	1.54	6.31	0.0536	0.37	9.9	0.0254	0.3	5.14	0.0727
BC	1	7.10 ⁻⁴	0.003	0.9584	4.10 ⁻⁶	1.10 ⁻⁴	0.9919	1.10 ⁻⁴	2.10 ⁻³	0.9631
A ²	1	3.69	15.14	0.0115	0.78	20.95	0.0060	0.54	9.34	0.0282
B ²	1	0.52	2.15	0.2021	0.13	3.45	0.1222	0.038	0.65	0.4562
C ²	1	2.71	11.12	0.0207	0.55	14.79	0.0120	2.22	38.28	0.0016
Residual	5	1.22			0.19			0.29		
Lack of Fit (LoF)	3	1.06	4.55	0.1855	0.17	5.57	0.1560	0.19	1.24	0.4753

Gliserin/gübre oranı (h/h), sıcaklık ve süre değişkenlerinin biyogaz ve metan üretimi üzerine etkilerini gösteren kuadratik model eşitliği aşağıda verilmiştir.

$$\text{Log}_{10} (\text{Biyogaz, mL}): 7.01-1.18*A+0.035*B+0.88*C+0.017*AB+0.62*AC+0.014*BC-1.00*A^2-0.38*B^2-0.86*C^2$$

$$\text{Log}_{10} (\text{Metan, mL}): 2.90 -0.57*A+0.021*B+0.41*C+0.034*AB+0.30*AC+0.001*BC-0.46*A^2-0.19*B^2-0.39*C^2$$

Modelde 0.95-0.97 gibi yüksek bir R² değeri (1'e yakın) arzu edilir ve bu, modelin deneysel verilere göre ayırt edici bir şekilde uyarlanması sağlar (Argun ve ark., 2017). Bağımsız değişkenler için elde edilen model katsayıları Tablo 4.9'da verilmiştir.

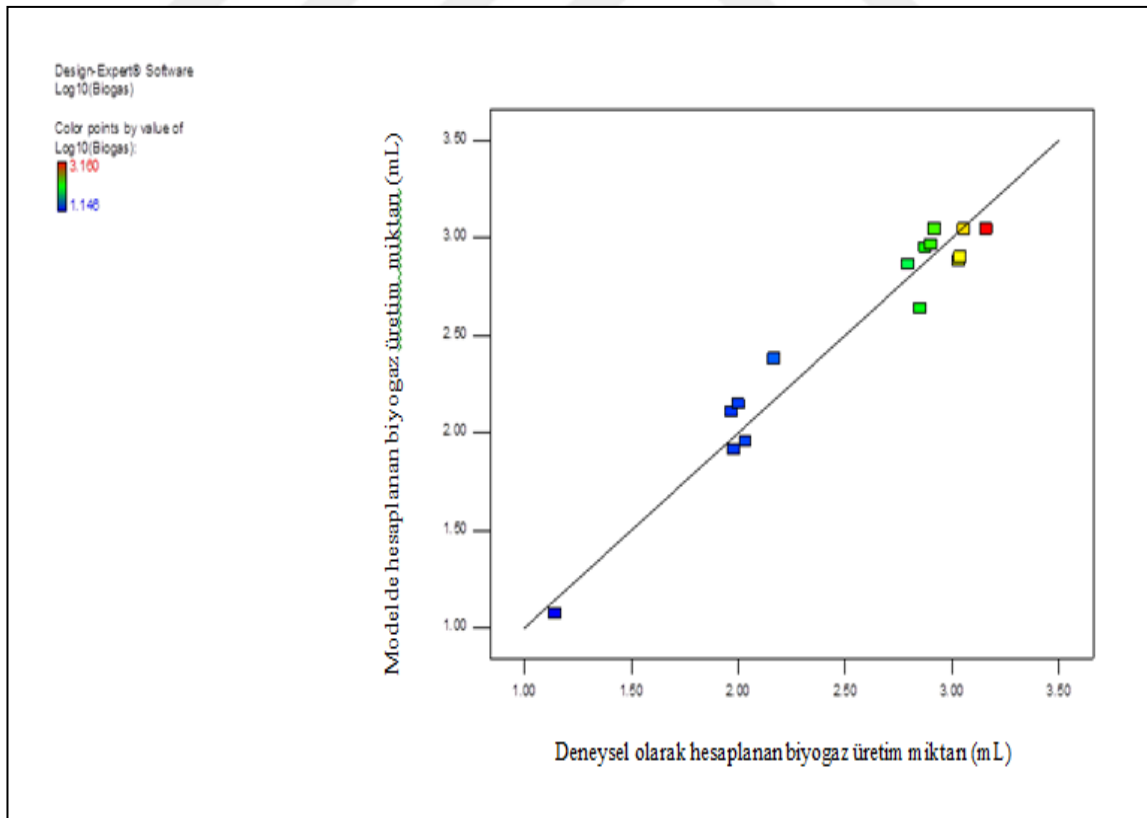
Biyogaz ve metan üretimi için modellerin varyans katsayısı (CV), % 8 gibi düşük bir değer olarak elde edilmiştir, bu deneysel parametrelerin yüksek güvenilirlik ve kesinlik derecelerinin bir ölçüsüdür. Ayrıca CV ve standart sapma değerlerinin düşük olması, elde edilen modelin tekrar edilebilirliğinin de bir ölçüsüdür (Beg ve ark., 2003).

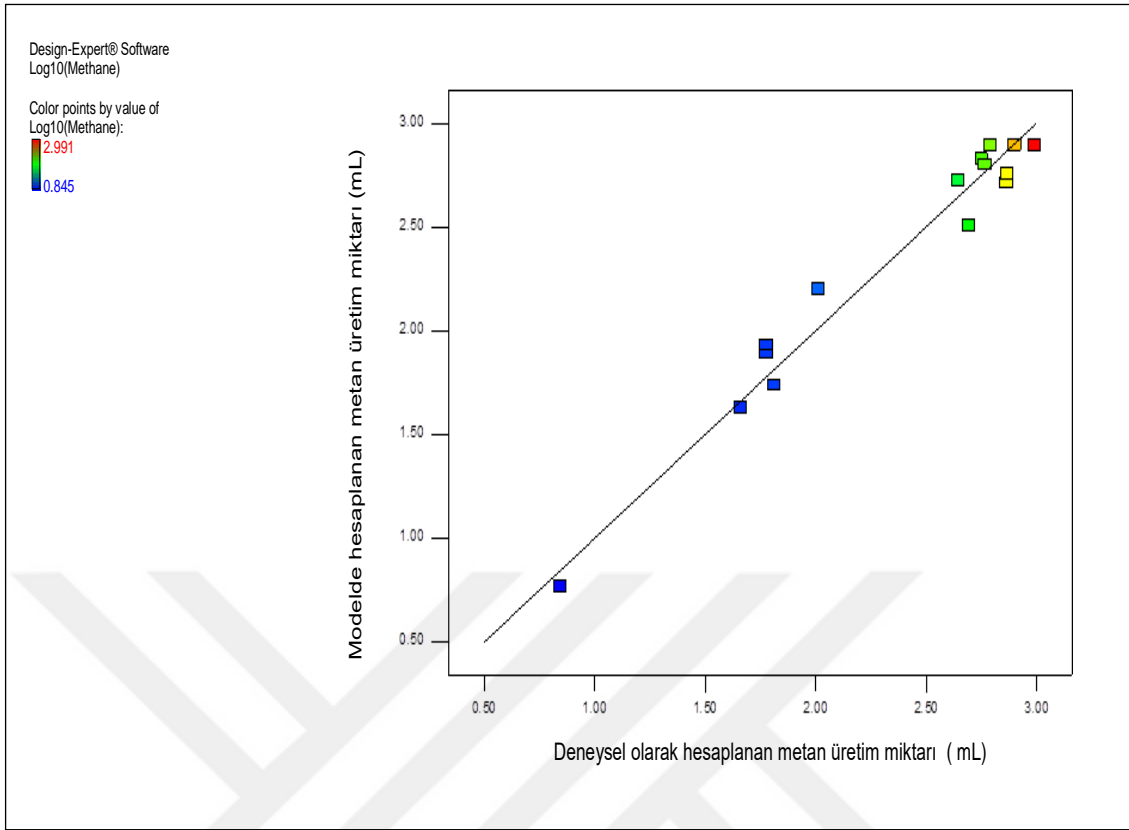
Tablo 4.9. Elde edilen sonuçlar için istatistiksel değerler

Response	R^2	AP	S.D.	CV (%)	PRESS
Biyogaz miktarı	0.95	11.2	0.22	8.5	3.28
Metan miktarı	0.97	13.5	0.2	8.2	2.7

Yeterli hassasiyet (AP), bağıl hata tahmin yanıt aralığının ölçülmesi için kullanılır, sinyalin gürültüye oranını ölçer. AP değerinin 4 veya daha fazla olması istenir. Bu çalışmada, modelin AP değerleri, yeterli bir sinyal olduğunu belirten 11 ve 13 olarak bulunmuştur.

LoF değerinin düşük olması modelin uyum eksikliğinin anlamlı olmadığını ve modelin üretilen verileri yüksek doğrulukta tahmin ettiğini göstermektedir. Biyogaz ve metan üretimi için gerçek veriler ve modelin tahmin ettiği veriler arasındaki uyum sırasıyla Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’de verilmiştir.

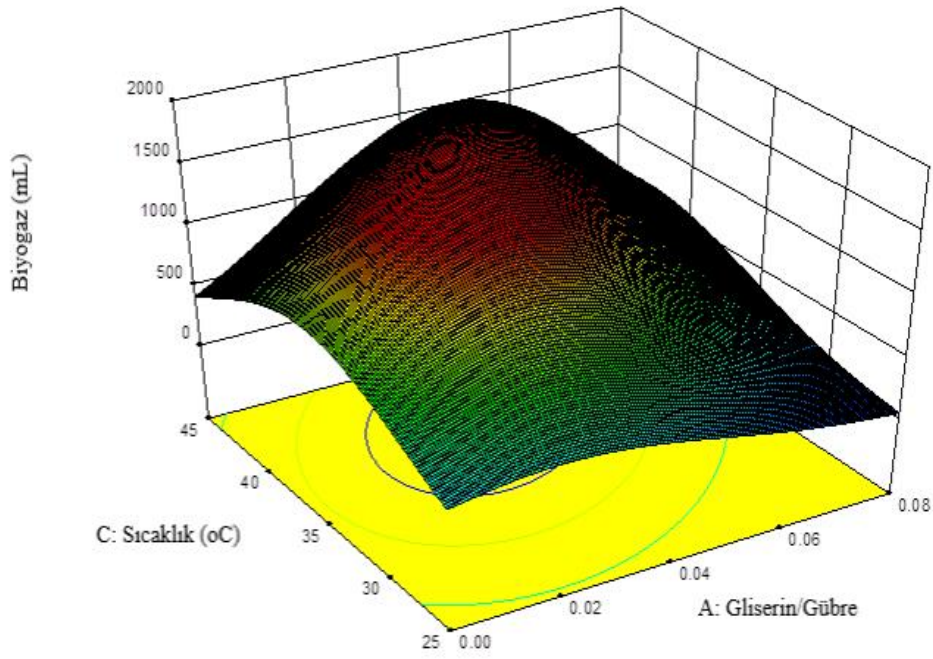
**Şekil 4.3.** Biyogaz üretim miktarının deney ve model sonuçlarına göre karşılaştırılması



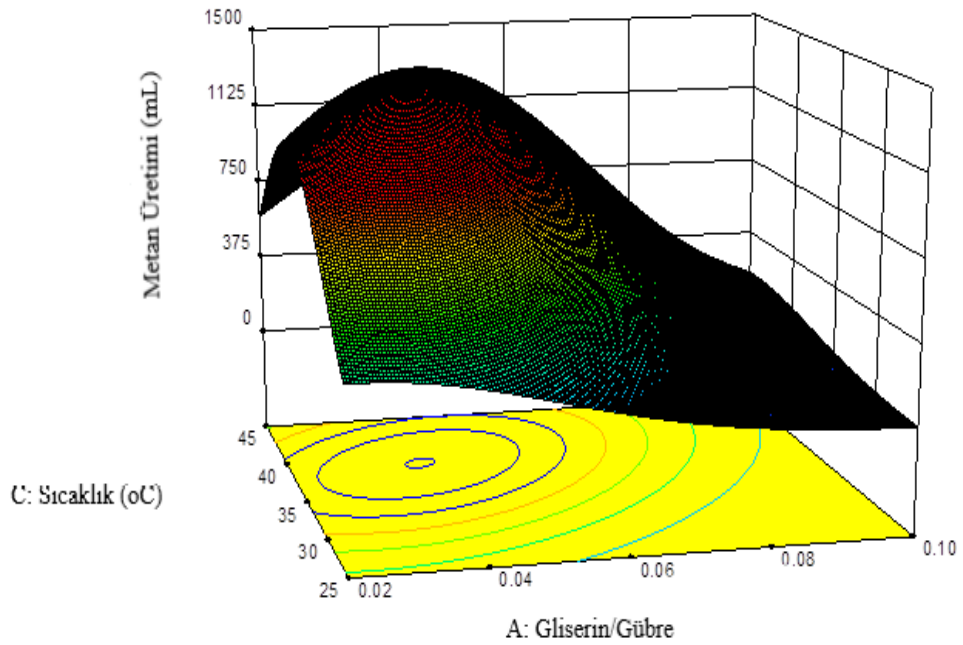
Şekil 4.4. Metan üretim miktarının deney ve model sonuçlarına göre karşılaştırılması

Elde edilen model denkleminde metan üretim miktarını ve dolayısıyla biyogaz verimini en yüksek yapan gliserin/gübre oranı, sıcaklık ve HBS değerleri sırasıyla %4.5 (h/h), 34°C ve 18 gün olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerde biyogaz üretimi 1,107 mL, metan üretim miktarı 785 mL ve metan oranı %71'dir.

HBS değeri 18 gün iken gliserin/gübre oranı ve sıcaklığın biyogaz ve metan üretim miktarına etkisini gösteren üç boyutlu yüzey yanıt eğrisi sırasıyla Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da verilmiştir.

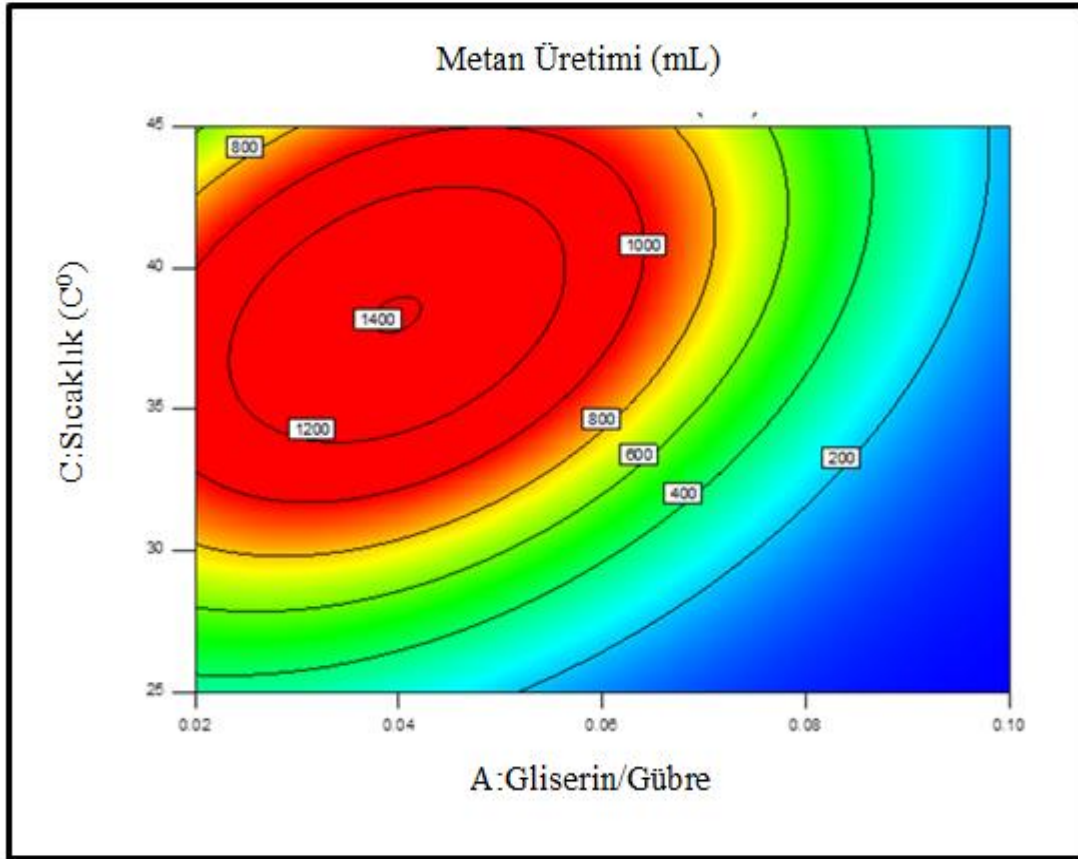


Şekil 4.5. Biyogaz üretim miktarına gliserin/gübre oranı ve sıcaklığın etkisini gösteren üç boyutlu model



Şekil 4.6. Metan üretim miktarına gliserin/gübre oranı ve sıcaklığın etkisini gösteren üç boyutlu model

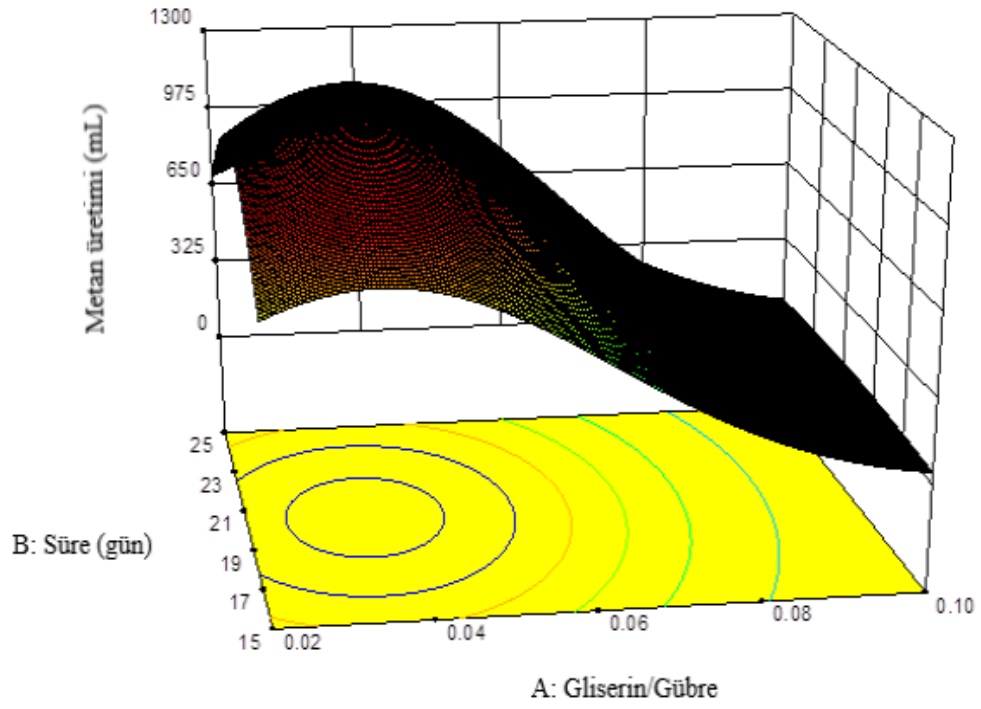
Metan üretimi için Gliserin/Gübre oranı ve sıcaklığın ikili etkisi Şekil 4.7’de eş yüzey eğrileri formunda verilmiştir.



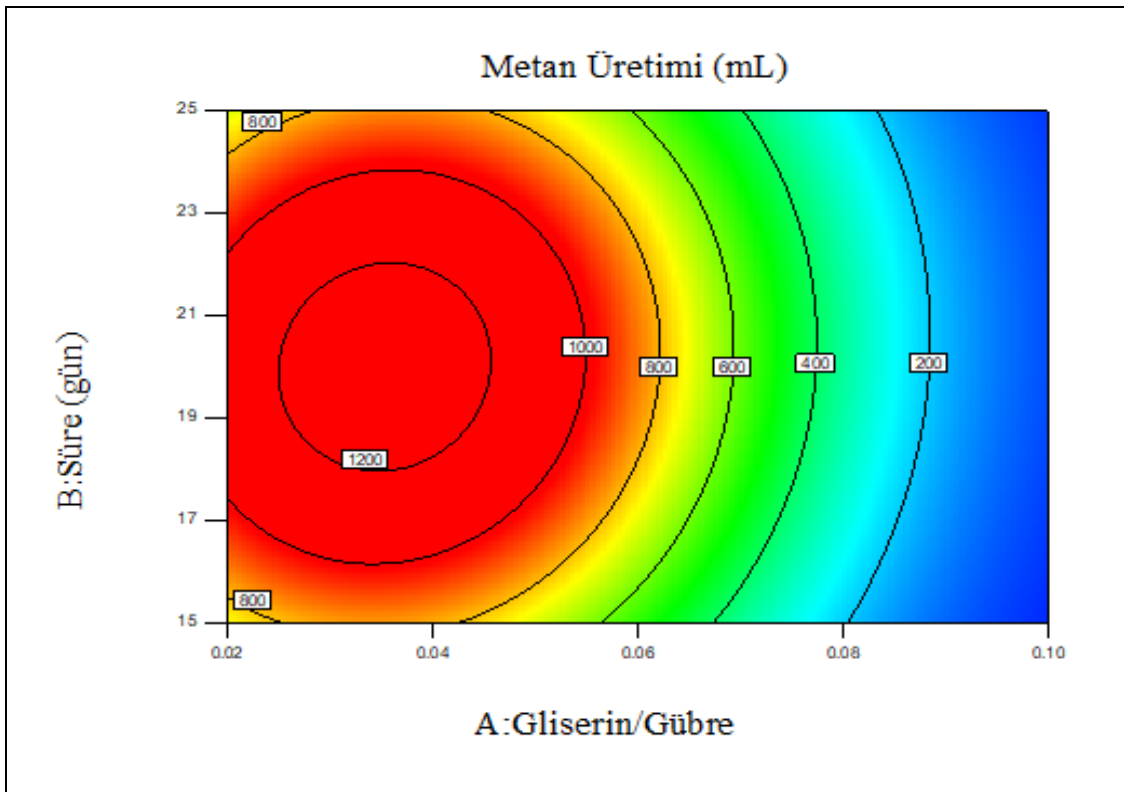
Şekil 4.7. Metan üretim miktarına gliserin/gübre oranı ve sıcaklığın ikili etkisi

Şekil 4.7’ye göre gliserin/gübre oranı 0.02-0.10 arasında değişmekte ve sıcaklığa bağlı olarak optimum metan üretimi yaklaşık 0.02-0.07 aralığındadır. Bu aralıkta sıcaklık değerleri 30-45°C arasındadır. Sadece ‘maksimum metan gazı üretimi’ kriteri temel alındığında oluşacak en yüksek metan üretimi; gliserin/gübre oranı 0.035-0.045 ve 37-39°C sıcaklık değerlerine sahip olmalıdır.

Şekil 4.8’de metan üretim miktarına gliserin/gübre oranı ve fermantasyon süresinin etkisi yüzey yanıt grafiği olarak ve Şekil 4.9’da metan üretim miktarına gliserin/gübre oranı ve fermantasyon süresinin etkisinin eş yüzey eğrileri ile gösterimi verilmektedir.



Şekil 4.8. Metan üretim miktarına gliserin/gübre oranı ve fermantasyon süresinin etkisini gösteren üç boyutlu model



Şekil 4.9. Metan üretim miktarına gliserin/gübre oranı ve fermantasyon süresinin ikili etkisi

Tablo 4.11. Optimum işletme parametrelerine göre gerçekleştirilen doğrulama deneyi sonuçları

Parametre	Ropt
Gliserin, % (h/h)	0.045
Sıcaklık, °C	34
Gün	18 Gün
pH	8→7
Kümülatif Biyogaz, mL	865
Kümülatif Metan, mL	656
Metan Yüzdesi (ort.), %	76
Biyogaz/ UKM Giderilen, L/kg	560
CH ₄ /UKM Giderilen, L/kg	424
Biyogaz/Kontrol, %	23
Metan/Kontrol, %	35

Katı maddelerin anaerobik sindirimi için mikroorganizmaların tercih ettikleri iki optimal sıcaklık vardır. Asit oluşturan bakterilerin optimum sıcaklık değeri 30°C ve metanojenik bakterilerin optimum sıcaklık değeri ise 35°C'dir (Gerardi, 2003). Deneysel verilerin analiz edilmesiyle modelin önerdiği sıcaklık değeri (34°C), asetojenik ve metanojenik bakterilerin optimal çalışma sıcaklık değerleri arasında bulunmaktadır.

Hayvansal atıklarla gliserinin eşsindirildiği bir çalışmada, gliserinin “eşbesiyeri etkisi”nin özellikle %3-6 gliserin ilavesi ile elde edildiği, sabit bir sindirim işlemi için gliserin miktarının %6'yı geçmemesi gerektiği belirtilmiştir (Amon ve ark., 2006). Modelin önerdiği hacimce %4.5 gliserin oranı, sinerjik etki sağlanan %3-6 gliserin değerleri arasında kalmaktadır.

Metan üreten mikroorganizmaların üreme süreleri, reaktör sıcaklığı ve besi maddelerinin kompozisyonuna göre değişebilir. Metan oluşturuvcu bakterilerin yavaş üreme hızı nedeniyle, yeterli popülasyonun oluşmasını sağlamak için için anaerobik bir çürütücüde yüksek HBS gereklidir. Mezofilik şartlarda sığır gübresinin HBS'si 12 ile 30 gün arasındadır (Gerardi, 2003). Anaerobik çürütücüye eklenen besi yerinin bileşimi karbonhidrat ve yağ ağırlıklı ise bu maddeler selülozlu bileşiklere göre daha kolay hidrolize olacağından bekleme süresi daha kısadır (Öztürk, 2017). Gliserolün bileşiminde karbon ve yağ asidi bulunması nedeniyle mezofilik şartlarda sığır gübresinin ortalama fermantasyon süresi olan 21 günden daha kısa olması beklenmektedir, ANOVA model sonucunda belirtilen optimum HBS 18 gün bu aralıkta

yer almaktadır. Reaktöre hacimce %4.5 gliserin ilavesi pH değerini bazikten nötre çevirmiştir. Anaerobik sindirimin metan üretim basamağının optimum pH değeri 7.0 civarındadır (Ekinci ve Mutlu, 2009). Gliserin ilavesi kontrole göre biyogazın metan içeriğini %7 artırmıştır. Ayrıca kümülatif biyogaz üretim miktarı %23 ve metan üretim miktarı ise %35 artmıştır.

Yapılan optimizasyon çalışmasına göre hidrolik bekleme süresi ve sıcaklık değerleri minimum; gliserin/gübre oranı (h/h) maksimum iken biyogaz ve metan üretiminin maksimum olması için optimum koşullar tanımlanmıştır. Tez çalışmasında sadece biyogaz üretiminin sınırları çalışılmamış, çevresel sürdürülebilirlik, atık giderimi ve ekonomik proses tasarımı faktörleri de göz önüne alınarak deney tasarımı oluşturulmuştur. Bu kapsamda seçim kriterleri literatürde yer alan gliserin ile eşsindirim çalışmalarından farklı olarak çalışmanın özgün değerlerinden biri olmuştur.

4.3. Sürekli Beslemeli Anaerobik Reaktörde Farklı Gliserin Oranlarının OYH ve Biyogaz Üretimine Etkisi

Araştırmanın ikinci bölümünde Design Expert 9.0.1 deney tasarımından elde edilen optimum işletme parametrelerine göre (34°C, HBS 18 gün) tam karışımli sürekli tank reaktörde (CSTR) ve farklı OYH'lerde gliserinin biyogaz ve metan verimine etkisi çeşitli parametrelere göre değerlendirilmiştir.

OYH, anaerobik fermantasyon prosesinde önemli bir işletme parametresidir. Yüksek OYH yüksek çevrim kapasitesi ve metan verimi anlamına gelir, ancak aşırı yüklenmeye ve dolayısıyla işlem kararsızlığına ve hatta sistem çökmesine neden olabilir (Duan ve ark., 2019). Bu nedenle, fermantasyon proseslerinde optimum bir anaerobik sindirim için, başlıca besi yerinin UKM miktarı, sistem sıcaklığı ve HBS gibi temel parametreler göz önüne alınarak uygun OYH miktarı ayarlanmalıdır.

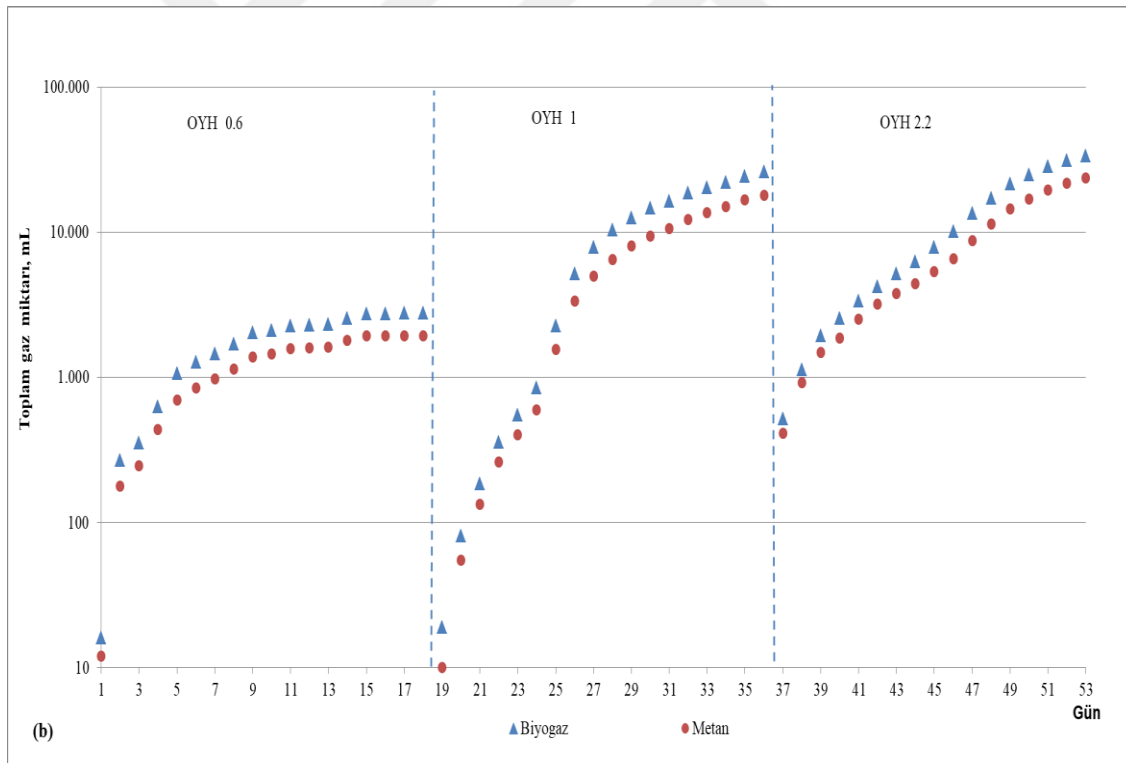
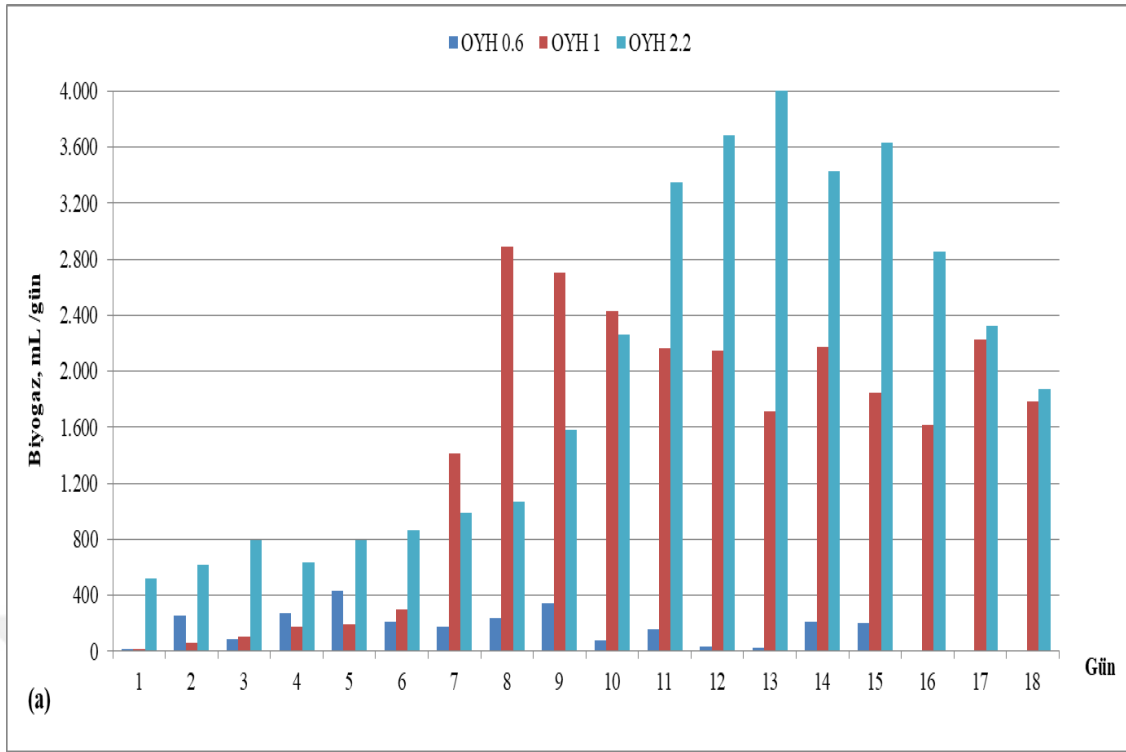
4.3.1. Gliserin eş çürütmesinin gaz üretimine etkisi

Anaerobik çürütme prosesinde önemli bir kriterde spesifik metan verimidir. Bu terim, eklenen veya giderilen UKM kütlesi başına üretilen CH₄ hacmidir (Callaghan ve ark., 1999). OYH değerlerine göre oluşturulan deney setlerine ait üretilen gaz miktarları Tablo 4.12'de verilmiştir.

Tablo 4.12. Farklı OYH ve gliserin oranlarında üretilen gaz miktarları

OLR, gUKM/L.gün	Gliserin /Gübre, % (h/h)	Toplam Biyogaz, mL	Spesifik biyogaz, L _{biyogaz} /kgUKM _{giderilen}	Toplam Metan, mL	Spesifik metan, L _{metan} /kgUKM _{giderilen}	Metan, %
0,6	0	2.755	63	1.930	44	70
1	0	25.115	547	17.225	378	69
1,5	2	72.206	1,672	56.457	1,307	78
2	3	38.866	581	31.498	471	81
2,2	0	35.446	2,780	24.799	1,945	70
2,4	4	35.403	334	27.724	262	79
2,9	4,5	38.030	268	32.260	228	85
3,7	8	4.075	37	3.448	31	85

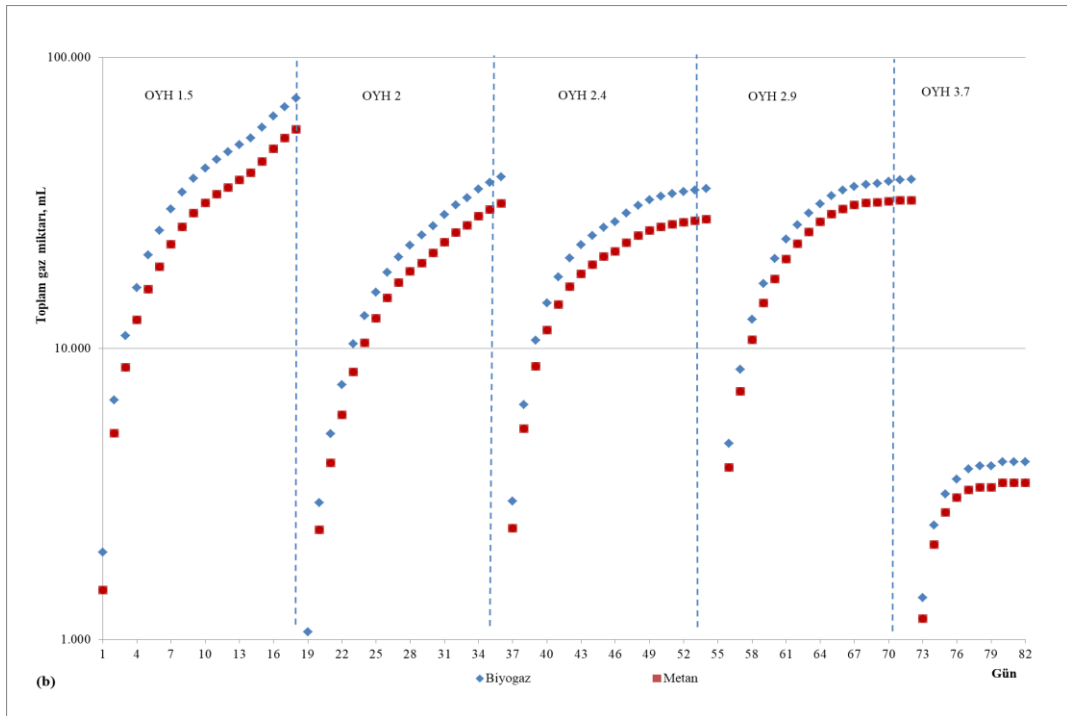
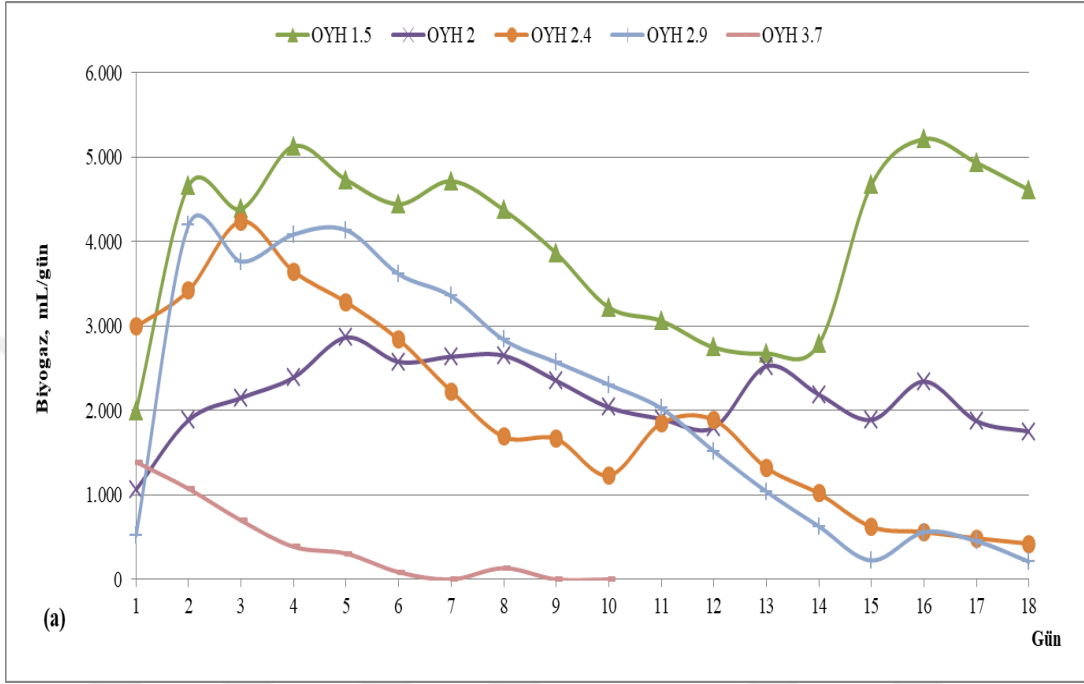
Kontrol reaktörlerine ait günlük biyogaz (a) ve toplam (b) gaz üretimi ve OYH ilişkisi Şekil 4.10’da, eşbesiyeri olarak gliserin eklenmiş reaktörlere ait günlük biyogaz (a) ve toplam (b) gaz üretimi ve OYH ilişkisi Şekil 4.11’de verilmiştir.



Şekil 4.10. Kontrol reaktörlerine ait (a) günlük biyogaz üretimi ve OYH ilişkisi, (b) toplam gaz üretimi ve OYH ilişkisi

Kontrol deneylerinde gliserin kullanılmamıştır. Farklı OYH'ye sahip üç reaktörde de biyogazdaki metan oranı yaklaşık %70 olmaktadır. OYH 0.6 g UKM/L.gün'den 1 g UKM/L.gün'e çıkarıldığında biyogaz ve metan üretimleri yaklaşık

9 kat artmış, OYH 1 g UKM/L.gün'den 2.2 g UKM/L.gün'e çıkarıldığında ise yaklaşık 1.4 kat artmıştır. Bu artışa mikroorganizmaların ortama adaptasyonu, çevresel şartların (besi maddesi miktarı ve gaz çevrim kinetiği) etkisi olduğu değerlendirilmektedir. OYH oranı arttıkça inhibisyon da artmıştır.



Şekil 4.11. Gliserin eklenmiş reaktörlere ait (a) günlük biyogaz üretimi ve OYH ilişkisi, (b) toplam gaz üretimi ve OYH ilişkisi

Üretilen gaz miktarları OYH 1.5 gUKM/L.gün'e göre tüm reaktörlerde yaklaşık %54, OYH 3.7 de ise %94 azalmıştır. Buna göre; optimum gliserin/gübre oranı %2 ve optimum OYH 1.5 g UKM/L.gün olarak tespit edilmiştir.

Robra ve ark. (2010) 1.1 gUKM/L.gün OYH değerine sahip inek gübresi ile gliserinin eşindirildiği çalışmada, spesifik metan verimini optimum 0.825 L CH₄/g UKM_{eklenen} olarak bulmuşlardır. Benzer şekilde Chen ve ark. (2008a) yaptıkları çalışmada 0.5-1 gUKM/L.gün oranında gliserin eklenmiş CSTR reaktörlerde 0.470 L_{biyogaz} / gUKM_{eklenen} verimi sağlanmış, metan içeriği ise %63-70 arasında bulunmuştur. Tez çalışması kapsamında yukarıda bahsedilen araştırmacıların çalıştığı aralığa en yakın değerle kıyaslandığında, OYH 1.5 gUKM/L.gün de spesifik biyogaz verimi 0.6 L / g UKM_{eklenen} ve metan içeriği % 78 olarak bulunmuştur.

Gliserin eklenen reaktörlerde en yüksek biyogaz ve metan üretimi %2 gliserin içeren 1.5 g UKM/L.gün OYH'ye sahip reaktörde, en yüksek metan oranı günlük 12.5 ve 22.5 mL gliserin dozlanan 2.9 (%4.5 gliserin) ve 3.7 g UKM/L.gün (%8 gliserin) OYH ye sahip reaktörlerde gözlenmiştir. Benzer şekilde Pazuch ve ark. (2017) yaptıkları çalışmada, sığır gübresinin %4 gliserinle eşindiriminde en yüksek biyogaz üretimi görülmüştür. Ancak %6 ham gliserin ile eşindirim net bir şekilde organik aşırı yüklenme belirtileri göstermiş, sonuçta uçucu yağ asitlerinin (UYA) biriktiği ve metanojenik bakteri aktivitesinde inhibisyona neden olduğu belirtilmektedir.

Konvansiyonel biyogaz üretiminde, metan gazı miktarı ortalama %40-70 arasında olmaktadır (Klingler ve ark., 1999). Ayrıca metanojenlerin, çoğalma ve enerji elde etmek için kullanabilecekleri besin maddeleri sınırlı olup bunlar asetik asit, hidrojen ve CO₂'dir (Öztürk, 2018). Tez çalışmada kontrol reaktörlerinde metan oranı %69-70 arasında olmakla beraber gliserin eklenmiş reaktörlerde, biyogaz miktarından bağımsız olarak artan gliserin dozlamasıyla biyogazdaki metan içeriği de paralel artış göstermiştir, reaktörlerin metan içeriği %78-85 arasındadır.

Kontrol grubuna ve literatüre kıyasla, eşbesiyeri kullanılan reaktörlerdeki metan veriminin yüksek olmasının nedeni, gliserolün suda kolayca çözünebilen yapısından dolayı mikroorganizmalar için primer substrat kaynağı olarak kullanılmasıdır. Bu nedenle metanojenik aktivite de maksimum seviyede olmakta ve metan verimi artmaktadır.

4.3.2. pH değişiminin OYH değerine göre gaz oluşumuna etkisi

Anaerobik fermantasyon prosesi sırasında metan içeriği sadece biyogaz verimliliğini göstermekle kalmaz, aynı zamanda sindirim performansını da yansıtır. Bu nedenlerden dolayı, metan içeriği ve işlemsel parametreler arasındaki ilişkiyi değerlendirmek önemlidir (giriş pH seviyesi ve substrat kombinasyon oranı). Reaktörlerin metan yüzdesine göre $pH_{giriş}$ ve gliserin/gübre oranları Tablo 4.13’de verilmiştir.

Tablo 4.13. Reaktörlerin metan yüzdesine göre $pH_{giriş}$ ve gliserin/gübre oranları

OYH, gUKM/L.gün	Gliserin/Gübre oranı, % h/h	Metan, %	pH giriş	pH (min.-maks.).
1.5	2	78	7.3	6.9-7.3
2	3	81	7.2	6.8-7.3
2.4	4	79	6.9	6.6-7.2
2.9	4.5	85	7.4	6.3-7.4
3.7	8	85	6.9	6.6-7.0

Tablo 4.13’den görüleceği üzere tüm setlerdeki ortalama pH değerleri literatürde belirtilen, metanojenik bakterilerin optimum çalışma aralığı olan 6.8 - 7.2 sınır değerleri (Şentürk, 2010; Şenol ve ark., 2018) arasında kalmaktadır. Setlere ait maksimum ve minimum sınır pH değerleri genel olarak anaerobik fermantasyon için izin verilen 6.5–8.5 aralık değerleri (Yi ve ark., 2014) içinde kalmaktadır.

Mısır silajı ve domuz gübresi karışım oranlarının CSTR reaktörde biyogaz üretiminin belirlenmesiyle ilgili bir çalışmada ilk pH ve substrat kombinasyon oranının biyogaz üretimini ve metan içeriğini önemli ölçüde etkilediği belirtilmiştir. Aynı çalışmada optimum koşullar olarak metan içeriğinin öngörülen maksimum değeri, $pH_{giriş}$ 7.2 değerinde % 55 olarak belirtilmiştir (Mao ve ark., 2017). Yapılan bu çalışmada ise gliserin oranı arttıkça reaktörün metan oranının %78’den %85’e artırdığı gözlenmiştir.

Reaktörlerin giriş pH değerleri 6.9-7.4 arasında değişmekte olup en yüksek gaz üreten reaktörlerin giriş pH ortalaması 7.3 olarak bulunmuştur, bu oran Mao ve ark. (2017) belirledikleri optimum değere yakındır.

pH 8.2’nin üstüne çıktığında veya 6.5 altına indiğinde etkili bakteriler ölür ve sistemde toksik şartlar oluşmaya başlar (Şentürk, 2010). pH’nın düşerek metanojenik

mikroorganizmalar üzerine ters etki yapmasını önlemek amacıyla alkalinite, anaerobik sistemlerde, sistemi nötrale etmeye çalışarak bir tamponlama görevi görür. Bu nedenle OYH 0.6, 1 ve 3.7 gUKM/L.gün olan reaktörlerin haricindeki setlere pH dengelemek amaçlı NaOH (10N) ilave edilmiştir. İlave edilen miktarlar ilgili grafikte belirtilmektedir. Alkalinite dengelemek için ilave edilen NaOH miktarı, set başına 20-30 mL arasında değişmektedir. Eklenen NaOH, reaktör hacmine (5000 mL) göre %0.4-0.6 arasında değişmektedir.

Tüm setlere ait günlük biyogaz ve metan gazı üretim miktarlarının, organik yük oranları ve pH ile ilişkisini gösteren grafikler Şekil 4.12-4.19'da ayrı ayrı verilmektedir.

Anaerobik fermantasyonda toplam katı madde (TKM) konsantrasyonu, mikroorganizmaların etkinliğini, sistem pH ve sıcaklığını da etkiler (Igoni ve ark., 2008). Tablolardan görüldüğü üzere kontrol reaktörlerinde pH, hidrolik bekleme süresiyle artma eğilimindedir. OYH 0.6 gUKM/L.gün reaktöründe pH salınımı diğer iki reaktöre (OYH 1 ve 2.2 gUKM/L.gün) göre daha fazla olmaktadır. Bunun nedeni düşük TKM değerinde besi yerindeki uçucu organiklerin önce artması sonra azalarak pH değerlerinde artışa neden olmasıdır. Bu duruma mikroorganizmaların ortama adaptasyon süreci ve besi yerinin yetersizliğinin neden olduğu düşünülmektedir.

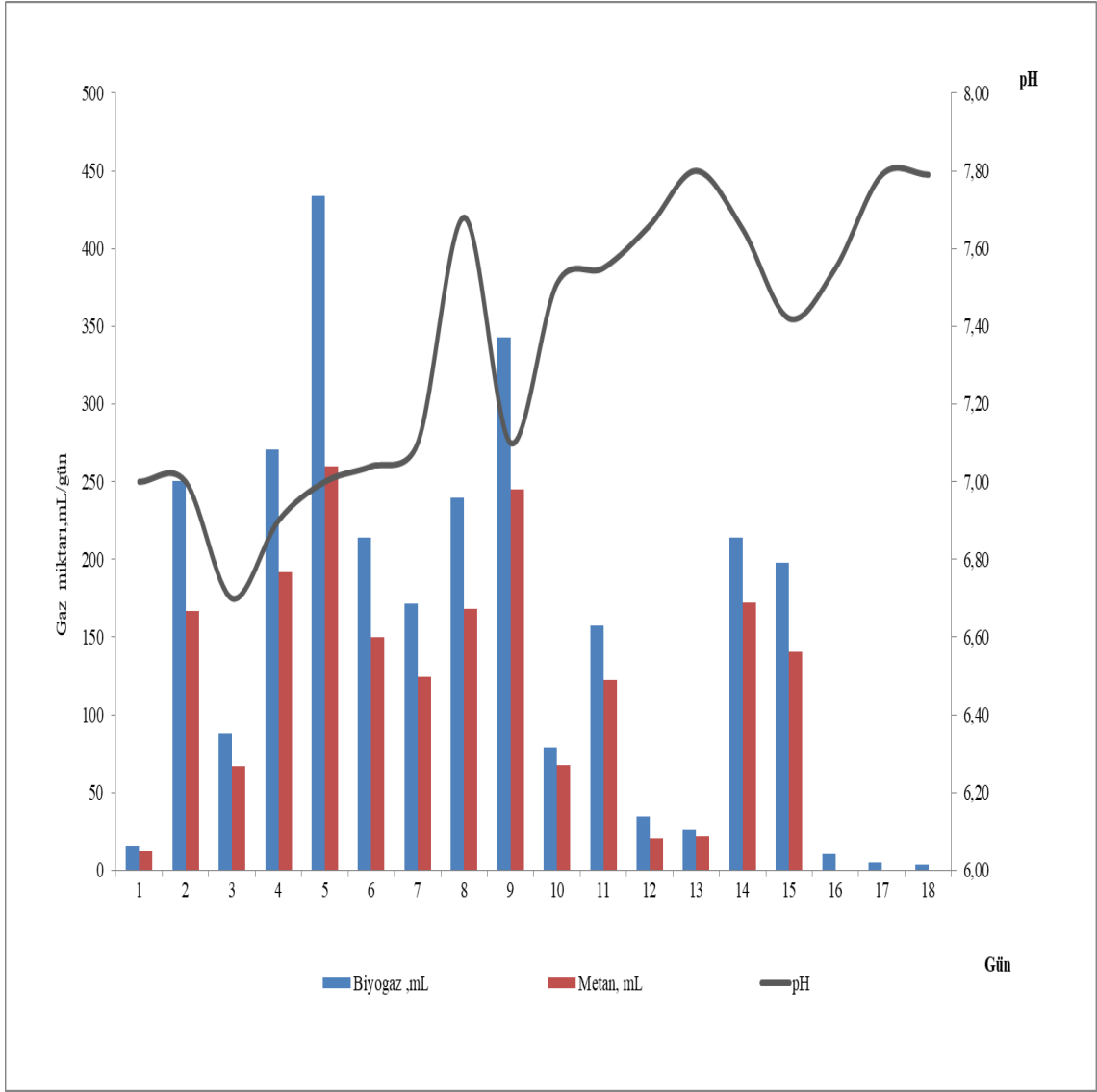
Eşşindirim yapılan reaktörlerde artan organik yüke bağlı olarak toplam katı madde miktarının artması, OYH 2.4 gUKM/L.gün'den daha büyük olan setlerde metanojenlerin besi yerindeki hidrojen gazını yeterli hızda kullanamaması sonucu asit bakterileri baskın hale gelmiştir (Van Die, 1987). Bu nedenle uçucu yağ asitleri konsantrasyonu artmış, sistem stabilitesi bozulmuş dolayısıyla pH da keskin salınımlar artarak biyogaz üretim miktarları azalmıştır.

Biyogazdaki karbon dioksit oranı %30'un üzerine çıkarsa, ortamdaki asit konsantrasyonu artar ve pH 7.0'ın altına düşerek önemli miktarda asit fermantasyonu meydana gelir (Gerardi, 2003). Karbondioksit biyogazda metan gazından sonra en fazla miktarda bulunan gazdır. Bu yüzden biyogaz ve metan gazı farkının karbondioksit gazını yaklaşık olarak temsil ettiği değerlendirilmiştir. Buna göre OYH 1 ve 2.9 gUKM/L.gün reaktörlerindeki pH salınımlarının başlıca artan UYA ve karbondioksit miktarından kaynaklandığı değerlendirilmektedir.

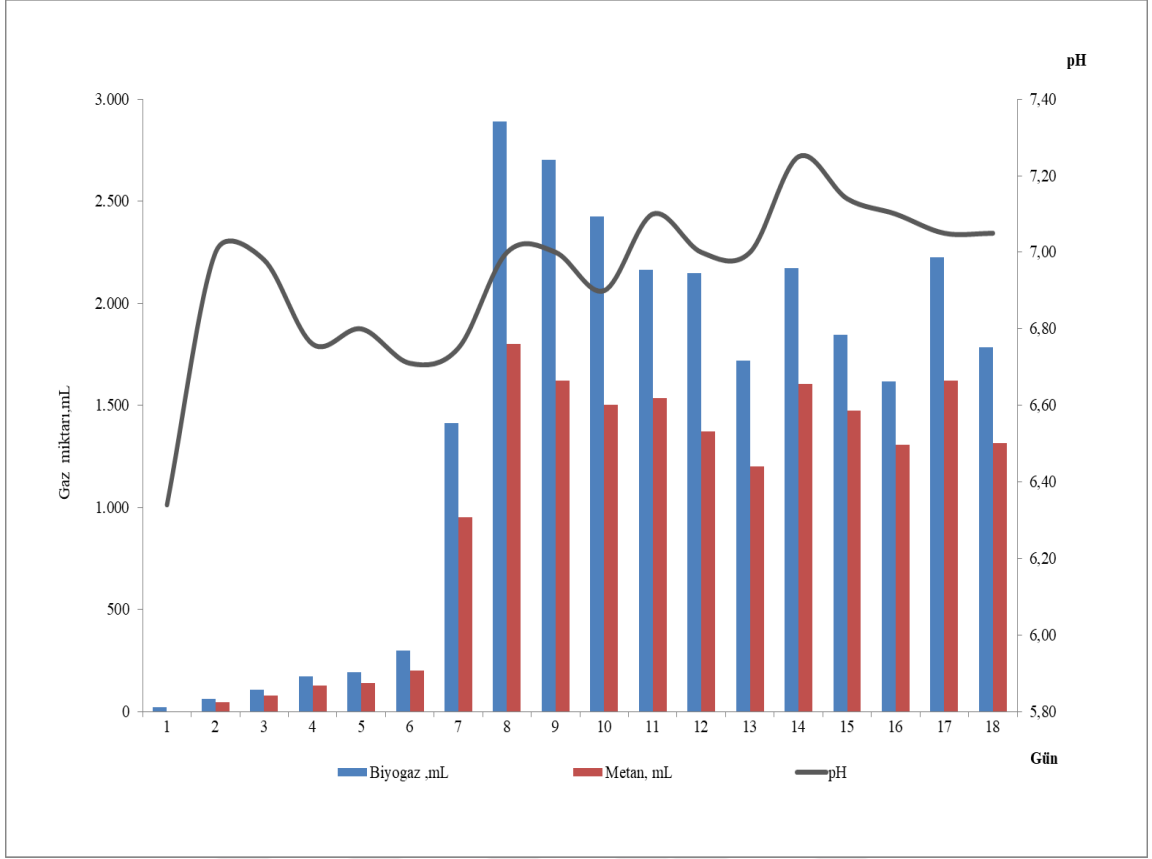
Bazı reaktörlerde günlük pH değeri ile biyogaz üretimi ters orantılı meydana gelmiştir. pH salınımlarında, besi yeri kompozisyonu ve metanojenlerin adaptasyon yeteneğine bağlı olarak, biyogaz üretimindeki değişimler 1-2 gün gecikmeli olarak gözlenebileceği değerlendirilmektedir.

OYH 1.5 (%2 gliserin) ve 2.2 (%0 gliserin) gUKM/L.gün olan reaktördeki pH değeri 1-3. gün arasında yükselme eğilimi göstermiştir. Anaerobik süreçte yer alan tamponlayıcı bileşiklerden bazıları, bikarbonat ve amonyaktır (Anderson ve Yang, 1992). OYH 2.2 gUKM/L.gün beslenen reaktör kontrol setlerindeki en yüksek TKM değerine sahiptir, dolayısıyla hayvansal atıklarda bulunan amonyak , diğer reaktörlere nispeten daha yüksek konsantrasyonda bulunmaktadır. OYH 1.5 gUKM/L.gün beslenen reaktör ise eşsindirim yapılan ilk reaktördür. İçeriğindeki gliserin pH 11 değerinde, karbon bileşenlerince zengin, su ortamında hızlıca hidrolize olarak bikarbonat formuna dönüşme özelliğine sahiptir. Bu nedenlerle mikroorganizmaların ortama adaptasyonu ve sistem dengesinin kurulma aşamasında olmasından dolayı pH'ın başlangıç aşamasında yükseldiği değerlendirilmektedir.

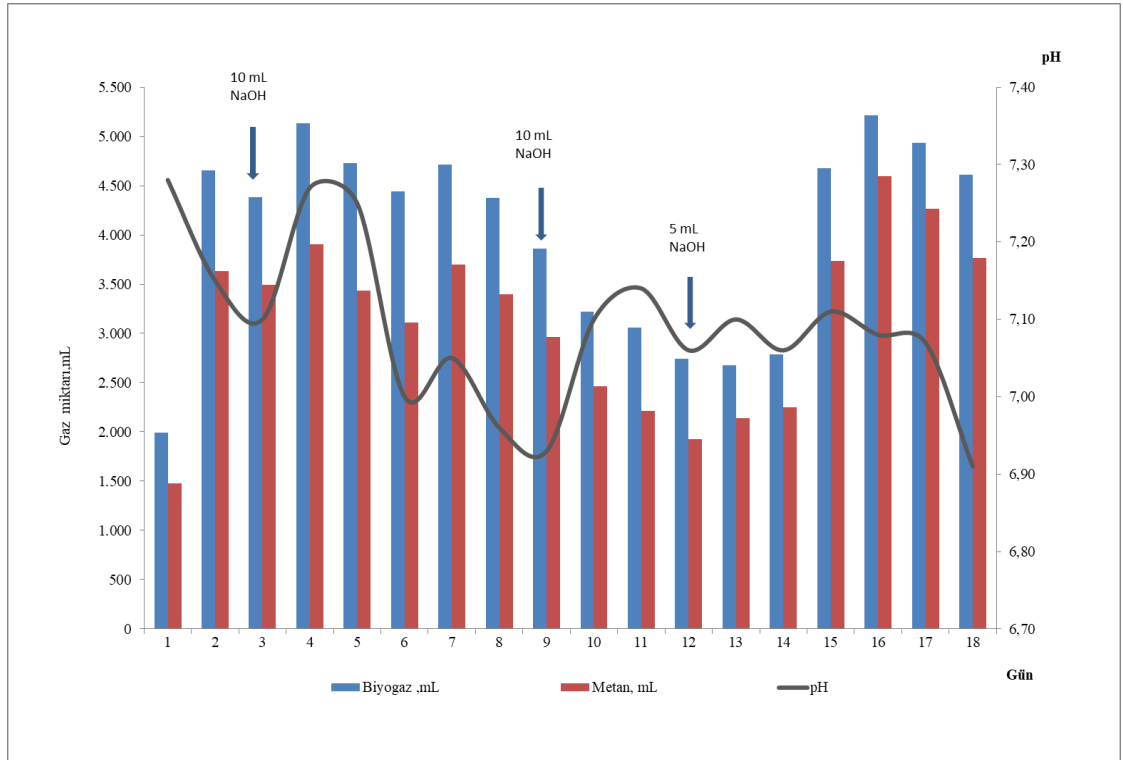
Grafikler incelendiğinde günlük biyogaz üretiminde farklı pik noktalarının ortaya çıkması, karışımı oluşturan hammaddelerin farklı sindirim sürelerine bağlıdır. Çünkü karışım içeriğinde bulunan gliserol, suda hızla çözünerek mikroorganizmalar için kolay sindirilebilir organik maddeye dönüşür. Tersine, sığır gübresi bitkisel kaynaklı ve lifli yapılarca daha zengin olduğu için hidroliz aşaması gliserine göre daha uzundur. Daha geç sindirilen bu maddeler süreci uzatmakta ve biyogaz oluşturulmasını geciktirmektedir.



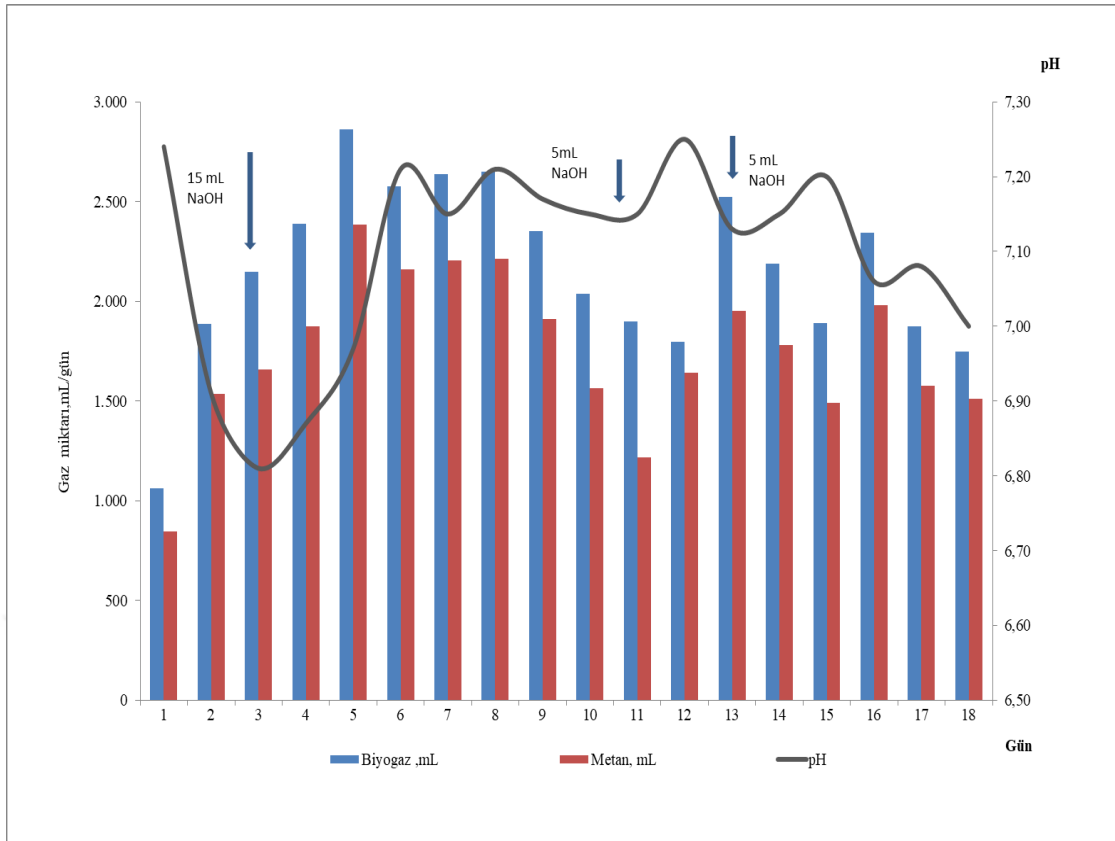
Şekil 4.12. OYH 0.6 gUKM/L.gün değerinde işletilen reaktörde üretilen günlük gaz miktarı ve pH ilişkisi



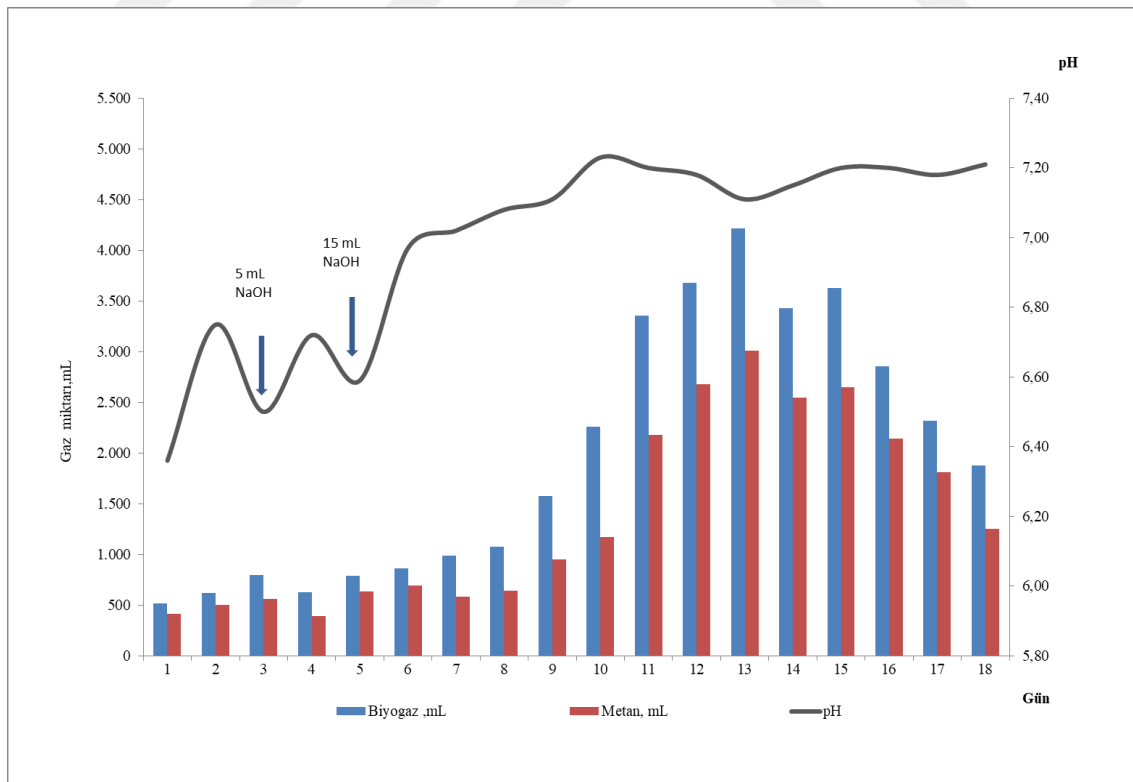
Şekil 4.13. OYH 1 gUKM/L.gün değerinde işletilen reaktörde üretilen gaz miktarı ve pH ilişkisi



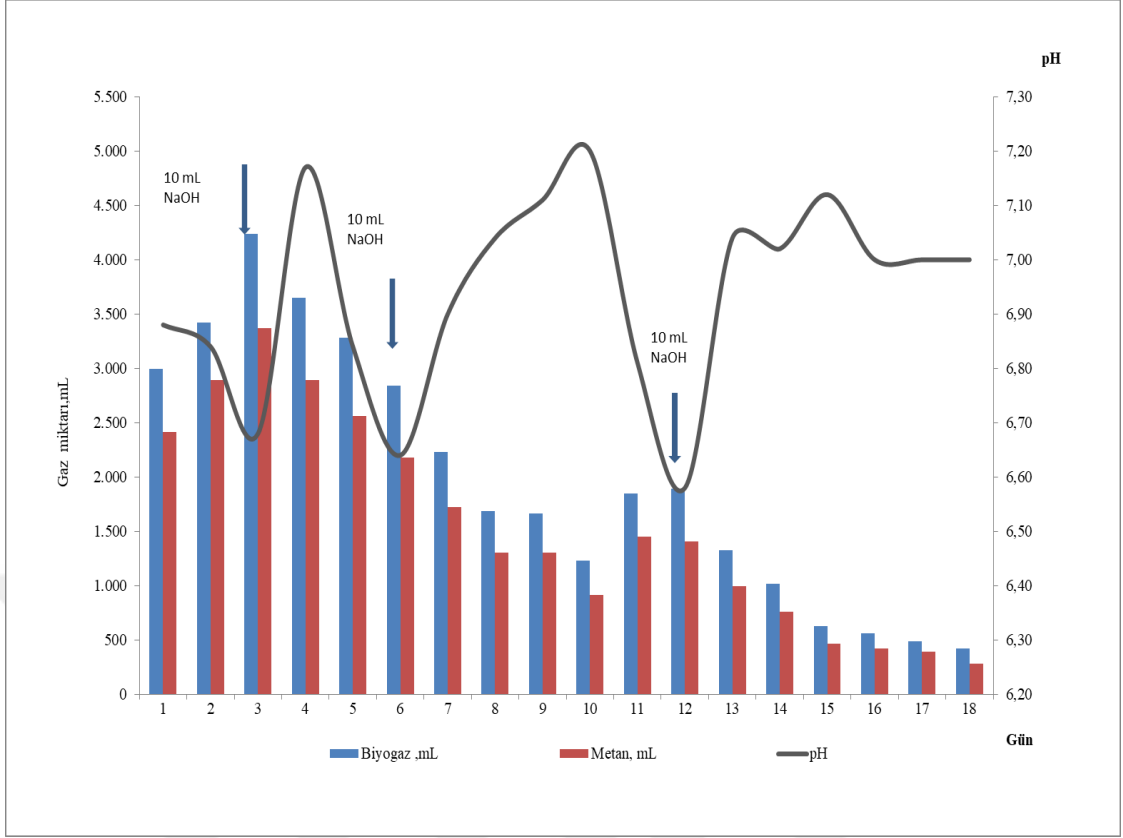
Şekil 4.14. OYH 1.5 gUKM/L.gün değerinde işletilen reaktörde üretilen gaz miktarı ve pH ilişkisi



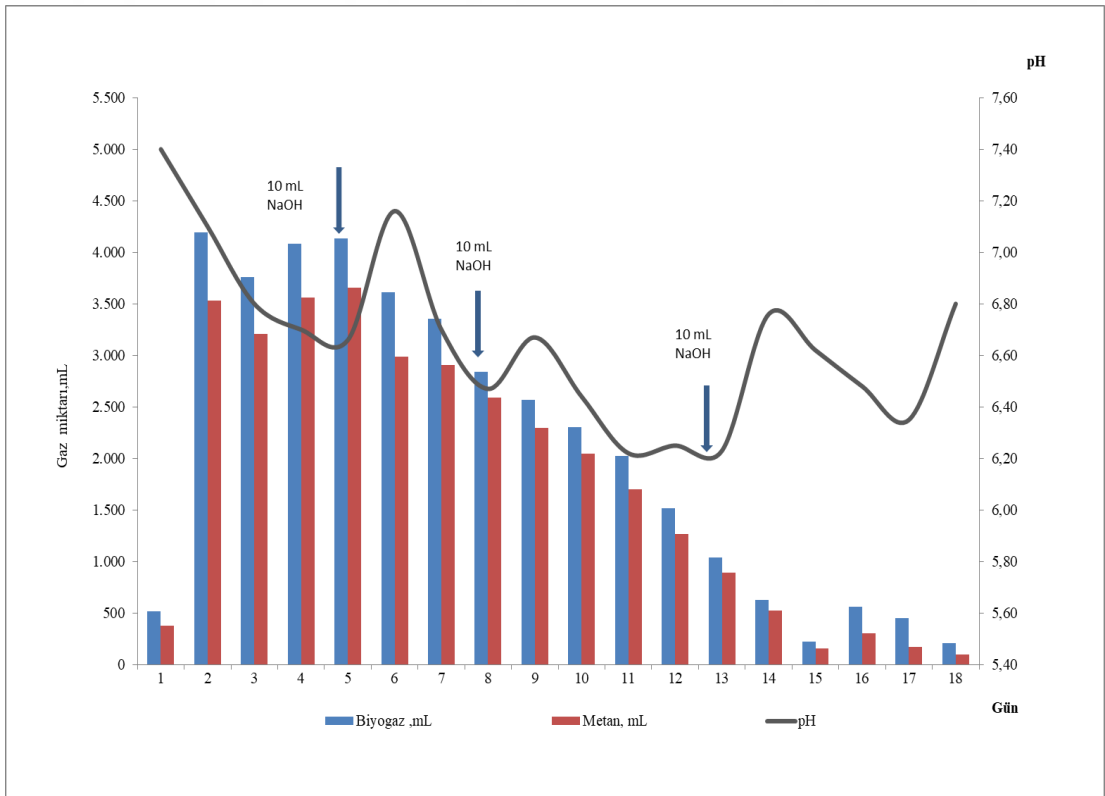
Şekil 4.15. OYH 2 gUKM/L.gün değerinde işletilen reaktörde üretilen gaz miktarı ve pH ilişkisi



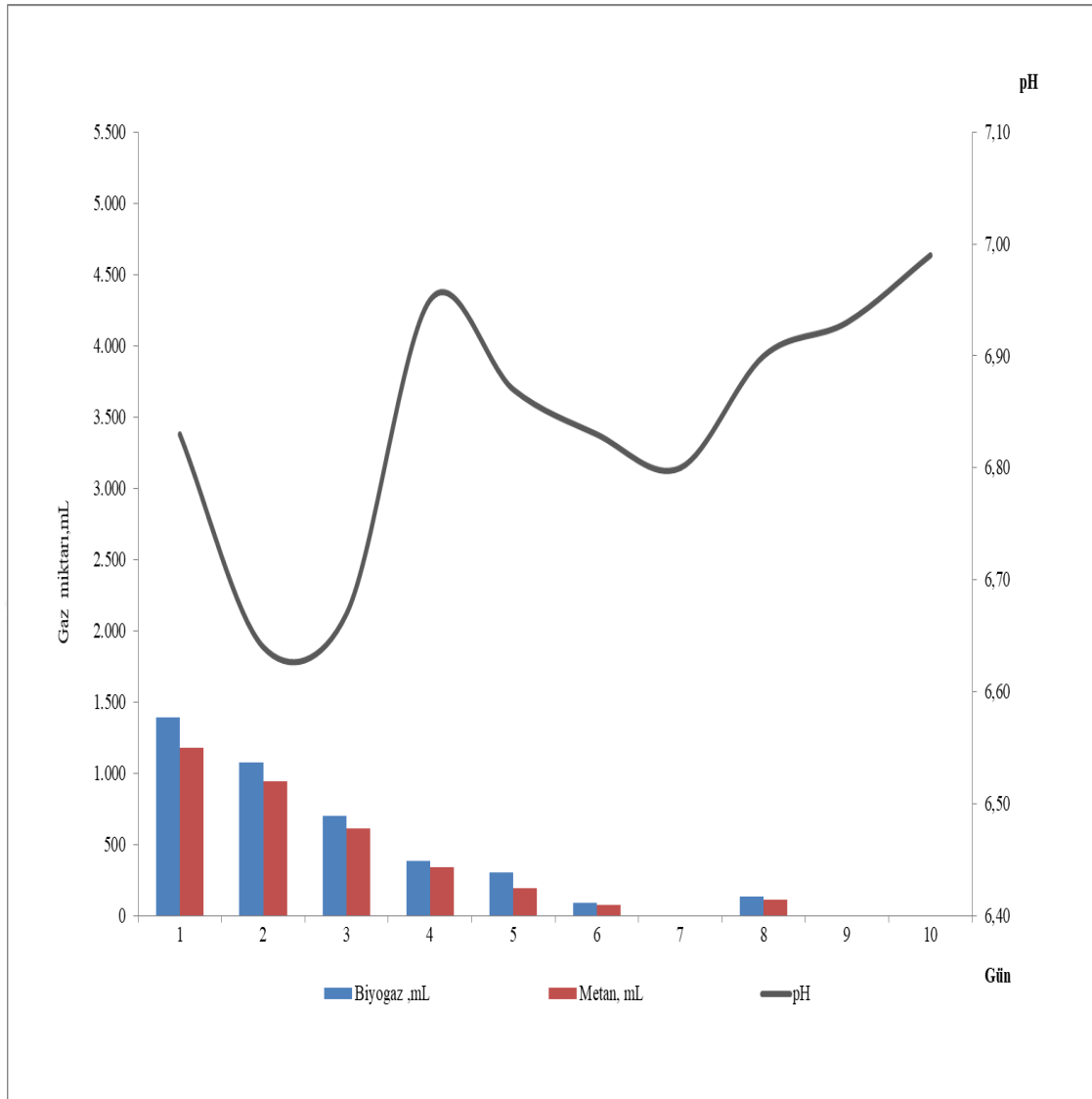
Şekil 4.16. OYH 2.2 gUKM/L.gün değerinde işletilen reaktörde üretilen gaz miktarı ve pH ilişkisi



Şekil 4.17. OYH 2.4 gUKM/L.gün değerinde işletilen reaktörde üretilen gaz miktarı ve pH ilişkisi



Şekil 4.18. OYH 2.9 gUKM/L.gün değerinde işletilen reaktörde üretilen gaz miktarı ve pH ilişkisi



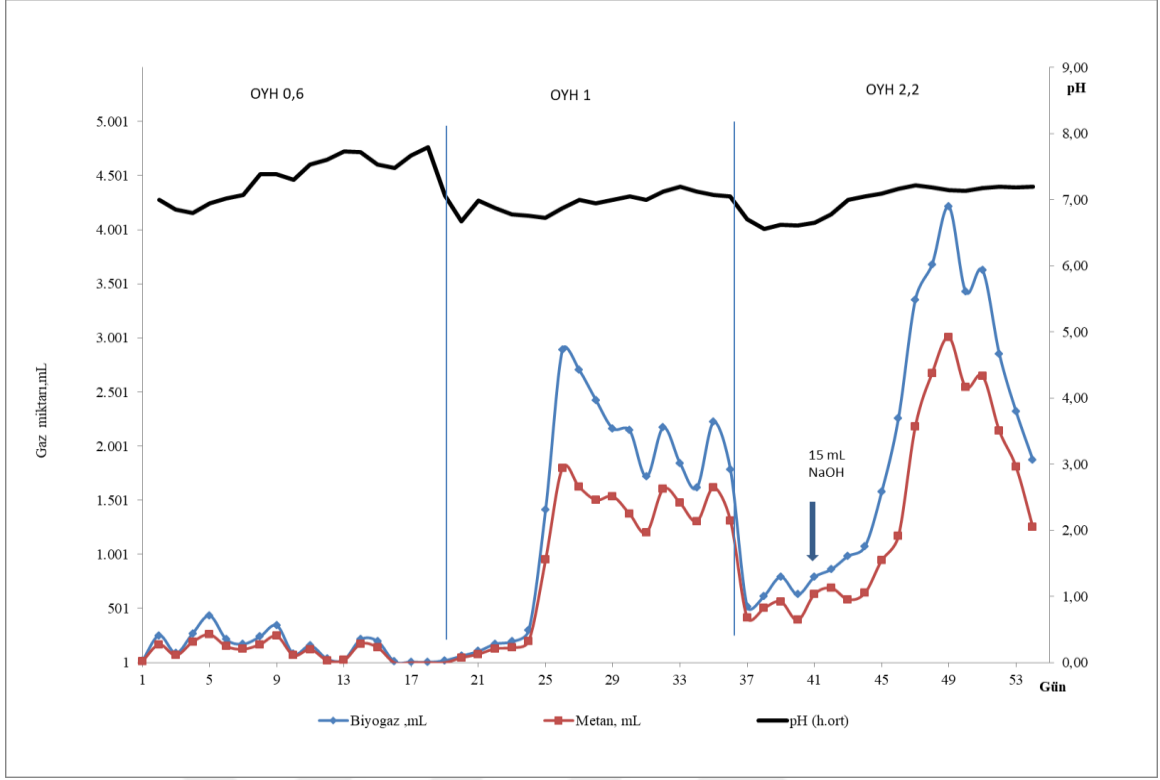
Şekil 4.19. OYH 3.7 gUKM/L.gün değerinde işletilen reaktörde üretilen gaz miktarı ve pH ilişkisi

Tüm kontrol setlerine ait günlük üretilen gaz miktarı ve pH ilişkisi Şekil 4.20’de toplu olarak verilmiştir.

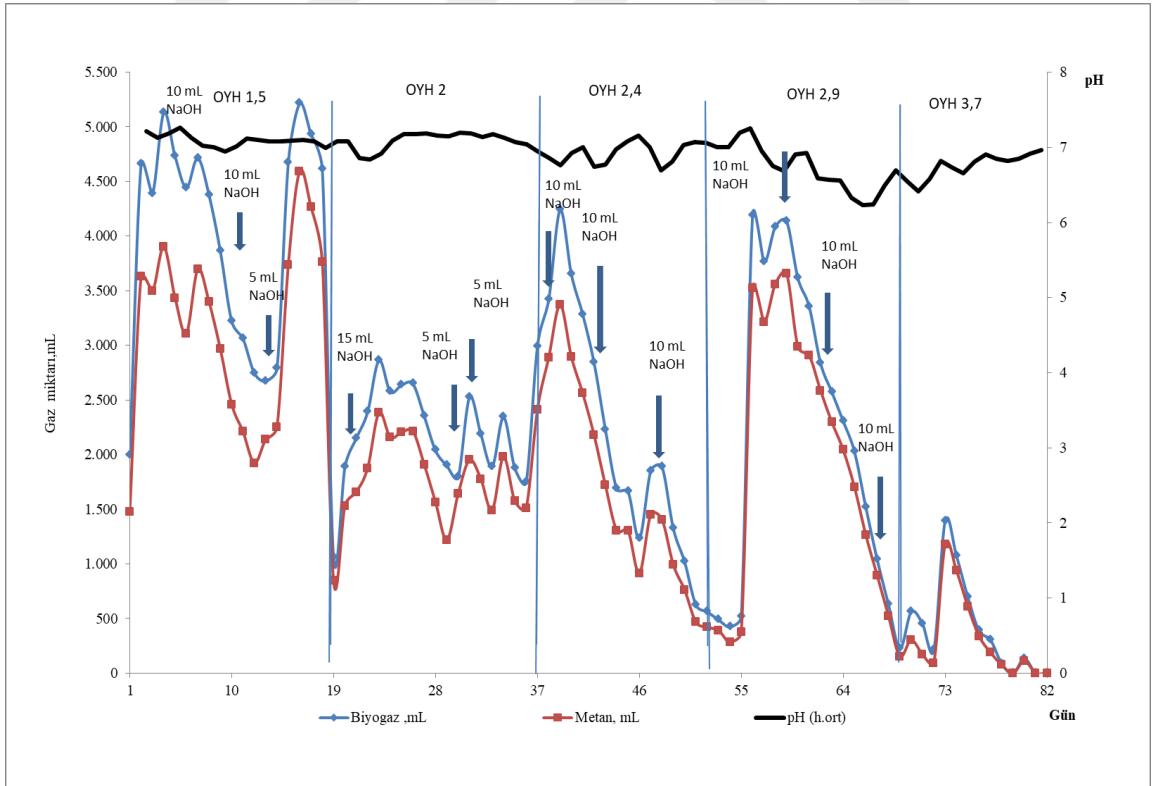
Kontrol reaktörlerinde pH ortalaması 7.1 olarak bulunmuştur. Bu değer metanojenik bakterilerin optimum çalışma aralığı olan pH 6.8-7.2 değerleri içerisindedir.

Tüm eşsindirim yapılan reaktörlere ait günlük üretilen gaz miktarı ve pH ilişkisi Şekil 4.21’de toplu olarak verilmiştir.

Eşsindirim yapılan reaktörlerde gliserin miktarı arttıkça pH dengesizleşme eğilimindedir. En stabil pH, OYH 1.5 g UKM/L.gün değerine ait reaktörde gözlenmiştir.



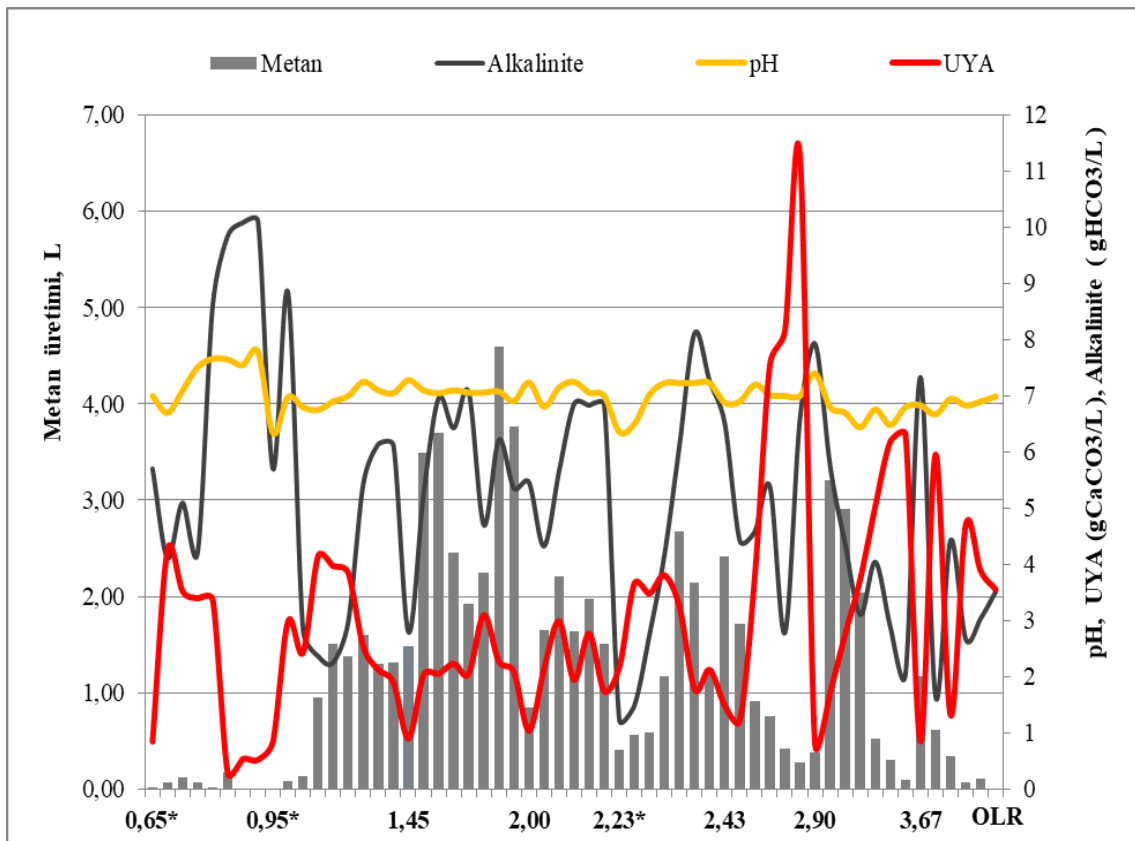
Şekil 4.20. Kontrol reaktörlerinde günlük üretilen gaz miktarı ve pH ilişkisi



Şekil 4.21. Eşindirim yapılan reaktörlere ait ünlük üretilen gaz miktarı ve pH ilişkisi

4.3.3. Uçucu yağ asidi (UYA) ve alkalinite değişimlerinin gaz oluşumuna etkisi

UYA anaerobik fermantasyon prosesindeki en önemli kontrol parametrelerinden birisidir (Pind ve ark., 2003). Ayrıca UYA ile alkalinite proses kararlılığının bir göstergesi olarak izlenmektedir (Astals ve ark., 2012). Farklı OYH oranlarında metan oluşumu pH, UYA ve alkalinite ilişkisi Şekil 4.22’de, günlük gliserin dozuna göre ortalama işletme parametrelerinin değişimi ise Tablo 4.14’de verilmiştir.



Şekil 4.22. Farklı OYH oranlarında gaz oluşumu pH, UYA ve alkalinite ilişkisi

CSTR reaktörde yapılan deneylerde en yüksek gaz miktarı OYH 1.5 gUKM/L.gün, günlük 5.7 g/L gliserin dozlanan ve %2 gliserin/gübre içeren reaktörde gözlenmiştir. Holm-Nielsen ve ark. (2008)’nin yaptıkları çalışmada, gliserin miktarı çürütücüler içinde 5-7 g/L konsantrasyon seviyesinin üzerinde ise organik aşırı yüklenme meydana geldiği ve metan üretimi önemli ölçüde düşeceği belirtilmektedir.

Metan üretimi ve alkalinite ilişkili olabilir ve bu ilişki kararsız çürütücü göstergesi olarak da kullanılabilir (Gerardi, 2003). Şekil 4.22’ye göre gliserin ile eşsindirim yapılan OYH değeri 2.9 g UKM/L.gün ve 3.7 g UKM/L.gün olan

reaktörlerde alkalinite ve metan üretimi başlangıca göre azalmış ve UYA konsantrasyonu alkalinite değerinin üzerine çıkarak UYA birikimine sebep olmuştur. Metan üretiminin ve alkalinite konsantrasyonunun UYA ile ters orantılı olarak düşüş göstermesi, metan oluşturan bakterilerde meydana gelen toksisiteyi göstermektedir (Gerardi, 2003). OYH 2 ve 2.4 g UKM/L.gün olan reaktörlerde giriş ve çıkış değerleri göz önüne alındığında alkalinite minimum değişiklik olmuş ve biyogaz üretimi azalmıştır, metan üretimindeki azalmaya karşın alkalinite önemli bir değişiklik olmaması, metan oluşturan bakterilerde ve asit oluşturan bakterilerde meydana gelen toksisiteyi göstermektedir (Gerardi, 2003).

Azot bakımından zengin protein ve amino asitler içeren substratın yüksek oranda ayrışması alkaliniteyi artırabilir, çünkü salınan amonyak, amonyum bikarbonat oluşturmak için çözülmüş karbon dioksit ile reaksiyona girebilir. Sabit prosesler için bikarbonat alkaliliği genellikle 3-15 g HCO_3/L aralığında değişir (Sutaryo, 2012). Deney setlerinin alkalinitesi 2.2-4.2 g HCO_3/L arasında değişmektedir. OYH 3.7 g UKM/L.gün olan reaktörün alkalinitesi 2.2 g HCO_3/L ve kontrol reaktörlerinden OYH 2.2 g UKM/L.gün'ün alkalinitesi 2.6 g HCO_3/L olmaktadır. Diğer setlerde kararlı fermantasyon ortamı hâkim olup ortalama alkalinite 3-4 g HCO_3/L arasında değişmektedir.

Düşük alkalilik, metan üretme kapasitesine bağlı olarak UYA birikiminin çok yüksek olmasından kaynaklanabilir. Bu özellikle başlangıçta, aşırı yük ve sıcaklık dalgalanmaları sırasında veya mikroorganizmalar etkinliklerini engelleyen toksik maddelere maruz kaldığında sık görülür. Öte yandan, çok yüksek alkalilik, amonyak salınımına neden olabilir ve metan üretimini inhibe edebilir (Sutaryo, 2012). OYH 2.2 gUKM/L.gün olan reaktördeki alkalinite başlangıç değerine göre 6 kat artmış ve metan üretimi azalarak devam etmiştir.

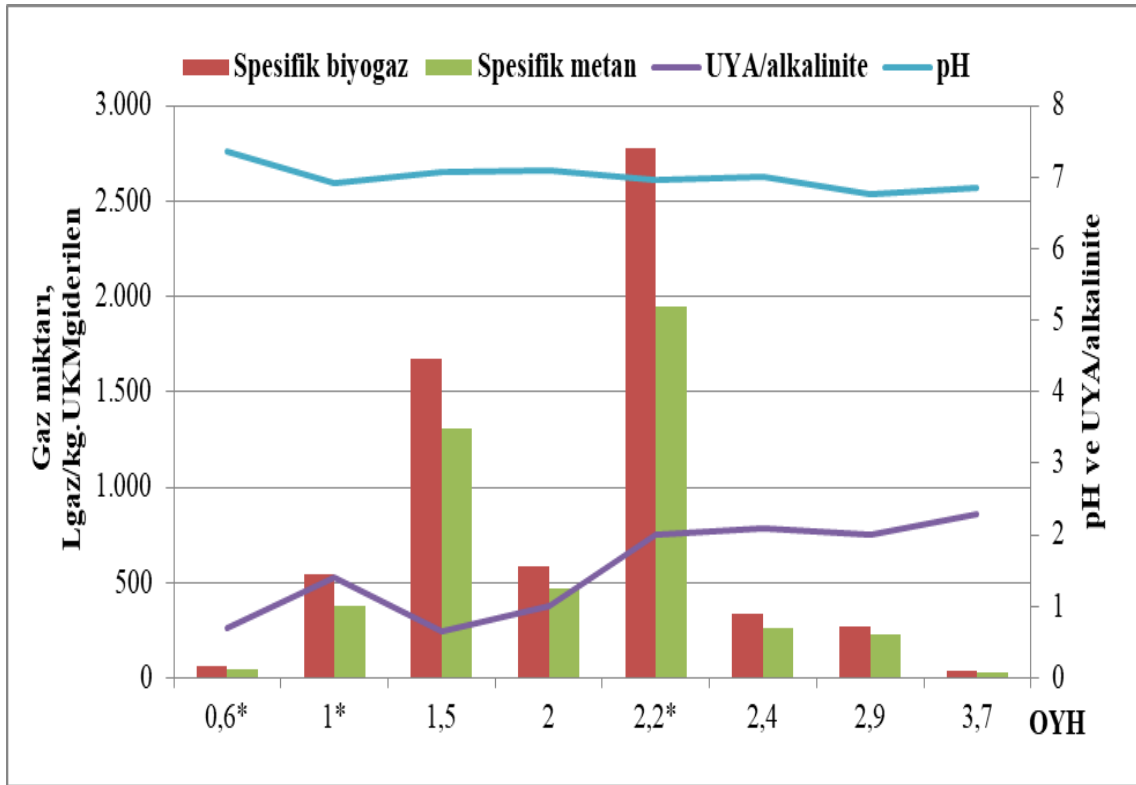
Tablo 4.14. Günlük gliserin dozuna göre ortalama işletme parametrelerinin değişimi

Gliserin yükü, g/L.gün	Gli /gübre oranı, %	OYH, gUKM/L.gün	Toplam Biyogaz, mL	Toplam Metan, mL	UYA (ort), g/L	UYA (maks.-min.), g/L	pH (ort)	pH (maks.-min.)
0	0	0.6	2,755	1,930	2.1	0.4-4.3	7.4	6.7-7.8
0	0	1	25,115	17,225	2.8	0.8-4.2	6.9	6.3-7.3
1.1	2	1.5	72,206	56,457	2.1	0.9-3.1	7.1	6.9-7.3
1.6	3	2	38,866	31,498	2.1	1-3	7.1	6.8-7.3
0	0	2.2	35,446	24,799	2.9	1.8-3.8	7	6.4-7.2
2.4	4	2.4	35,403	27,724	5.6	1.5-11.3	7	6.6-7.2
2.6	4.5	2.9	38,030	32,260	3.8	1.7-6.3	6.6	6.3-7.4
4.5	8	3.7	4,075	3,448	3.4	0.8-6	6.9	6.6-7

Günlük gliserin miktarı 1.6 g/L olduğunda ise sistem dengesizleşmeye başlamış ve biyogaz miktarı %46 azalmıştır. Bu noktada iki deney setinde ortalama pH ve UYA aynı seviyede olduğundan gazdaki bu düşüşe, artan gliserin konsantrasyonu dolayısıyla organik aşırı yüklenmenin sebep olduğu ve metanojenik bakterilerin kısmen inhibe olduğu değerlendirilmektedir. Elde edilen verilere göre reaktöre günlük beslenen gliserin konsantrasyonu optimal seviyesi 1.1 g/L olmaktadır, konsantrasyon 1.6-2.6 g/L arasında sistem dengesizleşme eğilimindedir. Bu noktada gaz üretimi devam etmekle birlikte yaklaşık %50 azalmıştır. Günlük gliserin konsantrasyonu 4.5 g/L ve üzerindeki değerlerde metanojenik bakteriler inhibe olmuş ve sistem çökmüştür.

Bu çalışmada, literatüre benzer şekilde, 3-6 g/L konsantrasyon aralığındaki gliserinin anaerobik sindirim sürecinin kararlı koşullarda işlemlerini sağladığı görülmüştür (Holm-Nielsen ve ark., 2008). UYA konsantrasyonu, 5.0 g/L'yi önemli ölçüde aştığında, aşırı organik yük sebebi ile anaerobik fermantasyon işlemi kararlılığını kaybetmiştir (Amon ve ark., 2006).

Farklı OYH oranlarına göre gaz oluşumu, pH ve UYA/alkalinite ilişkisi Şekil 4.23'de verilmiştir.



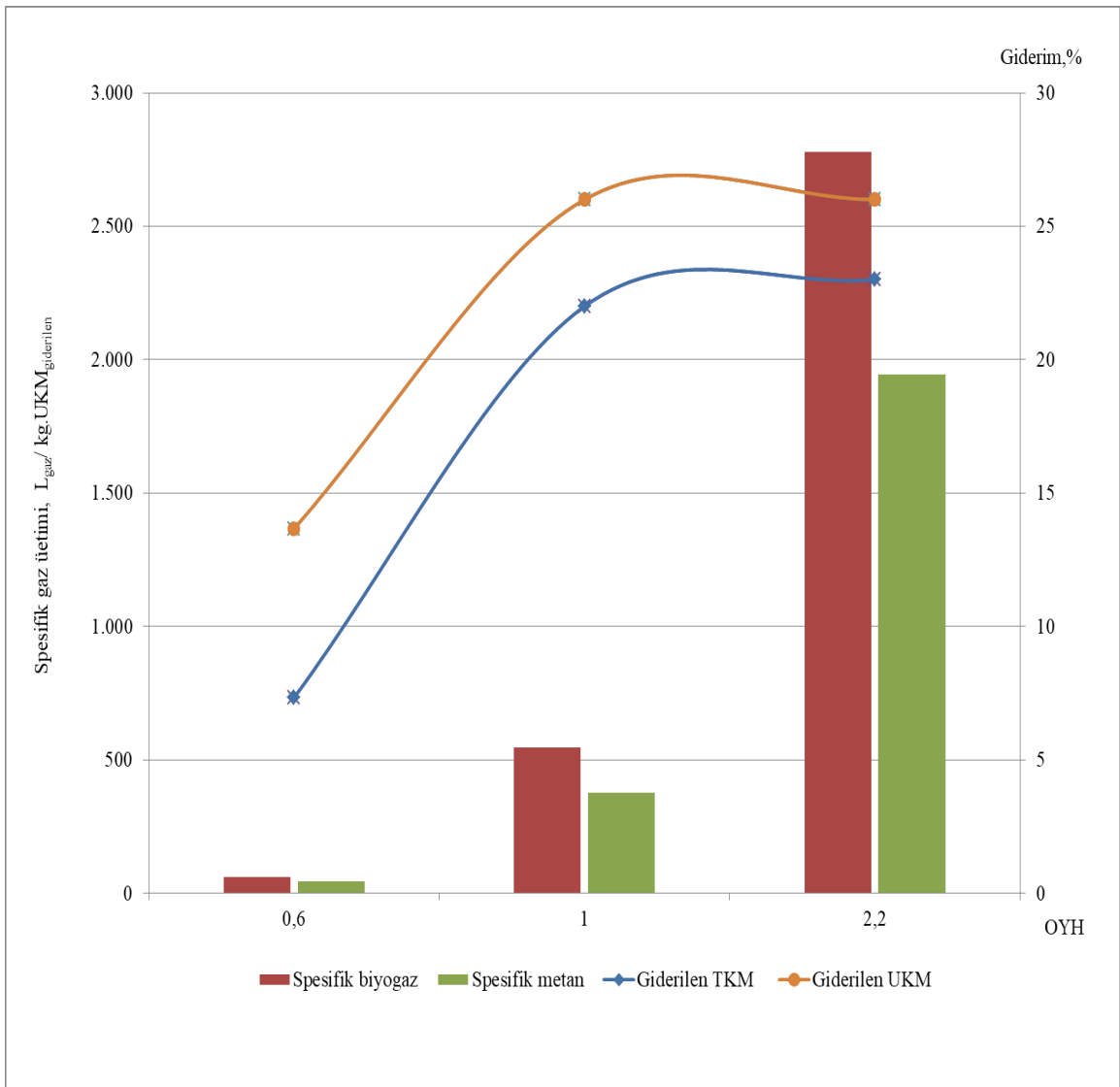
Şekil 4.23. Farklı OYH değerlerinde spesifik gaz oluşumu pH ve UYA/alkalinite ilişkisi (* kontrol reaktörünü göstermektedir)

En yüksek gaz oluşumu OYH 1,5 g UKM/L.gün, pH 7,08 ve 5,5 mL/gün gliserin dozlanan reaktörde görülmektedir. Bu reaktörde üretilen spesifik biyogaz ve metan miktarı sırasıyla $1,672 \text{ L}_{\text{biyogaz}}/\text{kgUKM}_{\text{giderilen}}$ ve $1,307 \text{ L}_{\text{metan}}/\text{kg.UKM}_{\text{giderilen}}$ 'dir. Bu noktadaki UYA/alkalinite değeri 0,65'dir. Bu orana en yakın kontrol reaktöründe UYA/alkalinite oranı 0,7, OYH 0,6 gUKM/L.gün ve pH 7,37 olmasına karşın üretilen biyogaz ve metan miktarı sırasıyla $63 \text{ L}_{\text{biyogaz}}/\text{kgUKM}_{\text{giderilen}}$ ve $44 \text{ L}_{\text{metan}}/\text{kg.UKM}_{\text{giderilen}}$ 'dir.

Ağırlıkça %2 gliserin ilavesi ile OYH değeri 1,5 gUKM/L.gün olan reaktörde benzer şartlarda işletilen kontrol grubuna göre biyogazda 26 kat ve metanda ise 29 kat artış gözlenmiştir. Genel olarak UYA/alkalinite oranı arttıkça biyogaz üretimi azalmaktadır. Ancak, literatürde optimum oran olarak verilen $<0,1$ değerini sağlamayan kontrol numunelerinde biyogaz üretimi düşük kalırken, gliserin ilave edilen setlerde gliserinin kolay parçalanabilen yapısı sebebi ile yağ asidi birikiminden daha az etkilendiği görülmektedir. Bununla birlikte UYA/alkalinite oranı 2'nin üzerine çıktığında gaz miktarında yaklaşık 18 kat düşüş olduğu gözlenmiştir.

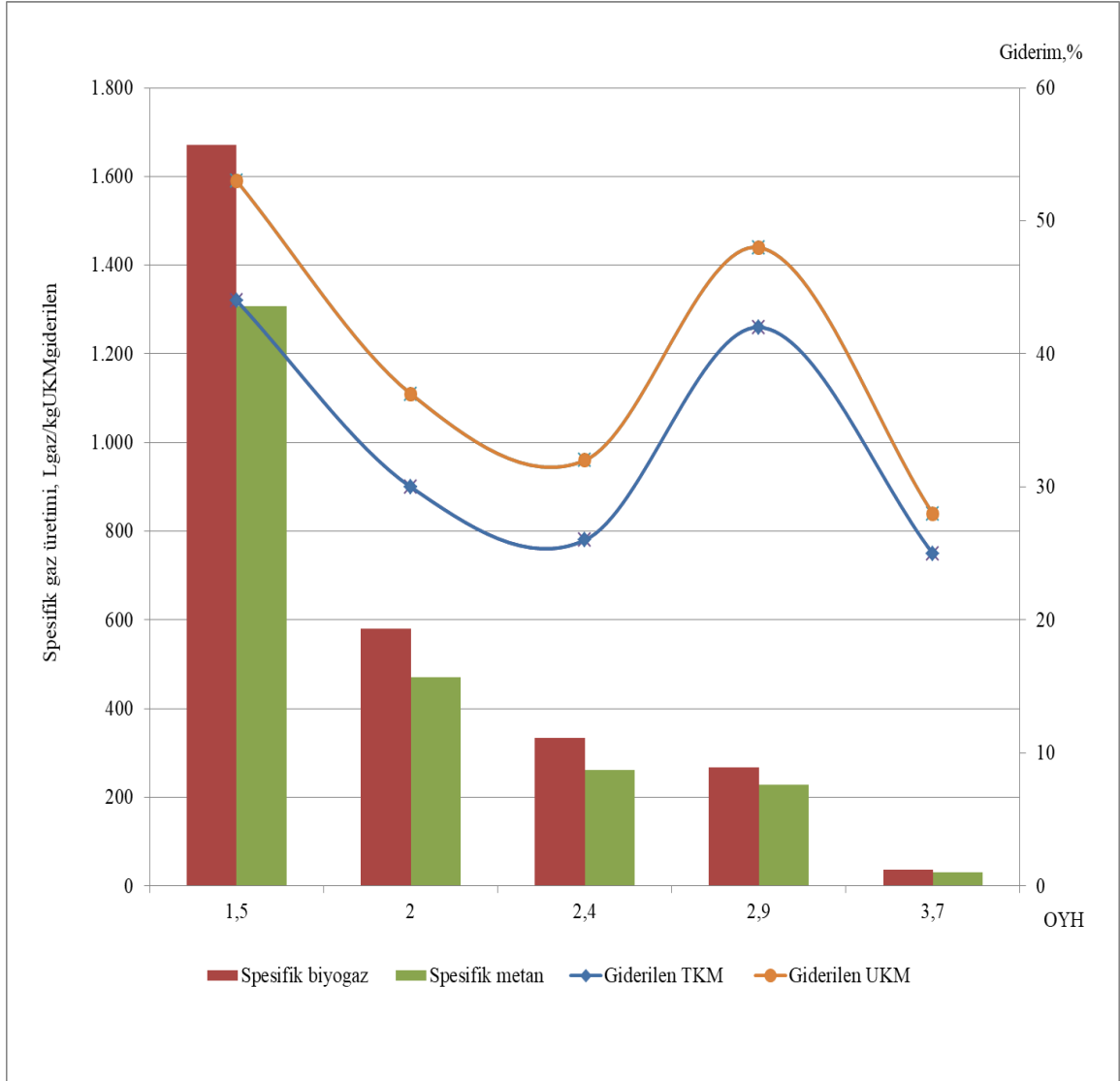
4.3.4. Farklı OYH değerlerinde TKM ve UKM parametrelerinin değişimi

Atıkların TKM konsantrasyonu, ayrışma sürecinde mikroorganizmaların etkinliğini, sistem pH ve sıcaklığını da etkiler (Igoni ve ark., 2008). Dolayısıyla TKM ve UKM giderim oranı biyogaz üretimi yanı sıra proses verimliliğinin de bir göstergesidir (Orrico Junior ve Orrico, 2015). Reaktörlere ait TKM ve UKM giderim oranlarına göre spesifik gaz üretimi, kontrol reaktörleri için Şekil 4.24’de, eşsindirim yapılan reaktörler için ise Şekil 4.25’de verilmiştir.



Şekil 4.24. Kontrol reaktörlerine ait TKM ve UKM giderim oranlarına göre spesifik gaz oluşumu

Setlere ait TKM giderimi %7-44 ve UKM giderimi %14-53 arasındadır. Kontrol numunelerine ait (OYH 0.6; 1; 2.2) TKM giderim oranları sırasıyla %7-23 arasında ve UKM oranları ise %14-26 arasındadır. Gliserin ilavesinin yapılmadığı hayvan gübrelere (kontrol numuneleri) benzer UKM konsantrasyonuna sahip olmalarına rağmen gliserin ilave edilen numunelere göre daha zor parçalanması kontrol numunelerinde düşük UKM/TKM giderim verimlerine sebep olmuştur.



Şekil 4.25. Eşindirim reaktörlerine ait TKM ve UKM giderim oranlarına göre gaz üretimi

Eşindirim yapılan reaktörlerde, kontrole göre TKM'de 2.6 kat, UKM'de 2 kat daha fazla giderim olmuştur. Bu durum suda çözünebilir karbon kaynağı olan gliserinin anaerobik mikroorganizmalar için kolay ulaşılabilir ve kolay parçalanabilir primer bir besin kaynağı olduğunu göstermektedir.

Bu tez çalışmasında literatüre benzer şekilde, sürekli akışlı tam karışımli reaktörde %2 gliserin ilavesinin (OYH 1.5 gUKM/L.gün), kontrol grubuna (OYH 2.2 gUKM/L.gün) göre metan yüzdesinde %11, üretilen biyogaz ve metan hacminde 2 kat artış sağladığı tespit edilmiştir.

Duan ve ark. (2019) %5 TKM içeren ve 1.9 gUKM/L.gün OYH değerine sahip domuz gübresi ile yaptıkları çalışmada spesifik metan verimini optimum 438 mL/gUKM (ortalama metan %68), TKM ve UKM giderimlerini sırasıyla %57 ve %66 olarak bulmuşlardır. Bu çalışmada OYH 2.2 gUKM/L.gün (%5 TKM) içeren reaktörlerde katı madde giderimleri daha az olmakla beraber (TKM giderimi %23, UKM giderimi %26) spesifik metan verimi 687 mL/gUKM (ortalama metan %70) olarak bulunmuştur. Tez çalışmasında toplam katı madde ve uçucu katı madde giderimlerinin bahsedilen çalışmaya göre nispeten düşük olmasının yanında spesifik gaz miktarı %57 daha fazladır.

Eşsindirim ile ilgili benzer şekilde Chen ve ark. (2008a) yaptıkları çalışmada 0.5-1 gUKM/L.gün oranında gliserin eklenmiş CSTR reaktörlerde 0.470 L/g UKM biyogaz verimi elde etmiş, metan içeriği ise %63-70 arasında bulunmuştur. Tez çalışması kapsamında Chen ve ark. (2008a)'nın çalıştığı OYH aralığına en yakın eşsindirimle kıyaslandığında, OYH 1.5 gUKM/L.gün de spesifik biyogaz verimi 1,67 L/g UKM ve metan içeriği % 78 olarak bulunmuştur.

Atık bitkisel yağlardan elde edilen gliserinin mezofilik bakteriler için uygun besi yeri içermesi ve diğer gliserinlere kıyasla yüksek yağ içeriğine sahip olması, büyük baş hayvan diyetlerinin (beslenme şekli, ilaç alımı vs.) coğrafi bölgeye özgü olması, farklı girdilerden elde edilmiş gliserin ve sığır gübresi kullanımının biyogaz üretiminde literatüre göre farklılıklar oluşturabileceği görülmüştür.

Anaerobik fermantasyonda birçok mikroorganizma farklı çevresel şartlarda optimum verim göstermektedir. pH'da azalma ve UYA/alkalinite oranında artma ve gaz üretimindeki azalma reaktör strese girdiğinde gözlenmektedir (Hansen ve ark., 1998).

Abbasi ve ark. (2012) mezofilik koşullar altında anaerobik fermantasyonda, TKM içeriğinin %10'dan % 25'e yükseltildiğinde toplam metan üretiminin azaldığını belirtmişlerdir. Benzer şekilde Forster-Carneiro ve ark. (2008) ise anaerobik arıtımda TKM içeriğini %20'den %30'a yükseltildiğinde biyogaz ve metan üretiminin azaldığını belirtmişlerdir. Yakın zamanda yapılan bir diğer çalışmada ise; toplam katı maddedeki artış, su hacminde azalmaya, su miktarındaki azalma ise partiküllü substratın kütle transferinin kısıtlanmasına ve mikroorganizmaların aktivite seviyesinin azalmasına

böylece biyogaz veriminde düşüşe neden olduğu belirtilmiştir (Orhororo ve ark., 2017).

Tez çalışmasında OYH 2.4 ve 2.9 g UKM/L.gün değerleri için TKM giderim verimleri arasında %19 artış olması ve bu artışa rağmen biyogazda sadece %7 artma, yukarıda bahsedilen çalışmaları doğrulamaktadır.

Yi ve ark. (2014) OYH 2.2 g UKM/L.gün, 20 gün bekleme süresinde, 35°C sıcaklıktaki organik atıklarından CSTR reaktör kullanarak biyogaz ve metan verimleri, toplam katı madde ve etkin bakteri grupları arasındaki ilişkiyi incelemiştir. Organik atıkların mezofilik anaerobik fermantasyonunda artan OYH ve dolayısı ile artan TKM içeriğiyle birlikte mikrobiyal toplulukların değişmesinin gaz üretimindeki farklı performanslardan sorumlu olduğunu belirtmişlerdir. Benzer şekilde Orhororo ve ark. (2017) substratların toplam katı madde içeriğindeki değişikliğin, anaerobik fermantasyon sistemlerinin mikrobiyal morfolojisinde değişime neden olacağı ve sistem performansını olumsuz etkileyeceğini belirtmişlerdir.

OYH 1, 2.2 gUKM/L.gün, OYH 2.4 ve 2.9 gUKM/L.gün değerlerindeki reaktörlerdeki TKM ve UKM değerlerindeki değişim ile gaz üretiminin ters orantılı olması, gliserin ilavesi ile artan toplam katı madde değerlerine karşı mikrobiyal topluluktaki adaptasyon ve/veya davranış değişiklikleri ile ilgili olduğu değerlendirilmektedir. Ayrıca gaz miktarı arttıkça UKM giderimi de arttığı için HBS sonunda çıkış UKM konsantrasyonu düşmektedir. Gaz üretiminin azalması, sistemde fermantasyon hızının düşmesini dolayısıyla yeterli derecede UKM giderimi yapılamadığı için UKM konsantrasyonunda artmaya neden olmaktadır. OYH 2.4 g UKM/L.gün ve 2.9 gUKM/L.gün değerlerindeki TKM ve UKM'deki artışa karşın biyogazdaki daha az yükselme eğilimi sistemdeki muhtemel inhibisyonu göstermektedir.

Gliserin oranı %8 olan (OYH 3.7 gUKM/L.gün) reaktörde; TKM giderimi % 25 ve UKM giderimi %28 olmasına rağmen spesifik biyogaz üretimi $37 \text{ L}_{\text{biyogaz}}/\text{kg.UKM}_{\text{giderilen}}$ ve spesifik metan üretimi $31 \text{ L}_{\text{metan}}/\text{kg.UKM}_{\text{giderilen}}$ olarak gerçekleşmiştir. Igoni ve ark. (2008) belirttiği üzere anaerobik reaktördeki TKM konsantrasyonu mikroorganizmaların etkinliğini ve sistem pH'ını da etkilediğinden, yüksek gaz oluşumu sağlayan %2'lik gliserin eklenmiş reaktörde UYA oluşumu nedeniyle pH 7.9'dan 6.9'e düşmüştür, sistem optimum sınırlar içerisinde ve stabildir. %8 gliserin eklenmiş reaktörde pH 9.5'den 6.9'a düşmüştür. OYH oranı 3.7 g UKM/L.gün olan bu deney setinde besi yerinin pH'ı, metanojenik bakterilerin optimum çalışma

aralığı olan pH 6.5 – 7.5 sınırları (Liu ve ark., 2008) içerisindeydir. Ancak yüksek OYH, metan bakterileri üzerinde inhibisyona neden olmakta ve proses performansı düştüğünden dolayı UKM giderim verimi de azalmaktadır.

4.3.5. Toplam amonyak azotu (TAN) ve serbest amonyak (SAN) değişiminin biyogaz oluşumuna etkisi

Anaerobik fermantasyonda hayvansal atığın içindeki protein ve üre, başlıca azot kaynağını oluşturmaktadır. Proteinlerin bünyesindeki karbon ve azot gibi yapı taşları; amonyak, bütirat, propiyonat ve asetat gibi belli başlı fermantasyon ürünlerine dönüşmekte (Öztürk, 2017) ve metanojenik kültürün aktivitelerinde kullanılmaktadır. Anaerobik arıtımda substrattaki azot miktarı azlığı, başlıca tampon kaynağı olan amonyum bikarbonat üretimini engelleyerek sistemin pH'ında değişikliğe neden olur (Tufaner ve ark., 2013).

Ham gliserinin hayvansal atıklarla eşsindiriminde önemli bir husus, besi karışımındaki azot bakımından zengin maddelerin konsantrasyonu olmaktadır. Çünkü ham gliserin içinde düşük azot konsantrasyonu olduğundan, reaktöre azot eklenmesi gerekebilir. Üre normalde kullanılan harici bir azot kaynağıdır (Pazuch ve ark., 2017).

Chen ve ark. (2008b)'nın yaptıkları çalışmada anaerobik fermantasyonda metan üretiminin %50'sini inhibe eden TAN konsantrasyonu 1.7 – 14 g/L olarak verilmiştir. Aralığın geniş olmasının nedeni besi yerindeki, çevresel şartlardaki (sıcaklık, pH) ve HBS'deki varyasyonlardır.

Sığır gübresiyle yapılan bir çalışmada mezofilik ortamda SAN konsantrasyonu 0.03 g N/L geçtiğinde reaktörün kararlılığının bozulmaya başladığı belirtilmiştir (Hashimoto, 1986). Çeşitli domuz ve sığır gübresi karışımları ile yapılan anaerobik fermantasyon deneylerinde, 1.1 g-N/L serbest amonyak konsantrasyonu biyogaz işlemini inhibe etmektedir (Hansen ve ark., 1998).

Tablo 4.15'de spesifik biyogaz miktarına göre TAN değerleri verilmektedir. Kontrol setlerinde ortalama TAN değeri 0.32-0.4 g/L arasındadır. Her bir sette, son TAN konsantrasyonu başlangıç numunelerine göre daha yüksek olması, anaerobik indirgenme ile organik azotun amonyak azotuna dönüştüğünü göstermektedir. Ayrıca, gliserin ile birlikte hayvan gübresindeki protein vb. organik azot kaynaklarının da kullanılarak sinerjik etkileri ile biyogaz miktarını artırdığı anlaşılmaktadır. Kontrol

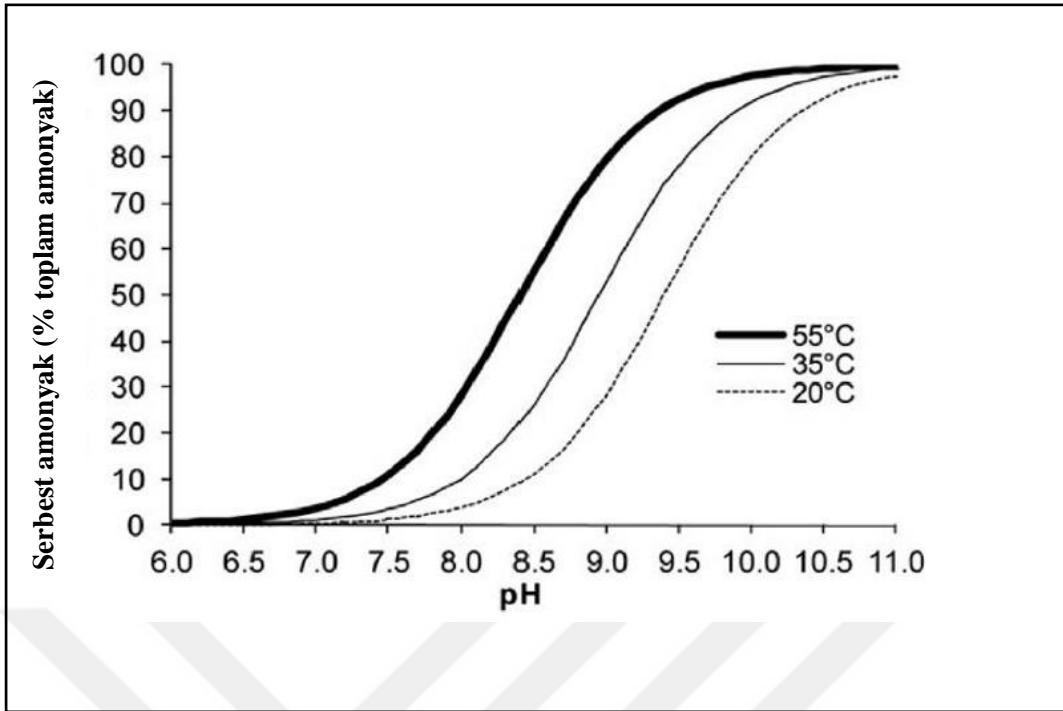
setleri arasında, organik yükleme oranı (OYH) 2.2 g UKM/L.gün ve TAN konsantrasyonu 0.29-0.43 g/L olan reaktörde en yüksek gaz oluşumu gözlenmiştir.

Tablo 4.15. Spesifik biyogaz miktarına göre TAN değerleri

OYH, gUKM/L.gün	Spesifik biyogaz, $L_{\text{biyogaz}} / \text{kg.UKM}_{\text{giderilen}}$	Metan, %	pH (min.- maks.)	pH (ort)	TAN (baş), g/L	TAN (son), g/L	TAN (ort.), g/L
0.6	63	70	6.7-7.8	7.37	0.11	0.24	0.32
1	547	69	6.3-7.2	6.91	0.10	0.43	0.35
1.5	1.672	78	6.9-7.3	7.08	0.13	0.23	0.30
2	581	81	6.8-7.3	7.09	0.18	0.29	0.27
2.2	2.780	70	6.4-7.2	6.97	0.29	0.43	0.40
2.4	334	78	6.6-7.2	7	0.29	0.22	0.23
2.9	268	85	6.3-7.4	6.77	0.25	0.52	0.46
3.7	37	85	6.6-7.0	6.86	0.30	0.60	0.44

Hansen ve ark. (1998) yaptıkları çalışmada amonyak azotu konsantrasyonunun pH 7 olması durumunda ihmal edilebilir olduğu ancak pH>7.5 olması durumunda toksisite etkisi gösterebileceğini belirtmişlerdir. Şekil 4.28'de sadece OYH 0.6 gUKM/L.gün için bir günlük veride pH>7.5 sınırı aşılmıştır.

Amonyak, iyonize amonyak veya amonyum (NH_4^+) ve serbest amonyak (NH_3 -N, SAN) olarak iki şekilde bulunur. Bu iki amonyak formunun kombinasyonu, toplam amonyak azotu (TAN) olarak ifade edilir. Serbest amonyak formunun TAN içindeki yüzdesi Şekil 4.26'da gösterildiği gibi sıcaklık ve pH'a göre değişmektedir (Ding ve Sartaj, 2016).

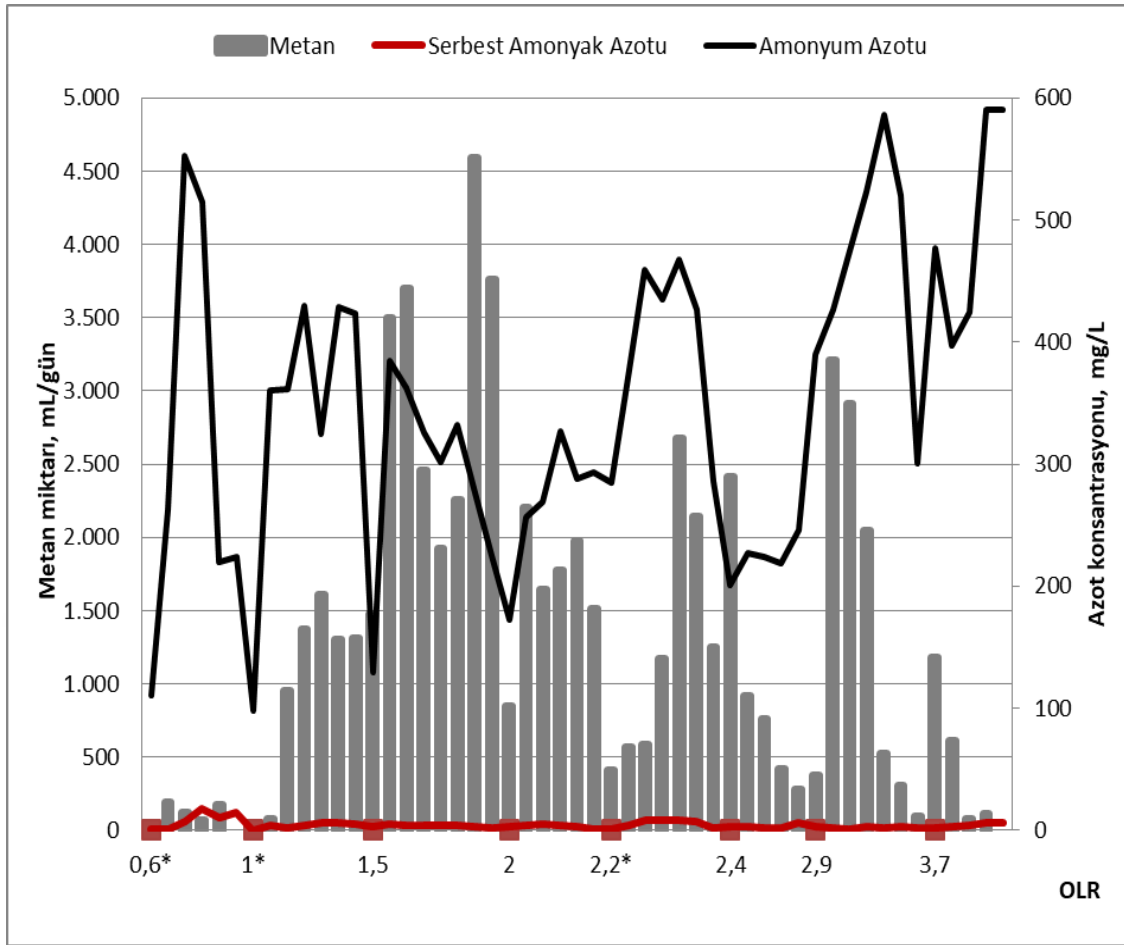


Şekil 4.26. Çözeltideki 20, 35 ve 55°C sıcaklık ve değişken pH değerlerine göre serbest amonyak yüzdesi

Serbest amonyak azotunun (SAN), yüksek pH ve sıcaklıkta anaerobik çürütme sürecinin ana inhibitörü olduğu bildirilmiştir. Bunun nedeni SAN'ın bakteri hücre zarı boyunca nüfuz etme kabiliyetine sahip olmasıdır (Sung ve Liu, 2003a; Rajagopal ve ark., 2013).

Kontrol ve eşsindirim yapılan reaktörlere ait farklı OYH'lerde SAN ve amonyum azotu konsantrasyonuna göre günlük metan miktarındaki değişim Şekil 4.27'de verilmiştir. Kontrol numunelerinde amonyak konsantrasyonu arttıkça tamponlama etkisi ile alkaliniteyi artırmış ve pH değerinde yükselmeler olmuştur. Gliserin eklenen setlerde ise özellikle yüksek OYH değerlerinde hızlı mikrobiyal parçalanma sebebi ile UYA oluşum hızı amonyak birikiminden daha fazla olduğu için TAN konsantrasyonu artsa bile pH'da düşüşler gözlenmiştir.

Gliserin ilave edilen eş-sindirim setlerinde TAN değeri 0.1-0.6 g/L arasında değişmiştir ve literatürde belirtilen kararsızlığa yol açan limit değerlerin altındadır. En yüksek gaz oluşumu TAN konsantrasyonu 0.13- 0.23 g/L arasında ve OYH değeri 1.5 gUKM/L.gün olan çalışmada gözlenmiştir.



Şekil 4.27. Farklı OYH'de serbest amonyak azotu ve amonyum azotu konsantrasyonlarına göre metan üretimi (*kontrol reaktörlerini göstermektedir)

Şekil 4.26 ve 4.27'den görüldüğü üzere OYH 2.2 ve 2.9 setlerinde gaz oluşumu devam etmektedir. Bununla birlikte amonyak azotu konsantrasyonunda artış olmasına rağmen pH düşme eğilimindedir. Bu yüzden sistemin inhibe olmaması adına set başına $\leq 1\%$ oranında NaOH ilavesi yapılmıştır. Organik yükleme oranı 2.4 g UKM/L.gün olan sette amonyak azotu, başta metanojenik kültür tarafından kullanılırken azalmış, sonra sabitlenmiştir. Spesifik biyogaz miktarı ($162 L_{\text{biyogaz}}/\text{kgUKM}_{\text{eklenen}}$) ve OYH (2.4 g UKM/L.gün) kontrol setine yakın olmasına rağmen (Kontrol; $176 L_{\text{biyogaz}}/\text{kgUKM}_{\text{eklenen}}$ ve OYH 2.2 g UKM/L.gün) metan oranı kontrol setine göre %8 artmış ve amonyak azotu konsantrasyonu %17 azalmıştır. OYH 3.7 gUKM/L.gün de ise gaz üretimi kontrol reaktörüne göre %88 azalmış, ve sistem inhibe olmuştur.

Metanojenik bakteriler için 1.5-2.5 g-N/L konsantrasyonlarında amonyak inhibisyonunun başladığı ve bakteri kültürünün ortama adapte olamadığı belirtilmiştir (Yangin-Gomec ve Ozturk, 2013). Bir diğer çalışmada 4.92 ve 5.77 g/L'lik TAN konsantrasyonunun metan üretimini sırasıyla % 39 ve % 64 azalttığı ve adaptasyon

durumuna ve pH değerine bağlı olarak 8-13 gTN/L aralığında sistemin tamamen inhibe olduğu bildirilmektedir (Sung ve Liu, 2003b).

Tüm setler için günlük pH 6.3-7.8 ve TAN 0.1-0.6 g/L arasında değişmektedir. Ancak, Şekil 4.26'ya göre tüm setlerdeki maksimum değer olan 34°C, ve pH 7.8 değerlerini içeren çözeltideki serbest amonyağın, TAN konsantrasyonunun %5'inden az olması nedeniyle toksik etkisinin ihmal edilebilir olduğu, çözeltideki amonyak formunun %95'in üzerinde amonyum (NH₄⁺) formunda olduğu değerlendirilmektedir. Ayrıca, Eşitlik (4.1) ve (4.2)'ye göre hesaplanan tüm setlere ait ortalama SAN konsantrasyonu, %1 olarak bulunarak parametrenin doğrulanması da yapılmıştır. Bu nedenlerden dolayı, tüm setlerde TAN ve SAN parametrelerine bağlı inhibisyon oluşmamaktadır.

Gaz üretim miktarı, eklenen gliserin yüzdesine göre en yüksek %2, 3 ve 4.5 olan, OYH 1.5; 2; 2.9 gUKM/L.gün olan reaktörlerde gözlenmiştir. Bu reaktörlere ait spesifik biyogaz ve metan üretimleri sırasıyla; 1,672-1,307, 581-471, 268-228 L gaz/kg UKM_{giderilen} olmaktadır. Besi yerine günlük eklenen gliserin miktarı 1.1-2.5 ml/L-gün arasında (OYH 1.5-2.9) iken metanojenik kültür gaz üretimine devam etmiştir. Rajagopal ve ark. (2013) belirttiği üzere 1.5-7 g/L seviyelerindeki toplam azot, anaerobik fermantasyon sürecinde kararsızlığa neden olmaktadır. Bu durum reaktörde UYA birikimi, pH azalması ve metan miktarının düşmesiyle sonuçlanmaktadır.

Hansen ve ark. (1998)'nin sığır ve domuz gübresinden biyogaz eldesiyle ilgili yaptıkları çalışmada, 1.1 g-N / L SAN konsantrasyonu inhibisyon için eşik değer olarak belirtilmiş ve metanojenlerin spesifik büyüme oranında belirgin bir azalmaya neden olduğu bildirilmiştir. Tüm deney setleri arasında en yüksek SAN konsantrasyonu 0.017 g/L'dir (OYH 0.6 gUKM/L.gün) ve reaktörlerde SAN dan kaynaklanan inhibisyon oluşmamaktadır.

Gliserin içeren setlerde OYH 2.2 gUKM/L.gün ve sonraki değerlerde metan üretiminde azalma gözlenmiştir. Bu durum, bitkisel atık yağlardan kaynaklanan UZYA değerlerinin yüksek olması ile ilişkilendirilen spesifik toksisitenin meydana gelmesi ile açıklanabilir.

4.3.6. Farklı OYH değerlerinde Toplam Fosfor (TP) değişimi

Anaerobik arıtımda asetatın metana dönüştürülmesinde kritik olan mikro besinler azot ve fosfordur (Gerardi, 2003). Mikro besin maddesi olarak kullanılan fosfor, bağlantıları ATP (Adenosin trifosfat) ve NADP (Nikotin- Amid- Adenin- Dinükleotidfosfat) vasıtasıyla bakterilerin metabolizmal aktivitelerinde enerji taşıyıcıları için gereklidir. Bu bakımdan besi yeri bileşiminde N ve P gibi mikro nütrientler ve iz elementler dengeli olmalıdır (Anonim, 2010). Ham gliserin içeriğinde nitrojen, fosfor ve bazı mikronütrientler yetersiz olduğu için anaerobik arıtımda eşsindirim yapılarak besi yeri dengelenmelidir (Hutnan ve ark., 2013).

Gliserin, anaerobik eşsindirim proseslerinde yüksek pH oranı ile karışımın pH içeriğini dengeler, karışımda daha iyi bir C / N (Karbon / Azot) oranı sağlayan yüksek karbon içeriğine sahiptir, N fazlalığına bağlı anaerobik fermentasyondaki inhibisyonu önleme potansiyeli vardır (Pazuch ve ark., 2017)

Çalışmada kullanılan gliserinin bazı özellikleri ve literatürdeki çalışmalar ile karşılaştırılması Bölüm 4.1'de (Tablo 4.1) verilmiştir. Buradaki verilere göre gliserinin toplam amonyak azotu 2,060 mg/L ve toplam fosfor 720 mg/L olarak kabul edilmiştir. Deneylerde besi yeri olarak kullanılan (gliserin ilavesiz) hayvan gübresinin analizi ise Tablo 4.16'da verilmiştir.

Tablo 4.16. Deneylerde kullanılan besi yerinin (gliserin ilavesiz) analizi

Parametreler	Değer
pH	7.27
Amonyak Azotu (mg/L)	418
Topl. Fosfor (mg/L)	262
Topl. Katı Madde (mg/L)	31,848
Uçucu Katı Madde (mg/L)	24,493
UYA (mg/L)	2,877
Alkalinite (mg HCO ₃ /L)	3,005

Biyokütle oluşumunun hızlı olduğu işletmeye alma dönemlerinde ve kararlı işletme hallerinde reaktördeki N:P oranının optimum 3-7:1 olması gerekmektedir (Malina ve ark., 1992; Gerardi, 2003; Anonim, 2010; Öztürk, 2018). OYH 1.5-3.7 gUKM/L.gün arasında iken gliserin ilave edilmiş besi yeri için amonyak azotu miktarları 471-568 mg/L ve toplam fosfor değerleri 250-270 mg/L arasında olmaktadır.

Bu durumda ortamdaki N:P oranı 2:1 olup literatürde belirtilen optimum sınırların bir miktar altında kalmaktadır. Ancak sistem kararlılığı üzerine anlamlı bir etkisi gözlenmemiştir.

4.3.7. Farklı OYH değerlerinde gaz oluşumu ve H₂S ilişkisi

Anaerobik reaktörde toplam çözülmüş sülfür konsantrasyonu 50-100 mg/L olması önemli bir inhibisyona yol açmayıp, 200 mg/lt ye kadar ki konsantrasyonları tolere edebilir (Öztürk, 2018). Reaktörlere ait farklı OYH'lerde ortalama H₂S-sıvı miktarı Tablo 4.17'de verilmektedir.

Tablo 4.17. Farklı OYH'lerde reaktörden alınan sıvı numunelerdeki H₂S konsantrasyonu

OYH, gUKM/L.gün	Spesifik biyogaz, $L_{biyogaz}/$ kg.UKM _{giderilen}	Spesifik metan, $L_{CH_4}/$ kg.UKM _{giderilen}	pH (ort)	H ₂ S-sıvı (ort.), mg/L
0.6	63	44	7.37	55
1	547	378	6.91	53
1.5	1.672	1.307	7.08	26
2	581	471	7.09	33
2.2	2.780	1.945	6.97	54
2.4	334	262	7	66
2.9	268	228	6.77	82
3.7	37	31	6.86	89

Kontrol reaktörlerinde H₂S-sıvı ortalama 54 mg/L'dir. Gliserin ilave edilmiş reaktörlerdeki çözülmüş sülfür içeriği artan gliserin dozuyla paralel seyretmektedir.

Sıvı fazdaki çözülmüş HS⁻ konsantrasyonu pH'a bağlıdır. pH<7 olması halinde toplam sülfürün %50'si H₂S iken pH 7.5 ise bu değer %20'ye düşer (Öztürk, 2018). Tablo 4.17'deki verilere göre gliserin ilave edilmiş reaktörlerde pH oranı 7.08'den 6.86'ya düşmüş ve H₂S-sıvı oranı buna bağlı olarak 26 mg/L'den 89 mg/L'ye yükselmiştir.

Sıvıdaki toplam çözülmüş hidrojen sülfürün 200 mg/l'nin üzerindeki konsantrasyonları, metanojenler üzerinde toksik etki göstermektedir (Gerardi, 2003). Tablo 4.17'ye göre tüm reaktörlerdeki H₂S-sıvı değerleri bu değerden düşük olduğu için reaktörlerde H₂S inhibisyonu gözlenmemektedir.

4.4. Seçilen Reaktörlere Ait Uzun Zincirli Yağ Asidi (UZYA) Analizi

Gliserin bileşimindeki UZYA'lar, biyodizel prosesinde transesterifikasyon reaksiyonunda kullanılan trigliseritlerden meydana gelir ve bir kısmı gliserin içinde çözülmüş halde kalmaktadır (Viana ve ark., 2012; Thompson ve He, 2006).

Anaerobik çürütme sırasında, lipitler ilk önce gliserin ve uzun zincirli yağ asitlerine hidrolize olurlar. Bu adım kolay ve hızlı ilerler. Elde edilen uzun zincirli yağ asitleri, asetojen mikroorganizmalar tarafından asetat ve hidrojene de indirgenir. Asetat ve hidrojen daha sonra biyogaza dönüştürülür (Angelidaki ve Ahring, 1992).

Anaerobik fermantasyonda lipitler ve uzun zincirli yağ asitlerini (UZYA) içeren atıkların arıtılması ile ilgili iki ana problem tanımlanmıştır: (a) lipitlerin ve/veya uzun zincirli yağ asitlerinin biyokütle üzerine adsorpsiyonuna bağlı olarak çamur flotasyonu ve biyokütlenin yıkanarak reaktörden uzaklaşması ve (b) UZYA'nın asetojenik ve metanojenik mikroorganizmaları inhibe ederek biyogaz üretimine engel olmasıdır (Alves ve ark., 2009).

Serbest UZYA, yüzey aktif yağ asitleri olarak bakteriyel hücre duvarına yapışmakta ve temel besin maddelerinin zardan geçişini engelleyerek mikroorganizmalar üzerinde toksik etkiye neden olmaktadır (Henderson, 1973). Bu durumda toksik etkisi hücre kütle ve UZYA arasındaki orana bağlı olmaktadır (Angelidaki ve Ahring, 1992)

Yağ asitlerinin düşük konsantrasyonlarda (0-0.5 g/l) yedi tür rumen bakterisi üzerindeki etkilerinin incelendiği Henderson (1973)'nin yaptığı çalışmada oleik asitin 0-0.1 g/L'den daha yüksek konsantrasyonlarda inhibisyon etkisine neden olduğu belirtilmiştir. Palmitik, oleik ve stearik asitler, test edilen tüm konsantrasyonlarda mikroorganizmalar üzerinde inhibe etki göstermiştir. Oleik asit, asit serisinin en fazla girişim yapan parametresi olarak ifade edilmiştir.

OYH 1.5; 2.2; 2.4 g UKM/L.gün değerlerinde işletilen reaktörlerden bazı günlerde alınan çamur numunelerine ait UZYA analiz sonuçları Şekil 4.28 ve Tablo 4.18'de verilmektedir. Analiz sonuçlarına göre seçilen reaktörlerdeki en yaygın tür palmitik ve stearik asittir. Bunun yanında oleik, hekzanoik ve linoleik asitler de mevcuttur.

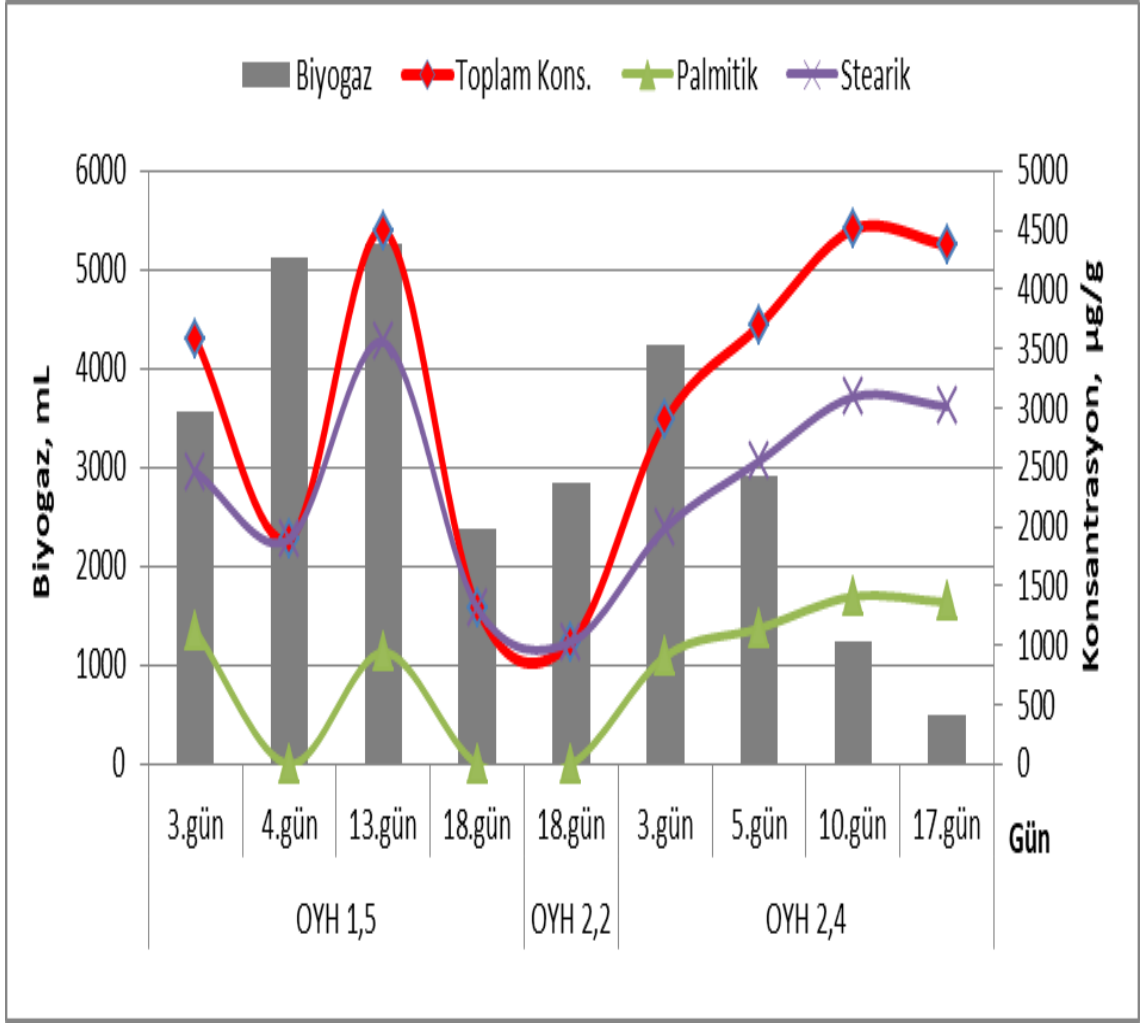
Angelidaki ve Ahring (1992)'nin yaptıkları çalışmada oleik asit ve stearik asidin düşük konsantrasyonları, sığır gübresinin anaerobik fermantasyonu ile biyogaz eldesinin tüm proses adımlarını inhibe etmiştir. Oleik ve stearik asit konsantrasyonları sırasıyla

0.2 g/L ve 0.5 g/L iken gecikme fazı artmış ve oleik asit için 0.5 g/L ve stearik asit için 1.0 g/L konsantrasyonlarında bakteriyel büyüme bulunamamıştır.

Tablo 4.18'deki verilere göre oleik asit sadece OYH 2.4 g.UKM/L.gün değerine sahip BS7-1+GLİ (11.5 mL) stok karışımında gözlenmiştir. Bu karışımın oleik asit konsantrasyonu 1.48 g/L olmakta ve sistemi inhibe etmektedir. Şekil 4.28'e göre de OYH 2.4 g.UKM/L.gün değerinde stok çözeltide 11.5 mL gliserin ilavesinden kaynaklanan yüksek konsantrasyonda oleik asit bulunduğu için gaz miktarı azalarak devam etmiştir.

Stearik asit, OYH 1.5 g.UKM/L.gün (5.5 mL gliserin) değerinde 2.3 g/L konsantrasyonunda başlayıp 11. güne kadar azalarak devam etmiştir bu aralıkta gaz üretimi de ters orantılı olarak artmıştır. 11-13. Günleri arasında reaktör strese girmiş ve 13. günde stearik asit 3.5 g/L olmuştur ki, bu konsantrasyon optimum değer (Angelidaki ve Ahring, 1992) yaklaşık 3 katıdır ve sonrasında gaz üretimi kademeli olarak azalmaya devam etmektedir. OYH 2.4 g.UKM/L.gün (11.5 mL gliserin) değerinde ise stearik asit 1.1 g/L konsantrasyonunda başlayıp 18. günde kademeli olarak 3.1 g/L değerine ulaşmıştır. Bu aralıkta gaz üretimi de azalarak devam etmiştir.

Kontrol grubuyla kıyaslandığında 11.5 mL gliserin ilaveli OYH 2.4 g UKM/L.gün değerine sahip reaktörde stearik asit konsantrasyonunda, HBS ile orantılı bir artış olduğu ve bu birikmenin metanojenik mikroorganizma hücre duvarını kaplayıp, hayati öneme sahip besi maddelerinin hücre içine geçmesine izin vermeyerek sistemi inhibe ettiği değerlendirilmektedir.



Şekil 4.28. Farklı OYH değerlerinde uzun zincirli yağ asidi (UZYA) ve biyogaz miktarındaki değişim

Deneylerde artan gliserin/gübre (h/h) oranına göre metan üretiminde azalmalar meydana gelmiştir. Bu duruma sürekli olarak beslenen gliserin ile birlikte sisteme dahil olan UZYA'ların (özellikle palmitik ve stearik asit) zamanla birikerek metanojenik bakterilerin hücre duvarına yapışması ve oluşan UZYA katmanının, besin maddelerinin hücre zarından geçişini engellemesi sonucunda mikroorganizmaların ölmesinin sebep olabileceği düşünülmektedir.

Tablo 4.18. Farklı OYH değerlerine ait uzun zincirli yağ asitleri sonuçları

OYH	Numune	Gün	Bileşik	Kons., (µg/g)	Topl. Kons., (µg/g)	Biyogaz, mL/gün	Metan, mL/gün	pH	UYA
1.5	Stok	0	C10-C11 BİLEŞİK*	-	-	-	-	-	-
			Palmitik asit	1262.75	4053				
			Stearik asit	2789.75					
1.5	Stok + %2 Gliserin**	0	C10-C11 BİLEŞİK*	-	-	-	-	-	-
			Palmitik asit	1057.55	3392				
			Stearik asit	2334.25					
1.5	22.10.2018	3	C10-C11 BİLEŞİK*	-	-	3568	3240	7.3	2055
			Palmitik asit	1124.05	3588				
			Stearik asit	2463.95					
1.5	23.10.2018	4	Stearik asit	1897.35	1897	5130	3902	7.1	2035
1.5	1.11.2018	13	C4-C6 BİLEŞİK*	2448	6945	5260	4634	7.1	3101
			Palmitik asit	941.75					
			Stearik asit	3555.4					
1.5	8.11.2018	18	C4-C6 BİLEŞİK	1004	2320	2376	1882	7.1	2090
			Stearik asit	1315.85					
2.2	Stok	1	Stearik asit	889.35	889	1132	917	6.6	3657
2.2	17.10.2018	18	Stearik asit	1028.1	1028	2838	2131	7.2	2123
2.4	Stok	0	C10-C11 BİLEŞİK	-	-	-	-	-	-
			Palmitik asit	616.3	1761				
			Stearik asit	1144.4					
2.4	Stok + %4 Gliserin**	0	Hekzanoik asit	1344.7	4627	-	-	-	-
			Palmitik asit	1129.1					
			Cis 9 Oleik asit	1477.7					
			Linoleik asit	675.65					
2.4	13.11.2018	3	C10-C11 BİLEŞİK*	-	-	4239	3372	6.7	1221
			Palmitik asit	908.75	2897				
			Stearik asit	1988.3					
2.4	15.11.2018	5	C10-C11 BİLEŞİK*	-	-	2916	2229	6.8	3801
			Palmitik asit	1143.1	3697				
			Stearik asit	2553.4					
2.4	20.11.2018	10	C10-C11 BİLEŞİK*	-	-	1231	915	7.2	7.55
			Palmitik asit	1412.65	4507				
			Stearik asit	3093.9					
2.4	27.11.2018	17	C10-C11 BİLEŞİK*	-	-	488	391	7.1	11.25
			Palmitik asit	1362.85	4376				
			Stearik asit	3012.65					

* Metil decanoate ile undecanoate arasında bir bileşik.

** Gliserinin stok içindeki hacimsel miktarıdır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu çalışmada, çevresel sürdürülebilirliğin sağlanması ve enerji eldesi için endüstriyel bir atık olan gliserinin, anaerobik fermantasyonda eşbesiyeri olarak kullanım olanakları araştırılmıştır. Eşbesiyeri olarak gliserin kullanımının biyogaz ve metan verimini artırdığı bulunmuştur.

Gliserinin mikroorganizmalar için kolay parçalanabilir organik karbon içeriği sağladığı ve anaerobik fermantasyon için sinerjik etkisi olduğu görülmüştür. Ancak, gliserin oranı için bir optimum doz olduğu ve belirli bir oranın üzerine çıktığında toksik etki oluşabileceği ortaya konulmuştur.

Kesikli beslemeli anaerobik reaktörlerde;

Sakrofilik sıcaklıkta (25°C) sistem için en uygun gliserin dozu hacimce %2 olarak gerçekleşmiştir. Bu değer üzerindeki dozlama, inkübasyon süresinden bağımsız olarak sistem stabilitesine etki edip gaz üretimini ve verimini düşürmektedir. Sıcaklık arttıkça mikroorganizmaların gliserin toleransı artmakta ve gaz oluşumu inkübasyon süresine bağlı olarak değişmektedir.

Mezofilik (35°C) şartlarda maksimum gaz üretimi 20 gün ve hacimce %6 gliserin ilave edilen reaktörde olmuştur. Aynı sıcaklıkta denenen reaktörlerin %60'ında, kontrol grubuna kıyasla biyogaz ve metan miktarı ortalama 3 kat artmıştır.

Gliserin miktarı %10 (h/h) olduğunda sistem kararlılığı ve performansı oldukça düşmektedir.

Deneylerden elde edilen sonuçlar istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve ANOVA analizleri ile değişkenlerin sonuçlar üzerine olan etkileri ve modelin anlamlılığı belirlenmiştir. Gliserin/gübre oranı, sıcaklık ve inkübasyon süresi gibi üç değişkenin biyogaz ve metan oluşumu üzerine etkileri kuadratik bir modelle %95-97 korelasyon oranında modellenmiştir. Belirli hedef şartlarında optimum biyogaz ve metan oluşumu için gliserin/gübre oranı, sıcaklık ve inkübasyon süresi değerleri sırasıyla %4.5 (h/h), 34°C ve 18 gün olarak hesaplanmıştır.

ANOVA istatistiklerine göre; Anaerobik fermantasyon sürecinde metan üretimini sınırlayıcı en büyük etken gliserin/gübre oranı olarak değerlendirilmiştir. Bu parametrenin hacimce %6'yı geçmesi sistemin kararlılığı üzerinde negatif etkiye sebep olmaktadır.

Sürekli beslemeli tam karışımli reaktörlerde;

%2 gliserin ilavesi (OYH 1.5), kontrol grubuna (OYH 2.2) göre, metan veriminde %11, biyogaz ve metan üretiminde 2 kat artış sağlamıştır.

Deneylerde, gliserin oranı arttıkça reaktörün metan oranını %78'den %85'e artırdığı gözlenmiştir. Günlük gliserin konsantrasyonu 4.5 g/L ve üzerindeki değerlerde metanojenik bakteriler inhibe olmuş ve sistem çökmüştür.

Günlük gaz üretimleri incelendiğinde kontrol (gliserin içermeyen) reaktörlerinde adaptasyon süresi 4-6 gün arasındadır. Eşsindirim yapılan reaktörlerde ise bu süre 1-2 gün arasındadır.

CSTR setlerinde kararlı fermantasyon ortamı hâkim olup alkalinite 2.2-4.2 g HCO₃/L arasında değişmektedir.

En yüksek gaz oluşumu OYH 1.5 g UKM/L.gün, pH 7.08 ve 5.5 mL/gün gliserin dozlanan reaktörde görülmektedir. Bu reaktörde üretilen spesifik biyogaz ve metan miktarı sırasıyla 1,672 L_{biyogaz}/ kgUKM_{giderilen} ve 1,307 L_{metan}/ kg.UKM_{giderilen} olarak elde edilmiştir. Metan içeriği ise %78'dir.

Setlere ait TKM giderimi %7-44 ve UKM giderimi % 14-53 arasındadır. Kontrol numunelerine ait (OYH 0.6; 1; 2.2) TKM giderim oranları sırasıyla %7-23 arasında ve UKM oranları ise %14-26 arasındadır.

Eşsindirim yapılan reaktörlerde, kontrole göre TKM'de 2.6 kat, UKM'de 2 kat daha fazla giderim olmuştur

Gliserin ilave edilen eşsindirim setlerinde TAN değeri 0.1-0.6 g/L arasında değişmiştir. Tüm deney setleri arasında en yüksek SAN konsantrasyonu 0.017 g/L'dir (OYH 0.6 gUKM/L.gün). Reaktörlerde TAN ve SAN'dan kaynaklanan inhibisyon oluşmamıştır.

Ham gliserin içeriğinde nitrojen, fosfor ve bazı mikrobelerin yetersizdir. Bu nedenle anaerobik arıtımda karbon içeriği yüksek bir substrat ile eşsindirim yapılarak besi yeri mikroflora için dengelenmelidir. Bunun için en uygun eşsindirim, özellikle üredeki azot miktarının optimum koşulları karşılaması nedeniyle hayvan gübresidir.

Gliserin ilavesinin özellikle yüksek OYH değerinde (2.4 g.UKM/L.gün) reaktörde uzun zincirli yağ asidi birikimine sebep olduğu ve reaktörün kararlı yapısının bozulması biyogaz üretiminin azalması veya durması ile sonuçlandığı tespit edilmiştir.

5.2 Öneriler

Anaerobik fermantasyonda metal tozları eklenerek biyogaz miktarı ve metan kalitesinin artırılmasına yönelik yapılan çalışmalar, genelde Fe, Ni ve Co metallерinin anaerobik fermantasyon üzerinde etkisine yoğunlaşmıştır, ancak bu alanda diğer metal tozlarının tek veya karıştırılarak kullanımına yönelik ve mikro besinlerin enerji bitkilerinin, hayvan atıklarının ve tarımsal kalıntıların anaerobik sindirimindeki rolüyle ilgili çalışmalar da yapılabilir.

Anaerobik fermantasyonda lipitler ve uzun zincirli yağ asitlerini (UZYA) içeren atıkların arıtılması ile ilgili iki ana problem tanımlanmıştır:

- a) lipitlerin ve/veya uzun zincirli yağ asitlerinin biyokütle üzerine adsorpsiyonuna bağlı olarak çamur flotasyonu ve biyokütle yıkanması etkisi,
- b) UZYA'nın asetojenik ve metanojenik mikroorganizmaları inhibe ederek biyogaz üretimine engel olması.

Bu sebeplerle uzun zincirli yağ asitlerinin anaerobik bakteriler üzerinde inhibisyon etkisi olan türlerinin ve dozlarının daha ayrıntılı olarak çalışılması önerilebilir.

Ayrıca gliserinin UZYA'dan kaynaklanan inhibe edici etkisinin giderilmesi için gliserinin ilk üretim noktasında ileri fitrasyona tabi tutulması, biyogaz üretim veriminin artırılması açısından önerilmektedir.

Endüstriyel organik atıklardan (kullanılmış yağ) biyodizel üreten tesislerinden elde edilen gliserinin biyogaz üretiminde kullanılması planlanıyorsa, beslemeden önce gliserinin ağır metal analizinin yapılması, özellikle Ni ve Cr konsantrasyonlarının takip edilmesi önemlidir.

Gliserin içerisindeki ağır metal ve UZYA gibi safsızlıkların biyogaz reaktörlerine verilmeden önce adsorpsiyon gibi metotlarla ayrılması verimi artıracaktır.

Uçucu yağ asitleri (UYA), anaerobik fermantasyonda doğal olarak üretilen bir üründür. Organik atıkların indirgenmesiyle oluşan uçucu yağ asitleri, biyolojik parçalanabilen biyo-plastiklerin (polihidroksialkanoat- PHA) üretiminde kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- Abbasi, T., Tauseef, S. M. ve Abbasi, S. A., 2012, A Brief History of Anaerobic Digestion and “Biogas”, In: Biogas Energy, Eds, p. 11-23.
- Ahring, B. K., Sandberg, M. ve Angelidaki, I., 1995, Volatile Fatty-Acids as Indicators of Process Imbalance Is Anaerobic Digesters, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 43 (3), 559-565.
- Akaraonye, E., Keshavarz, T. ve Roy, I., 2010, Production of polyhydroxyalkanoates: the future green materials of choice, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 85 (6), 732-743.
- Akindele, A. A., 2016, The Effects of Ammonia on Anaerobic Digestion of the Organic Fraction of Municipal Solid Wastes, Master of Applied Science *Ottawa University*, Ottawa-Carleton Institute for Civil Engineering, p.1-86.
- Alpar, S. R., Hakdiyen, M. ve Bigat, T., 1976, Sınai Kimya Analiz Metotları, İstanbul Üniversitesi Döner Sermaye Basımevi, p. 185-206.
- Alves, M. M., Pereira, M. A., Sousa, D. Z., Cavaleiro, A. J., Picavet, M., Smidt, H. ve Stams, A. J. M., 2009, Waste lipids to energy: how to optimize methane production from long-chain fatty acids (LCFA), *Microbial Biotechnology*, 2 (5), 538-550.
- American Public Health, A., Eaton, A. D., American Water Works, A. ve Water Environment, F., 2005, Standard methods for the examination of water and wastewater, *Washington, D.C.*, APHA-AWWA-WEF, p.1002-3000.
- Amon, T., Amon, B., Kryvoruchko, V., Bodiroza, V., Pötsch, E. ve Zollitsch, W., 2006, Optimising methane yield from anaerobic digestion of manure: Effects of dairy systems and of glycerine supplementation, *International Congress Series*, 1293, 217-220.
- Anderson, G. K. ve Yang, G., 1992, Determination of Bicarbonate and Total Volatile Acid Concentration in Anaerobic Digesters Using a Simple Titration, *Water Environment Research*, 64 (1), 53-59.
- Angelidaki, I. ve Ahring, B. K., 1992, Effects of free long-chain fatty acids on thermophilic anaerobic digestion, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 37 (6), 808-812.
- Angelidaki, I. ve Ellegaard, L., 2003, Codigestion of manure and organic wastes in centralized biogas plants - Status and future trends, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 109 (1-3), 95-105.
- Anonim, 2010, Biyogaz Kılavuzu-Üretimden Kullanıma, *Ankara, Türkiye*, p. 180-250.
- Anonim, 2019, ICP-MS Metodu, https://www.selcuk.edu.tr/ileri_arge/birim/web/sayfa/ayrinti/5875/tr:
- Ardıç, İ., Taner, F., Üniversitesi, M., Mühendisliği, Ç., Çiftlikköy, B. ve Mersin, 2019, Biyokütleden Biyogaz Üretimi I: Anaerobik Arıtımın Temelleri, p.1-120.
- Argun, M., Alver, A. ve Karataş, M., 2017, Optimization of landfill leachate oxidation at extreme conditions and determination of micropollutants removal, p.411-418.
- Astals, S., Nolla-Ardevol, V. ve Mata-Alvarez, J., 2012, Anaerobic co-digestion of pig manure and crude glycerol at mesophilic conditions: biogas and digestate, *Bioresour Technol*, 110, 63-70.
- Astals, S., Nolla-Ardevol, V. ve Mata-Alvarez, J., 2013, Thermophilic co-digestion of pig manure and crude glycerol: process performance and digestate stability, *J Biotechnol*, 166 (3), 97-104.

- Baba, Y., Tada, C., Watanabe, R., Fukuda, Y., Chida, N. ve Nakai, Y., 2013, Anaerobic digestion of crude glycerol from biodiesel manufacturing using a large-scale pilot plant: methane production and application of digested sludge as fertilizer, *Bioresour Technol*, 140, 342-348.
- Bakircioglu, D., Kurtulus, Y. B. ve Yurtsever, S., 2013, Comparison of extraction induced by emulsion breaking, ultrasonic extraction and wet digestion procedures for determination of metals in edible oil samples in Turkey using ICP-OES, *Food Chemistry*, 138 (2-3), 770-775.
- Banks, C., Kang, H. ve McCabe, B., 2015, Sustainable Resource Management and Energy from Organic Wastes, *IEA Bioenergy 2015 Conference - Biogas Session*, Berlin, Germany, p.320-326.
- Beg, Q. K., Sahai, V. ve Gupta, R., 2003, Statistical media optimization and alkaline protease production from *Bacillus mojavensis* in a bioreactor, *Process Biochemistry*, 39 (2), 203-209.
- Beydilli, M. I., Pavlostathis, S. G. ve Tincher, W. C., 1998, Decolorization and toxicity screening of selected reactive azo dyes under methanogenic conditions, *Water Science and Technology*, 38 (4-5), 225-232.
- Burton, C. H., Turner, C., Arkhipchenko, I. A., Beck, J., Bernal, M., Bicudo, J., Böhm, R., Bogun, G., Carton, O., Dohanyos, M., Geers, R., Georgacakis, D., Hahne, J., Hayes, M., Heinonen-Tanski, H., Martens, W., Melse, R. W., Menzi, H., B. Møller, H. ve Williams, S., 2003, Manure management : treatment strategies for sustainable agriculture - 2nd ed / [edited by] C.H. Burton and C. Turner Author(s) Burton, C.H. ; Turner, C. Publisher Silsoe : Silsoe Research Institute Publication year 2003 Description xxvii, 451 p Notes Previous ed.: 1997 ; Includes bibliographical references and index ISBN 0953128261, p.451-470.
- Callaghan, F. J., Wase, D. A. J., Thayanithy, K. ve Forster, C. F., 1999, Co-digestion of waste organic solids: batch studies, *Bioresource Technology*, 67 (2), 117-122.
- Castrillon, L., Fernandez-Nava, Y., Ormaechea, P. ve Maranon, E., 2011, Optimization of biogas production from cattle manure by pre-treatment with ultrasound and co-digestion with crude glycerin, *Bioresour Technol*, 102 (17), 7845-7849.
- Castrillon, L., Maranon, E., Fernandez-Nava, Y., Ormaechea, P. ve Quiroga, G., 2013, Thermophilic co-digestion of cattle manure and food waste supplemented with crude glycerin in induced bed reactor (IBR), *Bioresour Technol*, 136, 73-77.
- Cerrone, F., Choudhari, S. K., Davis, R., Cysneiros, D., O'Flaherty, V., Duane, G., Casey, E., Guzik, M. W., Kenny, S. T., Babu, R. P. ve O'Connor, K., 2014, Medium chain length polyhydroxyalkanoate (mcl-PHA) production from volatile fatty acids derived from the anaerobic digestion of grass, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 98 (2), 611-620.
- Chen, X., Tagonan Romano, R., Zhang, R. ve Kim, H.-S., 2008a, Anaerobic Co-Digestion of Dairy Manure and Glycerin. 2008 Providence, Rhode Island, June 29 – July 2, 2008. St. Joseph, MI, ASABE, p.340-350.
- Chen, Y., Cheng, J. J. ve Creamer, K. S., 2008b, Inhibition of anaerobic digestion process: A review, *Bioresource Technology*, 99 (10), 4044-4064.
- Cu, T. T., Nguyen, T. X., Triolo, J. M., Pedersen, L., Le, V. D., Le, P. D. ve Sommer, S. G., 2015, Biogas production from vietnamese animal manure, plant residues and organic waste: influence of biomass composition on methane yield, *Asian-Australas J Anim Sci*, 28 (2), 280-289.
- Demirel, B. ve Scherer, P., 2011, Trace element requirements of agricultural biogas digesters during biological conversion of renewable biomass to methane, *Biomass and Bioenergy*, 35 (3), 992-998.

- Dias, J. M. L., Lemos, P. C., Serafim, L. S., Oliveira, C., Eiroa, M., Albuquerque, M. G. E., Ramos, A. M., Oliveira, R. ve Reis, M. A. M., 2006, Recent Advances in Polyhydroxyalkanoate Production by Mixed Aerobic Cultures: From the Substrate to the Final Product, *Macromolecular Bioscience*, 6 (11), p.885-906.
- Ding, Y. ve Sartaj, M., 2016, Optimization of ammonia removal by ion-exchange resin using response surface methodology, *International Journal of Environmental Science and Technology*, Volume 13 (Issue 4), p. 985–994.
- Duan, N., Zhang, D., Lin, C., Zhang, Y., Zhao, L., Liu, H. ve Liu, Z., 2019, Effect of organic loading rate on anaerobic digestion of pig manure: Methane production, mass flow, reactor scale and heating scenarios, *J Environ Manage*, 231, 646-652.
- Eğri, N., 2008, Deneysel Tasarımı Tekniği Uygulanmamış Optimizasyon Çalışmalarının İrdelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi*, Ankara, p.10-150.
- Ekinci, M. S. ve Mutlu, S. F., 2009, Determination of Optimum Conditions with Using a Statistical Technique to the Anaerobic Digestion of Hen Manure, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 24 (4), 687-692.
- ETKB, 2019, Biyokütle, <https://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Biyokutle:> [10.07.2019].
- Fayyaz, A. S., Mahmood, Q., Shah, M., Pervez, A. ve Asad, S., 2014, Microbial Ecology of Anaerobic Digesters: The Key Players of Anaerobiosis, p.554-562
- Forster-Carneiro, T., Pérez, M. ve Romero, L. I., 2008, Influence of total solid and inoculum contents on performance of anaerobic reactors treating food waste, *Bioresour Technol*, 99 (15), 6994-7002.
- Fountoulakis, M. S. ve Manios, T., 2009, Enhanced methane and hydrogen production from municipal solid waste and agro-industrial by-products co-digested with crude glycerol, *Bioresour Technol*, 100 (12), 3043-3047.
- Gerardi, M. H., 2003, Microbiology of Anaerobic Digesters John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey., p. 1-175.
- Glass, J. B. ve Orphan, V. J., 2012, Trace metal requirements for microbial enzymes involved in the production and consumption of methane and nitrous oxide, *Frontiers in Microbiology*, p.373-380.
- Güngör-Demirci, G. ve Demirer, G. N., 2004, Effect of initial COD concentration, nutrient addition, temperature and microbial acclimation on anaerobic treatability of broiler and cattle manure, *Bioresour Technol*, 93 (2), 109-117.
- Hansen, K. H., Angelidaki, I. ve Ahring, B. K., 1998, Anaerobic digestion of swine manure: Inhibition by ammonia, *Water Research*, 32 (1), 5-12.
- Hashimoto, A. G., 1986, Ammonia inhibition of methanogenesis from cattle wastes, *Agricultural Wastes*, 17 (4), 241-261.
- Henderson, C., 1973, The effects of fatty acids on pure cultures of rumen bacteria, *The Journal of Agricultural Science*, 81 (1), 107-112.
- Henze, M. ve Harremoes, P., 1983, Anaerobic Treatment of Wastewater in Fixed Film Reactors - a Literature-Review, *Water Science and Technology*, 15 (8-9), 1-101.
- Holm-Nielsen, J. B., Lomborg, C. J., Oleskowicz-Popiel, P. ve Esbensen, K. H., 2008, On-line near infrared monitoring of glycerol-boosted anaerobic digestion processes: evaluation of process analytical technologies, *Biotechnol Bioeng*, 99 (2), 302-313.
- Hutnan, M., Kolesarova, N. ve Bodik, I., 2013, Anaerobic digestion of crude glycerol as sole substrate in mixed reactor, *Environ Technol*, 34 (13-16), 2179-2187.

- Hwang, S., Lee, Y. ve Yang, K., 2001, Maximization of acetic acid production in partial acidogenesis of swine wastewater, *Biotechnology and Bioengineering*, 75 (5), 521-529.
- Igoni, A. H., Ayotamuno, M. J., Eze, C. L., Ogaji, S. O. T. ve Probert, S. D., 2008, Designs of anaerobic digesters for producing biogas from municipal solid-waste, *Applied Energy*, 85 (6), 430-438.
- IWA, 2019, Trace Elements in Anaerobic Biotechnologies, IWA Publishing.
- Kalra, M. S. ve Panwar, J. S., 1986, Anaerobic digestion of rice crop residues, *Agricultural Wastes*, 17 (4), 263-269.
- Kariuki, P. N., 2015, Glycerol Supplementation Effect On Biogas Production From Cattle And Pig Manure Substrates, Master of Science (Chemistry), *Jomo Kenyatta University*, 1-103.
- Klingler, B., Habermehl, S., Hoerz, T. ve Krämer, P., 1999, Biogas digest: Volume I: Biogas basics GATE in Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ/ISAT), p. 1-45.
- Kolesarova, N., Hutnan, M., Bodik, I. ve Spalkova, V., 2011, Utilization of biodiesel by-products for biogas production, *J Biomed Biotechnol*, 2011, p.126-131.
- Lehtomäki, A., Huttunen, S. ve Rintala, J. A., 2007, Laboratory investigations on co-digestion of energy crops and crop residues with cow manure for methane production: Effect of crop to manure ratio, *Resources, Conservation and Recycling*, 51 (3), 591-609.
- Li, L., Yang, X., Li, X., Zheng, M., Chen, J. ve Zhang, Z., 2011, The Influence of Inoculum Sources on Anaerobic Biogasification of NaOH-treated Corn Stover, *Energy Sources Part a-Recovery Utilization and Environmental Effects*, 33 (2), 138-144.
- Liu, C.-f., Yuan, X.-z., Zeng, G.-m., Li, W.-w. ve Li, J., 2008, Prediction of methane yield at optimum pH for anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste, *Bioresource Technology*, 99 (4), 882-888.
- Lopes, W. S., Leite, V. D. ve Prasad, S., 2004, Influence of inoculum on performance of anaerobic reactors for treating municipal solid waste, *Bioresource Technology*, 94 (3), 261-266.
- Malik, B., 2012, Evaluation of process parameters and treatments of different raw materials for biogas production. , Doctoral Thesis *Lund University*, 1-158.
- Malina, J., Pohland, F. ve Lancaster, P., 1992, Design of Anaerobic Processes for the Treatment of Industrial and Municipal Wastes, Technomic Publishing Company, p. 214.
- Mao, C., Zhang, T., Wang, X., Feng, Y., Ren, G. ve Yang, G., 2017, Process performance and methane production optimizing of anaerobic co-digestion of swine manure and corn straw, *Scientific Reports*, 7 (1), 9379.
- Mussoline, W., 2013, Enhancing the methane production from untreated rice straw using an anaerobic co-digestion approach with piggery wastewater and pulp and paper mill sludge to optimize energy conversion in farm-scale biogas plants, Ph.D., *Université Paris-Est.*, p.5-200.
- Neves, L., Oliveira, R. ve Alves, M. M., 2009a, Co-digestion of cow manure, food waste and intermittent input of fat, *Bioresour Technol*, 100 (6), 1957-1962.
- Neves, L., Pereira, M. A., Mota, M. ve Alves, M. M., 2009b, Detection and quantification of long chain fatty acids in liquid and solid samples and its relevance to understand anaerobic digestion of lipids, *Bioresource Technology*, 100 (1), 91-96.
- OECD-FAO, 2011, OECD-FAO Agricultural Outlook 2011-2020, p.35-98.

- Orhorhoro, E., Eburnilo, P., Godwin, E., Sadjere ve Ejuvwedia, G., 2017, Experimental Determination of Effect of Total Solid (TS) and Volatile Solid (VS) on Biogas Yield, *American Journal of Modern Energy*, 3, 131-135.
- Orrico Junior, M. A. P. ve Orrico, A. C. A., 2015, Quantification, characterization, and anaerobic digestion of sheep manure: The influence of diet and addition of crude glycerin, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 34 (4), 1038-1043.
- Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2017. Hayvan Gübresinden Biyogaz Üretimi. Çevre ve Şehir Kütüphanesi, Ankara, p.1-60.
- Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2018. Atıksuların Havasız Şartlarda Arıtım Esasları. Çevre ve Şehir Kütüphanesi, Ankara p. 1-35.
- Pachauri, N. ve He, B., 2006, Value-added Utilization of Crude Glycerol from Biodiesel Production: A Survey of Current Research Activities. 2006 ASABE Annual International Meeting. Oregon Convention Center Portland, Oregon, ASABE: 1-16.
- Patel, V. B., Patel, A. R., Patel, M. C. ve Madamwar, D. B., 1993, Effect of Metals on Anaerobic-Digestion of Water Hyacinth Cattle Dung, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 43 (1), 45-50.
- Patil, V. S. ve Deshmukh, H. V., 2015, A review on co-digestion of vegetable waste with organic wastes for energy generation, *International Research Journal of Biological Sciences*, 4 (6), 83-86.
- Pazuch, F., Siqueira, J., Friedrich, L., Miguel Lenz, A., Nogueira, C. ve Souza, S., 2017, Co-digestion of crude glycerin associated with cattle manure in biogas production in the State of Paraná, Brazil, *Acta Scientiarum. Technology*, 39-149.
- Pereira, M. A., Cavaleiro, A. J., Mota, M. ve Alves, M. M., 2003, Accumulation of long chain fatty acids onto anaerobic sludge under steady state and shock loading conditions: effect on acetogenic and methanogenic activity, *Water Science and Technology*, 48 (6), 33-40.
- Pind, P. F., Angelidaki, I. ve Ahring, B. K., 2003, Dynamics of the anaerobic process: Effects of volatile fatty acids, *Biotechnology and Bioengineering*, 82 (7), 791-801.
- Rajagopal, R., Massé, D. I. ve Singh, G., 2013, A critical review on inhibition of anaerobic digestion process by excess ammonia, *Bioresource Technology*, 143, 632-641.
- Rea, J., 2014, Kinetic modeling and experimentation of anaerobic digestion, p.356-361.
- Robra, S., Serpa da Cruz, R., de Oliveira, A. M., Neto, J. A. A. ve Santos, J. V., 2010, Generation of biogas using crude glycerin from biodiesel production as a supplement to cattle slurry, *Biomass and Bioenergy*, 34 (9), 1330-1335.
- Salama, E.-S., Saha, S., Kurade, M. B., Dev, S., Chang, S. W. ve Jeon, B.-H., 2019, Recent trends in anaerobic co-digestion: Fat, oil, and grease (FOG) for enhanced biomethanation, *Progress in Energy and Combustion Science*, 70, 22-42.
- Sauve, T., 2009, Enhancement of Biogas Production Using Co-Substrates In Anaerobic Digesters for Medium Size Dairy Farms, Master Thesis, *University of Ottawa*, p.1-173.
- Schattauer, A., Abdoun, E., Weiland, P., Plochl, M. ve Heiermann, M., 2011, Abundance of trace elements in demonstration biogas plants, *Biosystems Engineering*, 108 (1), 57-65.
- Schink, B., 1997, Energetics of syntrophic cooperation in methanogenic degradation, *Microbiol Mol Biol Rev*, 61 (2), 262-280.
- Schnürer, A. ve Jarvis, Å., 2009, *Microbiological Handbook for Biogas Plants*, p.1-360.

- Siles Lopez, J. A., Martin Santos Mde, L., Chica Perez, A. F. ve Martin Martin, A., 2009, Anaerobic digestion of glycerol derived from biodiesel manufacturing, *Bioresour Technol*, 100 (23), 5609-5615.
- Silver, S., 1996, Bacterial resistances to toxic metal ions - a review, *Gene*, 179 (1), 9-19.
- Simm, S., Orrico, A. C. A., Orrico Junior, M. A. P., Sunada, N. d. S., Schwingel, A. W. ve Mendonça Costa, M. S. S. d., 2017, Crude glycerin in anaerobic co-digestion of dairy cattle manure increases methane production, *Scientia Agricola*, 74 (3), 175-179.
- Simm, S., Amorim Orrico, A. C., Previdelli Orrico Junior, M. A., da Silva Sunada, N., Watte Schwingel, A., Teixeira Lopes, W. R., Lima Whittinghill, K., Miranda de Vargas, F. ve Sarolli Silva de Mendonça Costa, M., 2018, Contribute of crude glycerin to increase the efficiency of anaerobic digestion process of dairy cattle manure, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 37 (4), 1305-1311.
- Sönnichsen, M. ve Müller, B. W., 1999, A rapid and quantitative method for total fatty acid analysis of fungi and other biological samples, *Lipids*, 34 (12), 1347-1349.
- Speece, R. E., 1983, Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment, *Environmental Science & Technology*, 17 (9), 416A-427A.
- Sung, S. ve Liu, T., 2003a, Ammonia inhibition on thermophilic anaerobic digestion, *Chemosphere*, 53 (1), 43-52.
- Sung, S. ve Liu, T., 2003b, Ammonia Inhibition on Thermophilic Anaerobic Digestion, p.632-643.
- Sutaryo, S., 2012, Optimisation and inhibition of anaerobic digestion of livestock manure, p.50-100.
- Şenol, H., Elibol, E., Açikel, Ü. ve Şenol, M., 2017, Türkiye’de Biyogaz Üretimi İçin Başlıca Biyokütle Kaynakları, p.145-157.
- Şenol, H., Elibol, E., Açikel, Ü. ve Yalçın, A., 2018, Farklı Ham Sığır Gübresi/Mezbaha Atıkları Karışım Oranlarının Biyogaz Üretimi Üzerindeki Etkisinin Araştırılması, p.203-211.
- Şentürk, E., 2010, Patates İşleme Endüstrisi Atıksularının Anaerobik Tam Karışımli Kontakt Reaktörde Mezofilik ve Termofilik Şartlarda Arıtılabilirliğinin İncelenmesi ve Modellenmesi, Doktora Tezi, *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü* 1-158.
- Thompson, J. ve He, B., 2006, Characterization Of Crude Glycerol From Biodiesel Production From Multiple Feedstocks, *Applied Engineering in Agriculture*, 22 (2), 261-265.
- Timmerman, M., Schuman, E., van Eekert, M. ve van Riel, J., 2015, Optimizing the performance of a reactor by reducing the retention time and addition of glycerin for anaerobically digesting manure, *Environ Technol*, 36 (9-12), 1223-1236.
- Tufaner, F., Avsar, Y., Dere, T. ve Gönüllü, M., 2013, Türkiye’de Biyogaz Tesisi Projelerinde Başarı ve Başarısızlık Nedenlerinin Analizi ve Merkezi Biyogaz Tesislerinin Önemi, p.278-283.
- Tufaner, F. ve Avşar, Y., 2016, Effects of co-substrate on biogas production from cattle manure: a review, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13 (9), 2303-2312.
- Engineering and Statistical Research Centre, 1987. An Assesment Of Agriculture Canada's Anaerobic Digestion Program p. 1-73.
- Viana, M. B., Freitas, A. V., Leitão, R. C., Pinto, G. A. S. ve Santaella, S. T., 2012, Anaerobic digestion of crude glycerol: a review, *Environmental Technology Reviews*, 1 (1), 81-92.

- Werner Kossmann, U. P., Stefan Habermehl, Thomas Hoerz, Pedro Krämer, B. Klingler, C. Kellner, 1999, Biogas Digest: Volume II: Biogas - Application and Product Development GATE in Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ/ISAT), p. 4-80.
- Williams, C. M., Shih, J. C. H. ve Spears, J. W., 1986, Effect of Nickel on Biological Methane Generation from a Laboratory Poultry Waste Digester, *Biotechnology and Bioengineering*, 28 (11), 1608-1610.
- Xu, F., Shi, J., Lv, W., Yu, Z. ve Li, Y., 2013, Comparison of different liquid anaerobic digestion effluents as inocula and nitrogen sources for solid-state batch anaerobic digestion of corn stover, *Waste Management*, 33 (1), 26-32.
- Yangin-Gomec, C. ve Ozturk, I., 2013, Effect of maize silage addition on biomethane recovery from mesophilic co-digestion of chicken and cattle manure to suppress ammonia inhibition, *Energy Conversion and Management*, 71, 92-100.
- Yazdani, S. S. ve Gonzalez, R., 2007, Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry, *Current Opinion in Biotechnology*, 18 (3), 213-219.
- Yi, J., Dong, B., Jin, J. ve Dai, X., 2014, Effect of increasing total solids contents on anaerobic digestion of food waste under mesophilic conditions: performance and microbial characteristics analysis, *Plos One*, 9 (7), e102548-e102548.
- Young, J. C. ve Yang, B. S., 1989, Design Considerations for Full-Scale Anaerobic Filters, *Research Journal of the Water Pollution Control Federation*, 61 (9/10), 1576-1587.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Zehra Betül PEKERGİN
Uyruğu : T.C
Doğum Yeri ve Tarihi : Bourg La Reine/FRANSA 17.01.1978
Telefon : -
Faks : -
E-Posta : betulkilinc15@hotmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı	İlçe	İl	BitirmeYılı
Lis	: Ayrancı Lisesi Ankara	Çankaya		1995
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi	Selçuklu	Konya	2000
Yüksek Lisans:	Gazi Üniversitesi	Beşevler	Ankara	2002
Doktora	: Konya Teknik Üniversitesi	Selçuklu	Konya	2019

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2012	EC-Joint Research Center	Araştırmacı
2009-Devam	Mevlana Kalkınma Ajansı	Uzman
2004-2009	Meram Belediyesi	Proje Koordinasyon Merkezi Md. Çevre kurulu üyesi

UZMANLIK ALANI

Yenilenebilir enerji, Biyoyakıtlar, Biyogaz, Yaşam Döngüsü Analizi, Proje süreç yönetimi (PCM), Proje değerlendirme, Uluslararası/ulusal hibe ve fonlar.

YABANCI DİLLER İngilizce 5/4

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

TÜBİTAK 2214 Yurt Dışı Araştırma Bursu,
EC-Joint Research Center, Biyoyakıtların Sürdürülebilirliği, Araştırmacı, 2012, İtalya.

YAYINLAR

1. Zehra Betül PEKERGİN, Mehmet Emin ARGUN, Atık Bitkisel Yağlardan Elde Edilen Biyodizel Üretimi Proses Artığı Olan Ham Gliserolün Konvansiyonel Biyogaz ve Metan Üretimine Etkisi, Çevre Mühendisliği Kaynak Geri Kazanımı Uluslararası Kongresi Bildiri Kitabı,2018, İstanbul.

2. Zehra Betül PEKERGİN, TR-52 Düzey 2 Bölgesi (Konya-Karaman) Hayvansal Atıklarından Biyogaz Üretim Potansiyeli, 17.Uluslararası Enerji ve Çevre Fuar ve Konferansı (ICCI-2011) Bildiriler Kitabı,2011,İstanbul.

